



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE TELURETO DE CHUMBO
OBTIDO POR CRESCIMENTO EPITAXIAL**

MÍRIAM KASUMI HWANG

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:
Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE TELURETO DE CHUMBO OBTIDO POR
CRESCIMENTO EPITAXIAL**

Miriam Kasumi Hwang



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre em Ciências", na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

SÃO PAULO

2000

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Telureto de chumbo (PbTe).....	3
2.2 Substratos.....	6
2.3 Crescimento de cristais.....	7
2.4 Hot Wall Epitaxy.....	17
2.5 Técnicas de caracterização.....	18
2.5.1 Difração de Raios X.....	19
2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
2.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	24
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Fonte e Substratos.....	28
3.2 Equipamento de Hot Wall Epitaxy.....	28
3.3 Difração de Raios X.....	30
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	31
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Difração de Raios X.....	34
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	46
4.4 Análise Geral.....	57
5 – CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	59

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani por sua valiosa orientação e constantes ensinamentos, manifestando suas críticas, dando o apoio necessário e contribuindo sempre para o enriquecimento de meus conhecimentos acadêmicos e profissionais.

Ao Ministério da Aeronáutica – Centro Técnico Aeroespacial (CTA) – Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) – Divisão de Materiais (AMR) pelo apoio técnico-profissional através de suas chefias, funcionários e infraestrutura. Em especial, ao Cel-Eng. Cosme Roberto Moreira da Silva, chefe da AMR, por seu apoio, incentivo e pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) por viabilizar este Mestrado por intermédio de seus cursos, biblioteca, laboratórios, funcionários e bolsistas. Principalmente, aos laboratórios de Cerâmica, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão. Os meus agradecimentos especiais a Nildemar A. M. Messias, Glauson A. Machado, Olandir V. Correia, Oscar Ueno, M.Sc. Rosa M. Rocha e M.Sc. Juliana Marchi.

Ao laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LME/EP/USP), em especial, ao Dr. Nelson L. A. Braga e a M.Sc. Neisy A. E. Forhan, por tornarem possível a preparação de amostras de PbTe/Si para análise em microscopia eletrônica de transmissão.

Aos laboratórios da AMR/IAE/CTA, em especial, aos de Microscopia Eletrônica de Varredura, Metalografia e Difração de Raios X. Meus agradecimentos ao Eng. Dalcy R. dos Santos (chefe da subdivisão de Ensaios); M.Sc. Elizabeth G.C. Salgado; Jefferson R. Tavares; e principalmente, a Ronaldo R. da Cunha, meu companheiro de equipe, pelo apoio técnico geral.

À Dra. Sonia Guimarães e ao Dr. Francisco C. L. de Melo do projeto de Sensores Infravermelho (SINFRA) da AMR/IAE/CTA, por fornecerem os corpos de prova e darem o suporte necessário para conduzir este trabalho.

Ao Eng. Nelson S. Tavares pelo incentivo dado no início do trabalho e por ter me convencido a optar pela AMR, na época de meu ingresso ao CTA.

Às bibliotecas e bibliotecários do CTA, IPEN e USP, principalmente à Roberta M. Marson.

Aos colegas, amigos e familiares pelo apoio, incentivo e por me agüentarem nos momentos mais difíceis.

“As realizações dos homens tornam-se mais notáveis quando se leva em conta as limitações sob as quais trabalham” - (Thornton Wilder)

Aos meus pais
com muito amor e carinho.

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE TELURETO DE CHUMBO OBTIDO POR CRESCIMENTO EPITAXIAL

Miriam Kasumi Hwang

RESUMO

Filmes de telureto de chumbo (PbTe), aplicados em sistemas de detecção de radiação operante na faixa do infravermelho, foram crescidos em substrato de silício (100) e fluoreto de bário (111) por *Hot Wall Epitaxy* (HWE). Os filmes foram analisados pelas seguintes técnicas de caracterização: *difração de raios X*, para verificar a cristalinidade e planos de crescimento; *microscopia eletrônica de varredura*, para observação da topografia; *microscopia eletrônica de transmissão*, para o estudo da estrutura do filme na seção transversal e *difração de elétrons*, para análise das direções de crescimento em micro-regiões. Filmes crescidos em substrato de fluoreto de bário (BaF₂) possuem boas homogeneidade e qualidade cristalográfica, seu crescimento é de acordo com o Modelo de Frank-van der Merwe (camada por camada). Filmes crescidos em substrato de silício (Si) não apresentaram boas homogeneidade e qualidade cristalográfica, devido a impurezas e à grande diferença, no parâmetro de rede e no coeficiente de expansão térmica, entre o PbTe e o Si, este crescimento obedeceu o Modelo de Volmer-Weber (ilha). A difração de raios X forneceu dados suficientes para se testar a qualidade cristalográfica e as análises por microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão serviram para complementar o estudo.

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF LEAD TELLURIDE OBTAINED BY EPITAXIAL GROWN

Miriam Kasumi Hwang

ABSTRACT

Lead telluride (PbTe) films applied in devices to detect infrared radiation, were grown on silicon (100) and barium fluoride (111) substrates by Hot Wall Epitaxy (HWE). The films were investigated by x ray diffraction, to verify the crystallinity and the growth planes; scanning electron microscopy, to observe the topography; transmission electron microscopy, to study the films microstructure in the cross section and selected-area electron diffraction to analyse the growth directions. PbTe films grown on barium fluoride (BaF_2) show good crystallinity and homogeneity, their growth is according to Frank-van der Merwe's Model. On the other hand, PbTe films grown on silicon (Si) substrate were not so crystalline and homogeneous owing to the impurities presence, great difference in the substrate and film lattice parameters and the thermal expansion coefficient mismatch. On Si substrate the growth follows the Volmer-Weber Model (Island). X ray diffraction provided enough data for testing the crystallography quality and the scanning and transmission electron microscopy analyses completed the study .

1- INTRODUÇÃO

O estudo de materiais semicondutores tem sido grande responsável pelo desenvolvimento da indústria eletrônica e surgimento de novas tecnologias. A descoberta do efeito transistor, em 1948, foi um marco importante e motivou pesquisas em silício, germânio e outros semicondutores, visando sua aplicação como substituto de sistema de válvulas¹. Paralelamente, outras áreas, como a tecnologia do infravermelho, também foram sendo pesquisadas.

A tecnologia do infravermelho começou a ganhar destaque após a 2ª Guerra Mundial com a exploração de sais de chumbo, tais como: PbS, PbSe e PbTe². Os semicondutores operantes nesta área podem ser divididos em dois grupos: os de *banda de energia proibida estreita*, que são aplicados na detecção da radiação infravermelha como sensores de radiação térmica e os de *banda larga* para comunicações por laser e radares a laser³. Existem também outros interesses na aplicação desses sais em transistores, espectroscopia molecular de alta resolução⁴, controle de poluição do ar³, diagnósticos médicos e de engenharia automobilística, processos industriais de monitoramento e controle⁵.

Dentre os materiais que têm sido usados para detetores infravermelhos, uma demanda especial está direcionada aos sistemas de detecção de imagens através da radiação térmica que os corpos emitem, restringindo drasticamente o número de materiais adequados a este tipo de aplicação⁶. Um importante requisito para estes sistemas de detecção térmica é a sensibilidade em comprimentos de onda em uma ou em ambas as janelas atmosféricas, isto é, de 3 a 5 μm e 8 a 12 μm ⁷.

Inicialmente, eram utilizados filmes policristalinos de sais de chumbo; com o aprimoramento das técnicas de crescimento epitaxial, as propriedades dos dispositivos foram otimizadas pelo uso de filmes finos monocristalinos⁸.

O telureto de chumbo (PbTe) é um dos sais de chumbo que pode ser aplicado a este tipo de detetor e seu estudo tornou-se mais intenso a partir da

década de 60, devido à sua possível aplicação em filmes finos transistores⁹. Atualmente, outras aplicações, como dispositivo eletrônico, fazem com que ele continue sendo muito estudado, seja adicionado a outros elementos, por exemplo, estanho (Sn)^{4,10,19}, selênio (Se) com adição de terras raras^{5,8,20-22}, policristalino⁹ com dopagem de sódio (Na)²³; como substrato^{5,22}; formando super rede^{24,25}; filme fino monocristalino^{20,26-36}.

Existem várias técnicas de crescimento usadas para obtenção de monocristais de PbTe, dentre as quais podem ser citadas: *Molecular Beam Epitaxy* (MBE)^{20,29,30}; *Cold Traveling Heater Method* (CTHM)²⁸; *Laser Assisted Deposition* (LAD)²⁷; *Laser-modulated Epitaxy*²⁶; *Hot Wall Epitaxy* (HWE)^{24,32-35,37}; Eletrodeposição³⁸. É frequente o uso dos seguintes substratos: cloreto de potássio (KCl)²⁷; fluoreto de bário (BaF₂)^{17,24,26,29-31,36,37}, e silício (Si)^{7,32,34,35,39,40}.

Diferentes tipos de técnicas de caracterização têm sido usados para estudar a qualidade dos cristais, a fim de se obter filmes com a melhor qualidade possível. Dentre elas podem ser citadas: microscopia de força atômica^{29,30}; difração de elétrons de alta energia^{39,34,41}; difração de nêutrons²⁸; difração de raios X^{7,9,27,32-34,41,42}; microscopia de tunelamento^{26,30}; microscopias eletrônicas de varredura^{33,34} e de transmissão^{37,41}.

O intuito deste trabalho é qualificar filmes de PbTe obtidos por HWE em substrato de BaF₂ (111) e Si (100), visando sua aplicação como detetores fotossensíveis operantes na região do infravermelho, utilizando como técnicas de caracterização: *difração de raios X*, para verificar a cristalinidade e planos de crescimento; *difração de elétrons*, análise das direções de crescimento em micro-regiões; *microscopia eletrônica de varredura*, observação da topografia e *microscopia eletrônica transmissão*, para o estudo da estrutura do filme na seção transversal, a fim de entender os mecanismos de crescimento.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Telureto de chumbo (PbTe)

O minério de telureto de chumbo (altaite) é muito raro, sendo a maior parte deste composto semicondutor IV-VI produzida sinteticamente, a partir de chumbo e telúrio purificados⁴³.

Dentre suas características pode-se citar:

- estrutura cristalina (FIG. 2.1a) cúbica de face centrada (CFC)⁴³, tendo um átomo de Pb e um átomo de Te, separados pela metade da aresta do cubo unitário. Existem 4 unidades de PbTe em cada cubo unitário e os átomos ocupam as seguintes posições:

Pb	0 0 0	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
Te	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0 0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} 0 0$

- apresenta facilidade de clivagem em planos paralelos ao (111)⁴³;
- geralmente é crescido na direção [111], ou na [100]⁴³;
- cresce naturalmente, a partir de fontes estequiométricas, como filme do tipo n, independentemente da temperatura e tipo do substrato⁹.
- apresenta banda de energia proibida estreita, no ponto L (FIG. 2.1b) da zona de Brillouin⁴³;

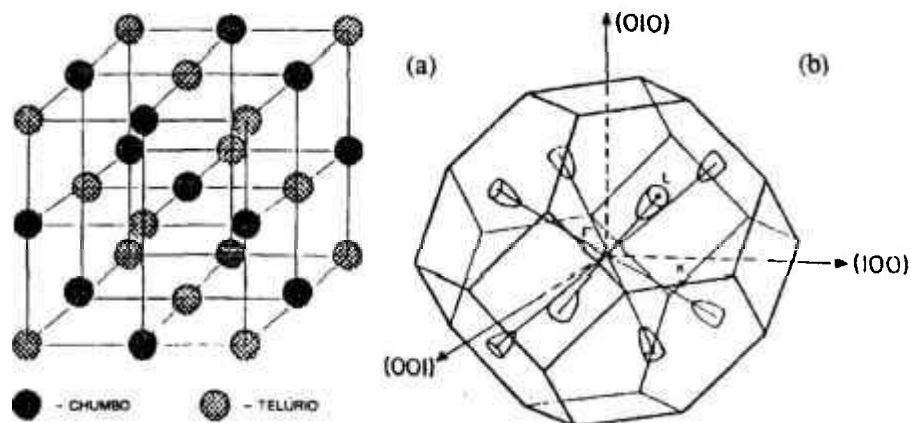


Figura 2.1 – Estrutura cristalina do PbTe⁴⁴. (a) Rede cúbica de face centrada. (b) Primeira zona de Brillouin, o ponto L está locado no centro da face hexagonal.

- possui condutividade térmica baixa ($0,0017 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a 300K), qualidade bastante desejada para aplicação como dispositivo termoelétrico⁴³.

O PbTe funde congruentemente a 924°C (FIG. 2.2a), um leve desvio em sua estequiometria, resulta em PbTe tipo n, se houver excesso de chumbo, e tipo p, se houver excesso de telúrio (FIG. 2.2b).

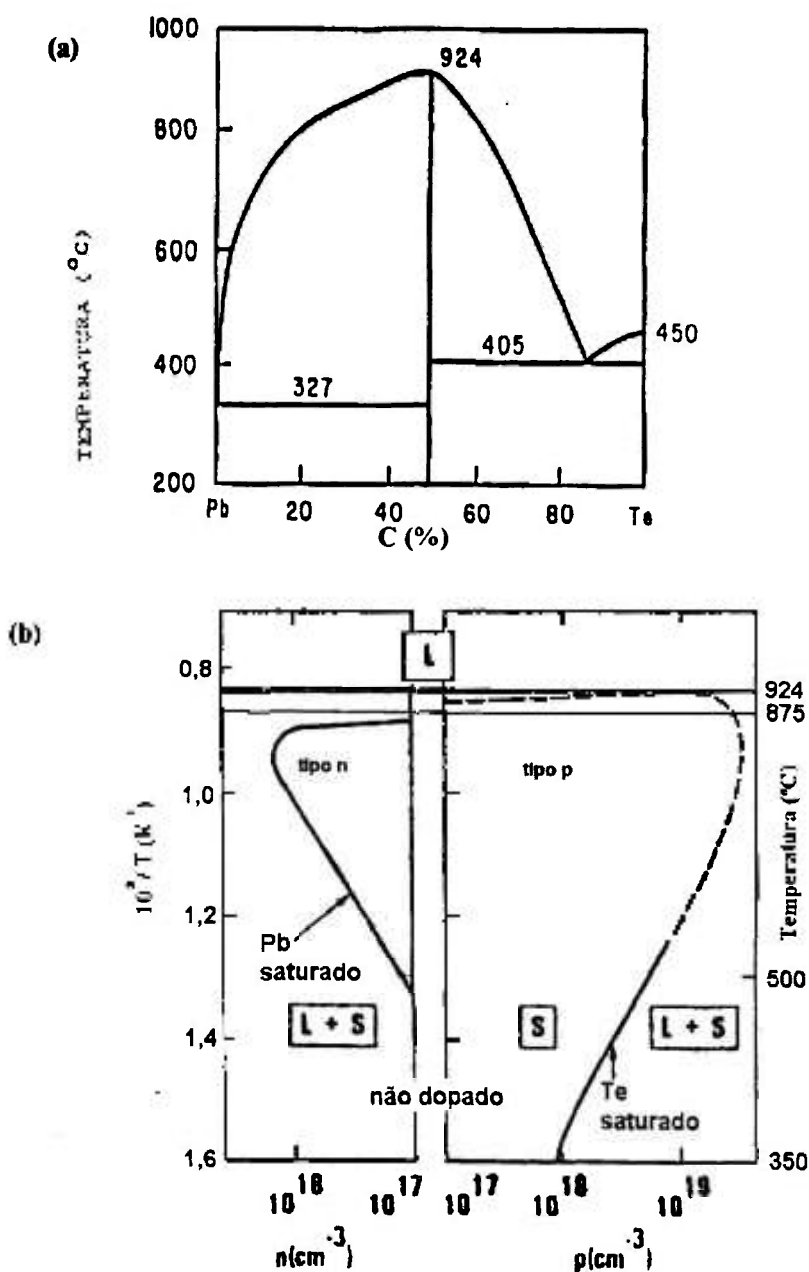


Figura 2.2 - Diagramas de fase: a) composição (%) versus temperatura ($^\circ\text{C}$); b) concentração de portadores (cm^{-3}) versus temperatura ($^\circ\text{C}$), ampliação nas proximidades da composição estequiométrica de PbTe, onde se observa as regiões tipo n e tipo p e as quantidades de portadores⁴⁶.

O telureto de chumbo sublima congruentemente (FIG. 2.3) conforme as reações abaixo⁴⁷:



Cristais produzidos por sublimação são de melhor qualidade que os obtidos via fase líquida, pois apresentam menores densidades de discordâncias e baixos níveis de impurezas⁴⁸, sendo este um grande motivo para o crescimento via fase vapor ter sido efetuado para este trabalho.

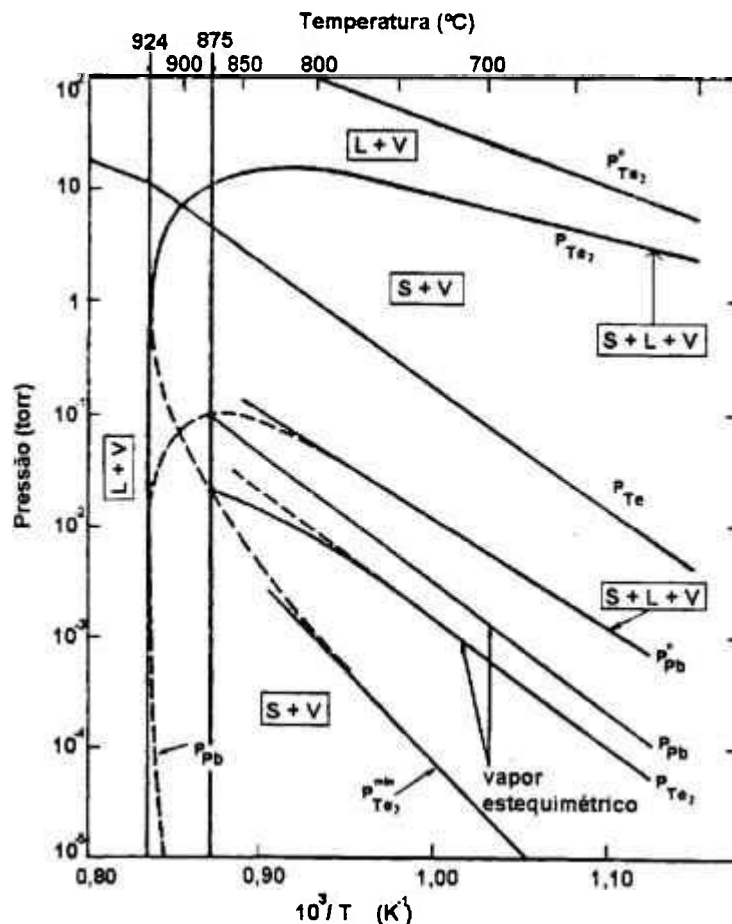


Figura 2.3 - Diagrama de fase PbTe: temperatura (°C) versus pressão (torr)⁴⁵.

2.2- Substratos

2.2.1 Fluoreto de bário (BaF_2)

O BaF_2 é um material isolante elétrico e térmico. Outra importante característica é sua “transparência” na região do infravermelho⁴, ou seja, sua presença não interfere ao se aplicar o conjunto (substrato e PbTe) em sistemas de detecção nessa faixa, por isso o substrato não precisa ser retirado após o crescimento do filme.

A estrutura cristalina do BaF_2 é a mesma do PbTe (CFC), a diferença entre as constantes de rede dos dois materiais é pequena, e seus coeficientes de expansão térmica são praticamente iguais (TAB. 2.1).

Devido à facilidade de clivagem em planos paralelos ao (111), o substrato é geralmente clivado momentos antes de efetuar o crescimento, o que evita contaminações indesejadas. Entretanto, durante o processo de clivagem, alguns defeitos como degraus, na superfície do substrato, podem fazer com que o filme de PbTe cresça na direção [100] e eventualmente na [110]³².

2.2.2 Silício

O silício é um material semicondutor, que possui a mesma estrutura do diamante⁴⁹, isto é, é uma rede CFC com um átomo a um quarto de cada diagonal interna do cubo.

As diferenças nos parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica do Si e do PbTe são muito grandes (TAB. 2.1), o que torna difícil crescer epitaxialmente PbTe sobre substrato de silício. Para resolver este problema, por muito tempo, diversos pesquisadores cresceram camadas de CaF_2 e BaF_2 sobre o silício, antes de crescerem PbTe⁷. Apesar das dificuldades de crescimento direto sobre a superfície do silício, pesquisadores^{7,32,34,35,39,40,50} continuam

investindo neste tipo de crescimento, pois isto melhora a qualidade do dispositivo, permitindo o uso do conjunto como detector infravermelho operante na faixa de 3 a 5 μm , à temperatura ambiente, enquanto que os filmes de PbTe crescidos, em BaF_2 operam a 77K⁵⁰.

Material	Parâmetro de rede a 300K (Å)	Coefficiente de expansão térmica a 300K (10^{-6}K^{-1})
Si	5,431	2,6
BaF_2	6,200	19,8
PbTe	6,459	19,8

Tabela 2.1: Parâmetros de rede e coeficiente de expansão térmica dos materiais⁵¹

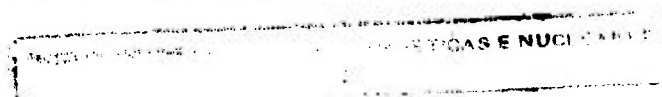
2.3 CRESCIMENTO DE CRISTAIS

As técnicas de preparação de cristais podem ser consideradas como a ciência e tecnologia de controle de transição de fase, com o objetivo de se obter um monocristal⁵². Muitos filmes epitaxiais estudados na literatura são formados através de processo de nucleação e crescimento, o que não implica necessariamente na formação de monocristais³⁶.

Do ponto de vista da cristalografia, existem dois tipos básicos de monocristais: perfeito e mosaico⁵³. Um cristal ideal ou perfeito é aquele que apresenta uma repetição infinita de uma mesma estrutura elementar⁴⁹.

O modelo de cristal mosaico foi proposto por C. G. Darwin (1914) e teve este nome sugerido por P.P. Ewald (entre 1916 e 1917)⁵³. Este tipo de cristal é formado por blocos de monocristais perfeitos de pequenas dimensões (em média da ordem de 5000Å), com uma leve inclinação entre blocos adjacentes⁵³.

Os processos de crescimento de cristais geralmente envolvem as seguintes etapas: geração dos reagentes; transporte dos mesmos à superfície de crescimento; adsorção à superfície; nucleação e crescimento de camadas.



Uma descrição de como uma fase mãe (nutriente) muda para uma fase sólida desejada pode ser feita em termos da termodinâmica (cinética e dinâmica dos fluidos), enquanto que uma descrição de como esta fase sólida é mantida na forma de um grão monocristalino para o processo de transição completo pode ser dada em termos da teoria da estabilidade da interface⁵⁴.

O primeiro estágio de cristalização é a formação de um núcleo tridimensional na fase mãe. A segunda etapa é o crescimento de todas as faces do núcleo supercrítico tridimensional⁵⁵.

Há diversos fatores que influenciam o crescimento de cristais: a perfeição da superfície; o tipo de estrutura superficial $\{hkl\}$; a fase mãe (vapor, solução, líquido), que afeta as propriedades de equilíbrio da interface cristalina; e as propriedades de transporte dos meios de crescimento, que influem fortemente a taxa de crescimento da face⁵⁶.

Não há qualquer teoria geral sobre qual a melhor orientação de substrato para crescimento de filme, cada material deve ser estudado individualmente para cada aplicação específica⁴⁴.

2.3.1 Crescimento via fase vapor

A cristalização via fase vapor tem ganho grande importância na preparação de camadas epitaxiais e policristalinas de semicondutores, isolantes e metais⁵⁵.

Os processos de crescimento via fase vapor podem ser subdivididos em 3 categorias: *sublimação*, um sólido passa para fase vapor e a seguir, retorna à fase sólida, devido a um gradiente de temperatura; *transporte de vapor*, o material é depositado no substrato com o auxílio de um gás portador; e *reações de fase gasosa*, o cristal cresce como produto precipitado da fase vapor e resultado direto de uma reação química entre as espécies nesta fase⁵⁷.

O crescimento de cristal é um processo reversível. A energia de Gibbs é dada por:

$$G = H - TS \quad (2.4)$$

onde H é a entalpia; T, a temperatura absoluta; e S, a entropia.

Para um sistema isotérmico, o processo reversível isobárico é

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S \quad (2.5)$$

onde ΔH é a variação da entalpia, isto é, o calor latente e ΔS , a variação da entropia na cristalização.

Reescrevendo (2.4) em termos da variação de entropia :

$$\Delta S = \Delta H / T \quad (2.6)$$

Jackson⁵⁷⁻⁵⁸ definiu um importante parâmetro para classificar os processos de crescimento de cristal quanto à entropia, que é conhecido como fator α de Jackson:

$$\alpha = \Delta H / (kT) = L / (kT_e) \quad (2.7)$$

onde L é o calor latente por molécula e T_e é a temperatura de equilíbrio; k é a constante de Boltzman.

Este fator α serve para classificar os processos de crescimento de cristais nas seguintes categorias⁵⁷:

- baixa entropia ($\alpha < 2$), abrange o crescimento de metais a partir da fase líquida;
- média entropia ($2 < \alpha < 10$), inclui a maioria dos crescimentos via fase líquida;
- alta entropia ($\alpha > 10$), corresponde a alguns crescimentos via fase líquida e processos de crescimento a vapor.

Crescimento sob alta entropia pode permitir que haja a autonucleação. Grandes cuidados devem ser tomados para evitar que os diversos cristais se aglomerem formando núcleos em massa, em vez de formarem camada junto ao substrato⁵⁷.

Crescimento sob média entropia pode exibir uma face em uma direção cristalográfica especial, e sob baixa entropia pode não exibir uma única face. Neste caso, a superfície de crescimento é rugosa⁵⁷.

Quanto ao tipo de transporte, as técnicas de alto vácuo podem ser divididas em 2 grupos: transportes físico ou químico. Nas técnicas de transporte físico, os elementos ou moléculas são vaporizados a partir de fontes amorfas ou policristalinas a altas temperaturas, e transportados através do reator epitaxial, sob gradiente de temperatura e pressão, em direção ao substrato, na forma de corrente de vapor ou como feixes de moléculas, sem sofrer nenhuma transformação química. Nas técnicas de transporte químico, compostos voláteis que contêm os elementos constituintes do filme a ser crescido são inicialmente produzidos, dentro ou fora do reator epitaxial, para depois serem transportados na forma de vapor ou feixe de moléculas em direção ao substrato. Os compostos gasosos sofrem reações químicas ou dissociam-se termicamente para formar os reagentes que participam do crescimento do filme na superfície do substrato⁴⁴.

Especialmente no crescimento via fase vapor, a difusão de unidades de crescimento sobre a superfície tem uma regra importante, o coeficiente de difusão depende tanto da estrutura superficial como da natureza das unidades de crescimento⁵⁶.

A baixas temperaturas, o crescimento de material monocristalino é difícil, devido à taxa de adsorção exceder a taxa de migração de nucleação apropriada em sítios e à taxa de desorção de produtos da reação também ser baixa. A altas temperaturas, a taxa de crescimento pode começar a cair no regime de transporte limitado, por causa de limitações na taxa de fornecimento de reagentes⁵⁸.

A altas taxas de fluxo de reagentes ou baixas temperaturas do substrato, os processos de reação substrato/superfície limitam a taxa de crescimento. Estes processos são⁵⁸:

- adsorção, dissociação e desorção à superfície de crescimento;
- mobilidade dos reagentes e produtos sobre a superfície;
- incorporação a sítios da rede.

2.3.1.1 Teorias e Modelos de crescimento

Há teorias e modelos sobre o mecanismo de nucleação e crescimento de camadas. Em seguida, são descritos alguns.

A teoria de Kossel, Stranski e Volmer⁵⁸, por exemplo, aborda a importância da descontinuidade superficial, como sítios de nucleação, na qual os átomos adsorvidos se incorporam à rede cristalina (FIG.2.4) preferencialmente em *kink* (B) da superfície saliente, pois a energia de ligação entre eles é maior, em relação aos demais sítios (A e C).

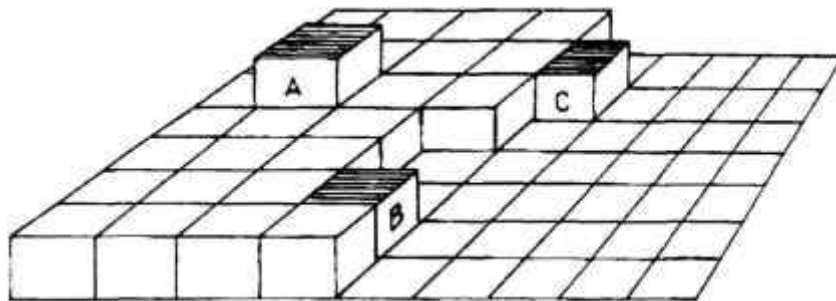


Figura 2.4 - Sítios de nucleação⁵⁸, onde cada cubículo corresponde a uma unidade de crescimento. A, B e C são sítios de nucleação: A – superficial; B – em *kink* da superfície saliente; C – saliente.

Burton, Cabrera e Frank⁵⁸ mostraram como pontos de intersecção entre discordâncias com componentes em hélice, e a superfície cristalina atuam como geradores contínuos de bordas superficiais, possibilitando crescimento contínuo a saturações muito menores (FIG. 2.5).

Wickenden e Brander⁵⁹ relatam de uma forma sutilmente diferente estas teorias. Eles se referem à primeira, apenas como teoria de Volmer, na qual os átomos adsorvidos coalescem e formam um núcleo estável que atua como centro de nucleação para o crescimento de uma monocamada completa; e na teoria de Burton et al., os átomos adsorvidos ao se difundirem são capturados formando degraus atômicos na superfície do cristal, e o crescimento continua pelo aumento da camada, "deslocando" os degraus sobre a superfície.

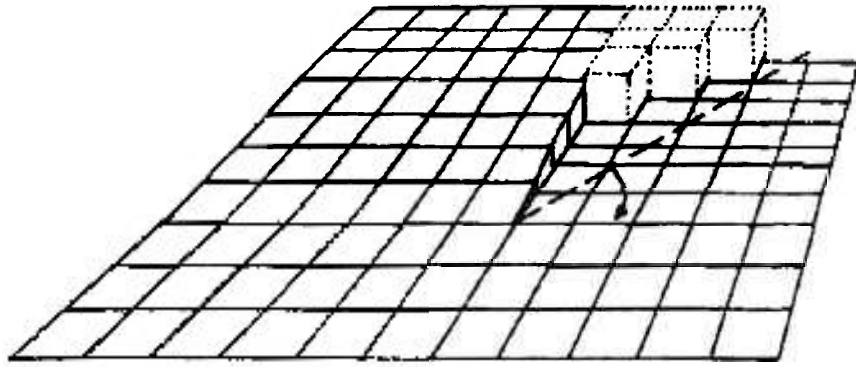


Figura 2.5 - diagrama esquemático da superfície de crescimento, mostrando sítios de nucleação (linhas pontilhadas)⁵⁸, em região com discordância com componentes em hélice.

Há textos⁶⁰ que preferem tratar o mecanismo de crescimento através de modelos:

- Modelo de Frank-van der Merwe ou camada por camada. Ocorre quando existe uma forte ligação entre substrato e filme, as camadas são formadas uma a uma, decrescendo monotonicamente a energia de ligação. Este tipo de crescimento é típico de sistema metal-metal e semicondutor-semicondutor (FIG. 2.6a).

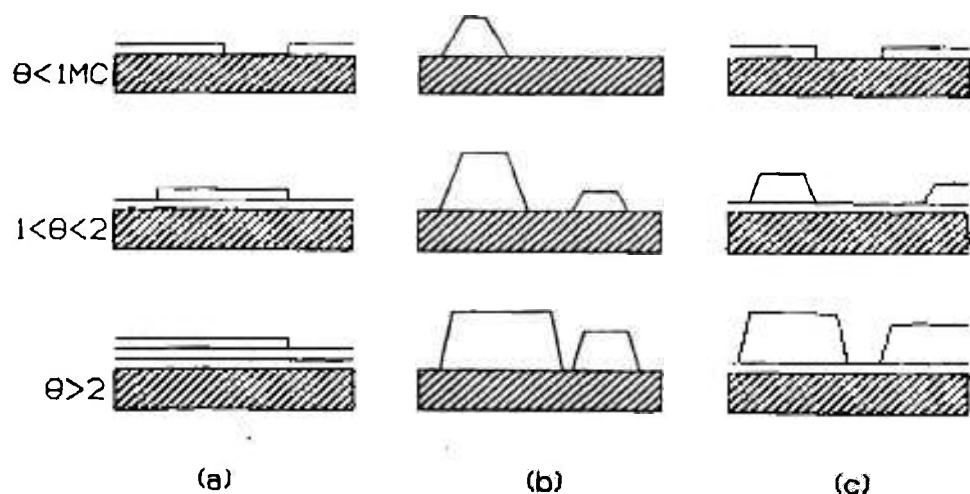


Figura 2.6 – Modelos de crescimento de camadas epitaxiais⁶⁰. a) de Frank-van der Merwe; b) de Volmer-Weber; c) Stranski-Krastanov. θ representa a cobertura em monocamadas.

- Modelo de Volmer-Weber ou ilha. Neste caso, as partículas são mais fortemente ligadas entre si do que com o substrato, elas formam pequenos aglomerados que dão origem a núcleos na superfície do substrato. Estes núcleos

expandem e eventualmente coalescem. Isto é observado em crescimento de metal-isolante (FIG. 2.6b).

- Modelo de Stranski-Krastanov ou camada mais ilha. Este modelo é o intermediário entre os dois anteriores. As primeiras monocamadas são formadas segundo o modelo de Frank-van der Merwe, entretanto o crescimento epitaxial torna-se desfavorável devido a perturbações no decréscimo monotônico da energia de ligação, fazendo com que cresçam ilhas no topo das camadas (FIG. 2.6c).

2.3.2 Crescimento epitaxial

O crescimento epitaxial pode ser classificado em 3 grupos⁵⁹:

- heteroepitaxial, crescimento de um material na forma de monocristal ou filme policristalino bem orientado sobre um material diferente;

- homoepitaxial, crescimento similar ao heteroepitaxial, porém o substrato é de mesmo material;

- reotaxial, similar crescimento, entretanto o substrato é líquido e de diferente material.

Crescimento via fase vapor de camadas homoepitaxiais tem 2 objetivos⁵⁹:

a) controlar o tipo de portadores e o valor da resistividade para aplicações específicas; b) preparar material de melhor perfeição cristalográfica que a obtida via processo de fase líquida ou solução.

A heteroepitaxia é muito usada pela indústria de semicondutores e é o caminho mais conveniente para a preparação de compostos difíceis de serem produzidos por outros métodos⁵⁹.

Crescimento epitaxial é também um processo importante no estudo da nucleação fundamental. Para este propósito, é necessário que a superfície do substrato seja muito limpa e isenta de defeitos⁵⁹.

Na prática, os requisitos para crescimento de filmes epitaxiais são⁵⁹:

- a técnica de crescimento deve ser capaz de efetuar a deposição do composto desejado com espessura uniforme e pré-determinada em tempo razoável;

- a estequiometria do composto deve ser mantida durante a deposição;
- o nível de impurezas indesejadas durante o crescimento deve ser mínimo;
- a escolha do substrato, quanto à sua natureza, deve ser cuidadosa.

Quanto à escolha do substrato, em estudos homoepitaxiais, ela se restringe apenas à orientação do substrato. No caso dos heteroepitaxiais, esta escolha depende de diversos fatores dos quais os mais importantes são: a compatibilidade das estruturas cristalinas e dos coeficientes de expansão térmica; inércia química e física do meio de crescimento; e uma superfície livre de defeitos⁵⁹.

Talvez o fator menos relevante seja a compatibilidade entre as estruturas cristalinas, desde que esta divergência não seja grande. Se as estruturas cristalinas forem idênticas e houver uma similaridade entre as constantes de rede, em geral, a orientação desenvolvida pela camada será a mesma que a do substrato⁵⁹.

A compatibilidade entre as constantes de rede é mais sensível no caso de heteroepitaxia. Quando a incompatibilidade de rede ocorre, ela geralmente é acomodada por defeitos estruturais na camada ou surgimento de tensões. Este chamado desajuste (*misfit*), relaciona-se à incompatibilidade entre os arranjos atômicos interfaciais, e deve-se às diferenças nos espaçamentos atômicos ou simetrias da rede características dos dois materiais⁴⁴.

Quando há uma pequena diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato, as primeiras camadas atômicas depositadas são tensionadas para se ajustarem ao parâmetro de rede do substrato e formam uma camada epitaxial coerente. À medida em que a camada vai aumentando de espessura, a energia de tensão também vai crescendo, até que acima de uma certa espessura crítica, torna-se energeticamente favorável o aparecimento de discordâncias, que reduzem o tensionamento da camada. Isto indica que toda camada epitaxial

possui uma espessura crítica a partir da qual são introduzidas discordâncias no filme⁴⁴.

Frank e van der Merwe⁵⁹ mostraram que a diferença entre os parâmetros de rede causa discordâncias para formar uma interface. Estas discordâncias se inclinam e propagam-se à medida em que as camadas crescem. Estas tensões de inclinação podem causar deformação plástica, até mesmo levar à rachadura da camada ou do substrato, dependendo da espessura de ambos.

Deposição de material sobre um substrato, que tem estrutura cristalina diferente ou uma grande diferença de parâmetro de rede ($\geq 10\%$), pode levar a orientações amplamente diferentes, quase que impossíveis de se prever. Isto acontece devido ao núcleo de crescimento inicial estar vinculado ao arranjo atômico exposto sobre a superfície do substrato, e o empacotamento pode não ser natural. As configurações de ligação normal do cristal ficam bem distorcidas e podem ser levemente diferentes dos arranjos de empacotamento, tornando-se uma nucleação individual. Como o crescimento prossegue, estes núcleos gradualmente se desenvolvem em estruturas mais próximas da normal, a orientação será criticamente dependente da sequência do empacotamento inicial. Uma variedade de orientações diferentes pode surgir, e ainda que a camada completa possa ser epitaxial, no senso rigoroso ela é considerada multiplamente orientada⁵⁹.

Uma boa similaridade entre os coeficientes de expansão térmica da camada e do substrato é importante, uma vez que o excesso de tensão pode se desenvolver durante o esfriamento da temperatura de crescimento até a temperatura ambiente, e este conduzir a quebras de camadas e/ou substrato⁵⁹.

Se não houver forte ligação química entre a camada e o substrato, a tensão faz com que a camada se desprenda, porém onde a interface for forte o suficiente para impedir que isto aconteça, a tensão pode ser suficiente para deformar a amostra, ou trincar a camada ou o substrato. A deformação é proporcional à espessura da camada e decresce com o aumento da espessura do substrato. Os efeitos das diferenças entre os coeficientes podem ser minimizados

pelo crescimento de camada epitaxial a baixa temperatura; crescendo camadas finas; ou resfriando a camada lentamente da temperatura de crescimento até a ambiente⁵⁹.

Em sistemas homoepitaxiais, os principais problemas estão restritos a preparação de superfície do substrato e redistribuição de dopantes durante o crescimento⁵⁹.

Em sistemas heteroepitaxiais, os problemas são mais severos. Se a interface do substrato também for a junção elétrica, a preparação da superfície do substrato é muito mais relevante, pois quaisquer impurezas residuais podem levar à formação de estados superficiais que afetam fortemente as características da junção resultante. A estrutura cristalina, a constante de rede e o coeficiente de expansão térmica devem ser bem próximos para minimizar o número de discordâncias e tensões na junção⁵⁹.

Falhas no substrato são propagadas ao filme. Defeitos de polimento mecânico grosseiro atuam como falsos centros de nucleação e prejudicam o crescimento de camadas lisas. Para eliminar este problema, um polimento químico isotrópico pode remover danos mecânicos, deixando uma superfície lisa⁵⁹.

A presença de impurezas tem um efeito profundo sobre estágios iniciais de crescimento, assim como o citado acima. Elas atuam como falsos centros de nucleação ou podem inibir a nucleação obstruindo sítios favoráveis. Agregados de impurezas grosseiras podem induzir crescimento epitaxial sobre eles, fazendo com que o filme cresça com orientações aleatórias. Diversos trabalhos que estudaram os estágios iniciais de crescimento homoepitaxiais de silício, observaram crescimento de ilhas tridimensionais sem evidências para o mecanismo de propagação proposto na teoria de Burton, Cabrera e Frank. Na maioria dos casos, a presença desses centros de crescimento pode ser atribuído a impurezas ou contaminações sobre a superfície do substrato que atuam como fonte de centros de nucleação aleatoriamente distribuídos sobre a superfície⁵⁹.

Para que o crescimento de monocristais aconteça, a superfície do substrato é mantida a alta temperatura, suficiente para que as espécies adsorvidas tenham uma apreciável mobilidade superficial. Além disso, a alta temperatura serve para limpar o substrato pela desorção de impurezas e prover a energia de ativação necessária para o alinhamento das espécies móveis com rede de crescimento estável. A temperatura mínima ideal para crescimento epitaxial é diferente para cada combinação de filme com substrato, mas depende também de parâmetros de deposição, tais como taxa, ambiente e presença de impurezas (intencionais ou não)⁵⁹.

2.4 HOT WALL EPITAXY

Há uma dificuldade para uma definição de *Hot Wall Epitaxy* (HWE). A definição mais comum, em publicações que mencionam esta técnica, foi feita por J. N. Zemel⁴⁸, que a definiu como sendo uma técnica de deposição de filme a vácuo, cuja principal característica é o crescimento de camadas epitaxiais sob condições tão próximas quanto possível do equilíbrio termodinâmico e com perda mínima de material. A principal particularidade do HWE é o uso de uma "parede" quente (hot wall) que serve para confinar e direcionar o vapor da fonte ao substrato. Desta forma, a perda de material por evaporação é evitada, as altas pressões do vapor do composto ou de seus diferentes compostos podem ser mantidas; e a diferença entre as temperaturas do substrato e fonte pode ser bastante reduzida.

Um esquema simplificado do equipamento de HWE (FIG. 2.7) pode ser descrito como um tubo (geralmente de quartzo), no qual o material a ser crescido (fonte) é depositado, e o substrato encontra-se no bocal do tubo. Existe um sistema de resistores elétricos independentes, que servem para controlar a temperatura do substrato, da fonte e da "parede" entre a fonte e o substrato.

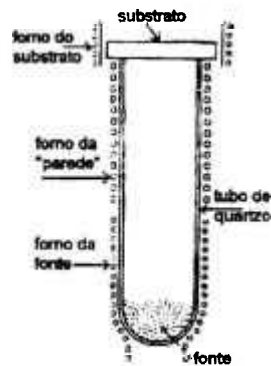


Figura 2.7 – Esquema simplificado de um equipamento de HWE⁴⁸.

O processo de crescimento de camadas, no interior de um HWE, ocorre da seguinte forma: a fonte é aquecida de tal modo que um fluxo de vapores sobe colimado devido à existência de uma “parede” térmica até atingir o substrato. Uma parcela dessas partículas é absorvida pela superfície do substrato e difunde-se ao longo da mesma; uma parte evapora novamente; outra é refletida e uma outra ainda é perdida. Se o substrato e o vapor forem de materiais diferentes, as partículas interagem entre si e formam um núcleo estável sobre a superfície do substrato. Porém se forem de mesmo material, ao invés da nucleação, o filme cresce através da adsorção direta em sítios de menor energia.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Desde a descoberta dos transistores em 1948 e aparição de setores de indústrias baseados no uso de monocristais, tem-se verificado um rápido crescimento de métodos para qualificar a perfeição estrutural desses materiais⁶¹. Nesta revisão, somente são apresentadas as técnicas que foram usadas neste trabalho.

2.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

2.5.1.1 Raios X

O raio X foi descoberto em 1895 pelo físico alemão Röntgen⁶² e tem esse nome devido a sua natureza desconhecida na época. Dentre suas características, pode-se citar:

- possui aspecto dual, ora se comporta como partícula, ora como radiação;
- não possui carga e nem massa;
- pode apresentar espectros contínuo e característico;
- propaga-se em linha reta, em todas as direções, com a velocidade da luz, sem transferência de matéria e não sofre desvio, em sua trajetória, na presença de campo elétrico e magnético;
- ao interagir com matéria, podem ocorrer os seguintes fenômenos: transmissão, reflexão, refração, polarização, difração, espalhamento, fluorescência e produção de pares.

O espectro contínuo é produzido pela desaceleração brusca de partículas carregadas (geralmente elétrons), enquanto que o característico é gerado pela transição de elétrons de uma camada mais externa para outra mais interna, fazendo com que um átomo num estado excitado volte ao estado fundamental.

Há vários meios de se produzir o espectro característico, o mais usual nos equipamentos comerciais para difração de raios X é utilizando-se um tubo selado a vácuo. As paredes deste tubo são geralmente de vidro, porém nos equipamentos mais modernos podem ser de um outro material cerâmico. A corrente (da ordem de mA) circula por um filamento de tungstênio, o transformador de alta tensão conectado ao filamento e ao material alvo (anodo), produz uma grande diferença de potencial (da ordem de dezenas de kV), fazendo com que elétrons atinjam o anodo com alta velocidade. A maioria dos elétrons que atinge o anodo não contribue para a produção de raios X, cerca de 99% apenas causam o efeito Joule, ou seja, aquecem o anodo. Para que o anodo tenha vida longa, é necessário um bom sistema de refrigeração, geralmente com um circuito de água.

Os raios X produzidos no anodo passam através da janela do tubo. Esta deve ser bem fina e de elemento químico de baixo número atômico (geralmente Be) para que sua interferência no espectro gerado seja desprezível, isto é, retenha e produza mínima quantidade de radiação possível.

O tubo é capaz de produzir espectros contínuo e característico de raios X. Até uma determinada tensão, é gerado somente o espectro contínuo (produzido pelos elétrons desacelerados). À medida em que se aumenta a tensão, vão surgindo os espectros característicos do anodo.

O goniômetro de raios X é composto basicamente por um tubo emissor de raios X, dois conjuntos de fendas, porta-amostra e detetor. O feixe de raios X passa pelo primeiro conjunto de fendas, que tem a finalidade de evitar a divergência e concentrar o feixe dentro de uma área a ser analisada na amostra. O feixe colimado atinge e interage com a amostra. Os raios difratados passam por um outro conjunto de fendas, antes de serem coletados pelo detetor.

Os equipamentos modernos possuem interface conectada a um microcomputador, onde os sinais detectados são passados para um programa de coleta de dados.

2.5.1.2 Difração

Quando 2 ou mais ondas interagem entre si, ocorre o fenômeno de interferência. Dependendo da diferença de fase existente entre elas, esta interferência pode ser construtiva ou destrutiva.

Assim, quando um feixe de ondas paralelas atinge um anteparo com fendas de espaçamentos contínuos, há uma interação entre eles. Após a interação, as ondas podem produzir interferências construtivas ou destrutivas, dando origem a sinais que podem ser medidos. Este fenômeno recebe o nome de difração.

O comprimento de onda da radiação característica de um átomo é da ordem de alguns ângstrons, possuindo mesma ordem de grandeza da distância entre planos atômicos de uma rede cristalina e sendo, por este motivo, escolhido como radiação capaz de promover a difração para se verificar a estrutura de materiais.

A lei de Bragg⁶³ exprime de um modo simples o fenômeno da difração de raios X (FIG. 2.8), através de uma equação:

$$n \lambda = 2 d' \sin \theta \quad (2.8)$$

onde n é o número (inteiro) de ordem de reflexão;

λ é o comprimento de onda da radiação incidente;

d' é a distância entre planos atômicos;

θ é o ângulo de incidência.

Por convenção esta equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.9)$$

onde $d = d'/n$

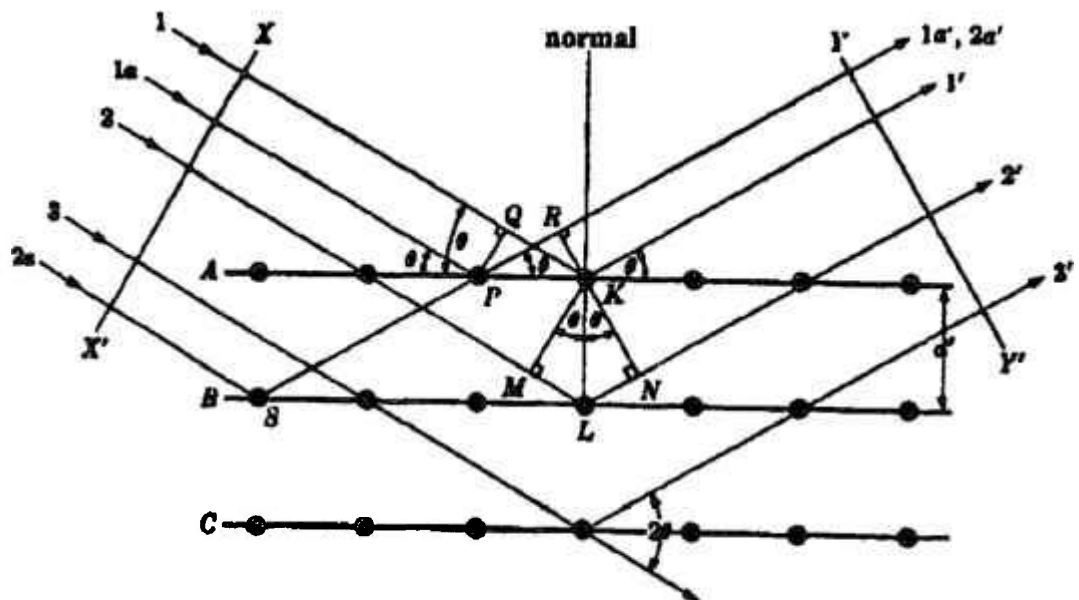


Figura 2.8 – Representação geométrica do fenômeno de difração de raios X⁶³.

Assim, considera-se todas as reflexões como sendo de primeira ordem. Neste caso, a reflexão n -ésima do plano $(h k l)$ de espaçamento d' pode ser considerada como a reflexão de primeira ordem do plano $(nh nk nl)$ de

espaçamento $d = d'/n$. Este tipo de convenção está de acordo com os índices de Müller, pois os planos $(nh nk nl)$ são paralelos ao $(h k l)$ ⁶³.

Para se trabalhar com a lei de Bragg é necessário fixar uma das variáveis. O método do pó ou de Debye-Scherrer é o mais usual, nele conhece-se o comprimento de onda incidente, assim a radiação incidente tem que ser monocromática. Há 2 modos de se obter um feixe monocromático, um deles é inserir um filtro de material que permita somente a passagem do feixe de raios X correspondente a um determinado comprimento de onda, e absorva os demais; outro modo é usar um monocristal de espaçamento conhecido e colocar a amostra, em um ângulo, de modo que ela receba somente um dos feixes monocromáticos difratados. No primeiro caso, ganha-se em resolução, mas perde-se em intensidade, e vice-versa no segundo.

Os 6 principais fatores⁶³ que influenciam a intensidade relativa das linhas de difração do método do pó são:

- fator de estrutura, determina os planos que tem interferência construtiva e destrutiva;
- fator de multiplicidade, baseado no tipo de estrutura da rede, agrupa a família de planos que possuem a mesma distância interplanar;
- fator de Lorentz, os equipamentos de difração têm simetria esférica, mas as linhas de difração formam um cone. Este fator leva em conta esta peculiaridade;
- fator de absorção, depende da composição química do material a ser analisado, pois cada elemento químico absorve e reemite diferentes quantidades de raios X, dependendo do comprimento de onda do feixe incidente;
- fator de polarização;
- temperatura, deve ser levada em consideração, principalmente quando a análise é feita em câmara quente *in situ*.

O fator mais relevante para este trabalho é o de estrutura, pois ele prediz quais os planos esperados em um difratograma de raios X. No caso do PbTe, os índices de Müller (hkl) têm que ser todos pares ou ímpares para terem

interferência construtiva, os planos com índices mistos têm interferência destrutiva e não fornecem sinais de difração⁶³.

2.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nesta técnica, um feixe colimado de elétrons varre a superfície da amostra, e desta interação pode resultar na produção de elétrons secundários e retroespalhados, fótons por catodoluminescência e raios X.

Os microscópios eletrônicos de varredura possuem detetores que coletam e amplificam sinais gerados pelos raios X, elétrons secundários e retroespalhados. Dependendo do tipo de informação que se deseja obter da amostra, é utilizado um determinado modo de operação.

Os detetores de raios X são de multicanais, que separam a radiação produzida pela amostra, de acordo com energia. Esta técnica conhecida como EDS (*energy dispersive spectroscopy*) serve para identificar a composição química da amostra, pois cada átomo possui valores discretos de energia correspondendo ao espectro característico de raios X, que ele é capaz de emitir.

Os elétrons secundários são definidos como aqueles que possuem energias inferiores a 50 eV. Embora alguns elétrons retroespalhados sejam incluídos nesta região, a sua contribuição é desprezível. A maior parte dos elétrons secundários possui energia de 2 a 5 eV e os sinais gerados por eles fornecem imagem de topografia da amostra⁶⁴.

Os elétrons retroespalhados são capazes de fornecer informações quanto à composição da amostra. A energia é de cerca de 50 eV. A imagem produzida pelos sinais que eles fornecem apresenta diferenças de contraste devido à variação de número atômico, tornando possível a identificação de fases com composição química diferente presentes na amostra.

A melhor resolução é dada pelos elétrons secundários, porque a profundidade de saída é muito pequena (alguns nm), enquanto que a dos retroespalhados é comparativamente grande (0,1-1 μm), dependendo da densidade da amostra e energia eletrônica.

Existem 2 tipos de equipamento, que são diferenciados quanto ao vácuo usado na operação. Os habituais são operados a alto vácuo e há a necessidade de recobrimento da amostra com uma camada condutora, se a amostra não for condutora. Este recobrimento geralmente é feito com carbono ou ouro.

Em alguns equipamento modernos, a operação ocorre a baixo vácuo, podendo também operar até 10^{-5} torr. A vantagem é que a amostra não precisa ser preparada, portanto, ela é ideal para analisar filmes finos, pois não há perigo de contaminação do material de recobrimento e a mesma pode ser usada para outros tipos de análise.

2.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas encerrados em um coluna com uma pressão de cerca de 10^{-5} torr, cuja tensão de aceleração pode variar de de 100-1000 kV⁶⁵.

As amostras a serem observadas devem ser extremamente finas (500 a 5000 Å, dependendo do material e tensão aplicada), uma vez que o feixe de elétrons deve atravessá-las para projetar a imagem. A preparação de amostras para MET depende muito do material e do que se quer analisar. A amostra deve ser polida e limpa dos dois lados, não devendo sofrer nenhuma modificação estrutural ou química durante a preparação.

O MET pode gerar 2 tipos de informação sobre a amostra: imagem ampliada e padrão de difração de elétrons. A imagem ampliada pode ser formada tanto pelo feixe transmitido como por algum feixe difratado.

Na técnica de campo claro, a imagem é formada pelo feixe transmitido (FIG. 2.9a). Se a intensidade do feixe for alta, o tempo de exposição para obtenção de uma micrografia é curto.

Na técnica de campo escuro, a imagem é formada por um feixe difratado (FIG. 2.9b). Primeiro, seleciona-se uma área a ser difratada e obtém-se o padrão de difração. No padrão, o eixo óptico e o feixe transmitido estão centralizados na abertura da objetiva. Desloca-se a abertura da objetiva para um dos feixes difratados e altera-se as condições do equipamento para ser operação no modo de campo escuro⁶⁵.

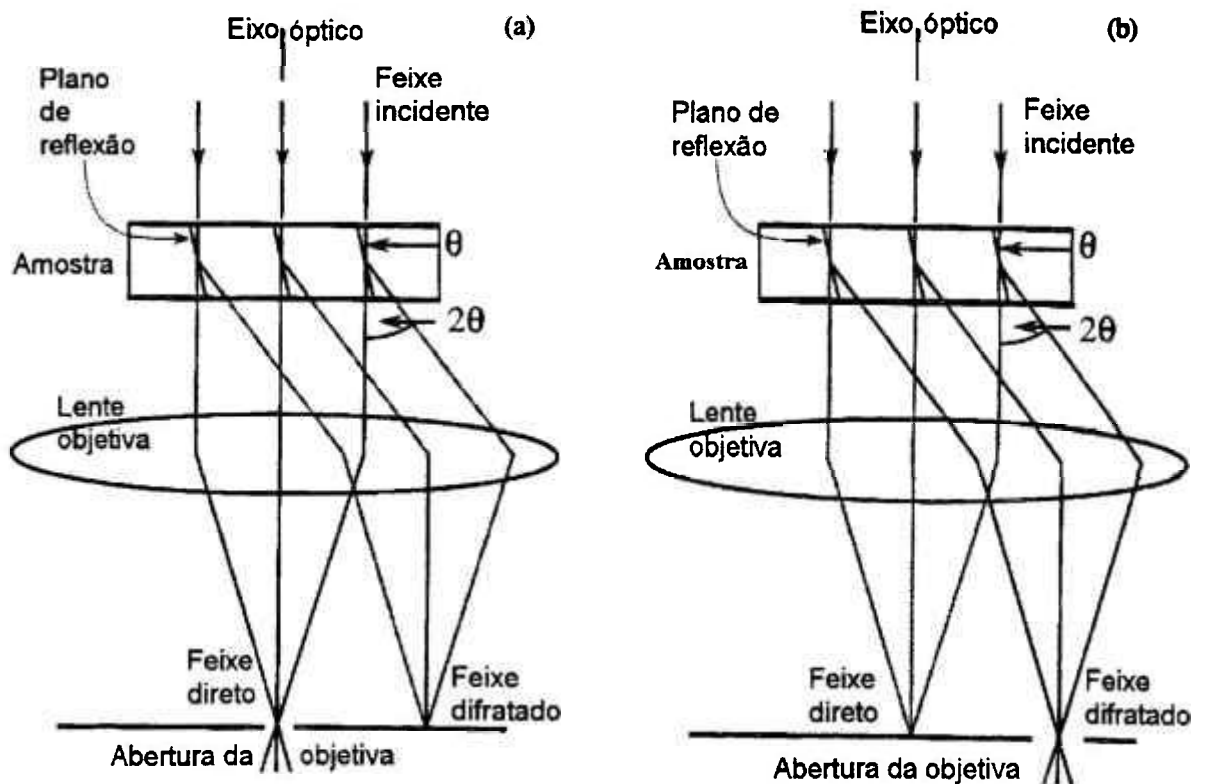


Figura 2.9 – formação de imagem em um MET⁶⁵. (a) campo claro, abertura da objetiva está voltada para o feixe transmitido ; (b) campo escuro, abertura para o feixe difratado.

O primeiro passo para identificação de um padrão de difração de elétrons produzido em MET é verificar se a micro-região selecionada da amostra é amorfa, policristalina ou monocristalina. A FIG. 2.10 apresenta um esquema do espectro gerado por amostras cristalinas, onde ao fundo encontra-se a amostra (hachurada); o círculo representa a área selecionada para análise, na qual passa o feixe de elétrons; ao lado direito, o padrão de difração correspondente à mesma área; e o ponto mais intenso ao centro do padrão é do feixe transmitido, que é usado como referência (000).

Em (a), a região é monocristalina, cada ponto representa uma série de planos da rede; traçando-se uma reta que passa pelo ponto que representa o feixe transmitido, e pelo conjunto de pontos alinhados correspondentes aos feixes difratados pela família de planos paralelos, tem-se uma indicação direção cristalográfica. Em (b), a área abrange a interface de 3 grãos, e observa-se pontos definidos, porém a imagem não é a de uma rede recíproca, e sim, uma superposição rotacionada de 3 ângulos distintos da imagem de (a). Em (c), a região é policristalina, onde se observa vários cristalitos. A imagem de difração gerada por eles é de anéis concêntricos, onde cada anel corresponde a um conjunto de planos que possuem a mesma distância interplanar atômica.

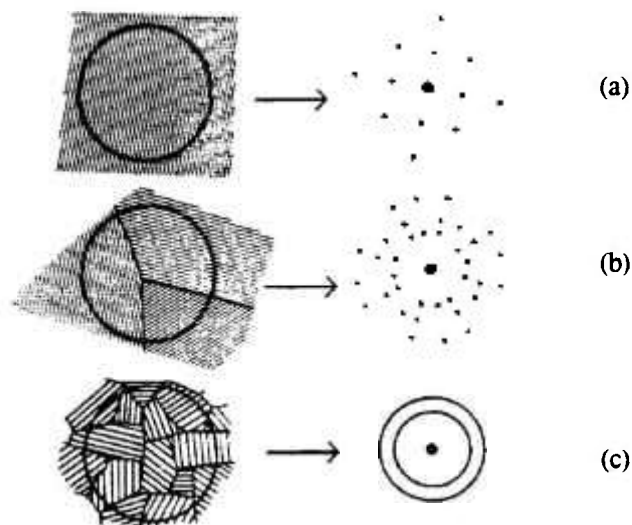


Figura 2.10 – Esquema de espectros de difração de elétrons produzidos em MET de amostras cristalinas⁶⁶: a) monocristalina; b) 3 cristais; c) policristalina.

Em um MET, uma parte do feixe de elétrons que incide em uma amostra, atravessa-a sem que haja uma interação com a mesma, atingindo o anteparo no ponto O a uma distância L, em relação à amostra. Outra parte, ao interagir com a mesma, é difratada em um ângulo 2θ e atinge o anteparo no ponto A (FIG. 2.11).

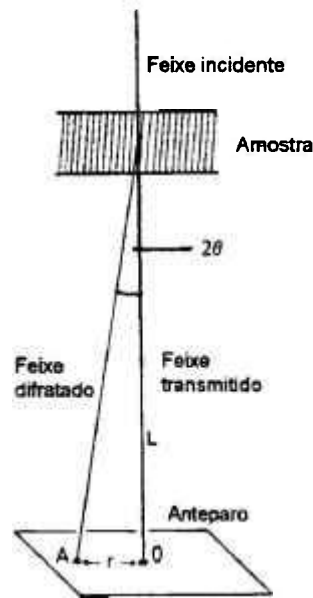


Figura 2.11– Esquema de formação de imagem de padrão de difração em um microscópio eletrônico de transmissão ⁶⁶.

Por geometria simples e considerando pequenos ângulos de difração, tem-se que:

$$r / L \approx 2\theta \quad (2.10)$$

$$\text{Da lei de Bragg: } \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.9)$$

$$\text{para } \theta \text{ pequenos } \lambda \approx 2d \theta \quad (2.11)$$

Igualando (2.9) e (2.10):

$$r / L = \lambda / d \quad \text{ou} \quad r \cdot d = L \cdot \lambda \quad (2.12)$$

Como L (o comprimento de câmera) e λ (comprimento de onda dos elétrons incidentes) independem da amostra e são constantes num microscópio, chama-se $L\lambda$, constante de câmera. Deste modo, conhecendo a constante de câmera do equipamento e medindo-se r, pode-se obter o valor de d (distância interplanar atômica).

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fonte e Substratos

Foram utilizados fonte policristalina de Telureto de chumbo da Alfa Aesar/Johnson Matthey Catalog Company, substratos de BaF₂ (111) da International Scientific Products e de Si (100) da Valley Research.

3.2 Equipamento de Hot Wall Epitaxy

O equipamento de HWE (FIG. 3.1) utilizado foi projetado e construído pelo Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

As amostras são crescidas epitaxialmente por HWE, a partir de fonte policristalina de PbTe. Existe uma fonte de compensação, que possibilita o controle da estequiometria do filme a ser crescido. No caso de PbTe, as monocamadas crescidas por HWE, a partir de fontes estequiométricas, produzem naturalmente semicondutores do tipo n, devido à perda preferencial do telúrio durante o processo. A adição de fonte de compensação de telúrio faz com que as vacâncias sejam preenchidas, podendo tornar-se em seguida tipo p.

Os substratos de BaF₂ podem ser usados diretamente para crescimento de filmes após a clivagem, mas os de Si precisam ser lavados antes de usar para eliminar possíveis contaminações superficiais, principalmente de óxidos. A lavagem foi feita com hidróxido de amônio, água oxigenada, ácido clorídrico e fluorídrico, sendo a seguir os substratos submetidos a tratamento térmico a 700°C por 30 min, para eliminar resíduos sobre a superfície. Para as amostras analisadas neste trabalho, a pressão variou de $5-11 \times 10^{-7}$ torr, manteve-se constante a temperatura do substrato (375°C) e a temperatura de compensação de telúrio (200°C), a temperatura da parede (wall) variou de 550-630°C, a

temperatura do forno de PbTe variou de 480-570°C e o tempo de crescimento de 1-6h. As medidas de temperatura são obtidas por meio de termopares do próprio equipamento.

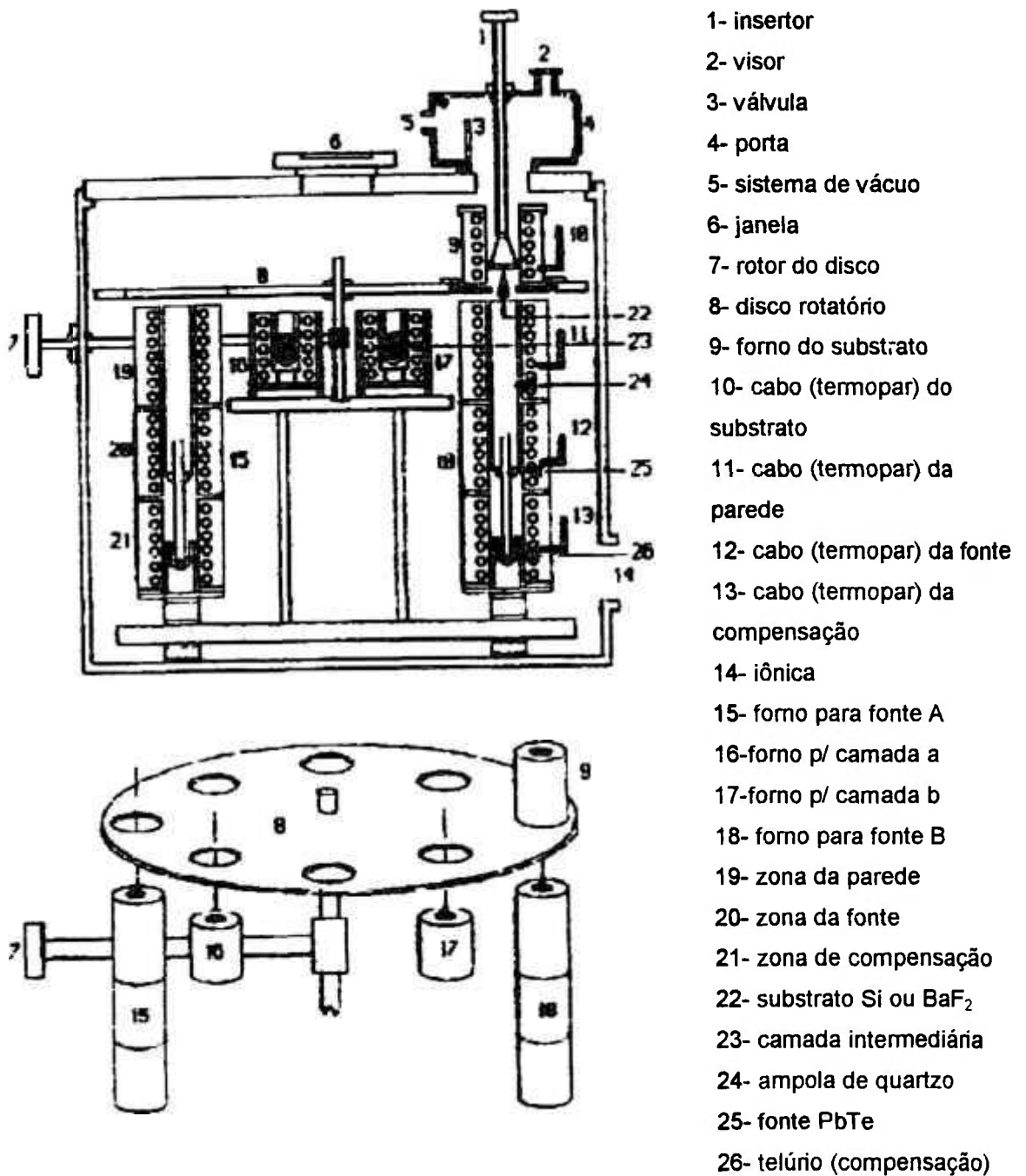


Figura 3.1 - Esquema interno do equipamento de HWE⁴⁴

As amostras crescidas em substrato de silício podem ser divididas em 2 grupos: mais finas (cerca de 1,3 μ m) e mais espessas (cerca de 120 μ m). As

aplicadas a detetores infravermelhos são de espessuras mais finas. As mais espessas foram crescidas especialmente para facilitar o acompanhamento de preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão. O tempo e a temperatura de crescimento dessas amostras foram maiores.

3.3 Difração de Raios X

As amostras foram submetidas à análise por difração de raios X para serem verificados: cristalinidade e planos de crescimento. Foram utilizadas as seguintes configurações: equipamento Philips X'Pert (PW3710), tubo de ânodo de cobre, filtro de níquel, tensão 40 kV e corrente 20mA, passo $2\theta = 0,02^\circ$, tempo por passo 1s.

Os planos de difração foram confirmados pelas fichas (Powder Diffraction File) da International Centre for Diffraction Data (ICDD).

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise superficial de PbTe/BaF₂ e PbTe/Si foi feita sob baixo vácuo (equipamento LEO 435 VPi), sem a necessidade de recobrimento, para evitar contaminação superficial e poder aproveitar as amostras posteriormente.

O acompanhamento das etapas de preparação de amostras de PbTe/BaF₂ para análise em MET foi realizado no equipamento Philips XL30, sendo as amostras recobertas com carbono. O recobrimento, neste caso, não foi prejudicial, pois as amostras, após observação em MET, seriam novamente polidas, dando continuidade ao processo de preparação.

Em ambos, a informação da topografia do amostra foi obtida a partir de elétrons secundários.

3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

3.5.1 Preparação de amostras

Existem muitos métodos de preparação de amostras para observação em microscópio eletrônico de transmissão (MET). Neste trabalho foram utilizados: o convencional e o de seção transversal para corpos densos.

O método convencional é geralmente empregado para amostras homogêneas e isotrópicas. Neste método, a amostra é cortada em forma de disco de 3mm de diâmetro, desbastada e polida nas duas faces até atingir a espessura de cerca de 100 μm . A seguir, ela é submetida ao equipamento *dimpler* de modo que a região central fique bem mais fina que as bordas (cerca de alguns μm). Para se conseguir regiões de área fina, o desbaste final é feito por feixes de íons. Este método foi utilizado apenas para amostras de PbTe/BaF₂, o desbaste foi feito no sentido substrato/filme.

O método de seção transversal geralmente é utilizado em amostras heterogêneas, quando se quer observar películas muito finas aderidas a uma superfície, camadas de oxidação ou filmes finos crescidos em substratos. Este método é mais difícil, pois a amostra pode possuir propriedades mecânicas diferentes nas regiões distintas. Neste método, são feitos sanduíches com a amostra, procurando centralizar a região que se deseja observar. Há o uso de resina, portanto, tem-se um terceiro componente com outras propriedades. Esta resina deve ser bem escolhida, ou seja, possuir propriedades termomecânicas que permitam uma boa preparação. Colas termoplásticas não devem ser usadas, pois elas não resistem ao calor, a que as amostras são submetidas durante a colagem e remoção da mesma no suporte do *dimpler*, além de não resistirem ao canhão iônico e nem a solventes (como acetona) usados para limpeza durante a preparação.

3.5.2 Análise

As análises foram feitas no equipamento da JEOL JEM 200C.

A partir das micrografias e padrões de difração obtidos por MET, foi medido tamanho dos blocos e identificadas as direções de crescimento de telureto de chumbo.

Nas micrografias obtidas pela técnica de campo claro em amostras de seção transversal, a distinção entre grãos foi baseada na diferença de contraste observada e o tamanho de cada bloco foi medido diretamente, levando-se em consideração o aumento utilizado.

Para identificação das direções de crescimento em monocristais da amostra de PbTe, os pontos correspondentes ao padrão difração foram passados do negativo para folha de papel de seda, a fim de facilitar a sua visualização e a medição dos ângulos entre os planos cristalográficos. Foram escolhidos pontos alinhados de menor espaçamento entre si, medida a distância total do conjunto de pontos e dividida pela quantidade de espaçamento entre planos nesse intervalo, e os ângulos formados entre os mesmos, como mostra a FIG. 3.2.

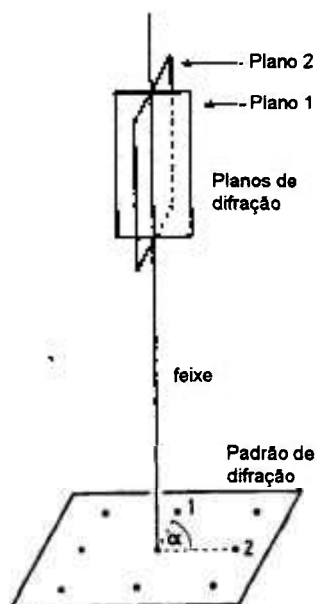


Figura 3.2 – Padrão de difração de um monocristal produzido em um microscópio eletrônico de transmissão⁶⁶.

Sabendo-se o ângulo formado entre planos, o tipo e a constante de rede do material, pode-se determinar os valores de (hkl) , referentes a cada ponto do padrão de difração e do eixo do feixe incidente. Este cálculo foi feito com a ajuda do programa "difpat", que foi criado por Graham Carpenter e Laris Benkin no "Metalurgical Laboratory-CANMET" (Ottawa-Canadá).

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios X

Os picos dos difratogramas de raios X foram calculados pela lei de Bragg (Eq. 2.9) e indexados por comparação com as fichas da ICDD (TAB. 4.I). Foram identificadas as seguintes fases: BaF₂ (04-0452); Si (27-1402) e PbTe (38-1435).

PbTe (38-1435)		BaF ₂ (04-0452)		Si (27-1402)	
d (Å)	hkl	d (Å)	hkl	d (Å)	hkl
3,73188	111	3,5790	111	3,1355	111
3,23252	200	1,7900	222	1,3577	400
1,86497	222	1,1933	333		
1,61507	400	0,8948	444		
1,24333	333				

Tabela 4.I – Dados dos principais planos de difração para indexação, conforme fichas da ICDD.

Os difratogramas apresentam picos bem definidos e não há sinais representativos de região amorfa. Principalmente nos picos de ângulos de difração maiores, nota-se a influência da radiação $k\alpha_2$ do Cu (o filtro de Ni não consegue absorver totalmente esta radiação), que resulta em um pico adjacente com menor intensidade.

4.1.1 Amostras depositadas em substrato de BaF₂

A FIG. 4.1 apresenta o difratograma referente ao substrato de BaF₂, e os planos encontrados correspondem à direção [111]. A amostra é cristalina e não foram encontrados picos de outras direções.

As amostras analisadas de PbTe/BaF₂ (7-10 μm de espessura, dado fornecido pelo SINFRA, medido pelo método de Fourier) possuíam brilho metálico e aspecto espelhado, vistas a olho nu. Os filmes apresentam, em geral, espectro bem definido de PbTe, na direção [111], como mostra a FIG. 4.2. Entretanto,

devido à dificuldade de se efetuar clivagem perfeita do substrato, podem aparecer outros picos de menor intensidade, que são provavelmente decorrentes da formação de degraus no processo de clivagem, que se propagam durante o crescimento do filme (FIG. 4.3).

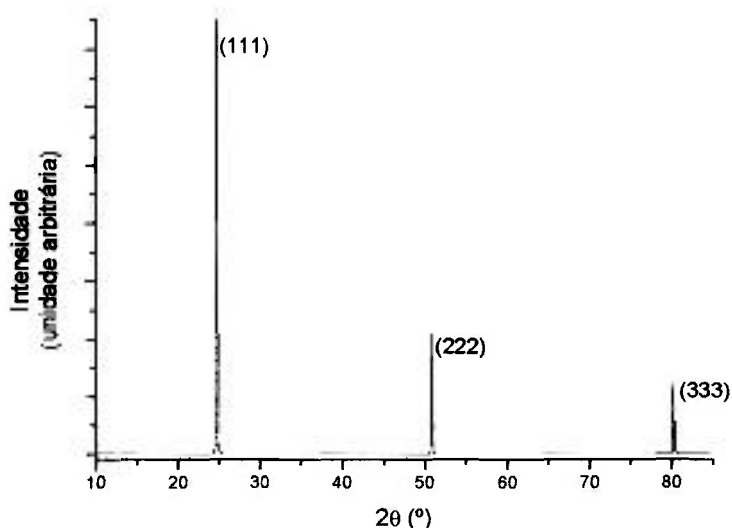


Figura 4.1 – Difratoograma de raios X do substrato de BaF₂.

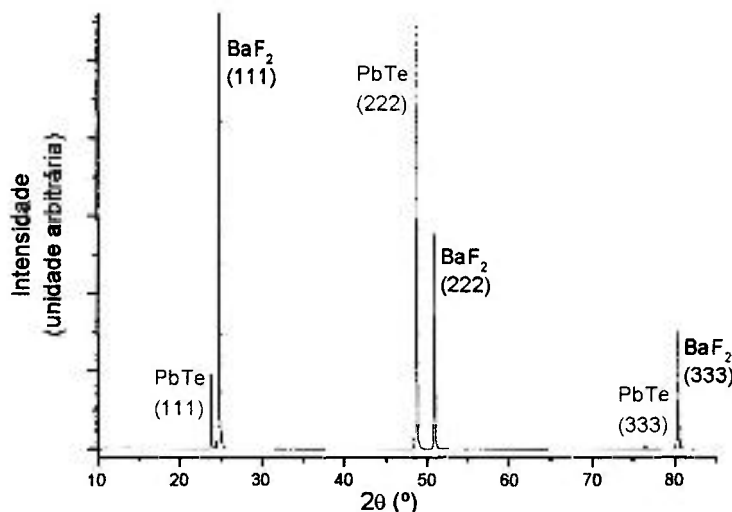


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X de PbTe/BaF₂.

A comparação em termos da distância interplanar atômica dos difratogramas de PbTe/BaF₂ com os dados das fichas da ICDD, pode ser vista nas TAB. 4.II a 4.IV, onde 2θ é o ângulo de difração; d é a distância interplanar; e δd é a diferença percentual entre as distâncias, medida no difratograma e a esperada (da ficha).

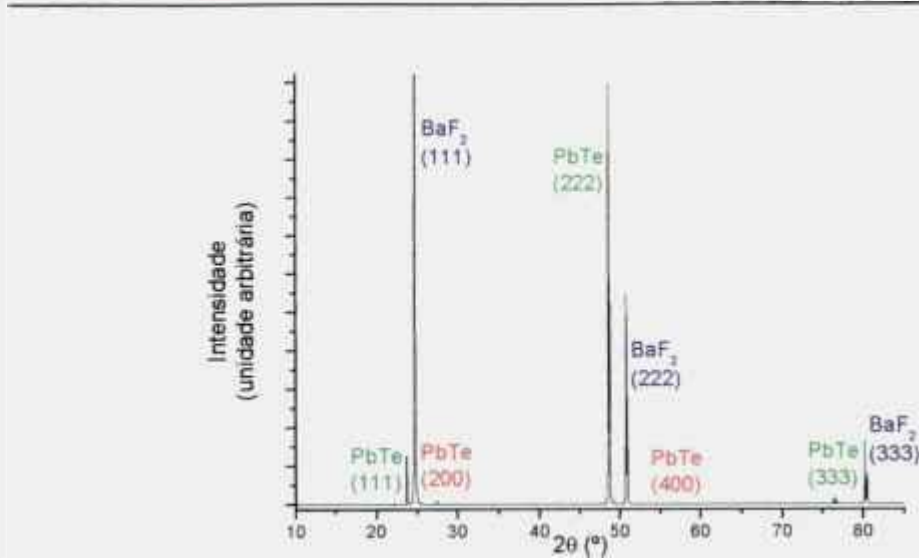


Figura 4.3 - Difratoograma de raios X de PbTe/BaF₂.

BaF ₂		
2θ(°)	d (Å)	δd (%)
24,71 ± 0,04	3,600 ± 0,006	0,6
50,83 ± 0,04	1,795 ± 0,002	0,3
80,29 ± 0,04	1,195 ± 0,001	0,1

Tabela 4.II - Comparativo dos resultados de difração de raios X (FIG. 4.1) com os dados da ficha (04-0452) da ICDD.

PbTe			BaF ₂		
2θ(°)	d (Å)	δd (%)	2θ(°)	d (Å)	δd (%)
23,77 ± 0,04	3,740 ± 0,006	0,2	24,77 ± 0,04	3,591 ± 0,006	0,3
48,69 ± 0,04	1,869 ± 0,002	0,2	50,89 ± 0,04	1,793 ± 0,002	0,2
76,47 ± 0,04	1,245 ± 0,001	0,1	80,33 ± 0,04	1,194 ± 0,001	0,1

Tabela 4.III - Comparativo dos resultados de difração de raios X (FIG. 4.2) com os dados das fichas (38-1435) e (04-0452) da ICDD.

PbTe			BaF ₂		
2θ(°)	d (Å)	δd (%)	2θ(°)	d (Å)	δd (%)
23,73±0,04	3,746±0,006	0,4	24,73±0,04	3,597±0,006	0,5
48,65±0,04	1,870±0,002	0,3	50,83±0,04	1,795±0,002	0,3
76,43±0,04	1,245±0,001	0,1	80,27±0,04	1,195±0,001	0,1

Tabela 4.IV - Comparativo dos resultados de difração de raios X (FIG. 4.3) com os dados das fichas (38-1435) e (04-0452) da ICDD.

4.1.1 Amostras depositadas em substrato de silício

A FIG. 4.4 apresenta o difratograma referente ao substrato de silício, no qual foi identificado o plano (400) correspondente ao padrão da ficha 27-1402. Dois picos de menor intensidade, possuindo cerca de 0,3% ($2\theta = 32,79^\circ \pm 0,04^\circ$) e 0,1% ($2\theta = 61,55^\circ \pm 0,04^\circ$), em relação ao de maior intensidade, não puderam ser identificados a partir das fichas de silício e óxidos de silício. Estes picos aparecem antes e após a limpeza do substrato e continuam sendo detetados em amostras após o crescimento de filme. Isto descarta a possibilidade destes picos serem decorrentes dos produtos químicos usados na limpeza, ou contaminação do ambiente de crescimento.

As amostras de PbTe/Si apresentaram brilho metálico e 2 tipos de aspecto visual: reflexão especular e difusa. Os filmes mais finos, de aproximadamente $1,3\mu\text{m}$ (valor estimado pelo tempo de crescimento do filme), pertencem ao primeiro tipo e os mais espessos, acima de $120\mu\text{m}$ (medidos com micrômetro), ao segundo.

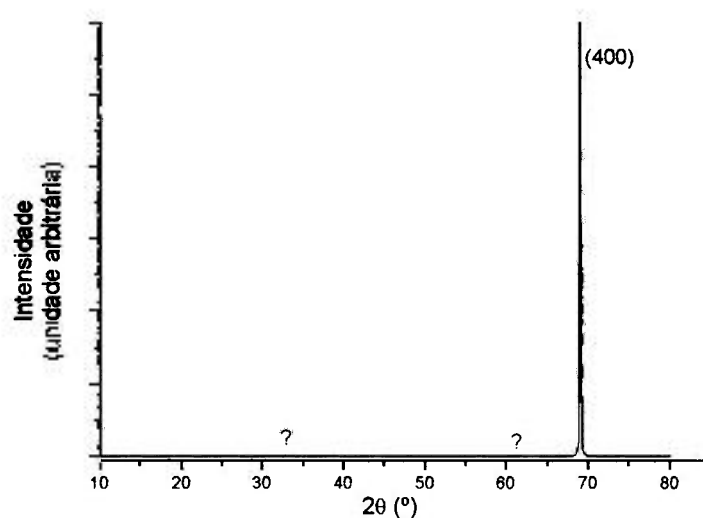


Figura 4.4 – Difratograma de raios X do substrato de Si, onde (?) são os picos indeterminados.

A FIG. 4.5 apresenta o difratograma da amostra que pertence ao grupo das mais finas de PbTe/Si. Ela é fortemente direcionada [100], alguns picos de menor

intensidade como (220), (222) e (420) podem ser identificados, os dois picos indeterminados (?), que aparecem no substrato, também podem ser vistos.

A FIG. 4.6 apresenta o difratograma de amostra mais espessa. Os picos relativos a PbTe de menor intensidade observados na figura anterior (4.5) são ressaltados e aparece ainda o (333).

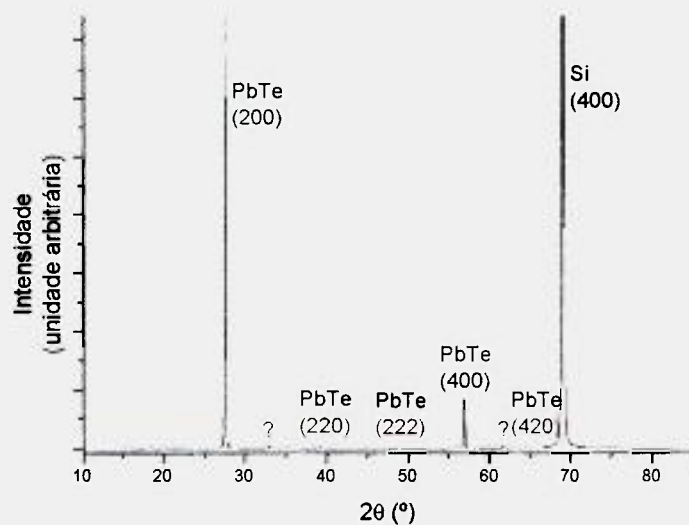


Figura 4.5 – Difratograma de raios X de PbTe/Si, onde (?) são os picos indeterminados que aparecem no substrato.

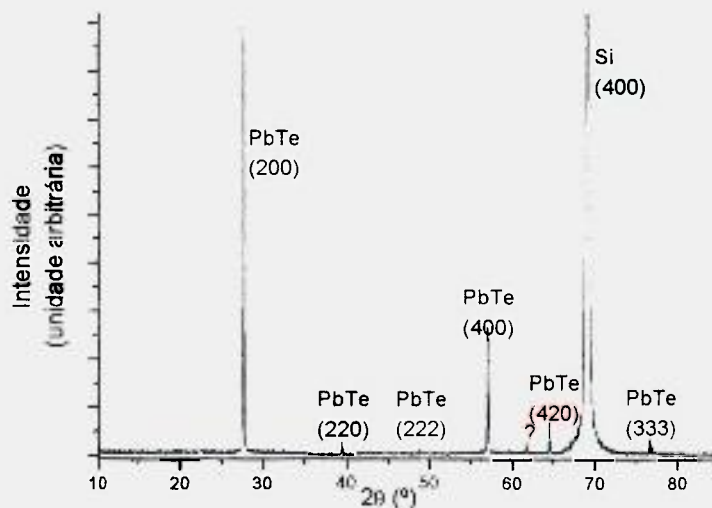


Figura 4.6 – Difratograma de raios X PbTe/Si.

A comparação em termos da distância interplanar dos difratogramas de PbTe/Si com os dados das fichas da ICDD, pode ser vista nas TAB. 4.V à 4.VII, onde 2θ é o ângulo de difração; d é a distância interplanar atômica; e δd é a diferença percentual entre as distâncias, medida no difratograma e a esperada (da ficha).

Si		
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$\delta d(\%)$
$68,99 \pm 0,04$	$1,360 \pm 0,001$	0,2

Tabela 4.V- Comparativo dos resultados de difração de raios X (FIG. 4.4) com os dados da ficha (27-1402) da ICDD.

PbTe			Si		
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$\delta d(\%)$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$\delta d(\%)$
$27,55 \pm 0,04$	$3,235 \pm 0,005$	0,1	$69,09 \pm 0,04$	$1,358 \pm 0,001$	0,1
$56,91 \pm 0,04$	$1,617 \pm 0,001$	0,1			

Tabela 4.VI- Comparativo dos resultados de difração de raios X (FIG. 4.5) com os dados da ficha (38-1435) e (27-1402) da ICDD.

PbTe			Si		
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$\delta d(\%)$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$\delta d(\%)$
$27,65 \pm 0,04$	$3,224 \pm 0,005$	-0,3	$69,11 \pm 0,04$	$1,358 \pm 0,001$	0,1
$57,03 \pm 0,04$	$1,614 \pm 0,001$	-0,1			

Tabela 4.VII- Comparativo dos resultados de difração de raios X (FIG. 4.6) com os dados da ficha (38-1435) e (27-1402) da ICDD.

Analisando os difratogramas, as amostras em substrato de BaF₂ produzem cristais melhor direcionados, sendo que planos em outras direções podem surgir devido a degraus formados durante o processo de clivagem do substrato. As amostras em substrato de Si apresentam maior dificuldade de crescimento direcionado, mesmo em espessura abaixo das obtidas utilizando substrato de BaF₂.

As distâncias interplanares das amostras estão bem próximas em relação aos valores esperados pelos padrões das fichas da ICDD. Os pequenos desvios de valores, provavelmente se devem a erro sistemático, na hora de colocar as amostras para análise, no equipamento de difração raios X, pois o porta-amostra não permite um alinhamento preciso.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

4.2.1 Amostras depositadas em substrato de BaF₂

Em filmes de PbTe crescidos em substrato de BaF₂, normalmente as camadas são lisas, entretanto degraus podem surgir como resultado de imperfeições ocasionadas durante a clivagem do substrato, conforme pode ser visto na FIG. 4.7a, pois existe certa dificuldade de se efetuar a clivagem sem que haja formação de degraus. Em (b), observa-se trincas pós-crescimento (provavelmente durante a manipulação da amostra) e degraus. O filme é formado por empilhamento de camadas na direção de crescimento do filme. Existe uma facilidade de clivagem do filme em planos perpendiculares à direção de crescimento. Comparando estas micrografias com os desenhos da FIG. 2.6, observa-se semelhanças em relação ao Modelo de Frank-van der Merwe (camada por camada).

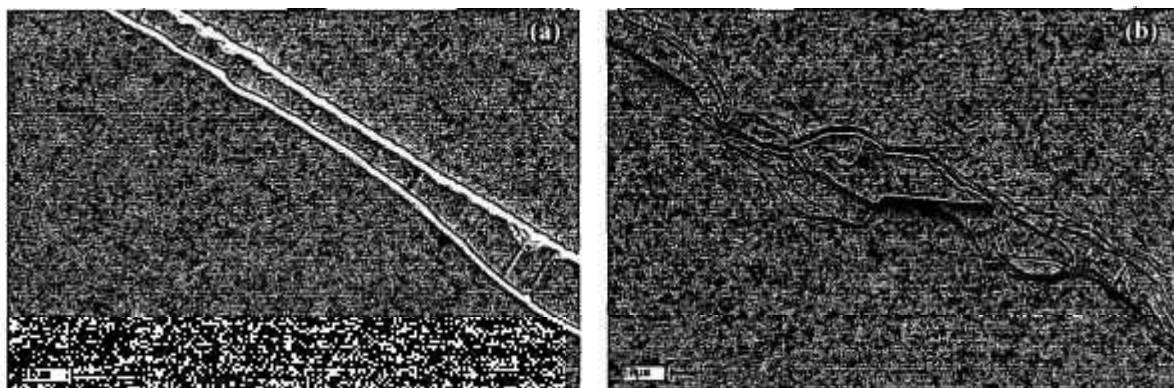


Figura 4.7- Micrografias em MEV de filme de PbTe em substrato de BaF₂. (a) Degraus entre camadas. (b) Trincas e degraus.

4.2.2 Amostras depositadas em substrato de silício

Em filmes de PbTe em substrato de Si com espessura de cerca 1,3 μm , a superfície do filme apresenta trincas por toda sua extensão, não existindo uniformidade no tamanho das regiões formadas entre elas (FIG. 4.8). Essa topografia é típica de amostras desta espessura crescidas sob as condições

usuais de HWE, e pode ser decorrente da grande diferença nos parâmetros de rede e constante de expansão térmica entre substrato.

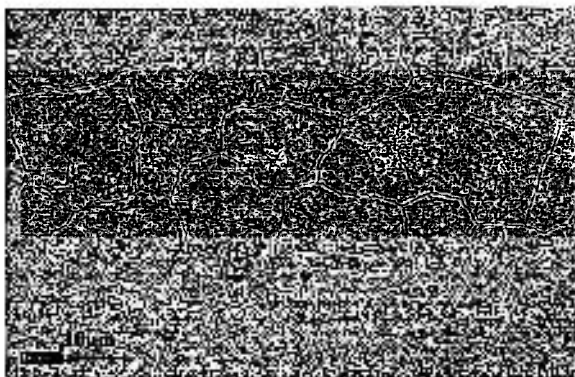


Figura 4.8- Micrografia em MEV de filme de PbTe em substrato de Si: trincas formadas na superfície do filme.

Em filmes mais espessos (maiores de $120\mu\text{m}$), há degraus, pirâmides e partículas isoladas (que podem ser parte da formação de pirâmides, pois são observadas no topo delas), sem indícios de mecanismo para formação de uma única camada completa (FIG. 4.9). Não há uniformidade e nem periodicidade na topografia do filme. As pirâmides podem ser consideradas como ilhas formadas por nucleação isolada semelhante às da FIG. 2.6b do Modelo de Volmer-Weber (ilha). Devido aos diversos desníveis superficiais observados não há tendência para que futuramente possam coalescer e formar uma camada superficial homogênea.

Como o crescimento a vapor é sob alta entropia, aglomerados podem surgir como resultado de partículas nucleadas sem qualquer orientação preferencial (FIG. 4.10a), isto pode ter ocorrido devido ao aumento das temperaturas (parede e fonte de PbTe) utilizadas durante o crescimento, procedimento necessário para que camadas mais espessas possam ser crescidas. Camadas de dimensões maiores também podem ser encontradas, mas não há indícios para formação de uma única camada superficial completa lisa por uma grande extensão do filme (FIG. 4.10b).

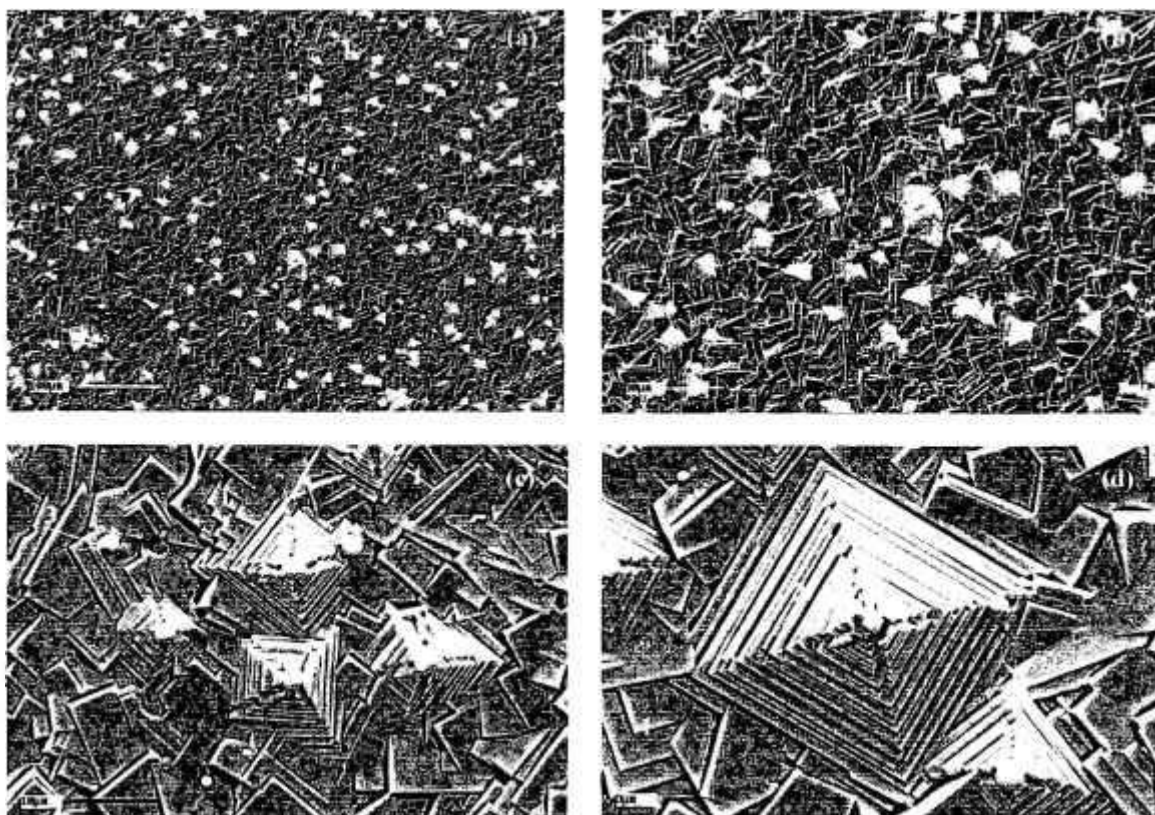


Figura 4.9 - Micrografias em MEV de filme de PbTe em substrato de Si : degraus (1), pirâmides (2) e partículas isoladas (3).

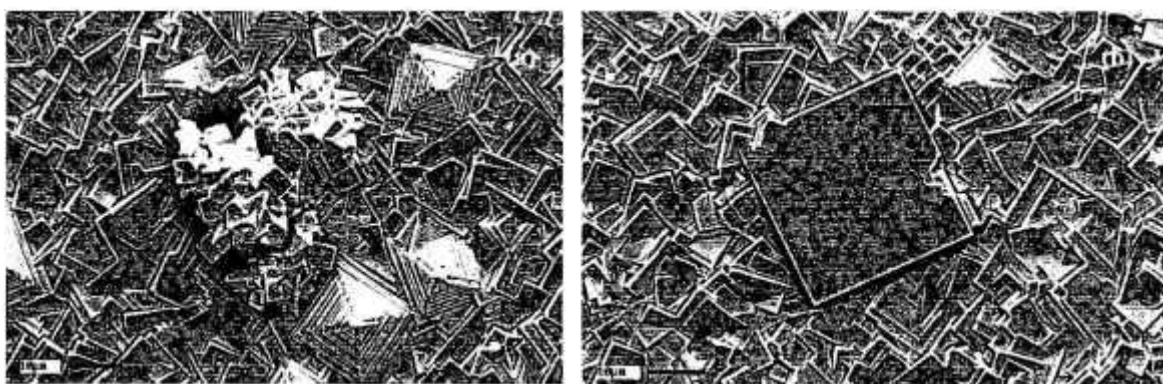


Figura 4.10 – Micrografias em MEV de filme de PbTe em substrato de Si: (a) aglomerados desorientados; (b) apesar de haver camadas de dimensões maiores, não há indícios para formação de uma única camada completa lisa por uma grande extensão do filme.

Outra dificuldade para amostras de maior espessura é que a aderência do filme ao substrato fica prejudicada, podendo se soltar espontaneamente do mesmo. A menor aderência pode ter sido causada pelo aumento das temperaturas (parede e fonte de PbTe) para se efetuar o crescimento, pela maior interação das partículas de PbTe entre si, em relação à interação entre as

mesmas e o substrato, ou por impurezas ou resíduos de material de limpeza. A presença de impurezas pode atuar também como falsos centros de nucleação, ou obstruir sítios favoráveis impedindo a formação de uma camada completa.

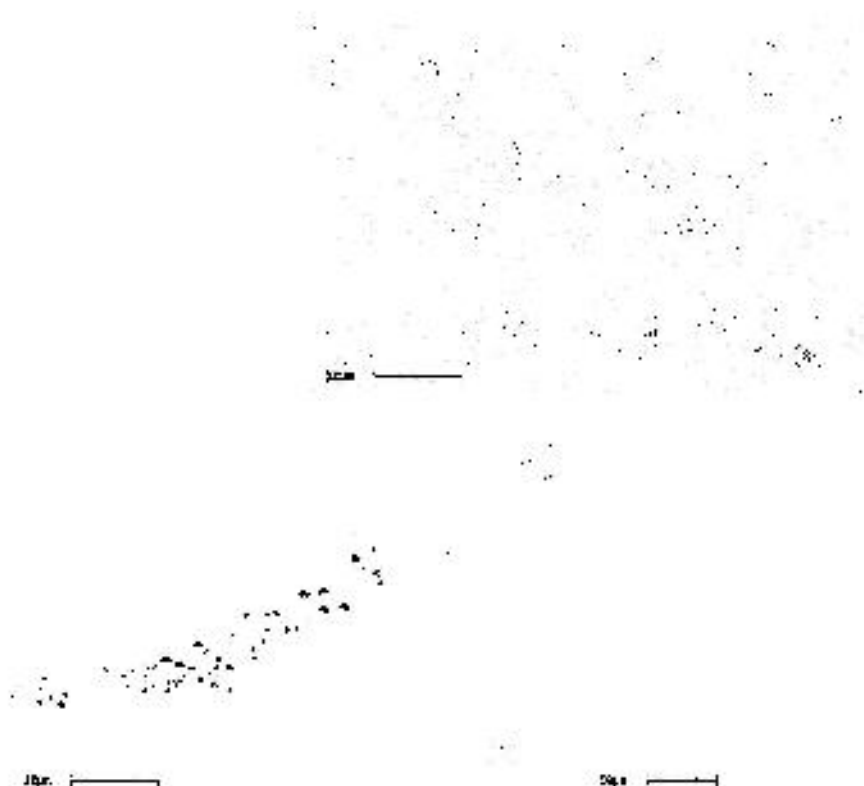


Figura 4.11 - Micrografia em MEV da amostra que se desprendeu do substrato: (a) substrato de Si, após o desprendimento do filme de PbTe. (b) região do filme com maior vínculo com o substrato. (c) região do filme com menor vínculo, a rugosidade é maior e há desnível entre blocos adjacentes.

A FIG. 4.11 apresenta a topografia de uma amostra que se soltou do substrato. Em (a), do lado do substrato de Si de onde o filme se soltou, observa-se as linhas de tonalidade mais clara sobre a superfície. Análises de micro-regiões por EDS no substrato, acusaram somente a presença de silício, entretanto podem existir outros elementos químicos abaixo do limite de detecção do equipamento. Em (b), está apresentada a parte central do filme de PbTe, onde verifica-se um vínculo mais forte com o substrato e uma diferença na tonalidade de blocos adjacentes. Contornos semelhantes são vistos nos substratos (linhas de tonalidade mais clara) e assemelham-se também com as trincas observadas na FIG. 4.8, mas não se percebem desníveis. Os “buracos” deixados na superfície

do filme podem ser de nucleação devido a impurezas ou parte do filme que tenha ficado aderido ao substrato. Em (c), região periférica do lado do filme, os desníveis são mais acentuados e a rugosidade é maior. Esses desníveis entre os blocos vizinhos sugerem que a formação de degraus começa na interface e propaga-se até à superfície do filme.

4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

4.3.1 Preparação de amostras

Foram feitas várias tentativas de preparação de amostras e à medida em que foram sendo encontradas dificuldades, foram efetuadas adaptações para corrigir as falhas, a fim de conseguir amostras que pudessem ser analisadas.

4.3.1.1 Preparação das amostras crescidas em BaF₂

A primeira dificuldade foi devida ao BaF₂ ser extremamente frágil; ao se tentar cortar um disco de 3mm de diâmetro (método convencional) em cortadora ultra-sônica, ou corte transversal (método seção transversal) em cortadora com disco diamantado (ISOMET), surgiam trincas que se propagavam e agravavam-se durante os processos de desbaste, polimento e *dimpler*, destruindo as amostras.

Na preparação pelo método convencional, muitas trincas surgiam nas bordas das amostras durante o corte em discos. O desbaste foi feito no sentido substrato/filme. O substrato sofria descamação e as trincas se propagavam durante esses processos.

Para atenuar os problemas com formação de trincas durante o corte, optou-se por fazê-lo manualmente com o auxílio de estilete ou lápis com ponta de diamante. No entanto, não foi possível preparar amostras na forma de discos, ou com um formato que pudesse caber no porta-amostra do com tais ferramentas e como o intuito era analisar a interface filme/substrato, centralizou-se os esforços no processo de preparação de amostra pelo ao método de secção transversal.

Foi efetuado corte e montado sanduíche, colando-se duas faces de PbTe com a resina epóxi MBond610 (*Measurements groups – USA*). Foi usado suporte de baixa pressão para manter as faces bem próximas, sem que houvesse danos à amostra durante o processo de cura. O sistema foi submetido à cura por 1h, a

aproximadamente 120°C. Em seguida, o suporte foi removido e o sanduíche permaneceu por mais 1,5h a cerca de 170°C.

Após o resfriamento da amostra, ela foi colada com bálsamo do Canadá a um porta-amostra do *dimpler*, aquecendo o conjunto a cerca de 60°C, temperatura suficiente para amolecer a cola. Ao atingir a temperatura ambiente novamente, a amostra foi submetida ao processo de desbaste para nivelar e reduzir sua espessura. Este processo foi feito com o auxílio de um disco de diamante, pasta de diamante de 15 μm dissolvida em lubrificante (etanol e glicerol, na proporção de 1:1). O disco de diamante foi trocado por um de latão para se fazer o polimento com pastas de 15, 6 e 1 μm e lubrificante.

O polimento não ficou perfeito (FIG.4.12a). Observa-se a descamação do substrato, a falta de uniformidade da espessura do filme ($10 \pm 2\mu\text{m}$, medida na micrografia) fazendo com que haja diferentes quantidades de cola ao longo de toda a extensão, dificultando a adesão e prejudicando as propriedades mecânicas do conjunto. Isto acaba fragilizando a amostra, e quando a amostra atinge menor espessura, o filme se desprende do substrato e trinca, impedindo o prosseguimento de sua preparação (FIG. 4.12b).

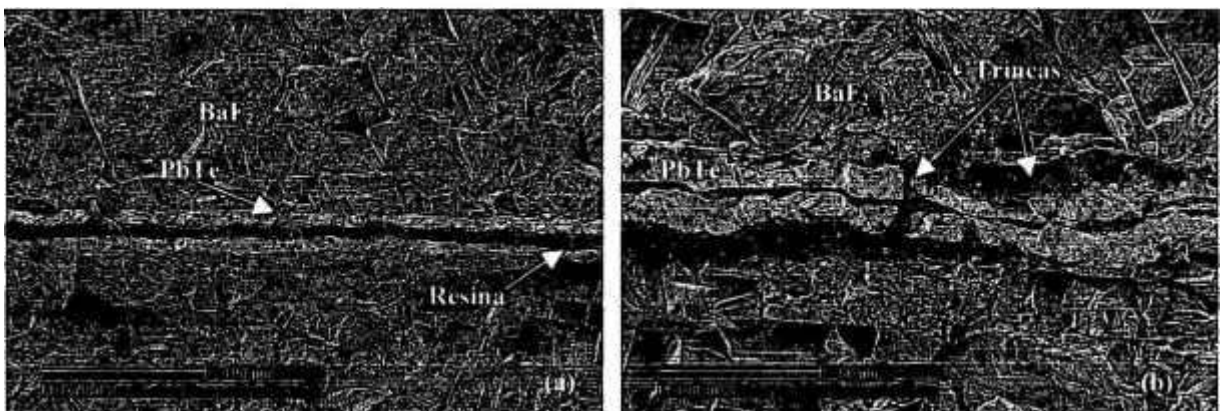


Figura 4.12- Micrografia em MEV – secção transversal da PbTe em substrato de BaF₂. (a) falta de uniformidade do filme. (b) parte do filme desprende-se do substrato, resultando em trincas.

Novas amostras foram preparadas seguindo o mesmo roteiro, porém o desbaste foi feito diminuindo-se ao máximo a velocidade de rotação do disco e a pressão aplicada sobre a amostra. Foram usados a mesma pasta e lubrificante,

mas o disco de diamante foi trocado pelo de latão para se fazer o desbaste. Para o polimento, foi utilizado feltro envolvendo o disco de polimento e pastas de diamante de 6 e 1 μm .

Foi verificado melhor polimento (FIG. 4.13), mas devido às forças de tensão perpendiculares durante o polimento no *dimpler*, as borda da amostra acabam sendo mais suscetíveis (FIG. 4.13a), tendendo a se separar, trincando o filme e o substrato. Na região central (FIG. 4.13b), a vizinhança dá a sustentação necessária para suportar as tensões, conseqüentemente, o polimento é melhor. Entretanto, o conjunto não resistiu a espessuras menores, o efeito de borda foi se propagando e tornando-se insustentável a manutenção do conjunto.

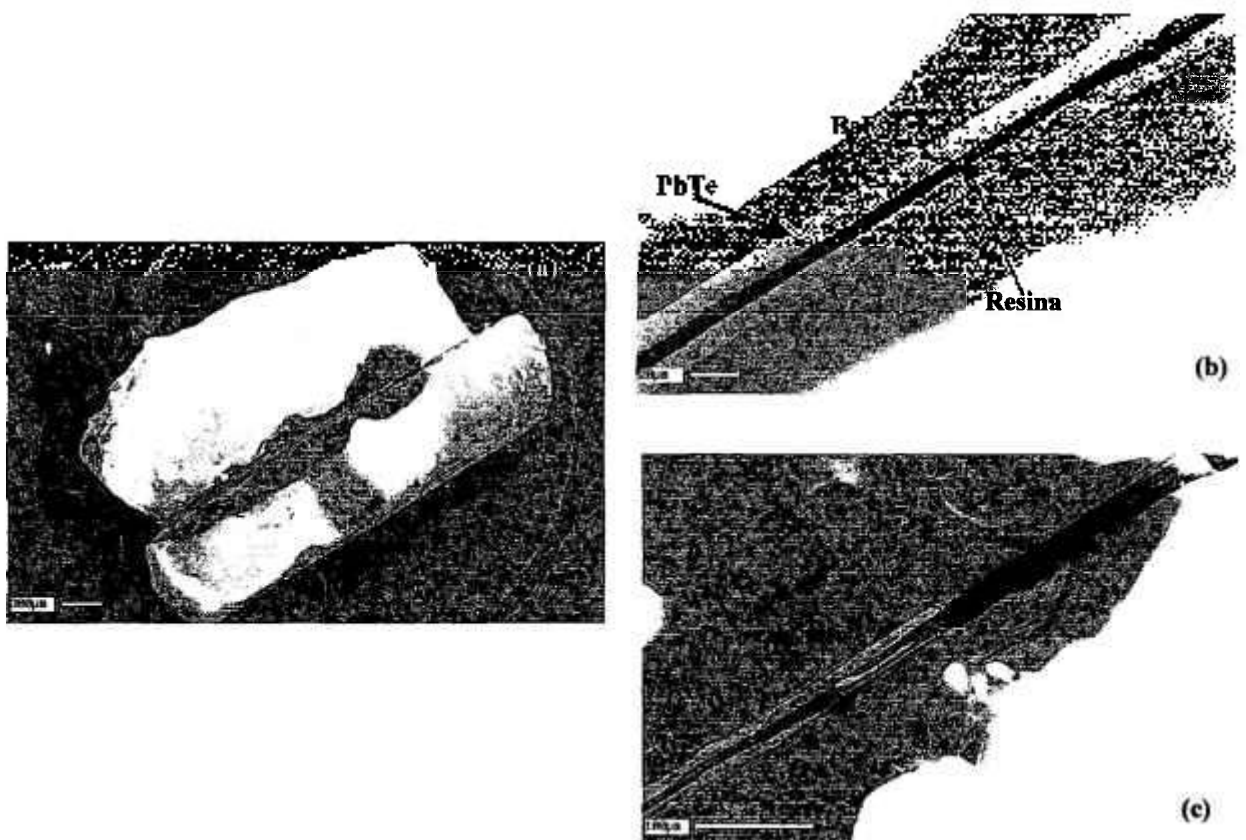


Figura 4.13 - Micrografia em MEV – seção transversal da amostra de PbTe em substrato BaF₂ durante o polimento: a) amostra inteira; b) região central; c) região próxima à borda.

A espessura do filme ($9,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$) e da cola ($4,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$) foram medidas através da micrografia; a espessura do filme está bem próxima do valor fornecido pela técnica de Fourier ($9,9 \mu\text{m}$), dado fornecido pelo SINFRA.

Outras amostras foram preparadas como nas etapas anteriores, porém inseridas em um tubo de alumina (de 3mm de diâmetro externo e 1,8mm de diâmetro interno) para dar maior sustentação às bordas. Um esquema com as etapas desta preparação pode ser visto na FIG. 4.14. As amostras são cortadas no sentido transversal, coladas as faces do filme com resina epóxi Mbond610 (FIG. 4.14b), inseridas em um tubo de alumina, colocando-se resina acrílica (Resitec) para segurar o sanduíche dentro do tubo (FIG. 4.14c). A amostra é desbastada e polida dos dois lados até atingir uma espessura de cerca de $100\mu\text{m}$. A seguir, sofre processo de afinamento na região central da amostra (*dimpler*), deixando a espessura interna cerca de $20\mu\text{m}$ (FIG. 4.14d).

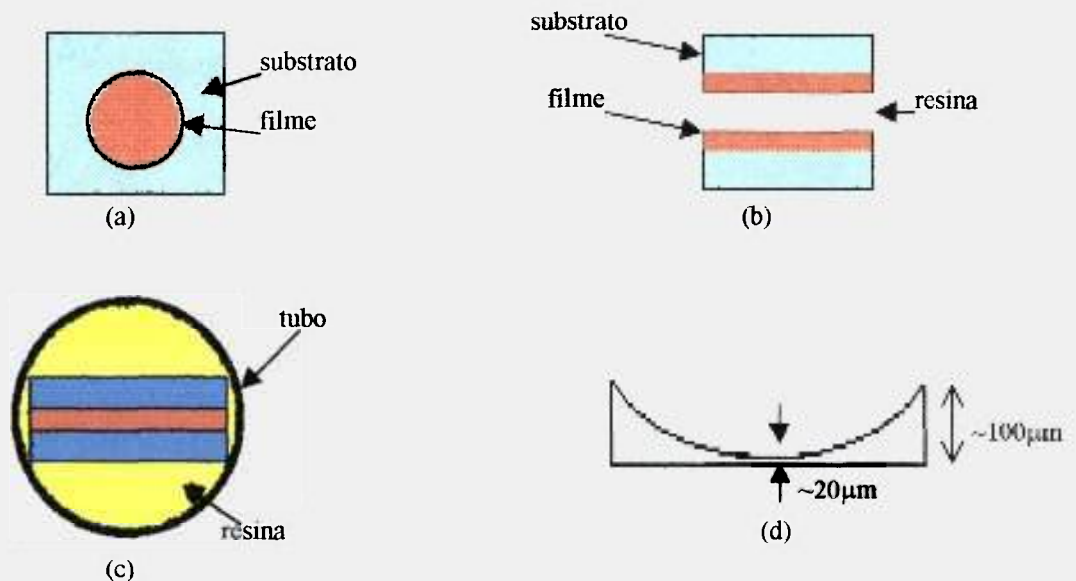


Figura 4.14 - Etapas de preparação de amostras (seção transversal) para MET. a) filme crescido sobre substrato; b) corte em lâminas e colagem das faces; c) inserindo num tubo de alumina preenchendo com resina; d) após passagem pelo *dimpler*.

A amostra conseguiu passar por todos os processos, inclusive o *dimpler*. Porém ao remover o excesso de cola termoplástica (bálsamo do Canadá), utilizada para fixá-la no porta-amostra do *dimpler*, com solvente (acetona); a resina cedeu e uma boa parte do substrato acabou se desprendendo, restando ainda uma tira fina contendo o filme (FIG. 4.15). Devido à fragilidade do conjunto,

não foi possível dar continuidade ao processo de preparação, que seria a submissão ao desbaste no canhão iônico.

Devido à fragilidade do substrato de BaF_2 não foi possível conseguir preparar amostras que pudessem ser observadas em MET. A preparação utilizando desbaste e polimento mecânico não foi eficiente. Isto pelo fato de serem necessários desbaste e polimento com velocidades mínimas, o que requer um tempo maior de uso contínuo do equipamento, que acaba sofrendo aquecimento, assim como o porta-amostra. Consequentemente, a cola (Bálsamo do Canadá) amolece durante o processo e a amostra acaba se deslocando, dificultando o polimento, quando atinge espessuras mais finas.

Talvez se fosse adotada preparação de amostras por meio de desbaste e polimento químico, ou fizesse uma adaptação do método usado para amostras de PbTe/Si (que será descrito a seguir), teriam sido obtidos melhores resultados.



Figura 4.15– Fotografia em estereoscópio (Carl Zeiss) de amostra em substrato de BaF_2 .

4.3.1.2 Preparação das amostras crescidas em Si

Devido aos filmes mais finos apresentarem superfícies mais uniformes e maior interação com o substrato, em relação aos mais espessos (conforme observação em MEV), optou-se por preparar apenas amostras mais finas, que

são de espessuras aplicadas a detetores infravermelhos, ou seja, os de cerca de 1,3 μm .

As amostras de PbTe em substrato de Si foram preparadas conforme procedimentos da FIG. 4.14. Como o substrato de Si é mais fino ($380 \pm 50 \mu\text{m}$), o sanduíche foi inserido em um capilar colocado dentro do tubo de alumina e preenchido com resina epóxi Mbond610. Apesar da resina ser mais resistente à acetona, por ela ser extremamente viscosa e existirem vãos entre o sanduíche e a alumina, há dificuldade no preenchimento dos mesmos pela resina. À medida em que se diminui a espessura, os vínculos de sustentação do conjunto, criados pela resina, não têm base de sustentação suficiente para manter os constituintes unidos, e ele acaba se desmembrando.

Seguindo o método usado pelo grupo do Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica (EP) da Universidade de São Paulo (USP), que trabalha com monocristais de Si, conseguiu-se preparar amostras em substrato de Si pelo método de seção transversal (FIG. 4.16). Abaixo estão descritas as etapas de preparação, nas quais é utilizado um kit de preparação de amostra do equipamento de *dimpler* da Gatan (601.07000).

A amostra é cortada em placas de $4 \times 5 \text{mm}^2$ (FIG. 4.16a). Como a amostra é crescida com diâmetro de 4mm, apenas uma placa foi extraída da amostra; foram cortadas seis placas de silício do mesmo tamanho para complementar o sanduíche. As placas são coladas umas às outras (FIG. 4.16b) com resina epóxi (601.07260), inserindo-as em um suporte próprio de preparação de amostra para seção transversal, de modo que a área a ser examinada fique próxima ao centro do sanduíche. O conjunto é levado à cura a temperatura em torno de 100°C , durante 10 min. Após esfriar, o conjunto é fixado com cola termoplástica (tipo Bálsamo do Canadá) de modo que as placas fiquem dispostas na vertical. Com o auxílio de uma cortadora ultra-sônica, é extraído um cilindro de diâmetro de aproximadamente 3mm (FIG. 4.16c, d), e inserido em um tubo de latão revestido internamente com a mesma resina, é levado novamente à cura nas mesmas condições anteriores. Em uma cortadora de disco diamantado, são cortados

discos de cerca de 300 μm de espessura (FIG. 4.16e). Esses discos são colocados em suporte com cola termoplástica para serem desbastados e polidos manualmente nas duas faces até a espessura ficar inferior a 100 μm . A espessura é controlada por meio de um micrômetro acoplado ao suporte; e as lixas usadas são de 40, 15 e 5 μm , tendo água como lubrificante. O ajuste fino do polimento de um dos lados é feito no *dimpler* com pasta de diamante de 1 μm dissolvida em água, usando disco de cortiça. O afinamento central do outro lado das amostras, até a espessura ficar cerca de alguns μm , é feito com o auxílio do *dimpler*, utilizando pastas de diamante de 7 μm com disco de diamante, no estágio inicial. A seguir, troca-se o disco de diamante por outro de cortiça e usa-se pastas de CBN de 4-2 μm e de diamante de 1 μm , ambos dissolvidos em água e, para finalizar, uma suspensão de alumina. A espessura é estimada através de uma lâmpada colocada abaixo do porta-amostra transparente. Quando a luz que atravessa a amostra consegue ser visualizada pela lupa do equipamento, significa que a espessura é adequada, ou seja, tem apenas alguns μm . Para remover as amostras do suporte do *dimpler*, elas foram imersas em acetona por cerca de 1h até que se soltaram espontaneamente.

4.3.2 Análise das amostras

Uma imagem do conjunto filme/substrato/resina pode ser vista na FIG. 4.17. O desprendimento do filme do substrato ocorre devido à maior interação entre blocos que entre o filme e o substrato, além da existência de tensão devido à diferença de parâmetro de rede.

Baseando-se na diferença de contraste nas micrografias de campo claro, foram medidos os tamanhos dos blocos (FIG. 4.17-20), cuja a ordem de grandeza oscila entre 0,1 a 1 μm , e a espessura do filme foi de $1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$.

Foram obtidos padrões de difração de diversas regiões, como apresentado na FIG. 4.19, e determinada a direção correspondente a cada um deles em

relação ao feixe incidente **B**. Foram observadas algumas direções distintas, sendo que as mais frequentes foram [100] e [0-11].

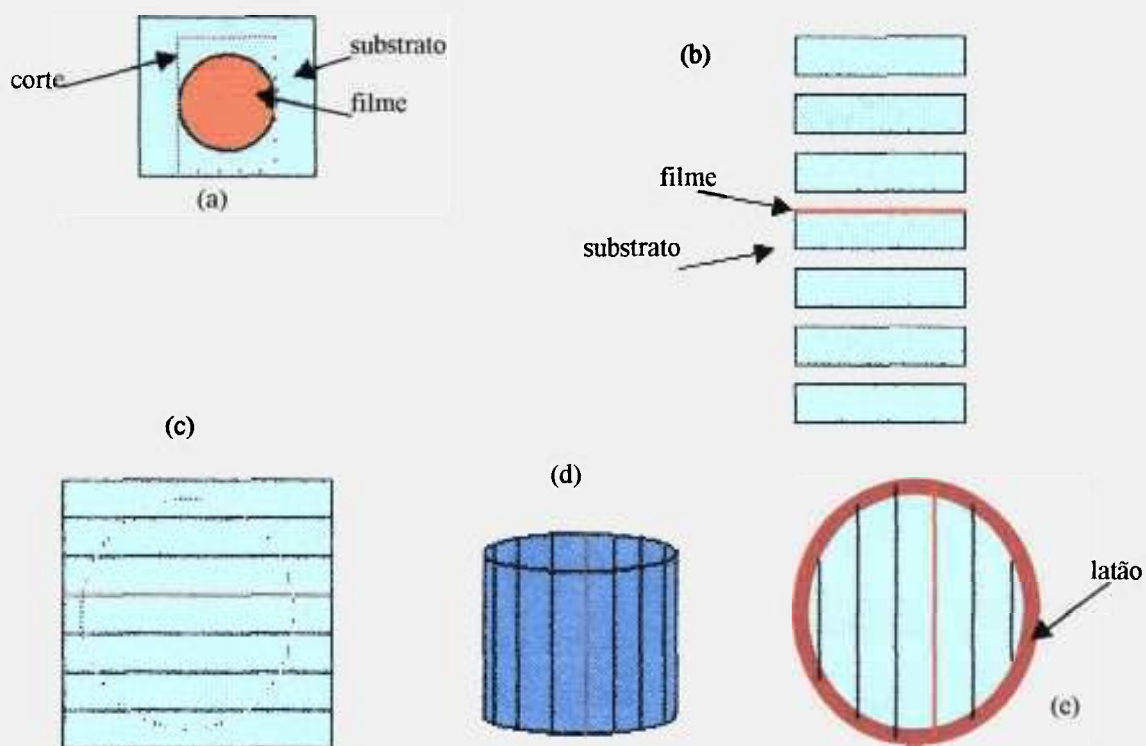


Figura 4.16 – esquema de preparação de amostra do LME: (a) da amostra é cortada uma lâmina de 4 x 5mm²; (b) colagem das placas de Si; (c) extrai-se um cilindro; (d) o cilindro; (e) disco contendo o conjunto.

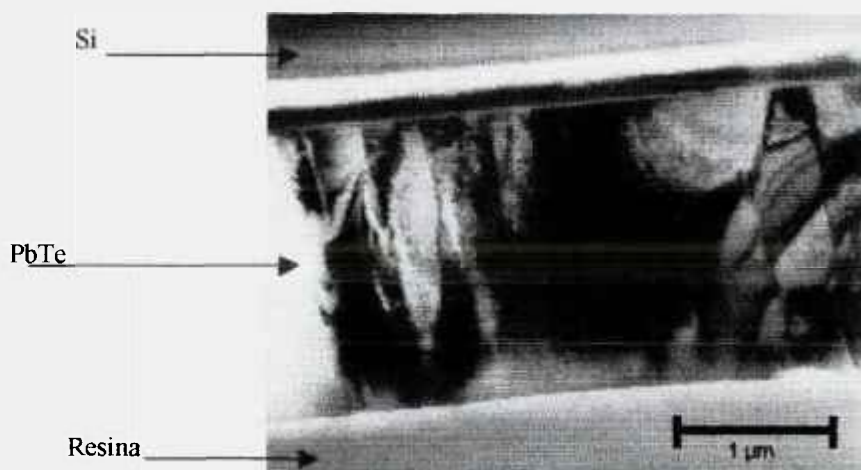


Figura 4.17 – Micrografia em MET de filme de PbTe em substrato de Si – seção transversal, campo claro.

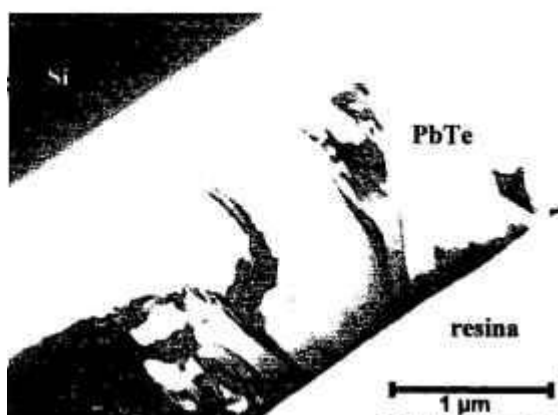


Figura 4.18 – Micrografia em MET de PbTe/Si – seção transversal, campo claro. A distinção entre blocos adjacentes através de contraste na imagem.

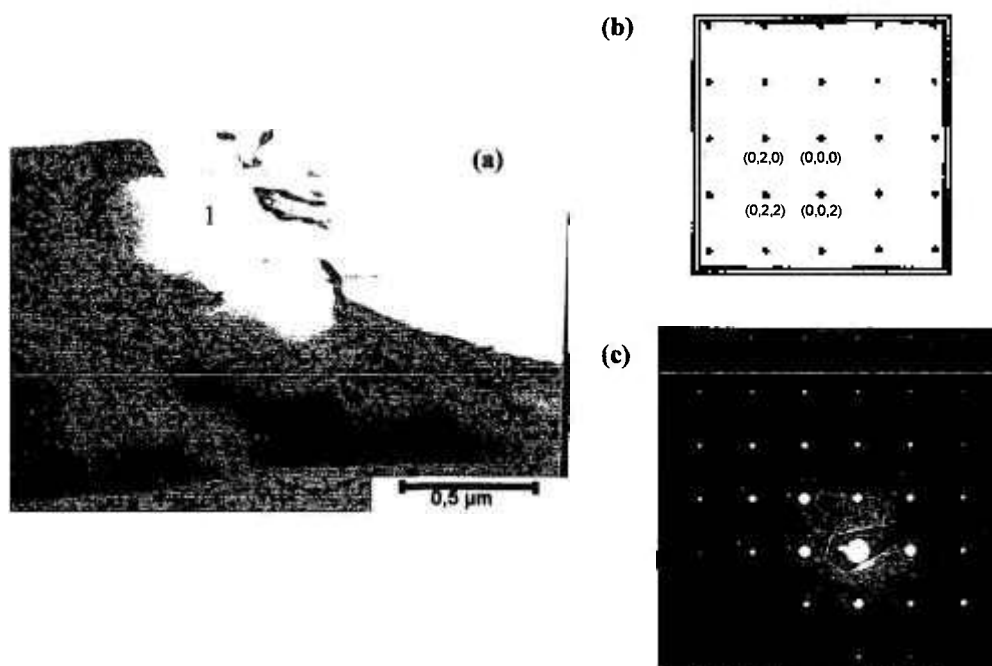


Figura 4.19 – (a) Micrografia em MET de PbTe/Si – seção transversal, campo claro. (b) padrão calculado pelo DIFPAT B [100]. (c) padrão obtido pela difração de elétrons de área selecionada (1).

Nas regiões entre blocos vizinhos (FIG. 4.20), observa-se o mesmo padrão de difração (FIG. 4.21), porém a intensidade dos pontos difratados não é uniforme, demonstrando uma leve inclinação de um grão em relação ao outro. Isto significa que são monocristais do tipo mosaico, de acordo com o que é comentado na literatura (referência 53).

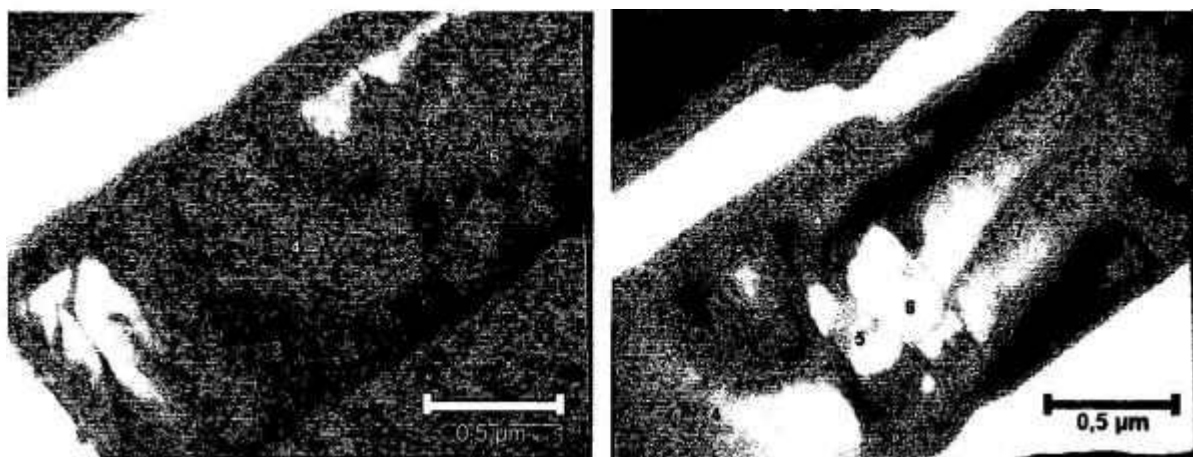


Figura 4.20 - Micrografia em MET de PbTe/Si – seção transversal, campo claro. Filme contendo vários blocos adjacentes.

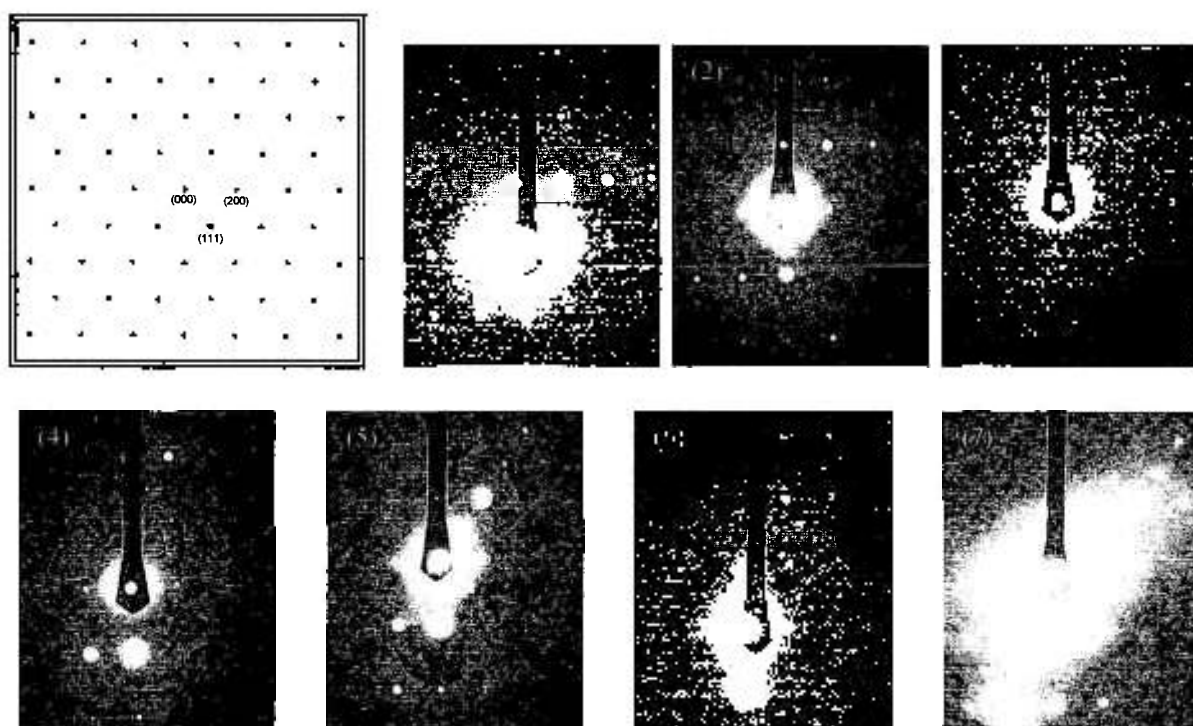


Figura 4.21 - Os padrões de difração correspondente a cada região demarcada da FIG. 4.21, com B [0-11]. O desenho do canto superior esquerdo refere-se ao padrão do DIFPAT.

Em algumas micrografias, foram observadas camadas contínuas na região de contato entre o substrato de Si e o filme de PbTe (FIG. 4.22a). A imagem de campo escuro obtida a partir de elétrons espalhados difusamente (FIG. 4.22b) permite observar que as camadas são amorfas. A amorfização da regiões mais

finas do substrato e do filme depositado deve ter ocorrido durante o processo de desbaste em canhão de íons, apesar de ter sido utilizada tensão de 4-4,5 kV.

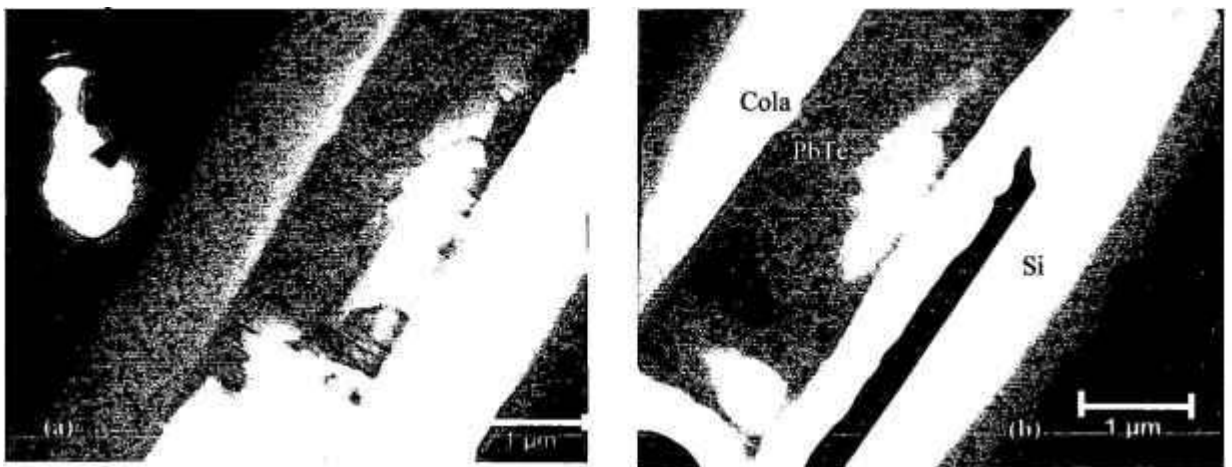


Figura 4.22 – Micrografia em MET de PbTe/Si- secção transversal. (a) campo claro e (b) campo escuro. No padrão de difração no canto superior de (a), a imagem de campo escuro (b) foi produzida a partir de elétrons espalhados difusamente (anel amorfo em torno do feixe difratado).

4.4 Análise geral

A difração de raios X oferece informações importantes quanto à qualidade dos filmes, pois gera dados que possibilitam analisar a cristalinidade e orientação de planos de amostras. Estas informações são suficientes para se testar a qualidade cristalográfica em primeira instância, e as amostras que obtiveram melhores resultados cristalográficos, também apresentaram topografias mais regulares, nas análises por microscopia eletrônica de varredura.

As análises por microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão serviram para complementar as análises por difração de raios X e auxiliaram no entendimento do porquê de alguns filmes apresentarem melhor qualidade cristalográfica em relação a outros.

A microscopia eletrônica de varredura auxiliou tanto na análise de superfície das amostras, quanto para acompanhar o processo de preparação de amostras de PbTe/BaF₂ para microscopia eletrônica de transmissão. A técnica também serviu como ferramenta para se poder optar por preparar somente amostras de espessuras mais finas de PbTe/Si, devido a maior regularidade superficial e adesão do filme, em relação aos filmes mais espessos.

A microscopia eletrônica de transmissão confirmou a direção de crescimento, mostrando, nos filmes de PbTe/Si, a estrutura de blocos com uma leve inclinação de orientação. Esses blocos possuem tamanhos previstos para cristais mosaicos, confirmando assim o tipo de crescimento.

5- CONCLUSÕES

As amostras crescidas em substrato de BaF_2 possuem boa homogeneidade e qualidade cristalográfica pelas análises em difração de raios X. Devido à dificuldade de se efetuar clivagem perfeita no substrato, há a formação de degraus, que foram detetados sinais de difração, e confirmados por microscopia eletrônica de varredura. O tipo de crescimento é do Modelo de Frank-van der Merwe (camada por camada).

Os filmes de PbTe obtidos em substrato de silício apresentam defeitos que começam na interface, devido a grandes diferenças no parâmetro de rede e no coeficiente de expansão térmica entre os dois materiais. O tipo de crescimento observado é o de Volmer-Weber (ou ilha) e os cristais são mosaicos.

Como o crescimento a vapor é sob alta entropia, o aumento da temperatura da parede e do forno da fonte (para se conseguir filmes mais espessos de PbTe em substrato de Si) possibilitou a nucleação em massa de aglomerados, sem orientação preferencial de crescimento.

Referências Bibliográficas

1. CHIQUITO, A.J.; LANCIOTTI JR., F. O transistor, 50 anos. *Rev. Bras. de Ensino de Física*, v. 20, n.4, p. 309-314, 1998.
2. CASHMAN, R.J. Film-type infrared photoconductors. *Proceedings of the Inst. Radio Eng.*, v. 47, p.1471-1475, Sept. 1959.
3. CHEN, Y.A. *Fabricação de Detetores Fotovoltaicos $Pb_{1-x}Sn_xTe$* . São José dos Campos: 1984. Dissertação (Mestrado) INPE.
4. McCANN, P.J.; LI, L.; FURNEAUX, J.E.; WRIGHT, R. Optical properties of ternary and quaternary IV-VI semiconductor layers on (100) BaF_2 substrates - *Appl. Phys. Lett.* v. 66, n. 11, p. 1355-1357, 1995.
5. FEIT, Z.; MCDONALD, M.; WOODS, R. J.; ARCHAMBAULT, V.; MAK, P. Low threshold $PbEuSeTe/PbTe$ separated confinement buried heterostructure diode lasers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 68, n. 5, p. 738-740, 1996.
6. SALGADO, E.G.C. *Estudo de composição em cristais de $Hg_{0,8}Cd_{0,2}Te$ obtidos pelo método Bridgman*. São José dos Campos: 1996. Dissertação (Mestrado) ITA.
7. MAISSEN, C.; MASEK, J.; ZOGG, H.; BLUNIER, S. Photovoltaic infrared sensors in heteroepitaxial $PbTe$ on Si. *Appl. Phys. Lett.*, v. 53, n. 17, p. 1608-1610, 1988.
8. PARTIN, D.L. Lead salt quantum effect structures. *IEEE Journal of quantum electronics*, v. 24, n. 8, p. 1716-1726, 1988.
9. ABD EL-ATI, M.I. Electrical conductivity of $PbTe$ thin films. *Phys. Solid State*, v. 39, n. 1, p. 68-71, 1997.
10. HONG, R.D.; DOW, J. D.; SANKEY, O.F.; ALLGAIER, R.S. Resonant impurity scattering contribution to the mobility of $Pb_{1-x}Sn_xTe$. *Appl. Phys. Lett.*, v. 68, n.19, p. 2696-2698, 1996.
11. BOCHKAREVA, L.V.; ZIMIN, S.P. Carrier-density dependence of the thermoelectric power of epitaxial $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ films. *Sov. Phys. Semicond.*, v. 22, n. 4, p. 421-423, 1988.
12. NEMOV, S.A.; MUSIKHIN, S.F.; PARFEN`YEV, R.V.; SVETLOV, V.N.; POPOV, D.I.; PROSHIN, V.I.; SHAMSHUR D.V. Effect of addition of Ge on the distribution of components and the superconducting transition in $Sn_{1-z}Pb_zTe:In$ films. *Phys. Solid States*, v. 37, n. 11, p. 1936-1937, 1995.

13. DAMODARA DAS, V.; BAHULAYAN, C. Variation of conduction activation energy and resistivity with thickness in $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ thin films. ***Solid State Communications***, v. 93, n. 11, p. 949-951, 1995.
14. ABRAHAMIAN, Y.A.; GAVRILENKO, V. I.; KRASYNICK, Z. F.; NICKONOROV, V.V.; PAPA ZIAN, K.Z.; SMIRNOV, S.L.; SATAFEYEV, V.I. Photoelectric characteristics of materials $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ subject to microwave and infrared emission. ***International Journal of Infrared and Millimeter Waves***, v. 14, n. 8, p. 1667-1679, 1993.
15. ABRAMYAN, Y. A.; PAPA ZYAN, K. Z.; STAFEEV, V. I. Influence of indium on the energy of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. ***Sov. Phys. Semicond.***, v. 26, n. 2, p. 144-147, 1992.
16. GRISHECHKINA, S.P.; VORONOVA, I.D. Electrical conductivity of n-type $\text{Pb}_{0,78}\text{Sn}_{0,22}\text{Te}$ and $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ in the ferroelectric region. ***Phys. Solid State***, v. 37, n. 9, p. 1504-1510, 1995.
17. KASAI, I.; BASSETT D.W.; HORNUNG, J. PbTe and $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$ epitaxial films on cleaved BaF_2 substrates prepared by a modified hot-wall technique. ***Journal of Applied Physics***, v. 47, n. 7, p. 3167-3171, 1976.
18. KASAI, I.; HORNUNG, J.; BAARS, J. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ epitaxial layers prepared by the hot-wall technique. ***Journal of Electronic Materials***, v. 4, n. 2, p. 299-311, 1975.
19. DAMODARA DAS, V.; BAHULAYAN, C. Variation of electrical transport properties and thermoelectric figure of merit with thickness in 1% excess Te-doped $\text{Pb}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Te}$ thin films. ***Semicond. Sci. Technol.***, v. 10, p. 1638-1644, 1995.
20. GOLTSOS, W.; NAKAHARA, J.; NURMIKKO, A. V. Photoluminescence in PbTe-PbEuTeSe multiquantum wells. ***Appl. Phys. Lett.***, v. 46, n. 12, p. 1173-1175, 1985.
21. SPRINGHOLZ, G.; IHNINGER, G.; BAUER, G.; OLVER, M.M.; PASTALAN, J.Z.; ROMAINE, S.; GOLDBERG, B.B. Modulation doping and observation of the integral quantum Hall effect in $\text{PbTe/Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ multiquantum wells. ***Appl. Phys. Lett.***, v. 63, n. 21, p. 2908-2910, 1993.
22. FEIT, Z.; KOSTYK, D. WOODS, R.J.; MAK, P. Single-mode molecular beam epitaxy grown PbEuSeTe/PbTe buried-heterostructure diode lasers for CO_2 high-resolution spectroscopy. ***Appl. Phys. Lett.***, v. 58, n. 4, p. 343-345, 1991.

23. CHERNIK, A.I.; BEREZIN, A.V. Nature and scale of the effect of heavy electrically active doping on the band spectrum of IV-VI compounds for the valence band of lead telluride. *Phys. Solid State*, v. 37, n. 6, p. 948-950, 1995.
24. CLEMENS, H. Growth of PbTe doping superlattices by hot wall epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, v. 88, p. 236-240, 1988.
25. OSWALD, J. Optical investigations of novel PbTe p-i-n-i-p structures. *Key Engineering Materials*, v. 65, p. 1-18, 1992.
26. PLYASTKO, S.V. Growth characteristics and physical properties of PbTe/BaF₂ prepared under nonequilibrium conditions. *Semiconductors*, v. 32, n. 3, p. 231-234, 1998.
27. BALEVA, M.; MOMTCHILOVA, M. Far-infrared spectroscopy of PbTe films on KCl substrates. *Key Engineering Materials*, v. 65, p. 207-214, 1992.
28. MUNOZ, V.; LASBLEY, A.; KLOTZ, S.; TRIBOULET, R. Synthesis and growth of PbTe crystals at low temperature and their characterization. *Journal of Crystal Growth*, v. 196, p. 71-76, 1999.
29. UETA, A.Y.; SPRINGHOLZ, G.; BAUER, G. Improved nucleation and spiral growth of PbTe on BaF₂ (111). *Journal of Crystal Growth*, v. 175/176, p. 1022-1027, 1997.
30. SPRINGHOLZ, G.; UETA, A.Y.; FRANK, N.; BAUER, G. Spiral growth and threading dislocations for molecular beam epitaxy of PbTe on BaF₂ (111) studied by scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, n. 19, p. 2822-2824, 1996.
31. KORNIENKO, A.G.; PETNIKOVA, V.M.; SHUVALOV, V.V.; VERESHCHAGINA, L. N.; ZHERIKHIN, A. N. Picosecond nonlinear spectroscopy of quantum-size PbTe films. *J. Appl. Phys.*, v. 80, n. 4, p. 2396-2403, 1996.
32. YANG, Y.; LI, W.; LU, L.; YANG, Y.; YU, L.; XIONG, X.; WANG, S.; HUANG, H. Hot wall epitaxy grown n-PbTe(100)/p-Si(100) heterojunction. *Journal of Crystal Growth*, v. 165, p. 70-74, 1996.
33. LOPEZ-OTERO, A.; HAAS, L. D. High mobility as-grown PbTe films prepared by the Hot Wall Technique. *Thin Solid Films*, v. 23, p. 1-6, 1974.

34. UGAI, Y.A.; SAMOYLOV, A.M.; SHAROV, M.K.; TADEEV, A.V. Crystal microstructure of PbTe/Si and PbTe/SiO₂/Si thin films. *Thin Solid Films*, v. 336, p. 196-200, 1998.
35. BOSCHETTI, C.; RAPPL, P.H.O.; UETA, A.Y.; BANDEIRA, I.N. Growth of narrow gap epilayers and p-n junctions on silicon for infrared detectors arrays. *Infrared Phys.*, v. 34, n. 3, p. 281-287, 1993.
36. LOPEZ-OTERO, A. The dependence of the grain size of continuous epitaxial films on the growth conditions. *Journal of Crystal Growth*, v. 42, p. 157-159, 1977.
37. STOEMENOS, J. Structural study of PbTe films grown on BaF₂ by hot wall epitaxy. *Journal of Crystal*, v. 97, p. 443-452, 1989.
38. SALONIEMI, H.; KANNIAINEN, T.; RITALA, M.; LESKELÄ, M. Electrodeposition of PbTe thin films. *Thin Solid Films*, v. 324, p. 78-82, 1998.
39. VIDRIK, V.N.; ZUBKOVA, T.I.; IL'IN, V.I.; NEMOV, S.A.; RABIZO, O.V. Nonideal p-PbTe-n-Si heterojunction. *Sov. Phys. Semicond.*, v. 25, n. 1, 1991.
40. ZIMIN, S.P.; PREOBRAZHENSKY, M.N.; ZIMIN, D.S.; ZAYKINA, R.F.; BORZOVA, G.A.; NAUMOV, V.V. Growth and properties of PbTe films on porous silicon. *Infrared Physics & Technology*, v. 40, p. 337-342, 1999.
41. CLEMENS, H.; VOITICEK, A.; HOLZINGER, A.; BAUER, G. Influence of the BaF₂ substrate preparation on the structural perfection of epitaxially grown IV-VI compounds. *Journal of Crystal Growth*, v. 102, p. 933-938, 1990.
42. PONGRATZ, P.; CLEMENS, H.; FANTNER, E. J.; BAUER, G. Dislocations and strains in PbTe-Pb_{1-x}Sn_xTe superlattices. Microscopy of Semiconducting Materials. In: INST. PHYS. CONF. SER. N°76, section 7, p. 313-318, 1985 Oxford.
43. PUTLEY, E.H. *Lead sulphide, selenide and telluride*. In: Hogarth, C. A. Materials used in semiconductor device. London: 1965, Wesley & Sons, p. 71-114.
44. BANDEIRA, I.N. *Dispositivos optoeletrônicos para o infravermelho termal*. Campinas: 1994. Tese (Doutoramento) - Universidade Estadual de Campinas.
45. BREBRICK, R.F.; STRAUSS, A.J. *J. Chem. Phys.*, v. 40, p. 3230, 1964.
46. STRAUSS, A.J.; BREBRICK, R.F. *J. Physique*, v. C4, p.21, 1968.

47. ZOUTENDYK, J.; AKUTAGAWA, W. Diffusive-convective physical vapor transport of PbTe from a Te-rich solid source. *Journal of Crystal Growth*, v. 56, p. 245-253, 1982.
48. LOPEZ-OTERO, A. Hot Wall Epitaxy. *Thin Solid Films*, v. 49, p. 3-57, 1978.
49. KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. New York NY.:1976, fifth ed., John Wiley & Sons.
50. GUIMARÃES, S.; SALGADO, E.G.C.; FERNANDES, M.D.; BOSCHETTI, C.; BANDEIRA, I.N. Substrates surface preparation to grow PbTe by hot wall epitaxy. In: 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN SURFACE ENGINEERING-2ND INTERNATIONAL SEMINAR ON SURFACE ENGINEERING, 1998 São Paulo. Proceedings s.n.
51. ZOGG, H. ET AL. Thermal-mismatch-strain relaxation in epitaxial CaF₂, BaF₂/CaF₂, and PbSe/BaF₂/CaF₂ layers on Si (111) after many temperature cycles. *Physical Review B*, v. 50, n. 5, p. 10801-10810, 1994.
52. ANDREETA, J. P. Diagrama de Fases: Princípios e aplicações em crescimento de cristais. In: I ESCOLA DE VERÃO EM CRESCIMENTO DE CRISTAIS, 1997, São Paulo.
53. METIRON, S. *Desenvolvimento de uma metodologia de análise da qualidade cristalina de monocristais*. São Paulo: 1999. Dissertação (Mestrado) - IPEN.
54. PAORICI, C.; ATTOLINI, G. Phenomenological Aspects Of Crystal Growth. *Key Engineering Materials* Trans Tech Publications, Switzerland: v. 58, p. 25-42, 1991.
55. ROSENBERG, F. Fundamentals of crystal growth from vapors. In: Arend, H.; Hulliger, J. *Crystal growth in science and technology*. New York, N.Y.: Plenum 1989. NATO ASI series SERIES B: Physics vol 210
56. AQUILANO, D. Basic mechanism of crystal growth. In: Arend, H.; Hulliger, J. *Crystal growth in science and technology*. NATO ASI series – SERIES B: Physics vol 210 – Plenum – New York and London – 1989.
57. PAMPLIN, B.R. Introduction to crystal growth methods. In: Pamplin, B.R. *Crystal growth*. Oxford: Pergamon, v. 6, p. 1-11, 1975.
58. VERE, A.W. *Crystal Growth: Principle and Progress*. New York, N.Y.: 1987, Plenum, 258p.

59. WICKENDEN, D.K.; BRANDER, R.W. Growth from the vapour phase. In: Pamplin, B.R. ***Crystal growth***. Oxford: Pergamon, v. 6, p. 397-426, 1975.
60. HERMAN, M.A.; SITTER, H. Molecular Beam Epitaxy. New York NY.: 1996, Springer, p.12-13.
61. HOLTZ, D.B. Assessment of crystalline perfection. In: Pamplin, B.R. ***Crystal growth***. Oxford: Pergamon, v. 6, p.632, 1975.
62. MARTINS, R.A. A descoberta dos raios X: o primeiro comunicado de Röntgen. ***Rev. Bras. de Ensino de Física***, v. 20, n.4, p. 373-391, 1998.
63. CULLITY, B.D. ***Elements of x-ray diffraction***. Reading: 1978, Addison-Wesley, 551p.
64. GOLDSTEIN, J.I. et al. ***Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis***. New York NY.: 1992, Plenum, 820p.
65. WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. ***Transmission electron microscopy: a textbook for material science***. New York NY.:1996. v.1, Plenum.
66. GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, F.J. ***Electron microscopy and analysis***. London: 1988. Taylor & Francis, 232p.