

Análise microestrutural de PbTe obtido por HWE

M. K. Hwang¹, C. R. M. da Silva¹, F. C. L. de Melo¹, S. Guimarães¹, Ana H.A. Bressiani²

1- Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Div. de Materiais

Praça Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias

Cep. 12228-904

São José dos Campos – São Paulo

e-mail: miriamk@usp.br

2- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,

Dep. de Eng^a de Materiais, Div. de Materiais Cerâmicos

RESUMO

Neste trabalho, foram analisados filmes de PbTe crescidos em substrato de BaF₂ (111) e Si (100) por HWE, visando sua utilização em detectores fotossensíveis operante na região do infravermelho. Através das técnicas de difração de raios-X e microscopia, foi estudado o processo de crescimento, observando-se a qualidade do filme quanto à cristalinidade, orientação das camadas, defeitos superficiais, morfologia e espessura do filme. Normalmente, os filmes para detectores são finos (da ordem de 1µm), contudo também foram crescidos filmes mais espessos para facilitar o acompanhamento do comportamento do material durante a preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão (MET), tendo com isso que serem alterados o tempo e as temperaturas para o crescimento.

PALAVRAS-CHAVES: telureto de chumbo, fluoreto de bário, silício, epitaxia

INTRODUÇÃO

A tecnologia do infravermelho começou a ser pesquisada após a 2ª Guerra Mundial com a exploração de sais de chumbo, tais como: PbS, PbSe e PbTe⁽¹⁾. No

entanto, outros interesses têm surgido ao longo do tempo, como por exemplo, aplicações em filmes finos transistores, espectroscopia molecular de alta resolução⁽²⁾ e no controle de poluição do ar pela utilização de lasers semicondutores⁽³⁾.

Da vasta gama de materiais que têm sido usados para detectores 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 essa aplicação. Um importante requisito para esses sistemas de detecção térmica é a sensibilidade em comprimentos de onda em uma ou em ambas as janelas atmosféricas, isto é, entre 3 a 5 μ m e 8 a 12 μ m. As janelas existem porque os componentes da atmosfera terrestre (gás carbônico e vapor de água) absorvem os outros comprimentos de onda⁽⁴⁾.

Este tipo de sistema requer que o material seja um cristal altamente orientado (monocristal de preferência) e com espessura bem fina (cerca de 1 μ m). O crescimento epitaxial é capaz de fornecer filmes finos com essas características.

O telureto de chumbo (PbTe) foi o composto escolhido, neste trabalho, por reunir características que o tornam bastante desejado para esta finalidade, tais como:

- condutividade térmica comparativamente baixa⁽⁵⁾;
- estrutura cristalina cúbica de face centrada com banda de energia proibida relativamente estreita, no ponto L da zona de Brillouin⁽⁶⁾;
- plano de clivagem na direção [111]⁽⁶⁾;
- pode ser crescido tanto na direção [111] como na [100]⁽⁶⁾.

Como substrato para deposição de PbTe foram usados BaF₂ (111) e Si (100).

O BaF₂ é um material isolante, porém transparente na região do infravermelho, portanto, a sua presença não interfere ao se aplicar o conjunto (substrato e filme) em sistemas de detecção nessa faixa. A diferença entre as constantes de rede do PbTe e BaF₂ é pequena e seus coeficientes de expansão térmica são praticamente iguais⁽⁷⁾. Alguns defeitos como degraus, na superfície do fluoreto de bário clivado, podem fazer com que o PbTe cresça na direção [100] e eventualmente [220]⁽⁸⁾.

Já a diferença entre os parâmetros de rede e os coeficientes de expansão térmica entre o Si e PbTe é muito grande⁽⁷⁾, o que torna difícil crescer epitaxialmente PbTe sobre substrato de silício. Para resolver este problema, por muito tempo, diversos pesquisadores cresceram camadas de CaF₂ e BaF₂ sobre o silício, antes de crescerem PbTe. Porém, em 1986, Vaya e colaboradores conseguiram crescer PbTe diretamente

sobre o silício [111] por HWE. E em 1996, Yukan Yang e colaboradores depositaram n-PbTe sobre p-Si (100) pela mesma técnica com sucesso⁽⁸⁾.

Dentre as várias técnicas de crescimento epitaxial existentes; neste trabalho utilizou-se a epitaxia por feixe colimado (HWE – Hot Wall Epitaxy), que pode ser definida como um processo de evaporação, cuja principal característica é o crescimento de camadas epitaxiais, nas condições mais próximas possíveis do equilíbrio termodinâmico, com perda mínima de material⁽⁹⁾.

O equipamento de HWE (Fig. 1a) foi projetado e construído pelo Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) com finalidade de crescer cristais tanto de PbTe como de PbSnTe, podendo depositar camadas intermediárias de CaF₂ e BaF₂, no caso de se desejar fazer o crescimento sobre o silício, mudando gradativamente os parâmetros de rede. Existe também 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.

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 a 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-se 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 (Fig. 1 b).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os substratos de BaF₂ podem ser usados diretamente para crescimento de filmes, 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 submetidos a

tratamento térmico à 700°C por 30 min, para eliminar resíduos sobre a superfície. As amostras são crescidas por HWE, misturando os pós de mesma concentração atômica de chumbo e telúrio purificados. Para as amostras analisadas neste trabalho, manteve-se constante a temperatura do substrato (335°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 3-5h. As medidas de temperatura são tomadas através de termopar do próprio equipamento.

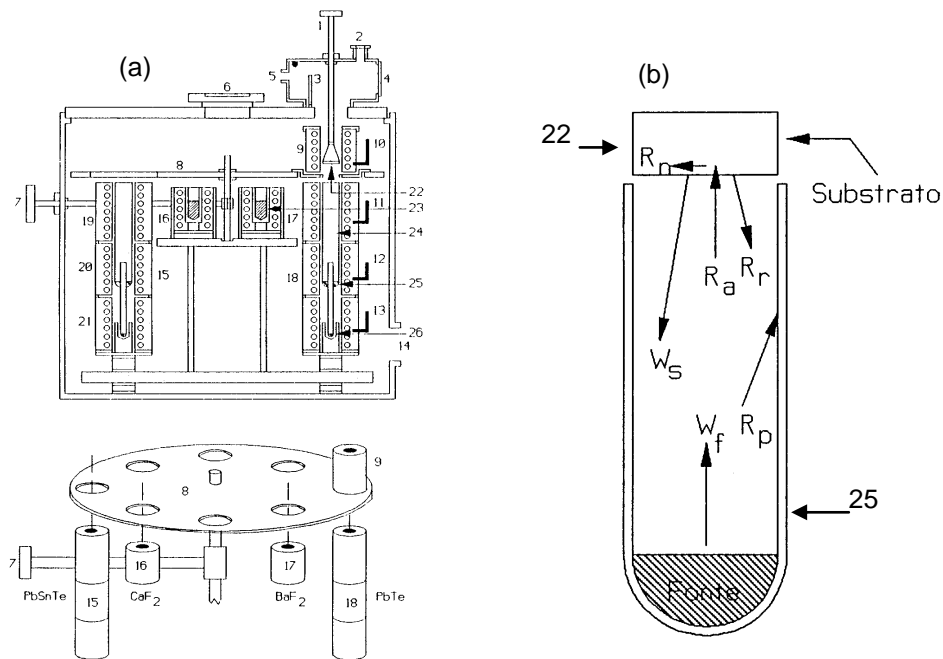


Fig. 1 a) Esquema interno do equipamento de HWE⁽¹⁰⁾:

1- Insertor	7- rotor do disco	14- iônica	21- zona de compensação
2- visor	8- disco rotatório	15- forno para PbSnTe	22- substrato de Si
3- válvula	9- forno do substrato	16- forno para CaF ₂	23- fluoretos
4- porta	10- termopar do substrato	17- forno para BaF ₂	24- ampola de quartzo
5- sistema de	11- termopar da parede	18- forno para PbTe	25- PbTe ou PbSnTe
vácuo	12- termopar da fonte	19- zona da parede	26- telúrio (compensação)
6- janela	13- termopar da compensação	20- zona da fonte	

b) processo de formação de uma camada epitaxial por HWE⁽¹⁰⁾: W_f = taxa de evaporação; R_p = taxa de moléculas perdidas; R_r = taxa de reflexão; R_a = taxa de absorção; W_s = taxa de reevaporação; R_n = taxa de nucleação.

As amostras foram submetidas à análise por difração de raios-X para verificar a cristalinidade e planos de crescimento. Foi utilizada a seguinte configuração: O ângulo

de difração variando de 10° a 85° , tubo de ânodo de cobre, filtro de níquel, tensão 40 kV e corrente 20mA, passo $2\theta = 0,02^\circ$, tempo por passo 1s.

Por microscopia eletrônica de varredura (MEV), observou-se a superfície e espessura do filme e da cola, além do comportamento do material durante o processo de preparação de amostra para o MET.

Para análise por MET, as amostras são cortadas no sentido transversal, coladas as faces do filme com Mbond610, inseridas em tubo de alumina ou latão (de 3 mm de diâmetro), colocando-se resina para segurar o sanduíche dentro do tubo. 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 com cerca de $20\mu\text{m}$. Para se conseguir regiões de área fina, o desbaste final é feito por feixes de íons. A necessidade de se obter regiões de área fina é devido à imagem projetada num MET ser formada por feixe de elétrons que atravessam a amostra, e somente regiões bem finas conseguem ser observadas.

No caso da amostra em substrato BaF_2 , a preparação tem que ser bastante cuidadosa, pois ele é muito frágil, sofrendo trincamento e clivagem com facilidade. O corte foi feito com estilete, e para segurar as duas faces durante a colagem, é preciso um dispositivo que garanta as faces bem próximas, mas com um mínimo de pressão possível para evitar trincas na amostra. O polimento é feito com rotação mínima, feltro envolvendo o disco de polimento e mínimo de pressão aplicada sobre a amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da análise por difração de raios X (fig 2), constatou-se que todas as amostras apresentam alto grau de cristalinidade, não sendo detectados sinais de regiões amorfas e que:

- Na amostra em que o crescimento foi altamente direcionado (Fig. 2a), com espessura estimada pelo tempo e temperatura de crescimento, de aproximadamente $1,3\mu\text{m}$, o filme é praticamente monocristalino, apresentando picos correspondentes aos planos (200) e (400), na mesma direção do substrato (Si) [100];

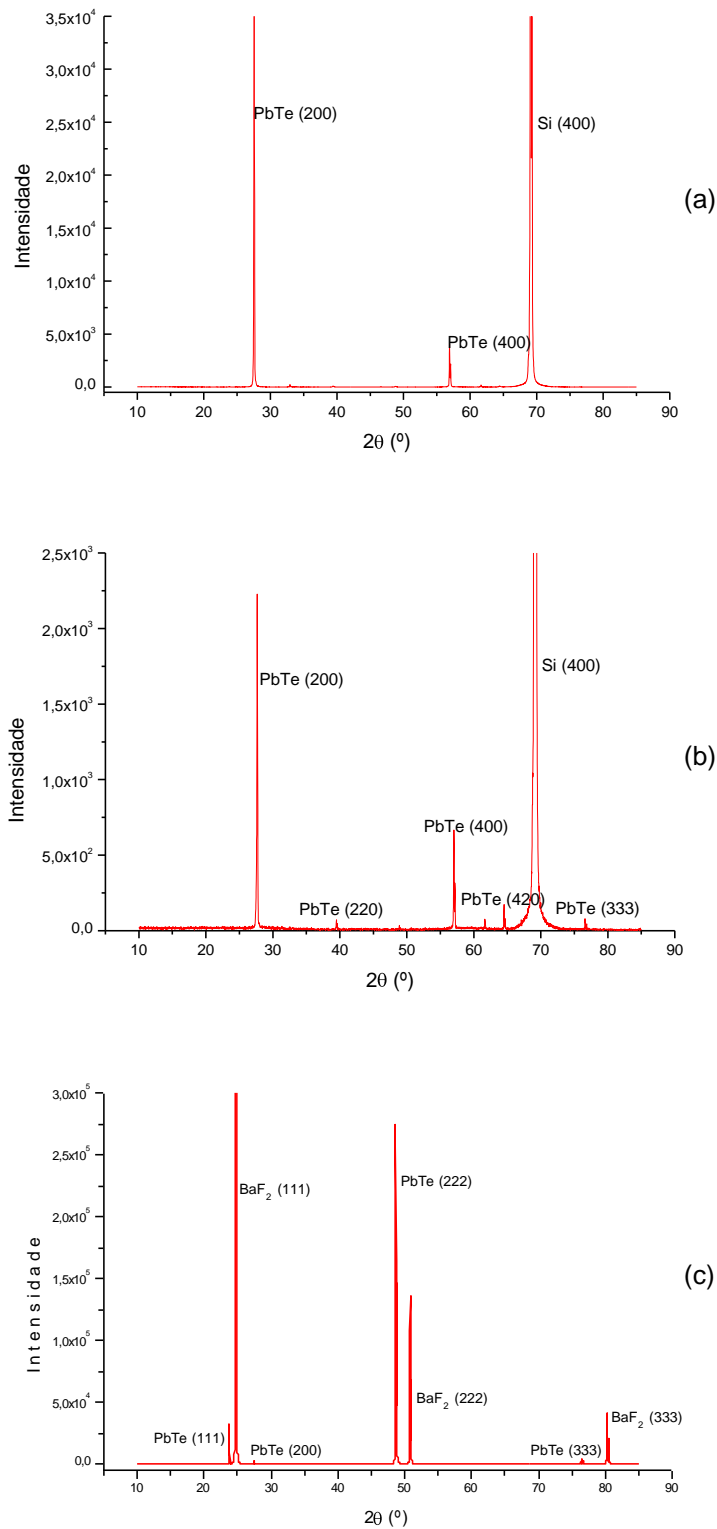


Fig. 2 Difractogramas de raios-x: a) amostra praticamente monocristalina em Si; b) policristalina em Si; c) fortemente orientada na direção [111] em BaF₂.

- Na amostra de filme policristalino crescido em substrato de silício (Fig. 2b), a direção preferencial de crescimento foi a mesma do substrato [100], porém foram detectados picos expressivos correspondentes aos planos (220), (420) e (333). A espessura deste filme está entre 100-120 μm (medida com micrômetro eletrônico do dimpler), onde as condições de temperatura e tempo de crescimento foram as maiores.

- Na amostra em substrato de BaF_2 (Fig. 2c), praticamente todos os picos encontrados estão na direção [111], com exceção de um correspondente ao plano (200).

Defeitos superficiais podem ser visto por MEV, tais como degraus, trincas e clivagem (Fig. 3).

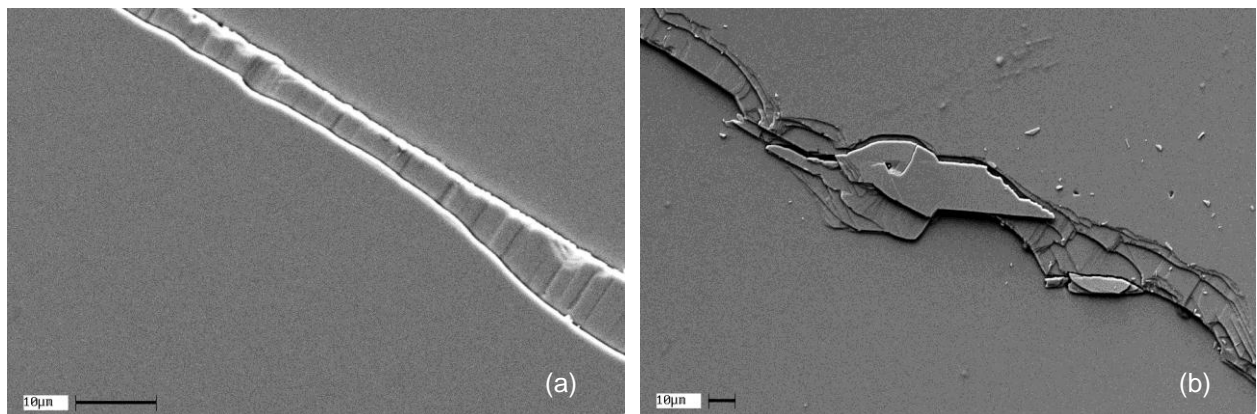


Fig. 3 – Micrografia em MEV - Superfície de PbTe em substrato de BaF_2 : (a) formação de degraus durante o crescimento; (b) trincas e clivagem.

A análise topográfica da amostra policristalina (Fig. 4) revelou empilhamento de camadas formando degraus com pequenas ilhas sobre o topo das camadas, que é o caso típico do modelo de Stranski-Krastanov. Isto sugere que tal fenômeno possa ter sido causado pelo acréscimo de temperatura, fazendo com que aumentasse o fluxo de vapor e a energia das partículas, de modo que a interação entre substrato e filme fosse prejudicada e o decréscimo monotônico de energia de ligação também. A existência de degraus propiciou a existência de planos cristalinos em direções indesejadas, que foram detectados por difração de raios-X.

Durante a preparação de amostras para MET, observa-se a falta de uniformidade da espessura ($9,6 \pm 1,9\mu\text{m}$) do filme (Fig. 5a), o que dificulta a adesão e prejudica as propriedades mecânicas, pois existem regiões com diferentes quantidades de cola ao longo da amostra. Isto acaba fragilizando a amostra, que acaba quebrando (Fig. 5b).

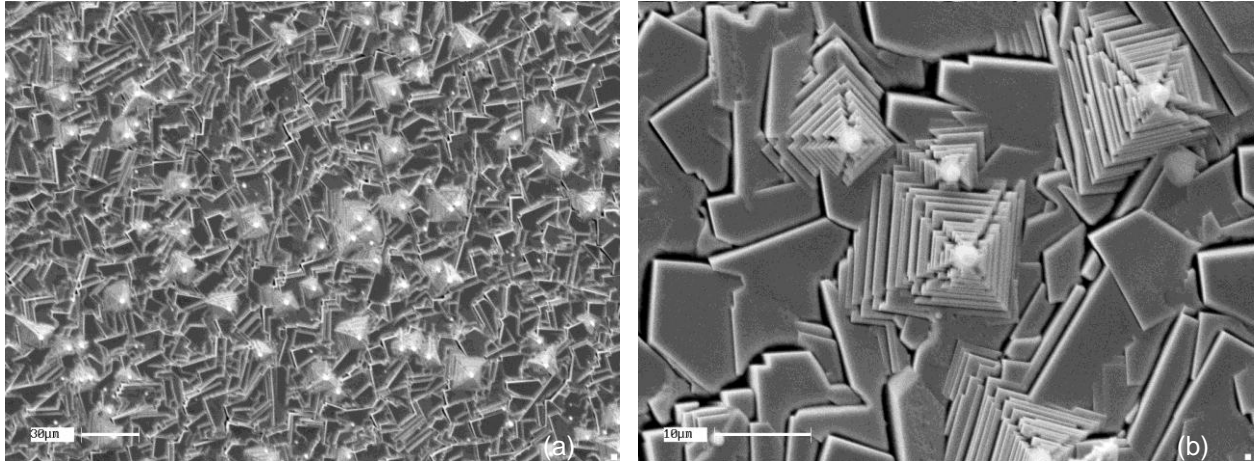


Fig. 4 – Micrografia em MEV - Imagem superficial do filme PbTe policristalino crescido em substrato de Si: (a) vista geral de camadas empilhadas com pequenas ilhas ao topo; (b) vista mais detalhada de degraus e ilhas.

Nas primeiras tentativas de preparação de amostras para MET, as amostras não foram inseridas no tubo de alumina. Devido às forças de tensão perpendiculares durante polimento no dimpler, as borda da amostra acabam sendo mais suscetíveis, tendendo a se separar, trincando o filme e o substrato. Na região central, a vizinhança dá a sustentação necessária para suportar as tensões, conseqüentemente, o polimento é melhor (Fig. 6). 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 próximo do valor fornecido pela técnica de Fourier ($9,9 \mu\text{m}$).

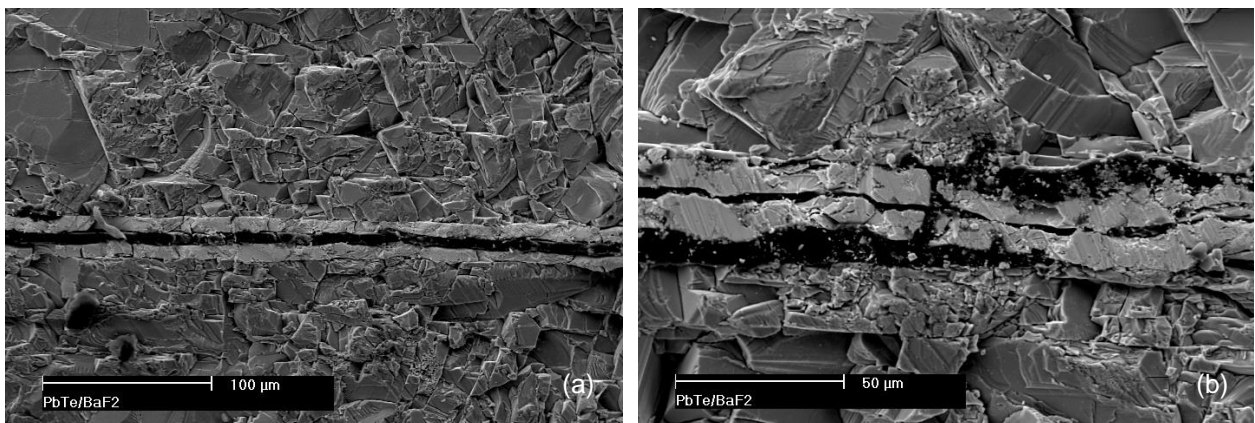


Fig. 5- Micrografia em MEV - PbTe em substrato de BaF₂. (a) falta de uniformidade do filme. (b) parte do filme desprende-se do substrato, trincando o filme.

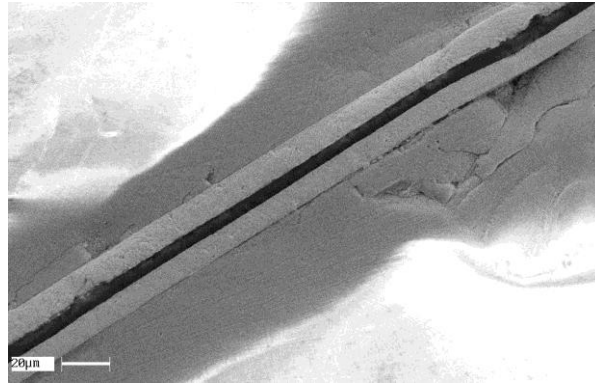


Fig. 6- Micrografia em MEV – amostra de substrato BaF₂ durante o polimento, a região central está à esquerda da figura.

CONCLUSÕES

Através de difração de raios X, constatou-se a qualidade do filme quanto à cristalinidade e orientação.

Por MEV, pôde-se verificar a superfície das amostras, observando-se a existência de defeitos, espessura do filme e cola, e comportamento da amostra durante a preparação para MET.

Filmes mais finos produzem cristais melhores orientados, devido à maior energia de ligação entre substrato e filme. Outro fator que altera a qualidade é a temperatura, que faz com que a interação entre substrato e filme seja prejudicada, pois a energia de ligação ao longo das camadas decresce muito rapidamente, fazendo com que as partículas formem núcleos isolados, dando origem a degraus e ilhas.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. R. J. Cashman- Proc. Inst. Radio Eng. - **47**, 1471 (1959).
2. P. J. McCann, Lin Li, J. E. Furneaux, R. Wright – Optical properties of ternary and quaternary IV-VI semiconductor layers on (100) BaF₂ substrates - Appl. Phys. Lett. **66** (11), pp. 1355-1357 (1995).
3. Y. A. Chen - Fabricação de Detetores Fotovoltaicos Pb_{1-x} Sn_x Te - Dissertação de Mestrado - INPE – São José dos Campos - 1984.

4. E. G. C. Salgado - Estudo de composição em cristais de $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$ obtidos pelo método Bridgman – Dissertação de Mestrado – ITA – São José dos Campos – 1996.
5. V. Damodara Das and C. Bahulayan – 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.* **10**, pp. 1638-1644 (1995).
6. E. H. Putley - Lead sulphide, selenide and telluride - In: C. A. Hogarth, ed. *Materials used in semiconductor device* - Wesley & Sons, Inc. - London, pp. 71-114 (1965).
7. H. Zogg et al.- Thermal-mismatch-strain relaxation in epitaxial CaF_2 , $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$, and $\text{PbSe}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ layers on Si (111) after many temperature cycles – *Physical Review B* – **50** (5), pp. 10801-10810 (1994).
8. Y. Yang et al. – Hot wall epitaxy grown n-PbTe(100)/p-Si(100) heterojunction – *Journal of Crystal Growth* **165**, pp. 70-74 (1996).
9. C. Boschetti, E. Abramof, S. O. Ferreira, I. N. Bandeira and S. P. Cunha – Construction of optoelectronic devices by hot wall epitaxy – *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* **2** (3), pp. 207-220 (1987).
10. I. N. Bandeira – Dispositivos optoeletrônicos para o infravermelho termal – tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas – 1994.

Microstructural analysis of PbTe obtained by HWE

ABSTRACT

In this work, lead telluride (PbTe) films grown on BaF_2 (111) and Si (100) substrates by Hot Wall Epitaxy (HWE) were analysed in order to be used as infrared detectors. X-ray diffraction and microscopy were used to study the growing process, where the quality of crystalline layer and crystal orientation, surface defects, morphology, and layer thickness are analysed. Usually the detector layers are very thin (about $1\mu\text{m}$), however, for this work, thicker layers were grown to make easier the sample preparation for Transmission Electron Microscopy (TEM). Layer thickness is increased with the time and temperature increment.

KEY WORDS: lead telluride, barium fluoride, silicon, epitaxy.