



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/05.13.14.27-TDI

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE FLUORETOS II-A SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO [111]

Jefferson Suela

Tese de Doutorado do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
e Tecnologia Espaciais/Ciência e
Tecnologia de Materiais e Sensores,
orientada pelo Dr. Eduardo Abra-
mof, aprovada em 15 de março de
2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3E52T5L>>

INPE
São José dos Campos
2013

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

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

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

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

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

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

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

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

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/05.13.14.27-TDI

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE FLUORETOS II-A SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO [111]

Jefferson Suela

Tese de Doutorado do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
e Tecnologia Espaciais/Ciência e
Tecnologia de Materiais e Sensores,
orientada pelo Dr. Eduardo Abra-
mof, aprovada em 15 de março de
2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3E52T5L>>

INPE
São José dos Campos
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Suela, Jefferson.

Su24c Crescimento e caracterização de filmes finos de fluoretos II-A sobre substrato de silício [111] / Jefferson Suela. – São José dos Campos : INPE, 2013.

xxiv + 140 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/05.13.14.27-TDI)

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientador : Dr. Eduardo Abramof.

1. fluoreto de cálcio 2. silício 3. epitaxia de feixe molecular
4. propriedades estruturais 5. propriedades de superfície. I.Título.

CDU 616.832.2

Copyright © 2013 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2013 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em

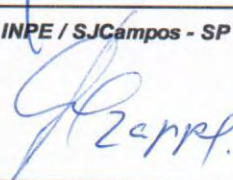
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Eduardo Abramof



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappi



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. César Boschetti



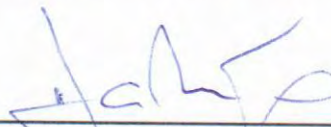
Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Sukarno Olavo Ferreira



Convidado(a) / UFV / Viçosa - MG

Dr. Álvaro José Damião



Convidado(a) / IEAv/CTA / SJC Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() *maioria simples*

☒ *unanimidade*

Aluno (a): **JEFFERSON SUELA**

São José dos Campos, 15 de março de 2013

AGRADECIMENTOS

- A toda minha família pelo apoio incondicional recebido ao longo de toda minha vida acadêmica;
- Ao Dr. Eduardo Abramof pela orientação e paciência;
- Aos Dr(es). Paulo Henrique de Oliveira Rappl, Cesar Boschetti e Huberto Closs pela contribuição direta na condução do experimento;
- Ao Sr. Francisco pelo apoio no laboratório de química;
- Ao Felipe Estevão Freitas e ao Dr. João Paulo Machado pela colaboração nas medidas de AFM;
- Aos Dr(es). Paulo Motisuke, Enzo Granato e Leonel Fernando Perondi do INPE e ao Dr. Ângelo Malachias do DPF-UFMG, pelas discussões que tanto contribuíram para o andamento deste trabalho;
- Ao Prof. Sukarno Olavo Ferreira do DPF-UFV pelos conselhos e pela colaboração direta nas medidas de difração de raios X síncrotron e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução;
- À Dr^a Beatriz Leonina Días Moreno pela colaboração na análise dos dados obtidos nas medidas de difração de raios X síncrotron;
- Ao Prof. Joaquim Pinto Gomes do IFNMG pela companhia durante as madrugadas medindo difração de raios X no LNLS;
- Aos colegas de pós-graduação do INPE;
- A todos os professores de Física e Matemática do IFNMG-Campus Januária, em especial ao Prof. Edinei Canuto Paiva e ao Prof. Sebastião Batista Amorim pelo apoio moral e incentivo, principalmente nos dois anos finais do curso;

- Aos Coordenadores do curso de licenciatura em Física do IFNMG-Campus
Januária Prof. Cláudio Wilson de Santos e Iza Manoela Cotrin.

RESUMO

Neste trabalho, fizemos um estudo detalhado das propriedades estruturais e de superfície de filmes de CaF_2 e da estrutura $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ crescidos sobre substratos de Si(111) por epitaxia de feixe molecular. Ao todo foram crescidas três séries de amostras de CaF_2 , sendo duas de filmes com espessura de 30 nm e uma com espessura de 10 nm, além de uma série de amostras de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ com 260 nm de BaF_2 e 10 nm de CaF_2 , em temperaturas de substrato variando de 400 a 700 °C. Medidas *in situ* de difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED) indicam que os filmes de CaF_2 com superfície menos rugosa são obtidos no intervalo de temperatura de 525 a 550 °C e de 620 a 700 °C, enquanto em temperaturas entre 400 e 500 °C e em torno de 600 °C existem ilhas orientadas de forma aleatória sobre os filmes. Os resultados da investigação por microscopia de força atômica (AFM) estão em acordo com as medidas de RHEED confirmando a presença das ilhas sobre os filmes de CaF_2 , com uma evidente transição na vizinhança de 600 °C. Os valores da rugosidade média determinada a partir das imagens de AFM apresentam valor mínimo abaixo de 1 nm para o filme de CaF_2 com superfície mais lisa. As curvas de refletividade de raios X de todas as amostras de CaF_2 apresentam franjas de interferência bem definidas e o comportamento da amortização das franjas corrobora as medidas de RHEED e AFM. A espessura e a rugosidade dos filmes de CaF_2 foram determinadas de forma bastante acurada através de um procedimento de melhor ajuste da curva calculada aos dados medidos. A caracterização estrutural dos filmes de CaF_2 por difração de raios X só foi possível utilizando radiação síncrotron. Varreduras $\omega - 2\theta$ na configuração co-planar em torno do pico de Bragg (111) do CaF_2 mostraram que os filmes crescidos a 400 e 450 °C estão quase que totalmente relaxados enquanto que os filmes crescidos em temperaturas maiores que 500 °C absorvem todo ou grande parte do *strain* térmico. As varreduras $\omega - 2\theta$ na configuração de incidência rasante em torno do pico de Bragg ($2\bar{2}0$) mostram que o pico referente ao $\text{CaF}_2(2\bar{2}0)$ sofre uma divisão que se acentua com o aumento da temperatura de crescimento a partir de 500 °C ou com o aumento da espessura do filme de 10 para 30 nm. Medidas de difração de elétrons transmitidos indicaram a presença de cristalitos girados dentro da camada de CaF_2 e esses cristalitos foram observados em imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, tornando possível dizer que a abertura no pico de difração ($2\bar{2}0$) do CaF_2 é devido à presença desses cristalitos. A análise da superfície dos filmes de BaF_2 por RHEED mostrou que as amostras mais planas foram as crescidas nas temperaturas de 550 e 600 °C e que a amostra mais rugosa foi a crescida a 400 °C. As medidas de AFM no filmes de BaF_2 mostraram que o filme menos rugoso foi o crescido a 550 °C. As varreduras $\omega - 2\theta$ em torno do pico de Bragg (111) do BaF_2 indicam que os filmes de BaF_2 praticamente não estão tensionados, enquanto as varreduras em ω mostram que o pico com menor largura a meia altura é o referente a amostra crescida a 400 °C. Os resultados desse trabalho fornecem as bases para a utilização das camadas intermediárias de fluoretos II-a no crescimento de filmes semicondutores de compostos II-VI e IV-VI sobre silício.

GROWN AND CHARACTERIZATION OF II-A FLUORIDE THIN FILMS ON (111) SILICON SUBSTRATES

ABSTRACT

This work reports on a detailed study of the structural and surface properties of CaF_2 thin films and of $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ stack grown on (111) Si substrates by molecular beam epitaxy. Three series of CaF_2 films (30 and 10 nm thick) and one $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ series (260 nm of BaF_2 and 10 nm of CaF_2) were grown at substrate temperatures from 400 to 700 °C. *In situ* reflection high energy electron diffraction (RHEED) analysis indicated that CaF_2 films with smooth surfaces are obtained in temperature ranges of 500 - 550 °C and 620 - 700 °C, while at temperatures from 400 to 500 °C and in the vicinity of 600 °C the films show grains randomly oriented on top of the surface. Atomic force microscopy (AFM) investigation corroborated with the RHEED results and confirmed the presence of grains on the film surface, with an evident transition near 600 °C. The arithmetical average roughness of the CaF_2 surface obtained from the AFM images remained below 1 nm for the smoothest films. The x-ray reflectivity curves of all samples exhibited well-defined interference fringes, whose oscillations damping behavior agreed with the RHEED and AFM results. The CaF_2 layer thickness and roughness were accurately determined by a best fit procedure applied to the x-ray reflectivity data. The structural characterization of the CaF_2 films by x-ray diffraction was only obtained using synchrotron radiation. $\omega - 2\theta$ scans in co-planar configuration around (111) diffraction Bragg peak indicated that CaF_2 films grown at 400 and 450 °C temperatures are almost fully relaxed, while films grown at substrate temperatures higher than 500 °C accumulated all or part of the thermal strain. According to $\omega - 2\theta$ scans in grazing incidence diffraction configuration, the (2 $\bar{2}$ 0) CaF_2 Bragg peak splits into two or more peaks. This splitting is more evident for higher growth temperatures or thicker layers. Transmitted electron diffraction showed rotated crystallites inside the CaF_2 layers that were clearly seen in a high resolution transmission electron microscopy image. The splitting of the (2 $\bar{2}$ 0) CaF_2 diffraction peak is probably due to these rotated crystallites. RHEED analysis of the BaF_2 surface showed that the smoothest films were obtained at growth temperatures of 550 °C and 600 °C and the roughest one at 400 °C. AFM images of the BaF_2 samples indicated that the smoothest film was grown at 550 °C. $\omega - 2\theta$ scans around the (111) Bragg peak demonstrated that the BaF_2 films are almost completely relaxed, while ω -scans showed that the samples with narrowest Bragg peak was grown at 400 °C. The results of this work give the basis for using II-a fluoride intermediate layers at the growth of II-VI and IV-VI semiconductor films on silicon.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1. Representação esquemática simplificada de uma fonte de material, típica de um equipamento MBE.	6
Figura 2.2. Vista superior da seção plana da câmara de crescimento de um equipamento de MBE típico. Fonte: Extraído e adaptado da Referencia [29]. ...	7
Figura 2.3. Ilustração dos processos que ocorrem junto à superfície do substrato durante o crescimento MBE. Fonte: Referencia [31].	9
Figura 2.4. Modos de crescimento. (a) Frank-van der Merve ou camada por camada; (b) Volmer-Weber; (c) Stranski-Krastanov.	11
Figura 2.5. Imagens de microscopia de força atômica de camadas de SrRuO_3 , sobre substrato de SrTiO_3 em temperatura de substrato de 700 °C e diferentes larguras de degraus. As barras brancas nas imagens correspondem a 103 nm. Fonte: Referência [32].	12
Figura 2.6. Esquema mostrando as três câmaras do sistema de crescimento Riber 32P instalado nas dependências do LAS-INPE.	13
Figura 2.7. Esquema detalhado da câmara de crescimento do sistema de crescimento MBE Riber 32P do LAS/INPE. Fonte: referencia [33].	15
Figura 2.8. Formulário do programa de controle e aquisição de dados desenvolvido para o sistema de crescimento epitaxial por feixe molecular Riber 32P.	17
Figura 3.1. Esquema da configuração experimental da técnica RHEED. Fonte: Referência [35].	20
Figura 3.2. Esquema da construção de Ewald para o RHEED.	22
Figura 3.3. Esquema da construção de Ewald (espaço recíproco) sobreposta a um esquema de um sistema RHEED (espaço real).	23
Figura 3.4. Esquema de um padrão RHEED esperado para uma superfície bidimensiõa ideal. Nessa figura, L_0 e L_1 são as zonas de Laue de ordem zero e um, respectivamente.	24
Figura 3.5. Imagens RHEED para diferentes morfologias da superfície da amostra (camada ou substrato). Fonte: Referencia [35].	26
Figura 3.6. Equipamento de RHEED da Staib Instruments, 35 KeV, usado neste trabalho.	27
Figura 3.7. Janela principal do aplicativo kSA 400 usado para adquirir e analisar os filmes e/ou fotos dos padrões projetados na tela de fósforo.	28
Figura 4.1. Esquema básico de um Microscópio de Força Atômica.	29

Figura 4.2. Esquema dos principais componentes de um Microscópio de Força Atômica. Fonte: Referência [37].	30
Figura 4.3. Modelos mais comuns de pontas usadas em AFM. a) Ponta no formato piramidal. b) Ponta cônica. c) Ponta piramidal com estrutura mais fina em sua extremidade.	31
Figura 4.4. Modelos mais comuns de suporte. a) Suporte em forma de barra. b) Suporte em forma de V.	31
Figura 4.5. “Chip” com dois suportes presos a ele.	32
Figura 4.6. Arquiteturas de scanners mais comuns em Microscópios de Força Atômica. a) Esquema de um scanner em arquitetura tubo. b) Esquema de um scanner em arquitetura tripé.	33
Figura 4.7. a) Esquema de um sistema de detecção de deflexões do suporte. b) Detector fotossensível tipo quadridiodo.	34
Figura 4.8. Dependência da força de interação entre a ponta e a amostra em relação a distância entre as duas.	35
Figura 4.9. Foto do Microscópio de Força Atômica Veeco MultiMode V, montado no laboratório de AFM do LAS-INPE.	38
Figura 4.10. Tela do aplicativo Veeco Research NanoScope 7.30 durante o processo da aplicação do filtro <i>Flatten</i> e cálculo da rugosidade da superfície.	39
Figura 5.1. Difração de um feixe de raios X por planos paralelos, separados por uma distância d .	42
Figura 5.2. Esquema que ajuda a enxergar a equivalência entre a lei de Bragg e a condição de difração de Laue.	44
Figura 5.3. a) Configuração básica usada em técnicas baseadas em difração especular. b) Graus de liberdade que a amostra deve ter.	45
Figura 5.4. a) Configuração básica usada em varreduras $\theta - 2\theta$. b) Diagrama onde podemos ver como o espaço recíproco é varrido numa varredura $\theta - 2\theta$.	46
Figura 5.5. Representação de uma varredura em ω no espaço recíproco.	49
Figura 5.6. Vista frontal da câmara interna do difratômetro de raios X de alta resolução Philips X’Pert MRD na configuração de Triplo Eixo.	51
Figura 5.7. As três configurações básicas do difratômetro de raios X de alta resolução Philips X’Pert MRD usado neste trabalho. (a) configuração de rocking-curve, (b) configuração de triplo eixo, (c) e configuração para medidas de refletividade e difração com incidência rasante em filmes finos.	53
Figura 6.1. Representação da lei de Snell para refração e reflexão de uma onda plana numa interface entre dois meios com índices de refração n e n' .	55
Figura 7.1. Esquema de um feixe de raios X cujo campo elétrico associado é E_1 incidindo em um filme fino sobre um substrato. n_1 seria o índice de refração	

do meio onde a amostra estaria imersa, que normalmente é o ar, n_2 o índice de refração do filme e n_3 o índice de refração do substrato.	59
Figura 7.2. Refletograma de raios X de uma amostra de CaF_2 ($t = 32,6 \text{ nm}$) crescido sobre substrato de Si(111) a temperatura de substrato (T^{sub}) igual a 500°C	61
Figura 7.3. Refletograma de raios X de uma amostra de CaF_2 ($t = 32,6 \text{ nm}$) crescido sobre substrato de Si(111) a temperatura de substrato (T^{sub}) igual a 500°C	62
Figura 7.4. Dados de refletividade de raios X medida numa amostra de CaF_2 crescida sobre substrato de Si(111)) e a curva teórica com melhor ajuste calculada com o programa WinGIXA.	63
Figura 8.1. Esquema mostrando os componentes básicos da linha XRD2 do LNLS	66
Figura 8.2. Difratômetro HUBER instalado na linha XRD-2 do LNLS.....	67
Figura 8.3. Esquema do difratômetro HUBER, mostrando os movimentos possíveis e a localização dos principais componentes.	67
Figura 8.4. Detector 2D Pilatus 100K que pode ser usado no difratômetro HUBER da linha XRD2 do LNLS.....	68
Figura 8.5. Configuração básica usada em medidas de difração de raios X na configuração GID.	70
Figura 8.6. Geometria da configuração GID. Fonte: Referência [59].	71
Figura 9.1. Clivagem das lâminas, substrato, de silício crescidas na direção $111 \pm 0,35^\circ$, com diâmetro de 100 mm e 0,38 mm de espessura.....	73
Figura 9.2. Aparelho riscador, desenvolvido no INPE-LAS para clivar/cortar as lâminas de silício.	74
Figura 9.3. Suporte de teflon que comporta até sete pastilhas usado na limpeza dos substratos de Si(111).....	75
Figura 10.1. Porta-substratos de molibdênio usado no crescimento MBE. Neste porta-substratos as amostras são fixadas mecanicamente através de garras.	80
Figura 10.2. a) Padrão RHEED característico da superfície oxidada do substrato de Si(111). b) Padrão RHEED característico da reconstrução 7x7 do Si(111), após a remoção térmica da camada de óxido protetora.....	81
Figura 10.3. Padrões RHEED mostrando a evolução do crescimento da camada de CaF_2 depositada sobre o Si(111), obtidos em 5 s, 20 s, 30 s e 10 min após o início do crescimento. a) Para amostra crescida com temperatura do substrato igual a 400°C . b) Para amostra crescida com temperatura do substrato igual a 550°C . As duas amostras são da série I.	84

Figura 10.4. Imagens RHEED obtidas no final do crescimento (20 <i>min</i>) dos filmes de CaF_2 crescidos sobre Si(111) para temperaturas de substrato variando de 400 até 650 °C (amostras da série I).....	85
Figura 10.5. Imagens RHEED obtidas no final do crescimento (20 <i>min</i> de crescimento) das amostras da Série II, crescidas em temperaturas de substrato variando de 500 a 700 °C.....	86
Figura 10.6. Padrões RHEED dos filmes de CaF_2 sobre Si após 7 min de crescimento, para as amostras da série III.....	86
Figura 10.7. Imagens de AFM das amostras de filmes de CaF_2 da série I crescidas a temperaturas de substrato que variam de 400 a 650 °C.....	88
Figura 10.8. Imagens de AFM de filmes de CaF_2 da série II crescidos à temperaturas de substrato variando de 550 a 615 °C.....	89
Figura 10.9. Imagem de AFM da amostra 9116 da série II crescida com temperatura de substrato em 700 °C. Podemos observar trincas na superfície do filme.....	90
Figura 10.10. Rugosidade média (R_a) e média quadrática (R_q), extraídas das imagens de AFM das amostras de filmes de CaF_2 das séries I e II.	91
Figura 10.11. Imagem de STM do início da nucleação de CaF_2 crescido sobre Si(111) para duas temperaturas de substrato diferentes. Observamos que com o aumento da temperatura do substrato a nucleação tende a ocorrer principalmente nos degraus do substrato. Extraído de [63].	92
Figura 10.12. Rugosidade média (R_a) e média quadrática (R_q), extraídas das imagens de AFM das amostras de filmes de CaF_2 da série III.....	93
Figura 10.13. Comparação entre os dados de RHEED <i>in situ</i> e AFM <i>ex situ</i> , obtidos em filmes de CaF_2 com $\sim 30 \text{ nm}$ de espessura crescidos sobre substrato de Si(111) em temperaturas de substrato variando de 400 a 650 °C (amostras da série I). Nas imagens de AFM, o tamanho da janela varrida é de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ e a escala de cores é de 100 <i>nm</i>	94
Figura 10.14. Comparação entre os dados de RHEED <i>in situ</i> e AFM <i>ex situ</i> , obtidos em filmes de CaF_2 com $\sim 30 \text{ nm}$ de espessura crescidos sobre substrato de Si(111) em temperaturas de substrato variando de 500 a 700 °C (amostras da série II). Nas imagens de AFM, o tamanho da janela varrida e a escala de cores estão indicados na figura.	95
Figura 10.15. Espectros de refletividade de raios X medidos nas amostras das séries I e II.....	97
Figura 10.16. Espectros de refletividade de raios X medidos para as amostras da séries III.....	99
Figura 10.17. Espectros de refletometria de raios X medidos e melhor curva ajustada pelo WINGIXA para duas amostras da série II crescidas a 550 °C e 600 °C.	100

Figura 10.18. Espectros de refletometria de raios X medidos e melhor curva ajustada pelo WINGIXA para a amostra 9133 da série III crescida a 550 °C.	101
Figura 10.19. Curvas de difração de raios X do pico de Bragg (111) medidas na linha XRD-2 do LNLS para os filmes de CaF_2 de 30 nm crescidos sobre Si em temperatura variando de 400 a 700 °C. A linha azul corresponde à posição do pico de CaF_2 (111) completamente relaxado. As cruzes vermelhas indicam a posição do pico de CaF_2 (111) considerando que todo o <i>strain</i> térmico calculado, devido ao resfriamento, tenha sido absorvido pela camada. As franjas de interferência aparecem devido à espessura de 30 nm do filme de CaF_2 .	103
Figura 10.20. Diagrama esquemático do processo de formação do <i>strain</i> térmico nos filmes de CaF_2 crescidos sobre Si(111).	104
Figura 10.21. Coeficiente de expansão térmica linear (α) em função da temperatura (T) para o Si e o CaF_2 . O <i>strain</i> térmico teórico, durante o resfriamento, pode ser obtido pela diferença entre as integrais das duas curvas.	105
Figura 10.22. Valores teóricos do <i>strain</i> paralelo térmico máximo ($\epsilon \parallel T$) acumulado no filme de CaF_2 crescido sobre Si(111) devido ao resfriamento da temperatura de crescimento até a ambiente.	106
Figura 10.23. Parâmetro de rede perpendicular do CaF_2 em função da temperatura de crescimento. A linha azul indica a constante de rede do CaF_2 relaxado. Os círculos pretos correspondem ao filme de CaF_2 completamente tensionado devido ao <i>strain</i> térmico calculado. Os pontos vermelhos correspondem à constante de rede determinada através da posição do pico central das curvas de difração (111) da Figura 10.19.	107
Figura 10.24. Relaxação do <i>strain</i> térmico máximo no filme de CaF_2 sobre Si.	108
Figura 10.25. Varreduras $\omega - 2\theta$ em torno do pico de Bragg (224) na configuração co-planar.	109
Figura 10.26. Varreduras $\omega - 2\theta$ em torno do pico de Bragg (224) medidos em dois pares de amostras crescidas com a mesma temperatura de substrato (500 e 550 °C), mas com espessuras diferentes (~ 10 nm e ~ 30 nm).	110
Figura 10.27. Curvas de difração de raios X na configuração GID em torno do pico de Bragg (220) medidas nos filmes de CaF_2 com aproximadamente 30 nm de espessura, crescidos com temperatura de substrato de 400, 500 e 700 °C.	111
Figura 10.28. Padrões de difração das amostras crescidas em temperaturas de substrato de 500 °C, com espessuras (t) aproximadas de 10 e 30 nm, em torno do pico de Bragg (220).	111

Figura 10.29. Imagem de HR-TEM mostrando o perfil de uma região da camada de CaF_2 crescida a 500 °C, onde podemos ver um cristalito dentro da camada com orientação cristalográfica diferente do restante da camada.....	112
Figura 10.30. Padrão de difração de elétrons transmitidos do perfil da camada de CaF_2 crescida em temperatura de substrato de 500 °C, com feixe incidindo na direção [110]. Os três pontos indicados pela seta vermelha mostram a existência de pelo menos três cristalitos girados de alguns graus entre si. ...	113
Figura 10.31. Mapa do espaço recíproco em torno do pico de Bragg (220) medidos nas amostras de CaF_2/Si crescidas a 400 °C e 700 °C, ambas com espessura de aproximadamente 30 nm.	114
Figura 11.1. Esquema da amostra da $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ crescida por MBE.	117
Figura 11.2. Padrões RHEED das amostras de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ crescidas com T^{sub} variando de 400 a 700 °C referentes ao final do crescimento do filme de CaF_2 , início (20 s) e final (90 min) do crescimento do filme de BaF_2	120
Figura 11.3. Imagens de AFM no modo contato da superfície dos filmes de BaF_2 ($\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$) crescidos com temperaturas de substrato (T^{sub}) variando de 400 a 700 °C.....	122
Figura 11.4. Imagem de AFM da com maior aproximação ($2 \times 2 \mu\text{m}$) da amostra crescida a 500 °C.	123
Figura 11.5. Valores de R_a e R_q calculados para todas as amostras de BaF_2	124
Figura 11.6. Varreduras $\omega - 2\theta$ em torno do pico de Bragg (111) do BaF_2 e do Si.	125
Figura 11.7. Valores de FWHM dos picos referentes a varreduras em ω em torno do pico de Bragg (111) do BaF_2 calculados com a ajuda do aplicativo Philips X'Pert Data Collector.	126

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 1.1. Algumas propriedades de materiais relacionados a este trabalho. .	1
Tabela 10.1. Dados do crescimento e caracterização de superfície dos filmes de CaF_2 crescidos sobre Si(111).....	83
Tabela 11.1. Dados do crescimento e caracterização de superfície e estrutural dos filmes de BaF_2 crescidos sobre $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$	119

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
BOE	<i>Buffered Oxide Etchant</i>
CG	<i>Columnar Growth</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DI	Deionizada
ETH	<i>Eidgenössische Technische Hochschule</i> (Instituto Federal de Tecnologia da Suíça).
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i>
FM	Frank-van der Merwe
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
GD	<i>Grain Density</i>
GID	<i>Grazing Incidence diffraction</i>
HR-TEM	<i>High Resolution transmission Electron Microscopy</i>
HWE	<i>Hot Wall Eptaxy</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado e Sensores de Materiais
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MIS	Metal-Isolante-Semicondutor
MRD	<i>Material Research Diffractometer</i>
PBN	<i>Pyrolytic Boron Nitrate</i>
RHEED	<i>High-Energy Electron Diffraction</i>
RTD	<i>Resonant Tunneling Diode</i>
SF	<i>Step Flow</i>
SK	Stranski-Krastanov
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
VW	Volmer-Weber

XRD2 *X-Ray Diffraction Line 2*

XRR *X-Ray Reflectometry*

LISTA DE SÍMBOLOS

E_g	Energia de gap
ρ	Densidade do material
a	Parâmetro de rede do material
Δa	Desvio percentual do parâmetro de rede do material em relação ao parâmetro de rede do Si.
σ	Coeficiente de dilatação térmica linear
F	Ponto de fusão do material
k	Vetor de onda da onda incidente
k_i	Vetor de onda da onda difratada
λ	Comprimento de onda
V	Diferença de potencial elétrico
Ω	Volume da célula unitária
\vec{G}	Vetor da rede recíproca
τ	Distância entre dois pontos vizinhos de uma mesma zona de Laue
d_{\parallel}	Distância entre duas fileiras de átomos paralelas na superfície da amostra
L	Distância do ponto onde o feixe incide sobre a amostra até a tela do RHEED
R_a	Rugosidade média
R_q	Rugosidade média quadrática
ς	Tamanho lateral de uma janela varrida numa medida de AFM
$\bar{\rho}_e$	Densidade eletrônica do material
r_e	Raio clássico do elétron
δ	Constante de correção de dispersão
β	Constante imaginária do índice de refração
t	Espessura da camada epitaxial
l	Comprimento de penetração dos raios X no material

ε	Permissividade elétrica do material
ϵ	<i>Strain</i> térmico
Σ	Relaxação

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. CRESCIMENTO EPITAXIAL	5
2.1. Epitaxia por Feixe Molecular	5
2.2. O sistema MBE Riber 32P	13
3. TÉCNICA RHEED	19
3.1. Construção de Ewald para o RHEED.....	21
3.2. Interpretação das imagens RHEED	25
3.3. O sistema RHEED Staib Instruments 35 KeV	26
4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	29
4.1. Microscópio de Força Atômica Veeco Multimode V Scanning Probe Microscope	38
5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X CONVENCIONAL	41
5.1. Lei de Bragg e as condições de difração de Laue	41
5.2. Varreduras $\omega - 2\theta$	46
5.3. Varreduras em ω	49
5.4. Mapas do espaço recíproco	49
5.5. Difrátômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD	50
6. REFLEXÃO E REFRAÇÃO DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS EM INTERFACES IDEAIS	55
7. REFLETOMETRIA DE RAIOS X	59
7.1. Análise das medidas de refletometria de raios X	60
8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÍNCROTRON.....	65
8.1. Linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.....	65
8.2. Difração de raios X síncrotron na configuração de incidência rasante	69
9. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	73
9.1. Processamento químico dos substratos de silício.....	75
10. CRESCIMENTO POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR E CARACTERIZAÇÃO IN SITU DOS FILMES DE FLUORETO DE CÁLCIO	79
10.1. Processamento térmico do substrato de silício	80
10.2. Crescimento e caracterização in situ.....	81
10.3. Caracterização dos filmes de fluoreto de cálcio por microscopia de força atômica.....	87

10.4. Caracterização dos filmes de fluoreto de cálcio por refletometria de raios X	96
10.5. Caracterização estrutural dos filmes de fluoreto de cálcio	102
11. CRESCIMENTO POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR E CARACTERI-ZAÇÃO IN SITU DOS FILMES DE FLUORETO DE BÁRIO	117
11.1. Caracterização dos filmes de fluoreto de bário por microscopia de força atômica.....	121
11.2. Caracterização estrutural dos filmes de fluoreto de bário	124
12. CONCLUSÃO.....	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
ANEXO A – LISTA DE PUBLICAÇÕES	139
A.1. Artigos publicados em periódicos internacionais	139
A.2. Resumos expandidos publicados em anais de congressos.....	139
A.3. Apresentações em eventos na forma oral.....	139
A.4. Apresentações em eventos na forma de pôster.....	140

1. INTRODUÇÃO

O fluoreto de cálcio (CaF_2) é um material isolante apropriado para epitaxia sobre substratos de silício (Si), pois os dois materiais têm a estrutura cúbica (NaCl para o CaF_2 e diamante para o Si) com descasamento de parâmetro de rede da ordem de 0,6 % a temperatura ambiente (veja a Tabela 1.1) [1, 2, 3]. Através de técnicas de crescimento epitaxial, em particular pela técnica de epitaxia de feixe molecular, são frequentemente obtidos filmes finos homogêneos de CaF_2 com espessura de 2 a 300 camadas ($1 \text{ ML} = 3,15 \text{ \AA}$), crescidos sobre substratos de Si(111) [4, 5, 6, 7, 8], devido à favorável energia livre de superfície e à orientação cristalina.

Tabela 1.1. Algumas propriedades de materiais relacionados a este trabalho. Nesta tabela, m. A. é a massa atômica, E_g é a energia da banda proibida (*gap*), a é a constante de rede, σ é o coeficiente de dilatação térmica linear, ρ é a massa específica do material e Δa é o desvio percentual entre os parâmetros de rede de cada material em relação ao Si e T_F é a temperatura de fusão.

Material	Estrutura	m. A.	E_g	a	σ	ρ	Δa	T
	Cristalina	(u. m. a)	(eV)	(\AA)	($10^{-6}/\text{K}$)	(g. cm^{-3})	(%)	($^{\circ}\text{C}$)
Si	Diamante	28,09	1,12	5,431	2,57	2,33	0	1420
CaF_2	NaCl	78,08	12,1	5,464	19,1	3,18	0,608	1360
BaF_2	NaCl	175,32	10,0	6,200	18,2	4,89	12,4	1280
PbTe	NaCl	334,80	0,319	6,462	19,8	8,16	15,9	930,0
EuTe	NaCl	279,56	2,25	6,598	13,1	6,44	17,7	2215
SnTe	NaCl	246,31	0,260	6,327	21,0	6,45	14,2	806,0
CdTe	Blenda de Zinco	240,011	1,49	6,482	4,50	5,85	19,3	1092

Os filmes de CaF_2 sobre Si encontram grandes aplicações em dispositivos Metal–Isolante–Semicondutor (MIS) e na tecnologia de silício sobre isolante. As propriedades dielétricas do CaF_2 caracterizam-se por permissividade relativa alta ($\epsilon = 8,43$), grande largura da banda de energia proibida (12,1 eV), grande

deslocamento de banda em relação ao Si (2,4 eV para a banda de condução e 8,6 eV para a banda de valência) e um alto valor de campo elétrico de ruptura ($\sim 10^7 \text{ Vcm}^{-1}$ medido em filmes com 2 a 6 nm de espessura) [9]. Essas propriedades contribuem para as aplicações em dispositivos MIS. As propriedades elétricas de filmes ultrafinos de CaF_2 usados como porta dielétrica em dispositivos MIS têm mostrado resultados encorajadores [10, 11, 12, 13]. Diodos de tunelamento ressonante (RTD – *Resonant Tunnelling Diodes*) baseados no sistema CaF_2/Si que exibem resistência diferencial negativa são de grande interesse para aplicações na faixa de terahertz. Resistências diferenciais negativas vêm sendo observadas em diodos RTD baseados em barreiras triplas de $\text{CoSi}_2/\text{CaF}_2$ crescidas sobre Si(111) tipo-n [14] e em diodos RTD que usam a heteroestrutura composta por $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ também crescida sobre Si(111), onde o CdF_2 é o material usado no poço quântico [15]. Também é observada a resistência diferencial negativa em baixas temperaturas em RTD's baseados na estrutura $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2$ onde o único poço de potencial é formado pelo Si [16, 17].

Outra aplicação importante dos filmes de fluoretos II-a é a sua utilização como camadas intermediárias para o crescimento de filmes de compostos semicondutores, principalmente os dos grupos II-VI e IV-VI, sobre substratos de silício [18]. Esses materiais semicondutores são importantes devido ao seu potencial para aplicação em optoeletrônica na faixa do infravermelho termal, detecção de radiação de alta energia e, mais recentemente, em spintrônica como é o caso do telureto de chumbo (PbTe) [19], do telureto de cádmio (CdTe) [20], do telureto de európio (EuTe) [21] (veja a Tabela 1.1) e das respectivas ligas ternárias como o PbEuTe [22].

O fluoreto de bário (BaF_2) monocristalino é usualmente utilizado como substrato para o crescimento epitaxial de filmes de compostos II-VI e IV-VI [23, 24, 21]. Ele é normalmente clivado no plano (111) imediatamente antes do crescimento. Os degraus de clivagem, inerentes ao processo, constituem-se em grande empecilho para a utilização de técnicas de fotolitografia para a

fabricação dos dispositivos. A princípio a integração entre dispositivos baseados em compostos II-VI e/ou IV-VI crescidos sobre substratos de BaF_2 e circuitos de leitura externa baseados no Si pode ser feita através da fixação com colchões de índio, mas o ideal seria uma integração monolítica.

Para facilitar a integração monolítica do dispositivo com o silício seria desejável crescer os filmes de semicondutores II-VI ou IV-VI diretamente sobre Si, porém o grande descasamento entre os parâmetros de rede, que são maiores que 14 %, e a alta diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos dois materiais dificultam sobremaneira a epitaxia direta de filmes de compostos II-VI e IV-VI diretamente sobre silício (veja a Tabela 1.1). Para solucionar o problema Asano et. al. [6] e Zogg et. al. [25] propuseram o crescimento de camadas de fluoreto II-a (CaF_2 , BaF_2 e SrF_2) como camadas intermediárias (tampão), o que possibilitaria a integração monolítica desejada. O grupo liderado pelo Prof. H. Zogg do Instituto Federal de Tecnologia (ETH) em Zurique na Suíça desenvolveu arranjos de detectores de radiação infravermelha baseados, em PbTe, crescidos sobre Si com camadas intermediária de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ para aplicações de imageamento térmico [26, 27].

O objetivo principal deste trabalho é fazer uma investigação detalhada das propriedades estruturais e de superfície de filmes finos de CaF_2 e $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ crescidos sobre substratos de Si orientados na direção [111]. Para cumprir esse objetivo, as seguintes etapas foram realizadas:

- 1) Crescimento de algumas séries de amostras de filmes de CaF_2 e $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ sobre silício utilizando a técnica de epitaxia de feixe molecular com diferentes parâmetros de crescimento;
- 2) Caracterização de superfície *in situ* dos filmes de CaF_2 e BaF_2 feita por difração de elétrons de alta energia refletidos;
- 3) Caracterização *ex situ* por microscopia de força atômica e refletometria de raios X em incidência rasante;

- 4) Caracterização estrutural por difração de raios X, utilizando-se radiação síncrotron para os filmes de CaF_2 e um difratômetro de raios X de alta resolução para os filmes de BaF_2 ;
- 5) Correlação dos resultados obtidos para determinar as melhores condições para o crescimento dos fluoretos II-a sobre silício e as propriedades estruturais e de superfície dos filmes de fluoretos.

A apresentação do trabalho está organizada da seguinte maneira. O Capítulo 2 descreve a técnica de epitaxia de feixe molecular e o sistema de epitaxia utilizado, enquanto o Capítulo 3 relata a técnica de difração de elétrons de alta energia refletidos. Os Capítulos 4, 5, 6 e 7 trazem uma revisão sobre as técnicas de microscopia de força atômica, difração de raios X convencional e refletometria de raios X em incidência rasante. O Capítulo 8 relata a técnica de difração de raios X utilizando radiação síncrotron nas geometria coplanar e de incidência rasante. No capítulo 9 descrevemos a etapa de preparação do substrato que é de vital importância para o crescimento epitaxial. Nos capítulos 10 e 11 apresentamos e discutimos os resultados obtidos no crescimento e na caracterização dos filmes de CaF_2 e $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$, respectivamente.

2. CRESCIMENTO EPITAXIAL

Quando um material cristalino serve de apoio e de modelo para o arranjo de um material depositado sobre ele, temos um crescimento epitaxial (do grego, *epi* = sobre + *taxis* = arranjo). Neste tipo de crescimento, chamamos de substrato o material que serve de matriz e de camada o material sobre ele depositado.

O crescimento ocorre quando o material do feixe molecular interage com o material do substrato junto à interface para formar as estruturas depositadas, sendo que essas estruturas podem ser filmes tridimensionais, bidimensionais ou ilhas isoladas.

Existem diferentes técnicas de crescimento epitaxial, por exemplo, a epitaxia de paredes quentes, a deposição química na fase vapor e por feixe molecular, entre outras.

Neste trabalho vamos nos concentrar na técnica MBE que foi a técnica usada para crescer os filmes de CaF_2 sobre substratos de Si(111).

2.1. Epitaxia por Feixe Molecular

A epitaxia por feixe molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) é uma das técnicas mais versáteis para o crescimento epitaxial, permitindo a deposição de camadas com alta qualidade cristalina e o controle altamente preciso da espessura depositada, da estequiometria e da dopagem. Podemos usar essa técnica para o crescimento de estruturas constituídas de materiais semicondutores, isolantes ou metais, além de possibilitar o uso simultâneo de algumas técnicas de caracterização de superfície *in situ* ou “semi” *in situ*.

Em suma, o crescimento por MBE se dá por meio de um fluxo de partículas (átomos ou moléculas), proveniente do aquecimento de fontes sólidas, que incide sobre a superfície do substrato, possibilitando o crescimento de estruturas na superfície. Tudo isso ocorre dentro de uma câmara em ultra alto

vácuo com pressão menor que 10^{-9} Torr. A temperatura do substrato e das fontes é estabilizadas por meio de controladores individuais.

Nesse contexto, o livre caminho médio das partículas do feixe molecular é maior que a distância entre a fonte e o substrato [28], devido à baixa concentração da atmosfera residual na câmara de crescimento. Isso garante baixos índices de contaminação química da camada depositada e quase nenhuma dissipação da energia das partículas durante o percurso entre a fonte e o substrato.

As fontes são basicamente fornos individuais, devidamente projetados para aquecer e sublimar o material sólido [28]. Uma construção típica de uma fonte consiste na forma mais simples, de um tubo de nitreto de boro pirolítico (PBN), envolvido por um aquecedor (veja o esquema na Figura 2.1), mas existem outros modelos [28].

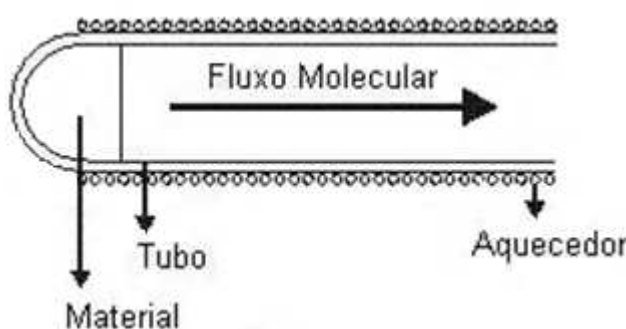


Figura 2.1. Representação esquemática simplificada de uma fonte de material, típica de um equipamento MBE.

O aquecedor é constituído de elementos resistivos de tântalo ou tungstênio envolvendo o tubo.

A quantidade de material sublimado pela fonte por unidade de tempo depende da sua temperatura [28], que deve ser a mais estável possível durante o tempo de crescimento.

Um sistema MBE típico, que podemos ver na Figura 2.2, possui várias fontes todas equidistantes do substrato e, cada uma tem um obturador independente que permite controlar com precisão os tempos de abertura.

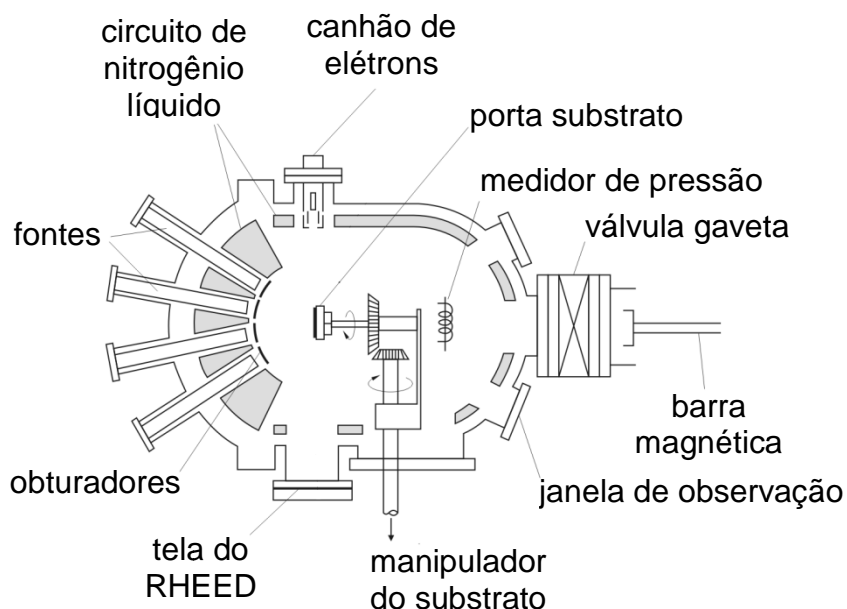


Figura 2.2. Vista superior da seção plana da câmara de crescimento de um equipamento de MBE típico.

Fonte: Adaptada de [29].

A taxa de fluxo proveniente de cada fonte pode ser medida por meio de um medidor de pressão, do tipo Bayard-Alpert [28], devido a relação direta entre o fluxo de moléculas (número de moléculas por unidade de área por unidade de tempo) e a pressão.

O substrato pode ser posto a girar com frequência constante durante o crescimento para atenuar possíveis inomogeneidades na espessura da camada, provenientes da falta de simetria ou gradiente de densidades de partículas provenientes das fontes.

Com o conhecimento prévio da dependência do fluxo com a temperatura de cada fonte, podemos controlar a composição, a dopagem e a estequiometria da

camada, por meio da incidência simultânea de dois ou mais fluxos de materiais diferentes sobre o substrato.

No processo de crescimento por MBE as partículas chegam ao substrato com certa energia que está relacionada com a temperatura da fonte. Esta energia é conservada, pois devido à atmosfera altamente rarefeita, quase não ocorrem perdas por colisões [28].

A maioria dos modelos teóricos [28, 30] considera que ao atingirem o substrato, as partículas interagem várias vezes, podendo visitar vários sítios da superfície até atingirem o equilíbrio termodinâmico na temperatura do substrato, que geralmente é menor que a temperatura da fonte.

A interação de uma partícula com o substrato pode se dar por meio de situações bastante complexas, pois envolvem diferentes processos de superfície. Dentre eles os mais importantes são a adsorção de partículas incidentes, a migração, a nucleação, a dessorção e a incorporação dos átomos constituintes ao substrato ou à camada pré-depositada [30]. A Figura 2.3 ilustra os processos que podem ocorrer durante o crescimento.

Uma molécula (ou átomo) procedente do feixe incidente, pode se fixar ao substrato por adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). Na fisissorção, a partícula se adere ao substrato sem perder sua identidade química, ligando-se ao substrato por forças do tipo van der Waals, enquanto na quimissorção a partícula se prende ao substrato por meio de ligação química.

A afinidade química entre os materiais envolvidos e as ligações químicas pendentes na superfície do substrato são fatores importantes para determinar se ocorrerá fisissorção ou quimissorção. Por sua vez, as ligações químicas pendentes dependem de vários fatores como da orientação do substrato e da camada de passivação. A temperatura do substrato e a energia das partículas, que estão sendo depositadas, podem estar relacionadas com a migração superficial, a dessorção, a dissociação e a incorporação.



Figura 2.3. Ilustração dos processos que ocorrem junto à superfície do substrato durante o crescimento MBE.

Fonte: [31].

Em geral, podemos dizer que os diferentes processos de interação entre as partículas do feixe molecular e o substrato, conduzem a cinco formas ou modos iniciais de crescimento, sendo eles o modo Frank-van der Merwe (FM), o Stranski-Krastanov (SK), o Volmer-Weber (VW), o modo de Crescimento Colunar (CG – *Colunar Growth*) e o modo *Step Flow* (SF) ou Fluxo de Degrau, quando traduzido ao pé da letra.

Normalmente, verifica-se o modo FM quando as partículas depositadas se ligam mais fortemente ao substrato do que entre si, dessa forma, as primeiras partículas a aderirem à superfície tendem a formar uma camada completa com espessura de apenas uma molécula (monocamada), antes que uma segunda comece a se formar (crescimento camada por camada). As demais monocamadas se formam seguindo um mecanismo semelhante, assim o crescimento ocorre monocamada por monocamada, sendo que as energias de ligação entre as partículas da camada que estão mais longe da interface, têm valor mais próximo do valor do material volumétrico. Uma afinidade química adequada, uma boa mobilidade superficial das partículas depositadas e um

bom casamento entre os parâmetros de rede do substrato e do material depositado aumentam a probabilidade de ocorrer um crescimento FM.

Se estivermos numa situação parecida com a do parágrafo anterior, que favoreça o crescimento bidimensional, mas agora na situação de haver uma diferença significativa entre os parâmetros de rede dos materiais envolvidos, ocorrerá um acúmulo de energia elástica na camada. Essa camada tensionada poderá relaxar, gerando discordâncias (defeitos) ou aumentando sua superfície por facetamento. Nesta situação, há o aparecimento de ilhas sobre uma camada bidimensional tensionada, que cobre todo o substrato (camada de molhamento). Este processo onde ocorre a formação de ilhas sobre a camada de molhamento caracteriza o modo de crescimento Stranski-Krastanov (SK). O processo de formação de ilhas no modo SK é na verdade uma mudança de fase que ocorre na camada já depositada, sem a necessidade de agregação de novas partículas para que isso ocorra [30].

O modo Volmer-Weber (VW) é observado quando a energia de ligação entre as partículas do material depositado é maior que a energia de ligação entre as partículas do material depositado e o substrato. Neste caso, a tendência é que os átomos comecem a se fixar sobre a primeira monocamada antes que ela cubra toda a superfície, propiciando a formação de ilhas tridimensionais. Estas ilhas, desde o início do crescimento, encontram-se, isoladas umas das outras (sem a formação de uma camada de molhamento), mas podem se unir para formar um filme se depositarmos muito material. A Figura 2.4 trás um esquema que ilustra bem os três modos de crescimento discutidos até o momento (FM, VW e SK).

No modo CG, inicialmente temos a formação de ilhas com altura de uma monocamada (platôs) e antes que estes platôs se juntem cobrindo todo o substrato, ocorre a formação de uma nova camada de área idêntica sobre o platô inicial e assim sucessivamente de forma que as estruturas depositadas tomem a forma de colunas e o substrato fica exposto na região entre as

colunas. Esse modo de crescimento tem maior possibilidade de ser observado em sistemas com grande descasamento entre os parâmetros de rede da camada e do substrato. Nesse caso, as partículas depositadas têm baixa mobilidade na superfície do substrato e energia de ligação entre as partículas da camada é maior que a energia de ligação entre os átomos, ou moléculas, depositados e a superfície do substrato.

(a) Frank-van der Merwe (b) Volmer-Weber (c) Stranski-Krastanov

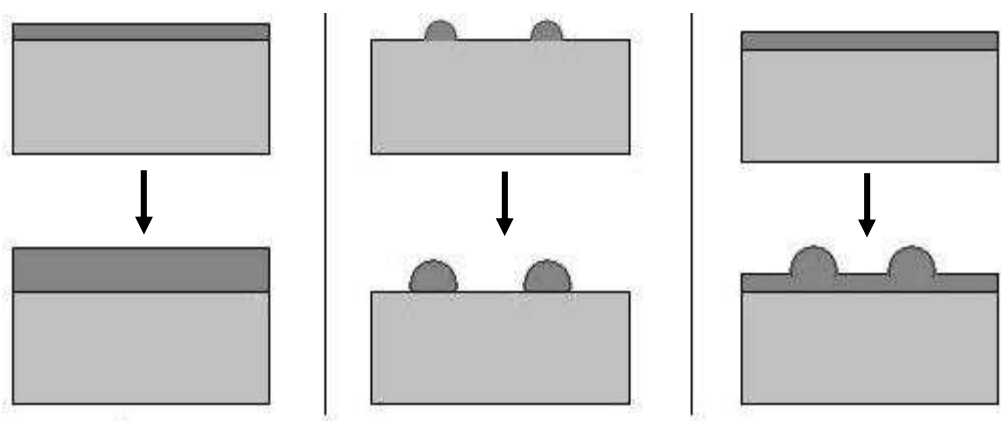


Figura 2.4. Modos de crescimento. (a) Frank-van der Merve ou camada por camada; (b) Volmer-Weber; (c) Stranski-Krastanov.

Na prática, mesmo os substratos monocristalinos de alta qualidade, como os de Si(111) comerciais, apresentam degraus na superfície com altura de, pelo menos, uma monocamada devido aos desvios no ângulo de polimento da superfície em relação à direção crescimento. Esse desvio pode ser intencional ou devido às limitações práticas na precisão do ângulo de polimento. Os degraus da superfície do substrato tornam-se sítios de menor energia, nos quais as partículas depositadas tendem a se fixar. Dessa forma, se as partículas depositadas tiverem alta mobilidade no substrato e a energia de ligação entre as moléculas da camada for maior, ou igual, do que a energia de ligação entre as moléculas da camada e do substrato, o início da nucleação se dará ao longo dos degraus bem como o crescimento. Ou seja, a agregação das partículas que chegam ao substrato se dará sempre ao longo do degrau,

resultando no crescimento de uma monocamada na direção vicinal aos degraus, como o mostrados na Figura 2.5, que correspondem a imagens de AFM de camadas de SrRuO_3 sobre substrato de SrTiO_3 [32].

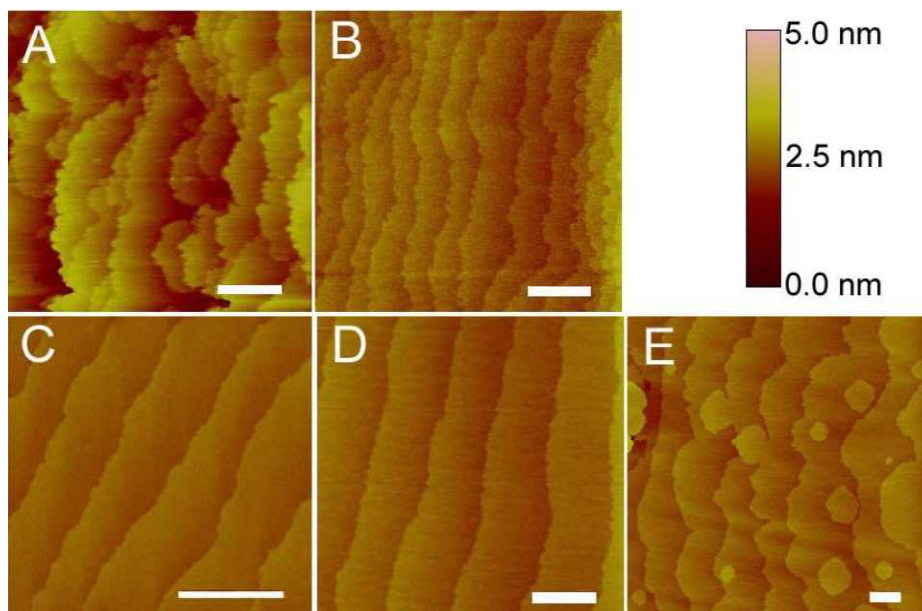


Figura 2.5. Imagens de microscopia de força atômica de camadas de SrRuO_3 , sobre substrato de SrTiO_3 em temperatura de substrato de 700 °C e diferentes larguras de degraus. As barras brancas nas imagens correspondem a 10^3 nm.

Fonte: [32].

Finalmente, podemos dizer que, em geral, é difícil prever o modo pelo qual o início de crescimento vai ocorrer, pois depende de diversos fatores que estão relacionados às características específicas das espécies químicas envolvidas no crescimento, orientação da superfície adjacente, parâmetros de rede dos dois materiais, temperatura das fontes e do substrato, ambiente onde ocorrerá o crescimento, entre outros. Também devemos lembrar que por MBE o crescimento ocorre fora do equilíbrio termodinâmico. Esses e outros fatores tornam bastante complexos a previsão e/ou simulação do processo.

O sistema MBE utilizado durante este trabalho é descrito a seguir.

2.2. O sistema MBE Riber 32P

As amostras deste trabalho foram crescidas em um sistema BEM, fabricado pela Riber Modelo 32P, dedicado ao crescimento de compostos IV-VI, instalado nas dependências do LAS-INPE. O sistema é constituído por três câmaras que são a câmara de carregamento, preparação e de crescimento, indicadas pelos números 1, 2 e 3 na Figura 2.7. Cada uma das câmaras é isolada da outra por válvulas tipo gaveta e contam com sistema de vácuo independente.

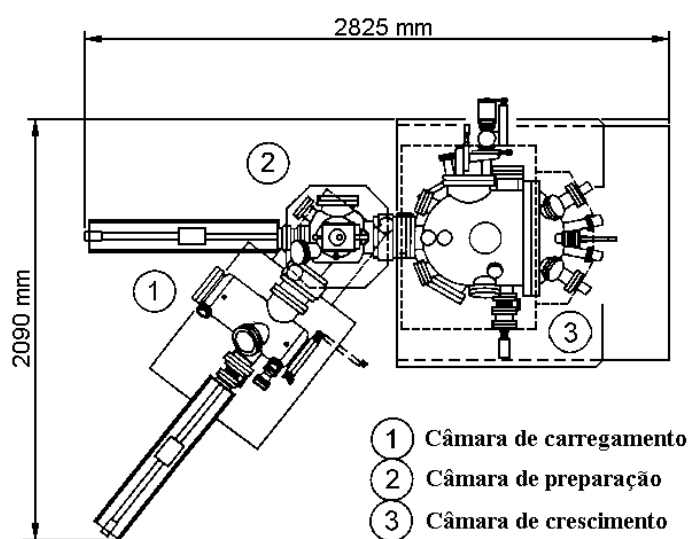


Figura 2.6. Esquema mostrando as três câmaras do sistema de crescimento Riber 32P instalado nas dependências do LAS-INPE.

Os substratos entram no sistema, através da câmara de carregamento presos a um porta substrato de formato circular e permanecem acoplados a ele até o final do crescimento. Barras metálicas, com um magnetos permanentes acoplado, permitem transladar o porta-substrato pelas diversas câmaras do sistema.

A câmara de carregamento é mantida em alto vácuo por uma bomba turbo molecular e é a única que pode ficar diretamente exposta à atmosfera do laboratório durante os procedimentos de inserção dos substratos ou extração

das amostras crescidas. Essa câmara conta com um cassete que pode suportar até oito porta-substratos, possibilitando a inserção de vários substratos num mesmo procedimento de inserção e reduzindo o número de aberturas da câmara o que diminui o risco de contaminação do sistema.

A câmara de preparação de amostras (*pre-baking*) conta com um forno que é usado principalmente para a degaseificação dos substratos. Essa câmara é mantida em condições de ultra-alto vácuo, conservado por uma bomba iônica.

Finalmente, temos a câmara de crescimento (Figura 2.7), essa câmara é mantida em baixa, pressão da ordem de 10^{-10} , torr através de um eficiente sistema de bombeamento composto por uma bomba iônica, um sistema de sublimação de titânio e uma armadilha criogênica para vapores residuais baseada num circuito interno de nitrogênio líquido. Nessa câmara, estão localizadas também oito fontes envolvidas por um segundo circuito de nitrogênio para assegurar o isolamento térmico entre elas. Nessa câmara, ainda, estão instalados: o manipulador do substrato; um medidor de pressão usado para a medição de fluxo molecular; um espectrômetro de massa para determinação da atmosfera residual; medidores de pressão; um sistema RHEED, fabricado pela Staib Instruments, cujos componentes principais dentro da câmara são: um canhão de elétrons de 35 KeV e uma tela de fósforo.

No manipulador, oposto ao substrato está fixado o medidor de pressão, supracitado, uma célula de ionização tipo Bayard-Alpert, que permite medir o fluxo molecular oriundo de cada fonte. Também há um aquecedor que pode atingir 1000 °C, por isso, habilitado à limpeza térmica do substrato. O manipulador possibilita quase meia rotação em torno de um eixo horizontal, de forma que durante o crescimento deixamos o substrato exposto ao fluxo molecular proveniente das fontes efusão exatamente como pode ser visto na Figura 2.7. Nessa posição, o medidor de fluxo molecular fica protegido do feixe. Quando estamos transferindo o porta-substratos da câmara de preparação para a câmara principal, precisamos girar o manipulador para receber o porta-

substrato da barra de transferência e ao mesmo tempo o medidor de fluxo fica numa posição onde pode ser exposto ao feixe de moléculas, possibilitando medir o fluxo, enquanto o substrato fica protegido do feixe.

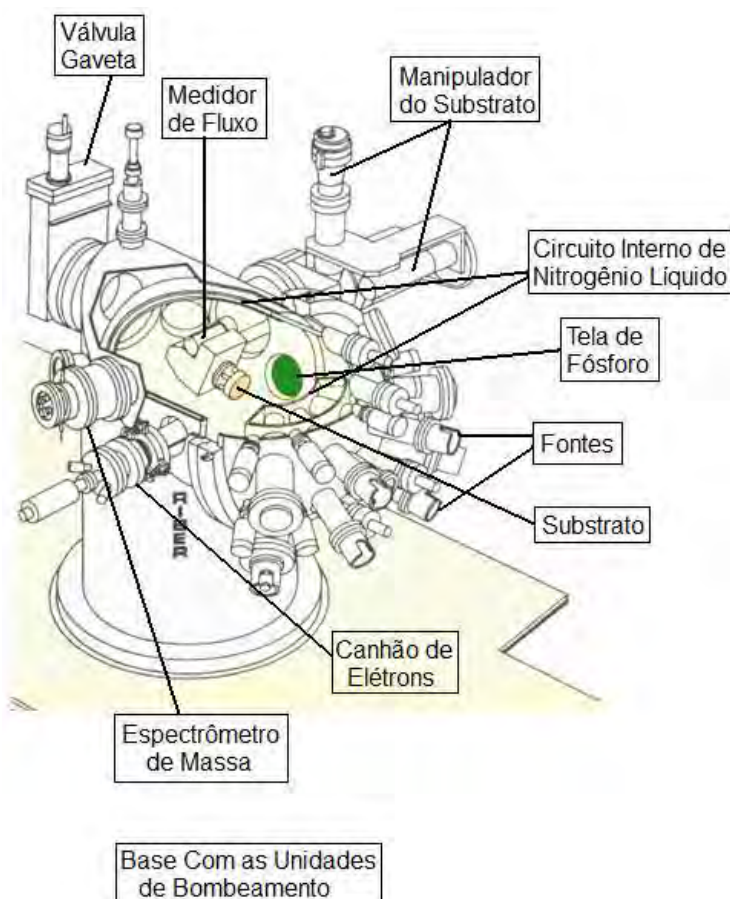


Figura 2.7. Esquema detalhado da câmara de crescimento do sistema de crescimento MBE Riber 32P do LAS/INPE.

Fonte: [33].

Os feixes moleculares são gerados pela sublimação de cargas sólidas acomodadas nas fontes. As células usadas no sistema são modificações da célula de Knudsen [28] ideais, mantidas a temperatura fixa durante todo o crescimento para manter um fluxo constante de partículas na saída. Ao todo o sistema conta com oito fontes: CaF_2 , BaF_2 , PbTe , SnTe , Eu , Bi_2Te_3 e duas células de Te . Cada fonte conta com um controle de temperatura e um

obturador individual que permitem controle preciso da temperatura e tempo de deposição. Além do obturador individual na saída de cada fonte o sistema conta com um obturador comum para todas as fontes.

As fontes usadas diferem das células de efusão de Knudsen, clássicas, pelo fato de não terem restrição a saída do fluxo e terem forma cilíndrica ou cônica implicando numa distribuição do fluxo mais homogênea sobre a área do substrato.

O sistema pode ser operado remotamente com a ajuda de um aplicativo de controle e aquisição de dados que funciona em ambiente Windows e foi desenvolvido pelo grupo TECMAT do LAS-INPE na plataforma Visual Basic, cuja tela principal pode ser vista na Figura 2.8.

O programa permite ler e escrever os parâmetros do controlador de temperatura de todas as fontes, do aquecedor acoplado ao manipulador da amostra na câmara principal e do forno da câmara de preparação, também podemos abrir e fechar os obturadores individuais de cada fonte e o obturador comum a todas. Um gráfico da temperatura das fontes em função do tempo é mostrado na tela do computador de controle em tempo real e todos os dados do crescimento são gravados em um arquivo.

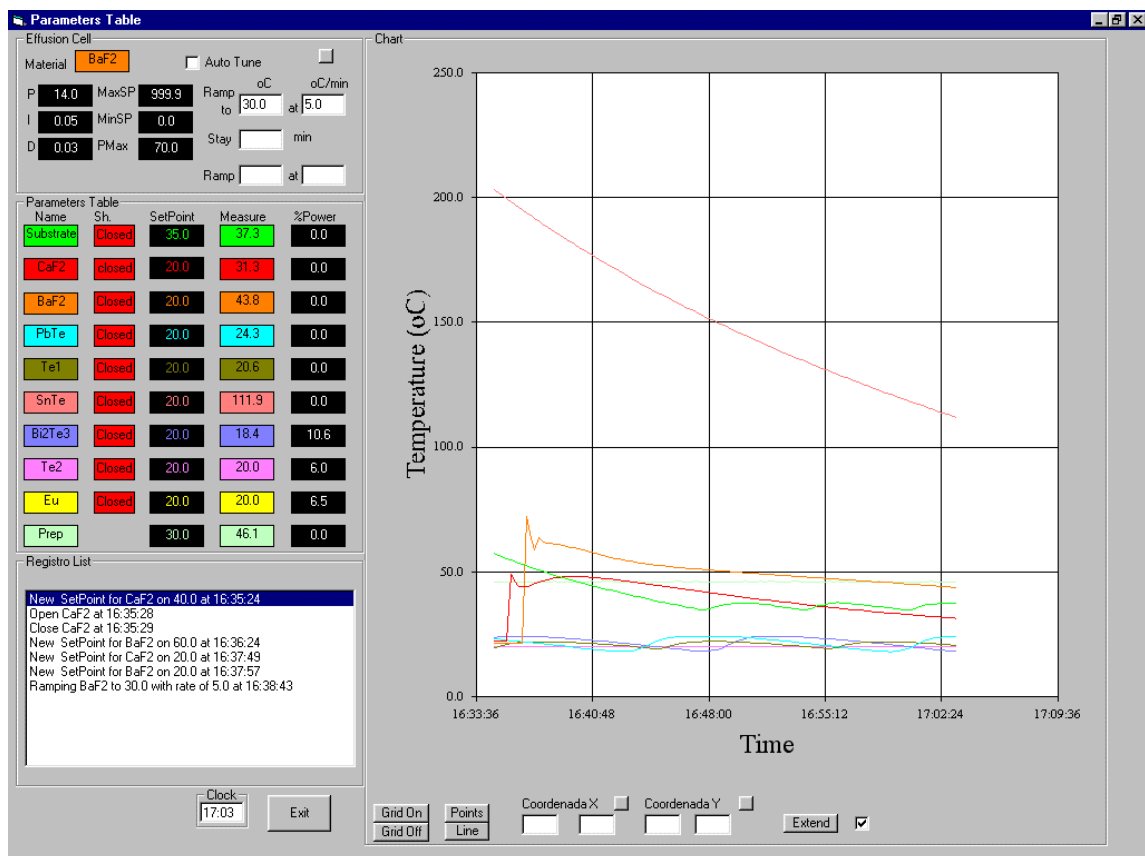


Figura 2.8. Formulário do programa de controle e aquisição de dados desenvolvido para o sistema de crescimento epitaxial por feixe molecular Riber 32P.

3. TÉCNICA RHEED

O nome RHEED é a sigla referente ao termo em inglês *Reflection High Energy Electron Diffraction* que pode ser traduzido como difração de elétrons de alta energia, emergentes de reflexão rasante.

Essa técnica está fundamentada na natureza ondulatória dos elétrons, empregando a interação deles com a matéria para análise estrutural de superfícies. De forma geral, o RHEED consiste de um feixe incidente de elétrons de alta energia (5 a 50 KeV) na superfície da amostra, sob um ângulo rasante (menor que 5°), e a análise se dá através do padrão de difração, resultante da interação dos elétrons com os átomos da superfície, projetado num anteparo.

Devido à baixo ângulo, o feixe de elétrons interage principalmente com os átomos das camadas atômicas mais próximas da superfície [28, 34], permitindo a análise direta tanto do substrato quanto da camada, durante a deposição, sendo muito sensível a desordens na superfície. Dessa forma, é possível acompanhar a dinâmica do crescimento através da variação temporal de componentes do padrão de difração RHEED (oscilação, largura de linha, etc.).

Aspectos como as geometrias de incidência e espalhamento do feixe de elétrons, que são quase paralelas à superfície da amostra, e o seu funcionamento em ambientes com atmosfera rarefeita tornam essa técnica altamente compatível em termos de engenharia com o sistema MBE, no qual a câmara é mantida em atmosfera de ultra-alto vácuo e o feixe de partículas incide de forma quase perpendicular sobre a amostra. Essas características, juntamente com a capacidade de análise qualitativa simples e, concomitante ao processo de deposição, através do acompanhamento visual do padrão de difração, tornou o RHEED uma das técnicas mais usadas para caracterização da superfície de camadas epitaxiais, marcando presença na maioria dos sistemas de crescimento por MBE.

A Figura 3.1 mostra um esquema da configuração experimental da técnica RHEED que, de forma geral, consiste de um canhão de elétrons, elétrons estes que são gerados por efeito termoiônico num filamento aquecido, e, em seguida são colimados e acelerados em direção à amostra, através de um sistema de grades e lentes magnéticas. O feixe atinge a amostra sob um ângulo rasante em relação à superfície, interagindo principalmente com as camadas atômicas mais externas. A interação com a superfície da amostra espalha o feixe gerando padrões de difração que podem ser observados no anteparo (tela de fósforo).

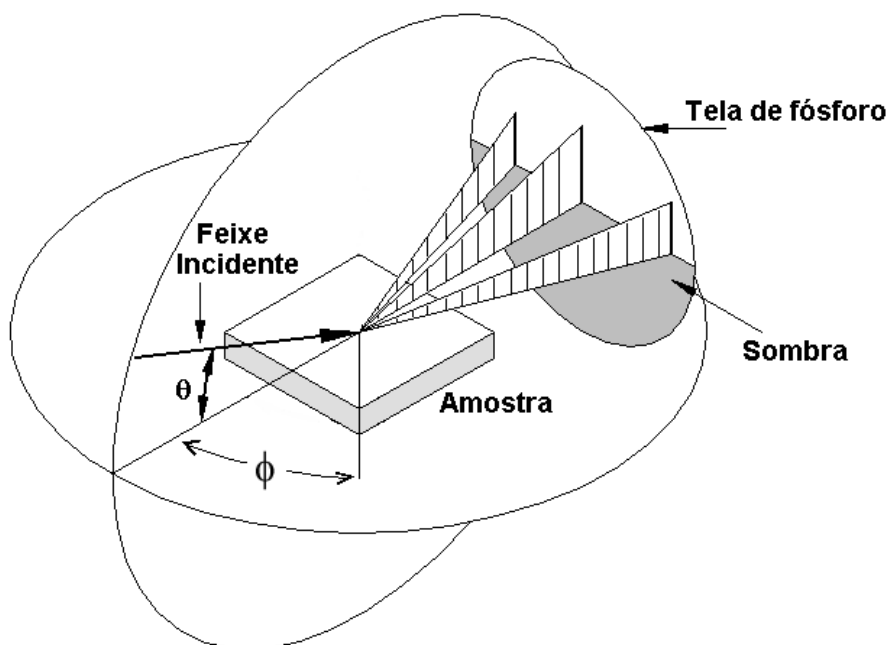


Figura 3.1. Esquema da configuração experimental da técnica RHEED.

Fonte: [35].

A interpretação do padrão de difração pode ser facilitada através de uma representação geométrica conhecida como construção de Ewald que será discutida no próximo item, mas também pode-se fazer um tratamento analítico baseado em transformadas de Fourier [28], porém pouco interessante para o contexto deste trabalho.

3.1. Construção de Ewald para o RHEED

Iniciaremos chamando os vetores de onda do feixe de elétrons incidente e difratado de \vec{k}_i e \vec{k} . Também vamos considerar que o módulo do vetor de onda é conservado no processo de espalhamento (espalhamento elástico) [28] e que não ocorre espalhamento múltiplo ou ressonância durante o processo [34].

O valor do módulo dos vetores de onda \vec{k} (ou \vec{k}_i) é $2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda de de Broglie dos elétrons do feixe, cujo valor em Å pode ser obtido através da equação a seguir, que considera a correção relativística para a massa do elétron.

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{(V+2m_0c^2)}} \approx \frac{2\pi}{|\vec{k}|}. \quad \text{eq. 1}$$

Nessa equação, h é a constante de Planck, c é velocidade da luz no vácuo, m_0 é a massa inercial do elétron e V é o potencial de aceleração usado no canhão RHEED, devendo ser expresso em Volts [28].

Os elétrons do feixe interagem principalmente com as camadas atômicas mais externas, desta forma, é razoável admitir que a rede real da superfície possa ser matematicamente descrita por uma rede bidimensional, definida em termos dos vetores \vec{a} e \vec{b} contidos no plano da amostra com módulos finitos e, um vetor \vec{c} perpendicular à superfície, definido como $\vec{c} = c\hat{n}$, onde \hat{n} é o versor normal à superfície e c , um número real. Teoricamente, a rede se torna bidimensional quando c tende ao infinito.

Depois de definida a rede real, podemos construir os vetores da rede recíproca da estrutura da superfície, descrita pelo vetor \vec{G} que é uma combinação linear de múltiplos inteiros dos vetores recíprocos \vec{A} , \vec{B} e \vec{C} [36] que são definidos com base nos vetores da rede real da seguinte forma:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{(\vec{b} \times c\hat{n})}{\Omega}; \quad \vec{B} = 2\pi \frac{(c\hat{n} \times \vec{a})}{\Omega}; \quad \vec{C} = 2\pi \frac{(\vec{a} \times \vec{b})}{\Omega}.$$

Substituindo $\Omega = cS$ e $\vec{a} \times \vec{b} = S\hat{n}$, onde S é área da base da célula, podemos deixar as equações numa forma mais conveniente, obtendo:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{(\vec{b} \times \hat{n})}{S}; \quad \vec{B} = 2\pi \frac{(\hat{n} \times \vec{a})}{S}; \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\hat{n}}{c}. \quad \text{eq. 2}$$

Quando a rede é bidimensional ($c \rightarrow \infty$), o módulo do vetor \vec{C} tende a zero, causando uma degenerescência dos pontos da rede recíproca em colunas perpendiculares à superfície da amostra que podem ser descritas por apenas dois índices de Miller, (mn) , por exemplo.

Agora, lembremos da definição de esfera de Ewald que é uma esfera com raio k (ou k_i) centrada no ponto do espaço recíproco respectivo ao ponto da rede real onde o feixe de elétrons incide sobre a amostra [34, 28]. Desenhando essa esfera sobreposta as barras da rede recíproca da estrutura a ser estudada, temos a construção de Ewald, que pode ser vista na figura abaixo (Figura 3.2).

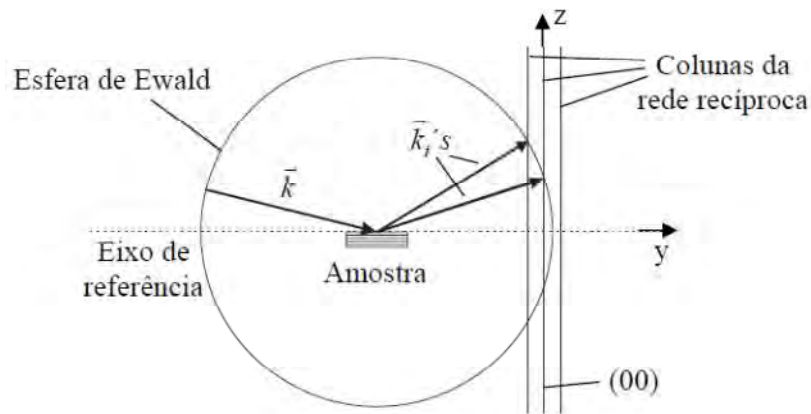


Figura 3.2. Esquema da construção de Ewald para o RHEED.

Essa representação geométrica facilita a interpretação das condições de difração de Laue [36], que prevê a formação de um feixe difratado apenas

quando a diferença entre os vetores de onda incidentes (\vec{k}) e refletido (\vec{k}_i) forem um vetor da rede recíproca ($\vec{k} - \vec{k}_i = \vec{G}$), ou seja, nos pontos onde a esfera de Ewald toca as colunas da rede recíproca.

Se estivermos tratando o caso onde um feixe de baixa dispersão esteja incidindo sobre uma superfície cristalina ideal, ou seja, muito plana e com periodicidade bidimensional, veremos a formação de feixes difratados nas direções dos vetores \vec{k}_i 's, representados na Figura 3.3. Esses vetores ligam o ponto no qual o feixe incidente atinge a amostra aos pontos onde as colunas da rede recíproca interceptam a esfera de Ewald. Dessa forma, o padrão de difração vai consistir de pontos dispostos sobre arcos de circunferência chamados de zonas de Laue (L_0 e L_1 na Figura 3.4). Cada um destes arcos corresponde aos vetores \vec{k}_i 's que fazem um mesmo ângulo com o eixo de referência.

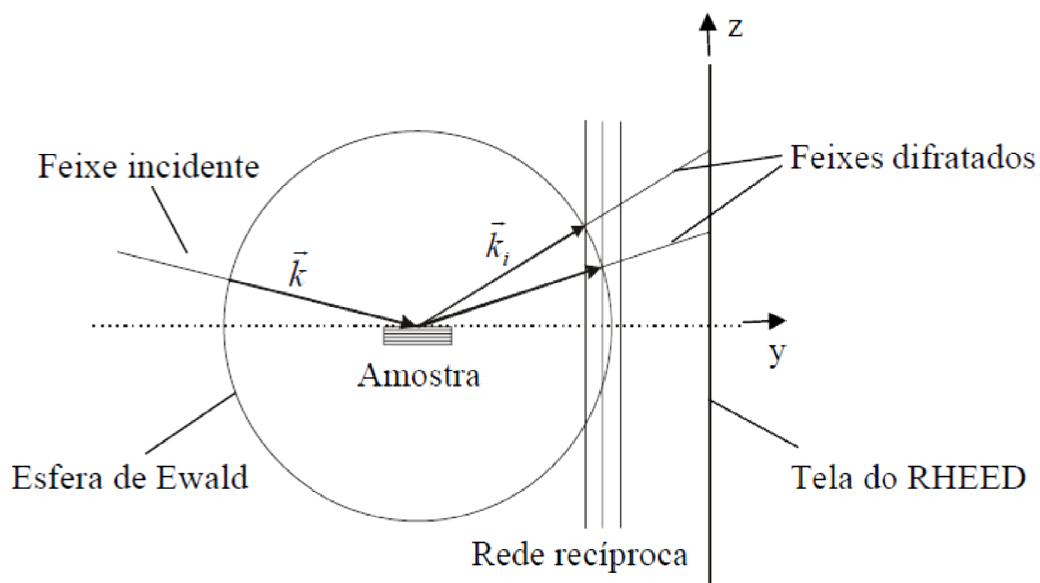


Figura 3.3. Esquema da construção de Ewald (espaço recíproco) sobreposta a um esquema de um sistema RHEED (espaço real).

A zona de Laue de ordem zero é a que contém a o feixe referente a coluna (00) e esse feixe coincide com feixe refletido especularmente na superfície da amostra e, por isso, ele é mais intenso. Também podemos ver um ponto referente ao feixe que atravessa a amostra.

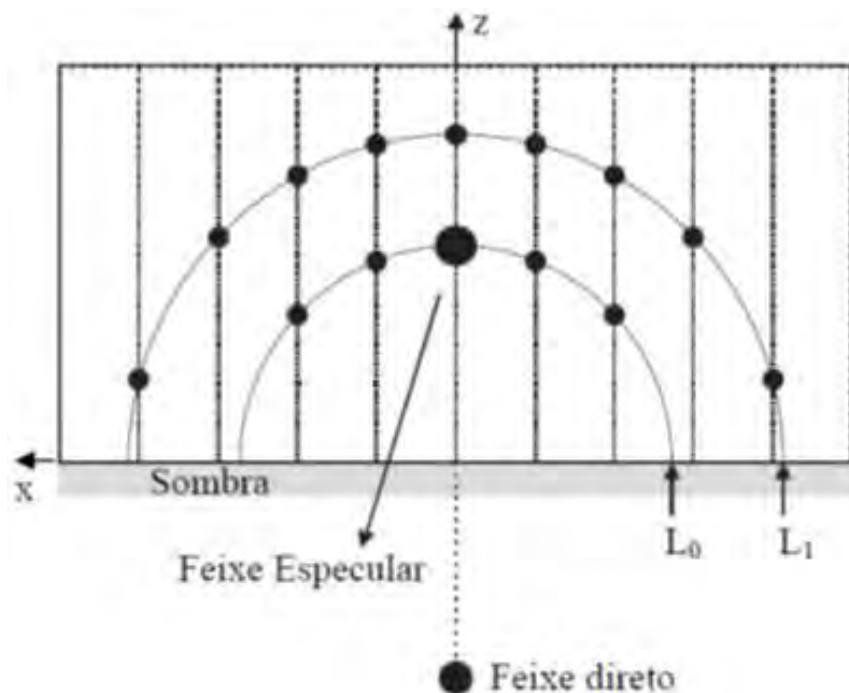


Figura 3.4. Esquema de um padrão RHEED esperado para uma superfície bidimensional ideal. Nessa figura, L_0 e L_1 são as zonas de Laue de ordem zero e um, respectivamente.

Numa situação ideal a construção geométrica de Ewald prevê a formação de um padrão de pontos na tela do RHEED, mas numa situação real podemos ver listras, mesmo quando se trata de uma superfície bem polida e de alta qualidade cristalina. Isso ocorre devido às divergências e variações na energia do feixe de elétrons, que causam um espessamento da superfície da esfera de Ewald e desordens na superfície da amostra causadas por imperfeições e/ou vibrações térmicas, que podem alargar as colunas da rede recíproca.

3.2. Interpretação das imagens RHEED

Como já foi discutido, superfícies ideais têm um padrão de difração RHEED característico que pode ser visto na Figura 3.4, mas ele pode sofrer fortes alterações, caso ocorram desvios desse modelo ideal. Essas mudanças podem ser facilmente constatadas através da observação direta da tela RHEED, permitindo acompanhar as mudanças no ordenamento e morfologia da superfície e as reconstruções [28] na superfície como função das condições de crescimento.

Se a superfície for próxima da ideal, ou seja, extremamente polida e com alto grau de cristalinidade (Figura 3.5a), teremos uma situação muito próxima da ideal, assim veremos pontos (ou listras pequenas) bem definidos e dispostos sobre semicírculos que correspondem às zonas de Laue.

No caso da superfície continuar sendo extremamente plana, mas agora constituídas de vários cristais aleatoriamente girados no plano da amostra (policristalina), veremos semicírculos contínuos correspondente às zonas de Laue (Figura 3.5b).

Numa outra situação onde a superfície é altamente rugosa (Figura 3.5c), o feixe que incide rasante encontra um arranjo tridimensional de átomos, pois ele passa a ser difratado por transmissão através das rugas da superfície, o que vai resultar na formação de um padrão típico de difração por transmissão [34].

Por fim, se estivermos numa situação onde temos uma superfície bastante plana e cristalina, sobre a qual temos pequenas ilhas bidimensionais (Figura 3.5d), observaremos pontos alongados na tela do RHEED. Essa situação é típica do crescimento camada por camada ou Frank-van der Merwe.

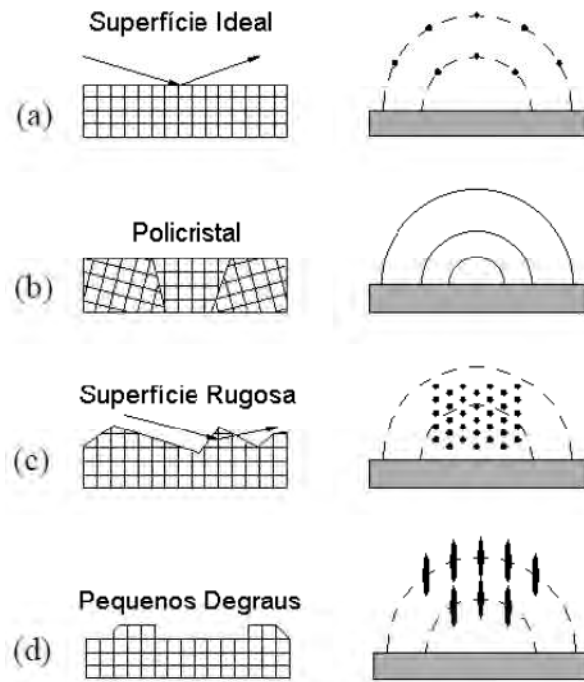


Figura 3.5. Imagens RHEED para diferentes morfologias da superfície da amostra (camada ou substrato).

Fonte: [35].

A distância τ entre dois pontos mais próximos de uma mesma zona de Laue (veja a Figura 3.4), esta relacionada com a distância entre as fileiras de átomos paralelas ao feixe incidente (d_{\parallel}) através da eq. 3:

$$d_{\parallel}\tau = L\lambda \quad \text{eq. 3}$$

Nessa equação, L é a distância do ponto onde o feixe incide sobre a amostra até a tela do RHEED e λ o comprimento de onda do feixe incidente. Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg para o RHEED [34].

O sistema RHEED, usado neste trabalho será descrito no item a seguir.

3.3. O sistema RHEED Staib Instruments 35 KeV

O sistema conta com canhão de elétrons que pode atingir 35 KeV, um dispositivo periférico que possibilita o controle remoto do foco e posição do feixe e uma tela de fósforo que permite acompanhar o crescimento *in situ*.

As imagens podem ser acompanhadas e controladas remotamente através de um sistema de aquisição de imagens constituído por uma câmera CCD ligada a um microcomputar. A câmera fica posicionada na frente da tela de fósforo (veja a Figura 3.6) e se conecta ao PC através de uma interface USB.



Figura 3.6. Equipamento de RHEED da Staib Instruments, 35 KeV, usado neste trabalho.

Uma vez adquiridas, as imagens ficam gravadas e podem ser analisadas com a ajuda do aplicativo kSA 400 (veja a Figura 3.7) através do qual podemos tratar o filme inteiro ou extrair quadros e analisá-los individualmente. Também é possível fazer a análise de filmes em tempo real através do computador no momento em que elas são adquiridas.

O aplicativo oferece as ferramentas de análise FWHM/Coerência, Histograma e Estatística, Intensidade das Oscilações, Perfil de Linha, Pixel/espaco d, Plotagem de Região Tripla, Plotagem de Janela da Superfície. Além de diversos filtros.

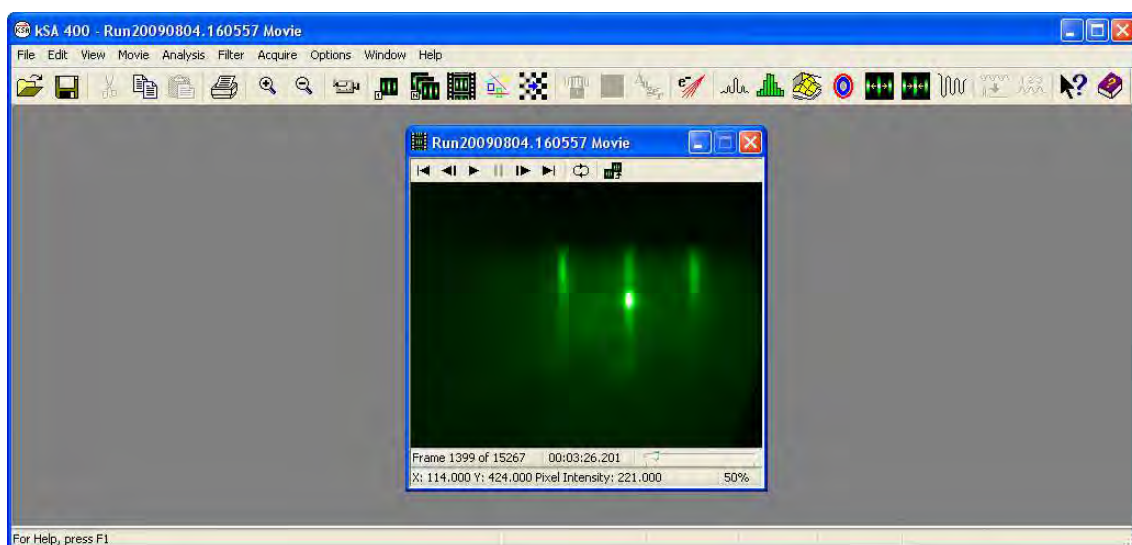


Figura 3.7. Janela principal do aplicativo kSA 400 usado para adquirir e analisar os filmes e/ou fotos dos padrões projetados na tela de fósforo.

4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Atualmente existem várias técnicas de microscopia baseadas em varreduras por pontas de prova que são conhecidas pelo termo geral SPM (*Scanning Probe Microscopy* – Microscopia por ponta de prova) [37]. Dentre estas técnicas, a microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) [38] é uma das mais usadas atualmente para o estudo da morfologia de superfícies e a mais importante para este trabalho.

A criação do AFM é atribuída aos pesquisadores da IBM, Binnig, Quate e Gerber em 1986, quando eles criaram um novo tipo de microscópio (o AFM) que incorporava características do microscópio de varredura de corrente de tunelamento (STM – *Scanning Tunneling Microscopic*) e do perfilômetro [39]. A AFM é uma das poucas técnicas de microscopia, capazes de investigar superfícies fornecendo imagens em escala atômica em três dimensões no espaço real.

Num AFM, uma ponta muito fina, presa à extremidade de um suporte em balanço (“cantilever”) é posta a varrer a superfície da amostra. Ao mesmo tempo, as deflexões Δz do cantilever são medidas (veja a Figura 4.1). Essas deflexões são relacionadas com a força F que a amostra exerce sobre a ponta de forma muito simples através da lei de Hooke ($F = C\Delta z$, onde C é a constante elástica do suporte).

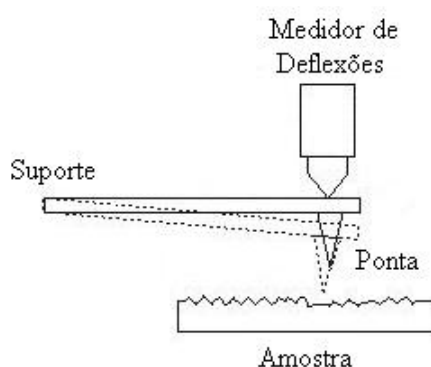


Figura 4.1. Esquema básico de um Microscópio de Força Atômica.

Os componentes básicos de um AFM são: a sonda (ponta + cantilever), o scanner, um sistema para detectar a deflexão do suporte, um circuito eletrônico de realimentação e um computador/software para controlar todo o sistema, que estão ilustrados na Figura 4.2

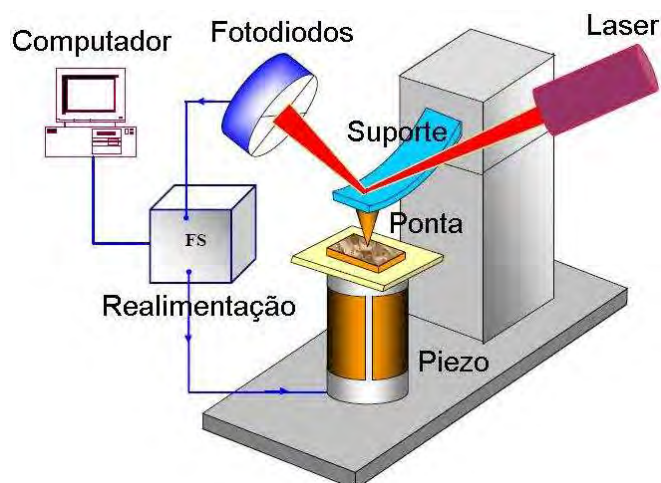


Figura 4.2. Esquema dos principais componentes de um Microscópio de Força Atômica.
Fonte: [37].

Podemos construir a ponta com diversos tipos de materiais e formatos, sendo que as mais comuns têm forma piramidal, cônica ou alguma das anteriores com estruturas menores afixadas em sua extremidade (Figura 4.3). Atualmente conseguimos pontas muito finas fixando nanotubos de carbono em suas extremidades [40].

O tipo de força que estamos medindo, o ambiente no qual a medida está sendo realizada e o material que está sendo caracterizado, determinam qual o melhor formato e material para construir a ponta. Também é importante que a ponta sofra pouca variação em suas propriedades durante a medida, sejam essas propriedades, físicas ou químicas.

O “cantilever” é o componente mais importante do microscópio, podendo ter forma de V ou de uma haste, em geral, retangular (Figura 4.4). Tem dimensão

na ordem de μm e possui duas características importantes, que são a constante elástica e a frequência de ressonância. Essas duas características têm que ser muito bem equilibradas na hora da construção do suporte, pois quanto menor a constante de mola, maior será a deflexão quando submetido a uma determinada força, logo mais fácil será a detecção, porém se ele tiver uma frequência de ressonância muito baixa ele será muito sensível à ruído causado por vibrações mecânicas, prejudicando a medida. Valores típicos da constante de mola e da frequência de ressonância dos suportes convencionais estão entre $0,1 - 1 \text{ N/m}$ e $10 - 400 \text{ kHz}$, respectivamente.

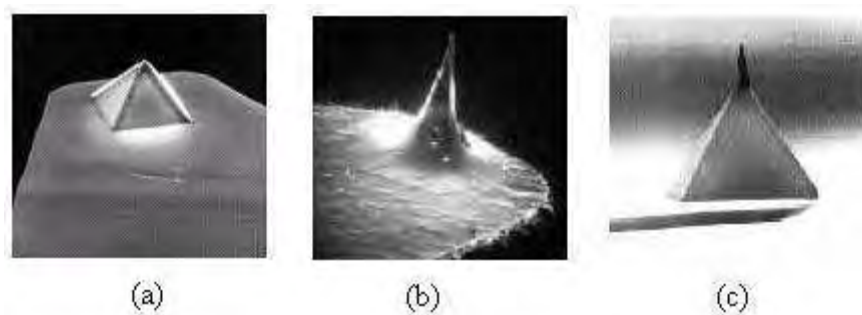


Figura 4.3. Modelos mais comuns de pontas usadas em AFM. a) Ponta no formato piramidal. b) Ponta cônica. c) Ponta piramidal com estrutura mais fina em sua extremidade.

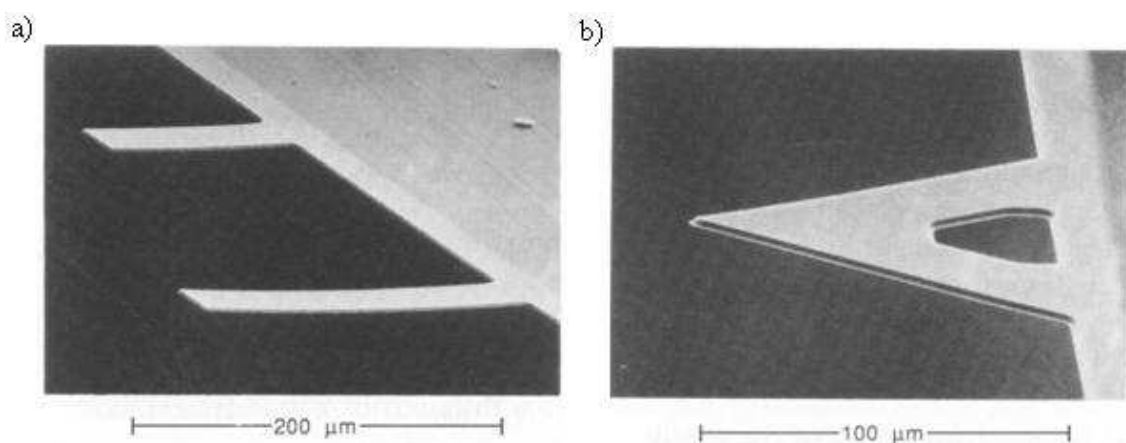


Figura 4.4. Modelos mais comuns de suporte. a) Suporte em forma de barra. b) Suporte em forma de V.

O suporte é preso numa estrutura maior chamada “chip”, principalmente para facilitar seu manuseio (Figura 4.5).

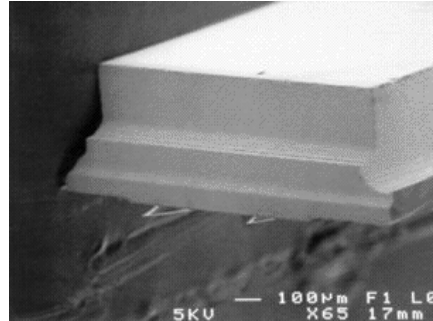


Figura 4.5. “Chip” com dois suportes presos a ele.

Em alguns AFM's, a varredura é feita de forma que a amostra permanece fixa enquanto a ponta se move, mas em outros pode ocorrer o contrário, ou seja, a ponta permanece fixa e a amostra se move, ou ainda podemos ter modelos com os dois se movendo ao mesmo tempo. Isso é apenas uma questão de opção do fabricante, mas em todos casos, é necessário que haja ao menos um sistema de movimentação para mover a ponta e/ou a amostra. Esse sistema é o scanner, que pode ser construído de diferentes maneiras (arquiteturas) e, normalmente, é baseado em materiais piezoelétricos [36].

Na arquitetura tripé, os scanners são formados por três barras piezoelétricas perpendiculares entre si formando um tripé (veja a Figura 4.6b), aplicando diferenças de potenciais independentes em cada barra, podemos fazer uma movimentação controlada do ponto em que elas se unem. Outra arquitetura muito comum usa um tubo piezoelétrico envolto por um eletrodo seccionado em quatro partes com áreas iguais e paralelas ao eixo do tubo e outro eletrodo envolvendo toda a parte interna do tubo (veja Figura 4.6a). A movimentação ocorre quando aplicamos uma diferença de potencial entre uma das secções do eletrodo externo e o eletrodo interno causando deflexões no tubo.

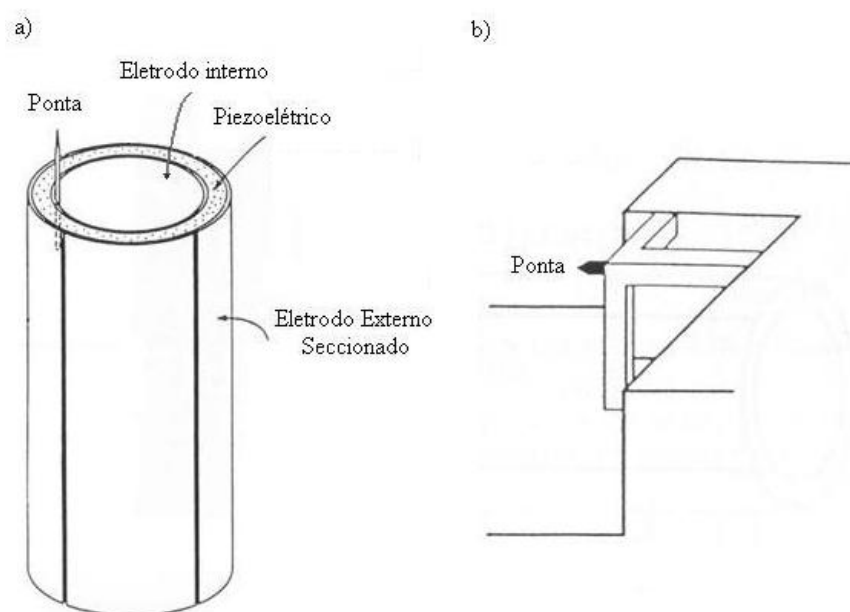


Figura 4.6. Arquiteturas de scanners mais comuns em Microscópios de Força Atômica. a) Esquema de um scanner em arquitetura tubo. b) Esquema de um scanner em arquitetura tripé.

Quanto a forma de detectar a deflexão do suporte, é importante que ela não influencie na medida, seja de alta sensibilidade e fácil de ser implementada. Já foram desenvolvidas várias formas de realizar essas medidas, como exemplo, podemos usar o suporte como uma das placas de um capacitor de placas paralelas e medir a deflexão através de uma mudança na capacitância. Também podemos aplicar uma diferença de potencial entre o suporte e uma haste fixa acima dele, de modo que ocorra transferência de elétrons por tunelamento entre os dois. Nesse método, Δz está relacionado com a corrente de tunelamento entre o suporte e a haste, que varia sensivelmente de acordo com que a distância entre os dois varia, mas, normalmente, as oscilações do suporte são medidas usando-se a sua superfície para refletir um feixe de laser, que é detectado por um conjunto de diodos fotossensíveis (veja a Figura 4.7a). Mudanças na direção do laser refletido provocam mudanças no sinal gerado pelos diodos que são relacionadas com as deflexões do suporte. Com sistemas

desse tipo, podemos medir facilmente deslocamentos da ordem de picômetros. Sob condições especiais, já foram medidas forças menores que 10^{-18} N [39].

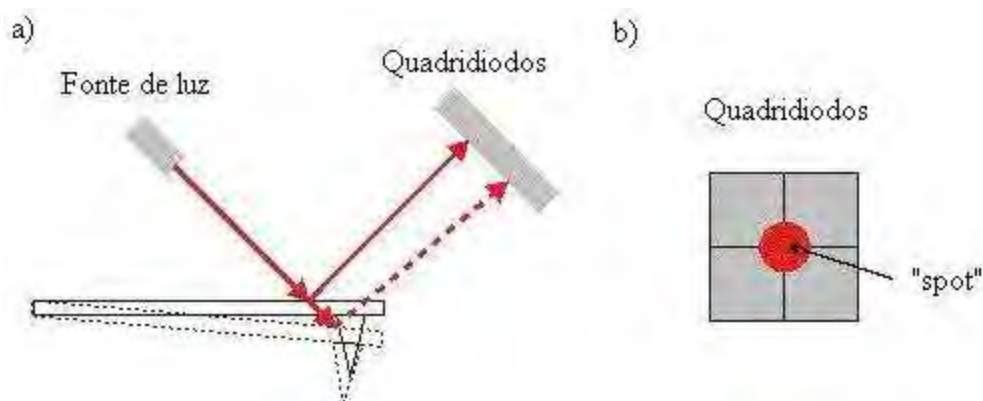


Figura 4.7. a) Esquema de um sistema de detecção de deflexões do suporte. b) Detector fotossensível tipo quadridiodo.

Os detectores normalmente são do tipo quadridiodo que, como o próprio nome diz, consistem de quatro fotodiodos dispostos como no esquema da Figura 4.7b. Se o feixe de luz estimular a mesma área em cada diodo, os quatro emitirão o mesmo sinal, se o feixe mudar de posição os sinais dos diodos mudam e podem ser relacionados com as deflexões do suporte.

O sistema de realimentação é um circuito eletrônico que controla os scanners com base no sinal enviado pelo detector de deflexões. Seu funcionamento pode variar dependendo da engenharia do microscópio ou do modo que estamos operando.

O aplicativo de controle do microscópio deve ter uma interface amigável com o usuário, permitir a visualização e modificações dos parâmetros da medida em tempo real. Também é interessante que ele tenha recursos que possibilitem o tratamento das imagens, filtros, FFT, entre outros [41].

As forças de interação entre a ponta e a amostra são principalmente de natureza eletromagnética como as forças Coulombianas, de van der Waals, ou

de tensão superficial, entre outras. A Figura 4.8 mostra a força entre a amostra e a ponta em função da distância entre as duas.

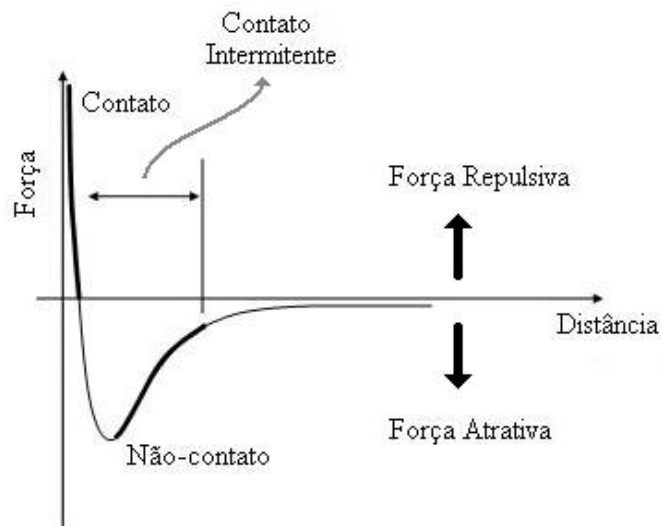


Figura 4.8. Dependência da força de interação entre a ponta e a amostra em relação a distância entre as duas.

Podemos ver que existe uma região atrativa e uma repulsiva. Em geral, a força de van der Waals domina na região onde a força é atrativa e nas regiões onde a força é repulsiva, predomina a força de repulsão entre as camadas eletrônicas mais internas dos átomos da ponta e da amostra. As forças magnéticas são importantes quando medimos amostras magnéticas usando pontas sensíveis a essas forças.

Quando medimos com a ponta sob ação das forças repulsivas, nós dizemos que estamos trabalhando no modo contato, mas se estivermos trabalhando com a ponta na região de forças atrativas, nós estaremos trabalhando no modo não contato e se pusermos a ponta a oscilar entre as duas regiões, o modo será o de contato intermitente.

O modo contato é o mais comum e fácil de entender, enquanto o modo de contato intermitente é mais importante para esse trabalho, portanto, os dois serão mais bem discutidos.

No modo contato, inicialmente a ponta é pressionada sobre a amostra com uma força na direção z (F_z) provocando uma deflexão no suporte que é medida. Conforme varremos o plano da amostra, a deflexão do suporte varia com a topografia da superfície mudando o sinal gerado pelo sistema de detecção de deflexões. Nesse caso, o sistema de realimentação atua controlando a coordenada z do scanner de forma a manter a deflexão do suporte constante e a imagem é gerada com base na tensão que o circuito de realimentação tem que aplicar nos piezoelétricos para que isso ocorra.

Durante as varreduras no modo contato, a ponta é arrastada sobre a amostra, por isso, surgem também forças laterais atuando na ponta, como por exemplo, a força de atrito, provocando outros tipos de deflexões no suporte, que também podem ser medidas. Essas forças laterais também podem ser mapeadas podendo fornecer informações importantes, mas por outro lado, elas podem causar danos indesejáveis à superfície.

O modo contato é um dos modos de operação mais fáceis de ser implementado, mas se torna inviável para ser usado em amostras muito sensíveis a danos mecânicos. Para se esquivar desse problema, também podemos fazer medidas com o AFM num modo de operação no qual a ponta não fica sempre em contato com a superfície, como no caso do modo de contato intermitente.

Quando queremos operar no modo contato intermitente, o suporte é posto a vibrar numa frequência próxima à sua frequência de ressonância, enquanto varremos a amostra. Com o suporte vibrando, aproximamos a ponta até que ela comece a fazer contato intermitente na superfície. Mudanças na amplitude, na fase ou na frequência das oscilações, podem nos dar alguma informação.

Fazendo com que o sistema de realimentação mantenha constante a amplitude das oscilações, podemos obter boas informações sobre a topografia da superfície. Podemos também medir as mudanças na fase das oscilações,

essas medidas são muito sensíveis a mudanças abruptas no relevo sendo muito boas para enxergar bordas.

Varreduras no modo contato intermitente minimizam as forças laterais que a ponta exerce sobre a amostra, sendo uma grande vantagem quando estamos caracterizando amostras com estruturas fracamente aderidas a superfície.

A resolução lateral de um AFM é definida por sua ponta, mais precisamente por seu raio de curvatura, enquanto que a resolução vertical está relacionada com as deflexões do suporte e do sistema de detecção dessas deflexões. Em geral temos resolução na faixa de 10 μm até 0,1 nm .

A técnica AFM, permite a obtenção de imagens em escala nanométrica no espaço real, exige pouca preparação da amostra, pode medir amostras sólidas, condutoras, isolantes, semicondutoras ou magnéticas, não exigindo recobrimento da superfície, além de poder ser usada para estudar amostras biológicas [42], [43]. Pode operar imerso em líquidos, no ar, sob vácuo, ou atmosfera controlada. Com os avanços tecnológicos, estão sendo construídos AFM's bem pequenos que podem ser facilmente montados em câmaras de ultra alto vácuo, dentro de criostatos ou acoplados a eletroímãs.

Por outro lado, a técnica tem velocidade de aquisição de dados relativamente reduzida. As estruturas a serem medidas precisam estar aderidas a um substrato. A “janela” máxima de coleta de dados, ou seja, a área da superfície que é medida é limitada pela amplitude do scanner, que normalmente é pequena, o que exige que amostra seja bem homogênea possibilitando que a imagem de uma área pequena possa ser usada para descrever toda amostra.

Portanto, a AFM é uma técnica de caracterização de superfície muito poderosa e de extrema importância para a ciência moderna em geral, mas em alguns casos a técnica pode ser um pouco invasiva, problema que pode ser minimizado com a escolha do modo de operação mais adequado.

As medidas de AFM apresentadas neste trabalho foram obtidas num AFM instalado do laboratório de Microscopia de Força atômica do LAS-INPE. O equipamento será descrito a seguir.

4.1. Microscópio de Força Atômica Veeco Multimode V Scanning Probe Microscope

O microscópio usado neste trabalho é um Multimode V *Scanning Probe Microscope* fabricado pela Veeco (Figura 4.9) operando como AFM usando um scanner com limites de janela varrida de $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ e ponta de nitrato de silício modelo NP20 medindo no modo contato ou contato intermitente.

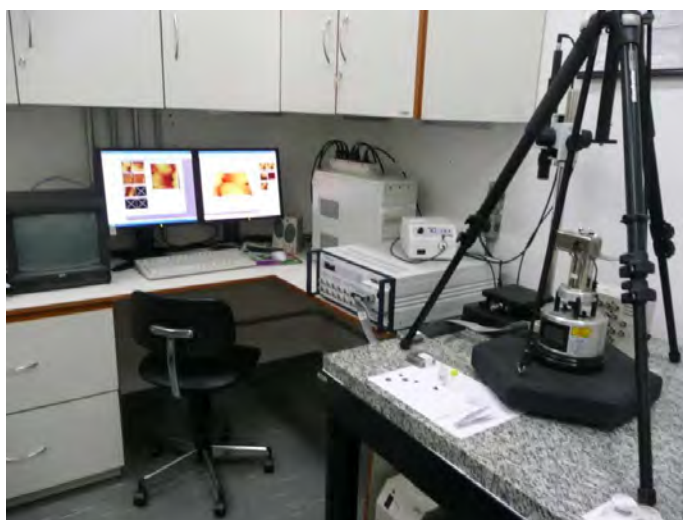


Figura 4.9. Foto do Microscópio de Força Atômica Veeco MultMode V, montado no laboratório de AFM do LAS-INPE.

A análise das imagens adquiridas foi feita com a ajuda do aplicativo Research NanoScope 7.30 (Figura 4.10) também desenvolvido pela Veeco.

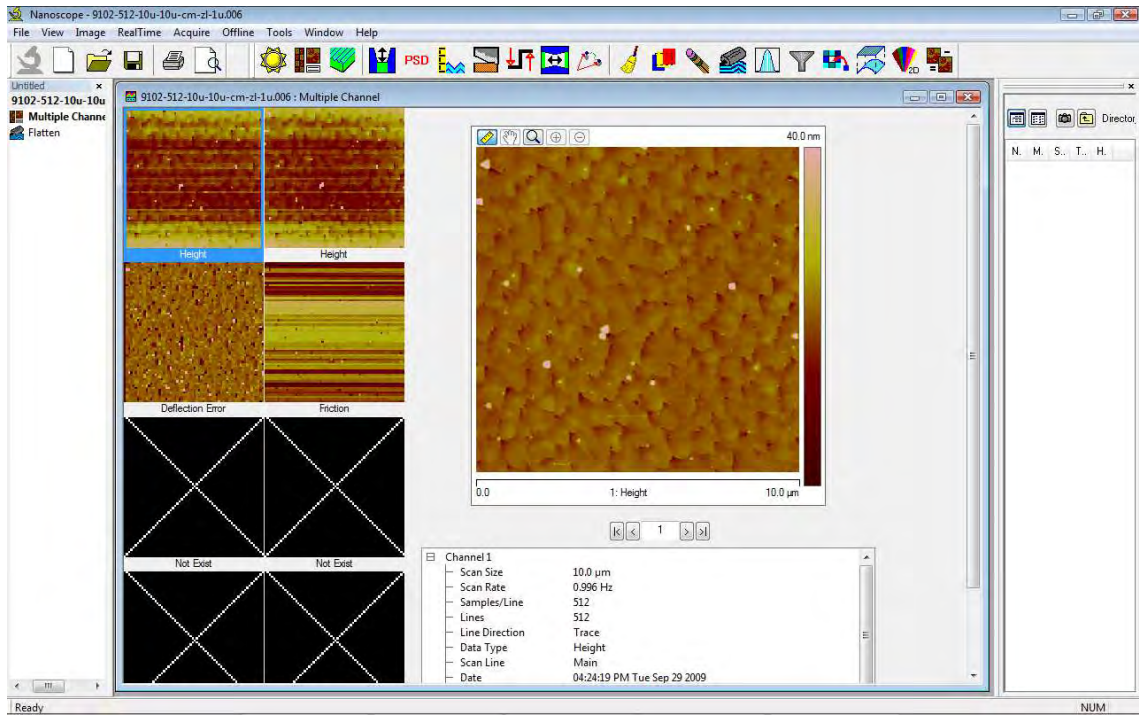


Figura 4.10. Tela do aplicativo Veeco Research NanoScope 7.30 durante o processo da aplicação do filtro *Flaten* e cálculo da rugosidade da superfície.

Esse aplicativo foi usado para aplicar o filtro “flatten” nas imagens, ajustar a melhor escala na direção z e em seguida determinar a rugosidade média (R_a) e média quadrática (R_q) para cada imagem adquirida. Os valores de R_a e R_q podem ser calculados pelas fórmulas abaixo (eq. 4 e eq. 5):

$$R_a = \frac{1}{\zeta^2} \iint_0^\zeta |z(x, y)| dx dy, \quad \text{eq. 4}$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{\zeta^2} \iint_0^\zeta [z(x, y)]^2 dx dy}, \quad \text{eq. 5}$$

onde x e y são coordenadas de posição no plano da amostra, z a altura respectiva a cada par (x, y) e ζ é o tamanho lateral da janela varrida.

5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X CONVENCIONAL

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen foi o primeiro a observar e estudar os raios X no ano de 1895 [44], mas foi Max Theodor Felix von Laue que fez os primeiros estudos de difração de raios X em cristais [44, 36]. Em 1912, com base em sua experiência em difração de luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria para difração de raios X em estruturas tridimensionais e aplicou no estudo de estruturas cristalinas, obtendo assim o prêmio Nobel de Física desse mesmo ano.

Desde o trabalho seminal de von Laue, a técnica de difração de raios X vem sendo amplamente aplicada ao estudo de estruturas cristalinas e nunca perdeu sua relevância, pelo contrário, esta técnica está constantemente sendo aprimorada e na atualidade é usada em diversas áreas da ciência. O estudo das estruturas de proteínas [45], micro-organismos [46], ácidos nucleicos [47], são alguns exemplos de aplicações mais recentes da técnica de difração de raios X.

5.1. Lei de Bragg e as condições de difração de Laue

Uma maneira simples de interpretar a difração de raios X por um cristal, é imaginar um feixe de raios X monocromático sendo refletido por um conjunto de planos paralelos separados por uma distância d (veja a Figura 5.1). Interferência construtiva ocorrerá quando a diferença de caminho percorrido pelos feixes refletidos por diferentes planos ($2d\sin\theta$) for um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ). Isto é

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad \text{eq. 6}$$

Essa é a lei de Bragg, que só é válida para $\lambda < 2d$ [36, 48].

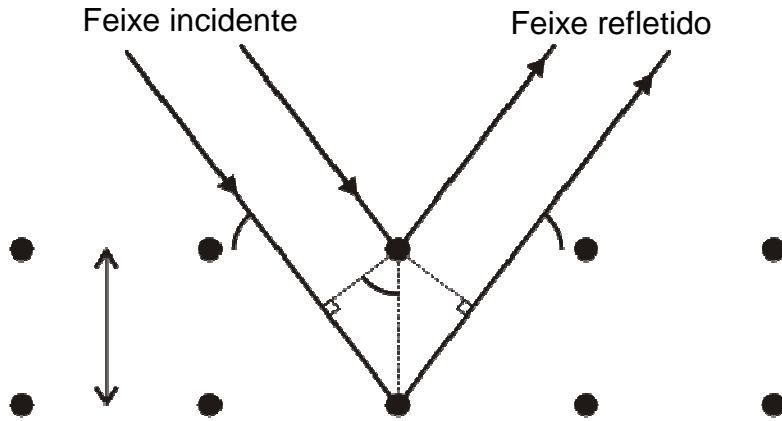


Figura 5.1. Difração de um feixe de raios X por planos paralelos, separados por uma distância .

Por outro lado, a condição de difração de Laue diz que quando um feixe de luz incide sobre um cristal na direção do vetor unitário , só ocorrerá a formação de um feixe de luz difratado na direção do vetor unitário , se as três equações a seguir (eq. 7) forem satisfeitas [36, 48]:

$$\begin{aligned}\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= h\lambda \\ \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= k\lambda \\ \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= l\lambda\end{aligned}\quad \text{eq. 7}$$

Essas três equações são conhecidas como equações de Laue e nelas \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são os três vetores da rede cristalina, (hkl) são inteiros e λ é comprimento de onda da luz incidente.

Se definirmos o vetor transferência de momento (\vec{q}) como:

$$\vec{q} = k(\vec{S} - \vec{S}_0)$$

podemos reescrever as equações de Laue da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\vec{a} \bullet \vec{q} &= 2\pi h \\
\vec{b} \bullet \vec{q} &= 2\pi k \\
\vec{c} \bullet \vec{q} &= 2\pi l
\end{aligned}
\tag{eq. 8}$$

Em termos de três vetores recíprocos (\vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^*), o vetor da rede recíproca \vec{G}_{hkl} tem a forma:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \tag{eq. 9}$$

onde h , k e l são inteiros. Os vetores recíprocos são definidos em termos dos vetores da rede cristalina (\vec{a} , \vec{b} e \vec{c}), como a seguir:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{\vec{a} \bullet (\vec{b} \times \vec{c})}, \tag{eq. 10}$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{\vec{a} \bullet (\vec{b} \times \vec{c})}, \tag{eq. 11}$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{\vec{a} \bullet (\vec{b} \times \vec{c})}, \tag{eq. 12}$$

Verifica-se que o vetor \vec{G}_{hkl} satisfaz a condição de difração de Laue (eq. 8). Portanto a condição de difração em questão nos diz que só ocorrerá a formação de um feixe difratado quando $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$.

O vetor \vec{G}_{hkl} descreve um conjunto de pontos periodicamente espaçados num espaço recíproco. Os pontos do espaço recíproco formam a rede recíproca do cristal. Portanto, cada ponto (hkl) da rede recíproca está relacionado a um plano (hkl) da rede cristalina através das equações de Laue.

A rede recíproca têm propriedades que são importantes nos trabalhos de cristalografia. Aqui citaremos duas delas:

i) O vetor \vec{G}_{hkl} é perpendicular aos planos (hkl) da rede cristalina [36, 48];

ii) A distância interplanar (d_{hkl}) entre dois planos com índices (hkl) da rede cristalina está relacionada com o módulo do vetor \vec{G}_{hkl} por [36, 48]:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \quad \text{eq. 13}$$

Lembrando-se da condição de Laue para difração (eq. 8) e observando a Figura 5.2, verifica-se que:

$$\begin{aligned} |\vec{q}| &= |\vec{G}_{hkl}| \\ \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) &= \frac{2\pi}{d_{hkl}}, \\ 2d_{hkl} \sin(\theta) &= \lambda \end{aligned}$$

Portanto a formulação de Laue é equivalente a lei de Bragg.

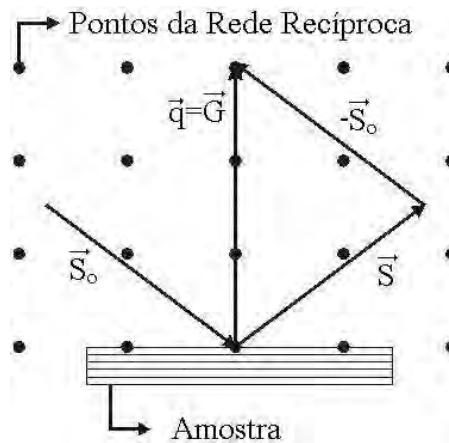


Figura 5.2. Esquema que ajuda a enxergar a equivalência entre a lei de Bragg e a condição de difração de Laue.

As técnicas baseadas na difração de um feixe de raios X que incide sobre a amostra sob um ângulo maior que o ângulo de incidência crítica, usam geometrias parecidas com as do esquema da Figura 5.3a.

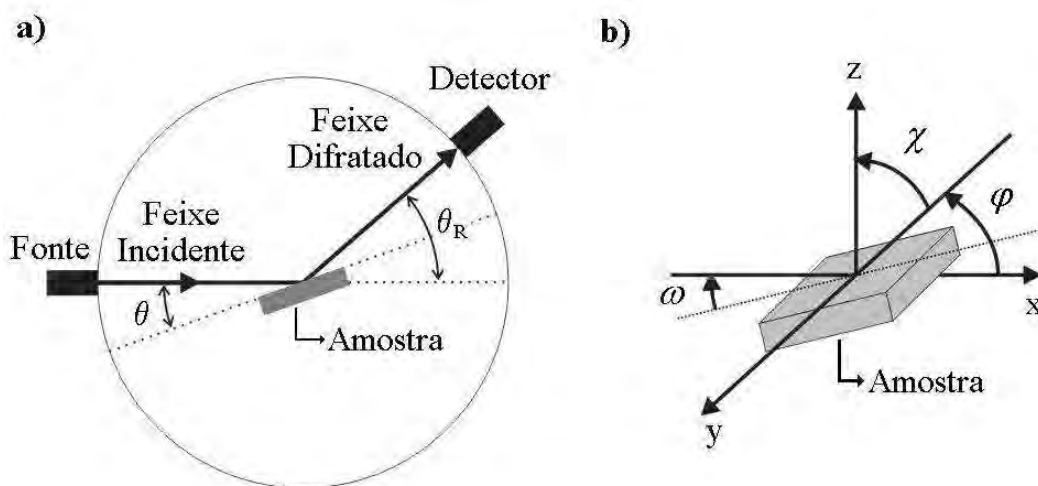


Figura 5.3. a) Configuração básica usada em técnicas baseadas em difração especular. b) Graus de liberdade que a amostra deve ter.

Nessas montagens, a saída da fonte de raios X e o detector, normalmente, estão dispostos sobre um círculo com a amostra no centro, pois essa configuração facilita a construção do goniômetro, mas pode haver exceções. Na maioria das vezes a fonte de raios X é fixa enquanto o detector pode ser transladado sobre o círculo mostrado no esquema, de forma que ele possa varrer a maior parte do círculo possível e a amostra também deve ter pelo menos os graus de liberdade mostrados na Figura 5.3b.

Essas medidas nos dão informações a cerca de planos profundos da amostra, ou seja, de planos que estão abaixo e paralelos ao plano da superfície da amostra, pois essas geometrias permitem que o feixe penetre profundamente no material (na ordem de μm). Com essas medidas, podemos estudar, por exemplo, a qualidade cristalina, orientação cristalina e tensões acumuladas nos filmes depositados.

A seguir, será descrito o tipo mais comum de varredura co-planar e que foi usado neste trabalho que são as varreduras $\theta-2\theta$.

5.2. Varreduras $\omega-2\theta$

Nas varreduras $\omega-2\theta$ simétricas ou $\theta-2\theta$, nós medimos o feixe que está sendo difratado (se existir feixe difratado) sob um ângulo igual ao ângulo de incidência em relação a superfície da amostra ($\theta=\theta_r$). Se considerarmos a montagem da Figura 5.4a, uma varredura $\theta-2\theta$ corresponde a incidirmos o feixe sob um ângulo θ e posicionamos o detector num ângulo θ_r igual a 2θ e fazemos uma varredura sempre incrementando θ_r pelo dobro do incremento em θ .

As varreduras $\theta-2\theta$ são ao longo do vetor espalhamento \vec{q} e com elas, nós “passeamos” pelos planos paralelos ao plano da superfície da amostra, o que corresponde a uma varredura linear no espaço recíproco (Figura 5.4b).

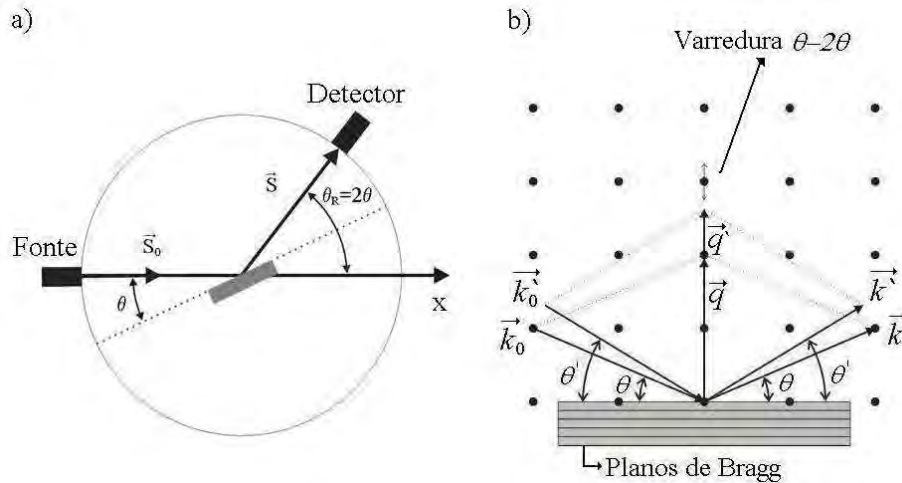


Figura 5.4. a) Configuração básica usada em varreduras $\theta-2\theta$. b) Diagrama onde podemos ver como o espaço recíproco é varrido numa varredura $\theta-2\theta$.

Podemos ver que no exemplo da Figura 5.4 o ângulo de Bragg θ coincide com o ângulo ω entre o feixe incidente e a superfície da amostra, ou seja, os planos de Bragg simétricos estão perfeitamente paralelos à superfície da amostra (veja a Figura 5.3). Podemos também ter a situação em que os planos cristalinos simétricos não estejam completamente paralelos à superfície da amostra ou queiramos varrer em torno de um plano inclinado (varredura assimétrica) em relação à superfície da amostra. Nesses dois casos existe um desvio entre ω e θ . Podemos, portanto, fazer varreduras $\omega - 2\theta$ onde o ângulo ω é diferente de $2\theta/2$, mas continuamos a varrer, variando o ângulo 2θ do dobro da variação feita em ω . Essas varreduras são chamadas de varreduras $\omega-2\theta$ assimétricas. Devemos lembrar que neste trabalho só utilizamos varreduras simétricas.

Observe que com um feixe monocromático o maior valor de q que podemos atingir é $2k$, e portanto, numa varredura $\omega - 2\theta$, nós só poderemos ver os pontos do espaço recíproco que estiverem sobre um segmento de reta de comprimento $2k$ perpendicular à superfície da amostra.

Como já foi discutido, toda vez que o vetor \vec{q} for igual a um vetor da rede recíproca, ou seja, toda vez que a ponta da seta que o representa tocar um ponto da rede recíproca, será observada a formação de um feixe difratado (condição de Laue para difração). Fazendo um gráfico, que é conhecido por difratograma, onde o eixo x corresponde ao ângulo 2θ e o eixo y à intensidade do feixe difratado, nós veremos a formação de picos bem definidos em alguns valores de 2θ . Cada pico é referente à difração por um conjunto de planos com a mesma distância d entre si (família de planos), sendo que d pode ser relacionado com 2θ pela eq. 14, que é válida para o caso simplificado de uma rede cúbica.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{eq. 14}$$

Assim, conhecendo o valor d_{hkl} , podemos saber o valor do parâmetro de rede do material.

Como as varreduras $\theta-2\theta$ “enxergam” apenas os planos paralelos à superfície da amostra, a presença de picos relativos a uma mesma família de planos nos diz que a amostra é monocristalina e a coordenada 2θ do centro deste pico diz qual família de planos está paralela à superfície da amostra.

Normalmente uma medida $\theta-2\theta$ convencional pode mostrar desvios pequenos na coordenada 2θ do centro do pico em relação ao valor previsto teoricamente, indicando uma alteração no parâmetro de rede na direção perpendicular à superfície da amostra. Isso significa que o material pode estar sendo comprimido (ou estendido) nesta direção por algum motivo, o que causa modificação em seu parâmetro de rede. Conhecendo a distância interplanar, que pode ser obtida através da coordenada do centro do pico e o os índices (hkl), o cálculo pelo qual podemos estimar o desvio no parâmetro de rede torna-se trivial. É comum observar esses desvios no parâmetro de rede em camadas epitaxiais devido a deformações introduzidas pela presença do substrato.

Para fazer as medidas $\theta-2\theta$, usamos o difratômetro como ele está sendo mostrado na Figura 5.4 e colocamos as amostras na cabeça goniométrica e alinhamos o equipamento de modo que a amostra fique no centro do anel. Depois da amostra devidamente montada e alinhada, nós movemos o goniômetro que movimenta o braço 2θ , onde está acoplado o detector, numa velocidade duas vezes maior do que movemos o goniômetro que controla a varredura no ângulo θ enquanto registramos a leitura do detector. Lembrando que a direção do movimento em θ e em 2θ estão mostradas na Figura 5.3.

As medidas $\theta-2\theta$ especulares são sensíveis a variações no parâmetro de rede nas direções perpendiculares à superfície da amostra, enquanto que as variações na direção paralela à superfície podem ser vistas por varreduras

$\theta-2\theta$ na geometria de incidência rasante, que serão discutidas mais à frente neste texto.

5.3. Varreduras em ω

Nas varreduras em ω (ω -scans) ou *Rocking Curves*, a amostra é alinhada em valores de ω e 2θ referentes a uma família de planos $[hkl]$ específica, em seguida fazemos varreduras movendo a amostra ao longo de ω em torno do pico (veja a Figura 5.5). Dessa forma, fazemos uma varredura transversal no espaço recíproco, como pode ser visto no esquema da Figura 5.5.

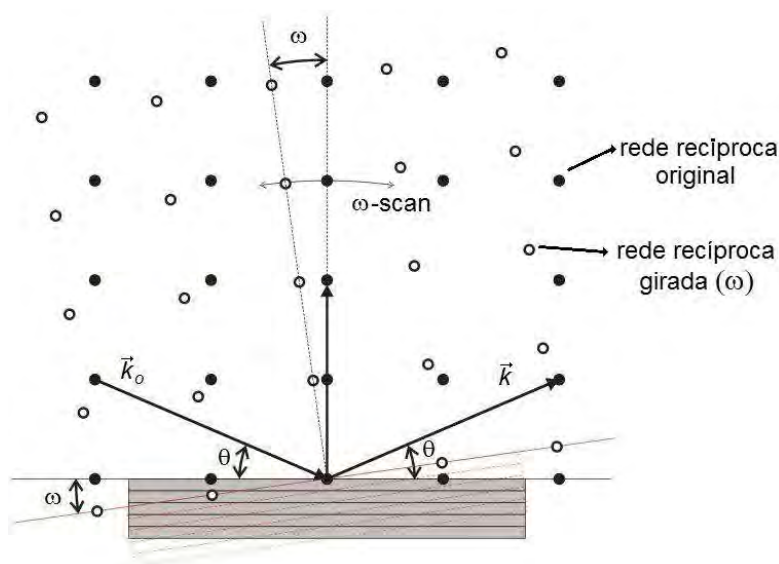


Figura 5.5. Representação de uma varredura em ω no espaço recíproco.

O centro do pico de uma varredura em ω está relacionada com o parâmetro de rede do material na direção paralela a superfície da amostra e a largura média a meia altura do pico está relacionada com a qualidade cristalina do material.

5.4. Mapas do espaço recíproco

Como vimos, varreduras $\omega - 2\theta$ investigam o espaço recíproco na direção perpendicular ao plano da amostra, enquanto que as varreduras em ω investigam numa direção aproximadamente paralela ao plano da amostra.

Assim, se fizermos várias varreduras $\omega - 2\theta$ para diferentes desvios em ω , podemos construir o que chamamos de mapa do espaço recíproco, que nos permite investigar a difração de raios X em torno de um ponto específico da rede recíproca.

As medidas de difração de raios X de alta resolução usando raios X gerados por tubos selados apresentadas nesse trabalho foram realizadas em um difratômetro de alta resolução Philips X'Pert instalado no laboratório de difração de raios X do LAS-INPE o. O sistema será descrito no item a seguir.

5.5. Difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD

A necessidade de um difratômetro de alta resolução pode ser verificada quando diferenciamos a equação de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$) obtendo a relação abaixo.

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \quad \text{eq. 15}$$

O limite de variação $\Delta d/d$ entre os planos é determinado pela diferença entre a variação no comprimento de onda $\Delta \lambda/\lambda$ (dispersão espectral) e a divergência do feixe $\Delta \theta$. Desta forma, se precisamos resolver variações nas distâncias interplanares $\Delta d/d$ da ordem de 10^{-5} , comuns em camadas epitaxiais, é necessário que tenhamos um feixe de raios X incidente com variações no comprimento de onda $\Delta \lambda/\lambda$ e divergência $\Delta \theta$ também nessa ordem de grandeza. Além do mais, é necessário que o goniômetro seja capaz de realizar movimentos angulares compatíveis com esta resolução. O conjunto dessas características não são encontradas nos difratômetros de raios X convencionais, que mesmo com o uso de fendas colimadoras, a divergência do feixe incidente ($\Delta \theta$) nunca é inferior a 0.1° ($\sim 10^{-3}$ rad).

O difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD (*Material Research Diffractometer*), usado neste trabalho, pode ser visto na Figura 5.6 e tem todas as características mencionadas no parágrafo anterior. O difratômetro

X'Pert é constituído por um goniômetro de alta resolução, o qual podemos equipar com diferentes módulos óticos pré-alinhados na saída do tubo (ótica primária) e na entrada do detector (ótica secundária). Essa flexibilidade na configuração permite a realização de diferentes tipos de medidas como “Rockin-curves”, varreduras $\theta - 2\theta$, mapas do espaço recíproco, medidas de refletometria de raios X, entre outras.



Figura 5.6. Vista frontal da câmara interna do difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD na configuração de Triplo Eixo.

O goniômetro de alta resolução conta com dois discos óticos possibilitando movimentos independentes nos braços ω de -4° a $+105^\circ$ e 2θ de -9° a 160° , ambos com passo de $0,0001^\circ$. O porta amostras permite o translado da amostra ao longo dos eixos x / y de $\pm 50 \text{ mm}$ com passo de $0,01 \text{ mm}$ e do eixo z (altura da amostra) de 10 mm com passo de $0,001 \text{ mm}$. Além disso, permite realizar a rotação da amostra ao longo de φ (azimutal) de 360° com passo de $0,01^\circ$ e ao longo de χ de $\pm 90^\circ$ com passo de $0,01^\circ$ (veja a Figura 5.3b).

O tubo de Raios X, com alvo de Cu e janela de berílio, pode ser configurado em foco linha ou foco ponto. No foco ponto, o tubo gera um feixe de secção circular com diâmetro de aproximadamente 2 mm , enquanto que no foco linha

o feixe tem formato achatado com altura de cerca de 2 mm (direção z) e largura limitada por uma máscara (*Beam Mask*) (no plano xy).

Dentre os módulos óticos pré-alinhados, o mais importante para a alta resolução é o monocromador de Bartels [49], que consiste em 4 monocristais de germânio ultrapuros arranjados de forma que o feixe oriundo do tubo em foco ponto incida nos cristais e reflita nas direções [220], desta forma, conseguimos um feixe (que incide na amostra) com divergência $\Delta\theta = 12'' = 5,7 \times 10^{-5} \text{ rad}$ e uma dispersão espectral $\Delta\lambda/\lambda \approx 2 \times 10^{-4}$ (veja a Figura 5.7).

De forma geral podemos combinar os módulos óticos para configurar o X'Pert de três formas principais, que são as configurações *rocking-curve*, triplo eixo e incidência rasante. Um esquema ilustrando as três configurações pode ser vista na Figura 5.7.

Na configuração *rocking-curve* (Figura 5.7a) o tubo é configurado em foco ponto e a ótica primária consiste apenas do monocromador de Bartels. Depois de difratado pela amostra, o feixe entra direto no detector de raios X com abertura angular de 1° . Como o próprio nome diz, essa configuração é usada para medir *rocking-curves* (varreduras em ω).

Se mantivermos o tubo em foco ponto e o monocromador de Bartels na ótica primária e adicionarmos um cristal analisador composto por dois cristais de germânio [220] na ótica secundária, temos a configuração de triplo eixo (Figura 5.7b). Essa configuração é usada para fazermos varreduras $\omega - 2\theta$ com alta resolução e mapas do espaço recíproco. Se chamarmos cada difração que o feixe sofre de um eixo, teremos o primeiro eixo no monocromador, o segundo na amostra e o terceiro no analisador, portanto o nome triplo eixo.

Ainda podemos colocar o difratômetro em uma configuração onde o tubo é posicionado em foco linha e colocamos uma fenda Soller, uma fenda de divergência e um atenuador na ótica primária e na ótica secundária um colimador de placas paralelas, uma fenda de divergência e um monocromador

de grafite (Figura 5.7b). Essa configuração é apropriada para medidas de refletometria de raios X e difração em incidência rasante.

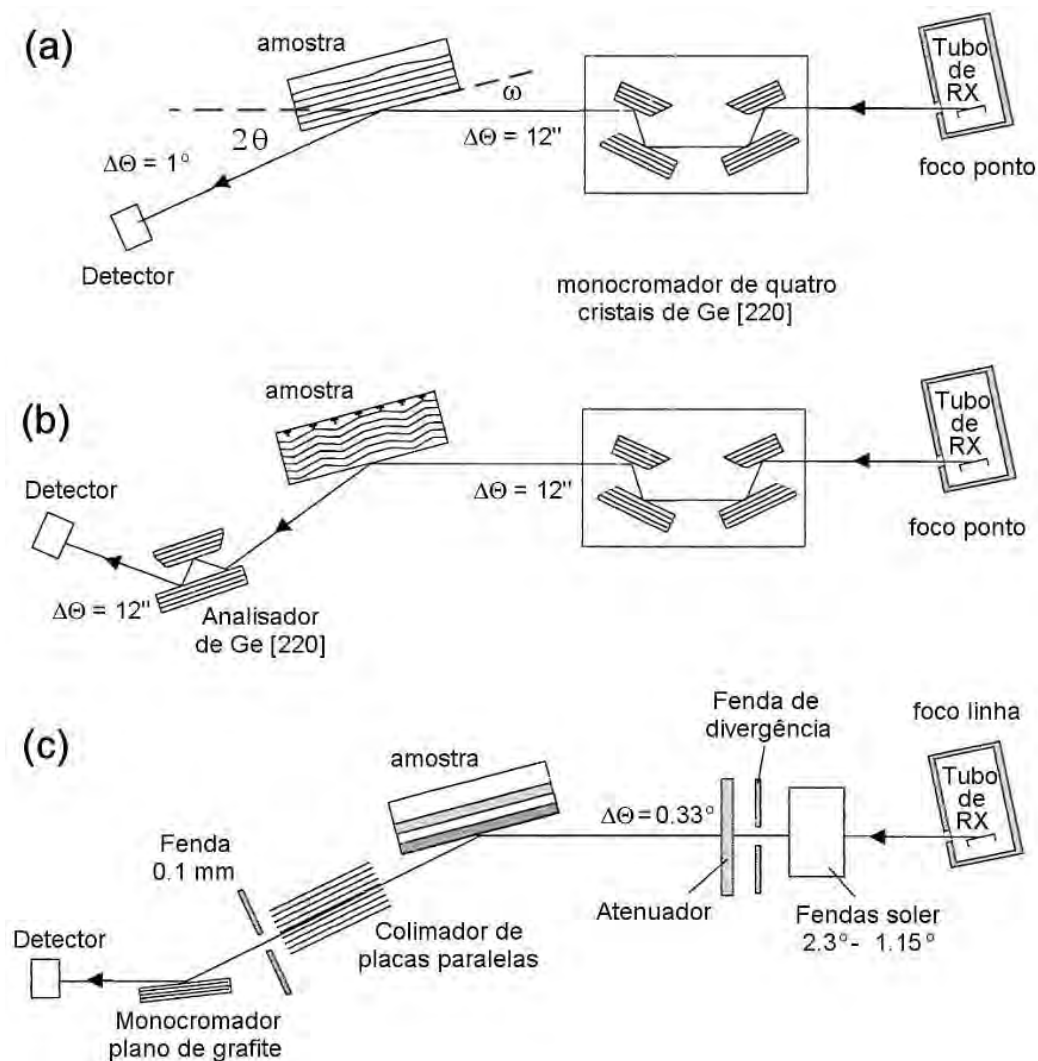


Figura 5.7. As três configurações básicas do difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD usado neste trabalho. (a) configuração de rocking-curve, (b) configuração de triplo eixo, (c) e configuração para medidas de refletividade e difração com incidência rasante em filmes finos.

6. REFLEXÃO E REFRAÇÃO DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS EM INTERFACES IDEAIS

Uma onda plana com comprimento de onda λ propagando-se num meio com índice de refração n_1 incide sobre uma interface plana entre dois meios com índices de refração diferentes (n_1 e n_2), com um ângulo de incidência θ_i , conforme mostrado na Figura 37. Nessa situação, é possível observar que uma parte da onda é refletida na interface sob um ângulo igual ao ângulo de incidência e outra parte é refratada fazendo um ângulo θ_r com o plano da interface, segundo a lei de Snell [50]. Dependendo dos valores de n_1 , n_2 e θ_i podemos ter uma reflexão externa total, ou seja, sem onda refratada [50, 51]. Também, a profundidade de penetração (δ) dessa onda no material depende fortemente desses mesmos parâmetros [51].

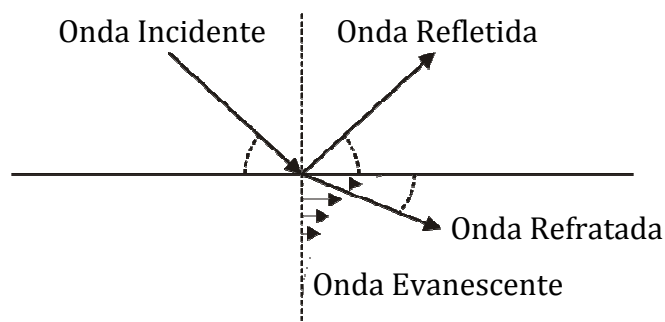


Figura 6.1. Representação da lei de Snell para refração e reflexão de uma onda plana numa interface entre dois meios com índices de refração n_1 e n_2 .

O índice de refração (n) de um material pode ser expresso como [52]:

$$n = \sqrt{1 + \frac{N e^2}{m \omega^2}} \quad \text{eq. 16}$$

Nessa equação, N é a densidade média de elétrons do material e r_e é o raio clássico do elétron. A constante K é conhecida como a constante de correção de dispersão.

Se considerarmos que existe absorção da onda pelo meio, podemos escrever o índice de refração de forma mais completa, como segue

$$n \equiv 1 - \delta - i\beta, \quad \text{eq. 17}$$

onde a parte real $(1 - \delta)$ continua dependendo de propriedades do material como a densidade e a parte imaginária β , está relacionado com a absorção da radiação pelo material. Os valores de δ variam normalmente no intervalo de 4×10^{-6} a 50×10^{-6} e β é cerca de 10 vezes menor [52].

A reflexão externa total ocorre quando a onda incide sob um ângulo de incidência crítico θ_c que faça α ser nulo quando aplicamos a lei de Snell. Assim, considerando que a onda vem de um meio com índice de refração muito próximo de 1 (como o ar) e passa para um meio onde a absorção da onda é desprezível ($\beta = 0$) com índice de refração $n = 1 - \delta$, nós temos que

$$(1)\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = (1 - \delta)\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right), \quad \text{eq. 18}$$

$$\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right) = (1 - \delta)\text{sen}\left(\frac{\pi}{2} - 0\right),$$

$$1 - \delta = \cos(\theta_c), \quad \text{eq. 19}$$

$$1 - \delta = 1 - \frac{\theta_c^2}{2} + O(\theta_c),$$

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta}. \quad \text{eq. 20}$$

Se considerarmos que x é a direção ao longo da interface e z é a direção normal à interface, a onda de raios X refratada que se propaga através da superfície da amostra é dada pela eq. 21.

$$\vec{E} = E_o e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = E_o e^{i\vec{k} \cdot (x\cos\alpha + z\sin\alpha)}. \quad \text{eq. 21}$$

Se usarmos a Lei de Snell, temos que

$$(1 - \delta) \cos(\alpha) = \cos(\theta).$$

Lembrando que $1 - \delta = \cos(\theta_c)$ (eq. 19) temos

$$\cos(\theta_c) \cos(\alpha) = \cos(\theta),$$

$$\cos(\alpha) = \frac{\cos(\theta)}{\cos(\theta_c)}. \quad \text{eq. 22}$$

Aplicando a última equação e a identidade $\sin^2(\alpha) = 1 - \cos^2(\alpha)$, podemos chegar ao seguinte resultado:

$$\sin(\alpha) = \sqrt{1 - \left[\frac{\cos(\theta)}{\cos(\theta_c)} \right]^2} = i \sqrt{\left[\frac{\cos(\theta)}{\cos(\theta_c)} \right]^2 - 1}. \quad \text{eq. 23}$$

Com isso, podemos obter o módulo do campo elétrico dentro do material $|\vec{E}|$ que é dado por eq. 24:

$$|\vec{E}| = E_o e^{-k \left\{ \left[\frac{\cos(\theta)}{\cos(\theta_c)} \right]^2 - 1 \right\}^{1/2} z} e^{ik \left[\frac{\cos(\theta)}{\cos(\alpha)} \right] x}. \quad \text{eq. 24}$$

Analisando a última equação, podemos notar que ela descreve uma onda que se propaga na direção x, ou seja, paralelamente à superfície da amostra (onda evanescente) e uma exponencial decrescente ao longo da direção z, ou seja, a intensidade diminui de forma relativamente rápida à medida que penetramos na amostra, implicando numa pequena profundidade de penetração (l) no material, que é dada pela eq. 25 [51, 52].

$$l = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\delta - \sin^2\theta}}. \quad \text{eq. 25}$$

O valor de l é em torno de 50 Å para a maioria dos materiais sólidos se usarmos $\lambda \approx 1$ Å. Lembramos que isso é para ângulos de incidência iguais ou menores que o ângulo de incidência crítico. Para ângulos de incidência maiores que θ_c a penetração no material é da ordem de 10^{-6} m.

7. REFLETOMETRIA DE RAIOS X

Se considerarmos um feixe de raios X monocromático e perfeitamente colimado que está viajando por um meio 1 de índice de refração n_1 e incide sobre a interface do meio 1 com o meio 2 que tem índice de refração n_2 e espessura d , se o ângulo de incidência (θ_i) for maior que o ângulo de incidência crítica, parte do feixe incidente é refletido e a outra parte é refratada passando para o meio 2. Ocorre um fenômeno idêntico quando o feixe que passou para o meio dois, encontra a interface com o meio 3 de índice de refração n_3 (veja a Figura 7.1). Por enquanto, também vamos considerar que as interfaces ente os meios são perfeitamente planas.

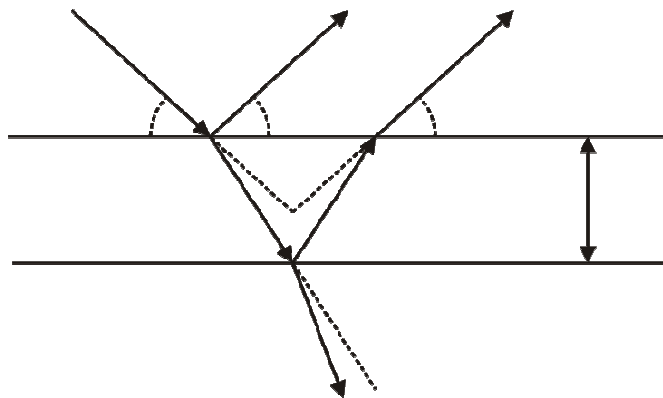


Figura 7.1. Esquema de um feixe de raios X cujo campo elétrico associado é $E_0 \cos(kz - \omega t)$ incidindo em um filme fino sobre um substrato. n_1 seria o índice de refração do meio onde a amostra estaria imersa, que normalmente é o ar, n_2 o índice de refração do filme e n_3 o índice de refração do substrato.

Usando os coeficientes de Fresnel para refletividade [52] e considerando apenas as reflexões de primeira ordem, a intensidade (I) do feixe refletido pelo conjunto das interfaces mostrado na Figura 7.1 é dada pela eq. 26 [52, 53],

$$I = I_0 \left(R_{12} + \frac{4n_1^2 n_2^2 \sin^2 \theta_i}{(n_1^2 + n_2^2)^2} \right) \quad \text{eq. 26}$$

Onde $R_{1,2}$ é a refletividade da interface entre o meio 1 e o meio 2; $R_{2,3}$ é a refletividade da interface entre o meio 2 e o meio 3. d_2 é a espessura do meio 2 e $k_{2,\perp}$ é a componente do vetor de onda do campo \vec{E}_2 perpendicular às interfaces ente os meios.

Para fazermos um modelo mais realístico onde a interface entre os meios 1 e 2 apresenta rugosidade, temos que multiplicar a refletividade (R) pelo fator de Debye-Waller [52, 54] obtendo assim uma equação para a refletividade total (R_{total}) é:

$$R_{total} = R e^{-\sigma_{1,2}^2 4k_{1,\perp}^2}. \quad \text{eq. 27}$$

Nessa equação, $\sigma_{1,2}$ é o desvio quadrático médio da posição dos átomos da interface entre os meios 1 e 2 em relação à posição média dos átomos no plano da interface e $k_{1,\perp}$ é o a componente perpendicular do vetor de onda do campo \vec{E}_1 [55, 56].

Observe que a intensidade do sinal refletido (R_{total}) é uma superposição dos feixes refletidos entre as duas interfaces mostradas na Figura 7.1 e depende da refletividade das interfaces entre os meios 1 e 2 e entre os meios 2 e 3, da espessura do meio 2 (d_2), da rugosidade da interface através do fator de Debye-Waller e do ângulo de incidência implícito no valor de $k_{2,\perp}$.

Medidas de refletometria de raios X consistem basicamente de medidas $\omega - 2\theta$ com valores de ω pequenos, normalmente menores que 3° . As varreduras mostradas neste trabalho foram feitas num difratômetro de Raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD descrito no item 5.5 na configuração de incidência rasante também descrita neste mesmo item.

7.1. Análise das medidas de refletometria de raios X

Um gráfico típico de uma medida de refletometria de raios X (refletograma) pode ser visto na Figura 7.2 que mostra o espectro de refletividade de raios X

medidos num filme de CaF_2 com espessura (t) de $32,6 \text{ nm}$ crescido sobre substrato de Si orientado na direção [111] por MBE com temperatura de substrato (T^{sub}) igual a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Para valores de ω maiores que o ângulo de incidência crítico ocorre a refração do feixe para dentro do filme de CaF_2 e a intensidade do feixe refletido cai exponencialmente. Quando o feixe refratado atinge a interface entre o filme e o substrato começa a interferência entre os feixes refletidos nas duas interfaces, formando as franjas de interferência devido à espessura finita do filme, características da curva de refletividade.

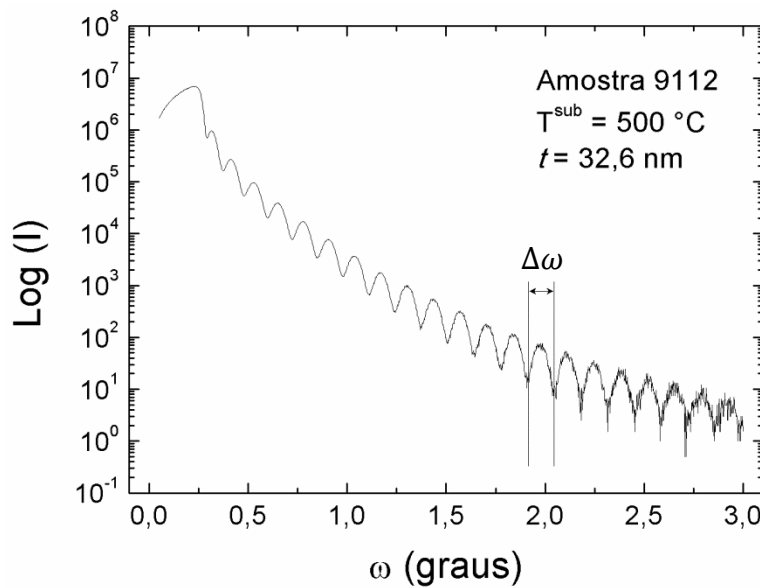


Figura 7.2. Refletograma de raios X de uma amostra de CaF_2 ($t = 32,6 \text{ nm}$) crescido sobre substrato de Si(111) a temperatura de substrato (T^{sub}) igual a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quando temos apenas três meios envolvidos como no caso de um filme crescido sobre um substrato, a periodicidade das oscilações ($\Delta\omega$) pode ser relacionada com a espessura da camada (t) de forma relativamente simples usando a seguinte fórmula:

$$t = \frac{\lambda}{2\Delta\omega} \quad \text{eq. 28}$$

Esta fórmula é válida para $\omega > 4\omega_c$ [53, 57] e o valor de $\Delta\omega$ deve ser usado em radianos.

Das medidas de refletometria de raios x também podemos determinar o valor do ângulo de incidência crítico, que é o ângulo para o qual a intensidade refletida é a metade da intensidade máxima $I_{m\acute{a}x}$ [58]. Para facilitar a determinação do ângulo crítico no gráfico de refletividade é aconselhável que o eixo das intensidades seja colocado em escala linear, como pode ser visto na Figura 7.3.

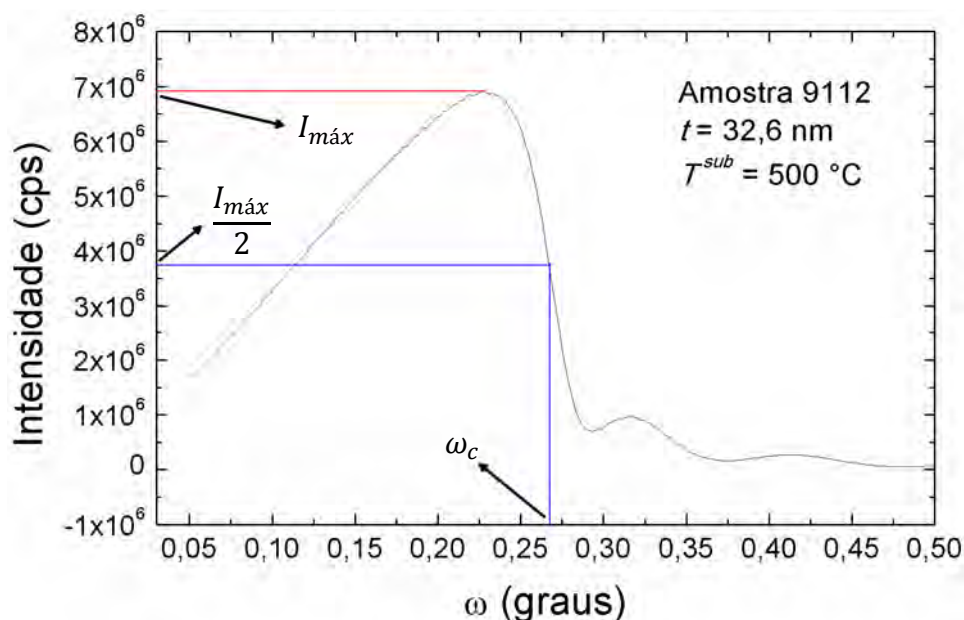


Figura 7.3. Refletograma de raios X de uma amostra de CaF_2 ($t = 32,6 \text{ nm}$) crescido sobre substrato de $\text{Si}(111)$ a temperatura de substrato (T^{sub}) igual a 500°C .

Os valores de t , $I_{m\acute{a}x}$ e ω_c determinados como descrito anteriormente, entram como dados iniciais para o ajuste das curvas teóricas às curvas de refletividade medidas. Nesse trabalho utilizamos o programa WinGIXA da Philips para simular as curvas de refletividade e chegar ao melhor ajuste. Do ajuste das curvas podemos obter além da espessura e do ângulo de incidência crítico as rugosidades da superfície do filme e da interface do filme com o substrato. O

WinGIXA também fornece um parâmetro numérico relacionado à qualidade do ajuste (χ^2) que é determinado através do desvio quadrático médio entre as intensidades medidas e calculadas em escala logarítmica.

A Figura 7.4 mostra uma curva de refletometria de raios X medida numa amostra de CaF_2 crescido sobre substrato de $\text{Si}(111)$ e a curva teórica que melhor se ajustou à curva medida, através do WinGIXA.

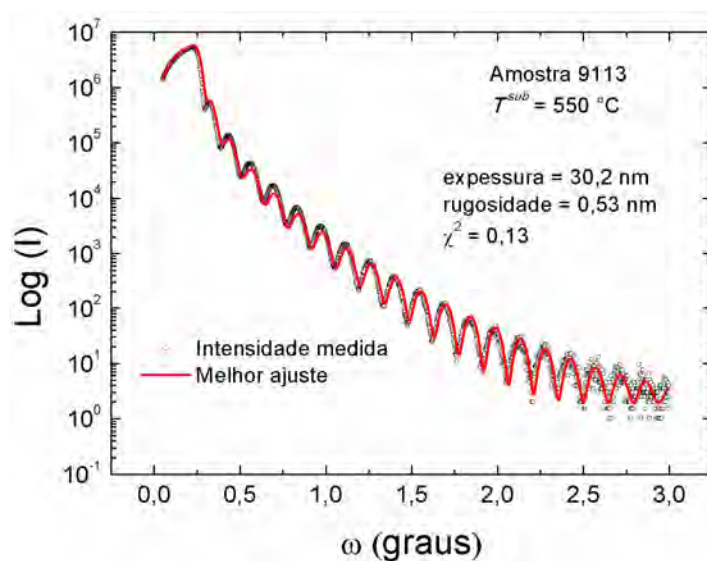


Figura 7.4. Dados de refletividade de raios X medida numa amostra de CaF_2 crescida sobre substrato de $\text{Si}(111)$) e a curva teórica com melhor ajuste calculada com o programa WinGIXA.

8. DIFRAÇÃO DE RAIOS X SÍNCROTRON

Devido à pequena quantidade de material depositado não foi possível observar sinal de difração de raios X nas amostras de filmes finos de CaF_2 crescidos sobre Si(111), utilizando os difratômetros convencionais de laboratório. Dessa forma foi preciso usar radiação síncrotron para completar a caracterização estrutural nessas amostras. Como a fonte síncrotron possui uma intensidade de feixe incidente cerca de oito ordens de grandeza maior que um tubo de raios X convencional, espera-se obter um sinal difratado plenamente mensurável usando a facilidade síncrotron.

A seguir faremos uma breve descrição da linha XRD2 do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) onde foram realizadas as medidas.

8.1. Linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

A Figura 8.1 mostra um esquema dos componentes básicos da linha XRD2 do LNLS. Após sair do anel, o feixe viaja por um caminho em vácuo dentro de um tubo metálico enquanto passa por diversos elementos óticos. O primeiro deles é um espelho curvo coberto com ródio que funciona como um filtro passa baixa que remove fótons de alta energia e foca o feixe na direção vertical (meridional). Em seguida temos um monocromador sagital de cristal duplo de Si(111) que permite escolher o comprimento de onda com resolução de 5 eV. Esse monocromador também é responsável por focar o feixe na direção horizontal. Ele transforma um feixe de 30 mm de largura por 1 mm de espessura num feixe monocromático de 1 x 1 mm². O monocromador sagital permite que a linha opere com energias num intervalo de 4 a 12 keV que corresponde a comprimentos de onda que vão de 3 a 1 Å, respectivamente, permitindo inclusive varreduras em comprimento de onda nesta faixa. O feixe ainda passa por um conjunto de filtros e detectores que permitem monitorar o feixe incidente na amostra. O último componente da linha é um difratômetro HUBER de quatro ou seis círculos que pode ser visto na Figura 8.2. A Figura

8.3 mostra um esquema que ilustra os movimentos possíveis da amostra e as posições da amostra e do detector.

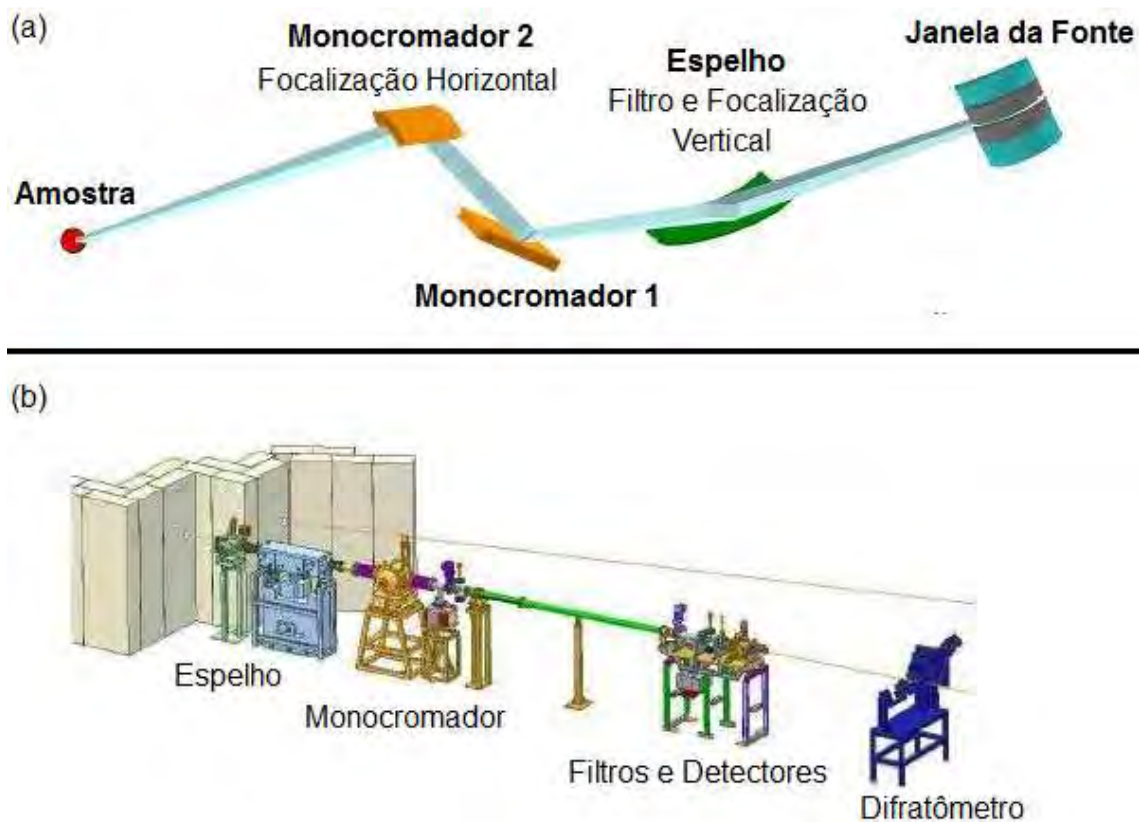


Figura 8.1. Esquema mostrando os componentes básicos da linha XRD2 do LNLs



Figura 8.2. Difratorômetro HUBER instalado na linha XRD-2 do LNLS.

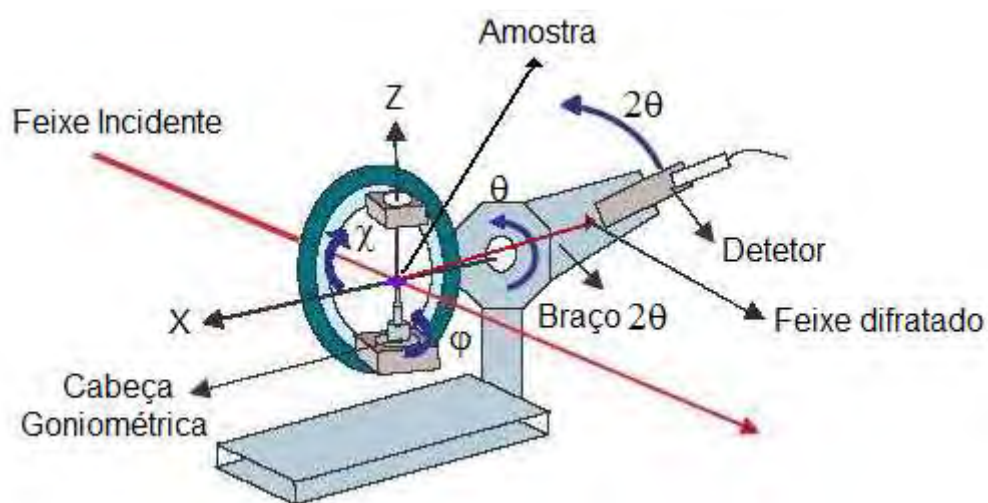


Figura 8.3. Esquema do difratômetro HUBER, mostrando os movimentos possíveis e a localização dos principais componentes.

No final do caminho em vácuo, cerca de 30 cm antes da amostra, há um conjunto de fendas que permite controlar a largura vertical e horizontal do feixe incidente.

O difratômetro fica dentro de uma cabana blindada contra raios X para evitar que os usuários da linha recebam doses excessivas de radiação e todo o sistema pode ser operado remotamente de fora da cabana com a ajuda de programas que funcionam em ambiente Linux.

No momento da realização deste trabalho tínhamos a possibilidade de usar três detectores: um Cyberstar, de cintilação, um Canberra de estado sólido (Ge) com uma resolução em energia de 160 eV e um detector de área Pilatus, baseado numa matriz de fotodiodos de Si. Optamos por usar o detector tipo Pilatus, pois a sua característica de detecção em paralelo poderia agilizar o trabalho de medidas de mapas do espaço recíproco.

Além da capacidade de detecção em área, o 2D Pilattus 100K da linha XRD2 (Figura 8.4) pode operar no modo single-photon-counting (contagem de único fóton), é composto por $487 \times 195 = 94\,965$ pixels, tendo cada um com área de $172 \times 172 \mu m^2$. A área ativa do detector é de $83,8 \times 33,5 mm^2$, a taxa de contagem de cada pixel é maior que $2 \times 10^6 counts/s/pixel$ (contagens por segundo em cada pixel), o tempo de resposta é abaixo de 2,7 ms , a faixa de energia que ele pode detectar vai de 3 a 30 keV e um *Framing rate* de 200 Hz .



Figura 8.4. Detector 2D Pilatus 100K que pode ser usado no difratômetro HUBER da linha XRD2 do LNLS.

Na linha XRD2 podemos fazer medidas de difração de raios X onde o feixe incide na superfície da amostra sob um ângulo maior que o ângulo de incidência crítico numa configuração chamada de coplanar e/ou em configurações onde o feixe incide sob um ângulo menor ou igual ao ângulo de incidência crítico, numa configuração experimental de incidência rasante chamada de configuração GID (*Grazing Incidence Diffraction* – Difração em Incidência Rasante) [59].

Medidas executadas na configuração coplanar são análogas às descritas no capítulo de difração de alta resolução usando o difratômetro X'Pert (capítulo 0), diferindo apenas por termos um feixe incidente muito mais intenso quando usamos fontes síncrotron.

No item a seguir vamos descrever as medidas realizadas em configurações GID.

8.2. Difração de raios X síncrotron na configuração de incidência rasante

Na configuração de incidência rasante (GID – *Grazing Incidence Diffraction*) medimos a difração da onda evanescente que viaja dentro do material paralelamente à superfície da amostra [59, 50, 52], desta forma somos capazes de investigar os planos perpendiculares a superfície da amostra.

Em condições de incidência rasante grande parte da radiação incidente é refletida especularmente na superfície da amostra e uma pequena parte penetra poucos nanômetros no material sendo difratada pelos planos perpendiculares ao plano da superfície. No caso de um feixe com $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ incidindo sob um ângulo de $0,2^\circ$ na superfície de um filme de CaF_2 cujo $\delta = 100,5 \times 10^{-7}$ e $\theta_c = 0,252^\circ$, a penetração do feixe será de aproximadamente 85 \AA [51, 52]. Dessa forma podemos dizer que o feixe difratado trás informações principalmente sobre a estrutura da superfície da amostra.

Como apenas uma pequena parte da radiação incidente na amostra realmente é difratada, temos que ter uma fonte muito intensa para que possamos ter um sinal difratado suficientemente intenso para ser medido, portanto a necessidade de uma fonte síncrotron.

A configuração básica usada em varreduras GID pode ser vista na Figura 8.5.

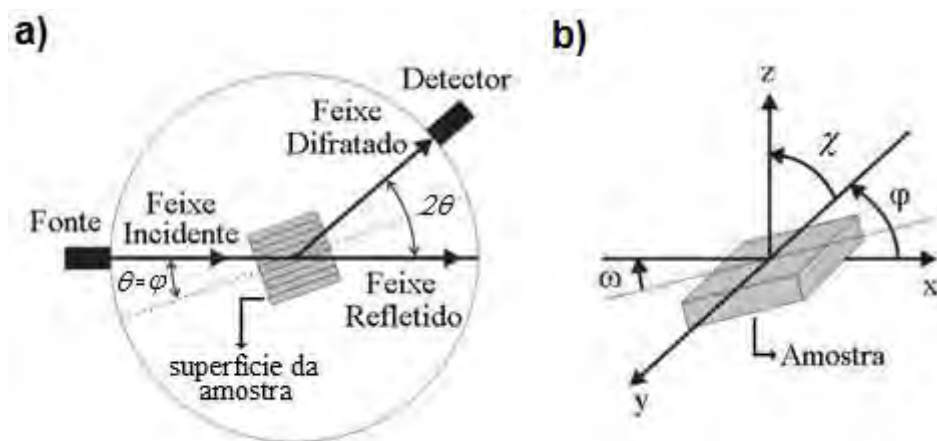


Figura 8.5. Configuração básica usada em medidas de difração de raios X na configuração GID.

Para entender melhor as diferentes varreduras que podem ser feitas nessa geometria, decompomos o vetor \vec{Q} num sistema de coordenadas relativo (radial-angular) como pode ser visto na Figura 8.6. Com varreduras ao longo de \vec{q}_a , ou seja, deixando o detector fixo (2θ fixo) e variando o ângulo φ , podemos obter informações a cerca do tamanho e forma de uma região com certo parâmetro de rede. Varreduras ao longo de \vec{q}_r , são o análogas em GID às varreduras $\omega - 2\theta$ nas técnicas especulares, enquanto que com varreduras ao longo de \vec{q}_z , nós podemos analisar a estrutura cristalina do material.

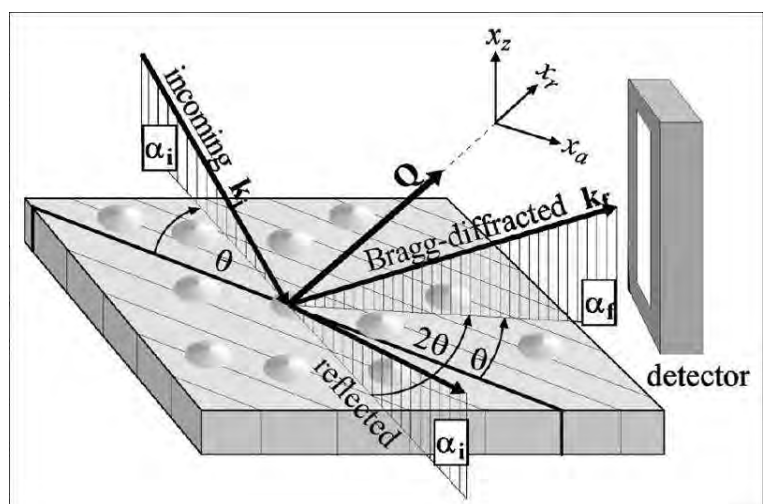


Figura 8.6. Geometria da configuração GID.

Fonte: [59].

9. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Os substratos usados neste trabalho consistem de pastilhas, com , cortadas de lâminas comerciais de silício crescidas na direção , com diâmetro de 100 mm e de espessura (como ilustrado na Figura 9.1).

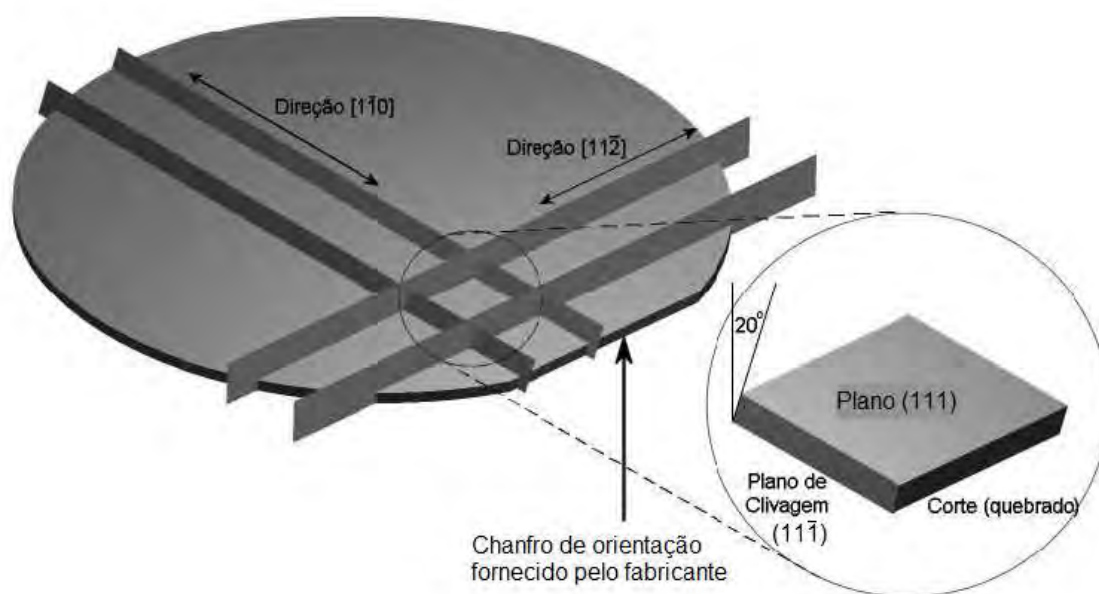


Figura 9.1. Clivagem das lâminas, substrato, de silício crescidas na direção , com diâmetro de 100 mm e de espessura.

As pastilhas são clivadas/cortadas com o auxílio de um aparelho riscador, construído no INPE/LAS especialmente para este fim (veja a Figura 9.2) [35]. Esse aparelho consiste, basicamente, de um braço articulado no qual é fixado uma ponta de diamante que se apoia sobre a superfície da lâmina por gravidade e uma mesa onde a lâmina pode ser presa por sucção pneumática. A mesa permite movimentar a lâmina em seu plano, sendo que este movimento pode ser de translação nas direções x e y ou de rotação no ângulo . O aparelho permite ajustar a pressão que a ponta exerce sobre a lâmina através do ajuste dos contrapesos no braço articulado.

Durante o corte, deve-se manter um fluxo de gás seco (N_2) no ponto de corte para evitar que partículas de silício, que se desprendem dali, voltem a se agregar à superfície da lâmina gerando defeitos.



Figura 9.2. Aparelho riscador, desenvolvido no INPE-LAS para clivar/cortar as lâminas de silício.

Depois de cortados, os substratos são montados num suporte de teflon onde cabem cerca de sete amostras (Figura 9.3). O suporte cabe dentro de um béquer de 200 *ml* e auxilia no processo de limpeza dos substratos que será descrito a seguir.

As lâminas comerciais de silício apresentam uma camada de óxido nativo (SiO_2), com cerca de 70 Å, e uma camada de contaminação por hidrocarbonetos, com cerca de 20 Å, que precisam ser removidos para possibilitar a deposição direta sobre o Si. Para isso, submetemos os substratos a um processo de limpeza que consiste de um processamento químico que será descrito no item a seguir e a um processamento térmico que é feito dentro da câmara principal do MBE, momentos antes do crescimento e, por isso, será descrito no item que descreve o processo de crescimento dos filmes, mais adiante.



Figura 9.3. Suporte de teflon que comporta até sete pastilhas usado na limpeza dos substratos de Si(111).

9.1. Processamento químico dos substratos de silício

O processamento químico segue basicamente o método de Shiraki [60] com algumas adaptações.

Abaixo temos os passos seguidos no decorrer do processamento químico:

- 1) Imersão em tricloroetileno ou tetracloreto de carbono, a temperatura de ebulição, por 5 a 10 minutos;
- 2) Imersão em metanol ou isopropanol, a temperatura de ebulição, por 5 a 10 minutos;
- 3) Imersão na solução de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4), a temperatura de 75 a 85 °C, por 15 minutos.
- 4) Imersão na solução comercial de BOE (*Buffered Oxide Etchant*), por 5 segundos, a temperatura ambiente;

- 5) Imersão na solução de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4), a temperatura de 55 °C, por 10 minutos.

Inicialmente, o substrato passa por um desengraxe (passos 1 a 3) onde a camada de hidrocarbonetos é removida, em seguida, é feita a decapagem (passo 4), onde a camada de óxido nativo é removida usando-se uma solução comercial de HF tamponada com NH_4F , conhecida como BOE, menos agressiva ao substrato do que a solução de $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ [61] e, finalmente, a proteção do substrato (passo 5) onde é crescida quimicamente uma camada de SiO_2 sem contaminantes e com espessura menor que a do óxido nativo (3 a 4 monocamadas). Essa camada de proteção é removida na etapa de processamento térmico que será descrita mais a frente.

A seguir, descrevemos alguns cuidados que devem ser tomados durante o trabalho no laboratório para garantir o bom resultado ao fim do processo.

Nos passos 1 e 2 os substratos são mergulhadas num béquer com o solvente a temperatura ambiente, em seguida, o banho é aquecido numa chapa quente até que o líquido entre em ebulição. Os substratos permanecem no banho por 5 a 10 minutos sem controle de temperatura garantindo apenas que o solvente esteja em ebulição. A retirada do suporte do banho é feita lentamente para permitir que os substratos fiquem por mais dez ou vinte segundos expostos ao vapor do banho, sendo retirados lentamente. Este procedimento propicia a condensação do vapor na superfície da amostra e posterior gotejamento, carreando eventuais partículas desprendidas durante a fervura e que poderiam voltar a se fixar na superfície dos substratos.

Os substratos saem do passo 1 e vão direto para o passo 2, mas do passo 2 para o passo 3, elas são lavadas com água deionizada (DI) em abundância. Os substratos descansam mergulhados em água DI até que se prepare o banho do passo 3.

No passo 3, espera-se até que a solução de NH_4OH : H_2O (1:4) alcance a temperatura de 75 °C para depois adicionar o H_2O_2 à solução e esperar novamente a temperatura atingir 75 °C. Os substratos são então mergulhados na solução, onde ficarão 15 minutos. Depois do banho, os substratos são novamente lavados e repousam em água DI até que o aparato para o passo 4 esteja devidamente preparado.

Antes da decapagem (passo 4), os substratos devem ser bem secos com fluxo de N_2 ultra-seco, em seguida, eles são mergulhados na solução BOE até que o óxido nativo seja totalmente removido, o que acontece em cerca de dois segundos de mergulho.

Podemos saber que o óxido nativo foi removido observando o molhamento da superfície dos substratos, pois o SiO_2 é hidrofílico enquanto o Si é hidrofóbico. Portanto, enquanto for observado um filme de água sobre a superfície, ao tirar os substratos do banho, a camada de SiO_2 ainda não foi totalmente removida.

Depois da imersão na solução BOE, os substratos são novamente lavados em três banhos consecutivos de H_2O DI e repousam num banho de água DI. Neste passo, o repouso não deve ser longo, não devendo ultrapassar 10 minutos.

O passo 5 consiste da etapa de proteção, nele as amostras só entram no banho após a solução estar na temperatura de 75 °C. Este processo deixa uma camada de óxido (SiO_2) com 3 a 4 camadas atômicas de espessura, o que corresponde à cerca de 10 Å protegendo a superfície do Si. Em seguida, os substratos são armazenados numa caixa seca que consiste de um recipiente onde mantemos permanentemente uma atmosfera positiva de N_2 ultraseco. Os substratos ficam nessa condição até serem introduzidos na câmara de crescimento do MBE onde passarão pelo processamento térmico imediatamente antes do crescimento.

10. CRESCIMENTO POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR E CARACTERIZAÇÃO IN SITU DOS FILMES DE FLUORETO DE CÁLCIO

Nesse tópico, vamos descrever o processo de inserção do substrato no sistema MBE, a etapa de pré-aquecimento feito na câmara de preparação, a etapa de processamento térmico do substrato e a deposição dos filmes de CaF_2 e a observação *in situ* pela técnica RHEED.

Tomamos o cuidado de usar pinças, luvas e máscaras durante o manuseio do substrato para reduzir as possibilidades de contaminação; manter a caixa seca e a porta da câmara de inserção num ambiente sob fluxo laminar; executar o processo de carregamento num intervalo de tempo curto, para que o interior da câmara de inserção ficasse o mínimo possível em contato com a atmosfera do laboratório.

A etapa de carregamento do substrato no sistema MBE consiste em retirar o substrato da caixa seca, onde ele fica armazenado após o processamento químico, fixá-lo num porta-substrato e carregar o porta-substrato na câmara de inserção do sistema.

O porta-substrato usado é de molibdênio, e as pastilhas são fixadas nele mecanicamente através de garras (veja a Figura 10.1). Em seguida abrimos a câmara de inserção que é mantida sob vácuo por uma bomba turbo molecular.

O porta-substratos é posto num cassete que comporta até 6 porta-substratos, em seguida fechamos a câmara de inserção e iniciamos imediatamente o bombeamento.

Na câmara de preparação, fazemos um pré-aquecimento no substrato a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos aproximadamente, para eliminar principalmente o vapor de água residual no substrato. A atmosfera na câmara de preparação é da ordem de 10^{-9} torr, mantida por bombas iônicas.

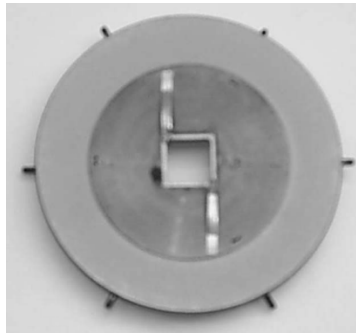


Figura 10.1. Porta-substratos de molibdênio usado no crescimento MBE.

Neste porta-substratos as amostras são fixadas mecanicamente através de garras.

Depois do pré-aquecimento, esperamos o substrato esfriar e quando ele atinge uma temperatura menor que 100 °C, abrimos a válvula gaveta que isola a câmara de preparação da câmara de inserção, permitindo a transferência do substrato para a câmara de crescimento. Uma vez que o substrato esteja na câmara de crescimento, fechamos a válvula gaveta, isolando novamente as câmaras.

Dentro da câmara de crescimento, podemos iniciar o processamento térmico do substrato que será descrito a seguir.

10.1. Processamento térmico do substrato de silício

A limpeza térmica é feita dentro da câmara de crescimento MBE para remover a camada protetora de óxido intencional remanescente do processamento químico. A base do processo é que a elevação da temperatura do substrato ativa uma reação entre o SiO_2 da camada protetora e o Si do substrato, convertendo o SiO_2 em SiO , que é muito mais volátil, segundo a equação $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2\text{SiO}$. Dessa forma, a desoxidação térmica consome Si do substrato, por isso, devemos garantir que a camada de óxido protetora seja fina, pois, do contrário podemos causar uma “erosão” exagerada da superfície do substrato.

Se monitorarmos o padrão RHEED da superfície do substrato durante o aquecimento da amostra, veremos inicialmente um padrão característico da superfície do Si(111) oxidada, que consiste do padrão do Si(111) ofuscado devido à presença da camada de óxido fina e amorfa (Figura 10.2a).

Quando o óxido é removido, superfície do substrato de Si(111) se reorganiza na reconstrução 7x7 [36, 62]. Desta forma, podemos acompanhar a desoxidação da superfície através do RHEED, pois quando o óxido é completamente removido, observamos um padrão característico da reconstrução 7x7 do Si(111), como mostrado na Figura 10.2b.

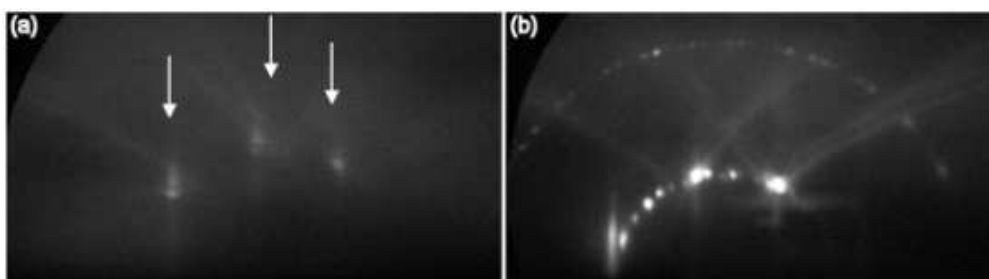


Figura 10.2. a) Padrão RHEED característico da superfície oxidada do substrato de Si(111). b) Padrão RHEED característico da reconstrução 7x7 do Si(111), após a remoção térmica da camada de óxido protetora.

Após constatada a reconstrução 7x7, definimos a temperatura do substrato e das fontes nos respectivos controladores de temperatura e iniciamos o processo de deposição, logo após as temperaturas serem atingidas e estabilizadas.

A seguir descreveremos o crescimento dos filmes de CaF_2 por MBE e a caracterização através do RHEED.

10.2. Crescimento e caracterização in situ

Com os substratos dentro da câmara de crescimento, imediatamente, após o término da limpeza térmica e com as temperaturas da fonte e do substrato

estabilizadas nos valores desejados para o crescimento, posicionamos o substrato de forma que ele fique diretamente exposto ao fluxo molecular e podemos iniciar a deposição do CaF_2 , abrindo o obturador da fonte.

Neste trabalho, crescemos três séries de amostras (séries I, II e III), totalizando 16 amostras, com a temperatura de substrato variando de 400 a 700 °C e a temperatura da fonte de CaF_2 fixa em 1250 °C. Para as séries I e II o tempo de crescimento foi de 20 minutos e de 7 minutos para a série III. Na Tabela 10.1 temos os dados relacionados ao crescimento dos filmes e os resultados da caracterização de superfície dos filmes por AFM e refletometria de raios X que ainda serão discutidos.

Imediatamente após a abertura do obturador da fonte de CaF_2 , o padrão RHEED característico da reconstrução 7×7 do Si(111) muda devido à presença do CaF_2 , como pode ser visto na Figura 10.3 a e b, obtidas 5 s após a abertura do obturador para duas amostras crescidas a 400 °C e 550 °C, respectivamente. Para o crescimento com temperatura de substrato em 400 °C, o padrão RHEED após 20 s de crescimento exibe barras, pontos fixos e anéis concêntricos. Este padrão fica melhor definido após 30 s de crescimento e totalmente estabelecido após 10 min, permanecendo assim até o final do crescimento (20 min) (ver Figura 10.4).

Para temperatura de substrato de 550 °C, inicialmente (5 s) podemos ver o padrão da reconstrução 7×7 do Si(111) e a presença de barras cujo espaçamento indica que são referentes ao $\text{CaF}_2(111)$. Após 20 s de crescimento praticamente só vemos as barras paralelas que se tornam mais evidentes com 10 minutos de crescimento e persiste até o final do crescimento em 20 minutos.

Tabela 10.1. Dados do crescimento e caracterização de superfície dos filmes de CaF_2 crescidos sobre Si(111): Temperatura da célula de $\text{CaF}_2 = 1250\text{ }^\circ\text{C}$; tempo de crescimento = 20 min para as séries I e II e 7 min para série III; temperatura do substrato (T^{sub}); ângulo crítico para reflexão externa total (ω_c); espessura da camada (t), rugosidade da camada determinada através do melhor ajuste das curvas de refletometria de raios X com WINGIXA (R^{fit}); desvio médio entre a intensidade medida e calculada em escala logarítmica (χ^2); densidade de grãos (GD); Rugosidade média (R_a) e média quadrática (R_q) obtidas da análise das imagens de AFM.

Série	Amostra	T^{sub} ($^\circ\text{C}$)	ω_c (graus)	t (nm)	R^{fit} (nm)	χ^2	GD (10^7 cm^{-2})	R_a (nm)	R_q (nm)
I	9099	400	0,267	27,9	1,3	0,174	225	$8,7 \pm 0,8$	11 ± 1
	9103	450	0,267	29,9	1,0	0,153	251	$9,6 \pm 0,8$	12 ± 1
	9098	500	0,267	27,8	1,0	0,211	4,6	$5,6 \pm 0,6$	13 ± 1
	9100	550	0,253	28,6	0,9	0,284	1,9	$1,2 \pm 0,2$	6 ± 2
	9101	600	0,267	29,8	1,3	0,178	63	23 ± 1	32 ± 1
	9102	650	0,267	30,2	1,1	0,123	2,9	$1,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
II	9112	500	0,269	32,6	0,5	0,108	26	$0,76 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,1$
	9113	550	0,267	30,2	0,5	0,126	3,4	$1,3 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,3$
	9117	585	0,257	29,0	1,7	0,226	217	$6,4 \pm 0,1$	$8,9 \pm 0,1$
	9114	600	0,255	30,0	1,0	0,200	48	15 ± 1	22 ± 1
	9118	615	0,269	28,8	0,5	0,124	0,4	$0,58 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,2$
	9115	650	0,269	29,0	0,6	0,125	0,4	$0,64 \pm 0,04$	$1,4 \pm 0,4$
III	9116	700	0,267	27,9	1,0	0,243	4,1	$1,4 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$
	9131	500	0,241	11,3	0,8	0,434	-	$5,64 \pm 0,03$	$11,3 \pm 0,1$
	9132	525	0,247	10,0	0,6	0,404	-	$0,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,3$
	9133	550	0,249	10,8	0,6	0,110	-	$0,79 \pm 0,07$	$3,7 \pm 0,3$

Na Figura 10.4, podemos ver o padrão RHEED obtido no final do crescimento para todas as amostras da série I, onde as temperaturas de substrato variam de 400 °C a 650 °C. Observamos que de acordo com o RHEED, a desordem na superfície das amostras vai diminuindo da amostra crescida a 400 °C até a amostra crescida a 550 °C, que parece ter a superfície mais organizada. A desordem aumenta na amostra crescida a 600 °C e volta a diminuir em 650 °C.

Com o intuito de observarmos melhor o pico de rugosidade em torno de 600 °C, crescemos uma segunda série de amostras (Série II) onde variamos a temperatura do substrato de 500 °C a 700°C e fizemos um refinamento em torno de 600 °C, com amostras crescidas a 585 °C e a 615 °C. Os resultados das medidas de RHEED podem ser vistos na Figura 10.5, onde podemos constatar um pico evidente de rugosidade em torno de 600 °C.

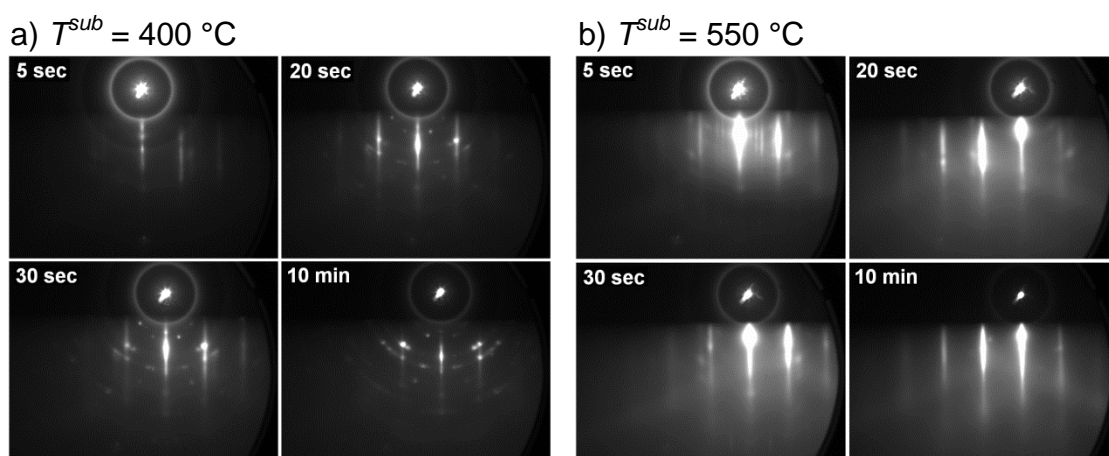


Figura 10.3. Padrões RHEED mostrando a evolução do crescimento da camada de CaF_2 depositada sobre o $\text{Si}(111)$, obtidos em 5 s, 20 s, 30 s e 10 min após o início do crescimento. a) Para amostra crescida com temperatura do substrato igual a 400 °C. b) Para amostra crescida com temperatura do substrato igual a 550 °C. As duas amostras são da série I.

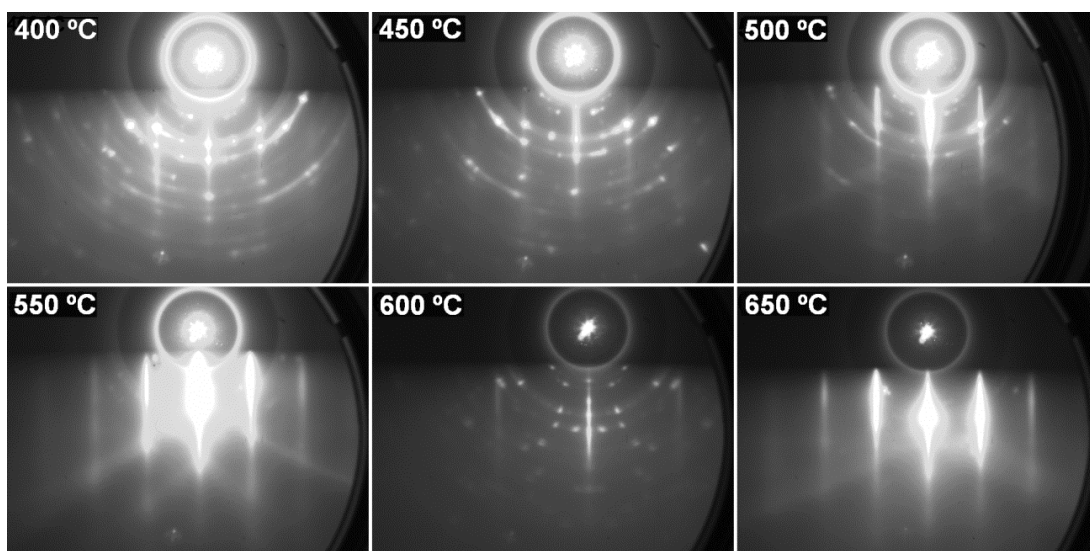


Figura 10.4. Imagens RHEED obtidas no final do crescimento (20 *min*) dos filmes de CaF_2 crescidos sobre Si(111) para temperaturas de substrato variando de 400 até 650 °C (amostras da série I).

As medidas de RHEED nas amostras das séries I e II mostraram que as temperaturas de substrato para as quais temos menores rugosidades da superfície de filmes estão em dois intervalos, um de 500 a 550 °C e outro de 615 a 700 °C. Os pontos observados nos padrões referentes as amostras crescidas no intervalo de 400 a 500 °C e em torno de 600 °C indicam que existem ilhas tridimensionais aleatoriamente orientadas sobre a superfície do filme.

Na Figura 10.6 podemos ver os padrões RHEED para as amostras da série III, onde a deposição do CaF_2 foi feita por sete minutos. Podemos ver que as amostras crescidas em temperaturas de substrato iguais a 525 °C e 550 °C apresentam superfície mais ordenada que a crescida a 500 °C.

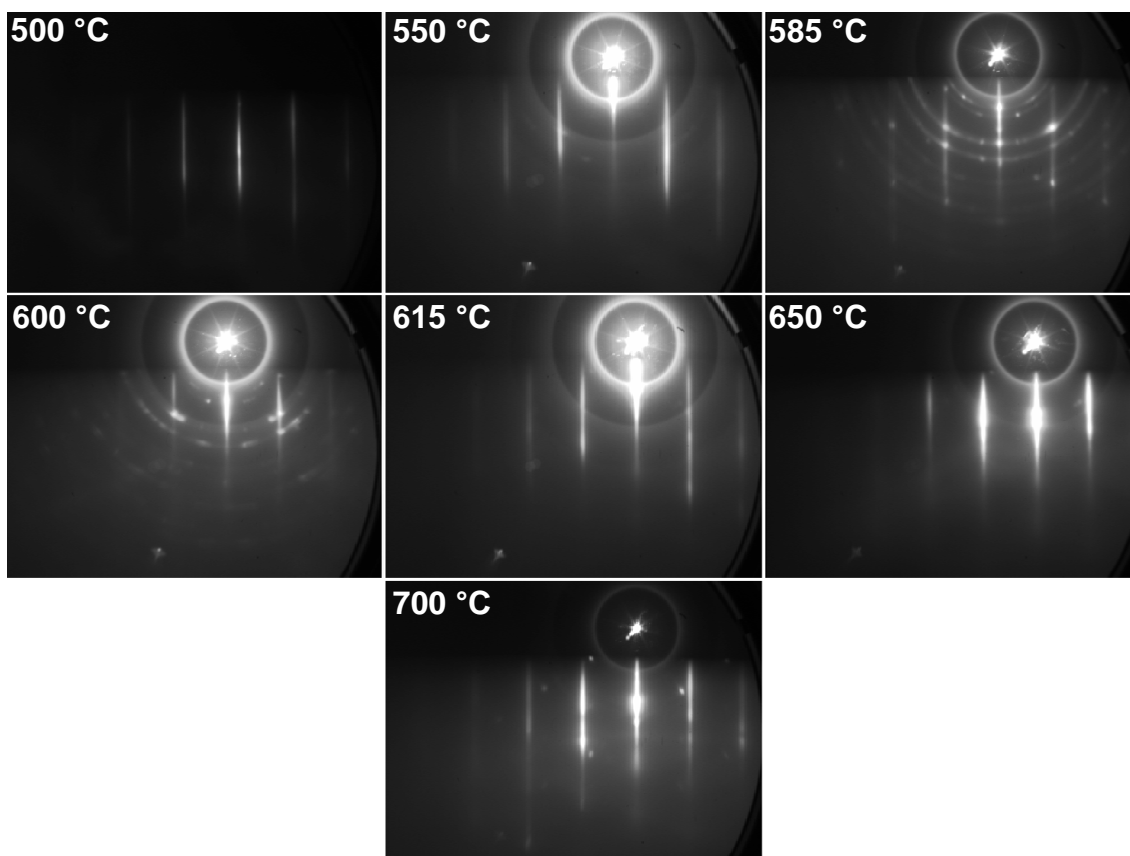


Figura 10.5. Imagens RHEED obtidas no final do crescimento (20 de crescimento) das amostras da Série II, crescidas em temperaturas de substrato variando de 500 a 700 °C.

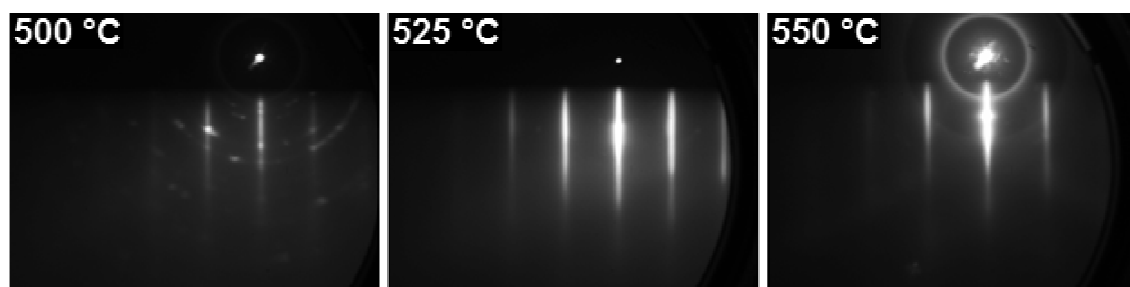


Figura 10.6. Padrões RHEED dos filmes de CaF_2 sobre Si após 7 min de crescimento, para as amostras da série III.

Para comparar com os resultados do RHEED, usamos outras técnicas para caracterizar a superfície dos filmes de CaF_2 . A seguir, discutiremos as medidas de microscopia de força atômica *ex situ*.

10.3. Caracterização dos filmes de fluoreto de cálcio por microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica mostrado na Figura 4.9 e descrito na Seção 4.1 foi utilizado para fazer as imagens da superfície dos filmes crescidos. Para as imagens deste trabalho, o AFM foi configurado no modo contato e utilizou-se ponta de nitreto de silício, modelo NP20, e com scanner que permite varrer janelas de no máximo $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$ no plano da amostra (x,y) e $10\ \mu\text{m}$ na direção perpendicular (z). As imagens foram adquiridas e tratadas com a ajuda do aplicativo Research NanoScope 7.30, descrito na Seção 3.3 (veja a Figura 3.7).

A Figura 10.7 mostra as imagens das amostras da série I crescidas com temperaturas de substrato entre 400 a 650 °C. As imagens têm dimensões laterais de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ e 100 nm de fundo de escala em altura, como pode ser observado na escala de cores.

Um dos parâmetros obtidos das medidas de AFM é a densidade de grãos na superfície, definida como a quantidade de grãos por unidade de área (cm^{-2}). Para fazer essa contagem, consideramos um grão todas as ilhas tridimensionais com altura maior que 100 nm e o procedimento de contagem seguiu o seguinte critério:

- i) Para amostras com densidade maior que $10^8\ \text{cm}^{-2}$: escolhemos três janelas com dimensões laterais de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ em posições aleatórias sobre a imagem de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, em seguida fizemos a média das três contagens e, por fim, a conversão para grãos por centímetro quadrado (cm^{-2});
- ii) Para amostras com densidade menor de $10^8\ \text{cm}^{-2}$: contamos todos os grãos visíveis numa imagem de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ e depois fizemos conversão para cm^{-2} .

Podemos ver que a amostra crescida a 400 °C apresentou a maior densidade de grãos ($2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$), sendo estes ilhas tridimensionais sobre uma superfície lisa, como indicado pelo RHEED. A densidade de grãos diminui significativamente com o aumento da temperatura do substrato até 550 °C, onde temos uma densidade duas ordens de grandeza menor ($2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$). Em 600 °C temos grãos numa densidade de $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ dispostos sobre uma superfície rugosa onde é possível observar claramente a existência de padrões triangulares e em 650 °C a superfície volta a ficar lisa e a densidade de grãos cai para $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

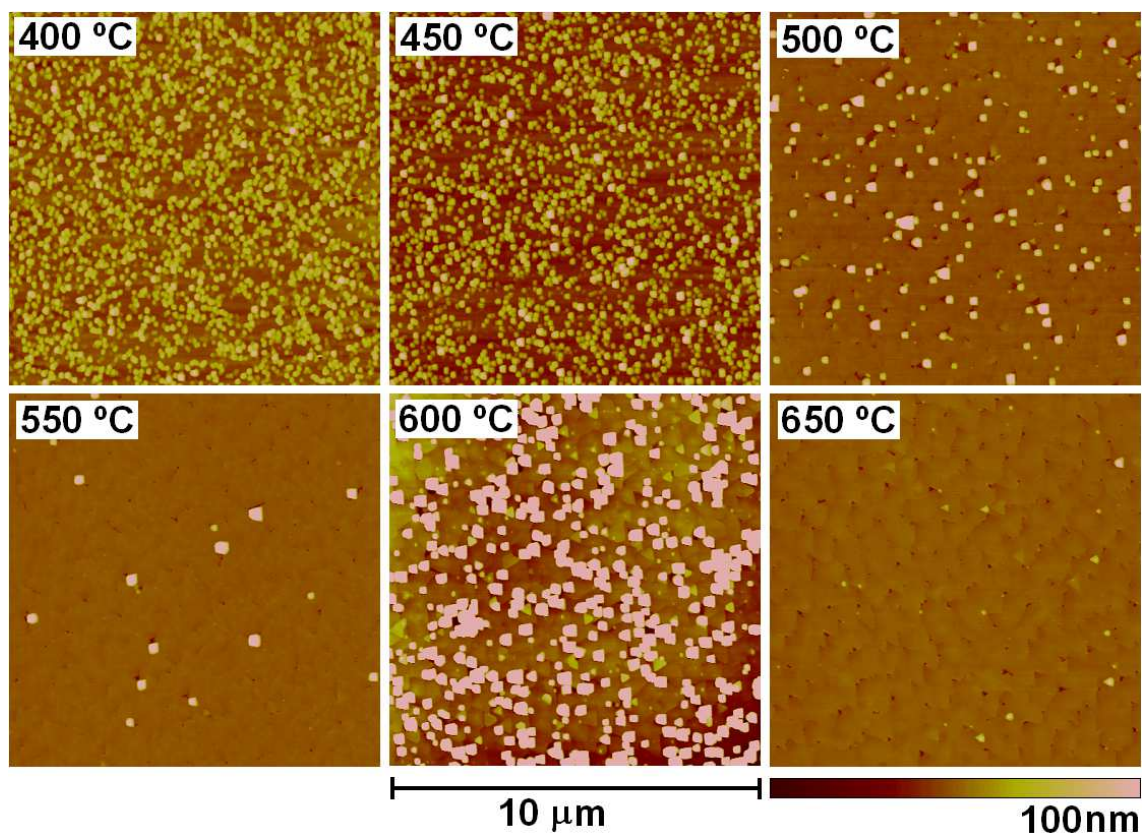


Figura 10.7. Imagens de AFM das amostras de filmes de CaF₂ da série I crescidas a temperaturas de substrato que variam de 400 a 650 °C.

Esses resultados corroboram perfeitamente as medidas de RHEED, onde também vimos um aumento na desordem da superfície em torno de 600 °C.

A Figura 10.8 mostra imagens com maior aumento ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) das amostras da série II crescidas com temperatura de substrato em torno de $600\ ^\circ\text{C}$ (585 a $615\ ^\circ\text{C}$). Podemos ver que as amostras crescidas a 585 e $600\ ^\circ\text{C}$ apresentam densidade de grãos na ordem de $10^9\ \text{cm}^{-2}$, dispostos sobre uma superfície irregular, e que as amostras crescidas a 550 e $615\ ^\circ\text{C}$ apresentam uma densidade de grãos da ordem de $10^7\ \text{cm}^{-2}$, distribuídos sobre uma superfície lisa, em acordo com as imagens de RHEED.

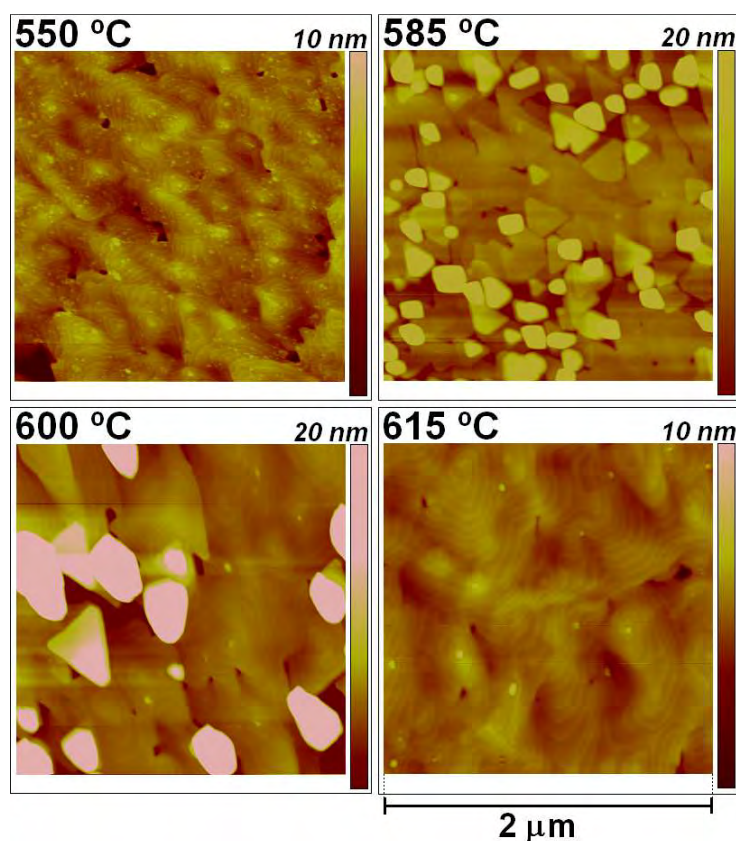


Figura 10.8. Imagens de AFM de filmes de CaF_2 da série II crescidos à temperaturas de substrato variando de 550 a $615\ ^\circ\text{C}$.

Nas imagens de AFM, feitas nas amostras da série I e II, ficam perfeitamente visível os degraus de monocamadas na superfície do CaF_2 responsáveis pelo alongamento das barras nos padrões RHEED. Para temperaturas maiores que $615\ ^\circ\text{C}$ surgem trincas na superfície do filme. Também podemos ver a

existência de pequenos buracos (*pinholes*) e que a densidade e tamanho dos buracos aumentam com o aumento da temperatura do substrato.

Na amostra crescida com temperatura de substrato em 700 °C podemos ver facilmente as trincas na superfície do filme de CaF_2 (veja a Figura 10.9). As trincas surgem devido à grande diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do Si e do CaF_2 .

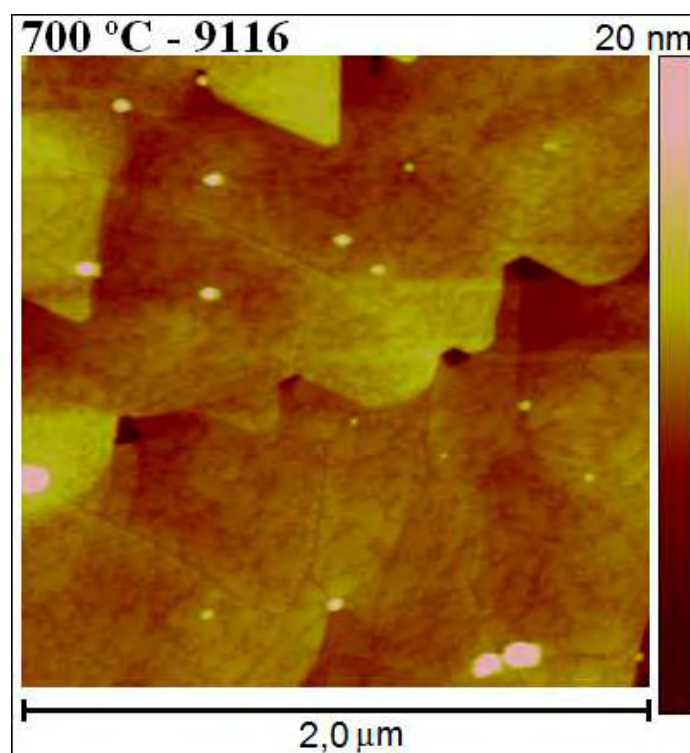


Figura 10.9. Imagem de AFM da amostra 9116 da série II crescida com temperatura de substrato em 700 °C. Podemos observar trincas na superfície do filme.

Uma informação quantitativa acerca da morfologia da superfície dos filmes é dada pela rugosidade média (R_a) dada pela eq. 4 e pela rugosidade média quadrática (R_q) dada eq. 5, ambas calculadas a partir das imagens de AFM com a ajuda do aplicativo Research NanoScope 7.30, como discutido no capítulo 4. Os valores de R_a e R_q para séries I e II podem ser vistos na Figura 10.10. Cada ponto corresponde à média aritmética da rugosidade calculada

para três varreduras de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ em posições escolhidas aleatoriamente sobre a amostra e as barras de erros correspondem ao desvio quadrático médio das três medidas dos valores de rugosidade.

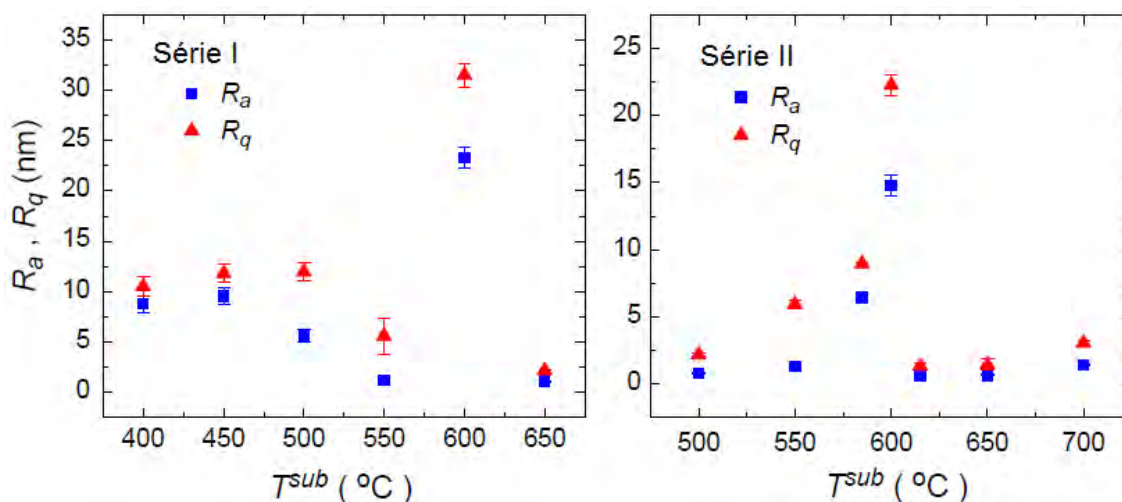


Figura 10.10. Rugosidade média (R_a) e média quadrática (R_q), extraídas das imagens de AFM das amostras de filmes de CaF_2 das séries I e II.

Podemos observar que, para a série I, a rugosidade da superfície diminui de 10 para 3 nm enquanto a temperatura do substrato aumenta de 400 para 550 °C. subitamente, a rugosidade sobe para 28 nm na amostra crescida a 600 °C e diminui para 2 nm na amostra crescida a 650 °C. O mesmo comportamento foi observado na série II, onde também vemos um pico de rugosidade em torno de 600 °C.

O aumento da rugosidade da superfície do filme de CaF_2 em torno de 600 °C já foi reportado na literatura [4]. Observando os resultados do RHEED e do AFM podemos dizer que quando a rugosidade da superfície é alta no início da deposição (20 s) ela permanece alta até o final do crescimento. Assim, podemos inferir que o comportamento da rugosidade da superfície do filme de CaF_2 está relacionado com a temperatura de transição para o regime de

nucleação nos degraus durante o crescimento do filme sobre substrato de Si, reportado por J. Wollschläger em 2003 [63] (ver Figura 10.11).

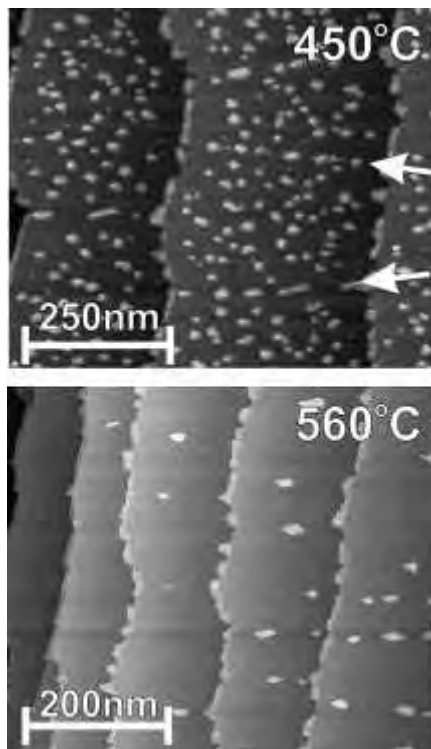


Figura 10.11. Imagem de STM do início da nucleação de CaF_2 crescido sobre Si(111) para duas temperaturas de substrato diferentes. Observamos que com o aumento da temperatura do substrato a nucleação tende a ocorrer principalmente nos degraus do substrato.
Fonte: [63].

Outra explicação para os resultados obtidos até o momento pode ser a transição da reconstrução (1×1) para (3×1) observada para temperaturas maiores de 500°C durante a deposição de filmes de CaF_2 por MBE sobre substratos de Si(111) reconstruídos (7×7) . Esta transição é devido ao fato de que para temperaturas de substrato maiores que 500°C as primeiras moléculas de CaF_2 que atingem o substrato perdem um átomo de flúor formando uma camada de transição de CaF ligada ao Si (Si-Ca-F ou Si-F-Ca) [64].

Os dados relativos ao crescimento e caracterização de superfície dos filmes de CaF_2 sobre o Si(111) pelas técnicas RHEED e AFM estão dispostos na Tabela 10.1.

Na Figura 10.13 podemos comparar as imagens de RHEED e AFM das amostras da série I e na Figura 10.14 para a série II. Podemos dizer que os resultados obtidos pelas técnicas RHEED e AFM estão em concordância para as duas séries.

Para as amostras da série III, podemos ver na Figura 10.12 que a amostra crescida a 525 °C apresentou a menor rugosidade, também concordando com as medidas de RHEED.

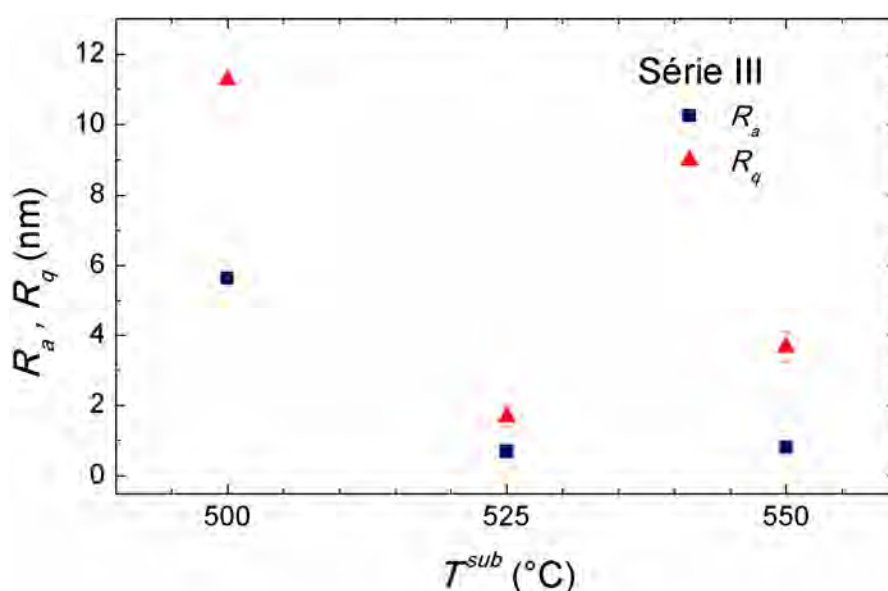


Figura 10.12. Rugosidade média (R_a) e média quadrática (R_q), extraídas das imagens de AFM das amostras de filmes de CaF_2 da série III.

Para complementar as medidas de RHEED e AFM, fizemos também as medidas de refletometria de raios X de alta resolução, cujos resultados serão discutidos no item a seguir.

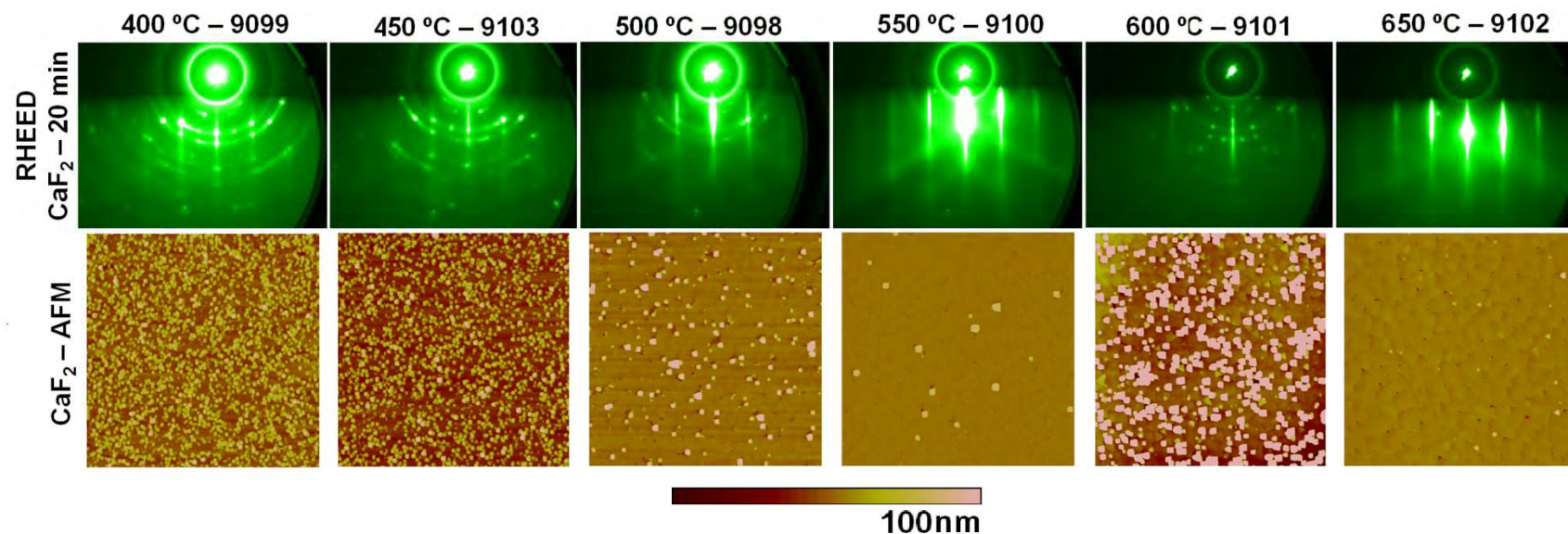


Figura 10.13. Comparação entre os dados de RHEED *in situ* e AFM *ex situ*, obtidos em filmes de CaF₂ com de espessura crescidos sobre substrato de Si(111) em temperaturas de substrato variando de 400 a 650 °C (amostras da série I). Nas imagens de AFM, o tamanho da janela varrida é de e a escala de cores é de .

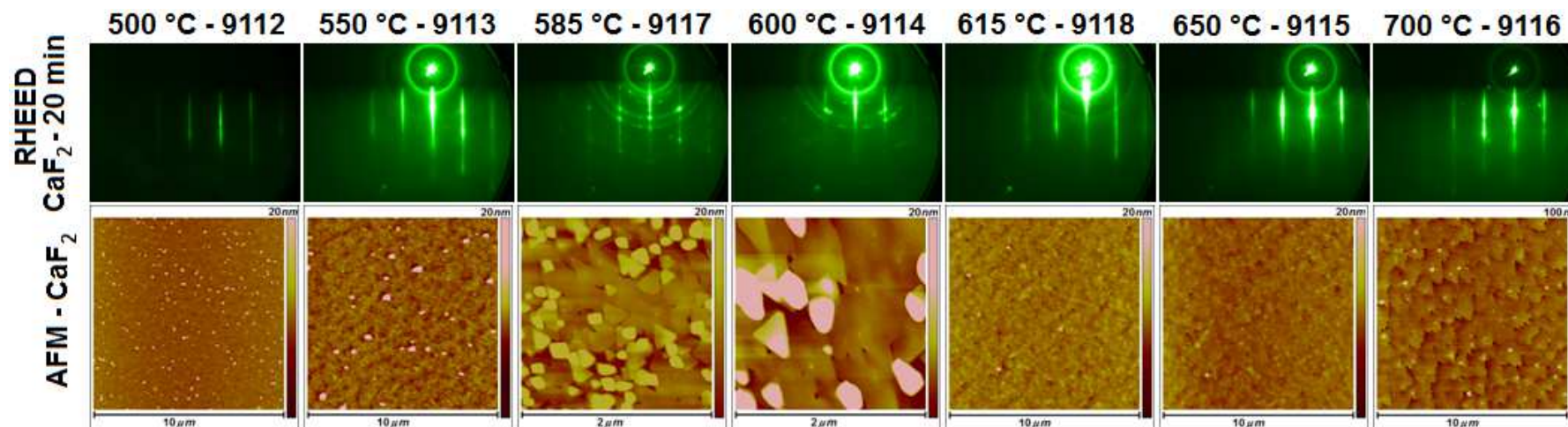


Figura 10.14. Comparação entre os dados de RHEED *in situ* e AFM *ex situ*, obtidos em filmes de CaF_2 com $\sim 30 \text{ nm}$ de espessura crescidos sobre substrato de Si(111) em temperaturas de substrato variando de 500 a 700 °C (amostras da série II). Nas imagens de AFM, o tamanho da janela varrida e a escala de cores estão indicados na figura.

10.4. Caracterização dos filmes de fluoreto de cálcio por refletometria de raios X

Para fazer as medidas de refletometria de raios X usamos o difratômetro Philips X'Pert MRD de alta resolução descrito na item 5.5, configurado para medidas de refletividade conforme mostrado na Figura 5.7c.

A óptica usada para o feixe incidente consiste do tubo de raios X com alvo de Cu (K_{α}) em foco linha, uma fenda Soller com eixo de divergência de $2,5^{\circ}$, uma fenda de divergência de $1/32^{\circ}$, um filtro de Ni, um atenuador que pode ser ativado e/ou desativado durante a medida, um colimador para feixe refletido, uma fenda antiespalhamento de 0.1 mm e um monocromador de cristal de grafite antes do detector.

Antes de medir cada uma das amostras fizemos um alinhamento preciso onde a superfície da amostra é posicionada paralelamente ao feixe incidente e definimos os pontos zero do goniômetro ($2\theta = \omega = 0^{\circ}$).

Os espectros de refletometria de raios X são basicamente varreduras $\omega - 2\theta$ (item 5.2) com ω variando de $0,05^{\circ}$ até 3° . O atenuador do feixe incidente é usado para evitar danos ao detector de raios X do equipamento, quando a intensidade incidente ultrapassar 400.000 cps. O X'Pert ativa e desativa o atenuador durante a medida seguindo uma programação prévia. O atenuador é ativado no início da varredura e fica ativo até um ângulo ω pré-determinado para cada amostra. O sistema de aquisição de dados do difratômetro computa automaticamente um fator de atenuação de 133 na escala dinâmica do espectro medido enquanto o atenuador está ativado.

A Figura 10.15 mostra os espectros de refletividade dos filmes da CaF_2 das séries I e II. Os espectros foram transladados no eixo vertical (intensidade) para permitir melhor visualização e comparação entre os espectros.

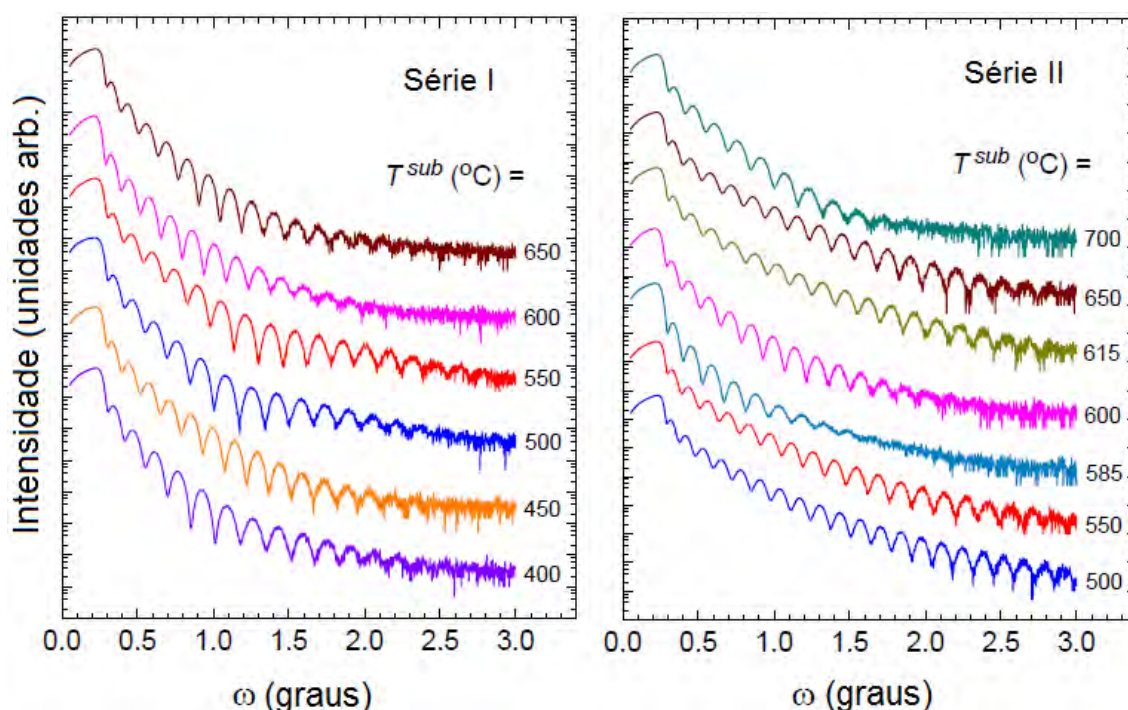


Figura 10.15. Espectros de refletividade de raios X medidos nas amostras das séries I e II.

Das curvas de refletometria de raios X, podemos tirar o ângulo de incidência crítico (ω_c) do material depositado que é o ângulo onde temos a metade a incidência máxima medida, a espessura do filme que está relacionada com o período das oscilações e a rugosidade da superfície e da interface entre o substrato e a camada através do ajuste teórico dos espectros usando o aplicativo WinGIXA da Philips.

A reflexão externa total ocorre enquanto o ângulo de incidência é menor ou igual ao ângulo de incidência crítico, que pode ser calculado pela Equação 20 ($\omega_c = \sqrt{2\delta}$), discutida no capítulo 0. Considerando que o CaF_2 tem densidade de $3,18 \text{ g/cm}^3$ ($\delta = 1,0055471 \times 10^{-5}$) e que a radiação incidente tem $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, o ângulo crítico calculado para o CaF_2 é $\omega_c^{\text{CaF}_2} = 0,263^\circ$ [1]. A Tabela 10.1 mostra o valor do ângulo crítico medido para cada amostra das série I e II e a média desses valores medidos é $0,265^\circ \pm 0,005^\circ$, o que é igual ao valor teórico considerando o erro experimental. Esse resultado indica que a

camada de CaF_2 é bastante homogênea. O pequeno desvio observado nos valores do ângulo crítico medido mostra que o procedimento de alinhamento do difratômetro é preciso e que os erros experimentais nas medidas dos ângulos (“folgas”) podem ser desconsiderados.

A espessura (t) de cada filme está relacionada com a periodicidade das oscilações dos espectros através da eq. 28 ($t = \lambda/2\Delta\omega$) discutida no item 7.1, lembrando que usamos radiação com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

As espessuras calculadas para cada filme estão na Tabela 10.1 e variam de 27,8 a 32,6 nm com um valor médio de $29,4 \pm 1,3 \text{ nm}$, implicando numa taxa de deposição de $1,47 \pm 0,06 \text{ nm/min}$.

O amortecimento das oscilações nos espectros de refletividade está relacionado com a rugosidade da superfície do filme, de forma que quanto mais lisa for a superfície do filme, as oscilações persistem para ângulos maiores. Assim, podemos ver na Figura 10.15 que para as amostras da série I, a rugosidade do CaF_2 diminui assim que a temperatura do substrato aumenta de 400 até 550 °C. Aumenta ainda mais para a temperatura de 600 °C e volta a diminuir para temperatura de 650 °C. Das medidas feitas nas amostras da série II, podemos concluir que a rugosidade da superfície do CaF_2 é baixa nas amostras crescidas a 500 e 550 °C, aumenta nas amostras crescidas a 585 e 600 °C, diminui nas amostras crescidas a 615 e 650 °C e volta a aumentar na amostra crescida a 700 °C.

Os resultados de refletometria de raios X estão em acordo com os resultados da caracterização por AFM e RHEED, exceto pela amostra crescida a 700 °C. Nessa amostra, trincas e os pequenos buracos (*pinholes*) tem uma forte influência na deterioração da superfície do CaF_2 .

A Figura 10.16 mostra os espectros de refletometria de raios X medidos nas amostras da série III. Como as amostras foram propositalmente crescidas em temperaturas próximas e numa região onde esperamos rugosidade de

superfície baixa, a simples análise qualitativa das curvas não nos diz muita coisa, ao contrário do que ocorre com as amostras das séries I e II. Para podermos tirar alguma conclusão mais precisa, carecemos de uma análise mais acurada das medidas que pode ser feita através do ajuste de uma curva teórica sobre os dados medidos com a ajuda do aplicativo computacional WinGIXA. Essa ferramenta usa a teoria básica de refletividade em filmes finos e introduz o efeito da rugosidade do filme através do fator de Debye-Waller, como foi discutido nos capítulos 0 e 0. Para escolher a curva teórica que melhor se ajusta à curva experimental utiliza-se o desvio quadrático médio entre as intensidades medidas e calculadas em escala logarítmica (χ^2), como discutido no item 7.1.

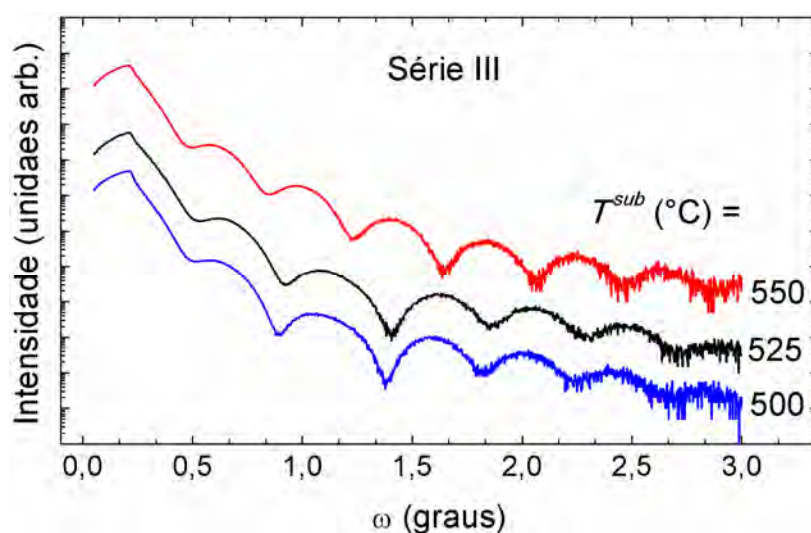


Figura 10.16. Espectros de refletividade de raios X medidos para as amostras da séries III.

O ajuste da curva foi feito em todas as amostras crescidas e a Figura 10.17 mostra os espectros de refletometria de raios X medidos e a melhor curva teórica ajustada através do WINGIXA para duas amostras de série II crescidas com temperatura de substrato de 550 e 600 °C. Podemos ver em ambos os gráficos que há uma boa concordância entre os dados medidos e calculados.

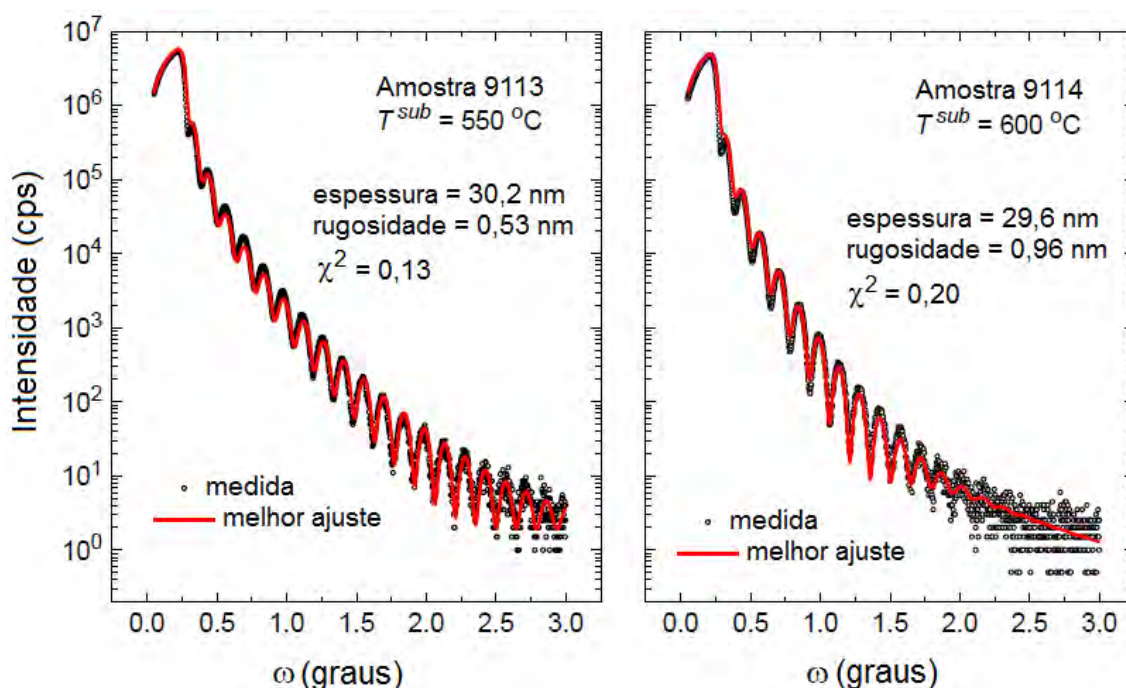


Figura 10.17. Espectros de refletometria de raios X medidos e melhor curva ajustada pelo WINGIXA para duas amostras da série II crescidas a 550 °C e 600 °C.

Em todos os ajustes foram usados os valores $\delta = 100,5 \times 10^{-7}$ e $\beta = 3,707 \times 10^{-7}$ para calcular o índice de refração do CaF_2 . Os valores da rugosidade da camada (R^{fit}) e o valor de χ^2 , obtidos do melhor ajuste, são mostrados para todas as amostras na Tabela 10.1.

A espessura dos filmes (t) foi inicialmente determinada através da leitura direta da periodicidade das oscilações ($\Delta\omega$) nos espectros de refletometria de raios X e depois usado na fórmula ($t = \lambda/2\Delta\omega$). A espessura determinada por este procedimento serviu como parâmetro de entrada para o ajuste com o WinGIXA, no final do processo a espessura obtida do ajuste teve discrepância menor que 3% em relação ao parâmetro de entrada.

Na Figura 10.18 podemos ver o ajuste feito no espectro refletometria de raios X medido na amostra 9133 da série III crescida a 550 °C, onde novamente vemos uma boa concordância entre os dados medidos e calculados. Para essa

amostra foi obtido um valor para R^{fit} próximo dos valores de R^{fit} obtidos para amostra 9100 da série I e 9113 da série II também crescidas com $T^{sub} = 500^\circ\text{C}$, mas com espessura cerca de três vezes maior (veja a Tabela 10.1). Isso também é observado para os valores de R_a e R_q das três amostras.

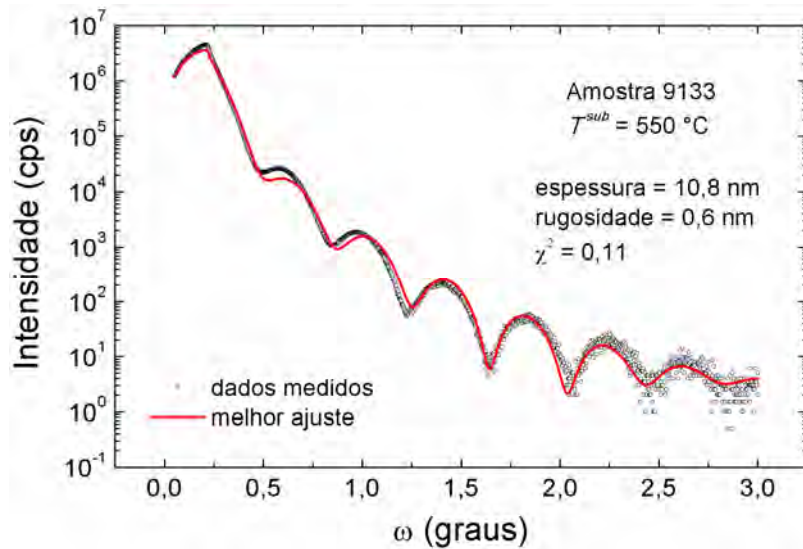


Figura 10.18. Espectros de refletometria de raios X medidos e melhor curva ajustada pelo WINGIXA para a amostra 9133 da série III crescida a 550°C .

Se compararmos os valores obtidos para R^{fit} na análise de refletometria de raios X e os obtidos para R_a e R_q na análise de AFM para a maioria das amostras, observamos uma discrepância considerável. Isso se deve ao fato da sonda do AFM ser sensível aos grãos da superfície dos filmes, enquanto esses mesmos grãos espalham de forma difusa o feixe de raios X rasante usado nas medidas de refletometria de raios X, contribuindo apenas para aumentar o background dos espectros, ou seja, a refletometria de raios X só enxerga a superfície lisa sob os grãos. Se observarmos os dados da Tabela 10.1, vemos que para amostras com menor densidade de grãos na superfície (GD) os valores de R^{fit} e R_a são mais próximos.

De forma geral podemos dizer que o RHEED, o AFM e o refletometria de raios X concordam no que diz respeito ao comportamento da rugosidade em função de T^{sub} , pois as três técnicas mostram que as menores rugosidades são encontradas no intervalo entre 500 e 550 °C e as maiores em 615 °C, com um pico de rugosidade em torno de 600 °C.

Além da caracterização de superfície, também fizemos a caracterização estrutural dos filmes de CaF_2 , usando difração de raios X síncrotron. Essa etapa da caracterização será descrita no item a seguir.

10.5. Caracterização estrutural dos filmes de fluoreto de cálcio

Como a quantidade de CaF_2 depositada nas amostras é pequena, não conseguimos medir sinal de difração de raios X usando o difratômetro Philips X'Pert MRD instalado no INPE-LAS, por isso, fizemos a caracterização estrutural dos filmes na linha XRD-2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) descrita no item 8.1.

Nas medidas, o monocromador da linha foi ajustado para termos um feixe incidente na amostra com energia (E) fixa de $7,9997 \text{ KeV}$ ($\lambda = 1,5498 \text{ \AA}$). O difratômetro HUBER foi equipado com um detector de área tipo Pilatus, também descrito na Seção 8.1, posicionado no braço 2θ a uma distância de $1111,7 \text{ mm}$ da amostra.

As curvas de difração de raios X referentes ao pico de Bragg (111) medidas em filmes de CaF_2 ($t \sim 30 \text{ nm}$) crescidos em temperatura de substrato variando de 400 a 700 °C podem ser vistas na Figura 10.19. A linha azul mostra a posição do CaF_2 relaxado. Podemos observar que há um acúmulo significativo de tensão nos filmes a partir da temperatura de 450 °C. As franjas de interferência aparecem devido à espessura finita da camada.

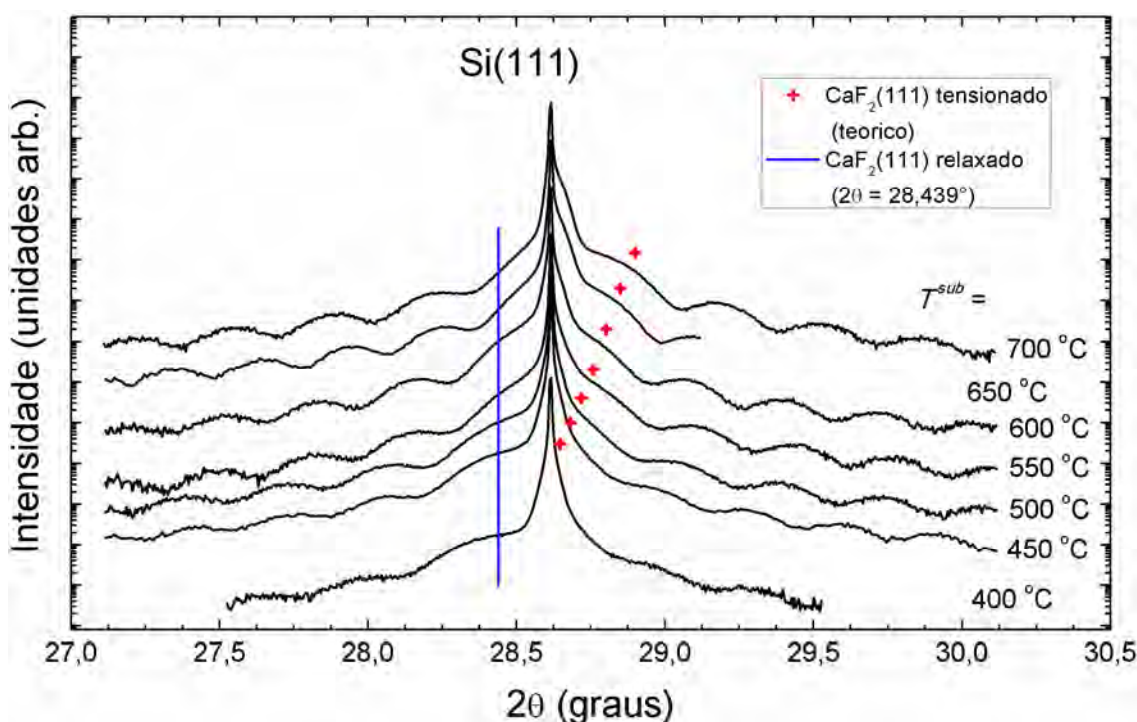


Figura 10.19. Curvas de difração de raios X do pico de Bragg (111) medidas na linha XRD-2 do LNLS para os filmes de CaF_2 de 30 nm crescidos sobre Si em temperatura variando de 400 a 700 °C. A linha azul corresponde à posição do pico de CaF_2 (111) completamente relaxado. As cruzes vermelhas indicam a posição do pico de CaF_2 (111) considerando que todo o *strain* térmico calculado, devido ao resfriamento, tenha sido absorvido pela camada. As franjas de interferência aparecem devido à espessura de 30 nm do filme de CaF_2 .

O acúmulo de tensão nos filmes ocorre porque quando crescemos filmes finos de CaF_2 ($a = 5.464 \text{ \AA}$) sobre Si ($a = 5.431 \text{ \AA}$), como as constantes de rede são próximas, o *strain* devido ao descasamento da rede é de no máximo 0,6%. Já a diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o CaF_2 ($19,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} @ 300 \text{ K}$) e o Si ($2,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} @ 300 \text{ K}$) é de 85 %, levando a um acúmulo de *strain* térmico durante o resfriamento da amostra da temperatura de crescimento até a temperatura ambiente. Isso torna o *strain* térmico mais relevante que o *strain* devido ao descasamento da rede.

A Figura 10.20 mostra um diagrama esquemático do processo teórico de formação do *strain* térmico nos filmes de CaF_2 sobre Si. Quando a temperatura ambiente, os dois materiais tem praticamente o mesmo parâmetro de rede, mas quando levados ao mesmo tempo a temperatura de crescimento, o CaF_2 dilata mais que o Si por ter maior coeficiente de dilatação térmica. Quando a amostra volta a temperatura ambiente, o substrato de Si se contrai menos que o filme de CaF_2 e se o filme estiver bem ancorado ao substrato, ele fica impedido de voltar ao seu parâmetro de rede original na direção do plano da amostra, e com isso, o filme tem que se contrair mais na direção perpendicular para acomodar a energia elástica. Desta forma, ao final do crescimento, o *strain* térmico no plano do filme é tensivo, dados os valores dos coeficientes de expansão térmica dos materiais, levando a um *strain* compressivo na direção perpendicular à superfície da amostra.

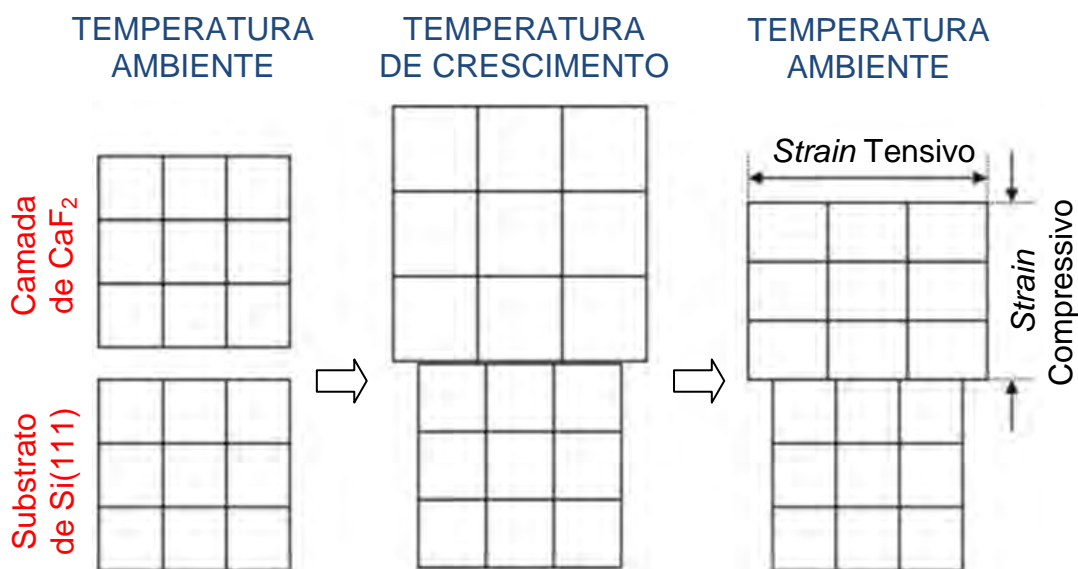


Figura 10.20. Diagrama esquemático do processo de formação do *strain* térmico nos filmes de CaF_2 crescidos sobre Si(111).

O *strain* térmico teórico máximo paralelo à superfície do filme de CaF_2 (ϵ_{\parallel}^T), devido ao resfriamento da amostra da temperatura de crescimento para a temperatura ambiente, pode ser obtido através diferença entre as integrais das

funções do coeficiente de expansão térmica (α) em função da temperatura (T) do CaF_2 e do Si. A Figura 10.21 mostra o gráfico α em função de T para o Si e o CaF_2 entre 293 e 1293 K.

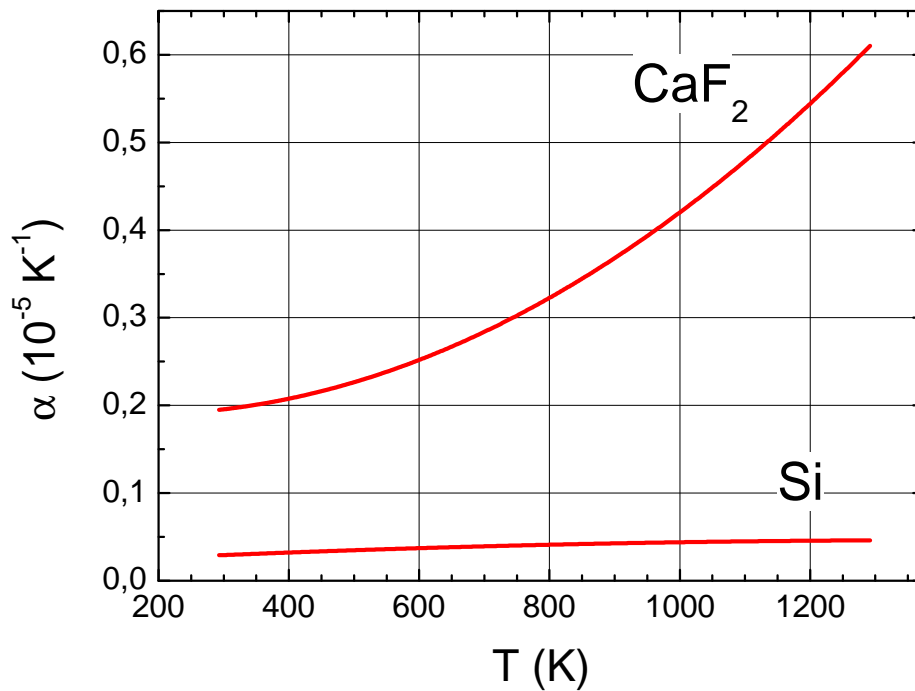


Figura 10.21. Coeficiente de expansão térmica linear (α) em função da temperatura (T) para o Si e o CaF_2 . O *strain* térmico teórico, durante o resfriamento, pode ser obtido pela diferença entre as integrais das duas curvas.

A Figura 10.22 mostra o *strain* teórico máximo acumulado no filme de CaF_2 na direção paralela a superfície da amostra (ϵ_{\parallel}^T) em função da temperatura do substrato, causado pelo resfriamento da temperatura de crescimento até a ambiente, calculado a partir da diferença entre as integrais das curvas do coeficiente de expansão térmica linear da Figura 10.21.

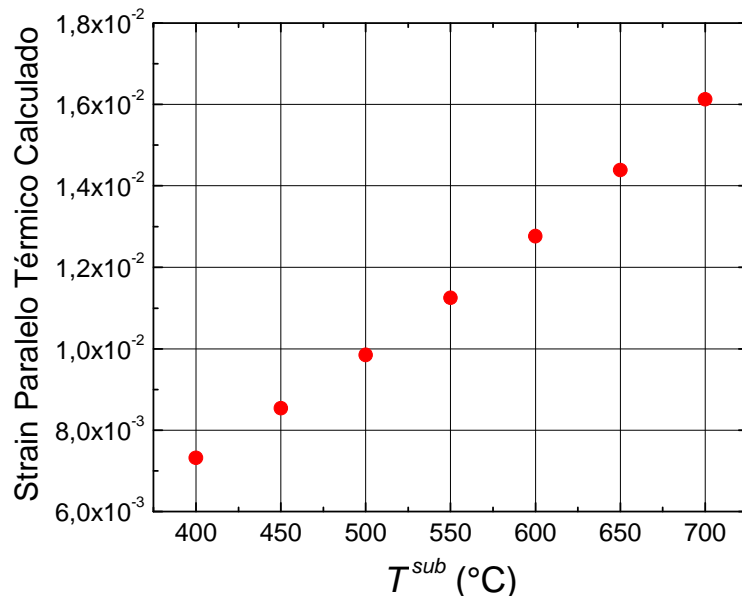


Figura 10.22. Valores teóricos do *strain* paralelo térmico máximo (ϵ_{\parallel}^T) acumulado no filme de CaF_2 crescido sobre $\text{Si}(111)$ devido ao resfriamento da temperatura de crescimento até a ambiente.

Pela teoria elástica [65], o *strain* paralelo (ϵ_{\parallel}^T) pode ser relacionado com o *strain* perpendicular (ϵ_{\perp}^T) através da eq. 29:

$$\epsilon_{\perp}^T = -2 \frac{(c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44})}{(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})} \epsilon_{\parallel}^T \quad \text{eq. 29}$$

Nessa equação, as constantes c_{ij} são as constantes elásticas do material que para o CaF_2 assumem os valores $c_{11} = 164 \text{ GPa}$, $c_{12} = 47 \text{ GPa}$ e $c_{44} = 33,9 \text{ GPa}$. Assim, temos que $\epsilon_{\perp}^T = -0,9664634 \cdot \epsilon_{\parallel}^T$, ou seja, a deformação perpendicular é aproximadamente a mesma que a paralela, porém com sinal contrário.

Sabendo os valores de ϵ_{\perp}^T para cada temperatura de crescimento, podemos calcular o parâmetro de rede perpendicular teórico do CaF_2 (a_{\perp}^T) usando a eq. 30.

$$a_{\perp}^T = (1 + \epsilon_{\perp}^T) \times a_o^{\text{CaF}_2}, \quad \text{eq. 30}$$

onde $a_o^{CaF_2}$ é o parâmetro de rede do CaF_2 totalmente relaxado que vale 5,464 Å. Conhecendo o parâmetro de rede, podemos calcular a posição teórica dos picos do CaF_2 usando a Lei de Bragg. As cruzes vermelhas na Figura 10.19 indicam a posição do pico de CaF_2 (111) calculado considerando que todo o *strain* térmico, devido ao resfriamento, tenha sido totalmente absorvido pela camada. Podemos ver que os filmes crescidos a 400 e a 450 °C estão praticamente relaxados, enquanto os filmes crescidos a temperaturas maiores que 500 °C acumulam grande parte do *strain* térmico teórico máximo.

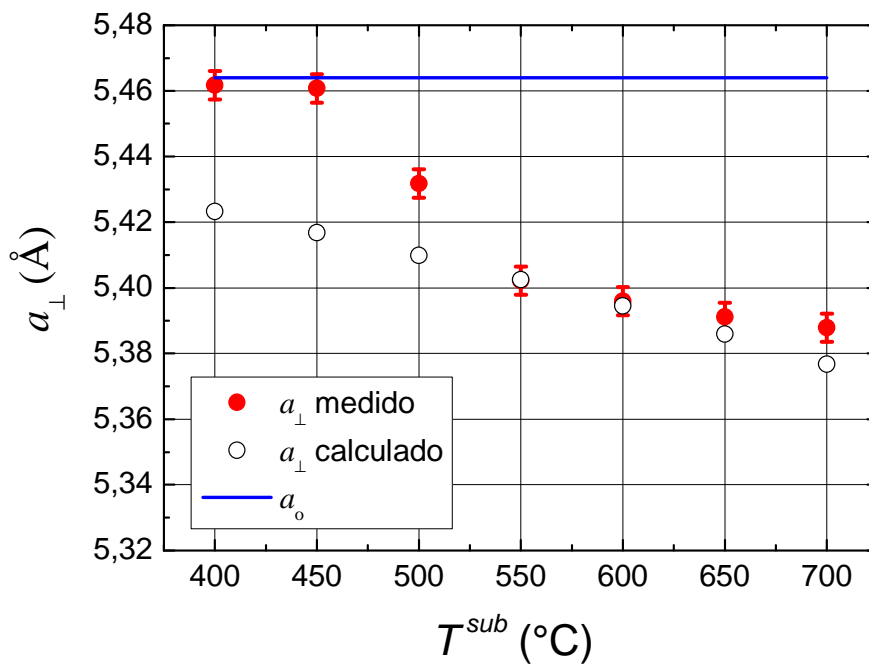


Figura 10.23. Parâmetro de rede perpendicular do CaF_2 em função da temperatura de crescimento. A linha azul indica a constante de rede do CaF_2 relaxado. Os círculos pretos correspondem ao filme de CaF_2 completamente tensionado devido ao *strain* térmico calculado. Os pontos vermelhos correspondem à constante de rede determinada através da posição do pico central das curvas de difração (111) da Figura 10.19.

A Figura 10.23 mostra o parâmetro de rede perpendicular (a_{\perp}) do filme de CaF_2 em função da temperatura de crescimento. A linha azul indica a constante

de rede do CaF_2 completamente relaxado. Os círculos pretos correspondem ao filme de CaF_2 completamente tensionado devido ao *strain* térmico teórico. Os pontos vermelhos correspondem à constante de rede determinada através da posição do pico central das curvas de difração (111) da Figura 10.19, mostrando que a camada de CaF_2 acumula todo ou parte do *strain* térmico para temperaturas maiores que 500 °C.

Podemos quantificar a relaxação Σ do filme através da equação a seguir (eq. 31):

$$\Sigma = \frac{a_{\perp}^T - a_{\perp}^{\text{medido}}}{a_{\perp}^T - a_o^{\text{CaF}_2}} \times 100, \quad \text{eq. 31}$$

na qual, $a_{\perp}^{\text{medido}}$ é o parâmetro de rede do filme epitaxial perpendicular à superfície da amostra medido experimentalmente. Nesse trabalho, o valor de $a_{\perp}^{\text{medido}}$ foi determinado através da posição do pico de ordem zero das varreduras $\omega - 2\theta$ mostrados na Figura 10.19.

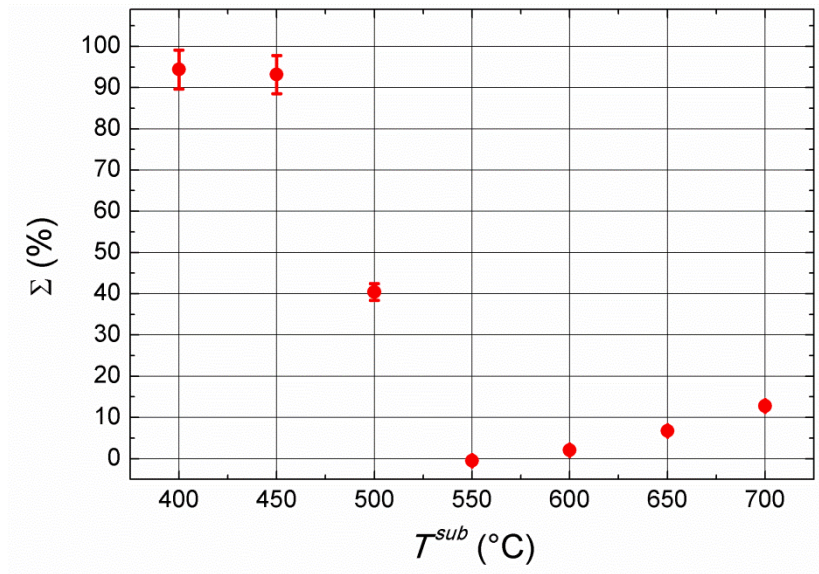


Figura 10.24. Relaxação do strain térmico máximo no filme de CaF_2 sobre Si.

A Figura 10.24 mostra a relaxação (Σ) do *strain* térmico teórico máximo do filme de CaF_2/Si em função da temperatura de crescimento. Observa-se que os filmes crescidos a 400 e 450 °C encontram-se praticamente relaxados, o filme crescido a 500 °C apresenta uma relaxação de 40%, enquanto que os filmes crescidos a temperaturas maiores que 500 °C apresentam relaxação do *strain* térmico abaixo de 15%.

Para completar o estudo da caracterização estrutural realizamos varreduras $\omega - 2\theta$ em torno do pico de Bragg assimétrico (224), que podem ser vistas na Figura 10.25. Nota-se que o pico com menor largura a meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) é referente à amostra crescida com $T^{\text{sub}} = 500$ °C, indicando que é nessa temperatura que obtemos filmes com melhor qualidade cristalina. Os picos satélites são na verdade franjas de interferência que surgem devido à espessura finita dos filmes.

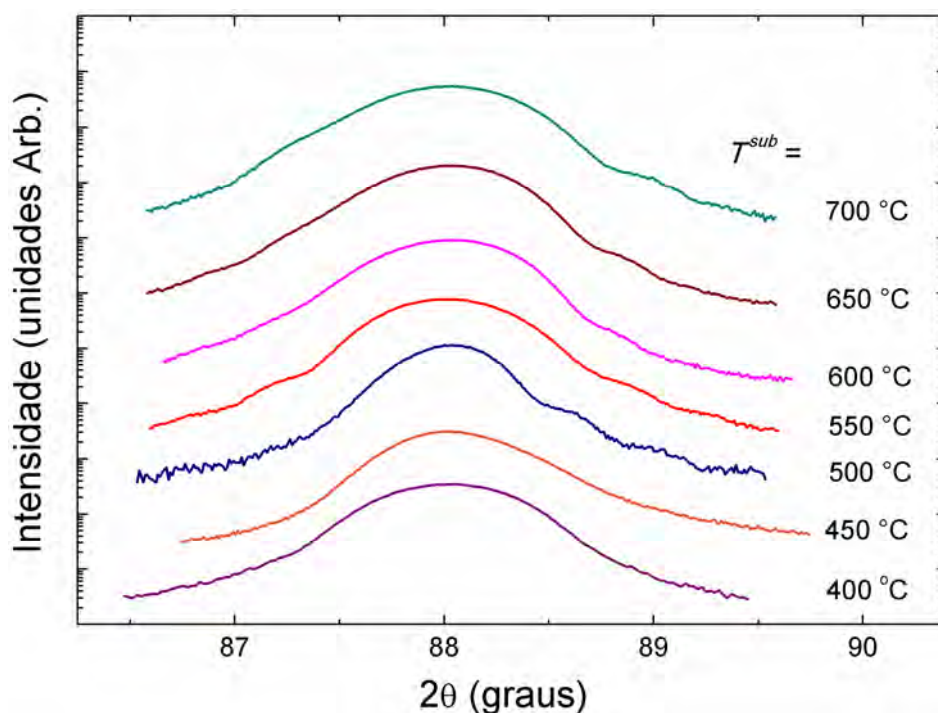


Figura 10.25. Varreduras $\omega - 2\theta$ em torno do pico de Bragg (224) na configuração co-planar.

Varreduras $\omega - 2\theta$ em torno do pico (224) feitas em amostras crescidas com a mesma temperatura de substrato (500 °C) mas com espessuras diferentes ($\sim 10\text{ nm}$ e $\sim 30\text{ nm}$) são mostradas na Figura 10.26. Essas medidas mostram que a largura (FWHM) dos picos diminui quando aumentamos a espessura do filme, mostrando que, como esperado, a qualidade cristalina do filme melhora quando aumentamos a quantidade de material depositado.

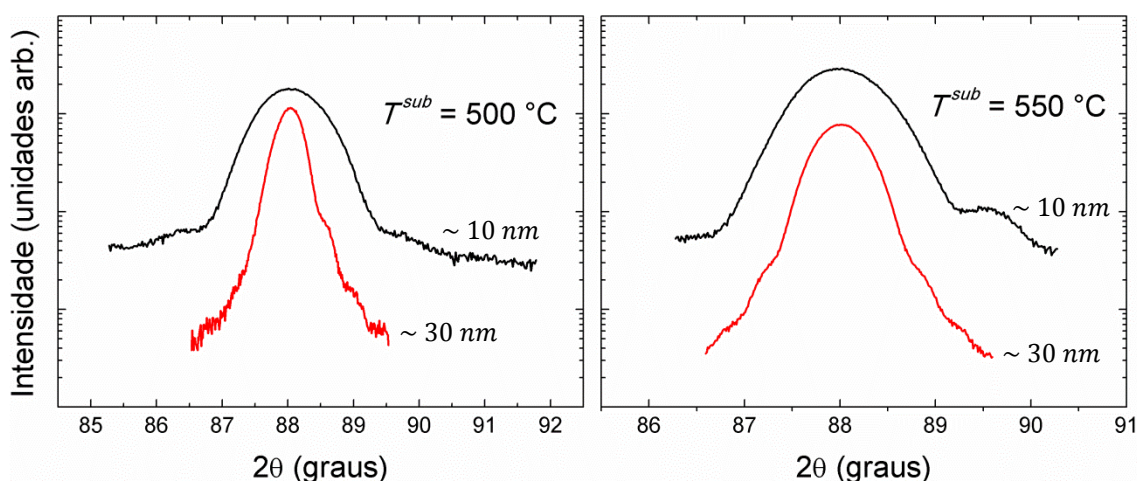


Figura 10.26. Varreduras $\omega - 2\theta$ em torno do pico de Bragg (224) medidos em dois pares de amostras crescidas com a mesma temperatura de substrato (500 e 550 °C), mas com espessuras diferentes ($\sim 10\text{ nm}$ e $\sim 30\text{ nm}$).

A Figura 10.27 mostra as curvas difração de raios X na configuração de incidência rasante (GID) em torno do pico de Bragg ($2\bar{2}0$) para as amostras crescidas a 400, 500 e 700 °C com espessura de aproximadamente 30 nm. Na amostra de 400 °C vemos apenas um pico relativo ao CaF_2 . Na amostra crescida a 500 °C, o pico do CaF_2 começa a se dividir e na amostra crescida a 700 °C a divisão do pico do CaF_2 fica mais acentuada.

A divisão do pico ($2\bar{2}0$) também é observada quando fixamos a temperatura do substrato e aumentamos a espessura do filme, como pode ser visto na Figura 10.28 que mostra os padrões de difração em torno do pico de Bragg ($2\bar{2}0$) do

Si em duas amostras crescidas com a mesma temperatura de substrato (500 °C), mas com espessuras diferentes ($\sim 10 \text{ nm}$ e $\sim 30 \text{ nm}$).

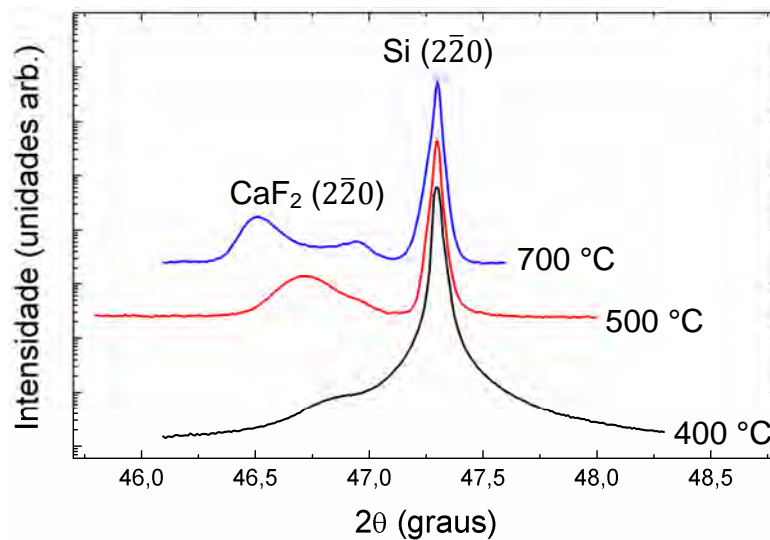


Figura 10.27. Curvas de difração de raios X na configuração GID em torno do pico de Bragg ($2\bar{2}0$) medidas nos filmes de CaF_2 com aproximadamente 30 nm de espessura, crescidos com temperatura de substrato de 400, 500 e 700 °C.

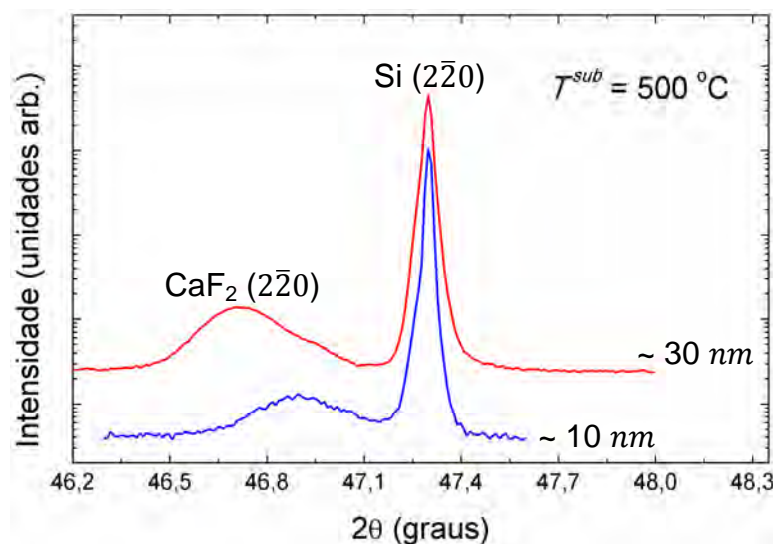


Figura 10.28. Padrões de difração das amostras crescidas em temperaturas de substrato de 500 °C, com espessuras (t) aproximadas de 10 e 30 nm, em torno do pico de Bragg ($2\bar{2}0$).

Para entender a causa da divisão do pico ($2\bar{2}0$) do CaF_2 fizemos algumas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) [66]. As medidas foram realizadas nas dependências do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) usando o microscópio eletrônica de transmissão de alta resolução JEN 3010 URP. O trabalho consistiu da aquisição de imagens de HR-TEM com resolução atômica e em medidas de difração de elétrons transmitidos do perfil da camada de CaF_2 .

A Figura 10.29 mostra uma imagem de HR-TEM do perfil da camada de CaF_2 da amostra crescida a 500 °C. Nessa medida, o feixe de elétrons incidia perpendicularmente ao plano ($1\bar{1}0$). Nessa imagem, podemos ver um cristalito com orientação cristalográfica diferente do restante da camada.

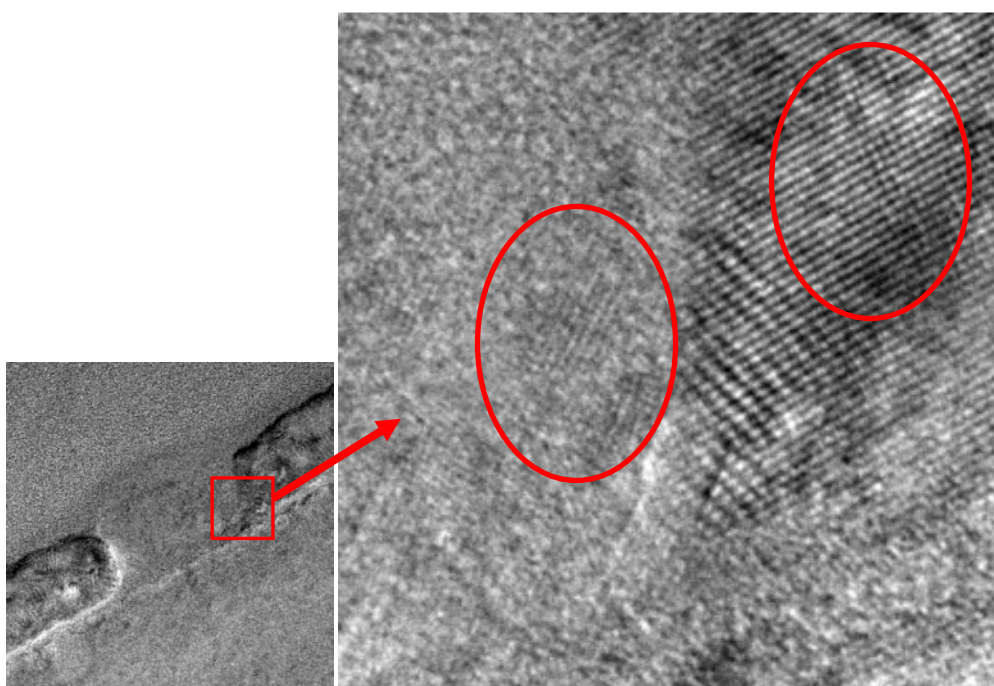


Figura 10.29. Imagem de HR-TEM mostrando o perfil de uma região da camada de CaF_2 crescida a 500 °C, onde podemos ver um cristalito dentro da camada com orientação cristalográfica diferente do restante da camada.

A existência de cristalitos girados dentro da camada também foi constatada pela difração de elétrons transmitidos [66] feitas na mesma amostra. O padrão mostrado na Figura 10.30 indica a existência de pelo menos três cristalitos girados de poucos graus entre si. Nessa medida o feixe de elétrons também incidiu perpendicularmente ao plano $(1\bar{1}0)$.

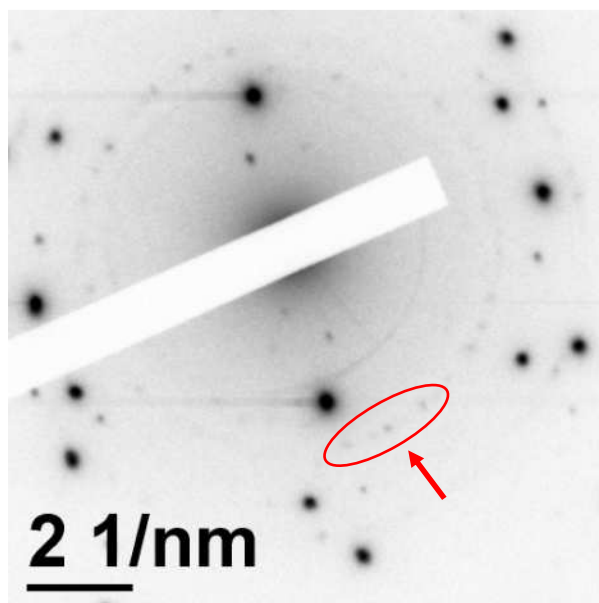


Figura 10.30. Padrão de difração de elétrons transmitidos do perfil da camada de CaF_2 crescida em temperatura de substrato de 500 °C, com feixe incidindo na direção $[1\bar{1}0]$. Os três pontos indicados pela seta vermelha mostram a existência de pelo menos três cristalitos girados de alguns graus entre si.

Dessa forma, podemos dizer que a divisão do pico de CaF_2 ocorre devido ao surgimento de cristalitos girados dentro da camada e que a quantidade desses cristalitos aumenta de acordo com o aumento da temperatura do substrato e/ou quantidade de material depositado (espessura da camada).

Também medimos mapas do espaço recíproco em torno do pico $(2\bar{2}0)$ na configuração GID em duas amostras crescidas a 400 °C e a 700 °C que podem

ser vistos na Figura 10.28 (Nos mapas, Q_x e Q_y são unidades do espaço recíproco [48]).

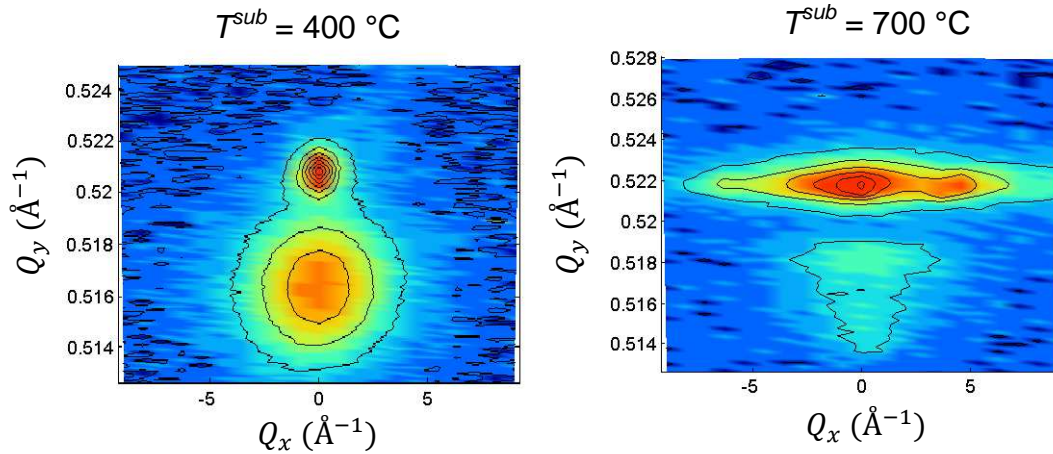


Figura 10.31. Mapa do espaço recíproco em torno do pico de Bragg ($2\bar{2}0$) medidos nas amostras de CaF_2/Si crescidas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, ambas com espessura de aproximadamente 30 nm .

No mapa referente à amostra crescida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ podemos ver que o filme está completamente relaxado separado do substrato de Si corroborando os resultados das medidas na configuração coplanar em torno do pico (111) discutidos anteriormente.

O mapa medido na amostra crescida a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra um espalhamento em Q_x na posição do pico do Si que provavelmente é devido ao espalhamento na borda do substrato. Já, o espalhamento para Q_y entre $0,514$ e $0,518\text{ }\text{\AA}^{-1}$ com intensidade bem menor que a do filme crescido a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde ao filme de CaF_2 .

Da caracterização estrutural dos filmes de CaF_2 por difração de raios X síncrotron na configuração coplanar, podemos concluir que os filmes crescem epitaxialmente na direção [111] e que os filmes crescidos em temperatura de substrato de 400 ou $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ crescem com relaxação acima de 95% , enquanto os filmes crescidos em temperaturas maiores ou iguais a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ acumulam todo ou grande parte do *strain* térmico teórico, chegando a relaxação muito

próxima de zero em $T^{sub} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que a partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ há um “ancoramento” dos filmes ao substrato bastante eficiente.

Também observamos através das medidas de difração de raios X na configuração GID, que o pico de Bragg ($2\bar{2}0$) do CaF_2 sofre uma divisão que se acentua com o aumento da temperatura do substrato ou com o aumento da espessura do filme. Medidas de HR-TEM e difração de elétrons transmitidos permitiram concluir que a divisão do pico é devida ao surgimento de cristalitos girados dentro da camada de CaF_2 e que a concentração destes cristalitos dentro da camada aumenta com o aumento da temperatura do substrato ou com o aumento da espessura do filme.

Além do crescimento e caracterização dos filmes de CaF_2 sobre $\text{Si}(111)$ também fizemos o crescimento e a caracterização da estrutura $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, cujos detalhes serão descritos no capítulo a seguir.

11. CRESCIMENTO POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR E CARACTERIZAÇÃO IN SITU DOS FILMES DE FLUORETO DE BÁRIO

Seguindo os mesmos procedimentos de preparação do substrato descritos no capítulo 9 e crescimento MBE descrito nos item 10.1 e 10.2, crescemos filmes de CaF_2 com espessura aproximada de 10 *nm* sobre o Si (111), para o posterior crescimento do filme de BaF_2 . A temperatura de crescimento do filme de CaF_2 foi escolhida com base na análise apresentada no item anterior e foi estabelecida em 525 °C que está no meio do intervalo de 500 a 550 °C que foi o intervalo de temperaturas mais baixas onde obtivemos filmes com menor rugosidade de superfície.

Imediatamente após a deposição do filme de CaF_2 , sem tirar a amostra da câmara principal do sistema MBE, iniciamos a deposição do filme de BaF_2 sobre o $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Durante o crescimento, a fonte de BaF_2 foi mantida a temperatura fixa de 1200 °C resultando numa taxa de deposição de 2,91 *nm/min* previamente calibrada. Mantivemos a deposição por 90 *min* resultando em filmes com espessura aproximada de 260 *nm* de BaF_2 depositado sobre um filme de CaF_2 , obtendo ao final do processo uma amostra de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ com a estrutura mostrada no esquema da Figura 11.1.

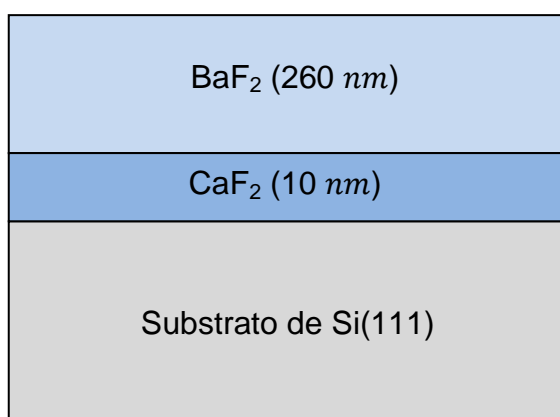


Figura 11.1. Esquema da amostra de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ crescida por MBE.

Para esta etapa do trabalho, crescemos uma série de sete amostras com temperatura de substrato durante o crescimento do BaF₂ variando de 400 a 700 °C. A Tabela 11.1 mostra um resumo dos dados do crescimento e da caracterização de superfície por AFM e da caracterização estrutural por difração de raios X que serão discutidos mais a frente.

A Figura 11.2 mostra os padrões RHEED obtidos *in situ* ao final do crescimento do filme de CaF₂ (10 *min*), ao início (~ 20 *s*) e ao final (90 *min*) do crescimento do filme de BaF₂, com exceção das amostra crescidas a 400 °C cujo padrão referente ao final do crescimento do CaF₂ foi obtido alguns segundos antes da deposição do BaF₂ e da amostra crescida a 500 °C cujo padrão referente ao início da deposição do BaF₂ foi obtido depois de 4 *min* de crescimento.

Todos os padrões obtidos no início do crescimento do BaF₂ mostram barras duplicadas, isso ocorre pelo fato de ainda termos pouco BaF₂ ($a_o^{BaF_2} = 6,200 \text{ \AA}$) depositado e o feixe de elétrons consegue penetrar até o CaF₂, dessa forma o padrão RHEED é uma superposição do padrão referente ao CaF₂ e o padrão referente ao BaF₂.

Nas amostras crescidas a 400, 450 e 700 °C os padrões RHEED obtidos no início do crescimento do BaF₂ exibem pontos sobrepostos as barras indicando que a superfície no início do crescimento é irregular, mas os pontos desaparecem até o final do crescimento, com exceção da amostra crescida a 400 °C.

De forma geral, ao final do crescimento temos filmes de BaF₂ com superfície pouco rugosa com exceção da amostra crescida a 400 °C onde podemos observar alguns pontos dispostos sobre círculos concêntricos que persistem até o final do crescimento. Além disso, podemos dizer que as amostras crescidas a 550 e 650 °C têm superfícies mais lisas, pois podemos ver as linhas de Kikuchi [28] bem definidas.

Além da caracterização *in situ* por RHEED, fizemos a caracterização da superfície dos filmes de BaF₂ por AFM *ex situ*, cujos resultados serão mostrados no item a seguir.

Tabela 11.1. Dados do crescimento e caracterização de superfície e estrutural dos filmes de BaF₂ crescidos sobre CaF₂/Si(111): Temperatura da célula de CaF₂ = 1250 °C; temperatura da célula de BaF₂ = 1200 °C; tempo de crescimento de CaF₂ = 7 min (~ 10 nm); tempo de crescimento de BaF₂ = 90 min (~ 260 nm); temperatura do substrato durante o crescimento de CaF₂ fixa em 525 °C; temperatura do substrato durante o crescimento do BaF₂ (T^{sub}); rugosidade média (R_a) e média quadrática (R_q) da superfície dos filmes de BaF₂ obtidas da análise das imagens de AFM largura média a meia altura do pico de Bragg (111) do BaF₂ (FWHM), obtido através do aplicativo Philips X'Pert Data Collector.

Amostra	T^{sub} (°C)	R_a (nm)	R_q (nm)	FWHM (graus)
10012	400	$1,9 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,3$	0,338
10016	450	$1,5 \pm 0,9$	3 ± 2	0,443
10013	500	$4,4 \pm 0,8$	10 ± 2	0,587
10017	550	$0,8 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$	0,683
10014	600	$1,30 \pm 0,09$	$2,0 \pm 0,4$	0,639
10018	650	$1,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,7$	0,700
10015	700	$3,3 \pm 0,4$	8 ± 2	0,462

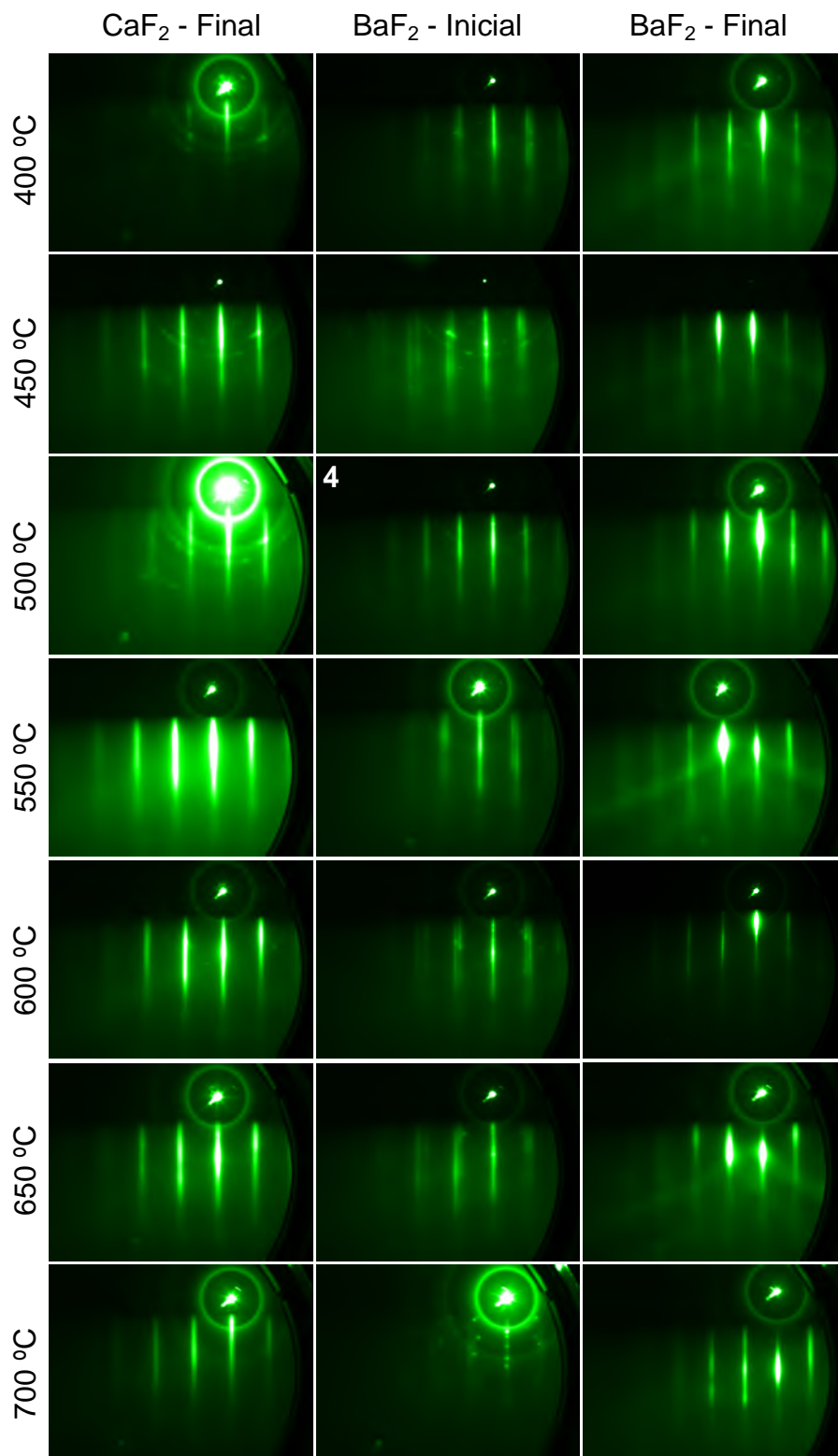


Figura 11.2. Padrões RHEED das amostras de BaF₂/CaF₂/Si(111) crescidas com T^{sub} variando de 400 a 700 °C referentes ao final do crescimento do filme de CaF₂, início (20 °) e final (90 °) do crescimento do filme de BaF₂.

11.1. Caracterização dos filmes de fluoreto de bário por microscopia de força atômica

Neste item serão apresentados os resultados da caracterização de superfície dos filmes de BaF_2 ($\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$) por AFM *ex situ*. Esta etapa do trabalho consistiu da aquisição de imagens de AFM e do cálculo da rugosidade média e média quadrática a partir das imagens.

Utilizamos o microscópio de força atômica Veeco MultiMode V mostrado na Figura 4.9, descrito no item 4.1 para fazer as imagens da superfície dos filmes de BaF_2 . O AFM foi configurado no modo contato e utilizou-se ponta de nitrato de silício modelo NP20 e um scanner que permite varrer janelas de no máximo $125\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$ no plano da amostra (x,y) e $10\ \mu\text{m}$ na direção perpendicular (z). A aquisição e o tratamento das imagens, bem como os cálculos de R_a e R_q foram feitos com a ajuda do aplicativo Research NanoScope 7.30 também descrito no item 4.1 (veja a Figura 4.10).

A Figura 11.3 mostra as imagens de AFM da superfície dos filmes de BaF_2 crescidos com temperatura de substrato variando de 400 a 700 °C. Todas as imagens tem $10 \times 10\ \text{nm}$ de área varrida e fundo de escala de altura (z) de 20 nm. Nas imagens podemos ver a presença de padrões triangulares em todas amostras e nas amostras crescidas a 400, 450, 500, 600 e 650 °C vemos ilhas triangulares com uma orientação preferencial no plano da amostra em maior concentração na amostra crescida a 500 °C. Superfícies menos rugosas claramente são observadas nas amostras crescidas a 450 e 550 °C. Trincas podem ser observadas nas amostras crescidas a 450 e 500 °C, com maior concentração na amostra crescida a 500 °C.

Os padrões triangulares observados em todas as amostras aumentam de tamanho de acordo com que aumenta T^{sub} . Isso indica que quando aumentamos a temperatura do substrato provavelmente diminuímos a quantidade de pontos de nucleação no início do crescimento.

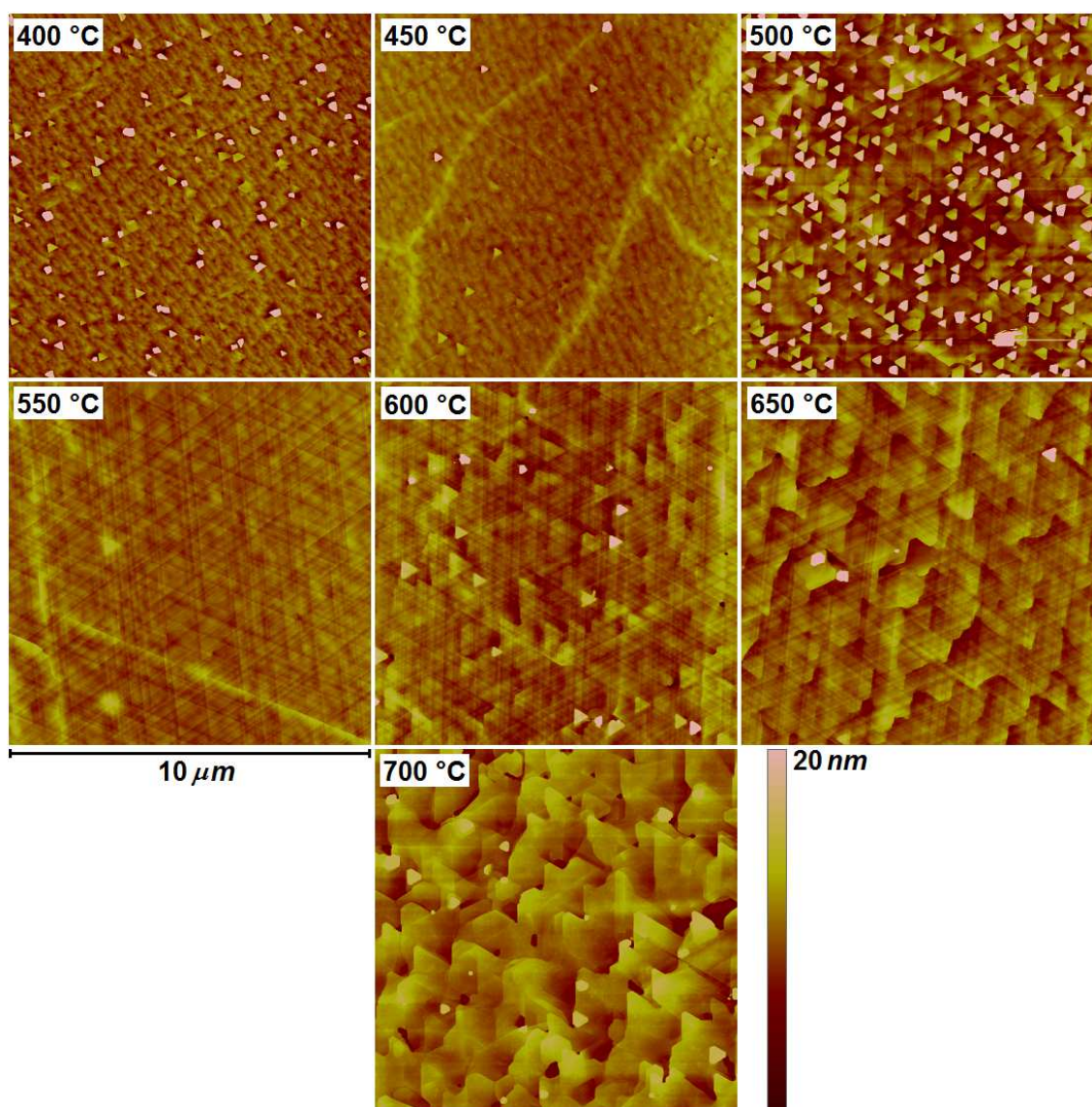


Figura 11.3. Imagens de AFM no modo contato da superfície dos filmes de BaF_2 ($\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$) crescidos com temperaturas de substrato (T^{sub}) variando de 400 a 700 °C.

Podemos ver uma imagem com maior aproximação ($2 \times 2 \mu\text{m}$) da amostra crescida a 500 °C na Figura 11.4. Nesta imagem é possível observar ilhas triangulares e depressões que ultrapassam o fundo de escala de 25 nm, trincas e degraus de monocamadas.

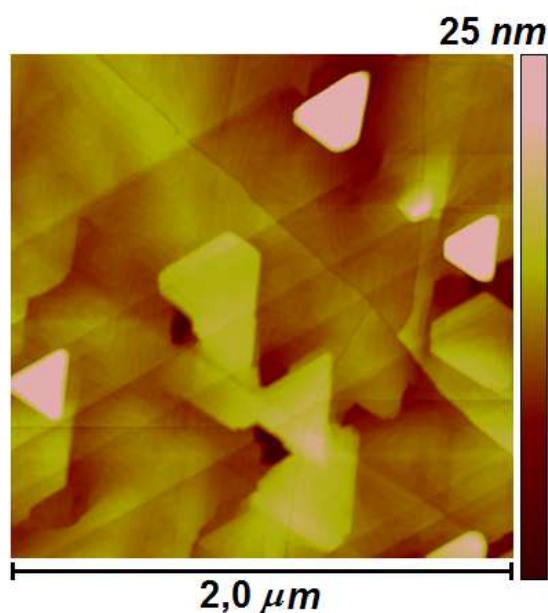


Figura 11.4. Imagem de AFM da com maior aproximação ($2 \times 2 \mu m$) da amostra crescida a 500 °C.

Os valores de R_a e R_q calculados para todas as amostras de BaF_2 podem ser vistos na Tabela 11.1 (pág. 119) e no gráfico da Figura 11.5. Cada ponto corresponde à média aritmética da rugosidade calculada para três varreduras de $10 \times 10 \mu m$ em posições escolhidas aleatoriamente sobre a amostra e as barras de erro correspondem ao desvio quadrático médio das três medidas dos valores de rugosidade.

Podemos ver que a há duas regiões de rugosidade baixa, uma em torno de 450 °C e outra no intervalo de 550 a 650 °C com rugosidade (R_a e R_q) menor que 3 nm, mas o menor valor de rugosidade com menor incerteza é claramente obtido para temperaturas de substrato de 550 °C seguida da amostra crescida a 650 °C.

A amostra crescida a 400 °C também é interessante por apresentar rugosidade relativamente baixa e não apresentar trincas.

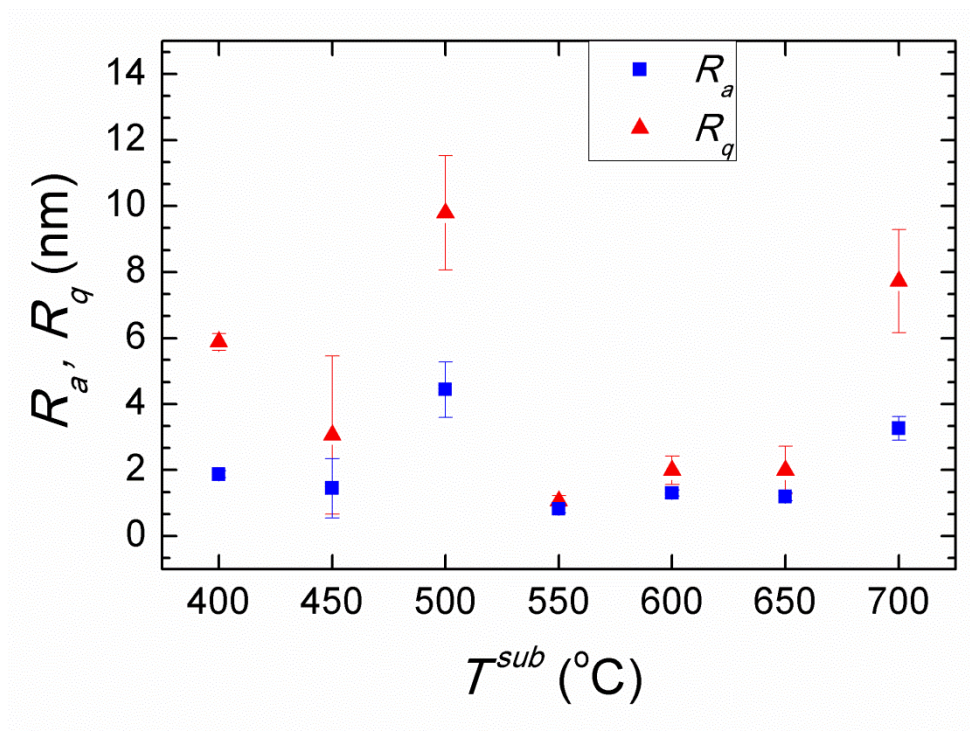


Figura 11.5. Valores de R_a e R_q calculados para todas as amostras de BaF_2 .

A caracterização por AFM mostrou que as duas amostras menos rugosas foram crescidas a 550 e 650 °C o que está de acordo com as medidas de RHEED apresentadas no item anterior.

A seguir serão apresentados os resultados da caracterização estrutural dos filmes de BaF_2 .

11.2. Caracterização estrutural dos filmes de fluoreto de bário

A caracterização estrutural dos filmes de BaF_2 baseou-se em medidas de difração de raios X de alta resolução usando o difratômetro Philips X'Pert MRD do LAS-INPE descrito no item 5.5. As medidas consistiram basicamente de varreduras em ω (5.3) e $\omega - 2\theta$ (5.2) em torno do pico de Bragg (111) do BaF_2 . Para as varreduras em ω o difratômetro foi configurado na configuração mostrada na Figura 5.7a e para as varreduras tipo $\omega - 2\theta$, na configuração

chamada de triplo-eixo mostrada na Figura 5.7b. As duas configurações diferem basicamente pela presença (ou não) do cristal analisador antes do detector.

As varreduras em $\omega - 2\theta$ em torno do pico de Bragg (111) do BaF_2 e do Si são mostrados na Figura 11.6. Podemos ver que os picos relativos ao BaF_2 são largos com valores de largura próximos a $0,5^\circ$, mas seu centro não muda muito de posição em relação ao pico do Si(111), indicando que os filmes praticamente não estão tensionados.

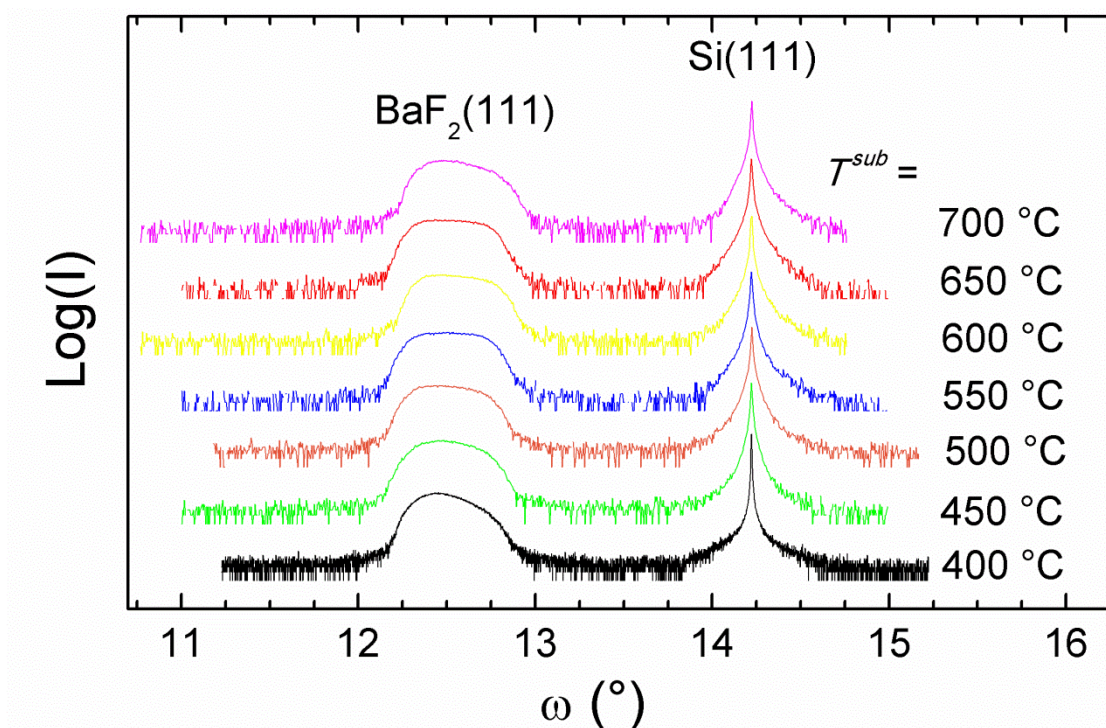


Figura 11.6. Varreduras $\omega - 2\theta$ em torno do pico de Bragg (111) do BaF_2 e do Si.

Para termos mais informações sobre a qualidade cristalina dos filmes, fizemos varreduras em ω em torno do pico de Bragg (111) do BaF_2 em todas as amostras crescidas.

A Tabela 11.1 e o gráfico da Figura 11.7, mostram os valores da largura média a meia altura (FWHM) dos picos e podemos observar que o menor valor de FWHM tem valor mínimo de $0,338^\circ$ na menor temperatura de substrato (400°C) e cresce quase linearmente até a temperatura de 550°C onde atinge o valor de $0,683^\circ$, depois podemos dizer que fica estabilizado em valores maiores que $0,625^\circ$ até a temperatura de 650°C , onde também atinge o valor máximo de $0,700^\circ$ em seguida cai abruptamente para $0,462^\circ$ na temperatura de 700°C .

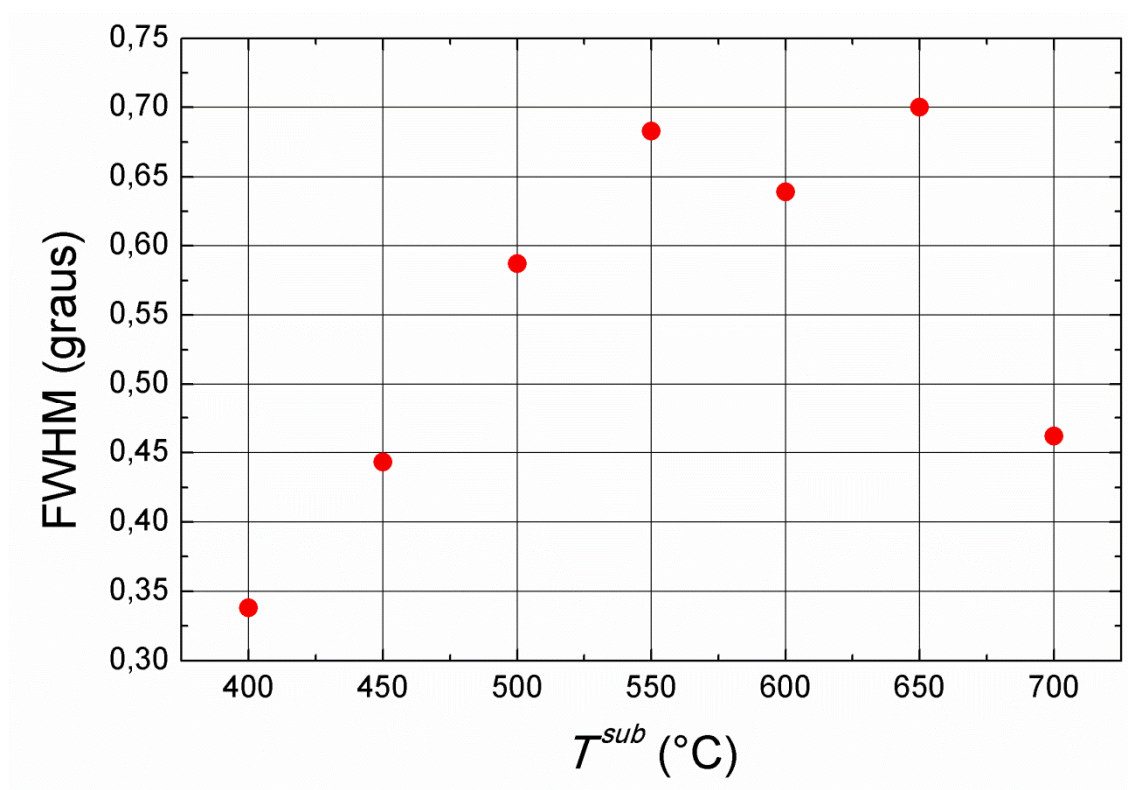


Figura 11.7. Valores de FWHM dos picos referentes a varreduras em ω em torno do pico de Bragg (111) do BaF_2 calculados com a ajuda do aplicativo Philips X'Pert Data Collector.

Como a qualidade cristalina do filme está relacionada com o valor de FWHM, podemos dizer que em temperaturas intermediárias obtemos filmes com

qualidade cristalina mais baixa e nos extremos de temperatura temos os filmes mais cristalinos, sendo o filme crescido a 400 °C o de melhor qualidade.

A análise dos resultados da caracterização de superfície e estrutural das amostras de BaF₂/CaF₂/Si(111), nos permite dizer que para aplicações onde precisamos depositar outras camadas sobre os fluoretos, a melhor temperatura para o crescimento do BaF₂ seria 550 °C, por ser a temperatura onde observamos menores valores de rugosidade de superfície. Por outro lado, se a qualidade cristalina dos filmes de BaF₂ for importante para a aplicação desejada, a amostra crescida a 400 °C é mais indicada por ter apresentado menor largura a meia altura do pico de difração de raios X referente a varredura em ω em torno do pico de Bragg (111) do BaF₂ e apresentar menos trincas na superfície.

Como a caracterização estrutural indicou que a qualidade cristalina dos filmes de BaF₂ melhora de acordo com que a temperatura diminui a partir de 550 °C, seria interessante num trabalho futuro estudar amostras crescidas com temperatura de substrato abaixo de 400 °C.

O passo seguinte nesse trabalho é a deposição e caracterização de filmes de compostos IV-VI para aplicação em sensores de radiação na faixa do infravermelho e em diodos de barreira dupla.

12. CONCLUSÃO

Durante este trabalho foram crescidas três séries de filmes de CaF_2 sobre substratos de Si orientados na direção [111], sendo duas séries com espessura aproximada de 30 *nm* e uma com 10 *nm*, além de uma série de amostras da estrutura $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ com aproximadamente 260 *nm* de BaF_2 e de 10 *nm* de CaF_2 também sobre Si(111). Todas as amostras foram crescidas pela técnica MBE com temperaturas de substrato variando de 400 a 700 °C. A espessura de cada filme de CaF_2 foi determinada a partir de medidas de refletometria de raios X, enquanto que a espessura dos filmes de $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ foi calculada com base no tempo de crescimento e na taxa de deposição previamente calibrada.

Para as amostras de CaF_2 , a análise pela técnica RHEED indicou que podemos obter filmes com superfície menos rugosa em dois intervalos de temperaturas, sendo um deles de 500 a 550 °C e o outro de 615 a 700 °C. Para temperaturas de substrato no intervalo de 400 a 500 °C e em torno de 600 °C os padrões RHEED indicam a presença de ilhas (grãos) aleatoriamente orientadas sobre o filme.

Os resultados que obtivemos das medidas de AFM nos filmes de CaF_2 corroboram com resultados do RHEED, confirmando a presença de grãos na superfície dos filmes. A densidade de grãos por unidade de área como função da temperatura segue o comportamento indicado pela análise de RHEED. Calculamos a rugosidade média a partir das imagens de AFM obtendo valor mínimo menor que 1 *nm* ($\sim 3 \text{ ML}$ de CaF_2) na amostra menos rugosa.

O ângulo de incidência crítica que obtivemos das curvas de refletometria de raios X, medidas em todas as amostras, é muito próximo do valor teórico referente ao CaF_2 , indicando que os filmes são homogêneos. Em todas as curvas é possível observar franjas de interferência bem definidas e a amortização das oscilações, que está relacionada com a rugosidade da superfície, corrobora com as medidas de RHEED e AFM. Determinamos a espessura e a rugosidade dos filmes de CaF_2 de forma mais acurada através

do melhor ajuste da curva teórica aos pontos medidos, feito com auxílio de um programa de simulação de curvas de refletividade de raios X.

A caracterização estrutural de filmes finos de CaF_2 por difração de raios X foi possível de ser obtida utilizando a alta intensidade da radiação síncrotron. As varreduras $\omega - 2\theta$ na configuração co-planar em torno do pico de Bragg (111) do Si e do CaF_2 nos mostraram que os filmes de CaF_2 crescidos a 400 e 450 °C estão quase que totalmente relaxados, enquanto os filmes crescidos em temperaturas maiores que 500 °C absorvem todo ou grande parte do *strain* térmico. As varreduras $\omega - 2\theta$ na configuração GID em torno do pico de Bragg ($2\bar{2}0$) mostram que o pico referente ao $\text{CaF}_2(2\bar{2}0)$ sofre uma divisão para amostras crescidas a temperaturas maiores que 500 °C e a divisão se acentua quando aumentamos a temperatura de crescimento para 700 °C, e também observamos a uma acentuação na divisão do pico quando aumentamos a espessura da camada de 10 para 30 nm. Atribuímos a divisão no pico de CaF_2 à cristalitos girados dentro da camada, cuja existência foi confirmada por medidas de difração de elétrons transmitidos e observamos um deles por HRTEM.

Dessa forma, podemos dizer que para obtermos filmes de CaF_2 com superfície mais lisa a melhor faixa de temperatura para o crescimento é entre 525 e 550 °C. Filmes com baixa rugosidade de superfície também são obtidos para temperaturas superiores a 615 °C, mas nessa faixa também observamos o surgimento de buracos (*pinholes*) e fraturas, que comprometem a qualidade da superfície. Em temperaturas abaixo de 500 °C a rugosidade dos filmes aumenta, mas, de acordo com as medidas de difração de raios X, temos uma menor quantidade de cristalitos girados dentro da camada, implicando numa melhor qualidade cristalina.

As medidas RHEED nas amostras com as estruturas $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ indicaram que, em geral, as amostras tem baixa rugosidade de superfície, exceto a amostra crescida a 400 °C onde podemos ver alguns pontos

distribuídos sobre semicírculos no padrão RHEED. Observamos linhas de Kikuchi bem definidas nas amostras crescidas a 550 e 650 °C, indicando que essas amostras apresentam as superfícies mais lisas.

As medidas de AFM nos mostraram que temos rugosidades abaixo de 3 nm nas amostras crescidas no intervalo de 550 a 650 °C, mas que o menor valor de rugosidade é obtido para amostra crescida a 550 °C em acordo com as medidas RHEED. A amostra crescida a 400 °C também é interessante por apresentar rugosidade relativamente baixa e não apresentar trincas.

As varreduras $\omega - 2\theta$ que fizemos em torno do pico de Bragg (111) do Si e do BaF₂ realizadas num difratômetro de alta resolução nos mostraram que os filmes de BaF₂ quase não estão tensionados e que a posição do pico (111) do BaF₂ quase não varia em relação ao pico (111) do Si. Nas varreduras em ω em torno do pico de Bragg (111) do BaF₂ observamos o pico com menor largura a meia altura é o referente a amostra crescida a 400 °C. A largura a meia altura dos picos aumenta quase linearmente de 0,35° a 0,65° partindo de 400 °C até 550 °C onde se mantém no patamar de 0,65° até 650 °C e volta a diminuir para 0,45° na amostra crescida a 700 °C.

Assim, podemos dizer que o filme de BaF₂ com menor rugosidade de superfície é obtido a 550 °C, mas nesta temperatura também observamos algumas trincas na superfície, então para alguns casos o crescimento a 400 °C pode ser mais indicado, pois mesmo que apresente rugosidade de superfície mais elevada, não apresenta trincas e tem melhor qualidade cristalina.

De imediato os resultados obtidos até o momento vão nos permitir escolher as melhores condições para crescermos filmes de PbTe e PbEuTe sobre substratos de Si com camadas intermediárias de BaF₂/CaF₂, o que vai nos permitir construir sensores de radiação infravermelha baseados na junção p-n de PbTe/PbTe:Bi e diodos de barreira dupla de PbTe/PbEuTe/PbTe com o intuito de observarmos o fenômeno de tunelamento ressonante nos compostos IV-VI.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SCHOWALTER, L. J.; FATHAUER, R. W. Growth and Characterization of single crystal insulators on silicon. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, vol.15, n.4, p.367-421. 1980.
2. WEAST, R. C. (eds). **CRC handbook of chemistry and physics**. 53.ed. Cleveland: Chemical Rubber Company. 1972.
3. LUQUE, A.; HEGEDUS S. (eds). **Handbook of photovoltaic science and engineering**. 1.ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.
4. SCHOWALTER, L. J. et al. Epitaxial growth and characterization of CaF_2 on Si. **Journal of Applied Physics**, v.58, n.1, p.302-308. 1985.
5. WITTMER, M. et al. Characterization of epitaxial $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{F}_2$ films on $\text{Si}(111)$ substrates. **Applied Physics Letters**, v.49, n.14, p.898-901. 1986.
6. ASANO, T.; ISHIWARA, H. Epitaxial relations in group-IIa fluorides/ $\text{Si}(111)$ heterostructures. **Applied Physics Letters**, v.42, n.6, p.517-519. 1983.
7. CHO, C.-C. et al. Epitaxial relations and electrical properties of low-temperature-grown CaF_2 on $\text{Si}(111)$. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v.10, n.4, p.769-774. 1992.
8. DEITER, C. et al. Structural transitions and relaxation process during the epitaxial growth of ultrathin CaF_2 films on $\text{Si}(111)$. **Physical Review B: condensed matter and materials physics**, v.82, n.8, p.085449-085460. 2010.
9. SOKOLOV, N. S. et al. High insulating quality CaF_2 pseudomorphic films on $\text{Si}(111)$. **Applied Physics Letters**, v.90, n.14, p.142909-142909-3. 2007.
10. FATHAUER, R. W.; SCHOWALTER, L. J. MIS characterization and modeling of the electrical properties of epitaxial $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ interface. **Journal of Electronic Materials**, v.16, n.3, p.169-175. 1987.
11. ILLARIANOV, Y. Y. et al. Characteristics of thin calcium fluoride barrier layers for field-effect transistors and functional electronic devices. **Technical Physics Letters**, v.36, n.5, p.404-407. 2010.

12. VEXLER M. I. et al. Electrical characterization and modeling of the Au/CaF₂/n-Si(111) structures with high-quality tunnel-thin fluoride layer. **Journal of Applied Physics**, v.105, n.8, p.083716-083716-6. 2009.
13. VEXLER, M. I. et al. The phototransistor action of a reverse-biased Au/CaF₂[3–7 ML]/n-Si(111) structure. **Semiconductor Science and Technology**, v.25, n.9, p.095007-095007-6. 2010.
14. WATANABE, M. et al. Negative differential resistance of metal (CoSi₂)/insulator (CaF₂) triple-barrier resonant tunneling diode. **Applied Physics Letters**, v.62, n.3, p.300-302. 1993.
15. IZUMI, A. et al. CdF₂/CaF₂ resonant tunneling diode fabricated on Si (III). **Japanese Journal of Applied Physics**, v.36, n.3B Pt 1, p.1849-1852. 1997.
16. WATANABE, M.; IKETANI, Y.; ASADA, M. Epitaxial growth and electrical characteristics of CaF₂/Si/CaF₂ resonant tunneling diode structures grown on Si(111) 1°-off substrate. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.39, n.10A, p. L964-L967. 2000.
17. WANG, C. R. et al. CaF₂/Si/CaF₂ resonant tunneling diodes grown by B surfactant-mediated epitaxy. **Applied Physics Letters**, v.86, n.3, p.033111-033111-3. 2005.
18. ZOGG, H.; BLUNIER, S.; MASEK, J. Progress in compound-semiconductor-on-silicon-heteroepitaxy with fluoride buffer layers. **Journal of The Electrochemical Society**, v.136, n.3, p.775-779. 1989.
19. BOSCHETTI, C. et al. Growth of narrow gap epilayers and p-n junctions on silicon for infrared detectors arrays. **Infrared Physics**, v.34, n.3, p.281-287. 1993.
20. NIRAULA, M. et al. Fabrication and characterization of X-ray spectroscopic imaging arrays based on thick single-crystal CdTe epitaxial layers. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v.59, n.12, p.3450-3455. 2012.
21. HEREDIA, E. et al. High energy sideband on the magnetic polaron related luminescence in EuTe. **Applied Physics Letters**, v.101, n.9, p.092108-092108-4. 2012.
22. PERES, M. L. et al. Conduction mechanisms in p-type Pb_{1-x}Eu_xTe alloys in the insulator regime. **Journal of Applied Physics**, v.111, n.12, p.123708-123708-2. 2012.

23. ANDRONIK, K. I. et al. Experimental and theoretical investigation of PbTe growth by MBE on (111) BaF₂ substrates. In: International Semiconductor Conference, Haifa, Israel, **Proceedings of International Semiconductor Conference**, v.2, p.637-640. 9-12 October. 1996.
24. FASCHINGER, W.; SITTER, H.; JUZA, P. Atomic-layer epitaxy of (111)CdTe on BaF₂ substrates. **Applied Physics Letters**, v.53, n.25, p.2519-2521. 1988.
25. ZOGG, H.; MAIER, P.; MELCHIOR, H. Graded IIa-fluoride buffer layers for heteroepitaxy of lead chalcogenides and CdTe on Si. **Journal of Crystal Growth**, v.80, n.2, p.408-416. 1987.
26. ZOGG, H. Photovoltaic IV–VI on silicon infrared devices for thermal imaging applications. In: SPIE 3629, Photodetectors: Materials and Devices IV, San Jose, EUA, **Proceeding of SPIE 3629, Photodetectors: Materials and Devices IV**, p.52-62. April 7, 1999.
27. ZOGG, H. et al. Two-dimensional monolithic lead chalcogenide infrared sensor arrays on silicon read-out chips and noise mechanisms. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v.50, n.1, p.2099-2014. 2003.
28. HERMAN, M. H.; SITTER, H. **Molecular beam epitaxy fundamentals and current status**. Berlin: Springer-Verlag, v.7. 1988. (In: Springer series in materials science)
29. IBACH, H.; LÜTH, H. **Solid-State Physics – an introduction to principles of material science**. Berlin: Springer-Verlag. 1998. (In: Advanced texts in physics)
30. VENABLES, J. A. **Introduction to surface and thin film processes**. Cambridge: Cambridge University Press. 2000.
31. COSTA, R. P. C. **Crescimento de camadas epitaxiais de CaF₂ e BaF₂ sobre substratos de silício para posterior desenvolvimento de heteroestruturas de PbTe e PbEute**. 2007. 123 p. (INPE-14703-TDI/1228). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/03.23.19.00>>. Acesso em: 20 maio 2013.
32. HONG, W. et al. Persistent step-flow growth of strained films on vicinal substrates. **Physical Review Letters**, v.95, n.9, p.095501-095501-4. 2005.

33. ANJOS, A. M. P. **Estruturas de barreira dupla de PbTe/PbEuTe crescidas por epitaxia de feixe molecular**. 2012. 125 p. (sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/05.04.17.23-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://urlib.net/6qtX3pFwXQZGivnJSY/L3yw6>>. Acesso em: 20 maio 2013.
34. SPRINGHOLZ, G. **Molecular beam epitaxy and in situ reflection high-energy electron diffraction of IV-VI semiconductor heterostructures**. (Dissertation). Univeresitätsverlag Rudolf Trauner, Linz. 1993.
35. BOSCHETTI, C. **Heteroestruturas de semicondutores IV-VI sobre Si obtidas por MBE para aplicação em detectores de infravermelho**. (Dissertação). Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2000.
36. KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2006.
37. MIRONOV, V. L. **Fundamentals of scanning probe microscopy**: Textbook for students of senior courses of higher educational institutions. Nizhniy Novgorod: NT-MDT. 2004.
38. BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**, v.56, n.9, p.930-933. 1986.
39. BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence. **Reviews of Modern Physics**, v.59, n.3, Part I, p.615-625. 1987.
40. STRUS, M. C. et al. Imaging artefacts in atomic force microscopy with carbon nanotube tips. **Nanotechnology**, v.16, n.11, p.2482-2492. 2005.
41. ARAÚJO, A. X. **Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo**. (Dissertação). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.
42. SANTOS, N. C.; CASTANHO, M. A. R. B. An overview of the biophysical applications of atomic force microscopy. **Biophysical Chemistry**, v.107, n.2, p.133-149. 2004.
43. REICH, Z. et al. Scanning force microscopy in the applied biological sciences. **Biotechnology Advances**, v.19, n.6, p.451-485. 2001.
44. MARTINS, R. A. Ad dos raios X: O primeiro comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.20, n.4, p.373-391. 1998.

45. OKSANEN, E. et al. Reindeer β -lactoglobulin crystal structure with pseudo-body-centred noncrystallographic symmetry. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, v.62, n.11, p.1369-1374, 2006.
46. ALTERMARK, B. et al. The structure of *Vibrio cholerae* extracellular endonuclease I reveals the presence of a buried chloride ion. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, v.62, n.11, p.1387-1391. 2006.
47. VALLS, N.; RICHTER, M.; SUBIRANA, J. A. Structure of a DNA duplex with all-AT base pairs. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, v.61, n.12, p.1587-1593. 2005.
48. ALS-NIELSEN, J.; McMORROW, D. **Elements of modern X-ray physics**, Sussex: John Wiley & Sons Ltd. 2001.
49. BARTELS, W. J. Characterization of thin layers on perfect crystal with a multipurpose high resolution X-ray diffractometer. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v.1, n.2, p.338-345. 1983.
50. JACKSON, J. D. **Eletrodinâmica clássica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. 1983.
51. DOSCH, H.; BATTERMAN, B. W.; WACK, D. C. Depth-controlled grazing-incidence diffraction of synchrotron X radiation. **Physical Review Letters**, v.56, n.11, p.1144-1147. 1986.
52. FOWLES, G. R. **Introduction to modern optics**. 2. ed. New York: Courier Dover Publications. 1975.
53. Parrat, L. G. Surface studies of solids by total reflection of X-ray. **Physical Review**, v.95, n.2, p.359-369. 1954.
54. de-BOER, D. K. G. X-ray reflection and transmission by rough surfaces. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v.51, n.8, p.5297-5305. 1995.
55. HOLÝ, V. et al. X-ray reflection from rough layered systems. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v.47, n.23, p.15896-15903. 1993.
56. SINHA, S. K. et al. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v.38, n.4, p.2297-2311. 1988.

57. KIESSIG, H. Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. **Annalen der Physik**, v.402, n.7, p. 769-788. 1931.
58. PIETSCH, U.; HOLÝ, V.; BAUMBACH, T. **High-resolution X-ray scattering from thin films and lateral nanostructures**. 2.ed. New York: Springer, 2004. (In: Advanced texts in Physics)
59. KEGEL, I. et al. Determination of strain fields and composition of self-organized quantum dots using x-ray diffraction. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v.63, n.3, p.035318-035318-13. 2001.
60. ISHIZAKA, A.; SHIRAKI, Y. Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE. **Journal of The Electrochemical Society**, v.133, n.4, p.666-671. 1986.
61. EAGLESHAM, D. J.; HIGASHI, G. S.; CERULLO, M. 370°C clean for Si molecular beam epitaxy using HF dip. **Applied Physics Letters**, v.59, n.6, p.685-687. 1991.
62. ROBINSON, I. K. et al. Observation of strain in the Si(111) 7×7 surface. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v.37, n.8, p.4325-4328. 1988.
63. WOLLSCHLÄGER, J.; BIERKANDT, M.; LARSSON, M. I. Kinetic phase diagram for terrace and step nucleation of CaF/Si(111). **Applied Surface Science**, v.219, n.1-2, p.107-116. 2003.
64. LUCAS, C. A.; LORETTO, D.; WONG, G. C. L. Epitaxial growth mechanisms and structure of CaF₂/Si(111). **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v.50, n.19, p.14340-14353. 1994.
65. BEER, F. P.; JOHNSTON-JR, E. R.; DEWOLF, J. T. **Mechanics of materials**. 3.ed. New York: Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited. 2004.
66. WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy – a textbook for materials science**. New York: Springer. 2009.

ANEXO A – LISTA DE PUBLICAÇÕES

A.1. Artigos publicados em periódicos internacionais

1. J Suela, E Abramof, P H O Rappl, F E Freitas, H Closs and C Boschetti. “Investigation of the surfaces properties of CaF_2 layers on (111) Si as a function of growth temperature”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. **44**, 185405 (8pp), doi: 10.1088/0022-3727/44/18/185405, **2011**.

A.2. Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. J Suela, E Abramof, P H O Rappl, H Closs. C Boschetti. “Crescimento e caracterização de camadas epitaxiais de CaF_2 sobre Si(111) para aplicação em dispositivos optoeletrônicos de PbTe”. In: I Workshop em Engenharia e Tecnologias Espaciais, São José dos Campos, **2010**.

A.3. Apresentações em eventos na forma oral

1. J SUELA, E Abramof, P H O Rappl, S O FERREIRA, B D Moreno, C Boschetti. “Structural characterization of the calcium fluoride thin films growth on [111]-oriented silicon substrate”. In: XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, **2012**.
2. J Suela, E Abramof, P H O Rappl, F E Freitas, C Boschetti, H Closs. “Study of structural and surface properties of II-a fluoride layers on (111) Si as a function of growth temperature”. In: XXXIV Encontro Nacional de Física da Matéria condensada, Foz do Iguaçu, **2011**.
3. J Suela, E Abramof, P H O Rappl, H Closs, C Boschetti . “Crescimento e caracterização de camadas epitaxiais de CaF_2 sobre Si(111) para aplicação em dispositivos optoeletrônicos de PbTe”. In: I Workshop em Engenharia e Tecnologias Espaciais, São José dos Campos, **2010**.

A.4. Apresentações em eventos na forma de pôster

1. J Suela, E Abramof, P H O Rappl, H Closs, C Boschetti . “Crescimento e caracterização morfológica e estrutural de camadas de fluoretos II-a sobre Si(111) para posterior eptaxia de compostos IV-VI”. In: XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia – SP, **2010**.
2. F E Freitas, J Suela, E Abramof, P H O Rappl, H Closs, C Boschetti. “Characterization of CaF₂ layers grown on Si(111) by molecular beam epitaxy”. In: IX Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto, **2010**.