

Paulo Victor Sciammarella Maia

**EFEITOS FOTOINDUZIDOS EM FILMES DE CdTe SOB MEDIDAS
MICRO RAMAN**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal de
Viçosa, como parte das
exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física
Aplicada, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2016**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M217e
2016
Maia, Paulo Victor Sciammarella, 1979-
Efeitos fotoinduzidos em filmes de CdTe sob medidas
micro Raman / Paulo Victor Sciammarella Maia. - Viçosa,
MG, 2016.
v, 55f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador : Luciano de Moura Guimarães.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.
Referências bibliográficas: f.52-55.

1. Telureto de Cádmio. 2. Telureto de Cádmio -
Propriedades elétricas. 3. Semicondutores. 4. Espalhamento
(Física). 5. Células solares. 6. . I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Física. Programa de
Pós-graduação em Física Aplicada. II. Título.

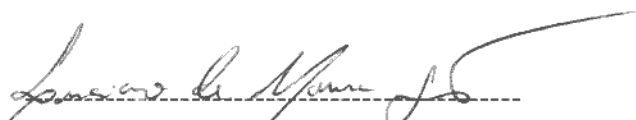
CDD 22 ed. 531.68

PAULO VICTOR SCIAMMARELLA MAIA

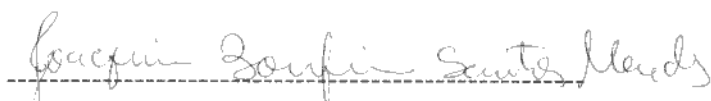
**EFEITOS FOTOINDUZIDOS EM FILMES DE CdTe SOB MEDIDAS MICRO
RAMAN**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 15 de julho de 2016.



Luciano de Moura Guimarães
(Orientador)



Joaquim Bonfim Santos Mendes



Sérgio Luís de Abreu Mello



Sukarno Olavo Ferreira

Para Carolina

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Paulo e Vitória, e meu irmão Guilherme por servirem de inspiração e modelo de vida.
- Em especial agradeço ao professor Luciano pela orientação, amizade e confiança. Aqui registro meu profundo respeito por unir tão bem o lado profissional e humano em todas as fases deste trabalho. Hoje sou uma pessoa melhor graças às suas palavras e exemplo.
- Aos professores Sukarno Olavo Ferreira e Renê Chagas da Silva por contribuir diretamente neste trabalho através de amostras, medidas, orientações e conselhos extremamente úteis.
- À Thamires Cordeiro por gentilmente ceder amostras eletrodepositadas e pelo companheirismo no laboratório.
- Ao professor Cristiano Fantini pela liberação do laboratório Raman da UFMG que possibilitou importantes medidas que contribuíram para o entendimento do fenômeno discutido neste trabalho.
- Aos professores, colegas e funcionários do departamento de física da UFV.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo.....	V
Abstract.....	VI
1. Introdução	1
2. Fenômenos fotoinduzidos	4
2.1 Instabilidade da fase amorfa.....	4
2.2 Interação de um semicondutor com a luz	6
2.3 Cinética de fenômenos fotoinduzidos	8
2.4 O papel do oxigênio	10
2.5 Cristalização fotoinduzida	12
3. Síntese e caracterização do CdTe	16
3.1 O CdTe	16
3.2 Síntese de filmes de CdTe.....	19
3.2.1 Epitaxia por paredes quentes (HWE – Hot Wall Epitaxy)	19
3.2.2 Eletrodeposição	20
3.3. Técnicas de caracterização	22
3.3.1 MEV e EDS.....	22
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	22
3.4 Espectros Raman de filmes de Te e de CdTe.....	26
4. Resultados e discussão.....	29
4.1 Cristalização fotoinduzida do telúrio.....	30
4.2 Evolução temporal	37
4.3 Processo de fotocristalização para amostras de CdTe eletrodepositadas.....	42
4.4 Cristalização em função da orientação do substrato e temperatura de evaporação dos filmes	45
4.5 Caracterização por MEV e EDS.....	46
5. Conclusões.....	50
Referências	52

RESUMO

SCIAMMARELLA, Paulo Victor Maia, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho 2016. **Efeitos fotoinduzidos em filmes de CdTe sob medidas micro Raman.** Orientador: Dr. Luciano de Moura Guimarães. Co-Orientadores: Dr. Sukarno Olavo Ferreira e Dr. Jorlândio Francisco Félix.

O telureto de cádmio (CdTe) é um semicondutor amplamente utilizado em células fotovoltaicas como principal componente para obtenção de energia limpa através da conversão de energia solar em eletricidade. Além disso, o CdTe é utilizado em sensores que atuam no infravermelho, raios X e gama. Mudanças superficiais sobre a região iluminada do CdTe, mesmo em baixas potências, foram registradas em diversas publicações. Estas mudanças tem como consequência alterações em suas propriedades elétricas e ópticas. Esse efeito fotoinduzido sobre a superfície do CdTe é relatado de forma controversa desde da década de 1980. O espectro Raman de primeira ordem do CdTe é caracterizado por duas bandas (TO $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$ e LO $\sim 167 \text{ cm}^{-1}$). Entretanto, a região iluminada pelo laser exibe uma banda em $\sim 122 \text{ cm}^{-1}$, que é associado ao telúrio cristalino. Neste trabalho, o surgimento deste pico e sua evolução temporal são verificados por meio de diferentes linhas de excitação, potências e tempo de exposição. O fenômeno é caracterizado como fotoinduzido e sua evolução apresenta duas etapas distintas. Amostras com excesso de cádmio e telúrio também foram estudadas através do espalhamento Raman. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada na busca de maior entendimento dos mecanismos que estão por trás deste fenômeno irreversível.

ABSTRACT

SCIAMMARELLA, Paulo Victor Maia, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2016. **Photoinduced effects on CdTe thin films under micro Raman measurements**. Adviser: Luciano de Moura Guimarães. Co-advisers: Dr. Sukarno Olavo Ferreira and Dr. Jorlândio Francisco Félix.

The cadmium telluride (CdTe) is a semiconductor material broadly applied to photovoltaic cells as a main component to obtain clean energy by converting sunlight into electricity. In addition to this important technological application, the CdTe has also been used in the manufacture of sensors for infrared, x-rays and gamma rays. Recent works highlight changes on surfaces of the cadmium telluride and correlated materials as CdZnTe after Raman measurements due to exposure to the laser radiation even at low power. These changes are not observed by optical inspection, but they may affect the properties of technological interest of these films. This photoinduced effect on the CdTe surface has been discussed controversially way since the 80s. Usually, the 1st order Raman spectrum of the CdTe is characterized by two well defined peaks at low energy (TO $\sim 140\text{ cm}^{-1}$ and LO $\sim 166\text{ cm}^{-1}$), but in the points of the samples exposed to a prolonged laser radiation exhibit a peak at $\sim 122\text{ cm}^{-1}$ (associated to cristalline tellurium) which increases with exposure time. Depending on the laser power density and the exposure time, the CdTe spectrum can be saturated by the tellurium peak. In this work, the occurrence of this peak is studied by temporal evolution of the Raman spectra using different laser lines. The phenomenon is characterized as photoinduced and its evolution has two distinct steps. Samples with excessive cadmium and tellurium were also studied by Raman scattering. Scanning Electron Microscopy (SEM) are also used to support the Raman results and interpretations in order to understand the mechanisms that give rise to this irreversible phenomenon.

Capítulo 1

Introdução

O estudo sistemático de estruturas amorfas foi iniciado em 1960 [1]. Desde então a física da matéria condensada busca compreender como a desordem afeta o comportamento dos materiais. Sabe-se que a principal diferença entre um material cristalino e amorfo está na distribuição atômica. O cristalino possui regularidade de curto e longo alcance, isto é, há periodicidade na rede, enquanto que o amorfo caracteriza-se por ausência de ordem de longo alcance. Como exemplo de sólidos desordenados podemos citar: vidros, polímeros, ligas metálicas, semicondutores amorfos etc. A ausência de ordem das estruturas amorfas faz com que estas apresentem novas propriedades ópticas e eletrônicas quando comparadas à sua contraparte cristalina. Algumas destas propriedades tem sido utilizadas em nosso dia a dia (caso, por exemplo, de CD's e DVD's regraváveis, mas ainda carecem de muita pesquisa e desenvolvimento já que formalismos teóricos desenvolvidos para cristais (função de Bloch, zona de Brillouin ou potencial periódico, por exemplo) não podem ser aplicados diretamente para materiais amorfos.

Materiais amorfos formados por elementos do grupo 6A podem exibir mudanças de suas propriedades físico-químicas através da absorção de luz. A partir da década de 1970, uma série de fenômenos fotoinduzidos em semicondutores amorfos foram relatados. Estas mudanças alteram diretamente suas características ópticas [2], estruturais [3], elétricas [4], relacionadas ao spin [5] e químicas [6]. Alguns desses fenômenos são reversíveis ou irreversíveis. No primeiro caso, após a irradiação ou tratamento térmico adequado com temperaturas elevadas (*thermal annealing*), o material volta ao estado que possuía antes da interação com a luz [2-4]. No caso irreversível, as mudanças são permanentes mesmo após o desligamento da luz ou com tratamento da superfície [7]. Os elementos do grupo 6A apresentam seis elétrons na camada de valência – suas configurações eletrônicas terminam em s^2p^4 . Estando neutros, esses elementos possuem dois orbitais p não

preenchidos que irão participar na formação de ligações químicas, predominantemente covalentes. Com apenas duas ligações os átomos adquirem flexibilidade de movimento, permitindo que esses átomos formem estruturas amorfas.

O telureto de cádmio (CdTe) é um semicondutor importante que envolve um elemento do grupo 6A e um metal de transição da família 2B da tabela periódica. É utilizado como detector de radiação [8] e em dispositivos optoeletrônicos. O uso do CdTe em células solares tem sido muito disseminado. O Japão, por exemplo, inaugurou em 2015 duas plataformas flutuantes compostas de células solares para aumentar sua capacidade de geração de energia [9]. Desde 2011, quando o país foi atingido por um terremoto e tsunami, que provocou a explosão da usina de Fukushima, há uma maior preocupação em se obter energias renováveis. Os franceses por sua vez criaram uma fazenda solar em Les Mees, no sul do país, Figura 1, com 70 hectares – equivalente a 200 campos de futebol, com 112 mil módulos solares capaz de gerar 100 MW de energia limpa. O gap direto, a alta mobilidade dos portadores de carga e alto número atômico do CdTe são grandes atrativos sobre outros semicondutores. Por outro lado, a toxicidade do cádmio e a pouca abundância do telúrio são fatores que podem contribuir para diminuição de seu uso comercial.

No início da década de 80 foram publicados trabalhos relatando a observação de efeitos fotoinduzidos para o telureto de cádmio em medições de espalhamento Raman. Durante as medições, o espectro Raman do telureto de cádmio vai sendo saturado por um pico inicialmente ausente. Surgiram várias hipóteses para tentar explicar este fenômeno. Inicialmente foi proposto que este sinal devia-se a precipitados, pequenas gotículas de telúrio originadas no processo de resfriamento dos filmes obtidos por evaporação [10]. Amostras com diferentes concentrações de cádmio também foram analisadas [11] por espalhamento Raman. Outros trabalhos vieram em seguida e relacionaram o fenômeno à questão térmica. A absorção da radiação levaria a um aumento da temperatura superficial que seria responsável pela quebra da ligação Cd-Te e uma possível migração (termomigração) dos átomos de telúrio para a superfície, dando origem ao modos ópticos do telúrio no espectro Raman do CdTe [12,13]. Há também a possibilidade do fenômeno ser fotoinduzido puro, descaracterizando qualquer efeito térmico no processo [14]. A literatura sobre

o fenômeno é bastante controversa. Já se passaram mais de 30 anos e essa questão ainda está aberta. Não há consenso entre os autores sobre deste tema. Sabemos que a luz afeta de forma irreversível a estrutura do CdTe na região iluminada. A compreensão do mecanismo por trás do fenômeno é de fundamental importância para que aprimoramentos possam ser feitos bem como no desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos.



Figura 1: Fazenda solar criada na França capaz de gerar 26 milhões de kWh, suficiente para manter 8000 famílias durante um ano [15].

Neste trabalho buscamos um melhor entendimento sobre a origem e evolução deste fenômeno. No capítulo 2 apresentaremos algumas características relacionadas aos processos fotoinduzidos. Ao final deste, há uma breve evolução histórica da cristalização do telureto de cádmio. No capítulo 3 discutiremos características deste semiconductor bem como seu processo de síntese e técnicas de análise empregadas neste trabalho. A apresentação dos nossos resultados e discussão está disponível no capítulo 4, onde vários lasers foram utilizados para excitar o CdTe. Estudamos desde a fase inicial do processo com baixas potências de iluminação até altas potências, onde efeitos térmicos tornam-se distintos no espectro Raman. Foi possível verificar sob que circunstâncias o fenômeno ocorre mais rapidamente assim como o processo de estabilização deste. Verificamos também a influência da orientação do substrato de silício e a temperatura de evaporação do composto e sua relação com o fenômeno. E por fim as conclusões e perspectivas estão apresentadas no capítulo 5.

Capítulo 2

Fenômenos fotoinduzidos

2.1 Instabilidade da fase amorfa

Para compreender estes fenômenos podemos pensar em um sistema termodinâmico representado por sua energia livre de Gibbs G e sua dependência com a entalpia H e a temperatura T através da expressão:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

onde S é o estado de desordem (entropia). A entalpia está relacionada à quantidade de energia de um sistema: uma parte desta energia é devida as vibrações térmicas (cinética) e outra devido a interações/ligações atômicas (potencial). A Figura 2.1 mostra o gráfico de G em função do arranjo atômico. O material cristalino é representado pelo equilíbrio estável ($dG = 0$) no ponto A, enquanto que um sólido amorfo é representado por um estado termodinâmico de não equilíbrio, ponto B do gráfico. Esta flexibilidade estrutural da fase amorfa é facilmente afetada por influências externas como a luz, calor e a pressão, por exemplo, dando origem a novos estados - estáveis ou metaestáveis (ponto C) – reversíveis ou não reversíveis. Na situação de equilíbrio metaestável, característico de quasicristais, o sistema pode receber uma quantidade de energia – energia de ativação, correspondente à barreira de energia – podendo então se cristalizar. A condição necessária para que haja mudança de fase é que o estado inicial deve ser instável com relação ao estado final. Como o equilíbrio estável significa menor valor possível de energia de Gibbs, a mudança da fase amorfa para cristalina terá, necessariamente, $\Delta G < 0$. Assim sendo, um material amorfo pode evoluir para outra estrutura amorfa ou então evoluir para uma estrutura cristalina, o que dependerá de uma série de fatores como tipo de excitação, composição do material, estrutura e tecnologia utilizada. Toda mudança

na estrutura atômica vai gerar alterações de parâmetros elétricos e ópticos desse material.

Em 1988 foi verificado, através de medidas da variação da resistividade em várias temperaturas, que a energia necessária para a cristalização do telúrio puro era de 0,86 eV [16].

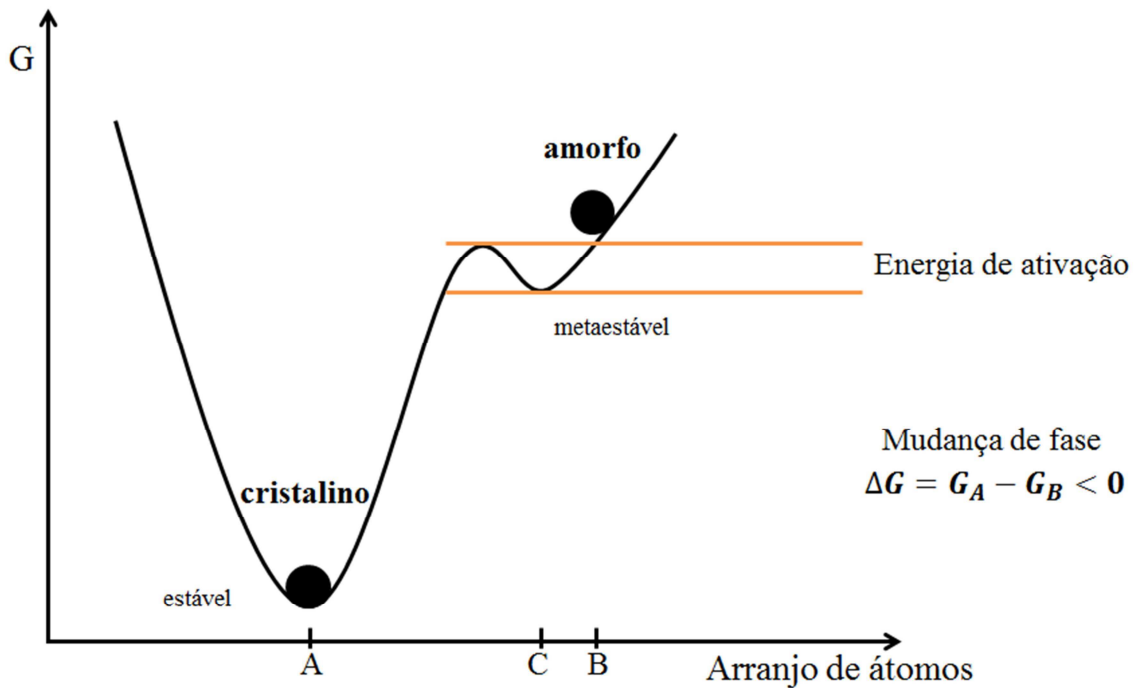


Figura 2.1: Energia dada em função do arranjo estrutural. Fonte [2,7,23]

Um entendimento pleno das mudanças fotoinduzidas em calcogênios (elementos do grupo 6A da tabela periódica) é extremamente difícil, pois o processo inclui uma série de fenômenos tais como: criação de defeitos e ligações, fotocristalização, geração de carga, expansão ou contração, foto-oxidação, aparecimento de forças repulsivas ou atrativas devido a interações eletrostáticas de defeitos, etc [18]. Todos esses fenômenos são encontrados de forma onipresente em calcogênios amorfos e o exato caminho microscópico das mudanças de configuração permanece em discussão [19-21].

2.2 Interação de um semicondutor com a luz

Os semicondutores são caracterizados por ter uma banda de valência e uma banda de condução separadas por um gap de energia relativamente pequeno, menor que 2 eV. Em função deste pequeno gap, há um número razoável de elétrons em sua banda de condução na temperatura ambiente, mas muito menor que o número de elétrons livres nos metais. Essa baixa energia do gap permite que elétrons sejam facilmente excitados para transição entre essas bandas.

Os semicondutores amorfos, mais precisamente calcogênios amorfos, tem grande capacidade de sofrer mudanças estruturais quando expostos a excitações externas como luz ou feixe de elétrons graças à flexibilidade de sua estrutura. Mudanças estruturais fotoinduzidas são mais raras em materiais cristalinos [22], essencialmente devido às restrições impostas pela periodicidade da rede e as posições que os átomos podem ocupar.

Se o fóton incidente possui energia inferior ao gap da material, este atravessará sem absorção por transição entre as bandas. Entretanto, se o fóton incidente possui energia igual ou superior ao gap, é absorvido e promove um elétron da banda de valência para a banda de condução. No CdTe isto ocorre de forma direta. A Figura 2.2 mostra esta absorção para o caso mais simples, quando esta transição ocorre de forma direta, como no CdTe. Neste caso, o estado vazio na banda de valência comporta-se como uma carga positiva, chamada de buraco. Para semicondutores de gap indireto, a transição de um elétron requer mudança no vetor de onda que é conseguida através da interação com um fônon. Por necessitar desta interação com fônons, a transição eletrônica de gap indireto é menos provável que a transição de gap direto.

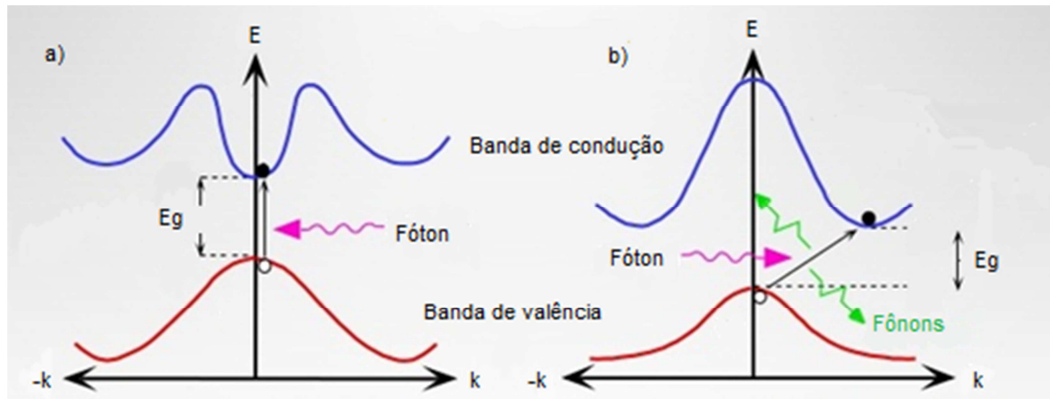


Figura 2.2: Interação da luz com a matéria gerando um par elétron-buraco num semicondutor de gap (a) direto e (b) indireto.

Então um par elétron-buraco é criado como resultado da interação da luz de energia maior que o gap com o semicondutor. Há muitos processos que podem fazer o elétron ser transferido para a banda de condução, o mais comum é por meio de excitação térmica. Independente do mecanismo de criação do par, o processo não é estático e sim dinâmico. Além da recombinação do par, dando origem a fótons, há outros destinos possíveis para elétrons e buracos foto-excitados. O entendimento das mudanças fotoinduzidas nos semicondutores está associado ao que acontece após a criação do par elétron-buraco. Criação de defeitos e ligações, deslocamentos atômicos, mudança de parâmetros elétricos e óptico, foto-oxidação etc são exemplos de como a luz pode afetar um semicondutor. Entretanto, o processo como um todo é complexo e inclui vários destes efeitos fazendo com que o mecanismo exato por trás das mudanças fotoinduzidas seja controverso [23].

Mesmo quando não há influência de um campo externo, a própria não uniformidade de concentração de portadores pode gerar movimento de elétrons e buracos no semicondutor. Essa corrente elétrica, chamada de corrente de difusão, resulta em movimento aleatório dos portadores de carga na rede cristalina do semicondutor. Algumas teorias mostraram que a desordem do material amorfo leva a formação de estados localizados [24,25]. Estes estados atuam como armadilhas para elétrons e buracos. A carga aprisionada, chamada também de auto-aprisionada (*self-trapped*), dá origem a um rearranjo estrutural e mudanças de seus parâmetros físicos. Este auto aprisionamento é facilitado na presença de impurezas e/ou

defeitos na estrutura. O elétron aprisionado deforma a estrutura atômica local. Outra possibilidade é a não separação do par fotocriado - assim elétron e buraco estariam presos um ao outro via interação coulombiana chamada de éxciton. Quando a distância que os separa é grande, englobando muito átomos, elétron e buraco estão fracamente ligados e tem grande liberdade de movimento e recebem o nome de éxcitons de Mott-Wannier. Por outro lado, o par pode ter raio pequeno comparável ao tamanho de uma célula unitária. Este éxciton está fortemente ligado e possui pouca mobilidade e recebe o nome de éxciton de Frenkel. Todos os éxcitons são instáveis em relação ao processo de recombinação, no qual elétron e buraco se aniquilam mutuamente. Além de pares elétron-buraco e éxcitons citados aqui, da interação da luz com a matéria também pode surgir plasmons [26] e fônons superficiais [27] embora as consequências estruturais sejam especulativas, pois envolvem processos complexos.

2.3 Cinética de fenômenos fotoinduzidos

Vários modelos foram criados para tentar explicar as mudanças fotoestruturais. Esses modelos não fornecem informação alguma sobre a natureza microscópica destas mudanças, podendo eventualmente prever algum resultado experimental. Os modelos existentes não são complementares e muitas vezes são até contraditórios. Faltam detalhes suficientes para o entendimento das mudanças fotoestruturais ocorridas em diversos materiais. No entanto, a maior parte dos trabalhos sugere que estas mudanças estão ligadas à reorganização das ligações interatômicas [23]. Os modelos são úteis no entendimento da questão fenomenológica, mas não dão qualquer informação sobre o caminho microscópico que leva o sistema de um estado para outro. Eles podem ser divididos em dois grupos:

1. quebra/formação de nova ligação
2. torção, mas sem quebra de ligação

A interação da luz com o material pode levar a quebra/formação de nova ligação no material irradiado [28-30], dando origem a fenômenos fotoinduzidos. Como exemplo, a Figura 2.3 mostra a quebra de ligação e rearranjo estrutural causado por radiação com comprimento de onda $\lambda = 633$ nm sobre um filme de As_3Se_2 posteriormente confirmada por análise de raio X [2]. O estado “b” da figura (após a irradiação) é metaestável e pode ser revertido ao estado “a” com tratamento térmico apropriado.

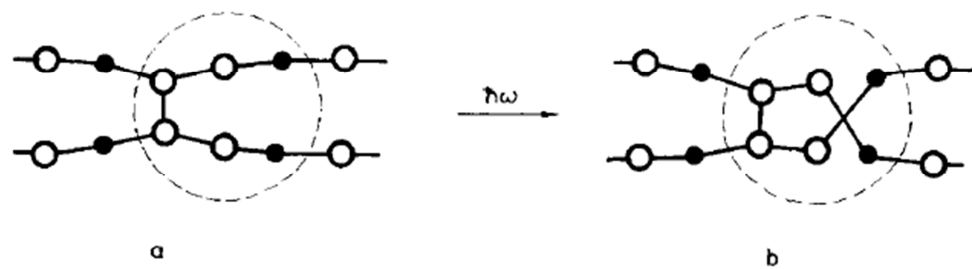


Figura 2.3: Mudança estrutural fotoinduzida em filmes $\text{As}_3\text{-Se}_2$. Os pontos pretos representam o selênio e os brancos arsênio [31].

Uma visão interessante foi dada no final dos anos 1980. Primeiramente, foi sugerido que mudanças fotoestruturais poderiam ser causadas por alterações nas ligações interatômicas (covalentes) e intermoleculares (Van der Waals) [28]. Isto levou a suposição do mecanismo de torção (“*bond-twisting*”), onde a luz poderia causar mudanças nas posições dos átomos sem haver quebra nas ligações [32, 23], como na Figura 2.4. Nesta figura, “A” e “A’ ” são lugares alternativos que o átomo pode ocupar na estrutura. “B” representa um átomo da cadeia vizinha. No caso de um fóton ser absorvido pelo átomo em “A”, a interação entre este átomo e B que eram ligados por forças fracas de Van der Waals muda para uma interação coulombiana (forte), fazendo com que haja uma torção sem haver quebra na ligação.



Figura 2.4: Mecanismo de torção (*bond-twisting*) onde não há quebra de ligação utilizado para átomos de selênio. Fonte [32].

A luz pode alterar a estrutura do material irradiado, fazendo com que ele mude de fase. Há vários trabalhos na literatura que registram amorfização e cristalização [12,13, 33-35]. Em relação à origem, pode-se classificar os fenômenos fotoinduzidos em dois grupos: calor ou fóton [36]. Os dois mecanismos citados anteriormente referem-se a fenômenos fotoinduzidos por fótons unicamente – que dedicaremos uma atenção especial. Não destacaremos os modelos envolvendo fenômenos fotoinduzidos relacionados a efeitos térmicos embora sejam extremamente importantes no armazenamento regravável de dados em Cd's, DVD's e blu-ray [37, 38]. Nesses casos, a cristalização fotoinduzida pode ser reversível e é um exemplo de fenômeno fotoinduzido que ocorre foto-termicamente.

Diversos modelos foram propostos com intuito de explicar, ao menos de forma fenomenológica, as transformações foto-estruturais e mudança de fase. Esses modelos baseiam-se em dois estados para o sistema: fundamental e excitado ou estável e metaestável, que se diferenciam basicamente pelo rearranjo estrutural após interação com a luz. Estes estados caracterizam-se por poços separados por uma barreira, tal como na Figura 2.1 no início deste capítulo. A principal diferença entre os modelos propostos se dá na posição desses estados: o estado estável pode estar acima do estado metaestável ou abaixo deste. Nestes modelos, a excitação pode levar o sistema para um estado metaestável ou, de forma oposta, levar o sistema, após relaxação, para um estado estável. Uma visão geral destes modelos pode ser encontrada na referência [23].

2.4 O papel do oxigênio

Além da cristalização ou amorfização, o material pode exibir foto-oxidação, que ocorre quando a amostra é iluminada em contato com o oxigênio da atmosfera. Nesta condição, o oxigênio está no estado tripleto, que é o de menor energia (fundamental) e esta configuração não permite interação com a maioria das moléculas. Os fótons na região do visível não tem energia suficiente para excitar o oxigênio, mas o fazem em materiais baseados em telúrio. A absorção do fóton pode modificar as ligações moleculares resultando em átomos de telúrio

desemparelhados levando a molécula do estado singleto para o duplete (caso do telúrio cristalino, por exemplo). Estando no estado duplete, as redes de telúrio podem interagir com o oxigênio no estado tripleto dando origem ao fenômeno de foto-oxidação. Além disso, a foto-oxidação em filmes finos utilizando outros calcogênios pode, em princípio, agir como catalisador para outros fenômenos fotoinduzidos, como o foto-escurecimento¹ [39].

A incidência de laser sobre telúrio cristalino causa modificações sobre sua superfície e estas alterações podem ser verificadas através da espectroscopia Raman. Num trabalho recente, foi verificado o surgimento e intensificação de uma nova banda no espectro Raman e atribuído ao dióxido de telúrio ($\text{TeO}_2 \sim 660 \text{ cm}^{-1}$) [40]. Uma importante característica da foto-oxidação do telúrio cristalino é sua natureza atérmica. Mesmo aquecido com temperatura de 350 °C e iluminado com baixas densidades de energia, os espectros Raman não registram sinais de oxidação. Isso quer dizer que a oxidação de uma superfície quando iluminada com energia suficiente não tem qualquer relação com a temperatura deste material e está diretamente ligada à iluminação.

Outros trabalhos também verificaram oxidação sobre o CdTe. Trióxido de telúrio (TeO_3^{-2}) é formado sobre a superfície em contato com o laser e é possível que o N_2 (nitrogênio) aja como catalisador neste processo [41]. A incorporação do oxigênio na estrutura do CdTe modifica, inevitavelmente, suas propriedades. O composto ternário amorfo de $(\text{CdTe})_{1-x}\text{O}_x$, estudado por espectroscopia Auger, onde variou-se $0 < x < 66$, tem seu gap aumentado de 1,48 eV para 3,35 eV e sua resistividade de 10^4 para $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$ com o aumento da oxigenação [42]. Desta forma, dispositivos optoeletrônicos podem ser desenvolvidos para explorar estas novas características, tal como ocorreu com o SiO_2 nos dispositivos baseados em silício. Os processos de foto-oxidação, cristalização e amorfização estão relacionados à intensidade e à energia do laser.

¹ Quando expostos à luz com energia próxima ao gap, calcogenetos podem ter seu coeficiente de absorção aumentado (diminuído) para uma larga faixa de frequência. Esse fenômeno é conhecido como foto-escurecimento (foto-clareamento) e é acompanhado por mudanças no índice de refração do material.

2.5 Cristalização fotoinduzida

A fotocristalização de materiais amorfos foi primeiramente verificada em selênio. A fase cristalina aumenta com o tempo de exposição à iluminação e pode haver quebras na ligação química entre os átomos [43-46]. A mudança da estrutura molecular do estado amorfo para o cristalino durante a exposição ao laser também pode ocorrer em filmes simples de selênio amorfo, por exemplo. Nesta configuração, o espectro Raman é caracterizado por uma forte banda em 255 cm^{-1} e um pequeno ombro em 237 cm^{-1} . Em baixas frequências há um pequeno pico na faixa entre $16\text{--}20\text{ cm}^{-1}$. A iluminação provoca grande mudança no espectro, revelando uma transformação estrutural sobre a escala molecular: a banda 237 cm^{-1} torna-se dominante e estreita enquanto que o pico 255 cm^{-1} diminui bastante, tornando-se um pequeno ombro. O pico de baixas energias desaparece. O fenômeno foi observado na temperatura ambiente (300 K) e repetido a 100 K. Para observar o fenômeno em baixas temperaturas houve necessidade de aumentar a potência de excitação [34]. Com esse trabalho foi demonstrado que o laser estimula a transição da estrutura amorfa para a cristalina em filmes simples.

Efeitos fotoinduzidos também podem ocorrer com o CdTe. Se a energia da radiação incidente for inferior ao gap, o espectro Raman terá os modos do CdTe (TO $\sim 140\text{ cm}^{-1}$ e LO $\sim 167\text{ cm}^{-1}$, descritos na seção 3.4). Quando a iluminação tem energia superior ao gap do CdTe ($1,5\text{ eV} \sim 827\text{nm}$), os modos do telúrio cristalino (122 cm^{-1} e 140 cm^{-1} , descritos também na seção 3.4) podem surgir e evoluir no espectro dependendo da densidade de potência e do tempo de exposição ao laser durante a medida. Este fenômeno foi verificado por diversos autores e acontece também com outros materiais baseados em telúrio: ZnTe, CdZnTe [10, 12, 13]. O feixe eletrônico num equipamento TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão) também é capaz de cristalizar o Te [47].

Um dos primeiros trabalhos a tentar explicar o surgimento e intensificação dos modos do telúrio cristalino no espectro Raman do CdTe foi o de Shin et al, em 1983 [10]. O autor atribuiu este sinal aos precipitados de telúrio espalhados pela amostra. Os precipitados são pequenos aglomerados de telúrio observados em amostras crescidas por evaporação envolvendo altas temperaturas como o MBE (*Molecular Beam Epitaxy* – Epitaxia de Feixe Molecular), por exemplo. Durante o processo de

resfriamento das amostras de CdTe obtidas por essas técnicas, pequenos desvios do equilíbrio termodinâmico podem ocorrer. Essas flutuações térmicas poderiam levar à criação de gotículas de telúrio. Assim sendo, os modos do telúrio cristalino eram a evidência do autor para justificar sua suposição. No ano seguinte foi publicado um trabalho questionando essa hipótese [11]. Neste artigo, o autor concluiu que não havia precipitados e sim uma fina película de telúrio era formada sobre o CdTe e que esta película poderia ser extraída com tratamento químico da superfície. Após este tratamento à base de KOH metanol, apenas os modos do CdTe eram observados no espectro Raman da amostra. Num trabalho posterior, de 1998, o autor investiga amostras de CdTe fora da estequiometria [48]. Amostras ricas em telúrio apresentavam os modos correspondentes ao telúrio cristalino ao passo que amostras ricas em cádmio não. Segundo esta publicação, as amostras de CdTe possuem pequenos precipitados que vão diminuindo de acordo com o aumento da concentração de cádmio no composto.

Em busca de uma melhor compreensão sobre este fenômeno, a técnica de microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) foi utilizada por alguns autores. O AFM é uma técnica de caracterização onde uma sonda varre a superfície desejada obtendo um perfil em 3 dimensões desta superfície. A técnica baseia-se na interação da amostra com uma sonda (ponta), que é acoplada a uma haste chamada cantilever. A interação é medida por um feixe de luz refletido pelo cantilever para um fotodetector como na Figura 2.5. Esses dados são transferidos para um programa específico do equipamento que transforma os num perfil em 3 dimensões da superfície. Há três modos de operação: contato, semicontato ou intermitente (onde o cantilever oscila com sua frequência de ressonância tocando levemente a amostra) e o modo não contato. Num trabalho publicado em 2009 por Teague et al. [13], a autora, após medidas Raman com variadas potências do laser, utilizou o AFM para caracterizar a superfície irradiada. Ela percebeu que, mesmo nas regiões não danificadas visualmente pelo laser, a interação da sonda com a amostra se alterava indicando mudança na composição da superfície. Além disso, utilizou também outra modalidade de AFM chamada C-AFM, onde uma sonda condutiva com uma ddp aplicada entre a sonda e a amostra fornece informações elétricas da superfície. A técnica C-AFM é semelhante ao STM (*Scanning Tunneling Microscopy* – Microscopia Eletrônica de Tunelamento), onde a sonda varre a

superfície da amostra e, ao passar por diferentes alturas, gera variação na corrente de tunelamento) com a diferença que o C-AFM mede um sinal de corrente independente da topografia – pelo contrário, vai medir pontos com maior condutibilidade e regiões (se houver) isolantes. Assim, foi verificado que as regiões no entorno dos danos causados pelo laser são regiões de alta condutividade, associado ao telúrio pela autora devido ao espectro Raman.

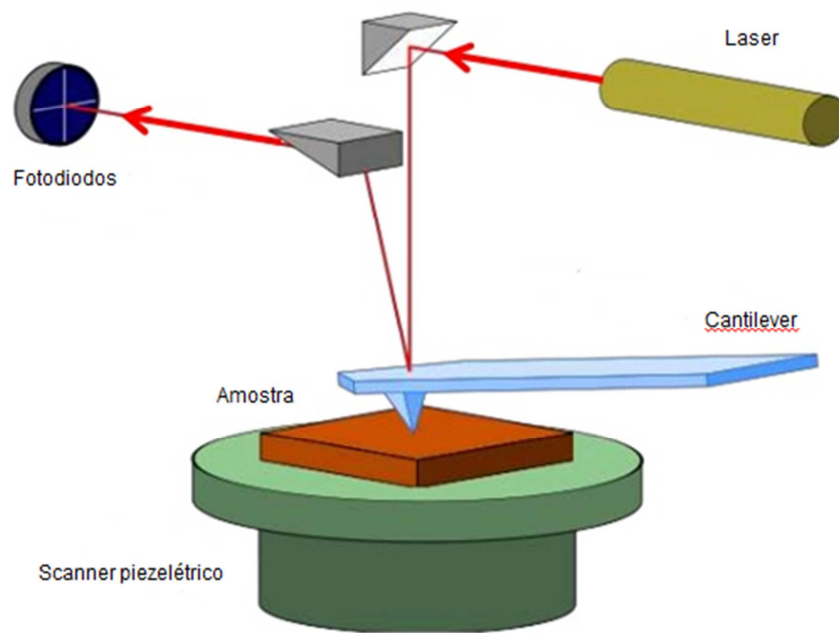


Figura 2.5: Representação dos principais componentes do AFM.

A questão da temperatura também foi abordada em muitos trabalhos [10,12,13,46,49]. Na visão destes autores, quando iluminado, o CdTe é cristalizado fototermicamente e assumem que a temperatura atinge o ponto de fusão do CdTe (1092°C) na região irradiada pelo laser. Neste caso, a ligação Cd-Te seria quebrada. O cádmio, por ter um coeficiente de difusão muito maior, vaporizaria para a atmosfera e as vacâncias seriam ocupadas por átomos de telúrio – processo semelhante a ablação por laser [12]. A quebra da ligação Cd-Te poderia sim explicar o surgimento e intensificação dos modos do telúrio cristalino sobre o CdTe.

Há uma forma de estimar a temperatura superficial de uma amostra irradiada no experimento Raman através da razão entre as intensidades Stokes e anti-Stokes,

como será visto na seção 3.3.2. Em alguns trabalhos foi verificado que a temperatura era muito inferior a temperatura de fusão do CdTe e não muito distante da temperatura ambiente [12,46,49]. A maior potência utilizada foi 20 mW na linha 514 nm e, neste caso, além de danificar a amostra, a razão Stokes e anti-Stokes forneceu uma temperatura que era a metade da necessária para quebrar a ligação Cd-Te.

Foi sugerido que o fenômeno da termomigração, publicado num trabalho de 1993 [50], poderia explicar os modos do telúrio sobre o CdTe. Um gradiente de temperatura, causado pela interação do laser com a superfície do filme, pode fazer com que os precipitados de telúrio migrem nesta direção. O telúrio tem um gap de 0,33 eV (~ 4100 nm), logo a iluminação no visível seria mais do que suficiente para excitá-lo. Para ocorrer o fenômeno, o autor verificou que a temperatura superficial precisaria atingir pelo menos 450°C. Essa temperatura está acima do que a encontrada nos trabalhos citados.

Uma visão diferente para o fenômeno foi dada através do artigo publicado por Shugai [14]. O autor variou a temperatura de suas amostras de CdTe entre 30 K e 400 K, obtendo espectros Raman para diversas temperaturas nesta faixa. Como resultado, observou que a banda 122 cm^{-1} , característica do telúrio cristalino, era visível no espectro do CdTe apenas a partir de 250 K. Neste trabalho o autor atribui o surgimento desta banda a um processo fotoinduzido.

Capítulo 3

Síntese e caracterização do CdTe

3.1 O CdTe

O telureto de cádmio (CdTe) é formado por elementos químicos que pertencem aos grupos IIB e VIA da tabela periódica e sua célula unitária, vista na Figura 3.1, normalmente apresenta a estrutura esfarelita cúbica de face centrada, usualmente chamada de “Zinc-Blend”, a mesma do diamante. A base é formada por dois átomos deslocados ao do plano (1,1,1) para $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$, onde a é o parâmetro de rede e vale 6,481 Å [51], o maior dentre todos os compostos II-VI. O parâmetro de rede não é um valor fixo do CdTe e pode ser alterado através de desvios estequiométricos na amostra [52].

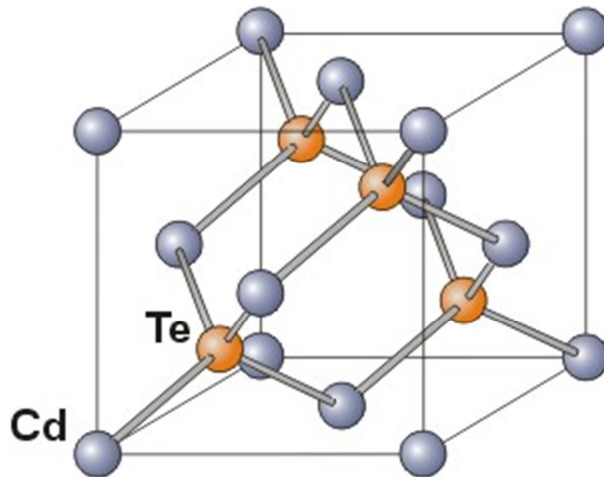


Figura 3.1: Célula unitária do CdTe na estrutura esfarelita

O CdTe possui gap de energia direto de 1,56 eV à 300 K, que corresponde a 827 nm e alto coeficiente de absorção [53]. Essas características permitem que o CdTe absorva fótons da região do visível onde se concentra a maior parte da

energia emitida pelo Sol – justificando seu emprego em painéis solares. O coeficiente de absorção varia com o comprimento de onda e diminui abruptamente para energias inferiores ao gap [54]. Além disso, é o único semiconductor do grupo II-VI com a possibilidade de apresentar condutividades P e N apenas por desvios estequiométricos. O CdTe tipo P possui telúrio em excesso e o tipo N excesso de cádmio. Para o CdTe estequiométrico a temperatura de fusão de 1092 °C é a mais baixa do grupo II-VI. Sua condutividade térmica é $0,075 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ na temperatura ambiente (300 K).

As curvas de dispersão de fônons do CdTe à temperatura ambiente são representadas na Figura 3.2. Esta dispersão de fônons foi obtida através de espalhamento inelástico de nêutrons à 300 K. As frequências dos fônons são dadas para as direções de propagação [100], [111] e [110]. Os pontos de alta simetria na zona de Brillouin são caracterizados pelas letras Γ , X e L. Os modos normais de vibração são importantes, bem como a dispersão eletrônica, pois são eles que determinam as propriedades térmicas e mecânicas de um material.

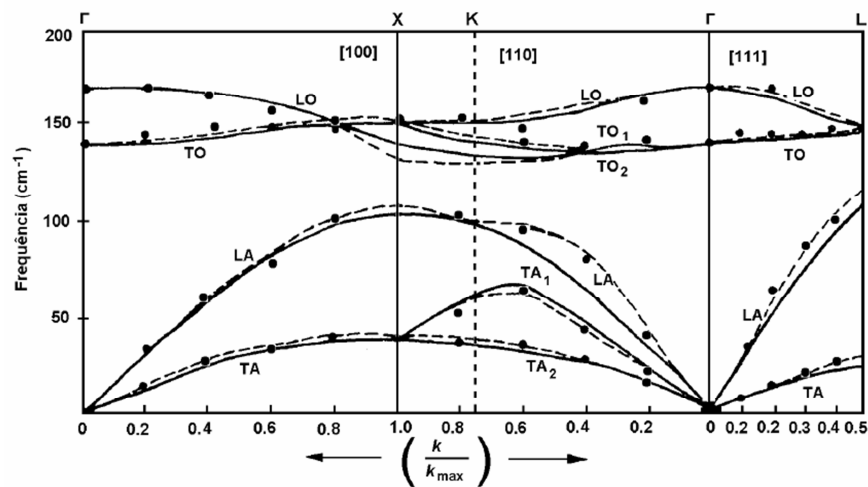


Figura 3.2: curvas de dispersão de fônons para o CdTe à temperatura ambiente (300 K) [56]

A linha cheia é o ajuste experimental enquanto a linha pontilhada é a previsão teórica. Como visto no gráfico, próximo ao centro da zona de Brillouin, os modos óptico transversal e longitudinal do CdTe tem frequências 140 e 167 cm^{-1} , respectivamente. Por questões de conservação de momento, estes são os fônons observados no espectro Raman. Como será visto na seção 3.4, o espectro Raman em geral mostra apenas os fônons próximos ao ponto Γ .

A Figura 3.3 mostra a estrutura de bandas eletrônicas para o CdTe. Em a) temos as superfícies que limitam a primeira zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada. Não é possível mostrar, em 3 dimensões, a variação de energia em todas as direções do vetor de onda \vec{k} evidentemente. Então escolhe-se as principais direções de \vec{k} na primeira zona de Brillouin. Os pontos de simetria são:

Γ : centro da zona de Brillouin

L: centro da face hexagonal

X: centro da face quadrada

K: ponto médio que une duas faces hexagonais

Σ , Λ : ponto médio do segmento

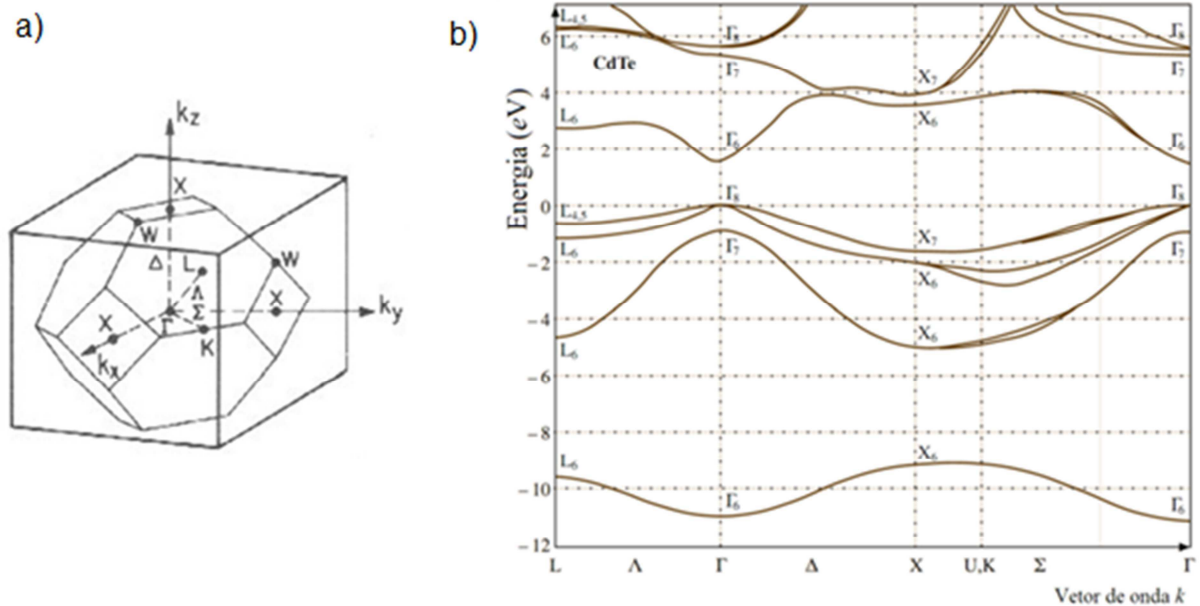


Figura 3.3 – A primeira zona de Brillouin (a) e (b) estrutura de bandas eletrônicas para o CdTe [56].

Em b) o eixo horizontal do gráfico consta o módulo de \vec{k} representando estes pontos de simetria da zona de Brillouin. Nota-se que para cada vetor de onda \vec{k} , o elétron pode ter várias funções de onda, cada uma com energia diferente. Os valores de \vec{k} variam discretamente não podendo assumir qualquer valor – uma condição imposta pelas condições de contorno do cristal.

No ponto Γ ocorre o máximo da banda de valência, como vemos na figura. Então o topo desta banda é tomado como referência na escala de energia, isto é, sua energia é definida como zero na figura. O mínimo da banda de condução ocorre para este mesmo valor de \vec{k} , isto é, no ponto Γ da zona de Brillouin. A distância em energia entre estas bandas corresponde ao gap do CdTe e vale 1,56 eV à 300 K. Quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem para um mesmo valor de \vec{k} , temos um gap direto. Quando não há esta coincidência, máximo e mínimo para diferentes valores de \vec{k} chamamos de gap indireto.

3.2 Síntese de filmes de CdTe

Para que os filmes de CdTe desempenhem seu papel de forma eficaz, é preciso que tenham alta qualidade cristalina. É possível obter filmes finos de CdTe através de diversas técnicas experimentais: epitaxia por paredes quentes (*HWE – Hot Wall Epitaxy*) [57], eletrodeposição [58], epitaxia de feixe molecular [59], sublimação em espaço reduzido [60] e deposição química de vapores [61]. Destas técnicas, duas foram empregadas para a síntese de nossas amostras: epitaxia por paredes quentes e eletrodeposição.

3.2.1 Epitaxia por paredes quentes (HWE – Hot Wall Epitaxy)

É uma técnica de evaporação desenvolvida na década de 70 com objetivo de crescer camadas epitaxiais num ambiente de alto vácuo (10^{-3} à 10^{-7} Torr) a partir de uma única fonte. A evaporação simples é mais antiga, porém o que R.F.Bis e colaboradores fizeram em 1972 [62] foi introduzir no sistema um tubo de quartzo aquecido conectando fonte e substrato. As principais funções desse tubo são conter e direcionar o feixe molecular, ocasionando menor perda de material evaporado e redução de temperatura entre a fonte e o substrato.

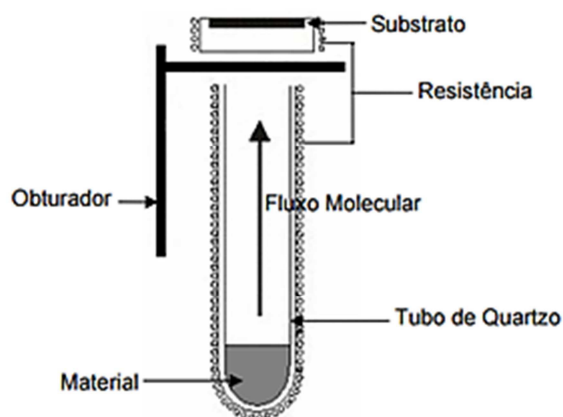


Figura 3.4: Sistema de HWE. Esses componentes são protegidos por uma câmara de vidro (não mostrada na figura) cujo interior atinge pressões de 10^{-7} Torr.

A Figura 3.4 mostra parte do sistema de HWE. Pode-se controlar as temperaturas da fonte e do substrato separadamente, pois os fornos são independentes. O ambiente controlado preserva as características do material evaporado e evita contaminações. O obturador permite controle preciso do início e término do crescimento, evitando deposição no substrato antes que sejam atingidas as condições desejadas. A técnica é restrita a compostos que evaporem congruentemente, isto é, quando um composto AB é aquecido, deve-se produzir moléculas AB ou vapor de A e B separados mas que mantenham a estequiometria e voltem a formar o composto AB sobre o substrato – definindo assim uma evaporação congruente.

A técnica apresenta bom controle da taxa de crescimento e espessura dos filmes evaporados. No caso do CdTe a taxa de crescimento é cerca de 0,5 a 5,5 Å/seg e a temperatura de trabalho em torno de 150 a 300 °C [57]. O vapor de CdTe produzido é constituído de 98% de moléculas de CdTe, uma pequena quantidade de átomos de cádmio e moléculas de Te_2 [63].

3.2.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição envolve a deposição ou a codeposição de materiais num eletrodo a partir de um eletrólito por meio de um potencial elétrico adequado. Esta

técnica apresenta grande eficiência e permite bom controle dos parâmetros envolvidos no processo [64,65]. Também é interessante pelo baixo custo, já que dispensa equipamentos de vácuo e não envolve altas temperaturas. A Figura 3.5 mostra de maneira esquemática a célula eletroquímica, e seus principais componentes.

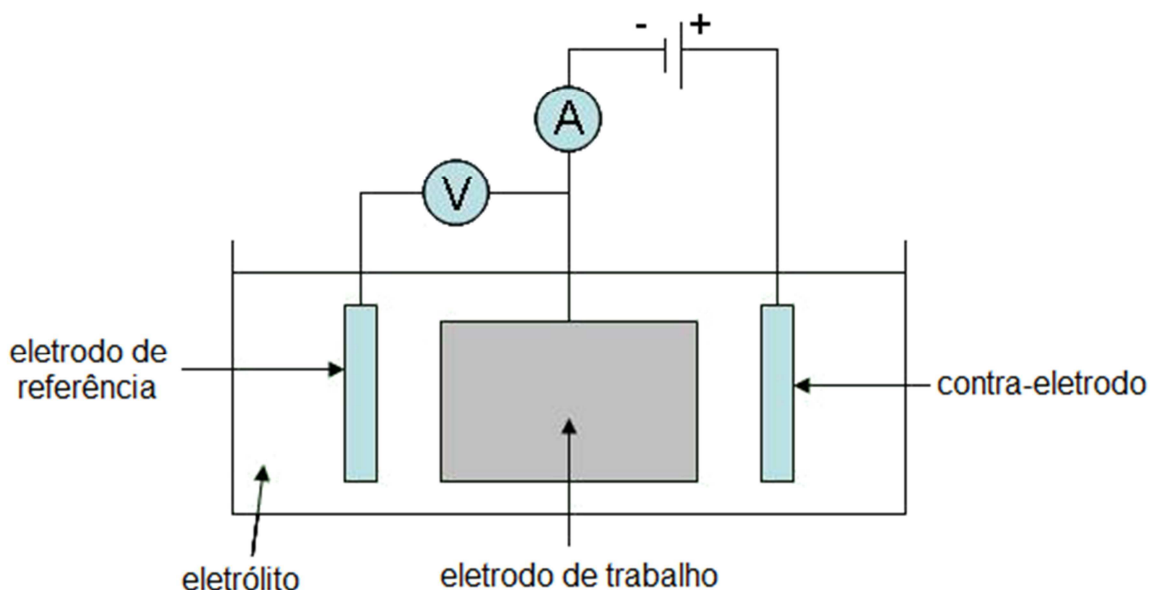


Figura 3.5: Representação esquemática da célula eletroquímica e seus principais componentes.

A célula eletroquímica é composta de eletrodos imersos num eletrólito onde reações de oxirredução podem ocorrer ao se aplicar uma diferença de potencial. A oxi-redução é caracterizada pela transferência de elétrons: reduzir significa receber elétrons e perder está associado a oxidar. Os eletrodos de trabalho e auxiliar (contra-eletródo) são ligados a uma fonte de tensão ou corrente que controla as reações de oxirredução nestes eletrodos. O eletrodo de referência tem a função de monitoramento do potencial elétrico no eletrodo de trabalho.

No caso do CdTe, é possível obter controle estequiométrico do filme por meio da redução de íons de cádmio ou telúrio, através de ajustes do pH da solução ou potencial no eletrodo [58].

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1 MEV e EDS

A microscopia eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito utilizada na análise microestrutural de amostras sólidas. Através dela é possível obter imagens para análise morfológica de filmes incluindo tamanho e contornos de grãos e defeitos na estrutura. Essas imagens são obtidas por meio da interação entre um feixe de elétrons com a superfície da amostra dando origem a elétrons retroespalhados e secundários, importantes na geração de informações da composição e topografia, respectivamente.

Os equipamentos mais modernos dispõem de um dispositivo que permite obter informações químicas, quantitativas e qualitativas, da região de interesse. Um detector localizado na câmara de vácuo do MEV registra determinados sinais cuja energia é específica de cada elemento químico e transmite estes dados a um software que identifica este elemento químico além de sua distribuição relativa na área superficial selecionada. Esta é a espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

O equipamento utilizado neste trabalho foi um JEOL, modelo 6010LA equipado com detector do tipo Si-drift para análise de EDS.

3.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada em espalhamento inelástico de luz e geralmente fornece informações de caráter químico, estrutural e eletrônico dos materiais a partir de informações vibracionais. Podemos descrever o processo quanticamente através dos diagramas de Feynman apresentados na Figura 3.6. Um fóton de frequência ω_λ interage com a amostra criando um par elétron-buraco. A interação deste par com a rede pode originar um fônon de energia $\omega_{f\hat{onon}}$ e então o par se recombina emitindo um fóton de energia $\hbar\omega_\lambda - \hbar\omega_{f\hat{onon}}$. Neste processo, o fóton espalhado possui energia menor que o fóton incidente e o processo é

chamado espalhamento Raman Stokes. De forma semelhante, na interação do par elétron-buraco com a rede um fônon pode ser absorvido e o par elétron-buraco se recombina emitindo um fóton com energia $\hbar\omega_\lambda + \hbar\omega_{f\hat{onon}}$. Neste caso o processo é chamado de espalhamento Raman anti-Stokes.

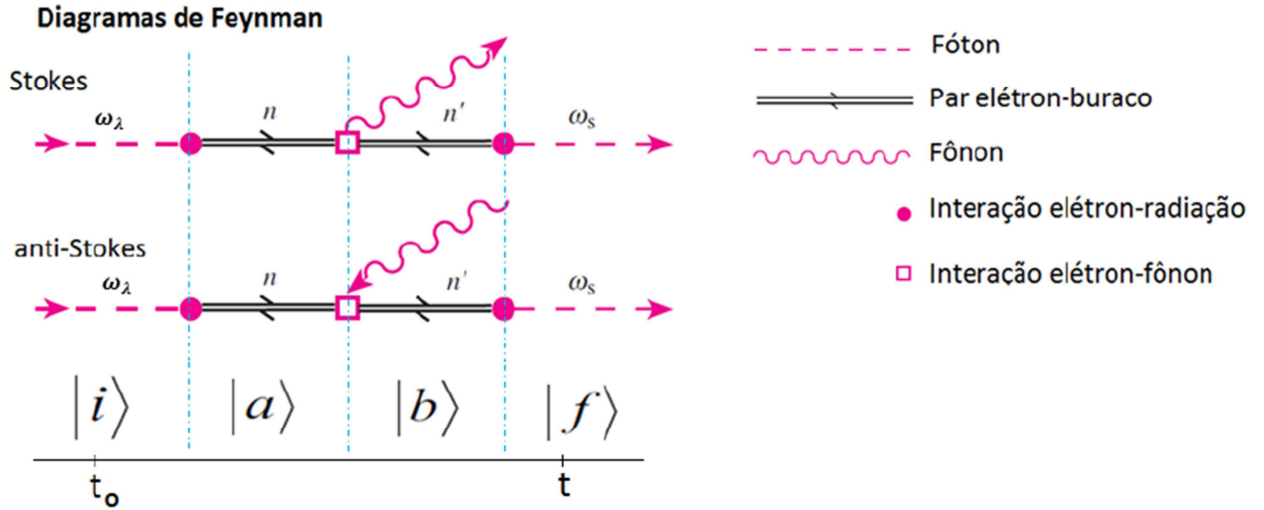


Figura 3.6: Diagramas de Feynman para os espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes. Fonte [67].

A probabilidade de espalhamento Raman pode ser calculada através da teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem que resulta na equação:

$$I = A \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H_{eR}|b\rangle \langle b|H_{ef}|a\rangle \langle a|H_{eR}|i\rangle}{[\hbar\omega_\lambda - E_g + i\Gamma_a][\hbar\omega_\lambda - (E_g \pm \hbar\omega_{f\hat{onon}}) + i\Gamma_b]} \right|^2 \quad (3.1)$$

Os termos no numerador referem-se aos elementos de matriz do hamiltoniano de interação, referentes aos três vértices do diagrama de Feynman, com as respectivas energias no denominador. H_{eR} e H_{ef} são os hamiltonianos elétron-radiação e elétron-fônon, respectivamente. $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final enquanto que $|a\rangle$ e $|b\rangle$ são estados intermediários do processo. E_g é a energia do gap e A é uma constante. Os termos Γ_a e Γ_b são inseridos para evitar divergência e estão relacionados ao tempo de vida finito do par elétron-buraco [66].

Note que a intensidade do espalhamento Raman depende fortemente da energia dos fótons envolvidos. Quando esta energia coincide com E_g ou combinações de $E_g \pm \hbar\omega_{f\acute{o}non}$ a intensidade diverge. Esta situação corresponde ao chamado Raman ressonante que pode intensificar o espalhamento num fator da ordem de 10^8 . Fora desta condição, em geral, o espalhamento é um processo de baixíssima intensidade. O espectro Raman é definido como um gráfico de intensidade pela variação da energia do fóton, como na Figura 3.7.

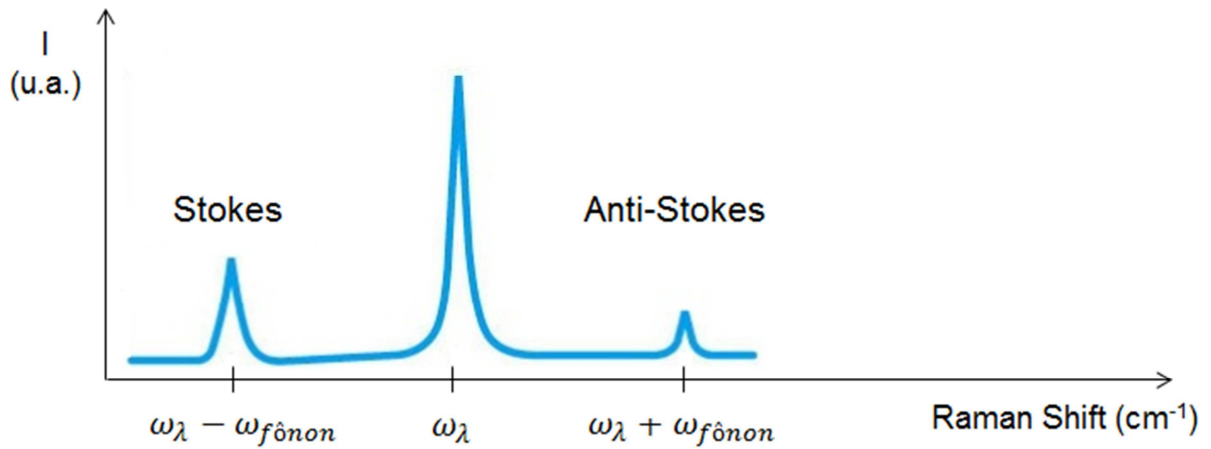


Figura 3.7: Espectro Raman e os espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes.

O que se verifica é que as bandas Stokes são mais intensas que as anti-Stokes. A intensidade do sinal Raman está relacionado com a probabilidade de um fônon ser criado ou destruído e essa probabilidade está relacionada à população N destes estados vibracionais para uma dada temperatura T , de acordo com a distribuição de Bose. Portanto, há exponencialmente menos estados de energia mais elevada e estas que dão origem ao espalhamento anti-Stokes. A relação entre as intensidades é dada por

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_m}{\nu_0 - \nu_m} \right)^4 \text{EXP} \left(-\frac{h\nu}{k_B T} \right) \quad (3.2)$$

Esta relação entre as intensidades pode ser utilizada para determinar a temperatura no exato ponto de medida da amostra fora da condição de Raman ressonante.

De forma geral, os processos de medidas em espectroscopia Raman necessitam de três componentes fundamentais: fonte de luz, sistema dispersivo para decompor a radiação espalhada e detector. A decomposição da radiação espalhada é feita por espectrômetros com o uso de filtros e redes de difração e sua detecção cabe a uma CCD (Charge Coupled Device), que permite obter espectros em fração de segundo.

O equipamento Raman utilizado foi o modelo Micro Raman InVia da Renishaw, do laboratório de espectroscopia Raman da Universidade Federal de Viçosa. Este modelo é mostrado de forma esquemática na Figura 3.8. O laser passa por um filtro, cuja função é eliminar as frequências de plasma do laser e garantir um feixe verdadeiramente monocromático. Espelhos direcionam o feixe até uma lente no microscópio que o focaliza na amostra. A configuração de retroespalhamento (180°) é a mais utilizada atualmente, pois funciona para todos os tipos de amostra. Nesta configuração, a própria objetiva do microscópio coleta a luz espalhada que é conduzida até a entrada do espectrômetro onde passa por um filtro, chamado Edge ou Notch, cuja função é bloquear toda luz de mesmo comprimento de onda do laser deixando passar apenas a luz inelasticamente espalhada. O filtro Edge permite apenas medidas Stokes enquanto que no Notch, medidas Stokes e anti-Stokes podem ser efetuadas. A escolha de um ou outro depende do propósito do trabalho mas, financeiramente, o edge pode ser considerado mais vantajoso devido sua vida útil ser maior e preço menor. Após deixar o filtro, o feixe passa por uma lente para focalizá-lo numa fenda (slit), cuja abertura está associada à resolução espectral. Após a fenda, a radiação espalhada atinge a grade de difração que separa dos comprimentos de onda distintos que então são projetados em pixels distintos da CCD onde fotoelétrons são criados gerando um sinal elétrico que é processado pelo sistema de software integrado.

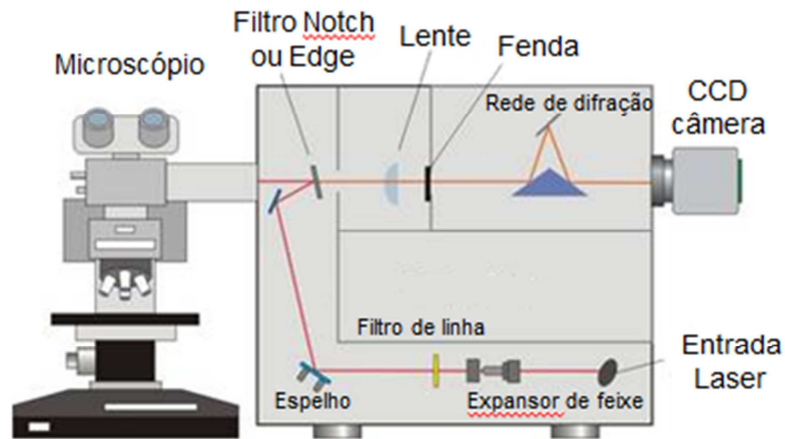


Figura 3.8: Equipamento Raman utilizado no trabalho: Micro Raman InVia da Renishaw.

3.4 Espectros Raman de filmes de Te e de CdTe

O espectro Raman do telúrio (Te) apresenta diferenças significativas para os estado cristalino e o amorfo [67], conforme visto na Figura 3.9. O telúrio amorfo (a-Te) apresenta duas bandas, sendo uma em 175 cm^{-1} e outra em 90 cm^{-1} . Para o telúrio cristalino (c-Te), são observados picos associados aos fônons ópticos de simetria E (bandas em 90 e 140 cm^{-1}) e simetria A₁, com frequência 122 cm^{-1} . A desordem estrutural do CdTe na fase amorfa é caracterizada, no espectro Raman, por mudanças na frequência e alargamento de banda em relação a contraparte cristalina [68].

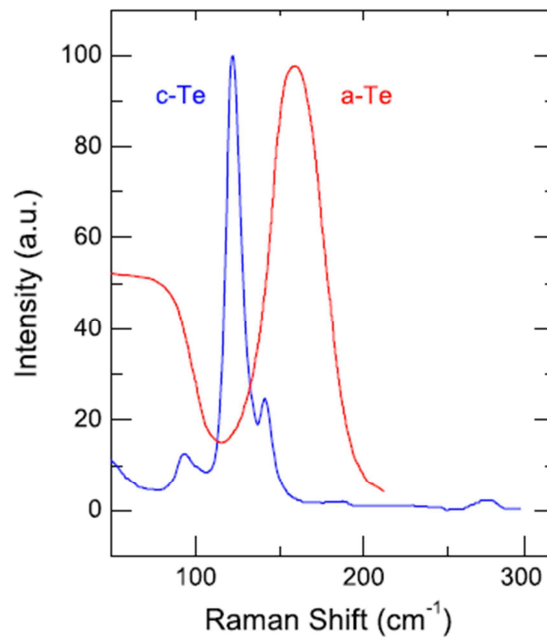


Figura 3.9: Bandas ativas em Raman do telúrio amorfo (a-Te) e cristalino (c-Te) [69].

Os modos ativos em Raman do CdTe são: TO (Transversal Optical) com frequência 140 cm^{-1} e LO (Longitudinal Optical) de frequência 167 cm^{-1} . Quando iluminado com energia abaixo do gap, apenas as bandas referentes ao TO e LO do CdTe serão visíveis [70]. Quando iluminado com energia acima do gap, um fenômeno interessante ocorre, como visto na Figura 3.10. Os espectros A, B, C e D foram obtidos sequencialmente no tempo com o laser de 633 nm. Observa-se claramente o surgimento e intensificação dos modos vibracionais do telúrio cristalino sobre o espectro do CdTe. Note que na região 140 cm^{-1} os modos do Te e do CdTe coexistirão com a mesma frequência. O espectro Raman do CdTe dependerá da densidade de energia que será irradiada sobre a superfície da amostra.

O surgimento e intensificação do sinal do telúrio cristalino foi verificado por vários autores [12-14,46] em CdTe, ZnTe (telureto de zinco), HgTe (telureto de mercúrio) além de compostos de CdTe dopados (Zn,Mg,Hg). Este fenômeno ainda não é bem compreendido e sua origem não é consenso entre diversos autores, como vimos no capítulo 2.

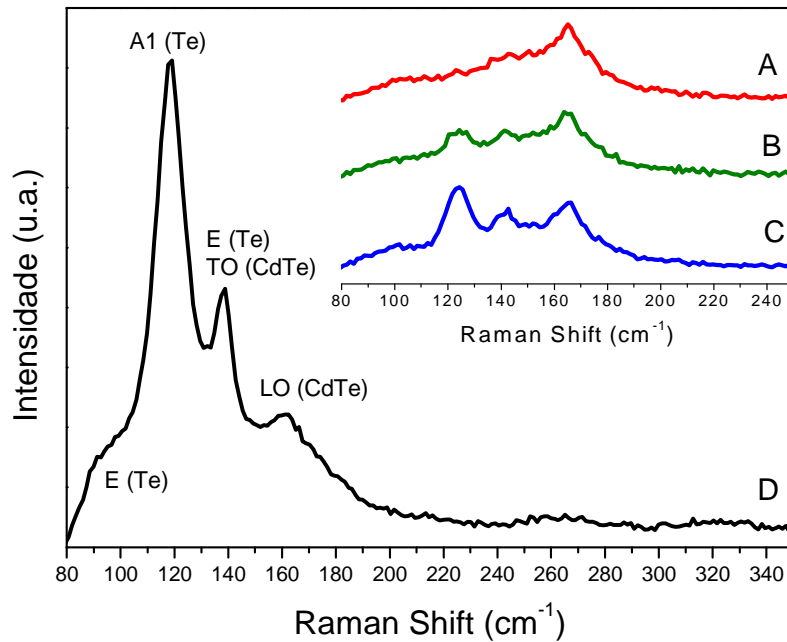


Figura 3.10: Espectros A, B e C do CdTe obtidos com linha de 633nm, objetiva de 50X e potência 0,29 mW com tempos de exposição crescentes. Ao aumentarmos a potência do laser para 2,8 mW, em D, vemos uma clara intensificação do sinal do telúrio cristalino dominando o espectro.

Utilizando luz visível na espectroscopia Raman ($\lambda \sim 700\text{nm}$ a 450nm), os momentos das radiações incidente e espalhada são da ordem de 10^7 cm^{-1} . Na espectroscopia Raman de primeira ordem, a radiação espalhada tem comprimento de onda ligeiramente diferente da incidente. O tamanho associado a primeira zona de Brillouin é proporcional ao inverso do parâmetro de rede. Como visto no início deste capítulo, o parâmetro de rede do CdTe é da ordem de Angstrom, logo o momento associado a primeira zona de Brillouin é $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-1}$. Assim sendo, o momento do fóton incidente e espalhado é cerca de um milésimo deste valor. Como as transições eletrônicas devem conservar energia e momento, a transição é vertical. Apenas os modos ópticos são visíveis no Raman de primeira ordem, que envolvem transições em níveis consecutivos.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e analisados os nossos resultados. O objetivo principal é agregar novas informações ao fenômeno fotoinduzido que ocorre com os filmes de CdTe durante as medidas Raman. Apesar de ser um efeito conhecido desde a década de 80, como discutido na seção 2.5, possui literatura controversa. Neste trabalho utilizamos filmes de CdTe crescidos por duas técnicas distintas: epitaxia de paredes quentes (*HWE – Hot Wall Epitaxy*) e por eletrodeposição. Os filmes crescidos por epitaxia de paredes quentes foram gentilmente fornecidos pelo Prof. Sukarno O. Ferreira e foram crescidos sobre substratos de silício com orientações (111) e (100) em temperaturas de 150°C e 300°C. Os filmes obtidos por eletrodeposição foram crescidos pela estudante Thamires Cordeiro em seu trabalho de iniciação científica. Esta técnica permitiu variar a estequiometria dos filmes. Os resultados encontrados para amostras com excesso de telúrio, excesso de cádmio e telúrio puro encontram-se na seção 4.3.

As medidas Raman foram feitas em temperatura ambiente utilizando o equipamento descrito na seção 3.3.2. Utilizamos os lasers 514, 633 e 785 nm em nossas medidas. A lente usada foi uma objetiva de 50X com abertura numérica (NA - *Numerical Aperture*) de 0,75. A região iluminada possui um perfil gaussiano cuja área mediana é proporcional ao comprimento de onda (λ) da iluminação incidente, dado pela equação [71]:

$$A = \frac{\pi}{4} \left(\frac{1,22\lambda}{NA} \right)^2 \quad (4.1)$$

Esta equação leva a um spot da ordem de $1\mu\text{m}^2$ para a faixa de comprimentos de onda por nós utilizado. Algumas medidas também foram feitas no laboratório de espectroscopia Raman da UFMG utilizando as linhas de excitação (476, 488, 501,7,

514, 520,8, 530,8, 568,2 e 633 nm) com espectrômetro T64000 da Jobin Yvon em temperatura ambiente utilizando uma lente de 50X e abertura numérica igual a 0,55.

4.1 Cristalização fotoinduzida do telúrio

O telureto de cádmio (CdTe) é um semiconductor cujo espectro Raman apresenta os seguintes modos vibracionais: TO (transversal óptico) em 140 cm^{-1} e LO (longitudinal óptico) em 167 cm^{-1} , como visto na figura 4.1.

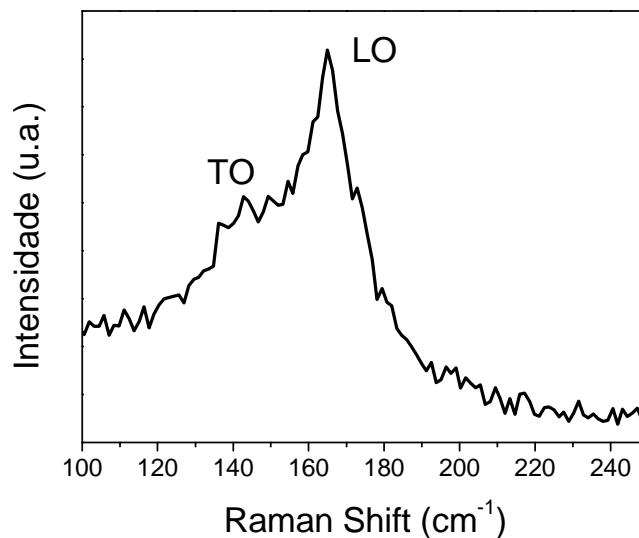


Figura 4.1: Espectro Raman do CdTe e seus modos vibracionais LO $\sim 167\text{ cm}^{-1}$ e TO $\sim 140\text{ cm}^{-1}$ medido com laser de 633 nm, densidade de potência de $3,5 \times 10^4\text{ W/cm}^2$ e 3 segundos de tempo de exposição.

A iluminação pode provocar mudanças significativas no perfil Raman deste material. A Figura 4.2 mostra um mapa temporal obtido para o CdTe iluminado com laser de 514 nm, densidade de potência $6,6 \times 10^4\text{ W/cm}^2$ e tempo total de exposição de 12 minutos. Observa-se na figura principal os dois modos vibracionais do CdTe no início da exposição. Logo depois surge um pico em aproximadamente 122 cm^{-1} cuja intensidade cresce saturando todo o espectro. O aumento da intensidade deste pico é acompanhado por um aumento também do modo 140 cm^{-1} . Esse fenômeno

foi verificado em muitos trabalhos e tem origem controversa [12-14]. O desenvolvimento destas bandas remete o perfil cristalino do telúrio, conforme apresentado na seção 3.4. Importante ressaltar que o modo vibracional 140 cm^{-1} está associado ao telúrio cristalino e também ao modo transversal óptico do CdTe, ambos coexistindo na mesma frequência.

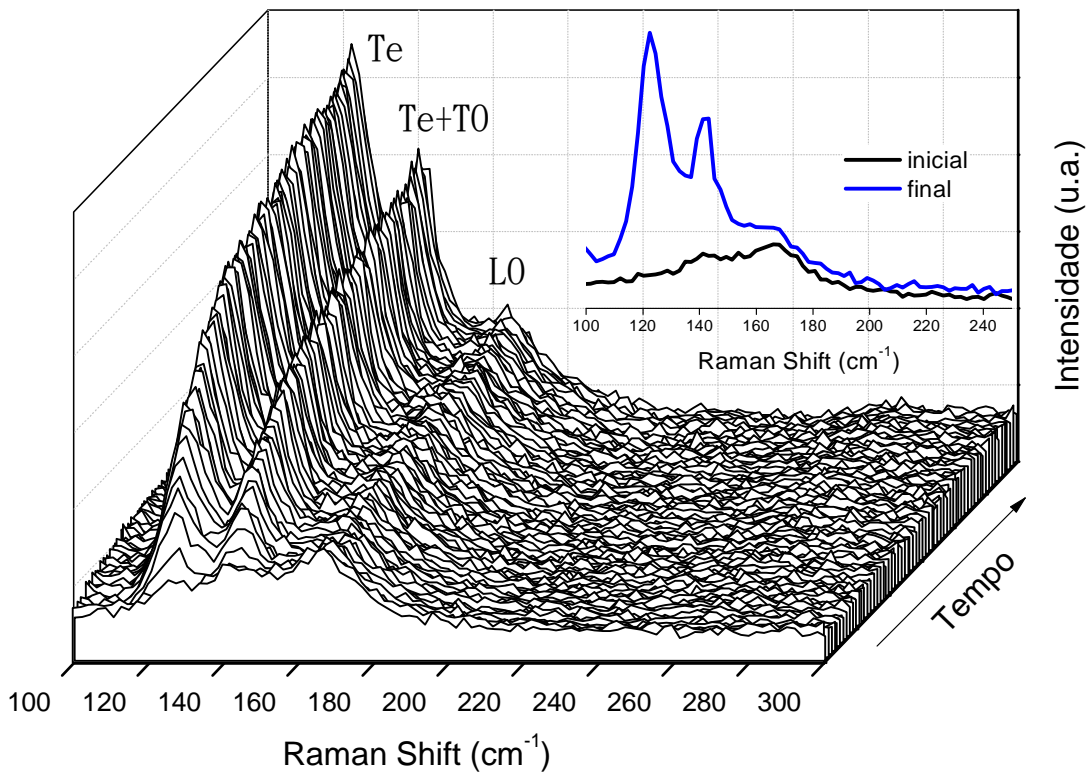


Figura 4.2: Mapa temporal do CdTe onde destaca-se o surgimento e evolução do perfil cristalino do telúrio. Na inserção vemos o primeiro e o último espectro desta sequência. Medida feita com laser de 514 nm , $6,6 \times 10^4\text{ W/cm}^2$ e 12 minutos de exposição total.

Em relação à evolução, nota-se um crescimento na fase inicial da exposição seguido por uma tendência à saturação. O pico 167 cm^{-1} , associado ao modo longitudinal óptico do CdTe, aparentemente não se altera no processo.

Como foi dito, a origem dos modos do telúrio sobre o espectro Raman do CdTe é controversa. Na seção 2.5 vimos que houve trabalhos que associaram este fenômeno aos precipitados de telúrio, uma camada de telúrio sobre o filme de CdTe,

e também que a temperatura local poderia quebrar as ligações Cd-Te dando origem ao fenômeno de termomigração.

Uma análise minuciosa dos espectros Raman pode ser feita por meio de ajustes matemáticos. Os picos Raman de primeira ordem (envolvendo apenas um fônon) podem ser ajustados por lorentzianas:

$$I = \frac{A\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (4.2)$$

onde os parâmetros ω_0 , Γ e A são respectivamente a frequência, a largura à meia altura e a intensidade integrada. A figura 4.3 mostra o espectro do CdTe obtido com laser de 514 nm e densidade de potência de $6,6 \times 10^4$ W/cm² ajustado por 3 lorentzianas, cada qual representando um dos modos vibracionais Raman. A inserção na figura mostra a evolução dos picos em função do tempo de exposição da amostra ao laser.

Desta forma, na figura menor os pontos experimentais vermelhos representam a evolução da banda 122 cm⁻¹ com o tempo. O mesmo se aplica aos pontos azuis, caracterizados pela evolução da banda 140 cm⁻¹ e os pontos verdes representando a evolução da banda 167 cm⁻¹ com o tempo. Note que temos um crescimento rápido da banda associada ao telúrio cristalino na fase inicial da iluminação seguida de uma tendência à saturação deste pico – perfil verificado na figura anterior, mas agora visto de forma mais contundente. Vemos também que o pico 167 cm⁻¹, associado ao modo longitudinal óptico do CdTe, é constante durante a exposição ao laser. Os ajustes revelam que a lorentziana referente ao CdTe não muda com o crescimento do pico associado ao telúrio. Isto indica que as ligações entre o CdTe não são quebradas durante o processo e que o telúrio cristalino crescentemente detectado possui outra fonte.

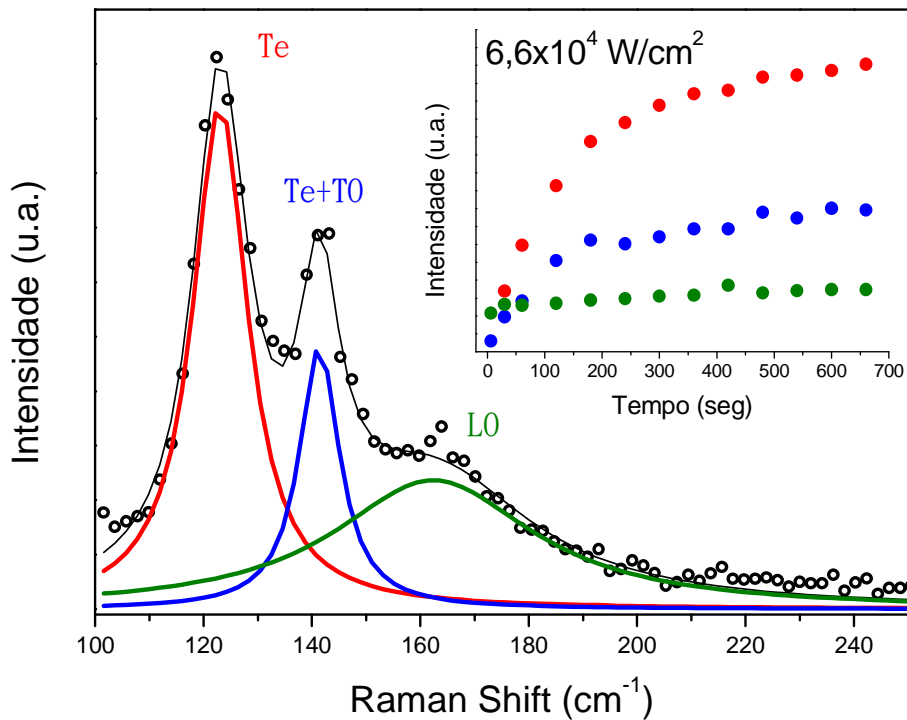


Figura 4.3: Espectro do CdTe obtido com laser de 514 nm e densidade de potência de $6,6 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ ajustado por três lorentzianas. A evolução das bandas 120 cm^{-1} , 140 cm^{-1} e 167 cm^{-1} é mostrada na inserção da figura.

Esta informação obtida em nosso trabalho é importante e vai de encontro a ideia exposta na seção 2.5 onde vários trabalhos citam como possível causa para a origem do sinal do telúrio a quebra da ligação Cd-Te. Se houvesse realmente a quebra dessa ligação, a intensidade desta banda necessariamente diminuiria durante a iluminação, o que não foi observado por nós. Com base em diversos mapas obtidos com as mais variadas configurações de medida, descartamos a possibilidade de quebra da ligação Cd-Te como origem do fenômeno, contrariando assim muitos trabalhos [10-14] envolvendo a origem dos modos do telúrio sobre o CdTe.

Assim como outros autores [14, 46, 49], confirmamos também que o surgimento do pico do telúrio cristalino é irreversível. A área irradiada onde o fenômeno é observado torna-se permanentemente modificada. Se iluminarmos esse exato ponto com energia abaixo do gap, onde normalmente observaríamos apenas

as bandas referentes aos modos óptico e longitudinal do CdTe, o pico referente ao telúrio fará parte deste espectro também. Em nosso trabalho, desligamos o laser e novas medidas foram feitas após 3 horas e podemos confirmar os modos do telúrio cristalino logo na primeira medida.

Através dos ajustes das lorentzianas nos mapas temporais obtidos em nosso laboratório, podemos verificar o que ocorre com a largura a meia altura (*FWHM - full width at half maximum*) do pico referente ao telúrio, ou qualquer outro, durante a exposição ao laser. No espectro Raman, esta informação está associada, de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg, ao tempo de vida dos fônons [66]. Em nosso trabalho verificamos que o FWHM é constante durante praticamente toda a iluminação. Apenas no primeiro ou segundo espectro, onde muitas vezes a relação sinal/ruído prejudica a avaliação, encontramos valores diferentes da média geral do processo, como vemos na Figura 4.4. A largura a meia altura está associada à cristalinidade. Além disso, a constância da largura das bandas indica que a mudança de fase do telúrio ocorre num processo que envolve transição direta da fase amorfa para esta fase cristalina. Do contrário flutuações de fase ou cristalinidade seriam observadas como flutuações da largura do pico por interferirem no tempo de vida do fônon.

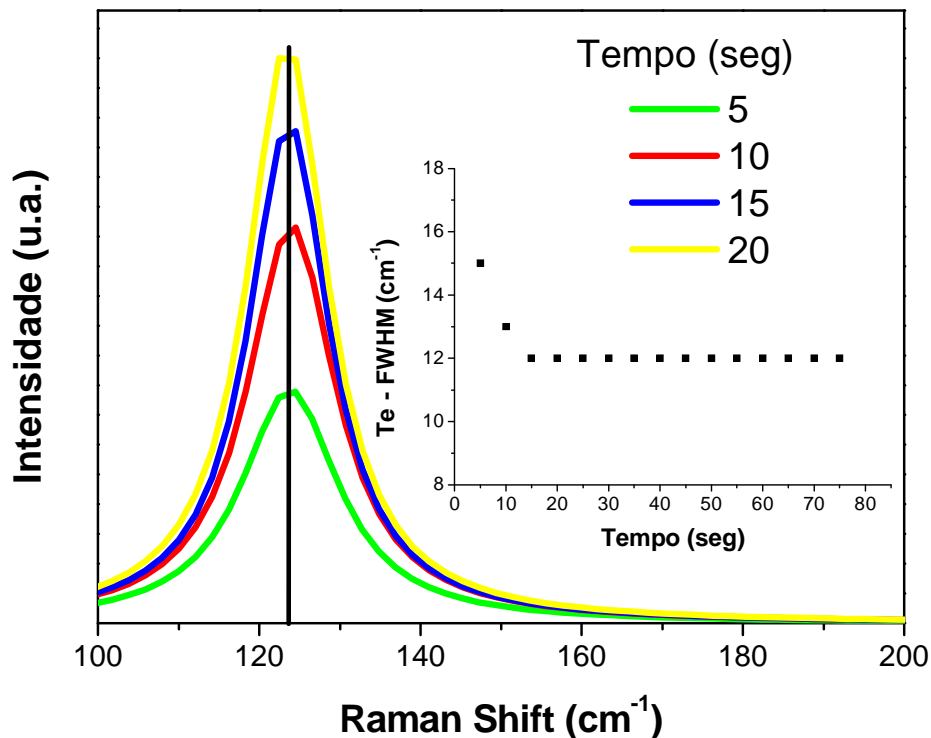


Figura 4.4: FWHM da banda 122 cm^{-1} associada ao telúrio é praticamente constante durante toda a exposição ao laser. Apenas nos primeiros espectros esse valor foge da média. Medida feita com 514 nm , $5,5 \times 10^4\text{ W/cm}^2$ e 5 segundos de exposição para cada espectro.

A Figura 4.5 é resultado de três medidas sobre o CdTe utilizando densidades de potências diferentes. O laser utilizado foi o de 514 nm . A densidade de potência $3,3 \times 10^4\text{ W/cm}^2$ é considerada relativamente baixa enquanto que $3,3 \times 10^5\text{ W/cm}^2$ é alta para esta linha. Por meio da figura principal, nota-se que o fenômeno discutido até aqui, isto é, os modos do telúrio cristalino sobre o espectro Raman do CdTe, ocorre para baixas e altas densidade de potência. No caso da maior densidade de potência, é possível verificar que há um ligeiro deslocamento do perfil no sentido de menor energia, fenômeno conhecido como *redshift* ou desvio para o vermelho. Na inserção da figura, este efeito fica mais evidente, pois os espectros estão normalizados pelo valor máximo do modo do telúrio de cada espectro. Não há diferença significativa nos espectros obtidos com $3,3 \times 10^4$ e $6,6 \times 10^4\text{ W/cm}^2$. Verifica-se também que as bandas sob altas potências sofrem um alargamento. Tanto o

redshift quanto o alargamento das bandas no espectro Raman são evidências de efeitos térmicos.

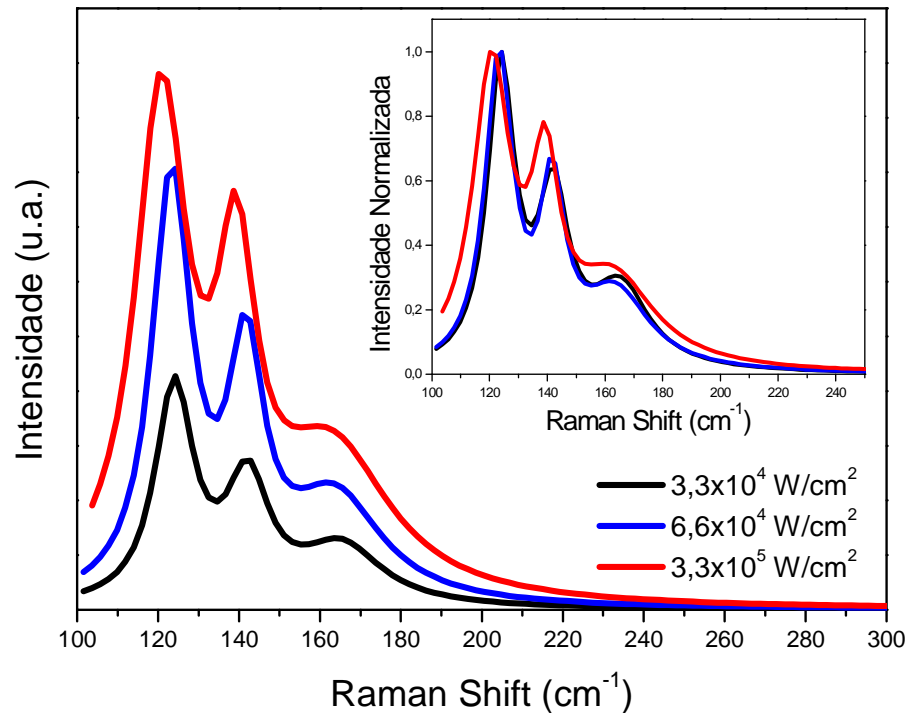


Figura 4.5: Densidade de potência maior pode gerar sinais Raman com maior intensidade e causar efeitos térmicos caracterizados pelo deslocamento do perfil. Na inserção, a intensidade foi normalizada pelo máximo a fim de evidenciar o alargamento das bandas. A comparação dos espectros normalizados obtidos com $3,3 \times 10^4$ e $6,6 \times 10^4$ W/cm² mostra que não há efeito térmico, diferentemente do espectro obtido com $3,3 \times 10^5$ W/cm². Medidas realizadas com a linha de 514 nm.

Para uma estimativa exagerada, podemos assumir que o CdTe absorva toda a luz durante a medida e que troque calor apenas por condução. Considerando a área iluminada, a condutividade térmica do CdTe e que a medida seja feita com uma potência de 0,5 mW ($9,1 \times 10^4$ W/cm²) em 514 nm, chegamos numa variação de temperatura extrapolada de no máximo 25° C. Além disto, medidas em filmes usando um décimo da densidade de potência considerada nesta estimativa e de filmes previamente aquecidas descartam por completo a possibilidade de que o surgimento do pico do telúrio seja devido a efeitos térmicos, o que está de acordo

com o trabalho do Shugai [14] e vai de encontro aos de autores que defendem um caráter térmico [12,13,46] para o fenômeno aqui relatado.

Em nosso trabalho não houve qualquer tipo de influência do oxigênio no processo de cristalização do telúrio no espectro Raman do CdTe. A banda atribuída ao TeO₂ não foi identificada em nenhuma amostra. Amostras de CdTe foram crescidas pela técnica HWE utilizando vidro como substrato. Medidas foram feitas através do vidro na interface vidro/CdTe e o mesmo fenômeno de foto cristalização foi observado, confirmando que o oxigênio não desempenha papel relevante no processo².

4.2 Evolução temporal

A figura 4.6 representa a evolução da banda $\sim 122 \text{ cm}^{-1}$ para quatro densidades de potência distintas, utilizando o laser de 633 nm e um tempo total de exposição de 120 segundos. Verificamos que o processo de crescimento desta banda está relacionado à densidade de potência utilizada na medida, isto é, potência maior durante a medida significa crescimento mais intenso do pico. Há também diferença no padrão de crescimento: para altas potências temos um crescimento abrupto da banda seguido por tendência à saturação relativamente rápida. Com baixas potências de iluminação, o pico também cresce e estabiliza, mas numa escala de tempo maior.

² Essas medidas foram feitas pelo Professor Luciano e Misael, seu aluno de iniciação científica, em 2013.

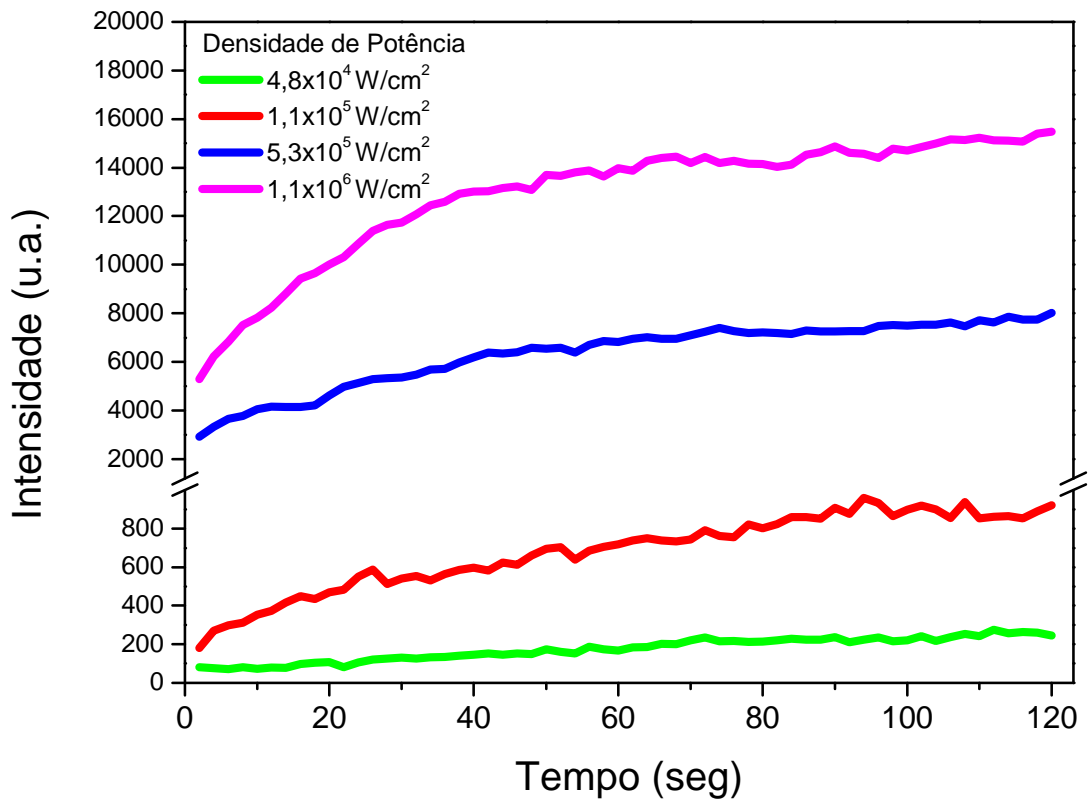


Figura 4.6: Evolução do sinal do telúrio (122 cm^{-1}) para diferentes densidades de potência. Medida feita com a linha 633 nm .

Utilizamos também o laser 785 nm ($1,58\text{ eV}$) e o resultado encontra-se na Figura 4.7. Como esta energia é próxima do gap do CdTe ($1,5\text{ eV}$), temos uma condição em que o espectro Raman é pré-ressonante. Utilizamos relativamente densidade de potência baixa e alta nesses mapas temporais. Encontramos basicamente 4 bandas e não foi observado o efeito fotoinduzido referente ao pico do telúrio. Os picos em 319 , 480 e 642 cm^{-1} são harmônicos do modo longitudinal óptico do CdTe [72].

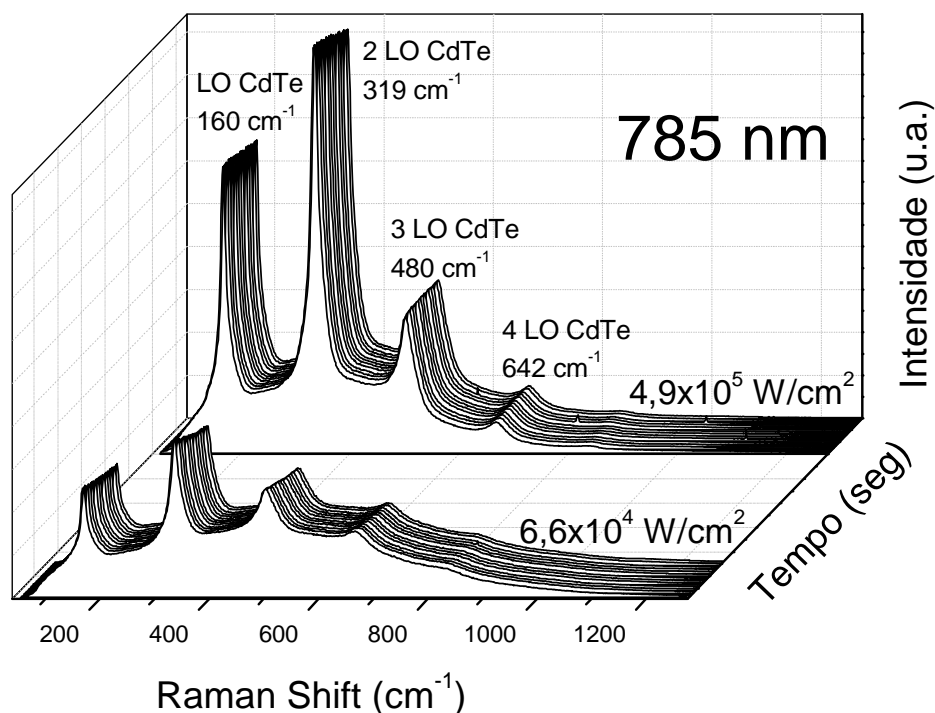


Figura 4.7: Mapas temporais utilizando o laser 785 nm. Nenhuma alteração no espectro é observada durante a exposição ao laser.

Devido à nossa limitação em termos de linhas de laser, algumas medidas foram feitas na UFMG e revelaram uma forte dependência do perfil de intensidade do pico do telúrio com a energia de excitação. A Figura 4.8 mostra a evolução da banda $\sim 122 \text{ cm}^{-1}$ para várias linhas, potência de 1 mW e 10 segundos de exposição para cada espectro. Os pontos experimentais representam a evolução da intensidade desta banda em relação a banda LO do CdTe ($\sim 167 \text{ cm}^{-1}$). Por essa razão, o eixo das ordenadas foi chamado de “intensidade normalizada” e desta forma sabemos o tamanho da banda do telúrio em relação a banda do CdTe, que é constante como mostrado na Figura 4.3. O eixo das abscissas é o tempo medido em segundos.

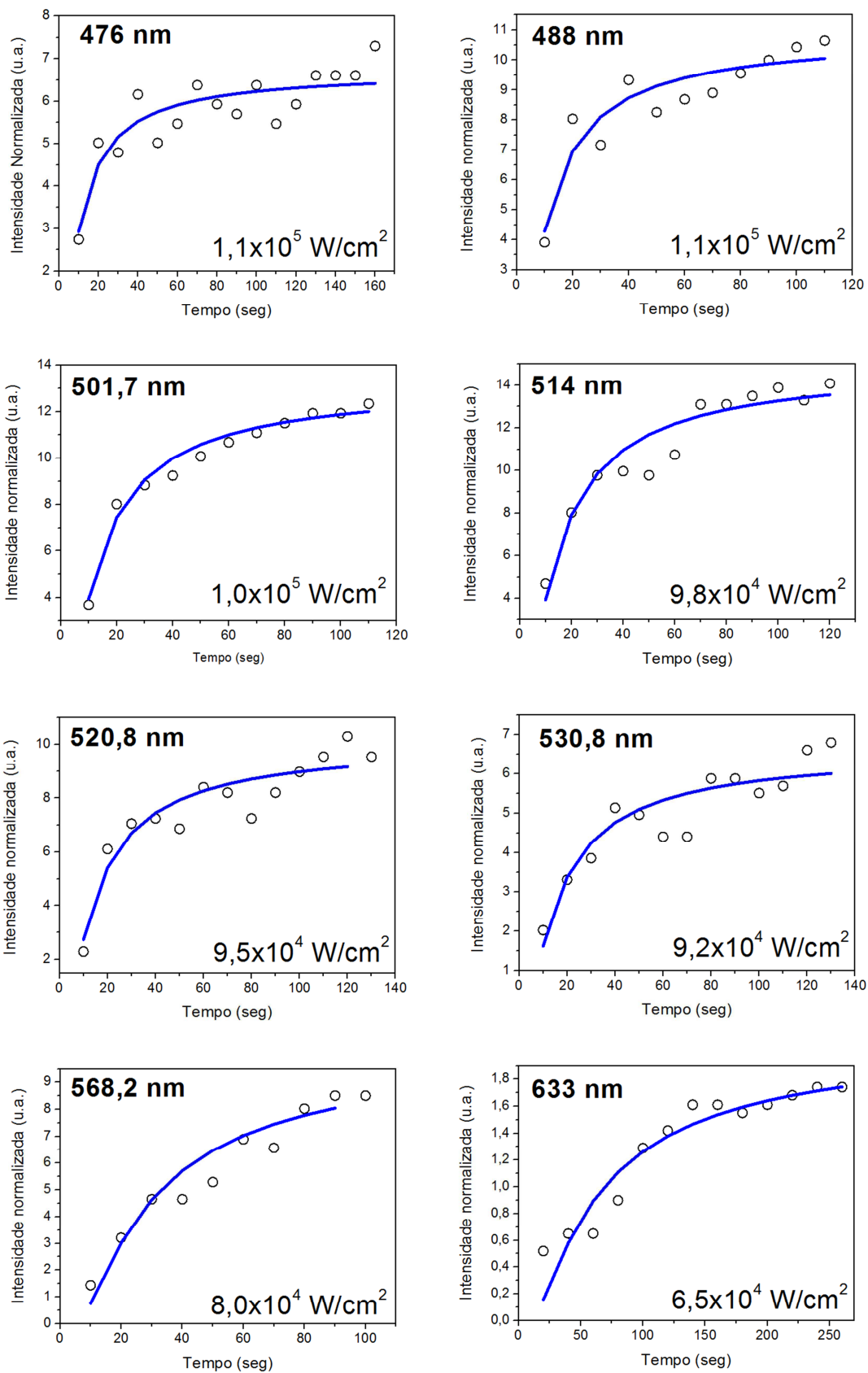


Figura 4.8: Evolução do perfil de intensidade do pico associado ao telúrico para diferentes linhas de excitação.

Os pontos experimentais da figura 4.8 foram ajustados por meio da relação

$$I = A_0 e^{-\frac{A_1}{t}} \quad (4.3)$$

onde os parâmetros A_0 e A_1 são constantes para cada linha de excitação. A escolha deste ajuste deve-se a própria característica de crescimento da banda referente ao telúrio que apresenta duas etapas bem distintas: crescimento rápido numa fase inicial seguido de uma tendência à saturação na fase seguinte. Além disso, esta equação ajusta bem processos de amorfização e oxidação fotoinduzida em telúrio [33]. Os valores dos parâmetros A_0 e A_1 estão disponíveis na Tabela 1.

Laser (nm)	(eV)	A_0	A_1 (seg)
476	2,60	6,80	8,4
488	2,54	10,9	9,4
501,7	2,47	13,4	12,3
514	2,41	15,0	13,4
520,8	2,38	10,2	13,1
530,8	2,34	6,70	14,3
568,2	2,18	10,6	26,7
633	1,96	2,10	52,1

Tabela 1: Parâmetros utilizados no ajuste dado pela equação (4.3) para as linhas estudadas.

O valor do parâmetro A_0 no ajuste refere-se à saturação do modo do telúrio $\sim 122 \text{ cm}^{-1}$. Através destes dados podemos verificar que o maior valor pertence à linha de 514 nm, isto é, com esta excitação obtemos o maior valor de saturação para a banda. Por outro lado, a linha de 633 nm fornece o menor dos valores encontrados. Para efeito de comparação entre as linhas, o parâmetro A_0 não é bom, pois depende da eficiência do espectrômetro nos diferentes comprimentos de onda. O parâmetro A_1 é importante e está diretamente associado com o processo de cristalização fotoinduzido. A linha de 476 nm apresenta o menor valor deste parâmetro enquanto que o maior valor encontrado foi para a linha de 633 nm. Em todas as linhas

obtemos o mesmo padrão de crescimento. Entretanto, podemos constatar que o processo de cristalização para a linha 476 nm é mais rápido e atinge o regime de saturação antes das demais linhas. Já o laser 633 nm necessita de maior tempo de exposição para atingir este regime e a cristalização ocorre de forma lenta e gradual.

Os pontos experimentais obtidos com o equipamento Raman da UFMG tem uma flutuação superior aos dados coletados na UFV. O espectrômetro disponível na UFV é mais moderno, sensível e tem uma relação sinal/ruído superior. As medidas obtidas na UFMG foram de grande valia no sentido de que podemos utilizar outras linhas de excitação não disponíveis no laboratório da UFV.

4.3 Processo de fotocristalização para amostras de CdTe eletrodepositadas

Através da técnica de eletrodeposição, podemos manipular a estequiometria dos filmes de CdTe por meio do controle do potencial aplicado no eletrodo de trabalho [73]. Isto permitiu obter filmes com excesso de telúrio e outros com a carência dele. O eletrólito foi composto de 100 ml de H₂O, 0,2g de CdCl₂ e 0,08g TeO₂. Também dispomos de uma amostra contendo somente telúrio: neste caso o eletrólito não continha CdCl₂, apenas TeO₂ (0,08g) e água. O pH foi mantido em 2. O tempo total do processo de eletrodeposição de 600 segundos para todas as amostras e a voltagem utilizada consta na Tabela 2. Todas as amostras eletrodepositadas em substratos de silício com orientação (100).

Filme eletrodepositado	Voltagem (V _{SCE})
Excesso de telúrio	- 0,58
Excesso de cádmio	- 0,80
Telúrio puro	- 0,60

Tabela 2: As diferentes voltagens utilizadas na técnica de eletrodeposição. Estes valores são relativos ao eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE).

O fenômeno de surgimento e intensificação dos modos do telúrio cristalino sobre o espectro do CdTe foi observado tanto nos espectros dos filmes com excesso de telúrio e quanto nos com excesso de cádmio. Na Figura 4.9 temos a evolução da intensidade da banda $\sim 122 \text{ cm}^{-1}$ medida com a linha de 514 nm e densidade de potência de $1,8 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. As intensidades estão normalizadas pela intensidade do pico LO do CdTe como fizemos nas seções anteriores. Utilizamos o mesmo ajuste da seção anterior para os pontos experimentais obtidos. Os parâmetros de ajuste estão dispostos na Tabela 3. O valor de saturação da intensidade da banda de cristalização é aproximadamente 6 vezes superior na amostra enriquecida com telúrio. Além disso, o valor de A_1 maior para a amostra com excesso de cádmio mostra que o fenômeno de cristalização é mais lento que no caso de excesso de telúrio.

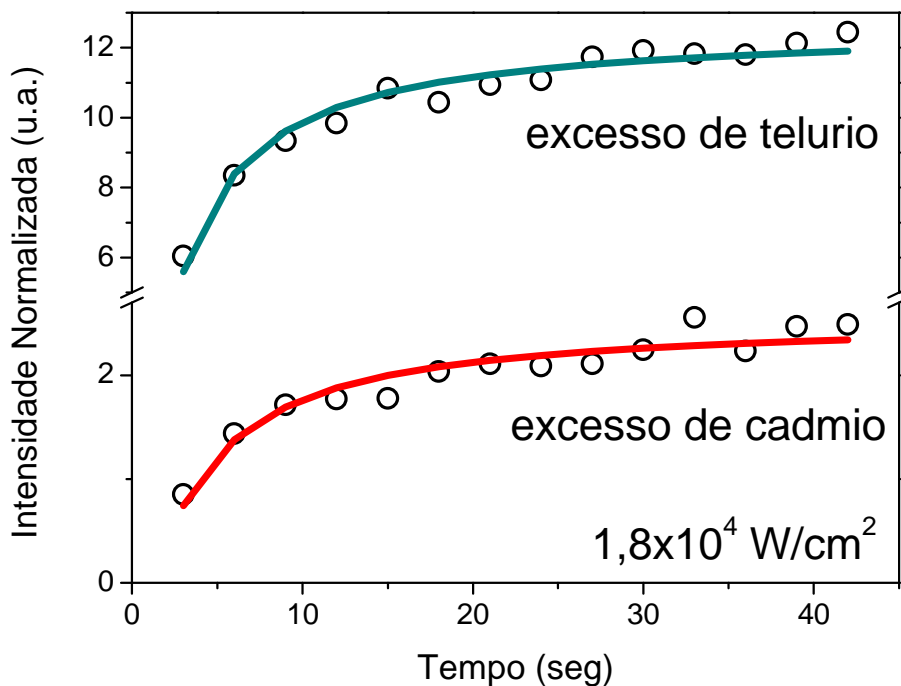


Figura 4.9: Evolução da banda 122 cm^{-1} para as amostras eletrodepositadas. O processo de cristalização ocorre para amostra com excesso de telúrio e também para a amostra com excesso de cádmio.

Amostras	A_0	$A_1(\text{seg})$
Excesso de cádmio	2,4	7,9
Excesso de telúrio	12,1	4,6

Tabela 3: Ajustes obtidos para amostras de CdTe não estequiométricas.

Por meio da técnica de eletrodeposição, dispúnhamos de um filme de telúrio puro. Um mapa Raman temporal foi feito com intuito de investigar as alterações causadas pela luz sobre este filme. A Figura 4.10 mostra o resultado quando o filme é iluminado com 514 nm e densidade de potência de $3,3 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. Cada espectro foi obtido com 3 segundos e o tempo total de exposição foi de 300 segundos. Logo no primeiro espectro as bandas referentes ao telúrio cristalino (122 e 140 cm^{-1}) são facilmente identificadas, diferentemente do que ocorre com o CdTe. Este resultado junto com o fato de que o processo depende de excitações acima do gap reforça a tese de que os pares elétron-buraco do CdTe são os responsáveis pelo processo de cristalização do telúrio. Não há evolução da banda do telúrio na ausência do CdTe.

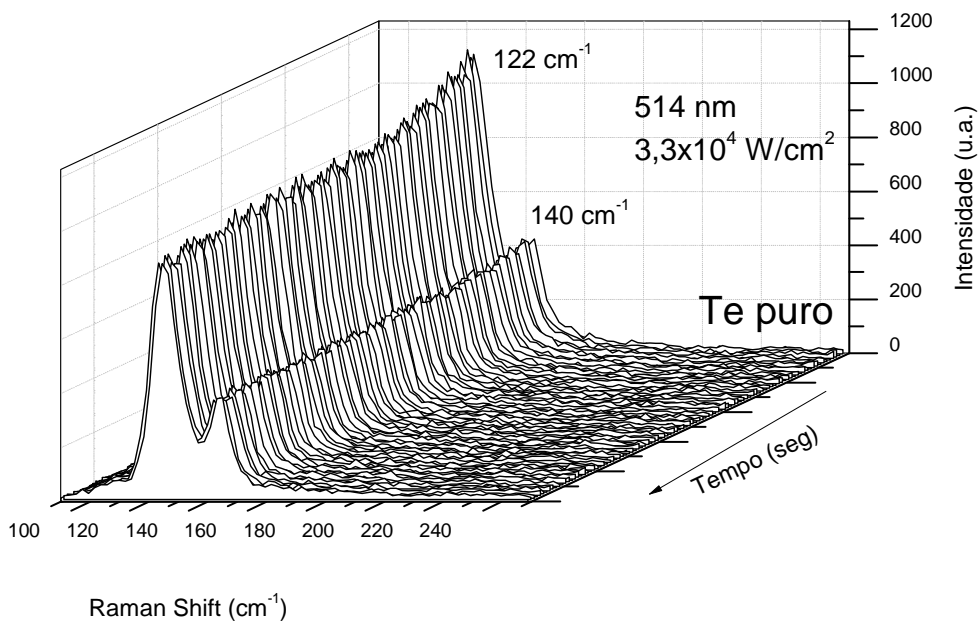


Figura 4.10: Mapa temporal da amostra de telúrio puro obtida através da técnica de eletrodeposição.

4.4 Cristalização em função da orientação do substrato e temperatura de evaporação dos filmes

O processo de fotocristalização do telúrio nos filmes de CdTe também foi investigado em diferentes condições de crescimento dos filmes utilizando a técnica Hot Wall Epitaxy (HWE). Foram crescidas amostras de CdTe sobre silício com orientações (100) e (111). Além disso, duas temperaturas diferentes foram usadas na evaporação: 150°C e 300°C. Iluminamos estas diferentes amostras com laser de 514 e 633 nm e todas apresentaram o surgimento e a intensificação da banda referente ao telúrio cristalino ($\sim 122 \text{ cm}^{-1}$), como era esperado. O objetivo desta seção é verificar se há alguma alteração neste padrão para diferentes orientações do substrato e se a temperatura de evaporação influencia no processo.

A Figura 4.11 a) e b) mostra a evolução do modo $\sim 122 \text{ cm}^{-1}$ normalizado pelo CdTe quando os filmes, crescidos a 300°C e 150°C, são iluminados com laser de 514 nm e densidade potência de $5,5 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$. Em filmes evaporados a 300°C, as bandas referentes a cristalização do telúrio são mais intensas quando o substrato utilizado tem orientação (100). O padrão de crescimento é o mesmo das seções anteriores, isto é, crescimento abrupto seguido de tendência à saturação. Entretanto, o filme com orientação (100) possui uma taxa de fotocristalização superior à do filme com orientação (111).

A situação inverte-se quando a evaporação se dá numa temperatura menor, a 150°C: o filme com substrato de orientação (111) apresenta maior taxa de cristalização do telúrio. O mesmo padrão é encontrado quando a iluminação é feita com a linha de 633 nm, como visto na figura nos itens c) e d).

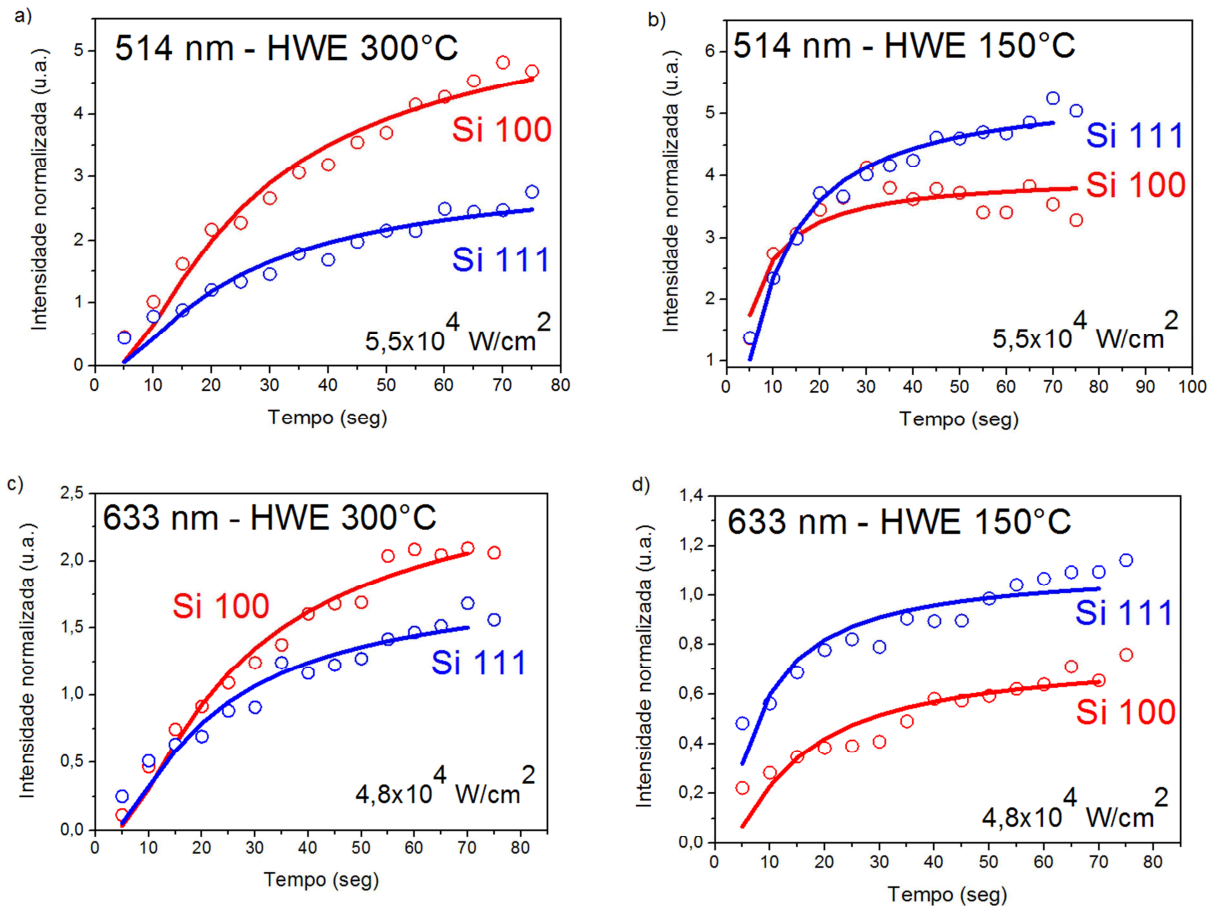


Figura 4.11: Evolução da banda $\sim 122 \text{ cm}^{-1}$ em filmes hot wall crescidos à 150°C e 300°C com diferentes orientações cristalográficas e em diferentes linhas de laser.

Isto sugere que a eficiência dos pares elétron-buraco no processo de foto cristalização do telúrio amorfo nos filmes de CdTe depende tanto das condições de superfície (mais ou menos rugosa – efeito de temperatura de crescimento) quanto da orientação cristalográfica do filme de CdTe (efeito da orientação do substrato).

4.5 Caracterização por MEV e EDS

A morfologia das amostras foi analisada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 4.12 mostra a superfície de uma amostra de CdTe crescida pela técnica de epitaxia de paredes quentes (HWE). A análise de EDS indica que a quantidade de telúrio sobre cádmio neste filme é ligeiramente mais alta: 51% de telúrio e 49% de cádmio na composição. Pode-se observar que a superfície é

bastante fechada e que os grãos estão dispostos uniformemente por toda a região. Além de não possuir formato definido, os grãos podem ser considerados aproximadamente como esferas e têm, em média, um diâmetro de 90 nm (nesta análise encontramos tamanhos variando de 40 a 200 nm).

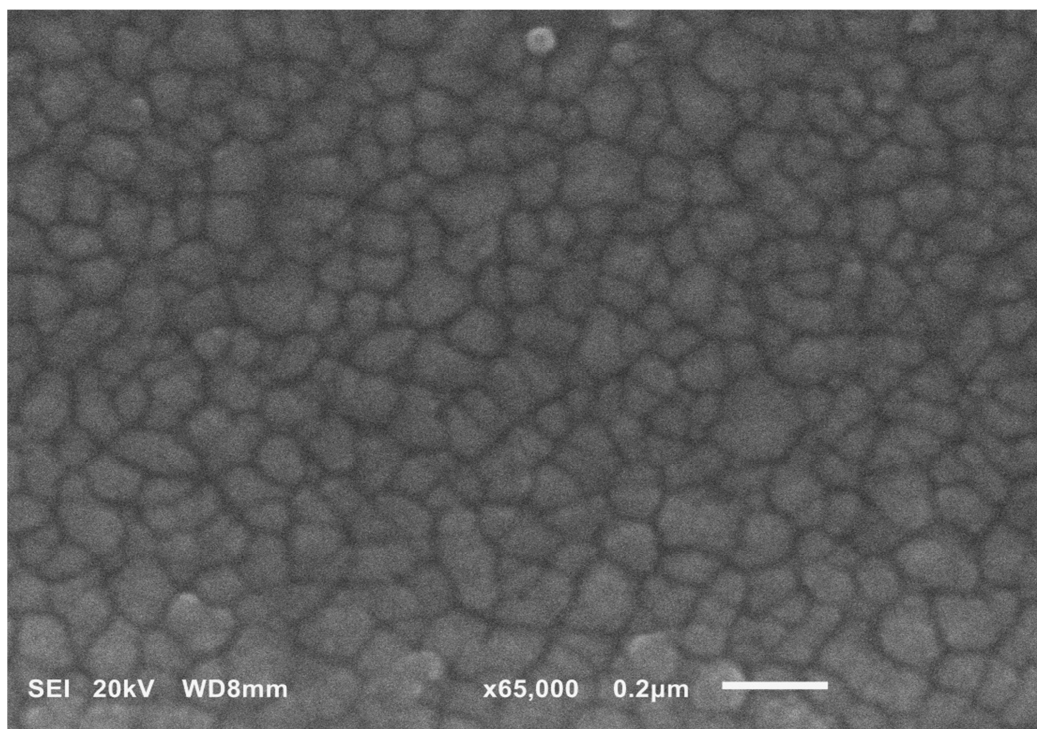


Figura 4.12: Imagem da superfície de um filme de CdTe crescido por HWE.

A Figura 4.13 mostra imagens da amostra de CdTe obtida pela técnica de eletrodeposição. Os dados de EDS registram excesso de cádmio (85% cádmio e 15% telúrio). Há uma camada fechada de grãos com tamanho médio de 60 nm (variação 30 a 100 nm) e algumas falhas são percebidas.

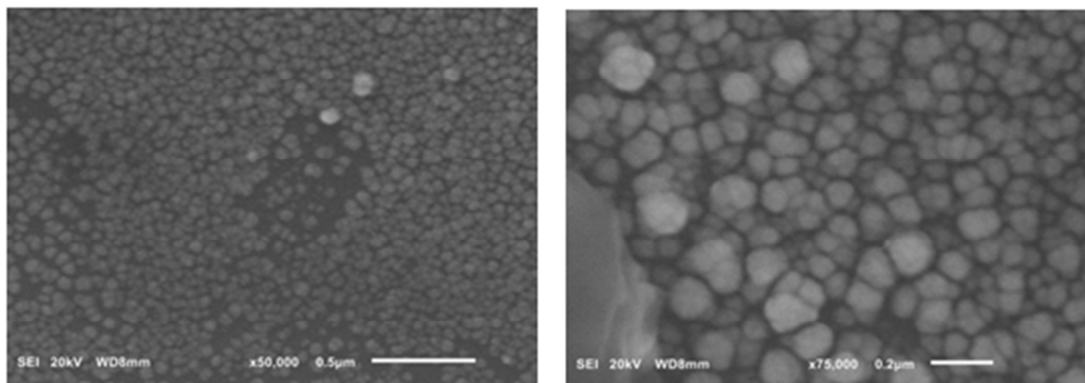


Figura 4.13: Imagens de MEV referente a amostra eletrodepositada com excesso de cádmio.

A Figura 4.14 mostra a superfície de um filme de CdTe obtido pela técnica de eletrodeposição com excesso de telúrio. As medidas de EDS registraram que há 75% deste elemento e 25% de cádmio. Não foram verificadas estruturas aglomeradas como observadas nos filmes com excesso de cádmio. Observa-se uniformidade no tamanho dos grãos que têm, em média, 160 nm distribuídos de forma praticamente uniforme pela superfície.

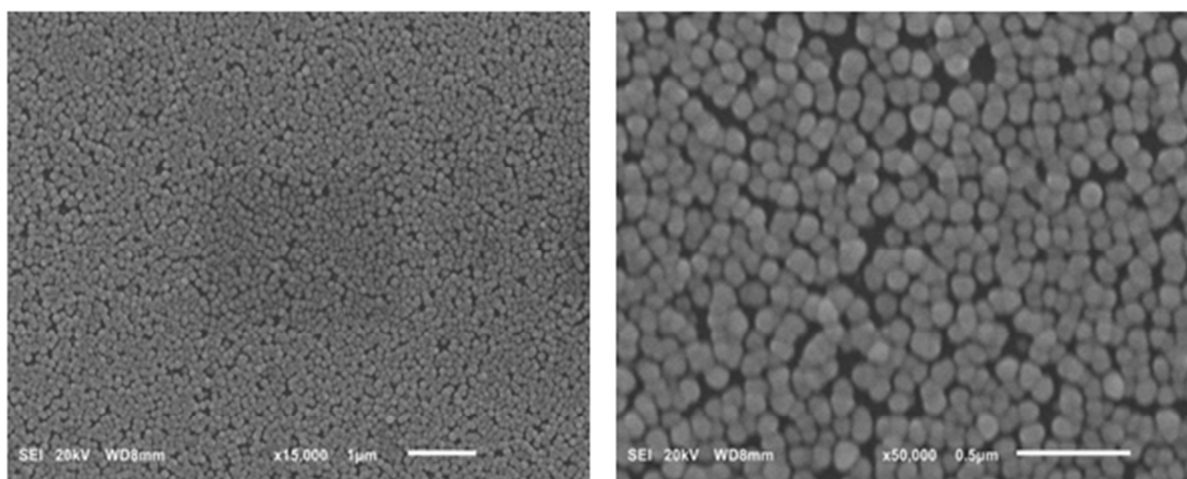


Figura 4.14: Imagens da amostra eletrodepositada com excesso de telúrio.

A superfície da amostra na Figura 4.15 representa um filme de telúrio puro. Ao contrário dos casos anteriores, não há formação de grãos. Observa-se folhas ou lâminas de telúrio sem uniformidade e nenhum padrão específico. Medidas de EDS

mostram a presença de oxigênio nestas estruturas indicando haver a formação de óxidos de telúrio pelo filme.

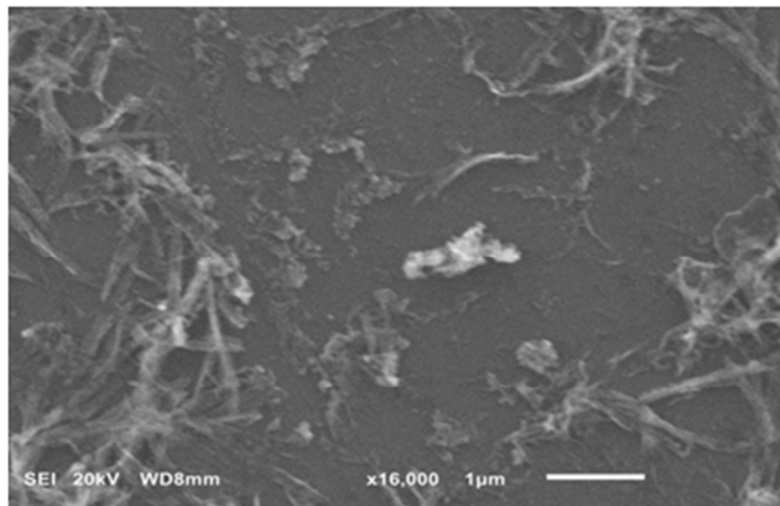


Figura 4.15: Imagem da superfície da amostra de telúrio puro. Não há formação de grãos.

Capítulo 5

Conclusões

O surgimento e intensificação dos picos associados aos modos do telúrio cristalino no espectro Raman do CdTe é um fenômeno exclusivamente fotoinduzido. Por meio dos espectros Raman de filmes de CdTe crescido em silício sob diferentes condições, mostramos que os modos do telúrio surgem sem que, necessariamente, efeitos térmicos estejam presentes. Este fenômeno é irreversível e ocorre mesmo em baixas potências de excitação.

O oxigênio não desempenha qualquer papel neste processo de foto cristalização do telúrio.

O efeito é caracterizado por duas etapas distintas. Inicialmente verificamos um crescimento rápido da banda referente ao telúrio cristalino $\sim 122\text{cm}^{-1}$ seguida de uma tendência à saturação. Este padrão de evolução é fortemente influenciado pelo comprimento de onda do laser utilizado na excitação. Sendo que o processo evolui rápido para pequenos comprimentos de onda e lento para grandes comprimentos de onda. Em excitações próximas à energia do *gap* do CdTe não se observa o pico referente ao telúrio. Neste caso, não há efeito fotoinduzido.

Amostras com excesso de cádmio e de telúrio também foram estudadas e verificamos que a cristalização ocorre de forma mais rápida no filme com excesso de telúrio. Na ausência do cádmio, os modos do telúrio cristalino são visíveis durante toda a iluminação e não evoluem.

A temperatura de crescimento dos filmes e a orientação do substrato influenciam na taxa de fotocristalização. Verificamos que, em filmes evaporados a 300°C , a taxa é superior quando o filme tem orientação (100). A situação é invertida quando o filme é evaporado a uma temperatura mais baixa (150°C): a orientação (111) tem maior taxa de cristalização.

Nossos resultados mostram que o efeito de fotocristalização do telúrio em filmes de CdTe envolve telúrio que não forma ligações CdTe já que a intensidade da

banda associada ao CdTe não muda durante o processo. Mostramos também que o efeito ocorre às custas de pares elétron-buraco foto gerados no CdTe. O mecanismo detalhado dos processos de fotocristalização do telúrio nestes filmes é complexo e carece mais investigação e da proposição de modelos para o seu completo entendimento.

Referências

- [1] F.V.Wald, Rev.Phys.Appl.12,277 (1977)
- [2] Ka. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 243
- [3] H.Hamanaka and Ka. Tanaka, Solid. State. Cmmum. 19 (1976) 499
- [4] A.Yoshikawa, et al., Jpn.J.Appl.Phys. 16 (1977) Suppl, p.67
- [5] J.P.de Neufville, “Amorphous and Liquid Semiconductors” ed J.Tauc p.773
- [6] S.G.Bishop, U.Strom, P.C.Taylor, Phys.Rev.Lett. 34 (1975) 1346.
- [7] Ka.Tanaka, “Fundamental Physics of Amorphous semi-conductors” ed F.Yonezawa (Springer-Verlag, 1981) pag 104
- [8] Zanio, K. Semiconductors and semimetals. San Francisco and London: Academic Press, New York (1978).
- [9] Revista Super Interessante. Disponível em: <http://super.abril.com.br/blogs/planeta/japao-inaugura-duas-megaplataformas-solaresflutuantes/?utm_source=redesabril_jovem&utm_medium=facebook&utm_campaign=redesabril_super>. Acesso em 18 fev.2016, 14:00:00.
- [10] Shin et al ; Applied Physics Letters 43, 68 (1983)
- [11] Amirtharaj et al; Applied Physics Letters 45, 789 (1984)
- [12] Zielony et al; Journal of Applied Physics 112, 063520 (2012)
- [13] Teague et al; Journal of Eletronic Materials, vol 38, n°8, 2009
- [14] Shugai S., Japanese Journal of Applied Physics, vol 30, n°6B, 1991 (1083-1085).
- [15] Jornal The Guardian. Disponível em:<<http://www.theguardian.com/environment/picture/2011/may/26/solar-photovoltaic-france>>. Acesso em 18 fev.2016, 16:00:00
- [16] K.Okuyama, Y. Kumagai, Thin Solid Films 156 (1988) 345 – 350.
- [17] Viktor Takáts, tese de doutorado, University of Debrecen, dezembro 2012
- [18] H. Fritzsche, Philos. Mag. B 68 (1993) 561
- [19] H. Fritzsche, Phys. Rev. B 52 (1995) 15854

- [20] S.R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* 81 (1986) 71
- [21] Ka.Tanaka, "Fundamental Physics of Amorphous semi-conductors" ed F.Yonezawa (Springer-Verlag, 1981) pag 104
- [22] Shimakawa, K.; Kolobov, A.; Elliott, S.R. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators. *Advances in Physics*, v. 44, n. 6, p. 475-588, 1995
- [23] P.W.Anderson, *Phys.Rev. B* 109, 1492 (1958)
- [24] N.F.Mott, *Adv.Phys.* 16, 49 (1967)
- [25] W. Hoheisel, K. Jungmann, M. Vollmer, R. Weidenauer, F. Träger, *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988) 1649.
- [26] P. M. Ferm, S. R. Kurtz, K. A. Pearlstine, G. M. McClelland, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 2602
- [27] S.R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* 81 (1986) 71
- [28] Kolobov, A. V.; Oyanagi, H.; Roy, A.; Tanaka, K A nonometer scale mechanism for the reversible photostructural changes in amorphous chalcogenides. *J. NonCryst.Solids* 234 (1998) 80.
- [29] Street, R. A. Nonradioactive recombination in chalcogenide glasses. *Sol. Stat.Comm.* 24 (1977) 363.
- [30] K.Tanaka, *Appl.Lett.*26 (1975) 243
- [31] V.L.Averyanov, A.V.Kolobov, B.T.Kolomiets, V.M.Lyubin. *Journal of Non-Crystalline Solids* 45 (1981) 343-353
- [32] Tanaka K., *Rev. Solid St. Sci.*, 4, 641, 1990
- [33] Vasileiadis T., Yannopoulos S.N., *Journal of Applied Physics* 116, 103510 (2014)
- [34] Baganich et al, *Phys. Stat. Sol. (b)* 166, 297-302 (1991)
- [35] A. Tverjanovich a,n, K.Rodionov a, E.Bychkov. *Journal of Solid State Chemistry* 190 (2012) 271–276
- [36] Photoinduced processes in chalcogenide glasses
Keiji Tanaka *Solid State & Materials Science* 1996, 1:567-571
- [37] Feinleib, J., de Neufville, J., Moss, S.C., Ovshinsky, S.R. "Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors". *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 254.

- [38] D.Strand, J. Optoelectronics and Adv. Materials 7, 1679 (2005)
- [39] C. A. Spence and S. R. Elliott, Phys. Rev. B 39, 5452 (1989).
- [40] Brajesh K. Rai, J. Appl. Phys. 80, 477 (1996)
- [41] F.J Espinoza et al, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1715 (1991)
- [42] J. Dresner & G.B. Stringfellow, J Phys & Chem of Solids 29,(1968)303
- [43] J.P. De Neufville, amorphous & liquid semiconductors edited by J. Stuke and W Brening,1974(London, Taylor & Francis)
- [44] T Matsushita ,A Suzuki,M Okuda & TT Nang Thin Solid Films 55,413 (1979)
- [45] M.Okuda, T Matsushita & A Suzuki Proc. Symp. "Phys of Se and Te" Pg 270 Konigstein, Germany, May (1979)
- [46] Hawkins ; Journal of Eletronic Materials, vol 37, n°9, 2008
- [47] Becerril, M., Journal of Crystal Growth 311 (2009) 1245–1249
- [48] Picos-Veja; Journal Applied Physics 83, 760 (1998)
- [49] Soares M.J., Phys. Stat. Sol. (c) 1, n°2, 2004
- [50] H.R. Vydyanath, J. Ellsworth, J.J. Kennedy, B. Dean, C.J. Johnson, G.T. Neugebauer, J. Sepich, and P.-K. Liao, J. Vac. Sci. Technol. B 10, 1476 (1992).
- [51] Stuckes, A. D.;Farrel, G. J.Phys.Chem.Solids. 25, 477 (1964)
- [52] Medvedev, S. A.; Klevkov, Y.V.; Kiseleva, K. V.; Sentyurina, N. N.Engl. Transl.: Inorg. Mater.8,10641 (1972).
- [53] Kum, M.C., Yoo, B.Y., Bozhilov, N., "Synthesis and characterization of cádmium telluride nanowire". Nanotechnology, vol 19. 2008. pag 426-791
- [54] Marple D T F 1966 Phys.Rev.150 728
- [55] Rowe J M Nickolow R M, Price D L e Zanio K 1974 Phys.Rev.B 10 671
- [56] Chelikowsky, J., Cohen, M., "Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors". Physical Review B, v.14, n.2, p. 556-582, jul. 1976
- [57] Sukarno et al, Braz.J. Phys.vol 36 no.2^a São Paulo June 2006

- [58] Luciano de Moura Guimarães, Dissertação de mestrado: Eletrodeposição galvanostática de telureto de cádmio sobre silício monocristalino (111). Viçosa : UFV, (2006).
- [59] L.A. Almeida, L. Hirsch, M. Martinka, P. R. Boyd and J. H. Dinan J. Electron. Mater. 30 608 (2001)
- [60] T. Okamoto, A. Yamanda and M.Konagai J.Cryst. Growth 214-215 1148 (2000)
- [61] I. Mora-Seró, C. Polop, C. Ocal, M. Aguiló and Muñoz-SanJosé J.Cryst. Growth 275 60 (2003)
- [62] R.Bis, J.Dixon, G.Lowney, Vacuum Sci. Technol., 9, 226, 1972
- [63] J. D. Benson, B. K. Wagner, A. Torabi, and C. J. Summers, Appl. Phys. Lett. 49, 16 (1986)
- [64] Bang, D., Perdue, B., Stickney, J., “Electrodeposition of a PbTe/CdTe superlattice by electrochemical atomic layer deposition (E-ALD)”, Journal of Electroanalytical Chemistry, v.716,pp 129 – 135, Mar.2014.
- [65] Chen, J. H., Wan, C.C, “Dependence of the composition of CdTe semiconductor on conditions of electrodeposition”, Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 365, pp 87 – 95, May 1993.
- [66] L.M. Guimarães, Departamento de Física, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [67] Pine A.S e Dresselhaus G 1972 Phys. Rev. B 10 4087
- [68] Bordsky, M.H. et al.: The Raman Spectrum of Amorphous Tellurium; Phys stat sol 52, 609 (1972)
- [69] A. Tverjanovich, K. Rodionov, E. Bychkov, “Raman spectroscopy of glasses in the As-Te system” Journal of Solid State Chemistry 190 (2012) 271-276
- [70] Carmo M C e Soares M J 2001 SPIE`S 46th Annual Meeting San Diego California (USA)
- [71] Disponível em: <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-analysis-spot-or-laser-spot-size-is-used-for-a-raman-microscope/>. Acesso em: 05 julho 2016, 09:00:00
- [72] D. Nam et al, P hys. Status Solidi C 11, No. 9, 1515–1518 (2014)
- [73] Sousa, J. H. A; Maia Júnior, P. H. F.; Silva, A. N. A.; revista Matéria, v.20, n.4, pp. 866 – 881, 2015