

PAULA MARISA SÁ DE OLIVEIRA

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E
ÓTICAS DO SEMICONDUTOR CdTe POR
ESPECTROSCOPIA FOTOTÉRMICA

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

BRASIL
VIÇOSA-MINAS GERAIS
2008

Ao meu filho, Marcos Vinícius.

Ao meu esposo, Juliano.

Aos meus pais Paulo e Marfisa.

Às minhas irmãs, Luciana,

Camila e Flávia

Agradecimentos

Ao Professor José Eduardo que me orientou neste trabalho.

Ao Professor Sukarno, pelo otimismo que me proporcionou.

Ao professor Alexandre pela paciência e tempo dedicados.

Aos professores e funcionários do DPF que investiram e acreditaram em mim.

Aos meus pais, que proporcionaram todas as condições para a produção deste trabalho.

Ao Juliano que com amor me apoiou nos momentos de tristeza ou desânimo por um resultado errado.

Às minhas irmãs que ficaram com meu filho quando precisei e que sempre me ajudaram.

Aos meus colegas da UFV, em especial o Dani, Jéferson e o Luciano.

Ao Renato que me ajudou com os programas para análise dos dados.

Ao Marcos Vinícius.

Resumo

Oliveira, Paula Marisa Sá de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro, 2008, Determinação das propriedades térmicas e óticas do semicondutor CdTe por espectroscopia fototérmica. Orientador: José Eduardo de Albuquerque. Co-Orientadores: Sukarno Olavo Ferreira e Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho.

Este trabalho faz uma sucinta revisão de literatura em que são abordadas as técnicas de espectroscopia fotoacústica (PAS) e fotopiroelétrica (PPES). Para utilização destas técnicas espectroscópicas, são necessárias células de detecção de sinal fotoacústico e fotopiroelétrico, que foram desenvolvidas e testadas. Após o desenvolvimento da instrumentação necessária, foram feitas medidas utilizando ambas as técnicas acima mencionadas com a finalidade de se caracterizar o semicondutor CdTe. Foram feitas medidas PPES para caracterização térmica, em que foram obtidas a difusividade e a condutividade térmicas e, através de ajustes das equações teóricas aos dados experimentais no caso da PAS, foram obtidos o tempo de recombinação e o coeficiente de difusão de portadores, o que nos permitiu o cálculo da mobilidade intrínseca dos portadores.

Abstract

Oliveira, Paula Marisa Sá de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2008, Determination of thermal and optical properties of the semiconductor CdTe by photothermal spectroscopy. Adviser: José Eduardo de Albuquerque. Co-Advisers: Sukarno Olavo Ferreira and Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho.

This work makes a brief revision of the literature about the techniques photopyroelectric (PPES) and photoacoustic (PAS) spectroscopies are approached. Signal detection cells, of are necessary for that spectroscopic techniques and they are developed end tested After instrumentation had been set up, measurements were made using both techniques above mentioned with the purpose of characterizing the semiconductor CdTe. PPES measurements were made for CdTe thermal characterization, in which the thermal diffusivity and thermal conductivity were obtained, and through the experimental data fitting using PAS theory the time recombination and coefficient diffusion of carries were calculated. Hence the intrinsic mobility of carries was also obtained.

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
CAPÍTULO I- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
I.1. ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA (PAS).....	1
<i>I.1.1. Histórico e princípios básicos da Fotoacústica</i>	<i>1</i>
<i>I.1.2. Teoria de Rosencwaig e Gersho (RG).....</i>	<i>2</i>
I.2. TEORIA FOTOACÚSTICA PARA SEMICONDUTORES: TEORIA DE MIRANDA	4
<i>I.2.1. Introdução</i>	<i>4</i>
<i>I.2.2. Teoria de Miranda.....</i>	<i>4</i>
<i>I.2.3. Casos especiais para teoria de Miranda</i>	<i>7</i>
I.3. ESPECTROSCOPIA FOTOPIROELÉTRICA (PPES)	8
<i>I.3.1. Histórico e princípios básicos da Fotopiroelétrica.....</i>	<i>8</i>
<i>I.3.2. Teoria Fotopiroelétrica em sólidos.....</i>	<i>9</i>
CAPÍTULO II- MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
II.1. INTRODUÇÃO	11
II.2. INSTRUMENTAÇÃO: ESPECTRÔMETRO FOTOTÉRMICO	11
II.3. CÉLULA FOTOACÚSTICA	13
II.4. A CÉLULA FOTOPIROELÉTRICA	15
II.5. CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS.....	17
II.6. CDTE: PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	18
<i>II.6.1. Introdução.....</i>	<i>18</i>
<i>II.6.2. Crescimento epitaxial do CdTe.....</i>	<i>18</i>
II.7. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO CDTE	20
CAPÍTULO III. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
III.1. RESULTADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS DE DETECÇÃO DE SINAL.....	21
<i>III.1.1. Caracterização da célula fotoacústica</i>	<i>21</i>
<i>III.1.2. Caracterização da célula fotopiroelétrica.....</i>	<i>23</i>
III.2. RESULTADOS OBTIDOS PARA O CDTE E DISCUSSÃO.....	26
<i>III. 2.1. Caracterização térmica com a espectroscopia fotopiroelétrica.....</i>	<i>26</i>
<i>III. 2.2. Determinação do tempo de recombinação, coeficiente de difusão de portadores e mobilidade intrínseca do portador utilizando PAS.....</i>	<i>32</i>
CAPÍTULO IV- CONCLUSÕES	35
ANEXO 1	37
ANEXO 2	40
CAPÍTULO V- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

Índice de figuras

<i>Figura 1- Seção transversal de uma célula fotoacústica cilíndrica.</i>	2
<i>Figura 2- Representação unidimensional do sistema fotopiroelétrico.</i>	9
<i>Figura 3- Representação esquemática do espectrômetro fototérmico</i>	11
<i>Figura 4- Corte transversal da célula fotoacústica e uma visão do corpo de célula.</i>	14
<i>Figura 5- Fotografia da célula fotoacústica.</i>	15
<i>Figura 6- Representação esquemática da célula fotopiroelétrica.</i>	16
<i>Figura 7- Fotografia da célula fotopiroelétrica</i>	17
<i>Figura 8- Câmara de crescimento epitaxial</i>	19
<i>Figura 9- Variação do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz.</i> ..	21
<i>Figura 10- Variação do sinal fotoacústico linearizado.</i>	22
<i>Figura 11- Sinal fotoacústico em uma varredura de comprimento de onda para várias frequências de modulação da luz.</i>	23
<i>Figura 12- Variação da fase com o comprimento de onda para várias frequências de modulação da luz.</i>	23
<i>Figura 13- Varredura do sinal fotopiroelétrico com a frequência de modulação da luz.</i>	24
<i>Figura 14- Gráfico log-log do sinal fotopiroelétrico em função da frequência do chopper em Hz</i>	25
<i>Figura 15- Variação do sinal fotopiroelétrico com o comprimento de onda para diferentes frequências de modulação da luz incidente.</i>	25
<i>Figura 16- Pontos experimentais para fase normalizada em função da frequência de modulação da luz de 160-1500 Hz e o ajuste linear para os dados obtidos para a amostra 1.</i>	26
<i>Figura 17- Sinal fotopiroelétrico normalizado para varredura de frequência de modulação da luz incidente de 160-1500 Hz. A linha representa o ajuste linear da equação 18 as pontos experimentais para a amostra 1</i>	27
<i>Figura 18- Pontos experimentais para fase normalizada em função da frequência de modulação da luz e o ajuste linear para os dados para a amostra 2</i>	28
<i>Figura 19- Variação do sinal fotopiroelétrico com a frequência de modulação da luz da amostra 2.</i>	28
<i>Figura 20- Fase normalizada para uma varredura de frequência de modulação da luz para a amostra 3.</i>	29

<i>Figura 21- Sinal normalizado da amostra para varredura de frequência de modulação da luz, na região de 160-1500 Hz para a amostra 3.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 22- Melhor curva ajustada para equação de Mandelis ao espectro para o filme de CdTe em BaF₂.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 23- Varredura de frequência para amostra 2 mostrando a região de saturação do sinal para baixas frequências. A linha representa o ajuste linear para cálculo do tempo de recombinação de portadores</i>	<i>32</i>
<i>Figura 24- Ajuste da equação 12 aos dados experimentais para cálculo do coeficiente de difusão dos portadores para a amostra 2.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 25- Varredura de frequência para amostra 1 mostrando a região de saturação do sinal para baixas frequências. Ajuste linear para cálculo do tempo de recombinação de portadores.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 26- Ajuste da equação 12 aos dados experimentais para cálculo do coeficiente de difusão dos portadores.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 1-Resultados obtidos para parâmetros térmicos das amostras.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 2- Resultados para a determinação do tempo de recombinação, coeficiente de difusão e mobilidade de portadores com valores da literatura para simples comparação [29].....</i>	<i>34</i>

Capítulo I- Revisão bibliográfica

Espectroscopia Fotoacústica e Fotopiroelétrica em sólidos

1.1. Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

1.1.1. Histórico e princípios básicos da Fotoacústica

O efeito fotoacústico consiste na emissão de um fluxo periódico de calor por um material irradiado com luz de frequência modulada por um *chopper* (dispositivo cortador da luz). O material converte a energia luminosa absorvida em calor, através de processo não radiativo, e aquece a camada de ar próxima à superfície da amostra, causando uma flutuação de pressão do ar, detectada em 1881 como um som audível [1]. Este efeito em sólidos foi relatado pela primeira vez por Alexander Graham Bell em 1881 [1-3]. Para Bell, tal efeito era devido ao aquecimento do ar que era expulso por poros do material. Para Rayleigh (1881), o efeito provinha principalmente de uma vibração mecânica termicamente induzida. Finalmente, Mercadier e Preece sugeriram que o sinal fotoacústico origina-se do aquecimento periódico do gás em contato com a amostra (1881) [1].

Experimentos realizados nos últimos anos mostram que a fonte do sinal fotoacústico origina-se do fluxo de calor periódico transmitido da amostra para o gás circundante, originando uma variação na pressão do gás dentro de uma câmara fechada.

Durante muito tempo, o efeito fotoacústico permaneceu esquecido. Com o advento do microfone, o uso da técnica em espectroscopia foi aprimorado e as teorias quantitativas começaram a surgir. Somente a partir da década de 70, o efeito fotoacústico foi utilizado em líquidos e sólidos.

Rosencwaig e Gersho formularam uma teoria unidimensional para o efeito fotoacústico em sólidos (1975,1976) [2], na qual o sinal fotoacústico é gerado em razão de uma diferença de pressão na interface amostra-gás, dando origem a um “pistão acústico” que se propaga pelo gás dentro da célula. Em 1982, Miranda [4] fez uma atualização da teoria de Rosencwaig e Gersho considerando o efeito fotoacústico em materiais semicondutores; esta atualização será descrita no tópico I.2 adiante.

I.1.2. Teoria de Rosencwaig e Gersho (RG)

A principal fonte do sinal fotoacústico é o fluxo de calor periódico proveniente do aquecimento da amostra devido à conversão não radiativa da energia luminosa modulada absorvida pela amostra. Este fluxo de calor é proporcional à quantidade de luz absorvida pela amostra.

O modelo unidimensional de Rosencwaig e Gersho [2,6] considera que a fonte de luz monocromática é senoidal com intensidade

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t), \quad (1)$$

em que I_0 é a amplitude e ω é a frequência angular de modulação da luz incidente. Sendo β o coeficiente de absorção ótica da amostra para o comprimento de onda λ , a densidade de calor, em qualquer ponto x dentro da amostra, devido à luz absorvida é expressa por

$$Q = \frac{1}{2} \beta I_0 e^{-\beta x} (1 + \cos \omega t). \quad (2)$$

A figura 1 representa uma célula fotoacústica cilíndrica de comprimento L e diâmetro D , considerados pequenos em relação ao comprimento de onda do sinal acústico. A amostra, um disco de diâmetro D e espessura ℓ , fica posicionada de maneira que a parte superior esteja em contato com o gás dentro da célula e a parte inferior esteja em contato com um material de suporte. Este material de suporte de espessura ℓ_b deve ser um mau condutor térmico. A espessura da coluna de ar dentro da célula, indicada por ℓ_g é dada por $\ell_g = L - \ell - \ell_b$. Esta teoria considera que o microfone detecta a média das pressões produzidas dentro da célula e que o gás e o suporte não são absorvedores de luz.

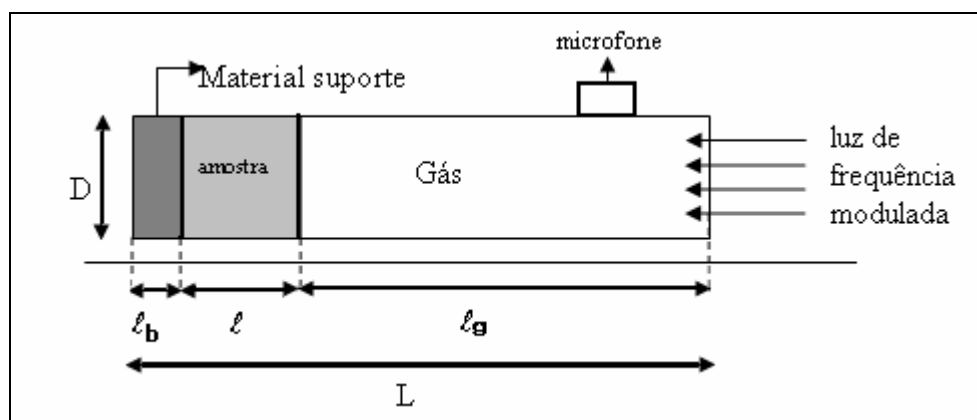


Figura 1-Seção transversal de uma célula fotoacústica cilíndrica.

A espessura que responde termicamente à variação periódica da temperatura na superfície da amostra é $2\pi\mu_g$, em que μ_g é o comprimento de difusão térmica do gás, dado por:

$$\mu_g = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad (3)$$

onde ω é a frequência angular de modulação da luz excitadora e α é a difusividade térmica do material. Este último parâmetro está relacionado à condutividade térmica, k , com a densidade, ρ , e com o calor específico do material, c , do através de: $\alpha = k/(\rho c)$.

Através das equações de difusão térmica [2,5,6] para o calor que se propaga na amostra, pode-se calcular a variação de temperatura na interface amostra-gás. O aquecimento periódico da amostra dá origem a um pistão acústico que se propaga ao longo da coluna de ar dentro da célula. Este deslocamento do pistão acústico responde à lei dos gases ideais, se for considerado que o resto do gás responde adiabaticamente à ação do pistão. A pressão acústica devido ao deslocamento do pistão acústico pode ser derivada da expressão adiabática da lei dos gases ideais [2,5].

Esta variação da pressão, P , como função do tempo, t , em um ponto no interior da célula, é dada pela parte real da expressão:

$$\partial P(t) = Q e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})}$$

Então Q especifica o envelope complexo da variação senoidal da pressão e pode ser escrito como:

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} k_s L_g a_g T_0 (\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(-\sigma_s L) - (r-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L) + 2(b-r)\exp(-\beta L)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s L) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L)} \right) \quad (4)$$

em que: β é o coeficiente de absorção ótica do material; I_0 é a intensidade de luz incidente; P_0 e T_0 são, respectivamente, pressão e temperatura ambientes; k_j , condutividade térmica do material j ; $b = k_b a_b / k_s a_s$ e $g = k_g a_g / k_s a_s$; γ é a razão dos calores específicos, $\sigma_j = (1+i)a_j$, onde $a_j = (\omega_0/2\alpha)^{1/2}$ denomina-se coeficiente de

difusão térmica do material j e $r=\beta_s/\sigma_s$, o índice $j=s,g,b$ refere-se a amostra, gás e material de suporte. A expressão acima é utilizada para obter parâmetros térmicos e óticos das amostras pelo ajuste de curvas da fase e do sinal fotoacústico. Detalhes da resolução matemática podem ser encontrados nas referências [1,2].

1.2. Teoria fotoacústica para semicondutores: Teoria de Miranda

1.2.1. Introdução

A teoria de Miranda [4,7], para materiais semicondutores, incorpora à teoria de RG os mecanismos de difusão e recombinação de portadores; mecanismos estes capazes de alterar o transporte de calor dentro da amostra.

1.2.2. Teoria de Miranda

Na teoria RG, a fonte de calor que gera a variação da temperatura dentro da amostra é somente devido à luz absorvida pela matéria e sua desexcitação não radiativa. Assim sendo, na equação para a distribuição da temperatura dentro da amostra, ϕ_s , para a teoria RG, a fonte de energia térmica (Q_s) possui somente termos que contabilizam o calor proveniente da transferência da energia absorvida por termalização via os modos vibracionais, conforme segue:

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} - \frac{Q_s(x,t)}{k_s}, \quad -l < x < 0 \quad (5)$$

em que:

$$Q = \varepsilon h\nu \frac{\partial n}{\partial t}(x,t) \quad (6)$$

onde $\varepsilon = \frac{\tau}{\tau + \tau_{ph}}$, em τ é o tempo de recombinação do elétron com o buraco

deixado na banda de valência e τ_{ph} é tempo de colisão elétron-fônon. Desde que $\tau_{ph} \gg \tau$, $\varepsilon \approx 1$, $h\nu$ é a energia absorvida devido a excitação luminosa e n é o numero de portadores na banda de valência.

Para a teoria RG, a taxa de variação temporal da densidade de portadores ($\partial n/\partial t$) é dada somente pelos portadores bombeados da banda de valência para a banda de condução devido à absorção de luz, conforme a expressão abaixo,[1,2]

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) = \frac{\beta I_o}{h\nu} \exp(\beta x) \exp(j\omega t) \quad (7)$$

Porém, no caso de amostras semicondutoras, outras fontes devem ser contabilizadas. Quando uma amostra semicondutora é irradiada com luz, portadores são bombeados da banda de valência para a banda de condução, a densidade de portadores varia dependendo das taxas de geração e recombinação do par elétron-buraco e com a velocidade de difusão que este portador possui [4,8,9]. Estes parâmetros modificam o sinal fotoacústico, uma vez que modificam a quantidade de calor gerado na amostra.

O excesso de portadores gerado pela luz difunde-se transferindo sua energia para a rede via interação com fônons (modos vibracionais) [4,10] ou através da recombinação elétron-buraco.

Existem três processos de recombinação do par elétron-buraco que se distinguem pela forma com que a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução é consumida [11]. Se a energia dos portadores durante a recombinação é liberada através da emissão de um fóton, esta recombinação é dita recombinação radiativa, se a energia do elétron se consome com a formação de fônons, trata-se de recombinação não radiativa (fônica), se a energia for transferida para um terceiro portador tem-se a recombinação por choque ou recombinação de Auger [11].

Os defeitos ou impurezas presentes no cristal semicondutor atuam como centros de recombinação ou captura. Geralmente, os níveis de energia das impurezas encontram-se na região do *gap* do material semicondutor, aumentando assim a probabilidade de uma recombinação não radiativa, no qual a dissipação de energia é mediada por fônons [11].

No caso da desexcitação via modos vibracionais, a energia do portador é transferida para rede com a criação de um fônon modificando assim as oscilações térmicas da amostra.

Considerando estes fatores, a equação para densidade de portadores pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x,t) = -\frac{n}{\tau} + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\beta I_0}{h\nu} \exp(\beta x) \exp(j\omega t) \quad (8)$$

em que, o primeiro termo expressa o número de portadores gerados pela excitação térmica, por unidade de volume e por unidade de tempo [8,9]. Neste termo, τ expressa o tempo de recombinação do portador em transições da banda de condução para a banda de valência. O segundo termo é proporcional ao gradiente de densidade de portadores, (corrente de difusão) em que D é o coeficiente de difusão de portadores, que se relaciona com a mobilidade dos portadores através da relação de Einstein, $\mu = eD/k_bT$ [8,9].

Atualizando a equação 8 na teoria RG e resolvendo as equações de difusão de calor na amostra (5) junto com as equações de difusão de calor no material de suporte e no gás, tem-se o seguinte resultado para a variação de pressão do gás dentro da célula[4]:

$$\delta P(t) = Q \exp j(\omega t - \pi/4), \quad Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2l_g T_0 a_g}} \quad (9)$$

onde a variação de temperatura dada por:

$$\theta = \left\{ \begin{array}{l} [(1-b)(r+1)\exp(-l\sigma_s) + (1+b)(r-1)\exp(l\sigma_s) - 2(r-b)\exp(-\beta l)]B + \\ [(1-b)(\lambda+1)\exp(-l\sigma_s) + (1+b)(\lambda-1)\exp(l\sigma_s) - 2(\lambda-b)\exp(-\alpha l)]C \\ - [[(1-b)(\lambda-1)\exp(-l\sigma_s) + (1+b)(\lambda+1)\exp(l\sigma_s) - 2(\lambda+b)\exp(-\alpha l)]C_2] \end{array} \right\} \\ [(1-b)(1-g)\exp(-l\sigma_s) - (1+b)(1+g)\exp(l\sigma_s)]^{-1} \quad (10)$$

Em que $g = k_g \sigma_g / k_s \sigma_s$, $b = k_b \sigma_b / k_s \sigma_s$, $r = \beta / \sigma_s$ e $\lambda = \alpha / \sigma_s$ e

$$B = \frac{j\omega\beta I_0}{\kappa_s (\beta^2 - \sigma_s^2) D (\beta^2 - \alpha^2)}, \quad C_1 = \frac{j\omega\beta I_0}{\kappa_s (\alpha^2 - \sigma_s^2) D (\beta^2 - \alpha^2)} \chi_1, \quad (11)$$

$$C_2 = \frac{j\omega\beta I_0}{\kappa_s (\alpha^2 - \sigma_s^2) D (\beta^2 - \alpha^2)} \chi_2,$$

Com χ_1 e χ_2 dados pelas expressões a seguir:

$$x_1 = \frac{\left(1 + \frac{v_s}{v_d}\right) \left(\frac{\beta}{\alpha} + \frac{v_s}{v_d}\right) \exp(\alpha l) - \left(1 - \frac{v_s}{v_d}\right) \left(\frac{\beta}{\alpha} - \frac{v_s}{v_d}\right) \exp(-\beta l)}{\left(1 + \frac{v_s}{v_d}\right)^2 \exp(\alpha l) - \left(1 - \frac{v_s}{v_d}\right)^2 \exp(-\alpha l)}, \quad (12)$$

$$x_2 = \frac{\left(1 - \frac{v_s}{v_d}\right) \left(\frac{\beta}{\alpha} + \frac{v_s}{v_d}\right) \exp(-\alpha l) - \left(1 + \frac{v_s}{v_d}\right) \left(\frac{\beta}{\alpha} - \frac{v_s}{v_d}\right) \exp(-\beta l)}{\left(1 + \frac{v_s}{v_d}\right)^2 \exp(\alpha l) - \left(1 - \frac{v_s}{v_d}\right)^2 \exp(-\alpha l)},$$

em que v_s é a velocidade de recombinação na superfície e v_d é a velocidade de difusão do portador. Detalhes do desenvolvimento matemático que leva a solução podem ser encontrados nas referências [2,4].

I.2.3. Casos especiais para teoria de Miranda.

Como a expressão acima é muito complexa, simplificações podem ser feitas comparando-se o comprimento da amostra com os comprimentos de absorção ótica e de difusão térmica, para os casos em que a amostra é termicamente espessas ($\mu_s < L_s$) e óticamente opacas ($\beta_s^{-1} < L_s$).

A condição de amostra óticamente opaca pode ser obtida experimentalmente trabalhando-se na região de saturação da absorção ótica da amostra. Nesta região, a amostra é altamente absorvedora, então $\exp(-\beta_s l_s) \approx 0$, o que implica em $|r_s| \gg 1$. A condição de uma amostra termicamente espessa leva a $\exp(-l_s \sigma_s) \approx 0$.

Para baixas frequências, tem-se o seguinte comportamento quando são feitas as simplificações acima,[4]

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 \alpha_s^{1/2} \alpha_g^{1/2} \tau}{l_g T_0 k_s} \exp(j\omega t) \quad (13)$$

Esta equação mostra que para um semiconductor termicamente espesso, o sinal fotoacústico sofre uma saturação proporcional ao tempo de recombinação de portador. Esta saturação não é prevista pela teoria RG, isto se deve ao fato de que o calor gerado na amostra não depender somente da quantidade de portadores na banda de condução, mas também do tempo de permanência nela, o que aumenta a probabilidade de que ocorra um choque com outra partícula. Para frequências maiores que $f = (\alpha_s / 2\pi\tau D)$, o sinal fotoacústico possui a seguinte dependência com a frequência[4]:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 \alpha_g^{1/2} \alpha_s \tau^{1/2} \exp[j(\omega t - \pi/4)]}{\sqrt{2} l_g \pi T_0 k_s D^{1/2} f^{1/2} (1 + j2\pi f \tau)^{1/2}} \quad (14)$$

que pode ser utilizada para calcular o coeficiente de difusão do portador (D) e através da relação de Einstein, sua mobilidade (μ) na banda de condução.

1.3. Espectroscopia Fotopiroelétrica (PPES)

1.3.1. Histórico e princípios básicos da Fotopiroelétrica

Os materiais ditos piroelétricos possuem a propriedade de se eletrizar rapidamente devido a um gradiente de temperatura. O primeiro registro deste efeito foi feito na Grécia pelo filósofo Theophrastus em seu trabalho intitulado “As Pedras” [3]. Dois mil anos depois, o fenômeno foi redescoberto por Dutch em 1703. Porém, a primeira investigação científica só foi publicada em 1756 no *Royal Academy of Sciences* por Aepinus. A primeira publicação do século XIX foi em 1824, intitulada *Observations of the pyro-electricity of minerals*, cujo autor David Brewster, nomeou o fenômeno “piroeletricidade”. Em 1856, a primeira medida precisa da diferença de potencial entre as faces destes materiais foi feita pelo cientista Jean-Mothee Gaugain. Mais tarde, em 1878, William Thompson (lorde Kelvin) associou o campo elétrico com o efeito piroelétrico.

As medidas utilizando piroeletricidade em transdutores só apareceram depois da 1ª Guerra Mundial. Com o artigo publicado por Yeou Ta intitulado [3] “*Action of radiation on pyroelectric crystal*”, a busca por detectores piroelétricos foi enfatizada. No entanto, somente a partir de 1967 é que detectores piroelétricos foram desenvolvidos para medidas espectroscópicas.

A Espectroscopia Fotopiroelétrica (PPES) surgiu em meados da década de 80 fundamentada nos modelos teóricos de Mandelis e Zver [12]. De acordo com este modelo teórico, o efeito fotopiroelétrico surge devido a variações de temperatura no material piroelétrico. Este material é anisotrópico e manifesta uma polarização espontânea induzida pela variação da temperatura. Isto ocorre somente em sólidos que não possuem um centro de simetria na rede cristalina e não apresentam mais de um eixo de simetria rotacional. O material piroelétrico torna-se neutro se a temperatura aplicada a ele for mantida constante. Porém, caso ocorra qualquer variação na temperatura, ele se torna eletricamente polarizado e uma diferença de potencial pode ser medida entre certas direções do material.

Em 1985, Mandelis e Zver desenvolveram um modelo teórico com bons resultados práticos e que tem sido muito utilizado devido às facilidades de se adequar à técnica e de interpretá-la de acordo com a teoria para obter parâmetros óticos e térmicos [12].

I.3.2. Teoria Fotopiroelétrica em sólidos

O modelo teórico utilizado neste trabalho para a espectroscopia fotopiroelétrica foi proposto por Mandelis e Zver [12], e será sucintamente descrito abaixo.

A amostra a ser estudada é colocada em contato com um detector piroelétrico, conforme representado na figura 2, e irradiada com luz de frequência modulada. Quando a amostra absorve luz e, através de um processo não-radiativo, se desexcita, observa-se uma diferença de temperatura entre as faces do material piroelétrico.

A carga C acumulada no material piroelétrico, devido a essa diferença de temperatura ΔT é dada por [12]:

$$C = p\Delta T; \quad (15)$$

em que p é o coeficiente piroelétrico. Para um capacitor de placas paralelas de espessura L_p e constante dielétrica K , a diferença de potencial entre suas placas pode ser escrita como [3,12-14]:

$$V(\omega_0) = \left[\frac{pL_p \theta(\omega)}{K\epsilon_0} \right] \exp(i\omega t) \quad (16)$$

em que ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo e θ é a expressão para variação de temperatura no material piroelétrico.

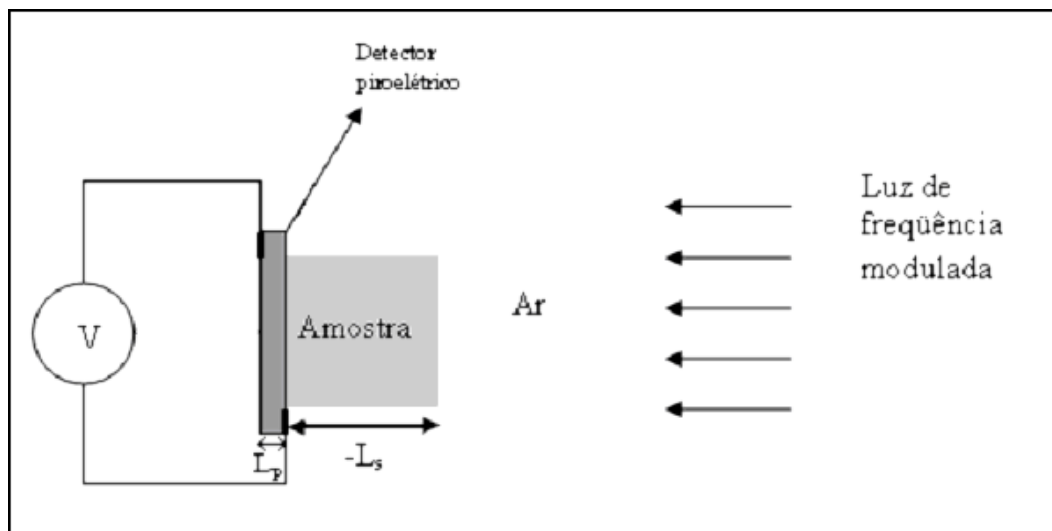


Figura 2- Representação unidimensional do sistema fotopiroelétrico.

Usando as equações de difusão de calor nos meios envolvidos para se obter o campo de temperatura dentro do detector piroelétrico, com condições de contorno

de que a temperatura e o fluxo de calor devam ser constantes nas interfaces dos materiais, tem-se a seguinte expressão para a diferença de potencial entre as faces de filme piroelétrico termicamente espesso e óticamente opaco [3,12-15],

$$\begin{aligned}
V(\omega\beta_s) = & \frac{pI_0}{2K\epsilon_0} \left[\left(\frac{\beta_s \eta_s}{k_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)\sigma_p} \right) \left\{ 2(b_{sp}r_s + 1) - \left[(r_s + 1)(b_{sg} + 1)e^{\sigma_s L_s} + (r_s - 1)(b_{sg} - 1)e^{-\sigma_s L_s} \right] e^{-\beta_s L_s} \right\} \right] \\
+ & \frac{pI_0}{2K\epsilon_0} \left(\frac{\eta_p \exp(-\beta_s l_s)}{k_p \beta_p \sigma_p} \right) \left\{ (b_{sg} + 1)(b_{ps}r_p + 1)\exp(\sigma_s l_s) + (b_{sg} - 1)(b_{ps}r_p - 1)\exp(-\sigma_s l_s) \right\} \\
\div & \left[(b_{sg} + 1)(b_{ps} + 1)\exp(\sigma_s l_s) + (b_{sg} - 1)(b_{ps} - 1)\exp(-\sigma_s l_s) \right]
\end{aligned} \tag{17}$$

em que: ω é a frequência de modulação da luz incidente, β_s e p são, respectivamente, coeficientes de absorção ótica e o coeficiente piroelétrico; K é a constante dielétrica do piroelétrico; η_j é a eficiência quântica de transições não radiativas do material j ; I_0 é a intensidade da luz incidente; β_j é o coeficiente de absorção ótica do material j ; $\sigma_j = (1+i)a_j$, onde a_j denomina-se coeficiente de difusão térmica do material j ; $b_{mn} = k_m a_m / k_n a_n$; $r_j = \beta_j / \sigma_j$.

Para a caracterização térmica das amostras, faz-se a varredura em função da frequência de modulação da luz e, para a normalização do sinal fotopiroelétrico, faz-se a varredura em função da frequência para o filme piroelétrico pintado de preto, afim de que se torne óticamente opaco. Para analisar o sinal normalizado divide-se o sinal da amostra pelo sinal de referência.

Considerando que o material piroelétrico é termicamente espesso, a equação normalizada para o sinal fotopiroelétrico torna-se [3,12-15]:

$$\begin{aligned}
V_n(\beta_s, \omega) = & \left[\left(\frac{\eta_s r_s}{r_s^2 - 1} \right) \left\{ 2(b_{gs} + r_s) - \left[(r_s + 1)(b_{gs} + 1)e^{\sigma_s L_s} - (r_s - 1)(b_{gs} - 1)e^{-\sigma_s L_s} \right] \right\} + \right. \\
& \left. \left[(b_{gs} + 1)e^{\sigma_s L_s} - (b_{gs} - 1)e^{-\sigma_s L_s} \right] e^{-\beta_s L_s} \right] \\
\times & \left[\frac{(b_{gs} + b_{ps})}{(b_{gs} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_s L_s} - (b_{gs} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_s L_s}} \right]
\end{aligned} \tag{18}$$

A equação acima é a base para a análise dos dados obtidos. Podem ser retirados parâmetros térmicos e óticos das amostras com o ajuste da equação 18 aos pontos

experimentais. Com a determinação da difusividade e a condutividade térmicas da amostra, é possível determinar o calor específico através da seguinte relação $k = \rho c \alpha$, sendo c o calor específico, ρ é a densidade e k , a condutividade térmica do material.

Capítulo II- Materiais e métodos

II.1. Introdução

O espectrômetro fototérmico é o conjunto de componentes óticos e eletrônicos utilizados para obtenção dos espectros.

O espectrômetro fototérmico é semelhante para as duas técnicas PAS e PPES, diferenciando apenas nas células (câmaras) de detecção do sinal. Este tipo de espectrômetro é muito importante nos laboratórios de física, pois fornece bons resultados comparados aos outros tipos de espectroscopias, sem que para isto a amostra seja muito trabalhada. Podem ser utilizadas amostras em forma de pó, líquidos, sólidos e, no caso da PAS, até gases.

II.2. Instrumentação: Espectrômetro Fototérmico

O espectrômetro fototérmico do laboratório do departamento de física da Universidade Federal de Viçosa é representado esquematicamente na figura 3.

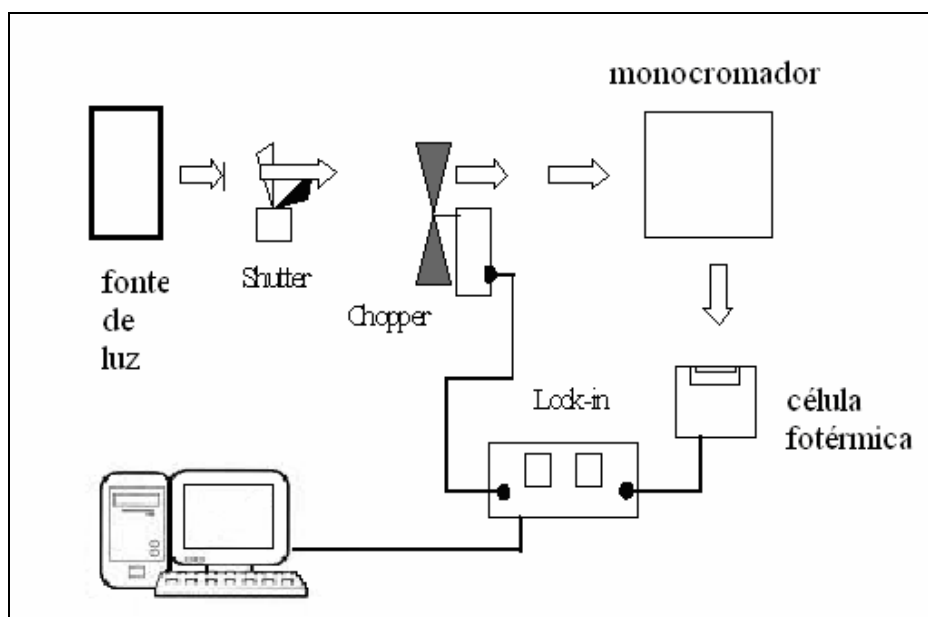


Figura 3- Representação esquemática do espectrômetro fototérmico

Este espectrômetro é composto de:

- Fonte de luz, podendo ser utilizado um laser He-Ne 7mW (Coherent) ou lâmpada de xenônio de 450W (Thermo Oriel);
- *Chopper* (Stanford Research System SR450) para modulação da luz incidente, com uma faixa de trabalho de 4HZ a 4kHz;
- Monocromador (*Sciencetech modelo 9055F*), para decompor a luz da fonte de xenônio, que é policromática, em uma luz monocromática. O monocromador possui redes de difração internas que dispersam a luz, permitindo a utilização de um comprimento específico, e ainda permite fazer varredura em uma faixa de comprimentos de onda (200 a 2500nm), e os filtros de luz para eliminar as sobreposições das ordens de difração e selecionar aquela que será utilizada;
- *Lock-in* (Stanford Research System SR530) que tem como função amplificar o sinal obtido das células, realizando uma amplificação síncrona com a frequência do *chopper*;
- Microcomputador, acoplado ao *lock-in*, que, utilizando um programa de aquisição de dados, interpreta os sinais, faz os cálculos e apresenta graficamente os espectros do material em análise.
- Célula de detecção de sinal, podendo ser a fotoacústica ou a fotopiroelétrica;

A luz proveniente da fonte luminosa passa pelo *chopper* cuja frequência é controlada pelo programa de aquisição de dados, via *lock-in*, e incide pela abertura da câmara. Para varredura de frequência de modulação da luz, geralmente é utilizado um laser, de comprimento de onda 632,8 nm, por ser mais concentrado (praticamente pontual) em relação à lâmpada de xenônio, na qual, a luz, ao passar pela fenda do monocromador, é menos colimada, desde que as amostras sejam absorvedoras em 632,8nm. Porém, quando o interesse está na variação do sinal com o comprimento de onda da fonte excitadora, faz-se o uso da lâmpada de xenônio associada com o monocromador. No monocromador, estão instaladas as redes de difração que são controladas pelo computador via motor de passo interno ao monocromador.

O sinal gerado nas células é captado e amplificado pelo *lock-in*. O microcomputador possui o programa de aquisição de dados que controla todas as

operações do espectrômetro: lê os sinais, realiza os cálculos, controla o monocromador, mudando as redes de difração e os filtros de luz.

II.3. Célula fotoacústica

A célula fotoacústica é o componente do espectrômetro destinado à produção e detecção do sinal fotoacústico. Para construção de uma célula, é necessário um estudo dos critérios para a maximização do sinal de acordo com cada amostra a ser estudada.

Com base na literatura [6,16], alguns critérios para melhor desempenho da célula fotoacústica foram levados em conta. Estes são os seguintes:

- Isolamento acústico com o meio externo;
- Minimização do sinal acústico que surge da interação do feixe luminoso com as paredes, janelas e o microfone da célula;
- Meios de maximização do sinal fotoacústico dentro da célula;
- Conjunto de requisitos exigidos pela amostra a ser estudada e o tipo de experimento a ser feito;

Considerando os critérios acima, para melhor isolamento acústico a célula possui o menor número de orifício possível, sendo estes vedados com graxa de vácuo, e paredes bastante espessas para funcionar como barreira acústica e difundir o calor por ela absorvido e não gerar sinal fotoacústico. Para diminuir o sinal acústico gerado pela interação da luz com as paredes, janelas e microfone, a célula deve ser metálica e estar bem limpa e polida, e a janela deve ser óticamente opaca ao comprimento de luz utilizado. Para maximizar o sinal gerado nas células seu volume interno deve ser o menor possível, mantendo sempre o comprimento interno da célula maior que o comprimento de difusão térmica do gás interno. o microfone deve estar o mais próximo da amostra possível. Outros meios de maximização podem ser utilizados como trabalhar em regiões de frequência de modulação da luz em que a célula apresente algum tipo de ressonância e utilizar um gás de maior condutividade térmica pra melhorar a transferência de calor entre a amostra e o gás. Todos estes critérios a cima devem levar em consideração o tipo de amostra a ser estudada (líquido, pó, filmes, etc), seu tamanho e o tipo de experimento que deve ser realizado, alta temperatura, baixa temperatura etc.

Tendo em vista esses critérios, construí-se uma célula com uma parede externa bem grossa para atenuar vibrações externas, para isso foi utilizada uma parede de 4 cm de espessura, sendo que o diâmetro total da célula é de 10 cm. Foi colocado o microfone de frente ao volume onde ocorre formação do pistão acústico, para gerar menor ressonância no ducto do microfone. Uma mudança na forma de prender as janelas, permite iluminar a célula tanto pela parte inferior ou superior. O suporte das amostras passou a ser a própria janela, aumentando assim o número de amostras que possam ser analisadas (fig.4), principalmente por que este design é viável para a amostra CdTe crescida sobre um substrato.

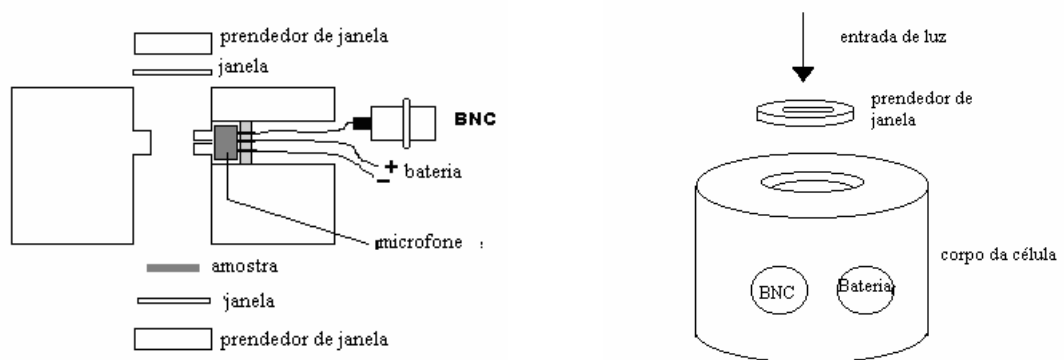


Figura 4- Corte transversal da célula fotoacústica e uma visão do corpo de célula.

A célula foi montada com o corpo em alumínio, com os prendedores das janelas e as roscas de vedação do microfone em latão. Usamos um microfone piezoelétrico de eletreto, encontrado no mercado a baixo custo, previamente testado com um osciloscópio.

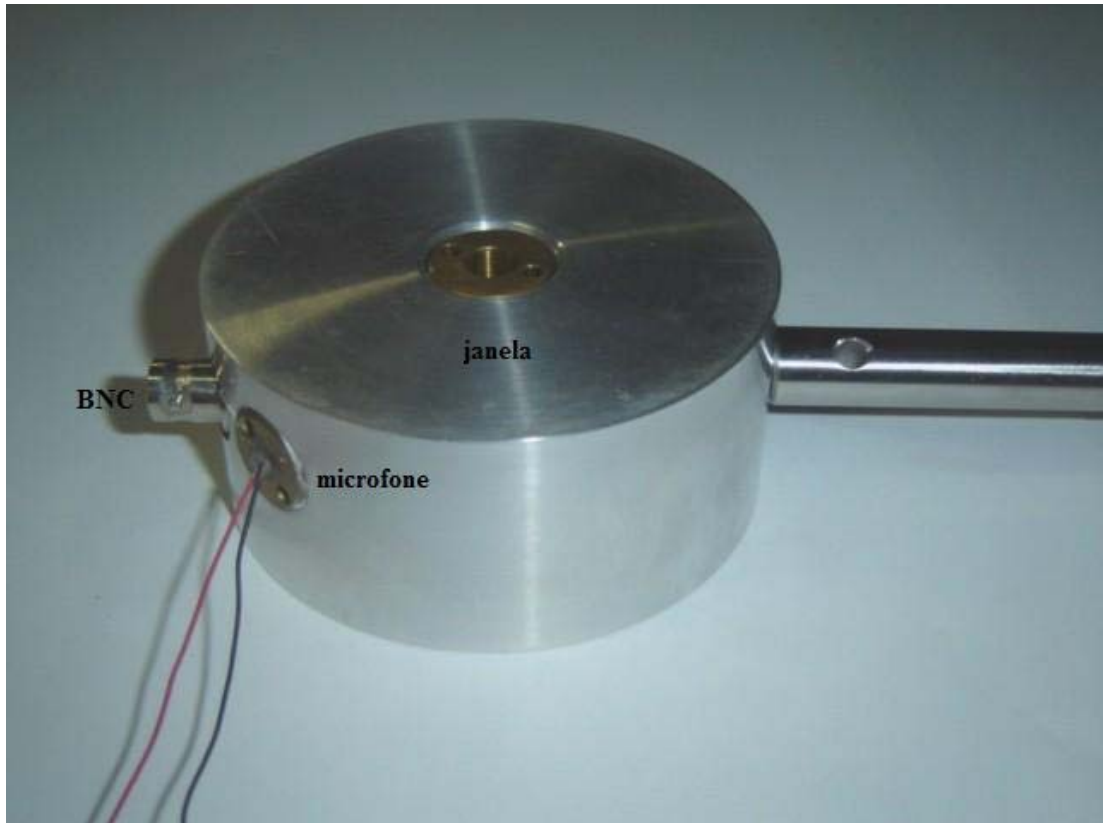


Figura 5- Fotografia da célula fotoacústica

II.4. A célula fotopiroelétrica

A montagem da célula fotopiroelétrica é mais simples que a fotoacústica, uma vez que a vedação da célula não é necessária, o efeito das vibrações externas não causam muita interferência no sinal e não necessita da presença de um gás para a produção do sinal fotoacústico [6].

Para a célula fotopiroelétrica, o objetivo foi concentrado na fixação do filme piroelétrico que neste trabalho é o di-fluoride polivinilideno (PVDF). As células antigas do laboratório apresentavam dois grandes problemas:

- Regiões do espectro onde havia predominância do efeito piezoelétrico do PVDF sob efeito piroelétrico, uma vez que, a forma com que o filme de PVDF era fixado o submetia a tensões causando a existência do efeito piezoelétrico;
- Quebra do filme ao remover a amostra;

A célula fotopiroelétrica projetada (figura 6) têm os eletrodos inferiores posicionados debaixo de um anel metálico, de modo que o filme de PVDF fique entre eles, este conjunto é pressionado por um anel de borracha ao fechar a célula garantindo que o contato elétrico seja bem feito.

O porta-amostra da célula fotopiroelétrica tem um diâmetro interno de 9 mm permitindo que amostras com diâmetro de até 9 mm possam ser estudadas. O orifício por onde a luz entra na célula tem um diâmetro de 3 mm. Esta célula foi construída com o corpo em alumínio, o suporte para o filme de PVDF em acrílico, e a tampa em latão.

A célula fotopiroelétrica é bem menor que a fotoacústica, pois esta técnica não há tanta necessidade de isolar a célula das vibrações sonoras do meio externo. A fabricação das células foi feita por um torneiro mecânico da UFV, sob nossa supervisão.

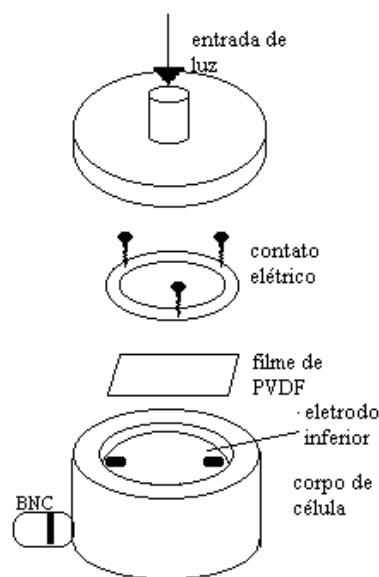


Figura 6-Representação esquemática da célula fotopiroelétrica



Figura 7- Fotografia da célula fotopirolétrica

II.5. Caracterização das células

Depois de construídas, as células precisam ser caracterizadas, ou seja, testadas para determinar se o sinal por elas gerado corresponde ao previsto teoricamente. A caracterização é feita utilizando algum material conhecido, cujas características permitem que ele se encaixe em um dos casos especiais descritos pelas teorias fototérmicas, que permitem simplificar a expressão do sinal obtido, levando em consideração características óticas e térmicas da amostra. Nos testes efetuados, foi utilizado um pedaço de papel carbono para a célula fotoacústica, que pode ser um material óticamente opaco e termicamente fino, comportando-se como um corpo negro.

No caso da teoria fotoacústica, temos que para o corpo negro, $\exp(-\beta l) \approx 0$, $\exp(\pm \sigma l) \approx 1$ e $|r| \gg 1$, de modo que a equação (4) se torna:

$$Q = \frac{\gamma P_0 I_0}{2l_g T_0 \sqrt{2}} \frac{(1-j)}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{k_b} \right) \quad (19)$$

No caso da célula fotopiroelétrica, a superfície do detector é pintada com uma fina camada de tinta preta e as mesmas aproximações acima citadas podem ser feitas, obtendo-se, segundo a teoria de Mandelis e Zver (equação 17), a equação para diferença de potencial:

$$V(\omega) = \frac{pI_0}{2K\varepsilon_0} \left(\frac{\eta_s \sigma_s}{k_p (1 + b_{gp})} \right) \exp(-i\pi/2) \quad (20)$$

Podemos verificar que, para os casos acima, o sinal obtido varia com ω^{-1} . No caso da equação (20), esta afirmação é fácil de obter, já para a equação (19), tem-se que $a_g \propto \omega^{1/2}$ e que $\mu_b \propto \omega^{-1/2}$ resultando em um sinal proporcional a ω^{-1} .

II.6. Cdte: preparação das amostras

II.6.1. Introdução

O telureto de cádmio é um semicondutor do grupo II-VI com um parâmetro de rede de 6,4 Å e *gap* de banda direta de 1,5 eV [13,18]. O CdTe tem sido estudado devido a sua aplicação em células solares e detectores de radiação gama e raios-X e na construção de dispositivos opto-eletronicos [18]. O principal objetivo deste trabalho é caracterizar termica e oticamente camadas finas de CdTe.

As amostras foram crescidas por “epitaxia de paredes quentes” (HWE) [19] que é uma técnica de baixo custo e que possibilita controlar alguns parâmetros durante o crescimento.

II.6.2. Crescimento epitaxial do CdTe

As amostras foram crescidas no laboratório de crescimento epitaxial do departamento de Física sob a orientação do Prof. Sukarno Olavo Ferreira, com a ajuda da aluna de iniciação científica Tatiana Estorani Faria. O sistema de crescimento é composto por uma câmara pirex, onde se faz vácuo. Dentro desta câmara, existem dois fornos, separados por uma distância de 1cm. O primeiro contém o material a ser evaporado (CdTe, 99,999%). O outro forno contém o substrato sobre o qual o filme será depositado, que neste caso, é uma lamínula de vidro. Cada um destes fornos é controlado por um controlador de temperatura

independente (Fig. 8) e entre eles é colocado um obturador que permite iniciar e interromper o crescimento.

Antes do crescimento, o substrato é fervido em uma solução de acetona por 30 minutos e depois lavado em água destilada. Finalmente, a lamínula é mergulhada em uma solução de ácido fluorídrico (HF) por dois minutos. Depois, a lamínula é lavada em água destilada e seca com um jato de nitrogênio. A lamínula é colocada dentro do porta-amostra, que é encaixado no forno do substrato. A câmara é fechada com uma cúpula de vidro pirex. O crescimento se inicia fazendo-se vácuo, até que a pressão na câmara fique em torno de 5×10^{-6} Torr. Então, os fornos são aquecidos até as temperaturas desejadas para o crescimento. Porém, o substrato é, primeiramente, aquecido a uma temperatura de 350°C , este procedimento é chamado de “*pré-heating*”, e é necessário para retirar as impurezas da superfície do vidro. Após o *pré-heating*, a temperatura do substrato é abaixada para a desejada [19]. Então, o obturador é aberto para que o CdTe evaporado pela fonte atinja a superfície da lamínula. A amostra é deixada crescer o tempo estipulado, e ao final, o obturador é fechado e os fornos desligados. É necessário ainda, deixar que a temperatura atinja 200°C antes de abrir a câmara, assim evitamos que a amostra se solte do substrato devido às diferenças de coeficientes de dilatação e a diferença nas redes cristalinas dos materiais.

Neste trabalho, foram caracterizadas três amostras, denominadas 1,2 e 3, com espessuras de $0,855\mu$, $3,45\mu$ e $15,6\mu$, respectivamente, obtidas variando-se o tempo de crescimento. As espessuras das amostras foram medidas com o auxílio de um perfilômetro e também por espectroscopia da raio-X.

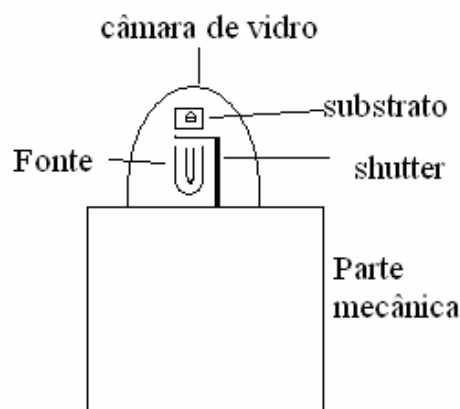


Figura 8-Câmara de crescimento epitaxial

II.7. Caracterização térmica do CdTe

O procedimento para se obter as medidas com a PPES é simples. Usa-se graxa de vácuo entre a amostra e o filme de PVDF, mas não se usa uma janela, uma vez que o próprio substrato vítreo serve como janela. A amostra é colocada na célula de maneira a formar o sistema: PVDF, amostra e substrato.

Visto que a análise dos resultados com a PPES é mais simples optou-se por caracterizar termicamente o CdTe através de uma varredura em função da frequência, utilizando como fonte de luz o laser no comprimento de onda de 632,8nm e a célula fotopiroelétrica como detector do sinal fototérmico.

Para possibilitar a normalização do sinal, além da varredura em função da frequência do CdTe, fez-se também a varredura do filme de PVDF pintado de preto. Para o caso do CdTe, que é óticamente opaco na região do laser (632,8nm), tem-se que $\exp(-\beta_s L_s) \approx 0$, o que simplifica a equação 18, possibilitando que o sinal normalizado seja independente de parâmetros óticos da amostra. Obtem-se assim [14]:

$$V_n(\omega) = 2\eta_s \left[\frac{(b_{gs} + b_{ps})}{(b_{gs} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_s L_s} - (b_{gs} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_s L_s}} \right] \quad (21)$$

Como a equação acima é complexa, verifica-se que a fase possui a seguinte expressão:

$$F_n(\omega) = -\arctan \left[\frac{(b_{gs} b_{ps} + 1) \cosh(a_s L_s) + (b_{gs} + b_{ps}) \sinh(a_s L_s)}{(b_{gs} + b_{ps}) \cosh(a_s L_s) + (b_{gs} b_{ps} + 1) \sinh(a_s L_s)} \tan(a_s L_s) \right] \quad (22)$$

Caso o gráfico da fase do sinal piroelétrico, pela raiz quadrada da frequência de modulação da luz, apresentar um comportamento linear, significa que o termo que precede $\tan(a_s L_s)$ na equação 22 é aproximadamente 1, de fato esta aproximação apresenta um erro de menos de 6,7%, o que permite reduzir a equação 22 a $F_n \approx -a_s L_s$. Este fato permite o cálculo da difusividade térmica através de um simples ajuste linear, uma vez que, $a_s = (\pi f / \alpha_s)^{1/2}$. Este resultado é, então, utilizado para o ajuste da equação 21 à amplitude do sinal normalizado a fim de se obter a condutividade térmica da amostra.

Capítulo III. Resultados e discussões

III.1. Resultados para a caracterização das células de detecção de sinal

Foram feitas varreduras de comprimento de onda e de frequência para o corpo negro, utilizando as duas células de detecção de sinal, a célula fotoacústica e a fotopiroelétrica. Ambas apresentaram bom desempenho fornecendo sinal não ruidoso até altas frequências.

III.1.1. Caracterização da célula fotoacústica

Para a varredura de frequência para o corpo negro (papel carbono), a figura 19 mostra a variação do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz incidente, que neste caso foi um laser de 632,8nm. Pode ser observada neste gráfico, uma região de ressonância aproximadamente entre 2000 e 3000 Hz em que ocorre um aumento no sinal. Esta região é devido à ressonância de Helmholtz [17], em que a geometria da célula produz uma frequência de ressonância como consequência do retardamento do pistão acústico proporcionado pela viscosidade do gás nos canais da célula.

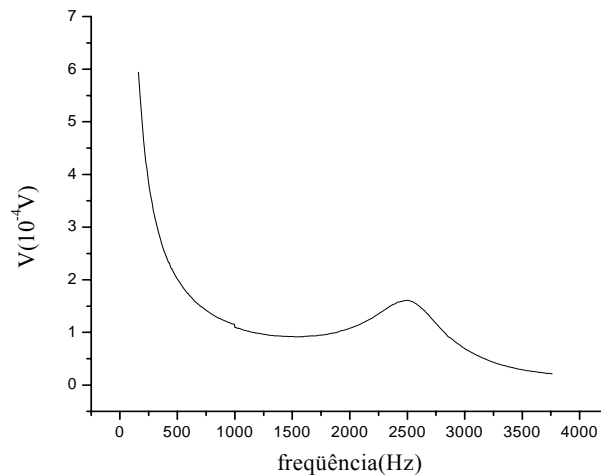


Figura 9-Variação do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da luz.

Para a análise do comportamento do sinal, ao variar a frequência de modulação da luz, é feita uma linearização do gráfico da figura 9 numa faixa de

freqüência abaixo da região de Helmholtz. Sabendo que o sinal fotoacústico para o corpo negro varia com ω^{-1} , é possível verificar o comportamento da célula como mostra o gráfico da figura 10, como previsto pela literatura [1,2,6]

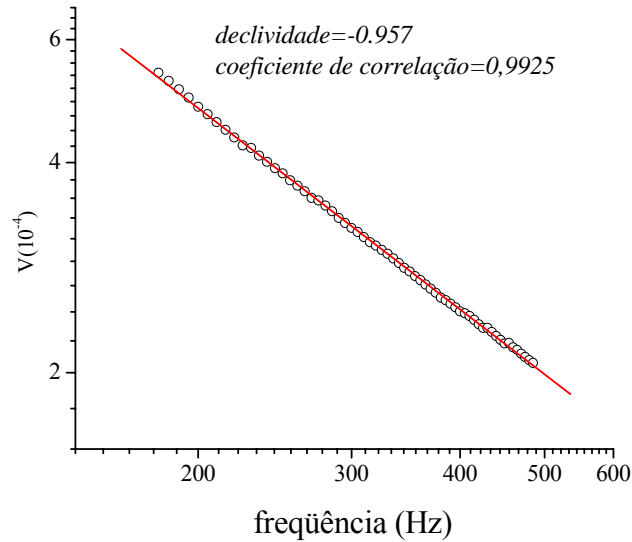


Figura 10-Variação do sinal fotoacústico linearizado.

Uma vez verificado que o comportamento do sinal detectado pela célula para o corpo negro foi satisfatório, visto como foi bem próximo ao valor teórico, foram feitas varreduras de comprimento de onda de 300 a 1200nm, utilizando como amostra o corpo negro (figura 11), em que a freqüência do *chopper* foi alterada de 100 a 1500Hz, sendo estas abaixo da região de ressonância de Helmholtz.

No gráfico da figura 11, pode-se constatar o fato de que, para menores freqüências, o sinal fotoacústico é maior ($\Delta P \propto \omega^{-1}$). Como o papel carbono é considerado um corpo opticamente opaco, o sinal produzido é independente de β , logo o espectro fotoacústico obtido é o espectro de emissão da lâmpada de xenônio. No gráfico da figura 12, pode ser observado que a variação da fase para varredura de comprimento de onda em diferentes freqüências permanece aproximadamente constante mostrando a coerência entre a luz incidente e o sinal fotoacústico gerado.

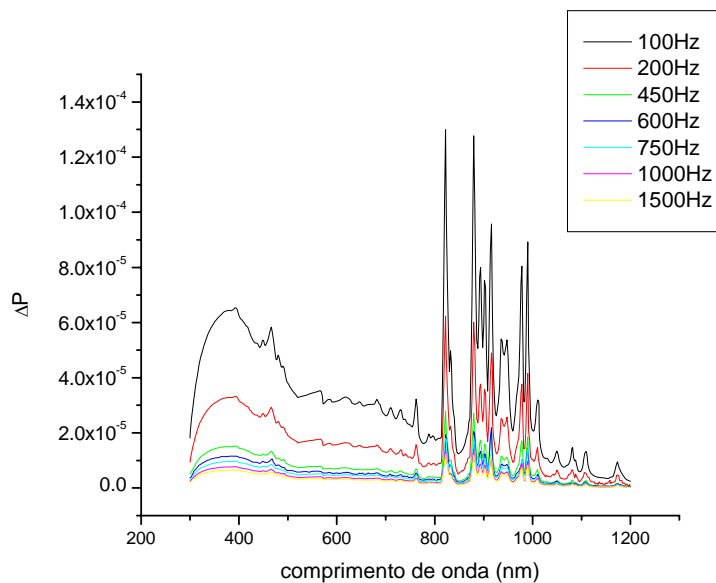


Figura 11-Sinal fotoacústico em uma varredura de comprimento de onda para várias frequências de modulação da luz

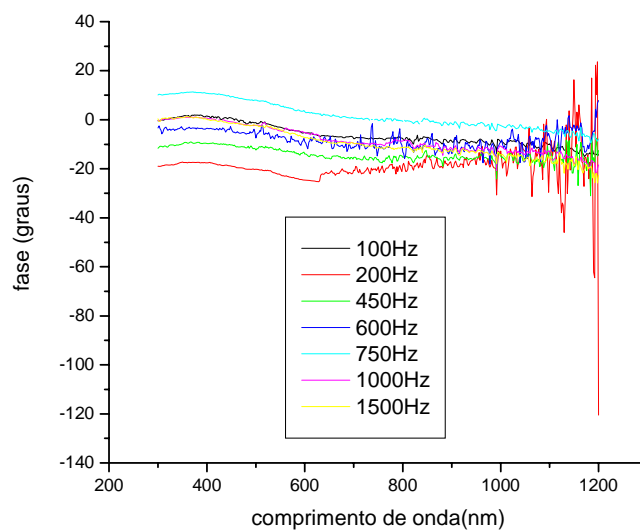


Figura 12-Variação da fase com o comprimento de onda para várias frequências de modulação da luz.

III.1.2.Caracterização da célula fotopiroelétrica

Os espectros obtidos para a célula fotopiroelétrica foram feitos usando como corpo negro o PVDF pintado de preto com uma janela de vidro BK7.

A seguir, mostramos o gráfico da variação do sinal em função da frequência. Para este espectro foi feita uma varredura de frequência de modulação da luz de 160-3860 Hz, figura 13, usando como fonte luminosa o laser.

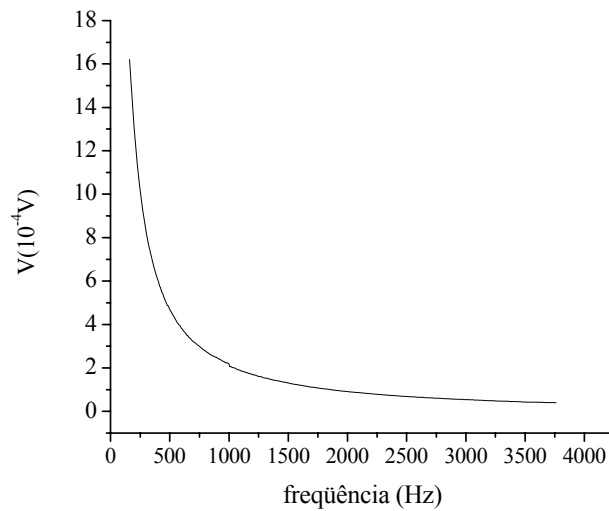


Figura 13- Varredura do sinal fotopiroelétrico com a frequência de modulação da luz.

Segundo a teoria de Mandelis-Zver para o corpo negro, o sinal fotopiroelétrico varia com ω^{-1} . Nos resultados obtidos para a célula fotopiroelétrica, o sinal varia com a frequência de modulação da luz elevada a -1.109, como pode ser observado no gráfico da figura 14, em que é feita a linearização do sinal fotopiroelétrico com a frequência de modulação da luz incidente, para frequências abaixo de 1000 Hz, região esta em que a amostra comporta-se como óticamente opaca e termicamente fina. Este é um bom resultado comparado com a teoria, a diferença podendo ser explicada devido ao corpo negro não ser ideal (tinta preta pintada).

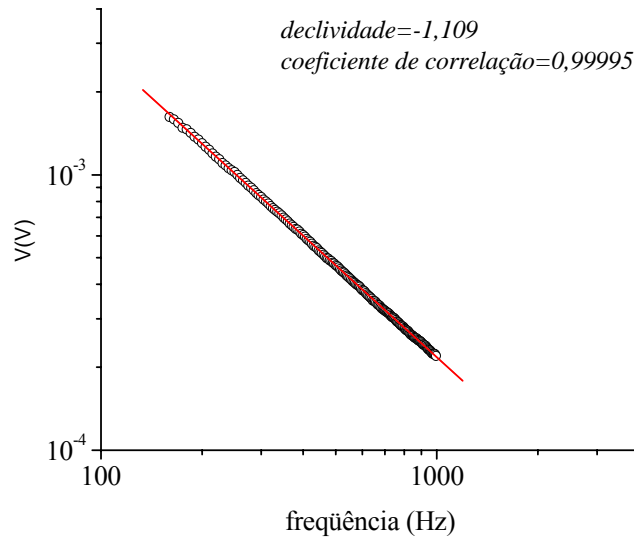


Figura 14- Gráfico log-log do sinal fotopiroelétrico em função da frequência do *chopper* em Hz

No próximo gráfico, figura 15, é mostrada a variação do sinal fotopiroelétrico para uma varredura de comprimento de onda para várias frequências de modulação da luz incidente.

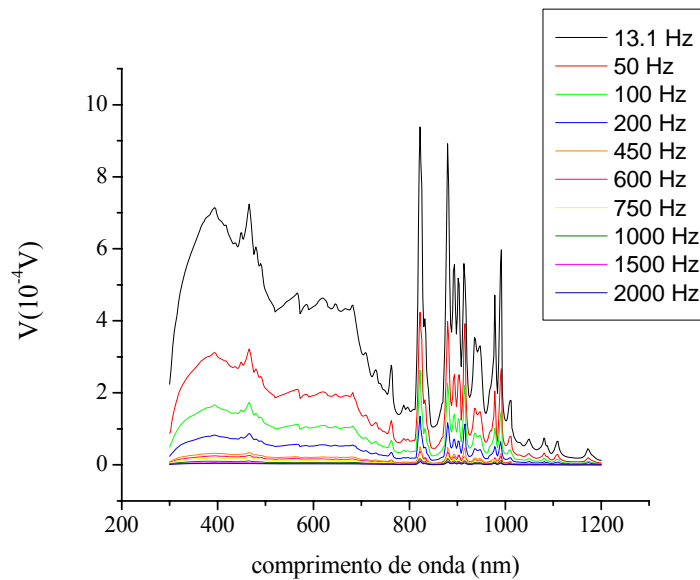


Figura 15-Variação do sinal fotopiroelétrico com o comprimento de onda para diferentes frequências de modulação da luz incidente.

Como no espectro obtido para a espectroscopia fotoacústica (fig. 12), ao realizar uma varredura no comprimento de onda da luz incidente, pode-se observar que o espectro obtido é o espectro da lâmpada de xenônio, comparando os dois

gráficos percebe-se como as células estão em consonância, uma vez que os picos de dos gráficos correspondem às bandas de emissão do xenônio. Pode também ser observado que o sinal diminui à medida que a frequência aumenta, o que é esperado teoricamente, corroborando a eficiência da célula.

III.2. Resultados obtidos para o CdTe e discussão

III. 2.1. Caracterização térmica com a espectroscopia fotopiroelétrica

Os gráficos a seguir foram obtidos usando a técnica de espectroscopia fotopiroelétrica e analisados com ajuda do programa computacional “origin 6.1”, fazendo o ajuste das funções teóricas aos pontos experimentais. No gráfico da figura 16, pode ser observado o comportamento linear da fase do sinal fotopiroelétrico, da amostra 1, com o $f^{1/2}$. Com o ajuste linear da fase através da equação $f_n \approx -a_s L_s$, pode-se obter a difusividade térmica que será utilizada para se obter o b_{ps} no gráfico da amplitude do sinal fotopiroelétrico normalizado, com o ajuste da equação 21.

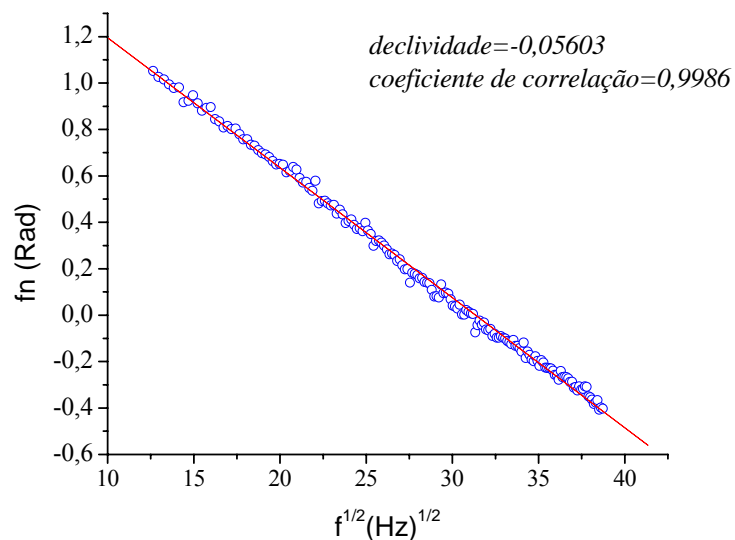


Figura 16- Pontos experimentais para fase normalizada em função da frequência de modulação da luz de 160-1500 Hz e o ajuste linear para os dados obtidos para a amostra 1.

No gráfico da figura 17, em que se observa a intensidade do sinal fotopiroelétrico, o ajuste é feito deixando que o programa ajuste livremente somente o b_{ps} , sendo que os demais parâmetros são obtidos através da literatura [21] e a difusividade térmica do ajuste linear da fase do sinal para a amostra em estudo. Com o b_{ps} e a difusividade térmica, calcula-se a condutividade térmica e através desta o calor específico.

$$k_s = \frac{k_p}{b_{ps}} \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_p}} \text{ e } k_s = \alpha_s \rho_s c_s \quad (26)$$

Nos gráficos das figuras 19 e 21, para as amostras 2 e 3, respectivamente, é mostrada a variação do sinal fotopiroelétrico com a varredura de frequência de modulação da luz. As medidas foram obtidas da mesma forma que a amostra anterior. A difusividade térmica foi obtida dos gráficos das figuras 18 e 20. Usando a equação para a intensidade do sinal, equação 21, obtém-se b_{ps} e através deste a condutividade térmica para as amostras 2 e 3.

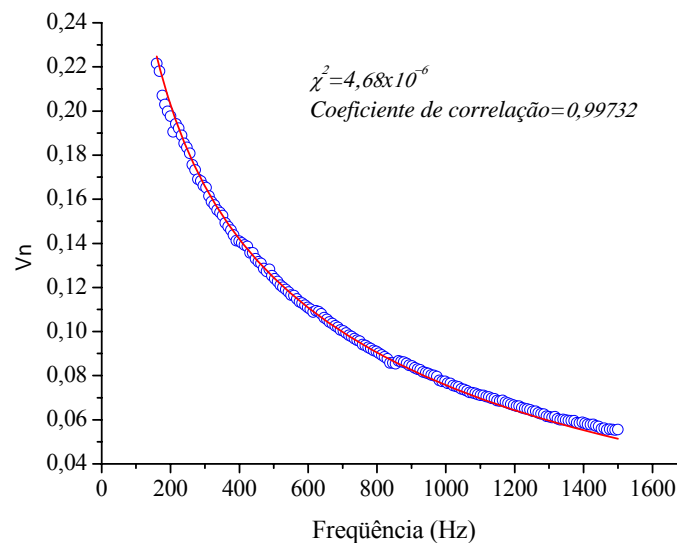


Figura 17- Sinal fotopiroelétrico normalizado para varredura de frequência de modulação da luz incidente de 160-1500 Hz. A linha representa o ajuste linear da equação 18 as pontos experimentais para a amostra 1

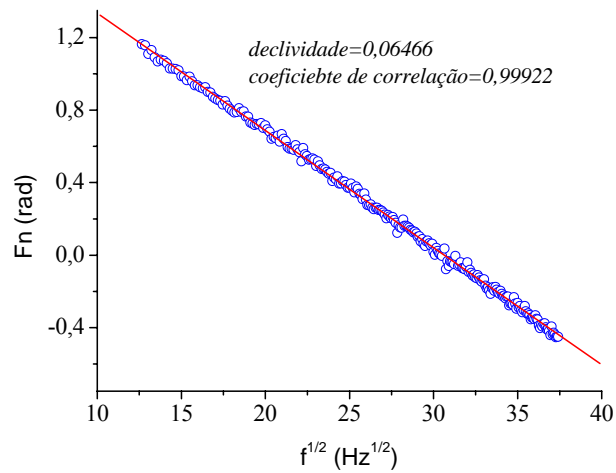


Figura 18-Pontos experimentais para fase normalizada em função da frequência de modulação da luz e o ajuste linear para os dados para a mostra 2

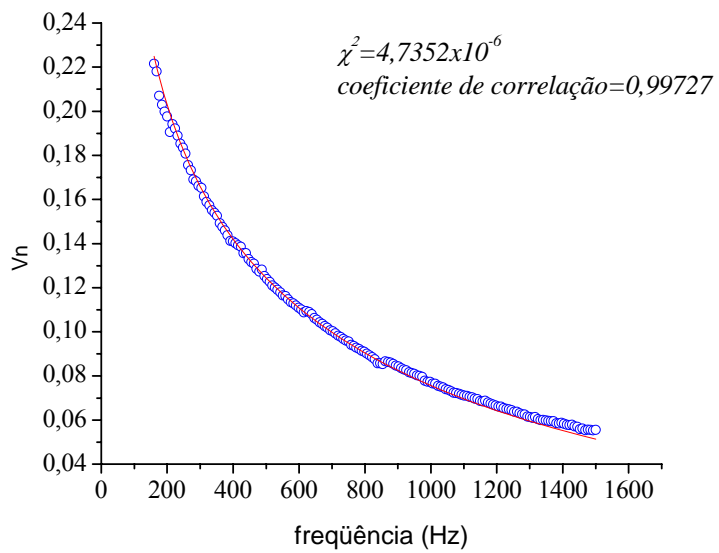


Figura 19- Variação do sinal fotopiroelétrico com a frequência de modulação da luz da amostra 2

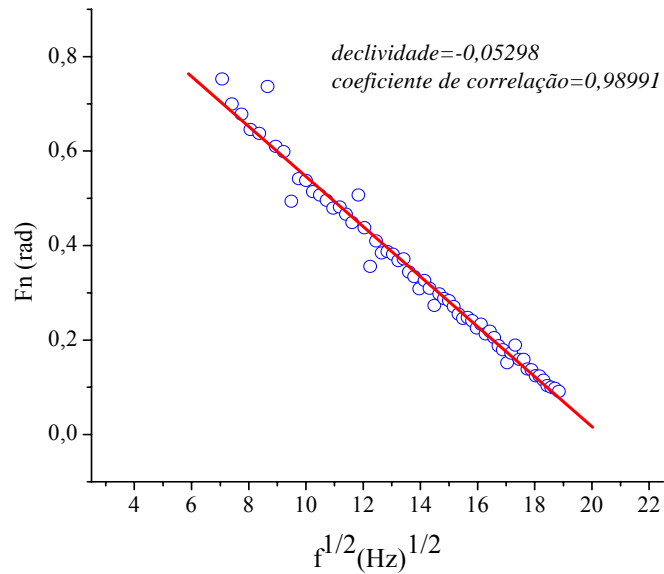


Figura 20-Fase normalizada para uma varredura de frequência de modulação da luz para a amostra 3.

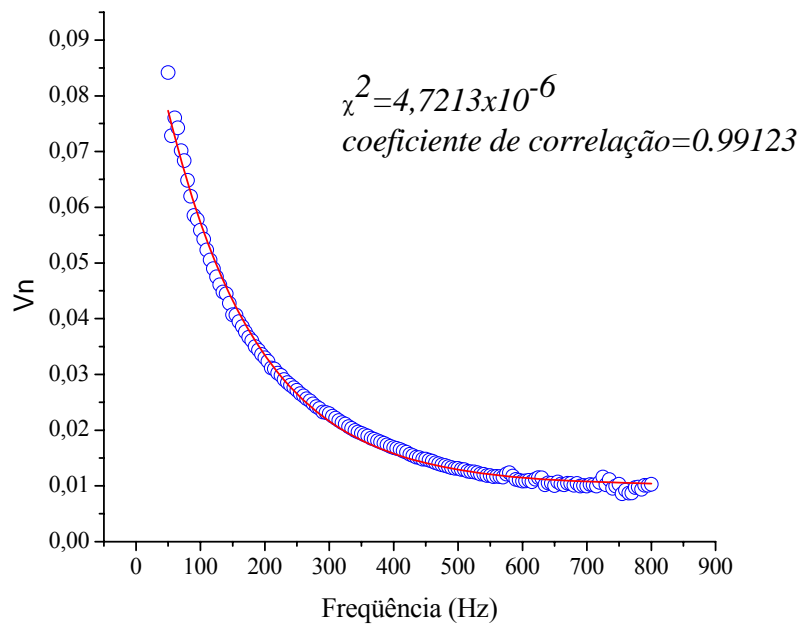


Figura 21-Sinal normalizado da amostra para varredura de frequência de modulação da luz, na região de 160-1500 Hz para a amostra 3

Os resultados para os melhores ajustes das curvas teóricas aos pontos experimentais estão dispostos na tabela 1 a seguir. Podemos observar como a difusividade térmica varia com a espessura da amostra, para amostras mais espessas, o valor encontrado se aproxima aos valores encontrados na literatura [13,22-26].

Como todos os outros parâmetros são calculados a partir da difusividade, verifica-se uma variação nos outros parâmetros em estudo.

Amostra	Filme de CdTe sobre um filme de vidro Amostra 1	Filme de CdTe sobre um filme de vidro Amostra 2	Filme de CdTe sobre um filme de vidro Amostra 3
L_s (μm)	0.855	3.42	15.6
α_s (m^2/s)	7.32×10^{-10}	8.79×10^{-9}	3.02×10^{-7}
k_s (W/m K)	0,139	0,595	25,5

Tabela 1-Resultados obtidos para parâmetros térmicos das amostras

Esta variação na ordem de grandeza da difusividade térmica das amostras, evidencia que o calor difunde diferentemente em filmes mais finos comparados aos mais espessos. Este comportamento deve se ao fato de que, à medida que a espessura das amostras aumenta a qualidade do cristal também aumenta [23]. Isto porque a aglutinação de ilhas torna-se eficiente à medida que se aumenta o número de camadas depositadas. *Rodriguez et al* [23] publicou um estudo para o CdTe, em que, cristais de baixa qualidade, com a presença de defeitos como inclusões, que são impurezas estranhas à matriz, neste caso Te e seus aglomerados, ditos precipitados, possuem uma difusividade térmica menor, uma vez que estes contribuem para a difusão assimétrica de calor no cristal e a dispersão de fônons da rede cristalina.

Para varredura de comprimento de onda foram feitas medidas de 300nm a 1200nm para uma frequência do *chopper* de 100 Hz. Através de um ajuste de curva baseado na equação do módulo de V_n pelo comprimento de onda, equação 18, tendo em vista que as bandas de absorção óticas da amostra são, com boa aproximação, funções gaussianas, e como o CdTe tem apenas uma banda de absorção, usaremos apenas uma função gaussiana centrada em 550 nm para o coeficiente de absorção ótica $\beta(\lambda)$. Para este ajuste, foram utilizados os parâmetros obtidos no ajuste da varredura de frequência, para que somente os parâmetros óticos fossem ajustados.

Os resultados obtidos com este ajuste (figura 23) mostram que a curva está em muito boa concordância com os pontos experimentais, pois estes resultados

reforçam os obtidos nos ajustes anteriores para a equação de Mandelis simplificada para região saturada.

A partir do ombro do espectro da figura 23, podemos obter o *gap* ótico do filme de CdTe, o valor obtido foi de 836nm, correspondendo a 1,53 eV, que está em boa concordância com a literatura[12,23,27,28].

No anexo 2 deste trabalho, é possível verificar a solução numericamente da equação 18 para o CdTe para obtenção do coeficiente de absorção ótica sendo possível a verificação de que o CdTe é óticamente opaco abaixo de 850nm e exibe um sinal saturado abaixo de 812nm, que também pode ser observado na figura 22.

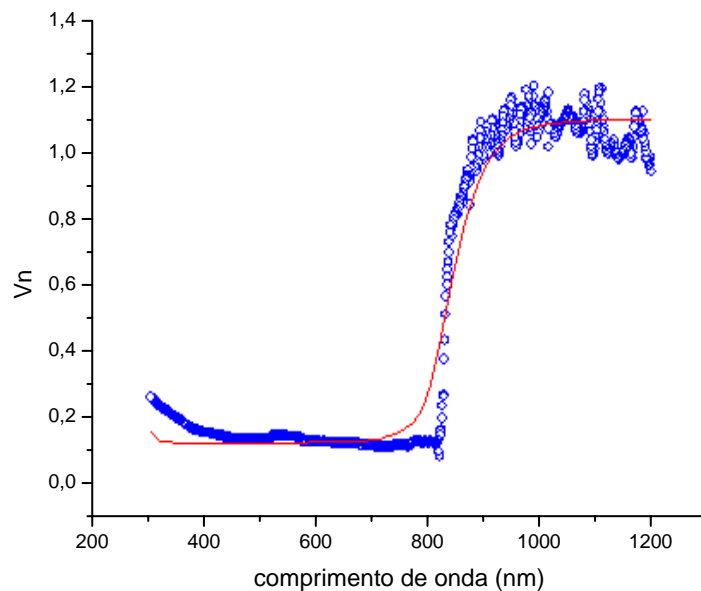


Figura 22- Melhor curva ajustada para equação de Mandelis ao espectro para o filme de CdTe em BaF₂.

III. 2.2. Determinação do tempo de recombinação, coeficiente de difusão de portadores e mobilidade intrínseca do portador utilizando PAS.

Para amostra 2, o gráfico do sinal fotoacústico (figura 23) exibe saturação do sinal para baixas frequências, como previsto pela teoria fotoacústica de Miranda [4]. Calculando a reta média e através da equação normalizada, obtida da divisão da equação 13 pelo sinal do corpo negro, equação 19, tem-se o seguinte valor para o tempo de recombinação, 12,36 ms, o que consideramos um tempo de recombinação alto em comparação com os valores encontrados na literatura [29] como pode ser observado na tabela 2.

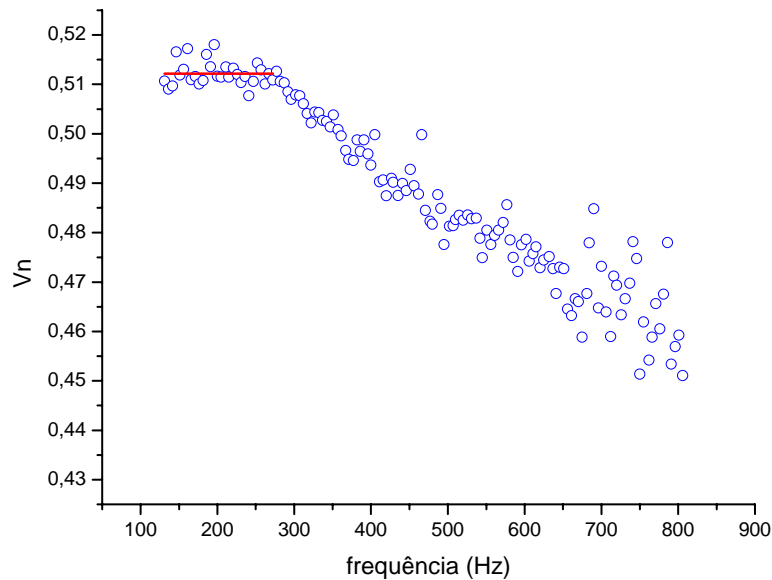


Figura 23- Varredura de frequência para amostra 2 mostrando a região de saturação do sinal para baixas frequências. A linha representa o ajuste linear para cálculo do tempo de recombinação de portadores

Com o tempo de recombinação calculado através do ajuste da região saturada, pode-se calcular o coeficiente de difusão térmica ajustando a curva 14 aos dados experimentais, fora da região de saturação da amostra. Este ajuste foi feito utilizando os valores encontrados, anteriormente, através da caracterização térmica feita com a PPES, para os parâmetros térmicos da amostra. O que pode ser observado no gráfico a seguir.

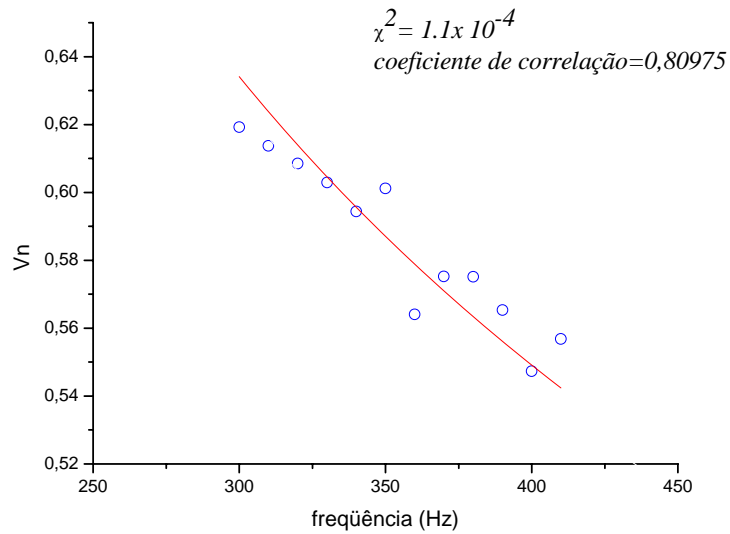


Figura 24- Ajuste da equação 12 aos dados experimentais para cálculo do coeficiente de difusão dos portadores para a amostra 2.

No gráfico anterior (fig.24) pode ser observada a variação do sinal fotoacústico, fora da região de saturação, para a amostra 2. O resultado encontrado através do ajuste da equação 14 aos dados experimentais, como mostra o gráfico, apresentou um resultado abaixo do resultado esperado para o coeficiente de difusão de portadores, portanto a mobilidade do portador, que foi calculada através da relação de Einstein, também apresentou um erro significativo.

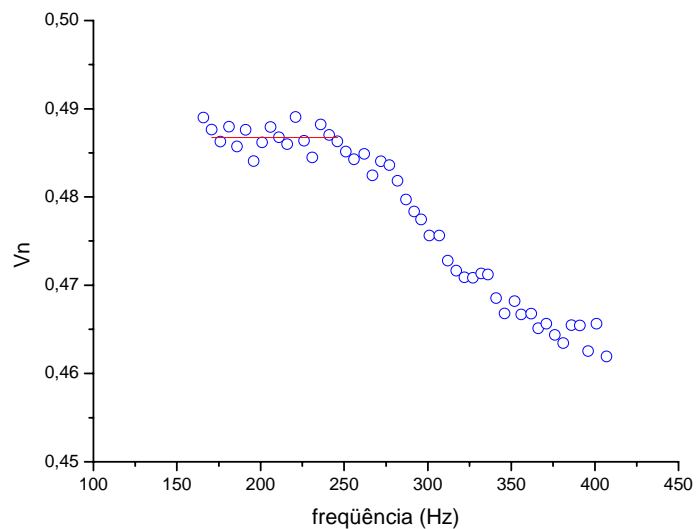


Figura 25-Varredura de freqüência para amostra 1 mostrando a região de saturação do sinal para baixas freqüências. Ajuste linear para cálculo do tempo de recombinação de portadores

Para a amostra 1, o valor do tempo de recombinação foi de 11,74 ms que foi obtido através do ajuste da equação 13 aos pontos do gráfico da figura 25.

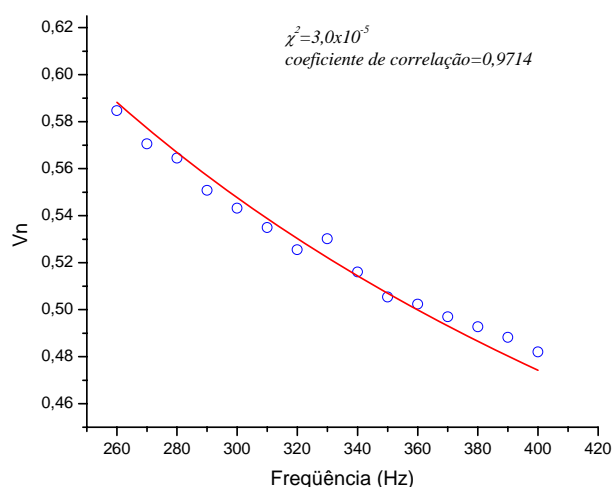


Figura 26-Ajuste da equação 12 aos dados experimentais para cálculo do coeficiente de difusão dos portadores.

Com o ajuste da equação 14 da amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência do *chopper*, pode-se obter o coeficiente de difusão de portadores (fig. 26), e através da relação de Einstein a mobilidade intrínseca do portador pode ser inferida. Estes dados estão relacionados na tabela abaixo e para tal cálculo foi utilizado o valor de 300K para a temperatura.

Amostra	Tempo de recombinação de portadores (ms)	Coeficiente de difusão de portadores (m ² /s)	Mobilidade de portadores (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)
1	11,74	4,12x10 ⁻¹⁴	1,59x10 ⁻¹²
2	12,36	3,23x10 ⁻¹⁴	1,25x10 ⁻¹²
Literatura*	1,1	3,8x10 ⁻⁴	2,21x10 ⁻⁵

Tabela 2- Resultados para a determinação do tempo de recombinação, coeficiente de difusão e mobilidade de portadores com valores da literatura para simples comparação [29].

Estes valores obtidos são bem menores do que os valores típicos reportados na literatura [29]. Tal comportamento foi também observado em filmes finos de

CdTe crescido eletroquimicamente por *Takahashi et al* [30]. A mobilidade de portadores está relacionada à dispersão destes por diferentes mecanismos de dispersão [10,30], tais como: oscilações térmicas da rede, átomos ou íons de impureza, lacunas ou sítios vazios, deslocamentos e a formação de grãos de cristais.

Admitindo que os mecanismos de dispersão são independentes, a relação para mobilidade de portadores em um sólido policristalino é expressa através da relação [30]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_N} + \frac{1}{\mu_G} \quad (24)$$

em que μ_L é a mobilidade devido as oscilações térmicas na rede, μ_I é a mobilidade de portadores devido as dispersões por impurezas, μ_N é mobilidade de portadores devido a dispersão por centros neutros e μ_G é a mobilidade devido a dispersão nos contornos de grãos, ou seja, na fronteira entre os cristalitos formados.

Como as amostras analisadas são muito finas, a probabilidade do espalhamento dos portadores por inclusões e precipitados de Te, ou por defeitos na rede cristalina podem ser possíveis explicações para uma mobilidade de portadores tão baixa, uma vez que as amostras foram crescidas sobre material amorfo (vidro). Outra explicação possível seriam as oscilações térmicas da rede provocadas pela desexcitação não radiativa da amostra, fator este que contribui para a diminuição da mobilidade da amostra, assim como a estimativa da temperatura em 300 K para cálculo da mobilidade dos portadores através da equação de Einstein.

Capítulo IV- Conclusões

Os dados obtidos para caracterização das células estão em bom acordo com as predições das teorias fototérmicas para o corpo negro, o que permitiu o uso destas nas medidas de parâmetros térmicos e óticos das amostras. A caracterização térmica do CdTe apresentou resultados satisfatórios que foram publicados em dois artigos que se encontram no apêndice desta dissertação, sendo que o primeiro foi publicado com os dados preliminares. Os parâmetros intrínsecos do CdTe não apresentaram resultados tão apurados, em comparação com os encontrados na literatura [29]. Tal comportamento pode ser devido à pequena espessura das amostras, que podem

apresentar muitos defeitos na rede cristalina capazes de interferir na difusão de calor [23,26] e na difusão de portadores na amostra [30], alterando assim a mobilidade dos portadores e o tempo de recombinação destes [20].

Para melhor explicação destes resultados, amostras mais espessas poderiam ser crescidas, e primeiramente, ser feito uma análise na qualidade do cristal através das técnicas apropriadas para este fim. Com a análise da qualidade do cristal, poderiam ser feitas medidas para determinar os principais centros de dispersão dos portadores. Logo, poderiam ser feitas medidas de PAS sendo que esta análise pode ser feita para temperaturas entre 77 e 300 K, uma vez que cada centro de dispersão tem maior influencia para uma faixa de temperatura.

Anexo 1

Dados preliminares apresentados no 13º International conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena.

Determination of thermal and optical parameters of the semiconductor CdTe by photopyroelectric spectroscopy

J.E. de Albuquerque, P.M.S. de Oliveira and S.O. Ferreira

*Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa/MG, Brazil,
e-mail: jeduardo@ufv.br*

Abstract. In this study, photopyroelectric spectroscopy was used to obtain thermal and optical properties of CdTe in the $300 < \lambda < 1200$ nm wavelength range, where λ is the wavelength. The normalized photopyroelectric intensity signal $V_n(\lambda)$ and its phase $F_n(\lambda)$ were independently measured, as well as the intensity $V_n(f)$ and the phase $F_n(f)$ (f being the chopping frequency) for a given λ of the saturation part of the PPES spectrum. Equations of both the intensity and the phase of the PPES signal, taking into account the thermal and the optical characteristics of the pyroelectric (PVDF) detector, were used to fit the experimental results. From the fitting in the graph $F_n(f)$ versus $f^{1/2}$, we obtained, with great accuracy, the value of thermal diffusivity coefficient α . From the fitting in the graph $V_n(f)$ versus f , we obtained the thermal conductivity k . The specific heat c of the sample is then directly derived from the relation $k = \rho c \alpha$, where ρ is the mass density, valid for a stationary state. From the fittings in the graphs $V_n(\lambda)$ versus λ and $F_n(\lambda)$ versus λ , we obtained the optical absorption coefficient and the optical gap of the CdTe.

1. INTRODUCTION

The photopyroelectric spectroscopy (PPES) [1] presents great utility for obtaining thermal parameters of solid materials, such as thermal diffusivity, thermal conductivity and specific heat. Also, optical parameters, such as optical absorption coefficient, quantum efficiency of non-radiative transitions and optical gap, are determined [2–4]. Among the various physical parameters which can be measured, the thermal diffusivity is particularly important because this measurement allow obtaining the thermal conductivity and specific heat. Furthermore, the importance of that measurement resides in the fact that, as the optical absorption coefficient, the thermal diffusivity is unique for each material. In this study, we used samples of the semiconductor CdTe (cadmium telluride) consisted of thin films on BaF₂ (barium fluoride) or glass substrate. CdTe is a semiconductor composite of the group II-VI with lattice constant of 6.4 Å, and an energy gap of 1.6 eV [5]. It is utilized in the fabrication of solar cells and photosensitive materials, as well as in detectors of X-ray and gamma-ray. The CdTe films were grown using the hot wall epitaxy (HWE) technique [6,7]. Photoacoustic studies in CdTe have already been made mainly related to measurements of surface velocities and bulk recombination time [8].

2. PPES THEORY

The photopyroelectric spectrometer used in our experiments is schematically shown in Fig. 1. The mechanical slotted wheel chopper modulates the incident light. The absorption of this modulated pulsed light gives rise to a periodic heating of the sample owing to non-radiative relaxation of excited states. The non-radiative conversion efficiency $\eta(\lambda)$ is very near to the unity, since luminescence

effects in CdTe have very low efficiency. The generated heat is detected by the pyroelectric β -poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane, which is in intimate contact with the sample. The heat propagation across the whole chamber is governed by heat diffusion equations of each medium coupled via boundary conditions at the interfaces ($T_a = T_b$ and $k_a dT_a/dx = k_b dT_b/dx$, a and b representing consecutive media), as established by Mandelis and Zver [1]. The signal $V(\omega, t)$ obtained by integrating the diffusion equations is normalized by the ratio $V(\omega, t)/V_R$, where V_R is the signal measured directly over the detector painted with a very thin layer of a black ink. In this latter case the detector is considered thermally thick and optically opaque. Assuming the case where the sample is in optically opaque condition, that is, in the saturated region of the spectra, then the normalized voltage signal and the normalized phase equation can be found in references [2,4].

3. INSTRUMENTATION

The photothermal spectrometer used in our experiments is schematically shown in Fig. 1. It comprises an optical part (light source, monochromator, and chopper), the custom-made pyroelectric or photoacoustic chamber, and the measuring system. Also, an optical cable can be connected to the photothermal chamber, substituting the mirror. The measuring system is composed by a lock-in amplifier, locked in the chopper frequency, connected to a microcomputer that stores the data and controls the experiment.

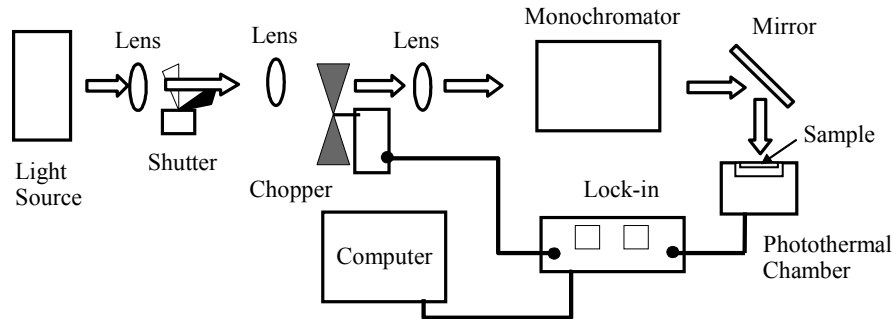


Figure 1. Experimental setup of the acquisition data system.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the normalized phase $F_n(f)$ and voltage amplitude $V_n(f)$ as function of the chopping frequency, for the CdTe film on a glass substrate. The film thickness is $0.855 \mu\text{m}$.

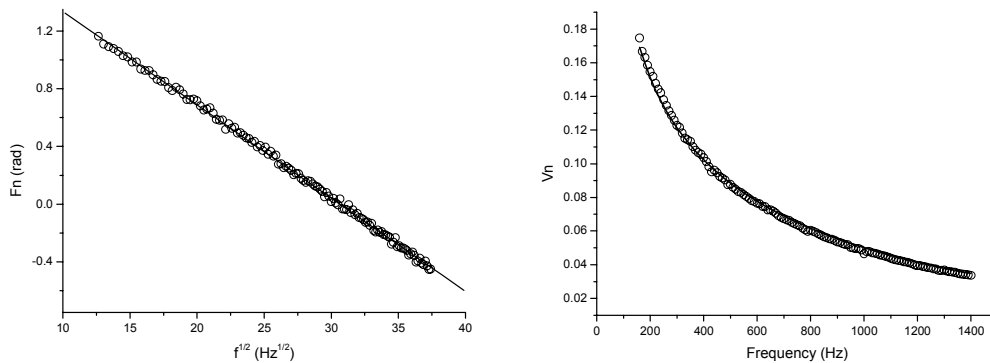


Figure 2. Experimental points (dots) and better fitting (line) for the normalized phase and voltage.

The data of the Fig. 2 were recorded in the saturated region of the PPES spectra, for the case where the detector is far from the thick-to-thin transition, that is, above 160 Hz. The experimental points for the normalized phase obey a linear dependence on the square root of the frequency for the frequency below 1500 Hz (see Fig. 2). Then, the thermal diffusivity α_s is directly obtained from the slope of the fitting curve F_n vs $f^{1/2}$ (the continuous line of Fig. 2), and its value is shown in Table 1.

Table 1. Physical parameters of CdTe film on various substrates.

Sample	CdTe film on a glass plate (sample 1)	CdTe film on a glass plate (sample 2)	CdTe film on a BaF ₂ plate	CdTe film on a glass plate (sample 3)
L_s (μm)	0.855	3.42	7.0	15.6
ρ_s (kg/m^3)	5.85×10^3	5.85×10^3	5.85×10^3	5.85×10^3
α_s (m^2/s)	7.32×10^{-10}	8.79×10^{-9}	3.77×10^{-8}	3.07×10^{-7}
k_s ($\text{W}/\text{m K}$)	3.18×10^{-3}	9.08×10^{-3}	2.95×10^{-3}	7.42×10^{-3}
c_s ($\text{J}/\text{kg K}$)	744	177	13.4	4.13

Those α_s values of Table 1 were, then, used for the $V_n(f)$ fitting, and the thermal conductivity k_s became the single adjusted parameter of the results shown in Fig. 2. The specific heat of the sample c_s is then directly derived from the relation $k = \rho c \alpha$, where ρ is the mass density, valid for a stationary state. Table 1 also shows physical parameters for other CdTe samples. These physical parameters of CdTe are still preliminary since more data are being obtained for more samples. Also, we obtained the optical gap of CdTe film from the graphs $V_n(\lambda)$ versus λ and $F_n(\lambda)$ versus λ (not shown here), giving the value 836 nm corresponding to 1.5 eV. This value is in good agreement with the literature [5]. From the signal intensity V_n , we can obtain the optical absorption coefficient (not shown here).

5. CONCLUSIONS

The data of Table 1 (preliminary results) show great variation for the CdTe physical parameters, so they are being discussed now in order to get more insight for CdTe physics. The measured thermal diffusivity changes with sample thickness, the value obtained for thicker samples being closer to the expected value [8]. One possible reason for this behavior could be the change in sample density with thickness, which is sometimes observed for evaporated polycrystalline films. The difference for thermal diffusivity between our value and that of the literature [8] for the thickest sample is only 7%. Besides these preliminary results, the PPES technique showed to be of great utility to obtain thermal and optical properties of semiconductors.

Acknowledgments

This work was sponsored by FAPEMIG. Authors also acknowledge CNPq for PIBIC fellowship.

References

- [1] A. Mandelis, M. M. Zver, J. Appl. Phys. **57**, 4421 (1985).
- [2] J. E. de Albuquerque, W. L. B. Melo, R. M. Faria, J. Polym. Sci. Polym. Phys. **38**, 1294 (2000).
- [3] J. E. de Albuquerque, W. L. B. Melo, R. M. Faria, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **374**, 379 (2002).
- [4] J. E. de Albuquerque, W. L. B. Melo, R. M. Faria, Rev. Sci. Instrum. **74**, 306 (2003).
- [5] D. Schikora, H. Sitter, H. Humenberger, K. Lischka, Appl. Phys. Lett. **48**, 1276, (1986).
- [6] A. Lopez-Otero, Thin Solid Films, **49**, 3, (1973).
- [7] S. Seto, S. Yamada, K. Susuki, J. Cryst. Growth, **214/215**, 5, (2000).
- [8] J. Bernal-Alvarado et al., J. Appl. Phys. **83**, 3807, (1998).

Anexo 2

Artigo publicada com os dados conclusivos no periódico “ Journal of Applied Physics” da American Institute of Physics (USA)- Fator de Impacto $\approx 2,5$ (JCR2005)

Study of thermal and optical properties of the semiconductor CdTe by photopyroelectric spectroscopy

J. E. de Albuquerque,^{a)} P. M. S. de Oliveira, and S. O. Ferreira

Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 36571-000, MG, Brazil

(Received 30 November 2006; accepted 20 March 2007; published online 25 May 2007)

In this study, photopyroelectric spectroscopy (PPES) was used to obtain thermal and optical properties of CdTe thin films in the 300–1200 nm wavelength range. The samples studied were grown on glass or BaF₂ substrates using the hot wall epitaxy technique with varying thicknesses. The normalized photopyroelectric signal intensity and its phase were independently measured as a function of wavelength λ and chopping frequency f . Equations of both the intensity and the phase of the PPES signal, taking into account the thermal and the optical characteristics of the pyroelectric detector, were used to fit the experimental results. From the fittings, we have obtained the values of thermal diffusivity coefficient α , thermal conductivity k , optical absorption coefficient, and the optical gap of CdTe. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2734940]

I. INTRODUCTION

The photopyroelectric spectroscopy¹ presents great utility for obtaining thermal parameters of solid materials, such as thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat. Also, optical parameters, such as optical absorption coefficient, quantum efficiency of nonradiative transitions, and optical gap, can be determined.^{2–12} Among the various physical parameters which can be measured, the thermal diffusivity is particularly important because as the optical absorption coefficient, it is unique for each material and allows us to obtain the thermal conductivity and specific heat. Furthermore, the determination of the thermal conductivity is important to study the heat transfer processes by phonons and by carriers (electrons or holes). In this study, we investigated thin film samples of cadmium telluride (CdTe) grown on BaF₂ (barium fluoride) or glass substrates using the hot wall epitaxy (HWE) technique.^{13–15} CdTe is a semiconductor composite of the group II–VI with a lattice constant of 6.4 Å, and an energy gap of 1.4–1.5 eV.^{16,17} CdTe is recognized as a very attractive material for the fabrication of low cost and high-efficient electronic devices such as solar cells, gamma and x-ray room-temperature nuclear detectors, and electro-optic modulators.^{18–20} Another photothermal technique, the photoacoustic spectroscopy, has already been used for studies in CdTe mainly related to measurements of surface velocities and bulk recombination time.²¹ Here photopyroelectric spectroscopy (PPES) was used to obtain the thermal and optical properties of CdTe in the $300 < \lambda < 1200$ nm wavelength range. The normalized photopyroelectric signal intensity as a function of the wavelength $V_n(\lambda)$ and its phase $F_n(\lambda)$ were independently measured, as well as the intensity as a function of the chopping frequency $V_n(f)$ and its phase $F_n(f)$, for a wavelength on the saturation part of the PPES spectrum. Equations of both the intensity and the phase of the PPES signal, taking into account the thermal and the optical characteristics of the pyroelectric (PVDF) detector,

were used to fit the experimental results. From the fitting of the graph $F_n(f)$ vs $f^{1/2}$, we obtained the value of the thermal diffusivity coefficient α . Fitting the graph $V_n(f)$ vs f allows the determination of the thermal conductivity k . And finally, from the fittings of the graphs $V_n(\lambda)$ vs λ and $F_n(\lambda)$ vs λ , we obtained the optical absorption coefficient β and the optical gap of the CdTe samples.

II. EXPERIMENTAL METHODOLOGY

A. The photothermal spectrometer

The photothermal spectrometer shown in Fig. 1, is composed by a monochromator (Sciencetech model 9055F), a mechanical slotted wheel chopper (Stanford Research System SR 540), and a 450 W xenon lamp (Thermo Oriol) or a 7 mW He-Ne laser (Coherent model 31-2074) used as excitation sources for wavelength scanning or frequency scanning, respectively. The homemade photothermal chamber can be attached directly to the exit slit of the monochromator or through an optical cable in place of the mirror, shown in the figure. The measuring system was composed by a lock-in amplifier (Stanford Research System SR 530) locked at the chopper frequency. Data were acquired automatically and the system was controlled by a computer via a general purpose interface bus interface.

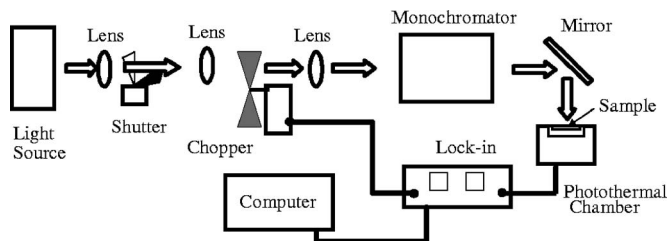


FIG. 1. Schematic of the experimental setup used for photothermal spectroscopy measurements of CdTe samples. Illumination and acquisition were synchronized using a lock-in amplification arrangement.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: jeduardo@ufv.br

B. The photopyroelectric cell

The homemade PPE chamber was designed to improve the signal to noise ratio and constructed at The Federal University of Viçosa. The cell was setup with the CdTe layer in contact with the pyroelectric detector. This one was a 40 μm -thick β -polyvinylidene difluoride (PVDF) film with aluminum electrodes evaporated on both surfaces for electrical contacts, one of which was painted with a very thin layer of black ink and was in direct contact with the sample. The values for the thermal and electrical parameters of PVDF at room temperature (as provided by the manufacturer) are $3.0 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2 \text{ K}$ for the pyroelectric coefficient, 12 for the relative dielectric constant, $5.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ for the thermal diffusivity, and 0.13 W/m K for the thermal conductivity. The heat generated by the absorption of the chopped probe produces the voltage in the pyroelectric detector and the signal is measured by the lock-in amplifier.

C. Sample preparation

The samples studied in this work were grown using the HWE technique, which is a very simple growth technique, used for the growth of compounds which evaporates congruently.¹³ It has already proved to produce very high quality CdTe epitaxial layers in different substrate materials.^{14,15} The growth system used consists of two independently controlled furnaces, used for source and substrate, and a shutter, placed within the 1 cm gap between the two furnaces, which controls the beginning and the end of the growth process. The growth system was installed inside a Pyrex chamber and maintained at a pressure of about 5×10^{-7} Torr during the whole growth process.²² The growth can be controlled from 0.01 to 5 $\text{\AA}/\text{s}$. In this work, the source furnace, containing polycrystalline CdTe (99.999%), was maintained at 530 $^\circ\text{C}$ and the substrate temperature was between 150 and 350 $^\circ\text{C}$, resulting in a growth rate almost independent of substrate temperature and equal to 1.4 $\text{\AA}/\text{s}$. The substrates were degreased, dipped in a 2% HF solution for 2 min, and thoroughly rinsed in de-ionized water just

before the introduction in the growth system. The deposition times used varied from 30 to 450 min, resulting in film thickness between 0.855 and 15.6 μm , as determined by a stylus profiler.

III. MANDELIS-ZVER THEORETICAL MODEL (PPES)

The modulated light intensity which excites the sample obeys the expression

$$I = \frac{I_o}{2} [1 + \cos(\omega t)], \quad (1)$$

where I_o is the amplitude of the beam intensity and $\omega (=2\pi f)$ is the angular chopping frequency.^{1,2,5,9,11,12} The absorption of this modulated pulsed light gives rise to a periodic heating of the sample owing to nonradiative relaxation of excited states. The nonradiative conversion efficiency $\eta(\lambda)$ is considered near unity, since luminescence effects in CdTe have very low efficiency in the wavelength range used in this study. The generated heat is detected by a pyroelectric detector which is in direct contact with the sample.

The detected signal $V(\omega, t)$ is proportional to the pyroelectric coefficient p of the detector and to the temperature distribution along the detector thickness^{1,2,4,5,8,9,11,12}

$$V(\omega, t) = \left[\frac{p}{K\epsilon_0} \int_{L_p} T_p(\omega, x) dx \right] e^{i\omega t}, \quad (2)$$

where L_p is the detector thickness, $T_p(\omega, x)$ is the temperature field in the bulk of the detector, K is the relative dielectric constant of the material, $i = \sqrt{-1}$, and ϵ_o is the vacuum dielectric permittivity. The heat propagation across the whole chamber is governed by heat diffusion equations of each medium coupled via boundary conditions at the interfaces ($T_a = T_b$ and $k_a dT_a/dx = k_b dT_b/dx$, a and b representing consecutive media), as established by Mandelis and Zver.¹ The signal $V(\omega, t)$ obtained by integrating the diffusion equations is normalized by the ratio $V(\omega, t)/V_R$, where V_R is the signal measured directly over the detector painted with a very thin

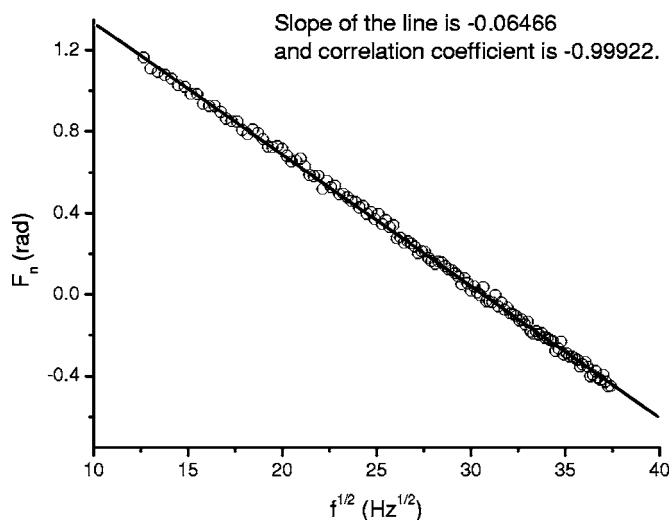


FIG. 2. Experimental points (dots) and the line of the best fit for the PPE normalized phase of the CdTe film on a glass substrate as a function of the chopping frequency of the input He-Ne laser at 632.8 nm.

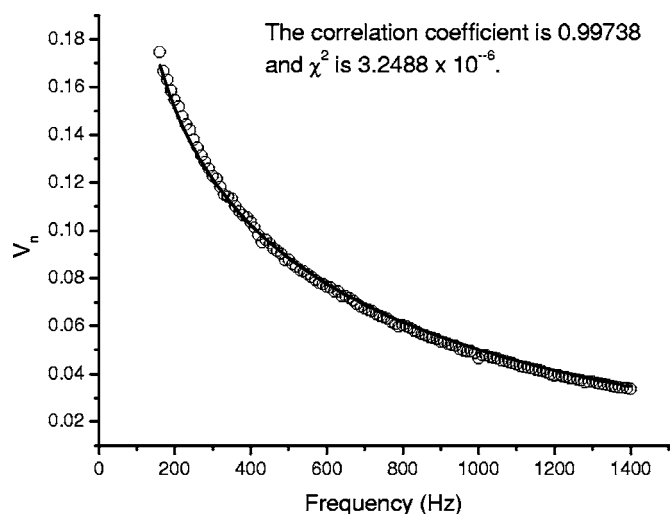


FIG. 3. Experimental points (dots) and the line of the best fit [Eq. (4)] for the PPE normalized voltage of the CdTe film on a glass substrate as a function of the chopping frequency of the input He-Ne laser at 632.8 nm.

layer of a black ink. In this latter case the detector is considered thermally thick and optically opaque, i.e., $\mu_p < L_p$ and $\beta_p^{-1} < L_p$, where $\mu_p = (\alpha_p / \pi f)^{1/2}$ is the thermal diffusion length of the detector, and β_p^{-1} is its optical absorption

length. Thus, $\exp(\pm \sigma_R L_R) \approx 1$, $|r_R| \gg 1$, and $\eta_R \approx 1$, where $r_n = \beta_n / \sigma_n$ and $\sigma_n = (1+i)a_n$ with $a_n = (\pi f / \alpha n)^{1/2}$ ($n = g, s, p$, that is, $g = \text{gas}$, $s = \text{sample}$, $p = \text{pyroelectric}$). Then, the normalized voltage signal results in^{2,5,9-12}

$$V_n(\beta_S, \omega) = \left[\left(\frac{\eta_S r_S}{r_S^2 - 1} \right) \{ 2(b_{gs} + r_s) - [(r_s + 1)(b_{gs} + 1)e^{\sigma_S L_S} - (r_s - 1)(b_{gs} - 1)e^{-\sigma_S L_S}] \} + [(b_{gs} + 1)e^{\sigma_S L_S} - (b_{gs} - 1)e^{-\sigma_S L_S}] e^{-\beta_S L_S} \right] \times \left[\frac{b_{gs} + b_{ps}}{(b_{gs} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_S L_S} - (b_{gs} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_S L_S}} \right], \quad (3)$$

where $b_{nm} = k_n a_n / k_m a_m$ and L_S is the sample thickness. Equation (3) is a complex function of the thermal, optical, and geometrical parameters of the system, and governs our results since we worked at chopper frequencies above the minimum required for its validation ($\mu_p < L_p$, which means frequencies above 10.7 Hz). Assuming the case where the sample is in an optically opaque condition, that is, in the saturated region of the spectra, then the normalized voltage signal results in^{2,4,8,11,12}

$$V_n(\omega) = 2\eta_S \left[\frac{(b_{gs} + b_{ps})}{(b_{gs} + 1)(b_{ps} + 1)e^{\sigma_S L_S} - (b_{gs} - 1)(b_{ps} - 1)e^{-\sigma_S L_S}} \right] \quad (4)$$

and the corresponding phase equation $F_n(\omega)$ (Refs. 2, 8, 11, and 12)

$$F_n(\omega) = -\arctan \left[\frac{(b_{gs} b_{ps} + 1) \cosh(a_S L_S) + (b_{gs} + b_{ps}) \sinh(a_S L_S)}{(b_{gs} + b_{ps}) \cosh(a_S L_S) + (b_{gs} b_{ps} + 1) \sinh(a_S L_S)} \tan(a_S L_S) \right]. \quad (5)$$

Equations (4) and (5) are complex and real functions, respectively, and are used to obtain the thermal parameters: thermal diffusivity α and thermal conductivity k .

In our frequency scanning measurements, the laser beam size was about 1.02 mm with a beam divergence 0.79 mrad, and during the wavelength scanning experiment, we have used a beam collimator of 2 mm diameter for the exit slit of the monochromator. These dimensions are at least one order of magnitude higher than the thermal diffusion length of bulk CdTe, and they are much smaller than the two lateral dimensions of the sample, photothermal cell, and detector justifying the use of this one-dimensional model.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 2 and 3 show, respectively, the normalized phase $F_n(f)$ and voltage amplitude $V_n(f)$ as function of the chopping frequency, for the CdTe film on a glass substrate. The film thickness was 3.42 μm (named sample 2 in Table I). The data were recorded in the saturated region of the PPE spectra, for the case where the detector is far from the thick-

to-thin transition, that is, above 160 Hz. The power source was the He-Ne laser (centered at 632.8 nm). For all samples, the experimental points for the normalized phase obey a linear dependence on the square root of the frequency for frequencies below 1400 Hz (see Fig. 2). This means that the fractional term that precedes $\tan(a_S L_S)$ in Eq. (5) is approximately unity in this frequency range. In fact, this fraction differs from unity by less than 6.7% in that frequency range when we consider appropriate values for thermal conductivity and diffusivity coefficients. This permits us to approximate Eq. (5) to the simple relation $F_n \cong -a_S L_S$. Therefore, the thermal diffusivity α_S is directly obtained from the slope of the fitting curve F_n vs $f^{1/2}$ (the continuous line of Fig. 2), using the relation $a_S = (\pi f / \alpha_S)^{1/2}$. Values obtained from this analysis are shown in Table I.

The α_S values of Table I were, then, used for the $V_n(f)$ fitting utilizing Eq. (4), and the thermal conductivity k_S became the single adjusted parameter of the results shown in Fig. 3. Table I also shows physical parameters for other CdTe samples. The main result is an increase of both thermal diffusivity and thermal conductivity with sample thickness, with the value obtained for thicker samples being closer to the expected value. This behavior has already been observed before by Alvarado-Gil *et al.*^{23,24} and Gonzalez-T *et al.*²⁵ who have measured the thermal diffusivity of CdTe polycrystalline films on glass substrates using open-cell photoacoustic technique. In a general way, the thermal diffusivity increases as the film thickness increases, which is in agreement with the fact that the thermal diffusivity of polycrystalline CdTe is $5.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.²³⁻²⁶ Another explanation for this behavior may be the presence of a larger amount of

TABLE I. Physical parameters of CdTe film on various substrates.

Sample	CdTe film on glass plate (sample 1)	CdTe film on glass plate (sample 2)	CdTe film on BaF ₂ plate	CdTe film on glass plate (sample 3)
L_s (μm)	0.855	3.42	7.0	15.6
α_s (m^2/s)	7.32×10^{-10}	8.79×10^{-9}	1.07×10^{-8}	3.02×10^{-7}
k_s (W/m K)	0.139	0.595	2.23	25.5

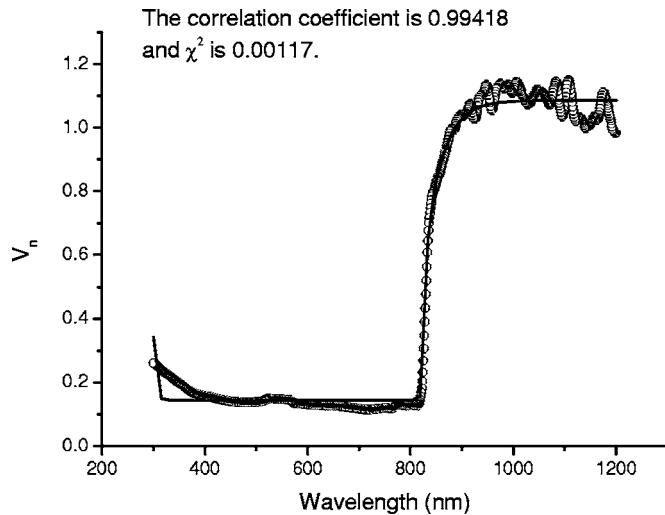


FIG. 4. PPE V_n spectrum as a function of wavelength for the CdTe film on a BaF₂ substrate at 100 Hz chopping frequency. The dots represent experimental results and the full line represents the fit [Eq. (3)].

defects in the thinner samples. Rodriguez *et al.*²⁷ have studied the influence of inclusions and precipitates on the thermal properties of CdTe single crystals and observed that the diffusivity is higher for “high-quality single crystals” and strongly depends on the types of defects observed.

Figure 4 shows the experimental PPE V_n spectrum (dots) and the fit (full line) of CdTe film on a BaF₂ substrate between 300 and 1200 nm for 100 Hz chopping frequency. The spectrum presented a transmission-like behavior due to the inverted absorption band. The continuous line fitted to the PPE spectrum of Fig. 4 were obtained from Eq. (3), obeying the thermally thick and optically opaque conditions of the pyroelectric detector. The absorption $\beta_s(\lambda)$ function was represented by one Gaussian function centered at 550 nm. The thermal quantities α_s and k_s obtained previously were used as fixed parameters here and the adjusted values were the intensity, the linewidth, and the center of the Gaussian function. Figure 5 shows the corresponding PPE F_n spectrum. We believe the variation of the phase in the above band gap region of CdTe, i.e., between 300 and 800 nm in Fig. 5, is due to

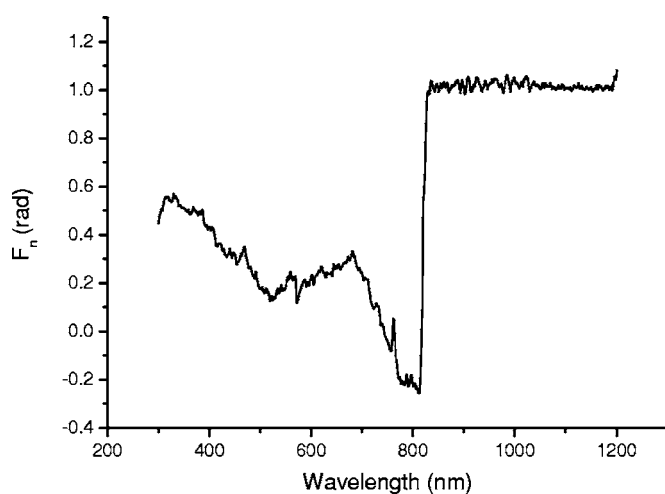


FIG. 5. PPE F_n spectrum as a function of wavelength of the CdTe film on a BaF₂ at 100 Hz chopping frequency.

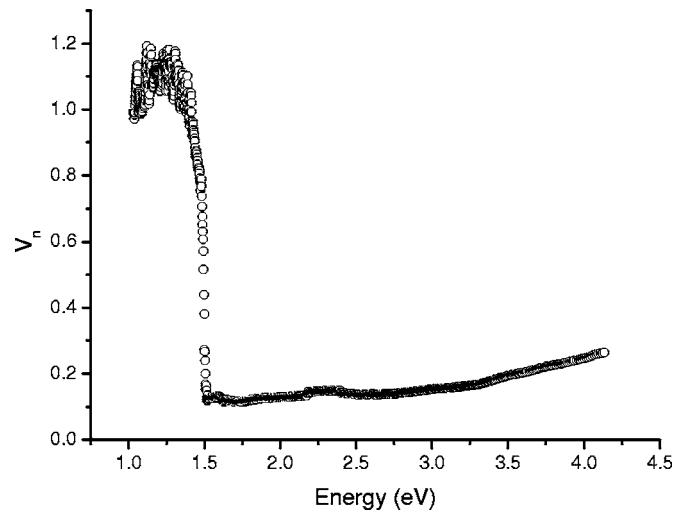


FIG. 6. PPE V_n spectrum as a function of photon energy, corresponding to Fig. 4.

low crystalline quality of our samples which could have the presence of Te aggregates.²⁷ We know that the normalized phase signal is much more sensitive to these “impurities” than the normalized intensity of the signal since the normalized photopyroelectric signal is very small in the above band gap region. Hence, the signal V_n in Fig. 4 presents the same features of Fig. 5 but in a lesser degree, as we can see in both figures.

From the shoulder of the spectra of Fig. 4 and 5, we can obtain the optical gap of the CdTe film. Figure 6 shows the PPE V_n signal plotted as a function of photon energy, giving the value 1.53 eV for the optical gap. This value is in excellent agreement with that of the literature (value in the range 1.4–1.5 eV).^{16,17}

Figure 7 shows the optical absorption coefficient β obtained from the V_n spectrum of Fig. 4 solving Eq. (3) numerically. According to this result, we conclude that the CdTe sample is opaque, i.e., $\beta^{-1} < L_s$, in the wavelength region below 850 nm, but the signal saturates only for the wavelengths below 812 nm, which corresponds to the optical gap

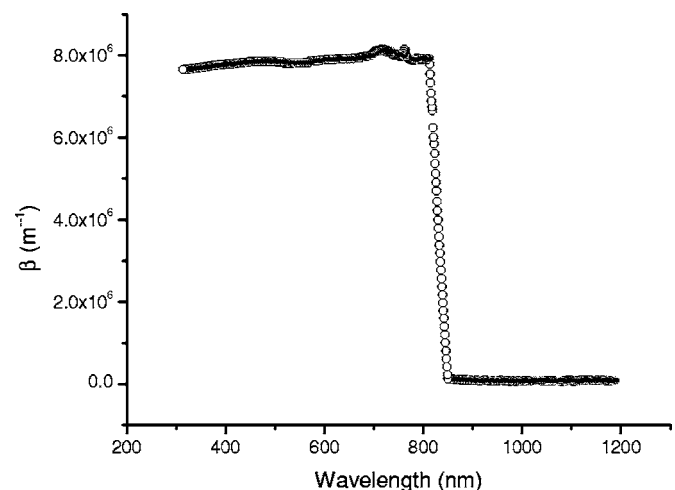


FIG. 7. Optical absorption coefficient spectrum for the CdTe sample obtained from the V_n spectrum of Fig. 4 using Eq. (3) (resolved for β numerically).

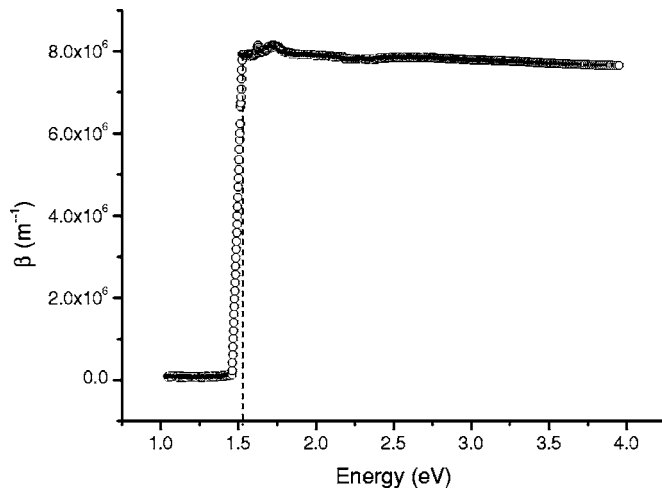


FIG. 8. The optical gap of the CdTe sample using the shoulder of the spectrum for β plotted vs energy in electron-volts.

in this CdTe sample. Figure 8 shows β plotted in energy space and the optical gap can clearly be seen at 1.53 eV. Also the intensity of the Gaussian curve depicted in Fig. 4 is of the same order of magnitude of the optical absorption coefficient in the saturated region of Figs. 7 and 8 and this order of magnitude agrees very well with that of the literature (value in the range $\sim 10^6 - 10^7 \text{ m}^{-1}$).^{16,17}

V. CONCLUSIONS

The data of Table I show great variation for CdTe physical parameters with the thickness of the samples. Our value of thermal diffusivity for the thickest sample differs from that given by the literature (value $3.95 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ for $42 \mu\text{m}$ CdTe)²⁵ by 24%. Likewise, the thermal conductivity difference for the $7.0 \mu\text{m}$ sample was 39% (literature value 3.63 W/m K).^{23,26} We believe that these differences can be explained by variations in the production process leading to structural and orientational differences between films. As already pointed out in the literature, the value of the thermal diffusivity and conductivity of CdTe strongly depends on the presence of defects. The defect density is expected to be higher in the thinner samples. Besides that, another possible reason for that behavior could be the change in sample density with thickness, which is sometimes observed for evaporated polycrystalline films.

The PPES technique showed to be of great utility to obtain thermal and optical properties of these semiconductor films. We believe that our measurements of the spectral de-

pendence of β in the 300–1200 nm wavelength range are the first reported for CdTe using PPES technique. These data will undoubtedly assist in on-going efforts to understand physics of this important class of semiconductors.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was sponsored by FAPEMIG. The authors also acknowledge CNPq and CAPES for scholarships.

- ¹A. Mandelis and M. M. Zver, J. Appl. Phys. **57**, 4421 (1985).
- ²J. E. de Albuquerque, W. L. B. Melo, and R. M. Faria J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **38**, 1294 (2000).
- ³J. E. de Albuquerque, W. L. B. Melo, and R. M. Faria, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **374**, 379 (2002).
- ⁴J. E. de Albuquerque, W. L. B. Melo, and R. M. Faria, Rev. Sci. Instrum. **74**, 306 (2003).
- ⁵W. L. B. Melo, A. Pawlicka, R. Sanches, S. Mascarenhas, and R. M. Faria, J. Appl. Phys. **74**, 979 (1993).
- ⁶J. E. de Albuquerque, D. T. Balogh, and R. M. Faria, J. Phys. IV **125**, 63 (2005).
- ⁷J. E. de Albuquerque, P. M. S. de Oliveira, and S. O. Ferreira, J. Phys. IV **125**, 169 (2005).
- ⁸J. E. de Albuquerque, C. Giacomantonio, A. G. White, and P. Meredith, Appl. Phys. Lett. **87**, art. no. 061920 (2005).
- ⁹J. E. de Albuquerque, C. Giacomantonio, A. G. White, and P. Meredith, Eur. Biophys. J. **35**, 190 (2006).
- ¹⁰A. Mandelis, F. Boroumand, H. Solka, J. Highfield, and H. Van Den Bergh, Appl. Spectrosc. **44**, 132 (1990).
- ¹¹J. E. de Albuquerque, D. T. Balogh, and R. M. Faria, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **86**, 395 (2007).
- ¹²J. E. de Albuquerque, E. Tavenner, M. Curry, R. E. Giedd, and P. Meredith, J. Appl. Phys. **101**, art. no. 054506 (2007).
- ¹³A. Lopez-Otero, Thin Solid Films **49**, 3 (1978).
- ¹⁴S. Seto, S. Yamada, and K. Susuki, J. Cryst. Growth **214–215**, 5 (2000).
- ¹⁵G. M. Lalev, J. Wang, S. Abe, K. Masumoto, and M. Isshiki, J. Cryst. Growth **256**, 20 (2003).
- ¹⁶S. Chandramohan, R. Sathyamoorthy, S. Lalitha, and S. Senthilarasu, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **90**, 686 (2006).
- ¹⁷A. Morales-Acevedo, Sol. Energy **80**, 675 (2006).
- ¹⁸T. Aramoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **36**, 6304 (1997).
- ¹⁹J. F. Butter, *Properties of Narrow-Gap Cadmium-Based Compounds* (INSPEC IEE, London, 1994), p. 587.
- ²⁰J. Rams, N. V. Sochinskii, V. Munoz, and J. M. Cabrera, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **71**, 277 (2000).
- ²¹J. Bernal-Alvarado *et al.*, J. Appl. Phys. **83**, 3807 (1998).
- ²²S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. N. Fontes, and B. R. A. Neves, J. Appl. Phys. **93**, 1195 (2003).
- ²³J. J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Angel, H. Vargas, and J. L. Lucio M., Phys. Rev. B **50**, 14627 (1994).
- ²⁴J. J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Angel, F. Sánchez-Sinencio, H. Vargas, and J. L. Lucio M., Vacuum **46**, 883 (1995).
- ²⁵M. A. González-T, A. Cruz-Orea M. de L. Albor-A, and F. de L. Castillo-A, Thin Solid Films **480–481**, 358 (2005).
- ²⁶J. J. Alvarado, O. Zelaya-Angel, F. Sánchez-Sinencio, G. Torres-Delgado, H. Vargas, and J. González-Hernández, J. Appl. Phys. **76**, 7217 (1994).
- ²⁷M. E. Rodríguez, O. Zelaya-Angel, J. J. Pérez Bueno, S. Jiménez-Sandoval, and L. Tirado, J. Cryst. Growth **213**, 259 (2000).

Capítulo V- Referências bibliográficas

- [1]ROSENGWAIG,A.- *Photoacoustics and photoacoustics spectroscopy*- John Wiley & sons-Capítulo 2;1980
- [2]ROSENGWAIG,A.AND GERSHO, A. *J.Appl.Phys.*,**47**(1),1976
- [3]CHRISTOFIDES,C. *Critical reviews in solid states and materials sciencs*,**18**(2),1993
- [4]MIRANDA, L.,C.M;*Applied Optics*-21(16),1982
- [5]ROSENGWAIG,A.- *Photoacoustics and photoacoustics spectroscopy*- John Wiley & sons-Capítulo 9;1980
- [6]ALBUQUERQUE,J.E.; Tese de mestrado, USP- São Carlos-1992
- [7]CRIPPA,P.,R.;VIAPPIANI,C.; *European Biophysics Journal*, **17**(299-305),1990
- [8]SHALÍMOVA, K., V.; Física de los semiconductores; Editora Mir, Moscou; Capítulo 7; 1975
- [9]ASHCROFT,N,W; Solid state physics- Saunders College Publishing-capítulo 29; 1976
- [10]SHALÍMOVA, K., V.; Física de los semiconductores; Editora Mir, Moscou; Capítulo 4; 1975
- [11]SHALÍMOVA, K., V.; Física de los semiconductores; Editora Mir, Moscou; Capítulo 6; 1975
- [12]MANDELIS, A .; ZVER, M.M. *J. Appl. Phys.* **57**(9),1985
- [13]ALBUQUERQUE, J, E.; OLIVEIRA, P., M.,S.; FEREEIRA, S., O; *J. Appl. Phys.* **101**(10),2007
- [14]ALBUQUERQUE,J.E.; Tese de Doutorado, USP- São Carlos-1996
- [15]ALBUQUERQUE, J, E.; OLIVEIRA, P., M.,S.; FEREEIRA, S., O.; *J.Phys.IV* **125**,169-171,2005
- [16]ROSENGWAIG,A.- *Photoacoustics and photoacoustics spectroscopy*- John Wiley & sons-Capítulo 4-(1980)
- [17]MELO,W.L.B.; Tese de doutorado, USP- São Carlos-1992
- [18]ZANIO, K.; Semiconuctors and semimetals, Volume 13, academic Press; New York ; 1978
- [19]LALEV, G.M.; WANG, J.; ABE, S.; MASUMOTO. K; ISSHIKI, M., *Journal of Crystal Growth*-256 (2003) 20-26

- [20]SHALÍMOVA, K., V.; Física de los semiconductores; Editora Mir, Moscou; Capítulo 5 (1975)
- [21]ROSENGWAIG,A.- *Photoacoustics and photoacoustics spectroscopy*- John Wiley & sons-Capítulo 9; Tabela 9.1; 1980
- [22]ALVARADO,J., J.; ZELAYA ANGEL, O.; SANCHEZ SINENCIO, F.; TORRES DELGADO, G.; GONZALEZ HERNANDEZ, J.; *J. Appl. Phys.* **76**(11), 1994
- [23]RODRIGUEZ, M., E.; ZELAYA ANGEL, O.; PEREZ BUENO, J.,J.; JIMENEZ SANDOVAL, S.; TIRADO, L.; *Journal of Crystal Growth*-**213** (2003) 259-266
- [24] ALVARADO,J., J.; ZELAYA ANGEL, O.; SANCHEZ SINENCIO, F; VARGAS, H.; *Vacuum*, **46**(8), 1995
- [25] ALVARADO,J., J.; ZELAYA ANGEL, O.; VARGAS, H.; *Physical Review B* **50**(19), 1994.
- [26]GONZALEZ, M., T; CRUZ-OREA, A.; ALBOR, M. De L.; CASTILHO, F. DeL; *Thin Solids Films* 480-481(2005) 358-361
- [27]MORALES-ACEVEDO, *Sol Energy* **80**, 675(2006)
- [28]CHANDRAMOHAM,S.; SATHYAMOORTHY, R; LATITHA, S. AND SENTHILARASU, S. *Energy Mater Sol Cells* **90**, 686 (2006);
- [29]BERNAL, J. VARGAS, M.; ALVARADO, J.J.; DELGADILLO,L.; CRUZ, A.; VARGAS, H.; TUFÍÑO, M.; ALBOR, M.L.; GONZALEZ, M.A.; *J. Appl. Phys.***83**(7)1998
- [30]TAKAHASHI, M.; UOSAKI, K.; YAMAGUCHI, S.; *J. Appl. Phys.* **60**(6),1986