

THAMIRES CORDEIRO SOARES

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS NAS FREQUÊNCIAS  
DOS FÔNONS ÓPTICOS POLARES EM LIGAS DE CdMnTe

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

Orientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo.

VIÇOSA – MINAS GERAIS  
2023

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S676e  
2023  
Soares, Thamires Cordeiro, 1995-  
Efeito da concentração de Mn nas frequências dos fônons  
ópticos polares em ligas de CdMnTe / Thamires Cordeiro  
Soares. – Viçosa, MG, 2023.  
1 dissertação eletrônica (60 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Física, 2023.  
Referências bibliográficas: f. 54-60.  
DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.775>  
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Raman, Efeito. 2. Epitaxia. 3. Telureto de  
cádmio-manganês. I. Araújo, Eduardo Nery Duarte de, 1987-.  
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física.  
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 535.846

THAMIRES CORDEIRO SOARES

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS NAS FREQUÊNCIAS  
DOS FÔNONS ÓPTICOS POLARES EM LIGAS DE CdMnTe

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

APROVADA: 29 de junho de 2023

Assentimento:

*Thamires Cordeiro Soares.*

---

Thamires Cordeiro Soares  
Autora



Documento assinado digitalmente

EDUARDO NERY DUARTE DE ARAÚJO

Data: 17/01/2024 08:34:55-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

---

Eduardo Nery Duarte de Araújo  
Orientador

*Dedico ao meu avô Levindo Cordeiro da Silva.*

## AGRADECIMENTOS

Este é um trabalho feito durante uma pandemia, em meio a cortes de gastos e congêneres na pesquisa. Ciente disso, eu não poderia de forma alguma deixar de agradecer com todo o meu coração a todas as pessoas envolvidas nesse período recheado de desafios.

Agradeço, primeiramente, à minha família. Aos meus pais, Zonias e Perl Why, e à minha irmã/amiga/madrinha, Thauane, pelo suporte e afeto durante todos esses anos. Aos meus avós, Levindo (*in memoriam*), Valdete e Delina, por serem os melhores avós do mundo. Ao meu marido, Wesley, que mesmo distante sempre se fez presente com seu amor e companheirismo.

Ao Nery, meu orientador, pela paciência, preocupação com minha formação acadêmica e pelos cafés. Aos professores que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho: Leonarde, Luciano, Sérgio e Sukarno. O prof. Luciano me incentivou desde que cheguei ao DPF-UFV; O prof. Sukarno me treinou em diferentes equipamentos e me auxiliou sempre que precisei; Os professores Sérgio e Leonarde somaram na minha formação desde o desenvolvimento desta pesquisa até na oportunidade de participar de atividades extracurriculares. Não poderia esquecer também das professoras Andreza e Mariana que sempre foram atenciosas comigo.

Aos meus colegas de laboratório, principalmente o Ray e o Paulo Victor os quais tive mais contato e amizade. Às minhas amigas Thay e Andressa, e ao Ygor que sempre tiravam um tempinho do dia para me mandar uma mensagem. Aos meus colegas de pós-graduação: Kairon, Jana, Juliane, Jota e Pedro. Ao Diogo (Patrick) por todo o apoio e pelos melhores conselhos. À Gi da Manu pelas indicações de leitura e pelas conversas bacanas durante a pandemia.

Às servidoras Lauriete, Josi e Elaine pelo carinho. Ao pessoal gente boa da portaria do CCE e ao programa de pós-graduação do departamento de física da UFV.

Às agências de fomento: CAPES, CNPq e FAPEMIG. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

## **Universo**

Une o verso  
faz do tempo estrofes  
embeleza o que confesso.  
Sem bordas para se expressar,  
infinitas dimensões  
está por aí, a nos encantar.  
Dizem ser quente  
Dizem ser frio  
Ser humano  
e um vazio.  
Mestre que rege  
uma orquestra de navegantes,  
nos dará respostas  
ou nos julgará errantes?  
Imperfeita simetria,  
se articula  
com admirável sintonia.  
Explosão de mistério,  
diga-nos  
Passamos do cemitério?  
(Thamires Soares)

## RESUMO

SOARES, Thamires C., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2023. **Efeito da Concentração de Manganês na Frequência dos Fônons Ópticos Polares em ligas de CdMnTe.** Orientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo.

Na última década, o interesse por semicondutores magnéticos diluídos (SMD) aumentou devido às suas potenciais aplicações tecnológicas que demandam uma compreensão profunda das técnicas de crescimento bem como das propriedades fundamentais deste tipo de material. Dentro desta classe de materiais, as ligas de  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  (CMT) apresentam grande potencial para aplicações em larga escala. Através da alteração da concentração  $x$  de manganês, é possível variar o parâmetro de rede do material, e como consequência o *gap* de energia do semicondutor, o que possibilita a concepção de, por exemplo, superredes, poços quânticos e heterojunções. Devido a isso, o CMT tem inúmeras aplicações tecnológicas, incluindo lasers operacionais, detectores de radiação de raios-X e  $\gamma$  de alto desempenho e células solares, todos capazes de operar em temperatura ambiente. Sintetizar dispositivos baseados em SMD de alta qualidade para aplicações em optoeletrônica é um dos principais objetivos da epitaxia por feixe molecular (MBE). Assim, para compreender os efeitos ópticos da inclusão de manganês em CMTs, é preciso primeiro compreender os mecanismos de crescimento associados a esta técnica. Pensando nisso, este trabalho propôs o experimento de sintetizar filmes de CMT com concentrações distintas de manganês, usando a técnica de crescimento MBE. Existem dois modos de fônons ópticos longitudinais no CMTs, *like*-CdTe ( $\text{LO}_1$ ) e *like*-MnTe ( $\text{LO}_2$ ), para os quais trabalhos anteriores mostram que há uma dependência linear da frequência com a concentração de Mn. Porém, no presente trabalho, observou-se por meio da técnica de espectroscopia Raman que para determinadas combinações da frequência da luz incidente e da concentração de Mn das amostras há um pronunciado efeito de espalhamento Raman ressonante, no qual as frequências aparentes dos modos  $\text{LO}_1$  e  $\text{LO}_2$  permanecem constantes à medida que a concentração de Mn aumenta. Com intuito de investigar este problema, foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL) nas amostras de CMT produzidas, o que possibilitou avaliar as transições eletrônicas permitidas à medida que a concentração de manganês aumenta. A largura dos picos de PL sugerem que há uma distribuição de

concentrações de Mn nos filmes produzidos. Esta heterogeneidade assegura as condições para o espalhamento Raman ressonante, que será observado toda vez que a energia do fóton incidente se aproximar de uma transição eletrônica do material.

Palavras-chave: Epitaxia por Feixe Molecular. Espalhamento Raman Ressonante. Telureto de Cádmio-Manganês.

## ABSTRACT

SOARES, Thamires C., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2023. **Effect of Manganese Concentration on the Polar Optical Phonons Frequencies in CdMnTe alloys.** Adviser: Eduardo Nery Duarte de Araújo.

In the last decade, interest in dilute magnetic semiconductors (DMS) has increased due to their technological applications that require a deep understanding of potential growth techniques as well as the fundamental properties of this type of material. Within this class of materials,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  (CMT) alloys have great potential for large-scale applications. By changing the concentration  $x$  of manganese, it is possible to vary the lattice parameter of the material and, consequently, its semiconductor energy gap, which enables the design of, for example, superlattices, quantum wells, and heterojunctions. Because of this, CMT has numerous technological applications, including operational lasers, high-performance X-ray and  $\gamma$  radiation detectors, and solar cells, all capable of operating at room temperature. Synthesizing high-performance DMS-based devices for optoelectronics applications is one of the main goals of molecular beam epitaxy (MBE). There are two longitudinal optical phonon modes in CMTs, like-CdTe ( $\text{LO}_1$ ) and like-MnTe ( $\text{LO}_2$ ), for which previous works have shown that there is a linear dependence of frequency on the concentration of Mn. However, in the present work, it was observed through the Raman spectroscopy technique that for certain combinations of the incident light frequency and the Mn concentration of the samples there is a pronounced resonant Raman scattering effect, in which the apparent frequencies of the  $\text{LO}_1$  and  $\text{LO}_2$  modes remain constant as the Mn concentration increases. In order to investigate this problem, photoluminescence (PL) measurements were performed on the CMT samples produced, which made it possible to evaluate the electronic transitions allowed as the manganese concentration increases. The width of the PL peaks suggests that there is a distribution of Mn concentrations in the produced films. This heterogeneity ensures the conditions for resonant Raman scattering, which will be observed every time the energy of the incident photon approaches an electronic transition of the material.

Keywords: Molecular Beam Epitaxy. Resonant Raman Scattering. Cadmium Manganese Telluride.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Revisão de Literatura</b>	<b>12</b>
2.1	Telureto de Cádmio-Manganês . . . . .	12
2.2	Epitaxia por Feixe Molecular . . . . .	18
2.3	Fônons Ópticos Polares . . . . .	21
2.4	Espectroscopia Raman . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Crescimento e Caracterização do CdMnTe</b>	<b>33</b>
3.1	Crescimento dos Filmes Finos . . . . .	33
3.2	Caracterizações dos Filmes Finos . . . . .	35
3.2.1	Determinação do Parâmetro de Rede . . . . .	35
3.2.2	Obtenção da Fração Molar de Manganês . . . . .	37
3.2.3	Identificação da Frequência dos Fônons Ópticos Polares . . . . .	38
3.2.4	Intensidade de Fotoluminescência . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>43</b>
4.1	Dependência do Parâmetro de Rede com a Concentração de Mn . . . . .	43
4.2	Efeito da Concentração de Mn na Frequência dos Fônons Ópticos Polares .	45
4.3	Fotoluminescência e heterogeneidade das amostras . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>53</b>
	<b>Referências</b>	<b>54</b>

## Introdução

Os semicondutores desempenham um papel fundamental em diversas áreas da atualidade, desde o funcionamento dos celulares até os satélites utilizados para geolocalização [1]. Além disso, esses materiais são essenciais para aplicações em uma das fontes de energia renovável mais eficazes: as células solares [2, 3]. Na produção de placas solares em larga escala, o silício é o material mais aplicado e investigado dos últimos tempos [4–6]. No entanto, materiais alternativos têm sido explorados, como é o caso de telureto de cádmio (CdTe), um semicondutor da família II-VI que apresenta *gap* direto de  $\approx 1,5$  eV referente a 827 nm que o torna um absorvedor de luz visível [7, 8]. Uma outra vantagem de se trabalhar com o CdTe é a possibilidade de modular o seu *gap* de energia por meio da inclusão de metais de transição em sua rede. Essas ligas são classificadas como semicondutores magnéticos diluídos (SMD) [9].

Na última década, os SMD têm atraído interesse por serem semicondutores atribuídos de propriedades magnéticas. Essa classe de materiais apresenta ligas com a fórmula química  $B_{1-x}^{II}Mn_xA^{VI}$ , em que o manganês substitui o elemento da família 2B, em uma fração molar  $x$ . Como consequência da introdução dos íons de manganês, há uma diminuição do parâmetro de rede do material e um consequente aumento do *gap* de energia [10–12].

A combinação de propriedades semicondutoras e magnéticas faz deste um material factível para explorar tanto fenômenos da física fundamental bem como possíveis aplicações tecnológicas em diferentes setores [13]. O  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  (CMT) é uma das ligas ternárias que tem despertado atenção pela vasta aplicação, como em detectores de radiação de raios-X e raios- $\gamma$ , células solares, memórias magnéticas e sensores de campo magnético [9, 14]. Dessa forma, é importante compreender os efeitos provenientes da adição de íons

magnéticos na rede do CMT e as consequências em suas propriedades optoeletrônicas.

O material CdTe (sem dopagem) já foi investigado quanto ao efeito Raman ressonante quando fotoexcitado por luz de energia  $\approx 1,58$  eV [15]. Segundo esse estudo recente, o efeito acontece devido ao acoplamento entre o fônon longitudinal óptico (LO) com o *continuum* de estados eletrônicos produzidos pela fotoexcitação próximo ao *gap* de energia do CdTe. No caso do CMT, até o presente trabalho, a dependência das frequências dos fônons longitudinais ópticos com a concentração de manganês  $x$ , sob condições ressonantes, não foram investigadas.

Com essa motivação de entender tais propriedades, um conjunto de filmes finos de CMT de diferentes concentrações de manganês foi produzido para investigar o seu efeito nos fônons ópticos polares *like*-CdTe (LO<sub>1</sub>) e *like*-MnTe (LO<sub>2</sub>). Os filmes foram depositados sobre Si (111) por meio da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE), conforme descrito na Seção 2.2. Inicialmente, foram realizadas caracterizações por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) e difração de raio-x (DRX), para caracterização estrutural e obtenção da concentração de Mn dos filmes produzidos, para garantir que foram sintetizados filmes de alta qualidade cristalina e com somente uma fase. Em seguida, usando foram realizadas caracterizações por meio da técnica de espectroscopia micro-Raman e espectroscopia de microfotoluminescência ( $\mu$ -PL).

No capítulo 2 será apresentada a estrutura cristalina do CMT e suas principais características, a técnica de crescimento MBE e a definição dos fônons ópticos polares. Nesse capítulo, falamos sobre fônons ópticos polares, e a espectroscopia Raman e espalhamento Raman ressonante. Posteriormente, os parâmetros de crescimento, as descrições das técnicas de caracterização e como as mesmas foram utilizadas, encontram-se no capítulo 3. No capítulo 4, os resultados de espectroscopia Raman e de  $\mu$ -PL são comparados e permitem definir as condições para o espalhamento Raman ressonante nas amostras produzidas. Por fim, as conclusões desta pesquisa e as possibilidades de trabalhos futuros.

# Capítulo 2

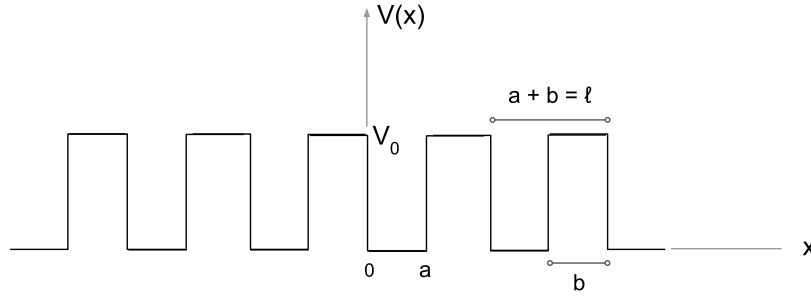
## Revisão de Literatura

Esta revisão bibliográfica consiste em apresentar o material de estudo, a técnica para seu crescimento bem como os principais conceitos usados para explicar os fenômenos observados neste trabalho.

### 2.1 Telureto de Cádmio-Manganês

Os semicondutores pertencem a uma categoria de materiais que apresentam condutividade elétrica possível de ser controlada ou modificada. Tal condutividade está entre a dos materiais condutores e isolantes [16]. A descrição dos estados permitidos e proibidos para os portadores de carga nesses materiais é dada pela teoria de bandas nos sólidos, também conhecida como a teoria da massa efetiva [1]. Essa teoria descreve o comportamento dos elétrons em um sólido cristalino sob ação de um potencial periódico. Um exemplo de modelo para uma rede periódica unidimensional pode ser visto na Fig. 2.1, onde  $a + b$  representa o espaçamento periódico dos poços de potencial e o  $V(x)$  é o potencial associado à rede [17].

Figura 2.1: Modelo unidimensional de uma rede periódica.



Fonte: Elaboração própria.

Os sólidos possuem uma alta densidade de átomos, resultando em um perfil de energia potencial complexo de ser interpretado. Além disso, os elétrons interagem entre si e os átomos na rede vibram constantemente, o que causa variações dependentes do tempo na energia potencial. Nesse caso, quando consideram-se as flutuações do potencial e a interação entre elétrons, usa-se a teoria de perturbação. Em um cristal, o elétron está sob ação de um potencial periódico possibilitando resolver o problema da estrutura de bandas com menor complexidade. Nesse caso, a estrutura de bandas para os elétrons nos semicondutores, segundo o teorema de Bloch, é proveniente das soluções da Equação de Schrödinger [1, 18]:

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x). \quad (2.1)$$

Para o caso unidimensional, as soluções dessa equação para potenciais periódicos são da forma:

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx}, \quad (2.2)$$

em que  $k$  é o número de onda,  $u_k(x) = u_k(x + l)$  é a amplitude e  $e^{ikx}$  é o termo de propagação de onda plana referente ao elétron no cristal  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  [17, 18]. A Eq. 2.2 indica que os estados estacionários do elétron sob um potencial periódico apresentam um comportamento ondulatório com  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$  e amplitude periódica [17].

Substituindo a Eq. 2.2 na Eq. 2.1, temos:

$$\frac{\partial^2 u_k(x)}{\partial x^2} + 2ik \frac{\partial u_k(x)}{\partial x} - u_k(x) \left[ \frac{-2m}{\hbar^2} (E - V(x)) + k^2 \right] = 0. \quad (2.3)$$

Baseado nos intervalos da Fig. 2.1, a Eq. 2.3, para  $0 < x < a$ , fica:

$$\frac{\partial^2 u_k(x)}{\partial x^2} + 2ik \frac{\partial u_k(x)}{\partial x} - u_k(x) \left[ -\frac{2mE}{\hbar^2} + k^2 \right] = 0, \quad (2.4)$$

e apresenta solução igual a:

$$u_k(x) = \left[ A \cos \left( \frac{2\pi}{h} \sqrt{(2Em)x} \right) + B \sin \left( \frac{2\pi}{h} \sqrt{(2Em)x} \right) \right] e^{-ikx}; \quad (2.5)$$

Para o intervalo  $a < x < b$ :

$$\frac{\partial^2 u_k(x)}{\partial x^2} + 2ik \frac{\partial u_k(x)}{\partial x} - u_k(x) \left[ \frac{-2m}{\hbar^2} (E - V_0) + k^2 \right] = 0, \quad (2.6)$$

e a solução:

$$u_k(x) = \left[ C \cosh \left( \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(V_0 - E)x} \right) + D \sinh \left( \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(V_0 - E)x} \right) \right] e^{-ikx}. \quad (2.7)$$

Ao considerar  $V(x)$  finito em todos os pontos, as Eq. 2.5, Eq. 2.7 e suas respectivas derivadas devem seguir as condições de continuidade [19]. Dessa forma, em  $x = 0$ , as Eq. 2.5 e Eq. 2.7 devem ser iguais. Portanto, resulta-se que:

$$A = C. \quad (2.8)$$

As derivadas das Eq. 2.5 e Eq. 2.7 também devem se igualar em  $x = 0$ . Nesse caso, o resultado é:

$$B\sqrt{(2Em)} = D\sqrt{2m(V_0 - E)}. \quad (2.9)$$

A continuidade em  $x = a$  em conjunto com a periodicidade requerida de  $u(x)$ , tem como resultado:  $u(a) = u(a + l)$ , ou seja,

$$[A \cos(\alpha a) + B \sin(\alpha a)] e^{-ika} = [C \cosh(\beta(a + l)) + D \sinh(\beta(a + l))] e^{-ik(a+l)}, \quad (2.10)$$

onde  $\alpha = \frac{2\pi}{h} \sqrt{(2Em)}$  e  $\beta = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(V_0 - E)}$ . A derivada da Eq. 2.5, em  $x = a$ , e da Eq. 2.7, em  $x = a + l$ , também devem ser iguais. Isso, junto a exigência de  $u(x)$  ser

periódico, implica em:

$$A\beta \sin \beta a - B\beta \cos \beta a = [C\alpha \cosh (\alpha(a+l)) + D\alpha \sinh (\alpha(a+l))] e^{-ikl}. \quad (2.11)$$

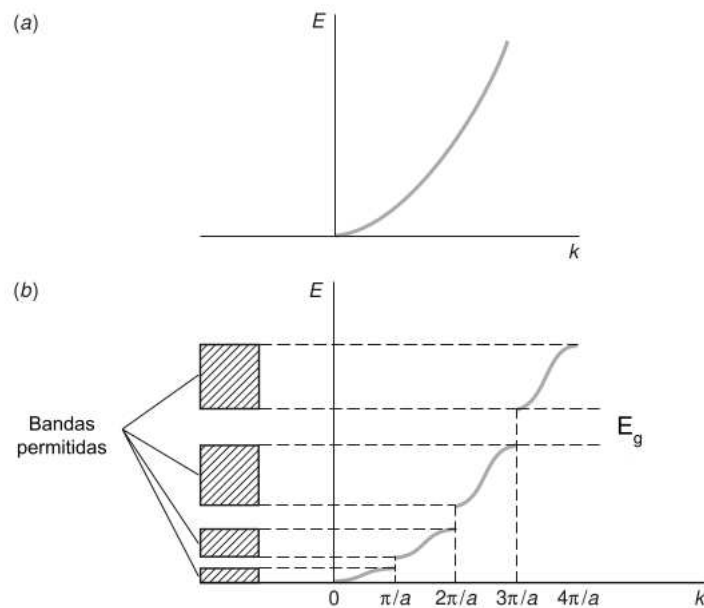
Portanto, 4 equações homogêneas com as constantes A, B, C e D foram obtidas. A primeira equação é a Eq. 2.8, a segunda Eq. 2.9, a terceira Eq. 2.10 e a quarta Eq. 2.11. O determinante para esse conjunto de equações deve ser igual a zero para que as constantes apresentem solução diferente da trivial. Dessa forma, se obtém desse determinante a função:

$$\cos ka = \frac{\beta^2 + \alpha^2}{2\beta\alpha} \sin \alpha a \sinh \beta(a+l) + \cosh \alpha(a+l) \cos \beta a. \quad (2.12)$$

O lado esquerdo dessa equação é limitado, enquanto o lado direito envolve funções hiperbólicas que podem exceder esses limites. Consequentemente, para determinados valores de energia  $E$  no lado direito da Eq. 2.12, não existem soluções reais para  $k$ , resultando em energias proibidas. Os níveis de energia possíveis dos elétrons ocuparem são agrupados em faixas contínuas de energia denominadas por bandas [20, 21]. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, em cada banda há uma capacidade específica de ocupação por elétrons. A Fig. 2.2a apresenta o comportamento da energia  $E$  de um elétron totalmente livre em função do vetor de onda  $k$ , enquanto a Fig. 2.2b mostra essa relação para um elétron quase livre considerando o potencial periódico unidimensional da Fig.2.1 com  $a = b$  e o  $V_0$  tendendo ao infinito. O intervalo sem energia permitida para a ocupação de um elétron é conhecido como o *gap* de energia e o mesmo acontece quando  $ka = \pm n\pi$ , em que  $n$  é um número inteiro e  $a$  a distância interatômica [18].

A Fig. 2.3 apresenta um diagrama simplificado das estruturas de bandas do isolante, semiconductor e condutor, respectivamente. A energia de Fermi ou nível de Fermi ( $E_f$ ) está indicada por uma linha tracejada no diagrama de bandas abaixo, em que a posição da mesma é de quando o material encontra-se à temperatura zero absoluto. A banda inferior representa a banda de valência e a superior é a banda de condução. O espaço presente entre essas bandas é a faixa de energia sem estado eletrônico disponível e é chamado de banda de *gap* ou *gap* de energia ( $E_g$ ). Essa faixa é que determina se um material é condutor ou não condutor (isolante) de corrente elétrica. No caso dos materiais isolantes, essa separação das bandas é larga, variando entre 3,5 a 6 eV ou mais de energia [16], o que faz com que os elétrons tenham dificuldade para migrar de uma banda para outra. Os condutores são

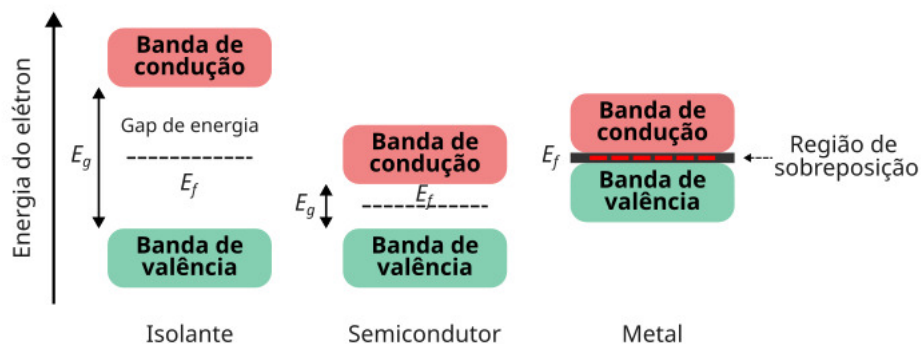
Figura 2.2: Energia em função do número de onda: (a) Elétron livre; (b) Elétron quase livre no potencial periódico unidimensional.



Fonte: Retirada de Ref. [18]

caracterizados por possuírem as bandas de valência e condução parcialmente preenchidas, ou por apresentarem uma sobreposição da banda de valência com a de condução (região de *overlap*) como acontece geralmente nos metais. Nos semicondutores, a diferença entre a energia do topo da banda de valência e o fundo da banda de condução é maior que a de um condutor e menor que a de um isolante [1]. Na Fig. 2.3 é apresentado o tipo de estrutura de banda de um semicondutor intrínseco. Entretanto, a estrutura eletrônica dos semicondutores pode ser alterada através da introdução intencional de impurezas e esses são denominados de semicondutores extrínsecos [1, 22].

Figura 2.3: Estrutura de bandas para um isolante, um semicondutor e um condutor.



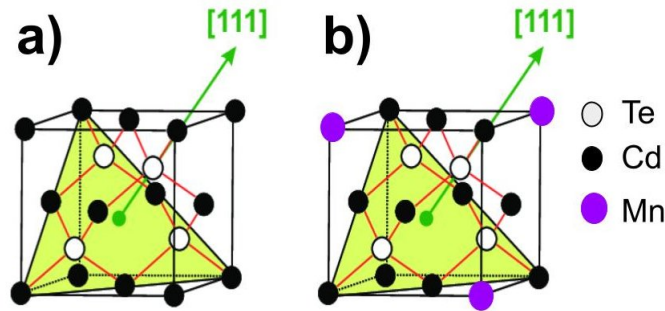
Fonte: Elaboração própria, adaptada da Ref. [23].

Dentro da categoria de materiais semicondutores encontra-se uma classe de materiais conhecida como semicondutores magnéticos diluídos (SMD) composta por ligas de diferentes formas [9]. As ligas do tipo  $B_{1-x}^{II}Mn_xA^{VI}$  têm sido investigadas nos últimos anos por sua capacidade de modulação do *gap* de energia como consequência da mudança na concentração de manganês na rede. O elemento B pertence à família 2B e o elemento A representa o elemento da família 6A da tabela periódica. O manganês, um metal de transição, substitui, aleatoriamente, o elemento da família 2B na rede do material. A inclusão de impurezas magnéticas, como o manganês, nos semicondutores desse tipo introduz tanto propriedades magnéticas quanto permite modular as propriedades semicondutoras [9]. O telureto de cádmio (CdTe) é um semicondutor do grupo II-VI que apresenta uma banda de energia proibida (*bandgap*) direto de  $\approx 1,5$  eV. Essa característica permite a este material absorver fótons na região do espectro visível da luz até o infravermelho próximo, que possibilitam, por exemplo, aplicações em células fotovoltaicas [7, 8]. Esse material pode se tornar um SMD na forma de  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  (CMT), onde o  $x$  que é a fração molar de manganês pode ser controlado usando diferentes técnicas de síntese. O valor de  $x$  permite a modificação do parâmetro de rede e, como consequência, a modulação do *gap* de energia do material, o que torna esta estrutura uma plataforma, por exemplo, para estudos de interação da luz com a matéria [10–12]. Além disso, as propriedades magnéticas desse tipo de semicondutor atribuem a possibilidade de aplicá-lo em memórias magnéticas e sensores de campo magnético [9, 14]. Sendo assim, o CMT é um exemplo de SMD de interesse para estudos de óptica e spintrônica.

O telureto de cádmio manganês é uma liga ternária de ligação tetraédrica  $s-p^3$  a partir da interação de troca entre os elétrons da banda  $3d^5$  dos íons de manganês com os elétrons da banda  $s-p$  (orbitais s e p) do sistema. Tal interação tem como consequência um desdobramento intenso dos níveis eletrônicos do material [24–26]. A estrutura cristalina do CMT é do tipo blenda de zinco em um intervalo de concentração de manganês específico, entre 0% (CdTe puro) e 77% [24]. A Fig.2.4 mostra duas estruturas blenda de zinco na orientação cristalográfica (111), onde a Fig.2.4a) representa o CdTe, e a Fig.2.4b) o CMT. Isso é, o CdTe e o CMT possuem a mesma forma de célula unitária para um intervalo específico de concentrações de manganês [27]. Em suas devidas posições na célula, os círculos preenchidos de preto representam os átomos de cádmio e os sem preenchimento os de telúrio. Na Fig. 2.4b), há círculos preenchidos na cor violeta que representam o

manganês. Observa-se ao comparar ambas células unitárias, que os átomos de manganês da Fig. 2.4b) ficam posicionados onde alguns átomos de cádmio da Fig. 2.4a) ficavam localizados. Isso se deve ao fato do manganês substituir o cádmio na rede. A substituição do

Figura 2.4: Estrutura cristalina do tipo blenda de zinco: a) CdTe; b)  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  para  $0 \leq x \leq 0,77$ .



Fonte: Modificada de Ref. [28].

cádmio pelo manganês ocorre de forma aleatória na rede. Logo, o parâmetro de rede pode ser determinado pela lei de Vegard, descrita pela Eq. 2.13 [1], onde  $a_{\text{II-VI}}$  corresponde ao parâmetro de rede do CdTe e  $a_{\text{Mn-VI}}$  ao do MnTe:

$$a = (1 - x)a_{\text{II-VI}} + xa_{\text{Mn-VI}}. \quad (2.13)$$

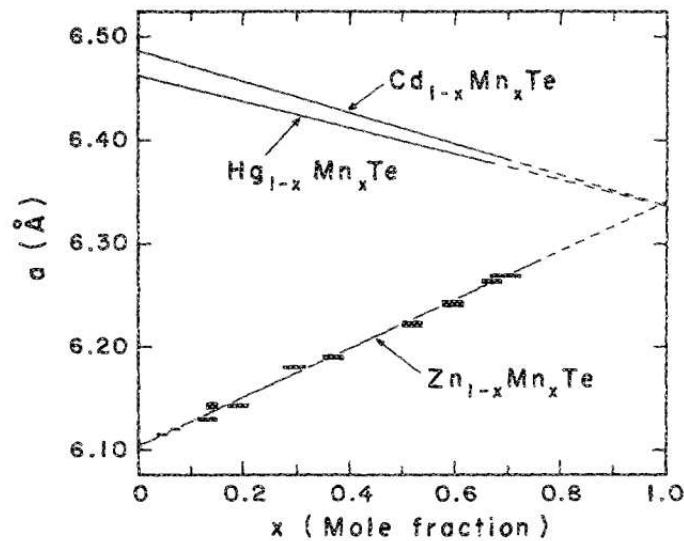
Abaixo, a Fig.2.5 apresenta a existência de uma relação linear entre o parâmetro de rede das ligas  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  e  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  em relação ao parâmetro  $x$ . Na mesma figura também é apresentada a extrapolação do ajuste para encontrar o que seria o parâmetro de rede caso o manganês substituísse completamente o cádmio ( $a_{\text{MnTe}} \approx 6.334 \text{ \AA}$ ), mesmo que o MnTe puro não seja encontrado na natureza.

Visto que o manganês substitui o cádmio na rede do CdTe e que o aumento da concentração de manganês na liga significa a redução do parâmetro de rede, a consequência desse processo é o aumento do *gap* de energia em função da maior quantidade de Mn. Esse fato permite alterar significativamente a absorção óptica do SMD levando-o, por exemplo, de um material opaco para transparente sob incidência de luz visível [29].

## 2.2 Epitaxia por Feixe Molecular

A Epitaxia por Feixe Molecular, mais conhecida por sua sigla em inglês MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) é considerada uma das técnicas mais utilizadas para o crescimento de

Figura 2.5: Relação linear entre o parâmetro de rede das ligas  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  e  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  em função da fração molar de manganês ( $x$ ).



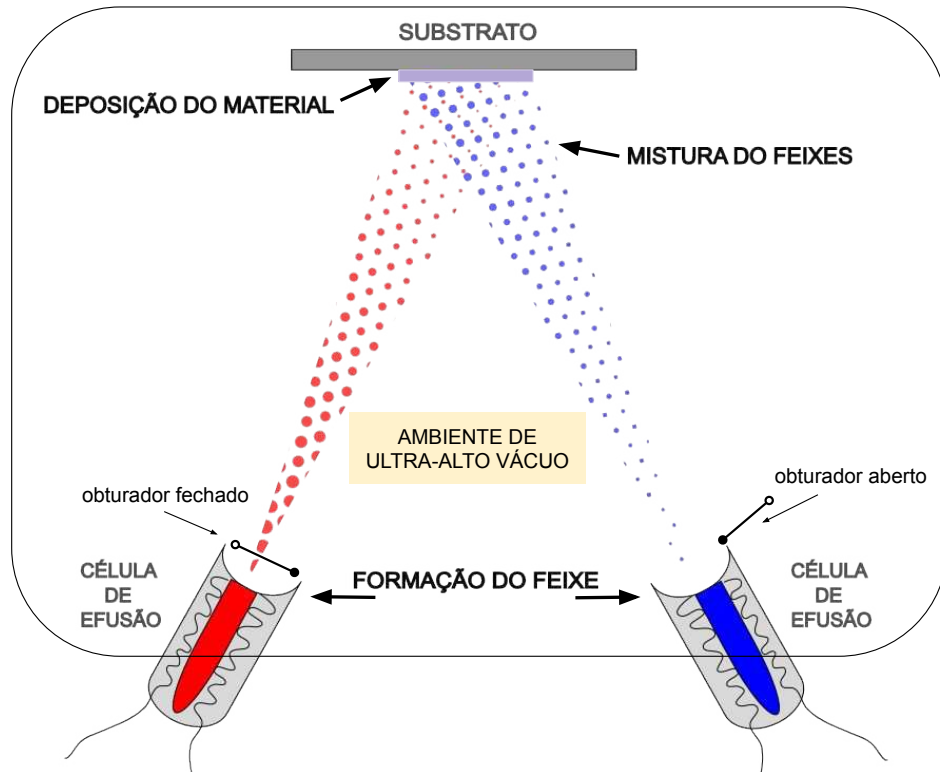
Fonte: Retirada de Ref.[24].

filmes finos semicondutores de alta qualidade, por possibilitar a fabricação de ligas sem a necessidade de grandes quantidades de material a ser depositado [30–32]. Nessa técnica, do tipo deposição na fase vapor (PVD, do inglês *Physical Vapor Deposition*), a obtenção de filmes finos acontece por consequência da evaporação de átomos ou moléculas que se dirigem e aderem à superfície de um substrato. Nesse caso, o crescimento é chamado de epitaxial quando o filme fino segue a mesma orientação cristalográfica do substrato de deposição [33].

A Fig. 2.6 é um esquema ilustrativo que apresenta a configuração dentro da câmara de MBE e os principais fenômenos físicos nesse sistema. As células de efusão ou fontes de efusão armazenam os componentes químicos e são posicionadas na parte inferior da câmara principal, enquanto o substrato fica fixo na parte superior para receber os átomos ou moléculas do feixe. Nessa configuração ocorrem três fenômenos distintos: a formação do feixe, a mistura dos feixes e a deposição do material [34]. A formação do feixe molecular acontece por efeito Joule quando a temperatura de efusão do material das fontes é atingida. Após formado, a passagem ou a interrupção do feixe é feita de forma mecânica, abrindo ou fechando os obturadores. Quando duas ou mais células de efusão são acionadas, a mistura na forma gasosa dos feixes acontece, iniciando assim as ligações químicas [35]. Posteriormente, ocorre a deposição do material formando o filme fino na superfície do substrato. Vale ressaltar que ao decorrer do crescimento tais processos acontecem

simultaneamente. Em um sistema de MBE espera-se obter filmes finos de espessuras

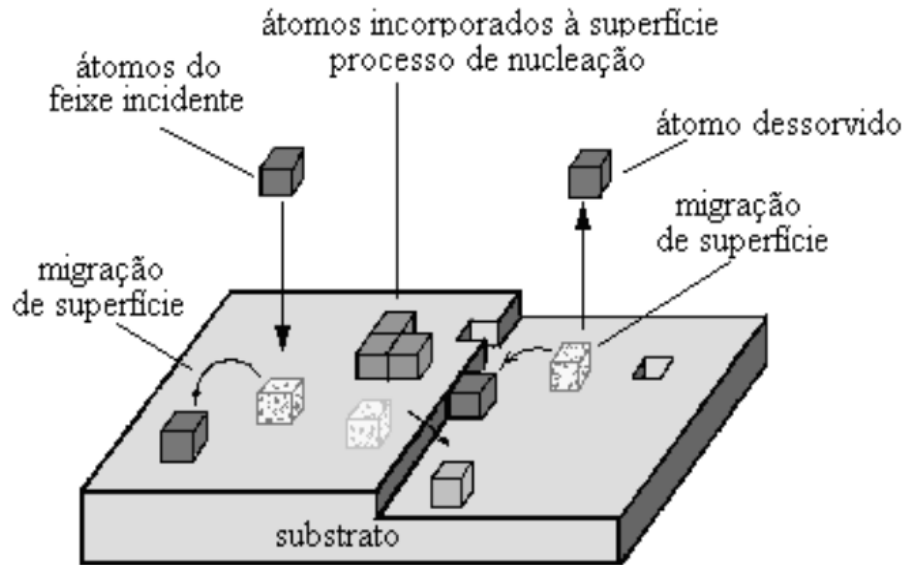
Figura 2.6: Ilustração das três fases principais para a formação de filme fino em uma câmara de MBE.



Fonte: Elaboração própria.

uniformes. Para que isso aconteça os parâmetros que envolvem o controle do fluxo de material dentro da câmara de crescimento e a configuração entre as fontes e o substrato são os pontos cruciais. Nessa situação, toda a câmara deve ser mantida em um ambiente de ultra-alto vácuo, onde a pressão fica inferior à  $10^{-9}$  Torr para garantir que o fluxo de material para o substrato seja uniforme; também é preciso que tanto as fontes quanto o substrato sejam aquecidos em uma temperatura constante. Além disso, a taxa de crescimento deve favorecer a chamada migração, fenômeno responsável pela cristalinidade do filme fino. Esse processo acontece junto à outros que envolvem a cinética dos átomos na superfície do substrato, como mostra a Fig. 2.7. Adsorção, migração, nucleação e dessorção são provenientes da diferença de temperatura do substrato e do feixe, que na maioria das vezes é menor que a temperatura das fontes de efusão. Dessa forma, alguns átomos ficam no substrato (adsorção) e começam a se juntarem (nucleação) para a formação do filme, outros não se aderem (dessorção). Acontece também o movimento de alguns átomos na superfície (migração) até que eles se estabilizem energeticamente [36].

Figura 2.7: Processos que ocorrem durante o crescimento na câmara de MBE.



Fonte: Retirada de Ref.[36].

Portanto, durante todo o crescimento epitaxial, os parâmetros de temperatura e vácuo são cuidadosamente monitorados para que haja estabilidade no sistema. O resultado de um crescimento estável é uma taxa de crescimento controlada. Em geral, essa taxa para o MBE é de uma monocamada atômica por segundo, permitindo assim a obtenção de filmes com espessura de poucos nanômetros [36]. Essa taxa, porém, não é um padrão para todas as fontes de efusão, e deve ser especificada para cada uma usada, podendo ser alterada por variação da temperatura e do vácuo no momento do crescimento.

## 2.3 Fônons Ópticos Polares

Os fônons são pseudopartículas que emergem de excitações coletivas da rede, onde os átomos ou moléculas na rede cristalina vibram em frequências específicas. Essas excitações são vibrações mecânicas quantizadas que seguem a estatística de Bose–Einstein [37]. Antes de especificar como se dá essa vibração é preciso ressaltar o comportamento de minimização de energia dos átomos em uma rede. Na formação de um cristal, os átomos se aproximam por meio de um potencial atrativo e se afastam através de um potencial repulsivo [1]. A repulsão dos elétrons dos átomos da vizinhança faz com que exista uma distância máxima em que a interação seja permitida. Quando essa distância é atingida, uma força restauradora  $F$  (Eq.2.14) atua no sentido de fazer com que os átomos voltem

para a sua posição de equilíbrio:

$$F = -C\Delta R, \quad (2.14)$$

onde  $C$  é a constante de força do material e  $R$  a distância interatômica.

Em um sólido cristalino que envolve dois ou mais átomos de cargas elétricas distintas (ânions e cátions), a força restauradora tem a contribuição da polarização do meio. Exemplos de sólidos como estes são os semicondutores binários (p. ex. GaAs, InP, CdTe) e ternários (p. ex. Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As, Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>P, Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te). As vibrações dos íons de cargas elétricas opostas nesses semicondutores produzem um campo elétrico macroscópico e de longo alcance que deve ser adicionado ao potencial de deformação no cálculo dos mecanismos de espalhamento elétron-fônon no material [38]. De fato, o processo de espalhamento do elétron com este campo elétrico domina nos compostos do tipo II-VI e III-V. Esses fônons são chamados de fônons ópticos polares, para distingui-los dos fônons ópticos em semicondutores que apresentam somente um tipo de átomo na rede, como nos casos do silício e do germânio, por exemplo. Para ilustrar este problema, a Fig. 2.8 apresenta os modos de vibração possíveis de uma rede diatômica qualquer, em que os círculos maiores representam os cátions e os menores são os ânions, as setas indicam a direção do movimento dos mesmos e o vetor  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda associado. Na Fig. 2.8a) a direção de vibração é perpendicular ao vetor de onda da rede (vibração transversal) e Fig. 2.8b) as vibrações estão na mesma direção de propagação (vibração longitudinal).

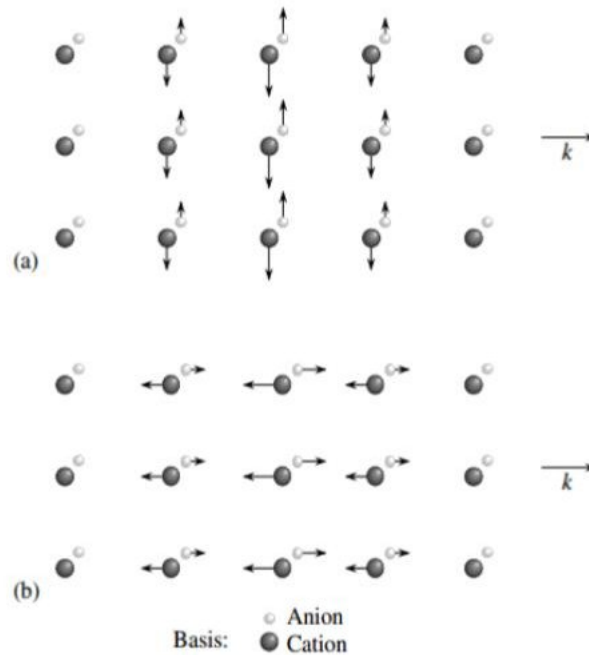
Ao utilizar a teoria das vibrações de rede cristalina com impurezas substitucionais, como é o caso do Mn na rede do CdTe, a presença do manganês resulta em um modo de vibração local de alta frequência [39]. Esse modo de vibração está associado a quantidade da impureza presente representada pela fração molar  $x$ . Dessa forma, considerando um cristal de Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te será desenvolvido a seguir, baseado na Ref. [39], uma forma de encontrar as relações das frequências transversais e longitudinais em função de  $x$ . Essa demonstração se assemelha à interação de Fröhlich que descreve a interação dos elétrons com os fônons longitudinais ópticos [38].

A equação de movimento para esse caso é a Eq. 2.15 [38]:

$$M \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} = -M\omega_0^2 \mathbf{u} + ze\mathbf{E}_l, \quad (2.15)$$

onde  $M$  é a massa reduzida referente aos átomos da rede,  $\omega_0$  a frequência angular do

Figura 2.8: (a) Vibração transversal; (b) Vibração longitudinal.



Fonte: Retirada de Ref. [1].

modo local,  $\mathbf{u}$  deslocamento relativo entre as cargas positivas e negativas,  $ze$  é a carga devido a um cristal de CdTe com parte do cádmio substituído por Mn e o  $\mathbf{E}_l$  representa o campo elétrico local onde o íon de manganês está localizado. Esse campo depende do campo elétrico macroscópico  $\mathbf{E}$  e da polarização uniforme  $\mathbf{P}$  da liga, como pode ser visto na Eq. 2.16:

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}. \quad (2.16)$$

A polarização do meio, descrita pela Eq. 2.17, depende da concentração  $x$  de manganês, do volume da célula primitiva  $\Omega_0$  e da constante dielétrica de alta frequência  $n^2$ , em que  $n$  é o índice de refração:

$$\mathbf{P} = \frac{xze}{\Omega_0 n^2} \mathbf{u}. \quad (2.17)$$

O campo macroscópico  $\mathbf{E}$ , o  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ , seguem as equações da eletrostática, onde o divergente de  $\mathbf{D}$  e o rotacional de  $\mathbf{E}$  são nulos. No caso de uma onda longitudinal o  $\mathbf{D} = 0$ , isso significa então que o campo  $\mathbf{E}$  é escrito como na Eq. 2.18:

$$\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}. \quad (2.18)$$

No caso de uma onda transversal, o campo local (Eq. 2.16) não tem a contribuição

do campo elétrico macroscópico pois o mesmo é nulo nessa situação. Dessa forma,  $\mathbf{E}_l$  é escrito somente em função do termo de polarização, como expresso na Eq. 2.19:

$$\mathbf{E}_l = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}. \quad (2.19)$$

Substituindo a Eq. 2.18 na Eq. 2.16, o campo local para uma onda longitudinal fica da seguinte forma:

$$\mathbf{E}_l = -\frac{8\pi}{3} \mathbf{P}. \quad (2.20)$$

O desenvolvimento acima baseado na Ref. [39] possibilita escrever as relações das frequências transversal óptica (TO) e longitudinal óptica (LO). Isso é, sabendo o termo de polarização (Eq. 2.17), os campos locais, tanto o transversal (Eq. 2.19) quanto o longitudinal (Eq. 2.20), é possível substituí-los na Eq. 2.15 para encontrar o  $\omega_{TO}^2$  e o  $\omega_{LO}^2$  a seguir:

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 - \frac{x}{3} \frac{4\pi z^2 e^2}{M\Omega_0 n^2}; \quad (2.21)$$

$$\omega_{LO}^2 = \omega_0^2 + \frac{2x}{3} \frac{4\pi z^2 e^2}{M\Omega_0 n^2}, \quad (2.22)$$

em que  $z/M$  é uma constante fenomenológica.

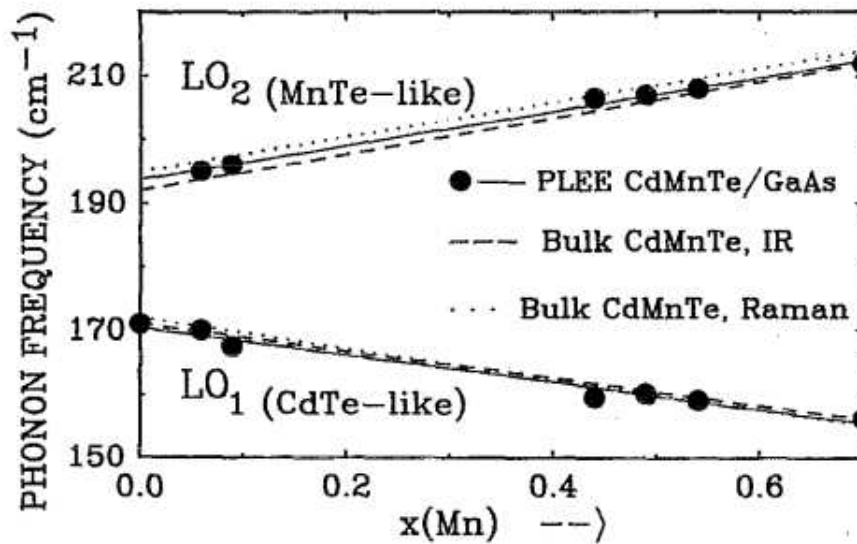
Por expansão em série de potência das Eq. 2.21 e Eq. 2.22 e considerando que  $\frac{4\pi z^2 e^2}{M\Omega_0 n^2 \omega_0} \ll 1$ , encontra-se as relações de frequência. Dessa maneira, a Eq. 2.23 e a Eq. 2.24 apresentam, respectivamente, a dependência entre o fônon longitudinal óptico  $\omega_{LO}$  e o transversal óptico  $\omega_{TO}$  com a fração molar  $x$  de manganês:

$$\omega_{TO} = \omega_0 - \frac{x}{6} \frac{4\pi z^2 e^2}{M\Omega_0 n^2 \omega_0}; \quad (2.23)$$

$$\omega_{LO} = \omega_0 + \frac{x}{3} \frac{4\pi z^2 e^2}{M\Omega_0 n^2 \omega_0}. \quad (2.24)$$

O gráfico a seguir (Fig.2.9) é de um estudo feito em CMT crescido em substrato de GaAs pela técnica de Epitaxia e Evaporação por Laser Pulsado (PLEE, do inglês *Pulsed Laser Evaporation and Epitaxy*). Verifica-se um comportamento linear entre a frequência dos fônons longitudinais ópticos em função da concentração de manganês. Diferente desse estudo, no presente trabalho todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e a proposta foi comparar as frequências dos modos longitudinais ópticos de um conjunto de amostras de CMT com valores de  $x$  variados ( $0 \leq x \leq 0,67$ ) usando três linhas de laser

Figura 2.9: Frequência dos fônons longitudinais ópticos referentes ao CdTe ( $LO_1$ ) e ao MnTe ( $LO_2$ ) em relação à fração molar de manganês ( $x$ ). Pontos experimentais obtidos por espectroscopia Raman à 80 K e fotoexcitação de energia 2,4 e 2,7 eV em CMT/GaAs; Linha sólida: ajuste linear dos pontos experimentais; Linha pontilhada: ajuste linear de medidas de espectroscopia Raman a 80 K em *bulk* de CMT; Linha tracejada: ajuste linear de caracterização via espectroscopia de infravermelho (IR) a 50 K em *bulk* de CMT.



Fonte: Retirada de Ref.[9].

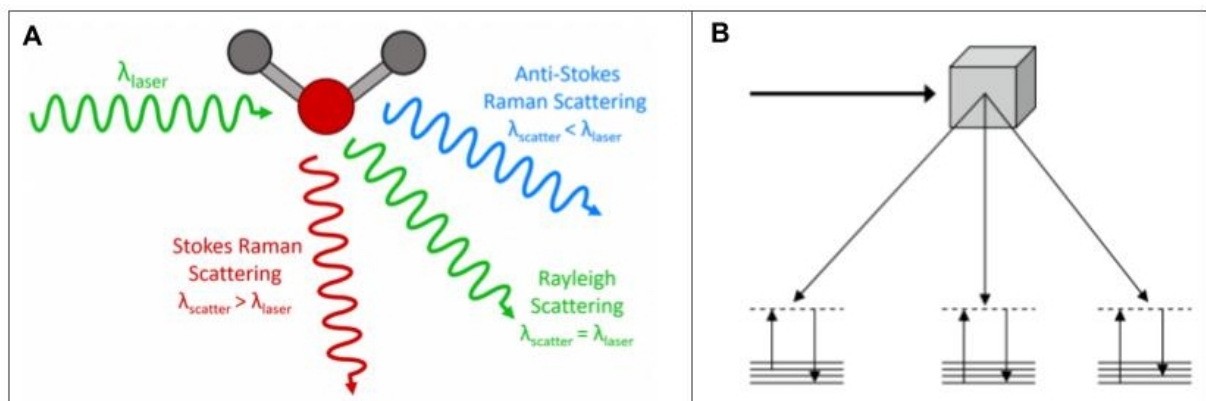
de energia distintas (1,58, 1,96 e 2,41 eV).

## 2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização experimental não destrutiva que permite investigar a estrutura e a composição química de materiais por meio do espalhamento Raman [40–42]. O efeito Raman é um espalhamento inelástico de luz, em que acontece quando a luz é incidida em um material e a resposta dessa interação (reflexão da luz) resulta em uma luz de comprimento de onda diferente da de incidência [43, 44]. O nome da técnica foi dado em homenagem ao nobel de Física da década de 30, Chandrasekhara Venkata Raman, que observou esse espalhamento [44, 45]. A Fig. 2.10A ilustra esse espalhamento de luz: a onda verde representa a incidência de luz de comprimento de onda no verde e as demais representam a luz espalhada. Quando a luz é incidida na amostra o espalhamento da mesma, após a interação, pode acontecer de três maneiras: Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. A Fig.2.10B pode ser usada para diferenciá-los, onde a seta na horizontal apontada para o cubo representa a luz monocromática sendo incidida

na amostra e as três setas que saem do cubo apontam para os possíveis espalhamentos mediante a interação luz-matéria. O primeiro esquema corresponde ao espalhamento anti-Stokes e os seguintes ao Rayleigh e Stokes. O espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico) é o que apresenta a maior contribuição, em que a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente. Para o de Stokes e anti-Stokes a energia de espalhamento é diferente em relação a da luz incidente na amostra. O espalhamento anti-Stokes acontece quando a luz espalhada tem frequência maior que a frequência da luz incidente, enquanto que no espalhamento Stokes a luz espalhada tem energia menor que a da luz incidente.

Figura 2.10: A) Ilustração do espalhamento inelástico de luz; B) Incidência da luz e os três tipos de espalhamento referentes a interação com a amostra.



Fonte: A) Retirada de Ref.[46]; B) Retirada de Ref.[47]

Os espectros Raman são comumente plotados em relação à intensidade da radiação espalhada (unidades arbitrárias) em função do deslocamento Raman em  $\text{cm}^{-1}$ . Esse deslocamento é resultado da diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado.

## Teoria Macroscópica

Nesta seção, toda a descrição do espalhamento Raman será baseada na Ref.[44]. Dessa forma, começaremos usando a teoria eletromagnética clássica, assumindo que a luz incidente no meio seja descrita em forma de onda plana senoidal, de acordo com a relação abaixo:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t), \quad (2.25)$$

onde  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico,  $\omega_i$  e  $\mathbf{k}_i$  são, respectivamente, a frequência e o vetor de onda referente à luz incidente. Em uma primeira abordagem, supõe-se que o meio é infinito e isotrópico, de forma que os efeitos de espalhamento na superfície ou relativos ao tamanho

finito do material possam ser desconsiderados. Nesse caso, a susceptibilidade elétrica poderá ser descrita por uma grandeza escalar  $\chi$ .

O campo elétrico da Eq.2.25 induz uma polarização no meio, descrita por

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t). \quad (2.26)$$

onde tal polarização produz radiação com frequência igual a da luz incidente, e portanto se refere ao espalhamento elástico Rayleigh da luz no material.

Em um cristal semiconductor, a susceptibilidade elétrica do meio sofre modificações devido a excitação térmica das vibrações da rede. Os modos normais de vibração da rede podem ser descritos por ondas planas, conforme a relação a seguir

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t), \quad (2.27)$$

onde  $\mathbf{q}$  é o vetor de onda e  $\omega_0$  a frequência.

A frequência de oscilação do campo elétrico associado ao espectro eletromagnético visível da luz é da ordem de  $10^3$  THz, o que é muito maior que a frequência associada às vibrações da rede, relacionadas aos movimentos dos núcleos atômicos pesados. Por outro lado, os elétrons são muito mais leves e portanto capazes de seguir a oscilação imposta pelo campo elétrico oscilante. À temperatura ambiente, as amplitudes das oscilações atômicas são pequenas em comparação com o parâmetro de rede do cristal. Sendo assim, podemos expandir a susceptibilidade elétrica como uma série de Taylor na variável  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ , como

$$\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) + \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.28)$$

O primeiro termo da relação acima representa a susceptibilidade do meio, sem flutuações. Já o segundo termo contém a susceptibilidade induzida pelas oscilações da rede. A polarização do meio então pode ser obtida pela substituição da Eq. 2.28 na Eq. 2.26, o que resulta na Eq. 2.29, onde  $\mathbf{P}_0$  é a polarização que encontra-se em fase com a luz incidente (Eq. 2.30) e  $\mathbf{P}_{\text{ind}}$  é a polarização que é induzida pelas vibrações na rede (Eq. 2.31).

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}). \quad (2.29)$$

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t). \quad (2.30)$$

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t). \quad (2.31)$$

Os termos cossenoidais da Eq. 2.31 podem ser rearranjados, de forma a escrevê-la como

$$\mathbf{P}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \{ \cos [(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0)t] + \cos [(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0)t] \}. \quad (2.32)$$

Tais termos cossenoidais indicam que a polarização induzida produzirá radiação cujas frequências são distintas da frequência da luz incidente, e portanto são associadas ao espalhamento inelástico (espalhamento Raman). O primeiro termo ondulatório, responsável pelo deslocamento Stokes da luz, possui frequência menor que a frequência da luz incidente  $\omega_S = (\omega_i - \omega_0)$  e um vetor de onda associado  $\mathbf{k}_S = (\mathbf{k}_i - \mathbf{q})$ . Este termo é responsável pelo deslocamento Stokes da luz. O segundo termo ondulatório possui frequência maior que a frequência da luz incidente  $\omega_{AS} = (\omega_i + \omega_0)$  e um vetor de onda associado  $\mathbf{k}_{AS} = (\mathbf{k}_i + \mathbf{q})$ . A este termo é atribuído o deslocamento anti-Stokes da luz.

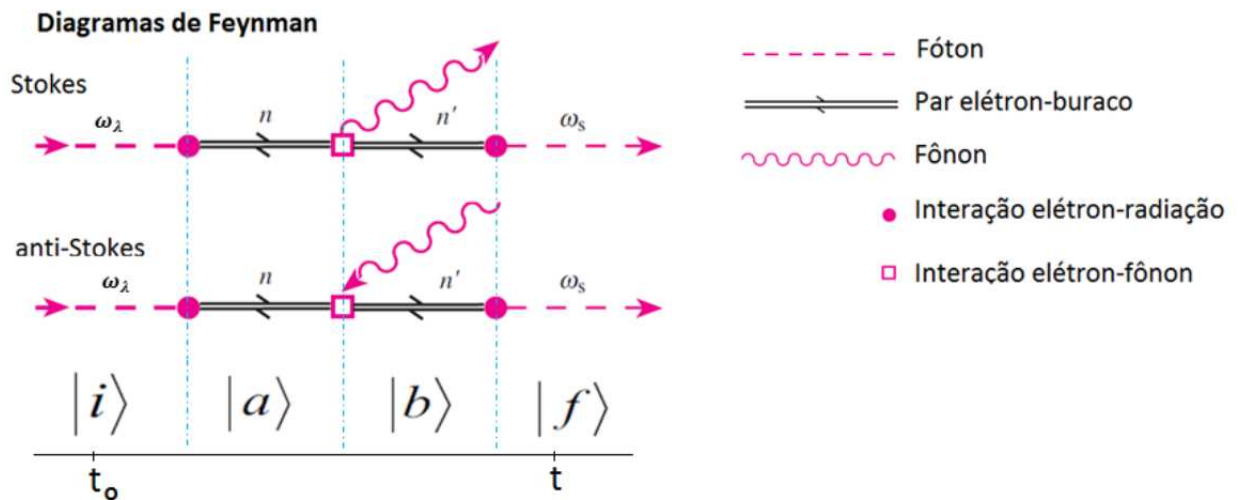
## Teoria Microscópica

Ainda seguindo a Ref.[44], a descrição microscópica do espalhamento inelástico de luz por fônons em um material do tipo semicondutor também será descrita nesta seção. Quando os fótons referentes ao espectro visível da luz incidem em um material, eles acoplam com os elétrons do material, o que pode ser descrito pela hamiltoniana de interação  $H_{eR}$ . Vamos avaliar o espalhamento Stokes. Antes do espalhamento, o estado inicial  $|i\rangle$  do sistema leva em consideração o número de fótons envolvidos, com frequências  $\omega_i$  e  $\omega_S$ , o número de fônons termicamente excitados e o número de elétrons no estado fundamental. O fóton incidente cria um par elétron-buraco e excita o semicondutor para um estado intermediário que chamaremos de  $|a\rangle$ . Devido a interação elétron-fônon, associada a hamiltoniana de interação  $H_{e-ion}$ , o par elétron-buraco é espalhado criando um fônon, e o sistema vai para um outro estado intermediário  $|b\rangle$ . Finalmente, o par elétron-buraco

se recombina, criando o fóton espalhado. Uma vez que foi criado um fônon, e o sistema atinge o estado  $|f\rangle$ . Dessa forma, os elétrons atuam como mediadores do espalhamento inelástico da luz pelos fônons, embora permaneçam inalterados ao final do processo.

Considerando que todas as interações nos processos de espalhamento Raman que foram mencionados sejam fracas, é possível calcular a probabilidade de espalhamento para fônons utilizando a teoria de perturbação de terceira ordem. Uma forma de facilitar os cálculos e também o entendimento dos processos envolvidos é através dos diagramas de Feynman. A Fig. 2.11 apresenta dois desses diagramas, um para o espalhamento Stokes e o outro para o anti-Stokes. As setas, denominadas de propagadores, são usadas para indicar quando as excitações foram criadas ou aniquiladas em cada interação, onde a seta indicada para o vértice significa que houve aniquilação. Os pontos preenchidos e os quadrados posicionados nas vértices representam as interações.

Figura 2.11: Diagramas de Feynman que representam os processos que contribuem para o espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes.



Fonte: Retirada da Ref. [49].

A probabilidade de espalhamento do estado inicial para o estado final pode ser obtida via Regra de Ouro de Fermi. Para isso, é importante interpretar cada etapa associada ao diagrama de Feynman (Fig. 2.11). A primeira contribuição para a probabilidade de espalhamento (primeiro vértice) é escrito em termos do estado inicial  $|i\rangle$  de energia inicial  $E_i$  e do estado eletrônico intermediário  $|n\rangle$  de energia  $E_n$ , como:

$$\sum_n \frac{\langle n | \mathcal{H}_{eR}(\omega_i) | i \rangle}{\hbar\omega_i - (E_n - E_i)}, \quad (2.33)$$

onde  $\mathcal{H}_{\text{eR}}$  é a Hamiltoniana de interação elétron-fóton ( $\mathcal{H}_{\text{eR}} = \frac{e}{mc} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ ). No denominador, o sinal da energia  $\hbar\omega_i$  depende se houve emissão ou absorção do pacote de energia, em que o sinal negativo indica que o fóton foi emitido. O segundo vértice envolve, além dos estados relacionados à primeira interação, um segundo estado intermediário chamado de  $|n'\rangle$  e de energia  $E'_n$ . Dessa forma, a probabilidade de espalhamento é:

$$\sum_{n,n'} \frac{\langle n' | \mathcal{H}_{\text{e-ion}}(\omega_0) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{\text{eR}}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_{n'} - E_i)]}, \quad (2.34)$$

Através da Regra de Ouro de Fermi, é possível calcular a probabilidade de transição de um sistema a partir do seu estado inicial  $|i\rangle$  para o estado final  $|f\rangle$ . Assim, para o caso de somente o primeiro diagrama (Stokes) da Fig. 2.11 contribuir para o espalhamento, a probabilidade é calculada pela Eq. 2.35:

$$P_{\text{ph}}(\omega_s) = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle i | \mathcal{H}_{\text{eR}}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | \mathcal{H}_{\text{e-ion}} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{\text{eR}}(\omega_i) | i \rangle}{[(\hbar\omega_i - (E_n - E_i))][\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_{n'} - E_i)]} \right|^2 \times \delta[\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s], \quad (2.35)$$

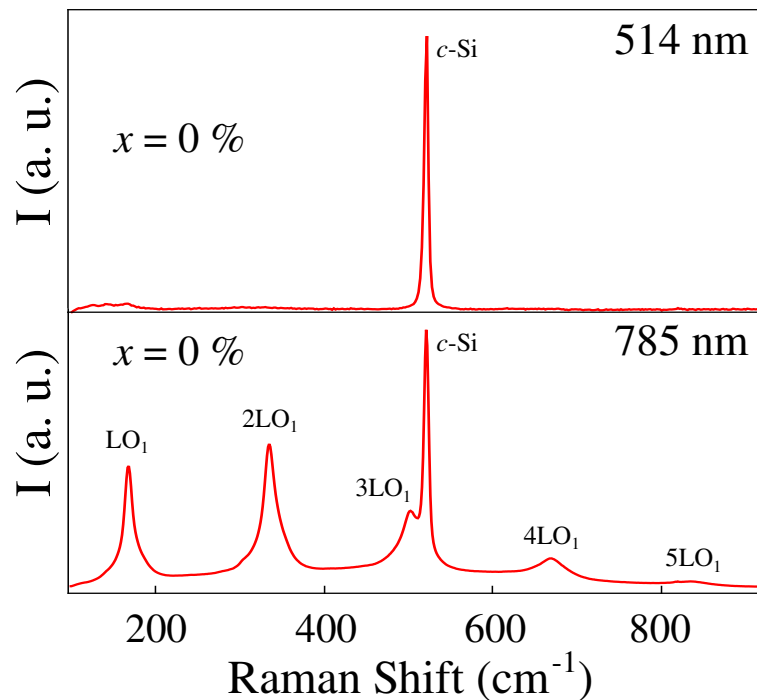
onde a função delta aparece devido a conservação de energia. Caso ambos os diagramas da Fig. 2.11 contribuíssem com o espalhamento Raman, então é preciso somar ambas as contribuições e elevar ao quadrado, como feito na Eq. 2.35 [44]. Ademais, tal equação permite deduzir mais do que a energia dos fônons, também possibilita obter informações sobre o meio [50]. No caso da energia dos fônons, somente a condição de conservação de energia na dispersão de luz é utilizada [44].

## Espalhamento Raman Ressonante

A probabilidade de acontecer o espalhamento Raman em uma determinada amostra envolve diferentes interações, como a elétron-fônon, elétron-fóton e a estrutura eletrônica de bandas [44, 51]. Em muitos casos, a determinação de informações do meio é dificultada devido ao envolvimento de muitos estados intermediários provindos dessas interações. Assim, a redução da quantidade de estados intermediários é uma estratégia, onde interações específicas dominem durante o espalhamento [44]. Isso é possível ajustando o laser usado para excitar o material. Esse ajuste, em que o comprimento de onda é alterado, deve ser feito de maneira a ocorrer ressonância com a transição eletrônica entre os níveis ele-

trônicos reais do material. Esse tipo de medida é chamada de espectroscopia Raman ressonante. Diferente do espalhamento Raman convencional, o espalhamento Raman ressonante tem como característica um sinal intenso e bem definido. A Fig. 2.12 trás uma comparação entre um espectro obtido pela linha de laser de 514 nm e outro de 785 nm, ambos de uma mesma amostra de CdTe e normalizados pelo modo longitudinal óptico do Si ( $520,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Observa-se que o sinal do primeiro espectro é menos intenso e não apresenta os mesmos modos de vibração destacados no outro. Isso acontece porque a energia do fóton incidente no segundo espectro é igual ou próxima da energia de transição eletrônica do telureto de cádmio (1,5 eV).

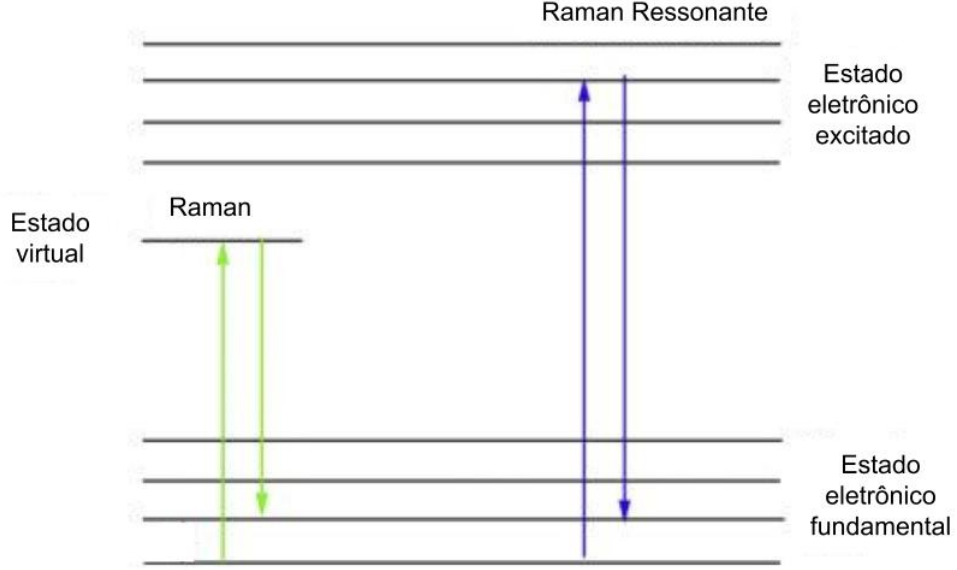
Figura 2.12: Espectros Raman de amostra de CdTe obtidos pelas linhas de laser de 514 e 785 nm, respectivamente.



Fonte: Elaboração própria.

A Fig. 2.13 ilustra os dois fenômenos, primeiro o espalhamento Raman convencional e depois o Raman ressonante. A seta verde apontando para cima representa o elétron excitado que sai do estado eletrônico fundamental para o estado virtual e a seta de mesma cor para baixo é o decaimento desse mesmo elétron. No segundo caso, o elétron consegue atingir o estado eletrônico excitado (seta azul para cima) porque foi dada energia suficiente para o mesmo e depois volta para o seu estado fundamental.

Figura 2.13: Espectroscopia Raman convencional e a ressonante.



Fonte: Adaptada da Ref. [52].

Nas condições de ressonância, é possível tratar as contribuições dos termos não ressonantes na probabilidade como sendo constantes. Assumindo que o estado eletrônico inicial  $|0\rangle$  é o estado fundamental do semicondutor de energia nula e que na ressonância o estado intermediário é  $|a\rangle$  de energia  $E_a$ , é possível fazer uma aproximação da probabilidade de espalhamento Raman por:

$$P(\omega_i) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_{eR}(\omega_i) | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{e-ion} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{eR}(\omega_s) | 0 \rangle}{(E_a - \hbar\omega_i)(E_a - \hbar\omega_s)} + C \right|^2, \quad (2.36)$$

onde a constante  $C$  engloba os termos menos ressonantes e os não ressonantes, e  $\hbar\omega_i$  e  $\hbar\omega_s$  são as energias de incidência e espalhamento. Percebe-se que quando  $\hbar\omega_i$  ou  $\hbar\omega_s$  for próximo da energia  $E_a$  a intensidade Raman divergirá, onde ambas as situações são tipos de ressonância. Quando  $E_a = \hbar\omega_i$  a ressonância é do tipo *incoming* e se  $E_a = \hbar\omega_s$  denomina-se *outgoing*. Como a divergência na Eq. 2.36 é incoerente fisicamente, considera-se um tempo de vida finito  $\tau_a$  relacionado a processos de decaimento, tanto radiativos quanto não radiativos, no estado  $|a\rangle$ . Assim, a Eq. 2.36 pode ser reescrita:

$$P(\omega_i) \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_{eR}(\omega_i) | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{e-ion} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{eR}(\omega_s) | 0 \rangle}{(E_a - \hbar\omega_i - i\Gamma_a)(E_a - \hbar\omega_s - i\Gamma_a)} + C \right|^2, \quad (2.37)$$

onde  $i\Gamma_a$  é o termo de amortecimento.

# Capítulo 3

## Crescimento e Caracterização do CdMnTe

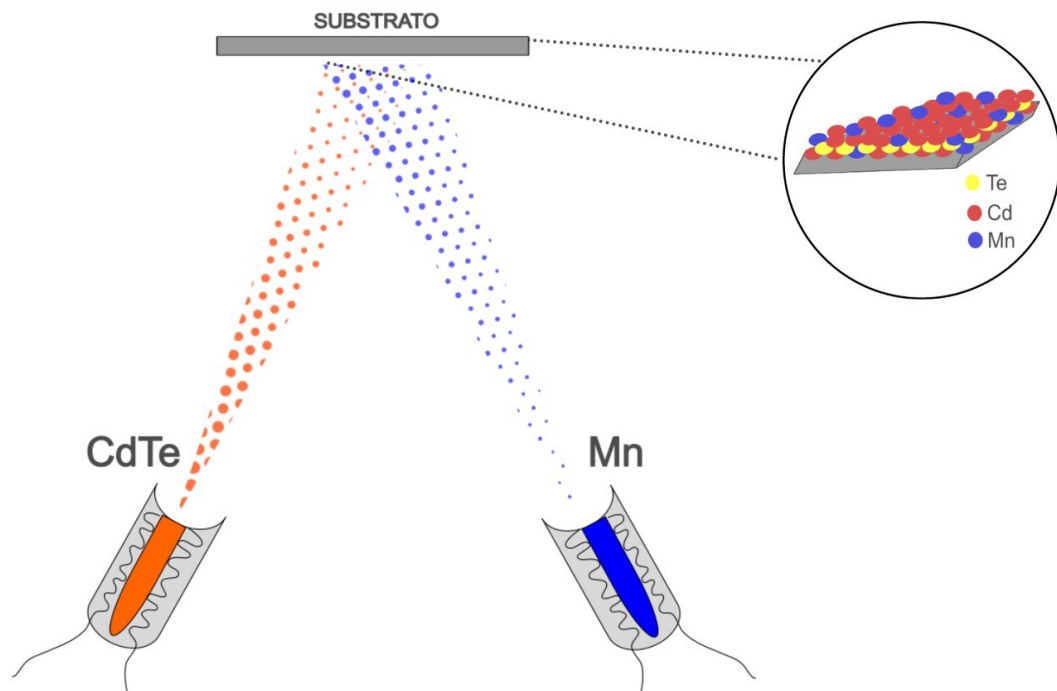
Este capítulo descreverá o crescimento dos filmes finos de telureto de cádmio-manganês (CMT) sobre substrato de Si(111) realizado pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) e também as caracterizações experimentais.

### 3.1 Crescimento dos Filmes Finos

O conjunto de filmes finos de CMT com diferentes concentrações de manganês foram crescidos sobre substrato de Si(111) por epitaxia de feixe molecular. A câmara de crescimento usada é um sistema *home made* do Departamento de Física (DPF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV) [36]. O equipamento é composto por um sistema de alto-vácuo composta por bomba turbo molecular, bomba iônica e bomba sublimação de titânio (pressão  $\approx 3 \times 10^{-8}$  Torr), quatro células de efusão ( $T < 900$  °C) e câmara de crescimento e introdução [34]. As fontes sólidas e de alta pureza acopladas à câmara de crescimento são de manganês, telureto de cádmio, telureto de bismuto e de telúrio. Entretanto, neste trabalho apenas as de CdTe e Mn foram acionadas para o crescimento, como mostra a Fig.3.1, em que os componentes desenhados com preenchimento de cor laranja e de azul correspondem, respectivamente, às células de efusão citadas. Os feixes que saem dessas fontes são os compostos químicos em sua fase gasosa que se direcionam para o substrato de silício. Dessa forma, a célula de efusão de CdTe foi mantida à uma temperatura padrão de 570 °C para todas as amostras, enquanto a temperatura da fonte de manganês foi alterada de uma amostra para outra (790 a 810 °C). Isso porque a temperatura da fonte é o principal determinante para a alteração da concentração de manganês. O substrato

também foi aquecido dentro de um intervalo de temperatura de 300 a 400 °C previsto pela calibração desse sistema de MBE. Ademais, as câmaras de crescimento e introdução passaram por um controle de vácuo cuja faixa varia entre  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  Torr.

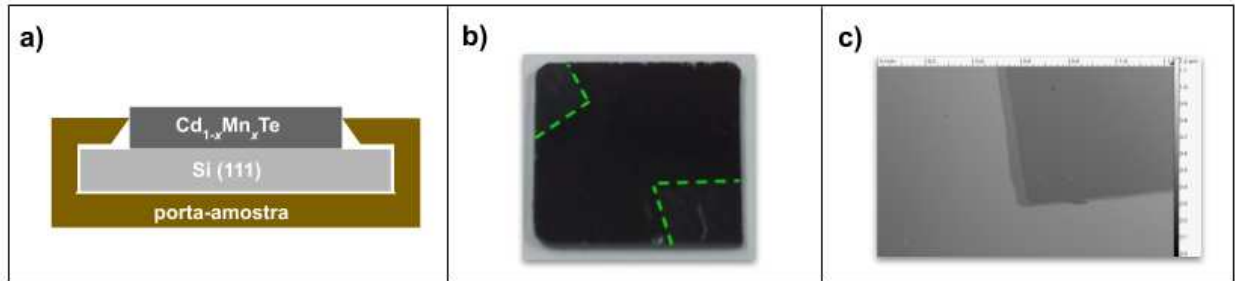
Figura 3.1: Células de efusão de CdTe e de Mn e seus respectivos feixes moleculares direcionados ao substrato de silício.



Fonte: Elaboração própria.

O silício passa por uma preparação antes de ser inserido na câmara de crescimento, que envolve a clivagem e a limpeza do mesmo. A clivagem foi feita com uma ponta de diamante na mesma orientação cristalográfica do substrato e o tamanho escolhido para as partes do silício clivado foi de  $\approx 1 \text{ cm}^2$  (Fig.3.2b). A limpeza do substrato foi feita em solução de ácido fluorídrico (HF) e  $\text{H}_2\text{O}$  (2% em peso) com o intuito de remover de óxidos da superfície. Em sequência, a face não espalhada do silício foi preenchida com gálio-índio, para garantir o contato térmico entre a interface substrato e porta-amostra. Nesse sistema, o porta-amostra possui um único par de presilhas, possibilitando fabricar um filme fino por vez. A Fig.3.2a) ilustra como o substrato fica encaixado em tal suporte e a Fig.3.2b) mostra as marcas que as presilhas deixam no silício quando retiradas. Tais marcações facilitam na determinação da espessura dos filmes e conseqüentemente na obtenção da taxa de crescimento. No caso deste trabalho, a técnica utilizada para encontrar o perfil de altura das amostras foi a perfilometria óptica. As imagens obtidas por meio dessa técnica foram tratadas no programa *Gwyddion*, onde foi possível determinar a diferença

Figura 3.2: a) Ilustração do filme formado sobre o Si(111) encaixado no porta-amostra; b) Amostra com as marcas das presilhas indicadas pelas linhas pontilhadas em verde; c) Imagens obtida por perfilometria óptica usando o degrau gerado pela presilha.



Fonte: Elaboração própria.

de altura entre o substrato e o filme. Um exemplo de imagem obtida para esse fim é a Fig.3.2c). A taxa de crescimento, já calibrada pelo responsável do equipamento, foi calculada com uma amostragem representativa de altura dos filmes finos em relação ao tempo de duração do crescimento. A taxa de crescimento de CdTe para essa instalação é de  $\approx 3\text{nm}/\text{min}$ . Contudo, como o intervalo de tempo para o conjunto de amostras foi de 60 min, os filmes deste experimento variam a espessura em  $\approx 200\text{ nm}$ .

## 3.2 Caracterizações dos Filmes Finos

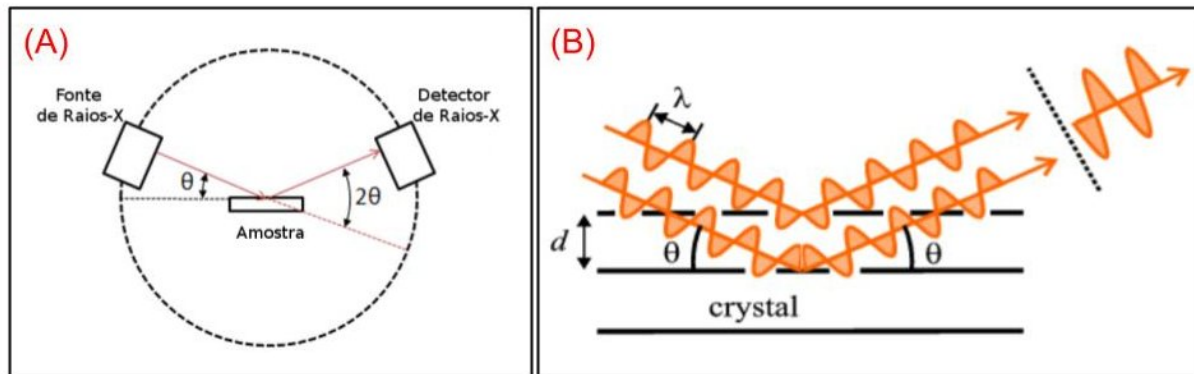
A caracterização dos filmes finos de CMT sobre substrato de Si(111) envolveu diferentes técnicas experimentais do DPF - UFV. Dentre essas, as usadas foram a difração de raio-X, a espectroscopia por dispersão de energia, a espectroscopia Raman e a espectroscopia de fotoluminescência.

### 3.2.1 Determinação do Parâmetro de Rede

Os raios-X, descobertos em meados do século XIX, são ondas eletromagnéticas muito energéticas que apresentam os mesmos comportamentos de difração e reflexão da luz visível [53]. Com esse tipo de radiação é possível determinar a distância ( $d$ ) entre os átomos de um material cristalino, devido ao seu comprimento de onda ( $\lambda$ ) ser da ordem do espaçamento interatômico. Uma maneira de calcular essa distância é por meio do fenômeno de difração [54, 55]. A Fig.3.3(A) a seguir mostra a configuração necessária para a medida de difração de raio-X (DRX) do tipo  $\theta$ - $2\theta$ , em que a amostra e a fonte de raios-X ficam posicionadas de maneira fixa e o detector dos raios espalhados se movimenta. O

ângulo  $2\theta$  entre o detector e a amostra é equivalente a duas vezes o ângulo de incidência do feixe e a diferença de caminho dos raios, na Fig. 3.3(B) representados na cor laranja, é igual a  $2d\sin\theta$ .

Figura 3.3: (A) Configuração experimental para a medida  $\theta$ - $2\theta$ ; (B) Interação do feixe de raios-X com os planos cristalinos.



Fonte: (A) Retirada da Ref. [56]; (B) Retirada da Ref. [57].

A informação que se observa nesse tipo de medida é a interferência construtiva dos raios refletidos, onde a diferença de caminho é um número inteiro de comprimento de onda. Essa relação é conhecida como a lei de Bragg e é escrita como na Fig.3.1 a seguir:

$$2d\sin\theta = m\lambda. \quad (3.1)$$

A distância interplanar  $d$  para a célula unitária do tipo blenda de zinco é o parâmetro de rede  $a$  dividido pela raiz quadrada de  $(h^2 + k^2 + l^2)$ . O  $h, k, l$  são os índices de Miller, em que para o CMT(111) representam o plano (111). Assim, a Eq. 3.1 com  $m=1$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{2a\sin\theta}{\sqrt{(1^2 + 1^2 + 1^2)}} = \lambda. \quad (3.2)$$

onde o valor de  $\lambda$  é conhecido e o de  $\theta$  precisa ser determinado pela análise dos picos de difração. Nesse caso, cada pico relacionado ao CMT foi fitado por uma curva gaussiana, no programa de código aberto *fityk*. O centro da curva de ajuste de cada pico do CMT foi associado a um  $2\theta$ . Neste trabalho, as medidas da difração de raios-X das amostras foram de alta resolução e feitas usando o difratômetro da marca BRUKER, modelo D8-Discover. Esse equipamento contém ânodo de cobre, espelho óptico Göbel e o feixe de raios-X com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . O tipo de medida foi a  $\theta$ - $2\theta$ , com monocromador Ge(220) e fenda de 0,6 mm. Por fim, reescrevendo a Eq.3.2 o parâmetro de rede pode ser determinado

pela relação abaixo:

$$a = \frac{1,5418\sqrt{(1^2 + 1^2 + 1^2)}}{2\text{sen}\theta}. \quad (3.3)$$

A relação do parâmetro de rede da liga ternária de CMT com a concentração de manganês segue a lei de Vegard descrita pela Eq. 3.4 abaixo. O parâmetro de rede nesse caso é uma relação entre o parâmetro de rede relacionado ao CdTe ( $a_{\text{II-VI}}$ ) com o do MnTe ( $a_{\text{Mn-VI}}$ ),

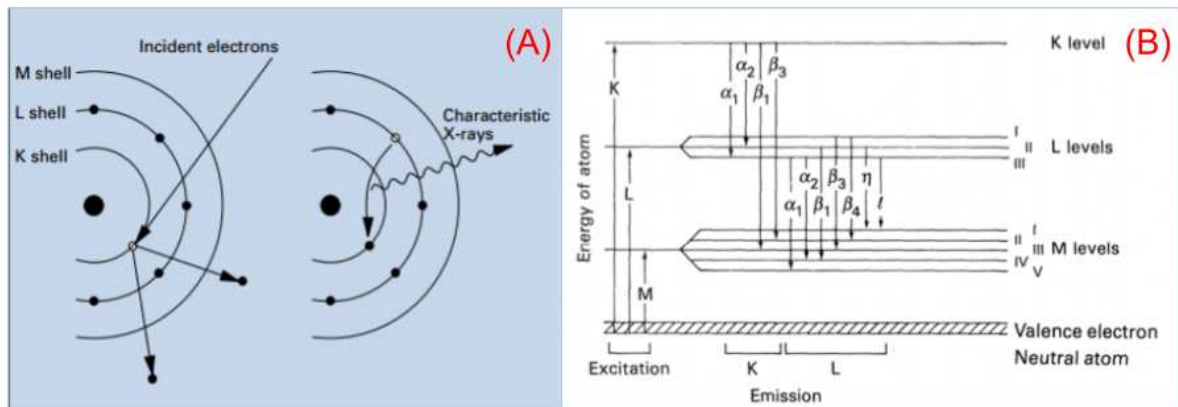
$$a = (1 - x)a_{\text{II-VI}} + xa_{\text{Mn-VI}}. \quad (3.4)$$

Assim, o ajuste linear da curva do gráfico de  $a$  vs.  $x$  permite encontrar a concentração de manganês para uma determinada liga de CMT apenas conhecendo o seu parâmetro de rede.

### 3.2.2 Obtenção da Fração Molar de Manganês

A espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS ou EDX) permitiu a análise da composição das amostras. Tais medidas foram feitas por meio de um feixe de elétrons de alta energia (feixe primário) usado para interagir com o material. Quando um elétron dos níveis mais internos dos átomos que compõem o material é espalhado e ejetado pelo feixe primário, produz-se uma vacância, levando o átomo para um estado excitado. Quando um elétron mais externo decai e ocupa a vacância, há emissão de raio-X com uma energia igual a separação dos subníveis eletrônicos ocupados [58]. A Fig. 3.4(A) ilustra esse fenômeno: os elétrons são incididos na amostra, interagem com os átomos da mesma e liberam raios-X característicos de cada átomo. Na Fig. 3.4(B) mostra que esse decaimento do elétron pode acontecer de diferentes maneiras dentre as camadas possíveis de serem atingidas, denominando assim as linhas espectrais a serem identificadas.

Figura 3.4: (A) Interação do elétron com o átomo e a liberação do raio-X característico; (B) Possíveis linhas espectrais de um átomo.



Fonte: (A) Retirada da Ref. [59]; (B) Retirada da Ref. [60].

O equipamento usado para essas medidas foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL de modelo JSM-6010LA equipado com um detector de desvio de silício (SDD). Dessa forma, esse microscópio permitiu estimar a concentração de manganês das amostras com base na quantidade de raios-X detectados. Como o manganês substituiu o cádmio na rede cristalina, o cálculo foi feito pela proporção de raios-X detectados desses elementos. Assim, a Eq.3.5 apresenta a razão entre a quantidade de manganês ( $E_{Mn}$ ) e o total de manganês e cádmio na amostra ( $E_{Cd} + E_{Mn}$ ):

$$\frac{E_{Mn}}{(E_{Cd} + E_{Mn})} \quad (3.5)$$

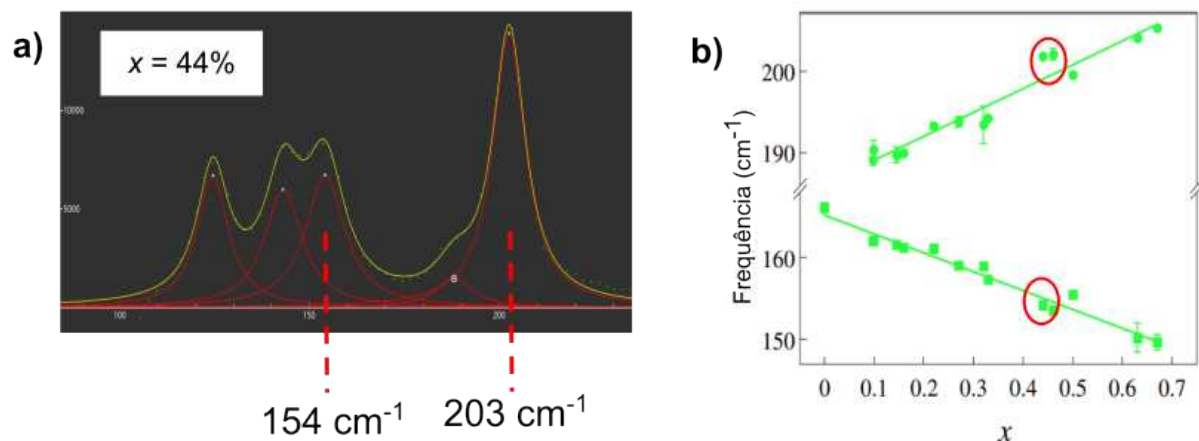
Essa razão foi feita para três áreas diferentes de cada amostra. Portanto, os valores obtidos para a fração molar de manganês são da média realizada entre as três medidas.

### 3.2.3 Identificação da Frequência dos Fônons Ópticos Polares

A identificação dos fônons deste trabalho foi feita por meio da técnica de espectroscopia Raman, com as amostras sendo fotoexcitadas em energias distintas de 1,58, 1,96 e 2,41 eV de cada vez. As medidas com cada linha de laser foram realizadas em três pontos diferentes de cada filme fino, com intuito de verificar se haveriam mudanças no espectro Raman dependendo do local de incidência do feixe de luz. Dessa forma, os modos longitudinais ópticos do tipo CdTe ( $LO_1$ ) e do tipo MnTe ( $LO_2$ ) foram identificados para cada ponto medido. Posteriormente, uma média das frequências de  $LO_1$  e  $LO_2$  de três pontos para

cada amostra foi calculada. Um exemplo de espectro Raman obtido pode ser visto na Fig. 3.5a. Este é um espectro da amostra com 44% de manganês ajustado com lorentzianas no programa *fityk* [61]. A linha em amarelo corresponde à soma das lorentzianas, representadas pelas curvas em vermelho. As duas linhas tracejadas destacam o centro dos picos, onde  $154 \text{ cm}^{-1}$  e  $203 \text{ cm}^{-1}$  indicam os modos  $\text{LO}_1$  e  $\text{LO}_2$ , respectivamente. Independente da linha de laser usada, para todas as amostras esses ajustes foram realizados dessa forma. Assim, três gráficos que relacionam a frequência dos fônons longitudinais ópticos com a concentração de manganês presente nas ligas foram plotados. A Fig. 3.5b) abaixo é um desses gráficos, onde nesse caso foi o obtido através da fotoexcitação com o laser de comprimento de onda de 514 nm (2,41 eV).

Figura 3.5: a) Espectro Raman ajustado com lorentzianas obtido com a linha de laser de 514 nm; b) Gráfico da frequência dos fônons longitudinais ópticos em função da concentração de manganês. Os pontos em destaque correspondem ao centro dos picos destacados na figura ao lado.



Fonte: Elaboração própria.

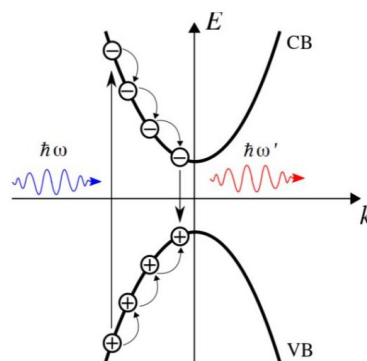
Os espectros Raman foram obtidos usando o espectrômetro InVia Renishaw Raman e a frequência dos fônons ópticos polares *like*-CdTe ( $\text{LO}_1$ ) e *like*-MnTe ( $\text{LO}_2$ ) foi estudada em função da fração molar de manganês ( $x$ ) das amostras, em um intervalo de concentrações de  $0 \leq x \leq 0,67$ . Todo o conjunto de filmes finos foi medido em uma lente de 50x com abertura numérica  $\text{NA} = 0,75$  e por três linhas de laser de comprimento de onda diferentes: 785 nm (tipo diodo), 633 nm (He-Ne) e 514 nm (Ar).

### 3.2.4 Intensidade de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica que envolve a emissão de radiação por um meio devido à fotoexcitação [62, 63]. A luz quando incidida sobre um material é absorvida e como consequência ocorre um excesso de energia no mesmo. Dessa forma, os elétrons adquirem energia suficiente para saírem dos estados de menor energia para os estados excitados. Esses elétrons quando retornam aos seus estados de equilíbrio liberam o excesso de energia adquirida, onde a energia de emissão está associada à diferença de energia entre os dois estados ao qual ocorre a transição. Em tal processo pode haver emissão de luz ou não. O processo em que ocorre a emissão de luz é conhecido como radiativo, enquanto o que não ocorre a emissão é o não radiativo [43].

No caso dos semicondutores, quando há incidência de fótons com energia igual ou maior que a energia de *gap* do material, há promoção de elétrons da banda de valência para ocupar os estados eletrônicos disponíveis na banda de condução, criando-se um par elétron-buraco. Em seguida, acontece a relaxação dos elétrons de forma não radiativa (associada principalmente a produção de fônons na rede do semiconductor) para próximo do fundo da banda de condução. O buraco criado na banda de valência também relaxa para o topo da banda de valência. Quando o elétron da banda de condução se recombina com o buraco e decai para o estado de menor energia, há emissão de um fóton de menor energia. Esse fenômeno é conhecido como fotoluminescência e pode ser ilustrado como na Fig. 3.6, a seguir. Nessa representação, uma luz de energia  $\hbar\omega$  faz a excitação dos elétrons da banda de valência (VB) para a de condução (CB) (seta orientada para cima) e quando os mesmos decaem para seus estados de equilíbrio (seta para baixo) uma radiação de energia  $\hbar\omega'$  é emitida. A radiação emitida nesse processo pode ser coletada

Figura 3.6: Processo de fotoluminescência para um semiconductor de *gap* direto.

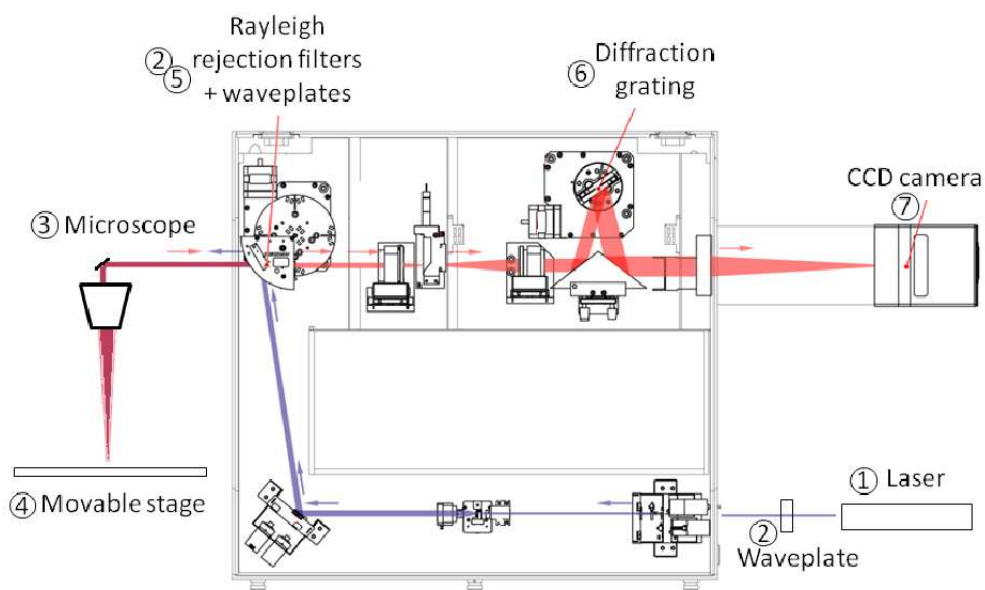


Fonte: Elaboração própria.

por fotodetectores e posteriormente ser analisada para verificar as propriedades ópticas e eletrônicas de uma amostra [64, 65]. Sendo assim, neste trabalho, a espectroscopia de fotoluminescência à temperatura ambiente foi usada para entender o comportamento das frequências dos fônons longitudinais ópticos em relação a concentração de manganês das ligas de CMT. Devido a interação Coulombiana do par elétron-buraco, o pico de fotoluminescência não corresponde exatamente ao *gap* de energia, mas permite uma estimativa deste valor com um erro associado de  $\approx 50$  meV [66].

Em especial, no presente estudo, o mesmo equipamento da marca Renishaw usado para as medidas de espectroscopia Raman foi utilizado para a obtenção dos espectros de fotoluminescência. A Fig. 3.7 mostra os principais componentes desse modelo de microscópio Raman. O caminho óptico da luz também é indicado, onde um feixe de luz de comprimento de onda específico sai do laser (1), depois tem a sua direção de polarização controlada por um *waveplate* (2) e é refletida por um espelho até chegar ao microscópio (3). O microscópio é o responsável pela passagem de luz para a amostra localizada na plataforma móvel (4) e por coletar a luz espalhada. Após coletada, a luz passa pelos filtros *Edge* (5), onde a parte Rayleigh do espectro é cortada. Em sequência, a grade de difração (6) difrata o feixe e por fim, chega ao detector de luz (7).

Figura 3.7: Configuração do microscópio Raman da marca Renishaw inVia composto por: (1) laser, (2) *waveplate*, (3) microscópio, (4) plataforma móvel, (5) filtros de rejeição Rayleigh, (6) grade de difração e (7) câmera CCD.



Fonte: Retirada da Ref.[67].

O equipamento usado é composto por três filtros *Edge*, cada um associado a uma faixa de energia. Nesse caso, para as medidas de espectroscopia de fotoluminescência a linha de laser de maior energia (514,5 nm) foi usada para a fotoexcitação. O que mudou dessa configuração foi a posição dos filtros *Edge* para diferentes caminhos ópticos. Um filtro corresponde à faixa 517 - 650 nm e os outros dois às faixas 635 - 840 nm e 790 - 1100 nm. Isso possibilitou verificar a emissão das amostras em um intervalo de 517 até 1100 nm. Portanto, o efeito da energia de fotoexcitação no comportamento das frequências dos fônons longitudinais ópticos pode ser investigado através de medidas de espectroscopia de fotoluminescência.

## Resultados e Discussões

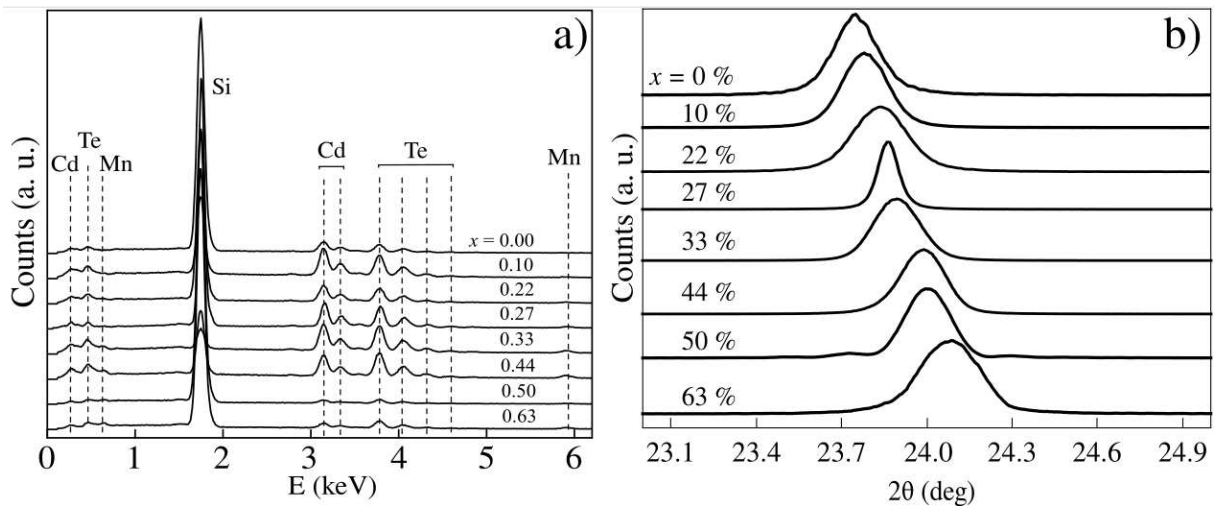
Este capítulo trata-se da discussão dos resultados das medidas de difração de raio-X (DRX), espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), espectroscopia Raman e espectroscopia por fotoluminescência (PL), respectivamente.

### 4.1 Dependência do Parâmetro de Rede com a Concentração de Mn

As técnicas de difração de raios-X (DRX) e energia dispersiva de raio-x (EDS) contribuíram para verificar se as amostras do conjunto estudado apresentam estrutura cristalina do tipo blenda de zinco. Assim, os difratogramas obtidos foram analisados para o cálculo do parâmetro de rede e os dados de EDS para a estimativa da concentração de manganês (vide seções 3.2.1 e 3.2.2). A seguir, a Fig. 4.1 apresenta os espectros (Fig. 4.1a) e os difratogramas representativos (Fig. 4.1b) das amostras de CMT, onde tais espectros e curvas de DRX correspondem à oito amostras com concentrações diferentes de Mn ( $x = 0, 10, 22, 27, 33, 44, 50$  e  $63\%$ ). O eixo x e o y do gráfico de EDS (Fig. 4.1a) estão relacionados à contagem de raios-X feita pelo detector, em unidades arbitrárias, e à energia dos raios-X, em KeV, correspondentes a cada átomo presente na liga estudada. Ao comparar os espectros da Fig. 4.1a é possível perceber que os picos relacionados ao manganês aumentam a intensidade para as maiores porcentagens do elemento, o que é coerente com o aumento da quantidade de Mn nas amostras. Além disso, as transições espectrais características dos elementos cádmio, manganês, telúrio e silício foram destacadas. As transições identificadas foram  $Mz$ ,  $L\alpha$  e  $L\beta$  para o cádmio,  $L\alpha$  e  $LI$  para o manganês,  $Mz$ ,  $LI$ ,  $L\alpha$  e  $L\beta$

para o telúrio e  $K\alpha$  para o silício do substrato [68]. Por outro lado, na Fig. 4.1b o eixo  $x$  está ligado aos ângulos entre o detector e a amostra, e os picos aconteceram quando a interferência foi construtiva. Nesta mesma figura pode se observar um deslocamento dos picos de difração do CMT para a direita em relação ao aumento da concentração de manganês.

Figura 4.1: a) Espectros de EDS; b) Curvas de DRX.



Fonte: Retirada da Ref.[69].

A fração molar de manganês  $x$  foi obtida substituindo os dados da terceira e da última coluna da tabela 4.1 na Eq.3.5.

Tabela 4.1: Dados da composição dos filmes finos de  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  obtidos por EDS.

$x$	Si	Cd	Te	Mn
0%	$85,82 \pm 0,13$	$6,39 \pm 0,15$	$7,79 \pm 0,20$	-
10%	$43,44 \pm 0,07$	$23,62 \pm 0,16$	$29,98 \pm 0,23$	$2,96 \pm 0,14$
22%	$73,12 \pm 0,11$	$10,06 \pm 0,15$	$13,89 \pm 0,22$	$2,93 \pm 0,15$
27%	$84,96 \pm 0,12$	$5,47 \pm 0,16$	$7,64 \pm 0,24$	$1,93 \pm 0,15$
33%	$11,64 \pm 0,04$	$26,23 \pm 0,16$	$43,47 \pm 0,24$	$13,63 \pm 0,16$
44%	$28,26 \pm 0,05$	$18,12 \pm 0,14$	$32,19 \pm 0,23$	$13,73 \pm 0,17$
50%	$91,92 \pm 0,15$	$2,16 \pm 0,12$	$3,77 \pm 0,18$	$2,15 \pm 0,16$
63%	$85,08 \pm 0,13$	$3,09 \pm 0,12$	$6,55 \pm 0,19$	$5,28 \pm 0,17$

O parâmetro de rede de cada amostra foi obtido através da Eq. 3.3 e da Tab.4.2. Os ângulos  $2\theta$  referentes ao centro dos picos de difração, segunda coluna da Tab.4.2, foram

convertidos para radianos e divididos por 2. Por fim, os valores de  $\theta$  foram substituídos na Eq.3.3 com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Tabela 4.2: Dados do parâmetro de rede  $a$  para diferentes concentrações de Mn ( $x$ ).

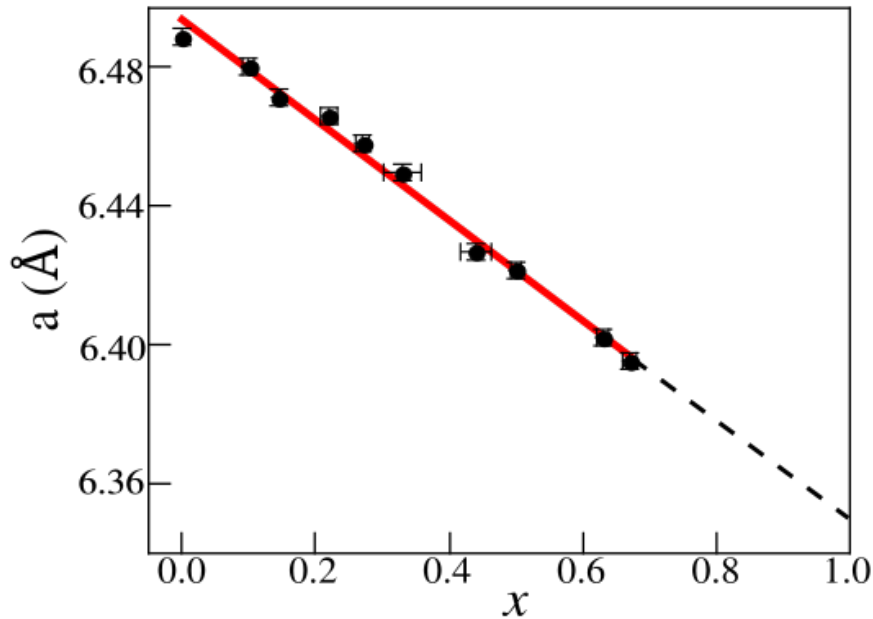
$x$	$2\theta$ (deg)	$a$ (Å)
0%	$23,750 \pm 0,009$	$6,489 \pm 0,002$
10%	$23,782 \pm 0,009$	$6,480 \pm 0,002$
22%	$23,835 \pm 0,009$	$6,466 \pm 0,002$
27%	$23,865 \pm 0,009$	$6,458 \pm 0,002$
33%	$23,896 \pm 0,009$	$6,450 \pm 0,002$
44%	$23,982 \pm 0,009$	$6,427 \pm 0,002$
50%	$24,003 \pm 0,009$	$6,422 \pm 0,002$
63%	$24,076 \pm 0,009$	$6.402 \pm 0.002$

Contudo, os valores de parâmetro de rede foram plotados em relação aos de fração molar encontrados. A Fig.4.2 mostra que as duas variáveis dependem linearmente uma da outra. Além disso, percebe-se que o parâmetro de rede diminui em função do aumento de  $x$ . Dessa dependência foi possível obter uma equação de ajuste linear  $a(x) = -0.135x + 6.492 \text{ \AA}$  coerente com estudos anteriores sobre CMT como os das Ref.[24, 70]. Ademais, uma extrapolação linear do parâmetro de rede foi feita até  $x = 1$  cujo valor corresponde à 100% de cádmio substituído por manganês. Entretanto, o MnTe não é estável na natureza [24, 70] e acima de 77% de manganês na rede, a liga não assume mais a fase definida de blenda de zinco. Assim, pela equação de ajuste encontrada, o parâmetro de rede para o MnTe seria  $a_{\text{MnTe}} \approx 6.334 \text{ \AA}$ . Esse valor de  $a_{\text{MnTe}}$ , inclusive, também é consistente com a literatura. Portanto, no presente trabalho, todas as amostras analisadas apresentam uma mesma fase cristalina blenda de zinco.

## 4.2 Efeito da Concentração de Mn na Frequência dos Fônons Ópticos Polares

Após verificada a dependência linear do parâmetro de rede com a fração molar das amostras, o estudo dos fônons ópticos polares do CMT por espectroscopia Raman foram

Figura 4.2: Parâmetro de rede em função da fração molar de Mn obtida por EDS.

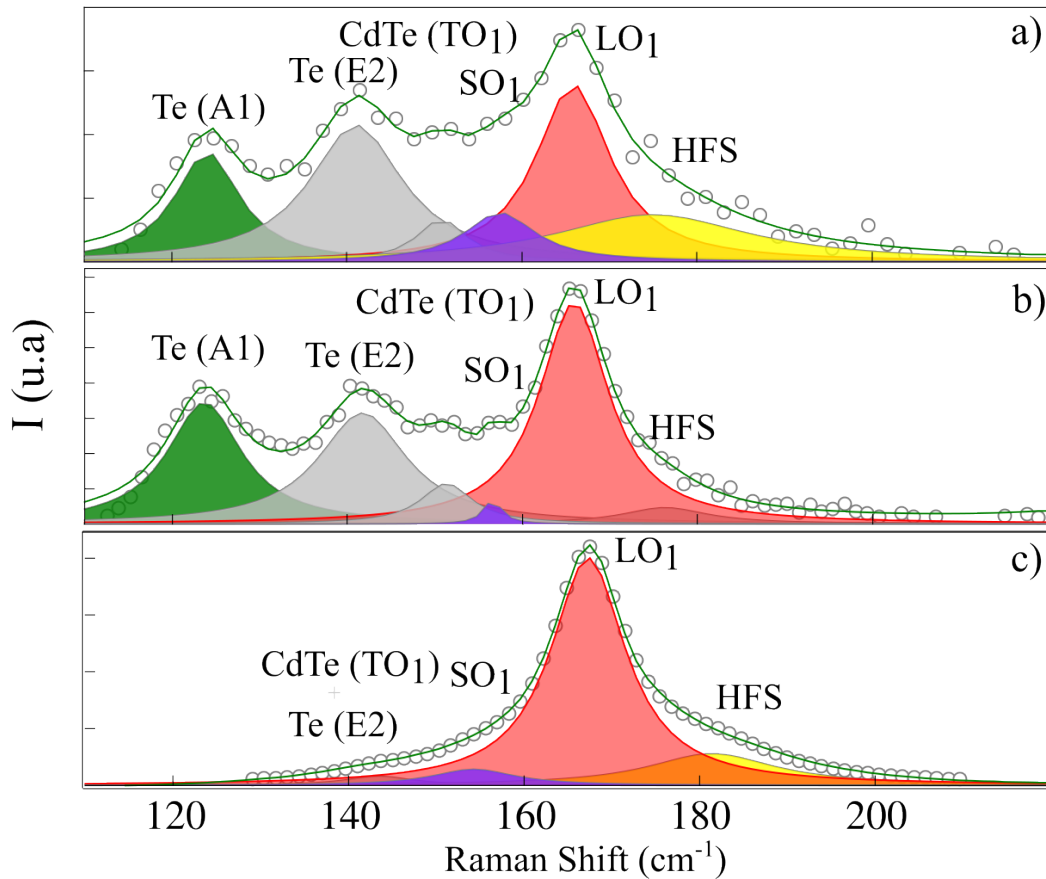


Fonte: Elaboração própria, retirada da Ref.[69].

iniciadas. Como já mencionado na seção 3.2.3, nesse estudo foi usado três linhas de laser de energia distintas: 514, 633 e 785 nm. A Fig.4.3 abaixo apresenta os espectros Raman do CdTe obtidos para cada uma dessas linhas, sequencialmente. Tais espectros foram deconvoluídos entre 110 à 220  $\text{cm}^{-1}$  com lorentzianas e os picos foram normalizados em relação ao pico associado ao silício para termos de comparação. Os modos de vibração identificados em cada um deles está indicado próximo aos picos. Nesse caso, o pico referente ao fônon longitudinal óptico do CdTe ( $\text{LO}_1$ ) foi indicado de vermelho e a frequência do mesmo, a menos de uma constante, vale  $\approx 164 \text{ cm}^{-1}$ . Na Fig.4.3a-b, os dois primeiros picos em verde e em cinza, da esquerda para a direita, estão associados aos modos  $\text{A}_1$  ( $\approx 122 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{E}_2$  ( $\approx 140 \text{ cm}^{-1}$ ) do telúrio cristalino. Eles aparecem devido a precipitação de telúrio que acontece quando se cresce materiais semicondutores à base de telúrio por epitaxia de feixe molecular. Os demais picos da Fig.4.3a-c são os outros associados ao CdTe: o terceiro pico em  $\approx 140 \text{ cm}^{-1}$  está associado ao modo transversal óptico ( $\text{TO}_1$ ); o em violeta ao fônon óptico de superfície  $\text{SO}_1$ , localizado em  $\approx 155 \text{ cm}^{-1}$ , onde resultam do confinamento das vibrações atômicas perto da superfície de um semiconductor polar [15, 71]; o último, em amarelo é o HFS - sigla em inglês para *high-frequency shoulders* - que pode está relacionado a combinação de fônons acústicos e ópticos devido a relação superfície- volume dos filmes finos [71–73]. Ademais, os pontos reais destes espectros são

representados pelos círculos em cinza e o resultado da deconvolução pela linha sólida em verde.

Figura 4.3: Espectro Raman do CdTe (0% de Mn) obtido com a linha de laser de a) 514; b) 633; c) 785 nm.

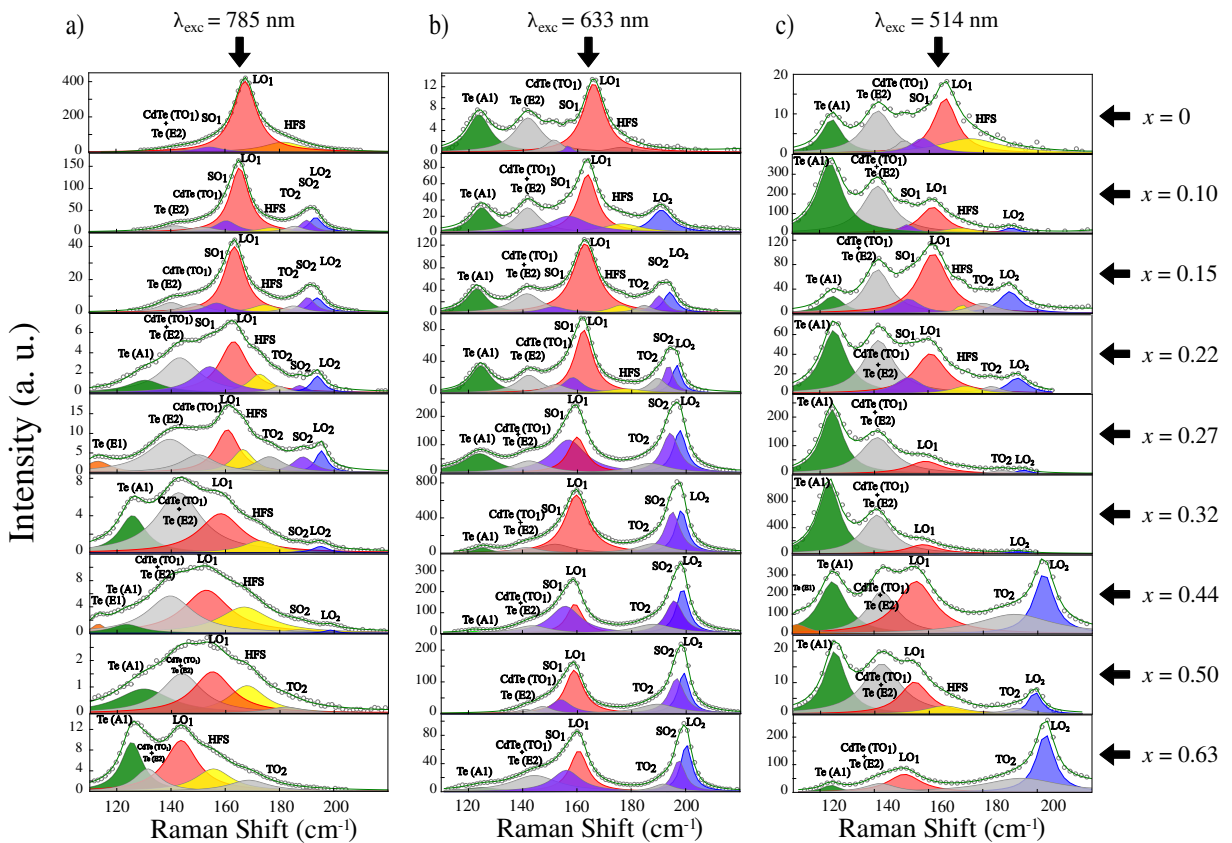


Fonte: Elaboração própria.

Quando as amostras são de CMT os modos associados ao MnTe também aparecem nos espectros, como a Fig. 4.4 apresenta a seguir. A primeira coluna (Fig. 4.4(A)) corresponde à deconvolução dos espectros do conjunto de amostras, na faixa de  $110\text{ cm}^{-1}$  a  $220\text{ cm}^{-1}$ , medidos com o laser de comprimento de onda de  $785\text{ nm}$  ( $1,58\text{ eV}$ ), enquanto a coluna do meio (Fig. 4.4(B)) e a última (Fig. 4.4(C)) às linhas de laser de  $633\text{ nm}$  ( $1,96\text{ eV}$ ) e  $514\text{ nm}$  ( $2,41\text{ eV}$ ), respectivamente. Os espectros em todas as três colunas são de um mesmo conjunto de nove amostras de concentrações diferentes (0, 10, 15, 22, 27, 32, 44, 50 e 63% de Mn) e foram obtidos na mesma densidade de potência, o que possibilita compará-las entre si. Da esquerda para a direita, a sequência dos três primeiros picos já citados são os mesmos tanto para o espectro do CdTe quanto do CMT. O modo transversal e o longitudinal do tipo MnTe são o  $\text{TO}_2$  ( $\approx 185\text{ cm}^{-1}$ , preenchido na cor cinza) e o  $\text{LO}_2$  ( $\approx 200\text{ cm}^{-1}$ , preenchido na cor azul) [9, 74, 75]. Também é possível identificar o  $\text{SO}_2$

em  $\approx 190 \text{ cm}^{-1}$ . Na Fig. 4.4(A), observa-se no primeiro espectro de cima para baixo ( $x = 0$ ) que o pico Raman associado ao  $\text{LO}_1$  ( $\approx 168 \text{ cm}^{-1}$ ) é bem definido e intenso. Em  $x = 10\%$ , essas características do pico se repetem para os modos  $\text{LO}_1$  e  $\text{LO}_2$  em  $\approx 165$  e  $191 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Acima dessa concentração de manganês, os picos referentes aos modos longitudinais ópticos enfraquecem. Diferente dos espectros obtidos com energia de excitação de 1,58 eV, na Fig. 4.4(B), os modos  $\text{LO}_1$  e  $\text{LO}_2$  se destacam apenas nas amostras de concentrações de manganês entre 27 e 63%. Em Fig. 4.4(C), os picos referentes ao CdTe e MnTe são estreitos e intensos para os valores de  $x$  acima de 60 % somente.

Figura 4.4: Espectros Raman de nove amostras com fração molar de Mn ( $x$ ) distinta obtidos pelas linhas de laser de a) 785 nm; b) 633 nm; c) 514 nm.

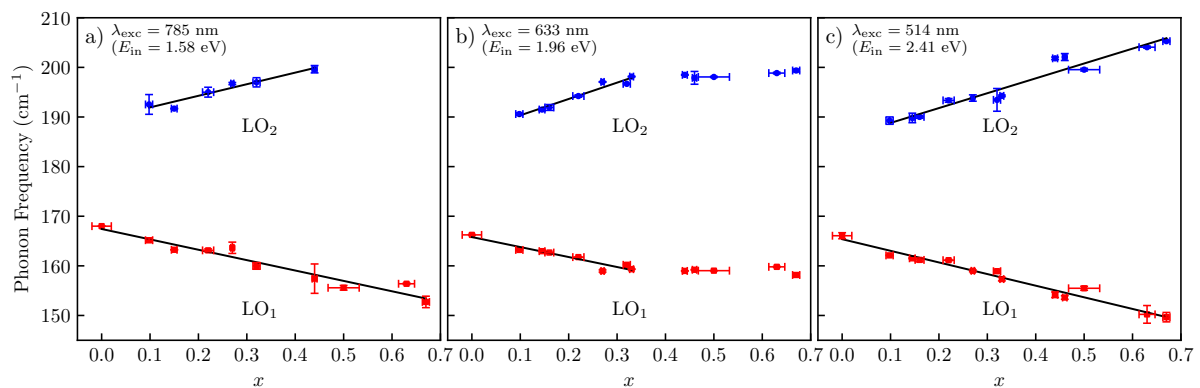


Fonte: Elaboração própria, retirada da Ref.[69].

Além da alteração na intensidade, verifica-se um deslocamento dos picos  $\text{LO}_1$  e  $\text{LO}_2$  em relação a concentração de manganês presente nessas ligas ternárias. Nas Fig. 4.4(A) e Fig. 4.4(C), é evidente que o pico destacado de vermelho desloca-se para a esquerda a medida que  $x$  aumenta. No caso dos espectros Raman referentes a energia de excitação de 1,96 eV (Fig. 4.4(B)), esse deslocamento do modo  $\text{LO}_1$  acontece até  $x \approx 33\%$ , e depois dessa concentração assume-se a mesma frequência de vibração. Os picos em azul tam-

bém apresentam um comportamento característico dentre as concentrações, os mesmos se deslocam para maiores frequências. Verifica-se que na Fig. 4.4(A) é possível determiná-lo apenas até 44% de manganês, o que parece ser devido as regras de seleção. Tais comportamentos podem ser identificados com precisão na Fig. 4.5, a seguir, onde tem-se a frequência dos fônons longitudinais ópticos plotados em função da concentração de manganês. Os pontos em vermelho representam a posição dos picos  $LO_1$  e os de azul o  $LO_2$ . A Fig.4.5 mostra uma relação linear entre as frequências dos fônons e os valores de  $x$  para

Figura 4.5: Frequência dos fônons longitudinais ópticos  $LO_1$  e  $LO_2$  em  $cm^{-1}$  em função  $x$  (a) 785 nm; (b) 633 nm; (c) 514 nm.



Fonte: Elaboração própria, retirada da Ref.[69].

todas as linhas de laser usadas, onde o  $LO_1$  diminui e o  $LO_2$  aumenta à partir do aumento da concentração. Tal comportamento é explicado com base no acoplamento dos elétrons com o campo macroscópico produzido pelos fônons longitudinais ópticos em um material que se polariza [39]. As inclinações para a Fig. 4.5(a) e Fig. 4.5(c) são respectivamente  $-20 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  ( $LO_1$ ) e  $31 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  ( $LO_2$ ). Na Fig. 4.5(b) cujos pontos correspondem as frequências obtidas das medidas realizadas com a linha laser de excitação de 633 nm, o comportamento linear acontece apenas entre  $x \approx 0$  e  $x \approx 0.33$  e acima disso as frequências permanecem constantes. Nesse caso, as inclinações para o  $LO_1$  e para o  $LO_2$  são  $-23 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  e  $29 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  sequencialmente.

Os valores das frequências  $LO_1$  e do  $LO_2$  encontradas são expressos, respectivamente, em relação a concentração de Mn, nas tabelas a seguir. A Tab.4.3 e a Tab.4.4 apresentam quatro colunas, em que a primeira corresponde à concentração de Mn, as outras três colunas são as frequências obtidas em cada linha de laser usada (514, 633 e 785 nm).

Tabela 4.3: Frequências longitudinais ópticas do tipo CdTe ( $LO_1$ ) do  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  obtidas em diferentes linhas de laser.

$x$	$\omega_{514nm}$ ( $cm^{-1}$ )	$\omega_{633nm}$ ( $cm^{-1}$ )	$\omega_{785nm}$ ( $cm^{-1}$ )
0%	$166,07 \pm 0,61$	$166,24 \pm 0,01$	$168,00 \pm 0,02$
10%	$162,11 \pm 0,04$	$163,21 \pm 0,07$	$165,17 \pm 0,45$
22%	$161,14 \pm 0,13$	$161,76 \pm 0,06$	$163,12 \pm 0,29$
27%	$159,00 \pm 0,18$	$158,96 \pm 0,22$	$163,64 \pm 1,14$
33%	$157,33 \pm 0,36$	$159,33 \pm 0,04$	$159,99 \pm 0,67$
44%	$154,17 \pm 0,56$	$158,98 \pm 0,03$	$157,42 \pm 2,96$
50%	$155,48 \pm 0,40$	$159,03 \pm 0,03$	$155,58 \pm 0,47$
63%	$150,22 \pm 1,78$	$159,80 \pm 0,11$	$156,39 \pm 0,15$

Tabela 4.4: Frequências longitudinais ópticas do tipo MnTe ( $LO_2$ ) do  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  obtidas em diferentes linhas de laser.

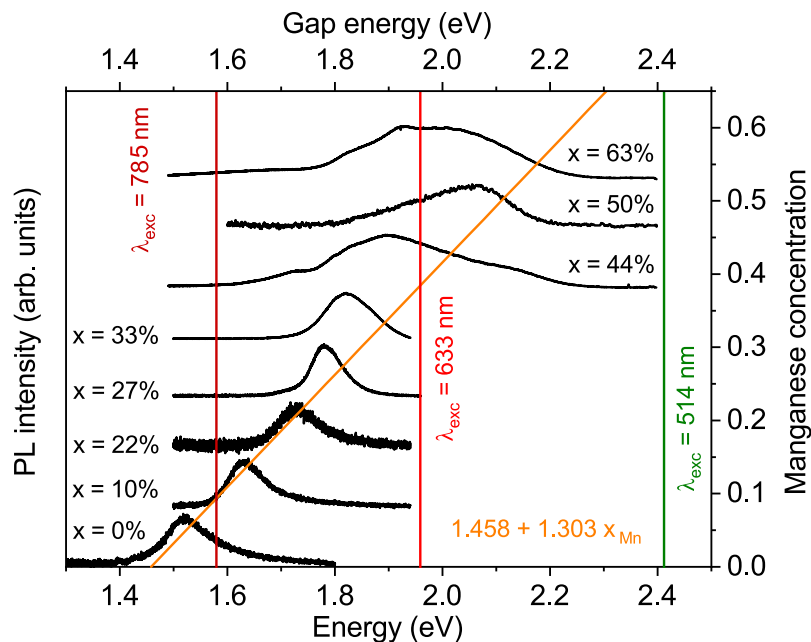
$x$	$\omega_{514nm}$ ( $cm^{-1}$ )	$\omega_{633nm}$ ( $cm^{-1}$ )	$\omega_{785nm}$ ( $cm^{-1}$ )
0%	-	-	-
10%	$189,27 \pm 0,74$	$190,59 \pm 0,27$	$192,53 \pm 1,99$
22%	$193,35 \pm 0,37$	$194,22 \pm 0,24$	$191,69 \pm 0,60$
27%	$193,82 \pm 0,64$	$197,07 \pm 0,05$	$195,00 \pm 0,99$
33%	$194,26 \pm 0,16$	$198,14 \pm 0,07$	$196,74 \pm 0,22$
44%	$201,82 \pm 0,26$	$198,49 \pm 0,07$	$196,99 \pm 0,93$
50%	$199,54 \pm 0,27$	$198,07 \pm 0,12$	-
63%	$204,07 \pm 0,20$	$198,85 \pm 0,16$	-

### 4.3 Fotoluminescência e heterogeneidade das amostras

A Fig.4.6 apresenta os espectros de fotoluminescência para as amostras de concentrações iguais a 0, 10, 22, 27, 33, 44, 50 e 63 % de manganês em sua composição. As linhas destacadas na vertical correspondem à energia de cada linha de laser usada para a fotoexcitação das amostras nas caracterizações por espectroscopia Raman e a linha na cor laranja indica o *gap* de energia ( $E_g$ ) para as diferentes concentrações de Mn quando

usada a equação  $E_g(x) = 1,458 + 1,303x$  prevista pela literatura [76]. Nessa figura é possível observar que a posição do pico de PL se altera para as energias mais altas devido o aumento da concentração de manganês, o que é consistente com o aumento do *gap* de energia do CMT conforme o parâmetro de rede diminui (Fig. 4.1c) [24]. A posição do pico de PL pode ser atribuída como próxima às transições entre bandas, devido ao CMT ser um semiconductor de *gap* direto. Sendo assim, mesmo que não possa ser usada para a determinação da energia de *gap* do CMT [77], a mesma pode ser estimada à temperatura ambiente com até  $\approx 50$  meV menor que o valor real [66].

Figura 4.6: a) Espectros de PL obtidos em temperatura ambiente. As linhas verticais tracejadas representam a posição em energia das três linhas de laser usadas.

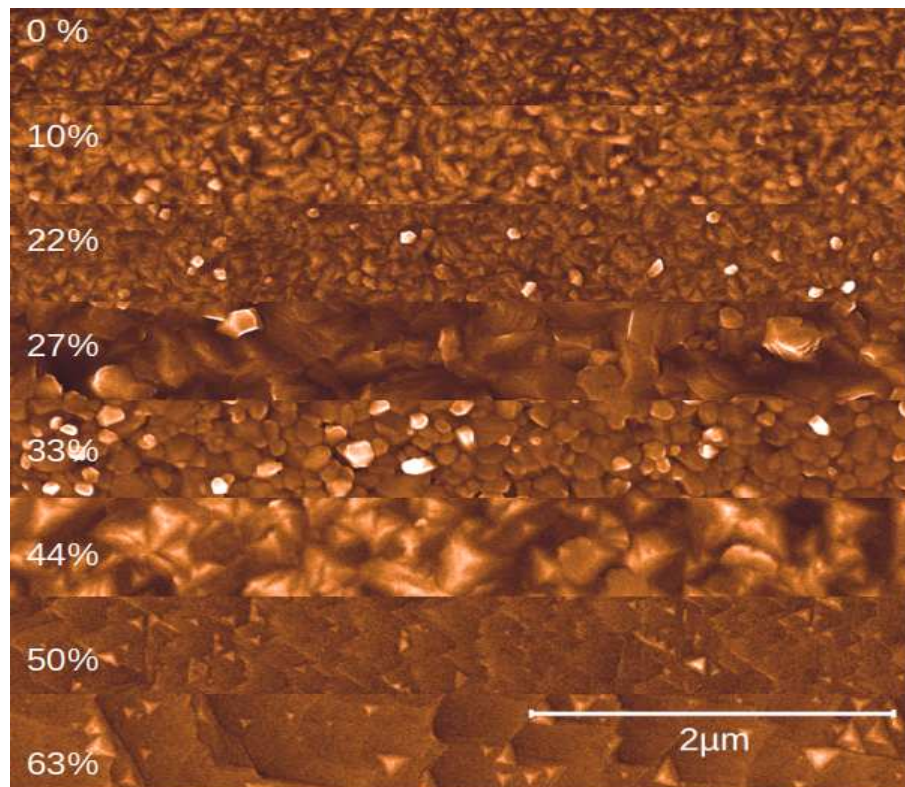


Fonte: Elaboração própria, retirada da Ref.[69].

Os espectros Raman da Fig. 4.4 e os de fotoluminescência apresentados acima podem ser relacionados. Ao compará-los percebe-se que os picos Raman correspondentes ao  $LO_1$  e  $LO_2$  ficam intensos e bem definidos sempre que a energia do fóton de excitação encontra-se dentro da faixa do contínuo de transições eletrônicas. Esse efeito fica mais evidente quando a energia de fotoexcitação está próxima do centro do pico de PL ( $\approx E_g$ ). Dessa forma, os resultados sugerem que um regime de ressonância surge quando a energia da linha de laser usada para excitar está próxima de  $E_g$  do CMT [9, 78]. Na Fig. 4.4, seguindo a linha laranja, também é possível perceber que o comportamento esperado descrito pela equação  $E_g(x) = 1.458 + 1.303x$  confere com o perfil de fotoluminescência para o intervalo de  $0 \leq x \leq 0,22$ .

Como visto na Fig.4.5, as frequências dos fônons longitudinais ópticos se alteram com o aumento da concentração de manganês de forma linear para o laser de comprimento de onda de 514 nm e o de 785 nm, enquanto que para as medidas feitas no de 633 nm não é o mesmo tipo de comportamento. Esse comportamento pode estar ligado ao crescimento dos filmes finos no sistema de MBE, onde estudos anteriores mostram que crescimentos semelhantes ao do tipo ilha de Volmer-Weber apresentam pequenas regiões de composições não estequiométricas [79, 80]. Assim, os filmes finos de CMT crescidos podem ter uma distribuição de manganês na superfície [81], devido a heterogeneidade das amostras. Os picos largos resultados da caracterização de micro-PL são coerentes com essa suposição e as imagens de microscopia eletrônica de varredura também, como pode ser visto na Fig. 4.7. Isso pode explicar a frequência dos modos longitudinais ópticos permanecer constante durante a ressonância no espalhamento Raman a partir de concentrações de 33% de Mn. Afinal, na ressonância a energia de *gap* está próxima da energia do fóton incidente.

Figura 4.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  organizadas de acordo com a menor concentração de Mn para a maior.



Fonte: Elaboração própria, retirada da Ref.[69].

# Capítulo 5

## Conclusões e Perspectivas

Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito da fração molar de manganês nas frequências dos fônons ópticos polares de filmes finos de telureto de cádmio manganês crescidos em substrato de Si(111) por meio da técnica MBE. Observou-se que para a fotoexcitação com a luz de energia de 2,41 eV, acima da concentração de Mn de 30% as frequências dos fônons ópticos longitudinais apresentam o mesmo valor. Esse comportamento constante pode ser atribuído a seletividade inerente ao espalhamento Raman ressonante. Ao analisar os espectros de PL de amostras com concentração de Mn superior a 30%, identifica-se uma ampla faixa espectral de transições ópticas possíveis, o que provavelmente se deve à considerável heterogeneidade na composição - diferentes concentrações de manganês  $x$  espelhadas - dessas amostras. Quando excitadas com a mesma energia, as amostras apresentam espectros Raman ressonantes que são dominados pelas regiões com *bandgap* mais próximo da energia de excitação. Isso tem como resultado os mesmos valores de frequência de fônons nos espectros Raman. Contudo, tais resultados contribuem para identificação mais eficiente do crescimento de semicondutores.

A perspectiva é continuar as medidas de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) das amostras de CMT com e sem *annealing* para a verificação dos efeitos que o recozimento trás para as frequências dos fônons ópticos polares. Outras propostas como o estudo do efeito da heterogeneidade do CMT/Si(111) obtido por MBE na interação elétron-fônon e os estudos referentes à formação de aglomerados por meio de técnicas como microscopia de tunelamento por varredura são possíveis de serem exploradas com base neste presente trabalho. Ademais, grupos de estudos teóricos referentes ao espalhamento elétron-fônon em materiais polares têm interesse em colaboração.

## Referências

- 1 SINGH, Jasprit. **Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2007.
- 2 SCHWIERZ, F; LIOU, Juin J. Semiconductor devices for RF applications: evolution and current status. **Microelectronics Reliability**, Elsevier, v. 41, n. 2, p. 145–168, 2001.
- 3 RAHMAN, Sadik et al. A Review on Semiconductor Photocathode in Bioelectrochemical Systems: Mechanism, Limitation and Environmental Application. **Materials Today Sustainability**, Elsevier, p. 100349, 2023.
- 4 ANDREANI, Lucio Claudio et al. Silicon solar cells: toward the efficiency limits. **Advances in Physics: X**, Taylor & Francis, v. 4, n. 1, p. 1548305, 2019.
- 5 SUN, Zhaoqing et al. Toward efficiency limits of crystalline silicon solar cells: recent progress in high-efficiency silicon heterojunction solar cells. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 12, n. 23, p. 2200015, 2022.
- 6 WANG, Yanhao et al. Dopant-free passivating contacts for crystalline silicon solar cells: Progress and prospects. **EcoMat**, Wiley Online Library, v. 5, n. 2, e12292, 2023.
- 7 ZHANG, ShengXi et al. Characterization of the microstructures and optical properties of CdTe (0 0 1) and (1 1 1) thin films grown on GaAs (0 0 1) substrates by molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 546, p. 125756, 2020.
- 8 CHANDER, Subhash; DHAKA, Mahendra Singh. Exploration of CdMnTe thin film solar cells. **Solar Energy**, Elsevier, v. 183, p. 544–550, 2019.
- 9 FENG, ZC; PERKOWITZ, S; DUBOWSKI, JJ. Raman scattering studies of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te films grown on GaAs by pulsed laser evaporation and epitaxy. **Journal of applied physics**, American Institute of Physics, v. 69, n. 11, p. 7782–7787, 1991.

- 10 WAAG, A et al. Molecular beam epitaxial growth of ultrathin [CdTe–CdMnTe] quantum wells and their characterization. **Applied physics letters**, American Institute of Physics, v. 59, n. 23, p. 2995–2997, 1991.
- 11 MAĆKOWSKI, S et al. Exciton spectroscopy of single CdTe and CdMnTe quantum dots. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 229, n. 1, p. 493–496, 2002.
- 12 MIYAGAWA, Hayato et al. Origin of magnetization in diluted magnetic semiconductor GaGdAs monolayer and superlattice. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 476, p. 213–217, 2019.
- 13 SHIRAKI, Yasuhiro; USAMI, Noritaka. **Silicon-germanium (SiGe) nanostructures: Production, properties and applications in electronics**. [S.l.]: Elsevier, 2011.
- 14 DIETL, Tomasz et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, 2000.
- 15 MEDEL-RUIZ, CI et al. Fano effect in resonant Raman spectrum of CdTe. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 312, p. 113895, 2020.
- 16 NEAMEN, Donald. **Semiconductor physics and devices**. [S.l.]: McGraw-Hill, Inc., 2002.
- 17 NUSSENZVEIG, Herch Moysés. **Curso de física básica: Ótica, relatividade, física quântica (vol. 4)**. [S.l.]: Editora Blucher, 2010.
- 18 TIPLER, Paul Allen; LLEWELLYN, Ralph A. **Modern physics**. [S.l.]: WH Freeman e Co., 2012.
- 19 OLIVEIRA, Ivan S.; JESUS, Vitor L. B. de. **Introdução Física do Estado Sólido**. [S.l.]: Livraria da Física, 2011.
- 20 WEI, Xiaoqian et al. Recent advances in the design of semiconductor hollow microspheres for enhanced photocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 46, n. 55, p. 27974–27996, 2021.
- 21 WANG, Weili et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over copper-based materials: A review. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, Elsevier, v. 61, p. 102056, 2022.
- 22 SWART, Jacobus W. **Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações**. **Editora da UNICAMP, Campinas**, 2008.
- 23 SHAHEEN, Amrozia; ALAM, Junaid; ANWAR, Muhammad Sabieh. **Band Structure and Electrical Conductivity in Semiconductors**. [S.l.], jul. 2018.

[https://www.researchgate.net/publication/280092391\\_Band\\_Structure\\_and\\_Electrical\\_Conductivity\\_in\\_Semiconductors](https://www.researchgate.net/publication/280092391_Band_Structure_and_Electrical_Conductivity_in_Semiconductors).

- 24 FURDYNA, Jacek K. Diluted magnetic semiconductors. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 64, n. 4, r29–r64, 1988.
- 25 KIRSTEIN, E et al. Short range proximity effect induced by exchange interaction in tunnel-coupled CdTe and (Cd, Mn) Te quantum wells. **Physical Review B**, APS, v. 101, n. 3, p. 035301, 2020.
- 26 EGUES, J Carlos. Spin-Dependent Perpendicular Magnetotransport through a Tunable ZnSe/Zn 1- x Mn x Se Heterostructure: A Possible Spin Filter? **Physical Review Letters**, APS, v. 80, n. 20, p. 4578, 1998.
- 27 HASS, KC; EHRENREICH, H. Electronic and magnetic properties of II–VI diluted magnetic semiconductors. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 86, n. 1-4, p. 8–14, 1988.
- 28 SCHLIWA, Andrei; HÖNIG, Gerald; BIMBERG, Dieter. Electronic properties of III-V quantum dots. In: MULTI-BAND Effective Mass Approximations. [S.l.]: Springer, 2014. P. 57–85.
- 29 BOTTKA, N; STANKIEWICZ, J; GIRIAT, W. Electroreflectance studies in Cd1- x Mn x Te solid solutions. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 52, n. 6, p. 4189–4193, 1981.
- 30 SAKAI, A. Silicon–germanium (SiGe) crystal growth using molecular beam epitaxy. In: SILICON–GERMANIUM (SiGe) Nanostructures. [S.l.]: Elsevier, 2011. P. 83–116.
- 31 GROWTH, I Vapor-Phase Epitaxial et al. EPITAXIAL TECHNOLOGY FOR INTEGRATED CIRCUIT MANUFACTURING. **Encyclopedia of Physical Science and Technology: 1990 Yearbook**, Academic Press, v. 17, p. 317, 1990.
- 32 WANG, Xiaohui et al. Molecular-beam epitaxy-grown HgCdTe infrared detector: Material physics, structure design, and device fabrication. **Science China Physics, Mechanics & Astronomy**, Springer, v. 66, n. 3, p. 237302, 2023.
- 33 MARIN, DV et al. Ellipsometric thermometry in molecular beam epitaxy of mercury cadmium telluride. **Infrared Physics & Technology**, Elsevier, v. 116, p. 103793, 2021.
- 34 SILVA, Saimon Filipe Covre da. **Caracterização ótica de filmes finos de CdMnTe crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular**. [S.l.]: Universidade Federal de Viçosa, 2012.

- 35 HERMAN, Marian A; RICHTER, Wolfgang; SITTER, Helmut. **Epitaxy: physical principles and technical implementation**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 62.
- 36 GOMES, Joaquim Pinto. **Projeto e construção de um sistema de crescimento epitaxial por feixe molecular**. [S.l.]: Universidade Federal de Viçosa, 2009.
- 37 NAKAMURA, KG. *Coherent Control of Optical Phonons in Solids*. Elsevier, 2018.
- 38 ARAÚJO LEÃO, Salviano de. *Espalhamento elétron-fônon ótico em fios quânticos de GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As*, 1992.
- 39 VENUGOPALAN, S et al. Raman scattering by phonons and magnons in semimagnetic semiconductors: Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te. **Physical review B**, APS, v. 25, n. 4, p. 2681, 1982.
- 40 KABURAGI, Yutaka; YOSHIDA, Akira; HISHIYAMA, Yoshihiro. Chapter 7 - Raman Spectroscopy. In: INAGAKI, Michio; KANG, Feiyu (Ed.). **Materials Science and Engineering of Carbon**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2016. P. 125–152. ISBN 978-0-12-805256-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00007-6>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128052563000076>>.
- 41 KHAN, Maaz; NASCIMENTO, Gustavo Morari do; EL-AZAZY, Marwa. **Modern Spectroscopic Techniques and Applications**. Rijeka: IntechOpen, mar. 2020. ISBN 978-1-78985-206-6. DOI: 10.5772/intechopen.77480. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.77480>>.
- 42 WITHNALL, R. Raman Spectroscopy. In: GUENTHER, Bob D.; STEEL, Duncan G. (Ed.). **Encyclopedia of Modern Optics (Second Edition)**. Second Edition. Oxford: Elsevier, 2005. P. 354–368. ISBN 978-0-12-814982-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809283-5.00960-5>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128092835009605>>.
- 43 RODRIGUES, Ariano De Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 34, 2012.
- 44 PETER, YU; CARDONA, Manuel. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- 45 RAMAN, CV; KRISHNAN, KS. A new class of spectra due to secondary radiation. Part I. Indian Association for the Cultivation of Science, 1928.

- 46 BISHOP, E.; OPTICS, E. **Raman spectroscopy identifies disease characteristics and in vitro structure.** [S.l.], jan. 2023. [https://www.photonics.com/Articles/Raman\\_Spectroscopy\\_Identifies\\_Disease/a68649](https://www.photonics.com/Articles/Raman_Spectroscopy_Identifies_Disease/a68649).
- 47 ROBERT, Bruno. Resonance raman spectroscopy. **Photosynthesis research**, Springer, v. 101, p. 147–155, 2009.
- 48 CHENG, Ji-Xin; XIE, Xiaoliang Sunney. **Coherent Raman scattering microscopy.** [S.l.]: CRC press, 2016.
- 49 GUIMARÃES, Luciano de Moura. **Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos.** 2011. F. 20. Diss. (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- 50 WOLTHUIS, R et al. Raman spectroscopic methods for in vitro and in vivo tissue characterization. **chapter thirty-two**, Academic Press, 1999.
- 51 WOLVERSON, Daniel. Raman spectroscopy. In: CHARACTERIZATION of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures. [S.l.]: Elsevier, 2008. P. 249–288.
- 52 JOHN, Nebu; GEORGE, Sony. Raman spectroscopy. In: SPECTROSCOPIC methods for nanomaterials characterization. [S.l.]: Elsevier, 2017. P. 95–127.
- 53 GUMUSTAS, Mehmet et al. **Chapter 5 - Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems.** Edição: Alexandru Mihai Grumezescu. [S.l.]: Elsevier, 2017. P. 67–108. ISBN 978-0-323-52725-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52725-5.00005-8>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323527255000058>>.
- 54 ASHCROFT, Neil W; MERMIN, N David. **Solid state physics.** [S.l.]: Cengage Learning, 2022.
- 55 ÖZGÜR, Ü.; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. Chapter 16 - Zinc oxide materials and devices grown by MBE. In: HENINI, Mohamed (Ed.). **Molecular Beam Epitaxy.** Oxford: Elsevier, 2013. P. 369–416. ISBN 978-0-12-387839-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387839-7.00016-6>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123878397000166>>.
- 56 LABORATÓRIO de Física Moderna. Instituto de Física Gleb Wataghin. [S.l.], set. 2022.
- 57 BARNES, P.; CSOKA, T. **What is Diffraction?** [S.l.], set. 2022. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/powintro/whatdiff.htm>.

- 58 NASRAZADANI, Seifollah; HASSANI, Shokrollah. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. **Handbook of materials failure analysis with case studies from the oil and gas industry**, Elsevier, p. 39–54, 2016.
- 59 JEOL. **Scanning electron microscope a to z basic knowledge for using the sem**. Set. 2022. Disponível em:  
<<https://www.jeolusa.com/RESOURCES/Electron-Optics/Documents-Downloads/scanning-electron-microscope-a-to-z-basic-knowledge-for-using-the-sem>>.
- 60 DUNLAP, Michael; ADASKAVEG, J. E. **Introduction to the Scanning Electron Microscope: Theory, Practice e Procedures**. [S.l.: s.n.], 1997.
- 61 WOJDYR, Marcin. Fityk: a general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, Wiley Online Library, v. 43, n. 5-1, p. 1126–1128, 2010.
- 62 MITRIĆ, Jelena. Properties and characterization of rare-earth-activated phosphors. In: RARE-EARTH-ACTIVATED Phosphors. [S.l.]: Elsevier, 2022. P. 69–84.
- 63 TORVIK, John T. Dopants in GaN. In: III-NITRIDE Semiconductors: Electrical, Structural and Defects Properties. [S.l.]: Elsevier, 2000. P. 17–49.
- 64 ERBE, Andreas et al. How to probe structure, kinetics, and dynamics at complex interfaces in situ and operando by optical spectroscopy. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, Elsevier, Amsterdam Netherlands, p. 199–219, 2018.
- 65 AGRAWAL, Sadhana. Spectroscopy techniques for rare-earth-activated phosphors. In: RARE-EARTH-ACTIVATED Phosphors. [S.l.]: Elsevier, 2022. P. 173–201.
- 66 GHOSH, Santunu et al. Epitaxial growth and characterization of Cd<sub>1-x</sub>MnxTe films on Si (1 1 1) substrates. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 522, p. 25–29, 2019.
- 67 NATAF, Guillaume. **New approaches to understand conductive and polar domain walls by Raman spectroscopy and low energy electron microscopy**. Out. 2016. Tese (Doutorado).
- 68 G. W. C. KAYE, T. H. Laby. **Tables of physical and chemical constants**. [S.l.]: Longman, 1995. P. 624.
- 69 SOARES, TC et al. Effect of Mn concentration on the polar optical phonons frequencies in Cd<sub>1-x</sub>MnxTe thin films. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 123, n. 7, 2023.

- 70 YODER-SHORT, DR; DEBSKA, U; FURDYNA, JK. Lattice parameters of  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  and tetrahedral bond lengths in  $III_{1-x}Mn_xBVI$  alloys. **Journal of applied physics**, American Institute of Physics, v. 58, n. 11, p. 4056–4060, 1985.
- 71 DZHAGAN, VM et al. The influence of pyridine ligand onto the structure and phonon spectra of CdSe nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 109, n. 8, 2011.
- 72 DZHAGAN, VM et al. Vibrational spectroscopy of compound semiconductor nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 51, n. 50, p. 503001, 2018.
- 73 FREITAS NETO, Ernesto S et al. Multiphonon Raman Scattering in Coupled  $Cd_{1-x}Mn_xS$  Nanoparticles: Magnetic Doping and Thermal Annealing. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 117, n. 1, p. 657–662, 2013.
- 74 JUNG, Younghun et al. Post-growth  $CdCl_2$  treatment on CdTe thin films grown on graphene layers using a close-spaced sublimation method. **Optics express**, Optical Society of America, v. 22, n. 103, a986–a991, 2014.
- 75 NAM, Dahyun et al. Raman investigation on thin and thick CdTe films obtained by close spaced vacuum sublimation technique. **physica status solidi (c)**, Wiley Online Library, v. 11, n. 9-10, p. 1515–1518, 2014.
- 76 KIM, KH et al. Energy-gap dependence on the Mn mole fraction and temperature in  $CdMnTe$  crystal. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 106, n. 2, p. 023706, 2009.
- 77 WU, J et al. Temperature dependence of the fundamental band gap of InN. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 94, n. 7, p. 4457–4460, 2003.
- 78 FENG, ZC et al. Outgoing multiphonon resonant Raman scattering and luminescence near the  $E_0 + \Delta_0$  gap in epitaxial CdTe films. **Physical Review B**, APS, v. 39, n. 17, p. 12997, 1989.
- 79 LAGE, Marielle HMB; FERREIRA, Sukarno O; MALACHIAS, Angelo S. Epitaxial growth of  $CdMnTe$  quantum dots directly on Si (111). In: SPIE. SPINTRONICS VII. [S.l.: s.n.], 2014. v. 9167, p. 45–48.
- 80 STEFFEN, Alexandra et al. Unexpected precipitates in conjunction with layer-by-layer growth in Mn-enriched  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  thin films. **Thin solid films**, Elsevier, v. 735, p. 138862, 2021.
- 81 AKSYANOV, I.G.; KOMPAN, M.E.; MESH, M.V. Luminescence of the Semimagnetic Semiconductor  $CdMnTe$  in the Wavelength Range 370–400 nm at High Excitation Levels. **Phys. Solid State**, v. 49, p. 691–695, 2007.