

**SAIMON FILIPE COVRE DA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE FILMES FINOS DE CdMnTe  
CRESCIDOS PELA TÉCNICA DE EPITAXIA POR FEIXE  
MOLECULAR**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2012**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S586c  
2012

Silva, Saimon Filipe Covre da, 1987-  
Caracterização ótica de filmes finos de CdMnTe crescidos  
pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular / Saimon Filipe  
Covre da Silva, – Viçosa, MG, 2012.  
xi, 68f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 65-68

1. Filmes finos - Propriedades óticas. 2. Semicondutores.  
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.


CDD 22. ed. 530.4175

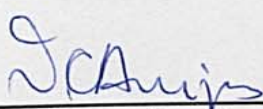
SAIMON FILIPE COVRE DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE FILMES FINOS DE CdMnTe CRESCIDOS PELA  
TÉCNICA DE EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR

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

APROVADA: 20 de julho de 2012.

  
Alexandre Tadeu G. de Carvalho

  
Virgílio de Carvalho dos Anjos

A todos aqueles que de alguma forma ou de outra contribuíram para a  
conclusão desta etapa.

  
Sukarno Olavo Ferreira  
(Orientador)

A todos aqueles que de alguma forma ou de outro contribuíram para a conclusão dessa etapa.

**Um povo de homens e mulheres educados será sempre um  
povo de homens e mulheres livres.**

**José Martí**

## **Agradecimentos**

- Primeiramente quero agradecer a Deus esta conquista, por ter me dado as forças necessárias para chegar até nessa fase da minha vida, e pelas futuras conquistas que ainda devo obter.
- A toda minha família maravilhosa pelo apoio dado, com incentivo e colaborações, em especial aos meus pais, Adelia Covre da Silva, por sempre ter sido a mãe maravilhosa que sempre me jogou para frente. Ao meu pai Nilson Fajolo da Silva, que me educou e que me fez ser o homem que eu sou. E aos meus irmãos Nilson Fajolo da Silva Jr, e Altair Coelho do Nascimento. E aos meus queridos padrinhos.
- A todos os funcionários do departamento de física, e aos professores que me conduziram nessa jornada. Em especial ao professor Sukarno Olavo Ferreira, que sempre teve uma paciência de Jô para me orientar.
- Aos amigos da pós-graduação, em especial da sala 213, na qual passei muitos momentos de felicidade, em especial aos amigos: Fabiano (Narigudo), Filipe (O da Petrobras), Andre (Mocóto), Júlio (O Bradd Pitt), Anderson (Campanheiro), Angelica e todos os outros que não citei.
- A Vanessa Isabel Tardillo Suarez, a minha companheira e futura mulher, que esteve e estará ao meu lado nos próximos anos da minha vida.

## Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>-----vi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>-----ix</b>
<b>Resumo</b>	<b>-----x</b>
<b>Abstract</b>	<b>-----xi</b>
<b>1 – Introdução</b>	<b>-----1</b>
<b>2 – Revisão Bibliográfica</b>	<b>-----2</b>
<b>2.1 – Introdução aos Semicondutores</b>	<b>-----2</b>
<b>2.2 – Semicondutores Magnéticos Diluídos</b>	<b>-----17</b>
<b>2.3 – CdTe</b>	<b>-----19</b>
<b>2.4 – CdMnTe</b>	<b>-----24</b>
<b>2.5 – MBE (Epitaxia por feixe Molecular)</b>	<b>-----29</b>
<b>3 – Materiais e Métodos</b>	<b>-----34</b>
<b>3.1 – Preparação da Amostras</b>	<b>-----34</b>
<b>3.2 – Crescimentos das amostras - MBE -</b>	<b>-----36</b>
<b>3.3 – Perfilometria</b>	<b>-----39</b>
<b>3.4 – Espectroscopia Ótica</b>	<b>-----42</b>
<b>3.5 – Elipsometria</b>	<b>-----48</b>
<b>4 – Resultados e Discussões</b>	<b>-----52</b>
<b>5 – Conclusão</b>	<b>-----64</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>-----65</b>

## Lista de Figuras

- 2.1.1 - Níveis de Energia para átomos isolados não interagentes.
- 2.1.2 – Níveis de Energia de dois átomos próximos e interagentes.
- 2.1.3 – Níveis desdobrados para um conjunto de N átomos interagentes.
- 2.1.4 – Distribuição de energia dos elétrons de condução numa banda não totalmente cheia de largura  $\epsilon_{\max}$  num sólido a  $T=0$  e para  $T>0$  segundo o modelo de elétrons livres.
- 2.1.5 – Comportamento de  $\epsilon$  em função do  $k$  para o modelo de elétrons livres.
- 2.1.6 – Em cima Potencial real visto por um elétron em uma rede cristalina. Abaixo aproximação pelo modelo de Kronig-Penney.
- 2.1.7 - Energia versus comprimento de onda  $k$  para o modelo de Bloch.
- 2.1.8 – Representação do esquema do espalhamento de Bragg.
- 2.1.10 – Densidades de probabilidade para as funções de onda estacionárias.
- 2.1.11 – Comportamento da energia em função do comprimento de onda  $k$ . Nela podemos ver a descontinuidade referente a diferença de energia do elétron para um mesmo comprimento de onda  $k$ .
- 2.1.12 – Diagrama de bandas para os materiais condutor, isolante e semicondutor.
- 2.1.13 – Rede cristalina representando as ligações para o semicondutor tipo N e tipo P.
- 2.1.14 – (a) transição em um semicondutor de gap direto. (b) transição para semicondutor de gap indireto.
- 2.2.1 – (a) semicondutor magnético (b) semicondutor magnético diluído (c) semicondutor não magnético.
- 2.3.1 – Estrutura de blenda de zinco de faces centrado do CdTe.
- 2.3.2 – Diagrama de fases do CdTe.
- 2.3.3 – Esquerda: Estrutura da primeira zona de Brillouin para o CdTe. Direita: Diagrama eletrônico de bandas para o CdTe.
- 2.4.1 – Célula unitária do CdMnTe [48].
- 2.4.2 – Diagrama de fase do CdMnTe[56].

**2.4.3** – Variação da energia de gap do  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{Te}$  em função da concentração do Mn para temperaturas diferentes [57].

**2.5.1** – Principais componentes de um sistema MBE. 1 – Câmara de crescimento; 2 – câmara de introdução; 3,4 e 5 – Bombas turbo molecular, mecânica e iônica; 6 – célula de efusão [61].

**2.5.2** – Desenho esquemático interno da câmara de crescimento mostrando as três zonas ao qual esta dividida.

**2.5.3** – Ilustração esquemática dos processos que ocorrem durante o crescimento do filme por MBE [70].

**3.1.1** – Direito: Lamínula usada como substrato. Esquerda: Lamínula já cortada para o crescimento.

**3.1.2** – Sistema de ultra-som usado.

**3.2.1** – Vista da amostra presa ao porta-substrato.

**3.2.2** – Principais componentes de um sistema MBE.

**3.2.3** – Esquerda: Substrato antes do crescimento. Direita: Substrato com o filme crescido.

**3.3.1** – Imagem do perfilômetro XP-1, usado para fazer as medidas de espessura.

**3.3.2** – Em cima: representação da medida do degrau da superfície. Em baixo: representação da topografia da amostra vista pela ponteira.

**3.3.3** – Gráfico do perfil de altura de uma amostra medida no perfilômetro.

**3.4.1** – Absorção de um feixe de luz com intensidade  $I_0$  atravessando um filme de comprimento  $d$ .

**3.4.2** – Absorção ótica interbanda.

**3.4.3** - Esquema experimental do sistema usado para as medidas de transmissão e reflexão.

**3.4.4** – Vista frontal da fibra ótica usada para as medidas de reflexão.

**3.4.5** - Determinação da energia de gap  $E_g$  através da extrapolação do gráfico.

**3.5.1** – Diagrama geral de um Elipsômetro.

**3.5.2** – Princípios de medidas em elipsometria.

**3.5.3** - Rotating Compensator Ellipsometer (RCE), usado para as medidas óticas.

- 3.5.4** - Modelo ótico escolhido para a análise dos filmes de CdMnTe.
- 4.1** – Gráfico comparativo da espessura das 4 amostras.
- 4.2** - Espectro de reflexão para as amostras S07, S19, S23 e S34.
- 4.3** – Espectro de transmissão para as amostras S07, S19, S23 e S34.
- 4.4** – Gráfico usado para calcular o gap do film S23. O valor encontrado foi de 1,622.
- 4.5** - Concentração de manganês em função da temperatura da célula de Mn.
- 4.6** – Variação do gap em função da concentração de manganês.
- 4.7** – Índice de refração em função da energia.
- 4.8** - Coeficiente de extinção em função da energia.
- 4.9** – Gráfico do índice de refração em função da energia.
- 4.10** - Gráfico do coeficiente de extinção em função da energia.

## **Lista de Tabelas**

**2.3.1**–Propriedades Optoeletrônicas e fisicoquímicas do CdTe [46-47].

**4.1** – Parâmetros de crescimento das amostras e valores encontrados para o GAP, concentração de Mn e espessura das amostras estudadas.

**4.2** – Parâmetros de crescimento para as amostras estudadas através de elipsometria.

**4.3** – Taxa de crescimento para algumas amostras estudadas.

**4.4** – Valores encontrados para algumas amostras crescidas.

**4.3** – Espectro de transmissão para as amostras S07, S19, S23 e S34.

## Resumo

SILVA, Saimon Filipe Covre da, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2012. **Caracterização ótica de filmes finos de CdMnTe crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular.** Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Coorientadores: Maximiliano Luis Munford e Marcos da Silva Couto.

Este trabalho consiste na caracterização ótica de filmes de CdMnTe crescidos sobre substratos de vidro. Os filmes foram depositados pela técnica de epitaxia por feixe molecular (**MBE**) e caracterizados através de espectroscopia ótica e elipsometria. Foram determinados parâmetros como gap dos filmes em função da concentração de manganês. Podemos comprovar o aumento do gap com o aumento da concentração de manganês. As franjas de interferência nos mostram a boa qualidade dos filmes crescidos. Através da técnica de elipsometria podemos observar o comportamento do índice de refração e do coeficiente de extinção em função da concentração de manganês. Foram obtidos também os valores da espessura e taxa de crescimento dos filmes.

## Abstract

SILVA, Saimon Filipe Covre da, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2012. **Optical characterization of CdMnTe thin films grown by Molecular Beam Epitaxy technique.** Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Co-Advisers: Maximiliano Luis Munford and Marcos da Silva Couto.

This work consists of the optical characterization of CdMnTe films grown on glass substrate. The films were deposited by the technique of molecular beam epitaxy (MBE) and characterized by optical spectroscopy and ellipsometry. The energy gap for films with different manganese concentration was determined. We demonstrate the increase in gap energy as concentration of manganese increases. The pronounced interference fringes observed show the good optical quality of the films grown. By ellipsometry technique we can observe the behavior of the refractive index and extinction coefficients a function of manganese concentration. We have also obtained values of sample thickness and growth rate.

# Capítulo 1

## Introdução

Hoje somos rodeados por dispositivos eletrônicos aonde quer que vamos, eles se tornaram essenciais na nossa vida. Com o passar dos anos estes dispositivos ficaram cada vez menores. Podemos associar como ponto de partida para a miniaturização destes dispositivos a invenção do transistor por J. Bardeen, W. Bratain e W. Schockley em 1947, trabalho que lhes rendeu o premio Nobel em física.

A indústria dos semicondutores movimenta trilhões de dólares por ano, portanto, o estudo e desenvolvimento de novos dispositivos é justificável. Hoje um computador portátil carrega por dentro milhões de transistores, porém o funcionamento desses milhões de transistores requer um consumo de energia. Pensando nisso cabe a indústria procurar novas formas para tentar diminuir as perdas de energia. Uma proposta nesta direção, ao invés do controle da carga está em tentar controlar o spin do elétron. Com isso surge uma nova classe para estudos que são os semicondutores magnéticos diluídos. Alguns resultados da aplicação destes semicondutores podem ser vistos facilmente no aumento do armazenamento de informações em HD's de computadores.

Estes novos semicondutores apresentam propriedades interessantes e variadas. As suas aplicações vão desde memórias voláteis a detectores de radiação. Em especial temos o CdMnTe, que vem se mostrando um grande promissor para a construção de detectores de radiação a temperaturas ambientes. Este composto apresenta uma rotação de Faraday gigante e pode ser usado para a construção de células solares. Uma vantagem do estudo deste semicondutor é o fato de que as propriedades do CdTe já são bem conhecidas e aplicadas na construção de células solares.

Esta dissertação trata do crescimento e caracterização ótica de filmes de CdMnTe com diferentes concentrações de manganês. Esta dissertação encontra-se dividida do seguinte modo: o capítulo 2 traz uma revisão sobre semicondutores abordando as primeiras teorias usadas para tentar explicar o comportamento dos materiais. Neste capítulo também explicamos um pouco o que são semicondutores magnéticos diluídos e sua importância. Também é feita uma revisão sobre o CdTe e sobre o CdMnTe. Falamos sobre a técnica usada para o crescimento dos filmes, que foi a epitaxia por feixe molecular. No capítulo 3 descrevemos o modo de preparação das amostras e as técnicas usadas para a caracterização ótica. No capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos e as discussões e por fim, no capítulo 5 as conclusões.

# Capítulo 2

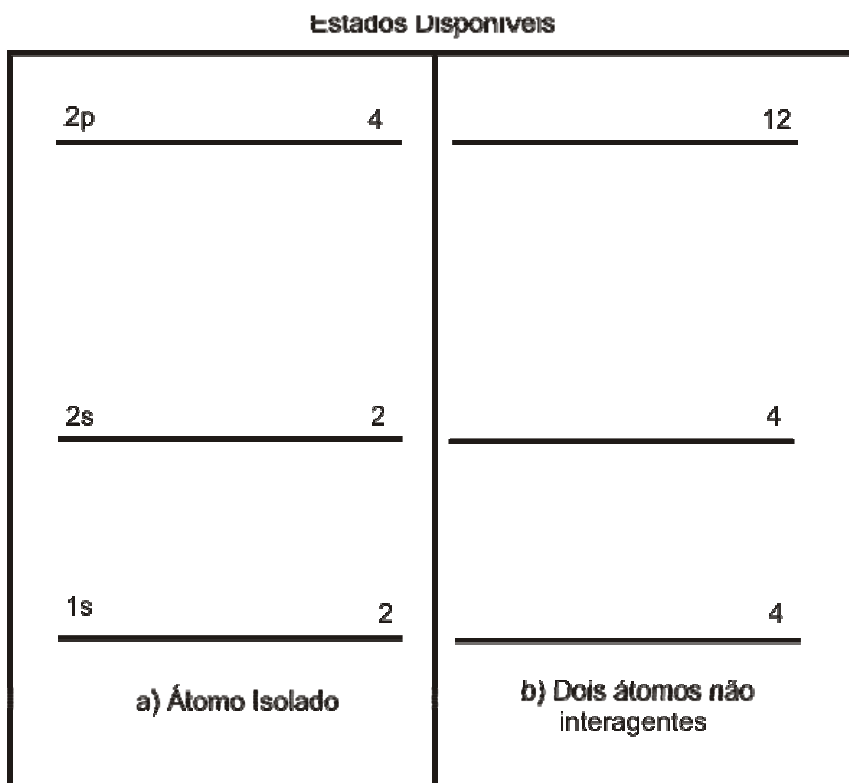
## Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Introdução aos Semicondutores

A física da matéria Condensada é o ramo da física que se dedica ao estudo e compreensão das propriedades físicas da matéria tais como: mecânica, térmica, magnética e ótica. É ela que investiga a origem das forças que mantêm átomos unidos e os níveis de energia permitidos dos elétrons em um sólido. [1]

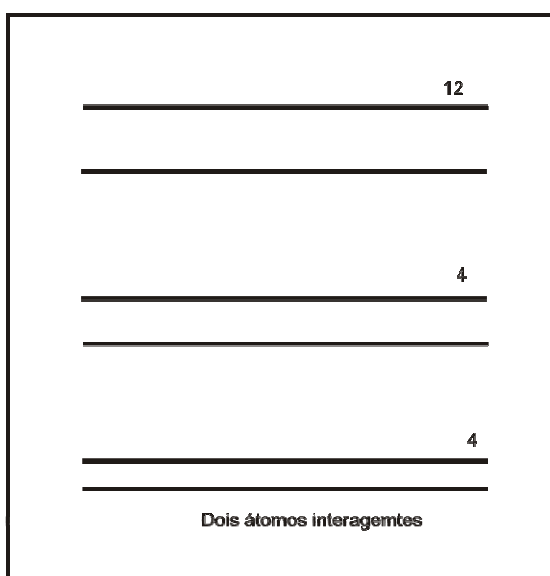
Um sólido é formado por um conjunto muito grande de átomos agrupados de forma regular, muito próximos uns dos outros. Porém alguns efeitos físicos surgem quando átomos se encontram muito próximos, pois estes começam a interagir com o seu vizinho. Esses efeitos físicos são explicados pela teoria de bandas dos sólidos. [2]

Sabemos que cada átomo apresenta um conjunto de níveis discretos de energia que podem ser ocupados pelos elétrons atômicos. Se pegarmos dois átomos isolados que não interagem e olharmos para os níveis de energia separadamente, veremos que estes níveis de energia serão idênticos aos níveis de energia dos átomos isolados, conforme podemos ver na figura 2.1.1.



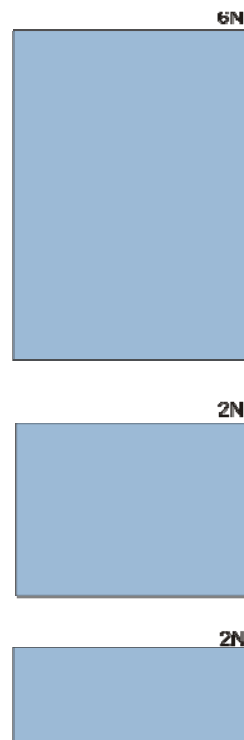
**Figura 2.1.1** - Níveis de Energia para átomos isolados não interagentes.

Dizemos, portanto, que estes dois átomos têm uma dupla degenerescência. Porém quando estes átomos estão suficientemente próximos a degenerescência de troca desaparece. Como consequência disso, os níveis de energia se desdobram em dois níveis diferentes conforme podemos observar na figura 2.1.2.



**Figura 2.1.2** – Níveis de Energia de dois átomos próximos e interagentes.

Agora imagine um sistema contendo  $N$  átomos muito próximos e interagindo entre eles, então teremos um sistema com energia  $N$  vezes degenerado como podemos ver na figura 2.1.3. Considerando que um sólido cristalino contém algo em torno de  $10^{23}$  átomos/mol, então cada nível de energia se desdobrará em níveis com diferença de energia praticamente nula, ou seja, cada nível vai formar uma banda contínua de níveis de energia.



**Figura 2.1.3** - Níveis desdobrados para um conjunto de  $N$  átomos interagentes.

Para tentar explicar as características físicas dos metais, vários modelos foram sendo criados. Estes modelos têm conseguido, em certa parte, explicar alguns fenômenos, porém falhado em outros. O primeiro modelo foi proposto por Drude [3-4] no final do século XIX, e ficou conhecido como o modelo de elétrons livres. Drude desenvolveu sua teoria aplicando como base a teoria cinética dos gases ao metal, que segue a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Drude supôs que os elétrons de valência dos átomos ao se juntarem para formar o metal ficam fracamente ligados a estes e passam a se movimentar livremente através do metal como se fosse um gás de elétrons livres.

Apesar deste modelo considerar o metal como um gás de elétrons livres, sendo importante, portanto, apenas o movimento dos elétrons com negligência dos íons, ele oferecia uma explicação satisfatória para várias propriedades de transporte, representada pela lei de Wiedemann-Franz, assim como algumas propriedades de calor e de radiação dos metais.

Porém, este modelo não conseguia explicar uma série de fenômenos, tais como calor específico ( $C_v=3nk_b/2$ ), que experimentalmente é centena de vezes menor que o previsto. Não explicava também as anomalias do efeito Hall e as propriedades magnéticas dos metais.

Para tentar solucionar tais problemas, não explicados pela teoria de Drude, em 1928 Sommerfeld [6] aplicou a idéia da estatística quântica, desenvolvida por Fermi [7] e Dirac [8] em 1926, baseada no princípio de exclusão de Pauli [9].

Assim como Drude, Sommerfeld considerou que os elétrons das camadas externas estão relativamente livres para se moverem em um sólido condutor metálico. Ele considerou que os elétrons no interior do sólido estão sujeitos a um potencial aproximadamente constante com os limites do metal agindo como altas barreiras de potencial. O elétron se comporta como uma partícula em um poço de potencial retangular cujos estados quânticos são conhecidos. Essa aproximação, que simplifica os cálculos envolvidos na resolução da equação de Schroedinger, se revela surpreendentemente boa na determinação de muitas propriedades observadas nos sólidos. Assim Sommerfeld usou a distribuição de Fermi [7] para calcular o número de elétrons com energia entre  $\epsilon$  e  $\epsilon + d\epsilon$  em um metal com à temperatura T obtendo o resultado dada pela equação 2.1.1.

$$n(\epsilon)N(\epsilon)d(\epsilon) = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{\epsilon^{1/2}d\epsilon}{e^{(\epsilon-\epsilon_F)/kT} + 1} \quad (2.1.1)$$

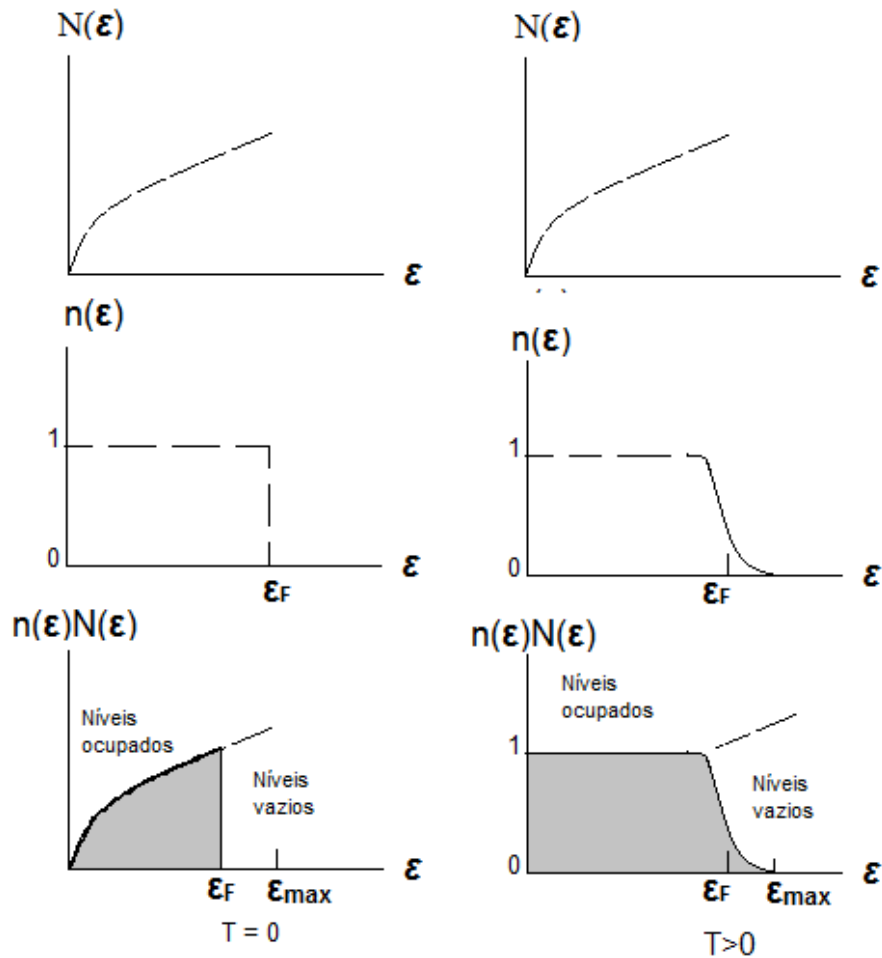
Na figura 2.1.4 temos a previsão da distribuição em energia de elétrons numa banda parcialmente cheia, na temperatura do zero absoluto e para uma temperatura  $T>0$ . A energia  $\epsilon_F$  é a chamada energia de Fermi, que é a energia correspondente ao último estado ocupado na temperatura do zero absoluto. Notemos que para temperaturas maiores do que o zero absoluto os elétrons adquirem energia suficiente para ocupar estados superiores vizinhos disponíveis.

Como falado anteriormente, podemos simplificar os cálculos no estudo dos elétrons no interior de um condutor sólido metálico resolvendo a equação 2.1.2 de Schroedinger independente do tempo para um elétron no interior de um poço quadrado infinito de largura L.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi_x \quad (2.1.2)$$

Essa equação tem como soluções ondas estacionárias do tipo  $\cos(kx)$  e  $\sin(kx)$ . Essas autofunções tem nós em cada extremidade do poço, já que

seus valores tendem a zero fora do mesmo. Essas condições impõem a restrição que  $n\lambda/2 = L$ , onde  $n=1,2,3 \dots$



**Figura 2.1.4** – Distribuição de energia dos elétrons de condução numa banda não totalmente cheia de largura  $\epsilon_{max}$  num sólido a  $T=0$  e para  $T>0$  segundo o modelo de elétrons livres.

Temos, portanto que para elétrons livres a energia é dada por  $\epsilon = p^2/2m = h^2/2m\lambda^2 = h^2n^2/8mL^2$ . A menor energia da banda corresponde ao menor valor de  $n$ , na base da banda, e o maior valor de  $n$  corresponde ao maior valor de energia no topo da banda. Se existem  $N$  íons, distanciados uns dos outros, no metal unidimensional de comprimento  $L$ , então  $N=L/a$ . Como dito anteriormente como efeito de aproximarmos os átomos a energia do sistema se degenera, portanto para um sistema que possui  $N$  íons existirão  $N$  estados degenerados, de modo que o máximo valor de  $n$  será igual a  $N$ , portanto a energia máxima, ou largura em energia da banda, num metal unidimensional, será dada pela equação 2.1.3.

$$\varepsilon_{max} = \frac{\hbar^2 N^2}{8mL^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad (2.1.3)$$

Se agora considerarmos um cristal unidimensional tão longo que podemos desprezar as condições de contorno em suas extremidades, então podemos representar as soluções mais adaptadas para um elétron livre da seguinte forma

$$\psi \approx e^{ikx} \quad e \psi \approx e^{-ikx} \quad (2.1.4)$$

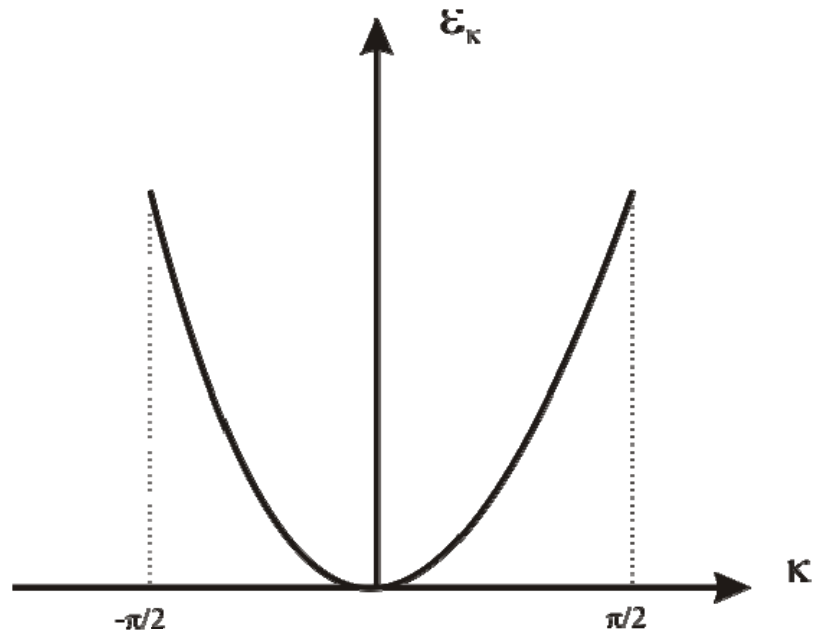
Escrevendo agora a energia  $\varepsilon$  de um elétron livre em termos de  $k = p/\hbar$ , onde  $p$  é o seu momento temos a equação 2.1.5.

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.1.5)$$

Se compararmos as equações (2.1.3) e (2.1.4) chegaremos à seguinte restrição:

$$\frac{-\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad (2.1.6)$$

Temos, portanto, o comportamento de  $\varepsilon$  em função de  $k$ .



**Figura 2.1.5** - Comportamento de  $\varepsilon$  em função do  $k$  para o modelo de elétrons livres.

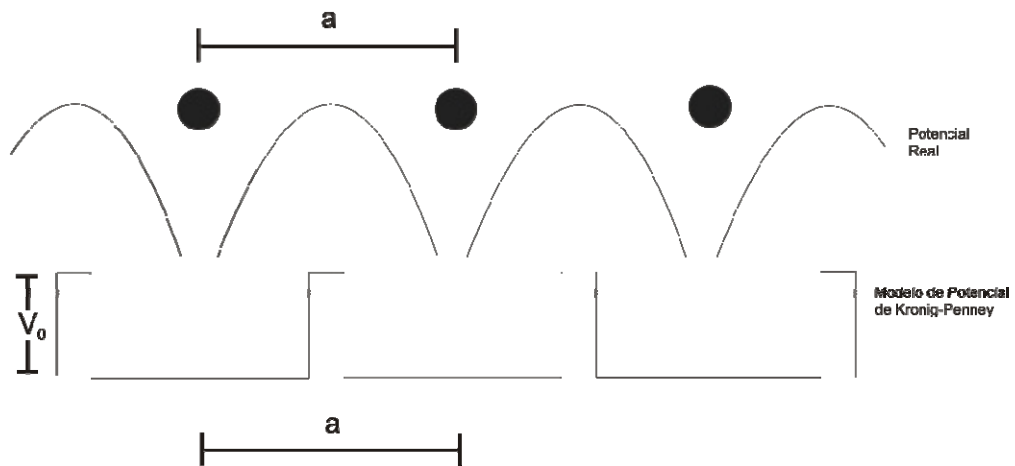
Portanto, o modelo dos elétrons livres nos dá os valores das bandas de energia de muitos metais com excelentes resultados. Porém, este modelo está longe da perfeição, pois ainda não consegue explicar as falhas apresentadas no efeito Hall. Ele apresenta bons resultados para a lei de Wiedemann-Franz para temperaturas muito altas ambientais e para temperaturas muito baixas, mais falha para temperaturas intermediárias. Ele também não consegue explicar a dependência de  $T^3$  da capacidade calorífica para baixas temperaturas e ainda não explica a diferença de metais, isolantes e semicondutores.

Para se compreender porque alguns materiais são bons condutores e outros nem tanto é necessário aperfeiçoar os modelos existentes de tal modo que o novo modelo possa explicar os resultados experimentais conhecidos. Nesse intuito, Bloch [10] em 1928 publicou um artigo no qual ele considerou o efeito da rede cristalina sobre os níveis de energia dos elétrons. Em seu artigo, Bloch resolveu a equação de Schrodinger por intermédio da análise de Fourier e da Teoria de Grupos, culminando com isso na descoberta do famoso *Teorema de Bloch*.

Bloch percebeu que o problema principal estava em explicar de que forma os elétrons conseguiam passar por todos os íons de um metal. Ele percebeu que ao passarem pela rede os elétrons interagem com os íons e a periodicidade da rede influenciava nas funções de onda não sendo estas mais ondas progressivas de amplitude constante como descritas nos modelos anteriores, mas sim ondas que exibem a periodicidade da rede em sua amplitude. Bloch modificou o potencial constante visto pelos elétrons nos outros modelos por um potencial periódico na forma de um conjunto de poços retangulares e barreiras conhecido como potencial de Kronig-Penney[11] e em seguida resolveu a equação (2.1.7) de Schrodinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi \quad (2.1.7)$$

Na figura 2.1.6 podemos ver o potencial real e a aproximação do modelo de Kronig-Penney.



**Figura 2.1.6** – Em cima Potencial real visto por um elétron em uma rede cristalina. Abaixo aproximação pelo modelo de Kronig-Penney.

Portanto Bloch chegou à seguinte forma para as funções de onda:

$$\psi(x) = u_k(x)e^{-ikx} \quad (2.1.8)$$

Onde a periodicidade da rede exige que

$$u_k(x) = u_k(x + a) = u_k(x + na) \quad (2.1.9)$$

Dando o efeito de modulação, assim a função de onda que será da forma:

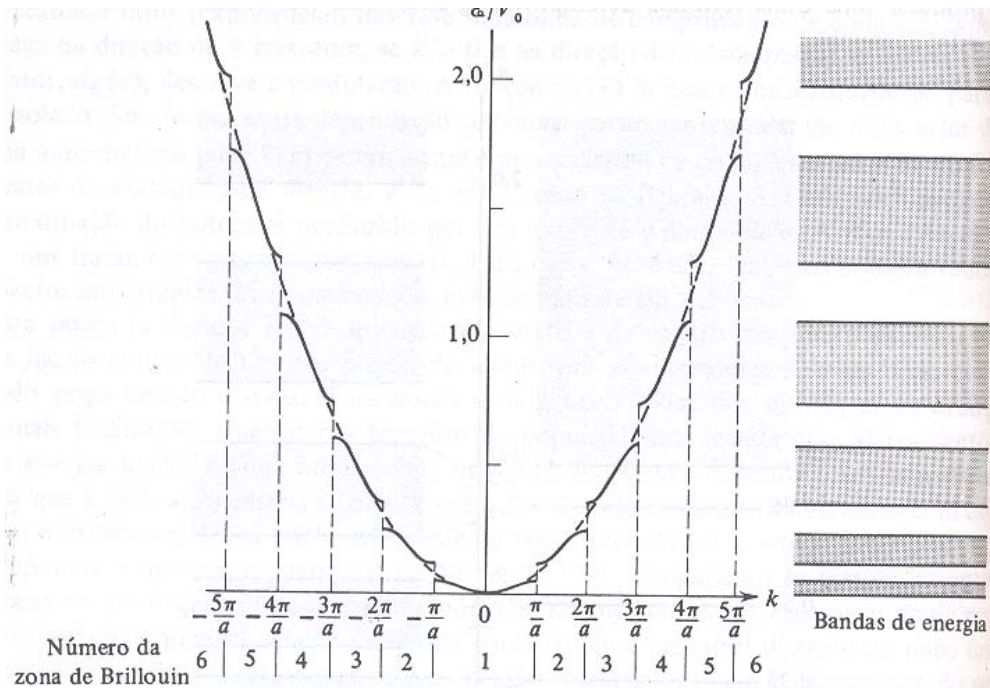
$$\psi(x,t) = u_k(x)e^{i(kx - \omega t)} \quad (2.1.10)$$

Diferentemente do caso do modelo da partícula livre proposto anteriormente.

Ao resolver a equação (2.1.7) devemos satisfazer as condições de continuidade de  $\Psi$  e de  $d\Psi/dx$ . O efeito disso é restringir as soluções matematicamente possíveis das equações (2.1.8) e (2.1.9) para certos valores de energia dando origem assim as bandas proibidas. Esses valores proibidos de energia ocorrem para valores de  $k$  dados por:

$$k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}, \dots \quad (2.1.11)$$

onde  $a$  é a periodicidade da rede.



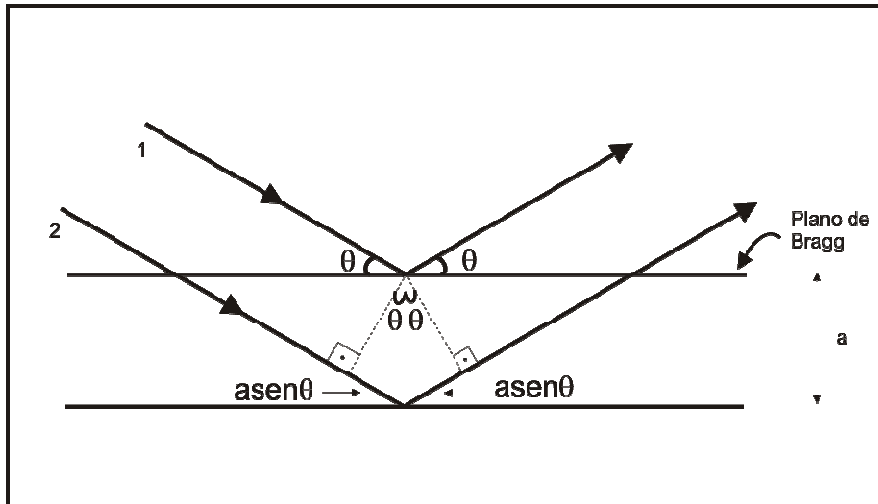
**Figura 2.1.7-** Energia versus comprimento de onda  $k$  para o modelo de Bloch.

Na figura 2.1.7 podemos ver os valores de energia que os elétrons podem assumir para o modelo de Bloch, onde podemos identificar os valores proibidos para os  $k$  dados na equação 2.1.11 divididos em regiões denominadas de Zonas de Brillouin. Note que existem valores de energia proibidos mesmo para valores onde o elétron possui energia maior que o valor do potencial. A linha tracejada da figura nada mais é do que os valores permitidos de energia para o modelo do elétron livre onde vemos que não há proibições para a energia do elétron.

Há uma forma alternativa de se entender o surgimento das bandas proibidas no modelo de Bloch é através do espalhamento de Bragg.

Em 1913 os físicos ingleses William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg apresentaram o seu trabalho [12] com uma explicação simples para o fenômeno de difração que ocorre quando incidisse um feixe de raios X em um cristal, esse trabalho lhes rendeu o prêmio Nobel de física de 1915.

Seu trabalho basicamente demonstrou como se dava o surgimento de interferência construtiva e destrutiva devido ao espalhamento de um feixe de raio X pelos diferentes planos de um cristal como pode ser visto na figura 2.1.8:



**Figura 2.1.8** – Representação do esquema do espalhamento de Bragg.

Teremos interferência construtiva quando a diferença de caminho ótico do raio 1 com relação ao raio 2 for igual a um número inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$ , ou seja, quando

$$2a \sin \theta = n\lambda \quad (2.1.12)$$

Onde  $a$  é a separação entre os planos da rede.

Assim, podemos explicar que as bandas proibidas surgem devido às reflexões Bragg nas bordas das zonas de Brillouin de ondas progressivas que descrevem um elétron se propagando ao longo da rede. De modo geral, uma onda que se propaga para a direita tem uma probabilidade de ser refletida pelo conjunto de barreiras que representam as regiões de íons da rede uniformemente espaçados com parâmetro de rede  $a$ . Portanto, em geral, uma onda que se propaga para esquerda devido a uma reflexão pode não estar em fase com a que se propaga para a direita, tendo, portanto, uma interferência destrutiva. Mas elas estarão em fase sempre que o comprimento de onda  $\lambda$  das ondas incidentes e refletidas satisfizer a equação 2.1.13 da condição de Bragg

$$2a = \lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots \quad (2.1.13)$$

Se escrevermos a equação 2.1.11 em termos do vetor de onda  $k$  temos:

$$k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}, \dots \quad (2.1.14)$$

Que são os mesmos valores de  $k$  para os quais ocorrem intervalos proibidos na solução da equação de Schroedinger 2.1.7.

Os intervalos proibidos aparecem porque há duas maneiras diferentes da amplitude da onda refletida ser igual à amplitude da onda incidente, para

cada valor crítico de  $k$ . O fato de esses dois valores serem diferentes pode ser explicado do seguinte modo: se o comprimento de onda de Broglie  $\lambda$  da onda incidente for tal que satisfaça a equação 2.1.13 então ela será totalmente refletida e o que se deve esperar é a presença de ondas estacionárias nas regiões entre as barreiras de potencial assim, as funções de ondas para os elétrons não mais serão ondas progressivas, do tipo

$$e^{\pm ikx} = e^{\frac{\pm i\pi x}{a}}$$

Mas sim ondas estacionárias. Podemos representar essa onda estacionária pela combinação linear de uma onda que se propaga para a direita  $e^{ikx/a}$  mais uma que se propaga para a esquerda  $e^{-ikx/a}$ , ou:

$$\psi_+ = e^{\frac{i\pi x}{a}} + e^{\frac{-i\pi x}{a}} = 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (2.1.15)$$

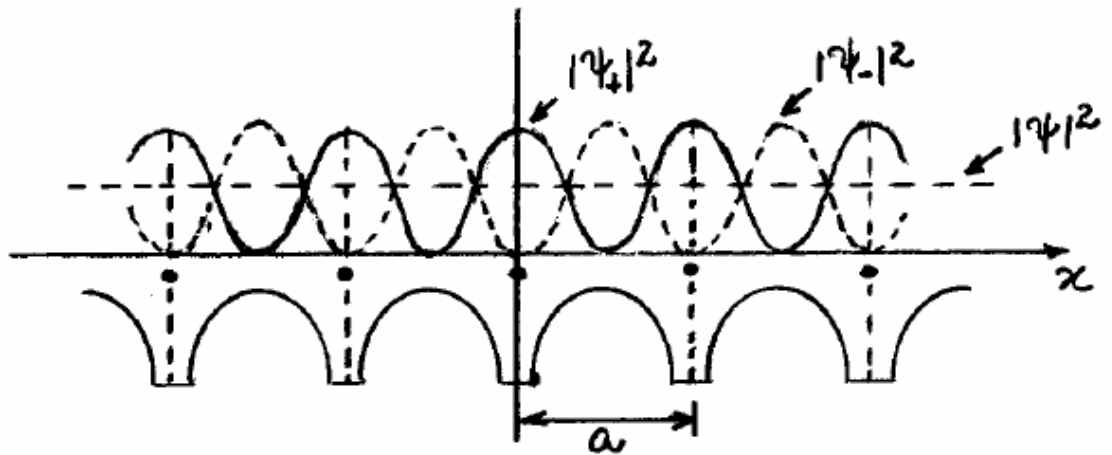
ou

$$\psi_- = e^{\frac{i\pi x}{a}} - e^{\frac{-i\pi x}{a}} = 2i \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (2.1.16)$$

Portanto, se calcularmos a distribuição da densidade de probabilidade temos

$$|\psi|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right); |\psi|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (2.1.17)$$

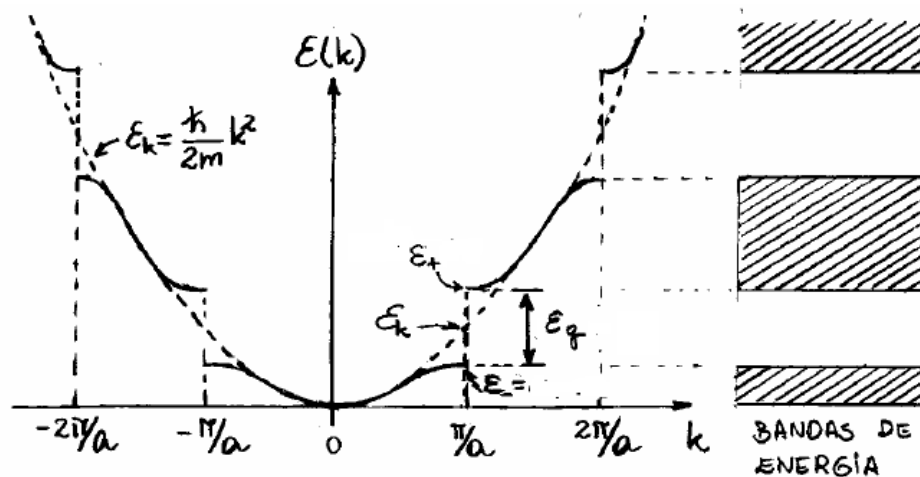
A onda refletida para os dois casos 2.1.15 e 2.1.16 tem a mesma amplitude que a onda incidente e as duas combinam-se para formar uma onda estacionária, porém, como podemos ver por 2.1.17, a densidade de probabilidade vai ser diferente, fato que vai influenciar na localização dos máximos e mínimos de probabilidade como pode ser visto na figura 2.1.10.



**Figura 2.1.10** – Densidades de probabilidade para as funções de onda estacionárias.

Assim, se escolhermos a origem do sistema de coordenadas espaciais em cima de um íon da rede, a densidade de probabilidade será máxima para  $\Psi_+$  e nula para  $\Psi_-$ , o que implica uma maior repulsão e, conseqüentemente, maior energia para  $\Psi_+$  do que para  $\Psi_-$ .

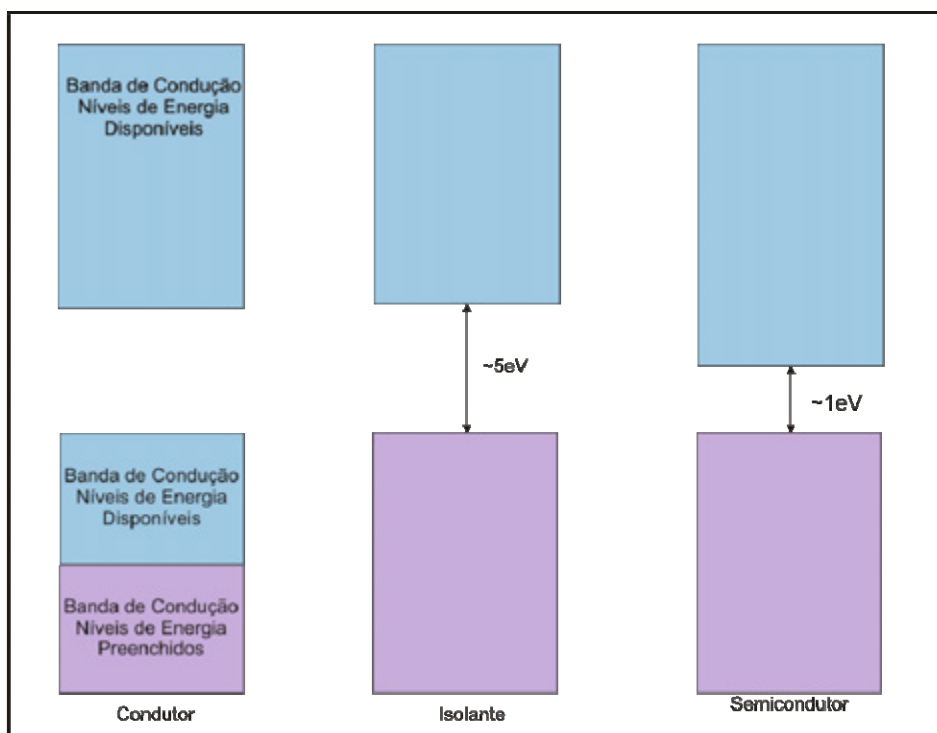
Concluimos que existem duas energias diferentes para um mesmo valor de vetor de onda  $k$ . Portanto, a energia proibida surge de uma descontinuidade da função referente ao modelo do elétron livre como podemos ver na figura 2.1.11.



**Figura 2.1.11** – Comportamento da energia em função do comprimento de onda  $k$ . Nela podemos ver a descontinuidade referente a diferença de energia do elétron para um mesmo comprimento de onda  $k$ .

Este novo modelo consegue explicar a diferença existente entre metais, semicondutores e isolantes.

A diferença básica destes materiais esta na forma como estão distribuídos os elétrons por suas bandas de energia. Designamos como banda de valência a banda que contém os elétrons de valência e a banda seguinte como banda de condução. Se o material tiver sua banda de valência parcialmente preenchida ele vai ter o comportamento de um condutor, pois será mais fácil promover um elétron para um nível de energia superior. Já se o material tiver sua banda de valência totalmente preenchida separada da sua banda de condução por um GAP de energia relativamente grande, este terá o comportamento de um isolante. Já os materiais semicondutores estão entre os condutores e isolantes, a diferença principal esta no valor do GAP deste material, que é menor que dos materiais isolantes. Estas idéias podem ser resumidas na figura 2.1.12.

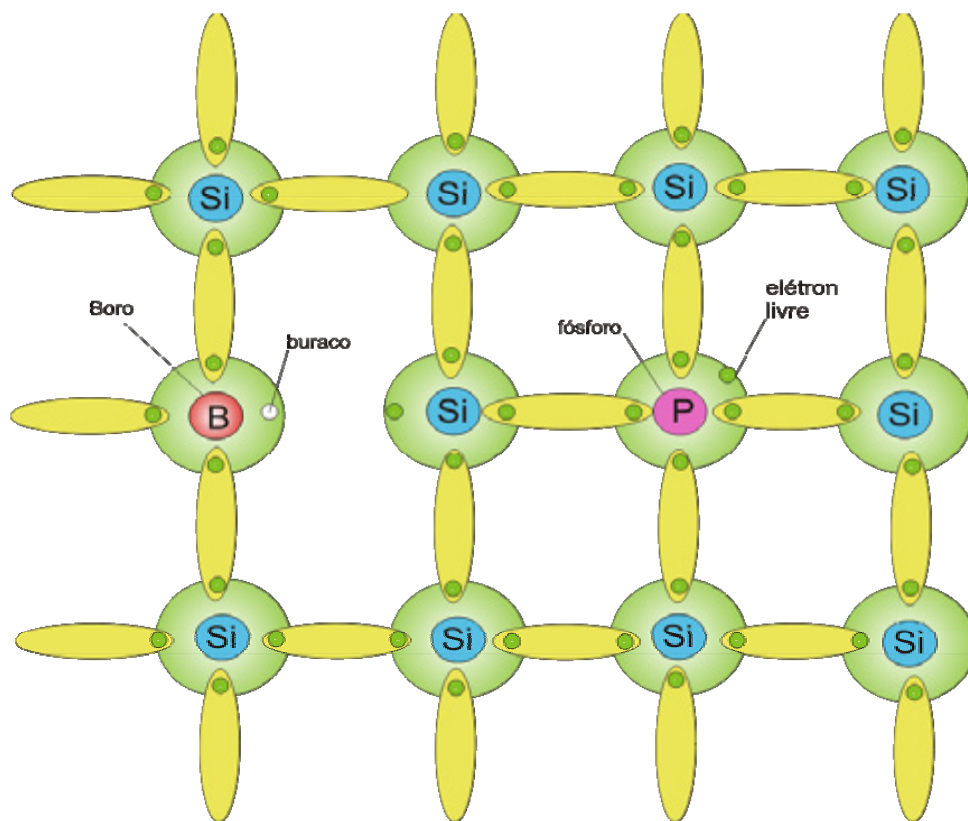


**Figura 2.1.12** - Diagrama de bandas para os materiais condutor, isolante e semicondutor.

Desde a invenção do transistor por Bardeen, Cooper e Brattain [13] a indústria dos semicondutores despontou como uma das mais promissoras, uma vez que estes vêm sendo empregados em todos os tipos de dispositivos eletrônicos desde pequenos objetos como celulares até super computadores.

Os semicondutores podem ser classificados em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos são semicondutores que apresentam em sua estrutura cristalina não mais de um átomo de elemento químico estranho para cada bilhão de átomos do elemento químico constituinte do semicondutor. Já os semicondutores extrínsecos são semicondutores que contenham intencionalmente a presença de um átomo estranho para cada

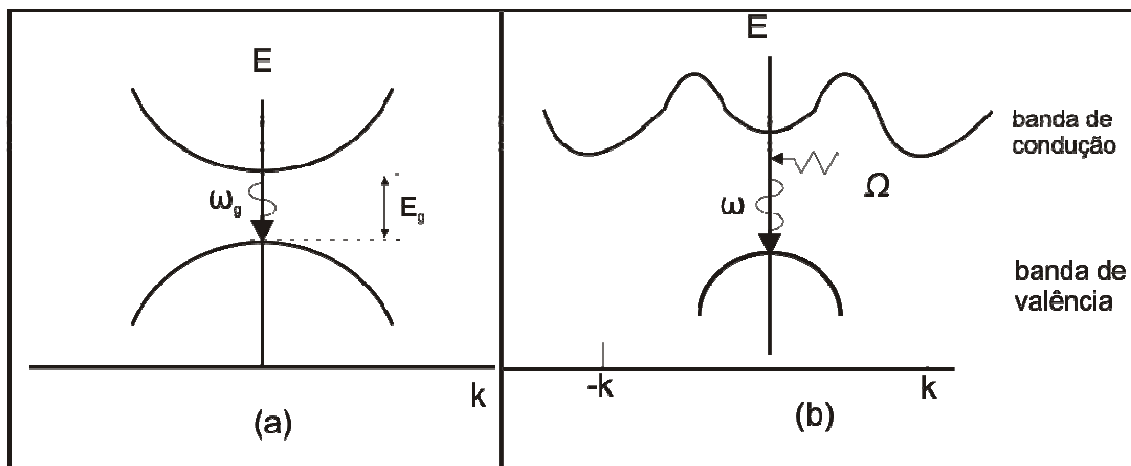
milhão de átomos do elemento químico constituinte do semiconductor. O processo de substituição do átomo é chamado de dopagem. Essa dopagem pode ser de duas formas diferentes resultando em um semiconductor do tipo N quando o átomo inserido na estrutura cristalina apresenta uma ligação a mais do que o elemento constituinte na ligação. Por exemplo, quando inserimos o elemento químico Fósforo, que é pentavalente, no Silício, que é tetravalente, um dos elétrons do Fósforo vai ficar livre na ligação, por isso esse material é denominado tipo N. Já se for inserido no Silício um elemento como Boro que possui ligação trivalente, vai gerar uma lacuna ou buraco na ligação, esse buraco se comporta como um portador de carga positiva logo, esse semiconductor vai ser do tipo P.



**Figura 2.1.13** – Rede cristalina representando as ligações para o semiconductor tipo N e tipo P.

As propriedades ópticas dos materiais são caracterizadas pela forma como eles respondem a uma radiação externa e a base desse estudo culminou com o advento de uma poderosa indústria, a Opto-eletrônica [14-15]. Hoje estamos rodeados por diversos dispositivos semicondutores que podem ser empregados de diferentes formas. Dependendo de como será empregado deve-se tomar cuidado na escolha do semiconductor. Para dispositivos como células solares deve-se usar materiais que possuem gap direto, como o CdTe [16].

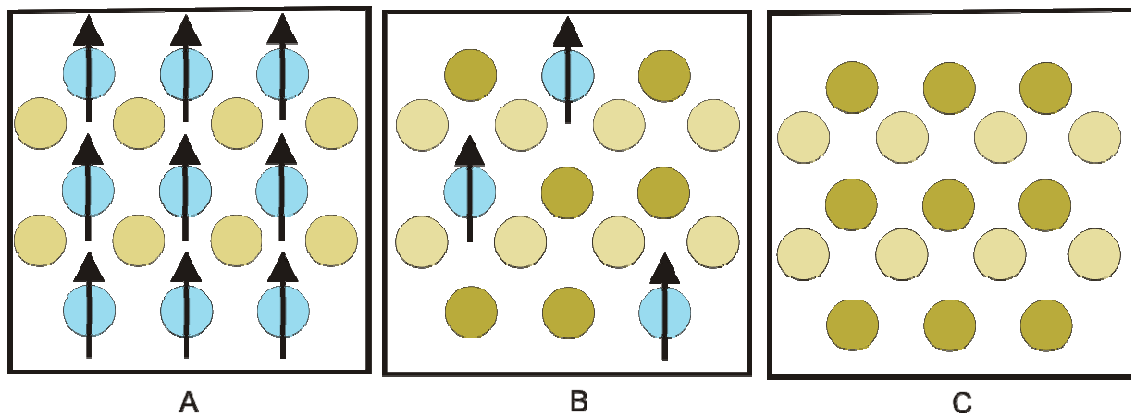
Os semicondutores de gap direto são aqueles para os quais o topo da banda de valência está alinhado com o fundo da banda de condução, portanto em uma absorção óptica o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução com absorção de um fóton sem interação de outras partículas. Já nos semicondutores de gap indireto o topo da banda de valência não se encontra alinhado com o fundo da banda de condução, assim em uma transição desse tipo, para que haja conservação do momento angular, a absorção do fóton deve vir acompanhada da absorção ou emissão de um fônon. (ver figura 2.1.14).



**Figura 2.1.14** - (a) transição em um semicondutor de gap direto. (b) transição para semicondutor de gap indireto.

## 2.2 - Semicondutores Magnéticos Diluídos

Para que possamos nós comunicar com os diversos dispositivos eletrônicos existentes fazemos uso de uma linguagem binária, onde a passagem de corrente elétrica simboliza o bit 1 e o corte da corrente simboliza o bit 0, desta forma qualquer tipo de informação tais como palavras, números, fotos são convertidos em 0 e 1, o computador faz sua leitura e traduz para a tela dos equipamentos do modo como estamos habituados a ver. Portanto fazemos uso da carga do elétron para nos comunicarmos com as máquinas. Neste contexto entram em uso os transistores que são os elementos empregados para fazer esse chaveamento de liga e desliga, então, para se ter um maior fluxo de informação devemos ter um maior número de transistores. Porém, o aumento de transistores gera o aumento de energia dissipada o que não é bom para o consumo de energia de dispositivos eletrônicos. Para contornar essa situação a Spintrônica surge com grande promessa uma vez que ela explora outra propriedade intrínseca do elétron, o “spin”. Em vez de usar o fluxo de carga a spintrônica usa o conceito de spin para criar o chaveamento de 1 ou 0, uma vez que o spin carrega uma característica puramente quântica, possuindo dois estados o “spin-up” e o “spin-down”. Esse novo ramo de tecnologia teve como pontapé inicial o efeito da magnetorrestividade gigante (**GMR**) [17]. Os efeitos de explorar essas novas propriedades podem ser vistos rapidamente na forma de como o armazenamento de dados em Hd's aumentou vertiginosamente nos últimos anos. As primeiras aplicações comerciais em larga escala da GMR foram em sensores de campo magnético na cabeça de leitura de discos rígidos e em memórias não voláteis. [18]. Os primeiros dispositivos que faziam uso deste novo conceito eram produzidos com filmes condutores magnéticos. Porém, os procedimentos industriais estão todos baseados na indústria de semicondutores e pequenas mudanças necessitam de grandes somas de dinheiro para troca de maquinário. Então, neste contexto, entram em cena os semicondutores magnéticos diluídos (**SMD**), uma vez que a tecnologia para trabalhar com semicondutores já existe [19]. Os DMS são formados pela substituição de átomos não magnéticos em ligas semicondutoras por átomos magnéticos como pode ser visto na figura (2.2.1). [20]



**Figura 2.2.1** – (A) semicondutor magnético (B) semicondutor magnético diluído (C) semicondutor não magnético.

Os primeiros materiais semicondutores magnéticos diluídos a serem estudados foram ligas semicondutoras com íons magnéticos de  $Mn^{+2}$  do tipo  $A^{II}B^{VI}-Mn^{+2}$  tais como  $Hg_{(1-x)}Mn_{(x)}Te$  e  $Hg_{(1-x)}Mn_{(x)}Te$  por (Galazka e Kossut) [21] e  $Cd_{(1-x)}Mn_{(x)}Te$  por (Gaj e col.) [22]. Porém, nos últimos anos houve um grande aumento de trabalhos com semicondutores do tipo  $A^{II}B^{VI}-Fe$  como o  $Hg_{(1-x)}Fe_{(x)}Te$  e  $Cd_{(1-x)}Fe_{(x)}Te$  e do tipo  $A^{III}B^{IV}-Mn$  como  $Ga_{(1-x)}Mn_{(x)}As$  [23].

Na literatura, encontramos várias técnicas distintas para o crescimento desses compostos, tais como o método de Bridgman (para amostras volumétricas), deposição por laser pulsado, deposição por vapor químico [24]. Porém, o crescimento através da técnica de epitaxia por feixe molecular (**MBE**), empregada por Kolodzijski pela primeira vez em 1984 [25], é considerado como uma das melhores formas de se obter estruturas semicondutoras diluídas, uma vez que a técnica nos permite trabalhar com situações próximas do equilíbrio, o que garante um filme epitaxial com excelente qualidade [19].

Por isto, neste trabalho estamos interessados em estudar o crescimento e caracterização de filmes finos de  $CdMnTe$  através da técnica de epitaxia por feixe molecular.

Na próxima seção falaremos um pouco sobre algumas propriedades importantes do semicondutor  $CdTe$  e sobre o composto de  $CdMnTe$ .

## 2.3 – O CdTe

Os primeiros cristais de CdTe foram obtidos através de síntese direta de Cd e Te por Frerichs em 1947 [26]. Nesta técnica vapor de Cd e Te eram gerados em reservatórios separados e colocados para reagir na presença de  $H_2$  sobre uma pressão atmosférica. O CdTe surgiu como um grande promissor na indústria fotovoltaica e optoeletrônica uma vez que suas características tais como estrutura de bandas de gap direto [27,28,29,30] com valor de 1,5 eV a 300K possibilita absorver fótons de toda a região do espectro visível e infravermelho próximo, região que compreende a maior parte da radiação emitida pelo sol. O CdTe vem sendo usado em diversas aplicações desde células solares [31], detectores de raios X [32] e ainda em moduladores para lasers [33].

Ele é um semicondutor do tipo II-VI, ou seja, é composto por elementos da família 6A e 2B da tabela periódica e exibe fenômenos do estado sólido interessantes do ponto de vista prático. Na pressão atmosférica o CdTe torna-se estável cristalizando-se na estrutura de blenda de zinco (*Zinc Blende*) [34]. Esta estrutura é a mesma estrutura do diamante, cúbica de face centrada formada pela interpenetração de dois cubos de face centrada (fcc) com uma base de dois íons deslocadas ao longo do eixo (111) por  $(a/4, a/4, a/4)$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede. Uma representação da célula unitária do CdTe pode ser vista na figura 2.3.1.

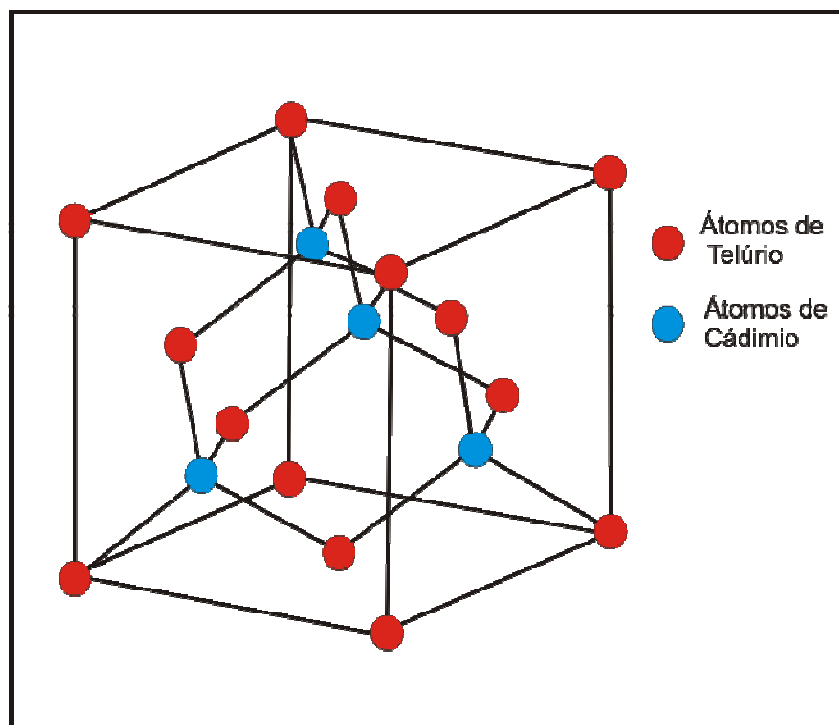
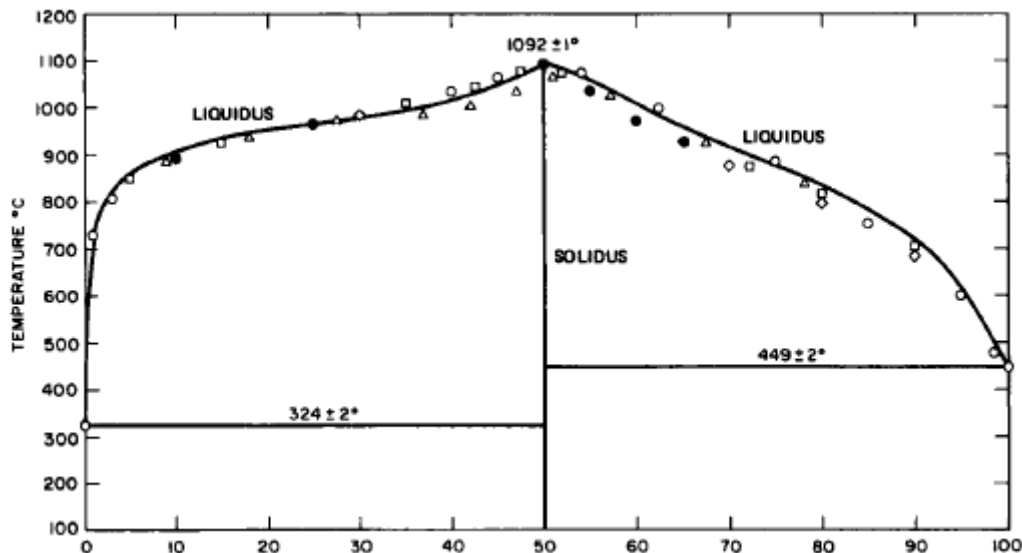


Figura 2.3.1 – Estrutura de blenda de zinco de face centrada do CdTe.

A operação de inversão de simetria não está presente na estrutura de blenda de zinco, pois os átomos de Cd e Te são diferentes. Se eles fossem indistinguíveis um centro de simetria estaria presente e a estrutura do diamante prevaleceria. O fato de não apresentar simetria de inversão e de que tensões internas deslocam as redes iônicas do Cd e do Te não uniformemente uma em relação à outra faz com que o CdTe apresente importantes características como a piezoelectricidade e piezobifrigência. Outro fato que pode contribuir para a piezoelectricidade no CdTe é a redistribuição eletrônicas causadas devido às tensões [35].

A natureza das ligações químicas é o que diferencia os diversos materiais como semicondutores e metais. A estrutura de blenda de zinco (Zinc Blende) é um resultado imediato de um compartilhamento de elétrons. De fato, as ligações do CdTe são consideradas predominantemente covalentes [36]. Porém, contribuições iônicas e metálicas são ambas significantes e refletem nas suas propriedades físicas. Devido a natureza covalente de suas ligações o CdTe apresenta um ponto de fusão baixo ( $1092^{\circ}\text{C}$ , sob pressão de 1 atm e sem excesso de nenhum de seus constituintes).

Baseados em diversos estudos [37-41], conhecemos hoje o comportamento do diagrama de fases do CdTe. Este tem um diagrama de fases relativamente simples, como pode ser visto na figura 2.3.2, que indica que somente o CdTe é estável a temperaturas acima de  $500^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 2.3.2** - Diagrama de fases do CdTe. Reproduzido da referência [34]

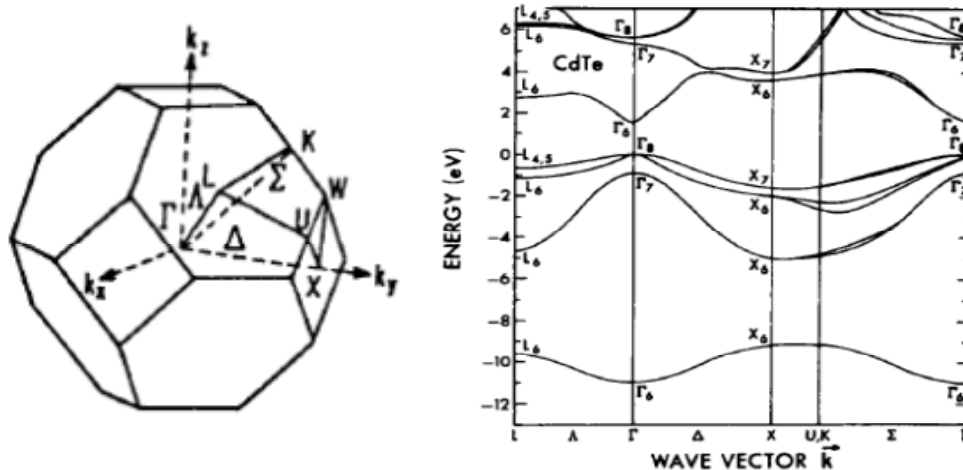
O CdTe tipo p ou n pode ser obtido por desvio na estequiometria, ou seja, com excesso de telúrio se obtém CdTe tipo p e com excesso de cádmio

se obtém o tipo n, por isso é tão importante o conhecimento do diagrama de fases.

Uma característica importante do CdTe é que as pressões de vapor do Cd e do Te são relativamente próximas, o que possibilita a evaporação do CdTe congruentemente em uma faixa de temperatura relativamente grande, tornando possível sua utilização em sistemas de crescimento que baseiam-se em evaporação de fonte única como as técnicas de epitaxia de paredes quentes (Hot wall epitaxy) e epitaxia por feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy). Esta última foi a técnica utilizada neste trabalho. Em temperaturas entre 200 e 500 °C sobre pressões entre  $10^{-6}$  e  $10^{-7}$  torr, o vapor de CdTe é constituído de mais de 98% de moléculas CdTe e o restante contém principalmente átomos de Cd e moléculas de  $Te_2$  [42].

As propriedades óticas dos materiais estão diretamente ligadas com a sua estrutura de bandas. O segundo capítulo traz uma breve revisão da evolução dos modelos usados ao longo dos anos para descrever as propriedades dos materiais, porém existem vários outros, mais detalhados, que são aplicados para outros materiais como o CdTe. Na metade da década de 60 a forma geral da estrutura, localização dos extremos, as degenerescências e a anisotropia das bandas de alguns semicondutores começaram a ser conhecidas experimentalmente. Antes dos estudos de Marple [43] através de medidas de absorção, não se tinha um acordo dos reais valores da posição relativa do extremo da banda de condução e da banda de valência no espaço  $k$  para o CdTe. As dificuldades no estudo da estrutura de banda do CdTe não estão ligadas somente aos cálculos consideráveis envolvidos, mas principalmente porque o potencial do cristal não era conhecido. Porém, hoje a estrutura de bandas do CdTe é bem definida devido ao uso de computadores mais modernos e rápidos, técnicas experimentais mais refinadas e, o mais importante, devido ao uso do método do pseudopotencial desenvolvido por Cohen e Bergstresser [44].

A rede recíproca da rede de Bravais correspondente à estrutura de blenda de zinco é uma rede cúbica de corpo centrado (bcc). Portanto, a primeira zona de Brillouin do espaço recíproco é um octaedro truncado, como mostra a figura 2.3.3. Onde podemos ver também os principais pontos de simetria ( $\Gamma$ , X, L, etc).



**Figura 2.3.3** – Esquerda: Estrutura da primeira zona de Brillouin para o CdTe. Direita: Diagrama eletrônico de bandas para o CdTe.

A estrutura de bandas de energia de um cristal se origina da estrutura de níveis de energia dos seus átomos constituintes isolados. Os de Cd (última camada  $5s^2$ ) e Te (última camada  $5s^25p^4$ ) quando formam o composto CdTe apresentam a quinta camada completa com 8 elétrons, sendo que o último orbital preenchido é o orbital p. Assim, a banda de valência do CdTe apresenta simetria p. A próxima banda a ser preenchida é originada de orbitais s e a banda de condução do CdTe apresenta simetria do tipo s.

Na parte da direita da figura 2.3.3 temos a estrutura de bandas de energia do CdTe. Nela podemos ver que o mínimo da banda de condução (banda  $\Gamma_6$ ) e o topo da banda de valência (banda  $\Gamma_8$ ) ocorrem em  $k = 0$  (ponto  $\Gamma$ ), o que faz com que o CdTe seja classificado como um semiconductor de gap direto. O fato de ser um semiconductor de gap direto faz com que o CdTe apresente um coeficiente de absorção muito alto ( $> 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), o que significa que ele é alto o suficiente para que a radiação solar com energia acima da banda proibida seja absorvida dentro de 1 a 2  $\mu\text{m}$  de espessura do material. Isso representa uma grande vantagem sobre os semicondutores de gap indireto uma vez que estes apresentam um coeficiente de absorção baixo da ordem de  $10^{-1} < \alpha < 10^2 \text{ cm}^{-1}$  o que faz que a espessura necessária para que a maior parte da luz seja absorvida seja muito grande [45]. A tabela 2.3.1 fornece as principais características do CdTe.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Energia de Gap (300K)	1,5 eV
Coeficiente de absorção (600nm)	$6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Índice de Refração	~3
Parâmetro de rede (a)	6,482Å
Estrutura	Cúbica
Comprimento de Ligação Cd-Te	2,806 Å
Densidade (300K)	$5,849 \text{ g/cm}^3$
Temperatura de Fusão (1atm)	1092°C
Coeficiente de Dilatação Térmica	$4,5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$
Calor Específico	54J/mol.°C
$m_e$	0,096 $m_0$
$m_h$	0,35 $m_0$

**Tabela 2.3.1**—Propriedades Optoeletrônicas e físicoquímicas do CdTe [46-47].

Apesar dos estudos sobre as propriedades do CdTe serem de 40 anos atrás, podemos perceber a importância que o CdTe ainda tem olhando os inúmeros trabalhos publicados recentemente com aplicações que vão desde células solares a pontos quânticos para aplicação em sensores de bioimagem [48-52].

## 2.4 – O CdMnTe

O CdMnTe é um semicondutor magnético diluído criado pela substituição do átomo de Cádmiio (**Cd**) na rede por um átomo de Manganês (**Mn**) aleatoriamente [53], como pode ser visualizado na figura 2.2.1. Uma característica principal do CdMnTe é que o  $Mn^{+2}$  pode ser incorporado em quantidades razoavelmente altas (~80%) sem afetar significativamente a qualidade cristalográfica do material. O  $Mn^{+2}$  é eletricamente neutro nos compostos  $A^{II}B^{VI}$  tal como o CdTe, ou seja, ele nem é um centro aceitador nem doador. O coeficiente de segregação do Mn no CdTe é de 0,95 [54] o que resulta em uma distribuição mais homogênea do Mn no CdTe e, conseqüentemente, mais uniformidade nos filmes de CdMnTe.

Esse semicondutor vem sendo estudado intensamente desde a década de 70 através de trabalhos como de Gaj.[55], Galazka [56] e de Furdyna [57] devido a aspectos e propriedades que fazem desta liga um assunto interessante para a investigação científica. Alguns destes aspectos fazem com que este material possua um grande potencial para futuras aplicações em dispositivos na indústria da spintrônica [58]. O primeiro desses aspectos é que os parâmetros que determinam a estrutura de bandas deste material (e o gap de energia) podem ser variados alterando apropriadamente a concentração molar de  $Mn^{+2}$  no cristal.

Um segundo aspecto é que as propriedades magnéticas puras do **SMD** (Semicondutor Magnético Diluído) englobam um aspecto muito amplo de comportamentos, e é possível estudar diversos destes aspectos através do sistema CdMnTe. Com o CdMnTe podemos estudar a evolução das propriedades magnéticas como função da concentração de  $Mn^{+2}$  e também podemos estudar as correlações spin-spin.

O terceiro é que a interação, que existe entre os momentos magnéticos localizados do  $Mn^{+2}$  e os elétrons de condução e/ou de valência, resulta em uma série de qualidades que são únicas aos **SMD**. Um dos exemplos mais espetaculares disso é o efeito de rotação de Faraday gigante da luz visível e de luz próxima do infravermelho que podem ser estudados nas ligas de CdMnTe [55].

Essas características específicas tem uma origem comum das interações de troca sp-d. Como resultado, a estrutura de bandas dos **SMD** é mais sensível a campos magnéticos externos do que em semicondutores comuns.

Devido a essas tantas características, o CdMnTe possui diversas aplicações. Uma das aplicações mais estudadas recentemente é o uso do

CdMnTe em dispositivos de detecção de radiação a temperatura ambiente [59]. Também vem sendo usado em rotores de Faraday, isolantes óticos e sensores de campo magnético [60]. Estudos importantes como o de Kim [61] têm contribuído bastante no entendimento do comportamento do gap em função da concentração de manganês no estudo do CdMnTe. Também vários estudos como os de Backer [62] sobre pontos quânticos de CdMnTe tem demonstrado as inúmeras aplicações desse composto. Na manipulação do spin, importantes estudos sobre corrente de spin, no CdMnTe vem sendo largamente explorados [63].

Como foi dito anteriormente, o CdMnTe é formado pela substituição do Cádmiio (**Cd**) por átomos de Manganês (**Mn**) aleatoriamente na rede. Ele é formado por ligações tetraédricas do tipo (**s-p<sup>3</sup>**) envolvendo os dois elétrons de valência do orbital **s** do Cádmiio e os seis elétrons de valência do orbital **p** do Telúrio (**Te**). O manganês é um metal de transição com os elétrons de valência correspondente ao orbital **4s<sup>2</sup>**. Porém o manganês difere do Cádmiio (**Cd**) pelo fato de que o orbital **3d** esta preenchido somente com metade dos elétrons. Para formar fases ternárias estáveis, esta característica do manganês é importante.

Podemos dizer que um cristal de  $Cd_{(1-x)}Mn_{(x)}Te$  é formado basicamente por moléculas de Cd-Te e de Mn-Te espalhados aleatoriamente na rede em uma estrutura cúbica de blenda de zinco semelhante ao do cristal de CdTe. Uma representação da célula unitária do CdMnTe pode ser vista na figura 2.4.1. Estudos mostram que a estrutura do tipo blenda de zinco é dominante em um intervalo de  $0 < x < 0,77$  de concentração de manganês [64], para concentrações acima deste valor uma fase mista de blenda de zinco e wurtizita coexistem.

O Mn-Te não é um cristal encontrando na natureza, a única forma é produzi-lo em laboratório como cristais de CdMnTe. Um método usado para obter tais cristais é o método de Bridgman. Na figura 2.4.2 podemos observar o diagrama de fases do CdMnTe em função da concentração de Manganês.

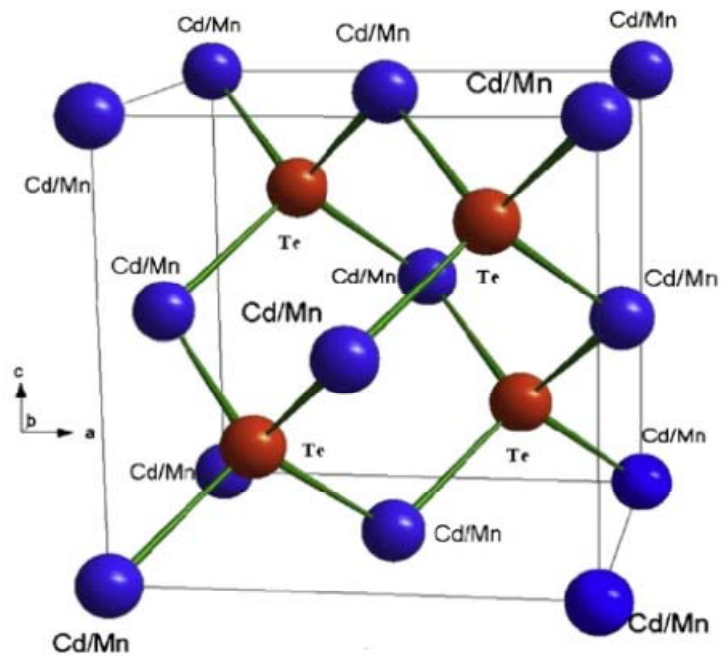


Figura 2.4.1 – Célula unitária do CdMnTe [53].

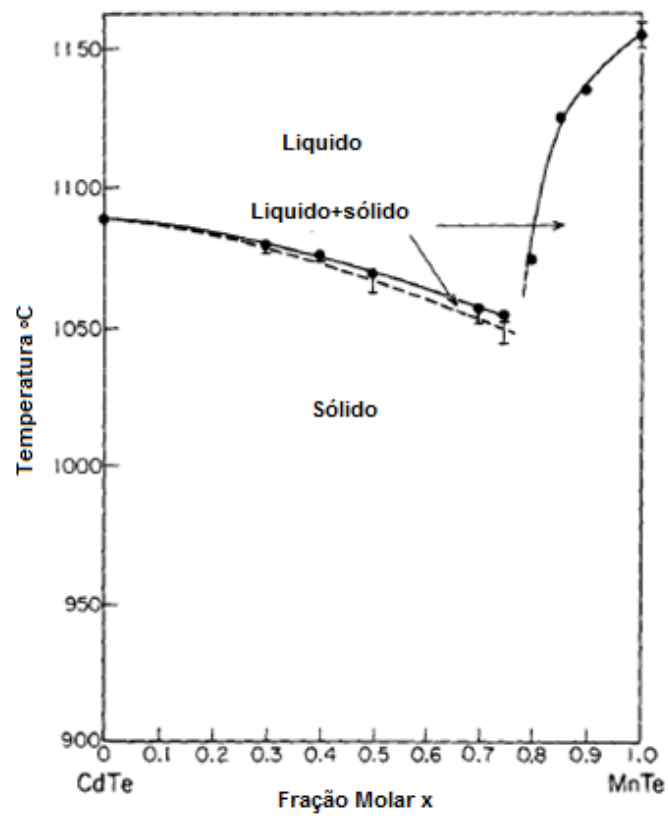
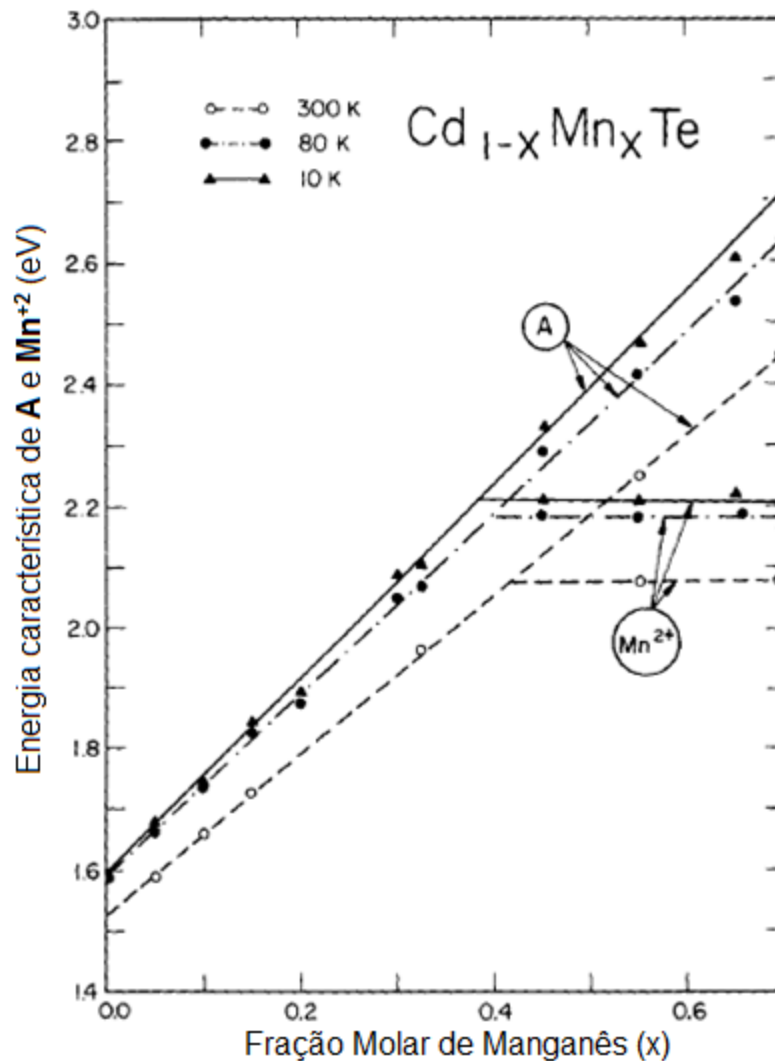


Figura 2.4.2 – Diagrama de fase do CdMnTe [61].

O diagrama de fase do CdMnTe não é semelhante ao do CdTe puro, nele podemos ver a contribuição do manganês para abaixar a temperatura de solidificação da liga. Por exemplo, para concentrações de 70% de manganês, a temperatura de solidificação é 30°C abaixo da temperatura de fusão do CdTe puro.

Em termos das propriedades eletrônicas, os cristais de CdMnTe são do tipo p, com uma grande resistividade. Para obtermos cristais de CdMnTe do tipo n, por exemplo, basta doparmos o material com gálio (Ga) ou índio (In).

Uma das características mais notáveis do  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Te}$  é que para concentrações diferentes, pode-se controlar o valor do gap do material como pode ser visto em estudos de Lee e Ramdas, no qual ele estudaram o valor do gap para diferentes concentrações e temperaturas diferentes (ver figura 2.4.3).



**Figura 2.4.3** – Variação da energia de gap do  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Te}$  em função da concentração do Mn para temperaturas diferentes [65].

Cristais de CdMnTe são importantes em diversos estudos, inclusive em estudos da estrutura cristalina e da estrutura de bandas deste material porém, as propriedades mais notáveis e que chamam atenção de pesquisadores nas diversas áreas como a spintrônica aparecem em filmes finos, super redes e heteroestruturas. Uma das técnicas que possibilitou a criação dessas estruturas com uma excelente qualidade foi a epitaxia por feixe molecular, uma vez que ela trabalha em regimes de ultra alto vácuo, o que garante um sistema com um mínimo de impurezas [66].

## 2.5 – MBE (Epitaxia por Feixe Molecular)

A epitaxia por feixe molecular é uma técnica de crescimento de cristais a partir da evaporação de fontes sólidas em uma ambiente de ultra-alto-vácuo. O termo epitaxia deriva da palavra grega *epitaxis* (epi=sobre, taxis=arranjo), que significa, portanto, o crescimento de um cristal que seguirá o mesmo arranjo cristalino do material no qual esta sendo depositado. O primeiro passo para a criação da técnica de epitaxia por feixe molecular foi dado por Gunther [67]. Gunther foi o primeiro a tentar crescer estruturas semicondutoras de GaAs através de feixes individuais de As e Ga. Seu método ficou conhecido como método das três temperaturas, pois o As ficava em uma temperatura  $T_1$ , o Ga a uma temperatura  $T_2$  e o substrato em uma temperatura intermediária  $T_3$ . Com essa técnica, ele conseguiu obter crescimentos estequiométricos de diversos materiais do grupo III-V porém, estes filmes eram policristalinos uma vez que foram crescidos em cima de substratos de vidro. Os primeiros a obterem estruturas monocristalinas foram Davey e Pankey usando substratos monocristalinos de GaAs [68]. O método de Gunther com aperfeiçoamento de melhores técnicas de vácuo e com a produção de feixes mais puros e uniformes deu origem a técnica que hoje se denomina MBE.

O que diferencia o MBE de outras técnicas de deposição a vácuo é que no MBE temos um controle mais preciso do fluxo de partículas e das condições de crescimento. O crescimento em um sistema de MBE é realizado em condições longe do equilíbrio termodinâmico e é governado pelos processos cinéticos que acontecem na superfície quando o feixe de partículas incide e reage com as camadas atômicas mais externas do cristal. Outra vantagem única do MBE é a possibilidade de usar técnicas de caracterização como RHEED, elipsometria e Espectroscopia Auger durante a fase de crescimento dos filmes, o que possibilita um controle preciso da espessura e várias outras propriedades.

As várias técnicas de crescimento de filmes finos em alto vácuo podem ser divididas em duas categorias, dependendo se as espécies usadas para o crescimento forem transportadas fisicamente ou quimicamente da fonte para o substrato.

Nas técnicas de transporte físico, o composto que vai ser crescido ou seus elementos constituintes são vaporizados de fontes policristalinas ou amorfas em altas temperaturas e dirigidas, através da câmara de vácuo, em direção ao substrato na forma de um feixe de vapor sem qualquer mudança química.

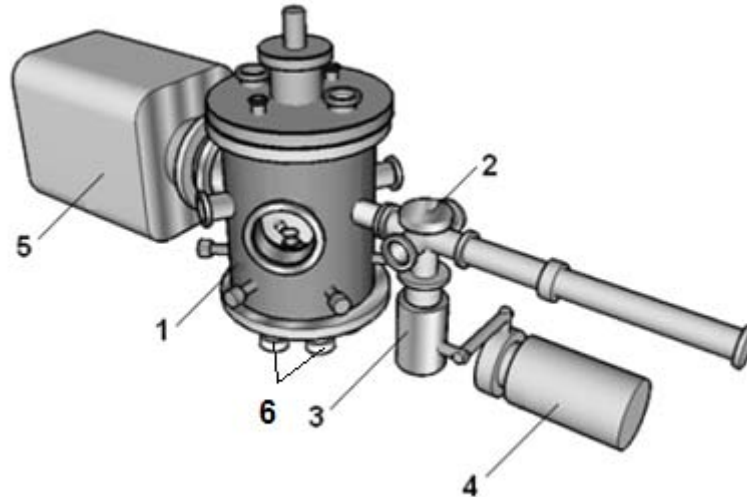
Nas técnicas de transporte químico, espécies químicas voláteis, contendo os elementos que serão crescidos, são produzidas primeiro, dentro ou fora da câmara de crescimento, e depois transportadas como fluxos de vapor ou partículas através da câmara de vácuo em direção a zona de reação perto do substrato. Essas espécies gasosas irão reagir quimicamente na zona de reação ou vão se dissociar termicamente para formar os reagentes que irão participar diretamente do crescimento do filme na superfície do substrato.

Como o MBE é uma técnica de transporte físico, um fator importante que se deve tomar cuidado é a natureza do feixe que transporta partículas para o substrato. Para garantir boas condições para o feixe de partículas, a técnica de epitaxia por feixe molecular trabalha com pressões de ultra-áto-vácuo ( $<10^{-9}$  torr). Dois parâmetros importantes estão diretamente relacionados com a pressão do sistema, são eles: o livre caminho médio do feixe de partículas que incide no substrato e a concentração de moléculas de gás na câmara.

Em geral, existe uma distância em torno de 0,2 metros entre as células de efusão e o substrato, portanto, para garantir a integridade do feixe de partículas que irá incidir no substrato, deve-se ter um livre caminho médio maior do que 0,2 m, garantindo assim que o feixe chegue ao substrato sem se chocar com nenhuma outra molécula.

Já a concentração de moléculas na câmara irá influenciar nos níveis de impureza indesejáveis que podem incorporar-se ao substrato. O número de impurezas indesejáveis influencia diretamente nas propriedades elétricas dos filmes crescidos uma vez que o transporte de cargas está relacionado com o nível de impurezas.

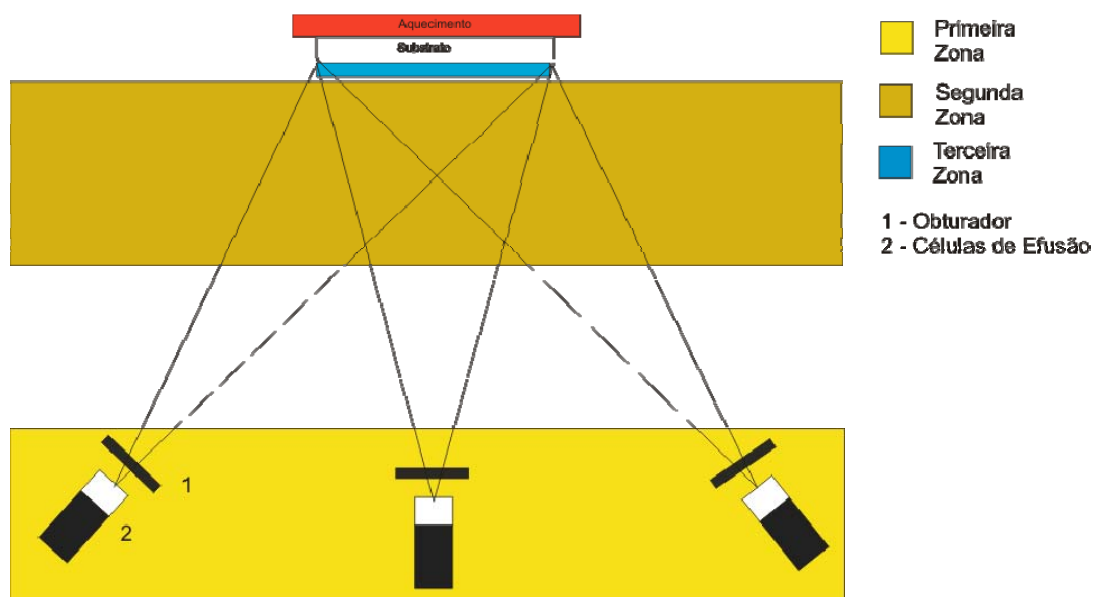
As principais partes de um sistema de epitaxia por feixe molecular são: a câmara de crescimento, as células de efusão, câmara de introdução e o sistema de vácuo. A figura 2.5.1 é um esquema do sistema projetado e montado no departamento de física da Universidade Federal de Viçosa. Na figura podemos ver os três principais componentes.



**Figura 2.5.1** – Principais componentes de um sistema MBE. 1 – Câmara de crescimento; 2 – Flange da câmara de introdução; 3,4 e 5 – Bomba turbo molecular, mecânica e iônica; 6 – células de efusão [69].

Dentro da câmara de crescimento é o lugar onde vai acontecer o crescimento epitaxial. Na figura 2.5.2 podemos ver um desenho esquemático da câmara de crescimento. Ela pode ser dividida para melhor compreensão em 3 zonas distintas.

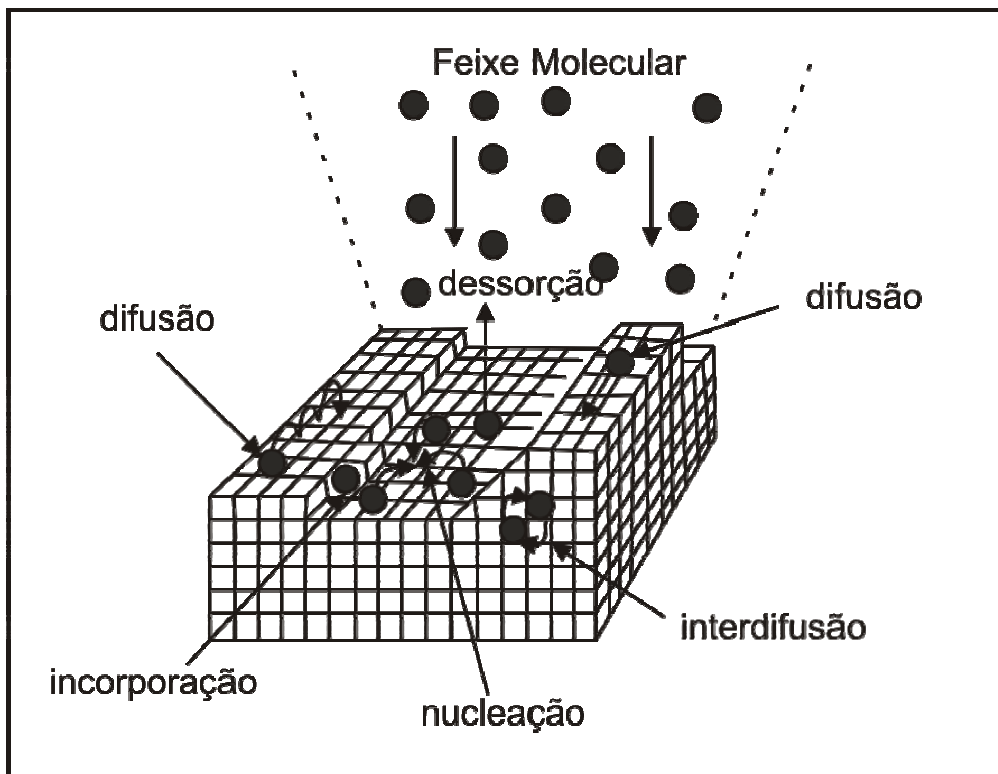
A primeira zona é onde será criado o feixe molecular. Nesta zona temos as células de efusão preenchidas com os materiais que serão usados no crescimento. As temperaturas destas células são controladas por controladores de temperatura. Um bom sistema de controle de temperatura é essencial, pois é a temperatura que governa o fluxo de partículas que evapora da célula. Na saída de cada célula encontra-se um obturador que é usado para interromper o feixe de partículas durante o crescimento ou no fim dele.



**Figura 2.5.2** – Desenho esquemático interno da câmara de crescimento mostrando as três zonas ao qual esta dividida.

A segunda zona do MBE é a zona de mistura, onde os feixes moleculares se interceptam. Pouca coisa se sabe dos fenômenos físicos que acontecem nesta zona. Isso provém do fato de que nessa região o livre caminho médio das moléculas do feixe é muito grande e nenhuma colisão ou interação entre as diferentes moléculas deve ocorrer.

A terceira zona é a superfície do substrato, é nela que o crescimento epitaxial realmente acontece. Nela acontecem diversos processos de superfície tais como: adsorção dos átomos ou moléculas que chegam à superfície do substrato; migração e dissociação das moléculas adsorvidas; incorporação dos átomos na rede cristalina do substrato ou na camada crescida e dessorção termal dos átomos não incorporados. Um esquema desses processos pode ser visto na figura 2.5.3.



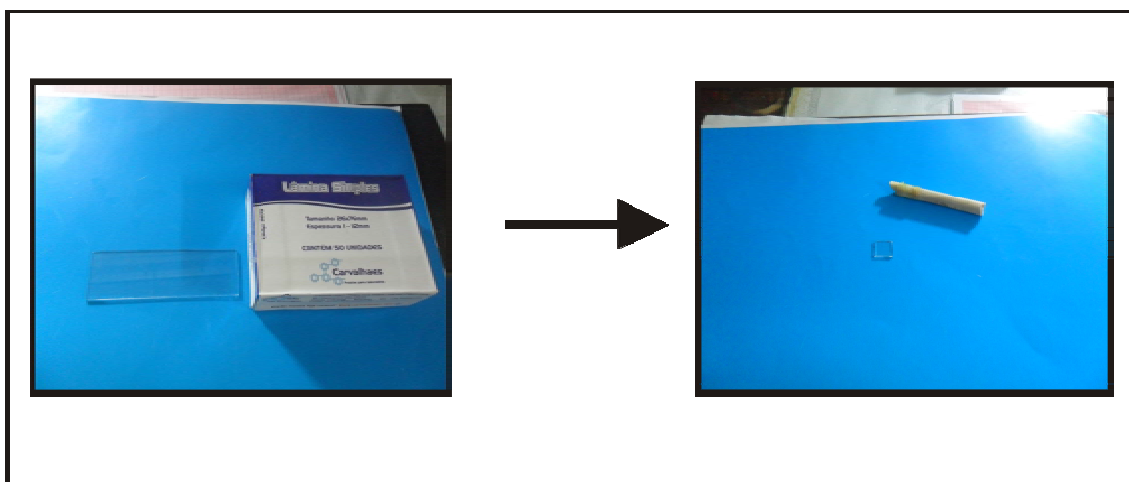
**Figura 2.5.3** - Ilustração esquemática dos processos que ocorrem durante o crescimento do filme por MBE [70].

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

#### 3.1 – Preparação das Amostras

Os substratos usados para fazer os crescimentos dos filmes, foram lamínulas de vidro. Estas lamínulas foram cortadas em substratos de dimensões de (1x1cm) com a ajuda de uma peça cerâmica. As dimensões das lamínulas são de 26x76mm e espessura entre 1,0 - 1,2mm. Este substrato foi escolhido devido a principalmente dois fatores: baixo custo e fácil aquisição e devido ao fato que o nosso trabalho visou fazer a caracterização ótica através de medidas de transmissão e reflexão da luz o que seria impossível se o substrato escolhido fosse um material opaco. A forma do substrato cortado pode ser vista na figura 3.1.1.



**Figura 3.1.1** – Esquerda: Lamínula usada como substrato. Direita: Lamínula já cortada para o crescimento.

Após cortados, os substratos foram limpos do seguinte modo: primeiro os substratos são colocados em um béquer contendo água e detergente e colocados no aparelho de ultra-som durante 5 minutos. A vibração do ultra-som serve para movimentar mecanicamente a solução ajudando na remoção de sujeira como gordura que possam estar contaminando o substrato. A seguir retiramos a solução de detergente do béquer e colocamos o béquer com os substratos debaixo de um fluxo de água para remover o sabão. Feito isso colocamos os substratos em um béquer contendo acetona e colocamos

novamente durante 5 minutos no ultra-som para remover qualquer sujeira que ainda possa ter restado nos substratos. Após isso retiramos os substratos individualmente do béquer com acetona e colocamos cada um deles debaixo de água corrente para retirar por completo a acetona. Feito isso levamos os substratos para o forno para poder secar. O sistema de ultra-som usado pode ser visto na figura 3.1.2.

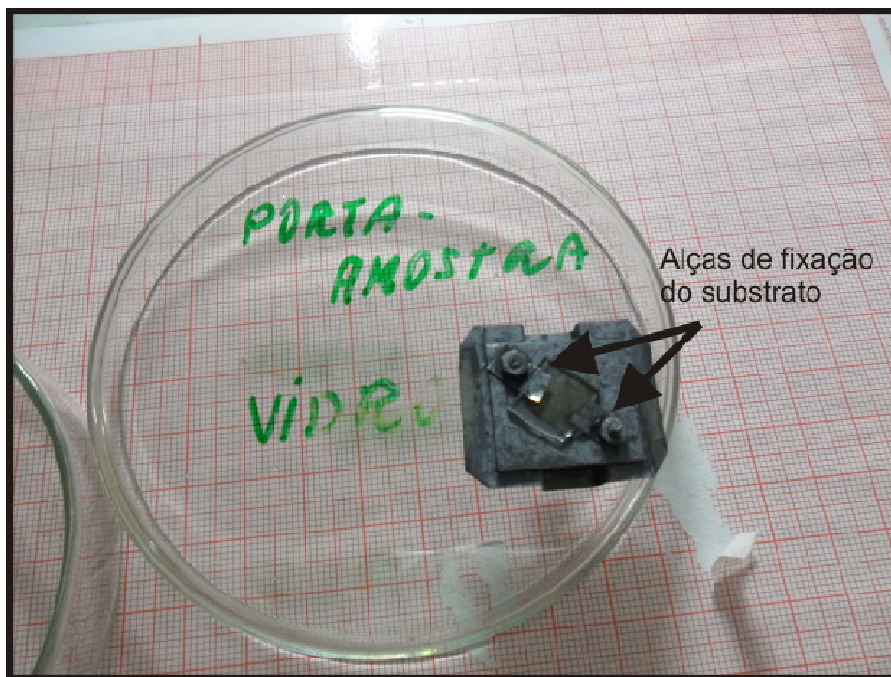


**Figura 3.1.2** - Sistema de ultra-som usado.

## 3.2 – Crescimentos das amostras através de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE).

Com os substratos devidamente preparados, passamos para a parte do crescimento dos filmes. Como dito anteriormente, o nosso trabalho consiste no crescimento de filmes de CdMnTe através da técnica de epitaxia por feixe molecular.

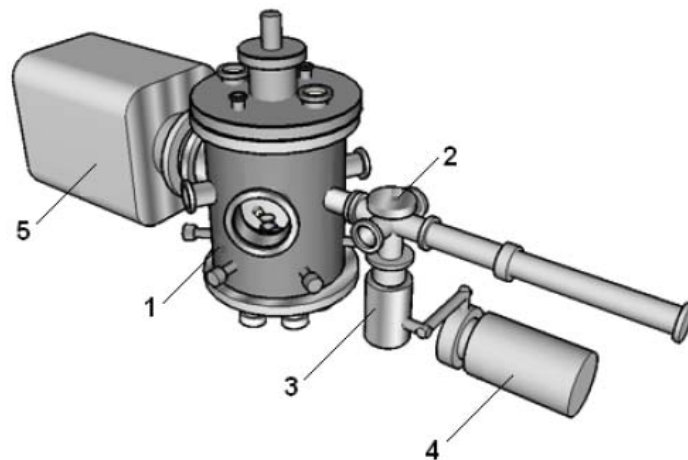
O primeiro passo para o crescimento é prender o substrato ao porta-amostra que será levado para dentro da câmara do MBE. Ele é preso ao porta-amostra através de duas alças como pode ser visto na figura 3.2.1.



**Figura 3.2.1** - Vista da amostra presa ao porta substrato.

Devidamente preso, o próximo passo é inserir o substrato dentro da câmara de crescimento. O sistema de epitaxia por feixe molecular trabalha com pressões de ultra alto vácuo, por isso é necessário um meio para inserir o porta-amostra sem que se exponha a câmara principal a pressões ambientes. Pensando nisso o sistema possui uma câmara de introdução separada da câmara principal por uma válvula gaveta, ou seja, quando precisamos inserir ou retirar o porta-amostra do sistema, a única câmara que é exposta a pressão ambiente é a câmara de introdução.

Para inserir o porta-amostra devemos primeiramente injetar  $N_2$  dentro da câmara de introdução se esta estiver a baixa pressão, feito isso podemos retirar o flange que expõe a câmara ao ambiente. Retirado o flange, temos que prender o porta-amostra na haste de introdução, ela será a responsável para inserir o porta-amostra dentro da câmara de crescimento. Preso o porta-amostra na haste podemos recolocar a flange e começar a fazer vácuo. Como a câmara de introdução está a pressão ambiente e a câmara de crescimento esta em uma pressão de ultra alto vácuo mantido pela bomba iônica, devemos fazer vácuo na câmara de introdução até que esta atinja uma pressão em torno de  $5 \times 10^{-6}$  torr. Esse procedimento serve para evitar contaminação da câmara principal por partículas que venham a entrar na câmara de introdução durante a colocação do porta-amostra e constitui-se em uma medida de segurança para a bomba iônica. O primeiro passo para se fazer vácuo na câmara de introdução é ligarmos a bomba mecânica, feito isso esperamos que a pressão comece a cair. Quando a pressão atinge  $1 \times 10^{-1}$  torr, ligamos a bomba turbo molecular e esperamos a pressão atingir a marca desejada. Após atingir essa marca podemos abrir a válvula gaveta e através da haste inserir o porta-amostra na câmara principal. Feito isso, fechamos a válvula gaveta e desligamos a bomba turbo molecular e a mecânica, assim podemos começar a fazer o crescimento.



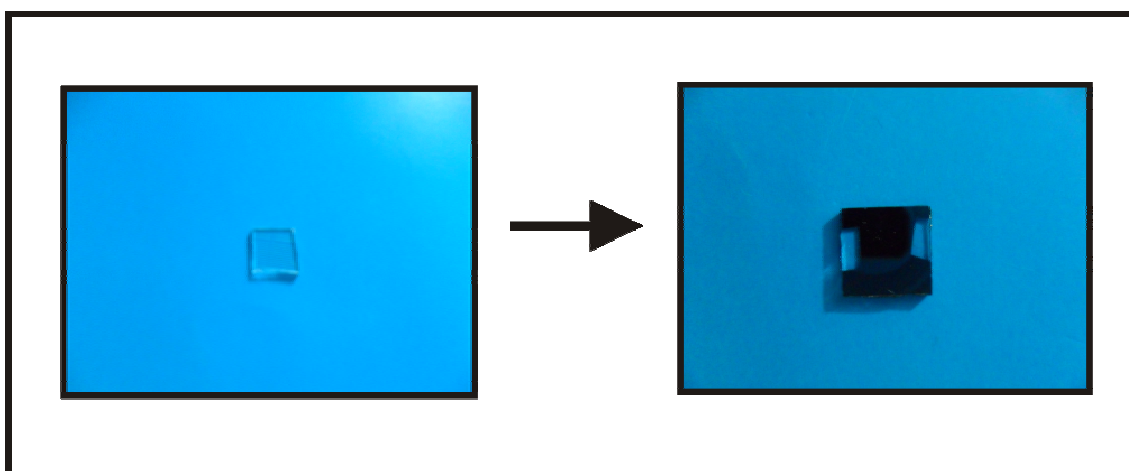
**Figura 3.2.2** – Principais componentes de um sistema MBE. 1 – Câmara de crescimento; 2 – Flange da câmara de introdução; 3,4 e 5 – Bombas turbo molecular, mecânica e iônica; 6 – células de efusão [69].

Com o porta-amostra no lugar, o próximo passo é ajustar os parâmetros de crescimento, ou seja, os valores das temperaturas das células de efusão e do substrato. Após ajustar os parâmetros do controlador de temperatura no setpoint escolhido, esperamos que a temperatura das células e do porta-amostra cheguem no setpoint escolhido, após atingir essa temperatura

esperamos um tempo adicional de 20 minutos para que estas temperaturas se estabilizem.

Após a estabilização, medimos os valores dos fluxos do feixe de partículas das células através de um medidor de pressão colocado sob o obturador para o substrato. Estas medidas de fluxo são feitas para cada célula individual antes e após o crescimento. As alterações de pressão na câmara de crescimento devido ao feixe esta diretamente ligada à taxa de crescimento do filme, e constitui-se em uma forma indireta para controlar a taxa de crescimento. O próximo passo depois de medido o fluxo, é começar o crescimento abrindo os obturadores das células e do substrato.

Vencido o intervalo de crescimento podemos fechar os obturadores e desligar as células de efusão. Para poder retirar o substrato com o filme crescido, fazemos o mesmo procedimento usado para inserir o porta-amostra. Uma imagem do substrato antes e depois do crescimento pode ser visto na figura 3.2.3.



**Figura 3.2.3** – Esquerda: Substrato antes do crescimento. Direita: Substrato com o filme crescido.

### 3.3 – Perfilometria

As medidas de espessura dos filmes crescidos foram feitas através da técnica de perfilometria. O modelo do perfilômetro usado foi “Ambios Technology XP Stylus Profiler XP-1” do laboratório de nanoscopia do departamento de física da UFV. Podemos ver na figura 3.3.1 uma figura do equipamento. O perfilômetro é um instrumento que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos através do movimento horizontal de uma ponteira que percorre a superfície da amostra. No caso do modelo usado, o movimento é feito pela base enquanto a ponteira encontra-se parada.



**Figura 3.3.1** – Imagem do perfilômetro XP-1 usado para fazer as medidas de espessura.

O perfilômetro XP – 1 opera no modo contato com uma força constante. Ao entrar em contato com a superfície da amostra a ponta sofre uma deflexão surgindo uma força que obedece a lei de Hooke.

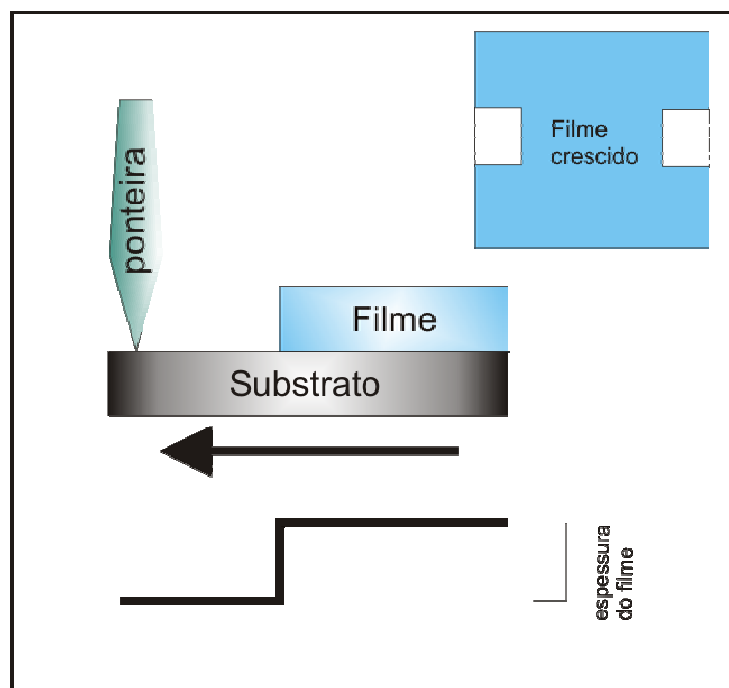
$$\vec{F} = -k\vec{x} \quad (3.3.1)$$

Onde  $F$  é o módulo do vetor força,  $k$  é a constante elástica e  $x$  é o módulo do vetor deformação ou deflexão. Assim conhecendo-se o valor da constante  $k$  podemos relacionar o valor da deformação da ponteira com uma força especificada.

Portanto a medida do perfil dos filmes é feita do seguinte modo: primeiro ajustamos uma força  $F$  para o cantilever, depois a ponta é deslizada sobre a superfície da amostra. À medida que a ponta vai varrendo a amostra ela se desloca para cima e para baixo, devido às irregularidades da superfície da amostra. Este movimento é medido através de um laser refletido na superfície posterior da ponta e enviado para um software que grava esta informação. Finalmente, o software gera um gráfico de perfil da amostra.

Por ser uma técnica de contato bastante sensível, o equipamento deve ser montado em uma bancada que evite o máximo possível de vibrações mecânicas para evitar erros apreciáveis nas medidas.

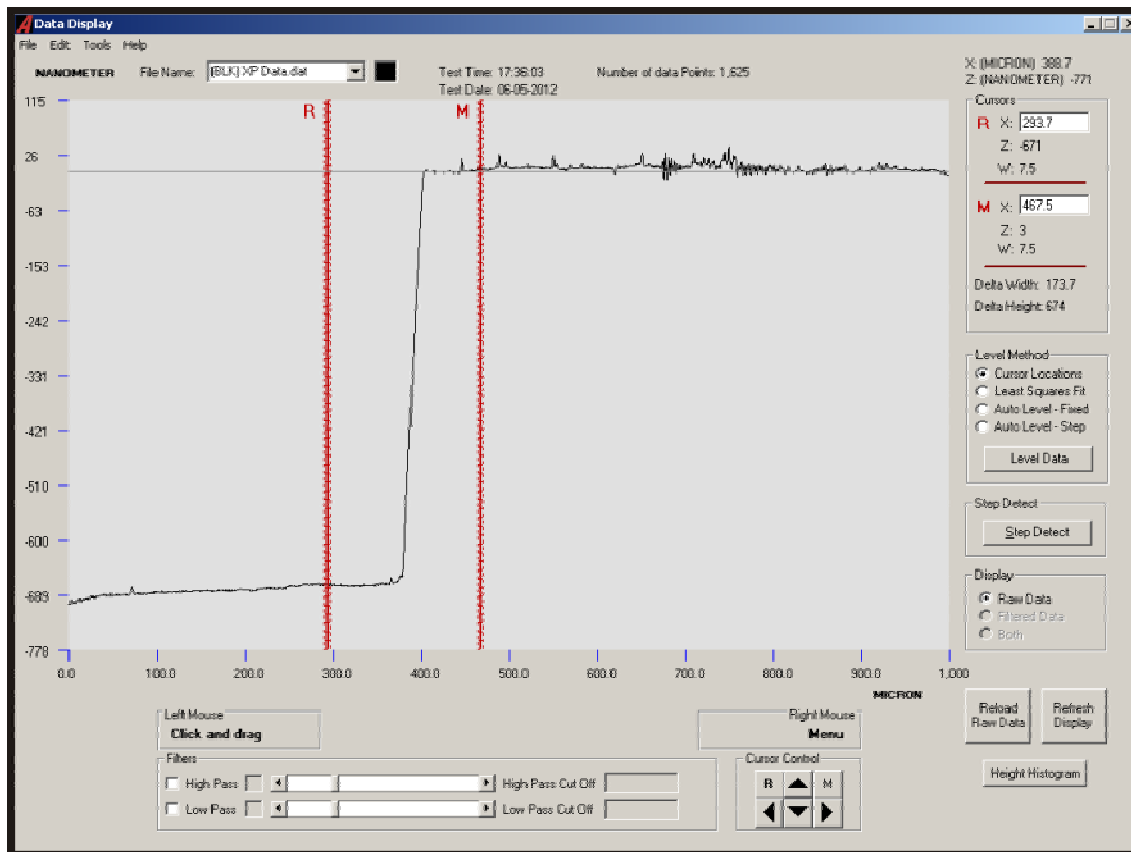
Portanto, como essa técnica mede variações do perfil da superfície, as amostras devem apresentar um degrau entre o substrato e o filme, de modo que se possa medir a espessura do mesmo como representado na figura 3.3.2.



**Figura 3.3.2** – Em cima: representação da medida do degrau da superfície. Em baixo: representação da topografia da amostra vista pela ponteira.

O degrau das nossas amostras é devido ao fato que não é depositado material na região do substrato onde estão as garras de fixação. Podemos ver na figura 3.3.2 a região onde não é depositado o material.

Portanto para medir a espessura do filme crescido posicionamos a ponteira próxima a borda da amostra e iniciamos a varredura fazendo com a ponteira passe pelo degrau do filme. Ao término da varredura é gerado automaticamente o perfil da altura medida. Na figura 3.3.3 podemos ver o perfil gerado para uma das amostras estudadas.



**Figura 3.3.3 – Gráfico do perfil de altura de uma amostra medida no perfilômetro.**

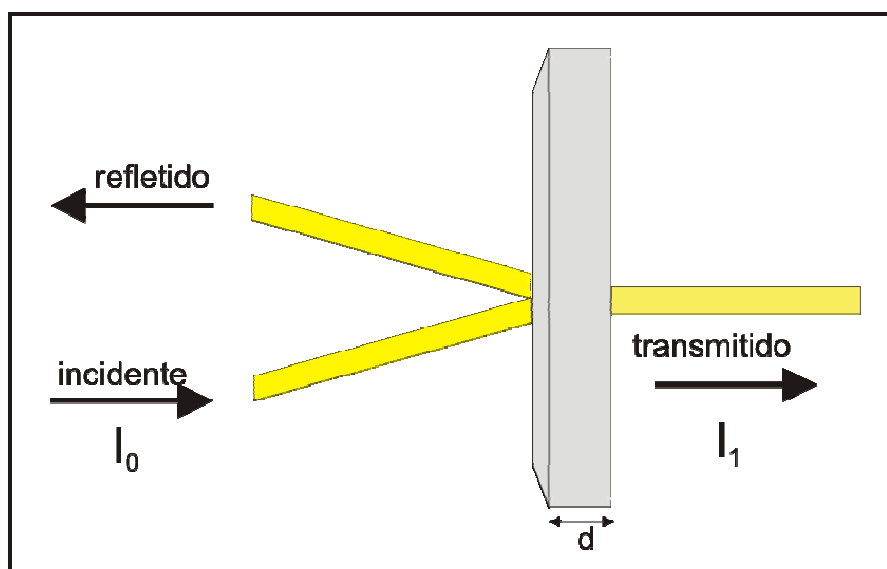
Para determinarmos o valor da altura, basta posicionar as barras verticais vermelhas M e R em lados oposto que o programa nós informara a diferença da altura.

Foram feitas seis medidas, três para cada lado do substrato, o valor da espessura foi tomando como sendo a media destes valores.

## 3.4 – Espectroscopia Ótica

Ao incidirmos um feixe de luz em um filme fino, três processos podem ocorrer, a reflexão da luz, a transmissão e a absorção, como ilustrado na figura 3.4.1. Os dois primeiros processos são bastante conhecidos das leis da ótica.

A absorção ótica nada mais é do que a diminuição da intensidade da luz ao passar pelo material. Ou seja, ao incidirmos um feixe de luz com intensidade  $I_0$  este feixe será atenuado sendo transmitida apenas a parcela da luz que não foi absorvido pelo material como podemos ver na figura 3.4.1.



**Figura 3.4.1** – Reflexão, transmissão e absorção de um feixe de luz com intensidade  $I_0$  atravessando um filme de comprimento  $d$ .

Lambert foi o primeiro a estudar a relação da queda da intensidade da luz que incide em um material com a sua espessura, e percebeu que esta relação era exponencial, logo depois August Beer estudou a relação da queda da intensidade da luz com o aumento da concentração do meio. As suas idéias estão contidas na famosa lei de Beer-Lambert que é dada pela seguinte expressão:

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.4.1)$$

onde

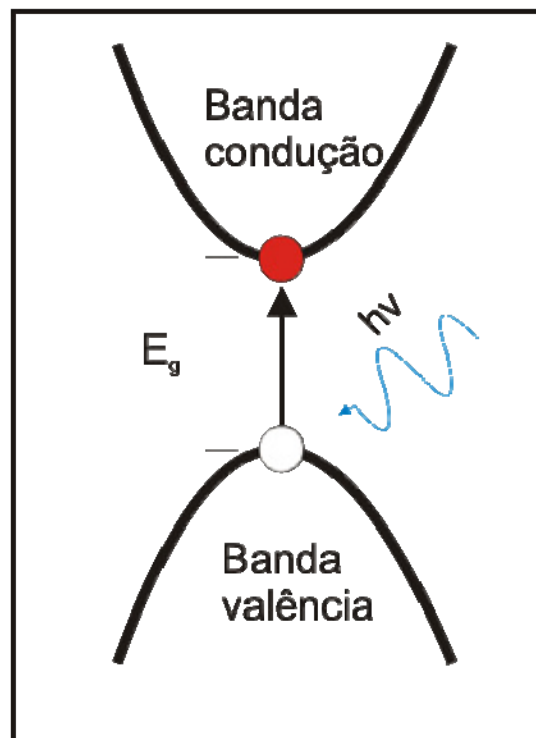
$I_1$  = intensidade da luz transmitida

$I_0$  = intensidade da luz incidente

$d$  = espessura do meio

$\alpha$  = coeficiente de absorção

Materiais semicondutores como o CdMnTe tem uma banda de absorção próxima do visível. Essa banda de absorção é originada pelas transições eletrônicas interbandas do material. Se a energia do fóton incidente é maior que o valor do gap do material então os fótons serão absorvidos promovendo o elétron da banda de valência para a banda de condução, esse fenômeno cria um par elétron-buraco como representado na figura 3.4.2.



**Figura 3.4.2 – Absorção óptica interbanda.**

O coeficiente de absorção é proporcional a probabilidade de transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, da densidade de elétrons disponíveis e da densidade de estados vazios disponíveis na banda de condução. Essa relação para semicondutores de gap direto é dada pela equação 3.4.2:

$$\alpha_{(h\nu)} = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.4.2)$$

onde  $A$  é dado por [71].

Da referência [69] temos uma relação do coeficiente de absorção e da luz transmitida e refletida por um material ao incidirmos um feixe de luz dada pela equação 3.4.3

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R}{T} \right) \quad (3.4.3)$$

onde

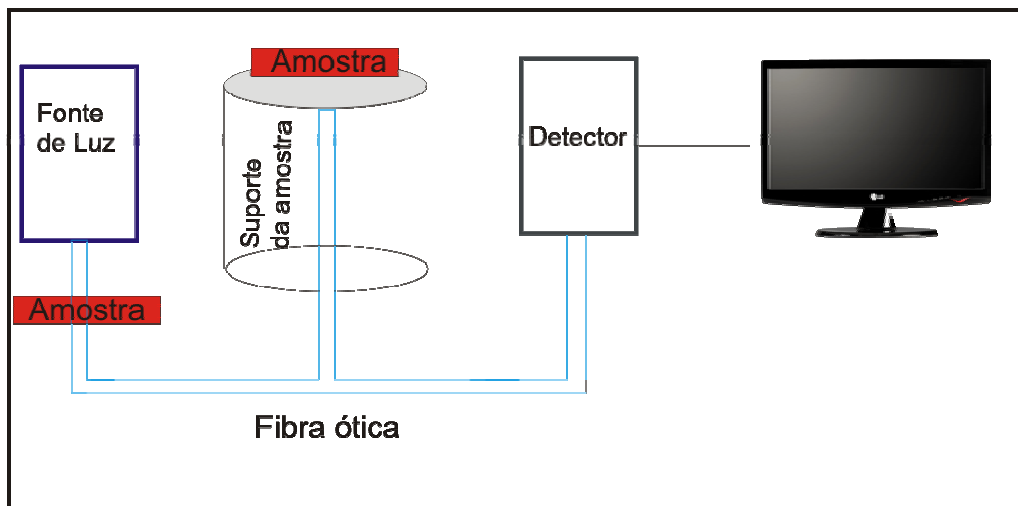
R = intensidade do feixe refletido

I = intensidade do feixe transmitido

d = espessura do meio

Para a caracterização ótica do gap do material usou-se um espectrofotômetro da marca Ocean Optics que cobre um intervalo de comprimento de onda de 400 a 1100nm com uma fonte de luz monocromática, fibras óticas e o software de análise que acompanha o espectrofotômetro.

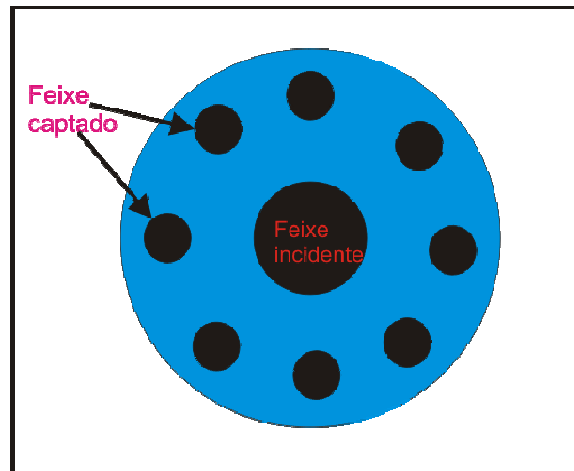
Para cada amostra foram feitas duas medidas, uma de transmissão e outra de reflexão. Na figura 3.4.3 podemos ver um esquema do sistema de medida usado.



**Figura 3.4.3** - Esquema experimental do sistema usado para as medidas de transmissão e reflexão.

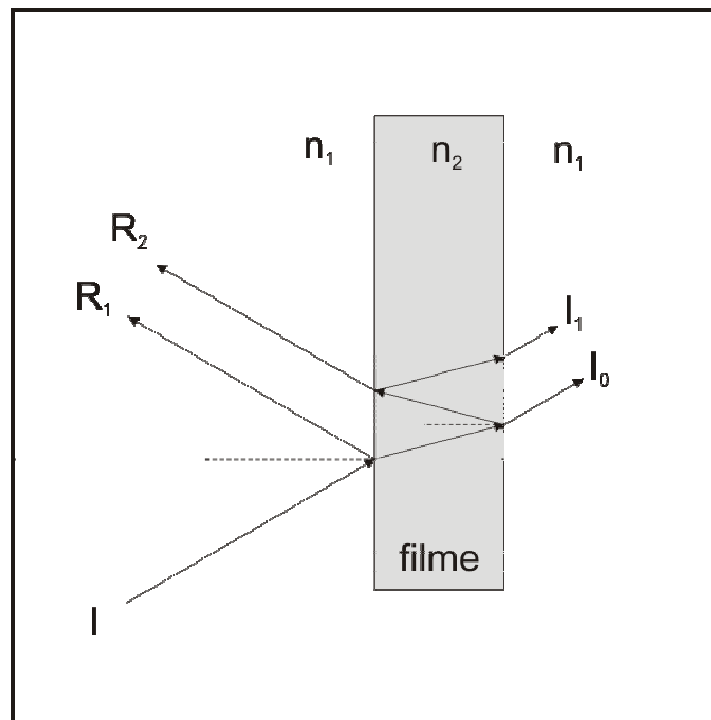
As medidas eram feitas uma de cada vez. Na medida de transmissão a amostra era colocada na saída da fonte de luz no meio da fibra ótica. Já na medida de reflexão colocamos a amostra em cima do suporte. A luz, portanto

saía da fonte refletia na amostra e era captada pela mesma fibra ótica uma vez que esta era uma fibra ótica múltipla como podemos ver na figura 3.4.4.



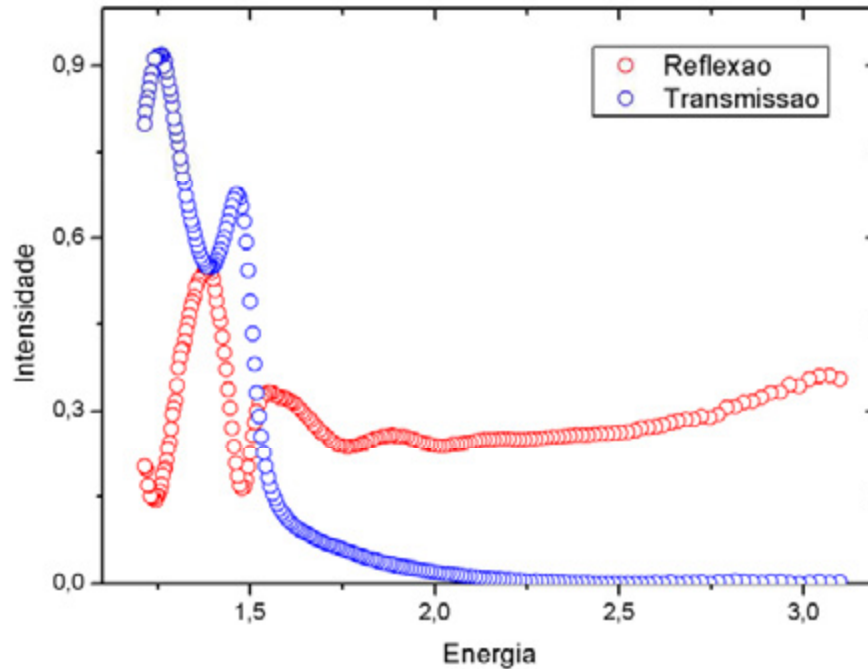
**Figura 3.4.4** – Vista frontal da fibra ótica usada para as medidas de reflexão.

Ao incidir no filme parte do feixe é refletido sem mudança de fase  $R_1$  e uma parte do feixe penetra no filme, novamente uma parte será transmitida  $I_0$  e uma parte sofrera novamente reflexão. Esta parte refletida será, então, refratada na superfície  $R_2$ . Dependendo do valor da fase do feixe refratado  $R_2$ , teremos interferência construtiva ou destrutiva. Reflexões múltiplas existem, acarretando em feixes transmitidos com fase diferente, o que gera também interferência para os feixes transmitidos, como podemos ver na figura 3.3.5.



**Figura 3.3.5** - Interferência devido à diferença de caminha ótico.

Na figura 3.3.6 podemos ver um exemplo de medida do espectro de reflexão e de transmissão.



**Figura 3.3.6** – Espectro de reflexão e transmissão em função da energia.

Podemos perceber que o máximo do espectro de transmissão coincide com o mínimo do espectro de reflexão. Para energia acima de 1,5 eV podemos perceber que a amostra já começa a absorver a luz que incide.

Assim com os dados dos coeficientes de transmissão e reflexão podemos encontrar os valores do coeficiente de absorção com a ajuda da equação 3.4.3.

Uma vez com estes valores em mãos, foi feito o gráfico do coeficiente de absorção em função da energia. A energia pode ser encontrada através do comprimento de onda da luz incidente pela equação 3.4.4.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.4.4)$$

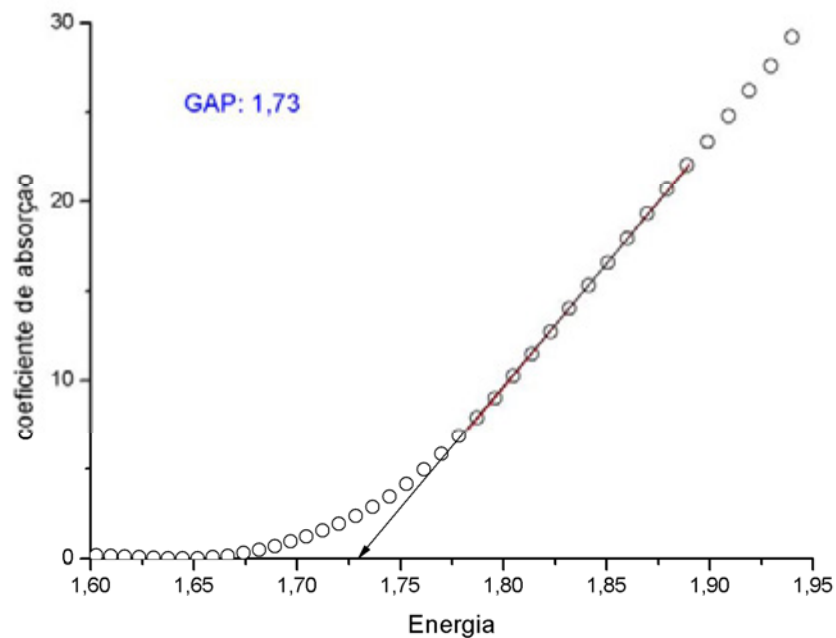
onde

$h$  = é a constante de plank

$c$  = é a velocidade da luz no vácuo

$\lambda$  = é o comprimento de onda da luz incidente

Fazendo  $\alpha = 0$  na equação 3.4.2 podemos, portanto encontrar o valor do gap  $E_g$  através do intercepto com o eixo coordenado no gráfico de  $\alpha \times E$ . Um exemplo de como isso é feito pode ser visto na figura 3.4.5.



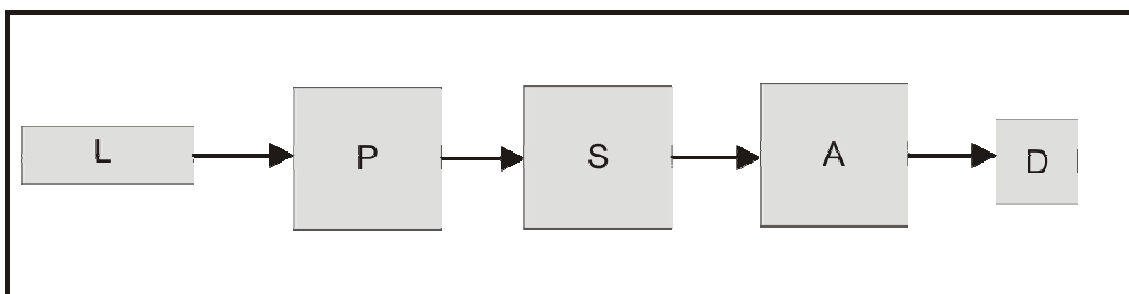
**Figura 3.4.5** - Determinação da energia de gap  $E_g$  através da extrapolação do gráfico.

Com o valor do gap encontrado, podemos usar a equação 3.4.5 proposta por Kim [61] para obtermos o valor da concentração de manganês na amostra:

$$E_g(x) = 1,510 + 1,303x \text{ (eV)} \quad (3.4.5)$$

## 3.5 - Elipsometria

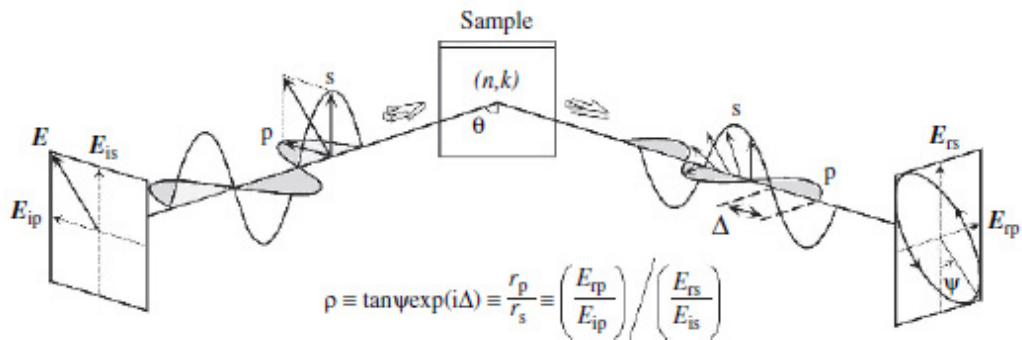
A técnica de elipsometria vem sendo muito utilizada nos estudos de filmes finos, tanto nas áreas de pesquisa como nas indústrias. Ela é uma técnica versátil que permite fazer medidas para caracterização de filmes in situ. A técnica mede basicamente as alterações no estado de polarização que um feixe de luz possa vir a sofrer ao interagir com o material em estudo. Pode-se, portanto modelar essas alterações obtendo importantes parâmetros óticos como índice de refração e coeficiente de extinção. Na figura 3.5.1 temos um diagrama operacional de um elipsométrico genérico.



**Figura 3.5.1 – Diagrama geral de um Elipsômetro.**

Uma fonte de luz (**L**) produz luz colimada e monocromática, que passa através de um polarizador (**P**), que nós dá o controle sobre o estado de polarização inicial que incidirá no sistema a ser estudado. A seguir acontece a interação do feixe com a amostra (**S**), sofrendo uma reflexão e uma mudança no estado de polarização. Então o feixe de luz passa através de um polarizador/analizador (**A**) e atinge o fotodetector (**D**).

Em elipsometria, uma onda de luz com polarização **p** e **s** é irradiada em uma amostra com um ângulo de incidência de Brewster, e as constantes óticas e a espessura do filme da amostra é medida pela mudança no estado de polarização da luz refletida. Aqui **p** e **s** são os vetores do campo elétrico que são classificados de acordo com a direção de oscilação da onda eletromagnética. Podemos ter uma idéia de como é feita a medida na figura 3.4.1.



**Figura 3.5.2** – Princípios de medidas em elipsometria.

A equação fundamental da elipsometria é dada na equação 3.5.1:

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (3.5.1)$$

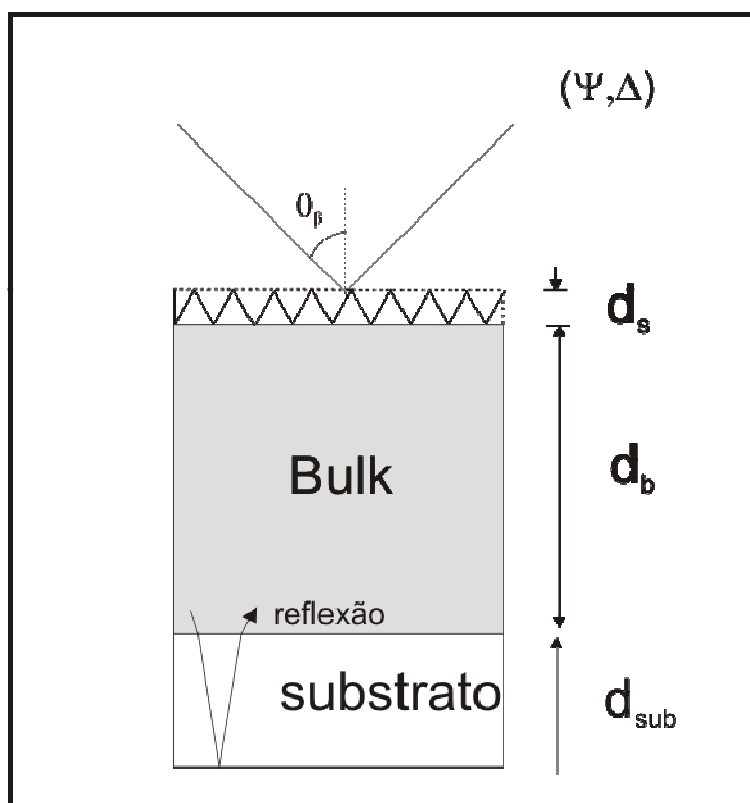
Onde  $\tan(\Psi) = r_p/r_s$ . Aqui  $r_p$  e  $r_s$  são os coeficientes de Fresnel que são basicamente a amplitude de reflexão para a polarização **p** e **s** da luz incidente. E  $\Delta$  expressa a diferença de fase entre as polarizações **p** e **s** da luz refletida.

Neste trabalho foram feitas medidas usando um Rotating Compensator Ellipsometer (RCE) da marca J. A. Woollam modelo M-2000 do Instituto de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Na figura 3.5.2 podemos ver uma figura do elipsômetro usado.



**Figura 3.5.3** - Rotating Compensator Ellipsometer (RCE) usado para as medidas óticas.

As medidas em elipsometria são bastante simples, primeiramente faz-se um ajuste da altura da amostra e calibra-se o ângulo de incidência do feixe de luz. Após isso, é feita a escolha do modelo ótico usado. No caso dos filmes estudados, o modelo era o mais simples, uma vez que os filmes eram de CdMnTe em cima de um substrato de vidro. O modelo ótico escolhido pode ser visto na figura 3.5.4.



**Figura 3.5.4** - Modelo ótico escolhido para a análise dos filmes de CdMnTe.

Este modelo ele leva em conta parâmetros como a espessura do substrato  $d_{sub}$  a espessura do filme crescido  $d_b$  e a espessura da camada de rugosidade  $d_s$ . É importante mencionar que existe um modelo que melhor se adequa para cada tipo de amostra que se pretende estudar. Podemos citar o modelo para bicamadas ou multicamadas.

O próximo passo é escolher um modelo dielétrico para uma determinada faixa de energia para ajustar os dados experimentais com os dados teóricos do modelo. Existem vários modelos teóricos, um para cada determinada faixa de energia como o modelo de Drude e o de Lorents. Estes modelos podem ser acessados através do programa de análise que acompanha o equipamento.

Para obter os parâmetros óticos, em nossas medidas foi usada a inversão matemática. Este modelo requer que alguns dos parâmetros do filme sejam conhecidos. Uma vez que sabíamos o valor da espessura dos filmes obtidos pela perfilometria, e conhecíamos o comportamento do coeficiente de absorção para uma determinada faixa de energia, este modelo pode ser

aplicado, para que assim determinássemos o índice de refração e o coeficiente de extinção das amostras estudadas.

Portanto através destas medidas podemos determinar o comportamento do índice de refração e do coeficiente de extinção de amostras com diferentes concentrações de manganês nos filmes de  $\text{Cd}_{(x)}\text{Mn}_{(1-x)}\text{Te}$ .

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

Durante o nosso trabalho, crescemos varias amostras de filmes finos de CdTe (Telureto de Cádmio) e de CdMnTe sobre substratos de vidro.

As primeiras amostras foram crescidas com o objetivo de determinar parâmetros de crescimento como a temperatura da célula de CdTe  $T(F_{CdTe})$  e da célula de manganês  $T(F_{Mn})$  uma vez que o nosso objetivo era crescer filmes com uma concentração de manganês de 0 a 10%. Portanto a faixa de temperatura da célula de manganês ficou entre 800 °C a 830°C e a de CdTe foi mantida constante a 600 °C. A temperatura do forno do substrato  $T(F_{sub})$  e o tempo de crescimento (t) foram mantidos constantes, sendo de 200°C e 3 horas, respectivamente.

Nas amostras S34 a S37 o tempo de crescimento foi de 4 horas uma vez que buscávamos filmes mais espessos para fazer medidas de elipsometria

Amostra	$T(F_{Mn})$	$T(F_{CdTe})$	$T(F_{sub})$	Tempo (t)	GAP	Mn(%)	Espessura(nm)
S04	0	580°C	200°C	3hrs	1,501± 0,003	0	590,0 ± 10,0
S07	850°C	580°C	200°C	3hrs	1,730± 0,003	16,8	625,0 ± 8,0
S10	750°C	580°C	200°C	3hrs	1,500± 0,003	0	816,0 ±12,0
S12	0	600°C	200°C	3hrs	1,490± 0,003	0	1389± 25,0
S14	0	600°C	200°C	3hrs	1,500± 0,003	0	1223,0 ± 33,0
S15	810°C	580°C	200°C	3hrs	1,546± 0,003	2,76	1356,0 ± 18,0
S16	800°C	600°C	200°C	3 hrs	1,520± 0,003	0,76	1501,0 ± 10,0
S19	810°C	600°C	200°C	3 hrs	1,539± 0,003	2,2	1564,0 ± 17,0
S20	820°C	600°C	200°C	3 hrs	1,562± 0,003	4,0	1368,0 ±12,0
S21	830°C	600°C	200°C	3 hrs	1,613± 0,003	7,9	1296,0 ± 174,0
S22	850°C	600°C	200°C	3 hrs	1,692± 0,003	13,9	1194,0 ± 17,0
S23	830°C	600°C	200°C	3 hrs	1,622± 0,003	8,5	1106,0 ± 16,0
S24	820°C	600°C	200°C	3 hrs	1,594± 0,003	6,4	1052,0 ± 13,0
S26*	820°C	600°C	200°C	3hrs	1,614± 0,003	7,98	1153,0 ± 34,0
S32	820°C	600°C	200°C	3hrs	1,585± 0,003	5,75	1035,0 ±33,0
S33	810°C	600°C	200°C	3hrs	1,536± 0,003	1,99	1290,0 ± 17,0
S34	0°C	600°C	200°C	4	1,498± 0,003	-	1938,0 ± 33,0
S35	815°C	600°C	200°C	4	1,569± 0,003	4,52	2074,0 ± 54,0
S36	825°C	600°C	200°C	4	1,586± 0,003	5,80	1900,0 ± 22,0
S37	815°C	600°C	200°C	4	1,580± 0,003	5,3	1887,0 ± 101,0

**Tabela 4.1** – Parâmetros de crescimento das amostras e valores encontrados para o GAP, concentração de Mn e espessura das amostras estudadas.

Na tabela 4.1 é apresentado o resultado das amostras crescidas e dos parâmetros que foram usados para o crescimento juntamente com os

parâmetros que foram determinados como GAP, concentração de manganês e espessura das amostras.

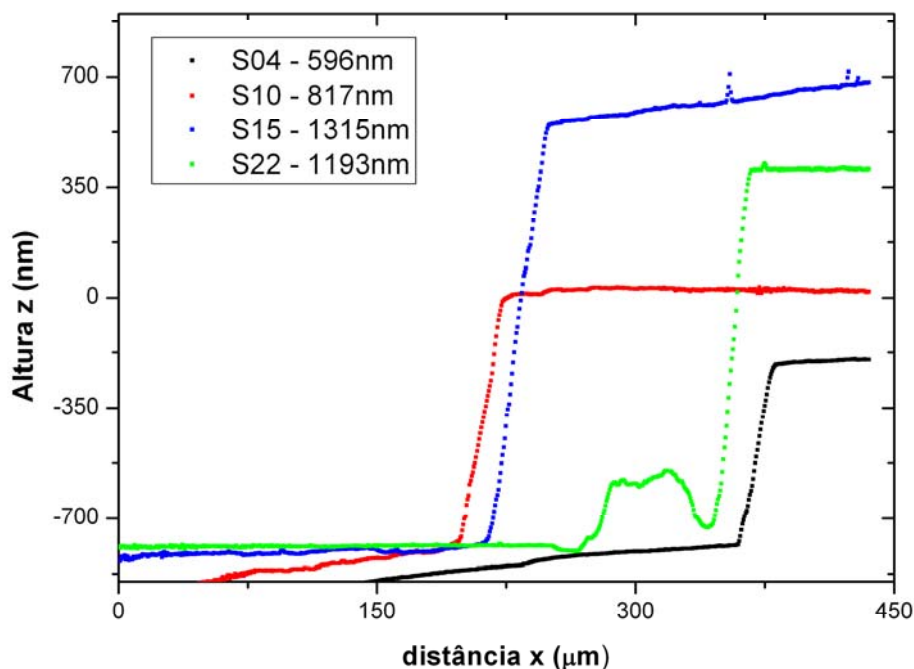
Nas amostras seguintes, pretendia-se estudar as variações dos parâmetros elipsométricos com a variação da temperatura do substrato  $T(F_{sub})$ , mantendo a temperatura da célula de manganês  $T(F_{Mn})$  e da célula de CdTe  $T(F_{CdTe})$  constantes. Na tabela 4.2 podemos ver os parâmetros usados.

<b>Amostra</b>	<b><math>T(F_{CdTe})</math></b>	<b><math>T(F_{sub})</math></b>	<b><math>T(F_{Mn})</math></b>	<b>Tempo (t)</b>	<b>Espessura(nm)</b>
SF04	600°C	200°C	800°C	3hrs	1286,0 ± 12,0
SF05	600°C	300°C	800°C	3hrs	1316,0 ± 22,0
SF06	600°C	150°C	800°C	3hrs	1346,0 ± 20,0
SF07	600°C	250°C	800°C	3hrs	1193,0 ± 34,0
SF08	600°C	100°C	800°C	3hrs	1137,0 ± 15,0
SF09	600°C	300°C	-	3hrs	1036,0 ± 22,0
SF10	600°C	200°C	-	3hrs	1052,0 ± 18,0
SF11	600°C	150°C	-	3hrs	1064,0 ± 7,0
SF12	600°C	250°C	-	3hrs	995,0 ± 8,0
SF13	600°C	100°C	-	3hrs	976,0 ± 18,0

**Tabela 4.2** – Parâmetros de crescimento para as amostras estudadas através de elipsometria

## Perfilometria

Como foi falado no capítulo 3 as medidas da espessura foram feitas através da técnica de perfilometria, abaixo nas figuras 4.1 podemos ver o gráfico da medida de espessura de 4 amostras com diferentes espessuras.



**Figura 4.1** – Gráfico comparativo da espessura das 4 amostras.

Podemos perceber a diferença das espessuras das amostras pelo valor do degrau marcado como altura no eixo z. As amostras S04 e S10 apresentam os mesmos parâmetros de crescimento, mesmo que no crescimento da amostra S10 o crescimento tenha sido feito com a célula de manganês ligada, esta não influenciou na espessura do filme, uma vez que uma temperatura de 750 °C não é suficiente para que se cria um feixe de partículas de manganês. Nas amostras estudadas, foi percebido que só havia incorporação de manganês no filme, quando a temperatura da célula era colocada por volta de 800 °C como podemos ver nos resultados da amostra S16 na tabela 4.1 que apresentou uma concentração de manganês de 0,76 %. Portanto a diferença de altura apresentadas nestas duas amostras, apesar de possuírem os mesmos parâmetros de crescimento pode ser explicado pelo fato que estas amostras foram crescidas em períodos de tempos diferentes. Portanto, a quantidade de material que se encontrava na célula era diferente, o que gera um fluxo de partículas diferente. Porém, isso já é esperado em um sistema de epitaxia por feixe molecular e exige uma calibração constante dos parâmetros de crescimento.

As amostras S15 e S22 apresentam parâmetro muito semelhantes. Apesar que a amostra S22 tenha uma quantidade maior de concentração de manganês no filme do que a amostra S15 ela não apresenta espessura maior.

O motivo para que a amostra S22 apresente espessura menor pode ser explicado pelo fato que durante o crescimento a temperatura do substrato era maior para essa amostra, o que acarreta uma espessura menor, uma vez que as partículas que se encontram no filme tem uma maior chance de sofrer reevaporação.

Com o valor da espessura das amostras, podemos tirar o valor da taxa de crescimento do filme, para esses filmes estes valores são:

<b>Amostra</b>	<b>Espessura(nm)</b>	<b><math>\Delta t</math>(hrs)</b>	<b>Taxa(nm/h)</b>
<b>S04</b>	590	3	196
<b>S10</b>	816	3	272
<b>S15</b>	1356	3	452
<b>S22</b>	1194	3	398

**Tabela 4.3** – Taxa de crescimentos para algumas amostras estudadas.

Como falado anteriormente a diferença da taxa de crescimento das 4 amostras é devido ao fato que elas não foram crescidas simultaneamente, no intervalo delas, outras amostras foram crescidas o que acarreta diminuição do material dentro da célula de CdTe. Portanto é aceitável que devido a diminuição da quantidade de material o valor do fluxo também diminua ou aumente caso a célula seja cheia.

Futuramente podemos usar a técnica de perfilometria para uma caracterização morfológica das amostras.

## **Espectrometria**

### **Medidas de transmissão e reflexão**

Para determinar o coeficiente de absorção com o intuito de obter o gap do filme, foram feitas medidas de transmissão e reflexão nas amostras, o detalhamento de como foi feita a medida foi explicitado no capítulo 3.4.

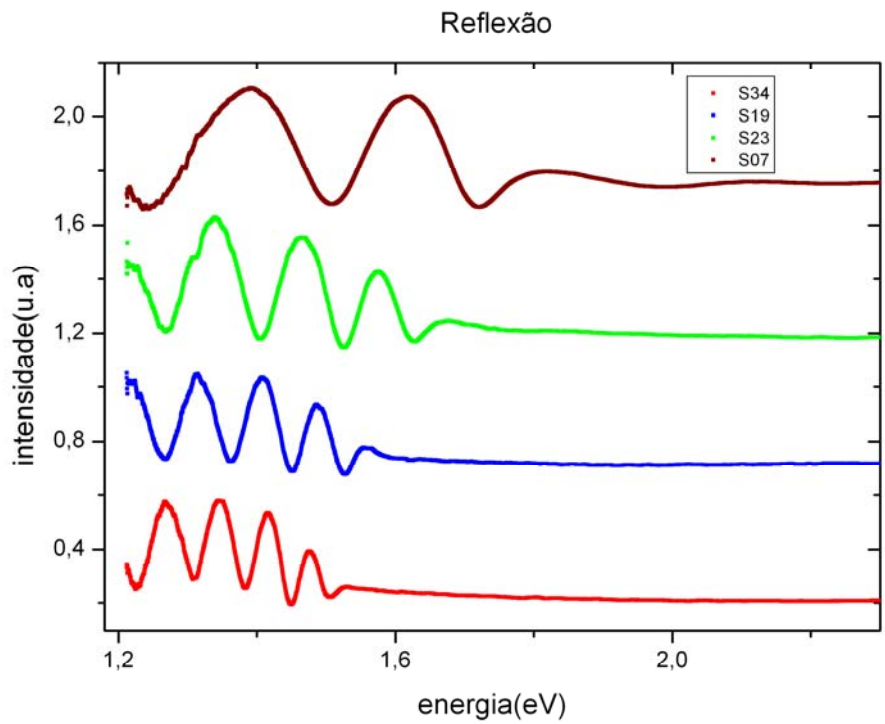


Figura 4.2 - Espectro de reflexão para as amostras S07, S19, S23 e S34.

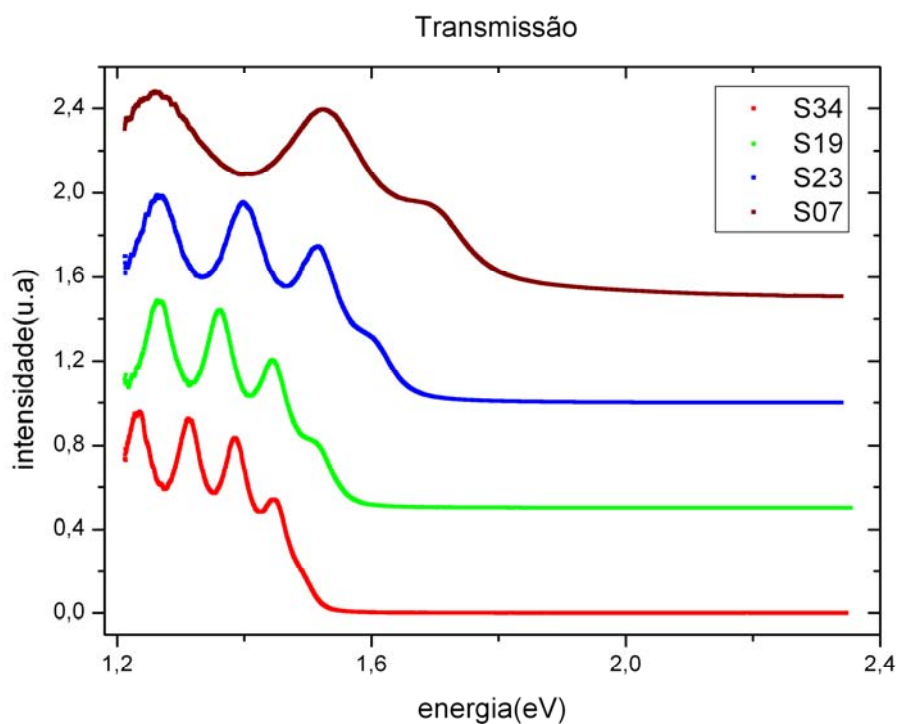


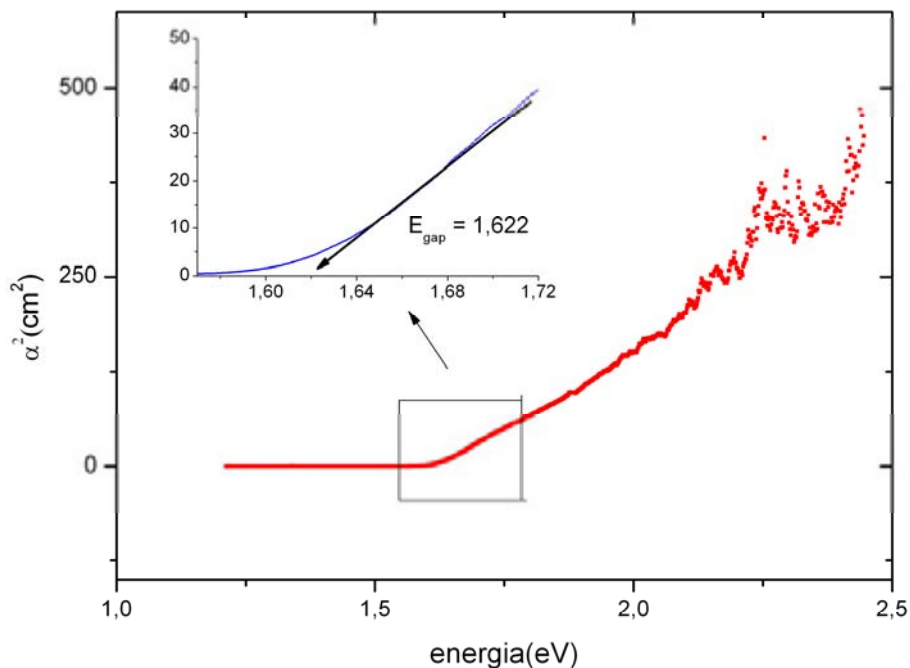
Figura 4.3 – Espectro de transmissão para as amostras S07, S19, S23 e S34.

As figuras 4.2 e 4.3 corresponde as medidas de reflexão e transmissão feitas de algumas amostras estudadas. Essas medidas foram feitas para todas as amostras crescidas. Podemos ver claramente as franjas de interferência que surjem devido interferência construtiva e destrutiva como explicado no capítulo 3.4. Dessas franjas podemos tirar características como o qualidade do filme crescido, franjas bem determinadas correspondem a filmes com boa qualidade.

A amostra S34 é a amostra pura de CdTe. Podemos perceber o deslocamento da franjas de interfêrencia tanto para o espectro de transmissão quanto para o espectro de reflexão. Para a amostra de CdTe puro, o início da franjas começam por volta de 1,5 eV, já para a amostra S07 que possui a maior concentração de mangânes o início da franja esta por volta de 1,7 eV. Portanto a concentração de mangânes na amostra interfere diretamente no valor do gap do filme.

Uma vez com as medidas de reflexão e transmissão podemos usalas como explicado no capítulo 3.4 para determinação do coeficiente de abosrção. Com o valor do coeficiente de absorção pode-se determinar o gap do material através da equação 3.4.2.

$$\alpha_{(h\nu)} = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.4.2)$$



**Figura 4.4** – Gráfico usado para calcular o gap do film S23. O valor encontrado foi de 1,622.

Uma vez determinado o gap do filmes o valor da concentração de manganês no filme pode ser determinado através da equação 3.4.5.

$$E_g(x) = 1,510 + 1,303x \text{ (eV)} \quad (3.4.5)$$

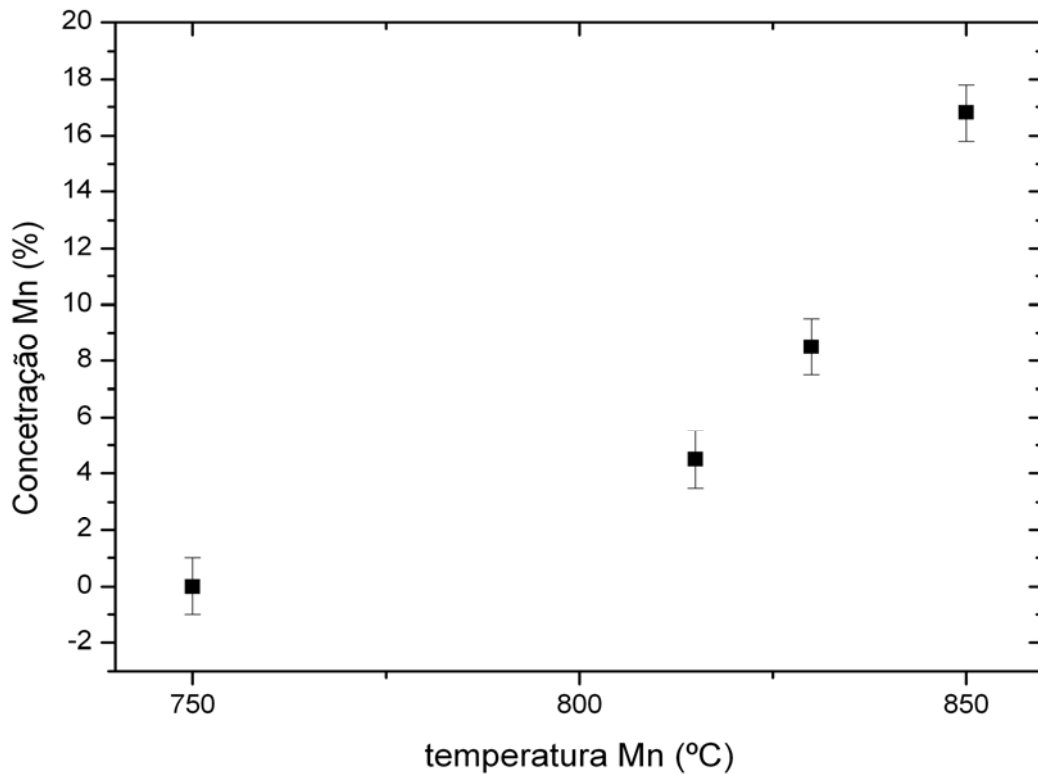
Na tabela 4.2 temos o valor do gap e da concentração encontrado para as amostras estudadas.

<b>Amostra</b>	<b>Gap</b>	<b>%Mn</b>
S04	1,501± 0,003	0
S07	1,730± 0,003	16,8
S10	1,500± 0,003	0
S12	1,490± 0,003	0
S14	1,500± 0,003	0
S15	1,546± 0,003	2,76
S16	1,520± 0,003	0,76
S19	1,539± 0,003	2,2
S20	1,562± 0,003	4,0
S21	1,613± 0,003	7,9
S22	1,692± 0,003	13,9
S23	1,622± 0,003	8,5
S24	1,594± 0,003	6,4
S26	1,614± 0,003	7,98
S32	1,585± 0,003	5,75
S33	1,536± 0,003	1,99
S34	1,498± 0,003	0
S35	1,569± 0,003	4,52
S36	1,586± 0,003	5,80
S37	1,580± 0,003	5,3

**Tabela 4.4 – Valores encontrados para algumas amostras crescidas.**

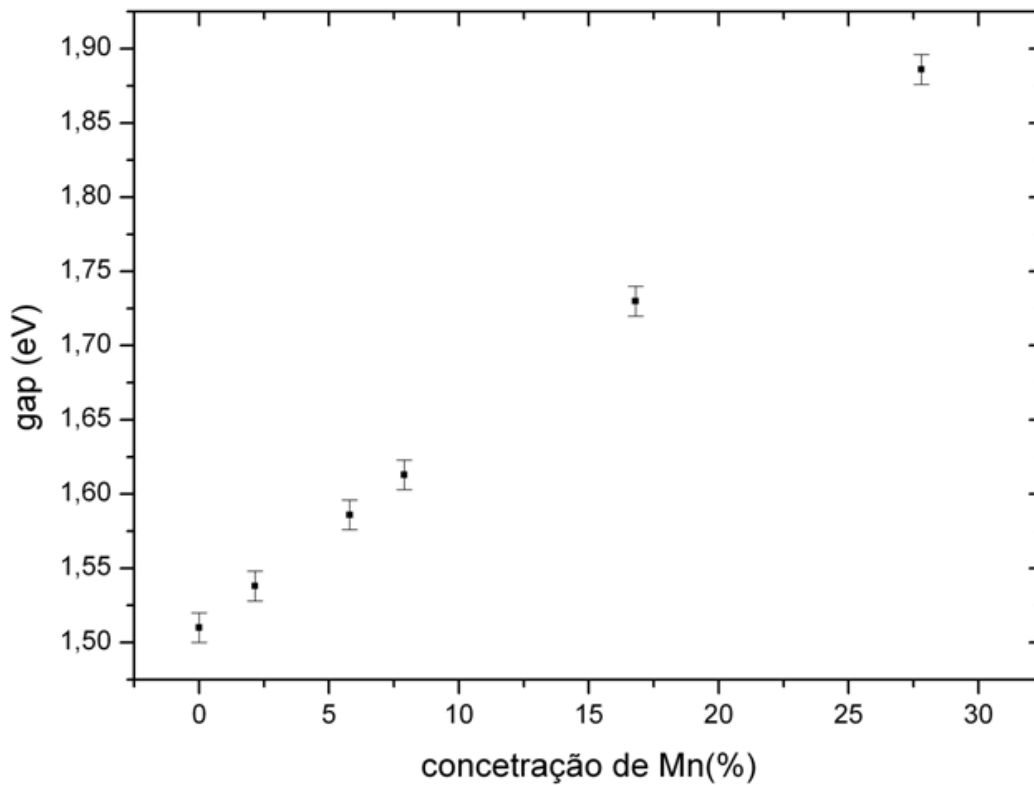
No futuro, as medidas de reflexão e transmissão podem vir a ser melhoradas, obtendo assim um valor mais exato, uma vez que na hora de fazer as medidas o sistema usado apresenta algumas dificuldades. Como explicado no capítulo 3.4, tínhamos de mover a amostra na hora de fazer a medida de transmissão e reflexão, isso causa um pequeno desvio das medidas uma vez que ao mover a amostra de posição, o ponto escolhido para a medida de reflexão não vai ser o mesmo ponto escolhido para a medida de transmissão.

Como um dos objetivos principais era a caracterização ótica dos filmes, podemos mostrar que o gap varia em função da concentração de manganês.



**Figura 4.5** - Concentração de manganês em função da temperatura da célula de Mn.

Portanto, podemos ver claramente na figura 4.5 que a concentração de manganês varia de acordo com a temperatura da célula de efusão. Para temperaturas maiores, uma quantidade maior de manganês vai evaporar, fazendo com que o feixe de partículas seja maior, o que acarreta uma maior incorporação de manganês ao filme.



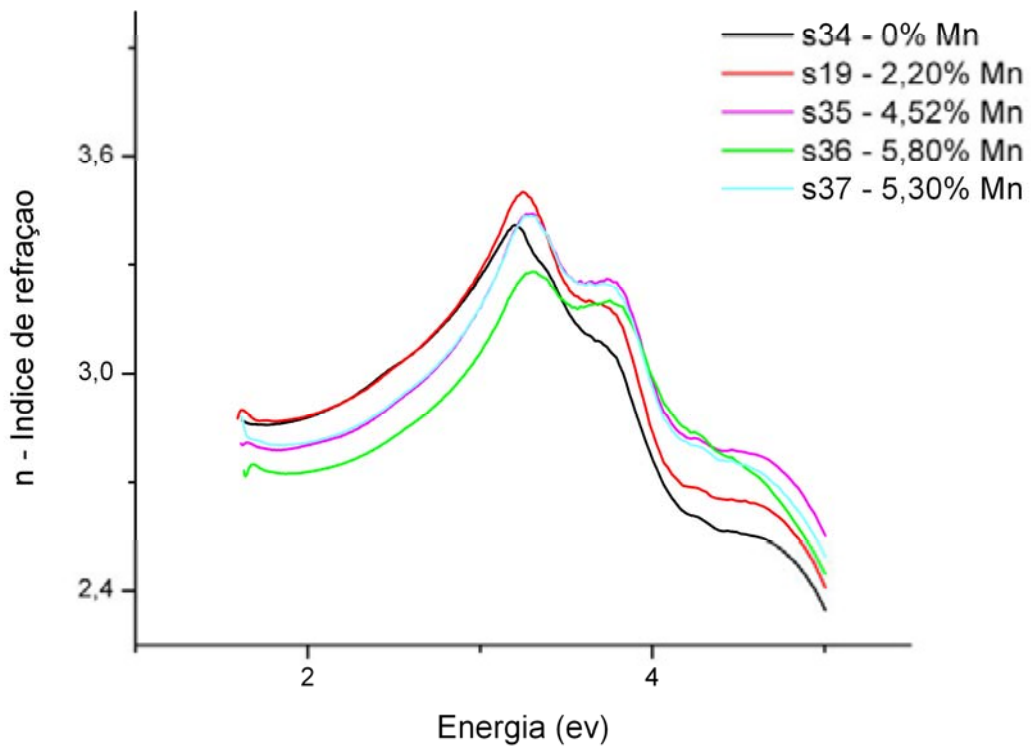
**Figura 4.6** – Variação do gap em função da concentração de manganês.

Na figura 4.6 podemos ver claramente o caráter linear da variação da concentração do gap do filme em função da concentração de manganês incorporado ao filme para alguma das amostras estudadas.

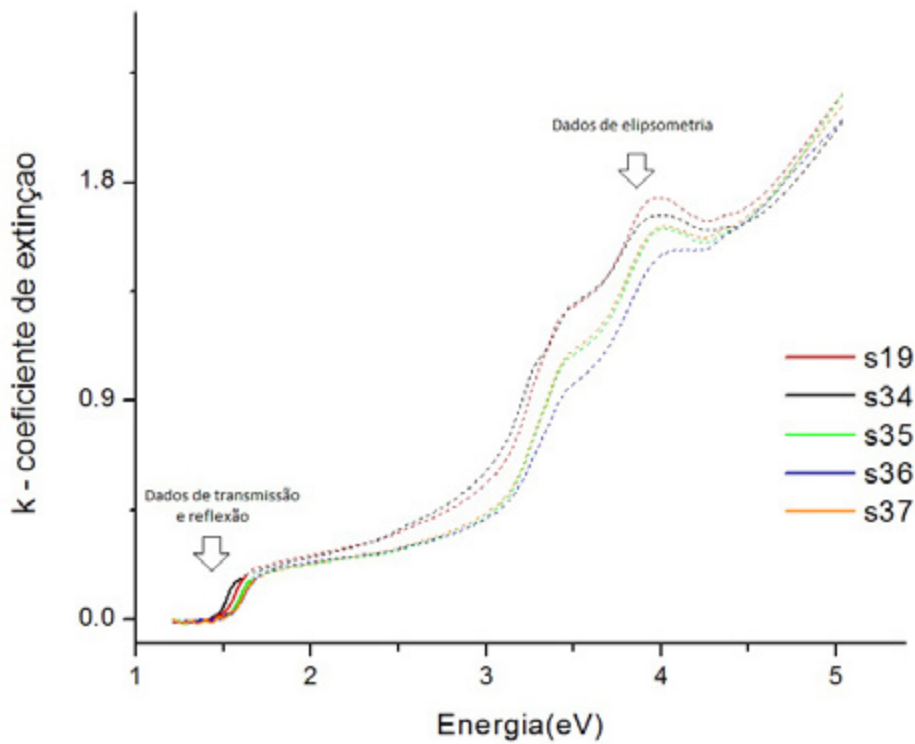
Esse controle do gap é muito importante para aplicações em dispositivos onde se quer ter o controle dos fótons incidentes no material.

## Elipsometria

Foram feitas medidas elipsométricas em algumas amostras de onde obtemos a variação do índice de refração e do coeficiente de extinção em função da energia.



**Figura 4.7** – Índice de refração em função da energia.



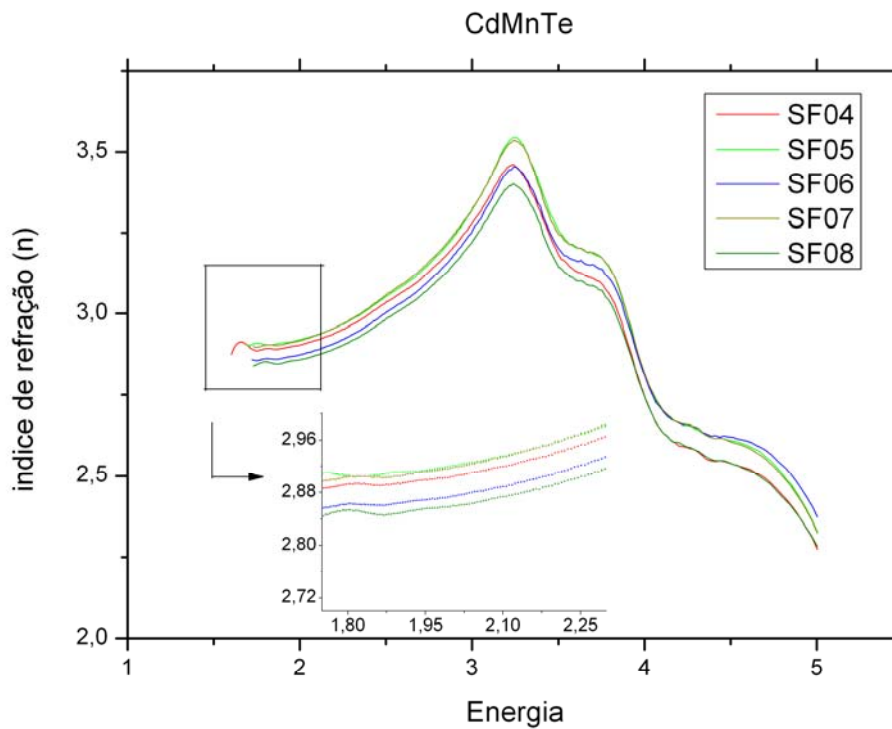
**Figura 4.8** - Coeficiente de extinção em função da energia.

Na figura 4.7 podemos perceber que o índice de refração dos filmes para baixas energias varia em função da concentração de manganês incorporada no filme. Quanto maior a concentração menor é o índice de refração.

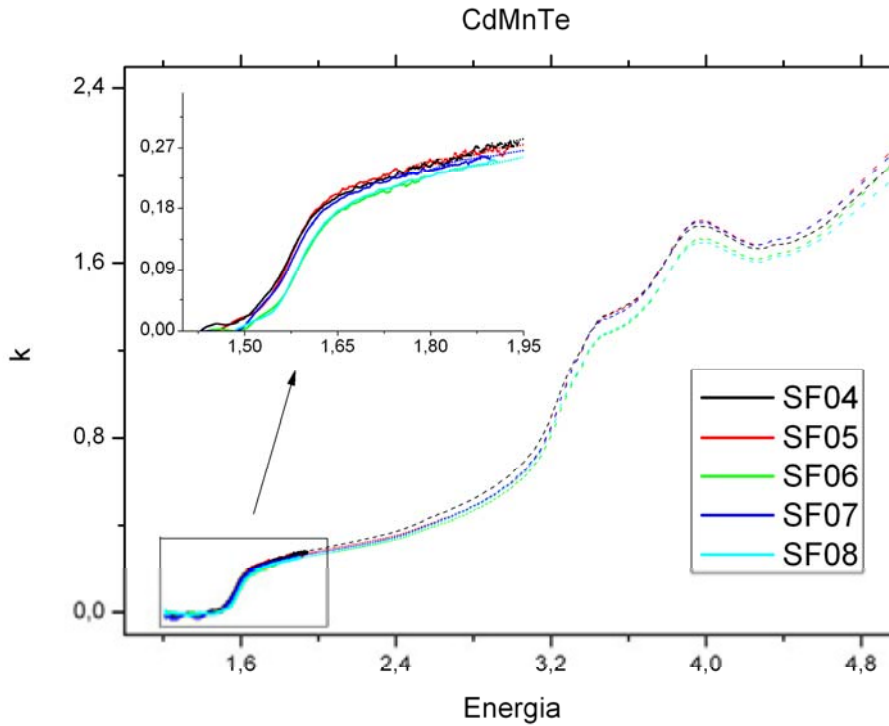
Já o comportamento do coeficiente de extinção é o inverso, para concentrações maiores o coeficiente de extinção aumenta.

Portanto através das medidas de elipsometria conseguimos obter o comportamento ótico em função da concentração de manganês.

Nas amostras SF da tabela 4.2 foi tentado estudar o efeito que a temperatura do substrato tinha nos parâmetros óticos do índice de refração e do coeficiente de extinção. Os resultados estão mostrados na figura 4.9 e 4.10.



**Figura 4.9** – Gráfico do índice de refração em função da energia.



**Figura 4.10** - Gráfico do coeficiente de extinção em função da energia.

Na figura 4.9 podemos ver que uma pequena variação do índice de refração. Quanto menor o valor da temperatura do substrato menor é o valor do índice de refração.

Já na figura 4.10 vemos uma tendência de variação do coeficiente de extinção com a variação da temperatura do substrato, porém essa variação é muito pequena para inferirmos alguma coisa. Isso pode ser explicado devido ao fato que a faixa de temperatura escolhida foi muito pequena de 100 °C a 300 °C o que não acarretou mudanças significativas. Uma alternativa futura seria crescer amostras com uma variação de temperatura relativa maior do que as feitas aqui.

# Capítulo 5

## Conclusões

No presente trabalho, realizamos o crescimento e a caracterização ótica de filmes finos de CdMnTe através da técnica de epitaxia por feixe molecular. Conseguimos obter os parâmetros necessários para um bom controle dos crescimentos, uma vez que um dos objetivos era estudar os filmes com concentrações de manganês de até 10%. Através da técnica de espectroscopia ótica, conseguimos determinar o valor do gap e assim obter o valor da concentração dos filmes estudados. As franjas de interferência nos permitiram inferir sobre a qualidade dos filmes crescidos. A taxa de deposição foi obtida através da técnica de perfilometria.

Foram feitas medidas elipsométricas a fim de determinar parâmetros óticos como o índice de refração e coeficiente de extinção, podendo estabelecer que a concentração de manganês influi diretamente nesses parâmetros.

Com relação à variação dos parâmetros óticos dos filmes em função da temperatura do substrato os resultados sugerem que o índice de refração aumentar de acordo com o aumento da temperatura do substrato, porém não conseguimos inferir nada sobre a variação do coeficiente de extinção.

Futuramente, podemos tentar implementar um melhor método para fazer as medidas de reflexão e transmissão para obter melhores resultados. Também podemos tentar fazer crescimento variando a temperatura do substrato em uma faixa de temperatura maior para ver se o efeito da temperatura do substrato vai influenciar nas medidas do índice de refração e do coeficiente de extinção.

## Referências Bibliográficas

- [1] - Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. 1 edição. Editora Elsevier, 1979. 928 paginas.
- [2] – Bloch, F 1928. Z. Phys. 52: 555.
- [3] – Drude, P. Zurelektronentheorie der metalle. Annalen der Physik, v.1, p. 566, 1900.
- [4] – Drude, P. ZurElektronentheorie der Metalle. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. Annalen der Physik. v 3, p 369, 1900.
- [5] – Franz, R.; Wiedemann, G. Ueber die wärme-leitungsfähigkeit der metalle. Annalen der Physik, v. 165, n. 8, p. 497–531, 185
- [6] – Zeitschrift fur Physik, volume 47, February, 1928, pp. 1-60.
- [7] – Fermi, E. Z. Physik, 36 (1926) 902.
- [8] – Dirac, P. A. M. Proc. Roy. Soc. (London) 112 (1926) 661.
- [9] – Pauli, W. Z. Physik, 31 (1925) 765.
- [10] – Bloch, F. Über die quantenmechanik der electron in kristallgittern. ZeifschrifffürPhysik, v. 52, p. 555–600, 1928.
- [11] – Kronig, R. and Penney, W.G. Proceedings of the Royal Society of London. Series A 130, 499 (1931).
- [12] – William Henry Bragg, Sir and William Lawrence Bragg. X-ray and crystal strucute. London, G Bell and Sons, ltd, 1915
- [13] – Bardeen, J. Brattain. W.H. Physical Review 74, 230(1948).
- [14] – Resende, Sergio M. “Materiais e Dispositivos Eletrônicos - 2a Edição” (Livraria da Física – São Paulo, 2004).
- [15] – Kittel, C. “Física do Estado Sólido – 8a Edição”(LTC, Rido de Janeiro, 2006).
- [16] – J. Suela, Dissertação de mestrado apresentado a Universidade Federal de Viçosa.
- [17] – Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A. et al. “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices”, Physical Review Letters, Vol. 61, 1988, p. 2472.
- [18] – Prinz, G. A. Magnetoeltronics, Science 282, 1660, 1998

- [19] – Zheng Nan, “Introduction to Dilute Magnetic Semiconductors” – curso introdutório a Física do Estado Sólido II – Departamento de Física e Astronomia, The University of Tennessee Knoxville, Spring 2008.
- [20] – Furdyna, J. K. J. Appl. Phys. 64, R29 (1988).
- [21] - Galazka, R. R., and Kossut, J. (1980).Lecture Notes in Physics 132 (Springer-Verlag, Berlin), p. 245.
- [22] – Gaj, J. A., Galazka, R. R., and Nawrocki, M. (1978). Solid State Commun. 25, 193.
- [23] – Ohno, H., 1998, Science 281, 951.
- [24] – S.K, Kamilla. Basu,S.Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 6, November 2002, pp. 541–543
- [25] – Kolodziejcki, A. T. R. L, Sakamoto, Gunshor, and S. Datta, Appl. Phys. Lett. 44, 799 (1984).
- [26] – R, Frerichs. (1947). Phys. Rev. 72, 594.
- [27] – S, Yamada. (1962). J. Phys. SOC. Jpn. 17, 645.
- [28] – P. W, Davis. and T. S, Shilliday.(1960). Phys. Rev. 118, 1020.
- [29] – Kohbk, (1963). Phys. Status Solidi 3, 1274.
- [30] – G, Spitzer, and C. A, Mead. (1964). Phys. Chem. Solids 25,443.
- [31] – Wu X et al., Conf. Rec. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conversion 995–1000(2001).
- [32] – A. J, Dabrowski. J. Chwaszczewska, J. Iwahczyk, Triboulet, R., and Marfaing, Y. (1976) and IEEE Trans. Nucl. Sci. 23, 171; (1977) Rev. Phys. Appl. 12,297.
- [33] – A. E. Popa, (1973). IEEE G-MTT Int. Microwave Symp. Dig. Tech. Papers, p . 295.
- [34] – Semiconductors and Semimetals: Cadmium Telluride. Londres: Editora Academic Press, 1978. 253 paginas.
- [35] – J. C. Phillips, and J. A. Van Vechten. (1969). Phys. Rev. Lett. 23, 1115.
- [36] – F. J. Garlick,G, J. M. Hough, and R. A. Fatehally.(1958). Proc. Phys. SOC. London 72,925.
- [37] – Nobel, D. (1959). Philips Res. Rep. 14,361.

- [38] – M. Z. Kobayashi. (191 I). Anorg. Chem. 69, 1.
- [39] – B. M. Kulwicki. (1963). Ph.D. Dissertation, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan.
- [40] – M. R. Lorenz. (1962a). J. Phys. Chem. Solids 23,939.
- [41] – Steininger, J., Strauss, A. J., and Brebrick, R. F. (1970). J. Electrochem. Soc. 117, 1305.
- [42] – E.C. Paiva, Dissertação de Mestrado Apresentada à UFV (2003).
- [43] – D. T. F. Marple. (1966). Phys. Rev. 150,728.
- [44] – Cohen, M. L., and Bergstresser, T. K. (1966). Phys. Rev. 141,789.
- [45] – Miles, R. W., Bhatti, M. T., Hynes, K. M., Baumann, A. E., Hill, R., Materials Science and Engineering 1993, B 16, 250-256.
- [46] – L. M. Guimarães, Dissertação de Mestrado apresentado a UFV (2007).
- [47] – Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Edited by A. Luque and S. Hegedus (John and Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49196-9, 2003).
- [53] – S.A. Gad, M. Boshta, A.M. Moustafa, A.M. Abo El-Soud, B.S. Farag. (2011). Solid State Sciences 13, 23-29.
- [54] – KiHyun Kim, Member, IEEE, ShinHang Cho, JongHeeSuh, Jinki Hong, and SunUng Kim. IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, VOL. 56, NO. 3, JUNE 2009.
- [55] – J. A. Gaj, R. R. Galazka, and M. Nawrocki. (1978). Solid State Commun. 25, 193.
- [56] – R. R. Galazka. (1979). Znst. Phys. Conf. Ser. 43, 133.
- [57] - J. K. Furdyna. (1982). J. Appl. Phys. 53, 7637.
- [58] – A. Mycielski, A. Szadkowski, W. Kaliszek, B. Witkowska, Proc. SPIE Int. Soc.Opt.Eng. 4412 (2001) 38.
- [59] – G. Yand, A.E. Bolotnikov, L. LI, G.S. Camarda, Y. CUI, A. Hossain, K. KIM, V. Carcelen, R. GUL and R.B. James. Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 39, No. 7, 2010, 235.
- [60] – Arnold Burger, Kaushik Chattopadhyay, Henry Chen, Jean Olivier Ndap, Xiaoyan Ma, Sudhir Trivedi, Susan W. Kutcher, Rujin Chen, Robert D. Rosemeier. Journal of Crystal Growth 198/199 (1999) 872-876.

- [61] – K. H. Kim, A. E. Balotnikov, G. S. Camarda, G. Yang, A. Hossain, Y. Cui, R. B. James, J. Hond and S. U. Kim, *Journal of Applied Physics* 106, 023706, 2009.
- [62] – G. Backer, M. K. Welsch, A. Forchel, Y. Lyanda-Geller, T.L. Reinecke, *Journal of Applied Physics* 103, 113520, 2008.
- [63] – S. D. Ganichev, S.A. Tarasenko, V.V. Bel'kov, P. Olbrich, W. Eder, D.R. Yakovlev, V. Kolkovsky, W. Zaleszczyk, *Physical Review Letters* 102, 156602, 2009.
- [64] – Triboulet, R., and Didier, G. (1981). *J. Crystal Growth* 52, 614.
- [65] – Lee, Y. R., and Ramdas, A. K. (1984). *Solid State Commun.* 51, 861.
- [66] – R. N. Bicknell, R. W. Yanka, N. C. Giles-Taylor, D. K. Blanks, E. L. Buckland, and J. F. Schetzina. *Appl. Phys. Lett.* 45, 92 (1984).
- [67] – Gunther, K. G. Z. *Noturforsh, A.*, 13a, 1958, p. 1081.
- [68] – Davey, J. E. & Pankey, T. J. *Appl. Phys*, 39, 1968, p. 1941
- [69] – Joaquim Pinto Gomes, *Dissertação de mestrado apresentado a Universidade Federal de Viçosa.*
- [70] – Figura adaptada do livro “Molecular Beam Epitaxy – Fundamentals and Current Status” Editora Springer, segunda edição 1996.
- [71] – J. Bardeen, F. J. Blatt, and L. H. Hall, *Proc. Of Atlantic City Photocunductivity Conference (1954)*, J, Wiley and Chapman and Hall (1956), p. 146.