

Cristalização fotoinduzida do telúrio em filmes finos de ditelureto de molibdênio semimetálico

Matheus Almeida de Souza; Eduardo Nery Duarte de Araújo

Universidade Federal de Viçosa; Centro de Ciências Exatas; Departamento de Física

matheus.a.souza@ufv.br; eduardo.araujo@ufv.br

Ciência Exatas e tecnológicas; Ciência Exatas e da Terra; Pesquisa

Apoio Financeiro:



Introdução

O ditelureto de molibdênio ($MoTe_2$) pode existir na fase semicondutora $2H$, na fase metálica $1T$, e nas fases semimetálica $1T'$ e T_d . Cada fase do $MoTe_2$ é caracterizada pela sua estabilidade, estrutura cristalina e propriedades optoeletrônicas [1]. Recentemente, trabalhos do grupo de Espectroscopia Raman da UFV tem demonstrado uma transição fotoinduzida da fase amorfa para a fase cristalina do telúrio, presente em filmes finos de materiais como o $CdTe$ e $CdMnTe$, em medições de espalhamento Raman [2]. Alguns autores sugerem que esse fenômeno tem origem térmica, enquanto outros sugerem que se trata de um fenômeno fotoinduzido, devido a excitação eletrônica. De acordo com os resultados apresentados aqui, a cristalização do Te no $MoTe_2$ ocorre devido à nucleação e crescimento da nova fase cristalina no material podendo ser modelada pela teoria KJMA.

O objetivo desse trabalho é investigar a fotocristalização do telúrio amorfo na fase semimetálica do $MoTe_2$. Buscamos realizar medidas com diferentes intensidade do laser incidente, com a finalidade de investigar a contribuição de efeitos térmicos e de excitação eletrônica fotoinduzida no $MoTe_2$. Para tais fins, sintetizamos filmes finos de $MoTe_2$ na fase $1T'$, em colaboração com a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Em seguida, realizamos medidas de espalhamento Raman para caracterizar o surgimento e evolução dos modos do telúrio cristalino no $MoTe_2$. Os resultados experimentais foram ajustados com base na teoria KJMA modificada, proposta por Farjas, J. *et al.* (2006).

Fotocristalização

A cristalização fotoinduzida está relacionada a mudança de estado de uma estrutura amorfa para uma cristalina durante exposição à luz. Em materiais à base de telúrio (calcogênio) observa-se uma cristalização fotoinduzida do telúrio na rede desses materiais, em medidas de espalhamento Raman [2]. Uma das formas de monitorar o surgimento e evolução da fase cristalina deste elemento é usando espectroscopia Raman. Dois modos fonônicos do Te cristalino ($c-Te$), que são ativos e intensos no Raman, estão em $\sim 122 \text{ cm}^{-1}$ (modo A_1) e em $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$ (modo E_2^+). Através do surgimento e evolução no tempo destes modos, durante a exposição ao laser, pode-se avaliar o crescimento da fase $c-Te$ [2]. Esse fenômeno pode ser consequência de um efeito puramente térmico ou ter uma contribuição de efeitos fotoinduzidos (excitação eletrônica)[3]. O modelo utilizado para descrever a cinética de cristalização nesse trabalho se baseia na teoria de KJMA modificada, que descreve a nucleação e crescimento da nova fase cristalina em um regime isotérmico e não isotérmico [4]. Utilizamos a equação de Avrami na seguinte forma como equação de ajuste:

$$R(t) = R_1 - R_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (1)$$

Onde $R(t)$ é a fração do total de volume cristalizado, β é o expoente de Avrami, R_1 e R_2 são valores de saturação do volume cristalizado, τ é o tempo característico do processo de cristalização.

Síntese dos filmes finos de $MoTe_2$

A síntese dos filmes finos de $MoTe_2$ foi realizada usando a técnica de sublimação em espaço reduzido (CSS, *closed space sublimation*)[5]. Primeiramente, foram sintetizados filmes finos de 5 nm de Mo (99,9%) sobre $Si(1,1,1)$ por sputtering, em baixo vácuo. Esses filmes então sofreram oxidação, até geram um filme de MoO_3 . Em seguida, os filmes passam pela etapa de telurização, dentro de um sistema de CSS. Ajustando-se a temperatura e o tempo de crescimento (t_{Te}), obtiveram-se filmes de $MoTe_2$ predominantemente na fase $1T'$, com 5 nm de espessura.

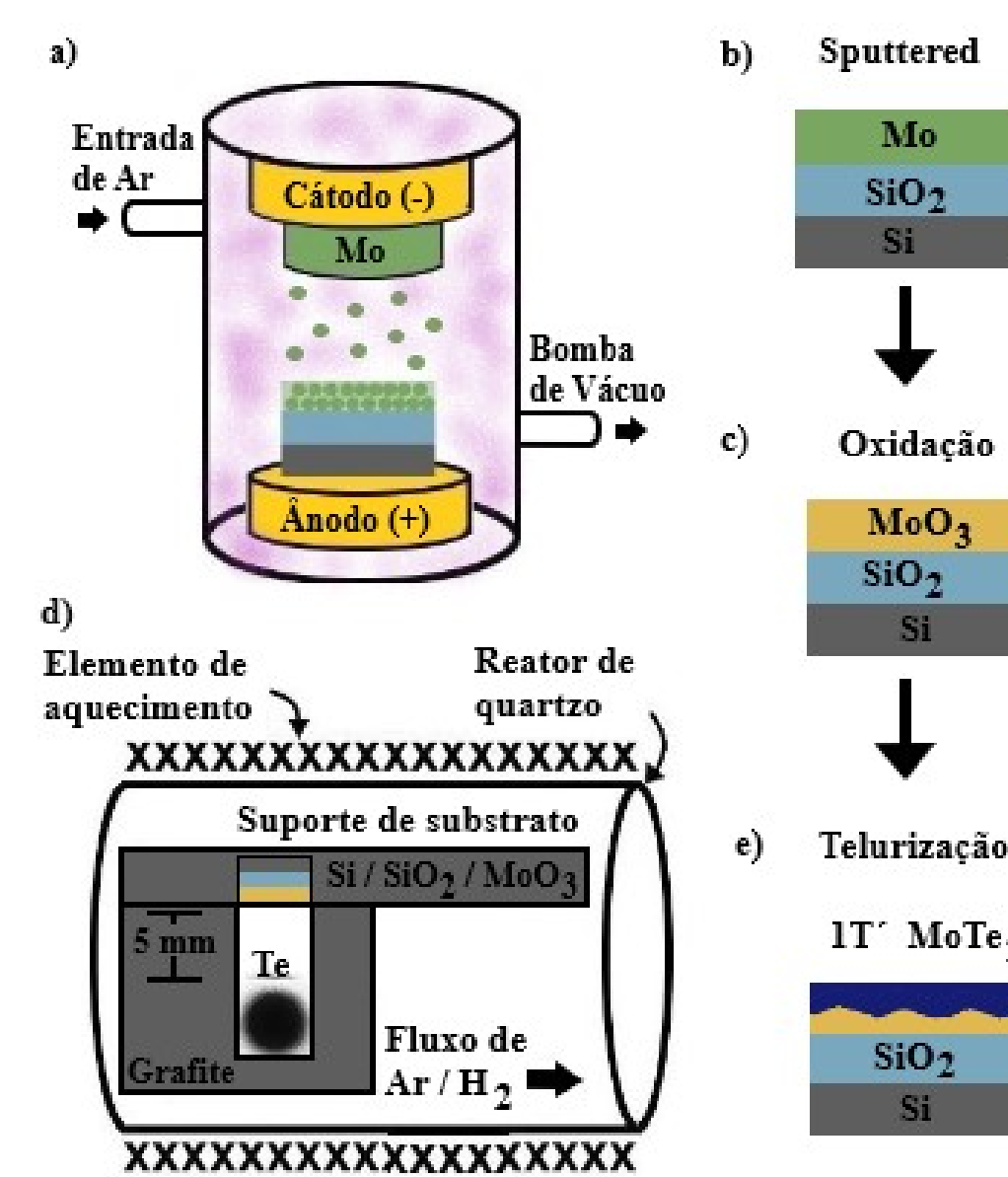


Figura 1: a) Sistema Sputter Coater. b) Formação do filme de Mo precursor sobre o substrato de Si/SiO₂. c) Oxidação do Mo precursor devido ao oxigênio, formando uma camada de óxido de molibdênio MoO₃. d) Sistema closed space sublimation, onde ocorre a etapa de telurização. e) Formação da fase 1T' do MoTe₂ pela evaporação de telúrio na etapa de telurização.

Resultados

Realizando medidas de espectroscopia Raman em diferentes pontos dos filmes finos de $MoTe_2$, sintetizados em diferentes tempos de telurização (t_{Te}), constatamos diferenças entre os espectros Figura 2a. Também estimamos a fração de volume de telúrio cristalino inicial R_0 Figura 2b.

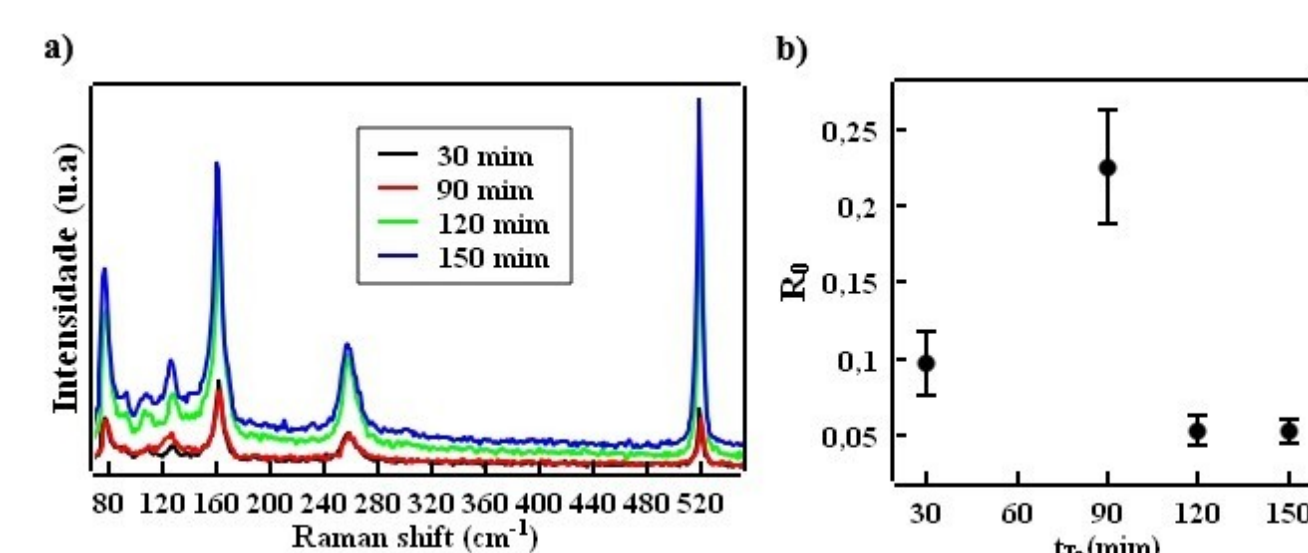


Figura 2: a) Espectros dos filmes finos de $MoTe_2$. Medidos no laser 633nm a uma potência de 1mW. b) Fração de volume cristalizado R_0 estimada dos filmes finos de $MoTe_2$.

Para investigar efeitos de aquecimento em nossas amostras realizamos medidas aumentando a potência do laser a cada ponto coletado, observando o deslocamento do pico em 163 cm^{-1} (modo A_{1g} do $MoTe_2$). Os resultados estão expostos na Figura 3.

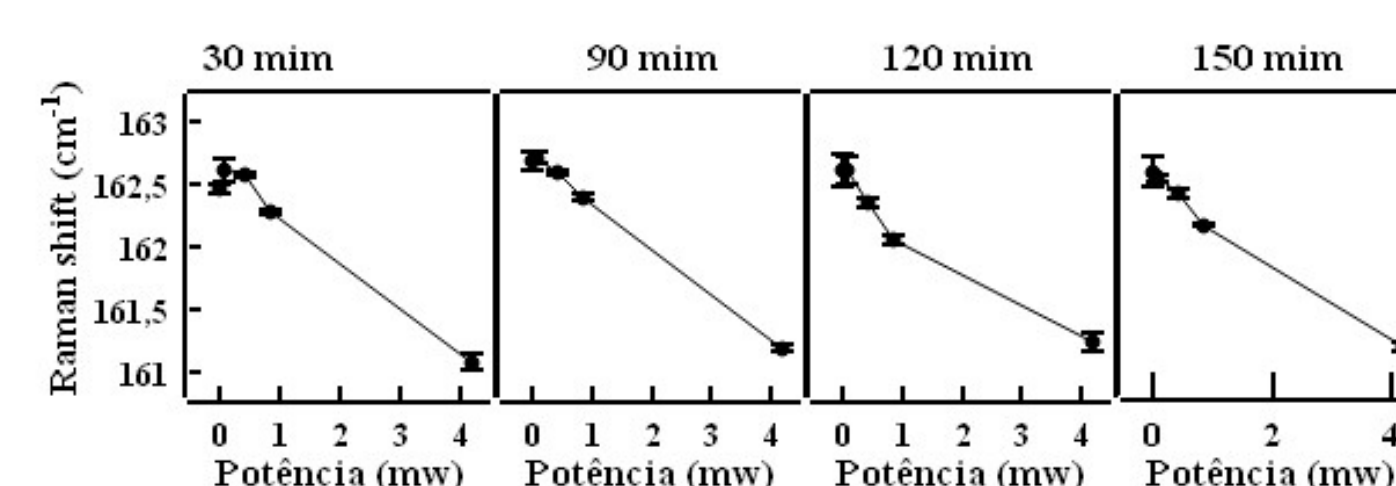


Figura 3: Gráfico da posição do pico 163 cm^{-1} pela potência para os filmes de $MoTe_2$ com diferentes tempos de telurização.

Realizamos medidas Raman de evolução temporal nos filmes finos de $MoTe_2$ sintetizados com diferentes tempos de telurização, mantendo os parâmetros da medida fixo. Utilizando o laser 633 nm uma potência entre 0,85-1 mW (Figura 4) e 4,5-5 mW (Figura 7). Analisando os dados obtivemos uma curva para cada filme, e ajustamos com equação 1 os resultados estão nas Figuras 5 e 8 respectivamente. Os coeficientes de Avrami obtidos para ambas faixas de potência estão nas Figuras 6 e 9 respectivamente.

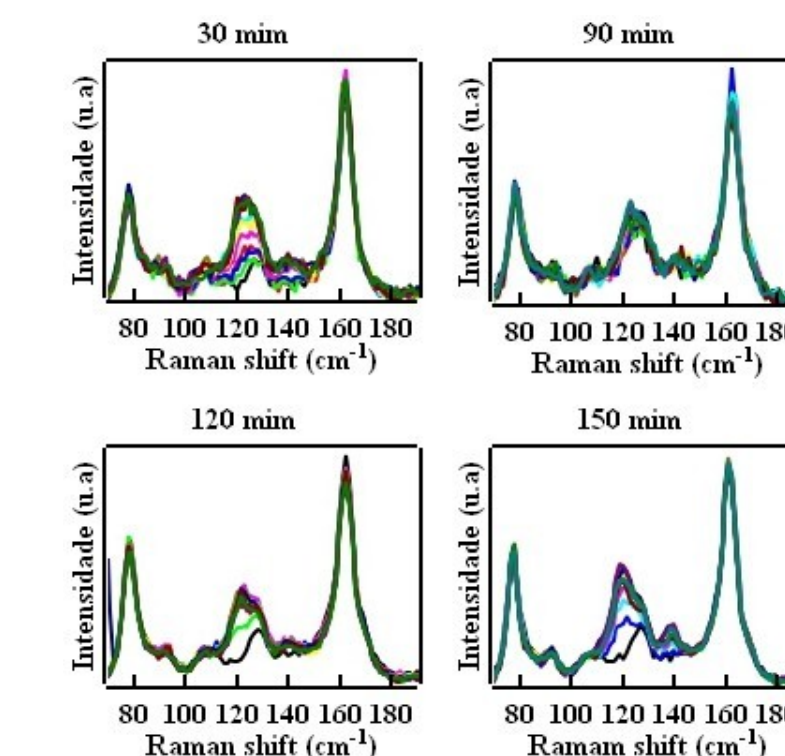


Figura 4: Evolução temporal dos espectros dos filmes finos de $MoTe_2$ na potência entre 0,85-1mW.

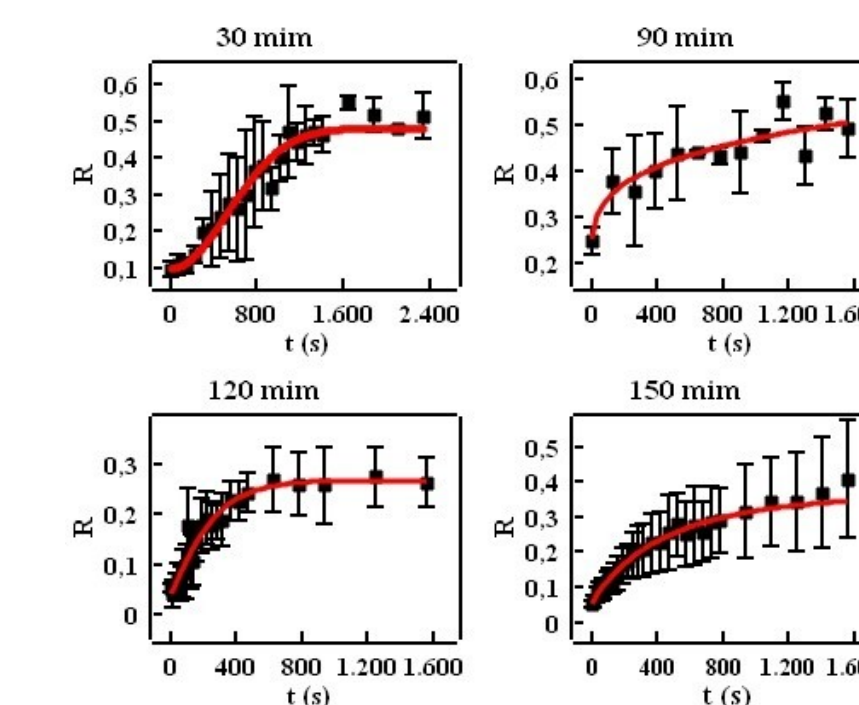


Figura 5: Curvas R versus t dos filmes finos de $MoTe_2$ na potência entre 0,85-1mW.

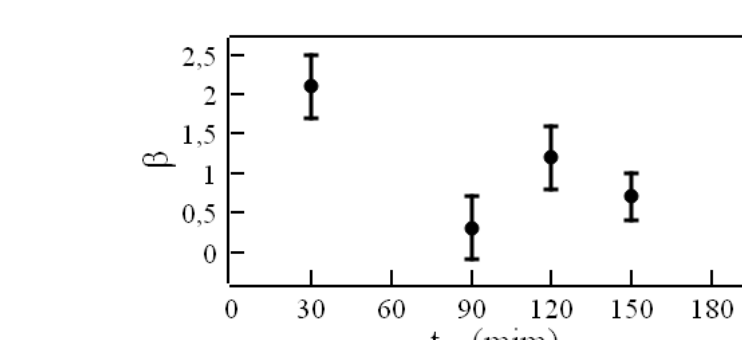


Figura 6: Gráfico de β versus t_{Te} na potência entre 0,85-1mW.

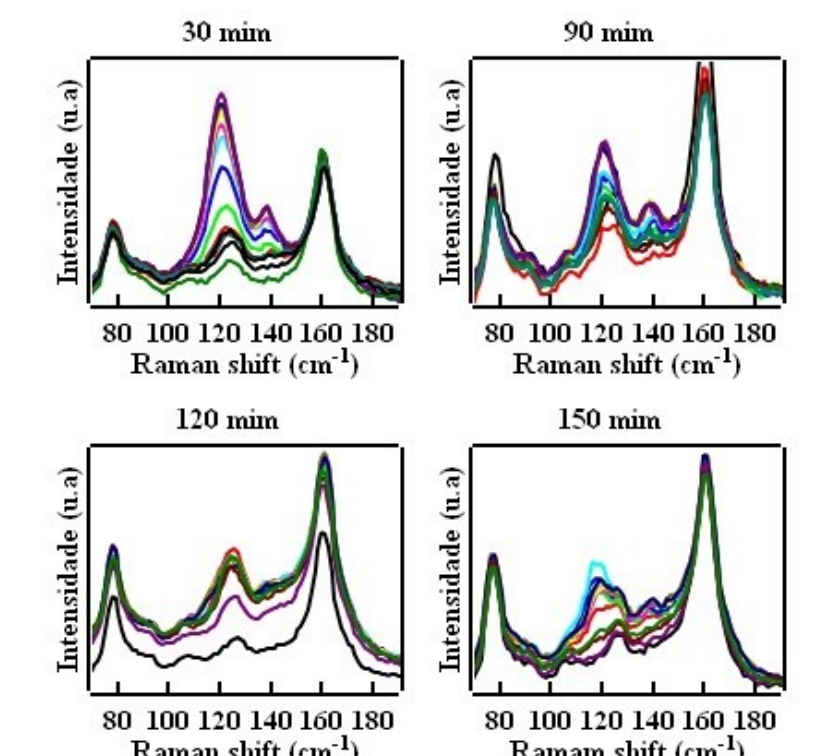


Figura 7: Evolução temporal dos espectros dos filmes finos de $MoTe_2$ na potência entre 4,5-5mW.

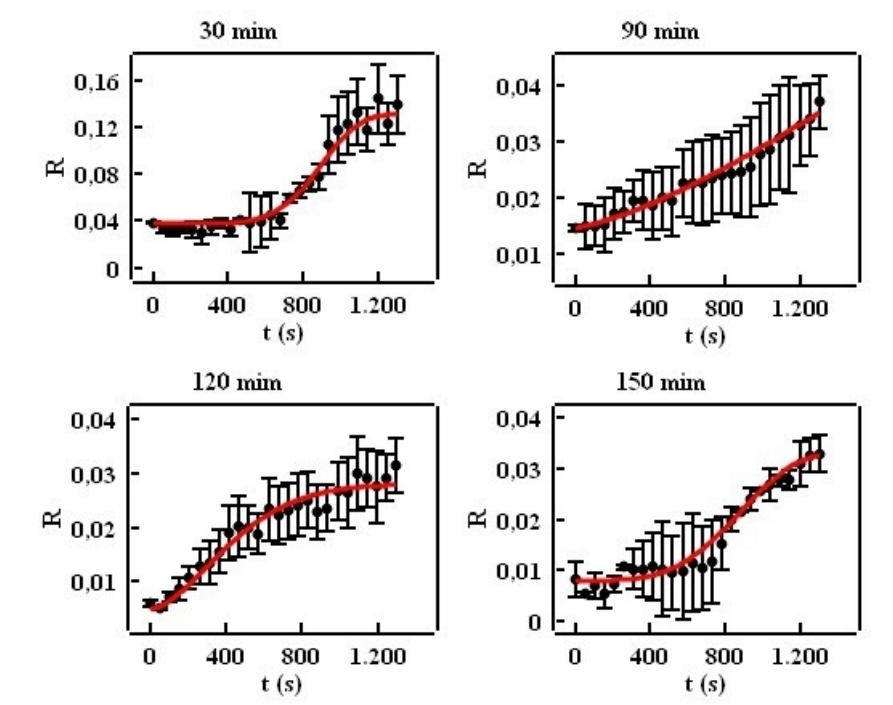


Figura 8: Curvas R versus t dos filmes finos de $MoTe_2$ na potência entre 4,5-5mW.

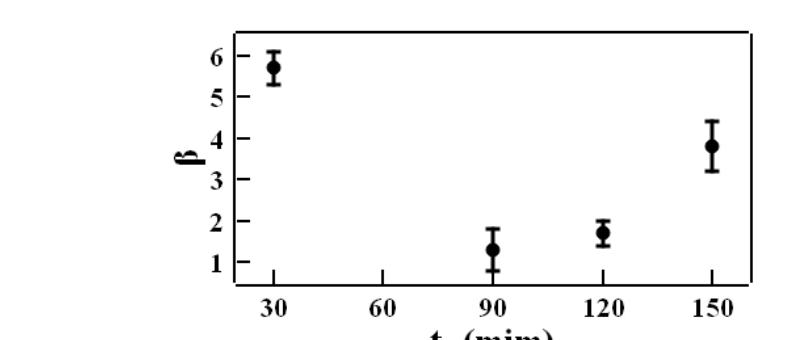


Figura 9: Gráfico de β versus t_{Te} na potência entre 4,5-5mW.

Conclusões

Utilizando a técnica de espectroscopia Raman e a teoria KJMA modificada, conseguimos caracterizar o fenômeno e obter os coeficientes de Avrami em função do tempo de telurização. Onde observamos que o β diminui de ~ 2 para menor que ~ 1 na potência 1 mW, indicando uma mudança de dimensionalidade no crescimento da fase $c-Te$ nas amostras. Neste trabalho foi possível também observar, através do deslocamento da banda $\sim 163 \text{ cm}^{-1}$ do $MoTe_2$, que o efeito térmico é importante para potências acima de 1 mW.

Como perspectiva futura, pretendemos medir o efeito de fotocristalização no $MoTe_2$ em potências menores que 1 mW, em longos tempos de exposição, para podermos afirmar qual a contribuição do efeito de excitação eletrônica na cristalização do Te no $MoTe_2$. Outra perspectiva é realizar caracterizações por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura, com a intenção de avaliar o efeito do tempo de telurização na morfologia e concentração de Te nas amostras.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Yanpeng Qi, Pavel G. Naumov, Mazhar N. Ali, Catherine R. Rajamathi, Walter Schnelle, Oleg Barkalov, Michael Hanand, Shu-Chun Wu, Chandra Shekhar, Yan Sun, Vicky Stüy, Marcus Schmidt, Ulrich Schwarz, Eckhard Pippel, Peter Werner, Reinald Hillebrand, Tobias Förster, Erik Kampert, Stuart Parkin, R. J. Cava, Claudia Felser, Binghai Yan, Sergey A. Medvedev. Superconductivity in Weyl Semimetal Candidate $MoTe_2$.
- [2] Maia, Paulo Victor Sciammarella; Efeitos fotoinduzidos em filmes de CdTe sob medidas micro Raman. Viçosa, Minas Gerais, 2016.
- [3] Alexander V. Kolobov, Paul Fons, and Junji Tominaga; Athermal amorphization of crystallized chalcogenide glasses and phase-change alloys; Phys. Status Solidi B 251, N°. 7, 12971308 (2014).
- [4] J.Farjas, P.Roura. Modification of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution. Article in Acta Materialia Volume 54, Issue 20, December 2006, Pages 5573 -5579.
- [5] E. Sanchez-Montejo, G. Santana, A. Domínguez, L. Huerta, L. Hamui, M. Lopez-Lopez, H. Limborço, F.M. Matinaga, M.L.N. da Silva, A.G. de Oliveira, J.C. Gonzalez, O. de Melo. Phase stability in $MoTe_2$ prepared by low temperature Mo tellurization using close space isothermal Te annealing. Materials Chemistry and Physics Volume 198, 1 September 2017, Pages 317-323.