

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Caracterização de filmes de cds preparados pela técnica de
Deposição por Laser Pulsado(PLD)

Alexei Catellano González

Recife, 22 de Abril
2002

Alexei Catellano González

Caracterização de filmes de cds preparados pela técnica de
Deposição por Laser Pulsado(PLD)

Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo
Concentração: Materiais Condensados

Recife, 22 de Abril
2002

AGRADECIMENTOS

Expresso o meu agradecimento:

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco que apoiou este projeto e forneceu todo o necessário para a realização do mesmo.

Aos professores e técnicos que participaram na montagem do sistema de vácuo e colaboraram nas discussões dos temas abordados no trabalho.

Ao professor Cid Bartolomeu de Araújo que ofereceu o seu apoio e experiência em todo momento.

A todos os colegas de laboratórios que sempre estiveram dispostos a cooperar e compartilhar os conhecimentos.

Agradeço especialmente a Ernesto Jiménez del Villar cuja cooperação foi essencial na feliz conclusão deste trabalho.

À minha esposa Andréa pelo apoio incondicional a minha pesquisa.

A Carmen, inspiração constante, exemplo de força e amor.

A todos os amigos que me ajudaram a chegar até aqui, especialmente Pedro, que sempre me acompanhou nesta viagem.

Caracterização de filmes de CdS preparados pela técnica de deposição por laser pulsado (PLD)

Para Carmen, Andréa e Lorena.

RESUMO

Neste trabalho foi projetado e montado um sistema de evaporação de filmes finos utilizando um laser de Nd:YAG como a fonte de energia de evaporação com comprimentos de onda de 1064 nm e 532 nm. Esta técnica é conhecida como: Deposição com Laser Pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD). O material escolhido para evaporação foi o CdS. A caracterização dos filmes foi feita através de técnicas como difração de raios-X, microscopia eletrônica, transmissão, fotoluminescência, e absorção no infravermelho médio e distante por transformada de Fourier. Verificamos a obtenção de filmes cristalinos com estrutura wurtzita e com eixo *c* altamente orientado na direção perpendicular à superfície do substrato. Até onde conhecemos este é um resultado original para filmes evaporados com 532 nm. Através dos espectros de absorção e transmissão foram obtidos parâmetros importantes como espessura do filme, índice de refração, *gap* óptico e variação relativa da concentração de impurezas. Foi constatada uma diminuição na concentração de impurezas por excesso de Cd com o aumento da fluência e a diminuição do comprimento de onda de evaporação. O aumento da fluência também acarretou uma diminuição do *gap* do material como reflexo das variações na concentração de impurezas. As bandas de impurezas foram estudadas pela técnica de absorção no infravermelho médio e distante por transformada de Fourier. Os espectros de fotoluminescência obtidos mostraram picos de máxima intensidade no verde. Este aspecto é um indicador da alta qualidade dos filmes evaporados.

ABSTRACT

In this work, we have designed and installed a system for thin films deposition using a Nd:YAG laser as the source of energy for evaporation. The technique is known as: Pulsed Laser Deposition, PLD. The excitation wavelengths used were 1064 nm and 532 nm. The target was a pressed powder tablet of CdS. Characterization of the films was performed using X-rays Diffraction (XRD), Electron Microscopy, optical transmission, photoluminescence, and far and medium infrared absorption by Fourier Transform Spectroscopy.

The films obtained have crystalline wurtzite structure with the *c* axis highly oriented in the perpendicular direction to the substrate surface. As far as we know, this is an original result for films prepared with 532 nm excitation. Using the optical transmission and absorption spectra it was possible to obtain important parameters such as: the films thicknesses, refraction index, optical gap, and relative impurity concentration. It was observed a decrease of the impurity concentration by surplus of Cd with the increasing of the laser fluence and the decreasing of the evaporation wavelength. The increasing of the laser fluence also induced a decreasing of the optical gap of material due to the creation of inside gap levels of the impurities and defects.

Impurity bands were studied by far and medium infrared absorption by Fourier Transform Spectroscopy. Characteristic photoluminescence spectra were obtained in the green region. The optical result provided strong evidence of the high quality of the CdS films produced.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introdução.....	8
Capítulo 2: Como nasceu, cresceu e fortaleceu-se a técnica de Deposição por Laser Pulsado.	
2.1 Concepção.....	8
2.2 Nascimento.....	16
2.3 Crescimento.....	19
2.4 Maturidade.....	21
2.4.1 Semicondutores.....	22
2.4.2 Ferroelétricos.....	24
2.4.3 Supercondutores.....	25
Capítulo 3: Deposição com laser pulsado.	
3.1 Introdução.....	28
3.2 Instalação experimental.	
3.2.1 O laser.....	28
3.2.2 A câmara.	31
3.3 Ejeção de material durante a interação laser-sólido.....	34
3.4 Crescimento do filme a partir da nuvem em expansão.....	37

3.5 Influência dos parâmetros de deposição sobre as propriedades finais dos filmes.

3.5.1 Comprimento de onda.....	39
3.5.2 Fluência.....	40
3.5.3 Duração do pulso e taxa de repetição.....	41
3.5.4 Temperatura do substrato.....	42
3.5.5 Pressão no interior da câmara.....	43
3.5.6 Distancia alvo-substrato.....	45

Capítulo 4: Estrutura e morfologia superficial dos filmes.

4.1 Introdução.....	47
4.2 Aglomerados Superficiais	
4.2.1 Mecanismos de formação dos aglomerados.....	47
4.2.2 É possível evitar os aglomerados?.....	50
4.2.3 Melhoramento da morfologia superficial.....	56
4.3 Estrutura Cristalina	
4.3.1 1064 nm-PLD.....	58
4.3.2 532 nm-PLD.....	63

Capítulo 5: Transmissão e absorção óptica dos filmes de CdS.

5.1 Introdução.....	67
5.2 Cálculo do índice de refração e da espessura dos filmes.....	67

Caracterização de filmes de CdS preparados pela técnica de deposição por laser pulsado (PLD)

5.3 Influência da concentração de impurezas sobre a absorção.77

Capítulo 6: Efeito das bandas de impurezas do $Cd_{1-x}S_{1-x}$ sobre absorção no infravermelho e a fotoluminescência

6.1 Introdução.....85

6.2 Formação das bandas de impurezas.....86

6.3 Espectros de fotoluminescência.....93

Capítulo 7: Conclusões.....100

Capítulo 8: Referencias.....103

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios atuais na física do estado sólido é a identificação e aplicação de novos materiais e sua incorporação em dispositivos para o seu uso em áreas diversas como biofísica, optoeletrônica, e nanotecnologia. Com a diminuição das dimensões dos sistemas físicos abaixo da escala micrométrica e a integração de materiais heterogêneos num único dispositivo tornou-se imprescindível compreender os processos fundamentais e os mecanismos microscópicos que participam no crescimento de filmes.

Um bom exemplo deste desafio é a produção de dispositivos emissores de luz (LED, Light-Emitting Diode) historicamente baseados na utilização de compostos semicondutores do grupo III-V. Mas em compensação nos últimos cinco anos o sistema InGaN se encontra na vanguarda das atividades de pesquisas permitindo a fabricação de LEDs na região espectral correspondente ao azul e ao verde, além dos intentos na produção de emissores no ultravioleta.

Naturalmente, o desenvolvimento de dispositivos lasers está estreitamente vinculado com a fabricação de LEDs e comumente os laser semicondutores disponíveis no mercado são fabricados à base da mesma variedade de materiais que os LEDs. O mais importante resultado dos últimos tempos nessa área de pesquisa foi a introdução no mercado de um laser azul de InGaN com emissão em torno de 400 nm (Ver Nakamura 1999). No começo dos anos 90 era esperado que o laser no azul fosse obtido a partir do ZnSe, composto semicondutor II-VI. Mas, a rápida degradação do diodo laser de ZnSe não é ainda resolvida e a disponibilidade comercial deles não se espera para o futuro próximo. Não obstante, devido ao grande potencial tecnológico dos LEDs o

campo de estudo dos materiais II-VI é ainda um campo de pesquisa muito ativo.

Neste sentido, apesar de que o CdS é um composto II-VI sua aplicação na fabricação de LEDs está muito limitada por problemas na obtenção dos filmes e outras particularidades inerentes ao material, relacionados com a não-estequiometria, impurezas e mudanças fotoquímicas. A aplicação dos filmes de CdS na tecnologia de LEDs é altamente justificada devido a seu máximo de emissão na região entre 2.43-2.48 eV, muito perto da região de maior sensibilidade do olho humano.

Especificamente os compostos II-VI apresentam outras aplicações interessantes na área de sensores e microeletrônica (Schön 2001) e na tecnologia de produção de células solares (Tsuji 2000, Kevin 2000). Nesta última o custo da potência gerada por uma célula de CdTe ao ano pode ser aproximadamente 10 vezes menor que o custo das similares que usam a tecnologia do silício cristalino (Oliva 2001). São encontrados também na literatura referências de CdS aplicado na construção de estruturas fotônicas inteligentes e a fácil obtenção de nanocristais (Lee 1997, Nabok 2000).

Apesar de todas estas importantes aplicações definidas fundamentalmente pela largura da banda proibida (*gap*) esperada para o CdS (2.46 eV, Ullrich 2001a) as propriedades dos filmes evaporados divergem dos resultados teóricos; alteradas principalmente pela estequiometria não balanceada e a formação de defeitos. As maiores divergências entre teoria e experimento são observadas nos espectros de fotoluminescência. Como veremos nos capítulos dedicados à análise dos resultados, filmes obtidos por várias técnicas sobre diferentes substratos têm sido investigados e em alguns casos não foi observada fotoluminescência ou encontrava-se claramente deslocada para o vermelho.

Estes deslocamentos só podiam ser corrigidos com tratamentos térmicos posteriores à deposição.

Como vemos, o quadro das possíveis aplicações dos compostos II-VI, e especialmente do CdS é amplo, mas encontra-se freado pelas limitações próprias das técnicas de obtenção de filmes deste materiais. É precisamente neste ponto onde surge a necessidade de contar com uma técnica de preparação de filmes finos que satisfaça as expectativas atuais. Seguindo o consenso geral, as maiores limitações estão na conservação da estequiometria no processo de evaporação de materiais multicomponentes, a diminuição de defeitos e impurezas, e a cristalinidade.

Numa revisão da historia dos trabalhos de interação laser-sólido feita mais adiante veremos que a deposição a partir da evaporação gerada por um laser de alta potencia numa atmosfera rarefeita consegue resolver com sucesso grande parte destes pontos cruciais na fabricação de filmes finos. Como veremos mais adiante também, a combinação das altas fluências dos lasers junto ao curto período de tempo em que é transformada a energia da luz em calor ou em rompimento de ligações químicas, são elementos decisivos na obtenção de filmes estequiométricos com baixa concentração de defeitos e boa cristalinidade.

A beleza deste quadro fascina, mas não cega. A velha sabedoria chinesa já tinha reparado nisso: *todo circulo branco tem seu ponto preto no meio e vice-versa*. O ponto preto da evaporação com laser está precisamente na maneira dramática em que o material é expelido carregando consigo grandes partículas que afetam a cristalinidade e a morfologia superficial. Diante da sabedoria chinesa se impôs uma força ocidental incessante que diminuiu cada vez mais as dimensões do ponto preto e amplia os horizontes desta técnica. Esta discussão será retomada no futuro várias vezes para entender a inter-relação

entre os parâmetros de deposição e as características físico-químicas dos filmes.

Como o objetivo de toda introdução é apresentar ao leitor o tema que será tratado no resto do texto, nos também faremos o mesmo, apesar de que já foi dito o suficiente como saber que iremos evaporar CdS com laser. Na verdade estamos falando do nome da técnica. O que todo mundo conhece hoje como PLD (das siglas em inglês de Pulsed Laser Deposition) nem sempre teve esse nome. Foi no primeiro simpósio da “Materials Research Society on Pulsed Laser Ablation” em 1989 que PLD foi escolhido por votação. Trabalhos publicados antes desta data poderiam usar, por exemplo, qualquer um destes nomes: LS (Laser Sputtering), LADA (Laser Assisted Deposition and Annealing), PLE (Pulsed Laser Evaporation), LMBE (Laser Molecular Beam Epitaxy), LIFE (Laser Induced Flash Evaporation), e LEDE (Laser Evaporation Deposition). Mas com certeza todos eles estavam-se referindo à mesma técnica com pequenas modificações não fundamentais.

A Tese foi dividida em oito capítulos incluindo conclusões e referências. Cada um dos capítulos apresenta introdução referente ao tema que foi tratado em particular. O capítulo 2 faz um resumo da história e da evolução de PLD, enquanto o capítulo 3 dedica-se a explorar as potencialidades da técnica e a inter-relação entre os parâmetros de deposição e as propriedades dos filmes evaporados. Os capítulos 4, 5, e 6 prestam especial interesse à análise dos experimentos realizados para caracterizar os filmes. Sempre que foi possível ao longo de cada capítulo se incluiu na discussão uma comparação com outras técnicas de crescimento a vácuo, tentando explicitar as vantagens e desvantagens de PLD.

Como poderão notar na leitura do texto, o interesse nosso foi escrever um trabalho que abrirá o caminho para futuras pesquisas nesta área oferecendo um

Caracterização de filmes de CdS preparados pela técnica de deposição por laser pulsado (PLD)

variado numero de referências que atingem uma gama bastante ampla de temas e trabalhos, além de oferecer um guia pratico importante na hora de projetar os experimentos e avaliar os resultados com técnicas relativamente simples como absorção óptica, e outras um pouco mais complexas como a fotoluminescência.

CAPÍTULO 2

**COMO NASCEU, CRESCER E FORTALECEU-SE A TÉCNICA DE
DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO.**

2.1 Concepção.

Não sou mais que um anão nos ombros de gigantes.
Isaac Newton.

Nunca é completa a compreensão de um tema de pesquisa se não se conhece a história e a evolução das idéias e os fatos que marcaram o curso das investigações. A evaporação com laser pulsado surgiu de maneira sutil em meio à euforia gerada pela realização da nova e fantástica descoberta científica que foi o laser. Dividido por linhas de pesquisas e por épocas históricas, o capítulo oferece uma visão geral dos principais acertos e deficiências da técnica, assim como as tendências atuais de evolução.

Como tantas outras descobertas científicas, as várias aplicações do laser não foram inicialmente definidas, mas surgiram como conseqüência de uma evolução incentivada pelos estudos teóricos. Os primeiros trabalhos foram predominantemente pesquisas na área de interação laser-sólido. Os experimentos eram desenhados para corroborar os modelos teóricos existentes e converteu-se nos pilares de muitas aplicações práticas. Nesta evolução, PLD foi um pequeno descendente que se manteve fraco e desnutrido por muito tempo. Foi alimentado pela perseverança de muitos pesquisadores e por avanços técnicos subseqüentes que o levaram a florescer e frutificar na última década. Neste capítulo recontamos o desenvolvimento histórico e a evolução da técnica. Materiais como este podem ser encontrados em varias publicações (Chrisey 1994, Willmott 2000), mas tendo em conta sua novidade neste contexto preferimos incluí-lo para ter uma visão mais completa de uma técnica que ainda não foi totalmente explorada e compreendida.

No ano de 1965 a concepção foi realizada. De uma parte, a energia: o laser; por outra o receptor: o alvo. Ambos juntaram-se e criaram o plasma que se expandia dentro de uma atmosfera rarefeita para evitar colisões e finalmente

se depositar numa outra superfície chamada de substrato e encerrar assim todo o processo. Laser, alvo, plasma, substrato definem três etapas que caracterizam PLD: interação, expansão e deposição.

Todos eles juntos geram uma enorme quantidade de parâmetros que convertem a técnica em poderosa e complexa ao mesmo tempo. Mas, por outra parte, PLD é provavelmente uma das técnicas mais simples deposição de filmes finos que existe.

2.2 Nascimento.

A nova fonte de energia vislumbrava duas aplicações eminentes, uma delas devido a sua monocromaticidade vinculando-a diretamente à espectroscopia, e a outra foi sua alta potência gerando estudos de interação. Alguns dos principais trabalhos foram publicados por J. K. Ready em 1963 e 1965 e converteu-se em fonte de inspiração para muitos autores posteriores. Ready no primeiro trabalho fotografou a expansão do plasma produzido por um laser de alta potencia observando com facilidade como a radiação produzia a evaporação, sob pressão atmosférica, de uma certa quantidade de material que se expandia perpendicular à superfície a uma velocidade de 2×10^6 cm/s. Neste trabalho Ready sugere que a absorção de calor no material, produzido pela radiação, acontecia muito rápido para ser tratada convencionalmente, e que a uma certa profundidade alcançava sua temperatura de vaporização antes que o material da superfície atingisse o seu calor latente de vaporização. Este efeito produzia um aquecimento subsuperficial com a subsequente explosão térmica.

No segundo artigo é descrito um modelo para calcular alguns dos efeitos da interação de um laser de alta potencia com uma superfície opaca mostrando boa correlação com os resultados experimentais. Diante de todos esses fatos, imagino que a idéia de colocar um substrato na frente do alvo não demorou

muito em surgir e assim sugerir que o mecanismo podia ser usado para o crescimento de filmes finos.

Dois anos depois do primeiro trabalho de Ready, Smith e Turner (1965) usaram o laser de Rubí para depositar filmes finos de semicondutores, dielétricos, calcogenetos e materiais organometálicos. Apesar de ser um trabalho muito empírico e exploratório deixou pautas interessantes para uma futura sistematização da técnica. O arranjo experimental podia considerar-se rudimentar em comparação com as atuais modernas instalações comerciais, mas não com muitos dos sistemas que na atualidade estão gerando a maioria das pesquisas e que são projetados e construídos nos próprios laboratórios.

Como fonte de energia para a evaporação, o laser de Rubí usado, tinha suas desvantagens que influíram no resultado do trabalho. Fundamentalmente a baixa potência pico de 10^6 W/cm^2 , pulsos longos de 1ms e baixa absorção dos alvos no visível fizeram com que a demonstração da evaporação congruente, ou seja, a preservação da estequiometria não fosse convincente. Por outro lado as taxas de repetição do laser na época eram muito baixas, 1 pulso/min, o que influía diretamente na velocidade de crescimento. No próximo capítulo veremos em detalhe como estes e outros parâmetros determinam as propriedades dos filmes obtidos por PLD.

A procura de novos materiais e de formas de excitações apropriadas para a obtenção de luz laser em diferentes comprimentos de onda foi muito grande; e como resultado, surgiram na primeira década lasers de CO_2 com comprimento de onda em $10,6 \mu\text{m}$ e Nd: Vidro em $1,064 \mu\text{m}$. Estes lasers apresentavam uma maior taxa de repetição e em muitos materiais eram mais absorvidos que o de Rubí. De maneira natural o progresso da tecnologia tendia em direção a lasers com maiores potências de saída, pulsos mais curtos, maior estabilidade e custos mais baixos. Cada sucesso era revertido em novas pesquisas e era

consenso geral que a interação laser-sólido era um processo muito complexo e que acontecia fora do equilíbrio. Não obstante, muito pouco do conhecimento e das informações adquiridas nos estudos da interação laser-sólido foi aplicado no melhoramento da técnica, e na verdade o desenvolvimento foi puramente experimental. Ainda hoje, é comum a escolha empírica de alguns parâmetros de crescimento devido a sua complexa inter-relação com o processo que envolve um número grande de variáveis como veremos mais adiante.

Apesar de ser este o quadro geral na primeira década, foi realizado por Schawarz e Tourtellotte (1969) um trabalho básico e significativo que liderou o posterior desenvolvimento da técnica. Usando um laser de Nd:Vidro com energias entre 80-150 J/pulso com duração de 2 a 4 ms irradiavam os alvos de pó prensado de Cr, W, Ti, C, Sb₂S₃, ZnS, SrTiO₃ e BaTiO₃ obtendo filmes com espessuras maiores a 200 nm . Bastava só um pulso para obter taxas de deposição entre 10⁶ e 10⁷ nm/s, lembrando assim uma evaporação térmica ainda mais rápida. Os melhores resultados foram para os filmes de BaTiO₃. Do ponto de vista teórico os autores retomam a idéia de Ready do aquecimento subsuperficial para explicar um fenômeno na maioria das vezes indesejado e que consistia na formação de estruturas irregulares com dimensões micrométricas que apareciam na superfície dos filmes e que receberam o nome em inglês de "splashing". Apesar dos resultados deste trabalho, levariam 20 anos para que esta aplicação fosse redescoberta iniciando-se assim o caminho certo da sistematização e otimização da técnica.

2.3 Crescimento.

Um laser de Nd:YAG com energia de 100 mJ/pulso usando um Q-Switch eletrônico confiável que gera pulsos de 10 ns, focalizados numa área de $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ permite obter num material absorvedor, densidades de potência de pico de $2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$. O campo elétrico correspondente é suficientemente alto para produzir a emissão direta de plasma de uma grande quantidade de materiais, o que sugere que com potências dessa ordem ou maiores, PLD pode-se expandir para áreas antes restritas. Foi isso o que aconteceu com o desenvolvimento de novos e estáveis Q-Switch eletrônicos. O uso de pulsos curtos também trouxe outras vantagens como a chance da *evaporação congruente*, a transferência da estequiometria do alvo para o filme, evitando processos de segregação.

A segunda grande conquista que revolucionou PLD foi o desenvolvimento de geradores de segundo harmônico com alta eficiência. Com o mesmo laser de Nd:YAG podiam-se obter comprimentos de onda menores ajudando a melhorar a estequiometria e a morfologia da superfície dos filmes. Estes dois avanços tecnológicos em conjunto permitiram ampliar a gama de materiais a serem evaporados com um significativo aumento em qualidade.

Na época, dedicava-se especial interesse à obtenção de materiais semicondutores de alta qualidade para a fabricação de dispositivos eletrônicos e PLD teve que concorrer com outras técnicas de crescimento bem estabelecidas, mantendo-se num nível relativamente baixo. As deposições congruentes de semicondutores do grupo III-V sempre resultaram em filmes com alta deficiência de elementos do grupo V devido a suas altas pressões de vapor. Esta observação foi confirmada posteriormente por Sheftal e Cherbakov (1981) num estudo mais sistemático, ficando claro que para obter filmes de alta qualidade com boa estequiometria seria necessário o uso de uma

fonte de evaporação secundária dos elementos do grupo V para compensar as perdas por re-evaporação.

Nesta década o interesse por PLD estava em aumento e revisando a literatura podemos encontrar publicações puramente experimentais centradas na criação direta de dispositivos, até trabalhos mais formais procurando entender e sistematizar os conhecimentos nesta área. Um avanço importante foi constatado com a introdução de gases reativos durante o processo de deposição. A deposição reativa converteu-se numa das mais importantes características de PLD e sua introdução no processo de crescimento parece ter surgido de pesquisas fundamentais como a de Tang e col. (1976), baseada em trabalhos anteriores de Friichtenicht (1974). Tang e col. usaram um laser de Rubí com pulsos de 1J de energia e 75 ns de duração para gerar um sistema de feixes atômicos-moleculares cruzados e medir a dependência da energia de colisão com a seção de choque total de dispersão σ_T e a seção de choque de reação da luminescência química σ_r para átomos de Hólmio (Ho) e Boro (B) interagindo com N₂O. O trabalho anterior de Friichtenicht foi citado como "*... uma recente técnica de volatilização de material sólido com laser*".

A decomposição da molécula gasosa para interagir com o feixe atômico não era problema devido a grande quantidade de elementos elétricos reativos que existiam como filamentos e eletrodos de descarga. Hoje são usados geradores de radio frequência com diferentes geometrias otimizando o processo e permitindo maior limpeza dentro da câmara.

Apesar de existirem estes trabalhos prévios, a idéia da deposição reativa foi demonstrada pela primeira vez por Gaponov (segundo Chrisey 1994) para obter filmes óxidos em ambiente oxidante, e usada por Oesterreicher (1978) para depositar filmes híbridos em atmosfera de hidrogênio. Gaponov e colaboradores no Instituto de Física Aplicada da antiga União Soviética

produziram uma série de trabalhos interessantes e inovadores tanto de desenvolvimento da técnica como na produção direta de dispositivos (Gaponov e col. 1983). Foram deles as primeiras super-redes semicondutoras de InSb, CdTe e PbTe (Gaponov e col. 1979) além da criação de um método para eliminação do "splashing" (Gaponov e col. 1982).

Outra linha de pesquisas que surgiu nesta década e que seria uma das maiores conquistas de PLD foi a tentativa de obter deposição congruente de compostos supercondutores de baixa temperatura crítica, realizada por Dessere e Eloy (1975). De maneira geral, este foi o quadro que dominou a segunda década de vida de PLD e que se resumia a menos de 100 publicações de grupos isolados e com poucas tentativas profundas de sistematização. Faltava um resultado convincente para cativar o público incrédulo que observava PLD; a comparava com as outras técnicas, e não apreciava nenhum avanço significativo em relação aos já existentes. A chance de evaporação congruente de filmes policomponentes em multicamadas, a maior potencialidade de PLD, ainda não tinha sido explorada completamente. Por outro lado o "splashing", seu maior inimigo, junto à estreita distribuição angular da deposição afastavam a chance de obter filmes com qualidade suficiente para aplicações diretas e sua subsequente introdução na produção de maior escala. MBE, Sputtering e Evaporação Térmica ainda dominavam o cenário científico e industrial, mas isso mudaria a partir da terceira década de experiências.

2.4 Maturidade.

Uma nova etapa de avanços significativos entraria na vida de PLD junto a sua terceira década. Cada vez mais se delineavam as tendências de pesquisas, e podemos afirmar que a maioria dos grupos especializava-se em três campos fundamentais: Semicondutores, Ferroelétricos e Supercondutores.

2.4.1 Semicondutores.

A tecnologia de fabricação de semicondutores por razões evidentes era uma das linhas principais de pesquisas na década dos 80. Muitos grupos no mundo todo dedicavam enormes esforços na obtenção de novos materiais para satisfazer as crescentes demandas da indústria eletrônica. PLD não ficou de fora nessa corrida e foi precisamente nesta década que começou a andar com a cabeça erguida sem medo a diminuir-se na frente de suas colegas mais reconhecidas. Muitos grupos surgiram com as vantagens oferecidas pelo desenvolvimento dos lasers comerciais. Novos lasers em comprimentos de onda ainda menores deram o último empurrão que era preciso para gerar trabalhos verdadeiramente importantes. Pela primeira vez foram obtidos crescimentos epitaxiais de filmes semicondutores, heteroestruturas e super-redes por PLD mostrando qualidades semelhantes aos obtidos por MBE. Cheung e col. (1983a), um grupo da Rockwell International Science Center junto a Dubowski e col. (1985), do National Research Council of Canada foram pioneiros em muitos destes trabalhos. Dubowski e Williams obtiveram pela primeira vez crescimento epitaxial de (100) CdTe sobre (100) GaAs e todos eles serviram como base a trabalhos posteriores de Ong e col. (1987) onde foi constatado pela primeira vez o efeito Hall Quântico devido a portadores bidimensionais numa super-rede HgTe/CdTe. Estes trabalhos foram realizados em sua maioria com lasers de Nd:YAG que apresentavam grande estabilidade permitindo obter filmes muito finos com precisas condições de crescimento. Cheung e col. (1983c), demonstraram taxas de estabilidade maiores que 99% em 5 horas, o que é comparável com a célula de Knudsen usada em MBE no crescimento heteroepitaxial de CdTe sobre GaAs. Em outro trabalho também obteve monocamadas de $\text{Hg}_{0,7}\text{Cd}_{0,3}\text{Te}$ (Cheung,

1983b) livre de "splashing" ou de "spitting" como ele o chamava seguindo a sugestão de Schwarz and Tourtellotte. Nesse segundo trabalho Cheung demonstrou também pela primeira vez a fabricação de um fotodiodo n^+/p implantado. Uma inovação posterior (Cheung e col., 1988) permitiu uma resolução na composição de cerca de duas monocamadas o que representa uma ordem de magnitude maior que as obtidas por MBE (Chrisey 1994). O trabalho foi realmente interessante e a proposta consistia em modular o fluxo de CdTe evaporado com um laser de Nd:YAG em geração livre mediante a aplicação de um campo elétrico variável que controlava o disparo do laser. Em outras palavras, eles variavam a taxa de repetição do laser gerando super-redes não-retangulares com uma alta não-linearidade de segunda ordem devido a sua assimetria de inversão artificialmente induzida.

Durante este período constatou-se uma ampla coleção de trabalhos sobre o crescimento de filmes óxidos e fluoretos, a maioria deles usados como recobrimento óptico. Chama a atenção os trabalhos de Sankur (Sankur e col., 1984; Sankur 1986) pela sua originalidade no projeto do aparato experimental. No segundo trabalho foi usado um laser contínuo de CO_2 comparando a evaporação com as obtidas usando um laser pulsado também de CO_2 e com a técnica de evaporação por feixe eletrônico. Os resultados mostraram uma maior cristalinidade dos filmes atribuída aos efeitos das partículas energéticas no plasma produzindo um incremento na mobilidade dos adátomos (os átomos que alcançam a superfície do substrato formando o filme). Apesar de todos estes avanços, o problema do "splashing" continuava sendo um obstáculo fundamental.

As últimas tendências no desenvolvimento de PLD incluem crescimento heteroepitaxial de óxidos sobre semicondutores tais como (Fork e col. 1990), MgO/GaAs (Fork e col., 1992; Chang 1992; Prusseit e col. 1992). Os

resultados obtidos por PLD mostram um sucesso em alguns aspectos não alcançados por nenhuma outra técnica.

2.4.2 Ferroelétricos.

Os materiais ferroelétricos são alvos de inúmeras pesquisas devido a suas propriedades úteis. Uma das mais importantes sem dúvida é a piezoeletricidade. Esta propriedade deriva de sua estrutura cristalina que favorece uma polarização espontânea. Ao aplicar um campo elétrico suficientemente grande, podemos mudar a direção da polarização deixando no cristal uma polarização remanescente. É amplamente reconhecido que a combinação de materiais ferroelétricos com a tecnologia de circuitos integrados pode oferecer muitas aplicações na área de displays, sensores, memórias, chaves ópticas e moduladores. O mais importante e difundido uso dos ferroelétricos se encontra na área de memórias de acesso aleatório não voláteis (Nonvolatile Random Access Memories, NVRAM). A realização desta meta tem sido limitada, não-obstante, pela falta de filmes finos destes materiais com alta qualidade.

Como foi mencionado anteriormente, o primeiro trabalho publicado foi de Schawarz e Tourtellotte (1969); mas só 20 anos depois foi que PLD penetrou nesta área motivada pelos resultados obtidos no crescimento de supercondutores de alta T_C . Estes materiais supercondutores apresentam uma estrutura cristalina semelhantes a de muitos ferroelétricos que tinham sido evaporados com sucesso. Ficou claro que PLD oferecia várias vantagens no crescimento destes materiais, incluindo em particular o crescimento epitaxial a filmes multicomponentes com baixa temperatura de substrato e altas taxas de deposição. Exemplos de dispositivos criados por PLD incluem uma NVRAM

estável com eletrodos óxidos (Ramesh e col, 1991), dispositivo de onda superficial acústica (Superficial Acoustic Wave, SAW) (Shibata e col, 1992) e um sintonizador de fase para radio-freqüências (Caroll e col, 1993). A partir de 1989, o número de publicações em PLD disparou em harmonia ao que vinha acontecendo no cenário científico. Uma listagem detalhada das publicações até o começo dos anos 90 pode ser encontrada na pagina 476, Tab 20.1 (Chrisey, 1994).

2.4.3 Supercondutores.

Foi precisamente este campo quem definiu o sucesso e o futuro de PLD. Historicamente, o primeiro trabalho onde foi obtido um supercondutor do tipo perovskita foi o publicado por Zeitsev-Zotov e col, 1983; mas o resultado que mereceu maior reconhecimento ficou com o grupo de Dijkkamp, (Dijkkamp e col, 1987; Wu, Dijkkamp e col., 1987), quatro anos depois. Este foi o começo de uma nova era de muito trabalho e crescimento. O numero total de publicações em PLD desde 1987 supera em dezenas de vezes as publicações anteriores. Surgiram novos grupos de pesquisas e muitos dos grupos já existentes reorientaram suas linhas de trabalho na nova direção. A característica de PLD que mais chamava a atenção era a capacidade de crescimento epitaxial congruente de multicomponentes sem tratamento térmico posterior (Witanachi, 1988). Outros trabalhos exploravam as propriedades dos filmes de YBCO crescidos sobre diferentes substratos (Cheung e col., 1992).

É difícil resumir todo o acervo de trabalhos e idéias que seguiram depois destas publicações preliminares citadas aqui. O tema de supercondutividade, até pela sua importância está constantemente em desenvolvimento e como

acontece nas outras áreas descritas, são realizados simpósios, mesas de trabalho, conferencias especializadas, eventos internacionais centrados em PLD. Existem publicações periódicas em revistas importantes entre elas, *Applied Surface Science*, (Ver, por exemplo, Volumes 96-98, 1996). Mas não é só isso o que foi feito nestas quase quatro décadas de trabalhos. Outras áreas mais recentes como óptica integrada, engenharia fotonica e nanotecnologia também foram atingidas por PLD (Serna e col., 1997 e 1998; Youden, 1992; Němec, 2000; Afonso, 1998) com resultados interessantes.

A tarefa que nos corresponde neste momento é a de ampliar os horizontes do uso do laser para produzir filmes finos de novos materiais aproveitando as grandes vantagens que nos oferece a técnica. Otimizar os sistemas e sistematizar os resultados, estudar em tempo real o processo de deposição e de interação, projetar sistemas de crescimento combinando várias técnicas, são caminhos ainda não completamente percorridos e que sem dúvida vão desenvolver muito mais PLD e seus resultados.

CAPÍTULO 3

DEPOSIÇÃO COM LASER PULSADO

3.1 Introdução.

Unido ao desenvolvimento dos lasers comerciais também aconteceu uma evolução das instalações experimentais que serviam de recinto ao processo de deposição. Como PLD era mais uma das técnicas de crescimento a vácuo que existiam na época, a instalação experimental era em muitos aspectos idêntica às outras. A diferença fundamental estava no fato único de que a fonte de energia da evaporação se encontrava fora da câmara de vácuo oferecendo uma marcada versatilidade na montagem experimental das evaporações. Com o objetivo de explorar estes aspectos técnicos de PLD, a primeira parte do capítulo foi dividida em duas partes: o laser e a câmara de vácuo com todos seus acessórios. Continua o estudo com uma abordagem dos principais mecanismos de evaporação e deposição, mencionando as teorias mais aceitas na explicação de ambos processos, mas sem aprofundar em nenhuma delas. Para finalizar é realizado um resumo dos principais parâmetros de deposição prestando especial interesse na maneira com que eles determinam as características finais dos filmes obtidos por PLD.

3.2 Instalação Experimental.

3.2.1 O laser.

Com o desenvolvimento e a massiva comercialização de lasers o mercado foi atingindo preços cada vez mais acessíveis para uma grande quantidade de grupos de pesquisas em todo o mundo. A inevitável massificação dos laboratórios dedicados ao estudo da interação da radiação laser com a matéria abriram as portas ao crescimento do interesse dos grupos de criarem suas próprias amostras, os objetos de suas pesquisas.

Comparado o que se investe para contar com uma instalação de PLD com resultados, na evaporação de alguns materiais, semelhantes aos produzidos por MBE ou Sputtering; resulta verdadeiramente irrisório. Um bom exemplo disto é o nosso grupo de pesquisa, onde um laser de Nd:YAG além de servir para varias experiências de óptica não linear, ao mesmo tempo uma parte do feixe é desviado para dentro da câmara de evaporação. Este fato é possível unicamente porque em PLD a fonte de energia de evaporação está fora da câmara. Em compensação nem sempre os materiais desejados são possíveis de serem evaporados com os lasers a disposição. Este fato está fundamentalmente definido pelo comprimento de onda do laser.

Em geral, o intervalo de comprimento de onda mais usado em PLD está entre 200 nm e 400 nm devido à alta absorção de muitos materiais nesta região. Apesar de que nada impede de usar outros comprimentos de onda se são bem escolhidos os parâmetros de deposição como veremos mais adiante. A maioria dos trabalhos realizados como vimos no capítulo anterior estão baseados nos lasers de excímeros e os de Nd³⁺:YAG.

No laser de Nd³⁺:YAG o íon de neodímio serve como meio ativo e está presente como impureza na matriz de YAG (granada de ítrio e alumínio) que tem forma de bastão sólido. Estes bastões, a maneira de curiosidade foram uns dos segredos melhor protegidos na Rússia socialista durante a chamada “Guerra Fria” que nunca foi tão fria assim para os que tiveram que formar parte dela.

O método de obtenção que melhores resultados mostrou foi o conhecido como método de Chocrasliki, e que consiste em crescer a partir de uma semente do cristal de YAG um bastão que é puxado e girado a uma velocidade meia de 1 mm/hora. O recipiente que contem a mistura dos óxidos se encontra cerca dos 2000 °C e todo o sistema está dentro de uma câmara de vácuo. O processo

demora cerca de uma semana dependendo das dimensões do bastão. As condições de crescimento devem ser estritamente controladas para obter a pureza óptica imprescindível para a emissão laser. Este bastão tem que ser cortado, torneado e polido nas faces para finalmente contar com um dispositivo capaz de gerar radiação laser. Altas energias e pulsos curtos podem ser atingidos usando este laser no regime de Q-Switching e na configuração de oscilador/amplificador. Uma boa leitura sobre este tema pode ser encontrada em Yariv (1976).

A emissão fundamental deste laser acontece em 1064 nm, bem fora da região mencionada anteriormente, mas usando um cristal não linear, o harmônico fundamental pode ser dobrado com uma eficiência de até 50% obtendo-se assim comprimentos de onda de 532 nm. Para diminuir ainda mais o comprimento de onda, a saída de 532 nm é misturada em outro cristal com a radiação fundamental residual produzindo o terceiro harmônico de 1064 nm: 354 nm com 20% de eficiência. Na atualidade, um laser de Nd^{3+} :YAG comercial consegue energias de 2 J/pulso. Se o feixe tem uma duração de 5 ns e é focalizado numa área de $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, então as intensidades chegam ao valor de 8 GW/cm² no harmônico fundamental, 4 GW/cm² e 1.6 GW/cm² para o segundo e terceiros harmônicos respectivamente. Com estas intensidades é possível evaporar praticamente qualquer material absorvedor.

Além de lasers sólidos, os gasosos também são utilizados com muito sucesso na evaporação. O principal laser gasoso usado em PLD é o laser de excímero que emite diretamente no ultravioleta. É comum encontrar lasers de excímeros com energias de 1 J/pulso. Uma vantagem em relação aos lasers de Nd^{3+} :YAG é que eles podem operar com taxas de repetição de até centenas de Hz com energias próximas de 500 mJ/pulso. A Tabela 3.1 mostra os principais tipos de excímeros e os comprimentos de ondas obtidos com cada um deles.

Tabela 3.1 Comprimento de onda de emissão λ para as diferentes tipos de moléculas ativas.

Excímero	λ (nm)
F ₂	157
ArF	193
KrCl	222
KrF	248
XeCl	308
XeF	351

Um cuidado especial deve ser dado ao sistema de espelhos, prismas, lentes, e janelas usados para desviar, focalizar e introduzir o feixe dentro da câmara. A poeira e material orgânico depositado nos dispositivos absorvem parte da energia do laser causando danos permanentes, e alterando as condições da deposição. Os cuidados têm que ser maiores quando se trabalha no ultravioleta. Sempre lembrando que um laser de alta potencia pode ocasionar danos irreparáveis na vida do pesquisador, se não são tomadas todas as medidas de segurança estabelecidas para o trabalho com este tipo de equipamento.

3.2.2 A câmara.

A câmara de deposição para PLD é muito parecida com as câmaras de outras técnicas como evaporação térmica ou Sputtering. Em geral todas elas constam de um sistema de vácuo que inclui uma bomba mecânica para obter pressões de 1 Pa até 10^{-2} Pa, e uma bomba difusora ou Turbomolecular para diminuir ainda mais a pressão até um valor médio de 1.3×10^{-4} Pa. Na atualidade as bombas difusoras são pouco usadas e os preços das Turbomoleculares compensam o investimento tendo em conta as vantagens que elas oferecem. O sistema de vácuo inclui também sistema de medição de alto e baixo vácuo.

Dependendo das necessidades individuais o sistema pode contar com entrada de gases reativos e não reativos tanto para ajudar na rápida evacuação da câmara como para apoiar o processo de crescimento dos filmes. Dentro da câmara são colocados o alvo e o substrato. Para evitar a rápida erosão do alvo, devido à ação repetitiva do laser, este é girado preferencialmente desde fora da câmara através de um passante de rotação. É importante não colocar dentro da câmara motores elétricos ou outros equipamentos que possam evaporar substâncias nocivas nas baixas pressões de trabalho. A escolha do substrato é de extrema importância já que dele dependem varias características do filme evaporado. Parâmetros como pureza, cristalinidade, limpeza da superfície, coeficiente absorção óptico, resistividade tem que ser estudados para obter os resultados esperados. No nosso caso o substrato escolhido foi o vidro BK-7. O vidro é transparente e apresenta uma alta homogeneidade no volume, favorável para estudos de absorção óptica dos filmes evaporados. A posição do substrato dentro da câmara é escolhida dependendo das condições em que se realiza a evaporação. Geralmente quando não são aplicados campos elétricos ou magnéticos para desviar o plasma de sua trajetória normal, perpendicular à superfície do alvo, o substrato é colocado logo na frente deste a uma distância que varia também com as necessidades de cada experiência. Nas próximas seções discutiremos a influência de cada um destes parâmetros sobre os resultados da evaporação. Como foi mencionado no capítulo 2 outras das vantagens de PLD está relacionada com as altas energias das espécies que compõem o plasma. Esta vantagem faz com que a temperatura do substrato para obter filmes cristalinos seja muito menor que as exigidas por outras técnicas. Apesar disso, na maioria dos casos é preciso aquecer o substrato acima dos 250 °C. A Figura 3.1 mostra um esquema do que poderia ser uma instalação experimental.

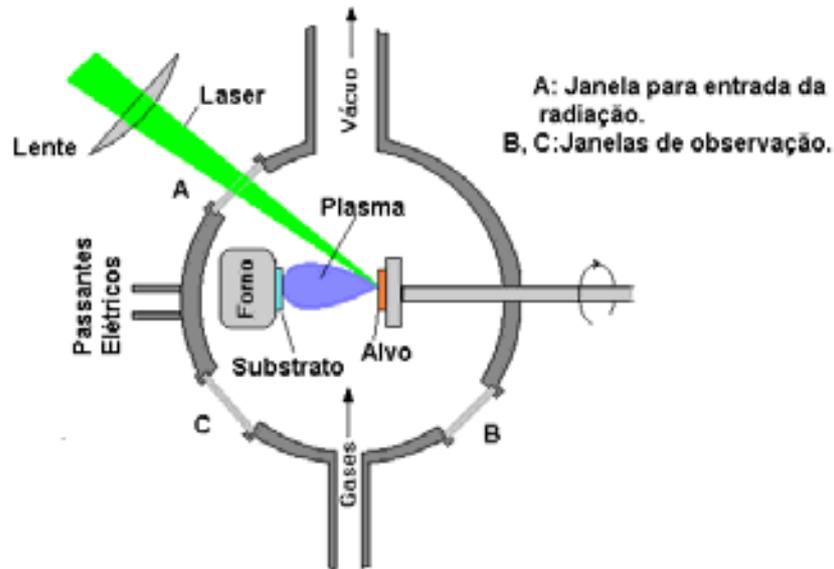


Figura 3.1 Esquema da câmara de evaporação convencional.

O objetivo dos passantes elétricos é o de levar a energia até o forno, os sensores de temperatura e as possíveis configurações de campos elétricos ou magnéticos dentro da câmara. As janelas de observação podem ser de vidro comum, mas a de entrada da radiação deve ser preferivelmente de quartzo. O forno mais comum usado não só em PLD como em outras técnicas é a base de resistores, mas é muito mais eficiente e limpo usar um forno com lâmpada halógena. A homogeneidade do aquecimento é maior e não se corre o risco de alterar a composição do plasma. Um sistema básico como este foi usado no nosso trabalho com a exceção de que nos não contamos com entrada de gases. A partir deste ponto o sistema pode ficar tão complexo e versátil quanto a imaginação e a perícia dos pesquisadores. Resultados interessantes podem ser obtidos em sistemas projetados e construídos nos próprios laboratórios com recursos muito inferiores aos necessários para adquirir um sistema comercial de PLD. Para ter uma idéia dos preços praticados hoje em dia nas instalações comerciais, pesquisamos duas empresas líderes do mercado: Neocera Inc., e Riber Inc. Constatamos que a câmara pode chegar a custar US\$ 100 000, 10

vezes mais caro que o necessário para construir uma instalação semelhante à mostrada na Figura 3.2 construída no nosso laboratório.



Figura 3.2 Vista superior da câmara de evaporação usada para na obtenção dos filmes de CdS.

3.3 Ejeção de material durante a interação laser-sólido.

O termo “extração” no lugar de “evaporação”, expressão mais usada até aqui tem o objetivo de notar que os mecanismos que participam na ejeção do material da superfície do alvo não são necessariamente térmicos. Extração, ejeção, expulsão, ablação, evaporação são nomes usados para designar o mesmo fenômeno de separar o material do sólido por meio da ação do laser. Cada um destes termos pressupõe um mecanismo diferente de extração do material. Dependendo do mecanismo envolvido podemos encontrar dissociação dos átomos que formam a molécula do composto, ou simplesmente uma extração do material em qualquer dos estados de agregação incluindo o plasma. O material extraído é comumente chamado pela expressão do inglês “plume” e que traduziremos como “nuvem”.

De maneira geral o processo primário de interação laser-sólido é a excitação de elétrons de seus estados de equilíbrio a alguns estados excitados por

absorção de fótons. No caso de um semiconductor a absorção direta acontece quando o fóton tem energia suficiente para vencer o *gap* do material. Apesar de que as transições eletrônicas por absorção de mais de um fóton são prováveis devido às altas intensidades dos pulsos de laser usados em PLD.

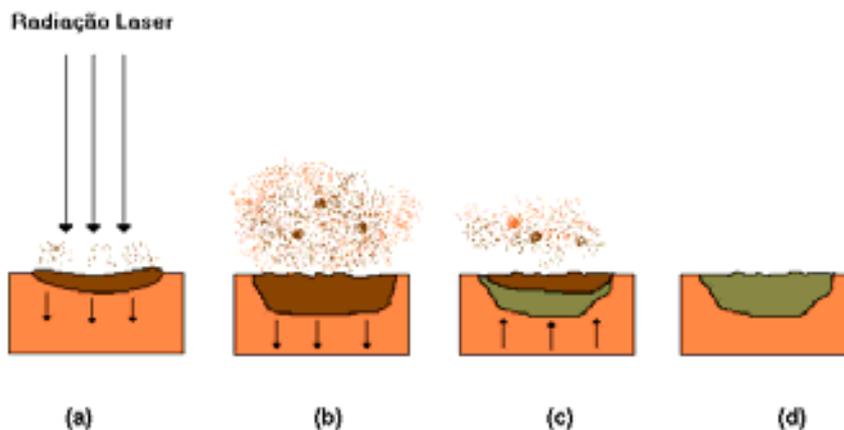


Figura 3.2 Representação dos ciclos básicos originados pela ação do laser: (a) absorção da radiação e formação da camada líquida que se expande para dentro do sólido, (b) a interface líquido-sólido continua a se propagar no interior do sólido com um significativo aumento da taxa de evaporação, (c) a interface se retrai diminuindo na taxa de evaporação, (d) finalmente termina qualquer extração de material e o fundido cristaliza originando uma textura superficial.

A excitação inicial é seguida por uma complexa inter-relação de processos secundários que terminam com a transferência de energia para a rede e conseqüentemente a difusão de calor para o sólido provocando as modificações na estrutura do material. Se a temperatura é suficiente para que aconteça a fusão, o material terá uma mudança de fase de sólido para líquido. Este é o caso da fusão térmica normal por nucleação e crescimento da fase líquida. O limite de separação das fases (frente de fusão) move-se para dentro do sólido como mostra a Figura 3.2. Os tempos para fundir uma camada de material são de dezenas de nanosegundos e a velocidade desta interface deve ser da ordem da velocidade do som.

Uma vez que a energia do laser é absorvida numa camada muito fina, são expelidas da superfície partículas sólidas, líquidas e as espécies de vapor que voam até o substrato. No capítulo 4 serão estudadas em detalhe a formação dos aglomerados sólidos e líquidos que aparecem durante o processo de interação.

Os mecanismos descritos até aqui são considerados como o modelo térmico da interação laser-sólido. Mas existem outros processos não térmicos que transferem energia ao material e que incluem diferentes formas de excitações ou ionizações. Este modelo é conhecido como modelo não térmico ou de ejeção eletrônica. Alguns dos mecanismos principais são: a explosão iônica, dissociação direta a partir do par E-B, mecanismo de localização de “pares de buracos”, e a formação de defeitos (Um resumo destes mecanismos com bibliografia especializada pode ser encontrado em Chrisey 1994, Cap. 3). Aprofundar neste tema é muito importante já que ainda existem muitas perguntas sem respostas como, por exemplo, a relação da quantidade de material ejetado com os mecanismos térmicos e não térmicos, absorção da radiação pelas primeiras partículas ejetadas, o mecanismo de expansão responsável pelas altas energias cinéticas da nuvem, ionização fracionária do plasma e o intervalo de distâncias onde ele pode ser transladado por campos eletromagnéticos.

O que resulta significativo para nós em toda esta visão é o fato de que uma nuvem em expansão formada por átomos, moléculas, e aglomerados líquidos e sólido está se movimentando na direção do substrato e é a partir daí que começará o crescimento do filme.

3.4 Crescimento do filme a partir da nuvem em expansão.

Novamente estamos ante um fenômeno muito complexo e para o qual não existe ainda uma resposta conclusiva. Decidimos colocar estas duas seções para dar uma idéia ao leitor dos principais fenômenos que acontecem durante o processo de interação da radiação com o sólido e a deposição do material ejetado sobre um substrato apropriadamente colocado. Na realidade são estes os pontos mais importantes a serem considerados na obtenção de filmes, mas uma análise rigorosa do tema sairia inevitavelmente dos limites de nosso trabalho.

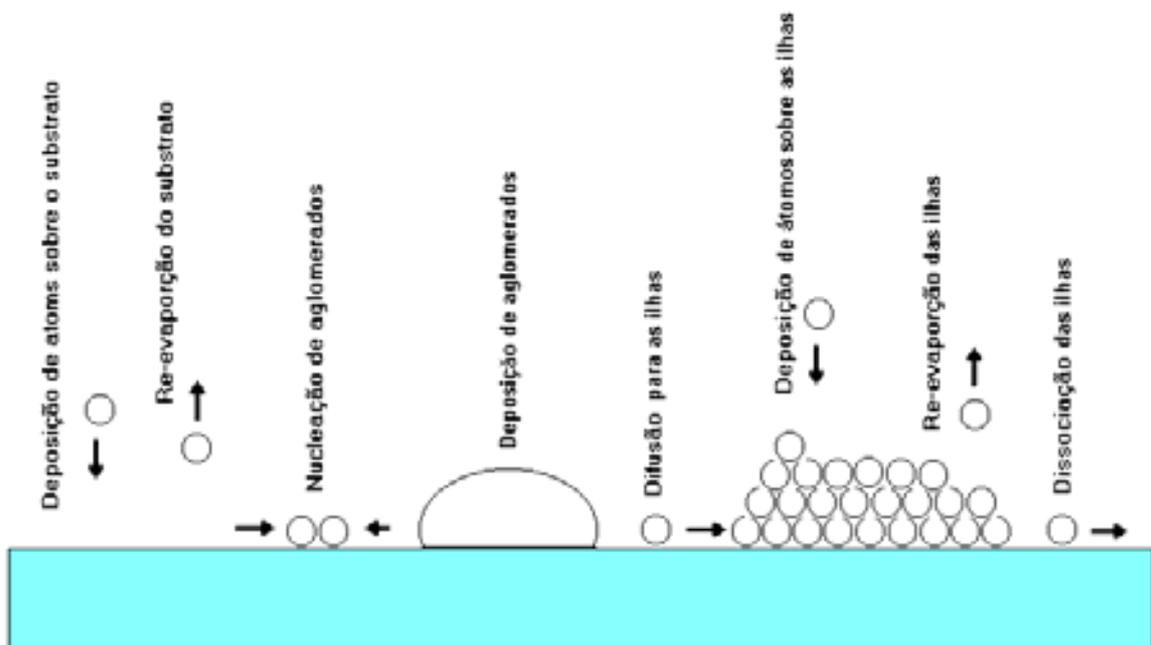


Figura 3.3 Principais mecanismos de deposição a partir de uma nuvem em expansão.

Considerando a teoria geral de nucleação e crescimento de filmes, e como estas teorias se aplicam a PLD, torna-se conveniente separar os mecanismos principais em três modos convencionais de crescimento e nucleação: (1) crescimento tridimensional em ilhas (Volmer-Weber), (2) crescimento em monocamadas bidimensionais cheias (Frank-Van der Merwe), (3) crescimento

em monocamadas bidimensionais cheias com a subsequente nucleação e crescimento de ilhas tridimensionais. Estes modos de crescimento dependem fortemente das propriedades termodinâmicas das superfícies do filme e do substrato, assim como da interface de energia entre o filme e o substrato. Também é importante a relação com os parâmetros de deposição como temperatura do substrato, atmosfera de gás, e fluência do laser. Uma revisão destes mecanismos aplicados a PLD pode-se encontrar em (Chrisey 1994, Cap. 8).

O mecanismo mais comum observado nas condições de deposição do nosso trabalho é o crescimento tridimensional em ilhas. A Figura 3.3 mostra um esquema dos principais processos de deposição que acontecem na superfície do substrato. Como veremos na próxima seção, a taxa de re-evaporação e difusão para as ilhas e a partir das ilhas dependem dos parâmetros de deposição. A presença de aglomerados escapa do processo de nucleação e é observado devido a processos próprios da interação laser-sólido. Em geral depois que o átomo é absorvido pela superfície ele pode difundir e escapar novamente para o vácuo, ou ficar ligado como um adátomo (Willmott 2000). A taxa de difusão dos adátomos através da superfície está dada por:

$$D_s = D_0 \exp(-\varepsilon_D/kT) \quad (3.1)$$

onde ε_D é a energia de ativação para a difusão, tipicamente de 2-3 eV, e k a constante de Boltzman. Como vemos, para um aumento da temperatura aumenta a difusão dos adátomos na superfície do substrato. O crescimento em ilhas finalmente pode originar um filme homogêneo devido à fusão das ilhas quando a espessura atinge o valor crítico. Nestas condições o crescimento cristalino é sacrificado e aumenta o numero de defeitos. Na realidade torna-se difícil escolher qual dos mecanismos atua especificamente em cada

evaporação e o mais provável é uma combinação de diferentes processos de nucleação dependendo das propriedades locais de crescimento.

3.5 Influência dos parâmetros de deposição sobre as propriedades dos filmes.

3.5.1 Comprimento de Onda.

O comprimento de onda da radiação incidente é um dos parâmetros de deposição mais importantes de todo o processo de evaporação com laser. A absorção da radiação assim como profundidade de penetração da mesma dependem fortemente do comprimento de onda. Vários são os mecanismos que participam neste processo. Só para citar alguns deles podemos mencionar: vibrações da rede, absorção de portadores livres, centros de impurezas, e transições entre bandas. Estes e outros mecanismos de absorção são estudados em detalhe nos capítulos 5 e 6. Mas, agora veremos como a absorção afeta o resultado final da evaporação. Num semiconductor como o CdS por exemplo, para fótons com energia menor que o *gap* o coeficiente de absorção linear é muito pequeno. Então o processo de evaporação não é eficiente e portanto, não será possível o crescimento dos filmes com boa qualidade. Logo, nossa primeira conclusão é que para realizar uma evaporação com sucesso o comprimento de onda da radiação de evaporação deve estar na região de forte absorção do material.

Vamos supor que foi escolhido de maneira correta o comprimento de onda. Se assumirmos que $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção correspondente ao comprimento de onda λ , então podemos supor que o comprimento de penetração da radiação δ no semiconductor é proporcional a $1/\alpha(\lambda)$. Se assumirmos também que $\alpha(\lambda)$ aumenta com a diminuição de λ então os comprimentos de onda menores têm um comprimento de penetração também

menor na superfície do sólido e por conseguinte o volume aquecido dentro da área de focalização do feixe será menor. Para uma fluência fixa uma diminuição do volume aquecido acarreta um processo de evaporação progressivo de todo o volume evitando assim o surgimento de *aglomerados* (Ver, § 4.2.1) e, produzindo uma melhoria significativa na morfologia superficial (Ver, § 4.2.3) e nas propriedades cristalinas dos filmes (Ver, § 4.3.2). Por outro lado com a diminuição do comprimento de onda temos uma taxa de evaporação menor, afetando a espessura dos filmes más favorecendo a formação da estrutura cristalina. Resumindo podemos dizer que uma diminuição do comprimento de onda de evaporação ajuda na eliminação dos *aglomerados superficiais*, beneficia a *evaporação congruente*, melhora a morfologia superficial dos filmes, favorece o crescimento cristalino, mas para uma mesma fluência ao diminuir a taxa de evaporação baixa a velocidade “efetiva” de crescimento do filme.

3.5.2 Fluência.

A fluência F , também chamada comumente como densidade de energia, é uma grandeza de suma importância no processo de PLD junto ao comprimento de onda. O fato mais importante para a fluência é que para um comprimento de onda dado, existe uma fluência mínima acima da qual acontece a formação de *aglomerados superficiais*. (Ver, § 4.2.1). Para evitar os efeitos nocivos destas estruturas devemos manter F sempre abaixo deste limiar. Se mantemos λ fixo então δ também é fixo. Ao incrementar F estamos aumentando a energia por unidade de área. Este aumento se consegue de duas maneiras: aumentando a focalização do feixe para uma mesma energia do laser, ou aumentando a energia por pulso, mantendo fixa a área de focalização. Geralmente é mais fácil implementar o primeiro dos métodos. Como resultado temos também

uma diminuição do volume aquecido favorecendo os mecanismos que explicamos na situação semelhante com λ . Para fluências altas a temperatura do volume aquecido também é maior e a onda de calor penetra mais profundamente no sólido produzindo uma segregação acumulativa do material mais volátil com o aumento do número de pulsos. Esta segregação faz com que a superfície do alvo logo após começado a evaporação tenha uma estequiometria menos balanceada que a superfície que se forma ao final do processo. Apesar de que para tempos de evaporação menores que 1 hora, detectamos um comportamento da concentração de impurezas de acordo com explicação dada para o aumento da fluência. Ou seja, que não foi detectado um aumento na concentração de impurezas por excesso de alguns dos compostos com o aumento da fluência. A relação entre estas grandezas é muito importante já que a concentração de impurezas e defeitos no cristal definem parâmetros como absorção óptica, fotocorrente, *gap* óptico, e fotoluminescência entre outras propriedades dos filmes.

3.5.3 Duração do pulso e taxa de repetição.

Os tempos curtos em que acontecem os fenômenos de interação da radiação laser com o sólido são os que determinam as características únicas de PLD. À medida que os tempos diminuem, o processo se afasta das condições estabelecidas pelas técnicas de evaporação térmicas. Está demonstrado que estas técnicas não são eficientes na hora de acomodar dos sistemas químicos sobre o mesmo substrato devido ao fato de que na maioria das vezes as condições de crescimento necessárias para um, resultam na decomposição do outro. Lasers com pulsos longos produzem uma maior concentração de impurezas nos filmes. Um bom exemplo disto é a comparação de nossos resultados (Ver, § 6.3) com os obtidos por Ullrich 2001a. Em ambos casos os

comprimentos de onda e a fluência eram as mesmas, mas a concentração de impurezas mostrou comportamentos opostos. O laser usado por eles tinha uma duração do pulso de 150-180 μs em relação a os nossos cuja duração era de 10 ns.

A taxa de repetição como vimos na seção dedicada ao estudo dos lasers mais usados em PLD, varia desde poucos Hz até centenas de Hz. Um laser de Nd:YAG típico com duração do pulso entre 10 ns tem uma taxa de repetição de 5 Hz. Nesta condições acontece uma evaporação a cada 200 ms. A velocidade média dos átomos e moléculas é da ordem de 10^5 - 10^6 cm/s. Se a distancia alvo-substrato é de 4 cm então o tempo de vôo será de 1-10 μs . Este tempo é muito pequeno comparado com os 200 ms entre cada evaporação. Como conclusão o tempo em entre uma evaporação e outra, está determinado pela taxa de repetição. Por outro lado, a mobilidade dos adátomos na superfície do substrato depende da temperatura. Para altas temperaturas de substrato os fenômenos de difusão superficial se favorecem aumentando a mobilidade dos átomos. Se este tempo médio de difusão for comparável com o tempo entre duas evaporações sucessivas, a nova camada de adatomos vai alterar as condições de deposição da camada anterior que ainda não alcançou o estado de mínima energia. Estes processos afetam a estrutura cristalina dos filmes e produzem re-evaporação de algum elemento alterando a estequiometria da superfície.

3.5.4 Temperatura do substrato.

A temperatura do substrato T_s é um dos parâmetros considerados secundários no processo de crescimento. Não obstante, a escolha certa de T_s é muito importante no resultado final da deposição. Como já vimos a primeira influencia de T_s é sobre a mobilidade dos adatomos na superfície em

crescimento. Um aumento da mobilidade favorece a formação da estrutura cristalina e aumenta o tamanho de grão dos filmes (Ver, § 4.3, Tabelas 4.2 e 4.3). A aderência do filme ao substrato também aumenta para maiores T_s devido à difusão dos átomos do filme dentro da estrutura do substrato.

Existe uma temperatura de substrato que é crítica, T_c , abaixo da qual a estrutura cristalina se empobrece e a composição se desvia da estequiometria ideal. Esta relação pode ser explicada se temos em conta que a velocidade de cristalização esta ligada com T_s . As perdas de calor do condensado através do substrato dependem de T_s . Se $T_s < T_c$ então a diferença de temperatura entre a nuvem e o substrato é grande aumentando a taxa de esfriamento. A distância media de difusão decresce formando cristalitos com poucos átomos debilmente ligados na estrutura cristalina. Quando o próximo fluxo de partículas chega ao substrato, a camada em formação aumenta sua temperatura favorecendo a re-evaporação dos átomos não ligados do material mais volátil. Existe uma relação entre T_c de cada composto e a pressão de vapor do elemento mais volátil. Por exemplo, a pressão de vapor do Te é menor que a do S e deste modo, nos compostos II-VI a temperatura do substrato do CdS, tem que ser maior que a do CdTe para obter a cristalização da camada antes que o próximo fluxo atinja a superfície e assim evitar segregação de enxofre.

3.5.5 Pressão no interior na câmara.

A evaporação pode acontecer tanto no vácuo como em atmosfera de gás. Na evaporação no vácuo as pressões típicas são da ordem 10^{-4} Pa. Pressões maiores atenuam a energia cinética da nuvem pelo efeito das colisões. Como já vimos as altas energias favorecem na cristalização a baixa temperatura de substrato evitando tratamentos térmicos posteriores. Mas as colisões também alteram a distribuição espacial da nuvem dispersando as partículas de sua

trajetória para o substrato. A pressão determina as condições em que acontece a evaporação térmica e influi sobre a formação de aglomerados durante o processo de ejeção.

Há experiências em que é importante ter uma atmosfera de gás dentro da câmara. Neste caso os gases podem ser divididos em dois grupos: gases reativos e não reativos. A presença de gases não reativos como o Ar potencializa os efeitos da pressão sobre a nuvem, mas também favorece a condensação de vapores supersaturados em estruturas de poucos nanômetros. Este é um método relativamente simples de obter nanocristais pela técnica de PLD. O raio médio das nanopartículas geradas na frente de onda de condensação da nuvem aumenta com o aumento da pressão de gás (Koyama 1992).

Os gases reativos são incluídos para suprir as deficiências de algum elemento segregado ou variar o balanço estequiométrico de um composto na procura de novas propriedades. Geralmente é preciso dissociar a molécula de gás e para isto o uso da radiofrequência em sistemas com geometrias complexas tem sido implementados. Um método eficiente de obter óxidos metálicos é evaporar o metal numa atmosfera de oxigênio, favorecendo a oxidação antes que a deposição aconteça.

Um fato importante que deve ser considerado quando se trabalha em atmosfera de gás é o rompimento óptico da molécula formando um plasma quente e altamente excitado (Gnedovets 1997). Dependendo do tipo de gás o plasma pode interferir com a nuvem em ejeção e desviá-la de sua trajetória para o substrato. Fenômenos como este são observados em gases como o He.

3.5.6 Distância alvo-substrato.

A distância em que colocado o substrato em relação à superfície de evaporação afeta diretamente a espessura dos filmes. Se mantivermos todos os outros parâmetros fixos e aumentarmos a distância alvo-substrato d_{a-s} , percebemos uma dramática diminuição da espessura do filme. A expansão da nuvem tem uma forma “cônica” cuja área da superfície da frente para um mesmo ângulo sólido aumenta com o aumento do raio. Se a área aumenta a densidade de partículas por unidade de área que alcança a superfície do substrato é menor e, portanto a espessura do filme será menor. Para distâncias muito próximas também o resultado é prejudicial. A nuvem se esfria com a expansão diminuindo a energia cinética das partículas. Se o substrato é colocado dentro da área quente do plasma então são favorecidos os processos de re-evaporação e segregação afetando a estequiometria e aumentando a concentração de defeitos.

CAPÍTULO 4

ESTRUTURA E MORFOLOGIA SUPERFICIAL DOS FILMES DE CdS

4.1 Introdução.

Como tínhamos visto anteriormente, uma das maiores limitações da deposição por laser pulsado é o surgimento na superfície dos filmes de estruturas complexas que receberam o nome em inglês de "splashing" e que chamamos de *aglomerados superficiais* neste trabalho. Estas estruturas na maioria dos casos representam serias limitações na hora de aplicar os filmes na fabricação de dispositivos onde é preciso uma alta homogeneidade superficial. Desde o começo estas formações despertaram grande interesse e foram desenvolvidas muitas técnicas, com grande sucesso, para evitar o seu surgimento.(Chrisey, 1994). Neste capítulo vamos aprofundar o estudo do processo de formação do "splashing" e mencionar alguns dos principais métodos para a sua eliminação. As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEB) e Difração de Raios X (DRX) serão usadas para estudar tanto a morfologia e composição dos filmes como a estrutura cristalina deles.

4.2. Aglomerados Superficiais.

4.2.1. Mecanismos de formação dos aglomerados.

No processo de interação de radiações intensas com o sólido, diferentes tipos de aglomerados podem ser expelidos atendendo a seus estados de agregação. Estes aglomerados voam até a superfície em formação e depositam-se nela dando origem a uma textura superficial com formações de dimensões que variam entre centenas de nanômetros até poucos micrômetros. A origem destas formações é complexa e inclui a combinação das características da

radiação incidente com a morfologia e composição do alvo, assim como a geometria da instalação de crescimento. Mais adiante veremos como cada um destes parâmetros determina as características dos aglomerados.

São vários os mecanismos que participam na geração destas formações. Historicamente o primeiro que chamou a atenção sobre este fenômeno foi Ready (1963,1965) e posteriormente a primeira observação deles no crescimento de filmes finos foi feita por Smith e Turner (1965). Vários trabalhos foram realizados tentando explicar todos os tipos de aglomerados que eram observados e foi constatado que os mecanismos fundamentais eram os seguintes: (1) extração mecânica de material sólido do alvo devido ao choque térmico ou mecânico induzido pela radiação incidente. Uma superfície irregular com protuberâncias ou crateras micrométricas permite um incremento da formação deste tipo de aglomerado. Eles também se intensificam depois de longos períodos de evaporação quando a superfície do alvo encontra-se já muito afetada pelo acúmulo de pulsos do laser; (2) rápida expansão de bolhas de ar preso embaixo da superfície irradiada causando expansão forçada de material que esteja líquido, ou mesmo sólido; (3) explosão da camada líquida causada pela presença de um aquecimento sub-superficial ou de uma pressão de retrocesso induzida durante a rápida evaporação da superfície. Este efeito é comumente observado quando são usados lasers com altas potências e pulsos curtos; (4) a condensação das espécies de vapor devido a uma supersaturação observada fundamentalmente com altas pressões de gás na câmara. Cada um destes processos tem suas particularidades que se manifestam no tamanho e na forma do aglomerado, conforme será descrito a seguir.

Na Figura 4.1 podemos ver um exemplo do primeiro tipo de aglomerado mencionado. A característica fundamental dele é a sua forma irregular com

saliências destacadas que evidenciam uma extração mecânica de material da superfície sólida do alvo. É claro que esta partícula não passou pela fase líquida. É fácil reconhecer este fato si lembrarmos que o líquido sem contato com outros corpos, tende a se moldar numa superfície de área mínima, uma esfera, devido às forças de tensão superficial. Como podemos observar na Figura 4.1, o feixe de elétrons é muito menos absorvido no aglomerado maior devido ao escasso contato elétrico. Isto é evidência da fraca ligação que existe entre esta formação e o filme. Outro detalhe interessante é que ele aparece justamente acima da superfície final de crescimento, justificando a tese de que a formação se intensifica com o progressivo desgaste da superfície do alvo pela ação repetida do laser. O alvo composto de pó prensado aumenta as chances de aparição deste tipo de aglomerado.



Figura 4.1 Detalhe ampliado de uma micrografia de varredura da amostra S4 onde podemos ver a formação do aglomerado mais claro produzido pela ação mecânica do fluxo de partículas expelidas durante a expansão do plasma. Os componentes altamente energéticos do plasma arrastam partículas sólidas que voam até a superfície em crescimento. A cor mais clara é resultado do menor contato elétrico entre a partícula e a superfície do filme.

4.2.2 É possível evitar os aglomerados?

O mais comum dos aglomerados é do tipo (3). Ele está presente em todas as nossas amostras e depende fortemente da fluência, do comprimento de onda e da duração do pulso laser. Esta formação acontece unicamente quando o tempo necessário para transformar a energia do laser em calor é pequeno quando comparado com o tempo de evaporação de um volume equivalente à metade do comprimento de penetração da radiação. Nestas condições a camada sub-superficial é superaquecida antes que a superfície do alvo alcance a fase de vapor. Este processo expelle partículas fundidas da ordem de poucos micrômetros que adquirem forma esférica durante o voo e se deformam durante o impacto com a superfície do substrato. Em materiais com baixas temperaturas de fusão e de evaporação este fenômeno é muito acentuado.

A Fig 4.2 mostra aglomerados micrométricos formados pelo aquecimento sub-superficial das amostras evaporadas com 1064nm. Ao comparar ambas fotos, poderemos ver claramente na Fig 4.2(b) uma redução quase completa do número de bolhas micrométricas que são vistas na Fig 4.2(a). Este é um fato decisivo nas propriedades ópticas e eletrônicas dos filmes finos de CdS evaporados com laser. Um parâmetro importante que caracteriza a formação deste tipo de fenômeno, é a intensidade do feixe de evaporação. É conhecido que existe um limiar na intensidade que pode absorver um volume do sólido sem a formação do aglomerados (Chrissey, 1994). Para estimar este valor devemos ser capazes de calcular a intensidade necessária para evaporar o material contido no volume V num tempo dado τ . A energia necessária para evaporar uma massa m_V é igual a $m_V H_{ev}$ onde H_{ev} é o calor latente de evaporação.

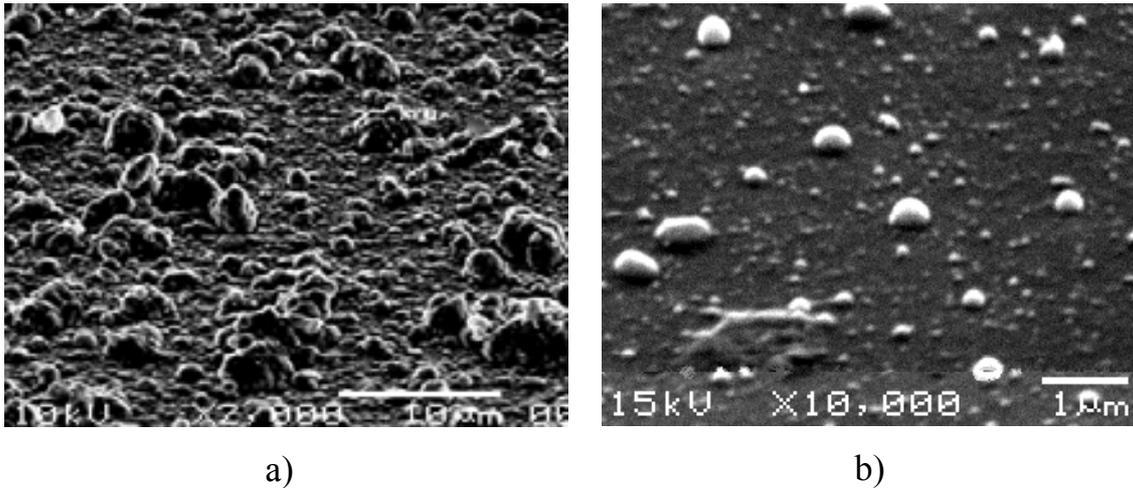


Figura 4.2 Superfície da amostra: a) S2 obtida com 1064 nm e b) S5 obtida com 532 nm. Podemos ver a grande quantidade de aglomerados que sobressaem da superfície da amostra S2 com tamanhos que variam entre centenas de nanômetros até poucos micrômetros. Este tipo de formação é comum em todas as amostras evaporadas com 1064 nm o que sugere que estamos evaporando com densidade de energia acima do limiar de formação de aglomerados. Destacamos a drástica diminuição dos aglomerados de S5 em relação às amostras evaporadas com 1064 nm.

Se supusermos que a camada que precisa ser evaporada no tempo τ tem a profundidade igual a α , onde $\alpha = \delta/2$ (δ é a profundidade de penetração da radiação); então $m_V = A\alpha\rho$ onde A é a área irradiada e ρ a densidade do material. Finalmente, a intensidade necessária para evaporar a camada completa é calculada por:

$$I_{m\acute{a}x} = \frac{\delta\rho H_{ev}}{2\tau} \quad (4.1)$$

Como vimos anteriormente um dos mecanismos para o aparecimento dos aglomerados é o superaquecimento de uma camada interna do alvo antes que a camada mais externa seja evaporada completamente. Se incidir sobre o alvo uma intensidade menor que $I_{m\acute{a}x}$, podemos garantir que a camada superficial α é evaporada completamente antes que o resto do alvo contido na profundidade

δ absorva o calor latente de evaporação. Deste modo garantimos que não haverá explosões sub-superficiais de uma camada superaquecida e limitada por outra camada líquida mais externa. Estas explosões transportam grandes quantidades de líquido que no voo adquirem forma esférica e recristalizam antes de chegar na superfície do substrato dando origem aos aglomerados. Este mecanismo foi estudado pela primeira vez por Ready 1963,1965 e recebeu o nome de "true splashing".

O parâmetro α da expressão (4.1) depende do processo de absorção envolvido na interação da radiação com o alvo. No caso de 1064 nm (1.165 eV) o fenômeno se complica consideravelmente devido ao fato de que a energia do fóton é menor que o *gap* do material. A absorção de dois fótons (2.330 eV) tem energias perto da região excitônica, e das possíveis bandas de impurezas. A absorção nesta região também é afetada pela presença de defeitos na estrutura do alvo e fenômenos de fronteira de grãos. No nosso caso, o alvo de pó prensado com 99.999% de pureza dá margem à combinação de vários destes processos o que impede qualquer calculo simples. Deste modo, a posteriori, podemos estimar usando o tamanho médio dos aglomerados, a intensidade que deveríamos ter colocado para evitá-los. Este valor é importante para o planejamento de futuros experimentos. É importante destacar que o coeficiente de absorção de três fótons é desprezível em comparação com a absorção de dois fótons.

Vejam os que acontece com $I_{máx}$ no caso da evaporação com 1064 nm. Na figura 4.2 podemos ver que o tamanho médio dos aglomerados é aproximadamente 2.5 μm . Se considerarmos que α é igual a este valor e $\tau=10$ ns, o tempo de duração do pulso laser, podemos estimar $I_{máx}$, usando o $\rho=4.82$ g/cm^3 e $H_{ev}=1.21$ KJ/g (Madelung, 1982). Neste caso $I_{máx}=0.15$ GW/cm^2 . Se observamos a Tabela 4.1 podemos ver que os nossos valores estão acima do

valor calculado justificando a presença dos aglomerados. Em contrapartida, uma diminuição da intensidade para evitar este tipo de aglomerado produz também uma diminuição da taxa de deposição afetando diretamente a espessura do filme e o mecanismo de crescimento. Neste caso para obter filmes mais grossos é preciso tempos de depósito relativamente altos com um desgaste maior da superfície produzindo aglomerados do tipo (1). Baixas intensidades também afetam a estequiometria do filme como veremos no Capítulo 5. O uso de baixas temperaturas de substrato, uma das maiores vantagens de PLD, também fica sacrificada com a diminuição da intensidade devido à perda de energia das espécies que compõem o plasma.

Tabela 4.1 Parâmetros das amostras evaporadas com 1064 nm. I_0 : Intensidade incidente; T_s : Temperatura do substrato das amostras S1-S3 evaporadas com 1064 nm e S4-S6 evaporadas com 532 nm.

Amostra	λ_{evap} (nm)	I_0 (GW/cm ²)	T_s (°C)
S1	1064	0.24	250
S2	1064	0.54	250
S3	1064	0.45	300
S4	532	0.34	350
S5	532	0.23	300
S6	532	0.30	300

Outro mecanismo de formação de aglomerados que definimos junto ao tipo (3) é o conhecido como *pressão de retrocesso*. Para ajudar na visualização deste processo podemos pensar na superfície de evaporação como um 'pistão' que exerce uma pressão P_r sobre o material fundido, lançando um jato de líquido como indicado na Fig 4.3. Adiante vamos considerar o material fundido como um fluido não viscoso e incompressível e o feixe de luz como gaussiano com cintura W na superfície de evaporação. É claro que a pressão P_r

na região dentro de W tem uma dependência radial que está definida pelo perfil do laser. Entretanto vamos supor que a pressão é constante em toda essa região e vale P_0 fora dela. Deste modo a velocidade radial do material fundido, considerando o trabalho realizado sobre o volume, pode ser expresso como:

$$v_r = \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho_f}} \quad (4.2)$$

onde $\Delta P = P_r - P_0$ é o aumento de pressão na região de incidência do laser, em relação à pressão do material fundido com $r > W$, e ρ_f é a densidade do material fundido.

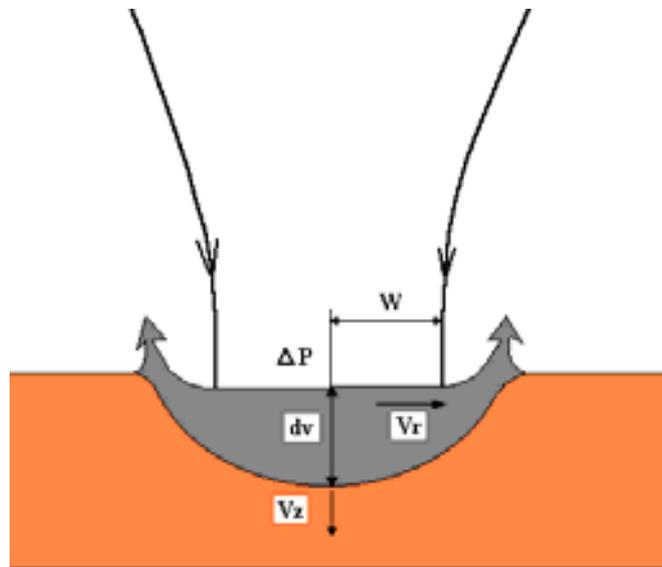


Figura 4.3 Mecanismo de 'pistão' da ejeção de material fundido pela pressão de retrocesso. V_r é a velocidade radial do fluido devido à diferença de pressão $\Delta P = P_r - P_0$; V_z a velocidade de propagação da interface líquido sólido e dv a espessura da camada líquida.

A taxa de ejeção de material por unidade de área do feixe pode ser escrita como:

$$J_f = v_r \rho_f \quad (4.3)$$

onde a taxa de material removido pela evaporação não é considerada. Usando a eq. (4.2) na eq. (4.3), obtemos:

$$J_f = \sqrt{2\Delta P \rho_f} \quad (4.4)$$

Como é conhecido (ver Tamm, 1979) a pressão na área de incidência da radiação é proporcional a intensidade do feixe incidente. Mantendo-se a potencia constante, o que aconteceu no nosso caso, diferentes intensidades são obtidas mudando a focalização do feixe. Uma diminuição de W produz um aumento da intensidade (ver Tabela 4.1) e um aumento na taxa de ejeção o que se corrobora nos filmes obtidos com um aumento da densidade dos aglomerados. Desta maneira fica claro que a presença dos aglomerados está definida em primeira instância pela escolha dos parâmetros de deposição. Como foi demonstrado, existe um limiar de intensidade para o surgimento dos aglomerados e ele pode ser estimado para cada material específico. Intensidades abaixo do limiar não devem produzir aglomerados por superaquecimento sub-superficial da ordem dos encontrados no nosso trabalho. Um exemplo disto são os resultados publicados por Ullrich e col. (2001a) onde são obtidos filmes finos de CdS com 1064 nm usando intensidades da ordem de $3 \times 10^4 \text{ Wcm}^{-2}$ sem a presença dos aglomerados.

No caso da Fig 4.2b o mecanismo que produz as bolhas está mais associado ao tipo de pressão de retrocesso devido fundamentalmente a menor profundidade de penetração da radiação e ao incremento da focalização para obter maiores intensidades. As estruturas menores, da ordem de dezenas de nanômetros são mais usuais devido à condensação do material gasoso em zonas de supersaturação do plasma referidas no caso (4).

Até aqui temos tentado ilustrar como é possível prever e evitar os aglomerados por meio da escolha dos parâmetros de depósito, mas devido à complexidade

tão grande dos processos envolvidos tanto na evaporação com laser como no crescimento do filme fica difícil otimizar a deposição. Muitos autores desenvolveram técnicas específicas para minimizar ou eliminar a formação de tais estruturas e adiante iremos descrever algumas destas técnicas engenhosas como complemento desta seção.

4.2.3 Melhoramento da morfologia superficial.

Desde os primeiros trabalhos de Ready 1963 foi detetado, mediante o uso de câmeras ultra-rápidas, que a velocidade dos aglomerados era no mínimo uma ordem de grandeza menor que a velocidade do vapor. Num numero muito grande de sistemas metálicos com diferentes massas atômicas e densidades foi observado que o máximo da distribuição de velocidades dos aglomerados varia entre 2×10^3 - 5×10^4 cm/s. O fato de que os aglomerados são mais lentos que os átomos e moléculas sugeriu a idéia de usar um filtro mecânico de velocidade para impedir que os aglomerados alcancem o filme em crescimento.

A Fig 4.4 mostra um esquema do filtro de velocidades para evitar os aglomerados. Entre o alvo e o substrato é colocado um eixo giratório com n hélices que atravessam o fluxo de partículas. Vamos supor que a freqüência de rotação do eixo é f e que a largura da hélice é l . Então a velocidade mínima que deve ter uma partícula para passar pelo filtro deve ser suficiente para que percorra o comprimento l num tempo igual ao necessário para que o filtro gire

o ângulo θ . Mas, se temos n hélices $\theta = 2\pi/n$; então $\frac{2\pi}{n} = 2\pi f t_c$ obtendo assim

o tempo de corte que será: $t_c = \frac{1}{nf}$ e finalmente a velocidade mínima: $V_c = nfl$.

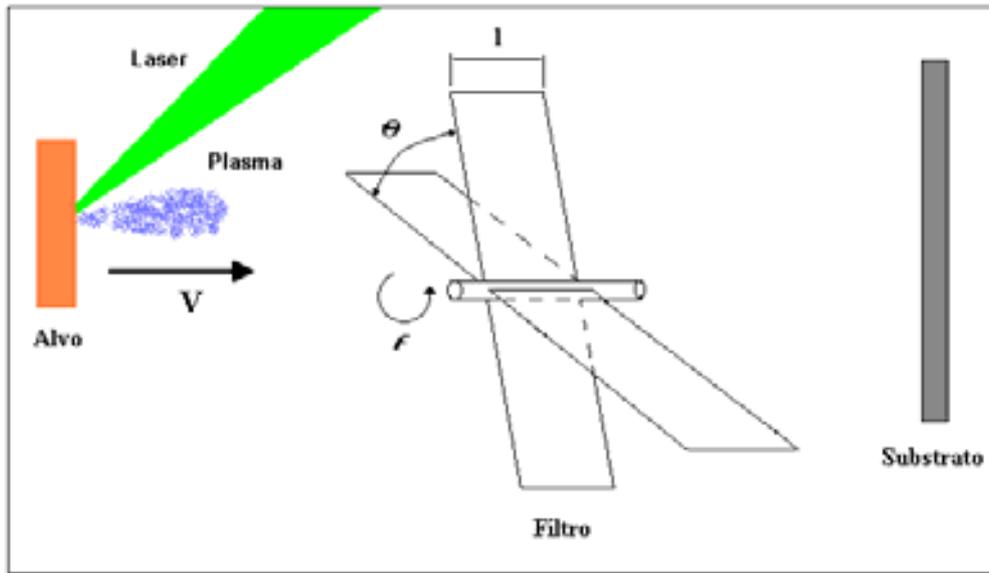


Figura 4.4 Diagrama esquemático do filtro de velocidade para eliminar os aglomerados superficiais.

Se o aglomerado tem uma velocidade $v > V_C$ será transmitido só se o tempo de entrada depois do passo da hélice for $t = \frac{l}{V_C} - \frac{l}{v}$. Deste modo a transmissão do

filtro está limitada pelo tempo de entrada da partícula em relação ao movimento das hélices e portanto: $\frac{t}{t_c} = 1 - \frac{V_C}{v}$. Por exemplo, para eliminar

aglomerados que se movimentam a 10^4 cm/s poderíamos construir um filtro com 20 hélices de 2 cm de largura e com uma frequência de rotação de 250 Hz.

Outro método interessante foi o proposto por Lubben e col.(1985). Eles usaram um obturador sincronizado com o pulso de laser com um atraso τ . O obturador foi colocado na distância d , e desse modo qualquer partícula com velocidade menor que $v = d/\tau$ será bloqueada eliminando os aglomerados mais lentos. Conseqüentemente para eliminar partículas com velocidade de 10^4 cm/s e o obturador posicionado a 3cm do alvo, devemos escolher um atraso de $\tau = 0.3$ ms.

Os métodos descritos oferecem bons resultados na diminuição dos aglomerados, mas como eles se baseiam na interrupção do plasma em expansão, também afetam as espécies atômicas e moleculares diminuindo a taxa de crescimento. Outra limitação importante é o aumento na complexidade das instalações experimentais. Para eliminar estas dificuldades foi introduzido por Cheung e Sankur (Ver Chrisey, 1994; pág 192) um método também mecânico que eliminava a necessidade de um obstáculo entre o alvo e o substrato. O método consistia em girar o alvo a altas frequências e focalizar o feixe fora do centro de modo que as partículas maiores e mais lentas experimentam uma maior força centrífuga desviando-as das suas trajetórias para o substrato. Eles demonstraram 50% de diminuição na densidade de aglomerados girando o alvo a 100 Hz. Um resumo mais detalhado deste tema pode ser encontrado em Chrisey, 1994.

Até aqui foi demonstrado como surgem os aglomerados superficiais e como é possível reduzir a sua ocorrência por meio da escolha dos parâmetros de deposição ou pela implementação de um sistema só com essa finalidade. A importância deste ponto é grande já que são precisamente os aglomerados superficiais os que maior problemas geram na hora de aplicar os filmes obtidos por PLD, além de afetar diretamente as propriedades intrínsecas dos filmes. No próximo item estudaremos a influência das condições da deposição sobre o crescimento orientado dos filmes.

4.3 Estrutura Cristalina.

4.3.1 1064 nm-PLD.

A análise dos difratogramas de raios X efetuados nas amostras revelam fatos interessantes que permitem relacionar a estrutura cristalina dos filmes com os

parâmetros de crescimento. No capítulo 2 foi mostrado o efeito que parâmetros como o comprimento de onda, a fluência e temperatura do substrato exercem sobre a estrutura cristalina. Nesta seção estudaremos com mais detalhes este aspecto e para começar mostraremos o difratograma do alvo de CdS usado.

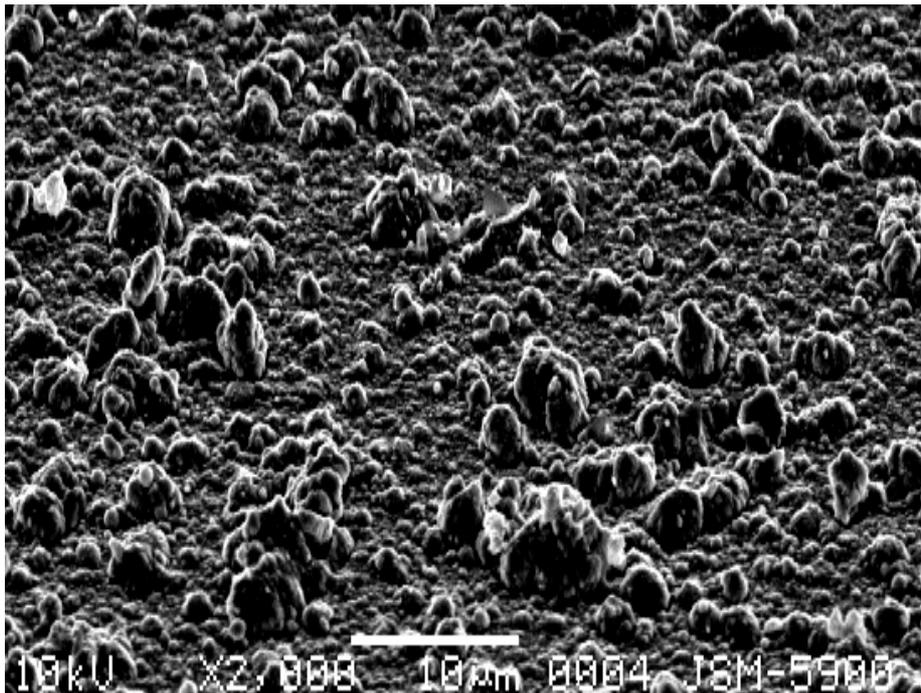


Figura 4.5 Difração de raios-X do alvo de CdS usado para a obtenção dos filmes finos.

A Figura 4.5 mostra que o alvo tem uma estrutura hexagonal que concorda muito bem com os padrões publicados da estrutura wurtzite onde são destacados os picos principais. Trata-se de uma pastilha de pó prensado com diâmetro de 7 mm e espessura de 4 mm. É conhecido que os filmes finos de CdS podem crescer em duas orientações preferenciais dependendo dos parâmetros de deposição. Isto é definido pela orientação do eixo c que pode ser paralela ou perpendicular à superfície do substrato. Num trabalho publicado por Kwok e col., 1988, são obtidas orientações do eixo c com um valor médio de 7° em relação à normal. Já em outros trabalhos como Hisashi,

1988, a orientação do eixo c dependia fundamentalmente da temperatura do substrato e variava de paralela a perpendicular. Como já vimos de maneira geral, o comprimento de onda e a fluência também determinam a orientação do eixo c . Um exemplo disto são os filmes obtidos por Ullrich, 2001a, que apresentam duas orientações preferenciais para um mesmo comprimento de onda variando a fluência do pulso de laser.

A Figura 4.6 mostra os difratogramas das amostras evaporadas com 1064 nm. As condições de preparação das amostras e as espessuras estão indicadas na Tabela 4.2. Podemos ver claramente que com um aumento da fluência da radiação de evaporação obtemos um aumento da intensidade dos picos. Esta variação está dada pelo aumento da espessura e da orientação do filme. É comum para todas as amostras uma orientação preferencial na direção do plano (002) já que o pico associado a ele é o mais intenso. Este é o pico correspondente ao plano cujo eixo perpendicular é o eixo principal do hexágono (eixo c) e neste caso é também perpendicular à superfície. Os outros picos são atribuídos à presença dos aglomerados superficiais. Dois parâmetros importantes na hora de caracterizar a cristalinidade das amostras são a largura do pico e o tamanho de grão. A tabela 4.2 mostra as medidas da largura do pico [002], e os tamanhos de grão, D , calculados pela formula de Scherrer:

$$D = \frac{a\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.5)$$

onde $a=0.94$ é uma constante que depende dos parâmetros de aquisição dos difratogramas, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda do raio-X, β a largura do pico em radianos, e θ o ângulo da Bragg. Como podemos observar na tabela 4.2, para uma mesma temperatura do substrato T_s , o tamanho de grão varia com a fluência. Fluências maiores produzem um aumento do tamanho de grão.

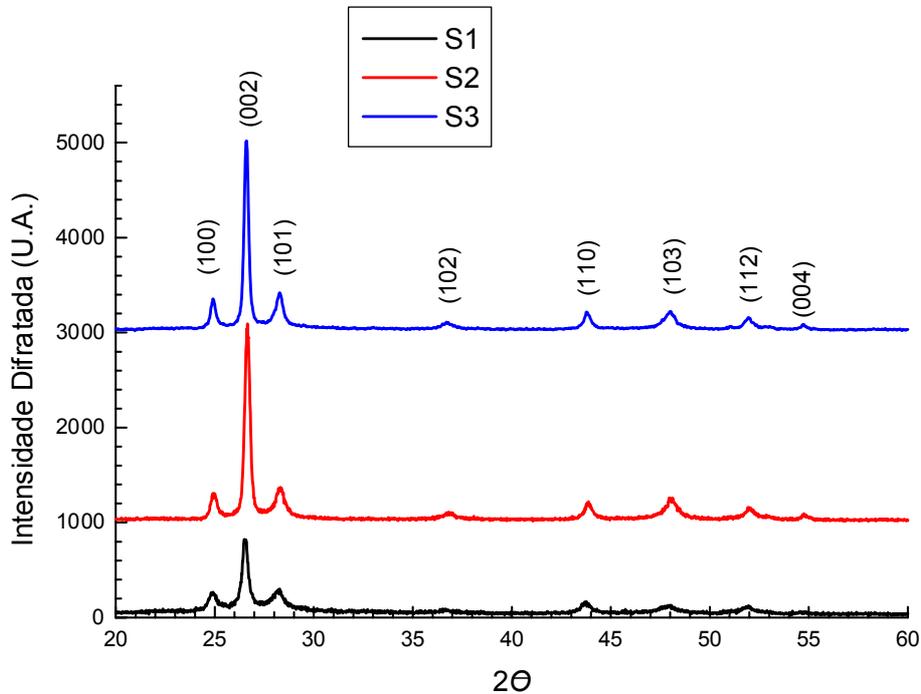


Figura 4.6 Difratograma de raios-X das amostras evaporadas com 1064 nm. As curvas foram transladadas verticalmente conservando as unidades arbitrárias.

O mecanismo é baseado em que as altas energias das espécies que compõem o plasma (~ 10 eV) aumentam a temperatura do filme em crescimento aumentando a mobilidade dos adatomos e a temperatura efetiva de cristalização. O mesmo efeito é atribuído a uma evaporação com temperatura de substrato maior. Estas altas energias das espécies destacam PLD entre outras técnicas como, por exemplo, a Evaporação Térmica (E.T.). Com as mesmas temperaturas de substrato Dai e col, 1992 mostraram que as baixas energias das espécies na E.T. (~ 0.1 eV) é a responsável pela diminuição do tamanho de grão em relação a PLD.

Tabela 4.2. Resultado das amostras evaporadas com 1064 nm. F é a fluência do pulso do laser, T_s é a temperatura do substrato, d é a espessura dos filmes, β é a largura do pico (002), e D é o tamanho de grão.

Amostras	F (J/cm²)	T_s (°C)	d (μm)	β (°)	D (nm)
S1	2.4	250	1.324	0.39	21.80
S2	5.4	250	2.884	0.32	26.64
S3	4.5	300	1.903	0.27	31.57

Este parâmetro além de definir a cristalinidade dos filmes, influi diretamente sobre a largura da banda proibida do semiconductor. Um exemplo disto é a referencia que faz Senthil e col., 2001, de que um aumento no tamanho dos grãos de 5 a 25 nm produz uma diminuição de até 0.1 eV na largura da banda proibida. Este trabalho serve como referência apesar de usar uma expressão para a absorção óptica que não é aplicável no caso de um semiconductor de gap direto e em presença de transições permitidas, além de não considerar os efeitos da concentração de impurezas por deficiência de enxofre, muito comum em evaporações térmicas devido aos tempos longos de aquecimento do alvo. Outro detalhe interessante que também é observado na evaporação de filmes finos de CdS é a mudança do eixo c de perpendicular a paralelo. Se a absorção óptica é estudada com luz polarizada linearmente então para cada orientação relativa do campo com o eixo c ($E_{\parallel c}$ e $E_{\perp c}$) temos um valor para o gap óptico. Este comportamento dicróico foi discutido inicialmente por Dutton 1958, e demonstrado também por Ullrich 2001a, para filmes evaporados por UV-PLD. No caso da evaporação com 1064 nm também citada por (Ullrich 2001a), os resultados coincidem com os nossos na orientação preferencial na direção do eixo c das amostras.

Até aqui já vimos os efeitos sobre a estrutura dos filmes tanto da fluência, como da temperatura do substrato. Outro parâmetro decisivo na formação de filmes orientados é o comprimento de onda da radiação de evaporação. Na próxima seção veremos como uma diminuição do comprimento de onda, produz uma dramática mudança nas propriedades cristalinas dos filmes.

4.3.2 532 nm-PLD.

O primeiro efeito da diminuição do comprimento de onda ou um aumento na energia do fóton é a diminuição do comprimento de penetração da radiação. Se combinarmos isto com uma diminuição da área de focalização da radiação o resultado é um menor volume de sólido evaporado e uma diminuição na taxa de deposição. Na tabela 4.3 podemos observar os mesmos parâmetros da Tabela 4.2 nas novas condições de evaporação.

Se compararmos os resultados das tabelas 4.2 e 4.3 poderemos observar que, para obter tamanhos de grãos maiores quando usamos menores fluências, é preciso aumentar a temperatura do substrato para compensar a diminuição da energia das espécies e manter uma alta mobilidade superficial. Entretanto como foi mencionado, ao evaporar com 532 nm temos uma considerável diminuição da taxa de deposição em relação a 1064 nm. Enquanto que no comprimento de onda de 1064 nm as taxas variaram entre 0.6-1.35 Å/pulso, para 532 nm as taxas chegaram a 0.2-0.4 Å/pulso. Taxas como estas foram anteriormente obtidas para evaporação no ultravioleta (Kwok e col, 1988).

Na Figura 4.7 podemos observar os difratogramas de raios-X para as amostras evaporadas com 532 nm. Contrasta o desaparecimento dos outros picos emergindo o pico (002) e o pico (004) correspondente à segunda ordem de difração do plano [002]. Uma detalhada revisão bibliográfica mostra que até

onde conhecemos estes resultados não foram publicados para evaporação com comprimentos de onda de 532 nm.

Tabela 4.3. Resultado das amostras evaporadas com 532 nm. F é a fluência do pulso do laser, T_s é a temperatura do substrato, d é a espessura dos filmes, β é a largura do pico (002), e D é o tamanho de grão.

Amostras	F (J/cm ²)	T_s (°C)	d (μm)	β (°)	D (nm)
S4	3.4	350	0.889	0.27	31.57
S5	2.3	300	0.454	0.32	26.63
S6	3.0	300	0.771	0.32	26.64

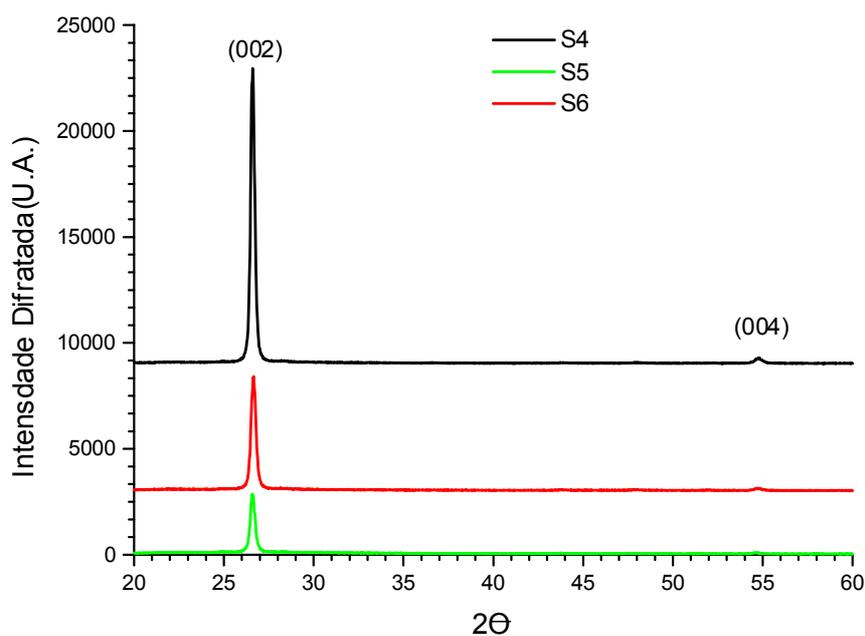


Figura 4.7 Difratoograma de raios-X das amostras evaporadas com 532 nm. As curvas foram transladadas verticalmente conservando as unidades arbitrárias.

Isto é importante já que o mesmo laser de Nd:YAG pode gerar primeiro harmônico de 1064 nm e segundo harmônico de 532 nm com muita facilidade

em comparação com os lasers de excímeros que trabalham no ultravioleta e que são muito mais caros na maioria dos casos. Ou seja, que é possível transladar a evaporação congruente de CdS do ultravioleta para o verde sem comprometer a qualidade dos filmes e ainda diminuir a temperatura do substrato. Contrário a este argumento está a formação de aglomerados que estudamos anteriormente, mas eles podem ser eliminados aumentando a energia do pulso e diminuindo a focalização do feixe para operar abaixo do limiar de intensidade.

Como conclusão do capítulo podemos ressaltar que os filmes preparados apresentam orientação preferencial à direção do eixo c perpendicular a superfície do substrato, com uma melhoria significativa ao mudar de 1064 para 532 nm. Com o aumento do comprimento de onda se intensifica a produção de aglomerados afetando diretamente a morfologia superficial dos filmes. Os resultados obtidos para 532 nm são originais até onde conhecemos e permitem ampliar a versatilidade de PLD na evaporação de filmes finos de CdS.

CAPÍTULO 5

TRANSMISSÃO E ABSORÇÃO ÓPTICA DOS FILMES FINOS DE CdS

5.1. Introdução

A transmissão e absorção óptica oferecem resultados interessantes na caracterização dos filmes crescidos. Apesar de ser uma técnica relativamente simples, conclusões importantes podem ser extraídas dos espectros. Neste capítulo usaremos as curvas de transmissão e absorção para determinar parâmetros importantes dos filmes como o índice de refração, a espessura e a largura da banda proibida. Os espectros serão usados também para estimar a variação relativa da concentração de impurezas das amostras em relação com os parâmetros de depósito. Discutiremos a influência das propriedades morfológicas da superfície dos filmes sobre a resposta óptica do material.

5.2 Cálculo do índice de refração e da espessura dos filmes.

Uma característica muito interessante dos filmes obtidos é a interferência com luz branca. Basta olhar para o filme e conferir a presença de anéis de diferentes cores com um máximo central definido pelo comprimento de onda correspondente. Estes anéis são formados pela interferência entre a superfície externa definida pelo perfil de espessura do filme e a superfície interna em contato com o substrato. O máximo central representa a zona de maior espessura, e a área dele é a zona de maior homogeneidade do filme. Foi precisamente nesta zona onde foram realizadas as medidas de transmissão mostradas na Figura 5.1 e Figura 5.2. Os parâmetros de deposição estão indicados na Tabela 5.1. Como podemos ver para valores acima do limiar de absorção aparecem claramente às oscilações próprias da interferência de Fabry-Perot.

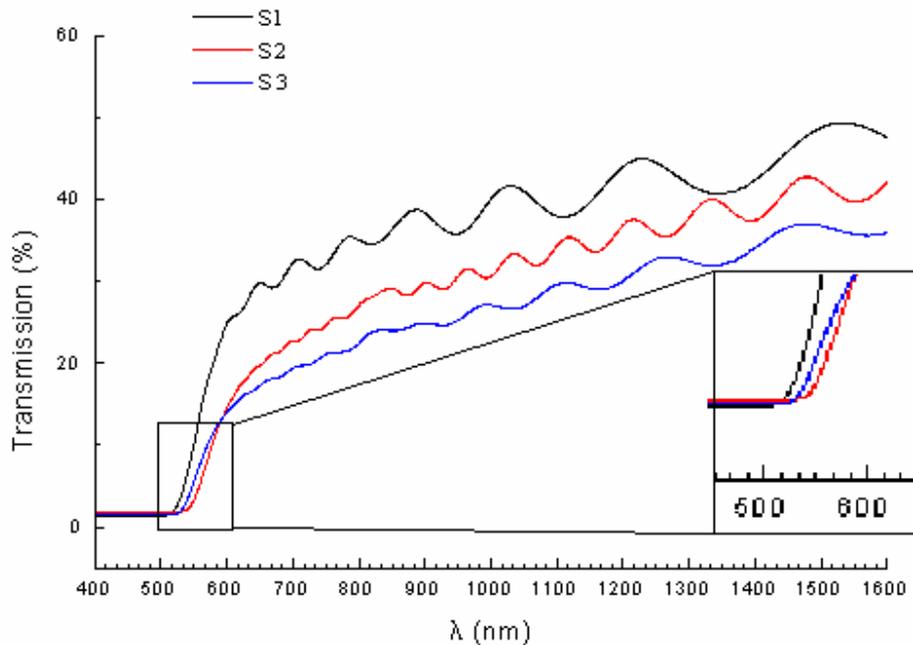


Figura 5.1 Espectros de transmissão das amostras S1-S3 evaporadas com 1064 nm. Podemos ver as oscilações na intensidade devido aos efeitos interferenciais. Os parâmetros de deposição são mostrados na Tabela 5.1.

Se compararmos os gráficos da Figura 5.1 e 5.2 observamos que há uma diferença na forma das curvas definidas fundamentalmente pela amplitude das oscilações e pela saturação da transmissão na Figura 5.2. Outro detalhe que chama atenção é a distancia entre máximos sucessivos. Todos estes pontos serão estudados a seguir.

No capítulo 4 foi mostrado que as amostras evaporadas com 1064 nm apresentavam uma alta densidade de aglomerados cujos tamanhos variavam desde centenas de nanômetros até poucos microns. Para comprimentos de onda menores do que $2.5 \mu\text{m}$, que é o tamanho médio dos aglomerados, devemos esperar um grande espalhamento de radiação devido a reflexões difusas na superfície dos aglomerados. Estas reflexões desviam a radiação da sua trajetória para o detector. Como resultado temos uma diminuição da

intensidade da radiação detectada produzindo uma aparente absorção nesta região. Isto permite entender porque a transmissão das amostras é menor que o valor obtidos para filmes de CdS preparados por PLD de acordo com Kwok e col., 1988; Ullrich e col., 1998

Tabela 5.1 Parâmetros de crescimento dos filmes finos de CdS por PLD. λ_{evap} é o comprimento de onda de evaporação, E é a fluência e d é a espessura dos filmes.

Amostra	λ_{evap} (nm)	E (J/cm ²)	d (μm)	E_g (eV)
S1	1064	2.4	1.324 ± 0.022	2.357
S2	1064	5.4	2.884 ± 0.025	2.274
S3	1064	4.5	1.903 ± 0.027	2.318
S4	532	3.4	0.904 ± 0.005	2.405
S5	532	2.3	0.455 ± 0.006	2.394
S6	532	3.0	0.785 ± 0.004	2.364

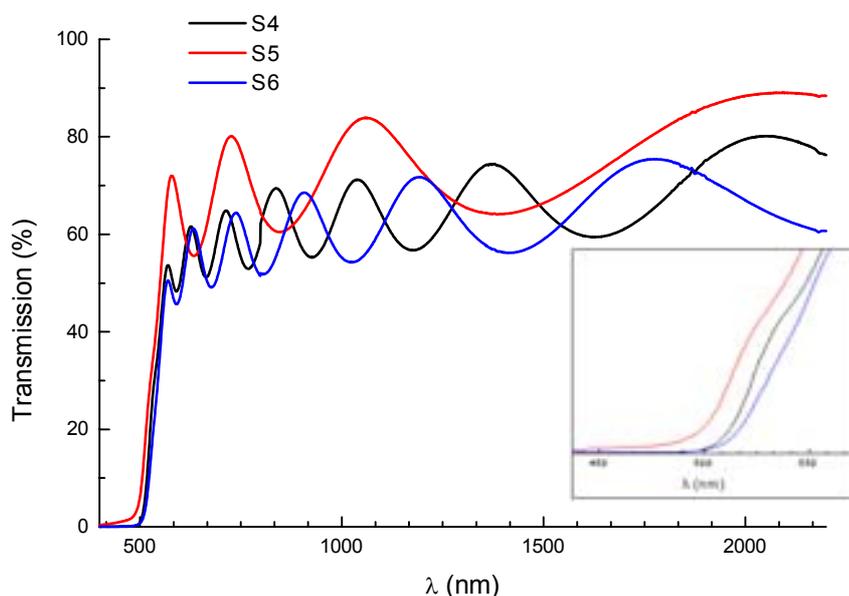


Figura 5.2 Espectros de transmissão das amostras S4-S6 evaporadas com 532 nm. As oscilações são maiores que nas amostras evaporadas com 1064 nm. A distancia entre máximos sucessivos está definida pela espessura do filme.

Na Figura 5.2 as transmitâncias são maiores e correspondem aos valores publicados nos trabalhos citados anteriormente. Isto é devido à melhor qualidade dos filmes evaporados com 532 nm, conforme discutimos no Capítulo 4. Estes espectros serão usados a seguir para calcular o índice de refração dos filmes de CdS. O sistema que produz as franjas de interferência de Fabry-Perot neste caso pode ser representado como se mostra na Figura 5.3.

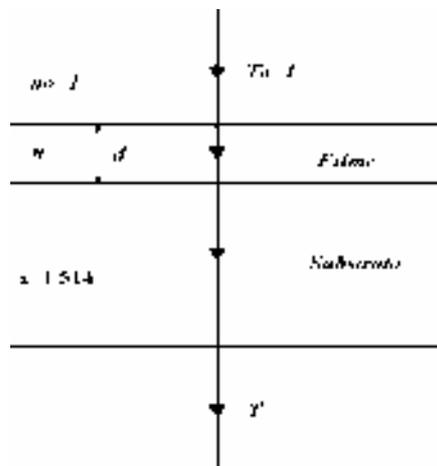


Figura 5.3 Esquema do sistema gerador das franjas de interferência composto pelo filme de espessura d e índice de refração n sobre um substrato finito e transparente com índice de refração s . T_0 e T são as intensidades incidentes e transmitidas.

Usando os cálculos feitos por Swanepoel 1983, a transmissão fica definida da seguinte maneira:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (5.1)$$

com os coeficientes e variáveis definidos por:

$$A = 16s(n^2 + k^2) \quad (5.1a)$$

$$B = \left[(n+1)^2 + k^2 \right] \left[(n+1)(n+s^2) + k^2 \right] \quad (5.1b)$$

$$C = \left[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1) \right] 2 \cos \varphi \quad (5.1c)$$

$$- k \left[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2) \right] 2 \sin \varphi$$

Caracterização de filmes de CdS preparados pela técnica de deposição por laser pulsado (PLD)

$$D = \left[(n-1)^2 + k^2 \right] \left[(n-1)(n-s^2) + k^2 \right] \quad (5.1d)$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (5.1e)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (5.1f)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (5.1g)$$

onde α e k são o coeficiente de absorção e o coeficiente de extinção óptica.

Se observarmos a Figura 5.4, vemos que podemos dividir os espectros em quatro zonas com diferente absorção: forte, media, fraca e transparente. Estas zonas estão definidas pela dependência do índice de refração com o comprimento de onda.

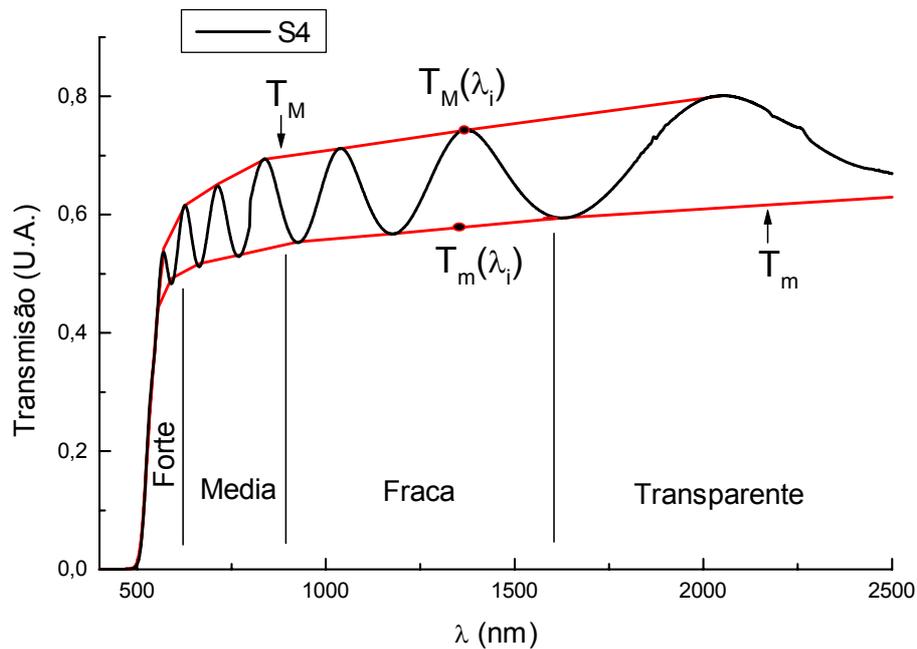


Figura 5.4 Espectro de transmissão do CdS evaporado com 532 nm. O significado das curvas T_M e T_m se define no texto.

Fora das regiões de forte e media absorção podemos supor que $\alpha \sim 0$. Então, seguindo a expressão (5.1g) podemos afirmar que $k \sim 0$. Ao substituir $k=0$ nas expressões (5.1) obtemos:

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x \cos \varphi + D'x^2} \quad (5.2)$$

onde:

$$A' = 16n^2s \quad (5.2a)$$

$$B' = (n+1)^3(n+s^2) \quad (5.2b)$$

$$C' = 2(n^2-1)(n^2-s^2) \quad (5.2c)$$

$$D' = (n-1)^3(n-s^2) \quad (5.2d)$$

Os extremos das franjas de interferência estão definido pelos valores do φ , deste modo se φ for igual a $2m\pi$ com m inteiro obtemos um mínimo no denominador da expressão (5.2) e um máximo para T da mesma maneira que se φ for $(2m+1)\pi$ então teríamos um mínimo para T . Logo, podemos escrever:

$$T_M = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (5.3)$$

$$T_m = \frac{A'x}{B' + C'x + D'x^2} \quad (5.4)$$

Como $n(\lambda)$ e $x(\lambda)$ são funções contínuas de λ então podemos considerar T_M e T_m como funções contínuas de λ . Para um dado λ_i achamos valores de $T_M(\lambda_i)$ e $T_m(\lambda_i)$ como mostra-se na Figura 5.4.

Comparando o recíproco da equação (5.4) ao recíproco da equação (5.3) obtemos uma expressão independente de x :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C'}{A'} \quad (5.5)$$

Se agora substituirmos as equações (5.2a) e (5.2c) em (5.5) obtemos que o índice de refração pode ser escrito como:

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (5.6)$$

onde:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (5.7)$$

Deste modo podemos calcular o índice de refração de um filme fino sobre um substrato transparente. Uma vez determinado n , todas as outras constantes ópticas podem se calculadas diretamente. Aplicando este método às amostras evaporadas com 532 nm, obtemos os resultados mostrados na Figura 5.5.

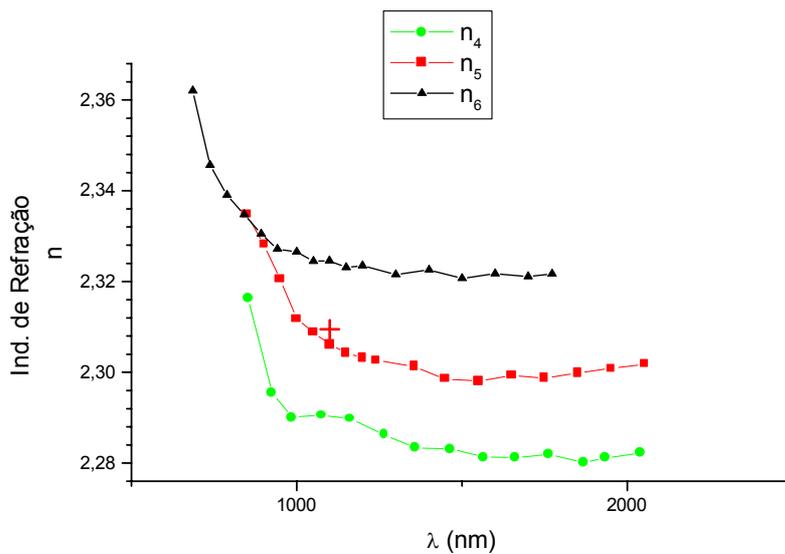


Figura 5.5 Índice de refração n das amostras de CdS evaporadas com 532 nm calculado segundo o método de Swanepoel (Swanepoel, 1983).

Antes de realizar o cálculo da espessura do filme devemos considerar outro detalhe importante que também é citado por Swanepoel, 1983; e que está relacionado com os aglomerados superficiais. Estas irregularidades na

superfície que aparecem nos filmes evaporados com 1064 nm afetam diretamente as amplitudes nas oscilações no padrão de interferência e portanto, os cálculos do índice de refração se afastam consideravelmente do resultado esperado. Para solucionar este problema usamos a expressão empírica de Sellmeier para o índice de refração:

$$n(\lambda)^2 = A + \frac{B}{1 - \frac{C}{\lambda^2}} + \frac{D}{1 - \frac{E}{\lambda^2}} \quad (5.8)$$

onde $A=1.6599$, $B=3.3730$, $C=74748 \text{ nm}^2$, $D=0.0896$, e $E=246325 \text{ nm}^2$ são os coeficientes ajustados a partir dos valores experimentais do índice de refração do cristal de CdS publicados por Madelung, 1982. A figura 5.6 ilustra a boa correlação entre os dados experimentais e o ajuste teórico.

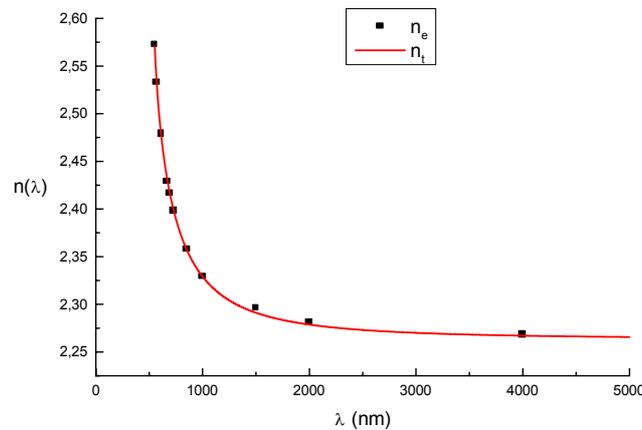


Figura 5.6 Ajuste teórico dos dados experimentais do índice de refração do CdS. n_e é o índice experimental segundo Madelung, 1983; e n_t o ajuste teórico usando a fórmula de Sellmeier.

Se considerarmos que a radiação incide perpendicularmente à superfície do filme então podemos supor que é válida a condição de interferência para um dado comprimento de onda:

$$m\lambda = 2dn(\lambda) \quad (5.9)$$

onde m é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação e $n(\lambda)$ é o índice de refração dependente do comprimento de onda. Se aplicarmos a expressão (5.9) para dois máximos sucessivos correspondentes aos comprimentos de onda λ_1 e λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$) temos então que a espessura d pode ser escrita como:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (5.10)$$

onde n_1 e n_2 correspondem aos valores do índice de refração para λ_1 e λ_2 respectivamente. Deste modo, conhecendo a dependência do índice de refração com o comprimento de onda podemos calcular a espessura do filme. Uma vez achada a espessura é possível aumentar a precisão do cálculo se efetuarmos um procedimento iterativo substituindo o valor achado para d na expressão (5.9) e determinarmos a ordem do máximo ou do mínimo correspondente m para os dados comprimentos de ondas extremas. Como este valor deve ser inteiro, o valor não inteiro achado se aproxima ao inteiro mais próximo. Uma vez determinada a ordem da franja, substituímos novamente na expressão (5.9) para obter o valor corrigido da espessura. Este valor de d é muito sensível às variações do índice de refração. Variações de 1% dos índices de refração calculados geram uma variação na espessura de 0.009 μm . Se olharmos para a Tabela 5.1, vemos que os erros no cálculo da espessura dos filmes evaporados com 532 nm são menores que esse valor o que determina um erro no índice de refração menor que 1%. Já no caso dos filmes evaporados com 1064 nm os erros são maiores o que é de esperar se consideramos que o índice de refração usado é o índice do cristal de CdS.

Se observarmos atentamente as Figuras 5.1, 5.2 e a Tabela 5.1, vemos que a separação entre máximos sucessivos aumenta para uma diminuição da espessura do filme. Este resultado é interessante do ponto de vista qualitativo

para extrair informação rápida das curvas de transmissão já que em várias situações uma simples medida de transmissão pode definir o rumo de uma experiência. Vamos supor que para um λ_1 fixo temos que o máximo seguinte aparece em $\lambda_2 = \lambda_1 + \Delta\lambda$. Se dividirmos a expressão (5.10) por λ_2 obtemos:

$$d(\Delta\lambda) = \frac{\lambda_1}{2 \left[n_1(\lambda_1) - \frac{n_2(\lambda_1 + \Delta\lambda)\lambda_1}{\lambda_1 + \Delta\lambda} \right]} \quad (5.4)$$

e usando a expressão (5.3) para o índice de refração obtemos a dependência que se mostra na Figura 5.7

Antes de terminar com esta seção gostaria de destacar que a importância da procura de um método simples de cálculo da espessura de filmes finos sobre substratos transparentes tem caráter local e está determinada pela falta de equipamentos adequados como elipsômetros, ou perfilômetros.

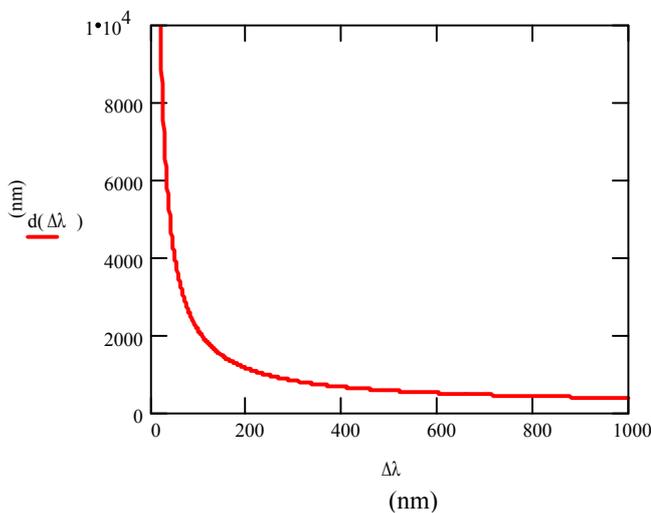


Figura 5.7 A espessura em função da distancia entre máximos sucessivos. Para valores de $\Delta\lambda$ pequenos a queda na espessura é abrupta.

As comparações dos cálculos da espessura pelo método de Swanepoel com os resultados experimentais permitem obter erros na determinação da espessura da ordem dos achados no nosso trabalho (Swanepoel, 1983 e Ullrich e col., 1998). Por outro lado é importante notar a possibilidade de determinar de forma direta as constantes ópticas dos filmes finos.

5.3 Influência de concentração de impurezas sobre a absorção.

Além do índice de refração e a espessura do filme existem outras grandezas físicas importantes que caracterizam a resposta dos filmes finos aos estímulos externos. No nosso caso como estamos trabalhando com um semicondutor uma das características mais importantes que merece ser estudada é a largura da banda proibida (*Gap*). Esta largura afeta diretamente a absorção do material. Em uma medida de absorção devemos esperar que para comprimentos de onda acima do limiar (comprimentos de ondas correspondentes a energias menores que E_g , a largura da banda proibida do semicondutor) a absorção se anula e para comprimentos de onda menores cresce com a diminuição do comprimento de onda. Mas se observarmos as curvas das Figuras 5.1 e 5.2, podemos ver que outro fenômeno também acontece e ele está relacionado com o deslocamento das curvas no eixo horizontal. Se o limiar de absorção (ou transmissão) depende do *gap* e este limiar muda de um filme para outro então podemos relacionar esta mudança com os parâmetros de deposição.

Nesta seção vamos tentar explicar o deslocamento do limiar de absorção e sua relação com o *gap* do material. Veremos também o efeito de parâmetros como a concentração de impurezas e sua relação com as condições de deposição. Para começar vamos relembrar os mecanismos que participam na absorção de

um fóton com energia $h\nu$ (eV) por um semicondutor de *gap* direto. Para um semicondutor intrínseco é de esperar que a absorção de um fóton por um elétron na banda de valência aconteça se o fóton tem energia suficiente para produzir uma transição permitida do elétron entre a banda de valência e a banda de condução. No caso de uma estrutura de bandas do tipo parabólica como acontece com o CdS, o fóton liga o estado E_i na banda de valência com o estado E_f na banda condução gerando um comportamento do tipo degrau no coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$ do material. Este resultado é predito na teoria (Penkove, 1971) obtendo-se a expressão (5.5) para $\alpha(h\nu)$:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{para } h\nu \geq E_C \quad (5.5)$$

onde A é uma constante, $h\nu$ é a energia do fóton, e E_g é a energia do *gap* do material. A Figura 5.8 mostra o limiar de absorção da amostra de CdS; S4, evaporada com 532 nm. Segundo a Figura 5.8 podemos achar uma energia que define o que chamamos de ponto crítico. Para energia $h\nu \geq E_C$ obtemos uma magnífica correlação entre a expressão (5.5) e os resultados experimentais, mais para valores de $h\nu \leq E_C$ outro comportamento parece emergir das curvas. Os valores da energia do *gap*, E_g , que aparecem na Tabela 5.1 foram obtidos a partir da interseção da reta $\alpha(h\nu)^2$ com o eixo da energia. Para energias abaixo do ponto crítico temos um comportamento que sugere um crescimento exponencial do coeficiente de absorção com a energia. Na década de 50 Urbach achou experimentalmente que para uma emulsão fotossensível ao variar a temperatura T existia um comportamento do coeficiente de absorção que podia ser descrito pela expressão $d\ln\alpha/dh\nu = -1/kT$. Este resultado mais tarde se converteu na conhecida lei de Urbach.

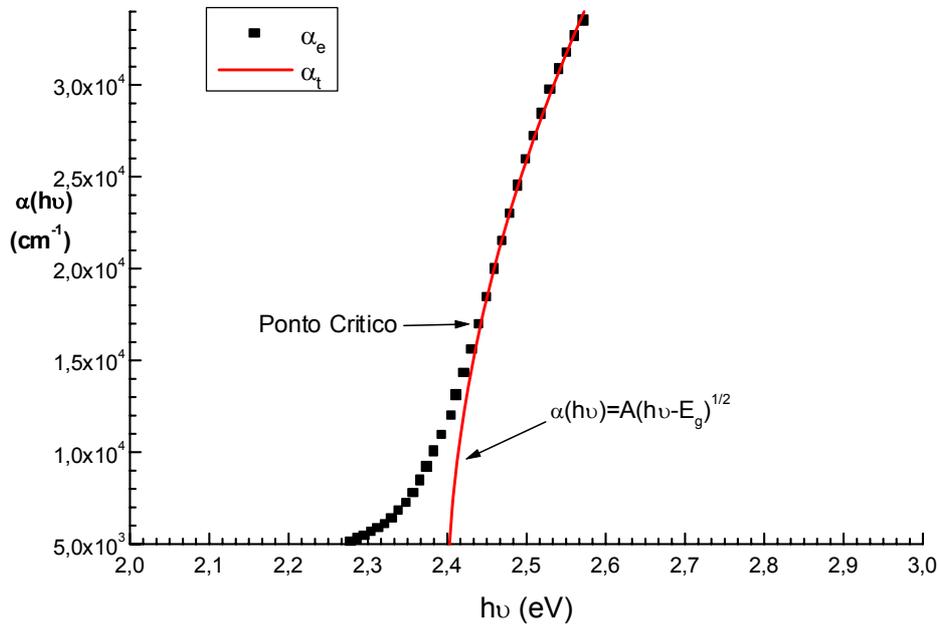


Figura 5.8 Curva do coeficiente de absorção da amostra S4. A partir da expressão (5.8) podemos achar o valor da energia para o qual acontece uma mudança na dinâmica do processo de absorção. Este valor de E_C define o que chamamos de ponto crítico.

É simples ver que um comportamento deste tipo pressupõe um crescimento exponencial do coeficiente de absorção. Em essência o significado de lei de Urbach é que a inclinação da reta $\ln\alpha$ é uma constante que depende da temperatura. No nosso caso todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Uma expressão que descreve este comportamento foi usada por Ullrich e col. 2001b, para ajustar segundo a lei de Roosbroeck-Shockley a fotoluminescência de filmes finos de CdS evaporados por PLD. O que eles chamaram de lei de Urbach modificada pode ser escrita como:

$$\alpha(h\nu) = A \sqrt{\frac{E_0}{2}} \exp\left(\frac{h\nu - E_C}{E_0}\right) \quad \text{para } h\nu \leq E_C \quad (5.6)$$

onde A é uma constante, e E_0 é um parâmetro que depende da temperatura e da concentração de impurezas no material. Usando a expressão (5.6) podemos reescrever a lei de Urbach na forma diferencial:

$$\frac{d \ln \alpha}{dh\nu} = \frac{1}{E_0} \quad (5.7)$$

Como o parâmetro E_0 é uma medida de natureza intrínseca do semicondutor qualquer variação deste parâmetro para uma mesma temperatura, deve estar associada a uma variação da concentração de impurezas do material. Este resultado está de acordo com Penkove 1965, e sua mesma idéia será usada aqui para determinar a variação relativa da concentração de impurezas dos filmes finos com os parâmetros de deposição.

Se igualarmos as expressões (5.5) e (5.6) no ponto crítico obtemos que a energia crítica é igual a:

$$E_C = E_g + \frac{E_0}{2} \quad (5.8)$$

Se o parâmetro E_0 diminui obtemos que a energia crítica se aproxima ao valor da energia do *gap* e, portanto o comportamento do semicondutor se torna mais intrínseco o que se traduz numa diminuição da concentração de impurezas. Este comportamento foi demonstrado por Penkove, 1965 para o GaAs.

Se aplicarmos a expressão (5.7) aos espectros de absorção das amostras de CdS evaporadas com diferentes fluências obtemos o comportamento para o parâmetro E_0 que é mostrado na Figura 5.9. Como podemos observar, E_0 aumenta para as menores fluências da radiação de evaporação o que é esperado segundo a análise feita da expressão 5.8.

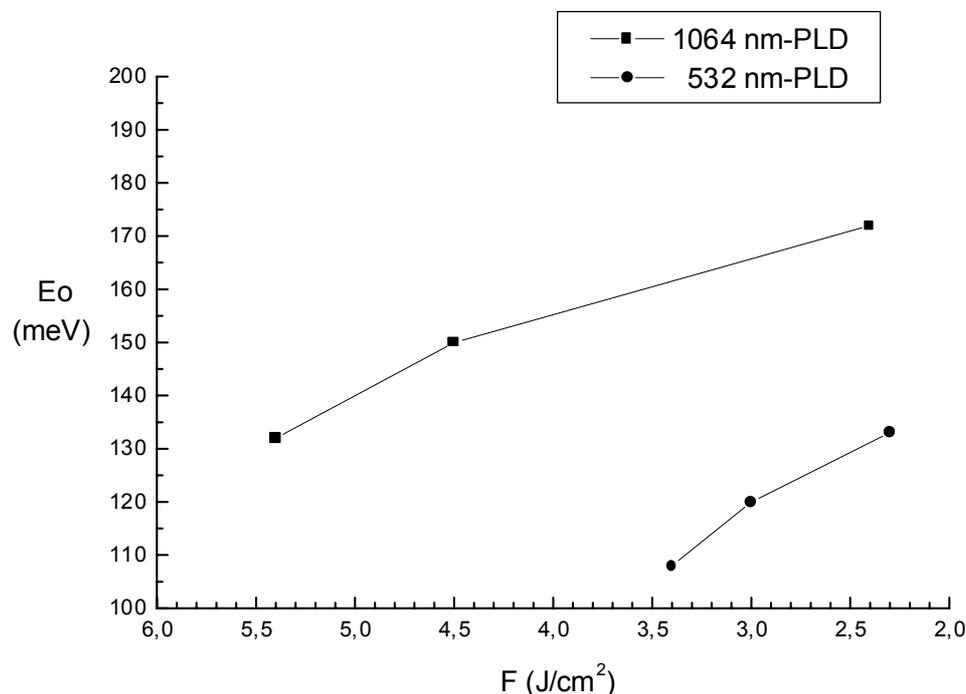


Figura 5.9 Variação do parâmetro E_0 com a fluência da radiação de evaporação. A diminuição da fluência é equivalente a um aumento na concentração de impurezas.

Para entender melhor o efeito da fluência sobre a concentração de impurezas devemos observar um aspecto muito importante de PLD e que chamamos de *evaporação congruente*. Como foi mencionado no capítulo 2 a possibilidade que PLD oferece de transferir a estequiometria do alvo para o substrato situa na frente de muitas técnicas de evaporação de filmes finos. Entretanto esta boa transferência tem seus limites e na realidade o filme obtido em geral tem um déficit do elemento mais volátil. No caso do CdS no processo de evaporação temos segregação de enxofre atômico S, e diatômico S₂ numa maior escala do que o cádmio, Cd (Namiki e col., 1986). Deste modo a composição final do filme será Cd_{1+x}S_{1-x} com x dependendo dos parâmetros de deposição. As medidas de composição feitas com o microscópio eletrônico indicam valores

de x menores a 0.01, mas os resultados não são satisfatórios porque estão dentro do erro de medição do aparelho. Não obstante, são uma medida qualitativa das boas estequiometrias obtidas.

Como vemos na Figura 5.9 uma diminuição da fluência aumenta o parâmetro E_0 como resultado de um aumento na concentração de impurezas. Este aumento pode ser explicado se temos em conta que um aumento na fluência aumenta a temperatura de vaporização. Logo, o volume contido no comprimento de penetração da radiação, δ , alcança rapidamente o calor de vaporização aumentando a taxa de evaporação. A rapidez com que o processo acontece determina a quantidade de enxofre que consegue ser segregado da superfície antes que o processo de deposição conclua. Porém não só a fluência determina o valor de x . Como podemos observar na Figura 5.9 para as amostras evaporadas com 532 nm a concentração de impurezas é menor que as obtidas para as evaporadas com 1064 nm. Um comprimento de onda de evaporação menor também tem um menor comprimento de penetração δ , e como consequência a taxa de evaporação também aumenta diminuindo a concentração de impurezas. O fato de que estes resultados apareçam para fluências menores no caso de 532 nm é de esperar se temos em conta, como foi visto no capítulo 4, que a absorção para 1064 nm do CdS é fundamentalmente absorção de dois fótons.

A seguir podemos deixar de lado o tema da concentração de impurezas que será retomado nos capítulos 6, onde se estudará a formação das bandas de impurezas e seus efeitos na largura da banda proibida; e complementar os resultados com o ajuste feito segundo a expressão (5.6). A energia do ponto crítico E_C se obtém a partir da expressão (5.8), e com os valores de E_g e A calculados obtemos o ajuste mostrado na Figura 5.10.

Com este resultado encerramos o capítulo que foi destinado fundamentalmente a explorar as potencialidades de uma de caracterização muito simples e que fornece dados tão importantes como a espessura e as constantes ópticas de filmes finos. Com simples considerações foi achado o *gap* óptico do semiconductor e foi especialmente implementado um método simples para estimar a variação relativa da concentração de impurezas e sua relação com os parâmetros de deposição Estes resultados são de inestimável valor no projetar dos experimentos e na otimização do processo de crescimento.

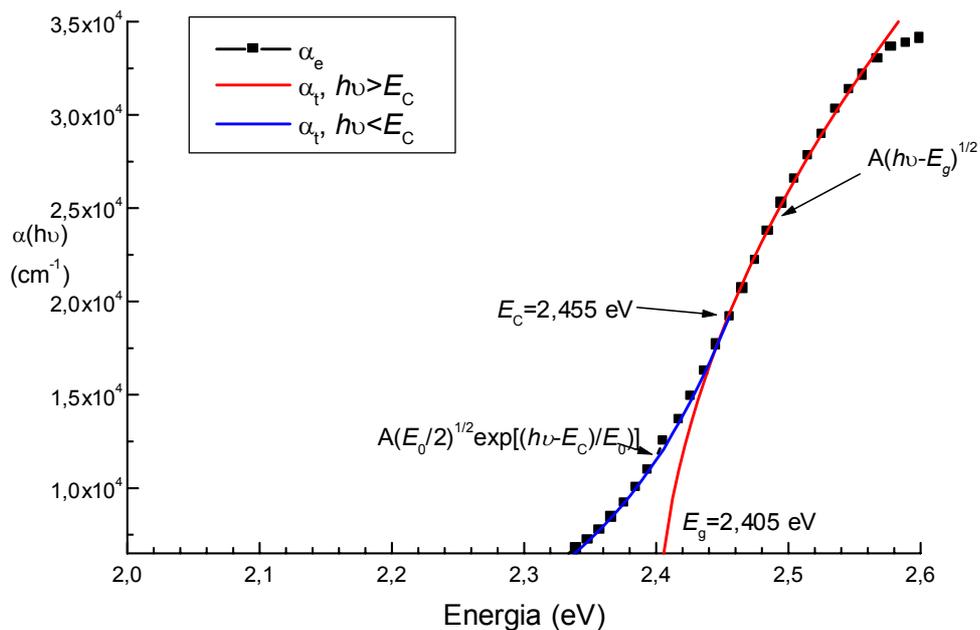


Figura 5.10 Ajuste teórico dos resultados experimentais segundo as expressões (5.5) e (5.6) do texto. Foi escolhido arbitrariamente o espectro correspondente à amostra S4. Resultados análogos são obtidos para as outras amostras.

CAPÍTULO 6

**EFEITO DAS BANDAS DE IMPUREZAS DO $\text{Cd}_{1+x}\text{S}_{1-x}$ SOBRE
ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO E A FOTOLUMINESCENCIA**

6.1 Introdução

No capítulo 5 demonstramos que no processo de crescimento de filmes finos de CdS mediante a técnica de PLD acontece uma inevitável segregação do material mais volátil. Este afastamento da estequiometria perfeita gera uma concentração de impurezas que como vimos afeta a resposta óptica do material. No caso do CdS, a segregação de enxofre produz um excesso de Cd na estrutura cristalina. O Cd tem dois elétrons no último nível de energia formando então uma impureza doadora. O efeito dos parâmetros de deposição sobre a concentração do excesso de Cd é um ponto muito importante já que ele define a resposta do material a estímulos externos. Variando um parâmetro como a duração do pulso laser, por exemplo, podemos ter resultados completamente opostos. Escolhendo adequadamente as condições da evaporação podemos aumentar ou diminuir o *gap* do material a vontade, mexer com o pico de fotoluminescência, definir o limiar de absorção. Neste capítulo estudaremos os mecanismos de formação dos níveis de impurezas. Usaremos a técnica de absorção no infravermelho médio e distante por transformada de Fourier para estudar as transições entre os níveis de impurezas e com a banda de condução. Também serão estudados os espectros de fotoluminescência gerados por excitações no ultravioleta e sua relação com a concentração de impurezas. Desta maneira encerramos a caracterização dos filmes finos de CdS evaporados pela técnica de PLD.

6.2. Formação das bandas de impurezas.

Um cristal semiconductor perfeito de CdS tem uma estrutura de bandas bem estabelecida separadas de maneira precisa pela energia do *gap*. Se nesse semiconductor é introduzida uma alta concentração de impurezas, a estrutura de banda é perturbada originando um distúrbio na distribuição parabólica de estados e dando lugar à formação de uma cauda de estados que se prolonga dentro da banda proibida (Parmenter, 1955). Este efeito mereceu grande atenção no caso do germânio e do gálio, mas não tem sido muito estudado para filmes de materiais como o CdS. Em geral a maioria dos autores atribuem a formação da cauda de estados a várias causas entre as que podemos destacar as seguintes:

(1) A superposição espacial dos níveis discretos de um numero muito grande de impurezas formam uma banda que migra para a banda intrínseca mais próxima (Stern, 1955). Este fenômeno afeta só uma banda dependendo da natureza doadora ou receptora da impureza como se mostra na Figura 6.1a. Se a banda afetada for à banda de condução, para baixas temperaturas os níveis de impureza encontram-se ocupados e a cauda não participa de processos de absorção. Para temperaturas maiores e com o nível de Fermi localizado perto do fundo da banda de condução se espera que os efeitos da cauda alterem o limiar de absorção produzindo uma diminuição do *gap* efetivo do material como foi demonstrado no capítulo 5. Se a concentração de impurezas é tão alta que faz o nível de Fermi penetrar dentro da banda de condução então o resultado é completamente oposto gerando um aumento do *gap* que é conhecido como o fenômeno de preenchimento de banda (band filling) ou efeito Burstein-Moss (Penkove 1971). Exemplos deste efeito em filmes finos de CdS crescidos por PLD pode ser encontrado em Ullrich e col, 2001. Se a

concentração de impurezas doadoras for compensada por uma concentração semelhante de impurezas receptoras então o fenômeno se translada para ambas as bandas tendo um quadro semelhante ao da Figura 6.1a, mas que inclui a banda de valência.

(2) O segundo mecanismo está relacionado com a acomodação das impurezas na rede gerando tensões localizadas (compressões e dilatações). O potencial resultante de deformação incrementa localmente o *gap* (compressão) e em outro ponto o diminui (dilatação), Figura 6.1b (Penkove, 1971).

(3) O terceiro mecanismo encontrado na literatura está vinculado com as forças eletrostáticas que os átomos de impurezas ionizados, distribuídos de maneira aleatória, exercem sobre os elétrons nas bandas correspondentes. O resultado é uma oscilação da posição do topo da banda de valência acompanhada pelo fundo da banda de condução que se propaga no material mantendo constante a separação entre elas (Bagaev, 1964).

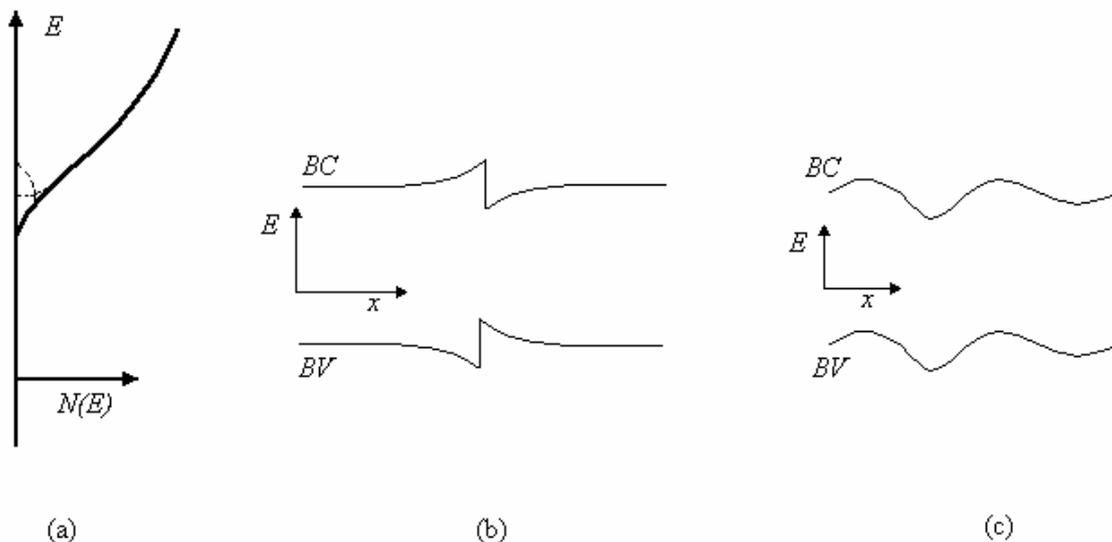


Figura 6.1 Formação da cauda de estados devido a (a) banda de impurezas; (b) potencial de deformação; (c) interação impureza-portador.

Como foi demonstrado no capítulo 5 existe uma concentração de impurezas que afeta a absorção do material deslocando o limiar no eixo da energia. Este

resultado experimental foi relacionado com o excesso de cádmio, Cd, produzido durante o processo de evaporação pela segregação de enxofre (Ullrich 2001a). A falta local de um elemento na molécula gera defeitos na topologia da rede cujos efeitos são relevados pela presença de desordem estrutural originados durante o processo de crescimento do filme.

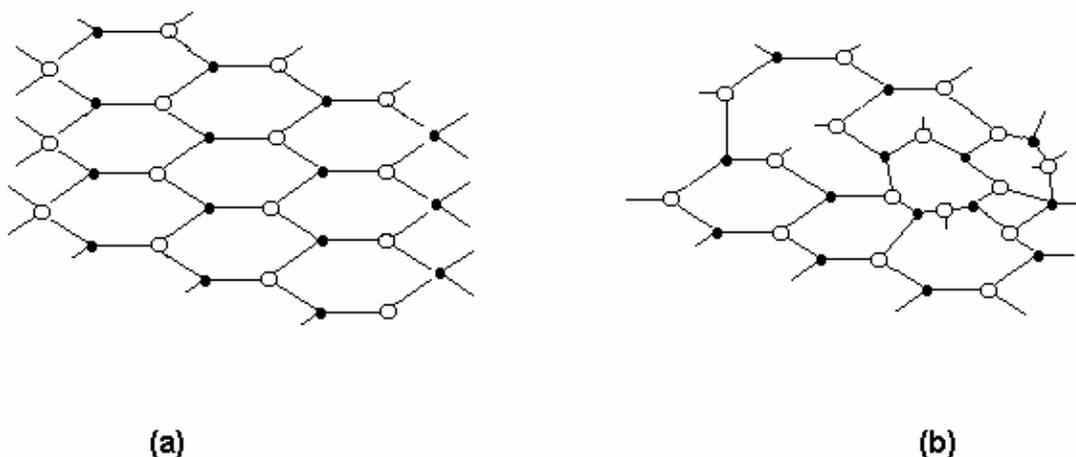


Figura 6.2 Estrutura hexagonal: (a) ordenada, (b) desordem topológica acompanhada da formação de enlaces com valência não saturada (*dangling bonds*).

O átomo de Cd tem dois elétrons na última camada que cede para formar o enlace covalente com o enxofre. Se um átomo de enxofre é retirado o número de coordenação não é mantido e, portanto a valência individual dos átomos não se satura dando origem ao fenômeno conhecido como “*dangling bonds*”, Magelung 1981 e é ilustrado na Figura 6.2. A vacância de um átomo de enxofre deixa um elétron não emparelhado no Cd. A interação deste elétron com o resto do cristal é débil, mas ela influi sobre a atração do elétron com o núcleo do Cd formando uma órbita de grande raio. Seu comportamento é semelhante ao de um átomo de hidrogênio. Desta forma o problema se reduz a procurar os níveis de energia de um átomo hidrogenoide, e para resolvê-lo

temos que considerar as seguintes circunstâncias: como elétron se encontra não só no campo coulombiano do íon de Cd, senão também no campo periódico da rede temos de lhe atribuir a massa efetiva m^* . Além disso, a interação com o resto do átomo de Cd, cuja carga é Ze , acontece num sólido com constante dielétrica K . Tendo em conta tudo isto, a energia potencial do elétron do átomo de impureza será:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi K \varepsilon_0 r} \quad (6.1)$$

onde K é a constante dielétrica do material e ε_0 é a constante dielétrica do vácuo. Ao escrever $U(r)$ na forma (6.1) estamos supondo que a distancia entre as cargas em interação é suficientemente grande para considerá-las pontuais.

Tendo em conta as considerações anteriores podemos escrever a equação de Schrödinger para o elétron não emparelhado do cádmio na forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi K \varepsilon_0 r} \right) \psi = E_n \psi \quad (6.2)$$

Por analogia com a solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio pode-se obter o auto-valor da energia deste elétron:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m^*}{\hbar^2 K^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m}{\hbar^2 K^2 \varepsilon_0^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2} \quad (6.3)$$

Aqui a origem do sistema de referencia para a energia se considera a partir do fundo da banda de condução e $n \geq 1$ é o número quântico principal. Se substituírmos os valores numéricos para m , e , \hbar , e ε_0 a energia expressa em eV fica da seguinte maneira:

$$E_n = -\frac{13.6Z^2}{K^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2} \quad (6.4)$$

A grandeza 13.6 eV é a energia de ionização do átomo de hidrogênio. Logo, a energia de ionização do átomo de impureza será igual ao modulo da energia do estado fundamental ($n=1$):

$$E_d = \frac{13.6Z^2}{K^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \quad (6.5)$$

Como podemos ver, a energia de ionização E_d do átomo de impureza é K^2 vezes menor que a energia de ionização do átomo de hidrogênio. Da expressão (6.5) se segue também que E_d depende de Z^2 , ou seja, o nível do íon de impureza de carga dupla encontra-se na banda proibida mais baixo que o nível do íon de carga simples. Se notarmos que $K = 8.9$ (Penkove, 1971), $m^* = 0.22m$ (Madelung, 1982) e $Z=2$ obtemos para a energia de ionização do átomo de impureza (Cd) que $E_d=0.151$ eV.

Para observar transições desta ordem de grandeza é preciso excitar o material com comprimentos de onda na região do infravermelho médio e distante. Com este objetivo foram realizadas medidas de absorção no infravermelho pela técnica de espectroscopia por transformada de Fourier usando um espectrômetro modelo Bomem MB-100 com resolução de 8 cm^{-1} no modo de reflexão e ângulo de incidência de 45° . Os resultados são mostrados nas Figuras 6.3 e 6.4. Como podemos ver, obtemos efetivamente um pico de absorção que se enquadra na faixa de energia de ionização calculada seguindo o modelo do átomo hidrogenoide. Para um átomo isolado os níveis de energia seriam discretos, mas a superposição dos níveis discretos com $n=1$ gera o que se poderia chamar de banda-s. Cálculos semelhantes foram feitos por Stern e Talley (1955). Segundo os autores, o nível de Fermi para $T=0$ é dado por:

$$E_F = \varepsilon_s + \Delta_s \quad (6.6)$$

onde ε_s é a energia do fundo da banda-s e Δ_s é a largura da banda.

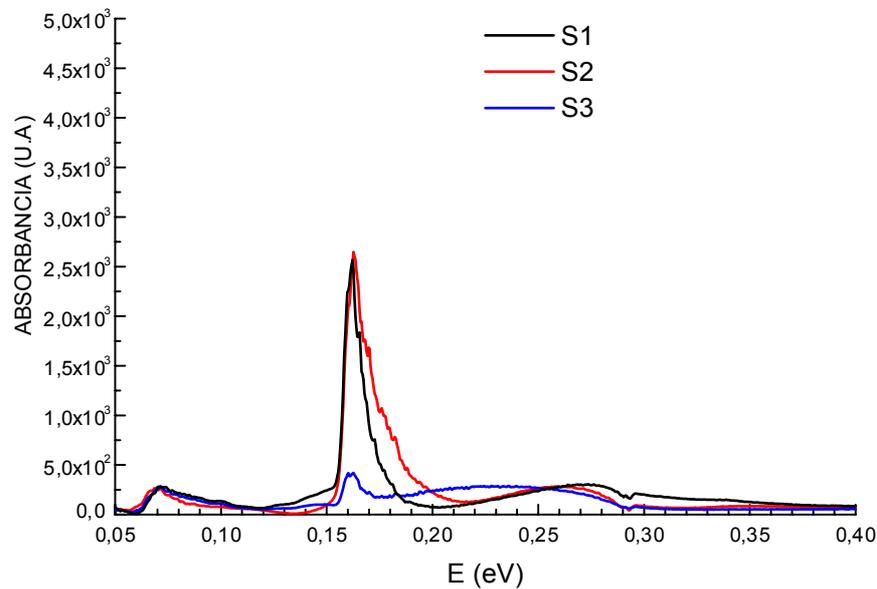


Figura 6.3 Espectro de absorção no infravermelho nas amostras evaporadas com 1064 nm.

Para $T=0$ K devemos esperar que todos os estados abaixo do nível de Fermi estejam ocupados e deste modo deve acontecer uma drástica diminuição da absorbância para energias acima de $E_F \approx -159$ meV. No entanto, como as medidas foram realizadas com $T=300$ K observamos transições até aproximadamente 135 meV, o que é explicado se temos em conta que a energia térmica das partículas a temperatura ambiente é de aproximadamente 25 meV. Se compararmos as Figuras 6.3 e 6.4, notamos que diferença fundamental acontece na região de energias abaixo o nível de Fermi. No caso das amostras evaporadas com 1064 nm são observadas transições que não podem ser explicadas segundo o modelo usado e cuja origem deve estar relacionado com o aumento da concentração de impurezas.

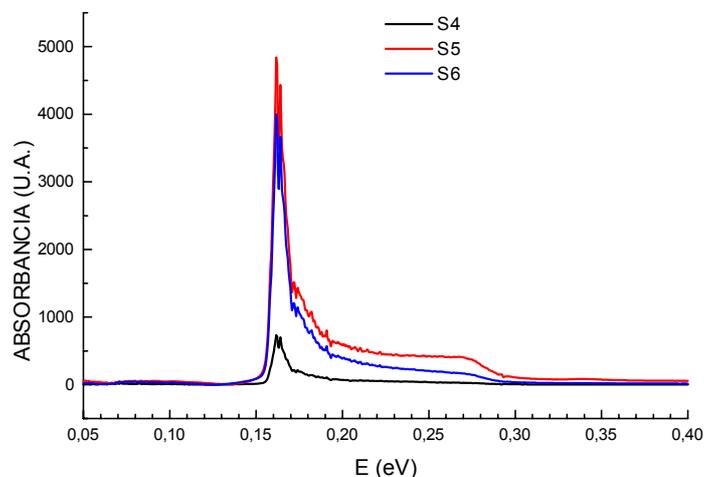


Figura 6.4 Espectro de absorção no infravermelho nas amostras evaporadas com 532 nm.

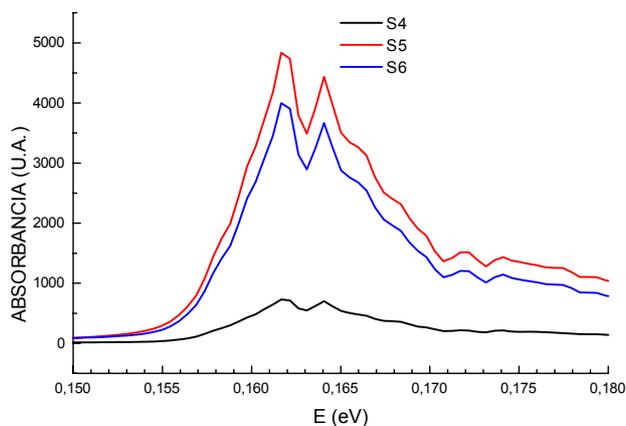


Figura 6.5 Detalhe da região de desdobramento da banda de impurezas para os filmes evaporados com 532 nm. O desdobramento acontece com a diminuição da concentração de impurezas.

Como vimos anteriormente, as amostras evaporadas com 1064 nm apresentam maior concentração de impurezas e é de esperar também um maior número de defeitos originados pela presença de uma alta densidade de aglomerados superficiais. Outro detalhe característico das curvas correspondentes aos

filmes evaporados com 532 nm é o surgimento de dos picos na região correspondente à banda de impureza. A Figura 6.5 mostra a região da banda de impureza com o desdobramento mencionado. É provável que a interação elétron-elétron seja responsável pelo desdobramento da banda-s. As respostas a todas estas questões implicariam uma grande complexidade nos cálculos que no momento foge de nosso objetivo.

É importante destacar que o caso em que a concentração de impurezas é tão elevada que o nível de Fermi migra para dentro da banda de condução (o já mencionado efeito Burstein-Moss) tem sido amplamente estudado e teorizado, i.e. Girvin 1978, mas no nosso caso não foi achada bibliografia atualizada que abordasse o tema com profundidade. Aprofundar na direção da compreensão da formação da banda de impurezas no semiconductor é de extrema importância para um completo entendimento do processo de evaporação e de deposição com laser pulsado. Para encerrar as medições feitas com vista a caracterizar as propriedades dos filmes de CdS, implementamos a técnica de fotoluminescência. Na seção seguinte veremos os detalhes das medições.

6.3 Espectros de fotoluminescência.

A fotoluminescência a temperatura ambiente correspondente com a energia do *gap* do CdS, é considerada como uma medida da alta qualidade dos filmes evaporados já que na maioria dos casos não é observado nenhum pico ou a fotoluminescência encontra-se visivelmente dominada pela emissão de luz amarelada ou avermelhada claramente abaixo do *gap*. Um exemplo disto são os resultados obtidos por (Bouchenaki e col., 1991), onde foi usada a técnica de evaporação térmica e a técnica de CSVT (Closed Space Vapor Transport) para obter filmes finos de CdS e não foi visto emissão alguma excitando com

476 nm. Já outro trabalho usando “spray pyrolysis” (Feldman 1981) e CBD (Chemical Bath Deposition) (Gracia-Jimenez e col. 1984, Lozada-Morales e col. 2001) publicaram valores de fotoluminescência com picos que vão de 1.2 a 2.6 eV dependendo das altas temperatura de tratamento térmico posterior. Por outro lado contrastam os resultados obtidos usando a técnica de PLD com picos de fotoluminescência em 2.49 eV publicados por Ullrich e col. 2001a sem tratamento térmico posterior.

Tabela 5.1 Parâmetros de crescimento dos filmes finos de CdS por PLD. λ_{evap} é o comprimento de onda de evaporação, E é a fluência e d é a espessura dos filmes.

Amostra	λ_{evap} (nm)	E (J/cm ²)	d (μm)	<i>Pico de emissão</i> (eV)
S1	1064	2.4	1.324 ± 0.022	2.457
S2	1064	5.4	2.884 ± 0.025	2.429
S3	1064	4.5	1.903 ± 0.027	2.420
S4	532	3.4	0.904 ± 0.005	2.416
S5	532	2.3	0.455 ± 0.006	2.440
S6	532	3.0	0.785 ± 0.004	2.435

Para realizar as medições foi montado o sistema descrito no Capítulo 3 e as amostras excitadas com o terceiro harmônico do laser de Nd:YAG correspondente a 354 nm com duração do pulso de laser de 10 ns. A luz polarizada linearmente ($E \perp c$) incidia formando um ângulo de 45° com a superfície do filme. Os resultados foram coletados e processados por computador. Como podemos ver na Figuras 6.6 e 6.7 as amostras apresentam efetivamente sinal de fotoluminescência na região do *gap* para filmes de CdS. Como é de esperar variações das curvas de fotoluminescência acontecem para os diferentes parâmetros de deposição. As amostras evaporadas com 1064 nm apresentam sinais mais intensos determinados pelas maiores espessuras dos

filmes evaporados. Como podemos ver na Tabela 6.1 as variações de espessura também justificam as variações de intensidades obtidas na Figura 6.6.

Um aumento da fluência do pulso laser acarreta uma diminuição do valor da energia correspondente ao máximo de fotoluminescência. É notável o fato de que os valores obtidos encontram-se muito próximos do valor considerado para o *gap* de filmes de CdS ($E_{gap}=2.46$ eV). Se compararmos estes resultados com os publicados por Ullrich e col. 2001a, vemos que uma diferença fundamental acontece devido à duração dos pulsos laser usados. No trabalho mencionado acima foram obtidos filmes finos de CdS por PLD com um comprimento de onda de evaporação de 1064 nm, mas com pulsos de 150-180 μ s, muito longos comparados com os nossos de 10 ns. Esta diferença de duração do pulso muda a dinâmica de evaporação lembrando mais uma evaporação térmica onde acontece uma maior segregação de enxofre e, portanto, um aumento da concentração de impurezas.

Apesar das amostras evaporadas com 532 nm apresentarem baixas intensidades comparadas com as amostras evaporadas com 1064 nm, o fato delas mostrar fotoluminescência no verde a temperatura ambiente é muito interessante e até onde conhecemos é um resultado original. Trabalhos anteriores como o de Perna e col. 2000 e Perna e col. 2001 mostram uma marcada dificuldade em observar emissão no verde a temperatura ambiente.

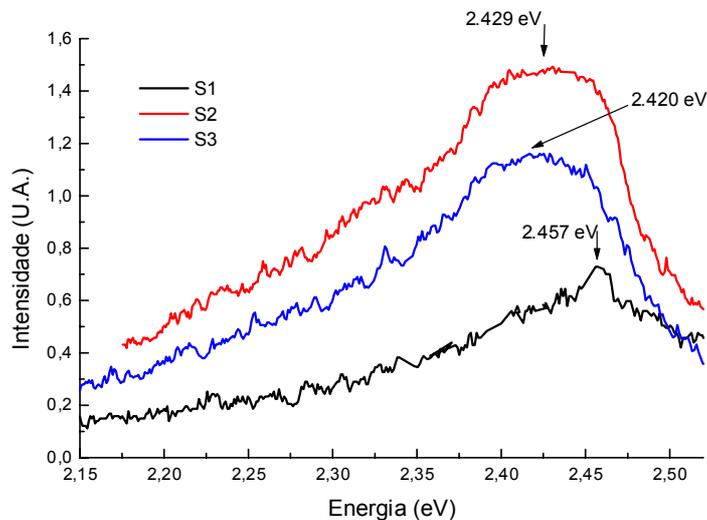


Figura 6.6 Espectros de fotoluminescência das amostras de CdS evaporadas com 1064 nm. O comprimento de onda de excitação foi de 354 nm.

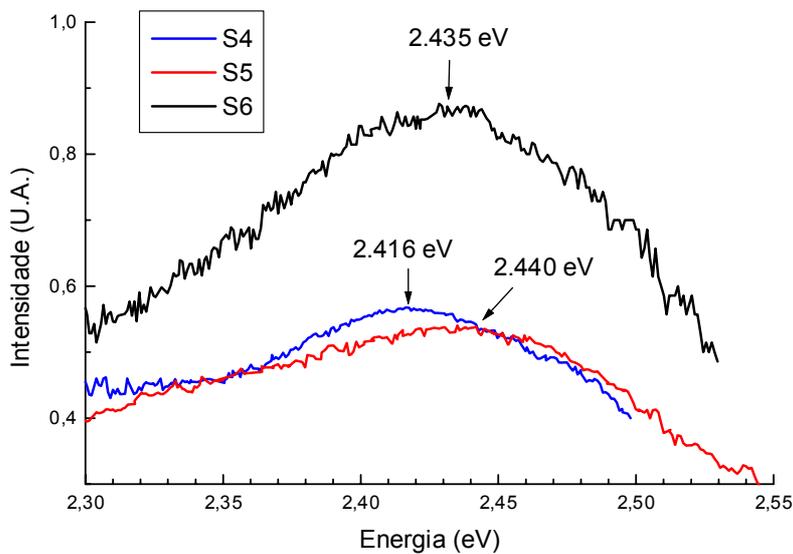


Figura 6.7 Espectros de fotoluminescência das amostras de CdS evaporadas com 532 nm. O comprimento de onda de excitação foi de 354 nm.

As Figuras 6.6 e 6.7 mostram que os máximos de fotoluminescência se encontram muito próximos do valor do *gap* intrínseco para filmes finos de

CdS (ver, Ullrich 2001a). As variações achadas são menores que 40 meV. Voltando ao modelo do átomo hidrogenóide, a energia da banda- p ($n=2$) segundo a expressão (6.4) está centrada em 38 meV, mas como o nível de Fermi está situado abaixo deste valor as bandas com $n>1$ se encontram não ocupadas e podem participar no processo de emissão através de uma recombinação não radiativa entre o fundo da banda de condução e o nível de impureza e a subsequente recombinação radiativa com energia menor que o *gap* intrínseco. No equilíbrio térmico este processo de recombinação radiativa tem sua máxima eficiência se ele satisfaz o principio de Roosbroeck-Shockley onde a taxa de geração óptica de pares elétron-buraco é igual à taxa de recombinação radiativa, Roosbroeck and Shockley 1954. Segundo este principio o coeficiente de absorção e a intensidade da emissão, estão relacionados pela equação de Roosbroeck-Shockley:

$$I(E) \propto \frac{E^2 \alpha(E)}{\exp(E/kT_c) - 1} \quad (6.7)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T_c a temperatura dos portadores (Ullrich e col. 2001b). Como vemos, a expressão (6.7) depende do coeficiente de absorção $\alpha(E)$. No capítulo 5 vimos que para energias acima do *gap* onde a transmissão é muito baixa, as curvas de absorção ficam muito dominadas pelo ruído de fundo. No entanto, para energias abaixo do *gap* o efeito da concentração de impurezas e dos aglomerados afetam a forma das curvas de absorção desviando-as do resultado esperado. Esta dificuldade faz com que o ajuste da expressão (6.7) usando os dados experimentais não seja satisfatório.

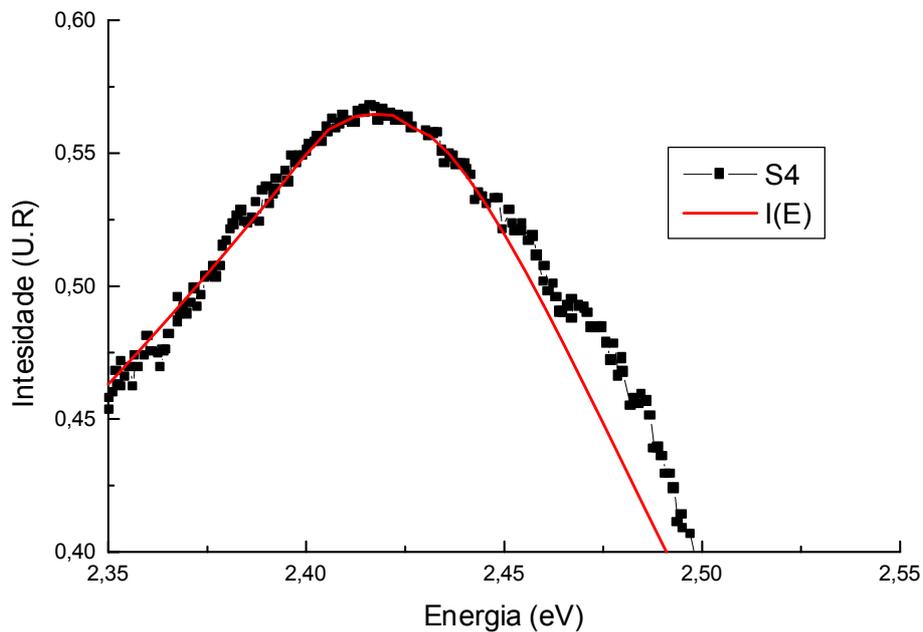


Figura 6.7 Espectro de fotoluminescência da amostra S4 evaporada com 532 nm (preto) e o ajuste teórico segundo a expressão (6.7) (vermelho).

Para evitar este problema podemos usar as expressões (5.5) e (5.6) para o coeficiente de absorção propostas no capítulo 5. A Figura 6.7 mostra o ajuste da fotoluminescência da amostra S4 segundo a expressão (6.7). As amostras evaporadas com 532 nm podem ser ajustadas pela expressão anterior, mas as amostras evaporadas com 1064 nm não satisfazem a relação de Roosbroeck-Shockley. Este é um resultado esperado já que como vimos anteriormente, a evaporação no infravermelho gera um número muito grande de defeitos que aumenta a quantidade de centros de recombinação não radiativos diminuindo assim a eficiência da emissão.

A figura 6.7 é uma confirmação da boa qualidade dos filmes evaporados com 532 nm. Uma boa eficiência na recombinação radiativa do CdS é importante para aplicações tais como a geração de microcavidades capazes de produzir

Caracterização de filmes de CdS preparados pela técnica de deposição por laser pulsado (PLD)

radiação laser induzida pela fotoluminescência. Filmes de CdS evaporados por PLD foram usados para este objetivo com sucesso, Bagnall e col., 1999 e Ullrich e col., 2000.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Para a realização deste trabalho foram fabricados filmes finos de CdS produzidos num sistema de deposição por laser pulsado (PLD), projetado e construído no nosso laboratório com esse objetivo. O trabalho foi dividido em três seções fundamentais. A primeira delas dedicada a dar uma visão geral da história e o desenvolvimento da técnica de PLD assim como seus erros e acertos na produção de filmes finos. A segunda seção que está contida no capítulo 3 foi incluída com o interesse de ajudar na compreensão tanto do processo de interação da radiação com o sólido, a fonte de energia da evaporação, como do processo de crescimento dos filmes a partir do plasma em expansão. A técnica de PLD é muito rica em parâmetros a variar, e cada um deles atua de maneira importante sobre os resultados finais. O resumo feito da inter-relação dos parâmetros de crescimento com as características principais dos filmes é um guia importante na hora de projetar futuros experimentos e produzir novos filmes. Na terceira e última seção que foi incluída nos capítulos 4,5 e 6 foram analisados os resultados experimentais das medidas de caracterização feitas com os filmes obtidos.

Nesta seção foi feita análise da estrutura e a morfologia superficial constatando o crescimento cristalino dos filmes na estrutura hexagonal wurtzite com o eixo c perpendicular à superfície do substrato. A presença de uma alta densidade de aglomerados superficiais nas amostras evaporadas com 1064 nm contrasta com a notável diminuição do seu número ao variar o comprimento de onda de evaporação para 532 nm. Os filmes obtidos nestas novas condições apresentam uma maior orientação perpendicular do eixo c permitindo propor estes filmes como ótimos candidatos para geradores de segundo harmônico.

As medidas de absorção óptica realizadas foram amplamente exploradas através de um método simples para calcular parâmetros importantes como espessura, índice de refração e *gap* óptico dos filmes. A partir das curvas de absorção foi implementado também um método para estimar a variação relativa da concentração de impurezas entre os filmes de CdS e sua relação com os parâmetros de deposição. As baixas concentrações de impurezas e de defeitos são uma das grandes vantagens de PLD, mas é inevitável a segregação de um algum dos materiais nos compostos multicomponentes. No nosso caso a deficiência de enxofre produz um excesso de Cd que influenciou sobre a resposta óptica dos filmes. Para estudar a possível estrutura de bandas de impurezas foram realizadas medidas de absorção no infravermelho médio e distante. Os espectros demonstraram a formação de uma banda de impurezas abaixo do topo da banda de condução cujas energias correspondem com as energias da banda-*s* no modelo hidrogenoide do átomo de Cd embebido no cristal. Finalmente as experiências realizadas de fotoluminescência mostraram picos de emissão no verde que são uma medida da alta qualidade dos filmes. As amostras evaporadas com 532 nm mostraram uma boa correlação com o princípio do balanço detalhado de Roosbroeck-Shockley.

Apesar do CdS ser um material amplamente estudado, a estrutura cristalina e a fotoluminescência mostrada pelos filmes evaporados com 532 nm é um resultado original até onde conhecemos. Grandes são as potencialidades de contar com uma técnica de obtenção de filmes finos como PLD. Muitos trabalhos interessantes podem ser implementados tanto com interesse puramente experimental como de compreensão teórica da complexa dinâmica de crescimento de filmes a partir de um plasma em expansão. Este trabalho representa só o começo na nossa instituição de um longo caminho na produção de novos materiais.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS

Afonso, C.N., R. Serna, J.M. Ballesteros, A.K Petford-Long, and R.C. Doole. Synthesis by PLD of metallic nanoclusters embedded in an amorphous host. *Appl. Surf. Sci.* **127-129**(1998), 339-343.

Bagaev, V.S. e col. Concerning the energy level spectrum of heavily doped Gallium Arsenide. *Sov. Phy-Sol. State.* **6**(5),1093-1098, 1964.

Bagnall, D.M., B. Ullrich, X.G. Qiu and Y. Segawa, Microcavity lasing of optically excited cadmium sulfide thin films at room temperature. *Opt. Lett.* **24**(18), 1278-1280, 1999.

Bouchenaki, C., B. Ullrich, J.P. Zielinger, Luminescence investigation performed on differently prepared thin CdS layers, *J. Lum.* 48/49, 649-654, 1991.

Caroll, K.R., e col, Microwave measurement of dielectric constant of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1845-1847, 1993.

Chang, L.D., M.Z. Tseng, E.L. Hu, and D.K. Fork. Epitaxial MgO buffer layer for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film on GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **60**(14), 1753-1755, 1992.

Cheung, J.T., and T. Magee. Recent progress on LADA Growth of HgCdTe and CdTe epitaxial layer. *J. Vac. Sci. Tech* **A1**(3), 1604-1607, 1983a.

Cheung, J.T. Epitaxial growth of $\text{Hg}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te}$ by laser-assisted deposition. *Appl. Phys. Lett.* **43**(3), 255-257, August 1983b.

Cheung, J.T., M. Khoshnevisan, and T. Magee. Heteroepitaxial growth of CdTe on GaAs by laser assisted deposition. *Appl. Phys. Lett.* **43**(5), 462-464, September 1983c.

Cheung, J.T., E.H. Ciril, and N. Otsuka. Structure of nonrectangular HgCdTe superlattices grown by laser molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **53**(4), 310-312, July 1988.

Cheung, J.T., I. Gergis, M. James, and Roger E. DeWames, Reproducible growth of high quality $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film on (100) MgO with SrTiO_3 buffer layer by pulsed deposition. *Appl. Phys. Lett.* **60**(25), 3180-3182, 22 June 1992.

Chrisey D. B. and Graham K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Naval Research Laboratory, Washington, D.C. 1994.

Dai, C.M., L Horng, W.F. Hsieh, and Y.T. Shih. High orientation CdS thin films grown by pulsed laser and thermal evaporation. *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**(3), 484-488, May/June 1992.

Desserre, J., and J.F. Eloy. Interaction of pulsed coherent light-beam with complex target application of the thin films compounds. *Thin Solid Films*, **29**, 29-41, 1975

Dijkkamp, D., e col., Preparation of Y-Ba-Cu oxides superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_C bulk material. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619-621, 1987

Dubowski, J.J., D.F. Williams, P.B. Sewell, and P. Norman. Epitaxial growth of (100) CdTe on (100) GaAs induced by pulsed laser evaporation. *Appl. Phys. Lett.* **46**(11), June 1985.

Dutton, D., Fundamental Absorption Edge in Cadmium Sulfide. *Phys. Rev.* **112**(3), 785-791, 1958.

Feldman, B.J., J.A. Duisman, Room-temperature photoluminescence in spray-pyrolised CdS. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 1092-1093, 1981.

Fork, D.K., D.B. Fenner, G.A.N. Connell, J.M. Phillips, and T.H. Geballe. Epitaxial yttria-stabilized zirconia on hydrogen-terminated Si by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **57**(11), 1137-1139, 1990.

Fork, D.K., K. Nashimoto, and T.H. Geballe. Epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ on GaAs(001) using buffer layer. *Appl. Phys. Lett.* **60**(13), 1621-1623, 1992.

Friichtenicht, J.F. Laser-generated pulsed atomic beam. *Rev. Sci. Instrum.* **45**(1), 51-56, 1974.

Gaponov, S.V., B.M. Luskin and N.N. Salashchenko. Synthesis of a superlattice structure by laser deposition. *Sov. Tech. Phys. Lett.* **5**(5), 210-212, May 1979.

Gaponov, S.V., A. Gudkov, and A.A. Fraerman. Process in erosional plasma during the laser vacuum films spraying condensation in gaseous flows during laser evaporation of materials. *Sov. Phys. Tech. Phys.* **27**(9), 1130-1133, 1982.

Gaponov, S.V, S.A. Gusev, Yu. Ya. Platonov, N.N. Salashchenko, and E.S. Gluskin. Spherical and plane multilayer normal-incidence mirrors for soft X radiation. *Sov. Tech. Phys. Lett.* **9**(2), 91-92, February 1983.

Garcia-Jiménez, M., G. Martínez, J.L. Martínez, E. Gómez, A. Zehe, Photoluminescence of chemical bath deposited CdS films. *J. Electrochem. Soc.* **131**(12), 2974-2977, 1984.

Gnedovets, A., A. V. Gusarov, I. Smurov and G. Flamant. Hydrodynamics of laser erosion jet generated nanoscale particles. *Appl. Surf. Sci.* **109-110**, 74-79, 1997.

Girvin, S.M, Fluorescence spectrum of heavily doped cadmium sulfide. *Phys. Rev. B* **17**, 1877, 1978.

Hisashi, S., T. Tamuru, T. Sumonogi, H. Ezumi, and B. Ullrich. Crystal direction of CdS thin film produced by laser ablation. *Jpn J. Appl. Phys.* **37**(7), 4149-4153, July 1988.

Kevin, D. D., I. Visoly—Fisher, G. Hodes and D. Cahen. Stability of CdTe/CdS thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **62**(3), 295-325, May 2000 .

Koyama, T., S. Ohtsuka, H. Nagata, and S. Tanaka. Fabrication of microcrystallites of II-VI compounds semiconductors by laser ablation method. *J. Cryst. Growth*, **117** (1-4), 156-160, 1992.

Kwok, H.S., J.P. Zheng, S. Witanachchi, P. Mattocks and L. Shi. Growth of highly oriented CdS thin films by laser-evaporation deposition. *Appl. Phys. Lett.* **52**(13), 1095-1097, 28 March 1988.

Lee, J. and T. Tsakalakos. Influence of growth conditions on physical, optical properties, and quantum size effects on CdS nanocluster thin film. *Nanostructured Materials*. **8**(4), 381-398, July 1997.

Liu, J.M., R. Yen, H. Kurz, and N. Bloembergen. Phase transformation on charged particles emission from silicon crystal surface, induced by picoseconds laser pulses. *Appl. Phys. Letters*. **39**(9), 755, 1981.

Lozada-Morales R., O. Zelaya-Angel, and G. Torres-Delgado. Photoluminescence in cubic and hexagonal CdS films. *Appl. Surf. Sci.* **175-176**, 562-566, 2001.

Lubben, D., S.A. Barnett, K. Suzuki, S. Gorbatkin, and J.E. Greene. Laser induced plasmas for primary ion deposition of epitaxial Ge and Si films. *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**(4), 968, 1985.

Madelung, Otfried, Introduction to Solid-State Theory. 2 Edition. Edited by M. Cordona, P. Fulde, and H. J. Queisser. Springer-Verlag. 1981.

Madelung, O., M. Schulz, and H. Weiss (Eds), Landolt-Börnstein Tables, Semiconductors, Vol **17b**, 218, 1982.

Nabok, A. V., A. K. Ray, and A. K. Hassan. Electron beam stimulated formation of CdS nanoparticles within calixarene Langmuir-Blodgett films. *J. Appl. Phys.* **88**, 1333-1338, 2000.

Namiki, A., T. Hawaii, and Ichige K. Angle-resolved time-of-flight spectra of neutral particles desorbed from laser irradiated CdS. *Surface Science*. **166**, 129-140, 1986

Němec, P., M. Frumar, B.Frumarová, M. Jelínek, J. Lančok, and J. Jedelský. Pulsed laser deposition of pure and praseodymium-doped Ge-Ga-Se amorphous chalcogenides films. *Opt. Mat.* **15**(2000), 191-197.

Oesterreicher, H., H.H Bittner, and B. Kothari, Laser evaporation and condensation of Er in hydrogen and inert Atmosphere. *J. Solid State Chem.* **26**, 97-99, 1978.

Oliva, A.I. O. Solís-Canto, R. Castro-Rodrigues, P. Quintana. Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques. *Thin Solid Films*. **391**, 28-35, 2001.

Ong, N.P., J.K. Moyle, J.K. Bajaj, and J.T.Cheung, Quantized Hall-Effect and weak localization effects in two-dimensional HgTe-CdTe super lattice. *J. Vac. Sci. Tech.* **A5**, 3079-3082, 1987.

Parmenter, R.H. Energy Levels of a Disordered Alloy. *Phys. Rev.* **97**(3), 587, 1955.

Penkove, J.I. Absorption Edge of Impure Gallium Arsenide. *Phys. Rev.* **140**(6A), 2059-2065, 1965.

Penkove, J.I. Optical processes in semiconductor. Dover Publications, Inc. New York, 1971.

Perna, G., V. Capozzi, S. Pagliara, M. Ambrico., Absorption and photoluminescence analysis of CdS ablated films grown on quartz substrate. *Appl. Surf. Sci.* **154-155**, 238-243, 2000.

Perna, G., V. Capozzi, S. Pagliara, M. Ambrico, D. Lojacono., Reflectance and photoluminescence characterization of CdS and CdSe heteroepitaxial films deposited by laser ablation technique. *Thin Solid Films*. **387**, 208-211, 2001.

Prusseit, W., e col. Epitaxial growth of YBa₂Cu₃O₇ films on GaAs with MgO buffer layers. *Appl. Phys. Lett.* **61**(11), 1841-1844, 1992.

Ramesh, R., A. Inam, W.K. Chan, Epitaxial cuprites superconductor ferroelectrics heterostructures. *Science*, **252**(5008), 944-946, 1991.

Ready, J. F. Development of plume of material vaporized by Giant-pulsed laser. *Appl. Phys. Lett.* **3** (1), 11-13, July 1963.

Ready, J. F. Effects Due to Absorption of Laser Radiation. *J. Appl. Phys.* **36** (2), 462-468, February 1965.

Roosbroeck, W. van, and W. Shockley, Photon –Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium. *Phys. Rev.* **94**(6),1558-1560, 1954.

Sankur Haluk and W.H.Southwell. Broadband gradient-index antireflection coating for ZnSe. *Applied Optics*. **23**(16), 2770-2773, August 1984.

Sankur Haluk. Properties of thin PbF₂ films deposited by cw and pulsed laser assisted evaporation. *Applied Optics*. **25**(12), 1962-1965, June 1986

Schön., J.H., O. Schenker, B. Batlogg. Solution processed CdS thin film transistor. *Thin Solid Films*. **385**(1-2), 271-274, April 2001.

Schwartz, H. and H. A. Tourtellote. Vacuum Deposition by High-Energy Laser with Emphasis on Barium Titanate films *J. Vac. Sci. Technol.*, **6(3)**, 373-378, 1969.

Senthil, K., D. Mangalaraj, and SaK. Narayandass. Structural and optical properties of CdS thin films. *Appl. Surf. Sci.* **169-170**, 476-479, 2001.

Serna, R., C.N. Afonso, J.M. Ballesteros, and A. Zschocke. Pulsed laser deposition for optical doping of active waveguide films. *Appl. Surf. Sci.* **109/110**, 524-527, 1997.

Serna, R., J.M. Ballesteros, M. Jimenéz de Castro, J. Solis, and C.N. Afonso, Optically active Er-Yb doped glass films prepared by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.* **84(4)**, 2352-2354, 15 August 1998.

Shettal R.N. and I.V. Cherbakov. Mechanism of Condensation of Heteroepitaxial A^3B^3 Layer Deposited by Laser Pulse of Moderate Power. *Crystal Res. Tech*, **16(8)**, 887-891, 1981.

Shibata, Y., e col, Epitaxial growth of $LiNbO_3$ thin films by Excimer laser ablation method and their surface acoustic wave properties. *Appl. Phys. Lett.* **61(8)**, 1000-1002, 1992.

Smith, H. M. and A. F. Turner. Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser. *Appl. Opt.* **4**, 147-148, January 1965.

Stern F., and R.M. Talley. Impurity Band in Semiconductors with Small Effective Mass. *Phys. Rev.* **100(6)**, 1638, 1955.

Stritzker, B., A Pospieszczyk and J.A. Tagle. Measurement of lattice temperature of Silicon during Pulsed laser annealing *Phys. Rev. Letters.* **47(5)**, 356-358, 1981.

Swanepoel, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214-1222, 1983.

Tamm, I.E. Fundamentos de la Teoria de la electricidad. Ed. Mir, Moscú, 1979.

Tang, S.P., N.G. Utterback, and J.F. Friichtenicht. Measurement of Chemiluminescent reation cross section for $B+N_2O \rightarrow HoO^*+N_2$ and $Ho+N_2O \rightarrow HoO^*+ N_2$. *J. Chemical Physics*, **64(9)**, 3833-3839, May 1976.

Tsuji. M., T. Aramoto, H. Ohyama, T. Hibino, and K. Omura. Characterization of CdS thin film in high efficient CdS/CdTe solar Cell. *J. Cryst. Growth*, **214-215**, 1142-1147, June 2000.

Ullrich, B., H. Sakai, N.M. Dushkina, H. Ezumi, S. Keitoku, T. Kobayashi. The influence of the laser fluence on the transmission feature of thin CdS films formed by laser ablation. *Microelectronic Engineering.* **43-44**, 695-700, 1998.

Ullrich, B., D.M. Bagnall, H. Sakai, Y. Segawa. Photoluminescence and lasing of thin CdS film on glass formed by pulsed-laser deposition. *J. Lum.* **87-88**, 1162-1164, 2000.

Ullrich, B., H. Sakai, Y. Segawa. Optoelectronic properties of thin film CdS formed by ultraviolet and infrared pulsed-laser deposition. *Thin Solid Films*, **385**, 220-224, 2001a.

Ullrich, B., R. Schroeder, W. Graupner, and H. Sakai. The influence of self-absorption on the photoluminescence of thin film CdS demonstrated by two-photon absorption. *OPTICS EXPRESS*, **9**(3), 116-120, 2001b.

Willmott, P. R. and J. R. Huber. Pulsed laser vaporization and deposition. *Reviews of Modern Physics*, Vol. **72**, No 1, January 2000.

Witanachi, S., H.S Kwok, X.W. Wang, and D.T. Shaw. Deposition of Superconducting Y-Ba-Cu-O films at 400 °C without post-annealing. *Appl. Phys. Lett.* **53**(3), 234-236, July 1988.

Wu, X.D., D. Dijkkamp e col., Epitaxial ordering of oxide superconductor thin films on (100) SrTiO₃ prepared by pulsed laser evaporation. *Appl. Phys. Lett.* **51**(11), 861-863, 1987.

Yariv, A. Introduction to Optical Electronics, 2d ed, Holt, Rinehart & Winston, NY, 1976.

Youden, K.E., T. Grevatt, R.W. Eason, H.N. Rutt, R.S. Deol, and G. Wylangowski, Pulsed laser deposition of Ga-La-S chalcogenide glass thin film optical waveguides. *Appl. Phys. Lett.* **63**(12), 1601-1603, 20 September 1993.

Zeitsev-Zatov, S.V., R.A. Martynyuk, and E.A. Protasov, Superconductivity of BaPb_{1-x}Bi_xO₃. *Sov. Phys. Solid State.* **25**, 100-103, 1983.