



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FILMES VITREOS PREPARADOS POR
EVAPORAÇÃO A LASER**

Ernesto Arsenio Valdéz Rodríguez

Recife
2002

Ernesto Arsenio Valdéz Rodríguez

FILMES VITREOS PREPARADOS POR EVAPORAÇÃO A LASER

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Recife
2002

Ernesto Arsenio Valdéz Rodríguez

FILMES VITREOS PREPARADOS POR EVAPORAÇÃO A LASER

Banca Examinadora:

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador-UFPE)

Prof. Fernando Luis de Araujo Machado (UFPE)

Prof. Younes Messaddeq (UNESP)

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (*CNPq*).

Agradeço ao Departamento de Física da UFPE que *me abrió los brazos*.

Agradeço ao professor *Cid*, que me orientou durante a realização do trabalho e me ajudou em coisas importantes.

Expresso meu agradecimento também aos companheiros que com simples coisas deram-me grandes ajudas: *Márcio*, *Edilson* e outros muitos. Dedico um agradecimento especial ao *Enrique*.

Agradeço aos colegas do laboratório de Fotônica, que me permitiram imprimir estas folhas. Seria um pecado não agradecer a *Ana* da secretaria de pós-graduação, sempre comunicativa e atenta.

Os maiores dos agradecimentos para uma pessoa que sabe dar, com palavras sábias e amorosas, estímulo a quem está cansado e não enxerga que todo esforço nos leva a uma vitória: *Paola*.

RESUMO

Neste trabalho descrevemos a investigação realizada e os resultados obtidos durante o processo de fabricação de filmes finos vítreos usando a técnica de *Evaporação com Laser Pulsado*. Durante a leitura deste trabalho o leitor encontrará alguns comentários sobre as propriedades e aplicações destes materiais, fundamentalmente dos vidros dopados com semicondutor. Além disto, estão aqui explicadas as questões básicas da técnica de Evaporação com Laser Pulsado, suas aplicações e parâmetros mais importantes. Por último explicamos a metodologia experimental utilizada assim como os resultados obtidos.

O laser utilizado para a evaporação foi um Nd-YAG que emite radiação com comprimento de onda de 1064 nm e 532 nm e o material evaporado foi quartzo. Para estudar algumas das características dos filmes obtidos foi medida sua espessura e foram determinados os espectros de Transmissão Óptica. Além disto, foi determinada sua qualidade superficial através de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A parte experimental esteve dividida em duas etapas: Na primeira, realizamos várias evaporações do quartzo com 1064 nm e 532 nm, variando a densidade de energia por unidade de área da radiação incidente (Fluência). Comprovamos que com nossa instalação experimental os melhores filmes vítreos são obtidos com laser de 532 nm e fluência de $50 \text{ J} / \text{cm}^2$. Na etapa posterior se desenhou e montou um sistema experimental para evaporar alternativamente quartzo e CdS com valores de fluência apropriados para cada material. Com esta montagem foi produzido um filme que tem em sua composição os mesmos elementos que compõem os materiais evaporados. Além disto o espectro de absorção óptica do filme apresenta a banda de absorção deslocada para o azul se comparada com a banda de absorção de um filme puro de CdS, e o espectro de transmissão óptica apresenta algumas semelhanças com espectros de filmes vítreos dopados com nanocristais de CdS encontrados na literatura.

ABSTRACT

The results of the investigations to produce silica glasses thin films by Pulsed Laser Deposition (PLD) are presented. The work was done in two parts.

In the first part we evaporated SiO_2 in vacuum with the first and second harmonic of an Nd-YAG laser (1064nm and 532nm respectively), using different fluence values. The best quality films were obtained with 50 J/cm^2 . When lower fluence is used the films present low optical transmittance, presumably due to excess of Si in the film composition; and for fluences higher than 50 J/cm^2 , the surface of the films present a large number of particles (Splashing) of micrometer dimensions. Films prepared with 532nm and 50 J/cm^2 were thicker than the film obtained with 1064nm and the same fluence due to the larger evaporation rate obtained with the green light.

In the second part we produced thin films evaporating alternatively CdS and SiO_2 in vacuum. The radiation used was 532nm and the fluence was 50 J/cm^2 for SiO_2 and 2.5 J/cm^2 for CdS. The films obtained presented color and transmission spectrum similar to thin films of silica glasses doped with CdS nanocrystals of a few nanometers. However, the thickness of the films was too small to estimate their structure and composition by Scanning Electronic Microscopy and x-ray Diffraction.

INDICE

Introdução.....	1
Capítulo 1: Filmes vítreos de sílica dopados com CdS	2
Capítulo 2: A técnica de PLD.....	9
2.1: Introdução.....	9
2.2: Radiação incidente.....	10
2.3: Atmosfera dentro da câmara.....	11
2.4: Distância alvo substrato.....	12
2.5: Área de incidência do laser sobre a superfície do alvo.....	13
2.6: Qualidade da superfície do substrato	13
2.7: Higiene dentro da câmara.....	14
2.8: Instalação para PLD.....	14
Capítulo 3: Evaporação de SiO₂ por Laser Pulsado.....	16
3.1: Introdução.....	16
3.2: Experimento realizado.....	18
3.3: Resultados e discussão.....	20
Capítulo 4: Produção de filmes vítreos de sílica dopados com CdS.....	25
4.1: Evaporação de CdS por Laser pulsado.....	25
4.1.1: Introdução.....	25
4.2.2: Experimento e resultados.....	26
4.2: Filmes multicamadas CdS e SiO ₂	28
4.2.1: Introdução.....	28
4.2.2: Experimento.....	29
4.2.3: Resultados.....	32
Conclusões.....	39
Referências	41

INTRODUÇÃO.

Durante os últimos 50 anos têm sido utilizadas variadas técnicas para a fabricação de filmes finos vítreos a baixas temperaturas, entre elas, feixe de íons, deposição de plasma, sputtering evaporação com feixe de elétrons, deposição fotoquímica de vapor, oxidação induzida com laser e deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition-PLD*) [Sla.1991]. Dentre estas técnicas a evaporação com laser pulsado (PLD) é uma das mais versáteis.

A técnica de PLD tem sido utilizada com sucesso nos últimos 30 anos para a fabricação de filmes finos de materiais orgânicos e inorgânicos e foi implementada em nosso laboratório no ano de 2000 com o objetivo de fabricar filmes finos de materiais de interesse na óptica não linear.

Neste trabalho nos propusemos como objetivo básico o uso desta técnica para a obtenção de filmes vítreos mediante a evaporação de quartzo com um laser pulsado de Nd-YAG. Durante o percurso até a obtenção de nosso objetivo, aprofundar nossos conhecimentos relativos à óptica não linear, tais como materiais ópticos e lasers, foi um êxito conquistado como requer um trabalho acadêmico-científico.

O trabalho investigativo foi dividido em duas etapas fundamentais: A primeira foi a realização de uma pesquisa bibliográfica sobre a técnica de evaporação com laser pulsado e seu uso na fabricação de filmes vítreos de sílica e filmes de sílica dopados com semicondutor, além de havermos pesquisado sobre as propriedades e aplicações fundamentais destes materiais. A segunda etapa foi experimental e consistiu primeiramente na otimização de alguns dos parâmetros necessários para evaporar eficientemente o quartzo com o laser de Nd-YAG e por último desenvolvemos um método para fabricar filmes vítreos dopados com CdS.

CAPÍTULO 1

Filmes vítreos de sílica dopados com CdS.

Filmes de sílica dopados com nanopartículas de CdS pertencem ao grupo de materiais dielétricos transparentes dopados com semicondutor, em inglês : Semiconductor Doped glasses (SDG), os quais tem sido muito estudados nos últimos anos teórica e experimentalmente devido às suas interessantes propriedades ópticas , eletrônicas e ópticas não lineares [Cot.1991, Yao.1985, Dan.1985]. Estes materiais são usados há vários anos como filtros ópticos passa baixa [Schott Catalogue]. Também já foram medidas fotocorrentes em vidros dopados com nanopartículas de CdSe [Hod.1987] o que promete futuras aplicações em células fotovoltaicas. Espera-se que vidros dopados com nanopartículas de CdS, CdSe, GaAs e Si tenham aplicação em chaves ópticas rápidas e fibras ópticas [Yof.1993]. Já foram fabricadas guias de onda de vidros dopados com CdS adequadas para óptica integrada [Jer.1988]

As propriedades destes materiais são determinadas pela estrutura, forma e dimensão das partículas de semicondutor que estão distanciadas umas as outras na matriz do material dielétrico, o qual deve ser transparente na região onde se manifestam estas propriedades, por exemplo, na região onde acontecem as principais transições interbandas.

Partículas nanométricas de semicondutor têm propriedades diferentes do material espesso (bulk material). Estas propriedades se tornam mais interessantes quando as partículas têm dimensão de alguns nanômetros, pois são acentuados os efeitos de confinamento quântico e efeitos de superfície, os quais produzem uma mudança na estrutura de bandas eletrônicas das nanopartículas em comparação com o “bulk”. Estas diferenças são explicadas simplesmente usando a teoria dos sólidos.

Como numa rede de átomos de um cristal metálico, dielétrico ou semicondutor, os elétrons mais distantes dos núcleos atômicos estão submetidos a um potencial periódico fraco. Devido a proximidade entre os átomos, as funções de onda dos elétrons na rede se sobrepõem e formam um sistema “não degenerado”, onde cada elétron tem um estado energético diferente. Para determinar os valores de energia dos diferentes estados através da equação de Schrodinger se considera o modelo de elétron quasi-livre ligeiramente perturbado pelo potencial periódico dos átomos. Assim, a energia em função do vector de

onda dos elétrons no caso simplificado de uma rede cristalina unidirecional de N átomos e comprimento L, é determinada pela expressão:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad , \quad (1.1)$$

onde $k = n\pi / L$ é o vector de onda de um elétron, $n = 1, 2, 3, \dots, N$, \hbar é a constante de Planck e m é a massa do elétron.

De acordo com o principio de exclusão de Pauli cada átomo da rede possui 2 elétrons em cada nível que é associado a estrutura do sólido, formando-se assim uma “banda” de $2N$ elétrons no mesmo nível com um espectro contínuo de energia.

O CdS é um semiconductor de gap direto. Neste caso a energia em função do vector de onda, k , dos elétrons próximos ao fundo da banda de condução, E_c , e ao topo da banda de valência, E_v , pode ser escrita, numa primeira aproximação, respectivamente por [Kit.1953]:

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad , \quad (1.2)$$

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \quad , \quad (1.3)$$

onde m_e e m_v são as massas efetivas do elétron e buraco respectivamente e E_g energia do “gap” do semiconductor.

Um elétron e um buraco podem formar um “estado ligado” devido a atração coulombiana entre eles e este estado é chamado de exciton

O espectro de fotoluminescência também está muito relacionado com o valor do gap. Quando os elétrons de um semiconductor são excitados com energia suficiente para a banda de condução, estes decaem um tempo depois emitindo um ou mais fótons. Neste processo de decaimento as transições mais prováveis acontecem entre os extremos das bandas. Por isto um semiconductor excitado luminesce emitindo fótons com energias próximas ao gap e o maior número de fótons corresponde aos que tem a energia do gap.

No caso das nanopartículas semicondutoras os elétrons ficam confinados a um pequeno espaço e se comportam como partículas presas dentro de um poço de potencial, onde os níveis de energia de uma banda se separam num espectro discreto. Este fenômeno é chamado confinamento quântico.

A relação entre algumas propriedades ópticas e as dimensões das nanopartículas de semicondutor num meio isolante foram explicadas teoricamente pela primeira vez por Efros e Efros [Efr.1982]. Estes investigadores trataram as nanopartículas como esferas e consideraram a relação entre o raio das nanoesferas (R_n) e o raio de Bohr do elétron (R_e) e o buraco (R_b) em três categorias: $R_n \ll R_e, R_b$; $R_b \ll R_n \ll R_e$ e $R_n \gg R_e, R_b$.

O raio de Bohr está definido como a separação média ou raio efetivo do mais baixo nível energético. Para um semicondutor de permissividade dielétrica ϵ , os raios de Bohr do elétron e do buraco são determinados pela expressão:

$$R_e = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_e e^2}, \quad (1.4)$$

$$R_b = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_b e^2}, \quad (1.5)$$

onde m_e e m_b são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, e e a carga do elétron. O raio de Bohr do exciton num semicondutor é:

$$R_{exc} = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m^* e^2}, \quad (1.6)$$

onde m^* é a massa reduzida do exciton e está determinada pela expressão :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b} \quad (1.7)$$

O raio de Bohr do exciton do CdS é relativamente grande ($\sim 30 \text{ \AA}$) e por isto pode-se descrever elétrons e buracos nas nanoesferas de CdS na aproximação em que se considera:

$$R_n \ll R_e, R_b$$

Segundo esta aproximação, chamada “limite de confinamento forte”, a energia de interação coulombiana entre elétron e buraco, proporcional a $1/R_n$, é fraca se comparada com a energia cinética de cada um deles (proporcional a $1/R_n^2$). Deste modo elétron e buraco ficam confinados num poço de potencial esférico de paredes infinitas, apresentando um espectro discreto de energia[Efr.1982].

Assim, em correspondência com os resultados experimentais [Yin.1997, Rou.1989] os resultados teóricos indicam que o espectro de absorção interbandas de nanoesferas com confinamento forte, apresenta uma serie de linhas discretas, em contraste com o espectro contínuo do “bulk material”. Além disto, segundo foi determinado por Efron [Efr.1982], e outros investigadores posteriormente[Bru.1984, Kay.1988], o confinamento dos elétrons nas esferas provoca um aumento do valor do gap do semiconductor, o que se traduz num deslocamento espectral para o azul (ou “blue shift”) na banda de absorção.

Segundo Efron and Efron[Efr.1982] o valor do deslocamento é determinado pela expressão:

$$\Delta E = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{p}^2}{2m^* R_n^2}, \quad (1.8)$$

onde R_n é o raio das nanoesferas.

Aqui o segundo termo indica que o valor do deslocamento espectral é maior para menores valores do raio das nanoesferas. Reduzindo-se o tamanho das nanopartículas de semiconductor os efeitos de confinamento quântico se acentuam. O modelo usado por Efron, baseado na aproximação de massa efetiva, não é sempre adequado para explicar a relação quantitativa entre o deslocamento espectral e o raio das nanoesferas. Por exemplo, no caso do CdS, o modelo falha para partículas de raios menores que 6 nm. Wang and Herron [Her.1990] desenvolveram um modelo mais preciso chamado de “Tight-binding model” para partículas de CdS de raios entre 1 e 6 nm. Outros modelos já foram desenvolvidos para explicar de maneira mais precisa a influência da forma e o tamanho das nanopartículas nas propriedades ópticas e eletrônicas dos diferentes materiais [Yam.2000].

A figura 1.1 mostra os espectros de transmissão de um filme fino cristalino de CdS e de um filme fino de vidro dopado com nanocristais de CdS , onde podemos ver tanto o deslocamento espectral para o azul do gap de absorção como o espectro discreto das nanopartículas de semiconductor.

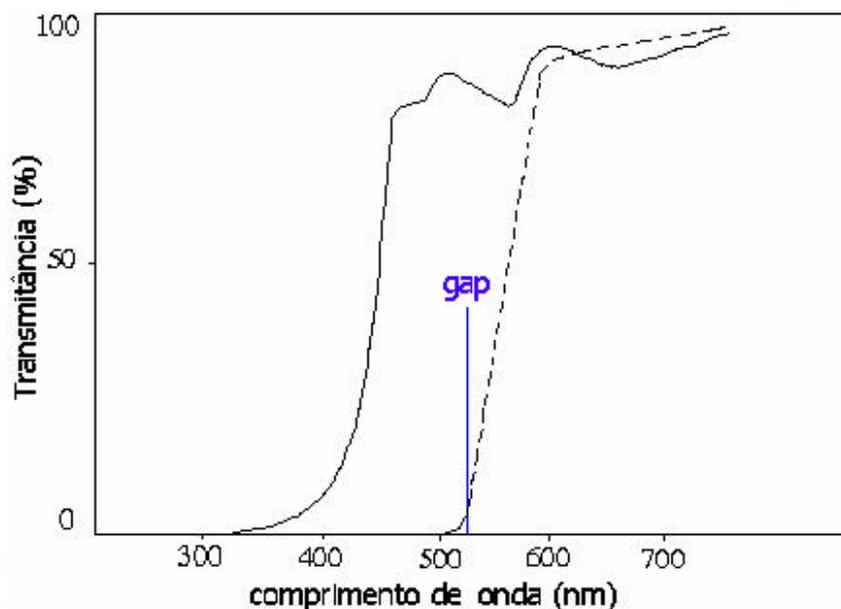


Figura 1.1: Espectro de transmissão óptica de um filme fino cristalino de CdS (linhas descontinuas) com gap em 512 nm e um filme fino de vidro contendo nanopartículas cristalinas de CdS com raio medio entre 2 e 4 nm (linha contínua).Ver referência [Rol.1998]

Outra das características próprias dos nanocristais semicondutores é que o espectro de fotoluminescência apresenta além da banda típica na região próxima do “gap”, uma banda com grande largura espectral na região do infravermelho próximo. Esta banda de emissão é causada pelo decaimento radiativo de elétrons presos na superfície das nanopartículas, cuja banda encontra-se num nível energético mais baixo que a banda de condução. O decaimento dos elétrons para a banda de valência ocorre com emissão de fótons menos energéticos que os fótons correspondentes ao decaimento direto da banda de condução até a banda de valência.

A figura 1.2 mostra o diagrama simplificado dos níveis de energia de um vidro dopado com nanocristais semicondutores.

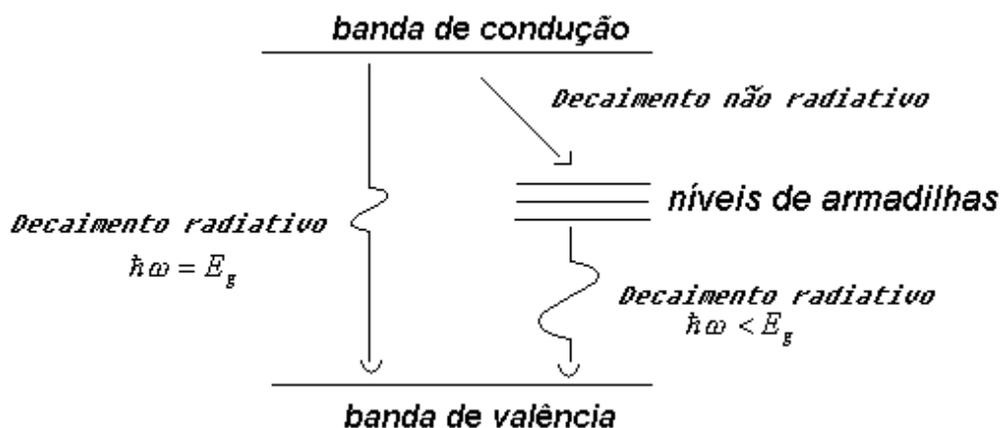


Figura 1.2: Esquema de níveis das bandas de energia de um vidro dopado com nanopartículas de semiconductor. A parte esquerda representa a relaxação direta de elétrons da banda de condução para a banda de valência mediante a emissão de um fóton com a energia do “gap” do semiconductor. A parte direita mostra a relaxação de elétrons de condução que ficam aprisionados na superfície da partícula (níveis de armadilhas) num estado menos energético, que após decaem para a banda de valência , emitindo um fóton de energia menor que o “gap”.

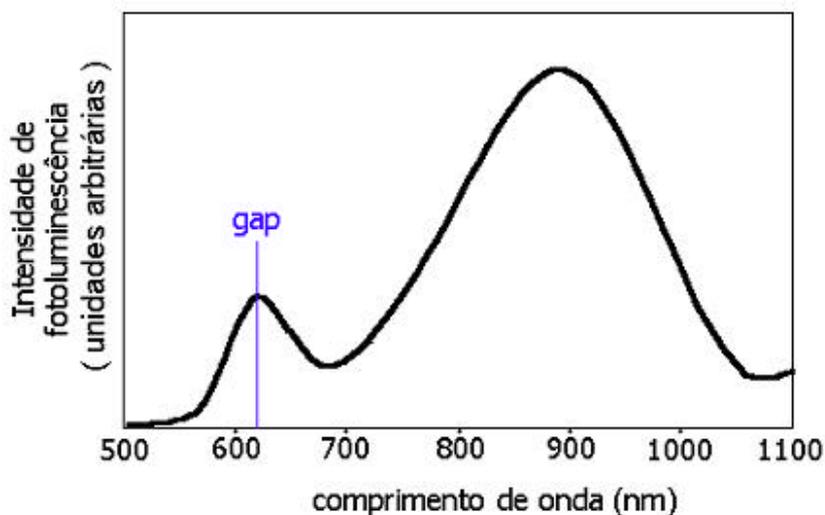


Figura 1.3: Espectro de fotoluminescência de um vidro dopado com nanopartículas de CdSe (50ZnO-50P₂O₅ + 4CdSe. Mol%). O raio médio das nanopartículas é de 3 nm. Ver referência [Yam.2000].

Como mostra a figura 1.3, a banda de fotoemissão dos elétrons presos na superfície é muito intensa comparada com a banda de decaimento direto dos elétrons de condução, provavelmente porque a maior parte dos elétrons da partícula fica na superfície. Quanto menores forem as partículas, maior é a relação superfície-volume, aumentando assim o “efeito de superfície”.

CAPÍTULO 2

A técnica de PLD.

2.1 – Introdução:

A técnica de Evaporação a Laser Pulsado é usada para obter filmes finos de materiais dielétricos, semicondutores e metálicos [Chi.1994], assim como materiais orgânicos [Scho.2001]. A técnica consiste em depositar o plasma produzido pela evaporação com pulsos de laser de um material sobre um substrato de vidro ou cristal. O processo acontece dentro de uma câmara em alto vácuo ou com atmosfera de gases reativos ou ainda em atmosfera de gases não reativos. O material evaporado é chamado de “Alvo” (Target) o qual é colocado em frente ao substrato a uma distância de alguns centímetros. A radiação incidente penetra na câmara através de uma janela transparente que pode ser de vidro ou de quartzo.

Para obter filmes de boa qualidade utilizando esta técnica, é necessário observar cuidadosamente as propriedades do material a evaporar e do tipo de filme que desejamos fabricar.

Para obter o plasma necessário é importante que o alvo absorva a radiação incidente de maneira eficiente para que o alvo passe da fase sólida a uma fase plasmática, ou seja, formada por íons, átomos e moléculas. Além disso, é importante que a quantidade de material evaporado em cada pulso seja suficiente para formar um filme fino e que durante o processo não se desprendam partículas micrométricas que possam depositar-se na superfície do filme em crescimento e afetar sua qualidade. Este fenômeno de depósito de partículas micrométricas na superfície do filme é comum em PLD e é chamado de “Splashing”.

Os parâmetros relevantes para a evaporação são: o comprimento de onda da radiação incidente, a energia média por pulso, a fluência (densidade de energia da radiação incidente na superfície do alvo), o número de pulsos total de laser no alvo durante a deposição, o tipo de gás e a pressão dentro da câmara. Além disso, a distância alvo-substrato é de crucial importância.

2.2 – Radiação incidente:

Como os materiais absorvem radiação eletromagnética dependendo do comprimento de onda e da densidade de energia por unidade de superfície, o mais eficiente é evaporá-los na radiação que corresponde ao seu maior coeficiente de absorção óptica. Porém, como nem sempre há no laboratório um laser com o comprimento de onda correspondente, utiliza-se mecanismos de absorção multifotônica.

O comprimento de onda também influi na profundidade de penetração da radiação no alvo. Em alguns materiais, as ondas mais energéticas, ou seja, as de menores comprimentos de onda, são rapidamente absorvidas e penetram pouco no material. Em contrapartida, ondas menos energéticas penetram mais no material de maneira que para uma dada densidade de energia por unidade de área da superfície do alvo (fluência) as radiações de maiores comprimentos de onda, evaporam maior volume de material em cada pulso. Consequentemente, neste caso, a taxa de crescimento do filme é maior. Porém, sendo o processo mais rápido, aumenta o desprendimento de partículas micrométricas que comprometem a qualidade do filme.

A fluência é um parâmetro de extrema importância, já que ela determina a qualidade do plasma produzido. Cada material requer uma fluência específica. Por exemplo, valores mais baixos podem produzir evaporação não congruente, ou seja, sublimação do elemento mais volátil do material. Os elementos com mais baixa pressão de vapor podem passar, por efeito de aquecimento, da fase sólida no alvo para a fase gasosa o que os deixam com pouca probabilidade de se depositar no filme de modo que a composição química do filme não fica estequiométrica.

Valores de fluência maiores que o valor ótimo aumentam inevitavelmente a produção de partículas. Schwarz and Tourtellotte estimaram o máximo valor de densidade de potência que pode absorver uma superfície sólida sem causar “splashing” [Chi.1994]. Porém nem todas as superfícies têm a mesma qualidade (rugosidade, dureza...), e, nem tampouco sua forma permanece constante durante o processo de evaporação. Sendo assim, o valor da fluência ótima é um valor aproximado. É importante dizer que durante a evaporação com laser pulsado, a superfície do alvo vai-se esburacando (“cratering”) o que aumenta a probabilidade do desprendimento de partículas (“Splashing”). Concluindo, para obter um

filme de boa qualidade, ou seja, com boa estequiometria e com um mínimo de partículas superficiais, é necessário contrabalançar o comprimento de onda e a fluência da radiação incidente.

Já a energia média por pulso deve ser ajustada de maneira que a taxa de crescimento seja adequada para crescer o filme num tempo econômico, o que significa de no máximo uma hora a uma hora e meia.

A taxa de repetição dos pulsos de laser determina a quantidade de material evaporada por segundo, e portanto também influi na taxa de crescimento. Entretanto, o tempo entre um pulso e outro deve ser suficientemente grande para que os elementos evaporados se recombinem e se movimentem na superfície do substrato até posições de equilíbrio. Os valores de taxa de repetição mais usados em PLD estão entre 10 e 50 Hz.

2.3- Atmosfera dentro da câmara:

Como dissemos o PLD pode ser realizado em atmosfera de alto vácuo, em atmosfera de gases reativos ou ainda em atmosfera de gases não reativos, dependendo do material a ser evaporado e da estrutura e composição do filme que desejamos obter.

Geralmente se usa vácuo quando se pretende que o filme tenha a mesma composição química que o alvo. Por exemplo, obter um filme de silício evaporando um alvo de silício. Vácuo também é necessário quando queremos que o plasma voe livremente até o substrato o que requer que a atmosfera da câmara seja muitíssimo rarefeita. Neste caso a pressão deve ser menor que 10^{-5} Torr.

Nos casos em que desejamos atenuar a velocidade dos elementos do plasma ou condensá-los para obter no filme estruturas de poucas moléculas, se usa uma atmosfera de gás não reativo como por exemplo Argônio ou Nitrogênio com valores de pressão entre 10^{-1} e 10^{-5} Torr. Esta é uma maneira de obter "*quantum dots*". Também é usado este tipo de atmosfera para limitar o movimento dos elementos do plasma dentro da câmara e evitar a contaminação da janela de entrada de radiação, a qual vai se contaminando gradualmente durante o tempo de evaporação o que pode interferir na intensidade da radiação que chega no alvo. Geralmente depois de cada evaporação é necessário limpar cuidadosamente a janela.

Atmosferas de gases reativos são usadas quando queremos que os elementos do plasma interajam quimicamente com o gás a fim de obter um filme com uma composição química diferente da composição do alvo. Por exemplo, quando se produzem filmes de quartzo evaporando silício em atmosfera de oxigênio.

Assim, enquanto que com atmosferas não reativas o plasma interage fisicamente com o gás sem variar sua estrutura, com atmosferas reativas o plasma interage quimicamente e são produzidos novos compostos.

2.4- Distância alvo-substrato:

O plasma produzido durante PLD se expande na câmara ocupando um espaço de volume cônico com centro no ponto de incidência do laser no alvo e perpendicular a sua superfície. Neste volume nem a densidade de elementos nem sua velocidade são uniformes. A densidade de elementos é maior no centro que nos lados do cone, e, vai diminuindo na medida em que se distancia do alvo. Por esta razão a posição em que é colocado o substrato em relação ao alvo determina a quantidade de elementos e partículas que colidem com a superfície do substrato assim como a velocidade de colisão. A figura 2.1 mostra um esquema onde aparecem representados: o alvo, o plasma produzido durante a evaporação e a posição em que é colocado o substrato em relação ao ponto de evaporação.

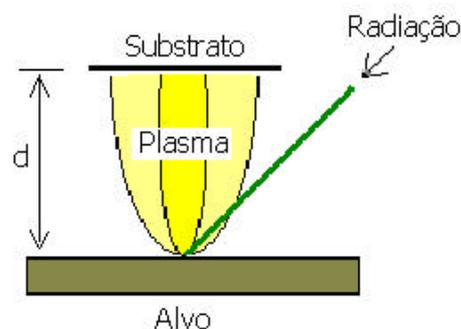


Figura 2.1: Esquema representativo do processo de evaporação. “d” representa a distância alvo-substrato.

A distância alvo-substrato determina parâmetros importantes tais como a densidade de partículas micrométricas na superfície, a velocidade de crescimento do filme e sua estequiometria. Esta última porque quando o substrato está muito perto do alvo a

velocidade dos elementos é muito grande e os elementos mais voláteis podem se reevaporar ao chocar com a superfície do substrato deixando buracos na estrutura química do filme.

A distância ótima entre o alvo e o substrato depende do tipo de material que está sendo evaporado, da atmosfera da câmara e da energia do laser, mas não é um parâmetro que se calcula teoricamente. Geralmente são usadas distâncias entre 2.5 cm e 10 cm. As distâncias menores que 2.5 cm a composição dos filmes ficaria não estequiométrica. As distâncias maiores (5-10 cm) são usadas para obter filmes de espessura uniforme e livres de partículas às custas de uma baixa velocidade de crescimento do filme [Kwo1994]. Kwok obteve filmes de CdS e outros compostos em atmosfera de Argônio e em vácuo, com distâncias alvo-substrato entre 2 e 10 cm para otimizar estes parâmetros e determinar a energia ótima das partículas para o melhor crescimento dos filmes. No caso do CdS determinou que em vácuo os filmes mais cristalinos são obtidos com grandes distâncias alvo-substrato.

Na maioria das vezes o substrato é colocado próximo ao alvo centrado em relação ao ponto de incidência do laser sobre sua superfície. Porém, em certas situações, é colocado fora do eixo do cone (“*off axis*”) para diminuir o número de partículas micrométricas na superfície do filme [Kwo.1994].

2.5- Área de incidência do laser sobre a superfície do alvo:

Geralmente é necessário focalizar a radiação sobre a superfície do alvo para obter densidades de energia suficientes para produzir o plasma. Para isto são usadas lentes cilíndricas ou esféricas.

O alvo gira para que o laser não incida em um único ponto e sim em um círculo na sua superfície, evitando assim a produção de um buraco na superfície, o qual empobreceria a qualidade do processo. As lentes cilíndricas produzem um “*spot*” elíptico e permitem evaporar uma área maior do que com uma lente esférica. Para isto é necessário que sejam colocadas de maneira que o “*spot*” elíptico tenha seu eixo maior perpendicular à direção de giro do substrato.

O cálculo da área do “*spot*” é de extrema importância porque dela depende o cálculo da fluência. A área do “*spot*” é determinada de maneira experimental e não teórica, pois geralmente os feixes de laser não têm a energia uniformemente distribuída e além disto a

área efetiva de evaporação muda de um pulso a outro o que obriga a que seja feita uma média.

2.6- Qualidade da superfície do substrato:

Em algumas situações é usado como alvo uma lâmina sólida do material a se evaporar e em outras uma pastilha de pó prensado. É necessário cuidar que a superfície seja bem uniforme para que a evaporação seja homogênea em todos os pontos e não se produzam buracos, pois isto além de aumentar a ejeção de partículas micrométricas faz com que o plasma nesse ponto não saia de maneira perpendicular à superfície do alvo o que diminui a eficiência de deposição no substrato.

É importante estar atento ao fato de que alguns materiais não podem ter sua superfície perfeitamente polida porque dessa maneira aconteceriam reflexões que diminuiriam a eficiência de absorção da radiação.

Nos casos em que o material a ser evaporado seja transparente para a radiação incidente, é imprescindível lixar sua superfície para que ela absorva e não haja absorção dentro do volume, pois, se isto ocorrer podem ser produzidas micro explosões no interior do material e ocorre sua fragmentação.

2.7- Limpeza dentro da câmara:

Durante o processo de evaporação e deposição a maior parte do volume evaporado voa livremente pela câmara sem se depositar no substrato contaminando as paredes da câmara com os elementos evaporados. Nas evaporações subsequentes estes elementos podem sublimar na atmosfera de alto vácuo e interagir com o plasma contaminando o filme. Este fato foi comprovado em nossas experiências. Logo, é recomendável limpar periodicamente as paredes interiores da câmara tanto física como quimicamente, principalmente quando muda o material a ser evaporado.

2.8- Instalação para PLD:

Um sistema para PLD pode ser tão complexo quanto se deseje de acordo com quantas técnicas forem incorporadas tais como magnetron “sputtering”, e sistemas para estudar o plasma. Também é possível incorporar sistemas para evitar “Splashing”, como por exemplo, um filtro de partículas.

Atualmente é possível encontrar no mercado instalações completas para PLD com diversas possibilidades de trabalho, entretanto os preços são relativamente altos. A maior parte dos trabalhos publicados ainda são desenvolvidos em instalações “home made”.

A figura 2.2 mostra o esquema de uma instalação simples de PLD semelhante a que foi construída em nosso laboratório. Nesta instalação, a radiação é focalizada por uma lente esférica e penetra na câmara através de uma janela de quartzo. A incidência da radiação é oblíqua, enquanto o alvo é girado por um motor de passo. O plasma produzido se expande de maneira perpendicular à superfície do alvo e parte dele se deposita no substrato que é colocado a alguns centímetros de distancia

O alto vácuo é obtido extraindo os gases pela parte inferior da câmara usando duas bombas: uma bomba mecânica e outra difusora.

O substrato pode ser aquecido usando um forno formado por uma lâmpada e uma lâmina metálica sobre a qual é fixado o substrato.

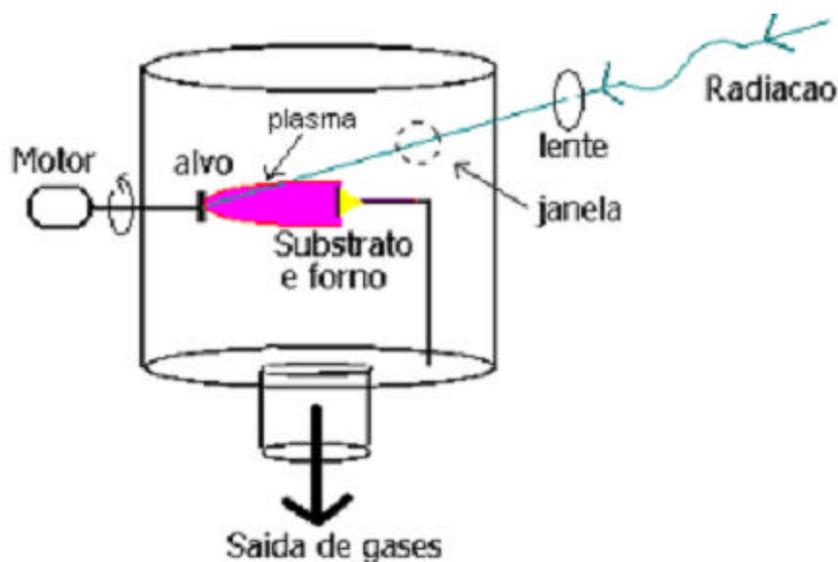


Figura 2.2: Esquema simplificado da instalação para PLD.

CAPÍTULO 3

Evaporação de SiO₂ por Laser Pulsado.

3.1 – Introdução:

Filmes finos de SiO₂ podem ser obtidos pela técnica de PLD evaporando um alvo de SiO₂ em vácuo ou evaporando um alvo de Si ou SiO em atmosfera controlada de Oxigênio.

Para evaporar um alvo de SiO₂ é necessário observar duas propriedades importantes do material. A primeira é que se trata de um material dielétrico que tem bandas de absorção óptica em pontos muito distantes do espectro pois, tem uma banda no infravermelho (próximo a 10,6 μm) e outra no ultravioleta (próximo a 150nm), pelo qual existe uma grande região do espectro na qual o quartzo absorve muito pouco a radiação. A outra razão é que o oxigênio, como todos os elementos do grupo VI, é um elemento muito volátil (A pressão de vapor do oxigênio é 3x10⁵ Torr), com grande tendência a sublimar-se durante o processo de evaporação. Isto faz com que a composição química dos filmes fique carente de oxigênio. Por estas características não é simples fabricar filmes de SiO₂ por PLD, sendo necessário em algumas situações o uso de altas fluências do laser, o uso de atmosferas reativas na câmara e um alvo de composição química diferente (Si ou SiO).

Os métodos mais eficientes de fabricação de filmes finos de SiO₂ usando a técnica de PLD consistem em evaporar em vácuo um alvo do mesmo material com um laser de comprimento de onda próximo de uma das bandas de absorção do material. Este é o caso por exemplo, do método usado por Bykovskii et al., em 1978 que consistiu em evaporar um alvo de Quartzo com um laser pulsado periodicamente de CO₂ com comprimento de onda de 10,6 μm. Desta maneira eles obtiveram filmes estequiométricos de boa qualidade de SiO₂ tanto à temperatura ambiente como a altas temperaturas, sendo de melhor qualidade os filmes obtidos a 240^oC [Byk.1978].

Outro método bastante eficiente foi o usado por Brian et al., em 1998, com um Laser excímero operando em 157 nm. Como este comprimento de onda é bastante absorvido pelo SiO₂, usando relativamente baixa fluência foi possível obter filmes estequiométricos e livres de partículas micrométricas. Foram utilizadas fluências entre 2 e 5 J/cm², semelhantes às fluências usadas para evaporar materiais semicondutores [Bri.1998].

Nos casos em que é usado um alvo de SiO₂ e uma radiação pouco absorvida pelo material a evaporação é mais difícil, sendo imprescindível o uso de altas fluências para aumentar o nível de absorção e assim garantir a evaporação congruente do material. Mas o uso de altas fluências provoca inevitavelmente o desprendimento de partículas micrométricas que são depositadas na superfície do filme [Wol.1992].

Neste caso o uso de alta fluência é necessário para garantir a estequiometria do filme, pois se um alvo de SiO₂ é irradiado com uma radiação pouco absorvida e à baixa fluência, se produz evaporação não congruente porque o oxigênio, por ser extremadamente volátil, se sublima por foto-dissociação da estrutura do SiO₂ [Bri.1998].

Uma forma de obter filmes estequiométricos de SiO₂ com baixa fluência é evaporar alvos de Si ou SiO em atmosferas de oxigênio.

Fogarassy et al., em 1991, obtiveram filmes estequiométricos de SiO₂ evaporando Monóxido de Silício com um Laser Excímero de ArF (193 nm) em atmosfera de oxigênio de 10⁻¹ Torr, com temperaturas do substrato de 20, 120, 200, 300 e 450 °C [Fog.1991]. Em geral os filmes ficaram porosos e com tensões devido ao efeito combinado da formação de partículas na fase gasosa e à perda de energia das espécies por colisão na alta pressão. Estas partículas ao chegarem ao substrato não têm mobilidade suficiente para preencher os espaços criados por irregularidades na sua deposição. Os filmes mais compactos foram os obtidos à temperaturas mais altas. Neste trabalho também foi comprovada a possível hidrogenização dos filmes, devido à presença de vapor d'água dentro da câmara. Os filmes com menos hidrogenização foram obtidos a 300 °C.

Filmes de melhor qualidade que os anteriores, ou seja, densos e livres de hidrogenização, foram obtidos a temperatura ambiente por Chen et al., em 1993, evaporando um alvo de Silício com um laser Nd-YAG (532 nm) e simultaneamente bombardeando o filme em crescimento com íons de Oxigênio (produzidos por excitação com radio frequência) [Che.1993]. Com baixas pressões na câmara (10⁻³ Torr) a reação não acontece na fase gasosa e sim na superfície do substrato. Desta maneira é menor a produção de partículas e além disto se conserva a alta energia das espécies (100 eV-1000 m/s), as quais ao chegar ao substrato têm mobilidade suficiente para preencher os buracos.

Outra forma de obter filmes finos de SiO₂ com um laser de Nd-YAG é evaporando um alvo de SiO₂ em alto vácuo com fluências muito altas. Apesar de que a radiação emitida por um laser de Nd-YAG (1064, 532, 355 nm) ser muito pouco absorvida pelo SiO₂, quando são usadas altas densidades de energia a absorção é suficiente para produzir ruptura superficial e plasma, pois para altas densidades de energia todo material absorve em alguma medida qualquer comprimento de onda [San.1998]

Wolf, em 1992, obteve filmes finos altamente estequiométricos com um laser de Nd-YAG de 1064 nm, usando um fluxo de potência de 7×10^{10} W/cm² [Wol.1992], duas ordens de grandeza maior que o usado por Brian com o Laser Excímero de 157 nm [Bri.1998].

Os filmes de Wolf são de superfícies bastante irregulares por causa da alta densidade de partículas micrométricas.

Como conclusão resumimos, o quartzo é um material complicado para produzir filmes finos por PLD, mas a grande versatilidade da técnica permite a aplicação de diferentes métodos para obter filmes de variadas qualidades.

3.2 – Experimento realizado:

Nossa instalação para PLD é formada por uma câmara de aço inox, com janelas laterais de acrílico para visualização, uma janela de quartzo para entrada da radiação, uma tampa superior e um buraco inferior para a saída de gases (Ver figura 2.1). O sistema de vácuo permite obter uma pressão dentro da câmara de $8-9 \times 10^{-5}$ Torr depois de 3 horas de exaustão. O sistema possui entradas para a introdução controlada de gases, mas a câmara não estabiliza a pressão com as válvulas de vácuo fechadas.

O laser utilizado foi um Nd-YAG que emite radiação com comprimento de onda de 1064 nm e segundo harmônico de 532 nm. A potência média máxima na saída do laser era de 750 mW e 370 mW respectivamente, com duração do pulso laser de 6×10^{-9} s . A frequência utilizada foi 10 Hz. Com estes parâmetros a máxima energia média por pulso foi de 75 mJ para 1064 nm e 37 mJ para 532 nm.

Com estas condições, para a obtenção de filmes finos de vidro sílica escolhemos o *método de evaporação em alto vácuo com altas densidades de energia, usando um alvo de SiO₂*. A radiação foi focalizada no alvo com uma lente esférica de 25 cm de foco, a qual produz no

foco um *spot* de 0.5 mm de diâmetro com 1064 nm e 0.2 mm com 532 nm, e áreas de $23 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ e $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, respectivamente.

Variando a potência média do laser e a posição da lente em relação ao alvo obtemos a fluência desejada. A lente foi colocada sobre um sistema de movimento XY que nos permitiu movimentá-la na direção de propagação do feixe para variar a área do *spot* no alvo e numa direção paralela a superfície do alvo para variar o ponto de focalização e assim homogeneizar a evaporação da superfície do material.

O alvo utilizado foi uma janela de quartzo retangular de 5mm de espessura e 25 mm de lado, a qual foi lixada na superfície para garantir a absorção superficial da radiação, pois o SiO_2 é transparente para os comprimentos de onda utilizados. O alvo foi colocado num sistema rotatório movido por um motor de passo, de maneira que o laser focalizado num ponto fora do centro de giro do alvo, produz uma cratera circular produto da evaporação sucessiva do material.

Os filmes foram depositados em lâminas de vidro BK7 de $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ de área, as quais foram limpas previamente em ultrassom com tricloroetileno, acetona, etanol e água deionizada, e depois secadas com nitrogênio antes de serem colocadas no porta-substrato dentro da câmara. Em cada evaporação o substrato foi colocado em frente ao ponto onde o laser incide sobre o alvo a 3 e 4 cm da sua superfície.

Nossas primeiras experiências na evaporação de SiO_2 foram realizadas com o objetivo de otimizar a densidade de energia suficiente para produzir filmes transparentes na região de 200-800 nm do espectro, e de boa qualidade superficial, ou seja: com um mínimo de partículas micrométricas. Foram produzidos filmes com fluência de 10, 40, 50 J/cm^2 para 1064 nm e 50 e 60 J/cm^2 para 532 nm. O tempo de deposição foi de 60 min.

3.3 - Resultados e discussão:

Para estudar a transparência dos filmes obtidos foram medidos os espectros de absorção e transmissão óptica na região de 200-800 nm com um espectrofotômetro BEKMAN-DU 7500.

Para verificar a qualidade superficial dos filmes assim como sua composição química foram tomados os espectros e imagens de microscopia eletrônica com um microscópio eletrônico

JEOL JSM-5900. (“*Scanning microscope electronic*”), as condições experimentais são mostradas nas imagens.

As figuras 3.1 e 3.2 mostram os espectros de transmissão óptica dos filmes obtidos com 1064 e 532 nm, respectivamente. Como podemos ver, em ambos casos, com o aumento da fluência aumenta a transparência dos filmes. Os filmes obtidos com fluências de 10 e 40 J / cm² ficam visivelmente opacos provavelmente devido ao excesso de silício na composição do filme. Como já explicamos, quando o SiO₂ é irradiado com baixa fluência na superfície se produz foto-dissociação de O₂, e o plasma fica carente de espécies iônicas O²⁻ necessárias para reagir com íons Si⁴⁺ e formar SiO₂ na superfície do filme em formação. Também é possível que a transparência dos filmes esteja afetada pela presença de poros na sua estrutura os quais produzem espalhamento, para verificar esta possibilidade é necessário sinterizar os filmes e observar as mudanças nos espectros de absorção.

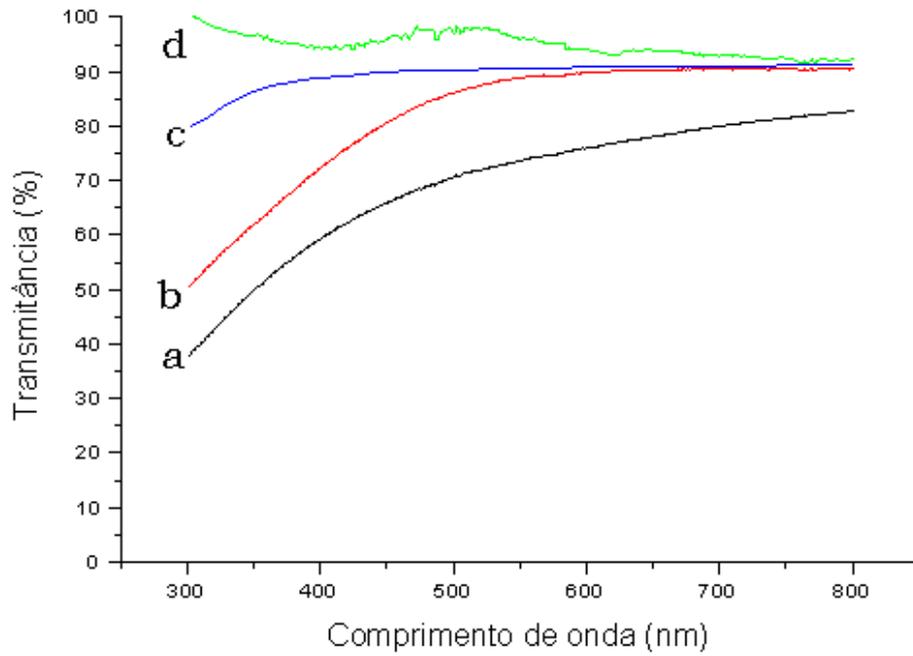


Figura 3.1: Espectro de transmissão óptica dos filmes obtidos com laser de 1064 nm e diferentes valores de fluência. a) 10 J / cm^2 ; b) 40 J / cm^2 ; c) 50 J / cm^2 . A curva d corresponde ao alvo.

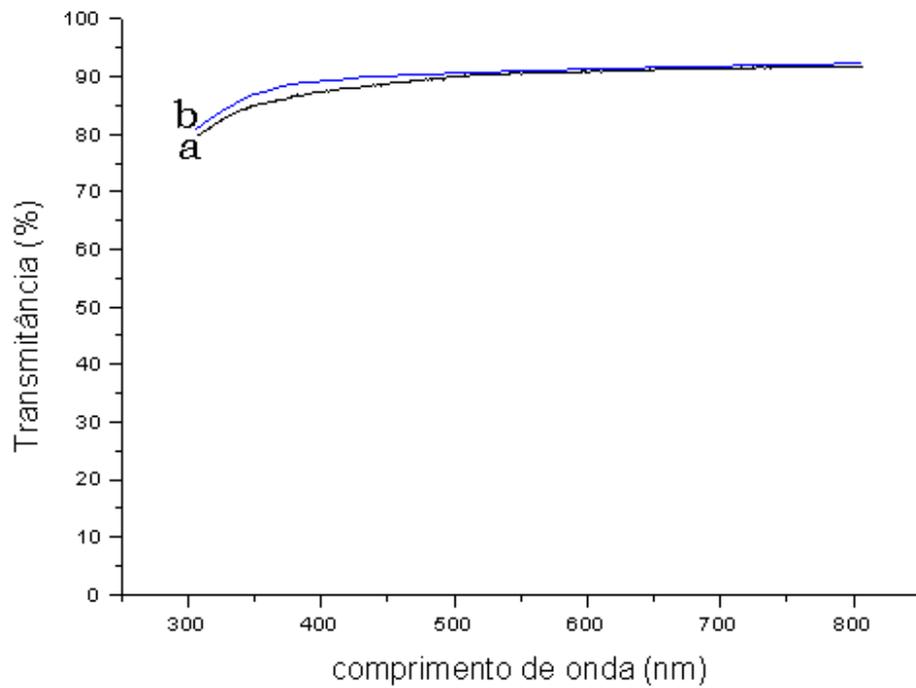


Figura 3.2: Espectro de transmissão óptica dos filmes obtidos com 50 J / cm^2 e diferentes comprimentos de onda. a) 1064 nm; b) 532 nm.

Na figura 3.2 podemos comprovar que os filmes obtidos com 50 J/cm^2 e diferentes comprimentos de ondas tem praticamente a mesma transparência, isto pode indicar que para estes comprimentos de onda e fluências muito altas a qualidade da evaporação não depende do comprimento de onda.

Todos os filmes apresentam absorção para comprimentos de ondas menores que 400 nm , por outro lado, o alvo de SiO_2 , é absolutamente transparente em toda esta região do espectro, o que sugere que nenhum dos filmes obtidos tem estequiometria perfeita.

As figuras 3.3 e 3.4 mostram as superfícies dos filmes obtidos com diferentes valores de fluência.

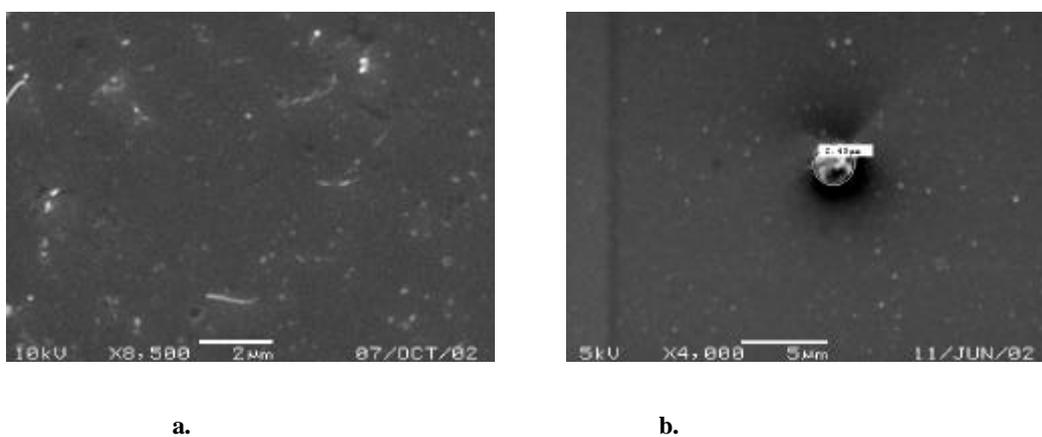


Figura 3.3: Imagem superficial dos filmes obtidos com 50 J / cm^2 : a) 532nm , b) 1064nm .

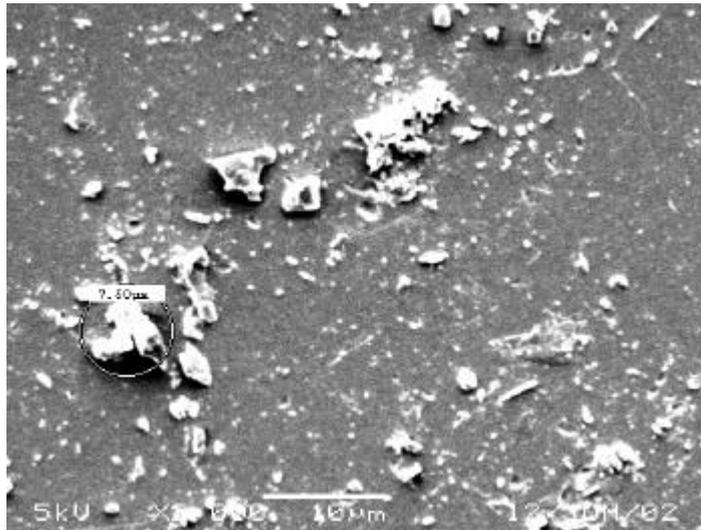


Figura 3.4: Imagem superficial do filme obtido com 60 J / cm^2 e 532nm.

Nestas imagens podemos comprovar que os filmes obtidos com fluências de 60 J / cm^2 apresentam a superfície coberta de partículas micrométricas em contraste com os filmes obtidos com 50 J / cm^2 . Estes resultados indicam que enquanto são necessárias altas fluências para produzir evaporação congruente do material existem valores de fluências para os quais a qualidade superficial dos filmes está comprometida. A partícula circular de $2.4 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro da imagem direita da figura 3.3 pode ser um defeito do substrato, pois não tem a forma irregular típica do *splashing* (Ver figura 3.4), além disto partículas como esta foram observadas em filmes de CdS com o mesmo tipo de substrato.

A tabela 3.1 mostra alguns dos parâmetros referentes aos filmes obtidos com 50 J / cm^2 . A espessura dos filmes foi medida com um espectrofotômetro NKD-6000 (*Aquila Instruments*). O filme obtido com 532 nm tem uma maior taxa de crescimento e maior distância alvo substrato o que indica um evidente aumento na eficiência de evaporação com este comprimento de onda se comparado com 1064 nm.

Laser utilizado.	Tempo de deposição.	Espessura.	Distância Alvo-substrato.	Taxa de crescimento.
1064 nm	60 min.	82 nm	3 cm	0,023 Å por pulso
532 nm	40 min.	67 nm	4 cm	0,028 Å por pulso

Tabela 3.1.

Como a espessura dos filmes é nanométrica, torna-se impossível estimar a sua estequiometria através de microscopia eletrônica, pois o feixe de elétrons penetra até 1µm dentro da superfície da amostra, e neste caso é coletado o espectro de emissão de raios X tanto do filme como do substrato. Note-se que o substrato tem a mesma composição de silício e oxigênio que o filme. Entretanto, como não encontramos no espectro elementos estranhos aos elementos que compõem o substrato e o alvo, podemos supor que o filme tem uma composição SiO_x, tendo maiores valores de “x” os filmes obtidos com maiores fluências.

De acordo com nossos objetivos, nos parecem suficientes os resultados obtidos para considerar de boa qualidade os filmes preparados com 1064 e 532 nm, e com fluência de 50 J/cm². Embora que não sejam conhecidos os valores exatos da concentração de silício e oxigênio no filme, a alta transparência pode ser adequada para fabricar filmes multicamadas de SiO_x-CdS (x próximo a 2). Além disto não encontramos na literatura relativa a fabricação de filmes deste tipo, nenhum comentário sobre o possível efeito do excesso de silício nas propriedades do material. Por outro lado, encontramos estudos sobre a interação do Cd com o oxigênio na interface SiO_x-CdS [Wan.2002], que podem ser úteis para o entendimento de filmes de multicamadas.

Devido a que com 532 nm obtemos maior taxa de crescimento, consideramos melhor usar este comprimento de onda para obter filmes multicamadas.

Para obter filmes de espessura de $\cong 1 \mu\text{m}$ é necessário aumentar a energia do laser para se ter maiores taxas de crescimento do filme. Estimando que para obter por PLD um filme de 1 µm em 1 hora a 10 Hz é necessária uma taxa de crescimento de 0.3 Å por pulso aproximadamente e de acordo aos resultados das espessuras medidas, consideramos necessário aumentar a energia do laser 10 vezes.

CAPÍTULO 4

Produção de filmes vítreos de sílica dopados com CdS.

4.1- Evaporação de CdS por Laser Pulsado

4.1.1-Introdução

Como já dissemos para produzir filmes vítreos dopados com CdS é necessário que a evaporação do CdS seja congruente e sem partículas micrométricas, por esta razão decidimos desenvolver como uma etapa prévia de nosso trabalho o estudo dos parâmetros necessários para realizar evaporação de CdS de boa qualidade.

O CdS é um material grandemente absorvente de radiações com energias maiores que o gap (2.42 eV ; 512 nm, a temperatura ambiente), além disso é capaz de absorver radiações menos energéticas por mecanismos de absorção de 2 e 3 fótons. Estas características fazem com que seja um material bem adequado para a fabricação de filmes finos pela técnica de PLD usando como radiação incidente variados comprimentos de onda.(Ver referências de [Cas.2002]).

Independente do comprimento de onda utilizado é importante ter em conta que a fluência seja suficientemente alta para produzir evaporação congruente do alvo e que não se produzam no filme vacâncias de S, pois em geral este é um problema comum nos compostos semicondutores dos grupos II-VI por causa da alta volatilidade dos elementos do grupo VI, no caso do S a pressão de vapor é 3×10^6 Torr. A fluência também não pode ser maior que o limiar a partir do qual se produz *splashing*. Este limiar foi calculado por Castellenos [Cas.2000] usando o modelo de Schwarz e Tourtellotte [Sch.1969]. Segundo este calculo o valor máximo de densidade de potência com a qual pode ser evaporada uma superfície sólida de CdS sem produzir partículas é : 0.15×10^9 W / cm².

A temperatura do substrato durante a evaporação é um fator que determina a estrutura do filme. A temperaturas menores que 250 °C os filmes ficam amorfos enquanto que os melhores filmes cristalinos são obtidos a 300 °C. A maiores temperaturas pode acontecer reevaporação de S no substrato por causa de sua volatilidade.

Kwok assegura que é possível a obtenção de filmes cristalinos a temperatura ambiente [Kwo.1994]. Este mesmo investigador obteve em 1988 filmes cristalinos estequiométricos

e de superfície lisa com um laser ArF de 193 nm e com uma fluência de 3 J/cm^2 , com o substrato colocado a 3 cm do alvo [Kwo.1988]. Estes filmes foram pouco uniformes em sua espessura. Filmes de melhor qualidade foram obtidos em 1994 com fluência mais baixa (1.5 J/cm^2) e maiores distâncias alvo-substrato [Kwo.1994].

Na mesma câmara de evaporação que usamos em nosso experimento foram obtidos filmes cristalinos de CdS evaporando com o primeiro e segundo harmônico de um laser Nd-YAG, resultando de melhor qualidade os obtidos com 532 nm [Cas.2002].

4.1.2- Experimento e Resultados.

A primeira coisa que fizemos foi fabricar uma pastilha de CdS bem compacta para ser usada como alvo. Para isto prensamos 1 g de pó de CdS de 99.999 % de pureza, em duas etapas. Na primeira etapa usamos uma pressão de 1 tonelada durante 1 min e a seguir aliviamos para permitir a saída de gases. Na segunda etapa prensamos com 3 toneladas durante 3 min. Desta maneira obtivemos pastilhas bem compactas e de superfície lisa o que consideramos muito importante para diminuir o desprendimento de partículas da superfície do alvo durante a evaporação.

Para escolher o valor da fluência adequada não usamos o modelo de Schwarz e Tourtellotte pois o valor do limiar de densidade de potência calculado por Alexei [Ale.2000] é equivalente em nosso caso a 0.9 J/cm^2 , o qual nos parece insuficiente para ter uma boa taxa de crescimento. Além disto os resultados de Kwok indicam que é possível obter filmes sem partículas com maiores fluências. O valor da fluência foi escolhido de acordo com os resultados de Kwok [Kwo.1994].

Um filme de 25 nm de espessura foi obtido com fluência de 2.5 J/cm^2 e energia de 0,78 mJ. O tempo de evaporação foi de 20 min e foi escolhido de maneira que este filme tivesse uma quantidade de material comparável à quantidade de CdS no filme vítreo dopado que será fabricado, isto com o objetivo de comparar os espectros de absorção óptica de ambos filmes.

O substrato foi colocado temperatura ambiente. Para a distância alvo-substrato decidimos usar 4 cm, pois de acordo com os resultados de Kwok a 3 cm de distância a espessura dos filmes fica não homogênea e aumentando a distância é melhorada a homogeneidade.

A figura 4.1 mostra o espectro de absorção óptica na região 300-800 nm do filme obtido, onde vemos a curva característica do semiconductor, com gap correspondente a 512 nm.

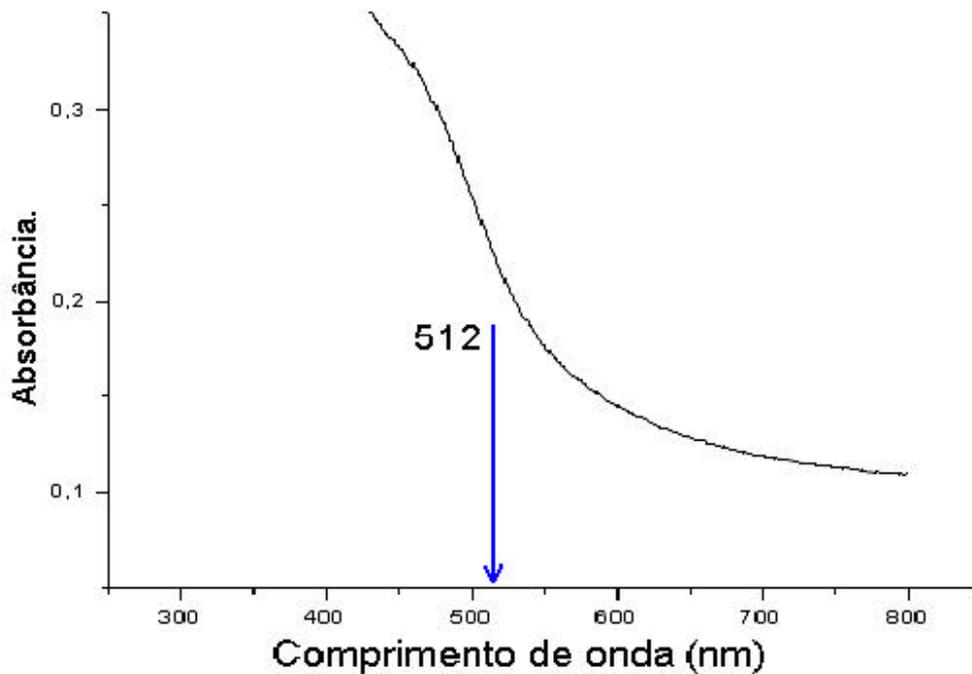


Figura 4.1: Espectro de absorção óptica do filme de CdS de 25 nm de espessura.

Foram feitas imagens de microscopia eletrônica do filme obtido com baixa resolução o que impossibilitou verificar a presença de partículas micrométricas na superfície do filme. Como não foi variada a temperatura do substrato é possível que a estrutura do filme não seja cristalina. A taxa de crescimento do filme foi de 0,021 Å por pulso.

4.2- Filmes multicamadas CdS-SiO₂ .

4.2.1- Introdução.

Para produzir filmes finos multicamadas de diferentes materiais usando a técnica de PLD é imprescindível projetar um método que leve em conta as características próprias de cada um dos materiais. É importante observar que em geral cada material requer parâmetros de deposição diferentes e que se deve evitar a ocorrência de reações químicas diferentes das esperadas durante o processo de deposição.

No caso do CdS e SiO₂ vimos que são materiais que requerem densidades de energia diferentes para serem evaporados eficientemente com um laser de Nd-YAG em atmosfera de vácuo.

Nesta seção comentaremos alguns dos trabalhos publicados referentes à fabricação de filmes de SiO₂ dopados com semicondutor pela técnica de PLD com laser de Nd-YAG, além disto explicamos o método desenvolvido no presente trabalho para este fim.

A partir dos anos 90 começaram a aparecer na literatura trabalhos referentes à fabricação de vidros dopados com semicondutores, todos usando métodos diferentes. Pioneiros nesse sentido foram Ohtsuka et al., em 1992, os quais obtiveram estruturas de CdTe de 7 nm em matriz de quartzo com o segundo harmônico de um laser de Nd-YAG (532 nm). O filme multicamadas foi obtido evaporando alternativamente SiO em atmosfera de oxigênio (10^{-4} Torr) e CdTe em atmosfera de Argônio (10^{-3} – 10^{-6} Torr). A fluência utilizada foi de 50 J/cm² para SiO e 2.5 J /cm² para CdTe. O processo foi repetido dezenas de vezes [Oht.1992].

Yin et al., em 1997, obtiveram filmes de sílica dopados com partículas de CdS com dimensões menores que 10 nm, evaporando em vácuo um alvo de quartzo dopado com CdS, preparado previamente mediante a técnica de Sol-Gel. O laser utilizado foi o primeiro harmônico de um Nd-YAG (1064 nm) e a fluência de 20 J /cm². A complexidade deste

método consiste unicamente na preparação do alvo pela técnica de Sol-gel, pois o processo de deposição do filme é simples e os resultados foram muito satisfatórios [Yin.1997].

Um método mais simples foi utilizado por Wang et al., em 2002, para obter nanoestruturas de CdS em matriz de quartzo com o terceiro harmônico de um laser Nd-YAG (355 nm). O método consistiu em evaporar em vácuo, com muito alta fluência, um alvo rotatório formado por pastilhas de SiO₂ e CdS, de modo que os dois materiais eram evaporados alternativamente com a mesma fluência mas com diferentes números de pulsos [Wan.2002].

4.2.2- Experimento.

Para a realização deste experimento desenvolvemos um método tendo em conta as características de nossa instalação e as experiências adquiridas na evaporação de SiO₂ e CdS.

O método consistiu em evaporar em vácuo um alvo rotatório composto por pastilhas de CdS aderidas a uma placa de Quartzo, usando um sistema óptico que permite evaporar alternativamente ambos materiais com densidades de energia diferentes.

O sistema óptico é formado por uma lente esférica colocada sobre um sistema de movimento X-Y-Z e um filtro óptico de alta potência colocado sobre um sistema móvel acoplado a um motor de passo. Este motor está sincronizado com outro motor de passo que movimenta o alvo composto, de maneira que o filtro, ao mover-se na direção perpendicular a direção em que a radiação incide sobre o alvo, atenua a radiação no intervalo de tempo em que esta sendo evaporado o CdS. A figura 4.2 ilustra o processo.

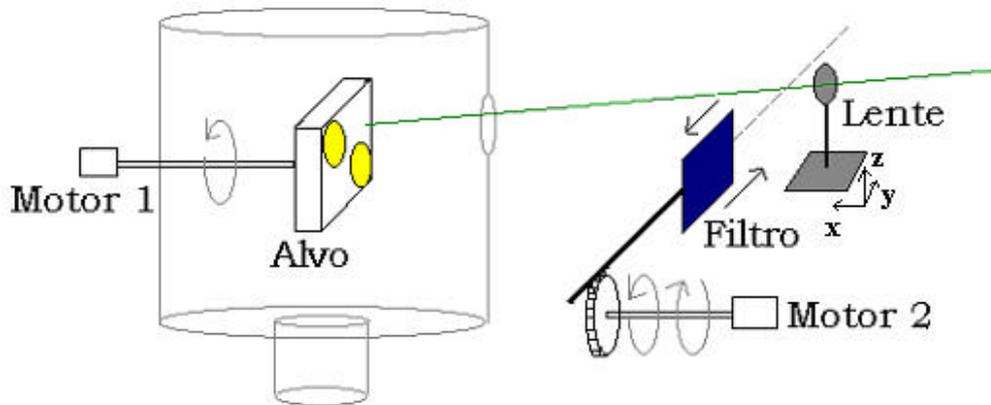


Figura 4.2: Esquema simplificado da instalação para PLD de filmes multicamadas.

Quando o filtro não atenua a radiação, esta incide sobre o SiO_2 com uma fluência determinada, e quando a radiação é atenuada, incide sobre uma das pastilhas de CdS com uma fluência 20 vezes menor.

A lente se movimenta na direção Y e Z antes de começar a evaporação para focalizar a radiação no ponto adequado no alvo, e se movimenta na direção X também antes de começar a evaporação para obter no alvo o *spot* com a área calculada para ter as densidades de energia desejadas. A área do *spot* é calculada observando com um microscópio e uma câmara de televisão a marca deixada pelo laser focalizado num papel de fotografia, colocado no ponto de incidência do laser no alvo.

O ponto de focalização no alvo é determinado de acordo com o número de pulsos laser que desejamos dar em cada material, o qual é função da distância do círculo de evaporação. Esta distância é escolhida de acordo com a distância do ponto de incidência do laser até o centro de giro do alvo.

A lente se movimenta na direção Y durante a evaporação a intervalos regulares de tempo para variar o ponto de focalização sobre o alvo e assim ter uma evaporação mais uniforme. Deste modo evita-se a produção de uma cratera profunda na superfície do alvo e homogeneiza-se um pouco a espessura do filme, pois variando o ponto de focalização no alvo desloca-se o plasma em relação ao substrato. Como já foi explicado no capítulo 2, a posição em que é colocado o substrato em relação ao plasma também varia e assim controla-se a quantidade e densidade de elementos que chegam no substrato. É importante assinalar que este movimento na direção Y é paralelo à superfície do alvo para que a

distância lente-alvo seja constante durante a evaporação e não varie a área do “spot”. Além disto, este movimento deve ser suficientemente pequeno (1 ou 2 mm) para não variar a distância dos círculos de evaporação e a quantidade de pulsos laser sobre cada material, pois o número de pulsos determina a quantidade de material evaporado em cada ciclo, e deve ser constante durante toda a evaporação para que o filme fique homogêneo. Na figura 4.3 mostramos um diagrama da superfície do alvo e dos círculos de evaporação para visualizar melhor o processo.

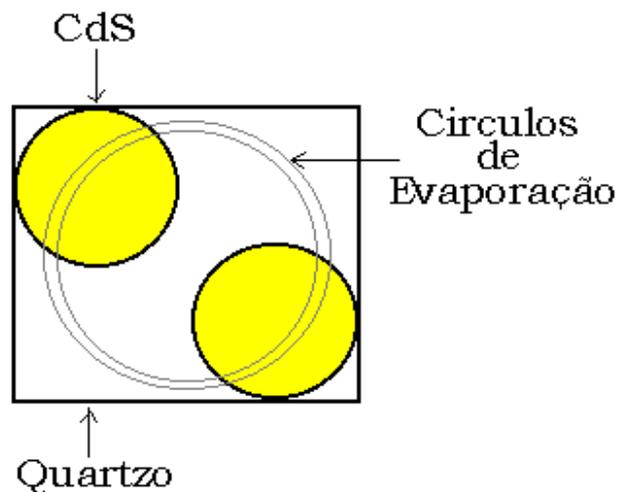


Figura 4.3: Imagem frontal do alvo composto.

O alvo foi construído colocando sobre uma lâmina de quartzo de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$, duas pastilhas de CdS de 12 mm de diâmetro. As pastilhas de CdS foram colocadas de maneira que quando o alvo dá uma volta completa, o laser incide duas vezes sobre o SiO_2 e duas vezes sobre o CdS.

As pastilhas de CdS foram fabricadas com o procedimento descrito no Capítulo 4 e foram montadas sobre um suporte de Aço inox para facilitar a montagem sobre o SiO_2 e evitar o contato físico entre ambos materiais. Os suportes com as pastilhas foram colados sobre o SiO_2 com resina epóxica. Já foi comprovado em trabalhos anteriores que este material depois de seco não interfere com a qualidade do vácuo dentro da câmara [Cas.2000].

A espessura das pastilhas fabricadas foi de 2 mm. Com este valor, quando as pastilhas são coladas sobre o quartzo a diferença de alturas entre as superfícies não é suficiente para variar a área do *spot* ao incidir o laser sobre ambos materiais.

Este tipo de alvo composto permite a fabricação de filmes multicamadas em pouco tempo, sem a necessidade de quebrar o vácuo durante a evaporação. Além disto, permite variar a proporção de pulsos laser sobre ambos os materiais variando a posição das pastilhas de CdS em relação ao centro de giro do alvo. Também podemos controlar a espessura de cada camada de material e o número de camadas de um filme variando a velocidade dos motores. Devemos dizer que para a obtenção de camadas de nanopartículas de CdS na matriz de quartzo é importante associar a dimensão das nanopartículas ao número de pulsos em cada ciclo para ter controle sobre o processo.

Com a montagem experimental já descrita fabricamos um filme com uma energia média por pulso de 15.7 mJ no SiO₂ e 0.78 mJ no CdS. A área do *spot* no alvo foi de 3.14×10^{-4} cm² e com isto a fluência obtida foi de 50 J / cm² no SiO₂ e 2.5 J / cm² no CdS.

Para este experimento decidimos evaporar com a radiação de 532 nm, pois a evaporação do CdS resulta de melhor qualidade com 532 nm. Além disto já comprovamos que com este comprimento de onda obtemos maior taxa de crescimento nos filmes de SiO_x, como já descrito no capítulo 3.

O tempo de deposição foi de duas horas. As velocidades dos motores e o ponto de incidência do laser sobre o alvo foram escolhidos de maneira que em cada giro do alvo, o laser incidiu 50 pulsos sobre o CdS e 70 pulsos sobre o SiO₂. Estimando taxas de crescimento semelhante para ambos materiais, ou seja, 0,028 e 0,021 Å por pulso para SiO₂ e CdS respectivamente, esperamos com estes parâmetros obter camadas de SiO_x mais espessas que as camadas de CdS.

O filme foi produzido a temperatura ambiente e o substrato foi colocado a 4 cm do alvo.

4.2.3- Resultados.

Para estudar a qualidade superficial do filme obtido assim como conhecer os elementos químicos presentes realizamos Microscopia Eletrônica de Varredura. A figura 4.4 mostra uma imagem superficial tomada no centro do filme. Como podemos observar, a superfície é

regular e apresenta algumas partículas submicrométricas. Existe maior probabilidade de que estas partículas sejam de SiO_2 , pois como já vimos que com a fluência de 50 J / cm^2 , os filmes de SiO_2 ficam com partículas como estas na superfície. Estas partículas, embora de pequeno tamanho, podem empobrecer a qualidade óptica do filme, pois provocam falta de homogeneidade na distribuição do dopante CdS. Em futuros trabalhos é recomendável otimizar o processo para obter filmes sem estas partículas.

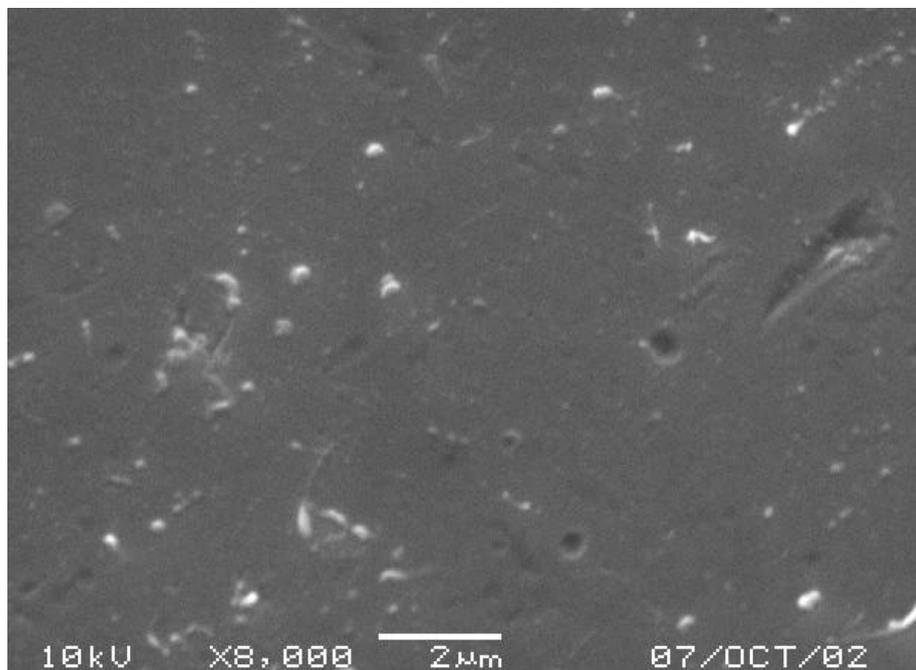


Figura 4.4: Imagem superficial do filme SiO_x - CdS.

Segundo os espectros tomados através de microscopia eletrônica na amostra (Filme e Substrato) existem todos os elementos correspondentes ao Substrato e o Alvo (SiO_2 e CdS). Isto indica que ocorre a deposição no substrato dos elementos evaporados, mas a pequena espessura do filme não é suficiente para determinar a proporção dos elementos presentes.

Como mostra a Figura 4.5, o filme apresenta um brusco aumento de transmissão óptica a partir de 280 nm o que pode ser considerado como o comportamento típico de um filme semicondutor com gap próximo a 300 nm. Além disto podemos perceber algumas ligeiras ondulações a partir de 400 nm. Espectros com características semelhantes foram obtidos por Rolo et al., referentes a filmes de SiO₂ dopados com nanocristais de CdS preparados pela técnica magnetron rf-Sputtering [Rol.1998]. A figura 4.6 mostra alguns destes espectros. A cor de nosso filme (amarelo transparente) é a mesma indicada por Rolo et al., de seus filmes de dezenas de Angstroms (20-40).

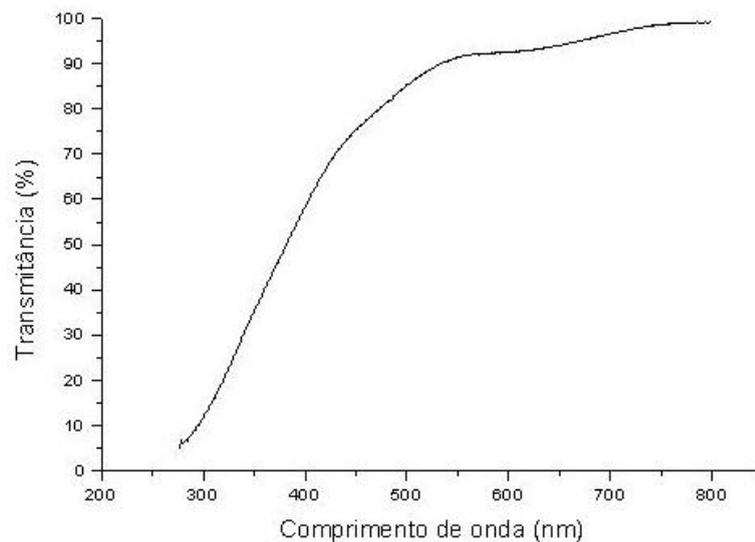


Figura 4.5: Espectro de transmissão óptica do filme.

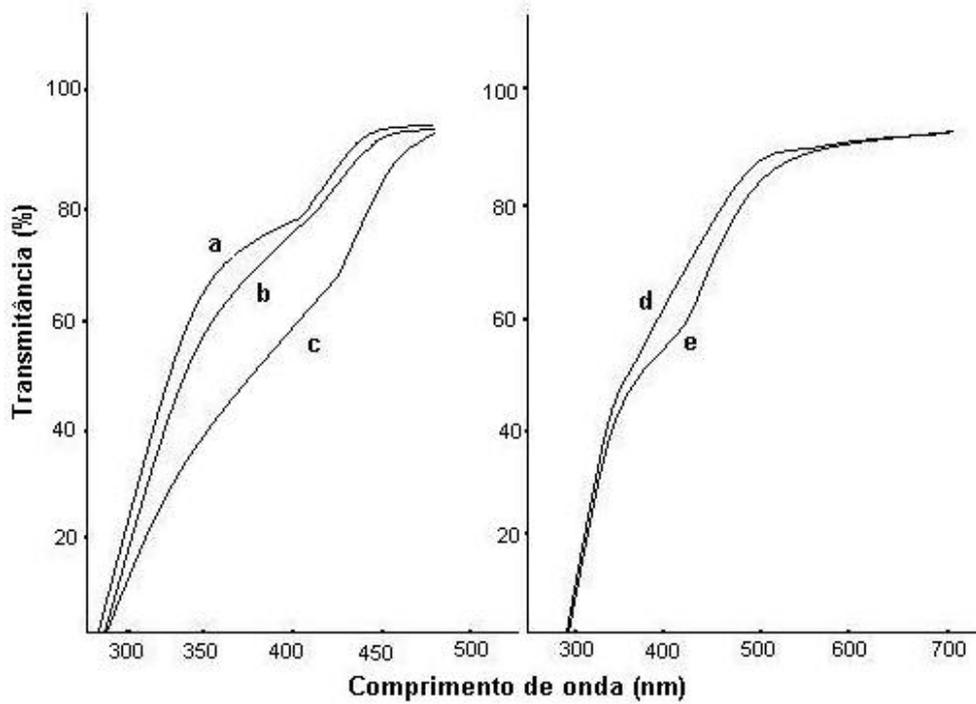


Figura 4.6: Espectro de transmissão óptica de filmes vítreos dopados com CdS preparados por sputtering com diferentes valores de potência e tempo de deposição (a, b, c), e um filme antes e depois de annealing (d,e) [Rol.1998].

A figura 4.7 mostra os espectros de absorção óptica do filme $\text{SiO}_2 - \text{CdS}$ e do filme de CdS de 25 nm de espessura, onde podemos verificar o deslocamento da absorção óptica do filme vítreo se comparado com o filme de CdS.

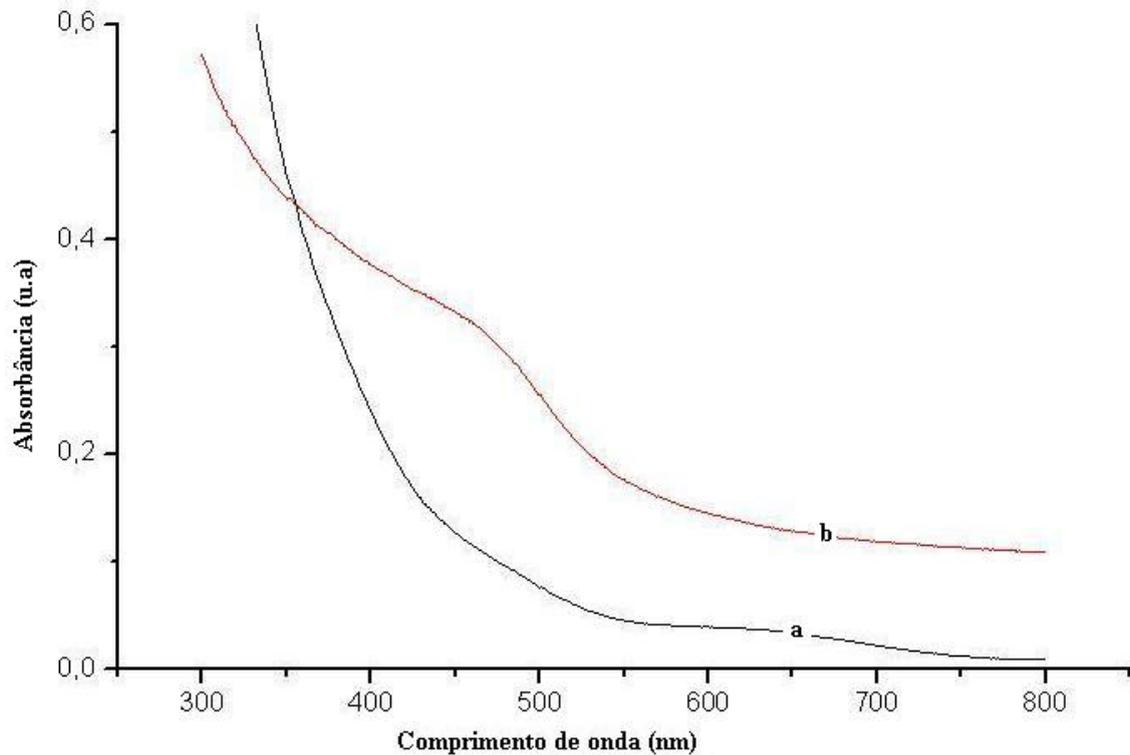


Figura 4.7: Espectro de absorção óptica. a) filme vítreo de 68 nm de espessura, b) filme de CdS de 25 nm de espessura.

O espectro de Difração de Raios X (Figura 4.8) mostra a estrutura amorfa do filme, mas o espectro não mostra as linhas características do CdS, mesmo depois de annealing a 300 e 600 graus, provavelmente devido a pequena quantidade de CdS no filme ou à pequena espessura do filme ou também devido à pouca orientação dos átomos na estrutura. O CdS utilizado neste experimento tem a estrutura hexagonal (Wurtzite) a qual tem picos intensos de difração em 24, 26 e 28 graus e outros picos menos intensos em 34, 47 e 54 graus. Nos filmes de SiO₂ dopados com CdS os picos do CdS se superpõem com a banda de difração do SiO₂ centrada em 26 graus e em algumas situações é possível observar umas bandas pequenas ou picos na região próxima a 50 graus [Rol.1998], [Nan.1998].

É interessante aqui assinalar que os filmes produzidos por Rolo et al., apresentaram os picos de difração (em torno de 50 graus) do CdS só depois de um intenso tratamento térmico, embora os filmes tivessem espessura micrométrica. A figura 4.9 mostra os

espectros de difração de raios X de um dos filmes produzidos por Rolo et al., depois de annealing com diferentes tempos e temperaturas [Rol.1998]

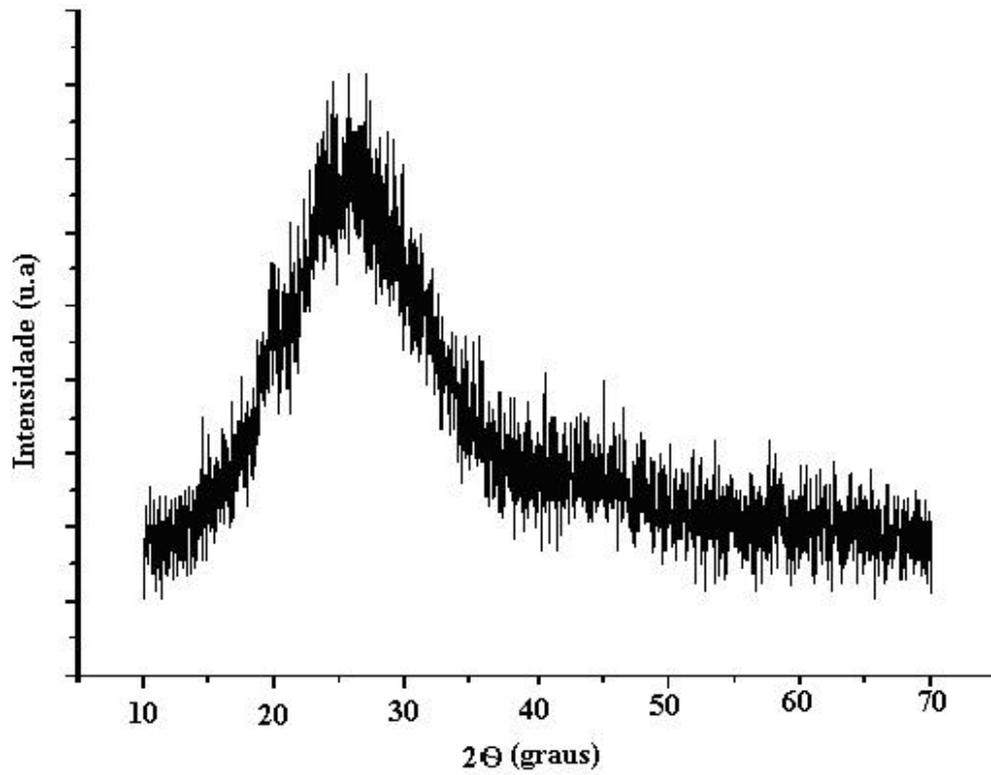


Figura 4.8: Espectro de difração de Raios X do filme obtido.

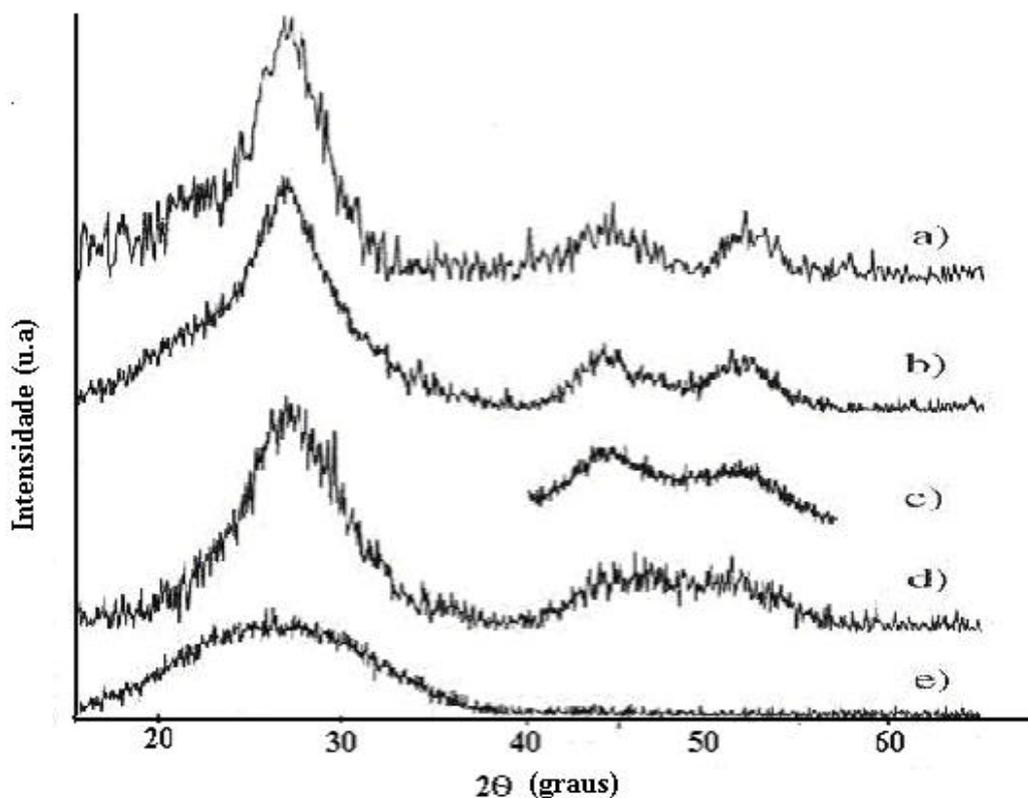


Figura 4.9: Espectros de difração de Raios X de um filme de SiO_2 dopado com nanocristais de CdS depois de tratamento térmico com diferentes valores de temperatura e tempo: a) 600°C -4 horas, b) 550°C -3 horas, c) 400°C -10 horas, d) 300°C - 10 horas, e) filme de SiO_2 . [Rol.1998]

De acordo com estes resultados podemos concluir que os filmes são compostos pelo elemento vítreo e pelo elemento semicondutor CdS, mas não sabemos em que forma está distribuído o CdS na matriz vítrea. Para dar um resultado mais preciso sobre a estrutura e composição deste filme é necessário utilizar técnicas que permitam observar o interior do filme com precisão nanométrica, ou seja, Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A partir destes dados podemos concluir que nossos espectros de transmissão e absorção óptica sugerem que o filme contém nanopartículas de CdS com um deslocamento espectral para o azul, do “gap” de absorção, devido aos efeitos de confinamento quântico.

Não descartamos a possível presença conjunta de partículas de CdS com estrutura wurtzita (hexagonal) e partículas com estruturas zinblenda (cúbica), pois se existirem estas partículas elas podem ter-se formado em diferentes condições de equilíbrio locais.

Comparando nossos resultados com os resultados de outros investigadores podemos supor que partículas nanométricas de CdS, devem ter dimensões de dezenas de angstroms pois a forma e o deslocamento espectral (200 nm equivalente a 1.6 eV) no espectro de transmissão de nosso filme está em correspondência com os resultados de Rolo et al., de filmes dopados com partículas de dezenas de angstroms. Note-se que Yin et al., reportaram um deslocamento espectral de 0.1 eV para filmes com partículas de centenas de angstroms e o deslocamento diminui enquanto as partículas aumentam de tamanho (depois do annealing) [Yin.1997]. Observamos aqui que nos espectros de fotoluminescência de Yin et al., a banda de emissão correspondente a elétrons de superfície está centrada em 700 nm como nos filmes de Rolo et al., com as partículas maiores, enquanto que os filmes com partículas menores apresentam esta banda centrada em 600 nm.

Outros resultados interessantes são os de Wang et al., que observaram em seus filmes através de microscopia de força atômica partículas com dimensão média maiores que 70 angstroms e 250 angstroms (com annealing), mas os seus filmes não manifestaram deslocamento para o azul na banda de emissão de fotoluminescência correspondente a transições diretas desde a banda de condução.

Por último indicamos que a única causa que conhecemos que provoca deslocamento espectral para o azul na absorção óptica é a dimensão nanométrica das partículas semicondutoras e portanto nas nossas amostras este deslocamento seria um indício da presença de nanocristais de CdS.

CONCLUSÕES.

- 1- Desenvolvemos experiências no uso da técnica de deposição por laser pulsado, fundamentalmente na montagem do sistema óptico, na preparação do substrato e do material a ser evaporado. Além disto, constatamos a importância dos parâmetros fundamentais de evaporação e deposição, ou seja: fluência, energia por pulso, distância alvo-substrato, qualidade do alvo, higiene da câmara, entre outros.
- 2- Para evaporar de maneira eficiente o quartzo com laser pulsado em atmosfera de vácuo é necessário o uso de densidades de energia maiores que 50 J / cm^2 , entre tanto é preciso cuidado pois o uso de altas densidades de energia provoca o desprendimento de grande número de partículas micrométricas que prejudicam a qualidade superficial dos filmes depositados. Quando o quartzo é evaporado com baixas densidades de energia os filmes apresentam absorção óptica para comprimentos de onda menores que 400 nm. Esta absorção, imprópria para o quartzo, pode ser causada pelo excesso de Si na composição química dos filmes.
- 3- A espessura dos filmes obtidos mediante a evaporação de SiO_2 é insuficiente para que seja determinada sua composição química mediante microscopia eletrônica de varredura. Devido à boa transparência dos filmes evaporados com 532 nm e 1064 nm e fluência de 50 J / cm^2 estimamos que os filmes tem composição SiO_x .
- 4- Para obter filmes vítreos mais espessos é necessário o uso de um laser com maior energia por pulso. Tendo em conta que com uma energia por pulso na saída do laser de 27 mJ e 532 nm foram obtidos filmes de 80 nm, estimamos que para obter filmes de 1 μm é necessário usar um laser com energia por pulso de 250-300 mJ, equivalente a uma potência média de 2.5-3 Watts.
- 5- O filme vítreo de $\text{SiO}_2 - \text{CdS}$ produzido apresenta características de absorção óptica semelhante aos filmes vítreos dopados com nanocristais de CdS de poucos nanômetros, preparados pela técnica de “sputtering”. Não foi possível estimar sua composição e estrutura devido à sua pequena espessura.
- 6- Utilizando a mesma instalação de PLD e um laser de maior energia por pulso será possível fabricar filmes que possam ser estudados mais detalhadamente usando as técnicas de caracterização de filmes finos de que dispomos.

REFERÊNCIAS.

[Cas.2002]: Alexei Castellanos . “*Caracterização de filmes de CdS preparados pela técnica de Deposição por Laser Pulsado (PLD)*”. Tese de mestrado. Departamento de Física, Universidade federal de Pernambuco (Março 2002).

[Bri.1998]: Brian D. Jackson and Peter R. Herman. “*Vacuum-ultraviolet pulsed–laser deposition of silicon dioxide thin films*”. Applied Surface Science 127-129 (1998) 595.

[Byk.1978]: Yu. A. Bykosvskii, V. M. Boyakov, V. T. Galochkin, A S. Molchanov, I. N. Nikolaev, and A. N. Oraevskii: “*Deposition of metal, semiconductor, and oxide films with a periodically pulsed CO₂ laser*”, Zh. Tekh. Fiz. 48 (1978). 991.

[Bru.1984]: L. E. Brus. “*Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: Tthe size dependence of the lowest excited electronic state*” J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403.

[Che.1993]: T. P. Chen, Tien-I Bao and Lin I. “*SiO₂ thin films deposition by radio frquency oxigen plasma enhanced laser ablation from Si*”, Appl. Phys. Lett 63-18 (1993) 2475.

[Chi.1994]: Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler. “*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*”, (Wiley-Interscience Publication ,N.Y.1994).

[Cot.1991]: D. Cotter, H. P. Girdestone and K.Moulding. “*Size-dependent electroabsorptive properties of Semiconductor Microcrystallites in glass*”, Appl. Phys. Lett. 58(1991)1455

[Dan.1985]: B. Danielzik, K.Natternamm and D. Von der Linde. “*Nanosecond optical pulse shaping in cadmium sulfide-selenide glasses*”, Appl. Phys. B 38 (1985)31.

[Efr.1982]: Al. L. Efroz, A. L. Efroz. “*Interband absorption of light in a semiconductor sphere*”, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 16 (1982) 1209

[Fog.1992]: A. Slaoui, E. Fogarassy, C. Fuchs, and P. Siffert. “*Properties of silicon dioxide films prepared by pulsed laser ablation*”. J. Appl. Phys. 71-2, (1992) 590.

[Her.1990]: Norman Herron and Ying Wang. “*Quantum size effects on the exciton energy of CdS cluster*”, Phys. Rev. B. 42 (1990) 7253.

[Hod.1987]: G. Hodes, A. Albu-Yaron, F. Decker and P. Motisuke. “*Three-dimensional quantum-size effect in chemically deposited cadmium selenide films*”. Phys. Rev. B 36 (1987) 4215.

[Jer.1988]: H. Jerominek, M Pigeon, S. Patela, Z. Jakubczyk, C. Delisle. “*CdS microcrystallites-doped thin-film glass waveguides*”, J. Appl. Phys. 63 (1988) 957.

[Kay.1988]: Y. Kayanuma. “*Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape*”, Phys. Rev. B 38 (1988) 9797.

[Kit.1953]: “*Introdução á Física do estado sólido*”, Capitulo 8: Cristais semicondutores. Kittel. Ch.(Willey, N.Y.1953)

[Kwo.1988]: H. S. Kwok, J. P. Zheng, S. Witanachchi, P. Mattocks, L. Shi, Q. Y. Ying, X. W. Wang, and D. T. Shaw. “*Growth of highly oriented CdS thin films by laser-evaporation deposition*”, Appl. Phys. Lett. 52-13 (1988) 1095.

- [Nan.1998]:** J. Nanda, Beena Annie kuruvilla, and D.D. Sarma. “*Photoelectron spectroscopic study of CdS nanocrystallites*”, *Phy. Rev. B* 59-11 (1998) 7473.
- [Kwo.1994]:** W. P. Shen and H. S. Kwok. “*Cristalline phases of II-VI compound semiconductors grown by pulsed laser deposition*”, *Appl. Phys. Lett.* 65-17 (1994) 2162.
- [Oht.1992]:** S. Ohtsuka, T. Koyama, K. Tsunetomo, H. Nagata, and S. Tanaka: “*Nonlinear optical property of CdTe microcrystallites doped glasses fabricated by laser evaporation method*”. *Appl. Phys. Lett.* 61-25 (1992) 2953.
- [Rol.1998]:** A.G. Rolo, O. Conde, M. J. M. Gomes. “*Structural and optical studies of CdS nanocrystals embedded in silicon dioxide films*”, *Thin Solid Films* 318 (1998) 108.
- [Rou.198]:** Philippe Roussignol. “*Nonlinéarités optiques de microcristaux de semiconducteur CdS_{Se} en matrice de verre*”, Université de Paris-Sud. Centre d’Orsay. (1989).
- [San.1998]:** H. Sankur and J. T. Cheung. “*Formation of dielectrics and semiconductor thin films by Laser-Assisted Evaporation*”, *Appl. Phys. A* 47 (1988) 271.
- [Schott catalogue]:** “*Schott color filter glass*”, Schott Optical Glass Inc.(1976).
- [Scho.2001]:** Schoning M. J, Mourzina Y. G and Schubert J. “*Pulsed laser deposition- An innovative technique for preparing inorganic thin films*”, *Electroanal* 13 (8-9) (2001).
- [Wan.2002]:** H. Wang, Y. Zhu and P. P. Ong. “*Rotary target method to prepare thin films of CdS / SiO₂ by pulsed laser deposition*”, *Journal of Crystal Growth* 220 (2000) 554.
- [Wol.1992]:** Paul J. Wolf. “*The plasma properties of laser-ablated SiO₂*”, *J. Appl. Phys.* 72-4 (1992) 1280.

[Yam.2000]: Musayuki Yamane and Yoshiyuki Asahara. “*Glasses for photonics* ”. Capitulo 4: “Nonlinear optical glass”. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 2000)

[Yao.1985]: S. S. Yao, C. Karaguleff, A. Gabel, R. Fortenberry, C. T. Saeaton and G. L. Stegeman. “*Ultrafast carrier and grating lifetimes in semiconductor-doped glass*”, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 801.

[Yin.1997]: Sun-BinYin and Wen-Feng Hsieh. “*Fabrication And Characterization of CdS nanostructure Doped Glass Thin Films By Pulsed Laser Evaporation*”, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5646.

[Yof.1993]: A. D. Yoffe. “*Low-dimensional systems: quantum size effects and electronics properties of semiconductor microcrystallites(zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems*”, Adv. Phys. 42(1993) 173.