

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

**Correlação entre Propriedades Elétricas e Estruturais em
Filmes Finos de Sulfeto de Cádmio Produzidos por
Ablação a Laser***

Chiara das Dores do Nascimento

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito final à obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Krug

Porto Alegre
2014

*Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

*... "If I have seen further it is by standing
on the shoulders of Giants."
(Isaac Newton)*

Agradecimentos

Ao longo do desenvolvimento do meu trabalho tive o privilégio de ser ajudada por vários professores, técnicos e colegas de sala. A todos, quero expressar aqui a minha mais sincera gratidão, certa de que sem tal apoio não teria sido possível o desenvolvimento deste trabalho.

Em primeiro lugar ao Prof. Dr. Cristiano Krug, por todo apoio, incentivo e sobretudo seu comprometimento para com esse trabalho. Com uma quase inesgotável paciência e dedicação, conseguiu me conduzir para a finalização deste trabalho. A você, meu muito obrigada!

Ao Prof. Dr. Gustavo Azevedo, por todas as ideias, discussões e atenção despendida às análises de absorção de raios X.

Agradeço aos professores da Pós-Graduação, Dr. Marcelo Pereira, Dr. Paulo Pureur, Dr. Sérgio Teixeira (Durão), Dr. Mario Baibich, Dr. Fabiano Bernardi, Dr. Moni Behar, Dr. Raul Fadanelli e Dr. Henri Boudinov, pela contribuição de sugestões e pela disponibilidade para esclarecer dúvidas.

Ao Laboratório de Implantação Iônica, assim como ao Eng. Agostinho Bulla e aos técnicos Paulo Borba e Clodomiro Castello.

Ao Laboratório de Resistividade, seus alunos sempre solícitos, Fabiano da Rosa, Ramón de Jesus e Jully Paola.

Ao Laboratório de Microeletrônica, bem como ao Prof. Dr. Henri Boudinov, pela ajuda nas medidas Hall.

Ao Sr. Otelo José Machado pelas medidas de difração de raios X.

À CAPES pelo auxílio financeiro (bolsa de estudos).

À UFRGS, CNPq, FAPERGS e LNLS pelo apoio à pesquisa.

Um agradecimento especial à colaboração da Universidade do Texas em Dallas, ao Prof. Dr. Manuel Quevedo e ao seu grupo pelo apoio necessário à realização desta pesquisa.

A todos os amigos que conquistei e deram sua contribuição nesse trabalho; entre eles, gostaria de citar: Samuel Marini, Rubens Carvalho, Cristiane Marin, Rafael Pazim, Natália

Amarinho, Leandro Krott, Rafael Barbosa, Rosana de Oliveira, Alexandre Furlan, Jaderson Schimoia entre muitos outros que contribuíram com essa minha jornada. Grata pelo apoio e amizade dedicada!

Agradeço aos meus familiares os quais sempre estiveram ao meu lado. A todos eles os meus sinceros agradecimentos.

Ao meu querido Adriano Aragão, por sua compreensão e dedicação, sempre ao meu lado apoiando-me nos momentos mais difíceis.

Resumo

O sulfeto de cádmio (CdS) é um semicondutor calcogeneto do tipo II-VI com band gap direto de 2,4 eV. Desperta interesse acadêmico e tecnológico na confecção de dispositivos optoeletrônicos e células solares e vem sendo considerado para a fabricação de transistores de filme fino sobre substratos flexíveis. Para que haja avanços nessa área — em especial, a construção de transistores a efeito de campo dos tipos P e N em CdS — é preciso compreender e controlar a resistividade desse material. Neste trabalho produzimos filmes finos de CdS com cerca de 100 a 500 nm de espessura utilizando a técnica de ablação a laser pulsado (PLD) em 20 a 90 mTorr de argônio. Os filmes foram depositados sobre carbono vítreo, folha de cobre, SiO₂ e poli(tereftalato de etila) (PET). Foram caracterizados por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (composição química), difração de raios X (microestrutura), espectroscopia de absorção de raios X (ordem local), fotoluminescência (estados eletrônicos) e medições Van der Pauw e Hall (resistividade, concentração de portadores de carga e mobilidade). Verificamos que há deficiência de enxofre nos filmes depositados nas pressões mais baixas, o que é explicado pelo efeito de self-sputtering durante a PLD. Há incorporação de oxigênio; ao que tudo indica, ele é proveniente do alvo utilizado na deposição dos filmes. Identificamos a estrutura cristalina hexagonal e estimamos tamanho de cristalito em torno de 30 nm. Nas medidas elétricas foi observado comportamento tipo N e diminuição da resistividade (aumento na concentração de portadores de carga) proporcional à carência de enxofre. O band gap verificado é 2,9 eV (devido ao oxigênio). Resistividade, concentração de portadores de carga e mobilidade situaram-se nos intervalos 10^{-1} - $10^4 \Omega \text{ cm}$, 10^{19} - 10^{13} cm^{-3} e 2 - $12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. O conjunto desses resultados confirma a relevância de defeitos pontuais e oxigênio nas propriedades elétricas de CdS e mostra que é possível, pelo menos em parte, controlar o comportamento elétrico a partir da pressão de deposição empregada em PLD.

Abstract

Cadmium sulfide (CdS) is a II-VI, chalcogenide semiconductor that features a direct band gap of 2,4 eV. It is currently used in optoelectronic devices and solar cells and has been considered for the fabrication of thin film transistors on flexible substrates. Development in this area — in particular, the availability of both N- and P-type field effect transistors on CdS — requires understanding and control of electrical resistivity. In this work thin CdS films (ca. 100 to 500 nm-thick) were deposited by pulsed laser deposition (PLD) in 20 to 90 mTorr of argon. The films were deposited on glassy carbon, copper foil, SiO₂, and polyethylene terephthalate (PET). They were characterized by Rutherford backscattering spectrometry (chemical composition), x-ray diffraction (microstructure), x-ray absorption spectroscopy (local order), photoluminescence (electronic states), and Van der Pauw and Hall measurements (resistivity, carrier concentration, and mobility). We observed excess cadmium in the films deposited at the lowest pressures, which is explained by the self-sputtering effect during PLD. There is incorporation of oxygen, presumably from the CdS target. We identified only the hexagonal phase of CdS and estimated the crystallite size as ca. 30 nm. Electrical characterization showed N-type behavior and decreasing resistivity (increasing charge carrier concentration) proportional to the excess of cadmium in the films. The measured band gap was 2,9 eV (due to the presence of oxygen). Resistivity, charge carrier concentration, and mobility were in the range 10⁻¹-10⁴ Ω cm, 10¹⁹-10¹³ cm⁻³, and 2-12 cm² V⁻¹ s⁻¹, respectively. These results confirm the relevance of point defects and oxygen in the electrical properties of CdS and show that it is possible to control electrical response through the deposition pressure in PLD.

Sumário

1	Motivação do Trabalho	1
2	Fundamentos Teóricos	4
2.1	Composição e microestrutura de filmes finos de CdS	4
2.2	Propriedades eletrônicas de CdS	7
2.3	Oxigênio em CdS	8
2.4	Ordem local em CdS e CdS:O	8
2.5	Defeitos pontuais em CdS	10
2.6	Resistividade elétrica de filmes finos de CdS e CdS:O	11
3	Métodos Experimentais	14
3.1	Deposição por ablação a laser pulsado (PLD)	14
3.2	Amostras utilizadas para caracterização	18
3.3	Técnicas de caracterização	20
3.3.1	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)	20
3.3.2	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	27
3.3.2.1	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)	33
3.3.2.2	Detecção em modo de rendimento total de elétrons (TEY)	35
3.3.3	Espectroscopia de fotoluminescência (PL)	37
3.3.4	Medições Van der Pauw e Hall	38
4	Resultados e Discussão	42
4.1	Correlação entre composição e propriedades elétricas	42
4.2	Microestrutura	51
4.3	Ordem local	52
5	Conclusões Gerais	62
	Referências bibliográficas	73
A	Resistividade elétrica de semicondutores	74

Lista de Figuras

1.1	Aplicações da eletrônica flexível	2
1.2	Representação esquemática de um TFT	3
2.1	Estrutura cristalina hexagonal do CdS	5
2.2	Espectro típico de RBS para filmes finos de CdS depositados por CBD sobre vidro de soda-cal-sílica)	6
2.3	Difratogramas de raios X para filmes finos de CdS depositados por diferentes técnicas	7
2.4	Espectros de absorção de raios X junto à borda K do S para filmes finos de CdS:O	9
2.5	Diagrama esquemático mostrando os níveis de energia para diferentes transições eletrônicas envolvendo defeitos no CdS	11
2.6	Espectros de fotoluminescência para filmes finos de CdS depositados sobre vidro por diferentes técnicas.	12
2.7	(A) Razão atômica S/Cd em função da temperatura para diferentes tratamentos térmicos; (B) resistividade em função da temperatura	13
3.1	Máximo aumento de temperatura na superfície de substratos de silício e quartzo por incidência de partículas de cobre em processo PLD.	16
3.2	Representação esquemática de uma câmara de PLD	17
3.3	Espectro de retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre substrato leve C. Apenas os sinais correspondentes a A e B são mostrados	20
3.4	Definição do ângulo de espalhamento θ	21
3.5	Energia do projétil no retroespalhamento Rutherford	25
3.6	Espectro RBS para uma amostra de CdS depositada a 40 mTorr sobre carbono.	26
3.7	Representação do espectro de absorção de raios X (borda K do S) mostrando as regiões de pré-borda, borda de absorção, XANES e EXAFS.	28
3.8	Representação de um padrão de interferência do fotoelétron. As linhas sólidas correspondem à onda saindo do átomo central e as linhas pontilhadas indicam as ondas retroespalhadas pelos vizinhos	31
3.9	Ilustração dos efeitos de distâncias interatômicas e número de coordenação no espectro EXAFS. (A) e (B) distâncias maiores correspondem a maior frequência; (C) maior número de coordenação provoca maior amplitude	32

3.10	Representação esquemática da linha SXS em que são mostrados os principais componentes: dipolo magnético, câmara do espelho focalizador, monocromador e estação de trabalho	34
3.11	Esquema ilustrando a emissão de um elétron Auger após a fotoemissão por interação da radiação X com a amostra irradiada.	35
3.12	Representação esquemática do experimento XAS no modo de detecção TEY	36
3.13	Arranjo experimental usado para espectroscopia de fotoluminescência	37
3.14	Arranjo para medidas de resistividade utilizando o método de Van der Pauw	38
3.15	Curva I-V obtida com contatos de In em CdS	40
3.16	Ilustração do sistema de medidas Hall	41
4.1	Espectros de RBS para filmes de CdS depositados sobre carbono vítreo e PET	43
4.2	Simulação dos espectros RBS para as amostras CdS/C	45
4.3	Espectro RBS para pó de CdS	45
4.4	Composição química das amostras CdS/C obtida através de RBS	46
4.5	Razão S/Cd em CdS/PET e CdS/C e razão (S+O)/Cd em CdS/C.	47
4.6	Resistividade de CdS em função da pressão de deposição em amostras CdS/SiO ₂ /Si	48
4.7	Resistividade elétrica de CdS/SiO ₂ /Si em função da razão S/Cd observada em CdS/C depositado na mesma pressão	48
4.8	Concentração de portadores e mobilidade Hall em CdS/SiO ₂ /Si em função da razão S/Cd observada em CdS/C	50
4.9	Espectros de fotoluminescência para amostras CdS/C	51
4.10	Difratogramas de raios X das amostras CdS/C	53
4.11	Espectros normalizados das amostras de CdS/Cu referentes à borda K do S	54
4.12	Oscilações de EXAFS no espaço k e amplitude da transformada de Fourier no espaço R referente à borda K do S em amostras CdS/Cu	56
4.13	Resultado do ajuste no espaço R para medida em torno da borda K do S da amostra padrão	57
4.14	Cálculos de primeiros princípios referentes ao sinal de EXAFS de CdS, CdO e uma combinação linear do CdS e CdO; (A) oscilações de EXAFS no espaço k e (B) amplitude da transformada de Fourier (FT) no espaço R referentes à borda K do S.	59
4.15	Espectros normalizados das amostras CdS/Cu referentes à borda L3 do Cd	60
4.16	Oscilações de EXAFS no espaço k e amplitude da transformada de Fourier (FT) no espaço R referente à borda L3 do Cd em amostras CdS/Cu	60
4.17	Resultado do ajuste no espaço R para medida em torno da borda L3 do Cd da amostra padrão de CdS/Cu.	61

Capítulo 1

Motivação do Trabalho

O sulfeto de cádmio (CdS) apresenta uma série de aplicações tecnológicas nas áreas de dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos [1]. Neste trabalho a principal motivação é a aplicação em dispositivos para eletrônica flexível [2], isso é, construídos sobre substratos flexíveis.

O desenvolvimento da eletrônica flexível se deu através de dispositivos já existentes no mercado sendo fabricados sobre substrato de plástico a fim de torná-los "dobráveis" sem perda de funcionalidade. A aplicação da eletrônica flexível tem se expandido de forma surpreendente com a perspectiva de fabricar dispositivos diversificados, como pode ser visto na Figura 1.1. Alguns dos muitos setores da sociedade envolvidos são: saúde, interação homem-máquina, plataformas de computação, armazenamento de energia e comunicação móvel [3].

Circuitos flexíveis com tecnologia equivalente a CMOS (metal-óxido-semicondutor complementar, isso é, empregando transistores em que os portadores de carga são elétrons (NMOS) e transistores em que os portadores de carga são lacunas (PMOS)) resultarão em sistemas robustos, leves e com baixo consumo de energia para as mais variadas aplicações, de instrumentos médicos a sensores com enorme área ativa [4]. Com isso, a eletrônica flexível expandirá ainda mais o mercado de semicondutores, hoje estimado em cerca de 350 bilhões de dólares por ano. O desenvolvimento de semicondutores com melhor desempenho e durabilidade é essencial para viabilizar a tecnologia tipo CMOS com transistores de filmes finos (TFTs) flexíveis.

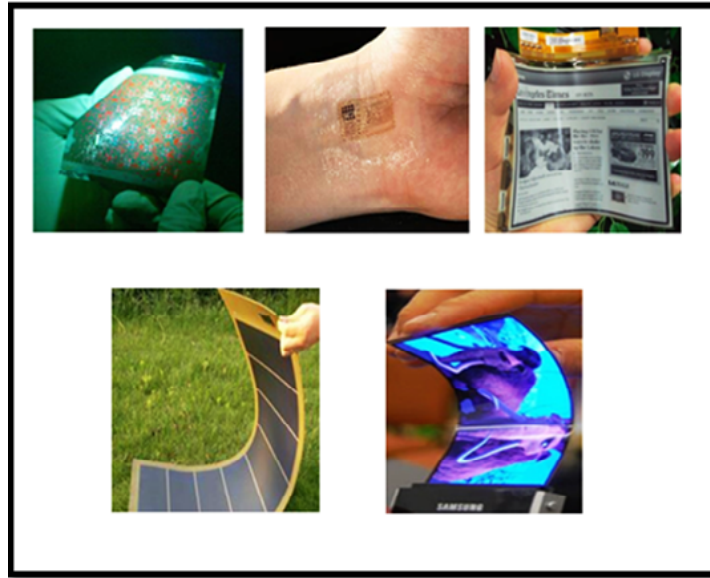


Figura 1.1: Aplicações da eletrônica flexível em áreas diversas. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: dispositivo para realização de exames médicos, adesivo digital, tela digital flexível, célula solar flexível e dispositivo móvel de LCD flexível. (Adaptado de [3].)

Um TFT, como mostrado na Figura 1.2, é um dispositivo de três terminais [6, 7]. Esse transistor a efeito de campo apresenta os seguintes componentes: uma fina camada de semicondutor separada do eletrodo de porta pelo dielétrico de porta; contatos de fonte e dreno de largura W (largura do canal) separados por uma distância L (comprimento do canal).

O primeiro TFT foi fabricado por Weimer em 1962 utilizando CdS policristalino como semicondutor. Calcogenetos como Cu_2S e CdSe também foram utilizados [8]. O primeiro display de cristal líquido com matriz ativa reportado por Brody et al. em 1973 utilizava TFTs de CdSe como acionadores de pixel [6]. Além disso, a primeira patente de sistema MOS incluiu Cu_2S como camada ativa de semicondutor [9]. O protagonismo da tecnologia do silício (largamente devido à qualidade da interface Si/SiO_2) causou declínio na pesquisa em filmes finos de calcogenetos. Desenvolvimentos recentes em aplicações fotovoltaicas trazem a oportunidade de revisitar os calcogenetos no papel de semicondutores para eletrônica flexível [10].

Avanços significativos são necessários na área de calcogenetos para permitir a fabricação de TFTs reproduzíveis e duráveis em termos de mobilidade dos portadores de carga, tensão de

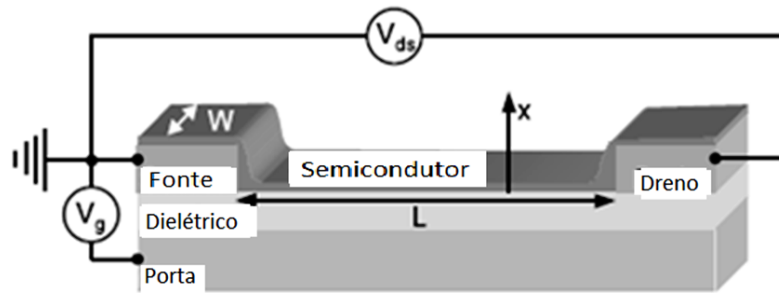


Figura 1.2: Representação esquemática de um TFT. (Adaptado de [5].)

limiar e corrente de dreno. Este trabalho tem por objetivo contribuir para uma compreensão fundamental das propriedades físicas e químicas que definem o desempenho e a durabilidade de TFTs à base de calcogenetos. Especificamente, o presente trabalho é um estudo correlacionando as propriedades elétricas e estruturais de filmes finos de CdS produzidos por ablação a laser em temperatura ambiente, de modo que a técnica de deposição é compatível com substratos plásticos utilizados em eletrônica flexível.

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos. O Capítulo 2 aborda propriedades elétricas e estruturais do CdS e estabelece as bases para discussões posteriores. No Capítulo 3 são apresentados os materiais e os métodos utilizados para a produção e caracterização de filmes finos de CdS. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais, e o Capítulo 5 contém as conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos Téóricos

Este capítulo aborda propriedades estruturais e eletrônicas do CdS e estabelece as bases para a discussão de resultados no Capítulo 4. Tem particular relevância nesse sentido a relação entre defeitos pontuais e a resistividade elétrica observada em filmes finos desse material.

2.1 Composição e microestrutura de filmes finos de CdS

O CdS é um dos materiais calcogenetos do tipo II-VI que cristaliza em duas formas alotrópicas diferentes, com estrutura cúbica (blenda de zinco) ou hexagonal (wurtzita) [10, 11]. A estrutura wurtzita é composta de duas células hexagonais compactas interpenetrantes, deslocadas uma em relação à outra, como ilustra a Figura 2.1. Os parâmetros de rede são $a = b = 0,41367$ nm e $c = 0,67161$ nm [11].

Filmes finos de CdS têm sido depositados por uma variedade de técnicas (evaporação em vácuo, sublimação em espaço reduzido (closed space sublimation, CSS), deposição por banho químico (chemical bath deposition, CBD), eletrodeposição, pulverização catódica (sputtering) e ablação a laser (pulsed laser deposition, PLD, entre outras) e com uma variedade de composições. Por exemplo, a razão S/Cd pode variar de 0,85 (sputtering [13]) a 1,02 (CBD [14]). A principal impureza é oxigênio, que por sua relevância será considerada à parte (Seção 2.3).

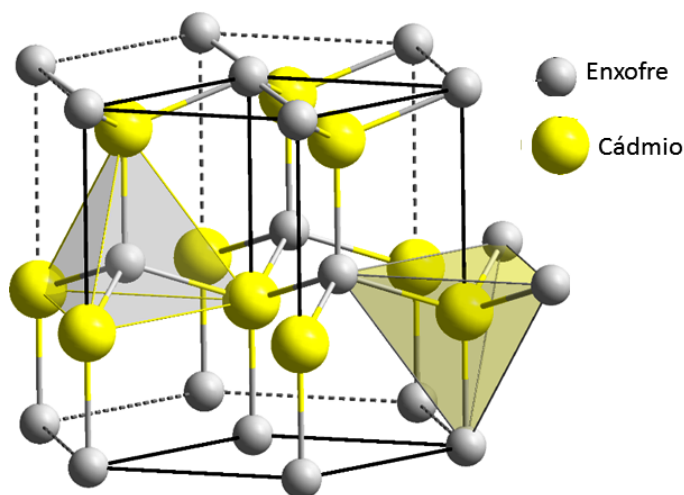


Figura 2.1: Estrutura cristalina hexagonal do CdS [12].

Um método conveniente para a determinação da composição de filmes finos de CdS é a espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS, Seção 3.3.1), utilizada neste trabalho e previamente aplicada a filmes finos de CdS por Oladeji e colaboradores [15].

A Figura 2.2 mostra um típico resultado de RBS obtido para filme fino de CdS depositado por CBD sobre vidro de soda-cal-sílica [15]. Conforme a figura, além dos sinais correspondentes aos elementos Cd e S também são observados sinais devido a Si, Na e O no substrato. A razão S/Cd, calculada a partir das áreas dos sinais relativos a S e Cd, variou de 0,92 a 1,00 nas diferentes amostras analisadas naquele trabalho. Embora os sinais de Cd e S estejam bem separados dos demais, existe uma linha de base (background) não nula que pode prejudicar o cálculo. Tratando-se do oxigênio, é praticamente impossível detectar sua presença e estimar sua concentração no filme de CdS, pois o gráfico na região relevante é totalmente dominado pelo sinal devido a O no substrato.

A microestrutura de filmes finos de CdS é tipicamente estudada utilizando difração de raios X. A Figura 2.3 mostra difratogramas obtidos a partir de filmes depositados sobre vidro por diferentes técnicas [16]. Todos os filmes apresentaram estrutura hexagonal com crescimento preferencial na direção [002]. Observou-se que esse alinhamento aumenta com a espessura do

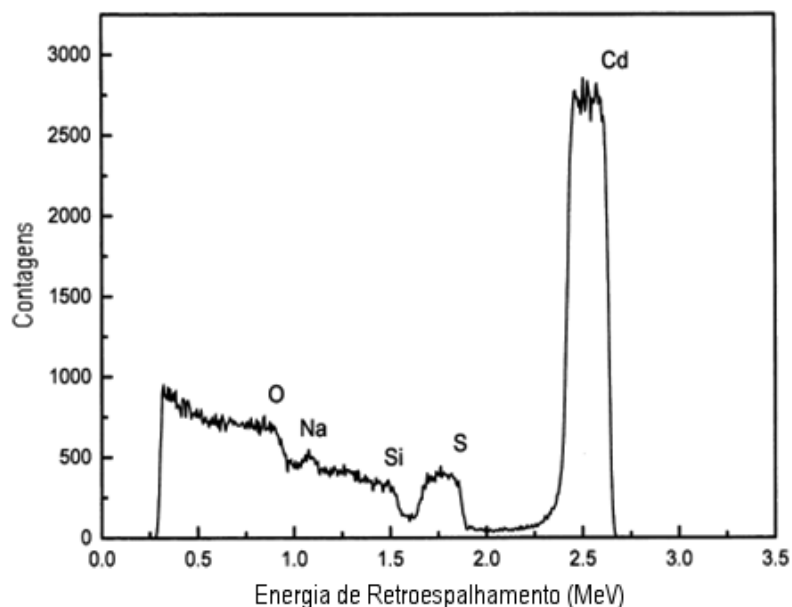


Figura 2.2: Espectro típico de RBS para filmes finos de CdS depositados por CBD sobre vidro de soda-cal-sílica. (Adaptado de [15].)

filme depositado independentemente do tipo de substrato e do método de deposição. Dentre as quatro técnicas de deposição listadas na Figura 2.3, PLD foi a que produziu filmes com a melhor qualidade com relação à cristalinidade [16]. A orientação preferencial dos filmes produzidos por PLD é recorrente [17–19], com predominância absoluta do pico de difração em $2\theta \approx 27^\circ$. O pico em $2\theta \approx 55^\circ$ foi relacionado à segunda ordem de difração do plano (002) e atribuído à presença dos aglomerados superficiais [17].

Conforme discutido [20] para filmes finos de telureto de cádmio (CdTe, semicondutor II-VI assim como o CdS), na presença de um grande excesso de calcogênio crescem somente cristais cúbicos; na vizinhança da composição estequiométrica ou com excesso de Cd aparece a estrutura hexagonal. A presença da fase hexagonal naqueles filmes dependeu ainda de fatores como temperatura do substrato, pressão de deposição e temperatura de evaporação do CdTe.

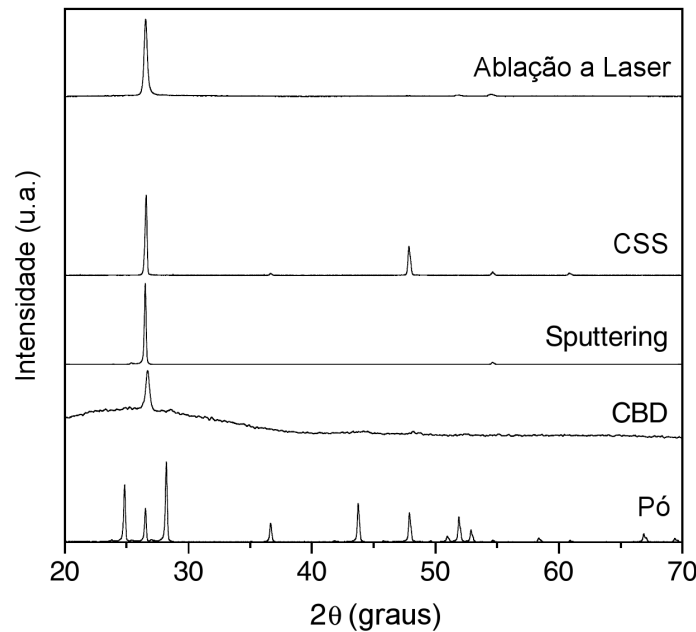


Figura 2.3: Difratoogramas de raios X para filmes finos de depositados por diferentes técnicas e CdS em pó (material de referência). (Adaptado de [16].)

2.2 Propriedades eletrônicas de CdS

O CdS apresenta energia de banda proibida direta igual a 2,42 eV em temperatura ambiente, sendo transparente à radiação com comprimento de onda superior a 515 nm [16]. É considerado [13, 21, 22] o melhor material para atuar como “janela” tipo N em células solares de heterojunção com CdTe ou seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS) tipo P. A configuração dessas células deve ser tal que a luz incide através do material de mais alta banda proibida, que nesses casos é o CdS, daí a denominação “janela.”

A concentração de portadores de carga em CdS sem dopagem intencional é cerca de 10^{15} cm^{-3} e a condutividade geralmente é controlada pela quantidade de defeitos e impurezas. A resistividade elétrica, discutida na Seção 2.6, é da ordem de $10^2 \Omega \text{ cm}$ [11].

2.3 Oxigênio em CdS

Na relevante aplicação como janela em células solares de CdTe, há três fatores que limitam o desempenho [23] do CdS: (i) formação de $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$ na interface entre os materiais; (ii) absorção da radiação incidente cujo comprimento de onda é inferior a 515 nm e (iii) diferença de cerca de 10% entre os parâmetros de rede, o que causa elevada densidade de defeitos na junção. Como resposta a essas limitações introduziu-se o CdS nanocristalino oxigenado (nano-CdS:O [24]), originalmente produzido por sputtering. A presença de O limita a difusão de Te no CdS, e um tamanho de grão reduzido (3 – 5 nm) foi visto como responsável pela elevação da banda proibida (de 2,5 para 3,1 eV com 23 at.% de O). A interpretação, portanto, é que há confinamento quântico dos portadores de carga nos nanocristais [25].

Romeo et al. [26] obtiveram células solares de alta eficiência após o tratamento térmico de janelas de CdS:O e CdS:F em H_2 . Essa observação foi explicada da seguinte forma: CdS:F contém CdF_2 segregado em contornos de grão e na superfície. Enquanto CdF_2 nos contornos de grão é útil para passivação de defeitos, CdF_2 na superfície é prejudicial à formação da junção CdS/CdTe. Entendeu-se que o tratamento em H_2 remove o CdF_2 superficial sem afetar aquele que se encontra nos contornos de grão. No caso de CdS:O a discussão é análoga, sendo que o CdF_2 é substituindo por CdO e/ou CdSO_3 .

2.4 Ordem local em CdS e CdS:O

Informações químicas e estruturais sobre os primeiros vizinhos dos átomos que compõem um material podem ser obtidas com a espectroscopia de absorção de raios X (XAS, Seção 3.3.2), que analisa as variações do coeficiente de absorção de um átomo junto a uma borda de fotoemissão. A Figura 2.4 [27] apresenta dados de XAS para filmes finos de CdS e CdS:O depositados sobre vidro pela técnica de sputtering reativo (isso é, conduzido em uma mistura de Ar e O_2) com até 5% de O_2 . A amostra de CdS apresentou espectro típico [28, 29]. Os picos adicionais

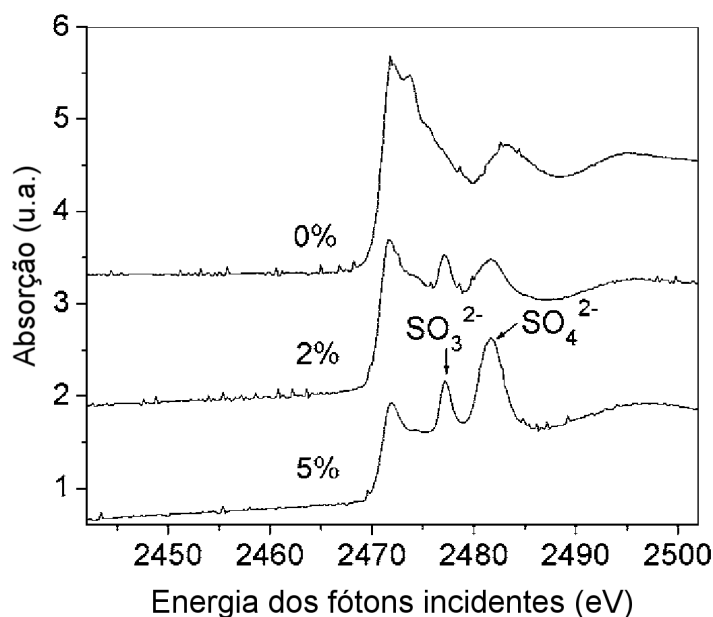


Figura 2.4: Espectros de absorção de raios X junto à borda K do S para filmes finos de CdS:O. O percentual junto às curvas indica a razão O_2/Ar durante a deposição pelo processo de sputtering. (Adaptado de [27].)

observados para as amostras contendo oxigênio foram atribuídos a complexos SO_3 e SO_4 .

Soo et al. [27] observaram ainda a partir de absorção de raios X na borda K do Cd que os átomos de Cd estão ligados apenas a S como vizinho mais próximo. O aumento da concentração de O nas amostras reduziu o comprimento da ligação Cd-S, diminuiu o número de coordenação do Cd e aumentou a desordem local. Os dois últimos fatores foram relacionados à existência de nanopartículas de CdS cujo tamanho diminui à medida que aumenta a quantidade de O nas amostras. Não foi encontrada evidência de ligações químicas Cd-O. Medições na borda K do S, por sua vez, revelaram a existência de ligações S-Cd e S-O, provavelmente na forma dos complexos SO_3 e SO_4 indicados na Figura 2.4.

2.5 Defeitos pontuais em CdS

Em materiais II-VI são defeitos pontuais comuns as vacâncias e os intersticiais, tanto de metal quanto de calcogênio; ao contrário dos materiais III-V, não é significativa a ocorrência de antisítios [30]. A estrutura relativamente aberta do CdS e a sua natureza iônica permitem a fácil formação de tais defeitos [31, 32]. Em geral, o CdS apresenta comportamento tipo N, o que tem sido atribuído à ocorrência de vacâncias de enxofre e intersticiais de cádmio [33]. Portanto, o controle de defeitos nos filmes de CdS é a chave para controlar suas propriedades elétricas e ópticas e assim expandir as aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Em geral, vacâncias em sítios de cátions comportam-se como aceitadores de elétrons e vacâncias em sítios de ânions comportam-se como doadores de elétrons. Isso ocorre porque vacâncias em sítios de cátions expõem ligações pendentes em ânions que, sendo eletronegativos, dão origem a estados parcialmente ocupados junto ao topo da banda de valência, que agem como aceitadores de elétrons. De forma complementar, vacâncias em sítios de ânions expõem ligações pendentes em cátions, e as energias desses estados encontram-se bem acima do topo da banda de valência, fazendo deles bons doadores [31].

Gutu et al. [34] realizaram medições de fotoluminescência em CdS policristalino nanoestruturado e fizeram a seguinte atribuição dos sinais (Figura 2.5): 2,51 eV corresponde ao gap direto do CdS; 2,28 eV, à transição entre enxofre intersticial (I_S) e a banda de condução; 2,11 eV, à transição do nível doador de cádmio intersticial (I_{Cd}) para a banda de valência; 2,02 eV, à transição de nível doador em I_{Cd} para níveis aceitadores; 1,76, 1,67 e 1,61 eV, a transições entre estados devido a vacâncias de enxofre (V_S) ou estados de superfície.

Por sua vez, Aguilar-Hernández et al. [16] estudaram a fotoluminescência de filmes finos de CdS produzidos por diferentes técnicas de deposição (Figura 2.6). Observa-se que as diferentes técnicas deram origem a diferentes tipos de defeitos. Segundo os autores e em concordância com a atribuição feita na Figura 2.5, filmes depositados por CBD apresentaram vacâncias de enxofre; ablação a laser (PLD), intersticiais de enxofre; CSS e sputtering, intersticiais de

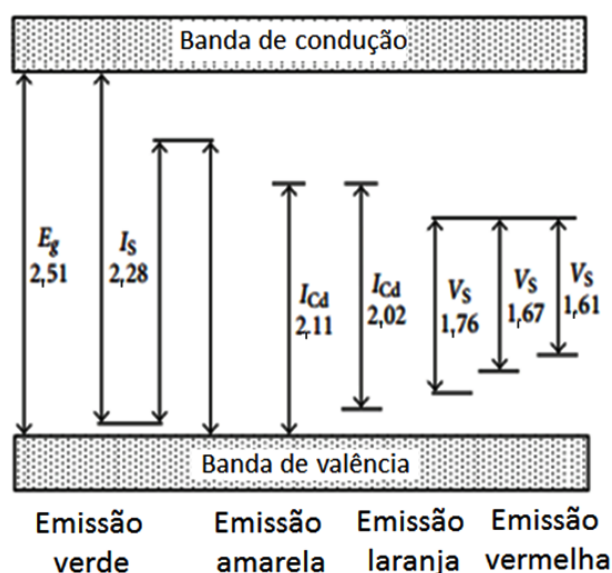


Figura 2.5: Diagrama esquemático mostrando os níveis de energia para diferentes transições eletrônicas envolvendo defeitos no CdS. Valores em elétron-volts. E_g corresponde ao band gap; $I_{S,Cd}$ a enxofre ou cádmio intersticial; e V_S , a vacância de enxofre. (Adaptado de [34].)

cádmio. Dentre todas as técnicas, PLD foi aquela que resultou na maior intensidade relativa do sinal a 2,54 eV, próximo ao band gap do CdS (2,58 eV na temperatura de 10 K), atribuído a éxcitons ligados. Concluiu-se que PLD produziu os filmes finos com melhor qualidade.

2.6 Resistividade elétrica de filmes finos de CdS e CdS:O

O modelo aceito para explicar a resistividade elétrica de semicondutores é apresentado de maneira concisa no Apêndice A. Tratando-se especificamente de CdS e CdS:O, as propriedades elétricas são abordadas em particular após tratamentos térmicos. Danaher et al. [35] estudaram o comportamento da resistividade em filmes depositados por CBD, fazendo tratamentos em atmosfera de H_2 na temperatura de 450°C por até 20 h. A resistividade variou de $10^9 \Omega \text{ cm}$ para a amostra como depositada até $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ para a amostra tratada em H_2 , sendo que a mudança foi atribuída a dessorção de oxigênio tendo em vista que “em CdS policristalino a condução elétrica é dominada por espalhamento em contornos de grão, quimissorção de oxigênio

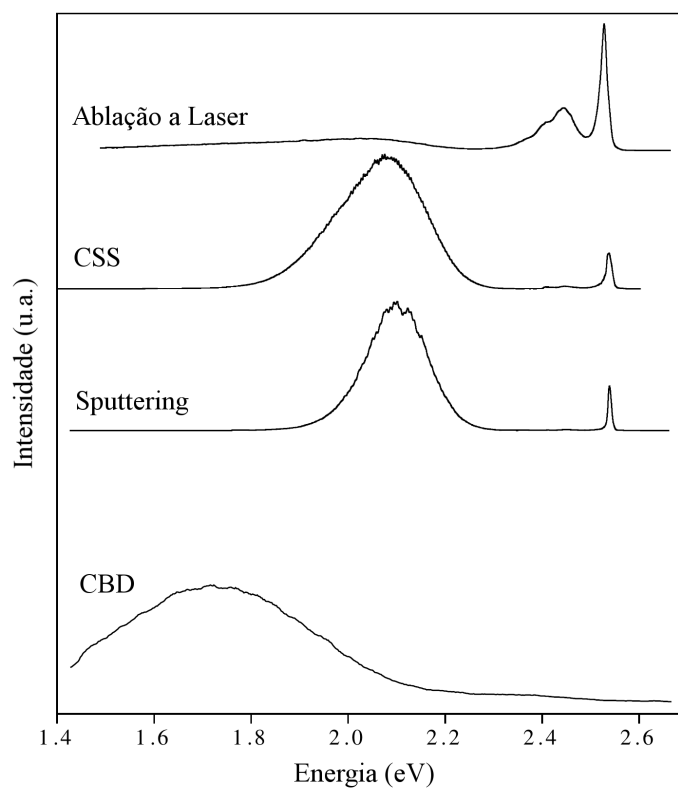


Figura 2.6: Espectros de fotoluminescência na temperatura de 10 K para filmes finos de CdS depositados sobre vidro utilizando diferentes técnicas. (Adaptado de [16].)

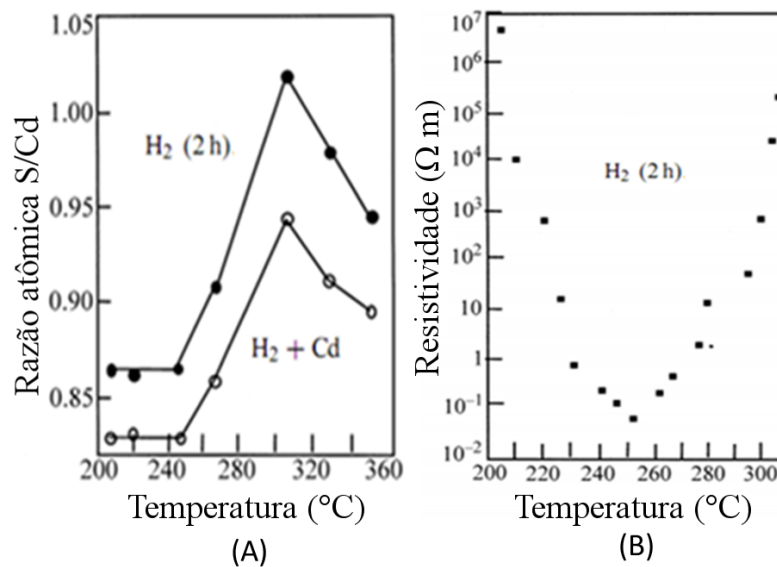


Figura 2.7: (A) Razão atômica S/Cd em função da temperatura para diferentes tratamentos térmicos; (B) resistividade em função da temperatura. (Adaptado de [14].)

e o efeito eletrônico de oxigênio quimissorvido nos contornos de grão” [35].

Zinoviev e Zelaya-Angel [14] em particular relacionaram a resistividade de filmes finos de CdS a sua composição. A resistividade mudou oito ordens de grandeza com a variação da temperatura de tratamento térmico entre 200 e 300°C, conforme mostra a Figura 2.7. Os autores atribuíram a diminuição inicial da resistividade à dessorção de oxigênio (200 – 250°C) e o posterior aumento (250 – 300°C) a alterações na composição do material, que naquele caso foi obtida com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX). Quanto menor a quantidade de oxigênio e menor a razão S/Cd, menor a a resistividade dos filmes.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

Neste capítulo são abordados os métodos utilizados para produzir e caracterizar os filmes finos de CdS utilizados neste trabalho. Esses métodos são: deposição por ablação a laser pulsado (PLD), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), espectroscopia de fotoluminescência (PL) e medições Van der Pauw e Hall. O capítulo seguinte, Resultados e Discussão, faz referência também a difração de raios X; essa técnica não será abordada aqui por ser bem mais difundida que as anteriores.

3.1 Deposição por ablação a laser pulsado (PLD)

A deposição por ablação a laser pulsado (pulsed laser deposition, PLD) surgiu com a descoberta científica do laser. Em resumo, trata-se da transferência de material de um alvo para um substrato devido à ablação produzida por repetidos pulsos de laser. É uma técnica importante para deposição de filmes finos por propiciar baixas concentrações de impurezas e de defeitos. Uma das maiores vantagens dessa técnica é a sua versatilidade [36].

Vários materiais, incluindo óxidos, metais, semicondutores e polímeros podem ser depositados por PLD, sendo necessário apenas um alvo com a composição desejada, ao contrário de outras técnicas de produção de filmes em que pode ser necessário um precursor para cada

elemento do composto desejado [37, 38]. Outra vantagem da técnica PLD é o fato de a estequiometria do alvo ser tipicamente mantida no filme depositado [39]. Isto ocorre devido à elevada taxa de ablação que causa a vaporização simultânea de todos os elementos ou compostos. PLD tem sido utilizada para depositar CdS em substratos como silício [40] e plástico [41].

Alguns parâmetros relevantes de processamento em PLD são: comprimento de onda do laser, fluência, duração do pulso, taxa de repetição, temperatura do substrato e pressão na câmara de deposição. A absorção de energia no alvo e a profundidade de penetração da radiação dependem fortemente do comprimento de onda. São vários os mecanismos que participam neste processo, tais como: vibrações da rede, absorção de portadores livres e centros de impurezas, entre outros [39]. O intervalo de comprimento de onda mais usado em PLD está na faixa de 200 – 400 nm devido à alta absorção de muitos materiais nesta região [37, 42, 43]. Pode-se afirmar que uma diminuição do comprimento de onda ajuda na eliminação de aglomerados superficiais, beneficia a evaporação congruente, melhora a morfologia superficial dos filmes e favorece o crescimento cristalino [37].

A fluência ou densidade de energia é a quantidade de energia depositada pelo laser por unidade de área do alvo [42, 43]. A fluência é controlada pela combinação do comprimento de onda do laser e de sua focalização.

Para fluências e temperaturas altas, a onda de calor penetra mais profundamente no alvo, produzindo segregação cumulativa do constituinte mais volátil com o aumento do número de pulsos. Esta separação faz com que a superfície do alvo apresente uma estequiometria diferente daquela observada ao final do processo [37]. A relação entre tempo, temperatura, fluência e pressão é muito importante, já que a concentração de impurezas e defeitos no material depositado define parâmetros como absorção óptica, *gap* óptico e fotoluminescência, entre outras propriedades.

A mobilidade dos átomos na superfície do substrato depende da sua temperatura. Um aumento dessa mobilidade favorece a formação da estrutura cristalina e aumenta o tamanho de grão nos filmes.

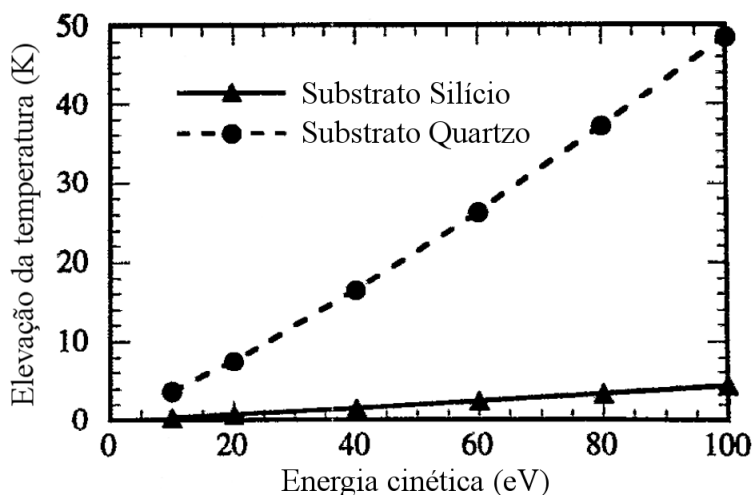


Figura 3.1: Máximo aumento de temperatura na superfície de substratos de silício e quartzo por incidência de partículas de cobre em processo PLD. (Adaptado de [44].)

Há várias indicações na literatura [18, 40] de que PLD ocorre com o substrato em “baixas temperaturas” (isso é, próximo da temperatura ambiente), embora não haja medição direta. A temperatura do substrato é fortemente influenciada pela energia cinética das partículas que se depositam. Xu [44] realizou um estudo teórico do aumento de temperatura na superfície do substrato durante a deposição de filmes finos por PLD. A Figura 3.1 mostra o máximo aumento de temperatura calculado para a superfície de substratos de silício e quartzo em função da energia cinética de incidência de partículas de cobre. O contraste observado no comportamento dos dois substratos deve-se à diferença de difusividade térmica entre eles. No caso mais extremo da figura o aumento de temperatura calculado é 50 K, indicando que de fato é bastante limitado o aquecimento do substrato durante a deposição por PLD, o que faz dela uma técnica atrativa para aplicações em eletrônica flexível.

Outro parâmetro que influencia as características do filme fino depositado é a pressão de gás no interior da câmara de PLD, visto que ela determina as condições em que acontece a evaporação térmica e a formação de aglomerados durante a ejeção de material do alvo. Pressões relativamente altas conduzem à diminuição da energia cinética das partículas ejetadas pelo

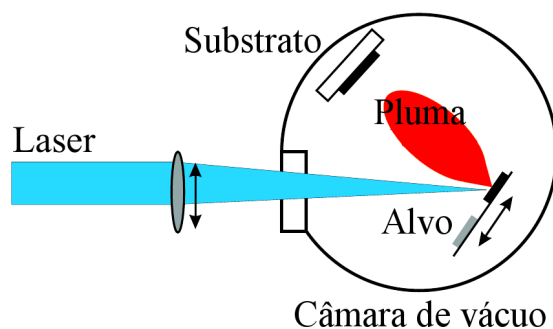


Figura 3.2: Representação esquemática de uma câmara de PLD. (Adaptado de [46].)

efeito das colisões com os átomos do gás provocando um abrandamento da mesma. Em pressão da ordem 10^{-4} mTorr praticamente não ocorrem colisões envolvendo as espécies ejetadas antes de atingirem o substrato. Neste caso as partículas são predominantemente formadas por gotículas de líquido solidificado que são expelidas pelo alvo durante o processo de ablação [42, 43]. Quando a pressão vai aumentando as espécies em fase de vapor podem sofrer colisões suficientes para que ocorra nucleação e crescimento das partículas antes de atingirem o substrato. O fato do seu tamanho aumentar com a pressão sugere que as partículas são formadas pelas espécies da pluma (descrita a seguir). Uma vez que o mecanismo de crescimento das partículas é por difusão [45], é o tempo de permanência das partículas na pluma que controla o seu tamanho — quanto mais tempo permanecerem na pluma, maiores serão as partículas [37, 39].

É importante a presença de gases não reativos como o argônio para potencializar os efeitos físicos da pressão sobre as partículas ejetadas do alvo. Em contrapartida, gases reativos têm sua contribuição química em suprir a deficiência de algum elemento segregado ou variar a composição de um material na busa por novas propriedades. A Tabela 3.1 resume as condições de processamento adotadas neste trabalho.

Realizamos PLD no equipamento Neocera Pioneer 180 do Prof. Dr. Manuel Quevedo-Lopez na Universidade do Texas em Dallas, representado esquematicamente na Figura 3.2. As condições de deposição foram aquelas apresentadas na Tabela 3.1. Como alvo foi utilizado um disco

Tabela 3.1: Condições de deposição.

Parâmetro	Condição utilizada
Gás	argônio
Pressão	20, 40, 60, 65, 70, 80 ou 90 mTorr
Temperatura do substrato	ambiente
Laser	KrF (248 nm)
Duração do pulso	20 ns
Fluência	1,2 J/cm ²
Taxa de repetição	10 Hz
Distância entre alvo e substrato	6,5 cm

de CdS (Testbourne Ltd, pureza 99,99%). Antes das deposições a câmara foi evacuada a 10^{-3} mTorr e então preenchida com gás argônio de alta pureza (99,999%) até a pressão de trabalho. As pressões foram escolhidas objetivando que o caminho livre médio das partículas ejetadas do alvo ficasse tanto abaixo quanto acima da distância entre alvo e substrato. Uma vez que a taxa de deposição diminui com o aumento da pressão de trabalho, o número de pulsos de laser foi ajustado de modo a produzir filmes com algumas centenas de nanômetros de espessura [47]. Cada deposição levou cerca de 1 a 3 h (em torno de 36 a 100 mil pulsos) e foi realizada em substrato de aproximadamente 2×2 cm².

3.2 Amostras utilizadas para caracterização

Filmes finos de CdS foram produzidos no intervalo de pressão de 20 a 90 mTorr sobre quatro substratos distintos: carbono vítreo (SPI Supplies), folha de cobre (Goodfellow, 99,9% de pureza), óxido de silício (filme de 500 nm obtido por crescimento térmico sobre wafer de silício) e poli(tereftalato de etila) (PET, Goodfellow). Constituíram-se assim quatro sistemas materiais distintos, identificados na Tabela 3.2.

As amostras em carbono vítreo foram utilizadas para caracterização por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS, Seção 3.3.1) e difração de raios X (XRD). Como se verá adiante, em RBS o substrato de carbono puro, por ser constituído de um elemento leve,

Tabela 3.2: Grupos de amostras.

Substrato	Técnica de caracterização
C vítreo	RBS, XRD, PL
Cu	XAS
SiO ₂ /Si	Van der Pauw, Hall
PET	RBS

permitiu a identificação e a quantificação de oxigênio incorporado aos filmes de CdS. Em XRD foi útil o fato de esse carbono ser “completamente amorfo,” conforme informado pelo fabricante e depois verificado em laboratório. Ao final do trabalho duas dessas amostras ainda foram utilizadas para espectroscopia de fotoluminescência (Seção 3.3.3).

Folha de cobre foi utilizada para viabilizar a caracterização por espectroscopia de absorção de raios X (XAS, Seção 3.3.2) com detecção em modo de rendimento total de elétrons (TEY, Seção 3.3.2.2). Nessa aplicação é fundamental que o substrato seja condutor, do contrário a medição fica inviabilizada.

Óxido de silício (SiO₂) foi escolhido para caracterização elétrica dos filmes de CdS devido à necessidade de um substrato isolante. Em oposição ao requisito de TEY, as medições Van de Pauw e Hall exigem que o substrato tenha resistividade maior que o filme a ser caracterizado, do contrário acaba-se caracterizando o próprio substrato ao invés do filme fino de interesse.

Cronologicamente as amostras de PET foram as últimas a serem fabricadas, depois que uma parte significativa do trabalho já havia sido desenvolvida. Os objetivos com essas amostras foram: comprovar que PLD nas condições que vínhamos utilizando pode ser aplicada em um substrato próprio para eletrônica flexível; verificar se a composição determinada por RBS para os filmes depositados sobre carbono se repetia/confirmava. O fato de termos produzido com sucesso amostras sobre PET indica que a temperatura de deposição não ultrapassou 120°C, pois do contrário o substrato teria sido comprometido.

É esperado que os filmes finos produzidos sobre os diferentes substratos não sejam idênticos em todos os aspectos. Ainda assim, propomos a realização das caracterizações em condições ótimas de substrato. As tendências (aumento, diminuição, ...) observadas dentro de cada grupo

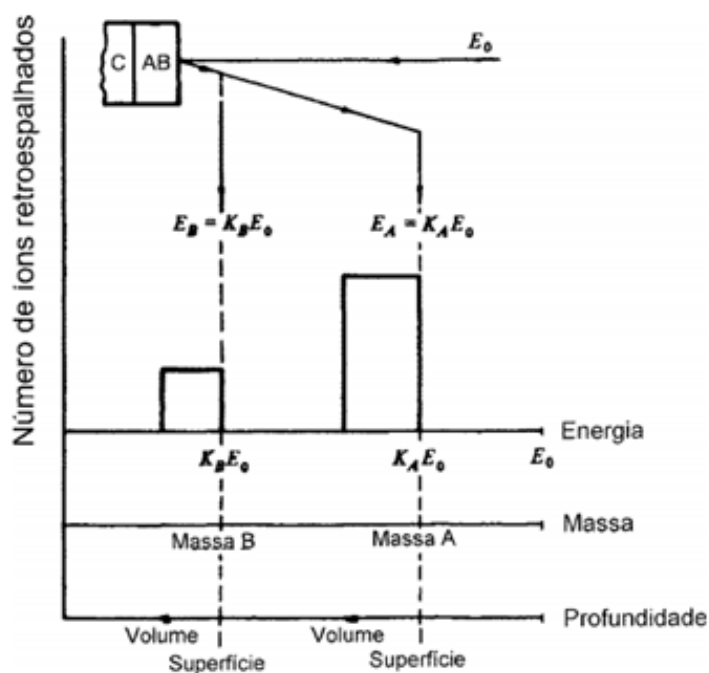


Figura 3.3: Espectro de retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre substrato leve C. Apenas os sinais correspondentes a A e B são mostrados. (Adaptado de [48].)

de amostras são um primeiro aspecto a considerar. Considerações envolvendo grupos distintos de amostras estarão sujeitas a discussão a partir do confronto com novos dados produzidos por pesquisas com CdS.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Essa é provavelmente a mais difundida e mais bem descrita das técnicas de análise com feixes de íons [48, 49]. Informação composicional sobre uma amostra é obtida a partir da distribuição em energia de partículas retroespalhadas por núcleos atômicos no alvo (Figura 3.3).

As bases da RBS são estabelecidas por quatro grandezas físicas: fator cinemático; seção de

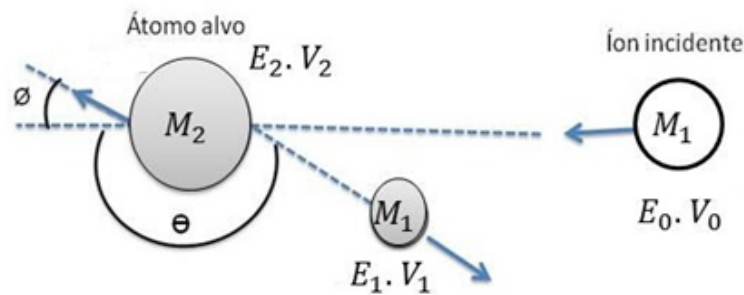


Figura 3.4: Definição do ângulo de espalhamento θ .

choque de espalhamento; seção de choque de freamento e constante de *straggling* [48]. O fator cinemático K confere à RBS a capacidade de realizar análise elementar qualitativa. Ele depende da razão entre as energias do projétil imediatamente depois (E) e antes (E_0) do espalhamento:

$$K = \frac{E}{E_0}. \quad (3.1)$$

Pode-se calcular K considerando as conservações de energia e de momentum na colisão elástica entre duas partículas. Para projétil e alvo de massas nucleídicas respectivamente iguais a M_1 e M_2 e considerando um ângulo de espalhamento θ , definido como na Figura 3.4, tem-se [50, 51]:

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (3.2)$$

Conhecendo E_0 e E , determina-se K . Conhecendo K , M_1 e θ , determina-se M_2 . De relevância para a análise de amostras compostas por vários elementos químicos é a resolução em massa da técnica, i.e. a mínima diferença de massa entre dois átomos-alvo para que sinais distintos sejam observados no espectro de projéteis retroespalhados. Essa resolução depende das massas do projétil e dos alvos, da energia dos íons incidentes, do ângulo de espalhamento e da resolução em energia do sistema de detecção.

A discriminação em massa é máxima para $\theta = 180^\circ$, razão pelas quais elevados ângulos de espalhamento são experimentalmente preferidos. Pode-se melhorar a resolução em massa na RBS aumentando a energia e a massa dos projéteis e melhorando a resolução em energia do sistema de detecção. Contudo, para íons incidentes de He com energia superior a 2 MeV, é necessário certificar-se de que reações nucleares não estejam sendo induzidas. Íons mais pesados não oferecem vantagens significativas, principalmente devido à degradação da resolução em energia dos detectores.

À seção de choque de espalhamento, uma medida da probabilidade de ocorrer espalhamento, deve-se o caráter quantitativo da RBS. Considere-se um número H de partículas espalhadas sobre um detector:

$$H = QNt \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle \Omega, \quad (3.3)$$

em que Q é o número de partículas que atinge a amostra, N é a densidade volumétrica dos átomos-alvo, t é a espessura do alvo e $\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle$ é a seção de choque média de espalhamento sobre o ângulo sólido Ω do detector no ângulo θ em que está posicionado com relação ao feixe de íons incidentes. Para pequenos valores de Ω , a média $\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle$ pode ser aproximada por $\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle_\theta$, a seção de choque de espalhamento, comumente representada por σ . Com isso,

$$H = QNt\sigma\Omega. \quad (3.4)$$

Conhecendo os números de partículas atingindo o alvo Q e o detector H , pode-se determinar o número de átomos por unidade de área na amostra, Nt . Deve-se conhecer o ângulo sólido de detecção Ω e a seção de choque de espalhamento σ para uma colisão elástica entre dois átomos em que a força de interação é a repulsão eletrostática dos núcleos dada pela fórmula de Rutherford [48, 50, 51]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 \theta} \left\{ \frac{[1 - ((M_1/M_2) \text{sen} \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta}{[1 - ((M_1/M_2) \text{sen} \theta)^2]^{1/2}} \right\}^2, \quad (3.5)$$

em que E é a energia do projétil imediatamente antes do espalhamento e Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do átomo-alvo, respectivamente. Para a situação usual de $M_1 < M_2$ e $\theta \approx 180^\circ$, essa expressão pode ser reescrita [48]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4 \left(\frac{\theta}{2} \right)}. \quad (3.6)$$

A seção de choque Rutherford é dominada pelo termo $[Z_1 Z_2 e^2 / (4E)]^2$. Por exemplo, a razão entre o número de partículas detectadas para o mesmo feixe de íons sofrendo espalhamento por enxofre e cádmio é, aproximadamente,

$$\frac{H_S}{H_{Cd}} = \left(\frac{Z_S}{Z_{Cd}} \right)^2 = \left(\frac{16}{48} \right)^2 \approx 0,1, \quad (3.7)$$

ilustrando a particular sensibilidade da RBS para elementos pesados. Essa característica faz com que a técnica seja especialmente adequada para a determinação de metais (pesados) dispersos em matrizes leves. Um aspecto importante da seção de choque Rutherford é que valores absolutos são conhecidos com exatidão melhor que 1%. Portanto, pode-se obter análise quantitativa absoluta se conhecidos os parâmetros θ , E_0 , Ω e mais a dose iônica e a eficiência do detector. Além disso, pode-se obter análise quantitativa relativa com o uso de um único padrão, não necessariamente do mesmo elemento que se deseja quantificar.

A seção de choque de freamento permite a realização de perfilometria com RBS. A taxa dE/dx com que um íon de hélio perde energia na matéria varia tipicamente de 10 a 100 eV \AA^{-1} . Considerando que as partículas retroespalhadas atravessam espessuras muito finas de material (e, portanto, perdem relativamente pouca energia), a taxa de perda de energia pode ser considerada constante e igual ao valor correspondente à energia E_0 dos íons no feixe incidente. Essa é chamada aproximação da energia de superfície. Assim, a energia E_1 de um

projétil que atravessou a espessura x em uma amostra será dada por:

$$E = E_0 - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E=E_0} x. \quad (3.8)$$

No lugar de dE/dx , é comum utilizar-se a seção de choque de freamento por átomo ε , definida por:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}. \quad (3.9)$$

Valores semi-empíricos encontram-se tabelados para íons de hélio de 0,4 a 4,0 MeV de energia penetrando em todos os materiais formados por elementos puros. Pode-se calcular seções de choque de freamento para amostras compostas aplicando a regra de Bragg, segundo a qual $\varepsilon^{A_m B_n}$ para um composto $A_m B_n$ é:

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B. \quad (3.10)$$

Uma escala de profundidade em RBS é finalmente obtida considerando-se a diferença na perda de energia total ΔE entre íons retroespalhados na superfície e no interior da amostra (Figuras 3.4 e 3.5):

$$\Delta E = K \Delta E_{in} + \Delta E_{out} \quad (3.11)$$

$$\Delta E = x \left(\frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E=E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E=E_0} \right), \quad (3.12)$$

em que θ_1 é o ângulo de incidência do feixe em relação à normal da amostra e θ_2 é o ângulo entre a direção de incidência do feixe e o detector. A razão (dE/dx) é a perda de energia do íon ao longo de sua trajetória dentro da amostra.

Qualquer diferença de energia ΔE pode ser convertida numa espessura x usando a Equa-

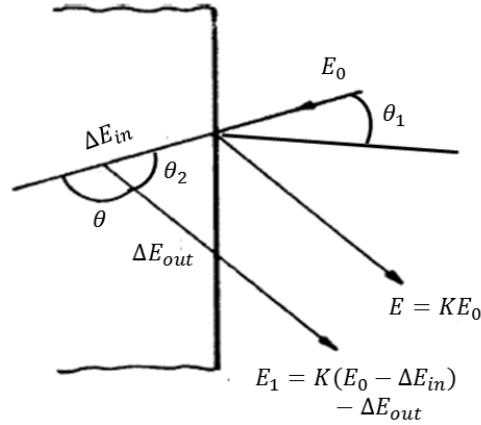


Figura 3.5: Energia do projétil no retroespalhamento Rutherford [48].

ção 3.12, válida na aproximação da energia de superfície.

$$\Delta E = Nx \left(\frac{K}{\cos\theta_1} \right) \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(KE_0) \quad (3.13)$$

$$\Delta E = Nx[\varepsilon] \quad (3.14)$$

$$\Delta E = [S]x, \quad (3.15)$$

em que ε é o fator de seção de choque de freamento e S é o fator de perda de energia no retroespalhamento. ΔE é obtido experimentalmente e $[S]$ pode ser calculado; com isso, pode-se determinar a espessura x de um filme fino.

O *straggling* corresponde a flutuações na perda de energia dos projéteis interagindo com a matéria. Trata-se de um efeito estatístico devido à natureza discreta das colisões em que há perda de energia. Resulta no alargamento da dispersão em energia de um feixe de íons à medida que penetra em uma amostra; em última análise, limita a resolução em massa e profundidade que se pode obter em RBS. Considerar o *straggling* é importante quando se deseja simular com precisão espectros envolvendo espalhamento por átomos abaixo da superfície de uma amostra.

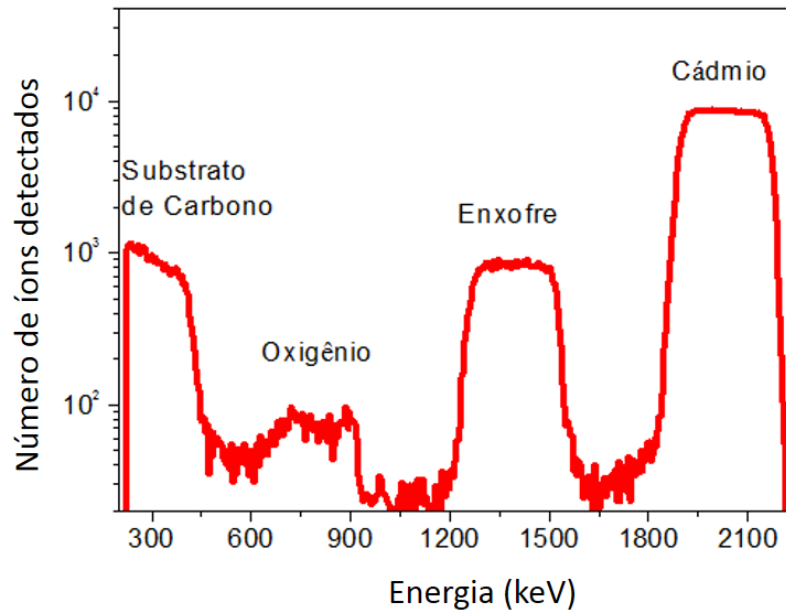


Figura 3.6: Espectro RBS para uma amostra de CdS depositada a 40 mTorr sobre carbono.

Condições usuais na RBS são o uso de feixes de H^+ , $^4He^+$, partículas alfa ou outros íons leves com energia de 1 a 3 MeV. A resolução lateral corresponde ao diâmetro do feixe, usualmente entre 0,5 e 4,0 mm. Correntes iônicas típicas vão de 2 a 20 nA, para tempos de análise de 5 a 30 min. A resolução em energia na detecção fica entre 15 e 25 keV. A espessura amostrada é da ordem de alguns micrômetros, com resolução em profundidade entre 20 e 30 nm. A sensibilidade é da ordem de 10^{-2} a 10^{-4} monocamada para elementos pesados, 10^{-1} a 10^{-2} para os leves. A acurácia típica é de 3 a 5%.

Como aplicação de RBS, considere-se a análise de uma amostra constituída por mistura dos elementos cádmio, enxofre e oxigênio sobre substrato de carbono como ilustrado na Figura 3.6. É possível quantificar no espectro RBS, por exemplo, a razão entre as concentrações atômicas de S e Cd a partir da Equação 3.16:

$$\frac{N_S}{N_{Cd}} = \left(\frac{H_S}{Z_S^2} \right) \left(\frac{H_{Cd}}{Z_{Cd}^2} \right)^{-1}. \quad (3.16)$$

Adicionalmente,

$$\%Cd = 100 \left(\frac{H_{Cd}}{Z_{Cd}^2} \right) \left(\frac{H_{Cd}}{Z_{Cd}^2} + \frac{H_O}{Z_O^2} + \frac{H_S}{Z_S^2} \right)^{-1}, \quad (3.17)$$

que pode ser adaptada para % O e % S.

A identificação dos elementos químicos nas amostras e a determinação de suas concentrações foram realizadas tanto a partir dos dados experimentais e Equações 3.16 e 3.17 quanto usando o software SIMNRA [52], que constitui uma ferramenta de uso conveniente para simulação dos espectros de RBS. Além do tratamento apresentado até agora, SIMNRA permite verificar se a concentração de alguns elementos varia ao longo da espessura do filme.

As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS com o acelerador HVEE Tandetron de 3 MV. As amostras foram analisadas utilizando cerca de 20 nA de feixe de íons He^+ a 2,5 MeV e detecção das partículas espalhadas a $\theta = 165^\circ$. As amostras foram montadas com presilhas metálicas ao porta-amostras aterrado. A aquisição de dados tipicamente levou de 10 a 30 min para cada amostra. Nos casos de exposição mais longa ao feixe de íons o substrato de PET evidenciou algum dano devido à irradiação, identificado pelo escurecimento do material.

3.3.2 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A técnica consiste em medir o coeficiente de absorção de raios X de um elemento em uma matriz em função da energia do feixe monocromático incidente. A utilização de XAS era bastante restrita pela escassez de fontes de radiação contínua. Com o surgimento de novos laboratórios de radiação síncrotron com anéis de armazenamento de elétrons de alta energia, a XAS foi sendo aprimorada e atualmente a técnica é utilizada em diversas áreas da física, química e biologia [53]. A Figura 3.7 apresenta um espectro XAS correspondente à borda K do S em CdS. Nesta figura distinguem-se as seguintes regiões [54]:

- Pré-borda: está relacionada com transições eletrônicas de energias menores que a energia de ligação, ocorrendo apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou

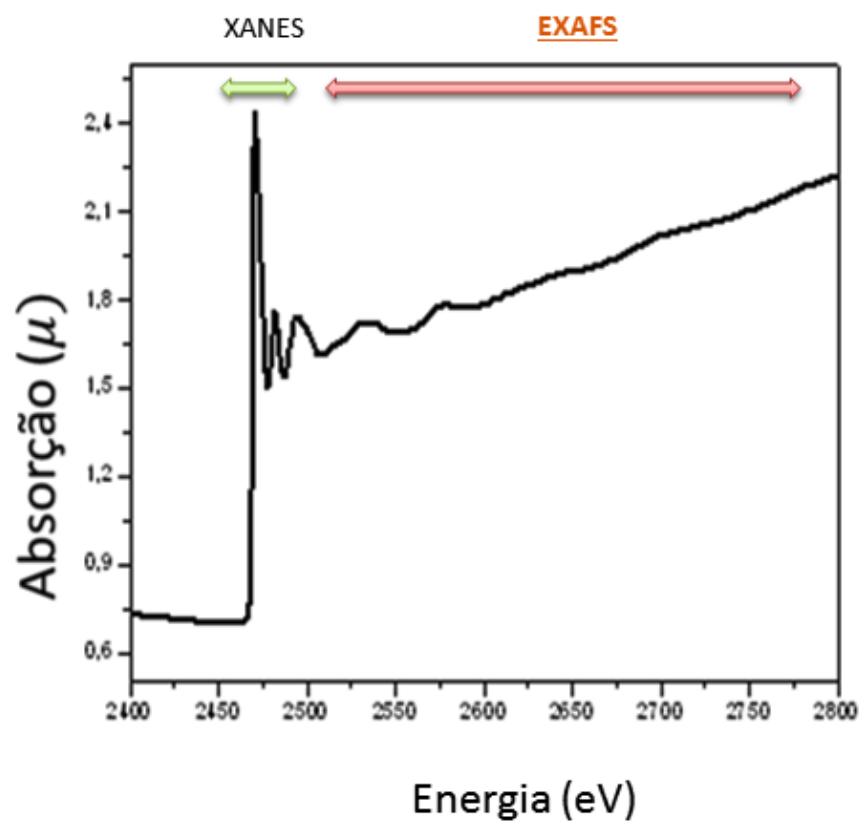


Figura 3.7: Representação do espectro de absorção de raios X (borda K do S) mostrando as regiões de pré-borda, borda de absorção, XANES e EXAFS.

parcialmente desocupados.

- Borda de absorção: está relacionada com o aumento abrupto e intenso da absorção de energia quando suficiente para remover elétrons do átomo absorvedor, ocorrendo assim, transição para o contínuo.
- XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure): região do espectro que se encontra após a borda de absorção do material, caracterizada por variações estreitas e intensas da absorção de raios X. O espectro XANES engloba a região na qual o comprimento do fotoelétron é da ordem de distâncias interatômicas; conseqüentemente, o seu caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central [54]. Devido à característica do espectro XANES apresentar espalhamentos múltiplos, interação de muitos corpos, transições para níveis desocupados, entre outras, ele é rico em informações sobre o estado de oxidação do átomo absorvedor, estrutura cristalina, densidade de estados desocupados onde se encontra o átomo absorvedor, entre outras propriedades [55].
- EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure): região do espectro de aproximadamente 50 a 500 eV após a borda de absorção [56]. A característica principal do processo é espalhamento simples envolvendo um átomo absorvedor e um espalhador (vizinho). O espectro de EXAFS não apresenta informações sobre interações de três ou mais átomos; em virtude disso, as informações sobre ângulos entre ligações ficam comprometidas [55]. O espectro EXAFS apresenta oscilações mais suaves e numa vasta faixa de energia na absorção de raios X.

O processo físico que envolve as oscilações de absorção na região de EXAFS é a interferência entre a onda emitida pelo átomo absorvedor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho, característica principal do espalhamento simples. Em virtude disso o espectro EXAFS apresenta informações a respeito da distância entre o átomo absorvedor e seu vizinho, como também do

número de vizinhos [57]. O sinal (oscilações) EXAFS $\chi(E)$ é extraído através do coeficiente de absorção total do material $\mu(E)$, conforme descrito na Equação :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \quad (3.18)$$

em que $\mu(E)$ é a absorção medida e $\mu_0(E)$ é a absorção que seria observada para mesma energia sem a presença das oscilações, como no caso de um átomo isolado. Tipicamente, $\mu_0(E)$ é aproximado por uma linha determinada numericamente. Para analisar os resultados de EXAFS é necessário que se faça mudança do espectro em energia para o módulo do vetor do fotoelétron k :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{h^2}}, \quad (3.19)$$

em que m é a massa do elétron, E é a energia do fóton absorvido, E_0 é a energia de ligação do elétron que foi excitado e h é a constante de Planck. A partir de algumas considerações e manipulações matemáticas, é possível encontrar a equação EXAFS [57–59]:

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^{\text{caminho}} A_j(k) \sin(\Phi_j(k)), \quad (3.20)$$

em que χ é o sinal EXAFS; A_j é a amplitude; k é o vetor do fotoelétron e Φ_j é o deslocamento de fase do espalhamento.

O índice superior do somatório indica que deve ser feito sobre todos os caminhos de espalhamento possíveis [57]. A amplitude A_j pode ser representada pela equação abaixo:

$$A_j = \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{\frac{-2R_j}{ik}}, \quad (3.21)$$

em que N_j é o número de coordenação; R_j é a distância interatômica; $e^{-2k^2\sigma_j^2}$ é a desordem térmica e estrutural ou fator de Debye-Waller, que gera flutuações na distância interatômica R_j ; F_j é a amplitude de retroespalhamento do fotoelétron; S_0^2 é o fator de redução de amplitude

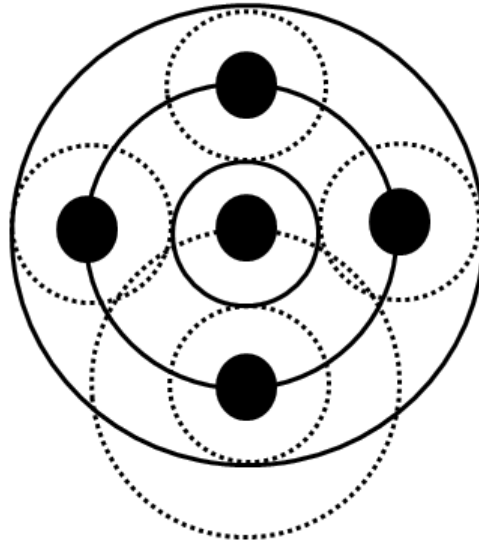


Figura 3.8: Representação de um padrão de interferência do fotoelétron. As linhas sólidas correspondem à onda saindo do átomo central e as linhas pontilhadas indicam as ondas retroespalhadas pelos vizinhos [60]. Essas ondas geram um padrão de interferência dando origem às oscilações vistas no espectro da Figura 3.7.

e l é o livre caminho médio do fotoelétron.

As oscilações vistas no espectro da Figura 3.7 podem ser explicadas quando o elétron arrancado/removido propaga-se pelo material como uma onda esférica. Ao encontrar um átomo vizinho, a nuvem eletrônica deste irá repelir o elétron fazendo com que ele seja retroespalhado como pode ser visto na Figura 3.8. Com isso, o estado final do elétron é uma onda estacionária constituída da soma da onda que sai do átomo central com a onda que volta, gerando assim um padrão de interferência que dá origem ao sinal visto no espectro da Figura 3.7. Sempre que tratamos do átomo cujo elétron foi removido, iremos designá-lo "átomo central". Quando um elétron é arrancado do átomo central ele pode percorrer diversos caminhos até retornar ao mesmo; esses possíveis trajetos são denominados caminhos de espalhamento [58].

De um modo geral, as oscilações presentes na Figura 3.7 decorrem das interferências vistas na Figura 3.8 que surgem a partir de emissão de fotoelétrons do átomo absorvedor e retroespalhamento pelos átomos vizinhos. As oscilações dependem da composição e do ordenamento da amostra analisada, sendo, portanto, características de cada sistema [60]. Na Figura 3.9

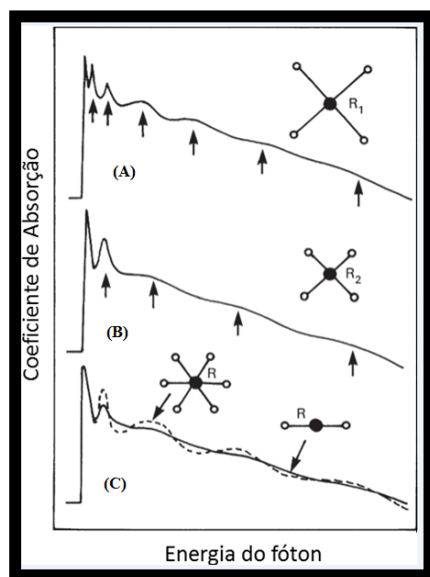


Figura 3.9: Ilustração dos efeitos de distâncias interatômicas e número de coordenação no espectro EXAFS. (A) e (B) distâncias maiores correspondem a maior frequência; (C) maior número de coordenação provoca maior amplitude. (Adaptado de [56].)

observam-se algumas características descritivas a respeito de EXAFS. A frequência das oscilações de EXAFS está relacionada à distância entre o átomo absorvedor de raios X (círculos cheios) e os átomos espalhadores (círculos vazios). Para grandes distâncias interatômicas ($R_1 > R_2$), o sinal de EXAFS possui períodos mais curtos (maiores frequências) do que para distâncias pequenas (curvas (A) e (B), respectivamente). O tipo do átomo absorvedor e espalhador, cada um com seu próprio deslocamento de fase, determina a periodicidade do sinal. A amplitude do sinal de EXAFS está relacionada ao número, tipo e arranjo dos átomos espalhadores ao redor do átomo absorvedor. A curva (C) mostra que a amplitude resultante do retroespalhamento por 6 átomos vizinhos a uma distância R é maior do que aquela resultante do retroespalhamento por apenas 2 átomos do mesmo tipo e à mesma distância. O fator de Debye-Waller, que é a medida do grau de desordem dos átomos retroespalhadores causado pelos efeitos dinâmicos (vibrações térmicas) e estáticos (diferentes distâncias de ligação), também está relacionado à amplitude de EXAFS [55].

As análises das medidas, na região de EXAFS, foram realizadas com o programa IFEFFIT. Esse software é um pacote que tem diversos subprogramas (Athena, Artemis, Atoms e FEFF) para análise completa de XAFS. Nesse trabalho foi utilizado o Athena a fim de determinar absorvância, calibração e alinhamento, como também fazer a remoção do background $\mu_0(E)$, determinar a transformada de Fourier de $\chi(k)$, ajustes nos espaços k e R e estimativa dos parâmetros estruturais e das respectivas incertezas [61].

3.3.2.1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

No Brasil encontra-se o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado na cidade de Campinas-SP. A radiação síncrotron é produzida por cargas elétricas aceleradas com velocidades relativísticas defletidas por campos magnéticos. As cargas (elétrons ou pósitrons) fazem um percurso fechado dentro de um sistema de ultra-alto-vácuo; ao ser defletido, o feixe de elétrons produz radiação eletromagnética em um largo espectro desde o infravermelho até raios X duros. Para as medidas de XAS nas amostras de CdS foi utilizada a linha SXS que atende as respectivas bordas K do S e L do Cd.

A linha SXS foi instalada sobre um imã defletor de 2,73 m de raio capaz de produzir um campo magnético de 1,67 T frente aos elétrons armazenados com energia de 1,37 GeV. Acoplado ao imã, temos os componentes da linha propriamente dita, os quais estão esquematizados na Figura 3.10 e seus principais componentes estão descritos a seguir. A linha SXS opera no intervalo de 1,0 a 6,0 keV, sendo formada pelos seguintes elementos:

- **Dipolo Magnético:** é um eletroímã que deflete os elétrons mantendo-os em uma trajetória curva. Cada dipolo desvia a trajetória dos elétrons de 30° . Existem doze dipolos ao longo do anel de armazenamento.
- **Espelho Focalizador:** nele a radiação síncrotron incidente é focalizada vertical e horizontalmente na direção do monocromador. O feixe é focalizado por reflexão total em um conjunto de espelhos constituídos por cristais de curvatura apropriada feitos em mono-

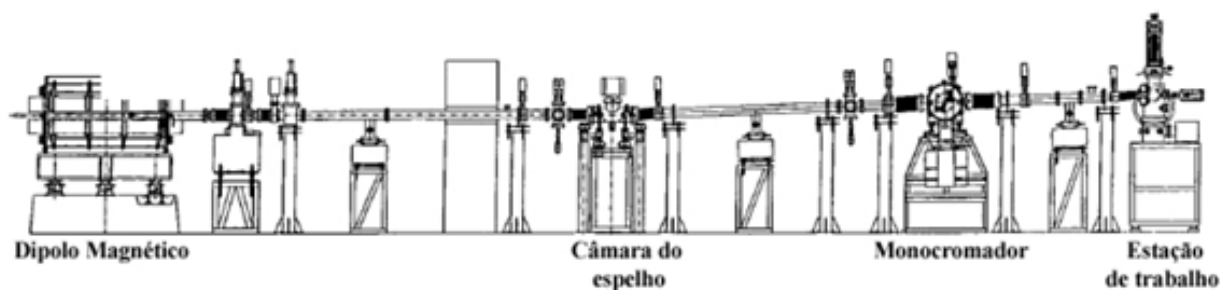


Figura 3.10: Representação esquemática da linha SXS em que são mostrados os principais componentes: dipolo magnético, câmara do espelho focalizador, monocromador e estação de trabalho [57].

crystal de silício (100), com dimensões de $10 \times 100 \times 100$ mm e recobertos com uma fina camada de níquel com 40 nm de espessura, que opera sob um ângulo de incidência de $0,6^\circ$ [57].

- **Monocromador:** o feixe é monocromatizado mediante difração por grades, no caso da luz visível, do ultravioleta e do infravermelho, ou difração de Bragg. O monocromador de duplo cristal (DCM) da linha SXS possui quatro pares de cristais que podem ser selecionados por um sistema completamente automatizado. Os quatro pares de cristais encontrados no monocromador são: Si (111), InSb (111), berilo (1010) e YB_{66} [57].
- **Estação Experimental:** Conjunto de equipamentos necessários para a realização dos experimentos que utilizam a radiação síncrotron. Basicamente são constituídas por um sistema de porta-amostras e dotadas de aparelho goniométrico, para orientação da amostra em relação ao feixe, e um sistema de detectores de fótons, elétrons e íons. No caso das estações experimentais que trabalham com feixes de raios X moles e ultravioleta de vácuo, há ainda um sistema de bombas de vácuo que tem por finalidade sustentar, na câmara de amostras, as condições de ultra-alto-vácuo existentes no anel, pois nestes casos os feixes de fótons chegam à amostra sem atravessar nenhuma janela, ou seja, a estação experimental está diretamente conectada ao anel em condições de ultra-alto-vácuo [58].

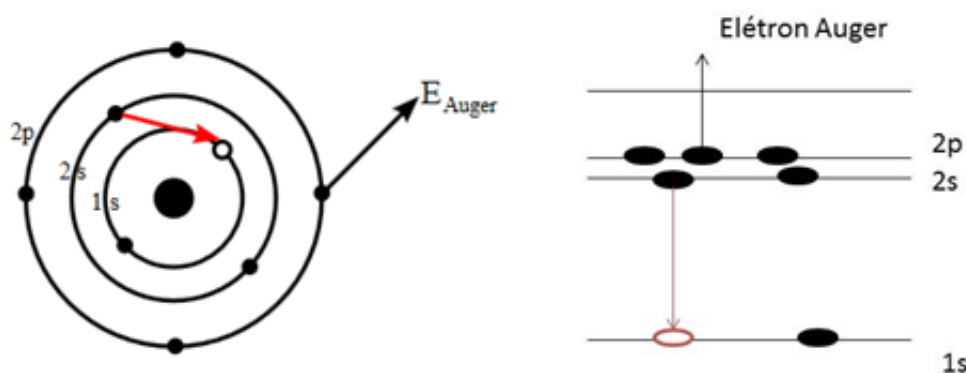


Figura 3.11: Esquema ilustrando a emissão de um elétron Auger após a fotoemissão por interação da radiação X com a amostra irradiada.

3.3.2.2 Detecção em modo de rendimento total de elétrons (TEY)

Os espectros XAS no presente trabalho foram adquiridos na linha SXS do LNLS em modo TEY. A base desta técnica consiste no bombardeamento da amostra com fótons de alta energia seguido da contabilização de todos os elétrons emitidos pela amostra. Após o processo de fotoemissão os buracos existentes, por exemplo, no nível 1s são subsequentemente preenchidos por elétrons de níveis menos ligados, os quais podem dar origem a decaimento Auger. Esse decaimento ocorre pela relaxação atômica via transições eletrônicas. A emissão de um elétron Auger acontece pelo preenchimento desse buraco por outro elétron que decai de um nível superior de energia como ilustra a Figura 3.11.

Em particular, os elétrons Auger podem ser emitidos para o vácuo (expelidos da amostra) diretamente ou, na sua maior parte, perdem sua energia em colisões com outros elétrons, provocando uma cascata de elétrons secundários com energias menores [62]. Estes, ao serem ejetados, tornam a amostra positivamente carregada. Então, aterrando a amostra, uma corrente elétrica de reposição dos elétrons ejetados será gerada a partir do terra como pode ser visto na Figura 3.12.

Portanto, medindo-se esta corrente I , temos uma medida do número de elétrons ejetados, e conseqüentemente uma medida indireta do coeficiente de absorção [59, 63]. A esta medida

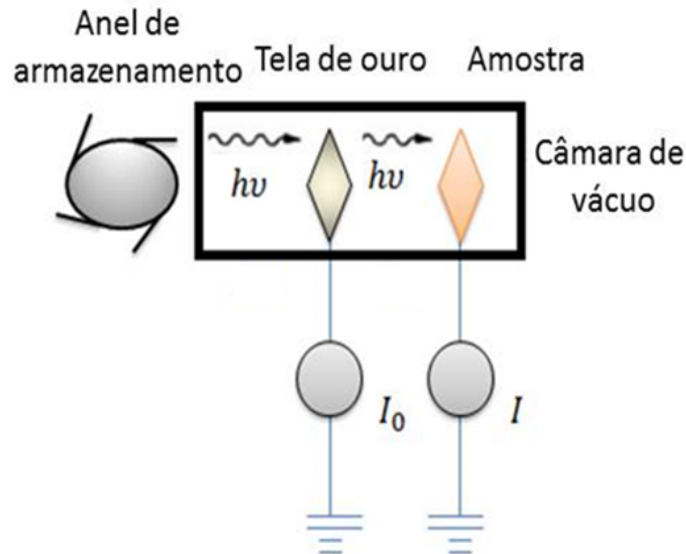


Figura 3.12: Representação esquemática do experimento XAS no modo de detecção TEY. (Adaptado de [55].)

damos o nome de TEY (total electron yield), medida de rendimento total de elétrons. O coeficiente de absorção é diretamente proporcional à razão entre o número de fótons absorvidos e o número de fótons incidentes, ou entre os sinais TEY da amostra (I) e de uma tela de ouro colocada antes da amostra (I_0):

$$\mu L = \left(\frac{I}{I_0} \right), \quad (3.22)$$

em que μ é o coeficiente de absorção dos raios X e L é a espessura da amostra.

Nesse trabalho, para as medidas de XAS em modo TEY, foram utilizadas amostras de filmes finos de CdS sobre substrato de cobre (CdS/Cu). O substrato de cobre foi escolhido por apresentar elevada condutividade elétrica, permitindo assim as medidas em modo TEY.

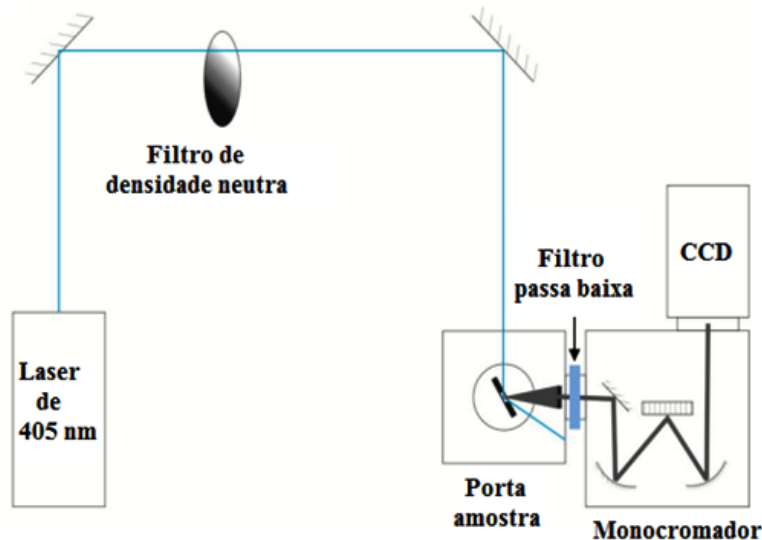


Figura 3.13: Arranjo experimental usado para espectroscopia de fotoluminescência.

3.3.3 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

PL é uma técnica não destrutiva que permite identificar transições eletrônicas em materiais. A técnica consiste na incidência de um feixe de luz sobre a amostra, que absorve parte da energia pela formação de pares elétron-lacuna através do processo de fotoexcitação. O processo de relaxação que segue pode ocorrer com a emissão de luz (processo radiativo) ou sem (processo não-radiativo). No caso de processos radiativos, o comprimento de onda da luz emitida indica a energia entre os níveis envolvidos na transição eletrônica que lhe deu origem. Dessa forma, PL é uma técnica valiosa para o estudo de estados eletrônicos; em particular, é útil na medição da energia de banda proibida em semicondutores de gap direto como o CdS.

As medidas de PL aqui apresentadas foram realizadas em um sistema adquirido da empresa Acton (Figura 3.13). Esse sistema conta com um laser de 405 nm, um filtro de densidade neutra ajustável, um monocromador e um controlador que faz a interface com um computador de controle e aquisição de dados. A fotoluminescência das amostras de CdS foi coletada com um sensor CCD PIXIS 256BR (Princeton Instruments) conectado diretamente ao computador através de um porta USB. Entre o porta-amostra e o monocromador foi adicionado um filtro

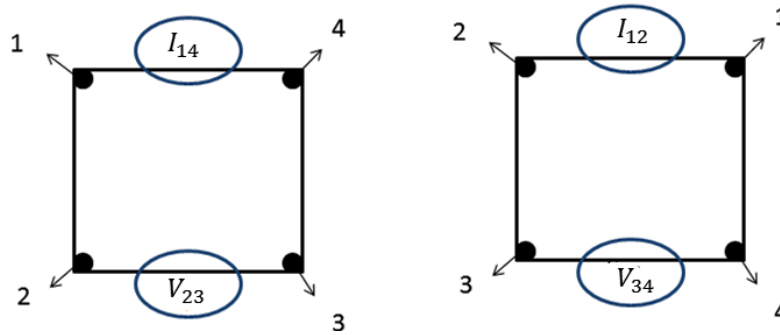


Figura 3.14: Arranjo para medidas de resistividade utilizando o método de Van der Pauw. (Adaptado de [64, 65].)

de 420 nm para bloquear a radiação proveniente diretamente da fonte de excitação. A amostra foi fixada em um suporte de tal forma que o feixe incidisse a um ângulo de 65°C com a normal. Dessa maneira evita-se que o feixe refletido incida diretamente no filtro que antecede o monocromador.

PL foi aplicada a duas amostras da série CdS/C (20 e 65 mTorr), ambas examinadas em temperatura ambiente. O equipamento utilizado está instalado junto ao Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

3.3.4 Medições Van der Pauw e Hall

Existem vários métodos na literatura que podem ser aplicados para a determinação da resistividade elétrica em semicondutores, tais como Van der Pauw, quatro pontas e eletrômetro. Cada um desses métodos apresenta limitações de acordo com as características das amostras, como por exemplo espessura do filme, resistência e uniformidade da superfície. Aqui trataremos do método de Van der Pauw, utilizado neste trabalho. Esse método consiste em aplicar uma corrente elétrica a dois vértices adjacentes 1 e 4, I_{14} , e medir a diferença de potencial gerada em outros vértices 2 e 3, V_{23} . Repete-se o procedimento para I_{12} e V_{34} conforme a Figura 3.14.

Para garantir confiabilidade nos resultados é necessário satisfazer as seguintes condições:

- os contatos devem estar localizados nas extremidades das amostras;

- os contatos devem ser suficientemente pequenos;
- a amostra deve apresentar homogeneidade na espessura do material;
- a superfície da amostra deve ser contínua, isso é não pode haver buracos.

Este método permite a determinação da resistência de folha, representada pela Equação 3.23:

$$R_i = \frac{\pi}{\ln(2)} \left[\frac{V_{34}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right] F(S_i). \quad (3.23)$$

A partir da resistência de folha, é possível determinar a resistividade dada pela Equação 3.24:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln(2)} \left[\frac{V_{23}}{I_{14}} + \frac{V_{34}}{I_{12}} \right] F(S_i), \quad (3.24)$$

em que d é a espessura da amostra e $F(S_i)$ é o fator forma que depende da simetria dos contatos e correção para assimetria geométrica referente à amostra. Para amostras homogêneas, geralmente tem-se um valor de $F(S_i)$ menor que 1,2. Contudo, valores de $F(S_i)$ até 1,5 são toleráveis. Os valores de $F(S_i)$ maiores que 1,5 resultam de padrões mal definidos, contatos não ôhmicos ou amostras anisotrópicas [65]. S_i é dado por:

$$S_i = \frac{V_{23}}{I_{14}} \cdot \frac{I_{12}}{V_{34}}, \quad (3.25)$$

e $F(S_i)$ foi calculado por Van der Pauw em seu trabalho original e publicado na forma de gráfico.

Para a determinação da resistividade no presente trabalho foram utilizadas amostras de filmes finos de CdS sobre substrato de óxido de silício sobre silício (CdS/SiO₂/Si). Estas amostras apresentam boa homogeneidade na superfície medida e padrões de contatos bem definidos, resultando em fator de simetria entre 1,2 e 1,4. Nas amostras foram usados contatos de índio, cujo caráter ôhmico encontra-se reportado na literatura [66–68] e também foi verificado

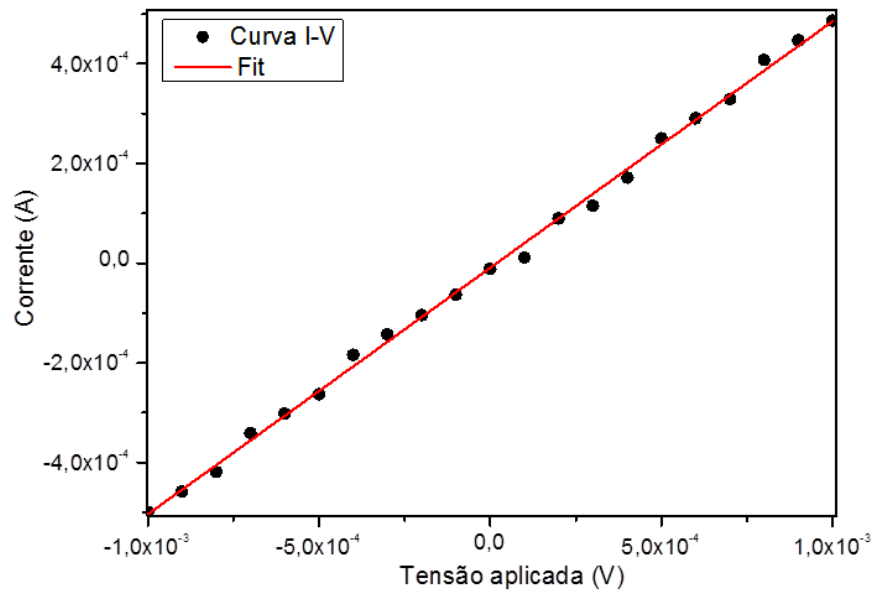


Figura 3.15: Curva I-V obtida com contatos de In em CdS.

conforme a Figura 3.15.

As amostras utilizadas com o método de Van der Pauw foram aplicadas também na determinação da mobilidade e da concentração de portadores de carga a partir do coeficiente Hall. A Figura 3.16 ilustra o arranjo utilizado para medir o coeficiente Hall, em que um campo magnético B constante é aplicado perpendicularmente à superfície da amostra. Uma corrente I_s é aplicada entre dois contatos elétricos e uma diferença de potencial Hall V_{Hall} é medida entre os outros dois contatos perpendiculares ao sentido da polarização em corrente devido à ação da força de Lorentz:

$$R_{\text{Hall}} = \frac{dV_{\text{Hall}}}{I_s B}, \quad (3.26)$$

em que d é a espessura do filme fino de CdS e B é a intensidade do campo magnético aplicado. A mobilidade μ dos portadores de carga no semicondutor é dada pela razão entre R_{Hall} e a resistividade:

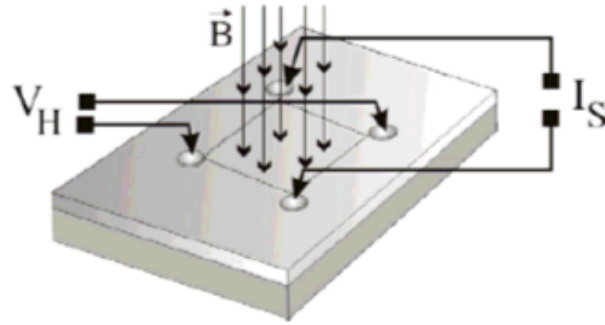


Figura 3.16: Ilustração do sistema de medidas Hall. (Adaptado de [65].)

$$\mu = \frac{R_{\text{Hall}}}{\rho}, \quad (3.27)$$

e a concentração de portadores é:

$$N = \frac{1}{qdR_{\text{Hall}}}, \quad (3.28)$$

em que q é a unidade fundamental de carga (carga do elétron).

As medições Van der Pauw e Hall foram realizadas em um sistema construído no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS, composto de fonte de corrente programável Keithley 220, medidor de tensão Keithley 182, eletroímã, computador de aquisição de dados e software de controle. Essa foi uma colaboração com o Prof. Dr. Henri Boudinov e os resultados foram comparados àqueles obtidos no laboratório do Prof. Dr. Manuel Quevedo-Lopez na Universidade do Texas em Dallas.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

O presente capítulo tem por objetivo discutir os resultados obtidos por RBS, XRD, XAS, fotoluminescência e medidas elétricas e buscar correlação com as condições de deposição dos filmes finos de CdS utilizados neste trabalho.

4.1 Correlação entre composição e propriedades elétricas

Os resultados obtidos por RBS [48] fornecem informações sobre a composição química (estequiometria) dos filmes de CdS depositados em diferentes pressões de 20 a 90 mTorr sobre diferentes substratos. A Figura 4.1 resume os resultados experimentais, sendo claramente observados os sinais de enxofre e cádmio.

Na Figura 4.1 (A) e (B) o sinal de enxofre é visto na região de energia entre 1200 e 1600 keV e o cádmio entre 1800 e 2200 keV. Ambas figuras apresentam variações na largura dos sinais com a pressão de deposição, as quais indicam diferenças na espessura das diferentes amostras. De forma inesperada, foi constatada a presença de oxigênio na região de energia entre 560 e 900 keV no grupo de amostras de CdS/C referente à Figura 4.1(A) (vide também a Figura 3.6). O sinal de O tem largura comparável àquela dos sinais de Cd e S; isso indica que o oxigênio está distribuído ao longo de toda a espessura dos filmes de CdS e não se trata apenas de um

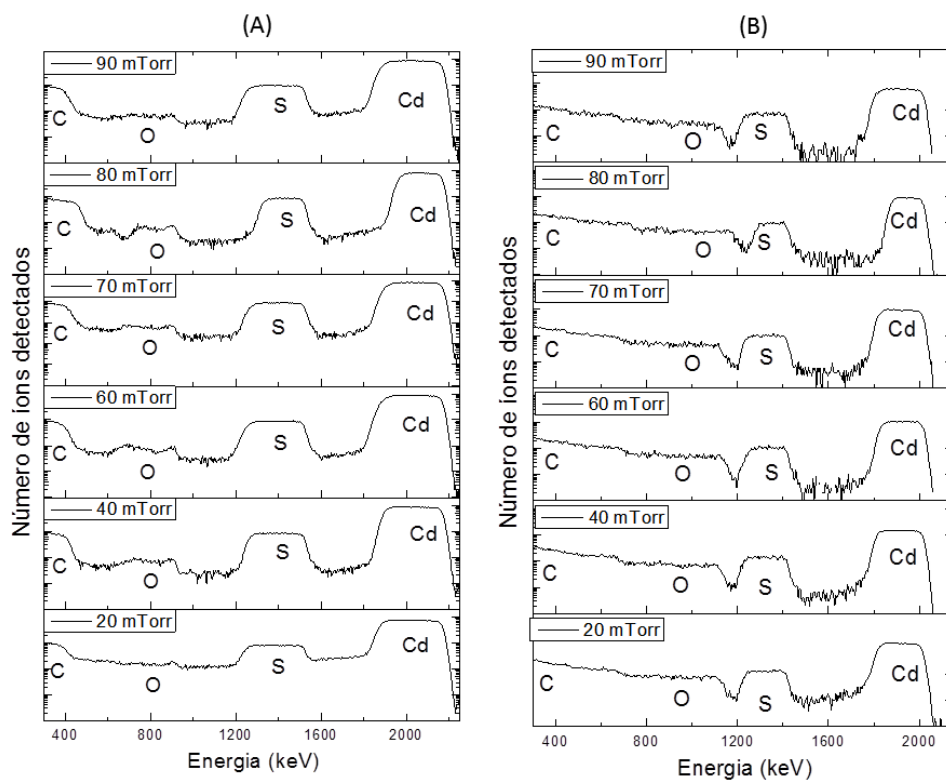


Figura 4.1: Espectros de RBS para filmes de CdS depositados sobre (A) carbono vítreo e (B) PET. Nos dois casos a escala vertical é logarítmica.

Tabela 4.1: Espessuras medidas usando a técnica RBS.

Pressão de deposição (mTorr)	Espessura sobre PET (nm)	Espessura sobre C (nm)
20	417	347
40	432	558
60	385	584
70	386	557
80	310	289
90	413	335

contaminante superficial. Oxigênio também aparece nos espectros de CdS/PET, mas não é clara a separação entre O no filme e O no substrato, uma vez que o próprio PET contém C, ao contrário do carbono vítreo. A ocorrência do oxigênio pode ser consequência da deposição dos filmes, conforme discussão posterior neste capítulo.

Os dados experimentais foram analisados utilizando as Equações 3.16 e 3.17 e, complementarmente, com o software SIMNRA [52] (Figura 4.2). Supondo para os filmes a densidade $4,82 \text{ g/cm}^3$ [11] e utilizando fator de perda de energia $0,6 \text{ keV/nm}$, foi possível estimar a espessura através da Equação 3.15; os resultados encontram-se na Tabela 4.1. A significativa variação entre as espessuras deve-se ao fato de as amostras terem sido preparadas em ocasiões distintas e com diferente número de pulsos de laser.

A Figura 4.3 refere-se a uma amostra padrão de CdS particulado (Sigma Aldrich, 99,995% de pureza referente a metais). Conforme a simulação que acompanha o resultado experimental, há cerca de 15% de oxigênio na superfície do material. Presume-se que essa mesma contaminação esteja ocorrendo no alvo utilizado para PLD, explicando assim a origem do oxigênio identificado nas Figuras 4.1 e 4.2.

A Figura 4.4 apresenta os percentuais de cádmio, enxofre e oxigênio calculados a partir da Equação 3.17. Nota-se que o percentual de cádmio ficou em 44 a 46%, praticamente independente da pressão de deposição. Já o percentual de enxofre aumenta de 39 a 43% à medida que aumenta a pressão de deposição. Em relação ao oxigênio, o percentual diminui de 16 para 13% com o aumento da pressão de deposição, numa tendência contrária àquela do enxofre. A

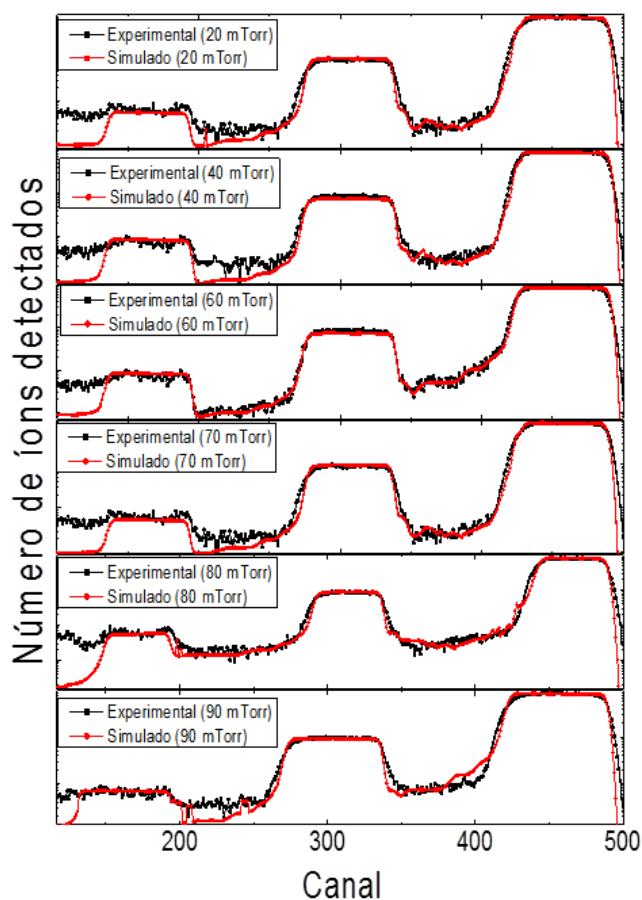


Figura 4.2: Simulação dos espectros RBS para as amostras CdS/C. A escala vertical é logarítmica. A escala horizontal (número de canal) é proporcional à energia das partículas detectadas.

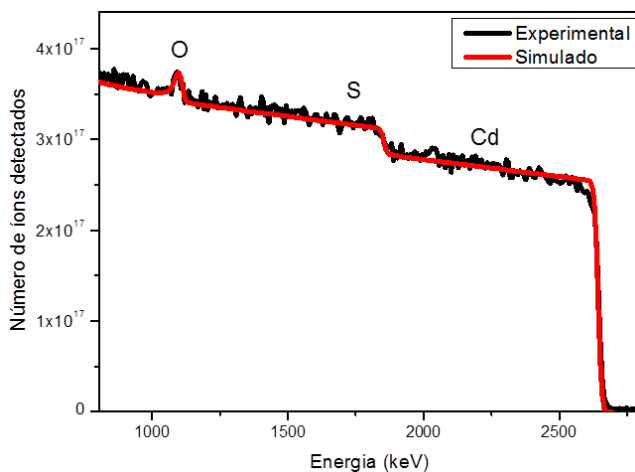


Figura 4.3: Espectro RBS para pó de CdS.

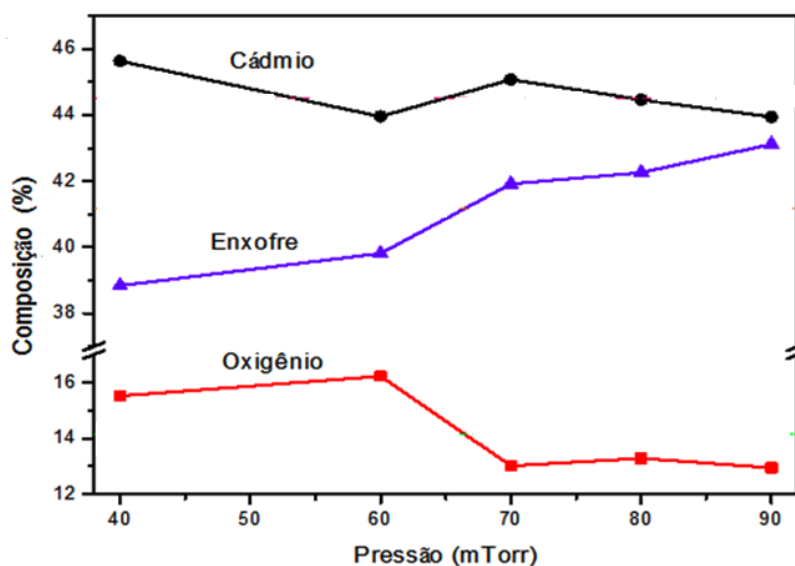


Figura 4.4: Composição química das amostras CdS/C obtida através de RBS.

incerteza propagada no cálculo a partir dos dados brutos de RBS é menor que $\pm 1\%$.

A Figura 4.5 (A) mostra a razão atômica S/Cd nos filmes de CdS depositados sobre carbono vítreo e PET. Para CdS/C a razão S/Cd aumenta monotonicamente de 0,83 a 0,97 com o aumento da pressão de deposição. A mesma tendência foi observada para CdS/PET, em que S/Cd aumenta de 0,80 a 1,02, em boa concordância com os dados de CdS/C. Esses resultados na Figura 4.5 (A) podem ser explicados pela etapa de crescimento do filme de PLD, que ocorre depois da absorção de luz no alvo, formação da pluma e transporte de material até o substrato [58]. Na etapa de crescimento, os processos primários são (i) reflexão, (ii) sputtering e (iii) implantação. O comportamento observado na figura (melhor estequiometria em maior pressão de deposição) indica sputtering como a causa. Em resumo, à medida que aumenta a pressão de deposição aumenta o número de colisões (no trajeto entre alvo e substrato) entre partículas da pluma e átomos do gás argônio que preenche a câmara. As colisões com o gás diminuem a energia cinética das partículas da pluma. Em baixas pressões, quando é pequeno o número de colisões com argônio, partículas da pluma podem chegar ao substrato com energia cinética suficiente para colidir e desprender átomos que já haviam sido depositados. Esse

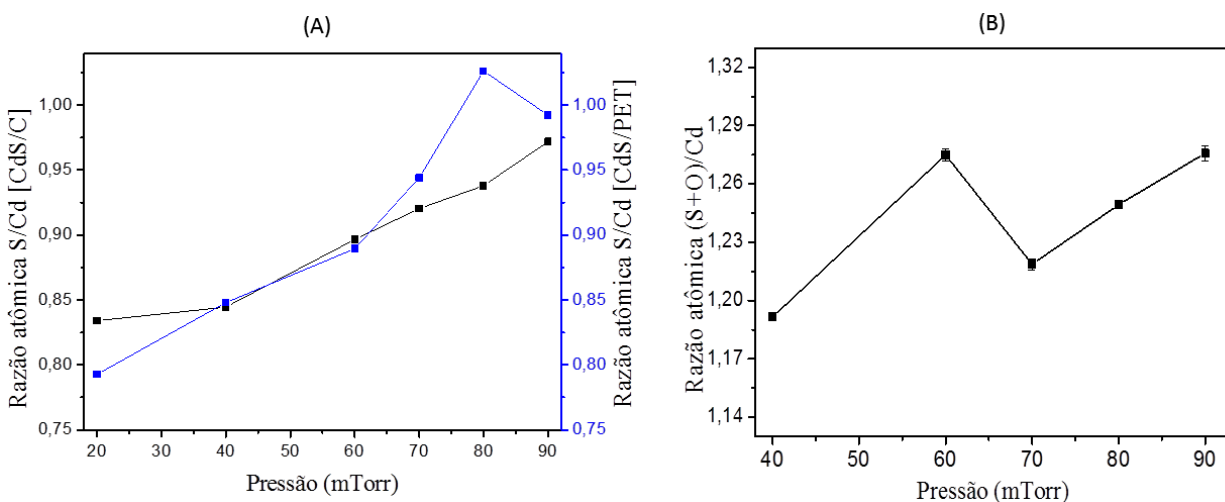


Figura 4.5: (A) Razão S/Cd em CdS/PET e CdS/C; (B) razão (S+O)/Cd em CdS/C.

desprendimento não é uniforme, ele afeta principalmente o componente mais leve (o enxofre), ocasionando a sua deficiência no material depositado.

A Figura 4.5 (B) mostra a razão (S+O)/Cd calculada a partir dos dados de RBS obtidos com CdS/C. A simples substituição de S por O nos filmes de CdS produziria (S+O)/Cd = 1,0, enquanto o resultado medido está entre 1,2 e 1,3. A solubilidade de O em CdS (1 mol.% [69]) não é suficiente para explicar os valores encontrados. O excesso de O pode então ser tentativamente atribuído a acúmulo de OH e mesmo H₂O adsorvido na superfície das amostras, uma constatação comum em análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) [56].

A Figura 4.6 apresenta um gráfico da resistividade elétrica em função da pressão de deposição para amostras CdS/SiO₂/Si. A resistividade aumenta monotonicamente com a pressão de deposição, à semelhança do observado na Figura 4.5 (A) para a razão S/Cd em amostras CdS/C e CdS/PET. A Figura 4.7 sugere que entre esses dois grupos de amostras mantém-se a relação observada dentro do grupo CdS/SiO₂/Si em um estudo anterior [47].

O aumento da resistividade à medida que as amostras se aproximam da composição Cd₁S₁ está de acordo com o entendimento de que as vacâncias de enxofre comportam-se como “dopantes” em sulfeto de cádmio. A variação da razão S/Cd de 0,84 a 0,94 reflete-se em uma

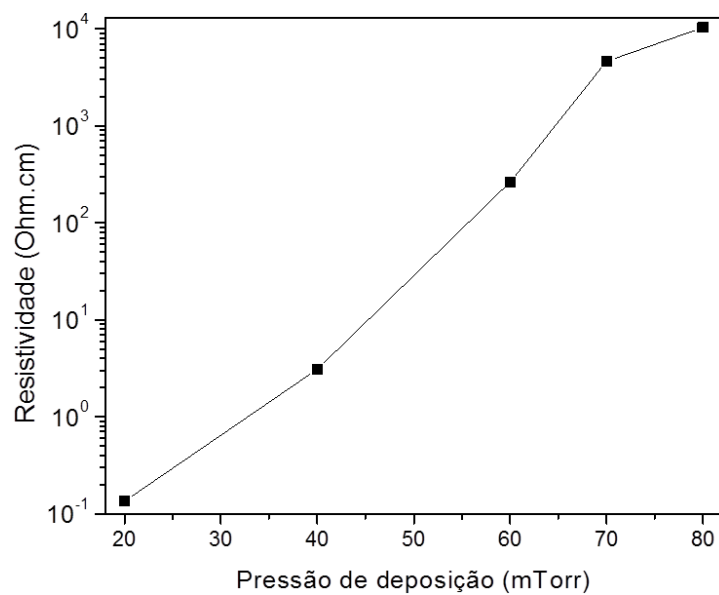


Figura 4.6: Resistividade de CdS em função da pressão de deposição em amostras CdS/SiO₂/Si.

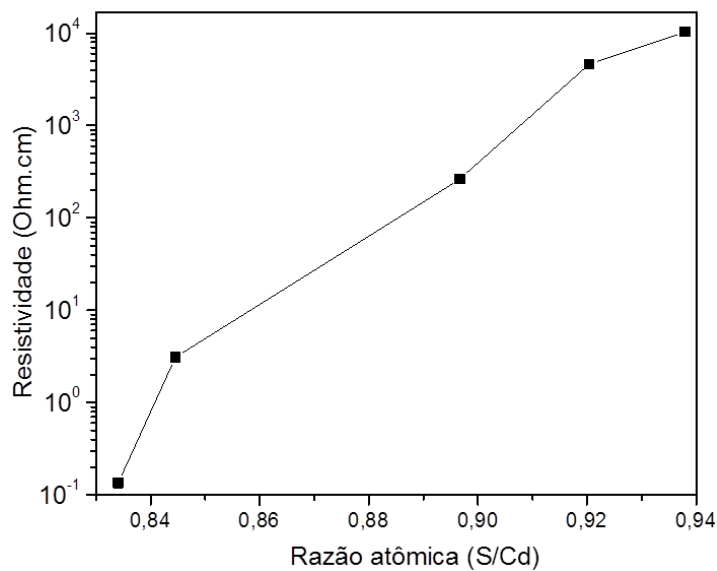


Figura 4.7: Resistividade elétrica de CdS/SiO₂/Si em função da razão S/Cd observada em CdS/C depositado na mesma pressão.

mudança de 5 ordens de grandeza na resistividade [58, 70]. Segundo a literatura, o oxigênio também influencia a resistividade, atuando “em paralelo” com as vacâncias de enxofre (isso é, de modo praticamente independente). Isso está representado na Figura 2.7 (B), para a qual os autores [14] entenderam que a inicial redução na resistividade deveu-se à dessorção de oxigênio provocada por recozimento térmico e o posterior aumento na resistividade deveu-se ao aumento da razão S/Cd. No presente trabalho não realizamos recozimento térmico, tendo em vista que para aplicações de eletrônica flexível o thermal budget deve ser o menor possível. Acreditamos então que as alterações de resistividade aqui observadas devem-se somente a mudanças nas concentrações de defeitos pontuais, como vacâncias de enxofre, que provavelmente estão presentes quando $S/Cd < 1$.

A Figura 4.8 apresenta a concentração de portadores de carga e a mobilidade Hall em CdS/SiO₂/Si em função da razão S/Cd observada em CdS/C depositado na mesma pressão. Todas as amostras apresentaram comportamento tipo N. Segundo esses resultados, a variação observada na resistividade deve-se essencialmente à variação na concentração de elétrons disponíveis para a condução. Em um semiconductor intrínseco, essa concentração é o produto da densidade de estados na banda de condução pela função de Fermi; no material extrínseco, os elétrons são contribuídos pelos dopantes. Conforme indicado na Seção 2.5, vacâncias de calcogênio constituem defeitos equivalentes a doadores de elétrons em materiais II-VI.

Comportamento semelhante àquele aqui observado foi reportado [14] por Zinoviev e Zelaya-Angel (Figura 2.7), que não discutiram a origem da relação entre resistividade e composição. Em geral, a deficiência em S é reportada como “excesso de Cd” e a presença de “Cd livre” explicaria a menor resistividade por conferir um certo caráter metálico aos filmes [71]. Em medições preliminares de resistência elétrica em função da temperatura identificamos em nossas amostras somente o comportamento esperado para um semiconductor, isso é, a resistência diminui com o aumento da temperatura.

Discutimos por fim a mobilidade Hall apresentada na Figura 4.8. O resultado é $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a menos da amostra com $S/Cd = 0,94$, depositada a 80 mTorr, que apresentou mobili-

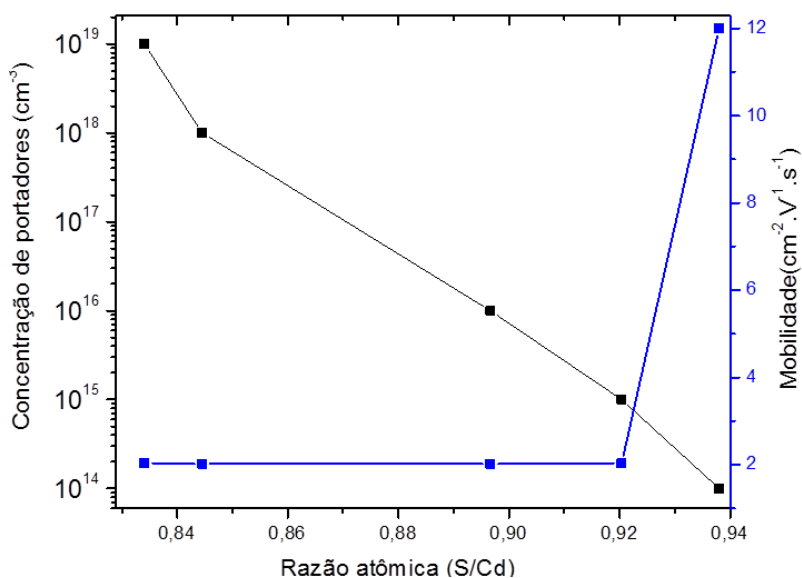


Figura 4.8: Concentração de portadores e mobilidade Hall em CdS/SiO₂/Si em função da razão S/Cd observada em CdS/C.

dade seis vezes maior. Isso sugere que essa amostra apresenta menos defeitos estruturais, que comprometem a mobilidade conforme mencionado no Apêndice A.

Em complemento às medições Van der Pauw e Hall, estudamos a fotoluminescência de duas amostras CdS/C procurando identificar transições eletrônicas específicas em nossas amostras. Os resultados aparecem na Figura 4.9.

A amostra de 20 mTorr ($S/Cd \approx 0,83$) apresenta um sinal muito intenso e largo na energia de 2,40 eV; provavelmente esse sinal encobre outros, especialmente na região de baixas energias. Verificando-se as Figuras 2.5 e 2.6, não há sinal na vizinhança de 2,40 eV. Esse sinal provavelmente está relacionado com a presença de oxigênio nos filmes, conforme discutido por Morozova et al. [69]. O outro sinal evidente para essa amostra de 20 mTorr está próximo de 2,9 eV e deve corresponder à banda proibida. Também isso pode ser creditado à presença de oxigênio, que portanto produz um aumento do gap. Não há um consenso sobre por que isso acontece; algumas razões apresentadas são a formação de nanocristais [23], a existência de oxigênio dissolvido no CdS [69] e/ou a formação de espécies oxidadas [13].

A amostra de 65 mTorr ($S/Cd \approx 0,90$) apresenta picos distintos em 1,64, 2,28, 2,44 e 2,87

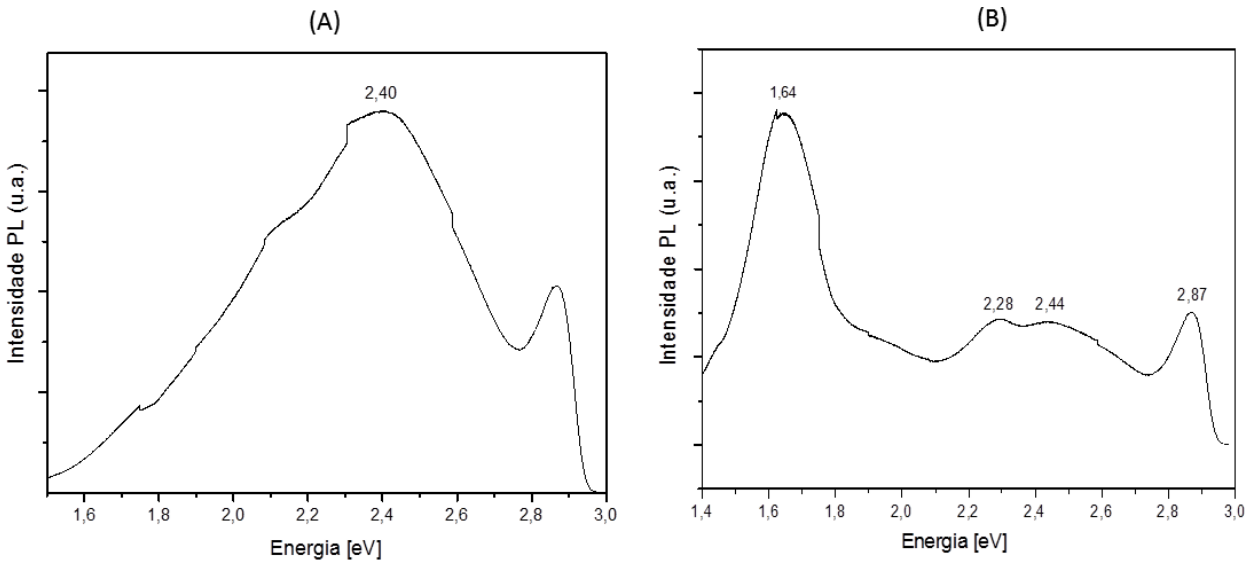


Figura 4.9: Espectros de fotoluminescência para amostras CdS/C depositadas a (A) 20 e (B) 65 mTorr.

eV. Conforme as referências acima, esses sinais podem estar relacionados, respectivamente, a: vacâncias de S ou presença de O; intersticiais de S; presença de O; e presença de O. Fica evidente que esse material apresenta uma variedade de defeitos e que o oxigênio presente nos filmes desempenha um papel central no que diz respeito a estados eletrônicos.

4.2 Microestrutura

A Figura 4.10 apresenta difratogramas* de uma referência de CdS em pó (Sigma Aldrich, 99,995% de pureza referente a metais), do substrato de carbono vítreo e das amostras CdS/C. Em geral, os difratogramas obtidos apresentam um único sinal intenso, em $2\theta = 26,7^\circ$, correspondente [17–19] ao plano (002) do CdS hexagonal. Para a amostra de referência o difratograma apresentou um pico em $26,5^\circ$ que se aproxima do pico observado nas amostras de filme fino. Os difratogramas das amostras também apresentam um sinal em $2\theta = 43,2^\circ$ que pode corresponder

*As análises de XRD foram conduzidas em um difratômetro Siemens D500 no Instituto de Física da UFRGS. As condições de análise foram: radiação Cu K_α , geometria convencional ($\theta-2\theta$), cristal monocromador de grafite e temperatura ambiente usando tensão/corrente de 40 kV/17,5 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 20° a 70° com passo de $0,05^\circ$ e 30 s por passo.

Tabela 4.2: Parâmetro de rede c e tamanho de cristalito D nas amostras CdS/C

Pressão (mTorr)	$(2\theta)_{\max}$ (graus)	FWHM (rad)	c (nm)	D (nm)
20	26,6	0,0045	0,670	33
40	26,7	0,0052	0,668	29
60	26,6	0,0056	0,670	27
65	26,7	0,0056	0,668	27
70	26,7	0,0056	0,668	27
80	26,7	0,0058	0,668	26
90	26,7	0,0056	0,668	27

em parte ao plano (004) mas é muito influenciado pelo substrato de carbono vítreo.

Assim como a amostra de PLD na Figura 2.3, todos os filmes mostraram orientação preferencial dos planos (002) paralelos à superfície do substrato. O parâmetro de rede $c = 2d_{002}$ e o tamanho de cristalito calculado pela fórmula de Scherrer [72, 73] estão na Tabela 4.2.

O parâmetro c ficou muito próximo do valor tabelado, $c = 0,67161$ nm [11]. O tamanho de cristalito calculado é próximo de 30 nm e apresentou leve queda a partir das menores pressões de deposição, estabilizando-se completamente a partir de 60 mTorr. Esses resultados de XRD não apontam uma razão para que o filme depositado a 80 mTorr apresente maior mobilidade dos portadores de carga; nesse ponto a comparação entre CdS/SiO₂/Si e CdS/C pode não ser válida.

4.3 Ordem local

Neste trabalho, as medidas de EXAFS foram realizadas em torno da borda K do S utilizando a linha de espectroscopia de raios X moles (SXS) do LNLS no modo de TEY [74]. Os dados obtidos foram tratados usando o IFEFFIT que é um pacote que reúne diversos aplicativos (Athena, Artemis, Atoms e FEFF) para análise completa de XAFS. A Figura 4.11 ilustra o espectro de TEY na borda K do S para as amostras de CdS. Pode-se observar o salto no coeficiente de absorção em 2472 eV, correspondente à borda de absorção K do S. Uma comparação direta com a Figura 2.4 indica que o oxigênio presente nas amostras CdS/Cu não

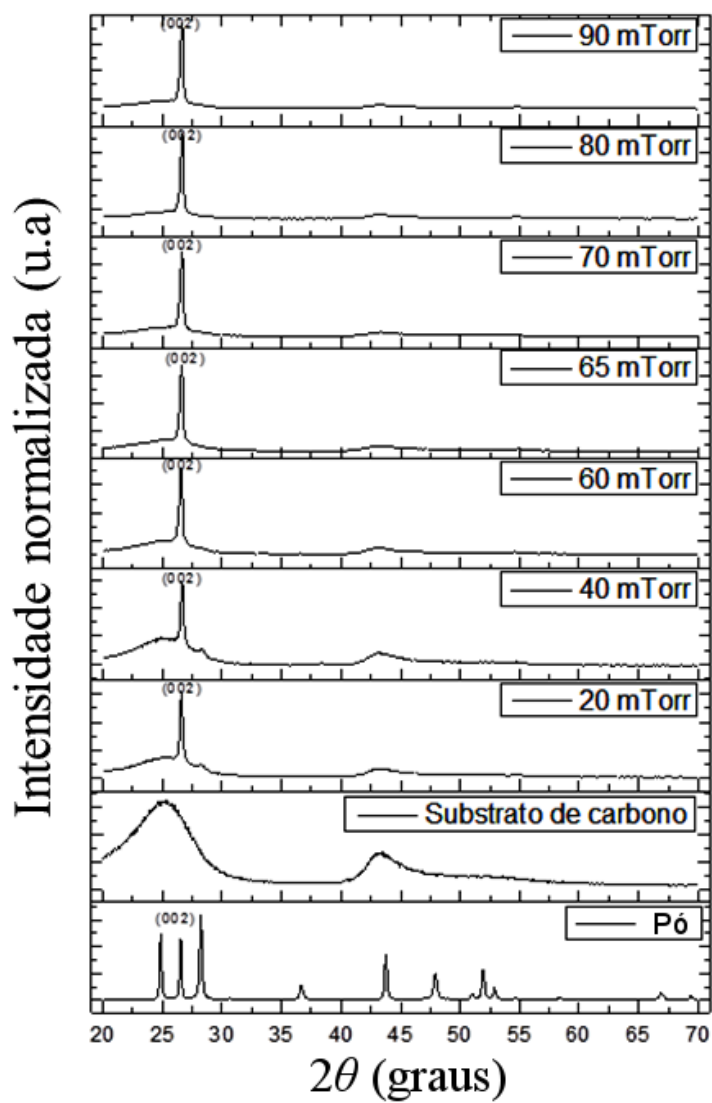


Figura 4.10: Difratogramas de raios X das amostras CdS/C

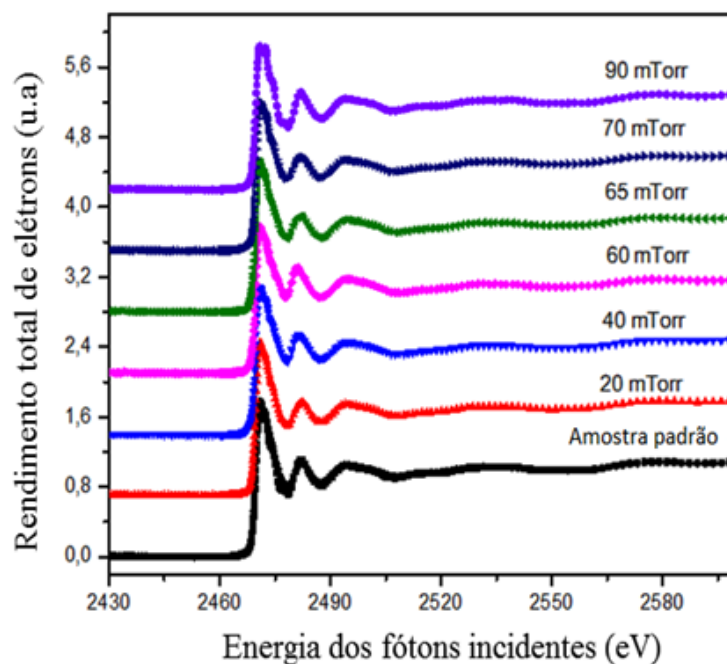


Figura 4.11: Espectros normalizados das amostras de CdS/Cu referentes à borda K do S.

está ligado ao enxofre como observado por Soo et al.

O espectro $\chi(E)$, apresentado na Figura 4.11 como resultado da normalização, dado pela Equação 3.18, foi então convertido para $\chi(k)$. O parâmetro k é o número de onda, dado pela Equação 3.19 [60].

O sinal de EXAFS na forma de $\chi(k)$ corresponde a uma soma de ondas senoidais dada pela Equação 3.20. Deste modo, a transformada de Fourier do espectro $\chi(k)$ resulta numa função de distribuição radial denotada por $\chi(R)$, com picos relacionados às distâncias dos vizinhos mais próximos ao átomo central. Assim como o aplicativo Athena, o Artemis também oferece diversas opções para análise. O mesmo utiliza padrões teóricos calculados pelo algoritmo FEFF [75], para simular o espectro de EXAFS. Para isso, executa-se inicialmente o aplicativo ATOMS, que analisa os dados cristalográficos do material e fornece as camadas de coordenação e possíveis trajetórias de espalhamento no formato adequado ao FEFF [76]. As ferramentas do Artemis podem então ser utilizadas para ajustar uma curva teórica aos dados experimentais, refinando

parâmetros como o comprimento da ligação, número de coordenação e desordem no sistema. O aplicativo também permite a utilização de um fator de ponderação, k^w (com $w = 1, 2$ ou 3 , tipicamente) durante o tratamento dos dados de $\chi(k)$.

A Figura 4.12 apresenta os resultados dos espectros EXAFS na borda K do S para oscilações no espaço dos números de onda k e a amplitude da transformada de Fourier (FT) no espaço direto R usando o fator de ponderação $w = 3$. O sinal de EXAFS é referente às amostras de CdS/Cu e a amostra padrão (Sigma Aldrich, 99,995% de pureza referente a metais). As oscilações observadas no espectro $\chi(k)$ foram comparadas. Os valores de $\chi(k)$ usados nesta transformada são escolhidos dentro de um intervalo (ou janela), com o objetivo de diminuir a influência de regiões do espectro que apresentem ruídos ou artefatos experimentais. Na escolha da janela, foram testadas a Hanning, Kaiser-Bessel, Welch, Parzen e seno, optando-se pela janela tipo Kaiser-Bessel para a análise das medidas em torno da borda K do S, variando o parâmetro RBKG que funciona como uma frequência de corte para $\chi(k)$ [55]. Para as análises da amplitude da transformada de Fourier (FT) no espaço R foram selecionados para efeito de ajustes valores de RBKG variando de 0,08 – 0,15 nm. Este parâmetro deve ser escolhido de maneira que o mesmo não influencie na primeira camada de coordenação.

Na Figura 4.12 (B) os picos estão associados às camadas atômicas ao redor do átomo absorvedor. Entretanto, a posição de cada pico não corresponde exatamente à distância interatômica e a altura do pico não é diretamente proporcional ao número de átomos naquela camada. No caso em questão, existe ainda um desdobramento do sinal relativo ao espalhador Cd, isto é, os picos imediatamente abaixo e acima de $R = 2 \text{ \AA}$ correspondem ambos à primeira camada de coordenação de Cd em torno de S. A comparação entre as curvas permite uma análise qualitativa dos resultados. À medida que a pressão de deposição aumenta há uma pequena variação na intensidade do sinal, na primeira camada de coordenação, referente à amostra de 20 mTorr em relação à amostra padrão. Essa variação pode estar relacionada com a estequiometria do material nas condições de deposição usadas pela técnica PLD. A possibilidade que a PLD ofereça de transferir a estequiometria do alvo para o substrato encontra-se além de muitas técnicas

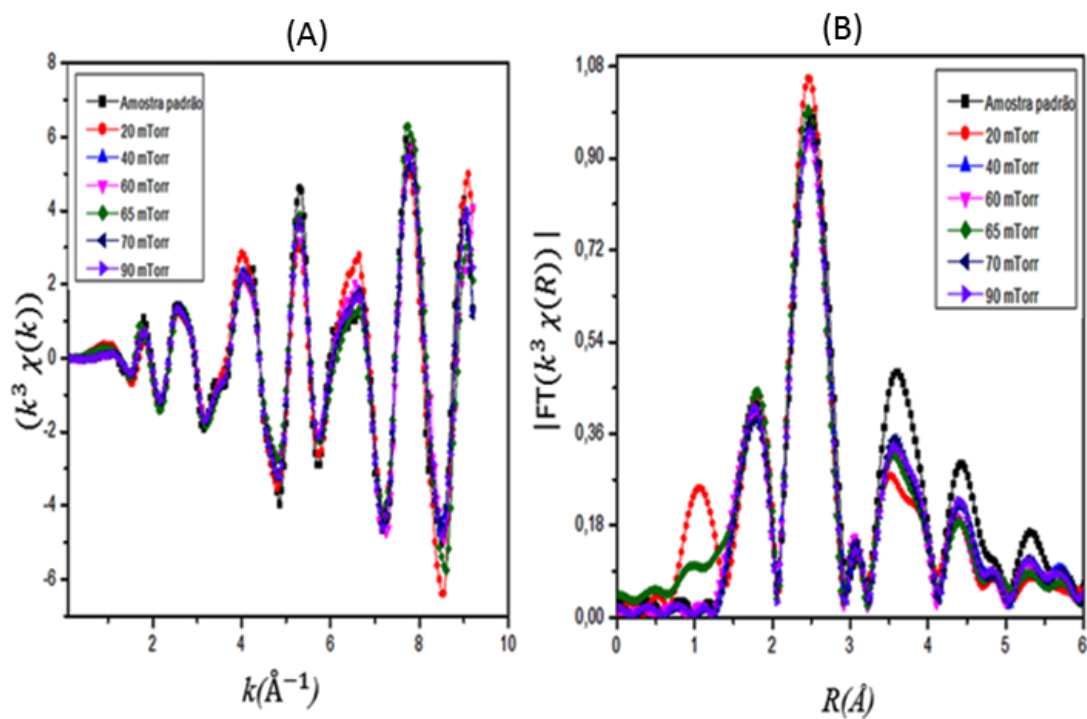


Figura 4.12: (A) Oscilações de EXAFS no espaço k ; (B) amplitude da transformada de Fourier (FT) no espaço R referente à borda K do S em amostras CdS/Cu.

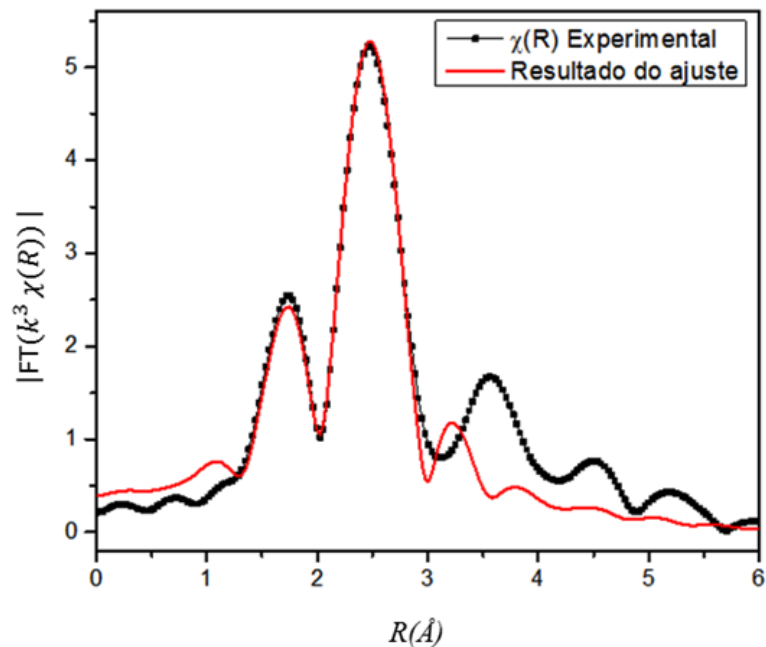


Figura 4.13: Resultado do ajuste no espaço R para medida em torno da borda K do S da amostra padrão

de evaporação de filmes finos. Porém, esta transferência tem seus limites e o filme obtido ocasionalmente tem um déficit do elemento mais volátil. No caso do CdS, ocorre segregação de enxofre [60]. Deste modo a composição final do filme fica Cd_1S_{1-x} , com x dependendo dos parâmetros de deposição [60].

A Figura 4.13 apresenta resultado do ajuste do espectro de EXAFS em torno da borda K do S para uma amostra padrão de CdS. O espectro ajustado no espaço R apresentou uma boa concordância com o experimental, principalmente para o primeiro pico, que está relacionado à primeira camada de coordenação do S formada por íons de Cd. O bom ajuste do primeiro pico referente à primeira camada de coordenação como ilustra a Figura 4.13 indica que a distância da primeira camada, formada por 4 íons de Cd, pode ser considerada igual ao valor de referência [77]. A Tabela 4.3 apresenta resultados quantitativos dos ajustes dos espectros de EXAFS.

A análise quantitativa ilustrada na Tabela 4.3 não apresentou variação significativa nos resultados, indicando que os possíveis defeitos observados pela análise de RBS não influenciaram

Tabela 4.3: Parâmetros de estrutura local em torno dos átomos de S obtidos por ajuste de curvas de EXAFS na borda K. N é o número de coordenação, R é o comprimento de ligação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, ΔE_0 é a diferença entre o valor de energia cinética zero da amostra e do modelo teórico utilizado no FEFF.

Pressão (mTorr)	N	R (nm)	σ^2 (10^{-5} nm ²)	ΔE_0 (eV)
20	$4,26 \pm 0,69$	0,2495(7)	6 ± 2	$3,2 \pm 1,1$
40	$4,03 \pm 0,84$	0,2493(7)	7 ± 2	$2,3 \pm 1,5$
60	$4,10 \pm 0,98$	0,2497(7)	5 ± 3	$2,6 \pm 1,6$
65	$4,10 \pm 1,00$	0,2498(8)	6 ± 3	$2,3 \pm 1,8$
70	$4,00 \pm 0,70$	0,2493(8)	6 ± 2	$2,4 \pm 1,2$
90	$4,05 \pm 0,73$	0,2497(7)	6 ± 2	$3,1 \pm 1,1$
Amostra padrão	$4,01 \pm 0,70$	0,2507(6)	6 ± 2	$4,1 \pm 1,2$

o espectro de EXAFS para as amostras em diferentes condições de deposição referente à primeira camada de coordenação em torno de S.

A Figura 4.14 apresenta simulações de espectros EXAFS na borda K do S para CdS puro em relação à substituição total do enxofre por oxigênio (CdO) e em relação à combinação linear dos dois (CdS_{0,5}O_{0,5}). Essa simulação ocorre em duas etapas. Primeiro é simulada a estrutura de equilíbrio (posição relativa dos átomos) do material em questão utilizando uma abordagem de primeiros princípios apoiada na teoria do funcional de densidade (density functional theory, DFT). Essa metodologia é implementada para sistemas periódicos em programas como CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package), VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package) e SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), entre outros. A estrutura de equilíbrio é então utilizada como entrada no código FEFF [78], que por sua vez permite as simulações referentes a absorção de raios X.

A Figura 4.14 (B) revela que a partir da borda K do S seria muito difícil distinguir um átomo de S cercado de CdS de um átomo de S cercado de CdS_{0,5}O_{0,5} e de um átomo de S cercado de CdO. Em particular, o sinal mais intenso, da primeira camada de coordenação, é essencialmente idêntico. Portanto, nossa análise na Figura 4.12 e Tabela 4.3 exclui a existência de O quimicamente ligado a S, mas nada diz sobre a existência (ou quantidade) de O substitucional em um sítio de S. A julgar pelos resultados de EXAFS na borda K do S, o oxigênio

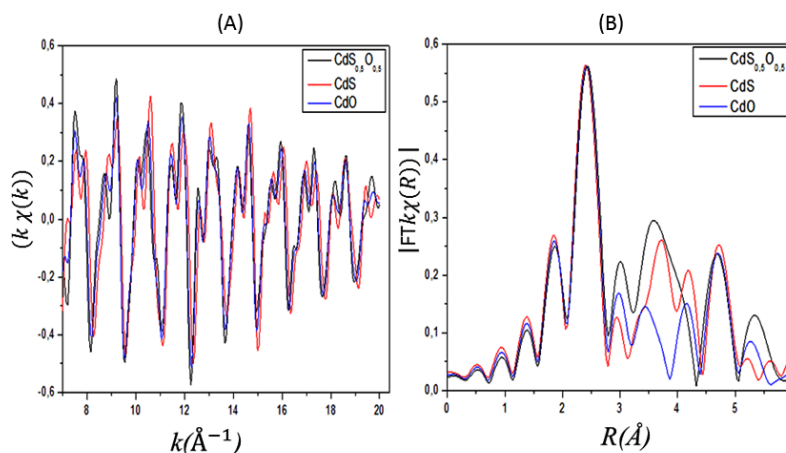


Figura 4.14: Cálculos de primeiros princípios referentes ao sinal de EXAFS de CdS, CdO e uma combinação linear do CdS e CdO; (A) oscilações de EXAFS no espaço k e (B) amplitude da transformada de Fourier (FT) no espaço R referentes à borda K do S.

identificado nas amostras pela técnica RBS *poderia* estar ocupando sítios de S.

A mesma análise já descrita para a borda K do S, foi aplicada aos dados obtidos para as medidas na borda L3 do Cd (3538 eV) [79]. As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam uma sequência do processamento de dados usando o aplicativo Athena. Novamente a análise será realizada com foco na primeira camada de coordenação. A janela escolhida para o tratamento de dados de $\chi(k)$ na borda L3 do Cd foi a do tipo Hanning. No resultado da transformada de Fourier para obter $\chi(R)$ (Figura 4.16) observou-se um pequeno deslocamento para as diferentes condições de pressão de deposição do CdS/Cu.

As distribuições radiais obtidas para as diferentes amostras apresentam deslocamentos perceptíveis na primeira camada de coordenação. Essas distorções podem ser causadas por alterações estequiométricas (deficiência de enxofre e incorporação de oxigênio) observadas através das análises de RBS. Porém, não foi possível fazer um estudo mais aprofundado devido à limitada região disponível no espaço K correspondente à borda L3 do Cd, como ilustra a Figura 4.16 (A). A Figura 4.17 apresenta resultado do ajuste do espectro de EXAFS em torno da borda L3 do Cd. O espectro ajustado no espaço R não apresentou concordância suficiente com o resultado experimental [27]. Devido ao ajuste insatisfatório, não foi possível dar continuidade

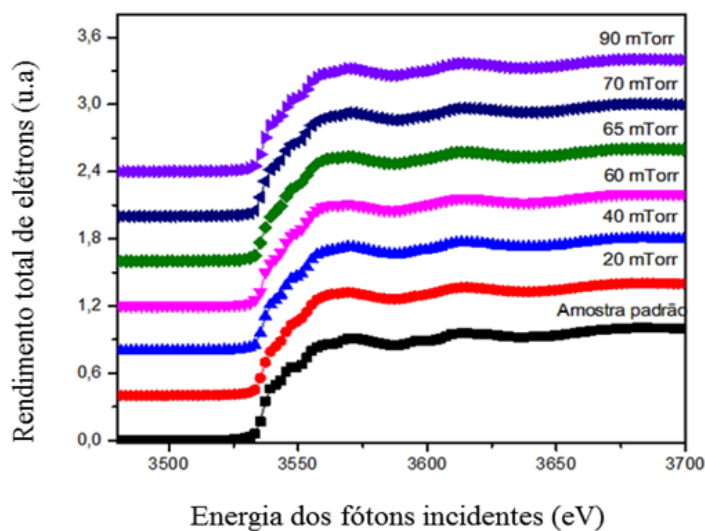


Figura 4.15: Espectros normalizados das amostras CdS/Cu referentes à borda L3 do Cd.

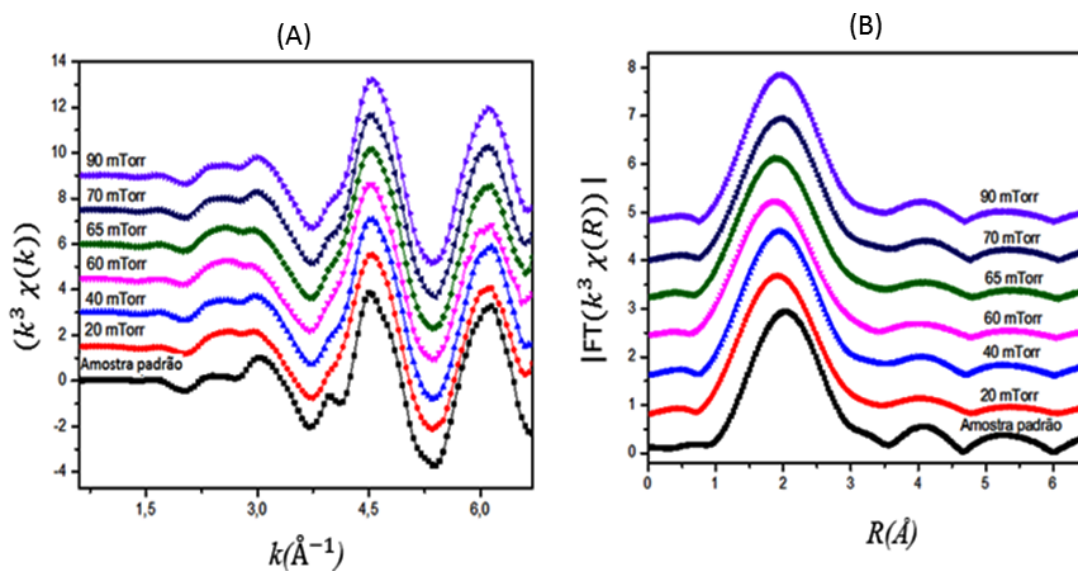


Figura 4.16: (A) Oscilações de EXAFS no espaço k e (B) amplitude da transformada de Fourier (FT) no espaço R referente à borda L3 do Cd em amostras CdS/Cu.

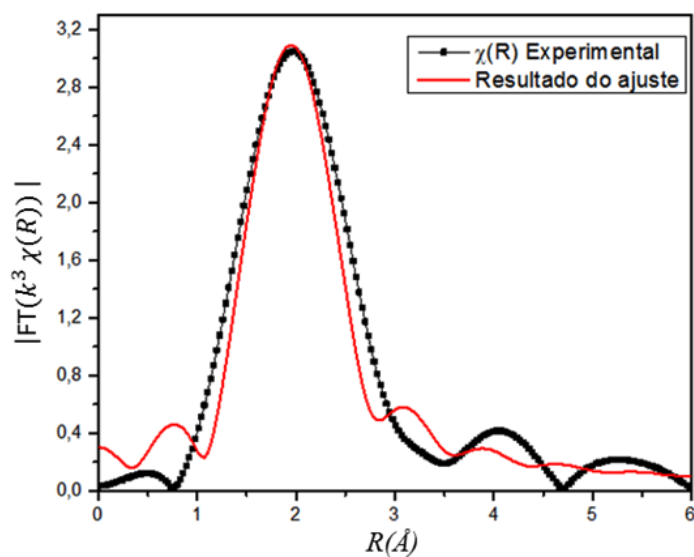


Figura 4.17: Resultado do ajuste no espaço R para medida em torno da borda L3 do Cd da amostra padrão de CdS/Cu.

às análises quantitativas usando o aplicativo Artemis, assim como foi feito na borda K do S. Por consequência, não foi possível determinar se o Cd liga-se somente a S (como em [27]) ou também a O.

Capítulo 5

Conclusões Gerais

Neste trabalho estudamos filmes finos de CdS com espessura de cerca de 100 a 500 nm depositados pela técnica de ablação a laser pulsado (PLD) sobre substratos de carbono vítreo, folha de cobre, SiO₂ e poli(tereftalato de etila) (PET). Durante a preparação variou-se a pressão de argônio na câmara de deposição de 20 a 90 mTorr.

A técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) foi utilizada para caracterizar os sistemas CdS/C e CdS/PET quanto à composição química. Revelou-se que os filmes de CdS continham de 13 a 16% de O distribuído de maneira uniforme ao longo da espessura. Esse O provavelmente é originário do alvo de CdS utilizado para realizar a PLD. RBS revelou ainda que a razão S/Cd cresceu monotonicamente de 0,84 até 0,97 com o aumento da pressão de deposição. Esse efeito foi interpretado como sendo devido à remoção (sputtering) preferencial de S durante a deposição dos filmes, algo que se acentua à medida que diminui a pressão de deposição.

Difração de raios X revelou que nas amostras CdS/C ocorreram cristalitos de CdS hexagonal com parâmetro de rede c muito próximo daquele aceito para CdS monocristalino. Houve também uma acentuada orientação preferencial dos planos (002) paralelos à superfície do substrato. Utilizando a equação de Scherrer estimou-se o tamanho de cristalito nas amostras em cerca de 30 nm.

Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foi realizada com amostras do tipo CdS/Cu. A borda K do S revelou ordem local compatível com CdS hexagonal, isso é, cada átomo de S estando cercado de quatro primeiros vizinhos Cd a uma distância de 2,5 Å. Também ficou claro que o oxigênio incorporado aos filmes de CdS não está quimicamente ligado ao enxofre, diferentemente do observado em filmes finos produzidos por sputtering. A análise da borda L3 do Cd não revelou informações adicionais, podendo então o oxigênio ocorrer ligado ao cádmio e/ou dissolvido na matriz de CdS ou ainda acumulado em contornos de grão.

Fotoluminescência foi aplicada a duas amostras do tipo CdS/C. Foi observado um grande contraste entre as amostras depositadas a 20 e 65 mTorr. Vários sinais foram observados e uma atribuição tentativa foi proposta. Identificou-se que possivelmente há diferentes tipos de defeitos ocorrendo simultaneamente e que o oxigênio desempenha um papel central nos estados eletrônicos observados.

Medidas elétricas em estruturas Van der Pauw com CdS/SiO₂/Si mostraram comportamento tipo N para CdS depositado em todas as pressões. A resistividade mostrou-se fortemente dependente da razão S/Cd, tendo variado de 10⁻¹ até 10⁴ Ω cm à medida que a composição dos filmes aproximou-se de Cd₁S₁. Concentração de portadores de carga e mobilidade situaram-se nos intervalos 10¹⁹-10¹³ cm⁻³ e 2-12 cm² V⁻¹ s⁻¹, respectivamente.

O conjunto desses resultados confirma a relevância de defeitos pontuais e oxigênio nas propriedades elétricas de CdS e mostra que é possível, pelo menos em parte, controlar o comportamento elétrico a partir da pressão de deposição empregada em PLD. Uma possível continuidade deste trabalho envolveria expandir o estudo de fotoluminescência; efetivar um estudo de absorção de raios X pelo Cd (preferencialmente na borda K); e intensificar os trabalhos com CdS/PET que corresponde a um sistema com potencial aplicação direta em eletrônica flexível.

Referências Bibliográficas

- [1] DEY, A.; AVENDANNO, A.; VENUGOPAL, S.; ALLEE, D. R.; QUEVEDO, M.; GNADE, B. CMOS TFT op-amps: Performance and limitations. *IEEE Electron Device Letters*, New York, v. 32, n. 5, p. 650–652, May 2011.
- [2] VENUGOPAL, S. M.; ALLEE, D. R.; QUEVEDO-LOPEZ, M.; GNADE, B.; FORSYTHE, E.; MORTON, D. Flexible electronics: What can it do? What should it do? *2010 IEEE International Reliability Physics Symposium*, 2010.
- [3] NATHAN, A.; AHNOOD, A.; COLE, M. T.; LEE, S.; SUZUKI, Y.; HIRALAL, P.; BONACCORSO, F.; HASAN, T.; GARCIA-GANCEDO, L.; DYADYUSHA, A.; ET AL. Flexible electronics: The next ubiquitous platform. *Proceedings of the IEEE*, v. 100, p. 1486–1517, May 2012.
- [4] QUEVEDO, M.; GOWRISANKER, S.; ALLEE, D.; VENUGOPAL, S.; KRISHNA, R.; KAFTANOGLU, K.; ALSHAREEF, H.; GNADE, B. E. Novel materials and integration schemes for CMOS-based circuits for flexible electronics. *ECS Transactions*, 2009.
- [5] SZE, S.; NG, K. *Physics of semiconductor devices*. 3. ed. Wiley-Interscience, 2006.
- [6] BRODY, T.; ASARS, J.; DIXON, G. A 6 x 6 inch 20 lines-per-inch liquid-crystal display panel. *IEEE Transactions on Electron Devices*, New York, v. 20, n. 11, p. 995–1001, Nov 1973.

- [7] SUN, Y.; ROGERS, J. A. Inorganic semiconductors for flexible electronics. *Advanced Materials*, v. 19, n. 15, p. 1897–1916, Aug 2007.
- [8] HOWARD, W. E. Thin-film transistors — A historical perspective. In: KAGAN, C. R.; ANDRY, P. (Eds.). *Thin Film Transistors*. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [9] LILIENFELD, J. E. US Patent No. 1,900,018, 1933.
- [10] OLIVA, A. Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques. *Thin Solid Films*, v. 391, n. 1, p. 28–35, Jul 2001.
- [11] MADELUNG, O. (Ed.). *Semiconductors — Basic data*. Springer Science + Business Media, 1996.
- [12] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png, 2008.
- [13] MEYSING, D. M.; WOLDEN, C. A.; GRIFFITH, M. M.; MAHABADUGE, H.; PANKOW, J.; REESE, M. O.; BURST, J. M.; RANCE, W. L.; BARNES, T. M. Properties of reactively sputtered oxygenated cadmium sulfide (CdS:O) and their impact on CdTe solar cell performance. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 33, n. 2, p. 021203, Mar 2015.
- [14] ZINOVIEV, K.; ZELAYA-ANGEL, O. Influence of low temperature thermal annealing on the dark resistivity of chemical bath deposited CdS films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 70, n. 1, p. 100–102, Apr 2001.
- [15] OLADEJI, I.; CHOW, L.; LIU, J.; CHU, W.; BUSTAMANTE, A.; FREDRICKSEN, C.; SCHULTE, A. Comparative study of CdS thin films deposited by single, continuous, and multiple dip chemical processes. *Thin Solid Films*, v. 359, n. 2, p. 154–159, Jan 2000.
- [16] AGUILAR-HERNÁNDEZ, J.; CONTRERAS-PUENTE, G.; MORALES-ACEVEDO, A.; VIGIL-GALÁN, O.; CRUZ-GANDARILLA, F.; VIDAL-LARRAMENDI, J.;

- ESCAMILLA-ESQUIVEL, A.; HERNÁNDEZ-CONTRERAS, H.; HESQUIO-GARDUÑO, M.; ARIAS-CARBAJAL, A.; ET AL. Photoluminescence and structural properties of cadmium sulphide thin films grown by different techniques. *Semiconductor Science and Technology*, v. 18, n. 2, p. 111–114, Dec 2002.
- [17] GONZÁLEZ, A. C. *Caracterização de filmes de CdS preparados pela técnica de deposição por laser pulsado (PLD)*, 2002. Tese de doutorado, UFPE.
- [18] ORLIANGES, J.; CHAMPEAUX, C.; DUTHEIL, P.; CATHERINOT, A.; MEJEAN, T. M. Structural, electrical and optical properties of carbon-doped CdS thin films prepared by pulsed-laser deposition. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 21, p. 7611–7614, Aug 2011.
- [19] TONG, X.; JIANG, D.; LIU, Z.; LUO, M.; LI, Y.; LU, P.; YANG, G.; LONG, H. Structural characterization of CdS thin film on quartz formed by femtosecond pulsed laser deposition at high temperature. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 8, p. 2003–2008, Feb 2008.
- [20] SPÎNULESCU-CARNARU, I. Growth of hexagonal crystallites in CdTe thin films. *Phys. Stat. Sol. (B)*, v. 15, n. 2, p. 761–765, 1966.
- [21] PATIL, L.; WANI, P.; SAINKAR, S.; MITRA, A.; PHATAK, G.; AMALNERKAR, D. Studies on “fritted” thick films of photoconducting CdS. *Materials Chemistry and Physics*, v. 55, n. 1, p. 79–83, Aug 1998.
- [22] CRUZ, L.; PINHEIRO, W.; MEDEIRO, R.; FERREIRA, C.; DHERE, R.; DUENOW, J. Influence of heat treatment and back contact processing on the performance of CdS/CdTe thin film solar cells produced in a CSS in-line system. *Vacuum*, v. 87, p. 45–49, Jan 2013.
- [23] WU, X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar Energy*, v. 77, n. 6, p. 803–814, Dec 2004.
- [24] WU, X.; YAN, Y.; DHERE, R. G.; ZHANG, Y.; ZHOU, J.; PERKINS, C.; TO, B. Nanostruc-

- ured CdS:O film: Preparation, properties, and application. *Phys. Stat. Sol. (C)*, v. 1, n. 4, p. 1062–1066, Mar 2004.
- [25] ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 31, p. 13226–13239, Jan 1996.
- [26] ROMEO, N.; BOSIO, A.; CANEVARI, V.; PODESTÀ, A. Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells. *Solar Energy*, v. 77, n. 6, p. 795–801, Dec 2004.
- [27] SOO, Y. L.; SUN, W. H.; WENG, S. C.; LIN, Y. S.; CHANG, S. L.; JANG, L. Y.; WU, X.; YAN, Y. Local environment surrounding S and Cd in CdS:O thin film photovoltaic materials probed by x-ray absorption fine structures. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, n. 13, p. 131908, 2006.
- [28] SUGIURA, C.; GOHSHI, Y.; SUZUKI, I. Sulfur K β x-ray emission spectra and electronic structures of some metal sulfides. *Phys. Rev. B*, v. 10, n. 2, p. 338–343, Jul 1974.
- [29] ZHANG, P.; NAFTEL, S. J.; SHAM, T. K. Multichannel detection x-ray absorption near edge structures study on the structural characteristics of dendrimer-stabilized CdS quantum dots. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 90, n. 6, p. 2755, 2001.
- [30] WATKINS, G. Intrinsic defects in II-VI semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, v. 159, n. 1-4, p. 338–344, Feb 1996.
- [31] CHADI, D. J. The problem of doping in II-VI semiconductors. *Annual Review of Materials Science*, v. 24, n. 1, p. 45–62, Aug 1994.
- [32] DESNICA, U. Doping limits in II-VI compounds — Challenges, problems and solutions. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 36, n. 4, p. 291–357, Jan 1998.
- [33] GEMAIN, F.; ROBIN, I.-C.; RENET, S.; BERNARDI, S. Photoluminescence studies of CdS layers for solar cells. *Physica Status Solidi (C)*, v. 9, n. 8-9, p. 1740–1743, May 2012.

- [34] GUTU, T.; GALE, D. K.; JEFFRYES, C.; WANG, W.; CHANG, C.-H.; RORRER, G. L.; JIAO, J. Electron microscopy and optical characterization of cadmium sulphide nanocrystals deposited on the patterned surface of diatom biosilica. *Journal of Nanomaterials*, v. 2009, p. 1–7, 2009.
- [35] DANAHER, W.; LYONS, L.; MORRIS, G. Some properties of thin films of chemically deposited cadmium sulphide. *Solar Energy Materials*, v. 12, n. 2, p. 137–148, May 1985.
- [36] ULLRICH, B.; SAKAI, H.; DUSHKINA, N.; EZUMI, H.; KEITOKU, S.; KOBAYASHI, T. The influence of the laser fluence on the transmission features of thin CdS films formed by laser ablation. *Microelectronic Engineering*, v. 43-44, p. 695–700, Aug 1998.
- [37] CHRISEY, D. B.; HUBLER, G. K. *Pulsed laser deposition of thin films*. Wiley-Interscience, 1994.
- [38] WILLMOTT, P. R.; HUBER, J. R. Pulsed laser vaporization and deposition. *Rev. Mod. Phys.*, v. 72, n. 1, p. 315–328, Jan 2000.
- [39] EASON, R. *Pulsed laser deposition of thin films: Applications-led growth of functional materials*. Wiley-Interscience, 2006.
- [40] SANZ, M.; NALDA, R. D.; MARCO, J. F.; IZQUIERDO, J. G.; BANÑARES, L.; CASTILLEJO, M. Femtosecond pulsed laser deposition of nanostructured CdS films. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 11, p. 4864–4868, Mar 2010.
- [41] ACHARYA, K. P.; SKUZA, J. R.; LUKASZEW, R. A.; LIYANAGE, C.; ULLRICH, B. CdS thin films formed on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 19, n. 19, p. 196221, Apr 2007.
- [42] ULLRICH, B.; SAKAI, H.; DUSHKINA, N.; EZUMI, H.; KEITOKU, S.; KOBAYASHI, T. The effect of the substrate on the emission features of thin CdS films formed by laser ablation. *Materials Science and Engineering: B*, v. 47, n. 2, p. 187–189, Jun 1997.

- [43] ULLRICH, B.; BAGNALL, D.; SAKAI, H.; SEGAWA, Y. Photoluminescence and lasing of thin CdS films on glass formed by pulsed-laser-deposition. *Journal of Luminescence*, v. 87-89, p. 1162–1164, May 2000.
- [44] XU, X. Perturbation of the substrate temperature by the impingement of laser ablated particles. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 77, n. 12, p. 6715, 1995.
- [45] NAVARRO YERGA, R. M.; ÁLVAREZ GALVÁN, M. C.; DEL VALLE, F.; VILLORIA DE LA MANO, J. A.; FIERRO, J. L. G. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *ChemSusChem*, v. 2, n. 6, p. 471–485, Jun 2009.
- [46] KREBS, H.-U.; WEISHEIT, M.; FAUPEL, J.; SÜSKE, E.; SCHARF, T.; FUHSE, C.; STÖRMER, M.; STURM, K.; SEIBT, M.; KIJEWski, H.; ET AL. Pulsed laser deposition (PLD) — A versatile thin film technique. *Advances in Solid State Physics*, v. 43, p. 505–518, 2003.
- [47] HERNANDEZ-COMO, N.; MARTINEZ-LANDEROS, V.; MEJIA, I.; AGUIRRE-TOSTADO, F.; NASCIMENTO, C.; DE M. AZEVEDO, G.; KRUG, C.; QUEVEDO-LOPEZ, M. Defect control in room temperature deposited cadmium sulfide thin films by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, v. 550, p. 665–668, Jan 2014.
- [48] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [49] NASTASI, M.; MAYER, J. W. *Ion implantation and synthesis of materials*. Springer-Verlag, 2006.
- [50] BORN, M. *Atomic physics*. 8. ed. New York: Dover, 1989.
- [51] GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics*. 2. ed. Reading: Addison-Wesley, 1980.
- [52] MAYER, M. SIMNRA Version 6.06, 2011.
- [53] NEWVILLE, M. *Fundamentals of XAFS*. University of Chicago, 2004.

- [54] REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, v. 72, n. 3, p. 621–654, Jul 2000.
- [55] BUNKER, G. *Introduction to XAFS: A practical guide to x-ray absorption fine structure spectroscopy*. Cambridge University Press, 2010.
- [56] In: VICKERMAN, J. C. (Ed.). *Surface analysis: The principal techniques*. Chichester: John Wiley, 1997.
- [57] ABBATE, M.; VICENTIN, F. C.; COMPAGNON-CAILHOL, V.; ROCHA, M. C.; TOLENTINO, H. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. *J. Synchrotron Radiat.*, v. 6, n. 5, p. 964–972, Sep 1999.
- [58] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 8. ed. Wiley, 2004.
- [59] STERN, E. A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, v. 10, n. 8, p. 3027–3037, Oct 1974.
- [60] KONINGSBERGER, D.; MOJET, B.; VAN DORSSSEN, G.; RAMAKER, D. *Topics in Catalysis*, v. 10, n. 3/4, p. 143–155, 2000.
- [61] RAVEL, B. IFEFFIT, 2012.
- [62] LANDSBERG, P. T. The band-band Auger effect in semiconductors. *Solid-State Electronics*, v. 30, n. 11, p. 1107–1115, Nov 1987.
- [63] NAKAJIMA, R.; STÖHR, J.; IDZERDA, Y. U. Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev. B*, v. 59, n. 9, p. 6421–6429, Mar 1999.
- [64] COQ GERMANICUS, R.; PICARD, E.; DOMENGES, B.; DANILO, K.; ROGEL, R. Microstructure and electrical characterization based on AFM of very high-doped polysilicon grains. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 14, p. 6006–6012, May 2007.

- [65] CHWANG, R.; SMITH, B.; CROWELL, C. Contact size effects on the van der Pauw method for resistivity and hall coefficient measurement. *Solid-State Electronics*, v. 17, n. 12, p. 1217–1227, Dec 1974.
- [66] HILL, R.; RICHARDSON, D.; WILSON, S. Ohmic contacts on semiconductors using indium amalgam. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 5, n. 1, p. 185–187, Jan 1972.
- [67] BHATTACHARYYA, A. B.; NAHAR, R. K.; NAGCHOUDHURI, D. The stability of ohmic contacts to CdS films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 10, n. 17, p. L245–L248, Dec 1977.
- [68] YAMAGUCHI, M. Ohmic contacts to CdS. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 13, n. 8, p. 1325–1326, Aug 1974.
- [69] MOROZOVA, N.; DANILEVICH, N.; KANAKHIN, A. Self-activated luminescence spectra of CdS(O) in the context of the band anticrossing theory. *Phys. Status Solidi (C)*, v. 7, n. 6, p. 1501–1503, Apr 2010.
- [70] ARNOLD, C.; AZIZ, M. Stoichiometry issues in pulsed-laser deposition of alloys grown from multicomponent targets. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, v. 69, n. S1, p. S23–S27, Dec 1999.
- [71] Semiconductor and superconductor thin films. In: NALWA, H. S. (Ed.). *Handbook of thin film materials*. New York: Academic Press, 2001. v. 4.
- [72] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of x-ray diffraction*. 3. ed. Prentice Hall, 2001.
- [73] LI, H.; SHIH, W. Y.; SHIH, W.-H. Synthesis and characterization of aqueous carboxyl-capped CdS quantum dots for bioapplications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, n. 7, p. 2013–2019, Mar 2007.
- [74] ZHENG, L.; ZHAO, Y.-D.; TANG, K.; MA, C.-Y.; HAN, Y.; CUI, M.-Q. Total electron yield mode for XANES measurements in the energy region of 2.1–6.0 keV. *Chinese Physics C*, v. 35, n. 2, p. 199–202, Feb 2011.

- [75] RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.*, v. 12, n. 4, p. 537–541, Jun 2005.
- [76] ANKUDINOV, A. L.; RAVEL, B.; REHR, J. J.; CONRADSON, S. D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, v. 58, n. 12, p. 7565–7576, Sep 1998.
- [77] II-VI and I-VII compounds; semimagnetic compounds. *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, 1999.
- [78] REHR, J. J.; KAS, J. J.; VILA, F. D.; PRANGE, M. P.; JORISSEN, K. Parameter-free calculations of x-ray spectra with FEFF9. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 21, p. 5503–5513, 2010.
- [79] PADEZNIK GOMILSEK, J.; KODRE, A.; ARCON, I.; BRATINA, G. X-ray absorption of cadmium in the L-edge region. *Phys. Rev. A*, v. 84, n. 5, Nov 2011.
- [80] KAZMERSKI, L. L. Electrical properties of polycrystalline semiconductor thin films. In: KAZMERSKI, L. L. (Ed.). *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*. New York: Academic Press, 1980. Cap. 3, p. 59–134.

Apêndice A

Resistividade elétrica de semicondutores

O observável macroscópico resistividade (ρ) é definido como o inverso da condutividade (σ) e para um semicondutor pode ser assim expresso [5]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)}, \quad (\text{A.1})$$

em que q é a unidade elementar de carga, μ_n é a mobilidade dos elétrons, n é a concentração de elétrons na banda de condução, μ_p é a mobilidade das lacunas e p é a concentração de lacunas na banda de valência. A primeira é uma constante, as demais são propriedades do material definidas em nível microscópico.

Mobilidade é a razão entre a velocidade média de deriva de um portador de carga e o campo elétrico aplicado. Para baixas concentrações de dopante a mobilidade é praticamente constante, limitada por espalhamento pela rede cristalina. Em dopagens maiores a mobilidade decresce devido a espalhamento por dopantes ionizados. A mobilidade ainda é reduzida devido à proximidade de uma superfície ou interface (porque a função de onda do portador de carga chega à camada adjacente ao semicondutor). Em um semicondutor policristalino a mobilidade sofre uma nova redução devido aos contornos de grão [80].

A concentração de portadores em um semicondutor está relacionada à densidade de estados

disponíveis e à probabilidade de ocupação desses estados. Para elétrons,

$$n(E) = g_c(E)f(E), \quad (\text{A.2})$$

em que $n(E)$ é o número de estados ocupados por elétrons na banda de condução por unidade de volume e de energia, $g_c(E)$ é a densidade de estados na banda de condução e $f(E)$ é a função probabilidade de Fermi-Dirac, que indica a probabilidade de preenchimento de um estado. Para lacunas,

$$p(E) = g_v(E)[1 - f(E)], \quad (\text{A.3})$$

em que $p(E)$ é o número de estados ocupados por lacunas na banda de valência por unidade de volume e de energia, $g_v(E)$ é a densidade de estados na banda de valência e $1 - f(E)$ é a probabilidade de um estado não estar preenchido por um elétron (ou seja, é a probabilidade de ocorrência de uma lacuna).

As densidades de estados g_c e g_v são características de cada semicondutor e podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger para portadores de carga no material. Por fim,

$$n = \int_{E_c}^{\text{topo da banda de condução}} n(E)dE = \int_{E_c}^{\text{topo da banda de condução}} g_c(E)f(E)dE \quad (\text{A.4})$$

e

$$p = \int_{\text{base da banda de valência}}^{E_v} p(E)dE = \int_{\text{base da banda de valência}}^{E_v} g_v(E)[1 - f(E)]dE. \quad (\text{A.5})$$

Portanto, ao depositar filmes finos em diferentes condições e depois medir resistividades distintas está-se observando o efeito combinado da mobilidade e da concentração dos portadores de carga, sendo que a concentração está ligada à densidade de estados.