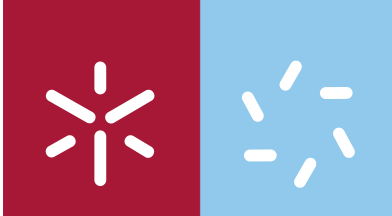


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Liliana Sameiro Monteiro da Costa

**Optimização do processo de deposição
por laser pulsado de nanopartículas de
Si/Ge: estudo da pluma de plasma por
espectroscopia óptica de emissão**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Liliana Sameiro Monteiro da Costa

**Optimização do processo de deposição
por laser pulsado de nanopartículas de
Si/Ge: estudo da pluma de plasma por
espectroscopia óptica de emissão**

Tese de Mestrado em Física – Formação
Contínua de Professores

Trabalho efectuado sobre a orientação do
Professora Doutora Marta Ramos
Doutor Luís Marques

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE,
APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO
ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Agradecimentos

Uma dissertação reúne contributos de várias pessoas e instituições.

Começo por agradecer ao Ministério da Educação por me ter dispensado do serviço docente e concedido uma *Equiparação a Bolseiro*, possibilitando uma dedicação a tempo inteiro ao trabalho de investigação descrito nesta tese.

Aos meus orientadores, Professora Doutora Marta Ramos e Doutor Luís Marques, agradeço todo o apoio, a disponibilidade e a partilha de conhecimento científico. A orientação que me deram foi fundamental para a realização desta tese.

À Professora Doutora Maria de Jesus Gomes e ao Doutor Filipe Vaz o meu agradecimento pelos equipamentos laboratoriais disponibilizados para a realização deste trabalho de investigação.

Este trabalho foi financiado pela “Fundação para a Ciência e a Tecnologia”, no âmbito do projecto PTDC/FIS/70194/2006, do qual fui membro da equipa de investigação.

Ao Hélder e à Nocas o meu muito obrigado pelo contributo para a concretização desta dissertação e o crescimento intelectual que me proporcionaram.

Por fim agradeço o carinho e o apoio dos meus pais João e Olívia Costa, do meu irmão Bruno, do meu primo Rui, e do meu namorado Daniel Vieira.

Optimização do processo de deposição por laser pulsado de nanopartículas de Si/Ge: estudo da pluma de plasma por espectroscopia óptica de emissão

Resumo

Dispositivos de memória flash que utilizam nanopartículas de silício/germânio para o armazenamento de carga têm vindo a receber especial atenção nos últimos anos devido ao seu excelente desempenho, elevada capacidade de memória e miniaturização. A técnica de deposição por laser pulsado é especialmente adequada para o crescimento de filmes finos de elevada qualidade e para a produção de partículas de tamanho nanométrico para estes dispositivos de memória flash. Integrar estes materiais nos dispositivos requer a formação de nanopartículas e camadas de óxido com estequiometria, dimensões e homogeneidade controladas. Neste contexto, a emissão óptica do plasma é uma técnica conveniente para monitorizar *in situ* e em tempo real a evolução da composição da pluma de plasma induzida e a cinética das espécies.

Neste trabalho é apresentado um sistema de espectroscopia óptica de emissão para estudar as plumas induzidas durante a ablação por laser pulsado de alvos de silício e de germânio. Foi possível estudar a evolução da composição da pluma em função da distância, pressão do gás e da energia do pulso de laser. Os resultados mostram a presença de átomos de Si/Ge excitados e iões monopositivos de Si/Ge. A partir da informação espectroscópica, determinou-se a temperatura e densidade electrónica na pluma observando-se uma diminuição de ambas com a distância ao alvo.

Optimization of the pulsed laser deposition of nanoparticles of Si/Ge: study of the plasma plume by optical emission spectroscopy

Abstract

Flash memory devices that use Si/Ge nanoparticles for charge storage began to receive considerable attention in recent years due to their excellent performance, high capacity of memory and miniaturization. Pulsed laser deposition techniques are especially suitable to grow the high quality multicomponent thin films and nanometer size particles for these flash memory devices. In order to integrate these materials into devices, formation of nanoparticles and oxide layers with controlled stoichiometry, dimensions and homogeneity are required. In this context, plasma optical emission is a convenient technique to monitor *in situ* and in real time the evolution of the induced plasma plume composition and species kinetics.

This work presents a system of optical emission spectroscopy to study the induced plumes during pulsed laser ablation of silicon and germanium targets. It was possible to study the evolution of plume composition as a function of distance, gas pressure and laser energy. The results show the presence of excited Si/Ge atoms and positive ions. From the spectroscopic information, electron temperature and density were determined and a decrease in both quantities, with the distance to the target, was observed.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Figuras.....	xii
Comunicações.....	xv
Motivação	1
1 Ablação por Laser.....	2
1.1 – Principais mecanismos envolvidos na deposição por laser pulsado	3
1.1.1 – Interação da radiação laser com o alvo	3
1.1.2 – Transporte do material evaporado do alvo.....	5
1.1.3 – Deposição dos materiais, nucleação e crescimento do filme no substrato	6
1.2 – Influência dos parâmetros de deposição	8
1.2.1 – Comprimento de onda.....	8
1.2.2 – Fluência do laser	8
1.2.3 – Pressão do gás	9
1.2.4 – Duração do pulso e taxa de repetição	9
1.2.5 – Distância do alvo ao substrato	10
1.2.6 – Temperatura do substrato.....	11
1.3 – Vantagens e desvantagens da deposição por laser pulsado	12
1.4 – Montagem experimental	14
1.4.1 – O Laser.....	14
1.4.2 – A parte óptica.....	16
1.4.3 - Sistema de deposição PLD	17
1.5 – Condições de processamento	19

2	Espectroscopia Óptica de Emissão	21
2.1	– Notação espectroscópica [10]	21
2.2	– Sistema de espectroscopia óptica de emissão para análise de plumas em PLD ..	23
2.2.1	– Caracterização do sistema.....	23
2.2.2	– Calibração do sistema [11].....	26
2.3	– Análise dos espectros de emissão: obtenção da temperatura e densidade electrónicas	28
2.3.1	– Temperatura do plasma.....	28
2.3.2	– Densidade electrónica do plasma	30
2.3.3	– Concentração relativa das espécies ionizadas e neutras.....	36
3	Discussão e Tratamento dos Resultados	37
3.1	– Espectros de emissão obtidos: identificação das espécies na pluma	37
3.2	– Determinação da temperatura electrónica.....	42
3.2.1	– Temperatura electrónica em função da distância ao alvo e da pressão.....	46
3.2.2	– Temperatura electrónica em função da energia do pulso de laser	48
3.3	– Determinação da densidade electrónica.....	49
3.3.1	– Densidade electrónica em função da distância ao alvo e da pressão	51
3.3.2	– Densidade electrónica em função da energia do pulso de laser	53
3.3.3	– Validade da condição de Equilíbrio Termodinâmico Local	54
3.4	– Concentração relativa das espécies ionizadas e neutras	55
4	Conclusões	56

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Exemplos de moléculas activas de lasers de excímeros e respectivos comprimentos de onda de emissão.	15
Tabela 1.2 – Condições de processamento.	19
Tabela 1.3 – Condições experimentais do processo de ablação por laser do germânio.	20
Tabela 1.4 – Condições experimentais do processo de ablação por laser do silício.	20
Tabela 3.1 – Comprimento de onda das transições identificadas nos espectros de germânio e respectivos detalhes das configurações electrónicas de valência [13].	39
Tabela 3.2 – Comprimento de onda das transições identificadas nos espectros de silício e respectivos detalhes das configurações electrónicas de valência [13].	42
Tabela 3.3 – Detalhes das transições electrónicas utilizadas no cálculo da temperatura electrónica [13].	44
Tabela 3.4 – Temperatura electrónica (T_e) em função da pressão, a uma distância de 1.5 mm e 5.0 mm do alvo (z), para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma taxa de repetição de 1 Hz.	46
Tabela 3.5 – Temperatura em função da pressão e da energia do pulso de laser, a uma distância de 1.5 mm do alvo de silício e taxa de repetição do laser de 1Hz.	48
Tabela 3.6 – Valores da contribuição do instrumento, do efeito Doppler e das colisões com iões para o alargamento evidenciado pelas linhas espectrais.	49
Tabela 3.7 – Valores de W utilizados no cálculo da densidade electrónica.	51
Tabela 3.8 – Densidade electrónica (N_e) em função da pressão, a uma distância de 1.5 mm e 5.0 mm do alvo, para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma taxa de repetição de 1 Hz.	51
Tabela 3.9 – Densidade electrónica em função da energia do pulso de laser, a uma distância de 1.5 mm do alvo de silício, para uma taxa de repetição do laser de 1 Hz e para dois valores de pressão diferentes.	53
Tabela 3.10 – Comparação dos valores obtidos de N_e e os valores limite para a verificação da condição de ETL.	54
Tabela 3.11 – Relação entre espécies ionizadas e atómicas em duas zonas da pluma localizadas à distancia de 1.5 mm e 5.0 mm do alvo em função da pressão, para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e 1 Hz de taxa de repetição do laser.	55

Lista de Figuras

Figura 1.1– Pluma de silício produzida por ablação laser.	2
Figura 1.2 – Representação dos processos básicos originados pela acção do laser pulsado [2]......	4
Figura 1.3 – Ilustração esquemática do sistema PLD utilizado neste trabalho.....	5
Figura 1.4 – Etapas de crescimento de um filme depositado num substrato [5].	6
Figura 1.5 – Mecanismos básicos de crescimento de filmes finos.	7
Figura 1.6 – Laser de excímeros KrF utilizado.....	15
Figura 1.7 – Elementos ópticos entre a porta de saída do feixe do laser e a entrada na câmara de deposição.1 – Abertura; 2 – espelho; 3 – lente convergente; 4 – porta de entrada do feixe de laser na câmara de deposição.	16
Figura 1.8 – Sistema de deposição: 1 – fonte de laser; 2 – parte óptica; 3 – câmara de deposição; 4 – bombas de vácuo.....	18
Figura 1.9 – Esquema representativo do interior da câmara de deposição: 1 – porta – substratos; 2 – janela de entrada do feixe laser; 3 – feixe laser; 4 – porta – alvo rotativo, 5 – alvo; 6 – pluma de plasma; 7 – substrato.....	18
Figura 2.1– Montagem do sistema de espectroscopia óptica de emissão usado neste trabalho: 1 – janela da câmara de deposição; 2 – L ₁ ; 3 – L ₂ ; 4 – fibra óptica; 5 – monocromador; L ₁ encontra-se a uma distância da pluma de 30 cm, (igual à respectiva distância focal) e L ₂ encontra-se a uma distância da fibra óptica de 10 cm (igual à respectiva distância focal). A distância entre as duas lentes corresponde à soma das distâncias focais de cada uma, sendo de 40 cm.	24
Figura 2.2 – Espectro obtido a 1.5 mm de distância de um alvo de germânio, durante uma ablação realizada numa atmosfera de árgon a uma pressão de 0.5 mbar, com uma taxa de repetição do feixe laser de 1 Hz e uma energia do pulso de laser de 400 mJ.	26
Figura 2.3 – Inverso da função de resposta relativa do instrumento.	27
Figura 2.4 – Gráfico de $\ln\left(\frac{I\lambda}{Ag_k}\right)$ em função de E _k na presença da distribuição de Boltzmann [12].	30
Figura 2.5 – Perfil de linha de emissão registada por um espectrómetro ideal.	31

Figura 2.6 – Alargamento natural da linha espectral. Do lado direito dos níveis de energia encontram-se as respectivas distribuições de probabilidade. A largura a meia altura da linha de emissão é dada por $\delta v_{12} = \delta v_1 + \delta v_2$.	32
Figura 2.7 – Distribuição Lorentziana ou de dispersão com largura a meia altura de δv_N .	32
Figura 2.8 – Distribuição de Doppler ou gaussiana com largura a meia altura de $\Delta\lambda_D$ [9].	33
Figura 3.1 – Espectro não corrigido obtido no processo de ablação de um alvo de germânio para uma energia do pulso de laser de 400 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz, uma pressão de gás de 0.5 mbar e uma distância ao alvo de: (a) 1.5 mm; (b) 5.0 mm. ...	38
Figura 3.2 – Espectro não corrigido obtido no processo de ablação por laser de um alvo de silício para uma energia do pulso de laser de 400 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz, uma distância de 1.5 mm do alvo e numa atmosfera de: (a) vácuo; (b) argon com a pressão de 1.0 mbar.....	40
Figura 3.3 – Espectro não corrigido obtido no processo de ablação por laser de um alvo de silício para uma energia do pulso de laser de 600 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz, uma distância de 1.5 mm do alvo e numa atmosfera de argon com a pressão de 1.0 mbar.	41
Figura 3.4 – Modificação do espectro original, obtido no processo de ablação por laser de um alvo de germânio para uma energia do pulso de laser de 400 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz, uma pressão de 0.5 mbar e uma distância ao alvo de 1.5 mm, após: (a) correcção; (b) correcção e remoção da emissão de fundo.	43
Figura 3.5 – Ajuste Lorentziano para Ge II (602.1041 nm) a uma distância de 5.0 mm do alvo.....	45
Figura 3.6 – Ajuste linear aos pontos experimentais para o caso da ablação por laser do silício para uma pressão de 0.5 mbar, uma taxa de repetição do laser de 1Hz, uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma distância de 5.0 mm do alvo.	46
Figura 3.7 – Temperatura electrónica em função da pressão para a ablação por laser de: (a) silício; (b) germânio, comparando a zona da pluma a 1.5 mm e a 5.0 mm de distância do alvo, para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma taxa de repetição de 1Hz.	47

Figura 3.8 – Temperatura em função da energia do pulso de laser para a ablação de silício, comparando dois valores de pressão: vácuo e 1.0 mbar, para uma distância ao alvo de 1.5 mm.....	48
Figura 3.9 – Densidade electrónica para plumas de: (a) Germânio; (b) Silício; em função da pressão, a uma distância do alvo de 1.5 mm e 5.0 mm, para uma energia do pulso de 400 mJ e uma taxa de repetição de 1 Hz.....	52
Figura 3.10 – Densidade electrónica (N_e) em função da energia do pulso de laser para a ablação de silício, comparando dois valores de pressão: vácuo e 1.0 mbar, para uma distância ao alvo de 1.5 mm.....	53

Comunicações

Optical emission spectroscopy of the plasma plume during laser ablation of Si/Ge targets, L. Marques, L. Costa, M. M. D. Ramos, M. J.M. Gomes, comunicação em poster apresentada na 17th International Colloquium on Plasma Processes.

(Marselha – França, Junho 2009)

Pulsed laser deposition of Si/Ge nanoparticles: experimental and ab initio study of particle formation, A. J. Martins, L. Costa, M. M. D. Ramos, M. J. M. Gomes, L. Marques, comunicação em poster apresentada na 6th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies.

(Salónica – Grécia, Julho 2009)

Motivação

Dispositivos de memória flash, que utilizam nanopartículas para o armazenamento de carga, têm vindo a receber especial atenção nos últimos anos devido ao seu excelente desempenho e elevada capacidade de memória e de miniaturização. As nanopartículas de Si/Ge têm sido consideradas boas candidatas para melhorar o desempenho e a miniaturização destes dispositivos. Várias técnicas têm sido utilizadas na produção destas estruturas de memória. A deposição por laser pulsado é especialmente adequada para o crescimento de filmes finos de elevada qualidade e para a produção de partículas de tamanho nanométrico para estes dispositivos de memória flash, os quais requerem um controle na formação de nanopartículas e na estequiometria, homogeneidade e dimensão das camadas finas de óxido. A optimização do processo de síntese de nanopartículas por ablação laser requer o conhecimento das escalas temporais e espaciais de formação das nanopartículas, bem como do seu transporte e deposição no substrato. Neste contexto, a espectroscopia óptica de emissão constitui uma poderosa ferramenta não – invasiva para monitorizar em tempo real a composição da pluma e a cinética das espécies resultantes da ablação laser, permitindo controlar o processo de produção de nanopartículas.

Neste trabalho foi efectuada a montagem de um sistema de espectroscopia óptica de emissão para analisar as plumas induzidas durante a ablação de alvos de silício e de germânio usando um laser pulsado de excímeros KrF ($\lambda = 248$ nm). Os resultados obtidos permitem conhecer em detalhe a composição e a temperatura do vapor ejectado do alvo após a ablação. Estes parâmetros conjuntamente com os parâmetros termodinâmicos do material determinam o processo inicial de nucleação.

Este trabalho insere-se no âmbito de um projecto mais amplo tendo como objectivo a modelação do processo de deposição por laser pulsado de nanopartículas. Assim, a informação adquirida por espectroscopia óptica de emissão sobre a dinâmica da pluma é de extrema relevância para a modelação da deposição por laser pulsado.

Capítulo 1

Ablação por Laser

Ablação por laser é um processo de remoção de material da superfície de um sólido por irradiação com um feixe de laser. Para baixas fluências do feixe de laser (densidade de energia por unidade de área), o material é aquecido através da absorção da energia do feixe de laser e evapora. Para fluências do laser elevadas a superfície do sólido absorve fortemente a radiação electromagnética conduzindo à vaporização directa do material, que é tipicamente convertido num plasma constituído por um gás contendo espécies neutras e iões, nos estados fundamental e excitado, e electrões com uma distribuição de carga aproximadamente neutra e exibindo um comportamento colectivo [1]. A figura 1.1 mostra uma pluma de plasma de silício formada imediatamente à frente da superfície do alvo, durante o processo de ablação realizado neste estudo.



Figura 1.1– Pluma de silício produzida por ablação laser.

Normalmente, o termo ablação por laser refere-se à remoção do material utilizando um laser pulsado mas também é possível utilizar um feixe de laser contínuo de intensidade elevada. Sendo o sólido irradiado por um feixe de laser pulsado repetidamente, o material ejectado pode condensar numa outra superfície dando origem ao depósito de um filme fino. Este processo é denominado por **deposição por laser pulsado** – PLD (sigla em inglês referente a “Pulsed Laser Deposition”).

1.1 – Principais mecanismos envolvidos na deposição por laser pulsado

Em contraste com a simplicidade técnica, a deposição por laser pulsado é um fenómeno físico bastante complexo. Além dos processos físicos da interacção do laser com o material quando o pulso de radiação atinge o alvo, inclui a formação da pluma de plasma com espécies altamente energéticas, o subsequente transporte do material evaporado até à superfície do substrato e o processo de crescimento do filme.

1.1.1 – Interacção da radiação laser com o alvo

Nesta fase o laser é focado na superfície do alvo, sendo esta interacção um fenómeno físico muito complexo, ocorrendo muitas vezes em condições fora de equilíbrio termodinâmico, principalmente quando a densidade de energia do laser é elevada. No alvo ocorre a conversão da energia electromagnética do laser em energia electrónica, térmica, química ou mesmo mecânica. No caso dos metais, que absorvem fortemente na região do visível e do ultravioleta, o electrão de condução absorve um fóton de energia $h\nu$, aumentando a sua energia cinética. Consequentemente sucede um aumento da temperatura do gás de electrões de condução. Pela interacção electrão – fónão, a energia absorvida é transferida em parte para os átomos ou iões da rede. Para a maioria dos metais, o tempo típico de transferência desta energia é da ordem dos 10^{-12} s. A condutibilidade térmica do material determina a taxa com que o calor é transferido para o seu interior. A profundidade de penetração do calor de condução, para bons condutores térmicos, é caracterizada por $\sqrt{K \tau}$, onde K é a difusividade térmica e τ é a duração do pulso do laser. Para que ocorra absorção de radiação significativa nos semicondutores, como o silício e o germânio, a energia do fóton incidente deve exceder o intervalo de energia proibida entre as bandas de valência e de condução, E_g . Deste modo, ocorre a transição de um electrão da banda de valência para a banda de condução formando-se pares electrão – lacuna. Os electrões e as lacunas ficam com energia cinética dada por $h\nu$

– *Eg*, a qual é rapidamente compartilhada com vibrações da rede cristalina, provocando o aquecimento de todo o material numa escala de tempo de 10^{-12} s. Na figura seguinte encontram-se esquematizados os mecanismos que ocorrem nesta fase da interação do laser com a superfície do alvo.

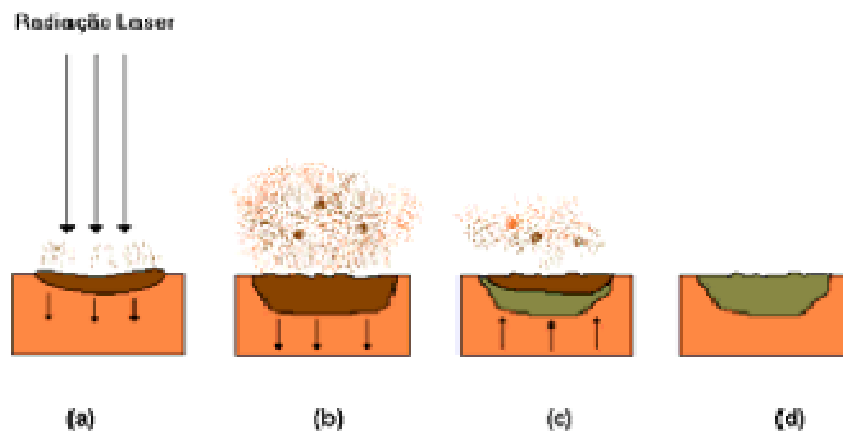


Figura 1.2 – Representação dos processos básicos originados pela acção do laser pulsado [2].
 (a) – Absorção da radiação e formação da camada líquida que se expande para dentro do sólido,
 (b) – A interface líquido – sólido continua a propagar-se no interior do sólido com um aumento significativo da taxa de evaporação, (c) – A interface líquido – sólido retrai-se diminuindo a taxa de evaporação, (d) – Finalmente termina a extração de material e aquele que se encontra fundido na superfície do mesmo cristaliza originando uma textura superficial.

A taxa de remoção instantânea do material depende da fluência do laser incidente no alvo. Para densidades de energia suficientemente altas e pulsos de curta duração, todos os elementos no alvo atingem a sua temperatura de evaporação e os materiais que se separam da superfície do alvo têm a mesma estequiometria deste. Isto conduz à erupção de uma pluma de plasma com elevada velocidade, deixando uma cratera na superfície do sólido [1].

1.1.2 – Transporte do material evaporado do alvo

Imediatamente após a interação do laser com a matéria, as partículas que deixam o alvo colidem umas com as outras atingindo-se o equilíbrio termodinâmico local [3]. Uma fracção das partículas emitidas volta à superfície do alvo, assumindo-se que condensam, caso exista uma pressão de vapor adequada durante a irradiação. Para uma certa fluência do laser, o rápido aquecimento sobrepõe-se à difusão térmica e às perdas de radiação e a evaporação procede de uma forma não linear. É, então, removida uma quantidade significativa de material e forma-se uma pluma de plasma luminosa [3], que se expande de forma adiabática. Os materiais emitidos tendem a mover-se em direcção ao substrato de acordo com as leis da dinâmica dos gases. A forma da pluma é descrita pela função $\cos^n \theta$ [4], onde θ é o ângulo entre a normal ao alvo (direcção da pluma) e o feixe de laser, como se pode observar na figura 1.3, e o índice n toma valores entre 2 e 15, dependendo do tipo de material do alvo e das condições de processamento [4].

A distância do alvo ao substrato é importante no controle da distribuição angular da pluma.

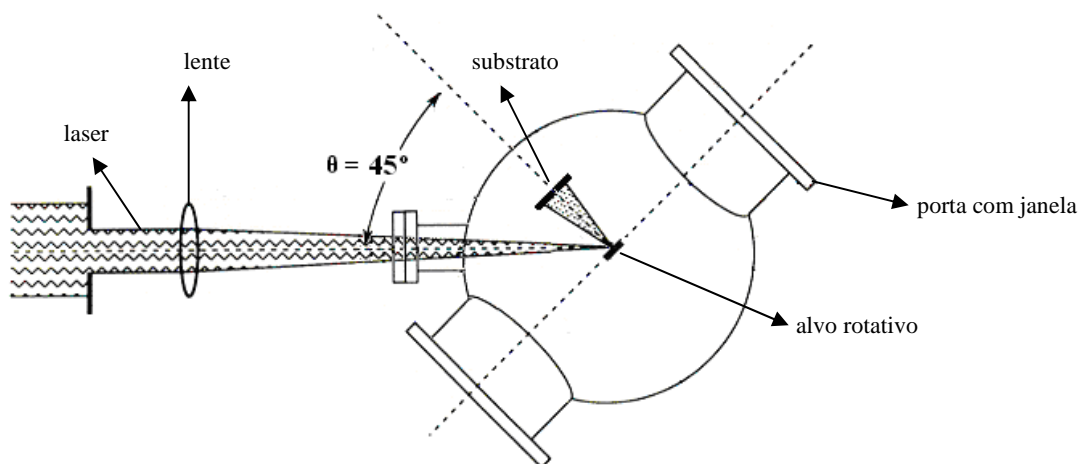


Figura 1.3 – Ilustração esquemática do sistema PLD utilizado neste trabalho.

1.1.3 – Deposição dos materiais, nucleação e crescimento do filme no substrato

O crescimento dos filmes no substrato ocorre através da condensação dos átomos/moléculas/partículas da pluma de plasma quando chegam ao substrato. O processo de condensação inicia-se pela fixação à superfície do substrato (adsorção) das espécies que aí chegam. Os átomos adsorvidos movimentam-se sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar pequenos aglomerados de material, denominados de núcleos, distribuídos aleatoriamente pela superfície do substrato. Este processo é denominado por nucleação. Os núcleos crescem à medida que mais átomos interagem com estes. Quando os núcleos entram em contacto uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua deixando canais e buracos de substrato exposto, que são preenchidos, mais tarde, com novos núcleos até a formação de um filme contínuo, como esquematizado na figura 1.4.

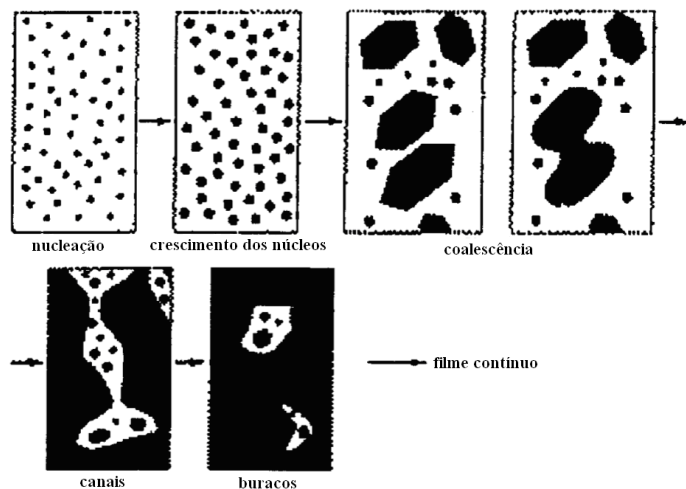


Figura 1.4 – Etapas de crescimento de um filme depositado num substrato [5].

No processo de deposição de filmes têm-se apontado três mecanismos básicos de crescimento: por ilhas (ou *Volmer-Weber*), camada por camada (ou *Frank-Van der Merwe*), e *Stranski – Krastanov*, os quais são representados na figura seguinte.



Figura 1.5 – Mecanismos básicos de crescimento de filmes finos.

O crescimento por ilhas ocorre quando núcleos estáveis se agregam no substrato e crescem em três dimensões, formando ilhas. Isto acontece quando, durante a deposição, átomos ou moléculas estão ligados mais fortemente entre si do que com o substrato. Por exemplo, filmes metálicos e semicondutores depositados sobre óxidos formam-se inicialmente por ilhas. O mecanismo de crescimento de camada por camada tem características opostas, sendo que a extensão dos núcleos menores ocorre fortemente em duas dimensões, resultando na formação de camadas planas. Neste mecanismo de crescimento, os átomos estão inicialmente mais fortemente ligados ao substrato do que entre si. O último mecanismo de crescimento, *Stranski-Krastanov*, é uma combinação dos mecanismos anteriores (ilhas e camada por camada). Neste caso, após a formação de uma ou mais monocamadas, o crescimento de subseqüentes camadas torna-se desfavorável e formam-se ilhas.

A deposição por laser pulsado é uma técnica especialmente adaptada para o crescimento de filmes nano-estruturados. Estudos experimentais comprovam a formação de nanopartículas na fase de pluma [3], isto é, as partículas libertadas do alvo aglomeram-se no plasma e posteriormente depositam-se no substrato. A taxa de formação das nanopartículas na pluma, a sua energia, tamanho e composição dependem das condições de processamento e do tipo de material utilizado. Assim, no processo de otimização do crescimento deste tipo de materiais nano-estruturados é essencial conhecer os mecanismos de formação das nanopartículas, bem como a sua dependência dos vários parâmetros de processamento.

1.2 – Influência dos parâmetros de deposição

Nesta secção são enumerados os vários parâmetros de processamento que afectam o crescimento dos filmes finos no substrato, bem como a sua qualidade.

1.2.1 – Comprimento de onda

Para realizar a ablação por laser de um material com sucesso, o comprimento de onda da radiação incidente deve estar na região de forte absorção do material. No caso do nosso estudo, como se utilizam semicondutores (silício e germânio) que absorvem fortemente na região do visível, é nessa zona do espectro electromagnético que se deve situar o comprimento de onda do feixe de laser. Uma diminuição do comprimento de onda da radiação incidente no alvo implica uma diminuição na taxa de evaporação, o que afecta a espessura dos filmes e a velocidade de crescimento dos mesmos, mas favorece a formação da sua estrutura cristalina. Quanto menor o comprimento de onda do feixe de laser, maior é a eficiência da ablação [6], mas, por outro lado, torna-se mais difícil controlar as espécies que saem do alvo.

1.2.2 – Fluência do laser

Para um dado material e um comprimento de onda fixo, a fluência do laser (densidade de energia por unidade de área) influencia o tamanho e a densidade das partículas libertadas do alvo. A fluência do laser pode ser modificada variando a energia por pulso (a potência do laser) ou a área da mancha de incidência do laser. Para uma potência de laser constante, a densidade de partículas libertadas é mais elevada para áreas de incidência menores. Em geral, existe um limiar de fluência do laser abaixo do qual dificilmente se observam partículas emitidas. Acima deste valor a densidade de partículas aumenta com o aumento da fluência do laser, sendo que, para fluências muito elevadas, a densidade de partículas estabiliza devido à saturação do processo de ablação [3].

1.2.3 – Pressão do gás

A ablação pode ocorrer tanto em vácuo como em atmosfera gasosa. Na ablação em vácuo as pressões típicas são da ordem de 10^{-4} Pa. Pressões maiores conduzem à diminuição da energia cinética das partículas da pluma pelo efeito das colisões com os átomos do gás provocando um abrandamento destas. Em vácuo praticamente não ocorrem colisões entre 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.

Quando a pressão aumenta as espécies em fase de vapor podem sofrer colisões suficientes para que ocorra nucleação e crescimento das partículas antes de atingirem o substrato. O facto do seu tamanho aumentar com a pressão sugere que as partículas são formadas pelas espécies da pluma e não pelas gotículas líquidas. Uma vez que o mecanismo de crescimento das partículas é por difusão, o tempo de permanência das partículas na pluma controla o seu tamanho. Quanto mais tempo permanecerem na pluma, maiores serão as partículas. A composição destas partículas está relacionada com a temperatura de vaporização dos elementos, sendo independente do seu tamanho [3].

Gases reactivos podem ser introduzidos na câmara para compensar a perda de um elemento constituinte, como oxigénio ou azoto em certos materiais. Um método eficiente de obter óxidos metálicos é evaporar o metal numa atmosfera de oxigénio, favorecendo a oxidação antes da deposição. Assim, a adição deste tipo de gases permite depositar óxidos, nitretos e hidretos a partir de alvos metálicos.

1.2.4 – Duração do pulso e taxa de repetição

Os intervalos de tempo curtos em que ocorrem os fenómenos de interacção da radiação laser com o sólido são os que determinam as características únicas da técnica PLD. À medida que esses intervalos de tempo diminuem, o processo afasta-se das condições estabelecidas pelas técnicas de evaporação térmicas. Está demonstrado que estas técnicas não são eficientes quando se trata de acomodar vários sistemas químicos

sobre o mesmo substrato, devido ao facto de que, na maioria das vezes, as condições de crescimento necessárias para um deles resultam na decomposição de outro. Lasers com pulsos longos produzem uma maior concentração de impurezas nos filmes.

O intervalo de tempo entre evaporações sucessivas está determinado pela taxa de repetição do pulso laser. Por outro lado, a mobilidade dos átomos na superfície do substrato depende da temperatura do substrato. Para altas temperaturas de substrato os fenómenos de difusão superficial são favorecidos, aumentando a mobilidade dos átomos. Se o tempo médio de difusão for comparável com o intervalo de tempo entre duas evaporações sucessivas, a nova camada de átomos altera as condições de deposição da camada anterior, produzindo a evaporação de alguns dos seus átomos, afectando a estequiometria e a estrutura cristalina dos filmes depositados.

1.2.5 – Distância do alvo ao substrato

A distância a que é colocado o substrato em relação à superfície de evaporação, afecta directamente a espessura dos filmes. Mantendo constantes todos os outros parâmetros e aumentando a distância alvo – substrato, observa-se uma drástica diminuição da espessura do filme [2]. A expansão da pluma tem uma forma cónica invertida cuja área da superfície da frente (área da base do cone) aumenta com o aumento do raio. Se esta área aumenta, a densidade de partículas que alcança a superfície do substrato por unidade de área é menor e, portanto, a taxa de deposição será menor. A pluma arrefece durante a expansão diminuindo a energia cinética das partículas. Para distâncias muito próximas entre o alvo e o substrato o resultado é também prejudicial. Se o substrato é colocado dentro da área quente do plasma então são favorecidos os processos de re-evaporação e segregação afectando a estequiometria do filme depositado e aumentando a concentração de defeitos. Quando o filme é depositado em vácuo, o efeito da alteração desta distância reflecte-se principalmente na distribuição angular do fluxo de partículas ejectadas [3].

Os efeitos da distância do alvo ao substrato e da pressão estão inter-ligados. Devido ao aumento das colisões entre a pluma e as moléculas do gás, a dimensão da pluma diminui com o aumento da pressão. Quando a distância do alvo ao substrato é muito

pequena não há diferenças no tamanho das partículas. À medida que a distância aumenta diminui a proporção das partículas mais pequenas e aparecem partículas de dimensões maiores, indicando a sua aglomeração durante o voo.

1.2.6 – Temperatura do substrato

A escolha da temperatura do substrato é muito importante no resultado final da deposição. A primeira influência deste parâmetro é na mobilidade dos átomos na superfície em crescimento. Um aumento dessa mobilidade favorece a formação da estrutura cristalina e aumenta o tamanho de grão dos filmes. A aderência do filme ao substrato também aumenta com o aumento da temperatura do substrato, devido à possibilidade de difusão dos átomos do filme para o interior da estrutura do substrato. Existe uma temperatura crítica do substrato, T_c , abaixo da qual é desfavorecida a formação da estrutura cristalina do filme depositado e a sua composição afasta-se da estequiometria ideal. Esta relação pode ser explicada tendo em conta que a velocidade de cristalização está relacionada com a temperatura do substrato (T_s). As perdas de calor do material condensado através do substrato dependem de T_s . Se $T_s < T_c$, a diferença de temperatura entre a pluma e o substrato é elevada, conduzindo a um aumento da taxa de arrefecimento. Como consequência, a distância média de difusão diminui, formando-se pequenos cristais com poucos átomos e fracamente ligados ao resto da estrutura cristalina. Quando o próximo fluxo de partículas chega ao substrato, a camada em formação aumenta sua temperatura favorecendo a re-evaporação dos átomos não ligados do material mais volátil.

1.3 – Vantagens e desvantagens da deposição por laser pulsado

Uma das maiores vantagens desta técnica é a sua versatilidade. Vários materiais, incluindo óxidos, metais, semicondutores e polímeros podem ser depositados por PLD, sendo apenas necessário um alvo com a composição desejada, ao contrário de outras técnicas de produção de filmes em que são necessárias diferentes fontes de precursores para cada elemento do composto desejado.

Outra grande vantagem da técnica PLD é o facto da estequiometria do alvo poder ser mantida no filme depositado [4] evitando processos de segregação. Isto ocorre devido à elevada taxa de ablação que causa a vaporização de todos os elementos ou compostos ao mesmo tempo.

A possibilidade de deposição de multicamadas, que envolve a ablação sequencial de vários alvos com o mesmo feixe de laser numa operação relativamente simples, é também uma grande vantagem desta técnica. Para tal basta ter um suporte rotativo com os vários alvos. Esta capacidade de alterar facilmente o material depositado no local, sem ser necessário a abertura da câmara de deposição, é uma vantagem única em PLD que permitiu o desenvolvimento de novos materiais bem como a fabricação de novos dispositivos.

Comparando com outras técnicas, a técnica PLD permite uma manipulação fácil uma vez que o laser é posicionado fora da câmara de deposição, podendo, o mesmo laser ser utilizado em mais do que uma câmara de deposição. Além disto, o facto de serem libertados iões com energia elevada tem uma influência importante na formação do filme, isto é, possibilita o crescimento de filmes epitaxiais em substratos com temperaturas inferiores às utilizadas noutras técnicas. Esta é uma grande vantagem pois permite evitar a degradação térmica dos semicondutores.

Outra característica importante do PLD é o facto da deposição poder ser feita em qualquer ambiente de gás e ser compatível com oxigénio e outros gases reactivos, permitindo assim uma deposição reactiva seleccionando o gás consoante o composto que se pretende obter.

Para além de todas estas vantagens é de referir ainda que esta é uma técnica de baixo custo, chegando a ter um custo até dezenas de vezes inferior a outras técnicas de produção de filmes.

Contudo, apesar da simplicidade e das inúmeras vantagens já referidas, a técnica PLD possui, naturalmente, algumas desvantagens. O facto da pluma ser altamente direccionada e com uma estreita distribuição angular contribui para que a área do filme depositado seja limitada, pois geralmente a secção transversal da pluma é da ordem dos cm^2 . Esta é uma das desvantagens desta técnica pois, assim, torna-se mais difícil controlar a uniformidade da espessura dos filmes produzidos. Este problema pode ser resolvido, em certa medida, fazendo o varrimento do laser numa área do alvo maior através de um sistema de rotação e translação do alvo e do substrato.

Um dos maiores problemas da técnica PLD é a existência de salpicos, intrínsecos ao processo de ablação laser, o que pode dar origem a esguichos ou partículas de grandes dimensões que, posteriormente, se depositam na superfície do substrato, resultando num filme não homogéneo [7]. Estas partículas podem afectar o crescimento das camadas depositadas no substrato e as propriedades eléctricas do filme. Do ponto de vista industrial este é um aspecto grave, pois afecta o funcionamento do dispositivo onde está inserido o filme produzido. Têm sido desenvolvidos diferentes métodos para reduzir a formação de salpicos, nomeadamente, a utilização de um filtro de partículas permeável a partículas de grande velocidade que remove as partículas mais lentas. Outra possibilidade consiste em utilizar um alvo de elevada densidade e de superfície lisa e, após cada deposição polir o alvo. Outro método possível é diminuir a fluência do laser e a taxa de deposição [4].

1.4 – Montagem experimental

1.4.1 – O Laser

A maior parte dos materiais usados para a ablação exibem uma forte absorção na região espectral 200-400 nm, pelo que o comprimento de onda dos lasers utilizados para ablação laser situa-se, normalmente, neste intervalo de valores.

Os lasers mais utilizados em ablação por laser pulsado são:

- Lasers Nd^{+3} :YAG – sistemas de estado sólido em que os iões de neodymium servem como meio activo e estão presentes como impurezas no YAG (yttrium aluminium garnet). Apesar da emissão fundamental deste laser ocorrer aos 1064 nm, na região do infravermelho, é possível produzir luz no ultravioleta usando um cristal não linear, onde o harmónico fundamental pode ser duplicado com uma eficiência de até 50%, obtendo-se assim comprimentos de onda de 532 nm. Para diminuir ainda mais o comprimento de onda, a radiação com o comprimento de onda de 532 nm é misturada noutra cristal com a radiação fundamental residual produzindo o terceiro harmónico de 1064 nm com o comprimento de onda de 354 nm e uma eficiência de 20%. Actualmente um laser de Nd^{+3} : YAG comercial consegue produzir energias de 2J/pulso.

- Lasers de excímeros – sistemas gasosos cujas moléculas activas são constituídas por halogenetos de gases nobres. Ao contrário dos lasers de Nd:YAG, os lasers de excímeros emitem directamente radiação ultravioleta. É comum encontrar este tipo de lasers com energias de 1J/pulso. Estes sistemas podem atingir uma taxa de repetição do pulso superior a 100Hz com energias próximas de 500 mJ/ pulso, sendo esta uma vantagem em relação aos lasers de Nd:YAG. Assim, é muito frequente a opção pela utilização de lasers de excímeros no processo de ablação dos materiais. Na tabela 1.1 evidenciam-se alguns exemplos de lasers excímeros e o respectivo comprimento de onda de emissão [8].

Tabela 1.1 – Exemplos de moléculas activas de lasers de excímeros e respectivos comprimentos de onda de emissão.

Molécula	Comprimento de onda (nm)
ArCl	175
ArF	193
KrCl	222
KrF	248
XeBr	282

No presente trabalho utilizou-se o laser de excímero KrF (marca LAMBDA PHYSIK), com comprimento de onda de emissão de 248 nm e duração do pulso de 7ns. A figura 1.6 mostra o laser utilizado neste estudo.



Figura 1.6 – Laser de excímeros KrF utilizado.

1.4.2 – A parte óptica

Entre a porta de saída do feixe do laser e a janela de entrada da câmara de deposição, existem vários elementos ópticos com a finalidade de orientar e concentrar o feixe no alvo, como mostra a figura 1.7. Os elementos ópticos que levam a energia do laser até ao alvo são: lentes, aberturas, espelhos, divisores de feixe e janelas de laser.



Figura 1.7 – Elementos ópticos entre a porta de saída do feixe do laser e a entrada na câmara de deposição. 1 – Abertura; 2 – espelho; 3 – lente convergente; 4 – porta de entrada do feixe de laser na câmara de deposição.

Cuidados com a limpeza destes elementos são importantes pois impurezas, como impressões digitais e poeiras, não só interferem com o percurso do feixe de laser como podem causar danos permanentes nos elementos ópticos. As lentes são os elementos ópticos mais importantes. A função da lente é colectar a radiação proveniente da saída do laser e focar o feixe num ponto correspondente no alvo para se obter a densidade de energia necessária para a ablação. Na deposição por laser pulsado de vários filmes, um

dos parâmetros de deposição mais importantes que controla a estequiometria do filme e a qualidade cristalográfica é a densidade de energia do laser (expressa em J/cm^2) incidente no alvo. Na maioria dos casos, a densidade de energia do laser deve ser superior a um limiar mínimo de modo a obter filmes com a mesma estequiometria que o alvo.

As lentes esféricas são as mais usadas na técnica de ablação por laser, podendo também usar-se lentes cilíndricas. É aconselhável que o diâmetro da lente seja bastante maior que o diâmetro do feixe laser, de modo a reduzir o efeito das aberrações ópticas. Para este efeito são, em geral, usados diafragmas para limitar o diâmetro do feixe laser.

Também podem ser utilizados espelhos ou divisores de feixe para encaminhar o feixe laser até à câmara de deposição e ajustar com precisão a zona de incidência no alvo.

As janelas de laser, por onde o feixe do laser entra na câmara de deposição, devem ser constituídas por material óptico compatível com o comprimento de onda do feixe laser e limpas de material depositado, para evitar a diminuição da densidade de energia do feixe laser antes de chegar ao alvo.

1.4.3 - Sistema de deposição PLD

Na figura 1.8 está representado o sistema de deposição utilizado neste trabalho. Este sistema é constituído por: câmara de deposição, porta – alvo, porta – substrato, controlador do fluxo de gás e sistema de vácuo. O sistema de vácuo inclui uma bomba rotativa primária para fazer vácuo até 10^{-2} Pa, uma bomba turbo – molecular para fazer vácuo até 10^{-7} Pa, e um sistema de medição de alto e baixo vácuo. A figura 1.9 mostra um esquema do interior da câmara de deposição.

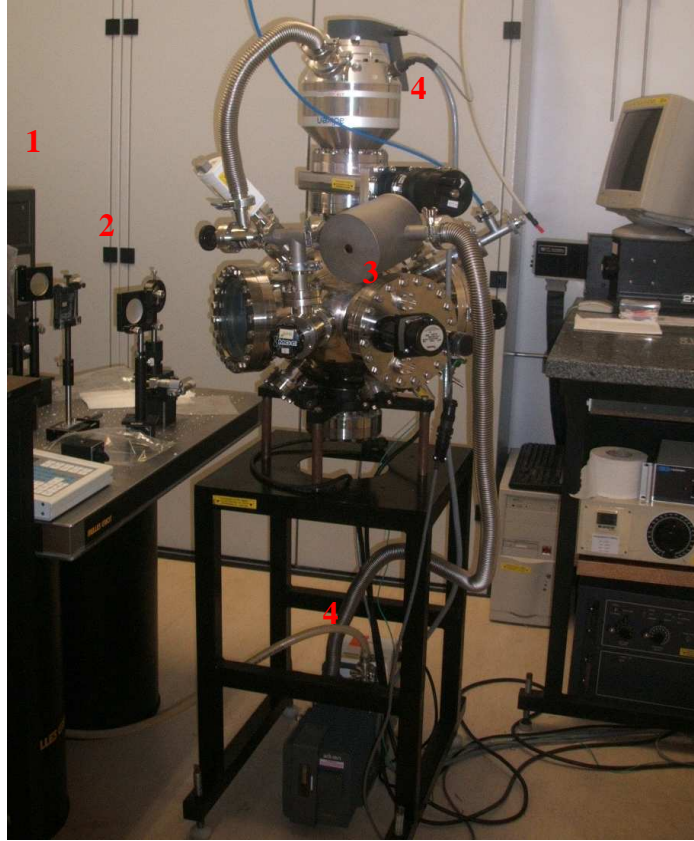


Figura 1.8 – Sistema de deposição: 1 – fonte de laser; 2 – parte óptica; 3 – câmara de deposição; 4 – bombas de vácuo.

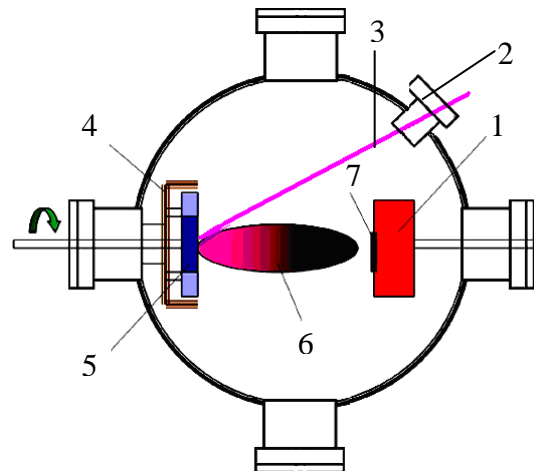


Figura 1.9 – Esquema representativo do interior da câmara de deposição: 1 – porta – substratos; 2 – janela de entrada do feixe laser; 3 – feixe laser; 4 – porta – alvo rotativo, 5 – alvo; 6 – pluma de plasma; 7 – substrato.

O ângulo entre o feixe laser e o plano de focagem no alvo é de aproximadamente 45°. A deposição é direcionada ao longo da normal ao alvo, podendo a distância entre o alvo e o substrato ser ajustada. Os alvos estão em constante rotação, de modo a ter-se uma erosão e consumo uniformes.

1.5 – Condições de processamento

Na tabela 1.2 resumem-se as condições de processamento adoptadas neste trabalho.

Tabela 1.2 – Condições de processamento.

Parâmetros	Condições usadas
Alvos	Silício e Germânio
Distância alvo – substrato	6 cm
Gás utilizado	Árgon (Ar)
Pressão da câmara de deposição	10 ⁻⁶ ; 0,5; 1.0 mbar
Laser utilizado	KrF
Comprimento de onda da radiação do laser	248 nm
Duração do pulso	7 ns
Energia do pulso	400; 600 mJ
Taxa de repetição	1 Hz

Utilizaram-se dois alvos, um de silício e um de germânio, em processos de ablação independentes. O comprimento de onda da radiação emitida pelo laser, a duração do pulso de laser e a distância do alvo ao substrato foram parâmetros mantidos constantes durante todo o processo. No caso do germânio os espectros foram recolhidos fixando a fluência do laser em 400 mJ e a taxa de repetição em 1 Hz. Variaram-se dois parâmetros: a pressão no interior da câmara de deposição e a distância a que o ponto de detecção pela fibra óptica se encontrava do alvo (designada por z). Na tabela 1.3 encontram-se resumidas as condições experimentais para o caso da ablação do germânio.

Tabela 1.3 – Condições experimentais do processo de ablação por laser do germânio.

Elemento	Pressão (mbar)	* z (mm)
Germânio (Ge)	**10⁻⁶	1.5
		5.0
	0.5	1.5
		5.0
	0.1	1.5
		5.0

* Distância do alvo ao ponto de detecção.

** Valor da pressão obtida após se estabelecer o vácuo.

No caso do silício, além da variação dos parâmetros referidos anteriormente, variou-se também a energia do pulso de laser. Na tabela 1.4 encontram-se resumidas as condições experimentais para o caso da ablação do silício.

Tabela 1.4 – Condições experimentais do processo de ablação por laser do silício.

Elemento	Pressão (mbar)	Energia do pulso de laser (mJ)	* z (mm)
Silício (Si)	**10⁻⁶	400	1.5
			5.0
	0.5	600	1.5
			5.0
	1.0	400	1.5
			5.0
1.5			

* Distância do alvo ao ponto de detecção.

** Valor da pressão obtida após se estabelecer o vácuo.

Capítulo 2

Espectroscopia Óptica de Emissão

A espectroscopia óptica de emissão é uma técnica que analisa os comprimentos de onda dos fótons emitidos por átomos ou moléculas durante a sua transição de um estado excitado para um estado de menor energia. É uma ferramenta que permite monitorizar em tempo real a composição da pluma e a cinética das espécies resultantes da ablação por laser, permitindo efectuar a correlação entre a fase de pluma e o processo de deposição do filme no substrato. A vantagem desta técnica em relação a outros métodos de estudo dos processos físicos que se passam no plasma é o facto de ser não – invasiva, isto é, não perturba o plasma, garantindo assim a sua autenticidade em todo o processo [9].

Neste capítulo são apresentados os conceitos fundamentais relacionados com esta técnica, bem como a forma de obter informação relevante sobre a pluma de plasma a partir dos espectros de emissão. É ainda apresentada a montagem experimental de espectroscopia óptica de emissão usada neste trabalho.

2.1 – Notação espectroscópica [10]

Os átomos possuem orbitais atómicas caracterizadas pelos números quânticos n (principal), l (orbital, por vezes também designado por secundário ou azimutal) e m_l (magnético orbital). O número quântico principal pode tomar todos os valores inteiros, $n \geq 1$, o número quântico orbital toma os valores $l = 0, 1, \dots, n-1$, e o número quântico magnético orbital assume, para cada valor de l , os $2l+1$ valores $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Assim, em cada nível de energia (caracterizado por um dado valor de n), há n^2 orbitais atómicas, caracterizadas pelos números quânticos n , l e m_l .

O número quântico orbital do electrão é responsável pela quantificação da intensidade do seu vector momento angular orbital (\vec{L}) sendo $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, e os números quânticos m_l (associados a cada valor do número quântico orbital l) quantificam apenas a direcção espacial do vector \vec{L} , isto é, o número de orientações espaciais possíveis de cada vector \vec{L} é igual ao número de valores possíveis dos correspondentes valores de m_l . Todas as orbitais com o mesmo valor de l e diferentes valores de m_l são energeticamente degeneradas, na ausência de um campo magnético exterior. Assim, o número de subníveis energéticos diferentes que existem corresponde ao número dos possíveis valores da intensidade do vector momento angular.

Admite-se a existência de um momento angular intrínseco do electrão, denominado por momento angular de *spin*, caracterizado pelo número quântico de spin, $s = 1/2$ e com duas orientações espaciais possíveis, dadas pelos dois valores de m_s (número quântico magnético de spin), $m_s = -1/2, 1/2$. O electrão terá então um vector momento angular intrínseco ou de *spin*, \vec{S} , com duas orientações espaciais possíveis e cuja intensidade é dada por $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$.

Define-se o vector momento angular total do electrão, \vec{J} , como sendo o vector resultante da soma dos dois vectores momento angular mencionados anteriormente, cuja intensidade é dada por $|\vec{J}| = |\vec{L}| + |\vec{S}| = \hbar\sqrt{j(j+1)}$. Conhecendo os valores dos números quânticos l e s do electrão é possível obter todos os valores possíveis do número quântico angular total do electrão, j , dado por $j = l - s, l - s + 1, \dots, l + s$. Para cada valor diferente de j tem-se um valor diferente do vector momento angular total do electrão \vec{J} e consequentemente um diferente termo energético.

Os diversos termos obtidos por acoplamento dos vectores momento angular orbital e momento angular de *spin* são representados por uma notação própria designada por **notação espectroscópica**. Nesta notação os termos designam-se por S, P, D, F, ..., consoante o valor do número quântico l do electrão é dado por 0, 1, 2, 3, ..., respectivamente. Em índice superior esquerdo aparece o valor $2s+1$, designado por multiplicidade de *spin*. Em índice inferior direito aparecem os valores de j . O número de

diferentes valores de j corresponde à multiplicidade desse estado. Para $l > s$ a multiplicidade do estado coincide com a multiplicidade de spin. Note-se, no entanto, que no termo $^2S_{1/2}$, a multiplicidade do estado é 1 embora $2s+1=2$. Por vezes, como no caso do silício e do germânio estudados neste trabalho, aparece um zero em índice superior direito do termo espectroscópico, como por exemplo, no caso da transição electrónica do germânio atómico correspondente ao comprimento de onda $\lambda = 312.4816 \text{ nm}$, $^1D_2 - ^3P_2^0$, em que o zero indica que o par de electrões está desemparelhado: um electrão está na orbital 4p e o outro está na orbital 5s, como mostra a configuração electrónica de valência correspondente, $4s^24p^2 - 4s^24p5s$.

Neste trabalho os átomos de germânio e de silício serão designados por Ge I e Si I, respectivamente, enquanto que as espécies designadas por Ge II e Si II correspondem aos iões monopositivos resultantes da ionização dos átomos de germânio e de silício.

2.2 – Sistema de espectroscopia óptica de emissão para análise de plumas em PLD

2.2.1 – Caracterização do sistema

Os plasmas contêm, em geral, um elevado número de espécies excitadas, moléculas, iões, que são formadas por uma grande variedade de processos (colisões com electrões, iões, outros processos químicos, etc.). Os processos de destruição destas espécies estão, por vezes, associados à emissão de um fóton, os quais podem escapar do plasma e ser detectados por dispositivos especiais.

Na figura 2.1 encontra-se uma imagem da montagem do sistema de espectroscopia óptica de emissão que foi utilizado para efectuar o estudo das plumas de plasma durante a ablação por laser pulsado de alvos de Si e Ge. A luz emitida pela pluma de plasma é recolhida, através de uma das janelas de observação da câmara de deposição, por um sistema óptico constituído por uma lente bi-convexa, L_1 , com uma distância focal

de 30 cm, centrada de modo a que o ponto focal se encontre sobre o eixo de simetria da pluma, e por uma segunda lente bi-convexa, L_2 , com uma distância focal de 10 cm que foca o feixe luminoso recolhido na ponta de uma fibra óptica com 1mm de diâmetro. A luz emitida pela pluma é então encaminhada pela fibra óptica até ao sistema de detecção e aquisição de dados, o qual consiste em dois equipamentos: um monocromador (Ocean Optics HR 4000, com uma rede de difracção de 300 linhas/nm, e uma resolução de 0.5 nm) que efectua a detecção do feixe luminoso e a sua separação espectral, e um computador que regista os espectros de emissão da pluma adquiridos. A distribuição espectral da luz emitida é uma característica específica da pluma que está relacionada com as espécies nela existentes e os parâmetros do plasma.

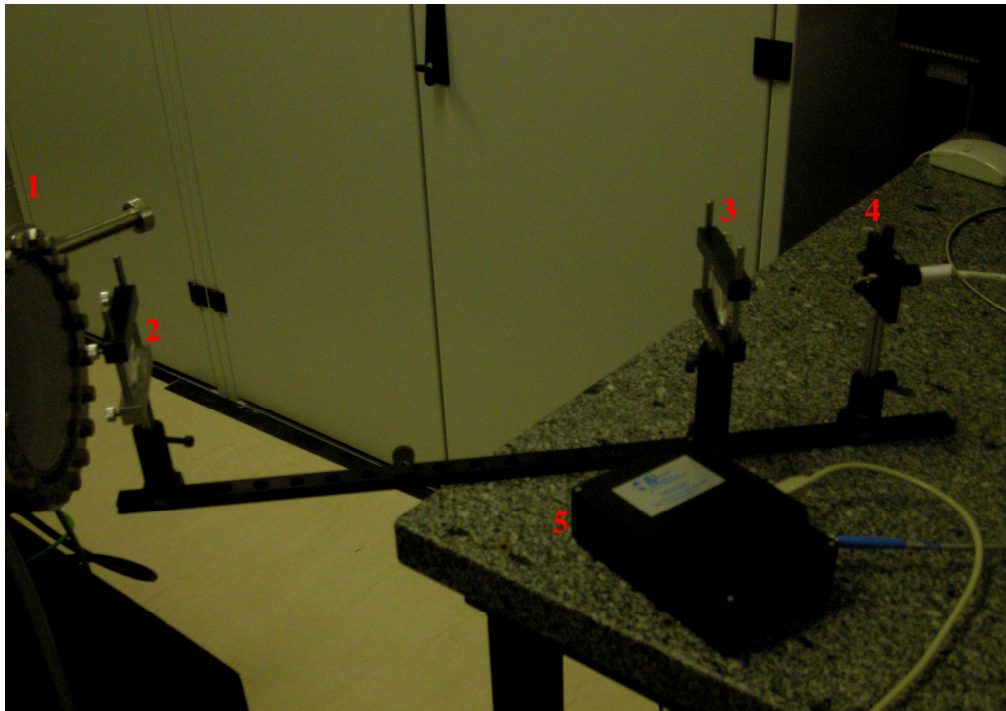


Figura 2.1– Montagem do sistema de espectroscopia óptica de emissão usado neste trabalho: 1 – janela da câmara de deposição; 2 – L_1 ; 3 – L_2 ; 4 – fibra óptica; 5 – monocromador; L_1 encontra-se a uma distância da pluma de 30 cm, (igual à respectiva distância focal) e L_2 encontra-se a uma distância da fibra óptica de 10 cm (igual à respectiva distância focal). A distância entre as duas lentes corresponde à soma das distâncias focais de cada uma, sendo de 40 cm.

Na figura 2.2 podemos observar um exemplo de um espectro de emissão registado durante a ablação de um alvo de germânio. Neste espectro podemos observar as linhas de emissão características de cada espécie e uma emissão contínua de fundo. As linhas espectrais são produzidas quando um átomo (ou ião) passa de um estado excitado (nível 2) para um estado de menor energia (nível 1), emitindo um fóton com um determinado comprimento de onda nesse processo. O processo de emissão local é isotrópico e caracteriza-se pelo coeficiente de emissão espectral a um dado comprimento de onda λ , ϵ_λ , que se define como:

$$\epsilon_\lambda = \frac{h\nu}{4\pi} N_2 A_{21} P_\lambda \quad (W m^{-3} nm^{-1} sr^{-1}) \quad (2.1)$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons emitidos, N_2 é a densidade de estados ocupados de maior energia (nível 2), A_{21} é a probabilidade de transição electrónica radiativa entre os níveis 2 e 1 e P_λ é o perfil da linha de emissão com $\int P_\lambda d\lambda = 1$. No entanto o sinal registado pelo detector é a radiância espectral dada por:

$$I_\lambda = \int_{x_1}^{x_2} \epsilon_\lambda dx \quad (W m^{-2} nm^{-1} sr^{-1}) \quad (2.2)$$

onde a integração é feita ao longo da linha de observação.

No caso de um plasma homogéneo de extensão L tem-se:

$$\epsilon_\lambda = \frac{I_\lambda}{L} \quad (2.3)$$

Se toda a radiação emitida atingir o detector sem reabsorção pelo plasma, este diz-se opticamente fino e I_λ é proporcional a ϵ_λ .

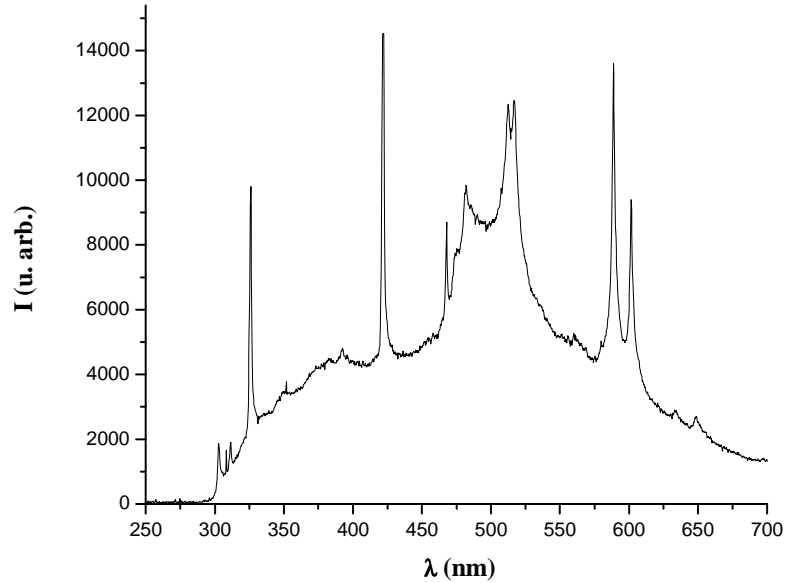


Figura 2.2 – Espectro obtido a 1.5 mm de distância de um alvo de germânio, durante uma ablação realizada numa atmosfera de árgon a uma pressão de 0.5 mbar, com uma taxa de repetição do feixe laser de 1 Hz e uma energia do pulso de laser de 400 mJ.

Além das linhas de emissão referidas observa-se, também, a presença da emissão contínua produzida pelo plasma. Este tipo de emissão deve-se à desaceleração das partículas carregadas do plasma (em especial os electrões) por acção de um campo eléctrico ou por colisão com outras partículas ou superfícies.

2.2.2 – Calibração do sistema [11]

A resposta dos dispositivos usados para análise de um feixe luminoso depende do comprimento de onda da radiação, devido ao seu próprio princípio de funcionamento e também devido à grande diversidade de componentes que os constituem. Por exemplo, as redes de difracção e os detectores têm eficiências diferentes em regiões do espectro diferentes. As lentes e as janelas da câmara de deposição, também podem afectar zonas do espectro de forma diferente. Em geral, todos estes efeitos são descritos globalmente pela curva de resposta do instrumento, a qual descreve o efeito do instrumento nas medidas de intensidade em função do comprimento de onda da radiação analisada.

Sempre que for necessário definir com precisão o perfil espectral das linhas de emissão e os rácios de intensidade de linhas diferentes, o efeito do instrumento deve ser

removido previamente dos espectros. A correcção a aplicar nos espectros devida ao instrumento pode ser de dois tipos: correcção relativa e correcção absoluta. As correcções absolutas, também designadas por correcções radiométricas, permitem ao utilizador efectuar medidas em unidades absolutas de irradiância e são efectuadas quando é necessário, por exemplo, conhecer com precisão os valores absolutos da potência radiada por uma fonte. Para a maior parte das aplicações é usada a função de resposta relativa (correcção relativa) do instrumento. Esta define-se como a razão entre as intensidades medidas com o instrumento para uma fonte de radiação normalizada e as intensidades especificadas pelo fabricante da referida fonte, sendo, em geral, a curva resultante normalizada ao valor máximo.

Neste trabalho, para se obter a função de resposta relativa do instrumento usou-se uma lâmpada de tungsténio – halogénio como fonte luminosa. A irradiância desta fonte especificada pelo fabricante obedece à seguinte equação:

$$I = \lambda^{-5} e^{A+B/\lambda} (C + D\lambda^{-1} + E\lambda^{-2} + F\lambda^{-3} + G\lambda^{-4}) \quad (mW m^{-2} nm^{-1}) \quad (2.3)$$

sendo A, B, C, D, E, F e G constantes fornecidas pelo fabricante.

Na figura 2.3 mostra-se o inverso da função de resposta relativa do instrumento, isto é, razão entre a intensidade real e a intensidade observada.

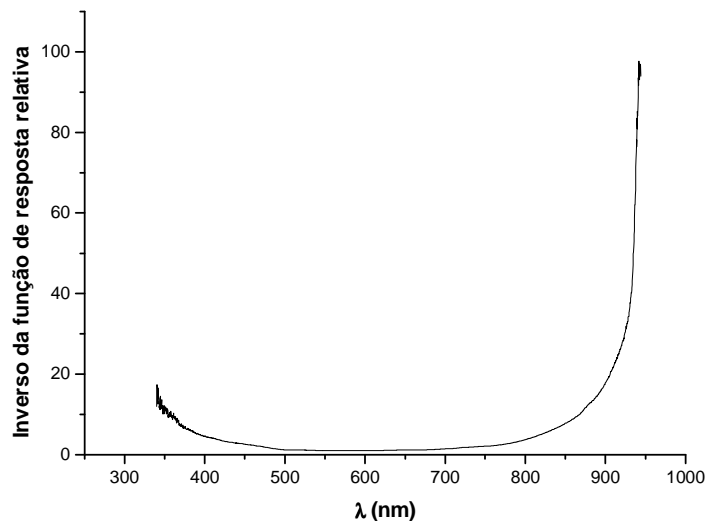


Figura 2.3 – Inverso da função de resposta relativa do instrumento.

Para obter os espectros corrigidos relativamente à resposta do instrumento multiplica-se a informação espectral observada pela curva da figura 2.3.

2.3 – Análise dos espectros de emissão: obtenção da temperatura e densidade electrónicas

2.3.1 – Temperatura do plasma

Num sistema em equilíbrio termodinâmico à temperatura T , a razão entre o número de partículas que ocupam os dois estados de energia E_j e E_k é dada pela relação de Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_k} = \frac{g_j}{g_k} e^{\frac{(E_j - E_k)}{kT}} \quad (2.4)$$

Nesta equação N_j e N_k são o número de partículas que ocupam os níveis de energia E_j e E_k , respectivamente; g_j e g_k representam o peso estatístico dos níveis de energia E_j e E_k , que é exactamente igual à degenerescência destes. A validade da relação (2.4) assenta na condição de equilíbrio termodinâmico local (ETL) em que os estados atómicos são ocupados e desocupados predominantemente por colisões e não por absorção e emissão de radiação. Neste caso T é o parâmetro que determina a energia cinética média das partículas, $\frac{3}{2}kT$, envolvidas nas colisões, as quais em ETL obedecem a uma distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann. Na prática, os processos de excitação dos átomos por colisão com os electrões são muito mais eficientes do que os que envolvem colisões entre átomos ou iões, pelo que apenas a distribuição de velocidades dos electrões é relevante e pode-se associar T à temperatura electrónica T_e . A população de um estado N_j relativamente à população total $N = \sum_j N_j$ é dada por:

$$N_j = \frac{N}{U(T)} g_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (2.5)$$

onde $U(T) = \sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$ é a função de partição.

O facto da condição de ETL implicar a predominância dos processos por colisão com os electrões implica um valor mínimo para a densidade electrónica, N_e , abaixo do qual deixa de ser satisfeita a referida condição. Este valor é dado por [9]:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T_e^{1/2} \Delta E^3 \quad (2.6)$$

onde N_e é o limite inferior para a densidade electrónica, expresso em cm^{-3} , T_e é a temperatura electrónica expressa em Kelvin (K) e ΔE é a diferença de energia entre os estados electrónicos, expressa em eV.

Uma técnica muito comum para determinar a temperatura em condições de ETL, consiste em medir a radiância espectral integrada sob o perfil da linha. Neste caso, para uma linha de emissão, correspondente a uma transição electrónica com frequência ν_{21} , pode-se escrever:

$$I_{21} = \text{const.} N_2 A_{21} \hbar \nu_{21} \quad (2.7)$$

e utilizando a equação (2.5), obtém-se:

$$I_{21} = \text{const.} g_2 A_{21} \hbar \nu_{21} e^{-\frac{E_2}{kT_e}} \quad (2.8)$$

Fazendo a representação de $\ln\left(\frac{I\lambda}{Ag_k}\right)$ (onde g_k é a degenerescência do nível de energia superior) em função da energia do nível superior, E_k (vulgarmente designado por “Boltzmann plot”) para várias linhas de emissão da mesma espécie, mas com níveis de energia superiores diferentes, pode-se obter a temperatura da distribuição de Boltzmann da espécie e, conseqüentemente, a temperatura electrónica.

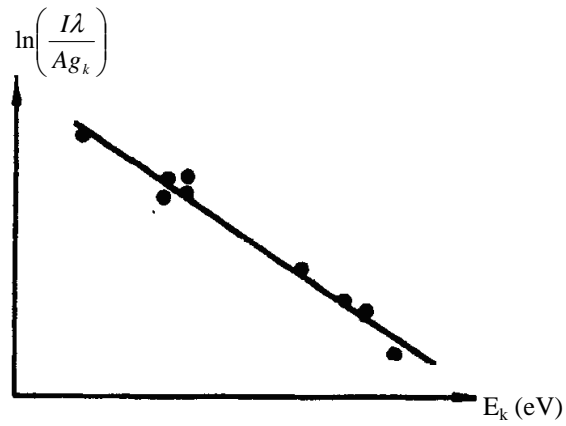


Figura 2.4 – Gráfico de $\ln\left(\frac{I\lambda}{Ag_k}\right)$ em função de E_k na presença da distribuição de Boltzmann

[12].

As principais fontes de erro deste método estão relacionadas com a incerteza associada às probabilidades de transição e com a gama de valores limitados de energia E_j , devido ao número limitado de linhas de emissão que se consegue detectar. Os valores para as probabilidades de transição e de degenerescência do nível de energia superior para as várias transições de elementos atômicos podem ser obtidas através da Nist Atomic Spectra Database [13].

2.3.2 - Densidade electrónica do plasma

Experimentalmente observa-se que as linhas espectrais vêm alargadas e, por vezes, desviadas da sua posição natural. A importância dos processos de alargamento da linha spectral é usualmente medida em termos da largura a meia altura, evidenciada na figura 2.5 por $\delta\nu$. Três diferentes processos podem contribuir para o alargamento de uma linha spectral: alargamento natural, alargamento devido ao efeito Doppler e o alargamento devido à pressão [3],[9].

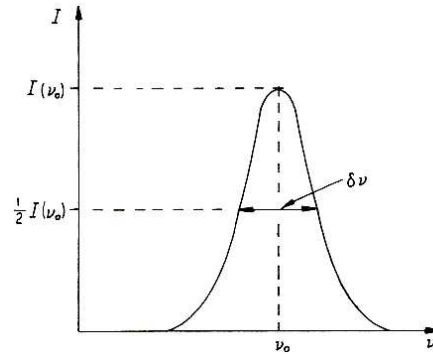


Figura 2.5 – Perfil de linha de emissão registada por um espectrómetro ideal.

2.3.2.1 - Alargamento Natural

O princípio da incerteza de Heisenberg estabelece que a incerteza na energia de um electrão num determinado nível atómico é proporcional ao inverso do seu tempo de vida naquele nível. Assim, um grupo de átomos irá produzir linhas de absorção ou emissão com uma faixa mínima de variação nas frequências dos fotões, chamada **largura natural**, da ordem de 10^{-5} nm, dado pela equação:

$$\delta\nu_N = \frac{\Delta E}{h} \propto \frac{1}{\Delta t} \quad (2.9)$$

O perfil da linha obtida depende da forma das distribuições de energia evidenciadas no lado direito da figura 2.6. Estas podem ser obtidas a partir da teoria quântica relativística de Dirac, mas a mesma forma (lorentziana) é obtida pela teoria quântica não relativística de Schrödinger.

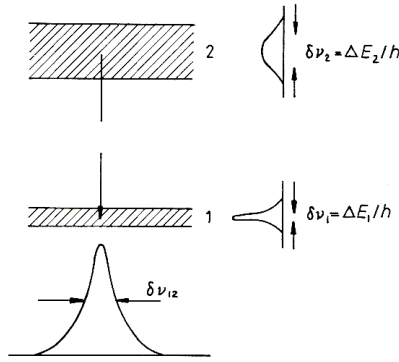


Figura 2.6 – Alargamento natural da linha espectral. Do lado direito dos níveis de energia encontram-se as respectivas distribuições de probabilidade. A largura a meia altura da linha de emissão é dada por $\delta\nu_{12} = \delta\nu_1 + \delta\nu_2$.

Como se pode ver na figura 2.7, este efeito resulta num perfil lorentziano da curva, sem causar desvio de comprimento de onda.

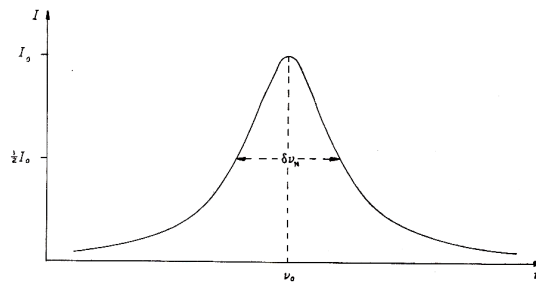


Figura 2.7 – Distribuição Lorentziana ou de dispersão com largura a meia altura de $\delta\nu_N$.

2.3.2.2 – Alargamento por efeito Doppler

Este tipo de alargamento deve-se ao movimento aleatório das espécies radiativas [12], que resulta no desvio do comprimento de onda para o vermelho ou para o azul dependendo da sua velocidade em relação ao observador. Quanto mais elevada é a temperatura do plasma mais ampla será a distribuição de velocidades. Uma vez que a linha espectral é a combinação de toda a radiação emitida, quanto maior a temperatura mais larga será a linha espectral emitida por esse gás.

A largura a meia altura da linha espectral devido ao efeito de Doppler é dada por [12]:

$$\Delta\lambda_D = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\bar{v}\lambda_0}{c} = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T_e}{M}} \quad (2.10)$$

em que $\bar{v} = (2RT_e/M)^{1/2}$ é a velocidade mais provável do movimento aleatório da partícula, R é a constante dos gases, c é a velocidade da luz, M é a massa atômica das partículas radiativas, λ_0 é o comprimento de onda da linha central e T_e é a temperatura electrónica expressa em Kelvin.

O efeito de Doppler confere à linha espectral um perfil do tipo gaussiano, como mostra a figura 2.8. Este efeito prevalece em plasmas de baixa densidade (onde ocorrem poucas colisões) e temperatura elevada. Para átomos de elevada massa atômica este efeito não é muito acentuado, podendo ser desprezado face aos restantes. Para átomos e moléculas diatómicas, M toma valores de 1 a 200 u.m.a e T_e de 300 a 10000 K de tal forma que $\Delta\lambda_D$ fica compreendido entre $7 \times 10^{-5} \lambda_0$ e $7 \times 10^{-7} \lambda_0$, o que na região do visível corresponde a $\Delta\lambda_D = 0.04 - 0.004$ nm [9].

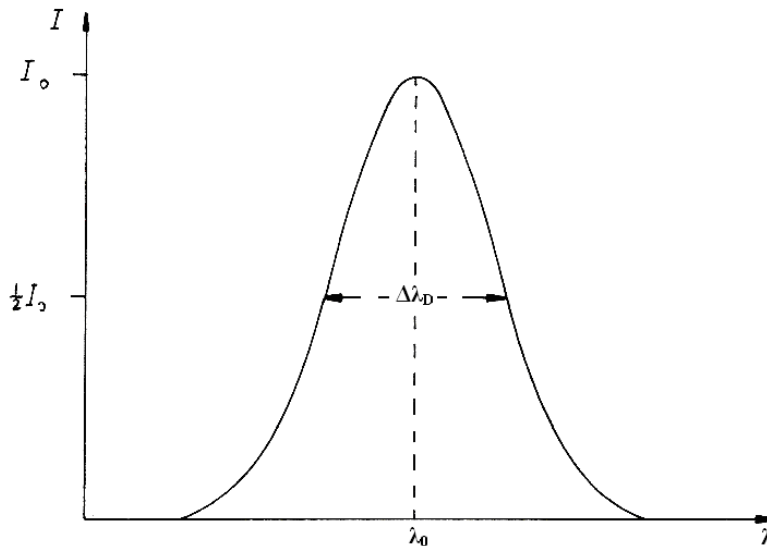


Figura 2.8 – Distribuição de Doppler ou gaussiana com largura a meia altura de $\Delta\lambda_D$ [9].

2.3.2.3 - Alargamento devido à pressão

A presença de partículas vizinhas afecta a radiação emitida por uma partícula individual. Existem dois casos em que este efeito ocorre:

Impacto: A colisão de outras partículas com as partículas que emitem radiação interrompe o processo de emissão. A duração da colisão é muito menor do que o tempo de vida do processo de emissão. Este efeito depende tanto da densidade de partículas como da temperatura do plasma. O alargamento é descrito por um perfil lorentziano e pode haver um desvio no comprimento de onda associado.

Quase estático: A presença de outras partículas modifica os níveis de energia da partícula emissora, alterando a frequência da radiação emitida. A duração deste efeito é muito maior do que o tempo de vida do processo de emissão. Este efeito depende da densidade do gás mas é insensível à temperatura. O perfil da linha espectral depende da força perturbadora, tendo em conta a distância a que se encontram as partículas que causam este efeito. Também pode ocorrer um desvio do comprimento de onda da linha espectral.

O alargamento devido à pressão também pode ser classificado pela natureza da força perturbadora da seguinte forma:

Alargamento de ressonância: ocorre quando a partícula perturbadora é do mesmo tipo da partícula emissora, o que possibilita trocas de energia entre ambos. Este efeito confere à linha espectral um alargamento simétrico mas sem desvio no seu comprimento de onda.

Alargamento de Van der Waals: ocorre quando partículas neutras perturbam as partículas emissoras através de forças de Van der Waals. Este tipo de forças actua entre quaisquer dois átomos ou moléculas mas este efeito tem uma extensão pequena, podendo ser desprezado face aos restantes [9].

Alargamento de Stark: ocorre quando as partículas perturbadoras estão electricamente carregadas, isto é, são iões ou electrões. Um átomo emissor a uma distância de um electrão ou ião é perturbado por um campo eléctrico e a interacção entre o átomo e o campo designa-se por efeito de stark. Por esta razão o alargamento devido a partículas com carga eléctrica é, por vezes, designado por alargamento de stark. Este efeito causa uma perturbação na energia dos níveis do átomo emissor proporcional à intensidade do campo eléctrico no caso do átomo de hidrogénio, e proporcional ao quadrado da intensidade do campo eléctrico para os restantes átomos. Este tipo de alargamento é o que predomina nas regiões mais densas e quentes do plasma e confere à linha espectral um perfil lorentziano, acompanhado de um desvio no seu comprimento de onda.

O alargamento da linha espectral é aproximadamente dado pelo somatório de dois termos correspondentes a duas contribuições – colisões com iões e colisões com electrões, como mostra a seguinte equação [3]:

$$\Delta\lambda = 2W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} (1 - 1.2N_D^{-1/3}) W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (2.11)$$

onde W e A são os parâmetros de colisão com electrões e iões, respectivamente, ambos independentes da densidade e variando lentamente com a temperatura [14], N_e é a densidade electrónica, N_D é o número de partículas carregadas na esfera de Debye dado pela equação:

$$N_D = \frac{1.72 \times 10^9 (T_e)^{3/2}}{(N_e)^{1/2}} \quad (2.12)$$

sendo N_e a densidade electrónica em cm^{-3} e T_e a temperatura electrónica em eV. Este cálculo só pode ser efectuado para o caso em que os valores W e A são conhecidos para a linha espectral em causa.

Como a contribuição é maioritariamente devido às colisões com os electrões, regra geral [3], despreza-se o segundo termo da equação (2.11) e a densidade electrónica pode ser determinada através da equação:

$$\Delta\lambda = 2W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (2.13)$$

2.3.3 – Concentração relativa das espécies ionizadas e neutras

Em equilíbrio termodinâmico local, quando a ionização e o processo inverso de recombinação electrão–ião são predominantemente devido a colisões electrónicas, a razão entre a densidade de iões e de átomos neutros é dada pela equação de Saha [9]:

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = \frac{2(2\pi m k T_e)^{3/2}}{h^3} \frac{U_i}{U_a} e^{-\frac{E_i}{k T_e}} \quad (2.14)$$

onde N_e , N_i e N_a são as densidades de electrões, iões e átomos, respectivamente. E_i é a primeira energia de ionização do átomo em causa, expressa em eV. O primeiro factor do 2º membro da equação é a função partição total para o electrão livre e o factor 2 incorporado neste termo é devido à contribuição dos dois possíveis estados de spin. U_i e U_a são as funções de partição parciais do ião e do átomo, respectivamente, sendo a razão entre elas aproximadamente 1, possuindo uma fraca dependência com a temperatura. A equação de Saha pode, assim, ser escrita na forma [15]:

$$\frac{N_i}{N_a} = \frac{1.98 \times 10^{21}}{N_e} (k T_e)^{3/2} e^{-\frac{E_i}{k T_e}} \quad (2.15)$$

permitindo obter a concentração relativa de espécies ionizadas e neutras, conhecida a densidade electrónica.

Capítulo 3

Discussão e Tratamento dos Resultados

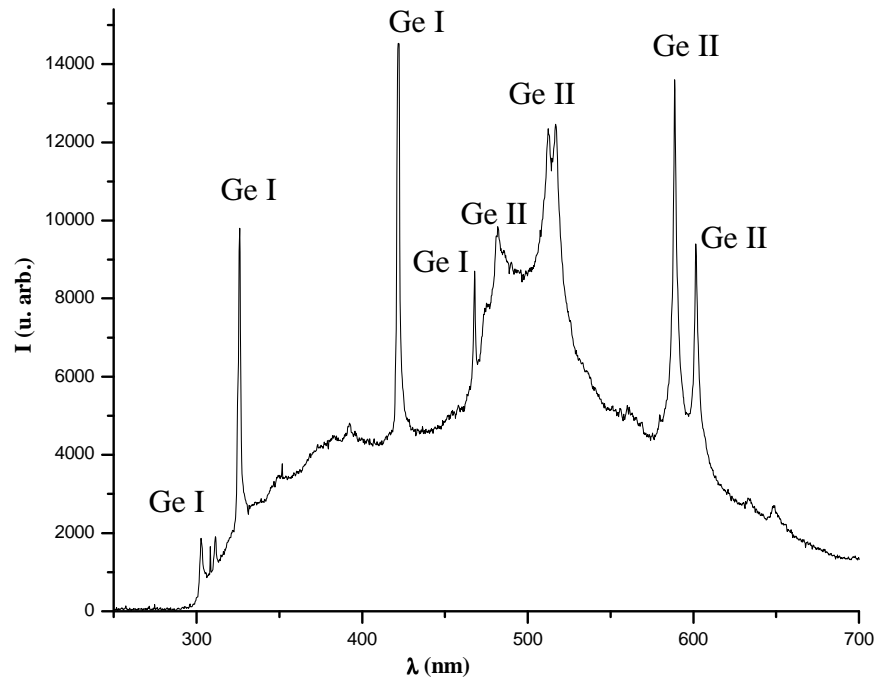
Neste capítulo são apresentados os resultados de espectroscopia óptica de emissão das plumas obtidas durante o processo de ablação por laser de alvos de Si e Ge.

Neste estudo, esta técnica é utilizada para obter dois tipos de informação, para diferentes condições de pressão, fluência do laser, tipo de alvo e distância ao alvo:

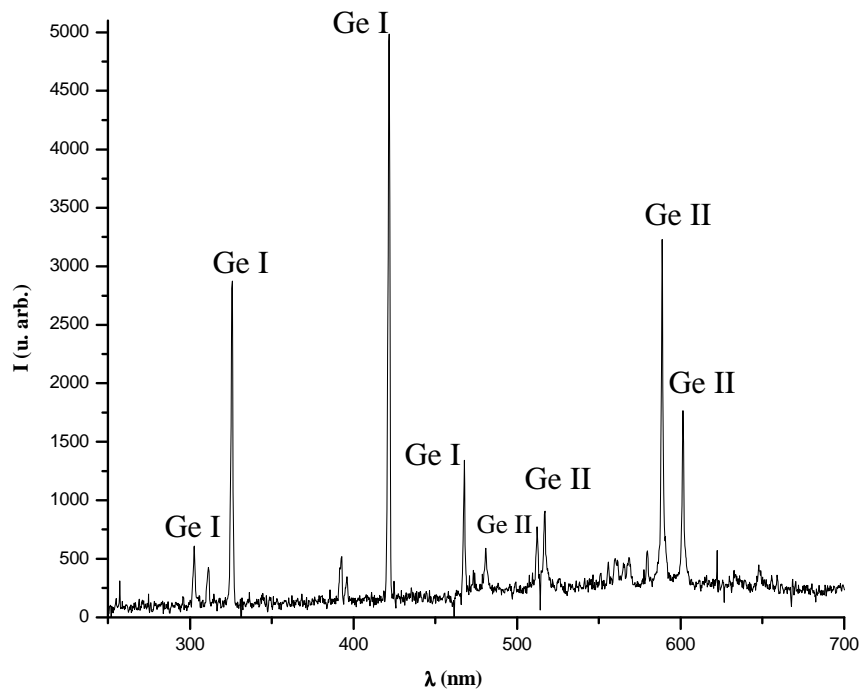
- identificação das espécies presentes na pluma;
- determinação da temperatura e densidade electrónicas e da concentração relativa das espécies neutras e ionizadas.

3.1 – Espectros de emissão obtidos: identificação das espécies na pluma

Na figura 3.1 (a) e (b) estão representados os espectros de emissão obtidos durante a ablação por laser de um alvo de germânio, numa atmosfera de árgon, para uma pressão de gás de 0.5 mbar, uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma distância ao alvo de 1.5 mm e 5.0 mm, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.1 – Espectro não corrigido obtido no processo de ablação de um alvo de germânio para uma energia do pulso de laser de 400 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz, uma pressão de gás de 0.5 mbar e uma distância ao alvo de: (a) 1.5 mm; (b) 5.0 mm.

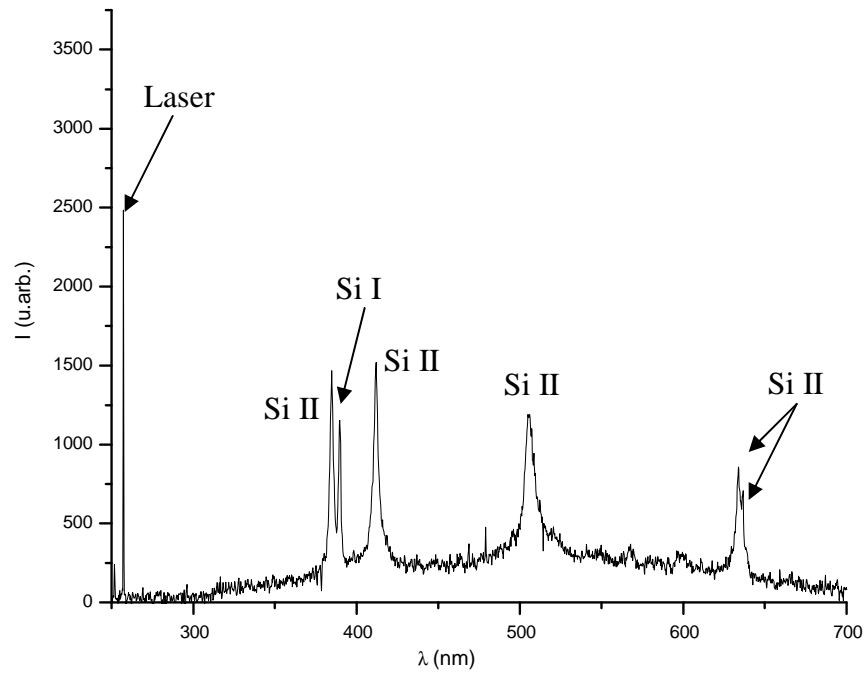
É visível a acentuada emissão contínua no espectro obtido perto do alvo, devido à recombinação das espécies carregadas (electrões e iões), dada a elevada densidade destas espécies junto ao alvo, visível pelo forte alargamento das linhas de emissão quando comparado com o espectro obtido à distancia de 5.0 mm do alvo.

Nestes espectros foi identificada na pluma a presença de átomos (Ge I) e iões monopositivos (Ge II) de germânio. Na tabela 3.1 apresentam-se as espécies de germânio identificadas. Note-se que não foi possível detectar a presença do gás inerte em nenhum dos espectros, provavelmente devido à elevada energia necessária para criar espécies excitadas de Ar comparativamente com Ge.

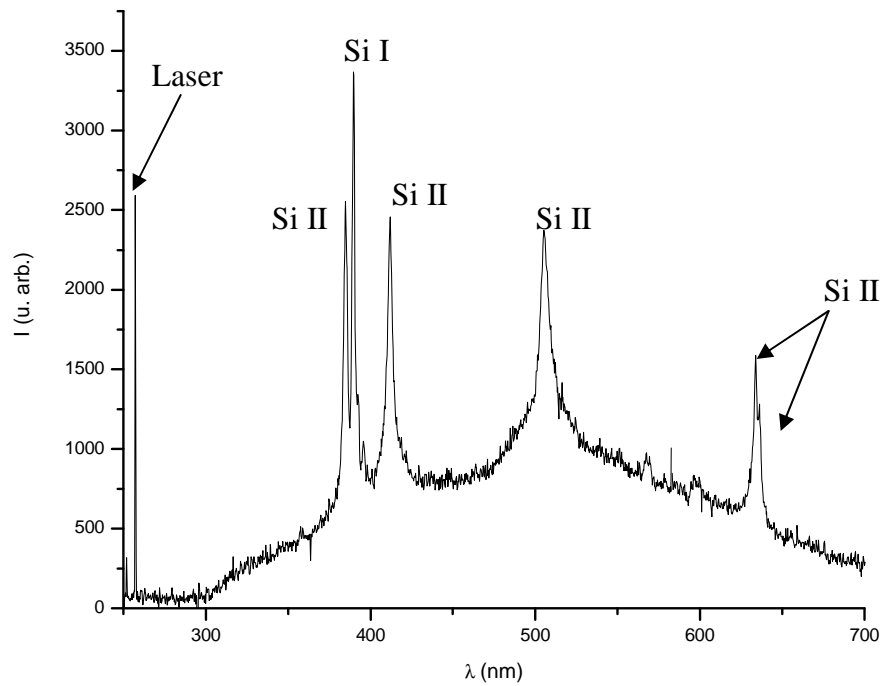
Tabela 3.1 – Comprimento de onda das transições identificadas nos espectros de germânio e respectivos detalhes das configurações electrónicas de valência [13].

Espécies detectadas	λ (nm)	Configuração electrónica de valência	Termos
Ge I	303.9	$4s^2 4p^2 - 4s^2 4p 5s$	$^1D_2 - ^1P^0_1$
	312.5	$4s^2 4p^2 - 4s^2 4p 5s$	$^1D_2 - ^3P^0_2$
	326.9	$4s^2 4p^2 - 4s^2 4p 5s$	$^1D_2 - ^3P^0_1$
	422.7	$4s^2 4p^2 - 4s^2 4p 5s$	$^1S_0 - ^1P^0_1$
	468.6	$4s^2 4p^2 - 4s^2 4p 5s$	$^1S_0 - ^3P^0_1$
Ge II	481.5	$4s^2 5p - 4s^2 5d$	$^2P^0_{3/2} - ^2D_{5/2}$
	513.2	$4s^2 4d - 4s^2 4f$	$^2D_{3/2} - ^2F^0_{5/2}$
	517.9	$4s^2 4d - 4s^2 4f$	$^2D_{5/2} - ^2F^0_{7/2}$
	589.3	$4s^2 5s - 4s^2 5p$	$^2S_{1/2} - ^2P^0_{3/2}$
	602.1	$4s^2 5s - 4s^2 5p$	$^2S_{1/2} - ^2P^0_{1/2}$

Nas figuras 3.2 (a) e (b) podemos observar os espectros de emissão obtidos durante a ablação por laser de um alvo de silício para uma energia do pulso de laser de 400 mJ, uma distância ao alvo de 1.5 mm e uma pressão de 10^{-6} mbar e 1.0 mbar, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.2 – Espectro não corrigido obtido no processo de ablação por laser de um alvo de silício para uma energia do pulso de laser de 400 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz, uma distância de 1.5 mm do alvo e numa atmosfera de: (a) vácuo; (b) argon com a pressão de 1.0 mbar.

Verifica-se em ambos os casos uma emissão contínua acentuada, o que seria de esperar pois ambos os espectros foram obtidos a partir de uma zona perto do alvo. Contudo observa-se maior intensidade das linhas espectrais e da emissão contínua no caso da ablação realizada em atmosfera de gás inerte, o que seria de esperar pois as colisões das espécies da pluma com o gás são mais frequentes.

Na figura 3.3 mostra-se o espectro de emissão de uma pluma de Si, obtida para uma pressão de gás de 1.0 mbar, a uma distância de 1.5 mm do alvo e para uma energia do pulso de laser de 600 mJ.

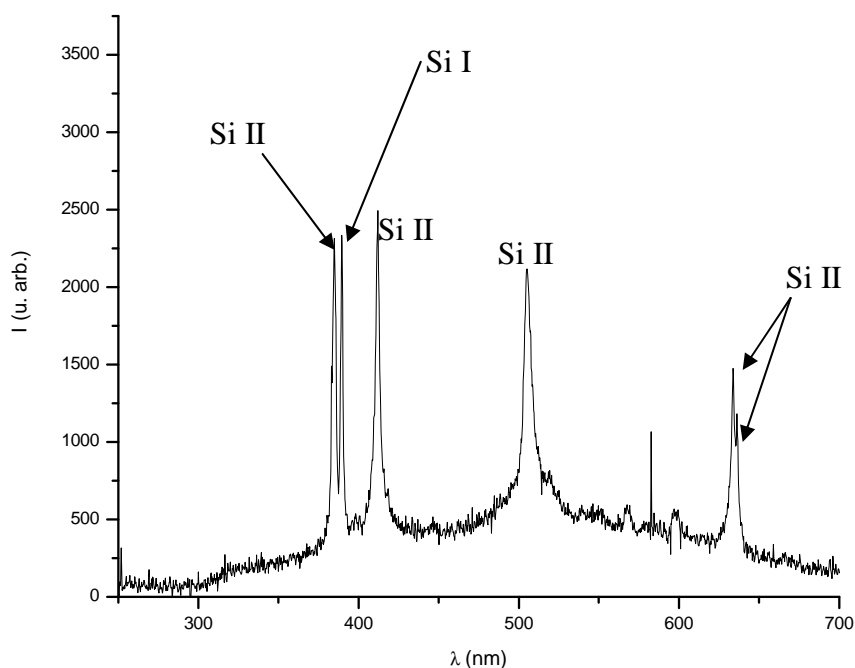


Figura 3.3 – Espectro não corrigido obtido no processo de ablação por laser de um alvo de silício para uma energia do pulso de laser de 600 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz, uma distância de 1.5 mm do alvo e numa atmosfera de árgon com a pressão de 1.0 mbar.

Na tabela 3.2 estão sumarizadas as espécies identificadas nas plumas de Si.

Tabela 3.2 – Comprimento de onda das transições identificadas nos espectros de silício e respectivos detalhes das configurações electrónicas de valência [13].

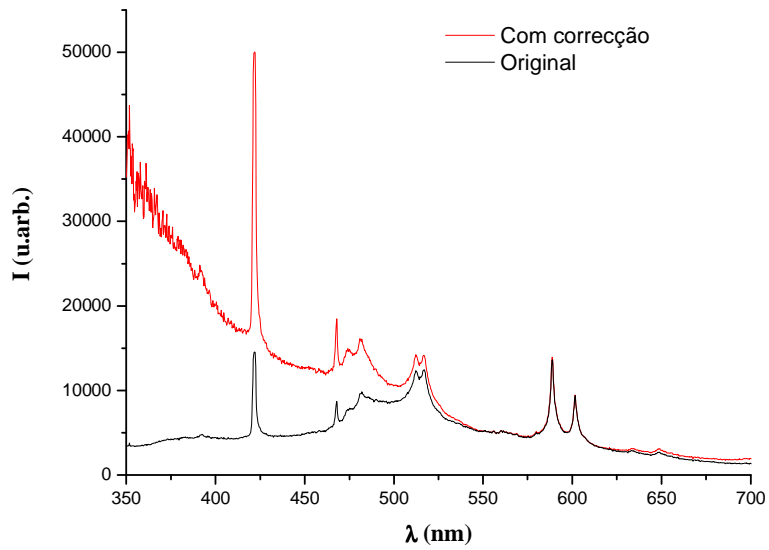
Espécies detectadas	λ (nm)	Configuração electrónica de valência	Termos
Si I	390.6	$3s^23p^2 - 3s^23p4s$	$^1S_0 - ^1P_1^0$
Si II	385.6	$3s3p^2 - 3s^24p$	$^2D_{5/2} - ^2P_{3/2}^0$
	413.1	$3s^23d - 3s^24f$	$^2D_{5/2} - ^2F_{7/2}^0$
	467.3	$3s^24f - 3s^28g$	$^2F_{5/2}^0 - ^2G_{7/2}$
	505.6	$3s^24p - 3s^24d$	$^2P_{3/2}^0 - ^2D_{5/2}$
	634.7	$3s^24s - 3s^24p$	$^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}^0$
	637.1	$3s^2 4s - 3s^2 4p$	$^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}^0$

Tal como no caso de Ge, foram apenas detectados átomos (Si I) e iões monopositivos (Si II) de silício, não tendo sido possível detectar espécies de árgon.

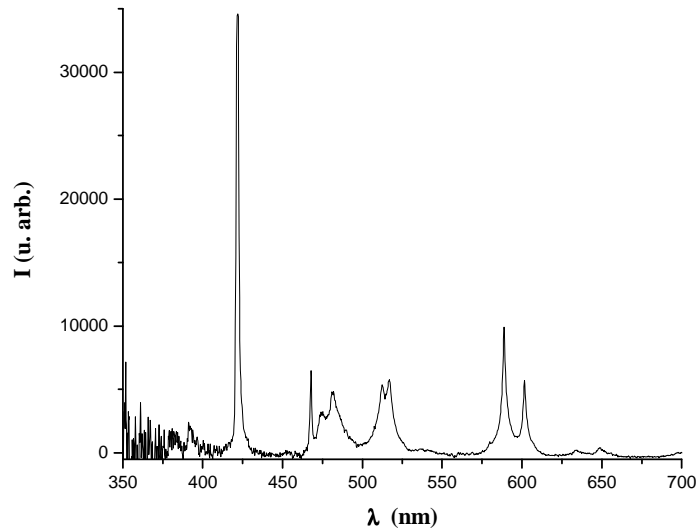
3.2 – Determinação da temperatura electrónica

A temperatura electrónica foi determinada para as várias condições usando o procedimento descrito na secção 2.3.1. É de notar que os espectros utilizados são integrados no tempo, pelo que os valores de temperatura e densidade electrónica são também valores médios no tempo.

Antes de proceder a qualquer análise sobre os espectros estes foram corrigidos multiplicando-os pelo inverso da resposta do sistema calculada e apresentada na secção 2.2.2. De seguida foi removida a emissão de fundo, utilizando o software Data Master 2003 [16], para que esta não afectasse o valor da intensidade das linhas espectrais. Como exemplo mostra-se na figura 3.4, o gráfico da figura 3.1 (a) após ter sido corrigido e removida a emissão de fundo.



(a)



(b)

Figura 3.4 – Modificação do espectro original, obtido no processo de ablação por laser de um alvo de germânio para uma energia do pulso de laser de 400 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz, uma pressão de 0.5 mbar e uma distância ao alvo de 1.5 mm, após: (a) correcção; (b) correcção e remoção da emissão de fundo.

Para o cálculo da temperatura electrónica seleccionaram-se as transições das espécies Ge II e Si II uma vez que as transições destas espécies são em maior número e possuem transições a partir de níveis de energia superior bem distintos, o que não acontece para as espécies Si I e Ge I. Na tabela 3.3 encontram-se as transições que se utilizaram para cada uma das espécies, o respectivo comprimento de onda, a energia e o peso estatístico do nível superior (E_k e g_k) e a probabilidade de transição (A).

Tabela 3.3 – Detalhes das transições electrónicas utilizadas no cálculo da temperatura electrónica [13].

Espécies detectadas	λ (nm)	E_k (eV)	g_k	A (10^8 s^{-1})
Ge II	481.5	12.41	6	0.51
	513.2	12.43	6	1.90
	517.9	12.43	6	2.00
	589.3	9.83	4	0.92
	602.1	9.79	2	0.84
Si II	385.6	10.07	4	0.44
	413.1	12.83	8	1.74
	467.3	15.48	8	0.0616
	505.6	12.52	6	1.45
	567.0	16.37	8	0.5
	634.7	10.07	4	0.584
	637.1	10.06	2	0.680

De seguida, para cada espectro corrigido, calculou-se a radiância integrada sob o perfil de cada linha espectral, para todas as linhas de emissão do Si II ou Ge II consoante o espectro. Para tal foi feito um ajuste do perfil das várias linhas usando uma função

lorentziana, o que permitiu obter directamente a área sob cada pico e a respectiva incerteza associada.

A figura 3.5 mostra um exemplo de um ajuste lorentziano à linha espectral de comprimento de onda 601.1041 nm, referente à espécie Ge II. No lado direito desta figura encontram-se os parâmetros da linha necessários para determinar a temperatura electrónica e a incerteza associada.

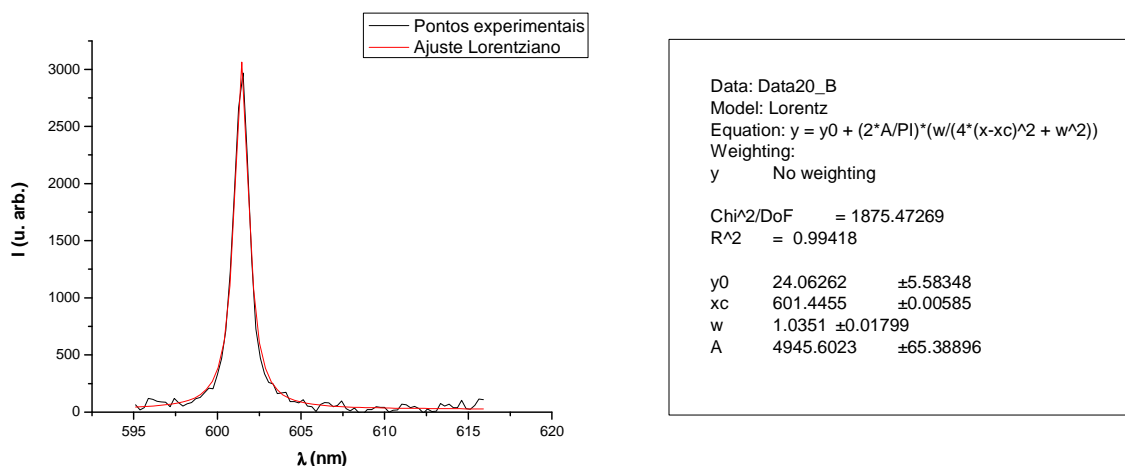


Figura 3.5 – Ajuste Lorentziano para Ge II (602.1041 nm) a uma distância de 5.0 mm do alvo.

Usando as radiâncias integradas sobre o perfil da linha (I), faz-se um gráfico de $\ln\left(\frac{I\lambda}{Ag_k}\right)$ em função de E_k (energia do nível ocupado envolvido na transição electrónica) para as várias linhas de emissão, vulgarmente designado por “Boltzmann plot”. Na figura 3.6 pode-se observar o “Boltzmann plot” para o caso da ablação por laser do silício.

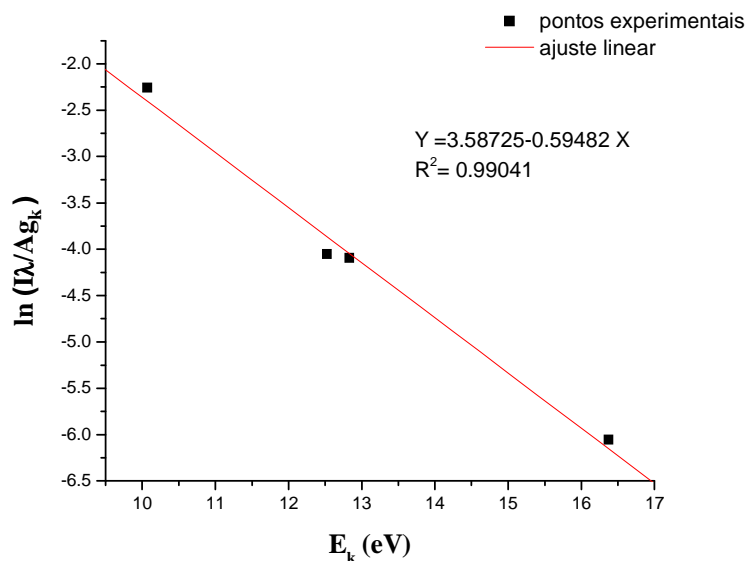


Figura 3.6 – Ajuste linear aos pontos experimentais para o caso da ablação por laser do silício para uma pressão de 0.5 mbar, uma taxa de repetição do laser de 1Hz, uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma distância de 5.0 mm do alvo.

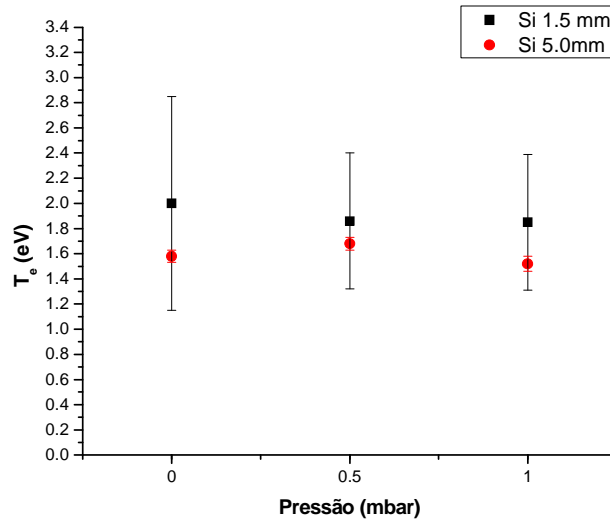
Fazendo um ajuste linear obtém-se uma recta com um determinado declive a partir do qual se obtém a temperatura electrónica bem como a respectiva incerteza a partir do coeficiente de correlação do ajuste.

3.2.1 – Temperatura electrónica em função da distância ao alvo e da pressão

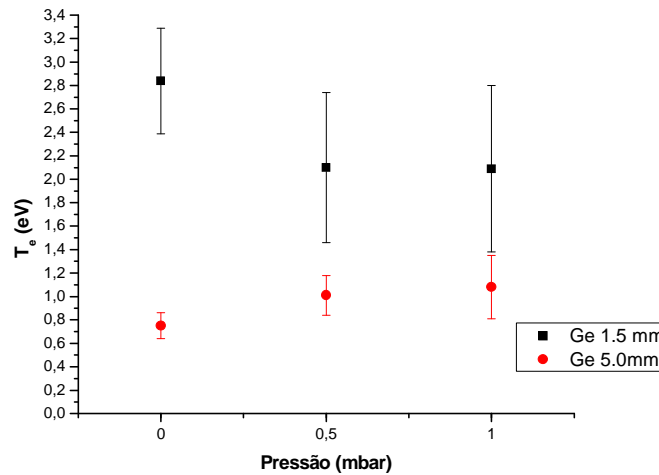
Na tabela 3.4 e figura 3.7 apresentam-se os resultados obtidos durante a ablação por laser do Si e do Ge, para uma energia de pulso de laser de 400 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz e várias pressões de gás e distâncias ao alvo.

Tabela 3.4 – Temperatura electrónica (T_e) em função da pressão, a uma distância de 1.5 mm e 5.0 mm do alvo (z), para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma taxa de repetição de 1 Hz.

Espécies	z (mm)	T_e (eV)		
		Vácuo	0.5 mbar	1.0 mbar
Ge II	1.5	2.84 ± 0.45	2.10 ± 0.64	2.09 ± 0.71
	5	0.75 ± 0.11	1.01 ± 0.17	1.08 ± 0.27
Si II	1.5	2.00 ± 0.85	1.86 ± 0.54	1.85 ± 0.54
	5	1.58 ± 0.05	1.68 ± 0.05	1.52 ± 0.06



(a)



(b)

Figura 3.7 – Temperatura electrónica em função da pressão para a ablação por laser de: (a) silício; (b) germânio, comparando a zona da pluma a 1.5 mm e a 5.0 mm de distância do alvo, para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma taxa de repetição de 1Hz.

A análise dos gráficos mostra que a temperatura electrónica diminui rapidamente com a distância ao alvo, devido ao arrefecimento provocado pela expansão da pluma. Estes resultados estão de acordo com os existentes na literatura [15]. O aumento da pressão tende a reduzir a diferença entre a temperatura a distâncias diferentes, provavelmente devido à energia transferida para o electrão livre durante a recombinação electrão-ião que compensa o arrefecimento provocado pela expansão da pluma.

3.2.2 – Temperatura electrónica em função da energia do pulso de laser

A tabela 3.5 e a figura 3.8 mostram os resultados obtidos para a temperatura electrónica durante a ablação por laser de Si, para uma distância ao alvo de 1.5 mm e diferentes pressões de gás e energias do pulso de laser.

Tabela 3.5 – Temperatura em função da pressão e da energia do pulso de laser, a uma distância de 1.5 mm do alvo de silício e taxa de repetição do laser de 1Hz.

Espécies	Pressão (mbar)	Energia do pulso de laser (mJ)	
		400	600
Si II	vácuo	T_e (eV) = 2.00 ± 0.85	T_e (eV) = 1.97 ± 0.94
	1.0	T_e (eV) = 1.85 ± 0.54	T_e (eV) = 1.93 ± 0.50

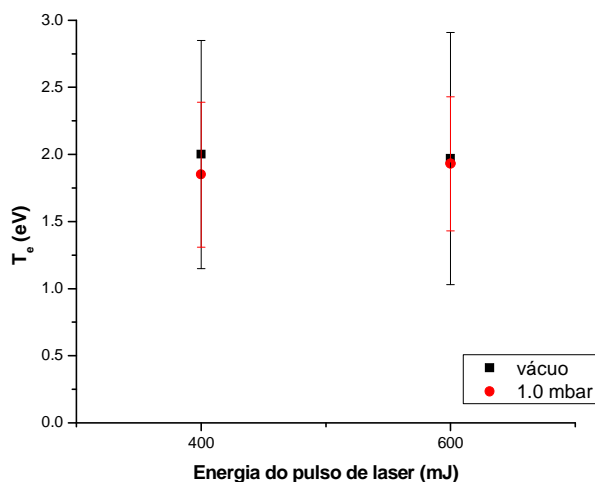


Figura 3.8 – Temperatura em função da energia do pulso de laser para a ablação de silício, comparando dois valores de pressão: vácuo e 1.0 mbar, para uma distância ao alvo de 1.5 mm.

Da análise do gráfico, apesar da elevada incerteza associada, pode-se afirmar que no caso do silício a temperatura electrónica, perto do alvo, não depende da energia do pulso de laser. A ligeira tendência de redução da temperatura electrónica com a pressão pode ser explicada pelo aumento das colisões entre os electrões e os átomos do gás.

3.3 – Determinação da densidade electrónica

As linhas espectrais apresentam uma largura a meia altura da ordem das décimas de nanómetro. O alargamento de Stark das linhas espectrais num plasma resulta de colisões com espécies carregadas e é considerado o mecanismo dominante no alargamento das linhas [17]. Outras possíveis contribuições para o alargamento dessas linhas foram consideradas e os valores obtidos encontram-se na tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Valores da contribuição do instrumento, do efeito Doppler e das colisões com iões para o alargamento evidenciado pelas linhas espectrais.

Espécies	$\Delta\lambda$ (nm)		
	Efeito Doppler $\Delta\lambda_D$	Colisões com iões $\Delta\lambda_{\text{stark_iões}}$	Instrumento $\Delta\lambda_{\text{instrumento}}$
Ge	0.05	0.01	0.5
Si	0.04	0.03	0.5

O alargamento devido ao instrumento é indicado pelo fabricante e corresponde a 0.5 nm. Este tipo de alargamento confere à linha espectral um perfil tipo gaussiano. O seu valor é tido em conta no cálculo da densidade electrónica, sendo considerado no ajuste ao perfil da linha, para determinar a largura a meia altura.

O alargamento devido ao efeito Doppler foi determinado pela equação (2.10): $\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T_e}{M}}$, em que, depois de se ter determinado o valor de T_e (em K) para cada ensaio experimental, determinou-se o valor do alargamento de cada linha com o respectivo comprimento de onda (λ_0) e tendo em conta a massa atómica (M) do germânio (72.61u.m.a) e do silício (28.086u.m.a). Os valores obtidos para $\Delta\lambda_D$ rondam os 0.05 nm, o que é bastante inferior ao alargamento evidenciado pelas linhas espectrais, pelo que se considera não ser este o efeito predominante, sendo então desprezado. Deste modo restam dois efeitos que contribuem para o alargamento das linhas: o do instrumento e o efeito stark. Este último engloba dois tipos de colisões: com electrões (primeiro termo da equação (2.11)) e com iões (segundo termo da equação (2.11)):

$$\Delta\lambda = 2W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) + 3.5A\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left(1 - 1.2N_D^{-1/3}\right) W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (3.1)$$

sendo N_e a densidade electrónica, N_D o número de partículas na esfera de Debye, W o parâmetro de alargamento dos electrões e A o parâmetro de alargamento dos iões que se encontra tabelado [18]. N_D é estimado pela equação (2.12).

Para as condições utilizadas neste estudo, a contribuição dos iões para o alargamento das linhas é pequena e tipicamente inferior a 0.03 nm pelo que o alargamento é principalmente devido ao impacto com os electrões. Deste modo, o alargamento observado nas linhas espectrais é apenas devido ao instrumento e às colisões com os electrões, conferindo à linha espectral um perfil do tipo Voight que corresponde à convolução de um perfil gaussiano com um perfil lorentziano. Este alargamento é dado pela equação (3.2):

$$\Delta\lambda_{observado} \approx \Delta\lambda_{instrumento} + 2W\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (3.2)$$

A largura observada ($\Delta\lambda_{observado}$) é obtido fazendo o ajuste de uma função Voight à linha espectral e o parâmetro W encontra-se tabelado para algumas linhas espectrais [18-24]. A incerteza associada à densidade electrónica está sobretudo relacionada com o erro relativo do parâmetro W ($\Delta W/W$) que é bastante elevado, sendo em alguns casos de 30% e chegando mesmo aos 50% [22].

Determinou-se o valor de N_D pela equação (2.12) e os resultados mostraram que $N_D \gg 2$, o que significa que o número de partículas na esfera de Debye é suficiente para se considerar o gás ionizado como um plasma, onde predominam os efeitos colectivos.

O cálculo da densidade electrónica foi feito apenas para uma linha espectral, tendo-se seleccionado a linha de maior intensidade, associada a uma única transição, cujo valor de W é conhecido e com máximo de precisão. Assim, no caso do silício escolheu-se a linha espectral relativa à espécie Si II de comprimento de onda 385.6nm. Para o germânio, pelas mesmas razões, utilizou-se a linha espectral relativa à espécie Ge II de comprimento de onda de 602.1 nm. Os parâmetros utilizados para o cálculo de N_e encontram-se na tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Valores de W utilizados no cálculo da densidade electrónica.

(Ge: $T_e = 8700\text{K}$; Si: $T_e = 25000\text{K}$)

Espécies	Transição (nm)	W (nm) [18-24]	Precisão
Ge II	602.1	0.0164	30%
Si II	385.6	0.474	50%

3.3.1 – Densidade electrónica em função da distância ao alvo e da pressão

Na tabela 3.8 e figura 3.9 mostram-se os resultados obtidos para a densidade electrónica durante a ablação por laser do Si e Ge, para uma energia do pulso de laser de 400 mJ, uma taxa de repetição de 1 Hz e diferentes pressões de gás e distâncias ao alvo.

Tabela 3.8 – Densidade electrónica (N_e) em função da pressão, a uma distância de 1.5 mm e 5.0 mm do alvo, para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma taxa de repetição de 1 Hz.

Espécies	z (mm)	$N_e (\times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$		
		Vácuo	0.5 mbar	1.0 mbar
Ge II (602.1 nm)	1.5	0.98 ± 0.33	0.99 ± 0.35	0.90 ± 0.32
	5	0.35 ± 0.13	0.23 ± 0.08	0.16 ± 0.05
Si II (385.6 nm)	1.5	2.06 ± 1.08	1.66 ± 0.93	2.00 ± 1.10
	5	1.85 ± 1.01	1.44 ± 0.78	1.17 ± 0.65

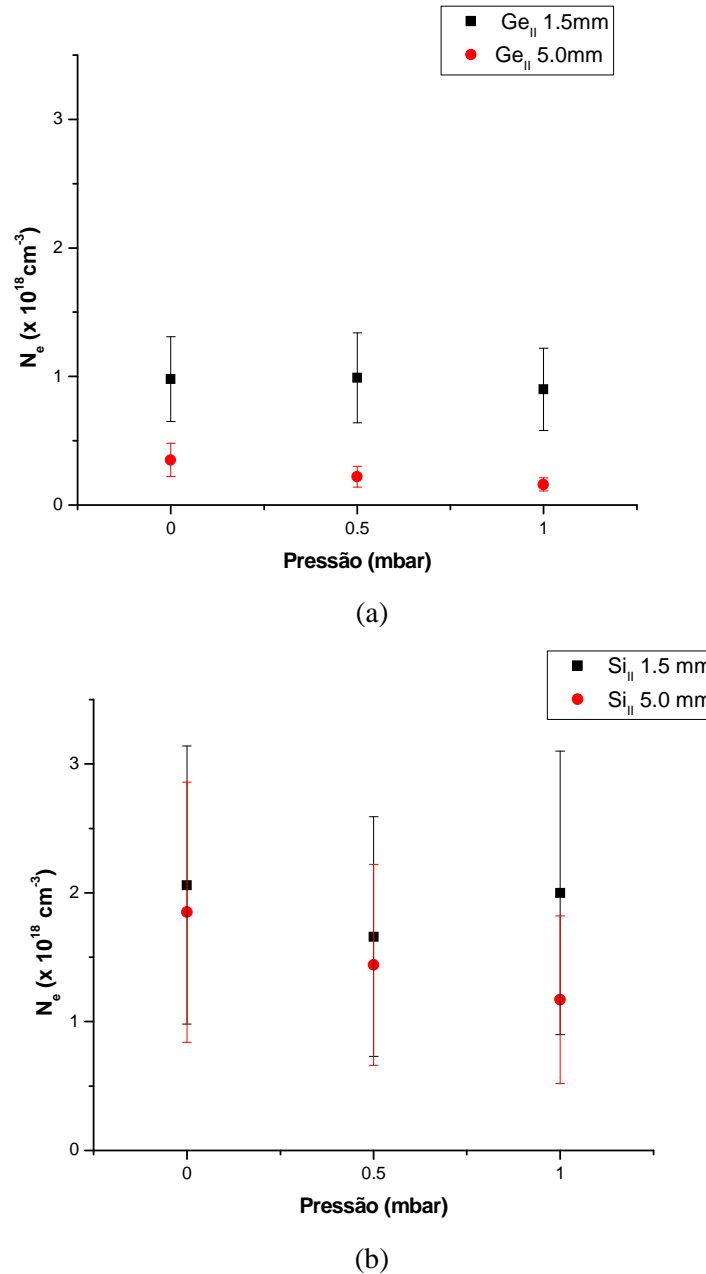


Figura 3.9 – Densidade electrónica para plumas de: (a) Germânio; (b) Silício; em função da pressão, a uma distância do alvo de 1.5 mm e 5.0 mm, para uma energia do pulso de 400 mJ e uma taxa de repetição de 1 Hz.

Pela análise dos gráficos pode-se observar que a densidade electrónica diminui com a distância ao alvo, o que se pode explicar pelo efeito da recombinação electrão-ião. Perto do alvo a densidade electrónica praticamente não é afectada pela pressão do gás, notando-se uma ligeira diminuição de N_e com a pressão para distâncias maiores ao alvo,

possivelmente devido ao aumento da recombinação electrão-ião com o aumento da pressão. Estes resultados estão de acordo com os publicados na literatura [15].

3.3.2 – Densidade electrónica em função da energia do pulso de laser

Na tabela 3.9 e figura 3.10 mostram-se os resultados obtidos para a densidade electrónica durante a ablação por laser de Si, para uma taxa de repetição de 1 Hz, a uma distância do alvo de 1.5 mm e para dois valores de pressão do gás.

Tabela 3.9 – Densidade electrónica em função da energia do pulso de laser, a uma distância de 1.5 mm do alvo de silício, para uma taxa de repetição do laser de 1 Hz e para dois valores de pressão diferentes.

Espécies	Pressão (mbar)	Energia do pulso de laser (mJ)	
		400	600
Si II (385.6nm)	vácuo	$N_e (\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}) = 2.06 \pm 1.08$	$N_e (\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}) = 2.03 \pm 1.07$
	1.0	$N_e (\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}) = 2.00 \pm 1.10$	$N_e (\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}) = 1.93 \pm 1.02$

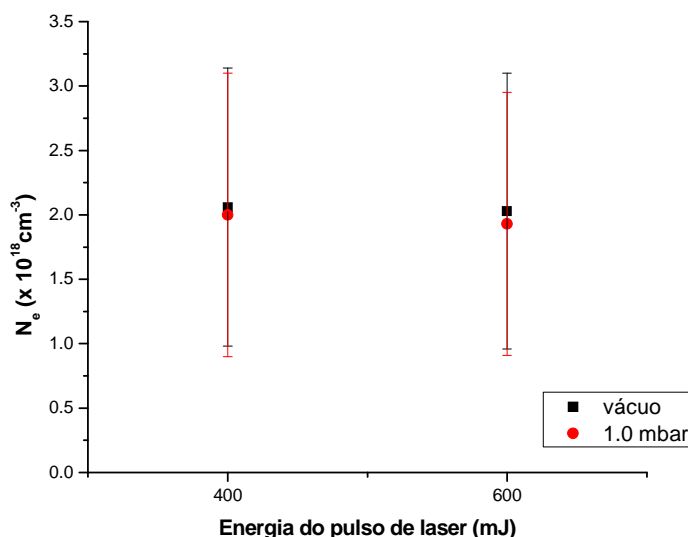


Figura 3.10 – Densidade electrónica (N_e) em função da energia do pulso de laser para a ablação de silício, comparando dois valores de pressão: vácuo e 1.0 mbar, para uma distância ao alvo de 1.5 mm.

A análise dos resultados permite observar que o aumento da energia do pulso de laser, quer em vácuo, quer em atmosfera de árgon, não afecta o valor densidade electrónica, perto do alvo. Uma possível explicação pode ser o facto de, provavelmente, se estar a trabalhar num regime de saturação do processo de ablação, pelo que, aumentando a energia do pulso de laser a densidade de partículas ejectadas mantém-se constante.

3.3.3 – Validade da condição de Equilíbrio Termodinâmico Local

A condição de equilíbrio termodinâmico local (ETL) foi verificada através da equação (3.3) para cada valor de N_e determinado:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \sqrt{T_e} (\Delta E)^3 \quad (3.3)$$

A título de exemplo mostram-se, na tabela 3.10, os valores de N_e obtidos e os valores limite para a condição de ETL, no caso da ablação por laser de um alvo de silício, para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e uma taxa de repetição de 1 Hz, para diferentes valores de pressão e distância do alvo.

Tabela 3.10 – Comparação dos valores obtidos de N_e e os valores limite para a verificação da condição de ETL.

Pressão (mbar)	z (mm)	N_e obtido (cm⁻³)	N_e limite para ETL válido (cm⁻³)
vácuo	1.5	2.06×10^{18}	8.00×10^{15}
	5.0	1.85×10^{18}	7.18×10^{15}
0.5	1.5	1.66×10^{18}	7.80×10^{15}
	5.0	1.44×10^{18}	7.41×10^{15}
1.0	1.5	2.00×10^{18}	7.80×10^{15}
	5.0	1.17×10^{18}	7.05×10^{15}

Como se pode ver pelos resultados da tabela 3.10, a condição inicialmente assumida como válida, isto é, as partículas estarem em equilíbrio termodinâmico local, é confirmada pois todos os valores obtidos para a densidade electrónica são superiores ao valor limite para que tal condição se verifique.

3.4 – Concentração relativa das espécies ionizadas e neutras

A relação para as densidades das três espécies em equilíbrio (electrões, iões e átomos) é dada pela equação de Saha (2.14):

$$\frac{N_i}{N_a} = \frac{1.98 \times 10^{21}}{N_e} (kT_e)^{3/2} e^{-\frac{E_i}{kT_e}} \quad (3.4)$$

onde E_i é a primeira energia de ionização, que tem o valor de 8.151V para o silício e de 7.90V para o germânio.

Na tabela 3.11 apresentam-se os resultados do cálculo da razão N_i/N_a , durante a ablação do Si e do Ge, para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e 1 Hz de taxa de repetição, para várias pressões e distância ao alvo.

Tabela 3.11 – Relação entre espécies ionizadas e atômicas em duas zonas da pluma localizadas à distancia de 1.5 mm e 5.0 mm do alvo em função da pressão, para uma energia do pulso de laser de 400 mJ e 1 Hz de taxa de repetição do laser.

Espécies	z (mm)	N_i/N_a		
		vácuo	0.5 mbar	1.0 mbar
Si II	1.5	51.8	43.8	34.9
	5	14.2	27.5	17.6
Ge II	1.5	602.0	141.8	152.6
	5	0.1	1.6	9.1

Da análise dos resultados pode-se concluir que perto do alvo a maior parte das espécies encontram-se ionizadas. No caso do germânio, na zona afastada do alvo a maior parte das espécies consiste em átomos de Ge.

Capítulo 4

Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvida uma montagem experimental de espectroscopia óptica, que permite obter informação relevante sobre as plumas de plasma induzidas pelo processo de ablação laser dos alvos de Si e Ge. Foi possível identificar as espécies presentes na pluma para várias posições na pluma e variando a pressão do interior da câmara e a energia do pulso de laser. A partir dos espectros de emissão obtidos determinou-se a temperatura do plasma, a densidade electrónica e a concentração relativa das espécies ionizadas e neutras, variando as condições acima referidas. Os resultados obtidos mostram que a temperatura e a densidade electrónica diminuem com a distância ao alvo, e praticamente não são afectados pela energia do pulso de laser. O aumento da pressão tende a diminuir a densidade electrónica na zona longe do alvo. A concentração relativa indica que a maior parte das espécies encontra-se ionizada perto do alvo. A análise dos resultados revelou-se difícil em, alguns casos, dada a elevada incerteza associada às medidas de temperatura e densidade electrónicas. Saliente-se igualmente que os resultados obtidos correspondem a valores médios no tempo. Neste contexto seria de grande interesse dispor de um equipamento de espectroscopia com maior resolução espectral e equipado com detectores para efectuar medidas resolvidas no tempo e simultaneamente no espaço. Seria também interessante obter a temperatura e densidade electrónica na pluma usando outras técnicas de diagnóstico de plasmas, de forma a validar os nossos resultados.

Os conhecimentos adquiridos, durante este trabalho, serão de grande relevância para a validação de um eventual processo futuro de modelação da deposição por laser pulsado de materiais nanoestruturados. A composição da pluma bem como a cinética das espécies presentes, associados a parâmetros termodinâmicos do material determinam o

processo inicial de nucleação para a formação das nanopartículas. Assim é da maior importância conhecer a temperatura e densidade das espécies no vapor ejetado do alvo que constitui a pluma, bem como a sua evolução no espaço e no tempo. Correlacionando a informação espectroscópica sobre dinâmica da pluma com o filme depositado pode-se prever o tipo de condições a utilizar para obter nanopartículas com determinada composição, estequiometria e tamanho.

Referências

1. Dwivedi, A., *Recent advances in pulsed laser ablated plasma plumes: A review*. Surface Review and Letters, 2007. **14**(1): p. 57-69.
2. González, A., *Caracterização de filmes de cds preparados pela técnica de Deposição por Laser Pulsado(PLD) in Departamento de Física*. 2002, Universidade Federal de Pernambuco: Recife.
3. Chrisey, D.B. and G.K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 1994, Nova York.
4. Bao, Q.H., et al., *Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films*. Applied Surface Science, 2005. **252**(5): p. 1538-1544.
5. Maissel and Glang, *Handbook of thin film technology*. 1970.
6. Jackson, T.J. and S.B. Palmer, *Oxide superconductor and magnetic metal thin film deposition by pulsed laser ablation:a review*. J. Phys. D: Appl. Phys, 1994. **27**(1581).
7. Arnold, N. and D. Bauerle, *Uniform target ablation in pulsed-laser deposition*. Applied Physics A, 1999. **68**: p. 363-367.
8. Fowlkes, J., *Laser – Induced Nanostructures in Silicon*. 2002, University of Tennessee: Knoxville.
9. Thorne, A.P., *Spectrophysics*. 1988, Londres: CHAPMAN AND HALL.
10. Alcácer, L., *Introdução à Química Computacional*. 2007, Lisboa: IST Press.
11. Division, O.S. *Intrument Response Corrections*. [cited Technical Note 203; Available from: http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/OSD/203_Instrument_Response_Corrections.pdf].
12. Ovsyannikov, A.A. and M.F. Zhukov, *Plasma Diagnostics*. 2000, Cambridge: Cambridge International Science Publishing.
13. Ralchenko, Y., A.E. Kramida, and J. Reader. *Nist Atomic Spectra Database*. 2005 [cited 2009 21/04]; NIST - National Institute of Standards and Technology [Available from: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html].

14. Wolf, P., *The plasma properties of laser-ablated SiO₂*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(4): p. 1280-1289.
15. Narayanan, V. and R.K. Thareja, *Emission spectroscopy of laser-ablated Si plasma related to nanoparticle formation*. Applied Surface Science, 2004. **222**(1-4): p. 382-393.
16. *Data Master 2003*. 27 Julho 2009]; Available from: www.datamaster2003.com.
17. H.C. Liu, X.L.M., J.H. Yoo, R.E. Russo, *Early phase laser induced plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation of silicon*. Spectrochimica Acta Part B, 1999. **54** p. 1607-1624.
18. Griem, H.R. *Stark broadening parameters for neutral and singly charged ions : Helium through Calcium, and Cesium* 06/04/2006 [cited 2009 15/04]; Available from: http://griem.obspm.fr/index.php?page=pages/tableau_periodique.php&w=1280&h=768.
19. Dimitrijević, M.S., P. Jovanović, and Z. Simić, *Stark broadening of neutral germanium spectral lines*. Astronomy & Astrophysics, 2003.
20. Djenize, S., *MEASURED, CALCULATED AND PREDICTED STARK WIDTHS OF THE SINGLY IONIZED C, N, O, F, Ne, Si, P, S, Cl, AND Ar SPECTRAL LINES*. Serbian Astronomical Journal 2000(161): p. 15-23.
21. Jones, W.W. and M.H. Miller, *STARK-BROADENING OF GERMANIUM*. Physical Review A, 1974. **10**(5): p. 1803-1807.
22. Konjevic, N. and W.L. Wiese, *Experimental Stark Widths and Shifts for Non-Hydrogenic Spectral Lines of Ionized Atoms (A Critical Review and Tabulation of Selected Data)*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1976. **5**(2): p. 259-308.
23. Lesage, A., S. Sahal-Brechot, and M.H. Miller, *Stark broadening of singly ionized silicon*. Physical Review A, 1977. **16**(4): p. 1617-1624.
24. Miller, M.H. and R.A. Roig, *Transition Probabilities of Neutral and Singly Ionized Germanium*. Physical Review A, 1973. **7**(4): p. 1208-1213.