

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO NAS PROPRIEDADES ÓTICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES DE KCl:Cu⁺.

L. Oliveira, M.A.P. Silva e M. Siu Li

DFCM - Instituto de Física e Química de São Carlos - S.P.
Cx. Postal 369, 13560-970 São Carlos - S.P. - Brasil

RESUMO:

O crescimento de filmes, sobre substrato à temperatura ambiente, a partir dos pós de KCl e CuCl(dopante) dá origem a filmes policristalinos, com a estrutura do KCl, onde o íon Cu⁺ ocupa uma posição fora de centro, resultando numa banda de absorção em 268 nm, com coeficiente de absorção da ordem de 10⁴ cm⁻¹ e meia largura de 23 nm. A vantagem da produção destes filmes pelo método de evaporação térmica é a possibilidade de obtê-los com alta concentração de íons Cu⁺ (≈ 10²¹ átomos/cm³) sem a formação de aglomerados, como ocorre através do crescimento pelo método de Kyropoulos-Czochrasky, para uma mesma porcentagem nominal de dopagem. Neste trabalho, estudamos as propriedades óticas e a microestrutura de filmes de KCl + 3,7%CuCl, crescidos sobre seis diferentes temperaturas do substrato, no intervalo de 292 a 527 K. A correlação entre ambos resultados mostra um aumento da densidade de grãos e do coeficiente de absorção a medida que a temperatura do substrato é elevada de 292 a 373 K, chegando a um valor máximo nesta temperatura. O tratamento térmico nos filmes provoca a opacidade, destes filmes, na região do visível(VIS) e infravermelho(IV). As características da banda na região do ultra-violeta(UV) mudam após 30 horas quando os filmes são expostos ao ambiente, permanecendo posteriormente invariáveis, por mais de trinta dias, desde que os mesmos sejam conservados em recipientes fechados. Estas características são relativamente importantes para possíveis aplicações óticas.

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho complementa a caracterização ótica, elétrica e estrutural de filmes de KCl:Cu⁺ crescidos sobre substratos à temperatura ambiente. Estes estudos tiveram como objetivo básico analisar o comportamento do efeito fora de centro do íon Cu⁺ em filmes policristalinos, estudado tanto pela técnica de absorção ótica como pela técnica de corrente de despolarização termoestimulada (CDTE) [1], e a influência das altas dopagens no espectro de absorção e na microestrutura. Este efeito fora de centro, semelhante ao existente em monocristais de KCl:Cu⁺ [3,4,5], o íon está deslocado na direção <111>, originando uma banda de absorção em 268 nm, atribuída à transição eletrônica parcialmente proibida 3d¹⁰ ⇒ 3d⁹4s, cuja meia largura é de 23 nm e coeficiente de absorção em torno de 10⁴ cm⁻¹.

Com a dopagem controlada de íons Cu⁺, nesses filmes, é possível regular a intensidade da banda de absorção na região do UV, sem alterar significativamente sua posição e meia largura. Isto oferece um certo interesse aplicativo, como filtros na região do ultravioleta para laser de excímeros entre outros.

Dado o interesse pelas características óticas desses filmes, investigamos, para uma concentração fixa de Cu⁺, a evolução das propriedades ótica e estrutural em filmes crescidos sobre diferentes temperaturas do substrato. Desta forma, procuramos obter a otimização da temperatura do substrato, na qual ofereça uma alta transparência, na região do VIS e IV, baixa densidades de poros e consecutivamente o maior coeficiente de absorção da banda na região do UV.

2. EXPERIMENTAL

Filmes de KCl:Cu⁺, de ≈1μm, foram produzidos por evaporação térmica simultânea de KCl + 3,7% CuCl, em cadinho de Tântalo, a partir do pó de KCl com 99,5% de pureza e de CuCl com 98% de pureza, ambos da Merk, sobre substratos de Al₂O₃, SiO₂ e KCl. Estes substratos, após o procedimento usual de limpeza, são colocados na evaporadora e mantidos nas temperaturas desejadas (de 292 a 527 K), através de um controlador de temperatura. A pressão da câmara foi mantida menor ou igual a 10⁻⁵ torr. Para obter a banda de absorção na região do UV é necessário produzir o filme com uma alta taxa de crescimento, sendo em torno de 13 nm/s.

A microscopia de espalhamento de elétrons (SEM) foi usada para a caracterização da microestrutura destes filmes, em um Zeiss DSM-30, operando em 20 kV. Sobre estes filmes, foi depositada uma camada de 10nm de Au e observados em ângulo de 30° com relação à base. Nesta posição foi possível observar a amostra com maior nitidez.

Os espectros de absorção ótica em função da temperatura do substrato foram medidos no espectrofotômetro Cary 17 à temperatura ambiente, no intervalo de 200 a 450 nm, onde encontra-se a transição eletrônica de 3d¹⁰ ⇒ 3d⁹ 4s do íon Cu⁺ [1,2]. A partir destes dados foi possível de se obter o comportamento da área sob a curva e sua meia largura em função da temperatura do substrato. Também mostramos os espectros de transmitância dos filmes de KCl:Cu⁺, evaporados sobre substrato de SiO₂ à 373 K, no intervalo de 200 a 800

nm, para concentrações nominais de 0,5 e 5,2% de CuCl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As figuras 1 e 2 mostram os resultados da microscopia eletrônica e absorção ótica de filmes de KCl + 3,7%CuCl crescidos sobre substrato de Al₂O₃ à temperaturas de 292, 338, 373, 427, 474 e 527 K.

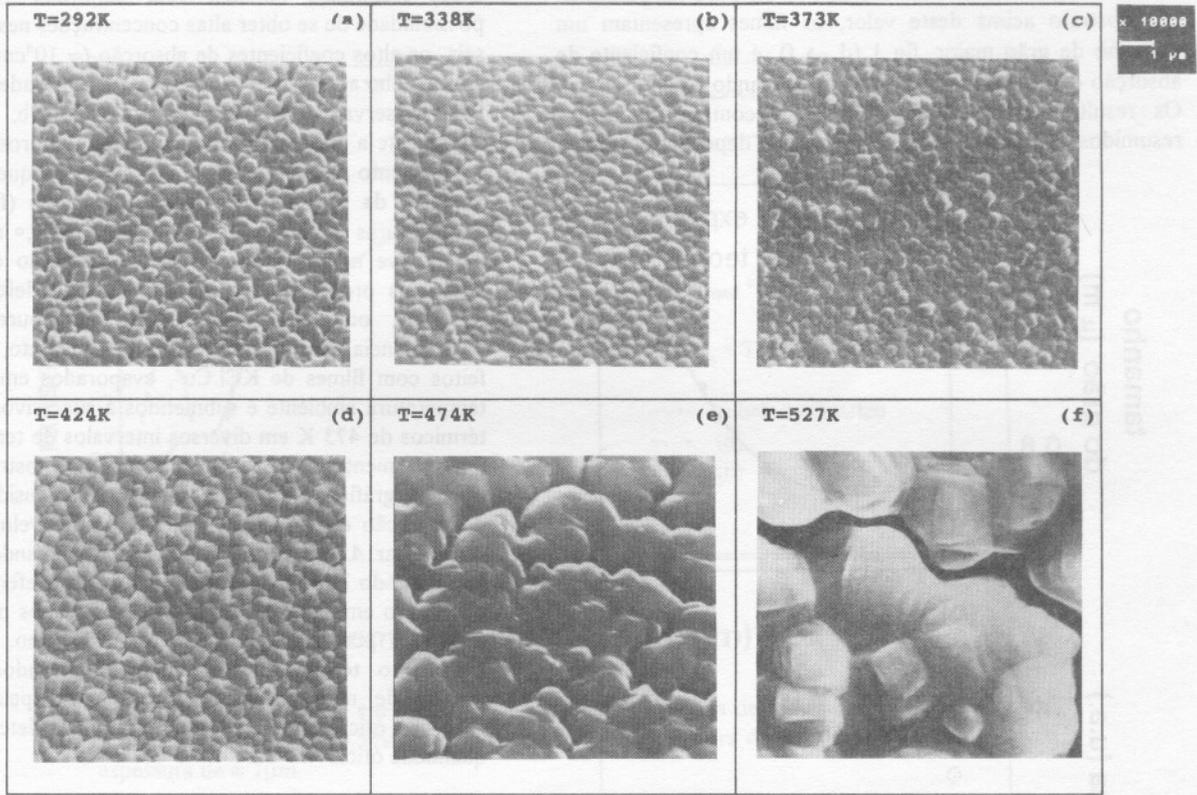


Figura 1- Micrografias SEM de filmes de KCl + 3,7%CuCl crescidos sobre substrato à (a) 292 K, (b) 338 K, (c) 373 K, (d) 424 K, (e) 474 K e (f) 527 K.

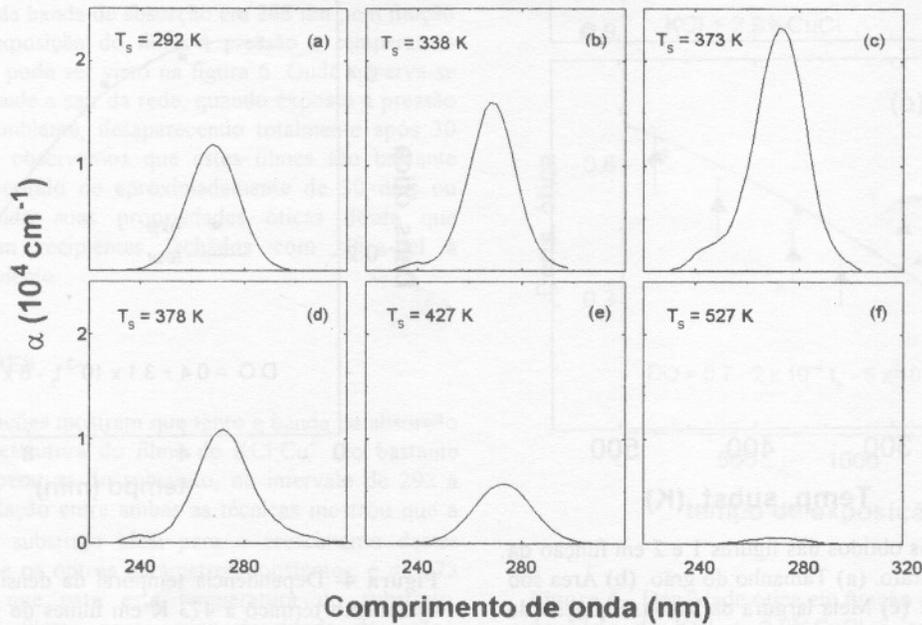


Figura 2- Espectros de absorção ótica de filmes de KCl + 3,7%CuCl crescidos sobre substrato à (a) 292 K, (b) 338 K, (c) 373 K, (d) 424 K, (e) 474 K e (f) 527 K.

Analisando a sequência de micrografias da figura 1 (a → c), o tamanho do grão diminui suavemente, no entanto correlativamente observa-se um aumento no coeficiente de absorção em 268 nm, fig 2(a → c), e uma pequena diminuição na meia largura na temperatura de 373 K. Para temperaturas do substrato acima deste valor, os filmes apresentam um tamanho de grão maior, fig 1 (d → f), e um coeficiente de absorção decrescente, fig 2 (d → f), tornando o filme opaco. Os resultados das figuras 1 e 2, encontram-se melhor resumidos na figura 3, onde mostramos a dependência com a

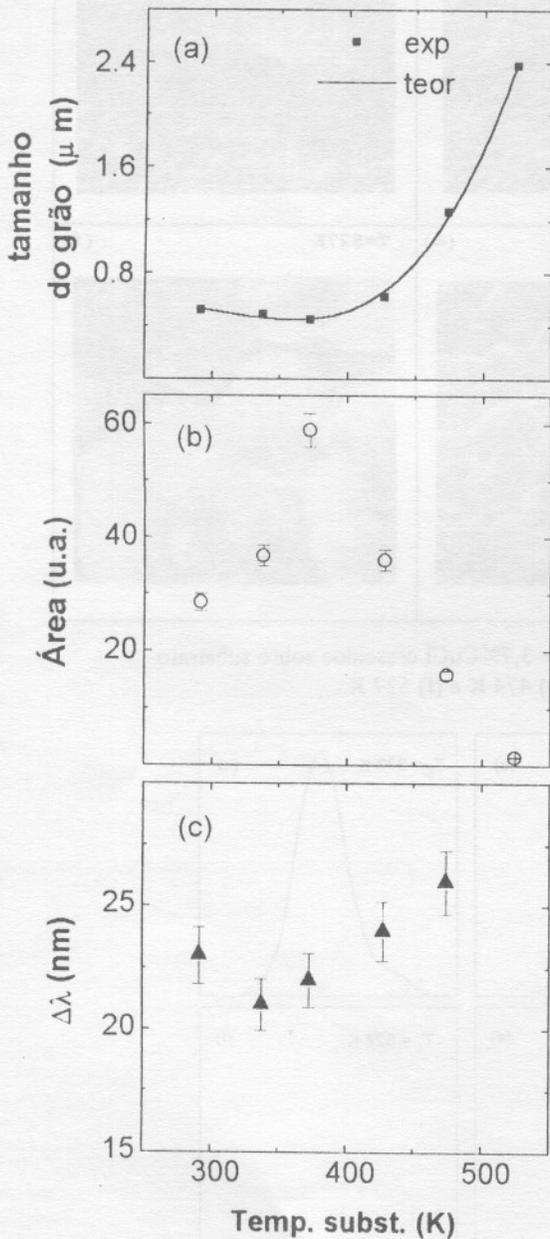


Figura 3- Parâmetros obtidos das figuras 1 e 2 em função da temperatura do substrato. (a) Tamanho do grão. (b) Área sob a banda de absorção. (c) Meia largura da banda. Equação de ajuste do tamanho do grão:

$$tg = -7 + 7 \times 10^{-2} T_s + 2 \times 10^{-4} T_s^2 + 2 \times 10^{-7} T_s^3$$

temperatura do substrato, do tamanho do grão, do coeficiente de absorção e da meia largura da banda de absorção em 268 nm.

Estes resultados também vêm confirmar o porquê da possibilidade de se obter altas concentrações nesses filmes, ou seja, os altos coeficientes de absorção ($\approx 10^4 \text{cm}^{-1}$), atribuído, em trabalho anterior, pelo aumento na densidade de grãos [1]. Pelas observações SEM, da fig. 1a para 1b, podemos ver claramente a diminuição da densidade de poros, significando um aumento na densidade de grãos e conseqüentemente um aumento da área sob a curva de absorção (fig. 3b). Para temperaturas do substrato acima de 373 K, o próprio filme desenvolve novas características na absorção ótica do Cu^+ atribuídas provavelmente ao aumento de defeitos na rede cristalina, ou pela reevaporação da impureza metálica, conseqüência da alta temperatura do substrato, pois estudos feitos com filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, evaporados em substratos à temperatura ambiente e submetidos à sucessivos tratamentos térmicos de 473 K em diversos intervalos de tempo, provoca um decaimento na densidade ótica, como mostrado na figura 4. Neste gráfico, podemos observar que a densidade da banda de absorção em 268 nm diminui consideravelmente, após o filme estar 4 minutos à 473 K, significando a saída da impureza do interior do grão. Este mesmo efeito, também é observado em materiais monocristalinos, após permanecerem à 873 K por mais de 5 minutos no forno. O efeito do tratamento térmico nestes filmes, observados tanto pela técnica de microscopia eletrônica como pela técnica de absorção ótica, traz como conseqüência a deteriorização da qualidade ótica.

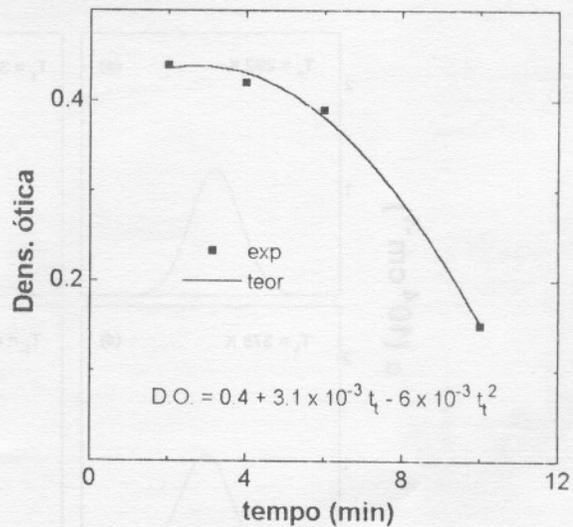


Figura 4- Dependência temporal da densidade ótica com o tratamento térmico a 473 K em filmes de $\text{KCl} + 1,2\% \text{CuCl}$, crescidos sobre substrato à temperatura ambiente, espessura de $1 \mu\text{m}$.

Desde que os filmes de KCl:Cu⁺ apresentam bons resultados quando crescidos sobre substratos à 373 K, investigamos sua transmitância no intervalo de 200 a 800 nm, para filmes de KCl + 0.5%CuCl e KCl + 5,2%CuCl, estes espectros são mostrados na figura 5. Nesta figura, os filmes apresentam

uma transparência de 66 a 94% (substrato + filme) para comprimentos de onda acima de 400 nm, enquanto que para comprimentos de onda menores, a porcentagem da transmitância é controlada pela concentração de íons Cu⁺.

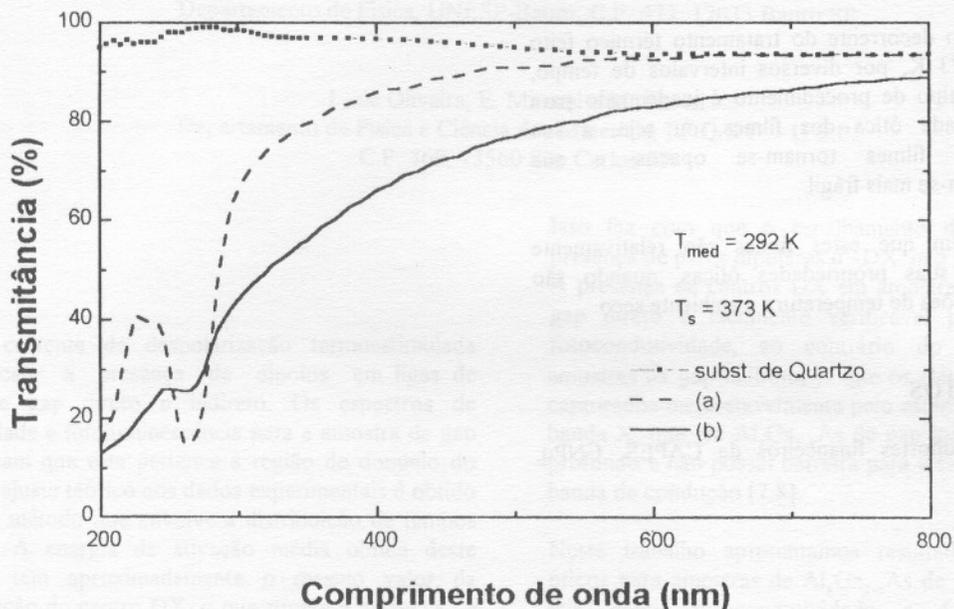


Figura 5- Transmitância em função do comprimento de onda de filmes de (a) KCl + 5,2%CuCl e (b) KCl + 0,5%CuCl, crescidos sobre temperatura do substrato a 373 K, espessura de $\approx 1\mu\text{m}$.

Quanto a durabilidade destes filmes, mostramos um gráfico da densidade ótica da banda de absorção em 268 nm, em função do tempo de exposição do filme à pressão e temperatura ambiente, como pode ser visto na figura 6. Onde observa-se que o íon Cu⁺ tende a sair da rede, quando exposto à pressão e temperatura ambiente, desaparecendo totalmente após 30 horas. Também observamos que estes filmes são bastante estáveis, num período de aproximadamente de 30 dias ou mais, conservando suas propriedades óticas desde que armazenados em recipientes fechados com sílica-gel à temperatura ambiente.

4. CONCLUSÕES

Nossas investigações mostram que tanto a banda de absorção quanto a microestrutura do filme de KCl:Cu⁺ são bastante sensíveis à temperatura do substrato, no intervalo de 292 a 527 K. A correlação entre ambas as técnicas mostrou que a temperatura do substrato ideal para o crescimento destes filmes, mantendo os outros parâmetros constantes, é de 373 K. Conclui-se que para esta temperatura do substrato, podemos obter filmes com maior densidade de grãos, aumentando sua transparência na região do visível e

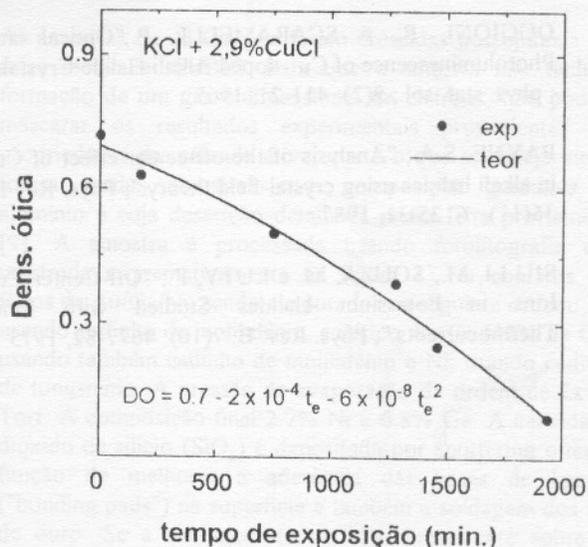


Figura 6 - Densidade ótica em função do tempo de exposição do filme de KCl + 2,9%CuCl à pressão, temperatura e atmosfera ambiente.

infravermelho e o coeficiente de absorção da banda na região do UV. Estas características vêm confirmar resultados de trabalhos anteriores, onde estudamos estes filmes, preparados com temperatura do substrato à temperatura ambiente e variando a concentração de íons Cu^+ [2].

Um outro resultado decorrente do tratamento térmico feito nestes filmes, à 473 K, por diversos intervalos de tempo, mostram que este tipo de procedimento é inadequado para melhorar a qualidade ótica dos filmes, ou seja, a sua transparência. Os filmes tornam-se opacos e sua microestrutura torna-se mais frágil.

Observamos também que estes filmes são relativamente duráveis, mantêm suas propriedades óticas, quando são mantidos em condições de temperatura e ambiente seco.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos os suportes financeiros da CAPES, CNPq, FAPESP e FINEP

REFERÊNCIAS

1. OLIVEIRA, L., CRUZ, C.M.G.S., SILVA, M.A.P. e SIU LI, M.; "Caracterização ótica e estrutural de filmes de KCl dopados com CuCl ."; (a ser submetido).
2. OLIVEIRA, L., SILVA, M.A.P. e SIU LI, M.; "Absorção ótica e relaxação dielétrica de íons Cu^+ em filmes de KCl."; (a ser submetido).
3. OGGIONI, R. e SCARAMELLI, P.; "Optical and Photoluminescence of Cu^+ -doped Alkali Halide Crystals"; *phys. stat. sol.*; 9(2): 411-21, 1965.
4. PAYNE, S.A.; "Analysis of the off-center effect of Cu^+ in alkali halides using crystal-field theory."; *Phys. Rev B*; 36(11) : 6125-31, 1987.
5. SIU LI, M., SOUZA, M. e LUTY, F.; "Off-Center Cu^+ Ions in Potassium Halides Studied with Ionic Thermocurrents."; *Phys. Rev. B*; 7(10): 4677-82, 1973