

## PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS E ÓTICAS DE FILMES DE HALOGENETO ALCALINOS

Luiz C. Scavarda do Carmo, Sidnei Paciornik, Raul A. Nunes,  
Cássia R. Ponciano, Fábio Corrêa, Luiz G. Jacobsohn, Adayl Roma Jr.

*Grupo Integrado de Materiais*

*Departamento de Física e de Ciência dos Materiais e Metalurgia*

*Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro*

*C.P. 38071, 22452 Rio de Janeiro RJ, Brasil*

e

Giuseppe Baldacchini, Rosa Maria Montereali e Stefano Martelli

*ENEA, C.R.E. Frascati e C.R.E. Casaccia*

*00044 Frascati e 00100 Roma (RM), Italy*

### RESUMO

A produção de filmes de materiais dielétricos com grande "gap" eletrônico foi iniciada com o objetivo de avaliar possíveis aplicações desses filmes em dispositivos óticos, particularmente lasers apresentando atividade na faixa do visível e infravermelho próximo; os halogenetos alcalinos, devido a sua simplicidade de estrutura e grande conhecimento de suas propriedades, foram os primeiros escolhidos. Estes filmes foram produzidos por evaporação térmica com espessura de cerca de  $1\mu\text{m}$ . Especificamente, os filmes de LiF e KCl:Eu são aqui descritos com algumas de suas propriedades estruturais e óticas.

Entre os resultados principais concluiu-se que filmes de LiF e KCl podem ser facilmente produzidos com espessuras da ordem do microm. Também foi encontrado que suas propriedades estruturais, medidas através de técnicas de difração de raios-X, apresentam rede cristalina com parâmetro semelhante ao dos cristais de volume. As espessuras, medidas pela técnica Talisurf-6, tiveram seus valores mantidos em torno de 1 microm. As propriedades óticas, analisadas por interferometria de transmissão de luz, apresentaram valores para o índice de refração semelhantes ao dos cristais de volume, além de corroborar os valores encontrados para a espessura. Os filmes de KCl:Eu são fotoluminescentes, enquanto que os filmes de LiF são ativáveis óticamente por meio de bombardeamento por feixes de elétrons de baixa energia, tornando-se fotoluminescentes à temperatura ambiente.

### 1. INTRODUÇÃO

A evolução da área de ótica integrada seguiu de perto a da microeletrônica, ao menos nos anos mais recentes; estas duas áreas do conhecimento humano estão intimamente ligadas, uma vez que algumas das tecnologias usadas em uma delas podem ser adaptadas para uso na outra<sup>1</sup>. Uma técnica comum, por exemplo, é a de usar litografia por feixes óticos ou de elétrons na produção dos diversos componentes. A diferença entre o

sucesso nestas duas áreas consiste no grau de integração alcançado; atualmente cerca de algumas dezenas de milhões de elementos eletrônicos podem ser postos juntos em um simples componente, enquanto que apenas cerca de alguns elementos óticos podem ser integrados em um componente<sup>2</sup>.

Hoje podemos distinguir duas classes de materiais que praticamente dominam o panorama da ótica integrada: os compostos semicondutores III-V, neste caso tanto GaAs (na forma pura ou dopada com Al) quanto o quaternário InGaAsP e o dielétrico LiNbO<sub>3</sub>. Os primeiros materiais citados são utilizados como base para a produção de LEDs e lasers de injeção<sup>1</sup>, enquanto que o último responsável pelo desenvolvimento de diversos componentes eletro e acusto óticos de controle, como chaves e moduladores<sup>1</sup>.

O interesse recente em lasers integrados com funcionamento em comprimentos de onda menores (visível e ultravioleta próximo) atraiu diversos pesquisadores e indústrias de semicondutores de grande "gap"<sup>1</sup>. Entretanto, como o citado "gap" será sempre limitado, um grande esforço está também sendo devotado a materiais dielétricos sólidos (cristais e vidros) capazes de luminescer na citada faixa de interesse. Estes materiais são a base de lasers que apresentam a vantagem extra de grande sintonia, portanto sendo capazes de competir com os corantes na produção de lasers sintonizáveis ativos no visível e infravermelho próximo; até o momento tem-se estudado materiais somente em sua forma de volume<sup>3</sup>. Dentro desta classe de lasers é importante citar aqueles fotoexcitáveis por diodos<sup>4</sup>, os quais são feitos de materiais que fotoluminescem com seu comprimento de onda de excitação ou no infravermelho, sintonizados com a emissão dos lasers semicondutores de injeção, ou no visível, em comprimento de onda cerca da metade do acima citado, sendo portanto o bombeamento obtido através de dobradores de frequência feitos de materiais de resposta ótica não linear; isto é hoje possível graças a disponibilidade de lasers de injeção de alta potência e novos materiais não-lineares<sup>5</sup>.

Neste trabalho estamos nos valendo da facilidade com que filmes de halogenetos alcalinos podem ser produzidos e também da simplicidade das propriedades destes materiais como um passo na direção de explorar as possibilidades de filmes dielétricos no campo de componentes óticos integrados. Nossos esforços estão concentrados em duas direções: a- materiais espontaneamente luminescentes, feitos de filmes dopados apropriadamente. Este caso é representado em nosso trabalho pelos filmes de KCl:Eu. b- materiais não luminescentes, ativados para tornarem-se luminescentes pela criação de centros de cor. Este caso é representado em nosso trabalho por filmes de LiF.

A produção de centros de cor em filmes de halogenetos alcalinos é uma propriedade importante a explorar. Feixes de elétrons de baixa energia não são muito penetrantes, portanto eles são a escolha correta para colorir filmes sem produzir indesejáveis efeitos nos substratos. Feixes de elétrons podem também ser focalizados em linhas muito finas (como nos processos litográficos), portanto permitindo a produção de centros de cor com perfis predeterminados<sup>6</sup>.

Existem algumas propriedades desejáveis para os materiais candidatos a lasers dielétricos integrados, as quais não são sempre atendidas pelos halogenetos alcalinos:

- a- Os materiais devem ser estáveis à manipulação em condições atmosféricas usuais; sendo os halogenetos alcalinos higroscópicos (LiF é uma exceção), seus filmes, portanto, não são duráveis nas condições usuais de laboratório.
- b- As absorções óticas são desejáveis em uma região onde pequenos lasers de bombeamento possam ser encontrados. Outra vez, filmes de LiF são atraentes uma vez que os centros de cor que podem ser produzidos por feixes eletrônicos tem suas bandas de absorção em 460nm, o que coincide com metade do comprimento de onda do laser de GaAs dopado convenientemente com alumínio.
- c- Os centros emissores devem ter uma estabilidade de longo termo.
- d- A emissão deve ser estável à temperatura ambiente.
- e- Os centros responsáveis pelas linhas de emissão devem ser fotoestáveis. Este tipo de estabilidade é muito mais fácil de se obter com dopantes ativos (como Eu) do que com centros de cor. Este fato, junto com uma longa estabilidade de armazenagem, é o mais importante motivo para buscar materiais dopados.
- f- O arranjo final de um laser integrado deve ter uma estrutura de multicamadas capaz de sustentar emissão de luz confinada no extrato ativo. Este coloca um

problema complicado em encontrar substratos apropriados com um índice de refração ainda menor que o dos halogenetos alcalinos.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

As seis técnicas experimentais utilizadas para alcançar os resultados desejados foram:

- 1 - Evaporação térmica simples ou assistida por feixes de elétrons.
- 2 - Coloração de filmes pelo bombardeamento por feixes de elétrons de baixa energia.
- 3 - Dois processos de difração de raios-X aplicados para analisar a estrutura cristalina dos filmes.
- 4 - Medidas pelas técnicas "Talisurf-6" de espessura e rugosidade.
- 5 - Medidas de transmissão ótica interferométrica.
- 6 - Medidas de absorção e emissão ótica.

A evaporação térmica foi obtida por meio de aquecimento resistivo do material bruto em cadinhos de tântalo ou por aquecimento do material bruto por meio de feixe de elétrons (a pressão utilizada foi sempre da ordem de  $10^{-6}$ Torr). O material foi depositado em substratos de vidro ou sílica fundida mantidos em temperatura controlada durante o processo de crescimento do filme em valores da ordem de 25 a 300°C. O material dopado (KCl:Eu) foi produzido a partir de cristais de KCl originalmente dopados com 5% de Eu crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do Instituto de Física e Química da Universidade de São Paulo em São Carlos.

A coloração foi obtida através do bombardeamento dos filmes por feixes de elétrons de baixa energia (3 keV), o que limitou a penetração dessas partículas (e a consequente produção dos defeitos luminescentes) a uma região de cerca de 0,2 $\mu$ m de profundidade. Dessa forma foi possível evitar a formação de centros de cor indesejáveis no substrato. A corrente foi mantida abaixo de 150 $\mu$ A em uma área de aproximadamente 0,5cm<sup>2</sup>; com isso conseguiu-se evitar o aquecimento do filme durante o processo de coloração. Os centros formados foram os usualmente conhecidos como  $F$ ,  $F_2$  e  $F_3^+$ , respectivamente um elétron substitucional a uma vacância do anion, dois elétrons substitucionais vizinhos e finalmente dois elétrons substitucionais em três vacâncias aniônicas vizinhas.

Os dois processos de difração de Raios-X podem ser descritos como:

- a - O sistema usual tipo Bragg ( $\theta - 2\theta$ ) de difração de raios-X, que permite descobrir planos cristalinos paralelos à superfície.

Nesta técnica, fonte e detetor estão mecânicamente acoplados de maneira a emitir um pincel de raios-X superfície da amostra.

- b - A difração de raios-X de baixo ângulo de incidência, a qual permite descobrir planos cristalinos não paralelos à superfície<sup>7</sup>. Foi utilizado um instrumento Italstructures X-red.

Nesta técnica, a fonte emite um pincel de raios-X com pequenos ângulos (menores que 20°) com a superfície da amostra. O detetor, mecânicamente desacoplado da fonte, varre diversos ângulos em busca dos pincéis de raios-X difratados. Em nosso caso, utilizamos um instrumento "Italstructures X-red" onde o detetor único é substituído por um conjunto de detetores, de forma a medir de uma única vez todo o espectro de difração.

Convém observar que, para um dado material os ângulos difratados observados pelas duas técnicas são totalmente diferentes.

As medidas de espessura tipo "Talisurf -6" permitiram medir não apenas a espessura, como também a rugosidade dos filmes.

As medidas de transmissão ótica interferencial foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 17D e permitiram medir tanto a espessura dos filmes quanto o índice de refração do material depositado. Este resultado foi obtido através de um processo automatizado de coleta e tratamento dos dados de transmissão ótica em função do comprimento de onda. Os cálculos basearam-se nas multirreflexões coerentes provocadas pelas superfícies dos filmes e seu consequente espectro interferencial<sup>8</sup>. Este cálculo só pode ser aplicado para LiF em virtude da alta qualidade de sua superfície e não pode ser aplicado para KCl:Eu em face da baixa qualidade ótica de sua superfície, degradada pela exposição ao ar.

As medidas de absorção ótica foram realizadas no mesmo equipamento Cary 17D e permitiram monitorar a densidade de centros de cor em LiF.

As medidas de emissão ótica em LiF foram realizadas através de uma montagem linear convencional onde a luz emitida foi selecionada através de filtros óticos convenientes; a emissão sendo intensa e estável à temperatura ambiente não exigiu uma montagem elaborada. As medidas de emissão ótica em KCl:Eu foram realizadas com uma montagem em 90° convencional. Em ambos os casos, sua estabilidade à temperatura ambiente permitiu que as medidas fossem realizadas sem o uso de criostatos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um estudo pormenorizado da produção de filmes de halogenetos alcalinos aparentemente nunca foi realizado, ao menos que seja do conhecimento dos autores. Um estudo de diversos destes filmes e de algumas propriedades estruturais e elétricas foi realizado na década de sessenta<sup>9</sup>, sendo um dos principais resultados daquela pesquisa o fato de que os filmes dos halogenetos alcalinos estudados (todos escolhidos entre aqueles que tem simetria cúbica de face centrada) crescem cristalinos e com o plano (100) paralelo a superfície do substrato. Este resultado é esperado pois este é o plano de clivagem, portanto o de energia mais baixa quando na superfície. Em um trabalho recente<sup>10</sup> encontramos que filmes de LiF depositados em substratos amorfo crescem sempre policristalinos, porém o arranjo dos domínios de cristalização é dependente da temperatura do substrato durante o crescimento; foi encontrado que o arranjo com os planos (100) paralelos a superfície ocorre apenas para temperaturas de substratos superiores a 250°C, enquanto que o arranjo encontrado a temperaturas mais baixas é mais complexo e é termodinamicamente metaestável. Este resultado é também verdadeiro para o pseudo-halogeneto alcalino KCN<sup>10</sup>.

Na figura 1a nós apresentamos a difração de Bragg de filmes de LiF produzidos a 43°C (LiF43) e a 300°C (LiF300). Estes resultados mostram que somente LiF300 mostra raias de difração; na figura 1b apresentamos o espectro obtido com LiF43 na técnica de difração de raios-X em geometria rasante; o resultado é compatível com uma estrutura policristalina (e não amorfa como a falta de raias na difração de Bragg pode sugerir). Em ambos os casos o parâmetro de rede é de 4,02Å, igual, dentro do erro experimental, ao do material de volume. Este resultado mostra que os filmes produzidos são estruturalmente semelhantes aos cristais de volume deste material, permitindo, portanto, o uso da extensa literatura que trata deste material e dos defeitos que nele podem ser produzidos.

Na figura 2 nós apresentamos as medidas de Talisurf-6 de espessura e rugosidade de filmes de LiF. É importante observar que a superfície do filme é tão rugosa quanto ou menos rugosa que a do substrato. Esse fato justifica a aproximação de multirreflexões coerentes adotada no cálculo do índice de refração a partir das medidas interferométricas<sup>8</sup>. Além disso, este fato é importante em eventual futuro projeto de guia de ondas de luz confinadas a estes filmes.

Na figura 3 nós apresentamos os resultados interferométricos de medida de transmissão ótica. Pelo perfil da curva obtida nós pudemos concluir tanto a espessura do filme quanto confirmar o índice de refração do material no estado de volume (cristais de LiF →  $n = 1,39$ ). Mais uma vez confirma-se a semelhança entre este material na sua forma de filme e de volume.

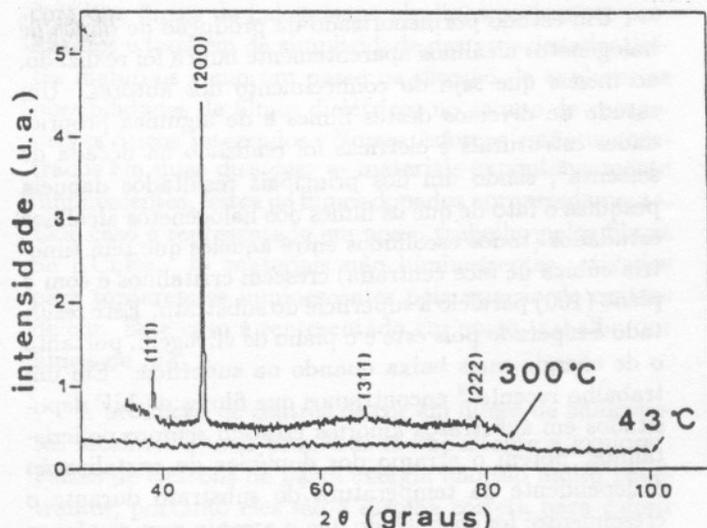
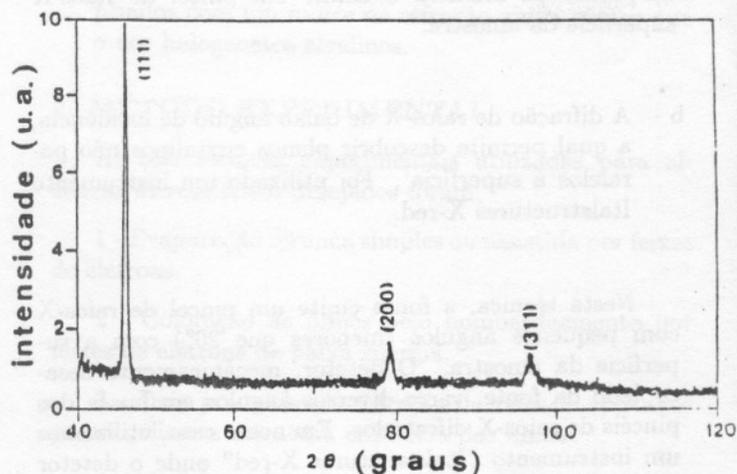


Fig. 1 - Difração de raios-X em filmes de LiF.  
(a) Linhas para o arranjo tipo difração de Bragg ( $\theta - 2\theta$ ) em filmes de LiF43 e LiF300 - veja o texto.



(b) Linhas para o arranjo tipo ângulo rasante para difração em filmes de LiF43 - veja o texto.

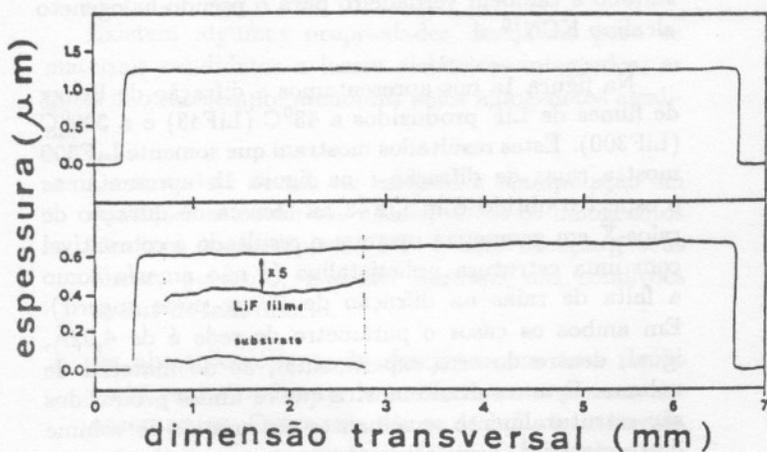


Fig. 2 - Medidas de rugosidade (Talisurf-6) em dois filmes de LiF com espessuras de 1,2  $\mu\text{m}$  (perfil superior) e de 0,6  $\mu\text{m}$  (perfil inferior). No perfil inferior apresentamos ampliado por fator 5 um trecho do filme e do substrato utilizado.

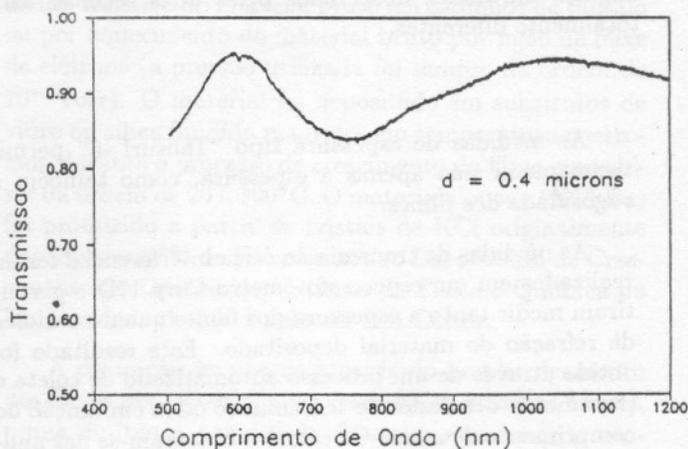


Fig. 3 - Medidas de transmissão óptica interferométrica em filmes de LiF300.

Na figura 4 nós apresentamos a absorção ótica de filmes de LiF300 após a formação de centros de cor obtidos pela exposição a elétrons de baixa energia (3keV) à temperatura ambiente. Estes resultados são semelhantes aos encontrados em materiais de volume, tanto na característica dos defeitos obtidos, aqui analisados através de seu comprimento de onda de absorção, quanto na estabilidade térmica. Estes resultados se assemelham espectralmente com os observados em materiais de volume<sup>11</sup>, à exceção da linha de base que, em nosso caso de filmes, apresenta um aspecto interferencial.

Na figura 5 nós apresentamos o espectro de emissão de filmes de LiF bombeados a temperatura ambiente com

luz sintonizada com a banda de absorção (460nm). Mais uma vez o resultado obtido coincide com o dos cristais de volume. Vale observar que a grande intensidade da linha de luminescência obtida em filmes é de crucial importância para eventuais aplicações em componentes de pequenas dimensões.

Na figura 6 nós apresentamos os espectros de emissão de KCl:Eu bombeados óticamente na região do UV em temperatura ambiente. Vale comentar que esta raia de emissão, ainda que consideravelmente menos intensa que a obtida nos filmes de LiF, corresponde à primeira observação de fotoluminescência de impureza em filmes dielétricos.

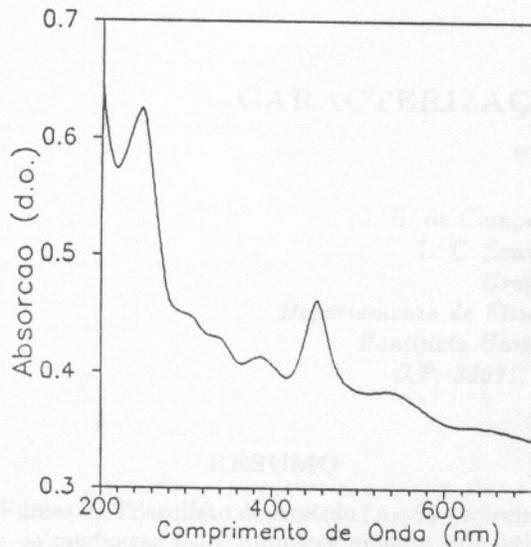


Fig. 4 - Medidas de absorção óptica temperatura ambiente em filmes de LiF expostos a temperatura ambiente a feixes de elétrons (3KeV, 100 Å, diâmetro do feixe de cerca de 25mm<sup>2</sup>).

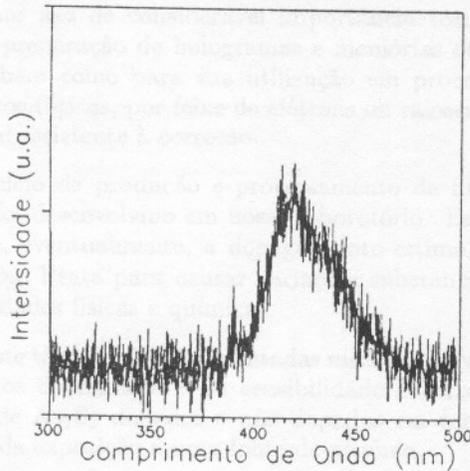


Fig. 6 - Medidas de fotoemissão de filmes de KCl:Eu excitados na banda de absorção característica do ion Eu<sup>2+</sup>.

#### 4. CONCLUSÕES

Filmes de halogenetos alcalinos são fáceis de produzir e algumas de suas propriedades, como estrutura cristalina, parâmetros de rede e formação de defeitos, são similares às dos cristais de volume. Este fato é muito importante uma vez que abre a porta à vasta literatura disponível para estes materiais. A possibilidade de colorir-los com feixes de elétrons permite a escrita direta de perfis de centros de cor através de apropriadas técnicas litográficas, portanto sugerindo a construção de regiões ativas a partir de formas preconcebidas. Filmes de LiF são um modelo para o uso de coloração por feixes de elétrons associada a produção de filmes: os centros de cor ativos -  $F_2/F_3^+$  - são bem conhecidos na literatura, e já serviram de base para a construção de lasers<sup>11</sup>. A frequente presença de redução da intensidade de emissão gerada por desexcitação sem radiação causada pela proximidade dos centros devida a alta concentração (inevitável em filmes delgados) está ausente para estes dois centros de cor, mas este fato é usual-

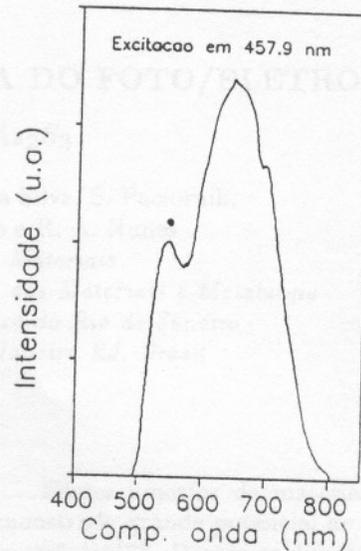


Fig. 5 - Medidas de fotoemissão de filmes de LiF excitado na banda de absorção apresentada na figura 4, obtidas a temperatura ambiente.

mente um limitador severo para o uso de centros de cor para lasers em situações como a aqui apresentada quando altas densidades são inevitáveis.

A possibilidade de dopar os filmes abre outra porta para o uso geral de dopantes bem conhecidos como ativos para a produção de lasers. A menor dependência da intensidade de emissão de luz pelos dopantes mesmo em altas concentrações, sua menor dependência à fotoinstabilidade (redução da intensidade de luminescência causada pelo alto número de fótons) e sua quase independência a descoloração por luz (destruição do centro emissor) faz a presente informação relevante.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer às seguintes agências por apoio financeiro: CAPES, CNPq, FAPERJ e FINEP. Três dentre nós (FC, LGJ e ARJ) agradecem ao CNPq por oferecer-lhes bolsa de iniciação científica. Os autores agradecem a Marcia Arjona pela edição do texto no seu formato final.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- 1 - Veja, por exemplo, "Guided-Wave Optoelectronic" editado por T. Tamir, Springer-Verlag, 1988.
- 2 - Veja, por exemplo, "Electron-beam Technology in Micro Electronic Fabrication" editado por G. R. Brewer, Academic Press, 1980.
- 3 - Tunable Lasers, editado por L. F. Mollenauer e J. C. White; Springer Verlag 1987.
- 4 - R. L. Byer; Laser Focus, 77 (março de 1989).
- 5 - W. J. Kozlovsky et al.; Opt. Lett. 14, 66 (1989).
- 6 - Publicado nos proceedings da "V International Conference in Tunable Lasers", Irkutsk, União Soviética (1989).
- 7 - L. C. Scavarda do Carmo, G. Baldacchini, R. M. Montemali, S. Martelli; Thin Solid Films 87, L1 (1991).
- 8 - D.A. Minkov, Journal of Modern Physics 37, 1977 (1990).
- 9 - C. Weaver; Adv. Phys. 42, 83 (1962).
- 10 - L. C. Guedes Valente, S. Paciornik, R. A. Nunes e L. C. Scavarda do Carmo; Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 16, 305 (1987).
- 11 - A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, I. I. Kalosha, M. A. Miknov and S. I. Ovseychuk; DAN BSSR, 30 (1986).