

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ELÉTRON SENSÍVEIS PARA ÓTICA

E MICROELETRÔNICA

Raul Almeida Nunes, Sidnei Paciornik, Roberto Avillez,
José Brant de Campos

Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, PUC-RIO
Caixa Postal 38008, 22452 Rio de Janeiro, RJ

Luiz Carlos Scavarda do Carmo, Fábio Corrêa da Silva
Departamento de Física, PUC-RIO

Caixa Postal 38071, 22452 Rio de Janeiro, RJ

Carlos Luis Ferreira

Departamento de Ciência dos Materiais, IME-Cetex
Praia Vermelha, RJ

RESUMO

Filmes de materiais dielétricos ou semicondutores de alto "gap" eletrônico e filmes de centros de cor foram produzidos e caracterizados pelo Grupo Integrado de Materiais da PUC (GIMPUC). Aplicações envolvendo o uso de feixes focalizados são discutidas. Para caracterização dos filmes produzidos foram utilizadas técnicas de difração de raio-X, de espectroscopia de transmissão ótica e de fotoluminescência. Os filmes de centros de cor produzidos na superfície de cristais foram caracterizados por técnicas de absorção ótica.

Como exemplo, as propriedades óticas do LiF (fluoreto de lítio) são estudadas. A possibilidade de aplicação de LiF como hospedeiro de centros de cor, útil para produção de lasers de filmes finos é discutida. A produção, caracterização ótica e as possibilidades de utilização do semicondutor As_2S_3 como resiste para foto/elétron litografia são também discutidas.

1 - INTRODUÇÃO

A área de filmes finos tem sido muito atraente tanto para estudos básicos quanto aplicados. Todos os tipos de materiais, dos isolantes aos metais, dos semicondutores aos supercondutores cerâmicos, têm sido alvo de trabalhos teóricos e experimentais.

As propriedades dos materiais na forma de filme podem diferir muito da dos materiais na sua forma usual de volume (bulk), sendo também dependentes das diversas formas de produção e dos variados parâmetros envolvidos no processo de crescimento. Este fato faz com que, além das diversas técnicas de produção, diversas técnicas de caracterização sejam necessárias para determinar as propriedades dos materiais produzidos.

As pesquisas neste campo tem sido dirigidas pela riqueza de possibilidades de aplicação. Assim, a grande maioria dos trabalhos de pesquisa, relacionados tanto a métodos de produção quanto de caracterização dos filmes, têm-se preocupado com novos materiais com possíveis aplicações.

Nosso interesse tem sido o da análise de materiais dielétricos, transparentes na faixa do visível e ultravioleta, ou semicondutores de alto "gap" eletrônico. Em particular temos estudado materiais sensíveis a feixes de elétrons focalizados, sofrendo alterações locais de suas atividades.

Nesse trabalho apresentaremos resultados da caracterização do fluoreto de lítio (LiF) e do sulfeto de arsênio (As_2S_3) como materiais de interesse em processos litográficos. O primeiro é um dielétrico com um "gap" eletrônico de cerca de 10eV, e o segundo um semicondutor com "gap" eletrônico com cerca de 2,5eV.

Para o caso do LiF, duas situações são analisadas:

- a - Cristais de LiF nos quais filmes superficiais de centros de cor são impressos, com espessura dependente da capacidade de penetração feixes de elétrons e com densidade ótica e variação do índice de refração dependentes da dose depositada.
- b- Filmes de LiF depositados em substratos amorfos, dos quais mencionamos algumas propriedades de crescimento e em seguida resultados de coloração por feixes de elétrons.

2 - RESULTADOS OBTIDOS COM A PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE LiF E SUA CARACTERIZAÇÃO POR FOTOLUMINESCENCIA

A utilização de halogenetos alcalinos associada a métodos litográficos se deve a possibilidade de se produzir, com a incidência de feixes de elétrons, uma alteração localizada de propriedades óticas tais como a densidade ótica e, conseqüentemente, do índice de refração. Isto se deve à criação de centros de cor¹. Esta propriedade permite prever para estes materiais a possibilidade de sua utilização como guias e/ou cavidades óticas.

Os halogenetos alcalinos já foram utilizados em sua forma de volume na produção de lasers² e, na forma de filmes policristalinos na produção de memórias óticas de alta densidade³⁻⁴, sempre como hospedeiros de centros de cor ou de dopantes.

Sabe-se que a incidência de feixes de elétrons sobre um cristal de halogeneto alcalino é capaz de produzir defeitos pontuais conhecidos como centros de cor. A irradiação com feixes de elétrons com energia da ordem de dezenas de keV gera esses centros em região delimitada pela profundidade de penetração destes feixes, profundidade esta que pode ser calculada através de uma relação empírica da forma⁵.

$$d = (0,064/P) E^{1,68}$$

onde d é a profundidade de penetração em μm , E é a energia de aceleração em keV e (ρ) é a densidade do material em g/cm^3 .

Para halogenetos alcalinos e tensões de aceleração de 30kV, a profundidade de penetração dada pela expressão acima situa-se entre 2 e $10\mu\text{m}$. Os centros de cor são produzidos somente nesta região próxima à superfície e delimitada pelo comprimento de penetração dos elétrons¹⁻⁶. Apesar da pequena profundidade de penetração é possível alcançar altas densidades óticas nos cristais irradiados. A região colorida próxima à superfície denominamos filme de centro de cor. Admite-se que a espessura deste filme é aquela obtida pela expressão acima, confirmado, dentro dos limites experimentais, por medidas da espessura através de microscopia ótica.

Produzimos filmes de LiF com espessura de cerca de 1 micron. Estes filmes foram produzidos por evaporação resistiva e "electron beam", tendo os substratos sido mantidos a temperaturas controladas na faixa de 150°C

a 350°C durante o processo de evaporação. Por meio de difração de raio-x foi possível definir que o crescimento espontâneo deste material (crescimento sobre substrato amorfo) depende das condições de evaporação. A partir de 200°C os filmes são produzidos em condições de mínima energia, ou seja, com planos de clivagem (neste caso o plano cristalino (100)) paralelos à superfície do substrato. Como já se sabe, filmes evaporados à temperatura ambiente crescem com o plano cristalino (111) perpendicular à superfície, caracterizando uma situação metaestável⁷.

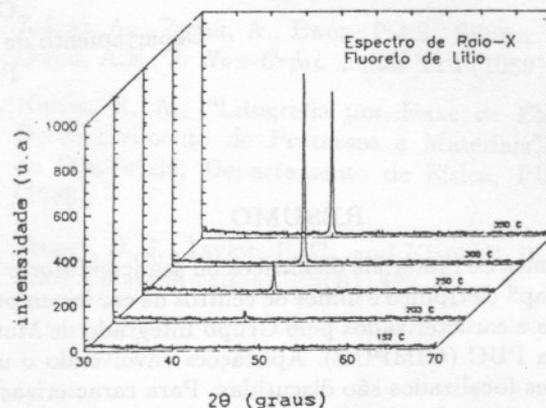


Figura 1 - Linhas para o arranjo tipo Difração de Bragg ($\theta - 2\theta$) em filmes de LiF depositados a diversas temperaturas.

A exposição dos filmes a irradiação com elétrons de baixa energia produz as mesmas características óticas (absorção e emissão) dos cristais de volume⁸.

Este resultado é atraente para a produção de lasers de estado sólido dielétricos, o que é reforçado por diversos motivos:

- 1 - Eficiência de emissão praticamente 1; observa-se que, ainda que a densidade de centros seja muito alta, nenhum efeito de "density quenching"⁹ é visível.
- 2 - A banda de absorção para a qual pode-se excitar a emissão está situada em comprimento de onda que permite o uso de lasers semicondutores com a frequência de suas raia de emissão convenientemente dobradas com o uso de cristais não lineares.

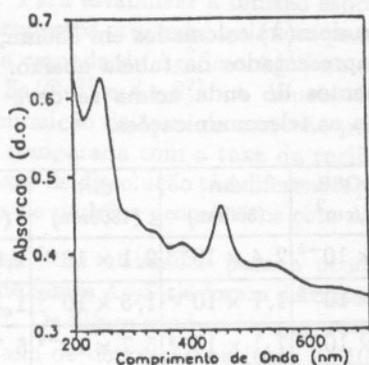


Figura 2 - Medidas de absorção ótica a temperatura ambiente de filmes de LiF expostos a feixes de elétrons (3KeV, 100A, diâmetro do feixe de cerca de 25mm²).

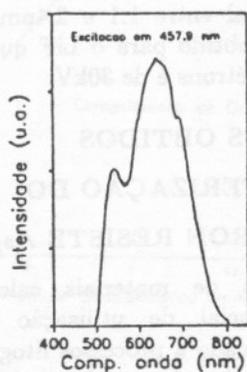


Figura 3 - Medidas de fotoemissão de filmes de LiF excitando na banda de absorção de 450nm (temp. ambiente).

- 3 - Os filmes e as emissões são estáveis a temperatura ambiente. Este fato não é essencial mas é útil.
- 4 - O LiF não é higroscópico além de ser mecânica e quimicamente estável.
- 5 - É possível obter resultados de coloração com energia de aceleração de elétrons tão baixa quanto 4keV. Para estes valores a profundidade de penetração no LiF (densidade = 2.635g/cm³) é de cerca de 0.15µm, o que garante a não coloração do substrato para as espessuras de filmes típicas de 1µm por nós usadas.

- 6 - A eficiência de coloração dos filmes é maior que a dos cristais de volume⁴.

Entretanto podemos citar alguns problemas associados ao eventual uso de filmes de LiF em componentes optoeletrônicos:

- 1 - O interesse na possibilidade de guiamento de luz esbarra no fato de que o índice de refração do LiF é um dos mais baixos da natureza ($n = 1.388$), o que dificulta encontrar um substrato conveniente para o guiamento desejado.
- 2 - Densidades de correntes acima de 0.1mA/cm² produzem exagerado aquecimento local dos filmes provocando sua reevaporação ou descolamento. Desta forma, somente o fato de serem os halogenetos alcalinos extremamente sensíveis aos feixes de elétrons é que permite utilizar estes materiais na forma de filmes associados a litografia por feixes de elétrons.

3 - RESULTADOS NA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MODIFICAÇÕES DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A existência de centros de cor e de suas bandas de absorção ótica na janela de transparência do cristal provocam o surgimento de uma variação do índice de refração $n(\lambda)$ seguindo as curvas de Kramers-Kronig.

Um sistema constituído por um substrato de halogeneto alcalino, um filme de centros de cor e uma cobertura com índices de refração diversos poderá ou não constituir-se em um guia ótico planar. A possibilidade de confinamento da radiação no filme depende do aumento $n(\lambda)$ do índice de refração e da espessura do filme¹⁰. Filmes de centros de cor com espessuras de até 10µm podem ser produzidos com um feixe de elétrons de até 40keV de energia. O incremento do índice de refração na região dos centros dependerá da intensidade da absorção das bandas associadas aos centros.

A dependência do índice de refração com o espectro de absorção é dado pelas relações de Kramers-Kronig na

RESULTADOS OBTIDOS COM A PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE LiF E SUA CARACTERIZAÇÃO POR FOTOLUMINESCÊNCIA

forma:

$$\epsilon_R(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_I(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega'$$

onde $\epsilon_R(\omega)$ e $\epsilon_I(\omega)$ são respectivamente a parte real e imaginária da função resposta dielétrica do material e ω é a frequência angular¹¹.

A variação do índice de refração produzida pela banda de absorção no intervalo $[\lambda_i, \lambda_f]$ pode ser calculada, para regiões onde não existe absorção ótica ($n_i(\lambda) = 0$) pela expressão¹²:

$$\Delta n_R(\lambda) = 0.12 \times (1/x) \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} \frac{U(\lambda') d\lambda'}{[1 - (\lambda'/\lambda)^2]}$$

onde $U(\lambda)$ corresponde a medida de absorção destas novas bandas e é a espessura da região absorvedora (em μm).

A variação do índice de refração em função do comprimento de onda foi calculada por integração numérica a partir do espectro do absorção, após conveniente tratamento digital do espectro de absorção, constituído de subtração da linha de base e filtragem para a supressão de sinais espúrios.

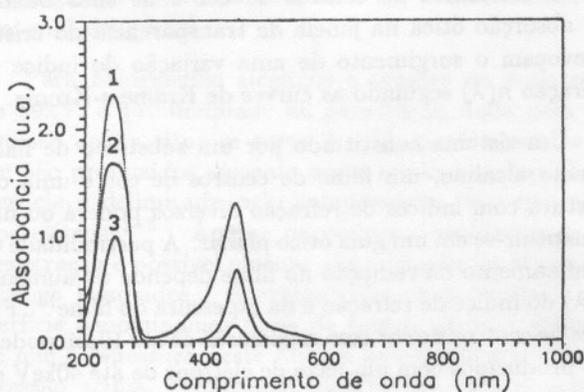


Figura 4 - Espectro de absorção do cristal de LiF irradiado com feixe de elétrons com energia de 30KeV. Doses: amostra 1 - $1 \times 10^{-5} \text{C/cm}^2$; amostra 2 - $1 \times 10^{-6} \text{C/cm}^2$; amostra 3 - $1 \times 10^{-7} \text{C/cm}^2$.

Os valores de $n(\lambda)$ calculados em 850nm, 1300nm e 1550nm são apresentados na tabela abaixo. A seleção dos comprimentos de onda acima se deve a sua importância para as telecomunicações.

AMOSTRA	DOSE c/cm ²	Δn (850nm)	Δn (1300nm)	Δn (1550nm)
1	1×10^{-5}	$2,4 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$
2	1×10^{-6}	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$
3	1×10^{-7}	$7,1 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-4}$

Um guia assimétrico como este, produzido com um filme de centros de cor com variação do índice de refração entre 7×10^{-4} e $2,4 \times 10^{-3}$ e espessura de $7.4 \mu\text{m}$ possui, de acordo com a equação de confinamento para um guia assimétrico, um comprimento de onda de corte para o modo fundamental entre 1.1 e 2.4nm. O valor da espessura acima é obtido para o LiF quando a tensão de aceleração dos elétrons é de 30kV.

4 - RESULTADOS OBTIDOS NA CARACTERIZAÇÃO DO FOTO/ELÉTRON RESISTE As_2S_3

Filmes amorfos de materiais calcogênicos tem demonstrado potencial de utilização como resiste inorgânico¹⁶⁻¹⁹ aplicado a processos litográficos de alta resolução. Um grande número de semicondutores calcogênicos experimentam uma mudança estrutural induzida pela incidência de radiação. Processos de difusão também são induzidos pela incidência de radiação. A ocorrência de um destes dois efeitos provoca uma drástica mudança da solubilidade química em solventes alcalinos, do filme calcogênico. Este efeito é utilizado para definir padrões geométricos.

Sistemas selênio/germânio e trissulfeto de arsênio (As_2S_3) recobertos com um filme metálico de prata tornaram-se mais comumente utilizados. Esta combinação da prata com os vidros calcogênicos une a alta sensibilidade da prata com a alta resolução dos vidros calcogênicos. A prata depositada sobre a superfície do vidro calcogênico adquire alta difusividade nas regiões irradiadas destes materiais. Quando iluminada, a prata

atinge um comprimento de penetração da ordem de $10\mu\text{m}^{20}$. Para estabilizar a difusão espontânea da prata foram propostos processos químicos para a deposição de uma fina camada de Ag^2Se e Ag^2S na superfície dos filmes de Se/Ge^{21} e $\text{As}_2\text{S}_3^{22}$. A difusão da prata provoca uma diminuição da taxa de corrosão por um fator de 3, quando comparada com a taxa da região não irradiada. Estas taxas de dissolução tão diferentes propiciam a transferência de padrões geométricos com alto contraste.

As técnicas utilizadas para a produção e caracterização de filmes As_2S_3 já foram descritas em outros artigos ²³⁻²⁴. Os filmes produzidos por evaporação resistiva a uma taxa de deposição na faixa de 10 a 80 Å/s apresentam características de acordo com as figuras 6 e 7.

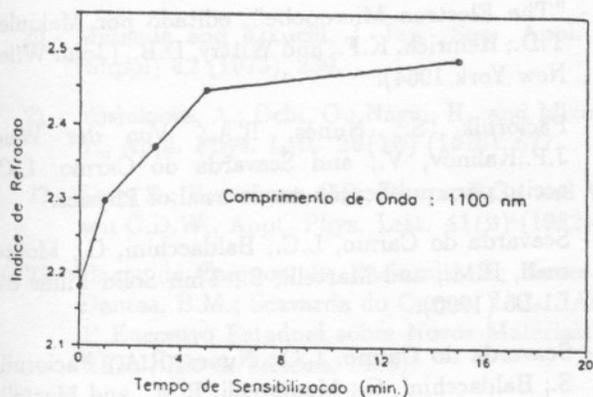


Figura 6 - Índice de refração em função do tempo de exposição de uma lâmpada de xenônio para um comprimento de onda de 1.100nm

Na figura 6 mostra-se o comportamento fotorefrativo do filme em função do tempo de exposição a uma lâmpada de xenônio. Na figura 7 mostra-se a variação do índice de refração contra o comprimento de onda para um filme exposto durante cinco minutos a lâmpada de xenônio. Estes dados foram obtidos a partir de um programa desenvolvido em nosso laboratório para extrair informações sobre a dispersão do índice de refração ($n(\lambda)$) e espessura (d).

Como o estudo deste material tem por objetivo primeiro a sua utilização em processos litográficos que geralmente envolvem a difusão fotoestimulada de prata, buscou-se caracterizar o processo de deposição química

do filme de Ag^{25} . Esta caracterização visou obtenção de dados sobre o tempo máximo de imersão necessário a saturação superficial do As_2S_3 . Este dado foi obtido a partir da medida de transmitância do filme. Na figura 8 mostra-se a medida da transmitância em função do tempo de imersão do As_2S_3 em uma solução (0,025N) de nitrato de prata. Nota-se na figura 8 que para tempos de imersão acima de 25s ocorre a saturação de Ag na superfície do filme.

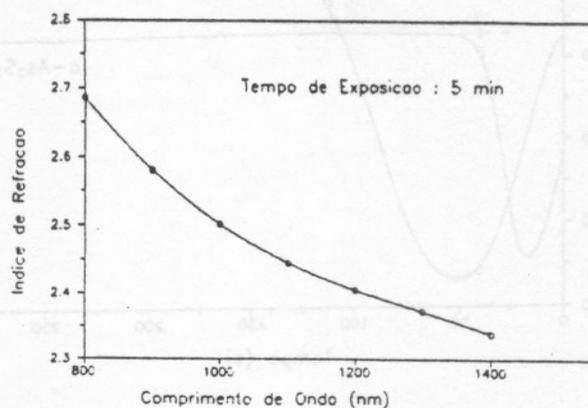


Figura 7 - Índice de refração em função do comprimento de onda para uma exposição de cinco minutos a uma lâmpada de xenônio.

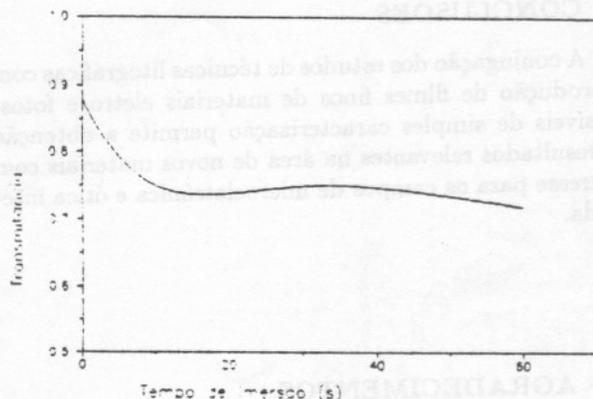


Figura 8 - Medida de transmitância de filme de Ag e As_2S_3 em função do tempo de imersão em uma solução de Nitrato de Prata.

Na figura 9 mostra-se a diferença do tempo de corrosão para uma amostra dopada com prata e uma não dopada. Nesta figura aparecem indicados os tempos de corrosão de 40 e 125 segundos para o As_2S_3 e a- $As_2S_3:Ag$ respectivamente.

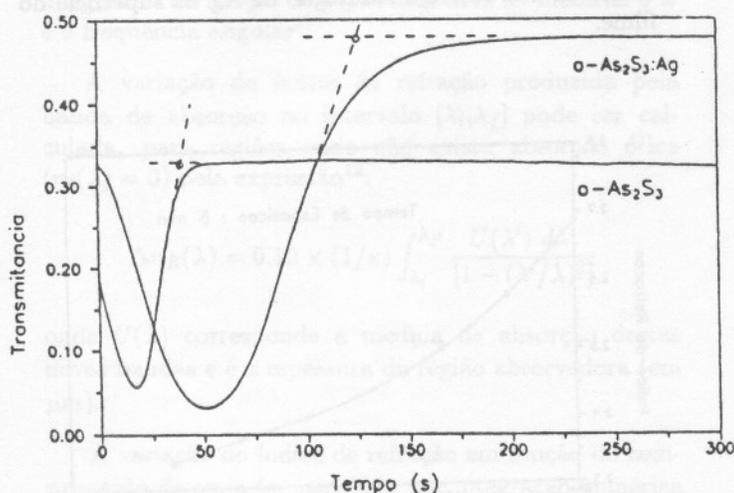


Figura 9 - Medida de transmittância do filme sensibilizado de a- As_2S_3 puro e dopado com prata em função do tempo de corrosão.

5 - CONCLUSÕES

A conjugação dos estudos de técnicas litográficas com a produção de filmes finos de materiais eletro e fotosensíveis de simples caracterização permite a obtenção de resultados relevantes na área de novos materiais com interesse para os campos de microeletrônica e ótica integrada.

7 - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio obtido da Secretaria de Ciência e Tecnologia, Finep, CNPq e Faperj.

8 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Nunes, R.A.; Kalinowski, H.J.; Paciornik, S., and Scavarda do Carmo, L.C.; Nucl. Instr. and Meth., **B32**, 222-4 (1988)
- 2 - "Tunable Lasers", editado por Moldenauer, L.F., and White, J.C., (Springer Verlag 1987)
- 3 - Ortiz, C.; Macfarlane, R.M.; Shelly, R.M.; Lenth, W., and Bjorklund, G.C., Appl. Phys., **25** (1981) 87-90.
- 4 - Ortiz, C.; Afonso, N.C.; Pokrowsky, P., and Bjorkklung, G.C.; Appl. Phys. Lett., **43** (12) (1983) 1102.
- 5 - "The Electron Microprobe", editado por Mekinley, T.D.; Heinrich, K.F., and Wittry, D.B., (Jonh Wiley, New York 1964).
- 6 - Paciornik, S.; Nunes, R.A.; Von der Weid, J.P.; Kalinov, V., and Scavarda do Carmo, L.C., aceito para publicação em Journal of Physics.
- 7 - Scavarda do Carmo, L.C.; Baldacchini, G.; Montereali, R.M., and Martelli, S., Thin Solid Films **87**, L1-L5 (1990).
- 8 - Scavarda do Carmo, L.C.; Nunes, R.A.; Paciornik, S.; Baldacchini, G.; Montereali, R.M., and Martelli, S., apresentado por convite na 5a. Conferência Internacional de Lasers Sintoniz veis realizada em Irkutsk, União Soviética, 1989.
- 9 - "Physics of Color Centers" editado por Fowler, W.B., (Ac. Press, 1968)
- 10 - "Guided-Wave Optoelectronic" editado por Tamir, T., (Springer-Velg, 1988).
- 11 - Reitz, J.R.; Milford, F.J., and Christy, R.W., (Addison- Wesley Publ. 1980).
- 12 - Nunes, R.A.; Tese de Doutorado (Depto. de Física, PUC-Rio, 1988).
- 13 - Kratschmev, E.; Rishton, S.A.; Luhn, H.E.; Kern, D.P., and Chang, H.P., J. Vac. Sei. Technol.

14 - Vollenbroek, F.A., and Maxwell, G.D.; em "Micro-lithography: High Integration in Microelectronics" editado por Craievich, A.; Bezerra de Souza, G.G. and Barcnauskas, V. (Word Scientific Publishing, 1990) 21

15 - Rothschild, M., and Ehrlich, D.J., J. Vac Sci Technol B6(1), (1988), 1.

16 - Tai, K.L.; Vadimsky, R.G.; Kemmerer, C.T.; Wagner, J.S.; Lamberti, V.E., and Timko, A.G., J. Vac Sci Technol., 17(5) (1980), 1169.

17 - Mednikarov, B., Solid State Technology, May (1984), 177.

18 - Singh, B., Chern, G.C., and Lauks, I., Appl. Phys. Lett. 45(1) (1984), 74.

19 - Buroff, A., Journal de Physique, 42(10) (1981), C4-967.

20 - Matsuda and Kikuchi, J. Jap. Soc. Appl. Phys. (Suppl) 42 (1973), 239.

21 - Yoshikawa, A.; Ochi, O.; Nagai, H., and Mizushima, Y., Appl. Phys. Lett. 29(10) (1976), 677.

22 - Sing, B.; Beaumont, S.P.; Bower, P.G., and Wilkinson C.D.W., Appl. Phys. Lett. 41(9) (1982), 889

23 - Brant de Campos, J.; Paciornik, S.; Nunes, R.A.; Dantas, B.M.; Scavarda do Carmo, L.C., "Anais do 1º Encontro Estadual sobre Novos Materiais" (CT-UFRJ, Rio de Janeiro, 1988).

24 - Brant de Campos, J.; Nunes, R.A.; Corrêa da Silva, F.; Paciornik, S.; Scavarda do Carmo, L.C. "Caracterização ótica do foto/eletro resiste As_2S_3 , a ser publicado na Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo, 10.

25 - Lis, S.A. and Lavine, J.M., Appl. Phys. Lett. 42(8) (1983), 675.

PROPAGATION CHARACTERISTICS OF ELECTROMAGNETIC WAVES IN THIN FILMS WITH NONLINEAR MATERIAL

J. R. SOUZA
Centro de Estudos em Telecomunicações - CETUC
Instituto de Física de Rio de Janeiro - UFRJ
Caixa Postal 205 - São Vicente, 225
Rio de Janeiro - Rio, Brazil

Propagation Method (PM), in [1], the wave propagation is simulated by means of the finite element method. A stability analysis has been carried out for nonlinear TM guided waves.

This paper presents a new formalism for the stability analysis of nonlinear guided waves. It was determined [2]-[4] to what extent the stability and conclusions reported in the literature depend on the numerical techniques used. It is applied to both TE and TM wave guided waves.

2. FORMULATION

Figure 1 shows the waveguide configuration, where the three layers can be of nonlinear material.



Figure 1. Nonlinear waveguide.

For TE polarization, the nonlinear refractive index is written as [1]:

$$n^2 = n_0^2 + \chi^{(2)} E \quad (1)$$

where n_0 represents the low-power refractive index, which may be a function of y , z or t respectively, the nonlinear coefficient of medium j is $\chi_j^{(2)}$ and E is a function of the signal intensity I for Kerr-type nonlinearity, $\chi^{(2)} = |E|^2$, where E denotes the electric field. In this case, each coefficient $\chi_j^{(2)}$ is then written as $\chi_j^{(2)} = \chi_j^{(2)} + \chi_j^{(2)} I$ being the nonlinear coefficient, $\chi_j^{(2)}$ the free space permittivity, and c the velocity of light in vacuum.

Assuming that the waveguide is composed of linear media, and that $\chi^{(2)} = 0$, a variational expression for the propagation