

EFEITO FORA DE CENTRO DO Cu^+ EM FILMES DE KCl.

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

Instituto de Física e Química de São Carlos—Universidade de São Paulo
Cx. P. 369 — 13560 — São Carlos, S.P. — Brasil

RESUMO:

Estudamos as propriedades ópticas de filmes finos de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, evaporados, em diversas temperaturas, de ambiente até He líquido. As transições eletrônicas proibidas do ion livre Cu^+ ficam parcialmente permitidas em sólidos cristalinos da mesma matriz, onde produzem bandas em 260 e 232 nm, cujas forças de oscilador praticamente independem da temperatura, caracterizando o efeito fora de centro. Para o caso de filmes, as bandas ficam alteradas levemente, com deslocamentos em 266 e 238 nm. A área integrada destas bandas independem da temperatura, mostrando uma boa indicação do efeito fora de centro. As técnicas de EDX e Elipsometria foram utilizadas para determinação da força do oscilador em 266 nm. Mostramos fotografias SEM, onde verifica-se a cristalinidade e uniformidade dos grãos, feitos sobre substratos, à temperatura ambiente, de KCl, Safira, Quartzo e Silício. Estes resultados abrem outras possibilidades para o estudo de propriedades ópticas de amostras altamente dopadas, que normalmente não seriam fáceis de obter por crescimento monocristalino, devido ao coeficiente de rejeição e condições de crescimento.

1. INTRODUÇÃO

A posição fora de centro da impureza Cu^+ em KCl (Fig.1) provoca uma quebra da simetria de inversão (C_{3v}) [1,2] em relação ao caso em centro (Fig. 2).

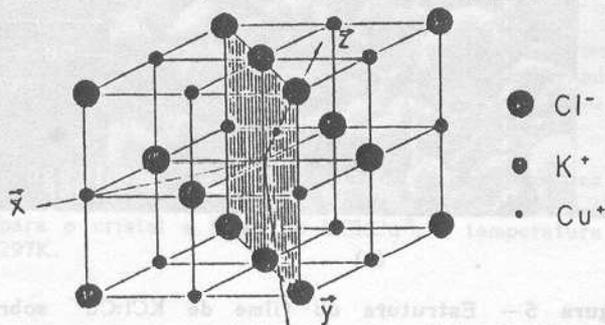


Figura 1— Posição fora de centro do íon Cu^+ na rede de KCl.

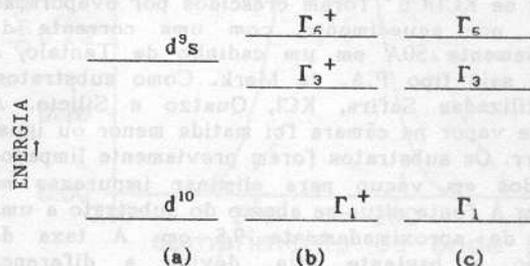


Figura 2— Níveis de energia para o íon Cu^+ livre (a); em centro, com simetria O_h (b) e fora de centro (c).

Assim, a transição eletrônica $\Gamma_1(d^{10}) \rightarrow \Gamma_3(d^9s)$ e de $\Gamma_1(d^{10}) \rightarrow \Gamma_5(d^9s)$ normalmente proibida do ion livre (Fig. 2), fica parcialmente permitida. Algumas propriedades do Cu^+ fora de centro já foram estudadas [3], cujo raio iônico é de 0,98 Å, é introduzido na rede de KCl durante o crescimento cristalino. O íon Cu^+ não fica no lugar substitucional do ion K^+ (raio iônico de 1,33 Å), e sim em posição deslocada (fora de centro), o qual pode ser uma das oito posições de equilíbrio equivalentes na direção $\langle 111 \rangle$ [4] (Fig. 3).

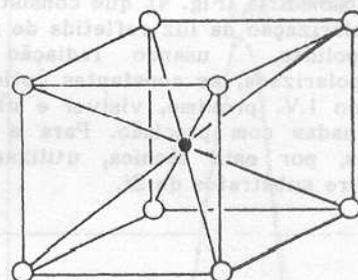


Figura 3— Posições de equilíbrio do íon Cu^+ .
● lugar substitucional do íon Cu^+
○ posições equivalentes em que o Cu^+ pode ficar

O efeito fora de centro provoca a formação de um dipolo elétrico, e este efeito foi bastante esclarecido através de cálculos teóricos feitos por Wilson e colab. [3] que utilizaram um modelo de polarização de íon-pontual e determinaram que o Cu^+ está deslocado em 1,36 Å com relação ao centro substitucional.

No presente trabalho mostramos as medidas de absorção óptica de temperatura ambiente a temperatura de hélio líquido e acompanhamos o

comportamento da banda em 266 nm. Também utilizamos as técnicas de Elipsometria, Microscopia Eletrônica e EDX, as quais foram muito úteis para analisarmos a estrutura do filme, o índice de refração e concentração, sendo estes dois últimos parâmetros, importantes para o cálculo da força do oscilador, utilizando a fórmula de Smakula [4].

2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Os filmes de $KCl:Cu^+$ foram crescidos por evaporação a vácuo, por aquecimento, com uma corrente de aproximadamente 50A em um cadinho de Tântalo, a partir de sais tipo P.A. da Merk. Como substratos, foram utilizadas Safira, KCl, Quatzo e Silício. A pressão de vapor na câmara foi matida menor ou igual a 10^{-5} torr. Os substratos foram previamente limpados e colocados em vácuo para eliminar impurezas na superfície. A fonte situa-se abaixo do substrato a uma distância de aproximadamente 9,5 cm. A taxa de evaporação é bastante alta, devido a diferença existente entre a temperatura de evaporação do $CuCl$ e KCl , para que ambos sejam evaporados simultaneamente. A espessura do filme do filme obtido é da ordem de $1\mu m$. O substrato foi mantido a temperatura ambiente.

3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Para medidas de absorção óptica no U.V., foi utilizado um criostato óptico tipo Janis com janelas de Safira, onde os filmes evaporados sobre substratos de Safira e Quartzo foram utilizados para obter medidas a temperaturas de 297, 225, 173, 116, 55 e 4K, no espectrofotômetro Cary 17, para a região de 200 a 350 nm, onde encontra-se a banda do íon Cu^+ . Com as medidas de Elipsometria (Fig. 4), que consiste em medir o estado de polarização da luz refletida de superfícies opticamente polidas, usando radiação incidente obliquamente polarizada, as constantes ópticas, n , d e k , na região do I.V. próximo, visível e ultra-violeta foram determinadas com precisão. Para a realização destas medidas, por esta técnica, utilizamos filmes evaporados sobre substratos de Si.

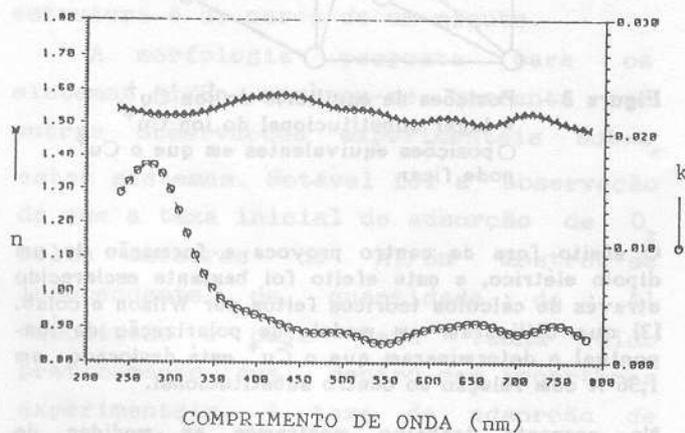
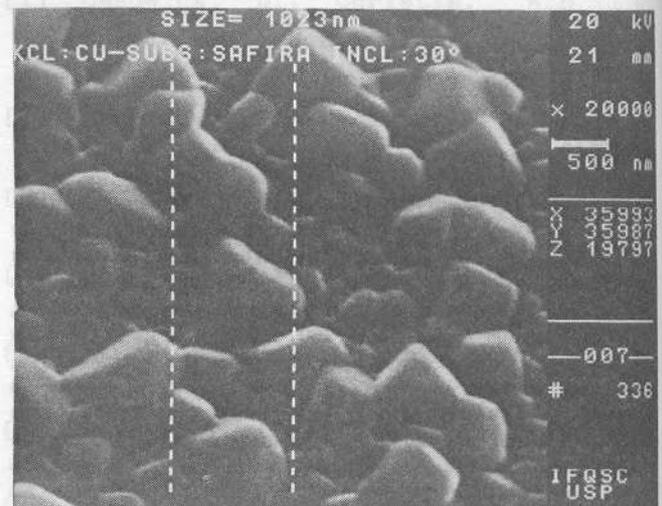
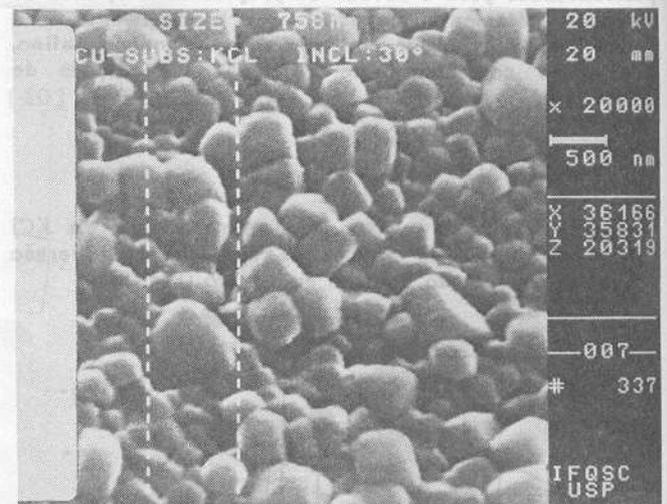


Figura 4— Índice de refração, coeficiente de absorção em função do comprimento de onda, em filmes de $KCl:Cu^+$ sobre substrato de Si. k —coeficiente de absorção e n —índice de refração.

As observações SEM mostram a estrutura do filme evaporado sobre os substratos de KCl e Safira (Figs. 5a e 5b), nos quais foram depositados uma camada de aproximadamente 10 nm de Au, para possibilitar a descarga de eletrons. Os filmes foram observados em ângulos de 0° e 30° em relação a base.



(a)



(b)

Figura 5— Estrutura do filme de $KCl:Cu^+$ sobre substratos de Safira (a) e KCl (b).

Para o cálculo da concentração, utilizamos o EDX, através do método ZAF, onde é levado em consideração o número atômico, absorção e fluorescência, utilizando filmes evaporados sobre substratos de Safira (Al_2O_3), devido ser esta de composição diferente em relação ao filme. A Fig. 6 mostra os picos de concentrações do K, Cl e Cu, onde o Al do substrato também aparece. Posteriormente é depositado uma camada de aproximadamente 10 nm de C, sendo este não detectável pelo EDX. A voltagem no detector foi de 30 V e consideramos apenas a camada $K\alpha$ (Fig.6) do Potássio, Cloro e Cobre. Como padrões, foram utilizados: um cristal de KCl puro, uma placa de Cobre e Safira, e para a calibração do ganho foi utilizado o Co.

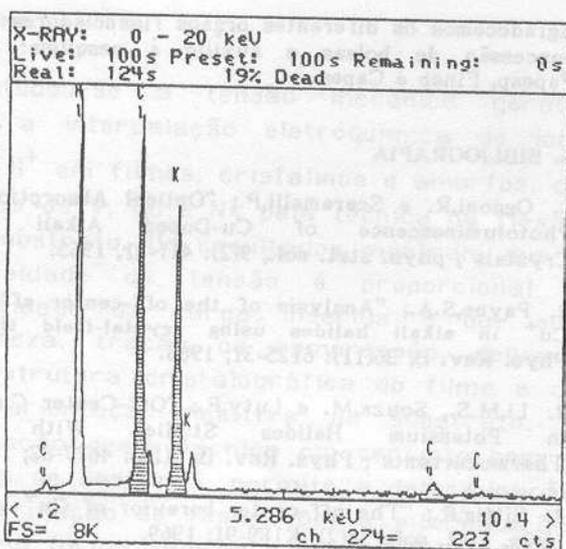


Figura 6— Concentrações de Al, K, Cl e Cu, observadas pelo EDX para filmes de $KCl:Cu^+$. A curva achurada representa $K\alpha$ de cada elemento, exceto Al.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As observações feitas em filmes de $KCl:Cu^+$, através da Microscopia Eletrônica, nos mostrou que estes filmes são policristalinos (Fig. 5a e 5b), com um tamanho de grão de aproximadamente $1\mu m$. Os resultados, por esta técnica e absorção óptica, não indicam mudanças na estrutura do filme, forma e posição da banda de absorção em 266 nm, mostrando a independência do crescimento do filme em relação ao substrato utilizado.

As Figs. 7 e 8 mostram medidas de densidade óptica em função do comprimento de onda, na região do U.V. para o cristal e filme de $KCl:Cu^+$, a temperatura de 297K.

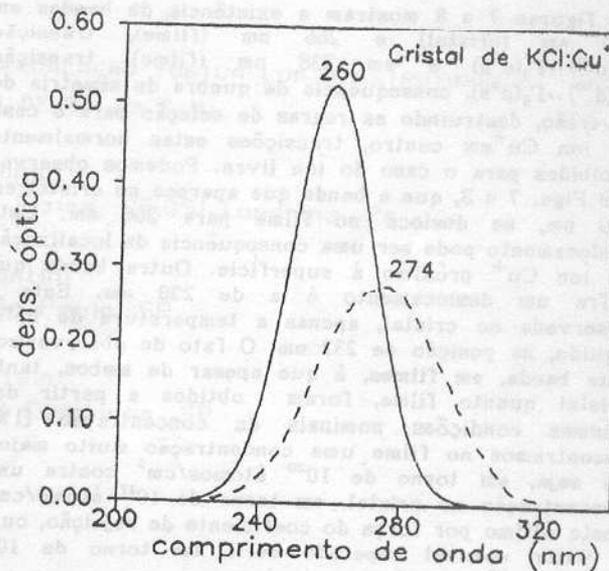


Figura 7— Densidade óptica em função do comprimento de onda, para o cristal de $KCl:Cu^+$ a temperatura de 297K. (—) cristal com tratamento térmico e (---) cristal sem tratameto térmico.

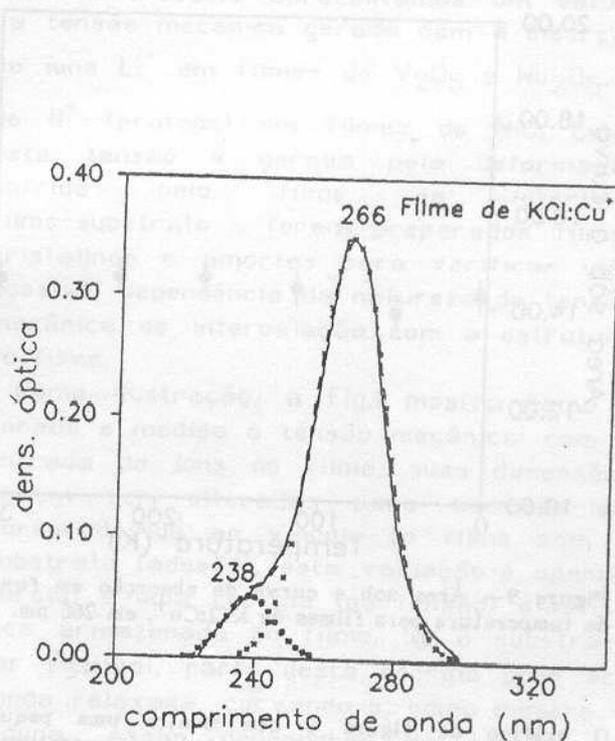


Figura 8— Densidade óptica em função do comprimento de onda, para filme de $KCl:Cu^+$ a 297K. (—) pontos experimentais, (---) somatória das bandas em 238 e 266 nm.

As figuras 7 e 8 mostram a existência de bandas em 260 nm (cristal) e 266 nm (filme), transição $\Gamma_1(d^{10}) \rightarrow \Gamma_3(d^9s)$ e em 238 nm (filme), transição $\Gamma_1(d^{10}) \rightarrow \Gamma_6(d^9s)$, consequência da quebra de simetria de inversão, destruindo as regras de seleção para o caso do íon Cu^+ em centro, transições estas normalmente proibidas para o caso do íon livre. Podemos observar nas Figs. 7 e 8, que a banda que aparece no cristal em 260 nm, se desloca no filme para 266 nm. Este deslocamento pode ser uma consequência da localização do íon Cu^+ próximo à superfície. Outra banda que sofre um deslocamento é a de 238 nm. Esta é observada no cristal, apenas a temperatura de hélio líquido, na posição de 232 nm. O fato de observarmos esta banda, em filmes, é que apesar de ambos, tanto cristal quanto filme, foram obtidos a partir das mesmas condições nominais de concentração (1%), encontramos no filme uma concentração muito maior, ou seja, em torno de 10^{20} átomos/cm³ contra uma concentração no cristal, em torno de 10^{17} átomos/cm³, neste último por força do coeficiente de rejeição, cujo o valor nominal esperado seria em torno de 10^{21} átomos/cm³.

Para analisarmos o comportamento da força do oscilador em função da temperatura, que caracteriza o efeito fora de centro, fizemos um gráfico da área sob a curva em função da temperatura (Fig. 9).

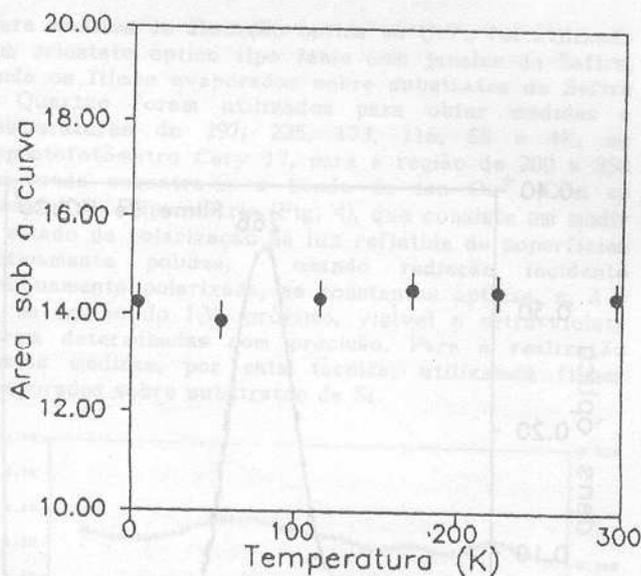


Figura 9— Área sob a curva de absorção em função da temperatura para filmes de $KCl:Cu^+$, em 266 nm.

O gráfico da figura 9 nos mostra uma pequena variação de 5% na área em função da temperatura de ambiente a temperatura de hélio líquido, o que está dentro do erro experimental.

Outro aspecto que caracteriza o efeito fora de centro é a posição da banda, a qual se desloca levemente em aproximadamente 2 nm de 297K para 4K.

A força do oscilador, da banda em 266 nm, foi determinada, utilizando a fórmula de Smakula [4], cujo valor da concentração obtida pelo EDX, é de $5,6 \times 10^{20}$ átomos/cm³. Entretanto, o índice de refração, de aproximadamente 1,53, foi obtido por Elipsometria. O valor da força do oscilador está em torno de 0,034, o qual é bem próximo ao encontrado em cristais, que é de aproximadamente 0,032.

Finalmente podemos concluir que existem fortes indícios para o comportamento do efeito fora de centro em filmes. Estes resultados iniciais nos indicam um posterior caminho a seguir com a comprovação do mesmo efeito utilizando outras técnicas experimentais, como por exemplo corrente de despolarização termoestimulada que está em andamento.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos os diferentes órgãos financiadores com a concessão de bolsas e auxílio à pesquisa: CNPq, Fapesp, Finep e Capes.

6. BIBLIOGRAFIA

- Oggoni, R. e Scaramelli, P.; "Optical Absorption and Photoluminescence of Cu-Doped Alkali Halide Crystals"; *phys. stat. sol.*, 9(2): 411-21, 1965.
- 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; 1988.
- Li, M.S., Souza, M. e Luty, F.; "Off-Center Cu^+ Ions in Potassium Halides Studied With Ionic Thermocurrents"; *Phys. Rev. B*; 7(10): 4677-82; 1972.
- Sittig, R.; "The off-center behavior of Cu^+ in KCl "; *phys. stat. sol.*; 34(2): K189-91; 1969.