UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Produção e Caracterização de Filmes
de KCl e KBr Impurificados com Íons
 Cu^+

LIGIA DE OLIVEIRA

Tese apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, UNiversidade de São Pau-
lo, para a obtenção do título de Doutor
em Ciências Física Aplicada.

Orientador: Prof.Dr. Máximo Siu Li

São Carlos - São Paulo
1994

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **LÍBIA DE OLIVEIRA** APRESENTADA AO INSTITUTO
DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 06/06/1994

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Máximo Sui Li

Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano

Prof. Dr. José Pedro Andreeta

Prof. Dr. Luiz Carlos Scavaroni de Carmo

Prof. Dr. Jorge Ivan Cisneros

Agradecimentos

A autora agradece as pessoas que direta e indiretamente contribuíram com este trabalho. Em especial:

Ao professor Dr. Máximo Siu Li pela sua dedicação e paciência para com este trabalho.

Aos técnicos da oficina mecânica, em especial: Carlos Nazareth Gonçalves e Celso Emílio Ferri, pela dedicação na construção do sistema de evaporação.

Ao técnico Marcelo A.P. da Silva e ao Prof. Dr. Michel Aegerter, do DFCM, por permitirem o uso do laboratório de microscopia eletrônica.

Ao Sílvio Antonio Tonissi Junior pela construção de equipamentos eletrônicos de uso indispensável no sistema de evaporação.

Ao Antonio Carlos Romão pela atenção dispensada.

Aos professores E.A. Ticianelli e Carlos M.G.S. Cruz, do Departamento de Química de São Carlos - USP, pelo uso de seu laboratório de elipsometria.

Ao José Augusto Lopez da Rocha pelas medidas de difração de raios-X.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos, pelo bom relacionamento que tivemos.

À FAPESP, CAPES, FINEP, CNPq e a todos os órgãos que ajudaram neste projeto.

A todos eles, minha sincera dívida de gratidão.

Dedico esta tese aos meus pais Neide e Décio,
à minha irmã Maria, ao meu sobrinho Robson e
principalmente ao Antonio Carlos Ruggiero (Totó) pelo incentivo na realização deste
trabalho

Índice

Símbolos	i
Índice de figuras.....	ii
Índice de Tabelas	ii
Resumo	iv
Abstract	v
I - Introdução	1
II - Posições do íon Cu^+ em diversas matrizes hospedeiras	
.....	7
II.1 - Comportamento do íon Cu^+ em halogenetos alcalinos	8
II.2 - Íons Cu^+ em posição substitucional fora de centro de cátions divalentes	
.....	14
III - Produção de filmes por evaporação térmica	17
III.1 - Equipamento utilizado na produção de filmes de KCl (Br):Cu^+	18
III.2 - Materiais e método utilizados	19
III.3 - Evaporação térmica à vácuo	22
III.4 - Processo de formação dos filmes.....	28
IV - Detalhes experimentais de caracterização	33
IV.1 - Amostras	34
IV.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	34
IV.3 - Difração de raios-X	35
IV.4 - Elipsometria	36

IV.5 - Absorção Ótica	37
IV.6 - Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)	39
V - Filmes de KCl:Cu⁺: Resultados e Discussões	47
V.1 - Caracterização ótica e estrutural para filmes crescidos sobre substratos à temperatura ambiente	48
V.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura e análise de raios-X, ... dependência com a concentração de Cu ⁺	48
V.1.2 - Propriedades óticas	54
V.1.2.1 - Elipsometria	54
V.1.2.2 - Influência da concentração de Cu ⁺ nas propriedades de absorção e transmitância dos filmes de KCl +4% CuCl. ..	56
V.2 - Efeito fora de centro do íon Cu ⁺ em filmes de KCl	64
V.3 - Influência da temperatura do substrato nas propriedades óticas e estruturais de filmes de KCl.....	72
VI - Filmes de KBr:Cu⁺: Resultados e Discussões	80
VI.1 - Propriedades óticas e estruturais de filmes crescidos sobre substratos à temperatura ambiente em diferentes concentrações de CuBr	81
VI.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura e análise de raios-X ...	81
VI.1.2 - Propriedades óticas	87
VI.2 - Propriedades óticas e estruturais de filmes crescidos sobre diversas temperaturas do substrato	92
VII - Conclusões, Trabalhos Propostos e Publicações	98
VII.1 - Conclusões	99
VII.2 - Trabalhos Propostos	102
VII.3 - Trabalhos gerados	104
VII.3.1 - Participação em congressos	104

VII.3.1.1 - Nacionais	104
VII.3.1.2 - Internacionais	105
VII.3.2 - Publicações em Revistas	106
VII.3.2.1 - Nacionais	106
VII.3.2.2 - Internacionais	106
Referências	107

Símbolos

a - parâmetro de rede

a_m - distância entre dois mínimos de potenciais

b - taxa de aquecimento

c_a - coeficiente de acomodação

CDTE - Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada

d_{cs} - distância entre cadinho e substrato

D_{dif} - coeficiente de difusão superficial

d_m - distância percorrida pela molécula sobre o substrato

e - espessura

E_a - energia de ativação

E_{ad} - energia dos átomos adsorvidos, antes de entrar em equilíbrio com o substrato

EDX - Energia Dispersiva de Raios-X

E_i - energia cinética dos átomos incidentes

E_p - campo elétrico de polarização

E_p^r, E_p^i - campo elétrico do raio refletido e do raio incidente, paralelo ao plano de incidência.

E_s - energia do substrato

E_s^r, E_s^i - campo elétrico do raio refletido e do raio incidente, perpendicular ao plano de incidência.

f -força do oscilador

$\hbar$ - constante de Plank ($6,5822 \times 10^{-16}$ eV seg)

i - corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE)

i_m - máximo da corrente de despolarização

J(T) - densidade de corrente de despolarização

K - razão do número de moléculas do gás e o número de partículas depositadas por evaporação

k_B - Constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$)

k_e - coeficiente de extinção = $\alpha\lambda/4\pi$

L - caminho livre médio

m - massa de uma molécula ou átomo

M - massa molar

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

M_{se+gr} - massa molar da substância evaporada mais a massa molar da molécula do gás residual

n - índice de refração

N - concentração de íons Cu^+

N_{ad} - número de moléculas adsorvidas sobre o substrato

N_{cs} - número de partículas que colidem com o substrato

N_d - concentração de dipolos

N_{gr} - partículas do gás residual que colidem com o substrato

N_{EDX} - concentração determinada por EDX

N_{eq} - número de partículas evaporadas

N_{esp} - partículas espalhadas

N_{se} - partículas evaporadas que colidem com o substrato

p - momento de dipolo

P_{cam} - pressão na câmara

P_{eq} - pressão de vapor em equilíbrio

Q - carga de despolarização

Q_{des} - calor de dessorção da partícula sobre o substrato

R - taxa de evaporação

R_E/R_T - razão entre a intensidade de transição do íon Cu^+ de $^1\text{A}_{1g}(3d^{10}) \rightarrow ^1\text{E}_g(3d^9 4s)$ e a taxa de transição do íon Cu^+ de $^1\text{A}_{1g}(3d^{10}) \rightarrow ^1\text{T}_{2g}(3d^9 4s)$

T - Temperatura (K)

t_{ar} - tempo de adsorção e reevaporação

T_{cam} - temperatura na câmara

T_{eq} - temperatura de equilíbrio

T_{fs} - temperatura da molécula, entre a fonte e o substrato

T_m^* - temperatura de pico da banda de CDTE, normalizada

T_o - temperatura de congelamento dos dipolos

t_p - tempo de polarização

T_p - temperatura de polarização

T_s - temperatura do substrato

$y\%$ - porcentagem nominal de dopante (CuCl) em moles, $1\% \leq y \leq 15\%$

$z\%$ - porcentagem nominal de dopante (CuBr) em moles, 1%, 4% e 8%.

ZAF - número atômico(Z), absorção (A) e fluorescência (F)

α - coeficiente de absorção = 2,303 D.O./e

α_p - polarizabilidade

Δ - parâmetro elipsométrico

λ - comprimento de onda

ν - frequência vibracional da rede ($\approx 10^{14}$ seg)

τ_o - fator pré-exponencial de Arrhenius

τ_o^* - fator pré-exponencial de Arrhenius, normalizado

Ψ - parâmetro elipsométrico

IFSC —

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Índice de Figuras

II.1 - Dependência da força do oscilador com a temperatura. (a) Íon Cu^+ em centro. (b) Íon Cu^+ fora de centro.	9
II.2 - Comportamento do íon Cu^+ na rede de KCl e KBr. (a) Posição fora de centro do íon Cu^+. (b) Posições equivalentes à direção $\langle 111 \rangle$. (c) Modelo unidimensional de um poço duplo de potencial para o movimento do íon Cu^+ ao longo do caminho de energia mínima. E é a barreira entre dois poços de potenciais.	10
II.3 - Níveis de energia para o íon Cu^+ na rede de KCl ou KBr. (a) Íon livre. (b) Em centro, com simetria O_h. (c) Fora de centro, com simetria C_{3v}	11
II.4 - (a) Taxa R_E/R_T em função do parâmetro de rede a. (a) Para a família dos cloretos. (b) Para a família do Potássio. (c) Deslocamento do íon Cu^+ em função do parâmetro de rede, para alguns halogenetos alcalinos.	13
II.5 - Modelo simples das prováveis posições do Cu^+ em CaF_2. (a) Cu^+ fora de centro e vacância e (b) Cu^+ intersticial e F^- intersticial na rede de CaF_2.	16
III.1 - Diagrama esquemático do sistema de evaporação.	19
III.2 - Maiores detalhes da evaporadora. (a) Parte interna da armadilha. (b) Conjunto de válvulas borboleta	20
III.3 - Diagrama esquemático da parte interna da câmara de evaporação	21
III.4 - Configuração do sistema cadinho substrato para crescimento de filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$.	26
III.5 - Espessura dos filmes em função da distância x, para $e_0=1\mu\text{m}$ e $e_0=3\mu\text{m}$.	27
III.6 - Poços de potenciais da superfície de um sólido.	31
III.7 - Ilustração da coalescência de dois núcleos	31
III.8 - Orientações dos cristalitos sobre o substrato. (a) As direções dos eixos dos cristalitos estão distribuídos aleatoriamente. (b) Um eixo particular de todos os cristlitos é orientado em uma mesma direção. (c) Orientação monocristalina	32

IV.1 - Medidas elipsométricas para a determinação dos parâmetros Δ e ψ	37
IV.2 - Processo da técnica de CDTE.	40
IV.3 - (a) Sistema de CDTE. (b) Diagrama esquemático da parte interna do criostato.	41
IV.4 - Preparação do filme de KCl + 1% CuCl para medidas elétricas	42
V.1 - Micrografias MEV de filmes de KCl impurificados com três diferentes concentrações de CuCl, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$	49
V.2 - Micrografia MEV de filme de KCl + 1% CuCl, vista a partir do substrato de Al_2O_3 e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$	50
V.3 - Difração de raios-X de filmes. (a) KCl + 1% CuCl. (b) KCl + 5% CuCl. (c) KCl + 10% CuCl crescidos sobre substratos de safira e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$	51
V.4 - Diagrama de fase de materiais de KCl:CuCl.....	52
V.5 - Medidas de EDX mostram as presenças dos elementos Al, K, Cl e Cu em filmes de KCl + 8% CuCl sobre substrato de safira (Al_2O_3), com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$	54
V.6 - Índice de refração n e coeficiente de extinção k_e em função do comprimento de onda, para filmes de KCl + 8% CuCl, crescidos sobre substrato de Si e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$	55
V.7 - Espectros de transmitância de filmes. (a) KCl + 1% CuCl, (b) KCl + 5% CuCl e (c) KCl + 10% CuCl. Todos crescidos sobre substrato de quartzo e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$	57
V.8 - Meia largura ($\Delta\lambda$) versus concentração de Cu^+ , determinada por EDX (N_{EDX}), para filmes de KCl + $y\%$ CuCl, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$	57
V.9 - Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda. (a) Filme de KCl + 1% CuCl, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$. (b) Cristal de KCl + 1% CuCl, com espessura de $\approx 1\text{mm}$, medido à temperatura de 297 K, em duas situações: antes do tratamento térmico (274 nm) e após o tratamento térmico (260 nm).....	58

V.10 - (a) Concentração nominal de íons Cu^+ em átomos $/\text{cm}^{-3}$. (b) Coeficiente de absorção versus concentração determinada pelas medidas de EDX (N_{EDX}), para filmes de $\text{KCl} + y\% \text{CuCl}$, com espessura $\approx 1 \mu\text{m}$.	62
V.11 - Dependência do coeficiente de absorção α e meia largura $\Delta\lambda$ com a temperatura, para filme de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.	64
V.12 - Micrografia MEV do filme de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$ crescido sobre substrato de safira, com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$.	65
V.13 - Área sob a curva de absorção em 266 nm em função da temperatura, para filme de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$, com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$.	66
V.14 - Espectros de CDTE para filme de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$ com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$. 1ª e 2ª medidas consecutivas para uma mesma amostra.	66
V.15 - Espectro de CDTE experimental para filme de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$ com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$, ajustado por vários métodos.	68
V.16 - Espectro de CDTE para filme de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$, com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$. Amostra 117	69
V.17 - Micrografias MEV de filmes de $\text{KCl} + 4\% \text{CuCl}$ crescidos sobre diversas temperaturas do substrato de Al_2O_3. (a) 292, (b) 338, (c) 373, (d) 424, (e) 474 e (f) 524 K, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.	73
V.18 - Respetivos espectros de absorção ótica de filmes de $\text{KCl} + 4\% \text{CuCl}$ mostrados na figura V.17. (a) 292, (b) 338, (c) 373, (d) 424, (e) 474 e (f) 524 K, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.	74
V.19 - Alguns parâmetros físicos obtidos das figuras V.17 e V.18 para filmes de $\text{KCl} + 4\% \text{CuCl}$ obtidos sobre diversas temperaturas do substrato. (a) Tamanho do grão. (b) Área sob a curva. (c) Meia largura. Todos em função da temperatura do substrato	75
V.20 - Variação da densidade ótica, no pico da banda de absorção, em função de tratamentos térmicos seqüências a 200°C em filmes de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$, crescidos sobre substrato à temperatura ambiente, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.	77

V.21 - Transmitância em função do comprimento de onda de filmes. (a) KCl + 0,5% CuCl. (b) KCl + 5% CuCl. Ambos crescidos sobre substrato de SiO ₂ e, com espessura de $\approx 1\ \mu\text{m}$.	78
V.22 - Variação da densidade ótica, no pico da banda de absorção, em função do tempo de exposição do filme de KCl + 3% CuCl à pressão e temperatura ambiente, com espessura de $\approx 1\ \mu\text{m}$.	79
VI.1 - Micrografia MEV de filme de KBr + 1% CuBr, vista a partir do substrato de safira, com espessura de $\approx 1\ \mu\text{m}$.	82
VI.2 - Micrografias MEV de filmes de KBr impurificados com três diferentes concentrações de CuBr, com espessura de $\approx 1\ \mu\text{m}$.	83
VI.3 - Difração de raios-X de filmes de KBr com três diferentes concentrações de CuBr crescidos sobre substratos de safira e, com espessura de $\approx 1\ \mu\text{m}$. (a) KBr + 1% CuBr. (b) KBr + 4% CuBr. (c) KBr + 8% CuBr.	85
VI.4 - Diagrama de fase de materiais de KBr:CuBr.	86
VI.5 - Algumas propriedades óticas de filmes de KBr:Cu ⁺ , com espessura de $\approx 1\ \mu\text{m}$. (a) Espectros de transmitância de filmes de KBr em três diferentes concentrações de CuBr. (b) Espectro de absorção de filme de KBr + 8% CuBr. (c) Área sob a curva de absorção em 278 nm em função da concentração determinada por EDX (N_{EDX})	89
VI.6 - Micrografia MEV de filmes de KBr + 5% CuBr crescidos sobre diversas temperaturas do substrato de Al ₂ O ₃ e, com espessura de $\approx 1\ \mu\text{m}$. (a) 292, (b) 329, (c) 374, (d) 425 e (e) 491 K. Detalhe - tamanho do grão em função da temperatura do substrato.	93
VI.7 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, para filmes de KBr + 5% CuBr, crescidos sobre substrato de safira em diferentes temperaturas do substrato e, com espessura de $\approx 1\ \mu\text{m}$.	94
VI.8 - Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para filmes de KBr + 5% CuBr crescido sobre substrato de safira a 491 K e, com espessura de $\approx 1\ \mu\text{m}$.	94

VI.9- Espectros de transmitância em função do comprimento de onda de filmes de KBr e KBr + 5% CuBr crescidos sobre substrato de quartzo à temperatura de 329 K e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$	96
VI.10 - Espectros de difração de raios-X para filmes de KBr e KBr + 5% CuBr crescidos sobre substrato de quartzo a 329 K e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$	97
VII.1 - Densidade ótica em função do comprimento de onda de filmes de LiF, NaCl, CaCl_2 impurificados com CuCl.	103

Índice de Tabelas

II.1 - Valores do caminho livre médio L para várias pressões na câmara P_{cam} 25

II.2 - Valores do coeficiente K para várias pressões na câmara P_{cam} e taxas de evaporação R25

V.1 - Relação dos parâmetros obtidos pela técnica de CDTE para filme de $KCl + 1\% CuCl$ em diversos métodos de ajustes.68

V.2 - Relação dos parâmetros obtidos pela técnica de CDTE, para filme de $KCl + 1\% CuCl$69

Resumo

Através do processo de evaporação térmica é possível produzir filmes de KCl e KBr altamente dopados com íons Cu^+ . Investigamos o efeito de altas concentrações de Cu^+ ($10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) nestes filmes policristalinos, onde, associado com o efeito fora de centro do Cu^+ , origina uma forte banda de absorção propícia para aplicação ótica destes filmes como filtros passa banda na região do UV. Os filmes estudados, de $1 \mu\text{m}$, foram preparados por coevaporação resistiva de $\text{KCl}(\text{Br})$, como hospedeiro, com 1 a 10% de $\text{CuCl}(\text{Br})$, como dopante, sobre diferentes substratos. Diversas técnicas foram usadas para obter as propriedades estrutural e ótica, tais como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, elipsometria, absorção ótica e transmitância. Do estudo da morfologia é observado um aumento na densidade dos grãos com a concentração nominal de Cu^+ de até $10^{21} \text{ átomos/cm}^3$. Este comportamento também resulta em um aumento na transmitância na região do visível. A banda de absorção em 266 nm (278 nm) para $\text{KCl}(\text{KBr}):\text{Cu}^+$ é atribuída à transição eletrônica parcialmente permitida de $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ e sua área integrada em função da temperatura mostra o comportamento da força do oscilador com a temperatura, que é propriedade do efeito fora de centro. A este efeito fora de centro está associado um dipolo elétrico devido ao deslocamento da carga da posição substitucional. Para verificar a existência de um sistema de relaxação dipolar elétrica, usamos o método de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE). As medidas de CDTE mostram uma fraca e alargada banda em 49 K, com energia de ativação média de 147 meV e um fator pré-exponencial de $2 \times 10^{-14} \text{ seg}$, para amostras de $\text{KCl} + 1\% \text{ CuCl}$, com $3 \mu\text{m}$ de espessura. Nossos resultados são discutidos e comparados com outros observados em monocristais do mesmo material.

Abstract

Through the thermal evaporation procedure it is possible to obtain highly Cu^+ doped KCl and KBr films. We have investigated the effect of 10^{20} - 10^{21} cm^{-3} Cu^+ concentration in these polycrystalline films, where beside the Cu^+ off-center effect it is detected a strong absorption band suitable for UV band pass optical filter application. The studied films are $\approx 1 \mu\text{m}$ thick and are prepared from coevaporated KCl (KBr), as host, jointly with 1 to 10% of CuCl (CuBr) nominal doping value. Several techniques were used to obtain the optical and structural properties, such as optical absorption and transmittance, scanning electronic microscopy (SEM), X-ray diffraction and ellipsometry. From the morphology study it is observed that the grain density increases as the Cu^+ concentration increase. This behavior results in an increasing transmittance in the visible region too. The absorption band at 266 nm (276 nm) for KCl (KBr): Cu^+ is attributed to the Cu^+ partially allowed electronic transition $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ and its integrated area shows a temperature independent oscillator strength behavior which is a property of the off-center effect. To this off-center effect it is associated a electric dipole due to the ion charge displaced from the substitutional position. To verify the existence of a relaxing electric dipole system, we use the thermally stimulated depolarization current (TSDC) method to find out for the Cu^+ off-center electric dipole system. The TSDC measurements show a very weak result for our KCl + 1% CuCl samples, resulting in a mean activation energy of 147 meV with a peak position at 49 K and a pre-exponential Arrhenius time of 2×10^{-14} sec. We compare and discuss the present results with others found in the same single crystal materials.

CAPÍTULO I

Introdução

As propriedades óticas [1-5] e de relaxação dielétrica da impureza Cu^+ [6,7] têm sido observadas e muito bem caracterizadas em monocristais de KCl e KBr. Alguns autores [1-7] tiveram como objetivo entender o comportamento do íon Cu^+ nestas matrizes hospedeiras. Neste sentido, observaram que o íon Cu^+ ao entrar na rede cristalina (KCl e KBr) ocupa uma posição deslocada em relação ao sítio da rede, chamada de posição fora de centro ou efeito fora de centro, do íon K^+ ao longo da direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$ (para o Cu^+ em KCl) [4]. Quanto ao KBr, a direção em que o íon Cu^+ está deslocado não é ainda conhecida. Esta posição fora de centro quebra a simetria de inversão local, que permite a transição de $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ normalmente proibida, seja parcialmente permitida e cuja força do oscilador, a qual está relacionada a probabilidade da transição ótica produzindo a absorção, independe da temperatura [5]. O efeito fora de centro provoca a formação de um dipolo elétrico, que é bastante esclarecido através de medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) [6-7], da qual obtem-se que o íon Cu^+ está deslocado de 1,49 Å, em KCl, e 1,92 Å, em KBr [7]. Outros autores [8,9] tiveram como objetivo investigar as propriedades óticas de íons Cu^+ , em concentrações de aproximadamente 10^{18} cm^{-3} , em cristais de KCl crescidos pelo método de Kyropoulos-Czochralski [10]. Em concentrações desta ordem foi observada a formação de complexos de Cu^+ e uma provável tendência à formação de cristalitos de CuCl.

Em vista dos resultados registrados em cristais de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$, procuramos neste trabalho desenvolver a produção de filmes policristalinos de KCl e KBr impurificados com CuCl e CuBr, crescidos pelo método de evaporação térmica e analisar, nestes materiais, se o comportamento fora de centro do íon Cu^+ , existente em monocristais, apresenta-se de maneira análoga em filmes policristalinos. Outro importante interesse em se estudar $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ em forma de filmes policristalinos é de minimizar o efeito, nas propriedades óticas, das altas concentrações de íons Cu^+ , buscando possíveis aplicações óticas destes materiais, que até hoje (em forma de monocristais) serviram somente para um estudo básico do

defeito. Com estes objetivos, a investigação do efeito fora de centro do íon Cu^+ em filmes de KCl foi feita a partir da composição de KCl + 1% CuCl, com espessura de aproximadamente 3 μm , utilizando a técnica de CDTE, até a temperatura de hélio líquido, e observando-se a absorção ótica da impureza Cu^+ para diferentes temperaturas da amostra.

A técnica de CDTE, originalmente introduzida por Bucci e Fieschi [11], é simples e altamente sensível, sendo apropriada para estudar o comportamento da relaxação dos defeitos dipolares e é aplicada apenas a sistemas de dipolos elétricos com reorientação termicamente estimulada. Através da absorção ótica, obtemos o comportamento da posição e da área sob a curva da banda de absorção em 266 nm em função da temperatura. O comportamento obtido mostra ser proveniente do efeito fora de centro do Cu^+ . Estes resultados mostram a dependência da força de oscilador com a temperatura. As duas técnicas experimentais permitem elucidar efetivamente a existência do defeito fora de centro do Cu^+ em filmes coevaporados de KCl + 1% CuCl e também, registrar o comportamento da curva de CDTE em filmes policristalinos.

Existem poucos trabalhos de filmes policristalinos em que o íon Cu^+ entra como impureza [12-14], particularmente, filmes de $\text{CdCl}_2:\text{Cu}^+$ [12], onde observa-se uma banda do íon Cu^+ em aproximadamente 283 nm, através do espectro de transmitância em função do comprimento de onda. A atribuição de que o íon Cu^+ é responsável por esta banda está baseada nos resultados obtidos em monocristais de CdCl_2 [15]. O estudo desses filmes de $\text{CdCl}_2:\text{Cu}^+$ se dirige no sentido de observar as propriedades fotocromicas destes materiais, variando a intensidade e o tempo de irradiação de luz UV, que incide sobre o filme. No entanto, nenhum estudo que investigue o efeito fora de centro nestes filmes foi realizado.

Com o intuito de minimizar o efeito das altas concentrações de íons Cu^+ nas suas propriedades óticas, este trabalho mostra o comportamento ótico e microscópico de filmes de KCl e KBr, com aproximadamente 1 μm de espessura e concentrações nominais em moles de 1 a 15%, para o KCl, e de 1 a 8%, para o KBr.

O coeficiente de absorção correspondente à transição eletrônica de $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ está em torno de 10^1 cm^{-1} para cristais de 1 mm de espessura e concentração nominal em moles de 1% de CuCl(Br). A concentração desta impureza, em sólidos monocristalinos crescidos pelo método de Kyropoulos-Czochralski [10] é limitada ($\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), devido ao coeficiente de segregação, cujo valor é de 0,44 [16]. No entanto, filmes obtidos a partir da mesma concentração nominal, com espessura de 1 μm , produzidos por evaporação simultânea de KCl(Br) e CuCl(Br), apresentam coeficiente de absorção da ordem de 10^4 cm^{-1} , valor este mil vezes maior que o obtido em cristais. As propriedades óticas destes filmes assemelham-se às do monocristal, quanto a origem da banda na região do UV. Entretanto, a formação de aglomerados e o limite de impurezas, existentes em monocristais, são praticamente eliminados. Os resultados de absorção ótica também revelam que, com o aumento da concentração de íons Cu^+ , a posição da banda na região do UV permanece no mesmo lugar, sendo observada uma suave diminuição da meia largura. Este comportamento não é encontrado nos monocristais.

Altos valores de impurezas de CuCl (maiores que 1%) são possíveis de serem conseguidos através do método de evaporação térmica. Esta possibilidade e a conservação da posição da banda na região de UV, devida à impureza Cu^+ , com a concentração de Cu^+ propiciam a aplicação destes materiais em filtros passa banda na região do UV. Ambos os aspectos são dificilmente obtidos em monocristais de KCl e KBr crescidos pelo método de Kyropoulos-Czochralski. Esta possibilidade de introduzir altas concentrações de impurezas, intencionais, em filmes, faz com que haja um crescente interesse em investigar novas propriedades de filmes evaporados termicamente. Estas propriedades incluem: fotocromica, no caso de CdCl_2 impurificado com CuCl [12], propriedade de meio ativo para laser, através de radiação de elétrons em halogenetos alcalinos [17-20] e no caso de filmes CdS impurificados com In [21], onde variando a concentração de In de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ foi possível obter estes filmes com baixa resistividade e alta transmitância, favorecendo a sua aplicação como janela para célula solar. A

concentração ótima é de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a qual mostrou baixa resistividade e um gap de 2,6 eV.

Este trabalho tem também como objetivo mostrar o comportamento ótico e microscópico de filmes de KCl e KBr, com concentrações fixas de 4% de CuCl e 5% de CuBr, crescidos em diferentes temperaturas do substrato e com espessura de aproximadamente 1 μm . Desta forma, procuramos obter a otimização da temperatura do substrato, que nos ofereça: alta transparência na região do visível e infravermelho, baixa densidade de poros, e conseqüentemente, maior coeficiente de absorção da banda na região do UV.

No presente trabalho construímos o sistema de evaporação, produzimos e caracterizamos os filmes de KCl e KBr impurificados com íons Cu^+ . Os principais aspectos óticos da impureza Cu^+ em filmes de KCl e KBr, a comparação das propriedades óticas e das propriedades de CDTE entre filmes de KCl + 1% CuCl e cristal de KCl + 1% CuCl e a larga faixa de concentração nominal molar de dopante CuCl(Br) (1 a 15%) utilizada, foram pela primeira vez investigados.

Desde que a banda de absorção atribuída ao Cu^+ pode ser parcialmente permitida por efeito fora de centro (efeito estático) ou por interação elétron-fônon (efeito dinâmico), o primeiro item do capítulo II tem como objetivo mostrar o comportamento em centro e fora de centro do íon Cu^+ em diversos halogenetos alcalinos. O efeito fora de centro será a base teórica para explicar as características óticas do íon Cu^+ em filmes de KCl e KBr e as características elétricas do íon Cu^+ em filmes de KCl. No segundo item vamos um pouco mais além dos halogenetos alcalinos e apresentamos alguns trabalhos, nos quais observa-se a possibilidade do íon Cu^+ ocupar uma posição fora de centro, ao substituir um cátion divalente (Ca^{2+} ou Cd^{2+}). Com isto pretende-se oferecer informações, algumas muito recentes, sobre o efeito fora de centro do íon Cu^+ em outras matrizes, abrindo espaço para futuros trabalhos em filmes, como proposto no capítulo VII. No capítulo II é também apresentado um modelo que diz respeito aos níveis de energia do íon Cu^+ em posição fora de centro, obtido através da teoria de grupo [22,23].

O capítulo III mostra o sistema de evaporação onde foram preparados os filmes de KCl e KBr impurificados com íons Cu^+ e fornece algumas informações básicas sobre a técnica de evaporação e formação dos filmes.

No capítulo IV, é apresentado o procedimento das técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$, sendo elas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X (EDX), elipsometria, difração de raios-X, absorção ótica e CDTE. Para absorção ótica é dada a expressão que possibilita o cálculo da força do oscilador do íon Cu^+ em redes de KCl e KBr, a partir das concentrações obtidas por EDX. Quanto a técnica de CDTE é apresentado o método de ajuste da curva teórica em relação à experimental, utilizado neste trabalho.

No capítulo V o comportamento da impureza Cu^+ é estudado em concentrações nominais de 1 a 15%, em filmes de KCl crescidos sobre substratos à temperatura ambiente. Esta caracterização é feita através das técnicas de MEV/EDX, difração de raios-X, elipsometria e absorção ótica. Este capítulo mostra e discute o efeito fora de centro em filmes de $\text{KCl} + 1\% \text{ CuCl}$, através das técnicas de absorção ótica e de CDTE. Visto a importância das características óticas observadas nestes filmes, fizemos uma correlação entre as propriedades óticas e estruturais de filmes de $\text{KCl} + 4\% \text{ CuCl}$ crescidos sobre diferentes temperaturas do substrato, e através desta correlação, determinamos a temperatura ideal, do substrato, para o crescimento destes filmes.

No Capítulo VI, são mostrados e discutidos os resultados experimentais de MEV/EDX, difração de raios-X e absorção ótica de filmes de KBr impurificados com três diferentes concentrações de CuBr , crescidos sobre diferentes substratos, no intervalo de temperaturas de 292 a 493K

Finalmente no Capítulo VII são apresentadas as conclusões, trabalhos propostos e publicações.

CAPÍTULO II

Posições do íon Cu^+ em diversas matrizes hospedeiras

Este capítulo apresenta o comportamento do íon Cu^+ em diversas matrizes hospedeiras e apresenta um modelo de níveis de energia [22,23] para o íon Cu^+ em KCl e KBr.

II.1.- Comportamento do íon Cu^+ em halogenetos alcalinos.

A transição eletrônica de um átomo livre pode tornar-se permitida quando o átomo está envolvido por uma rede cristalina. Existem diversos mecanismos que podem transformar a transição proibida em permitida. Estes incluem: uma interação linear elétron-fônon, misturando estados de paridade par e ímpar; interações de elétron-fônon, de diversas ordens, envolvendo mais de um fônon, e a posição substitucional fora de centro, causando uma redução de simetria e destruindo as regras de seleção para as posições centro simétricas. Estes mecanismos podem ser diferenciados por: absorção, medindo-se a dependência da força do oscilador com a temperatura [5], e por emissão, medindo-se a dependência do tempo de vida com a temperatura [5,24].

Em particular, as propriedades óticas tais como: absorção, excitação, emissão e tempo de vida do íon Cu^+ em KCl, KBr e NaCl e outros halogenetos alcalinos, têm sido estudadas extensivamente [1-3,5,24-26]. Estudos experimentais e teóricos concluíram que o íon Cu^+ ocupa posição "em centro" ou "fora de centro", tanto no estado fundamental [1-3,5,25,26], como no estado excitado [3,24-26], em vários halogenetos alcalinos. Neste trabalho, estudamos apenas o comportamento do íon Cu^+ no estado fundamental.

Quando o íon Cu^+ situa-se na posição regular da rede (em centro), como no caso do Cu^+ em LiCl, NaCl, e KF a transição proibida de $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ do íon livre é possível pela adição das vibrações da rede, misturando dinamicamente as funções de onda de diferentes paridades. A força do oscilador f é da ordem de 10^{-3} em baixas temperaturas e tende a aumentar por um fator de 2 a 5 em temperaturas mais altas.

Nestes sistemas, a forte dependência da força do oscilador com a temperatura é essencialmente do tipo: [5]

$$f(T) = f(0) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad \text{II.1}$$

onde $\hbar$ é a constante de Plank ($6,5822 \times 10^{-16}$ eV s), ν é a frequência vibracional da rede (seg^{-1}), k_B é a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5}$ eV K $^{-1}$) e T é a temperatura em K.

Esta expressão pode ser vista graficamente na figura II.1(a).

Figura II.1 - Dependência da força do oscilador com a temperatura. (a) Íon Cu^+ em centro. (b) Íon Cu^+ fora de centro [5].

Quando o íon Cu^+ , cujo raio iônico é 0,98 Å, entra no cristal hospedeiro, particularmente no KCl ou no KBr, durante o crescimento cristalino, ele não substitui o sítio do K^+ (raio iônico igual a 1,33 Å), e sim uma posição deslocada, que pode ser

uma das oito posições de equilíbrio, multi-equivalentes na direção $\langle 111 \rangle$ (Cu^+ em KCl) [4], como mostra a figura II.2 (a) e (b).

Figura II.2 - Comportamento do íon Cu^+ na rede de KCl ou KBr. (a) Posição fora de centro do íon Cu^+ . (b) Posições equivalentes à direção $\langle 111 \rangle$. (c) Modelo unidimensional de um poço duplo de potencial para o movimento do íon Cu^+ ao longo do caminho de energia mínima. E é a barreira entre dois poços de potenciais.

Quando o íon Cu^+ situa-se em posição fora de centro, o efeito dinâmico da rede (interação elétron-fônon) continua existindo, mas este efeito é muito pequeno, quando comparado ao efeito estático (inversão de simetria). Neste caso, tipicamente Cu^+ em KCl, RbCl, KBr e NaI, a força do oscilador é da ordem de 10^{-2} e essencialmente independente da temperatura, como mostra a figura II.1(b).

A posição fora de centro da impureza Cu^+ em KCl ou KBr provoca uma quebra da simetria de inversão, destruindo as regras de seleção para o caso em centro [1-3,5]. Como um resultado desta distorção, o Cu^+ fica mais próximo de três halogênios (figura II.2 (a), posições 3,4,5) e mais distante dos outros três (figura II.2 (a), posições 1,2,6), abaixando a simetria do sítio de O_h para C_{3v} e destruindo a simetria de inversão [1-3,5]. A figura II.3 mostra a abertura dos níveis devido à esta mudança de simetria.

Figura II.3 - Níveis de energia para o íon Cu^+ na rede de KCl ou KBr. (a) Íon livre. (b) Em centro, com simetria O_h . (c) Fora de centro, com simetria C_{3v} [22,23].

As transições eletrônicas de $^1A_{1g}(d^{10}) \rightarrow ^1E_g(d^9s)$ e de $^1A_{1g}(d^{10}) \rightarrow ^1T_{2g}(d^9s)$, normalmente proibida para o íon livre, ficam parcialmente permitidas, em uma simetria C_{3v} , produzindo uma banda de absorção na região do UV e um momento de dipolo, devido ao deslocamento do íon em relação ao sítio da rede (fig II.2(a)). Estas características serão muito bem analisadas para filmes de $KCl:Cu^+$ e $KBr:Cu^+$ no capítulo V e VI.

Payne [2] mostrou através do desenvolvimento teórico que a razão entre a intensidade de transição de $^1A_{1g}(3d^{10}) \rightarrow ^1E_g(3d^94s)$, chamada de R_E , e a intensidade de transição de $^1A_{1g}(3d^{10}) \rightarrow ^1T_{2g}(3d^94s)$, chamada de R_T , está relacionada com o deslocamento do íon Cu^+ em relação ao sítio da rede. Por este desenvolvimento teórico chega-se que R_E/R_T é aproximadamente 0,67 para o Cu^+ em centro e maior que 6,7 para o Cu^+ fora de centro. Esta razão prediz que quanto maior o deslocamento do Cu^+ maior é a razão R_E/R_T . Através dos resultados experimentais de espectroscopia de absorção foi possível determinar esta razão para diversos halogenetos alcalinos e compará-los com os resultados teóricos obtidos por Payne. Experimentalmente esta razão é obtida integrando a área sob a curva de absorção correspondente a cada transição. Os valores de R_E/R_T obtidos experimentalmente são graficados em função do parâmetro de rede para alguns halogenetos alcalinos, como mostrado na figura II.4.

Analisando o gráfico da figura II.4(a) e II.4(b) podemos ver que R_E/R_T (obtida experimentalmente) está entre 0,2 e 0,5 para sistemas em que o íon Cu^+ está em centro (LiCl, NaCl e KF) e acima de 5 para sistemas em que o íon Cu^+ está fora de centro (KCl, KBr e RbCl). Estes valores diferem um pouco dos valores encontrados teoricamente por Payne, que são 0,67, para o Cu^+ em centro, e acima de 6,7 para o Cu^+ fora de centro. Para valores intermediários entre 0,5 e 5 o íon Cu^+ está oscilando entre uma posição em centro e fora de centro, como é o caso desta impureza em NaBr ($R_E/R_T = 1,5$) e em LiI ($R_E/R_T = 1,2$) [2]. Desta forma, através desta razão (R_E/R_T) podemos ter informações sobre o deslocamento do íon Cu^+ em diversos halogenetos alcalinos.

A posição em centro ou fora de centro do Cu^+ em alguns halogenetos alcalinos é muitas vezes atribuída à mudança do raio iônico do cátion ou do ânion [2]. Isto pode ser visualizado no gráfico da figura II.4(a), para o caso LiCl, NaCl, KCl e RbCl. Neste gráfico, podemos observar que com o aumento do raio iônico do cátion (aumento do parâmetro de rede) a razão R_E/R_T aumenta, o que significa um aumento do deslocamento do íon Cu^+ em relação ao sítio da rede. O Li^+ (raio iônico 0,68 Å) possui um raio iônico menor que do Cu^+ (0,98 Å) resultando em um sistema harmonicamente em centro, com uma frequência vibracional fora de centro de 100 cm^{-1} [2]. O Na^+ (raio iônico 0,97 Å) e Cu^+ têm aproximadamente o mesmo raio iônico. Assim, o Cu^+ em NaCl tem sido achado ser um sistema anharmonicamente em centro, com uma frequência vibracional fora de centro de 23 cm^{-1} [2], mostrando que a posição central é mais estável quando comparada ao LiCl: Cu^+ . Finalmente, o Cu^+ em KCl e RbCl (figura II.4(a)) é conhecido por estar em posição fora de centro [2-4], estando mais deslocado (em relação ao sítio da rede) no RbCl que no KCl.

Figura II.4 - R_E/R_T em função do parâmetro de rede a . (a) Para a família dos cloretos. (b) Para a família do Potássio. (c) Deslocamento do íon Cu^+ [7] em função do parâmetro de rede, para alguns halogenetos alcalinos.

Para mostrar o comportamento do íon Cu^+ com a mudança do raio iônico do ânion (figura II.4(b) e II.4(c)), consideramos as matrizes de KF, KCl, KBr e KI. O íon Cu^+ é conhecido por estar em centro no KF [2] e tende a se deslocar para uma posição fora de centro em KCl, KBr e KI [2,3,7]. Este deslocamento aumenta com o aumento do raio do ânion (aumento do parâmetro de rede), ou seja, do KCl para o KI, podendo ser visto graficamente na figura II.4(c). Esta tendência foi também vista através do modelo de coordenada configuracional [3], observando que a curvatura deste diagrama é menor (interação entre o centro e os seus seis vizinhos é maior) no KI que no KBr e KCl, e através das medidas de CDTE, obtendo o valor do momento de dipolo [7]. O modelo de coordenada configuracional mostra, através da curvatura do diagrama configuracional, que a interação centro-rede é maior no $\text{KI}:\text{Cu}^+$ que no KBr e $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, aumentando a força do oscilador do $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ para o $\text{KI}:\text{Cu}^+$ [3].

A mudança no deslocamento do Cu^+ ao substituir um cátion é bem entendida, mas a origem física deste comportamento ao se mudar o ânion envolve diversos fatores, como: as energias de polarização, repulsiva e eletrostática, a polarizabilidade do Cu^+ e também a ligação covalente entre o Cu^+ e os íons halogenetos.

II.2 - Íons Cu^+ em posição substitucional fora de centro de cátions divalentes.

Trabalhos anteriormente realizados com matrizes de CdCl_2 [15] e CaF_2 [27,28] mostram através de medidas de absorção ótica, para CdCl_2 e $\text{CaF}_2:\text{Cu}^+$, e medidas de CDTE, para $\text{CaF}_2:\text{Cu}^+$, a possibilidade do íon Cu^+ ocupar uma posição fora de centro ao substituir um cátion divalente.

Através da técnica de absorção ótica o íon Cu^+ na rede de CdCl_2 e CaF_2 foi detectado pela presença de uma banda de absorção em 283 nm, para Cu^+ em matriz de CdCl_2 , e a presença de três bandas de absorção, com picos em 301, 328 e 357 nm, para matrizes de CaF_2 , atribuídas às transições de $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ do íon Cu^+ [27]. Para

o Cu^+ em CaF_2 foi registrado que o comportamento da área integrada e da posição da banda em 301 nm (mais intensa) independem da temperatura caracterizando o efeito fora de centro. A certeza de que é o Cu^+ que está na matriz de CaF_2 vem de medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) [28], com a qual observou-se a inexistência de Cu^{2+} . O efeito fora de centro dá origem a um dipolo elétrico. Recentemente a técnica de CDTE foi utilizada para detectar a presença de relaxação dipolar elétrica em $\text{CaF}_2:\text{Cu}^+$ [28]. Através desta técnica foram registradas três bandas de CDTE em 52, 144 e 186 K. Destas três bandas a de 144 K é a mais intensa e tem grandes possibilidades de estar associada ao efeito fora de centro do Cu^+ . Em matrizes de CdCl_2 e CaF_2 o íon Cu^+ substitui o íon divalente Cd^{2+} ou Ca^{2+} , onde o raio iônico é de 0,97 Å, para o Cd^{2+} , e de 0,99 Å, para o Ca^{2+} , estando ambos os raios iônicos bem próximos ao raio iônico do Cu^+ . Para haver compensação de cargas, uma vacância aniônica é criada. Para simplificar, vamos comparar os raios iônicos do Cu^+ e do Ca^{2+} . Se o raio iônico do Cu^+ e do Ca^{2+} estão muito próximos um do outro, como no caso do Cu^+ no lugar do Na^+ em NaCl , como é possível a impureza iônica ocupar uma posição fora de centro em matrizes de CaF_2 ? Assim, a referência [28] mostra um modelo (figura II.5), no qual o efeito fora de centro do íon Cu^+ em matrizes de CaF_2 ocorre possivelmente devido a presença da vacância aniônica como vizinho mais próximo. A formação desta vacância abre espaço para que o íon Cu^+ se desloque na direção impureza vacância, tornando o efeito de inversão de simetria mais forte, mesmo quando substituindo um cátion divalente com raio iônico comparável ao seu.

Na figura II.5 (a) podemos observar a existência de dois dipolos superpostos, um devido ao efeito fora de centro e o outro devido ao defeito impureza vacância. A vacância permite ao Cu^+ ter um forte deslocamento em relação ao sítio da rede. Isto faz com que haja uma forte mudança na banda de absorção para 328 nm e também um forte deslocamento na posição da banda de CDTE (144 K), usualmente encontradas abaixo de 280 nm e abaixo de 100 K em diversos halogenetos alcalinos [2,7].

Figura II.5 - Modelo simples das prováveis posições do Cu^+ em CaF_2 . (a) Cu^+ fora de centro e vacância. (b) Cu^+ intersticial e F^- intersticial na rede de CaF_2 [28].

A razão R_E/R_T registrada por Payne [2] (seção II.1) não é válida para o caso do Cu^+ em CaF_2 . Payne utiliza, para os cálculos de R_E/R_T , a teoria do campo cristalino em halogenetos alcalinos. Estes cálculos teriam que ser reformulados para o caso do campo cristalino do CaF_2 e CdCl_2 .

CAPÍTULO III

Produção de filmes por evaporação térmica

Neste capítulo, descrevemos o sistema de evaporação, mencionamos o tipo de material e método utilizados na produção dos filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ e algumas idéias gerais na formação de filmes, desde a evaporação até o seu estágio final

III.1 - Equipamento utilizado na produção de filmes de $\text{KCl}(\text{Br}):\text{Cu}^+$

O sistema de evaporação, que foi construído no próprio Departamento de Física e Ciências dos Materiais, é mostrado nas figuras III.1, III.2 e III.3. O equipamento consiste de um sistema de vácuo, uma câmara de evaporação, um controlador de temperatura e um varivolt. O sistema de vácuo possui uma armadilha (figuras III.1 e III.2(a)), na qual é possível conservar o Nitrogênio líquido por um período de aproximadamente 24 horas. A bomba mecânica da Edwards, modelo E2M8, possui uma velocidade de bombeio de 3,2 l/s. Com esta velocidade é possível fazer vácuo primário na câmara de evaporação (volume igual a 40,3 l) sem desligar a bomba difusora. A bomba difusora da Balzers, modelo DIF063I, possui uma velocidade de bombeio de 150 l/s. O conjunto de válvulas de vácuo (figuras III.1 e III.2(b)) possibilita o uso independente de ambos os sistemas: da câmara de evaporação e do CDTE. A câmara de evaporação (figuras III.1 e III.3) permite a colocação de cinco cadinhos. As posições destes foram divididas conforme o tipo de material a evaporar. A divisória e o disco de proteção (figura III.3) diminuem a contaminação dos outros cadinhos. Quanto aos substratos, estes estão em contato com uma resistência de aquecimento. Esta resistência está ligada a um controlador de temperatura, cuja leitura é feita com a ajuda de um termopar Cobre - Constantan. A máxima temperatura de aquecimento do substrato é de aproximadamente 400°C. Os substratos encontram-se a uma distância de 10 cm do cadinho. Através do eixo giratório, os substratos podem ser transferidos de uma posição para outra, para a deposição de um outro material, sem que haja a quebra do vácuo.

Figura III.1 - Diagrama esquemático do sistema de evaporação. DI é o diâmetro interno e H altura da câmara de evaporação.

III.2 - Materiais e método utilizados

Filmes de KCl:Cu⁺ e KBr:Cu⁺ foram crescidos por evaporação térmica sobre substratos de CaF₂, Al₂O₃ (safira), SiO₂ (quartzo), KCl, vidro e Si. A utilização de diversos substratos teve como objetivo observar a existência ou não de mudanças nas propriedades ótica e microestruturais nestes filmes. O filme de KCl:Cu⁺ foi produzido a partir das matérias primas de KCl, com 99,5% de pureza, e CuCl, com 98% de pureza e o filme de KBr:Cu⁺ foi produzido a partir das matérias primas de KBr, com 99,5% de

pureza, e CuBr, com 98,5% de pureza, provenientes da Merck. A porcentagem restante é de outros tipos de impurezas residuais existentes na matéria prima, sendo que cada uma destas está representada com uma porcentagem menor que 0,02%. Estes materiais, na forma de pó, foram colocados indistintamente em cadinho de Tântalo (Ta) ou Molibidênio (Mo), os quais não reagem com KCl, KBr, CuCl e CuBr e possuem uma temperatura de evaporação acima de 1800°C, para pressões de 10^{-6} torr. O KCl(Br) e CuCl(Br) são colocados na seguinte ordem: primeiramente o CuCl ou CuBr e sobre este o KCl ou KBr e, em seguida, o cadinho é preso aos eletrodos, posição 1, conforme mostra a figura III.3.

Figura III.2 - Maiores detalhes da evaporadora. (a) Parte interna da armadinha. (b) Conjunto de válvulas borboleta.

Os substratos, devidamente limpos com acetona tipo PA, foram colocados no suporte de amostras (figura III.3). A partir deste procedimento, o vácuo da evaporadora foi mantido a uma pressão menor ou igual à 10^{-5} torr.

Figura III.3 - Diagrama esquemático da parte interna da câmara de evaporação.

Após um tempo de aproximadamente 1 hora de vácuo, o processo de crescimento é iniciado.

III.3 -Evaporação térmica à vácuo.

As técnicas de evaporação e sublimação são largamente usadas na preparação de filmes. Um grande número de materiais podem ser evaporados, particularmente: KCl, KBr, NaCl, CaCl₂ [13,14,29] e LiF [18,19,20]. Se a evaporação é feita num sistema à vácuo, a temperatura de evaporação dos materiais em questão é consideravelmente reduzida devida à diminuição da pressão de vapor dos materiais e a tendência de formação de óxidos e a quantidade de impurezas não intencionais são minimizadas.

O processo de formação dos filmes por evaporação consiste dos seguintes estágios físicos [30].

- 1 - transformação do material à ser depositado em estado gasoso.
- 2- transferência de átomos ou moléculas da fonte de evaporação para o substrato.
- 3- deposição destas partículas no substrato.
- 4- rearranjo ou modificações de suas ligações sobre a superfície.

É conhecido o fato que os átomos e moléculas, que constituem os materiais em fase líquida ou sólida, são liberados por aquecimento e que em um sistema fechado a uma certa pressão de equilíbrio (chamada de pressão de vapor saturada) é estabelecida a uma determinada temperatura, existindo uma forte dependência entre ambos [30]. Para uma molécula deixar a superfície do material é necessário que a energia cinética correspondente à componente perpendicular à superfície seja maior que a energia necessária para manter as forças intermoleculares. A energia cinética é determinada pelo movimento térmico das moléculas, e assim, o número de moléculas executando este movimento aumenta com a temperatura. Desta forma, a evaporação ocorre com a perda da energia interna do material, sendo suprida continuamente. Além disso, existe

a expansão do volume, que ocorre durante a transição para a forma de gás. Portanto, existe um trabalho adicional sendo feito durante a evaporação em consequência da expansão do volume, ocorrendo durante a transição para a forma de gás. No estado de equilíbrio, onde a pressão de vapor se iguala à pressão de vapor saturado, o número de partículas (N_{eq}), com massa m , evaporadas em uma temperatura T_{eq} (em equilíbrio) por unidade de tempo (seg.) e por unidade de área (cm^2), pode ser obtido da expressão III.1 [30].

$$N_{eq} = \frac{P_{eq}}{\sqrt{2\pi mk_B T_{eq}}} = 3,513 \times 10^{22} \frac{P_{eq}}{\sqrt{MT_{eq}}} \quad \text{III.1}$$

onde P_{eq} (torr) é a pressão de vapor em equilíbrio para uma temperatura T_{eq} (K), tabelados para cada tipo de material [30,31], k_B é a constante de Boltzmann ($1,3807 \times 10^{-16}$ erg K^{-1}), m (g) é a massa de cada molécula ou átomo e M (g) é a massa molar.

Se o sistema não está em equilíbrio e existe uma temperatura relativamente mais baixa em alguma parte dele, o vapor condensará nesta parte e as condições serão estabelecidas pela transferência do material da fonte de evaporação para o substrato, que estará em temperatura mais baixa. Assim, a deposição de um filme por evaporação térmica é essencialmente um processo de não equilíbrio. As partículas liberadas da fonte viajam no espaço com suas velocidades ao longo de uma linha reta até colidir com uma outra partícula. Para assegurar um caminho reto da partícula, entre a fonte e o substrato, a concentração de partículas, que constitui o gás residual no espaço, tem que ser baixa. A quantidade de partículas espalhadas (N_{esp}) (antes de atingir o substrato), por colisões com partículas do gás residual, é dada por [30].

$$\frac{N_{esp}}{N_{eq}} = \left[1 - \exp\left(-\frac{d_{cs}}{L}\right) \right] \quad \text{III.2}$$

onde d_{cs} é a distância do cadinho ao substrato (10 cm, para o nosso sistema) e L é o caminho livre médio.

Para o ar à temperatura de 297 K e pressões de 10^{-5} a 10^{-6} torr (utilizadas neste trabalho), o caminho livre médio é de 500 a 5000 cm (tabela III.1) [30]. Substituindo estes valores na expressão II.2, a razão entre o número de moléculas de KCl, KBr, CuCl ou CuBr espalhadas em relação ao número de moléculas evaporadas está no intervalo de 0,02 a 0,002, significando que para cada 100 ou 1000 moléculas que saem da fonte de evaporação em direção ao substrato, 2 são espalhadas e o resto atinge o substrato.

O número de partículas da substância evaporada, que colide com o substrato (N_{se}), depende da configuração geométrica do sistema, cadinho e substrato, mas essencialmente da quantidade N_{eq} . Simultaneamente com N_{se} , um certo número de partículas do gás residual (N_{gr}) atinge o substrato. Assim, o número total de partículas por unidade de área (cm^2) e por unidade de tempo (seg.) que colide com o substrato, é dado por:

$$N_{cs} = N_{se} + N_{gr} = 3,656 \times 10^{22} \frac{P_{cam}}{\sqrt{M_{se+gr} T_{cam}}} \quad \text{III.3}$$

onde P_{cam} é a pressão na câmara (torr), M_{se+gr} é a massa molar da substância evaporada mais a massa molar das moléculas do gás residual em gramas e T_{cam} é a temperatura na câmara.

Analisando a expressão III.3 observa-se que mesmo quando N_{se} é igual a zero existirá partículas colidindo no substrato que são as do gás residual. Para amenizar este problema aquecemos o substrato (em vácuo) previamente.

A razão entre o número de moléculas do gás residual colidindo em $1 cm^2$ da superfície do substrato por segundo e o número de partículas depositadas por evaporação, em várias taxas de evaporação (R) é definido pelo coeficiente K , cujos valores, para cada pressão e taxa de evaporação, encontram-se na tabela III.2 [30].

Estes valores foram determinados assumindo que o valor do coeficiente de acomodação c_a , seja igual a 1, isto é, a probabilidade das partículas colidirem com o substrato e permanecerem nele é aproximadamente 1.

Tabela III.1: Valores do caminho livre médio L para várias pressões na câmara P_{cam} .

P_{cam} (torr)	L (cm)
10^{-2}	0,5
10^{-4}	51
10^{-5}	510
10^{-7}	$5,1 \times 10^4$
10^{-9}	$5,1 \times 10^6$

Tabela III.2: Valores do coeficiente K para várias pressões na câmara P_{cam} e taxas de evaporação R

	R (nm/s)			
P_{cam} (torr)	0,1	1,0	10	100
10^{-9}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
10^{-7}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
10^{-5}	10	1	10^{-1}	10^{-2}
10^{-3}	10^3	10^2	10	1

Dos resultados do coeficiente K , observamos que para o processo de crescimento KCl:CuCl e KBr:CuCl, onde foi utilizada uma taxa de evaporação em

torno de 10 nm/s e um intervalo de pressão de 10^{-6} a 10^{-5} torr, o número de partículas residuais que colidem com o substrato é de 100 a 10 vezes menor que o número de partículas evaporadas de KCl, KBr, CuCl ou CuBr. Desta forma, observando a tabela III.2, a pureza e conseqüentemente a morfologia dos filmes podem ser influenciadas tanto pela pressão do gás residual, como pela taxa de evaporação. Isto significa que para haver formação de filmes com propriedades reprodutíveis é necessário que estes parâmetros sejam praticamente constantes e que o material utilizado para produção dos filmes, seja altamente puro.

O número de partículas depositadas sobre o substrato, não depende só do número de partículas evaporadas, mas também da configuração geométrica do sistema, ou seja, da forma e disposição do cadinho e do substrato. Para o nosso caso, a fonte é considerada pontual e o substrato é plano. A configuração do sistema é mostrada na figura III.4 [30].

Figura III.4 - Configuração do sistema cadinho e substrato para crescimento de filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$

Nesta configuração, a dependência da espessura com a distância x , é dada pela expressão III.4 [30], a qual pode ser vista graficamente na figura III.5, para $e_0=1\mu\text{m}$ e $e_0=3\mu\text{m}$ (utilizadas neste trabalho).

$$e=e_0 \left[1 + \left(\frac{x}{d_{cs}} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad \text{III.4}$$

Figura III.5 - Espessura dos filmes em função da distância x , para $e_0 = 1 \mu\text{m}$ e $e_0 = 3 \mu\text{m}$.

A espessura máxima é obtida no centro do substrato e diminui com o quadrado da distância x . Os valores de x , dos substratos utilizados neste trabalho, não ultrapassam 0,8 cm e a distância d_{cs} é da ordem de 10 cm . Com estes valores, a variação da espessura, do centro para a extremidade do substrato, é de aproximadamente 1%, ou seja, para filmes com espessura 1 μm em $x=0$, a espessura em $x=0,8$ será 0,99 μm . Esta diferença é muito baixa, significando que os filmes produzidos possuem praticamente uma espessura uniforme, em toda a sua extensão, como observado ao medir-los pelo Talystep (capítulo V.1)

III.4 -Processo de formação dos filmes

Todo processo de nucleação, ou seja, formação do filme, inicia-se com a colisão das moléculas sobre o substrato. Após a colisão, as moléculas podem: **(a)** adsorver e fixar-se permanentemente ao substrato, **(b)** podem adsorver e reevaporar num tempo t_{ar} ou **(c)** podem sofrer colisão elástica com o substrato. O tempo no qual as moléculas são adsorvidas e reevaporam é dado por [30]:

$$t_{ar} = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{Q_{des}}{k_B T_{fs}}\right) \quad \text{III.5}$$

onde Q_{des} (eV) é a energia de dessorção da partícula sobre um dado substrato e T_{fs} (K) é a temperatura da molécula, que está entre a temperatura da fonte e a do substrato. Q_{des} é tabelado na referência [30] para alguns substratos. Para o nosso caso, que é KCl ou KBr sobre diversos substratos, tais como: Al_2O_3 , CaF_2 , Si e SiO_2 , os valores de Q_{des} não foram encontrados tabelados. Para achar estes valores é necessário que se meça a temperatura do cadinho e a temperatura do substrato ao incidir átomos ou moléculas de KCl ou KBr no substrato. Isto não foi feito em nosso trabalho.

Em geral os átomos ou moléculas chegam ao substrato com energia maior que kT_s , onde T_s é a temperatura do substrato. Assim, a perda de energia de uma partícula, que colidiu sobre o substrato, é caracterizada pelo coeficiente de acomodação c_a , definido por [30]:

$$c_a = \frac{E_i - E_{ad}}{E_i - E_s} = \frac{T_i - T_{ad}}{T_i - T_s} \quad \text{III.6}$$

onde E_i é a energia cinética dos átomos incidentes sobre o substrato (determinada pela temperatura da fonte de evaporação), E_{ad} é a energia dos átomos adsorvidos, antes de entrar em equilíbrio com o substrato, e E_s é a energia do substrato.

O valor do coeficiente c_a está entre 0 e 1. O valor 0, significa que $E_i = E_{ad}$, ou seja, a partícula bate no substrato e sai com a mesma temperatura. O valor 1, significa que a partícula tem total acomodação, ou seja, perde toda a sua energia excessiva, ficando com a temperatura do substrato. A energia de desorção está usualmente entre 1 a 4 eV, correspondendo a um intervalo de temperatura de 1×10^4 a 5×10^4 K, o qual excede as temperaturas usadas normalmente para a evaporação, segundo a referência [30]. Para os filmes aqui produzidos, Q_{des} não foi medido, mas foi feita uma estimativa de c_a (III.6) para o KBr sobre Al_2O_3 em duas diferentes temperaturas do substrato, sendo elas: 329 K e 425 K. Nesta estimativa, utilizando a expressão III.6, temos que $T_i = 1073$ K (temperatura em que os átomos incidem no substrato que foi determinada pela temperatura da fonte). Este valor foi utilizado para o cálculo de c_a em ambas temperaturas do substrato (329 e 425 K). $T_{ad} = 335$ K (medida no substrato no início da evaporação através de um termopar situado muito próximo), para $T_s = 329$ K e $T_{ad} = 435$ K, para $T_s = 425$ K. Destes cálculos obteve-se que c_a é aproximadamente 0,99, tanto para $T_s = 329$ K como para $T_s = 425$ K. Isto significa que a probabilidade das partículas serem adsorvidas é praticamente 1. A partícula que não tenha sido totalmente acomodada, retém uma energia em excesso. Devido à esta energia e à energia térmica do substrato, a partícula move-se sobre a superfície. O movimento é chamado de migração ou difusão superficial. O tempo (t_{ar}) que o átomo incidente requer para perder toda a sua energia cinética e acomodar-se termicamente com o substrato é da ordem de $2/\nu$ [31], onde ν (está entre 10^{12} a 10^{14} seg^{-1}) é a frequência de vibração da rede. Assim, os átomos perdem toda sua energia excessiva em um tempo t_{ar} entre 10^{-14} a 10^{-12} seg. Durante este estágio, a partícula pode encontrar-se com uma outra e formar um par, diminuindo ainda mais a probabilidade de reevaporação, e assim o processo de condensação se iniciará pela formação de pequenos aglomerados, através de diversos átomos adsorvidos. Estes aglomerados são chamados de núcleos, e o processo de formação de aglomerados é chamado de nucleação. A concentração de moléculas adsorvidas sobre a superfície é então dada por [30]:

$$N_{ad} = \frac{R}{v} \exp\left(\frac{Q_{des}}{k_B T_s}\right) \quad \text{III.7}$$

Para R muito pequeno, N_{ad} será muito pequeno e a probabilidade de formação de núcleos será desprezível. As altas taxas de evaporação favorece a formação de núcleos e seu crescimento, como é o caso da produção de filmes de KCl e KBr impurificados com Cu^+ . A taxa, para a formação destes filmes é de aproximadamente 10 nm/s (como veremos no capítulo IV.1). Neste estágio, o fluxo de partículas colidindo sobre o substrato é maior que o fluxo de partículas reevaporando (como visto $c_a \approx 1$), e a razão entre ambos é chamada de supersaturação, a qual é um importante parâmetro para a nucleação em filmes. Frequentemente a nucleação e o crescimento ocorrem simultaneamente durante a formação do filme. O crescimento dos núcleos é tri-dimensional, mas o crescimento paralelo ao substrato é maior. Isto provavelmente acontece porque o crescimento ocorre pela difusão superficial das moléculas sobre o substrato. A distância por elas percorrida, sobre o substrato é dada por [30]:

$$d_m = \left(2D_{dif} t_{ar}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.8}$$

onde D_{dif} é o coeficiente de difusão superficial, que depende do material evaporado e do tipo de substrato utilizado. A razão disto é que a energia de ligação não é a mesma sobre toda a superfície do substrato (fig. III.6) e as partículas adsorvidas tendem a ocupar o estado de mínima energia, isto é, algum vale do potencial de superfície. Então, para que elas passem para uma posição adjacente, elas têm que vencer uma barreira de potencial, com uma energia de ativação Q_{dif} . Desta forma, o coeficiente de difusão superficial está relacionado com a energia de ativação, da seguinte forma [30]:

$$D_{dif} = a_m^2 v \exp\left(-\frac{Q_{dif}}{k_B T_s}\right) \quad \text{III.9}$$

onde a_m é a distância entre dois mínimos de potenciais (figura III.6) e Q_{dif} (eV) é a energia de ativação para a difusão na superfície (é a energia necessária para saltar a barreira de potencial), como é mostrado na figura III.6.

Figura III.6 - Poços de potenciais na superfície de um sólido [30].

Durante o crescimento do núcleo, alguns entram em contato um com o outro e a coalescência é formada. Este processo é ilustrado na figura III.7

Figura III.7 - Ilustração da coalescência de dois núcleos [31].

Neste processo, a energia do sistema é diminuída. As grandes ilhas crescem mais rápido e as pequenas desaparecem, devido à coalescência com as maiores, e a cada instante, existe uma distribuição das ilhas. O fenômeno interessante é que em alguns casos as ilhas assumem forma cristalográfica, mas também durante a coalescência comportam-se como líquidos. O fenômeno de transição cristal-líquido e a transição inversa podem ser observados por meio de difração de elétrons.

Durante a coalescência, uma certa energia é liberada, a qual é suficiente para realizar uma temporária fusão dos cristalitos em contato. Após a coalescência, a temperatura cai e a atual ilha se transforma em um cristalito de maior tamanho. É

sabido que quando duas ilhas são de tamanhos e orientações cristalográficas diferentes, o cristalito resultante assume a orientação do maior, podendo modificar substancialmente a orientação final do filme. Se as condições de crescimento são melhores para as ilhas

Figura III.8 - Orientações dos cristalitos sobre o substrato. **(a)** As direções dos eixos dos cristalitos estão distribuídas aleatoriamente. **(b)** Um eixo particular de todos os cristalitos é orientado em uma mesma direção. **(c)** Orientação monocristalina [30].

com direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$, elas serão maiores que as ilhas, com direção cristalográfica em $\langle 111 \rangle$. A ilha resultante, após a coalescência entre ambas, estará orientada na direção $\langle 100 \rangle$. Após a formação do filme, os cristalitos podem ter diversas orientações. Algumas possibilidades de orientações são mostradas na figura III.8. Para os de filmes de KCl e KBr impurificados com Cu^+ teremos em alguns casos o item (a) e em outros o item (b). A tendência de orientações dos cristalitos, para ambos os filmes, é apresentada nos capítulos V e VI.

CAPÍTULO IV

Detalhes experimentais de caracterização

IV.1 - Amostras

Os filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ foram obtidos por evaporação térmica (veja seção III.1) simultânea de $\text{KCl} + y\% \text{CuCl}$, com $1\% \leq y \leq 15\%$, e de $\text{KBr} + z\% \text{CuBr}$, com $1\% \leq z \leq 8\%$ (todas as porcentagens são dadas em moles). Como a coevaporação dos materiais de $\text{KCl}(\text{Br})$ e $\text{CuCl}(\text{Br})$ é necessária para a formação de filmes de $\text{KCl}(\text{Br})$ com íons Cu^+ no interior do grão, e ambos os materiais apresentam diferentes temperaturas de fusão, esta formação só é possível com alta taxa de crescimento. Neste trabalho, esta taxa está em torno de 9 nm/s para $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e 13 nm/s para $\text{KBr}:\text{Cu}^+$. Estes valores de taxa de evaporação não foram otimizados e nenhum estudo neste sentido foi feito neste trabalho. A espessura dos filmes foi medida em um perfilômetro Talystep da Rank Taylor Hobson, e encontra-se na ordem de 1 μm . Estas amostras foram utilizadas para a caracterização ótica e estrutural e as de 3 μm , para filmes de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$, foram utilizadas para as medidas de CDTE. A uniformidade na espessura da amostra foi observada, utilizando o perfilômetro, conforme previsto anteriormente (capítulo III.3) pelos cálculos feitos através da expressão III.4.

IV.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A microestrutura e a microanálise dos filmes foram caracterizadas por MEV, conhecida também como SEM ("scanning electron microscopy"). As observações MEV foram feitas usando um microscópio eletrônico da ZEISS DSM-950, operando em 20 kV, sendo que sobre os filmes foi depositada uma camada de aproximadamente 10 nm de Au, para não haver acúmulo de cargas na superfície do filme. Os filmes foram observados num ângulo de 30° com relação ao feixe de elétrons, obtendo-se nesta posição, uma maior nitidez na imagem. A microestrutura

foi observada em filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ crescidos sobre substratos de fluorita (CaF_2), safira (Al_2O_3), quartzo (SiO_2), KCl e Si , bem como filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ crescidos sobre substratos de Al_2O_3 e SiO_2 . Este procedimento teve como objetivo de observar a dependência ou não da microestrutura dos filmes em relação ao substrato. Para o cálculo da concentração de cobre existente em filmes de KCl e KBr , por EDX, foi utilizado um microanalisador de raios-X Link Analytical QX 2000, com janela de berílio. Através desta técnica, utilizamos o método ZAF, o qual leva em consideração, o número atômico (Z), absorção (A) e fluorescência (F) de filmes evaporados sobre substrato de safira. A utilização deste tipo de substrato foi devido a sua diferente composição em relação ao filme, sobre o qual uma camada de aproximadamente 10 nm de C foi depositada, não detetável pelo EDX. A voltagem no detetor foi de 30 kV, e assim, foi determinada a concentração de potássio, bromo, cloro e cobre, considerando apenas a linha K_α para cada elemento, tendo como padrões: um cristal de KCl puro, KBr puro, uma placa de cobre, uma placa de alumínio e o próprio substrato de Al_2O_3 . Para a calibração do ganho foi utilizado o Co .

IV.3 - Difração de raios-X

Com o objetivo de determinar a estrutura cristalina dos filmes de KCl e KBr impurificados com íons Cu^+ um difratômetro (anodo rotatório) RV 200B ROTAFEX da Rigaku foi utilizado. Os raios-X são gerados pela excitação dos elétrons dos átomos do alvo de cobre, o qual possui uma linha forte $\text{Cu } K_\alpha$ de 1,5418 Å [32]. A difração de raios-X foi efetuada em filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ crescidos sobre substratos de CaF_2 , Al_2O_3 e SiO_2 (com o mesmo objetivo apresentado em IV.2), em três diferentes concentrações: 1, 5 e 10% para o CuCl e 1, 4 e 8% para o CuBr , no intervalo angular 2θ de 5 a 100°. Os espaçamentos d e os seus correspondentes planos hkl foram registrados.

IV.4 - Elipsometria

A elipsometria é uma técnica utilizada para determinação das constantes óticas do material em estudo. Estas constantes são: o índice de refração n , o coeficiente de extinção k , em função do comprimento de onda, e a espessura e [33]. Estas constantes foram determinadas para filmes de KCl + 8% CuCl crescido sobre substrato de Silício. Este substrato apresenta uma boa reflexão na região de 200 a 800 nm. Esta técnica é bastante útil na caracterização de filmes de até 10 μm . O nome elipsometria deriva de medidas da luz polarizada elipticamente, que resulta das reflexões óticas.

A razão r entre o vetor campo elétrico do raio refletido E^r e do raio incidente E^i é o parâmetro básico que nos dá informações sobre as características óticas da interface refletora [33]. Esta razão é chamada de coeficiente de reflexão de Fresnel, que depende do estado de polarização do raio incidente. Para a luz polarizada paralela ao plano de incidência r_p e perpendicular ao plano de incidência r_s , os coeficientes de reflexão são definidos como:

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \quad r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} \quad \text{IV.1}$$

onde E_p^r e E_s^i são os vetores campo elétrico do raio refletido paralelo ao plano de incidência e perpendicular ao plano de incidência.

Um elipsômetro mede a razão entre os coeficientes de reflexão de Fresnel, ou seja, r_p/r_s . Os parâmetros elipsométricos são chamados de Δ e ψ e são definidos por:

$$\text{tg}\Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{IV.2}$$

As medidas dos parâmetros elipsométricos Δ e ψ foram realizadas no intervalo de 250 a 800 nm em um elipsômetro Espectroscópico Automático S2000 da RUDOLPH RESEARCH (New Jersey, USA). Este instrumento utiliza uma configuração ótica baseada num polarizador rotatório, como mostra a referência [34].

A intensidade de luz que chega ao detetor é modulada por um polarizador rotatório, com uma velocidade angular ω_p . Esta intensidade portanto, depende do ângulo θ do polarizador. Para cada comprimento de onda obtém-se um gráfico como da figura IV.1. Destes resultados, os parâmetros elipsométricos, Δ e ψ , são determinados experimentalmente através das seguintes expressões: [33]

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{\operatorname{tg} 2\beta}{\operatorname{sen} 2\eta} \quad \text{IV.3}$$

$$\cos 2\psi = \cos 2\beta \cos 2\eta \quad \text{IV.4}$$

onde $\operatorname{tg} \beta = \frac{I_{\min}}{I_{\max}}$, $\eta = \theta_{\max}$, obtidos a partir do gráfico da intensidade em função do ângulo θ , cujo comportamento é mostrado na figura IV.1 [33].

Figura IV.1 - Medidas elipsométricas para a determinação dos parâmetros Δ e ψ .

IV.5 - Absorção ótica

O propósito do uso desta técnica é observar a presença de íons Cu^+ em filmes policristalinos, através do aparecimento de uma banda na região do ultra-violeta (UV) e comparar as propriedades óticas, nestes materiais, com as suas propriedades óticas

em monocristais de KCl e KBr crescidos pelo método de Kyropoulos-Czochralski [10]. Através desta técnica, podemos obter o valor da força do oscilador, desde que saibamos, "a priori", a concentração de íon Cu^+ (N), obtida por uma outra técnica, como por exemplo, a técnica de EDX (onde a concentração de Cu^+ é então N_{EDX}), utilizada neste trabalho (seção IV.2).

A força do oscilador (f) é obtida pela fórmula de Smákula [35], dada por:

$$f = 0,87 \times 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)} 1240 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) 2,303 \frac{\text{D.O.}}{Ne} \quad \text{IV.5}$$

onde n é o índice de refração no comprimento de onda onde acontece o máximo de absorção e cujo valor foi obtido através da técnica de elipsometria, mencionada na seção IV.4, λ_1 e λ_2 (nm) são os comprimentos de onda correspondentes à meia largura da banda, D.O. é a densidade ótica obtida pelo espectro de absorção, N (cm^{-3}) é a concentração de íons Cu^+ obtida por EDX e e (cm) é a espessura do filme obtida pelo perfilômetro Talystep. A constante $0,87 \times 10^{17}$ [35] dada em cm^{-1} , está relacionada com a forma da curva, a qual assumimos ser uma Gaussiana para a curva de absorção do íon Cu^+ . Para outros casos em que a forma for uma Lorentziana, a constante possui um valor de $1,29 \times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ [35].

O espectro de absorção ótica e a transmitância foram medidos em um espectrofotômetro Cary 17. Analisamos filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ crescidos em quatro diferentes tipos de substratos: safira, quartzo, fluorita e KCl, com concentrações variando de 1 a 15%. Também analisamos filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ crescidos sobre dois diferentes substratos: safira e quartzo, com concentrações de 1, 4 e 8%. As propriedades óticas destes filmes foram analisadas dentro do intervalo de 200 a 350 nm, produzindo os resultados do coeficiente de absorção, sua respectiva área integrada e sua posição de pico em função da concentração de impurezas Cu^+ . Também analisamos os filmes de $\text{KCl} + 4\% \text{ CuCl}$, bem como $\text{KBr} + 5\% \text{ CuBr}$ crescidos sobre substratos às temperaturas de 292, 338, 373, 427, 474 e 524 K, para o

primeiro, e às temperaturas de 292, 329, 374, 425 e 491 K, para o segundo, correlacionado os resultados obtidos por esta técnica com os resultados obtidos pela técnica de microscopia eletrônica (secção IV.2). Para termos uma idéia da qualidade da transparência da amostra, o espectro de transmitância é medido no intervalo de 200 a 800 nm, visando às possibilidades de aplicações óticas.

Para medidas de absorção ótica com o objetivo de observar o efeito fora de centro do Cu^+ em KCl, as amostras foram colocadas em um criostato ótico da Janis, e as medidas foram feitas no intervalo de temperatura de ambiente a hélio líquido, na região de 200 a 350 nm, onde encontram-se as transições de $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ do íon Cu^+ [1-3]

IV.6 - Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE).

A técnica de CDTE, também conhecida como ITC ("ionic thermo-currents"), juntamente com a absorção ótica, teve como objetivo observar a relaxação dipolar elétrica dos íons Cu^+ em filmes de KCl + 1% CuCl com estrutura policristalina. Através desta técnica, obtemos informações sobre a energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial de Arrhenius (τ_0) e momento de dipolo p . Para obter o valor do momento de dipolo é necessário que se tenha conhecimento da concentração de dipolos ($N_d = N_{\text{FDX}}$, neste trabalho) em questão.

Esta técnica consiste em aplicar um campo elétrico E_p em uma temperatura T_p , num tempo t_p relativamente grande em comparação com o tempo de relaxação dos dipolos τ . Desta forma, os dipolos elétricos são facilmente alinhados estatisticamente, e então, congelados a uma temperatura T_0 menor que T_p na qual a reorientação dipolar não seja possível. Em um subsequente processo de aquecimento (sem campo), a despolarização termicamente ativada do sistema de dipolos ocorre e é detectada pela corrente de despolarização (i). O processo é ilustrado na figura IV.2 [6].

Figura IV.2 - Processo da técnica de CDTE

(a) Campo elétrico externo (E_p), temperatura da amostra (T) e corrente elétrica são registrados sistematicamente como função do tempo (t). **(1)** Temperatura T_p : o campo de polarização é zero e os dipolos da amostra estão orientados ao acaso. **(2)** O campo é ligado e os dipolos são parcialmente orientados. **(3)** A temperatura é abaixada para T_o , onde a rotação dos dipolos é congelada. **(4)** O campo é desligado e a amostra é aquecida com uma taxa constante $b=dT/dt$, a banda de CDTE é registrada, e os dipolos ficam novamente orientados ao acaso. **(b)** Esquema do movimento dos dipolos na amostra, correspondendo à situação física descrita em **(a)**

A figura IV.3 mostra um diagrama esquemático do sistema de CDTE.

Figura IV.3 - (a) Sistema de CDTE. (b) Diagrama esquemático da parte interna do criostato.

Para as medidas de CDTE, utilizamos um criostato ótico (Janis) modificado, como descrito na referência [7], e seguimos o procedimento descrito anteriormente. Os filmes, preparados para as medidas elétricas, foram crescidos sobre substrato de cobre (com espessura de aproximadamente 0,5 mm). Este substrato de cobre, além de ser usado como um dos eletrodos é também usado como contato térmico entre o dedo frio e o filme. Após o crescimento do filme, uma camada de aproximadamente 0,05 μm de In foi evaporada. A configuração geométrica da amostra é mostrada na figura VI.4, onde o diâmetro do substrato de cobre é 16 mm e o diâmetro do filme é 14 mm, com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$. A confecção destes eletrodos não é simples de ser feita, devido à porosidade encontrada na estrutura policristalina dos filmes. Filmes com espessura menor que 3 μm e crescidos à temperatura ambiente, o eletrodo de In entra em curto com o substrato de cobre devido à esta porosidade. Várias configurações foram tentadas e a que tivemos sucesso foi a configuração apresentada abaixo, mas somente utilizando filmes com $\approx 3 \mu\text{m}$. O domínio na confecção destes eletrodos é uma contribuição forte deste trabalho.

Figura IV.4 - Preparação do filme de KCl + 1% CuCl para medidas elétricas. Área do substrato $\approx 201 \text{ mm}^2$ e $e \approx 0,5 \text{ mm}$, área do filme $\approx 154 \text{ mm}^2$ e $e \approx 3 \mu\text{m}$ e área do eletrodo de In $\approx 28 \text{ mm}^2$ e $e \approx 0,05 \mu\text{m}$.

A amostra é resfriada a uma temperatura de polarização T_p de 232 K, quando é então aplicado um campo elétrico de polarização E_p de 3 kV/cm. A polarização poderia ser feita em qualquer valor acima de 56 K, pois é nesta temperatura em que se encontra o pico da banda de CDTE para o íon Cu^+ em monocristais de KCl. Acima deste valor (56 K) o dipolo elétrico (fig. II.2(a ou c)), relacionado ao íon Cu^+ , pode

ser orientado (seguindo a estatística de Boltzmann) em relação ao campo elétrico aplicado. Após o sistema de dipolos ter sido alinhado estatisticamente, a amostra é resfriada e congelada a uma temperatura de 16 K, com o campo aplicado. Nesta temperatura, o campo elétrico é removido e um eletrômetro Keithley 610 é usado para medir a corrente de despolarização, a qual é registrada com a amostra aquecida em uma razão constante de 0,052 K/s.

A correspondente medida de corrente de despolarização termicamente estimulada $i(T)$ com uma taxa de aquecimento $b=dT/dt$ é dada pela equação usual [11]

$$i(T) = \frac{N_d p^2 \alpha_p E_p}{k_B T_p \tau_o} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \exp\left[-\int_{T_o}^T \frac{1}{b \tau_o} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T^\circ}\right) dT^\circ\right] \quad \text{IV.6}$$

onde N_d (cm^{-3}) é a concentração de dipolos, p (eÅ) é o momento de dipolo, α_p é a polarizabilidade, a qual em meio isotrópico é $1/3$, E_p (V/cm) é o campo elétrico de polarização, k_B é a constante de Boltzmann, τ_o (seg) é o fator pré-exponencial para o tempo de relaxação de Arrhenius, E_a (eV) é a energia de ativação e b (K/seg) é a taxa de aquecimento.

Devemos lembrar que esta equação é somente válida para um sistema de relaxação dipolar clássico e para a situação $pE_p \ll k_B T_p$, isto é, na região onde a polarização é linearmente dependente sobre o campo de polarização E_p .

O tempo de relaxação se comporta segundo a relação de Arrhenius [7].

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{IV.7}$$

onde $1/\tau_o$ é a frequência vibracional do íon em torno de sua posição de equilíbrio e $\exp(E_a/k_B T)$ é o fator estatístico de Boltzmann. Um salto é tentado a cada vibração,

porém apenas uma fração tem sucesso, dependendo da energia E_a necessária para o íon se localizar noutra posição vizinha de equilíbrio (veja figura II.2).

Utilizando a equação de IV.7, podemos graficar $\ln \tau$ em função de $1/T$, ou seja:

$$\ln \tau = \ln \tau_o + \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} \quad \text{IV.8}$$

onde τ é dado por:

$$\tau = \frac{\int_{\tau_o}^{\tau} i(t_j) dt_j}{i_i(t)} \quad \text{IV.9}$$

Desta maneira, encontramos o valor de E_a e de τ_o .

Neste trabalho, utilizamos o método melhorado de Prakash [36,37] para ajustar os resultados experimentais de filmes de KCl + 1% CuCl. Este método consiste em expandir IV.4 até segunda ordem, levando a um mais fácil e rápido caminho para os cálculos numéricos. A expressão final derivada de IV.6 [37], torna-se

$$i_j(T) = i_m \exp \left\{ 1 + \frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) - \frac{T^2}{T_m^2} \left(1 - \frac{2k_B T}{E_a} \right) \exp \left[\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] - \frac{2k_B T_m}{E_a} \right\} \quad \text{IV.10}$$

onde i_m é o máximo da corrente de despolarização e T_m é a temperatura correspondente ao valor de i_m .

Como usual, consideramos uma distribuição discreta de CDTE's e assumimos a expressão geral

$$i(T) = \sum_{j=1} i_j(T) \quad \text{IV.11}$$

Obtida a energia de ativação, calcula-se o tempo de relaxação τ_o^* através da seguinte expressão [11]:

$$\tau_o^* = \frac{k_B T_m^2}{bE_a} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_m}\right) \quad \text{IV.12}$$

Esta expressão é obtida derivando a expressão IV.6 em relação à temperatura e em seguida, maximiza-se tal expressão.

O valor do momento de dipolo pode ser obtido, desde que se tenha conhecimento da concentração de dipolos N_d , por meio da seguinte expressão: [11].

$$P = \left(\frac{3Qk_B T_p e}{N_d V_p A_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV.13}$$

onde Q (C) é a carga de despolarização, obtida através do cálculo da área sob a curva de i (A) versus t (seg) e A_e (cm²) é a área dos eletrodos.

Para uma melhor análise dos resultados de CDTE para filmes de KCl + 1% CuCl foi feita uma normalização de T_m para a mesma taxa de aquecimento (b) obtida em cristais de KCl + 1% CuCl. Esta temperatura, agora normalizada, foi chamada de T_m^* . A expressão utilizada para este fim, decorrente da expressão IV.12, é dada por:

$$\ln \left[T_m^* \left(\frac{k_B}{E_a b \tau_o^*} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{E_a}{2k_B T_m^*} \quad \text{IV.14}$$

Neste trabalho, também foi tentado outros dois métodos para ajustar os resultados experimentais de CDTE de filmes de KCl + 1% CuCl. Estes dois outros métodos são: Havriliak -Negami [38] e van Weperen [39]. O método de Havriliak-Negami consiste em ajustar a curva experimental com uma distribuição contínua de tempos de relaxação e energias de ativação. Neste caso, a densidade de corrente é dada por:

$$J(T) = \frac{Q}{\tau_o} \int_{-\infty}^{\infty} f(u) \exp \left\{ \left[\left(u + \frac{E_a}{k_B T} \right) + \frac{k_B T^2}{\tau_o b E_a} \exp \left[- \left(u + \frac{E_a}{k_B T} \right) \right] \right] \right\} du \quad \text{IV.15}$$

$$f(u) = \frac{1}{\pi} \sin \rho \phi \left\{ 1 + 2 \cos(1 - \xi) \exp[-u(1 - \xi)] + \exp[-2u(1 - \xi)] \right\}^{-\frac{\rho}{2}} \quad \text{IV.16}$$

onde

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\sin \pi(1 - \xi)}{\exp[u(1 - \xi)] + \cos \pi(1 - \xi)} \quad \text{IV.17}$$

$$u = \frac{E - E_a}{k_B T} \quad \text{IV.18}$$

O ajuste é feito variando ρ , ϕ , E_a e τ_o .

O método de van Weperen [39] consiste em ajustar a curva experimental de CDTE com uma distribuição Gaussiana de energias de ativação. Neste caso, a corrente de CDTE é dada por:

$$i(T) = i_m F(E_a, \tau_o, w, T) \quad \text{IV.19}$$

$$F = \frac{1}{w \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dE \left[\exp \left(- \frac{(E - E_a)}{k_B T} - \frac{(E - E_a)^2}{w^2} \right) \exp \left(- \frac{1}{b \tau_o} \int_0^T \left(\exp \left(- \frac{E}{k_B T^\circ} \right) - \exp \left(- \frac{E_a}{k_B T^\circ} \right) \right) dT^\circ \right) \right] \quad \text{IV.20}$$

onde w é a largura da distribuição de energia

Nos dois próximos capítulos são mostrados e discutidos os resultados para filmes de $\text{KCl}(\text{Br})\text{:Cu}^+$ utilizando-se as técnicas experimentais apresentadas neste capítulo.

CAPÍTULO V

Filmes de $KCl:Cu^+$: Resultados e Discussões

V.1 - Caracterização ótica e estrutural para filmes crescidos sobre substratos à temperatura ambiente.

V.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura e análise de raios-X, dependência com a concentração de Cu^+ .

Para ambas as análises utilizamos filmes com concentrações nominais de até 10% de CuCl (concentração dada em moles). A figura V.1 mostra as micrografias MEV para filmes de KCl depositados sobre substrato de safira à temperatura ambiente, com três diferentes concentrações de CuCl . Com o objetivo de visualizar a formação do filme de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ a partir do substrato, fizemos um risco proposital no filme de $\text{KCl} + 1\% \text{ CuCl}$ (este risco pode ser melhor visto no detalhe da figura V.2) e observamos através da técnica de MEV (figura V.2), que estes filmes são formados pela superposição de grãos.

Todos os filmes apresentam estrutura policristalina com a média do tamanho de grãos de 0,6 a 0,3 μm para concentrações nominais de 1 a 10 %. Esta técnica mostra claramente que a densidade de grãos aumenta com a concentração de íons Cu^+ , enquanto que a densidade de poros torna-se menor, sem alterar o formato dos grãos. Isto significa que a impureza Cu^+ está fazendo com que a energia em excesso (energia que permanece logo após a molécula colidir com o substrato, veja seção III.4) seja liberada rapidamente. Isto influencia diretamente no tempo t_{ar} e consequentemente na distância d_m (expressão III.8).

A figura V.3 mostra as medidas de difração de raios-X para filmes de KCl crescidos sobre substratos de safira à temperatura ambiente, com concentrações de 1, 5 e 10% de CuCl . Para estas concentrações, os filmes de KCl têm uma estrutura cúbica de face centrada e não mostram outra fase estrutural. A figura V.4 [40] mostra o diagrama de fase do KCl crescido, em forma de monocristal, com diferentes concentrações de CuCl e temperaturas. Este diagrama mostra que para o crescimento de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ à temperatura ambiente existe a possibilidade de formação do composto

Figura V.1 - Micrografias MEV de filmes de KCl impurificados com três diferentes concentrações de CuCl, com espessura de ≈ 1 μm . **(a)** KCl + 1% CuCl. **(b)** KCl + 5% CuCl, **(c)** KCl + 10% CuCl. Todas as micrografias apresentam a mesma magnificação.

KCu_2Cl_3 . Para certificarmos se alguma das raia, registradas por difração de raios-X, pertenciam ou não a este composto, consultas foram feitas em manuais de cristalografia. O que foi observado é que não existe este composto nos manuais de cristalografia. O que encontramos foi apenas compostos de K_2CuCl_3 e KCuCl_3 , que segundo o diagrama de fase não são formados. No entanto fica aqui registrado a possível formação desse composto (KCu_2Cl_3). Os valores dos espaçamentos d interplanares e seus correspondentes planos hkl estão de acordo com os valores encontrados na literatura [41], para a estrutura de KCl cristalino. O valor determinado do parâmetro de rede é 6,295 Å, o qual independe do tipo de substrato utilizado.

Figura V.2 - Micrografia MEV de filme de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$, vista a partir do substrato de Al_2O_3 , com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.

A meia largura das linhas do espectro de difração de raios-X correspondentes aos planos hkl mantém-se praticamente constante em filmes de KCl impurificados com 1, 5 e 10% de CuCl. Isto significa que o aumento da concentração de íons Cu^+

não provoca tensões na rede, o parâmetro de rede é mantido constante. As medidas de difração de raios-X mostram que para concentrações de 1 a 10% a orientação preferencial dos grãos é (200), isto porque a relação de intensidades da raia (200)

Figura V.3 - Difração de raios-X de filmes. (a) KCl + 1% CuCl. (b) KCl + 5% CuCl. (c) KCl + 10% CuCl crescidos sobre substratos de safira e. com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.

e as demais raia aumenta nitidamente quando a concentração aumenta de 1 para 10 %.

Também podemos observar, através destas medidas, que, quando a concentração de CuCl aumenta de 1 para 10 % a intensidade do pico correspondente ao plano (200) aumenta e a intensidade dos demais picos correspondentes à estrutura do KCl diminuem. Para filmes de KCl + 1% CuCl a direção preferencial dos grãos é (200), mas existem grãos que cresce em outras direções. Esta é uma situação análoga ao da figura III.8(a). Quando a concentração de CuCl aumenta, chegando a 10% de CuCl a grande maioria dos grãos crescem na direção (200), passando a uma situação análoga ao da figura III.8(b).

Figura V.4 - Diagrama de fase de materiais de KCl:CuCl [40]

Um trabalho recentemente publicado [21] mostra medidas de difração de raios-X de CdS puro e CdS com diversas concentrações de In. Destes resultados pode-se observar que a orientação dos cristalitos muda do plano (002) para o plano (110),

quando a concentração de In aumenta. Neste caso, o mecanismo responsável pela mudança de orientação dos cristalitos não é muito bem entendido. Para o caso dos filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, a mudança da orientação preferencial dos cristalitos não ocorre, mas sim um aumento da intensidade preferencial em detrimento das demais. A impureza Cu^+ foi assumida por estar no interior do grão como veremos na seção V.1.2. Assim, o aumento da concentração de Cu^+ , de alguma forma, pode estar atuando nas velocidades de crescimento das faces (220), (222) e (420). Esta atuação pode estar bloqueando ou acelerando estas velocidades de crescimento. Este comportamento, ou seja, a influência da impureza nas velocidades das faces do cristal hospedeiro foi visto em materiais de TGS impurificados com Li^+ em um trabalho recentemente realizado no grupo de crescimento de cristais do Departamento de Física e Ciências dos Materiais e será apresentado no próximo congresso em Caxambu (junho de 94). O estudo destes materiais foi feito analisando a difração de raios-X de cristais de TGS com diferentes concentrações de Li^+ . Para sabermos se este comportamento está ocorrendo também em filmes, é necessário que se faça um estudo teórico, assumindo alguns modelos de crescimento de cristais. Também é importante mencionar que a meia-largura da meia altura da raia (200) do filme é 28% mais estreita que a meia-largura da raia (200) do monocristal de KCl. Desde que esta meia-largura está associada ao grau de cristalinidade dos materiais, podemos dizer a princípio que os grãos do filme são mais cristalinos que o monocristal de KCl.

Para obter informações sobre a uniformidade dos grãos e da concentração de cobre, as medidas de MEV/EDX foram examinadas em cinco diferentes posições do filme, numa área de $400 (\mu\text{m})^2$ cada uma. A medida de EDX para filmes de $\text{KCl} + 8\%$ de CuCl é vista na figura V.5, onde são mostrados os picos dos elementos contidos no filme, sendo eles: K, Cl e Cu. Em adição à tais picos existe um pico do Al, o qual aparece devido ao substrato Al_2O_3 , mas não foi quantificado na obtenção da concentração final de K, Cl e Cu, para diversas amostras. As medidas de EDX mostram que estes filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ possuem apenas os elementos

propositadamente depositados sobre o substrato, nos dando uma idéia também da qualidade de nossas amostras.

Figura V.5 - Medidas de EDX mostram as presenças dos elementos Al, K, Cl e Cu em filmes de KCl + 8% CuCl sobre substrato de safira (Al_2O_3), com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$. A área achurada representa a linha K_{α} de cada elemento, exceto Al.

V.1.2 - Propriedades óticas

V.1.2.1 - Elipsometria

Com esta técnica determinamos os valores da espessura e , do índice de refração n e do coeficiente de extinção k_e , utilizando um programa da computador da Rudolph Research (fabricante), o qual baseia-se no método Marquardt de minimização [42]. A análise quantitativa dos dados foi efetuada utilizando-se as

equações elipsométricas deduzidas a partir de um modelo para um único filme depositado sobre um substrato de Silício. As constantes óticas (n e k_e) e a espessura e do filme foram determinadas com o auxílio das equações elipsométricas (expressões IV.3 e IV.4) [33,34], a partir da minimização das diferenças entre os espectros medidos e calculados com o modelo mencionado acima. A figura V.6 mostra a dispersão do índice de refração n e do coeficiente de extinção k_e no intervalo de 200 a 800 nm, para filmes de KCl + 8% CuCl. Ambos os parâmetros seguem uma curva suave, com exceção do coeficiente de extinção ao redor da absorção do Cu^+ .

Figura V.6 - Índice de refração n e coeficiente de extinção k_e em função do comprimento de onda, para filmes de KCl + 8% CuCl, crescidos sobre substrato de Si e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.

O valor da espessura medida através desta técnica foi verificada através do uso de um outro instrumento medidor de espessura, o Talystep. Os valores obtidos estão em bom acordo com um valor de $1.04 \mu\text{m}$, medido pelo Elipsômetro e $1.03 \mu\text{m}$, medido pelo Talystep. A dependência do índice de refração com o comprimento de onda difere em 3% dos valores encontrados para cristais de KCl (fig. V.6). Sob as condições em que

foram realizadas as medidas, ou seja, pressão e temperatura ambiente, este erro está dentro do valor esperado. Neste trabalho não foi realizado nenhum estudo sobre o comportamento do índice de refração em função da concentração de Cu^+ e também em função da densidade de grãos. Sabe-se, através de Kramers-Kronig [41], que tanto a concentração de Cu^+ (mudança de k_0) como a densidade de grãos (mudança no sinal de reflexão) influenciam no valor do índice de refração. Desta forma, para maiores esclarecimentos sobre esta influência é necessário um estudo mais detalhado sobre o assunto.

V.1.2.2 - Influência da concentração de Cu^+ nas propriedades de absorção e transmitância dos filmes de KCl.

Uma das principais características do filme de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ vem de suas propriedades óticas: absorção e transmitância. A presença de íons Cu^+ em filmes de KCl dá origem a uma banda de absorção em 266 nm, a qual é uma consequência do efeito fora de centro que a impureza ocupa na rede cristalina, cujo comportamento é estudado com maiores detalhes na seção V.2. O aumento da concentração de íons Cu^+ de 1 a 10 % aumenta o valor da transmitância de 56 para 88% em 350 nm, como visto na figura V.7.

O processo de produção de filmes de $\text{KCl} + y\% \text{CuCl}$, crescidos pelo método de evaporação térmica, possibilitou a introdução de um número elevado de impurezas Cu^+ ($\approx 3 \times 10^{21}$ átomos/ cm^3 , nominal). Esta característica, em filmes policristalinos, é capaz, como visto na figura V.7, de melhorar a qualidade ótica dos filmes. A sua transparência na região do visível é aumentada e a meia largura da banda em 266 nm (figura V.8) é suavemente diminuída, conservando-se nesta posição, independente da concentração. A figura V.8 mostra o comportamento da meia largura em função da concentração determinada por EDX, no intervalo de $2,7 \times 10^{20}$ a $3,3 \times 10^{21}$ átomos/ cm^3 (1 a 15% de concentração nominal).

Figura V.7 - Espectros de transmitância de filmes. **(a)** KCl + 1% CuCl. **(b)** KCl + 5% CuCl. **(c)** KCl + 10% CuCl. Todos crescidos sobre substratos de quartzo e com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$. **(d)** Substrato de quartzo sem filme, o qual é mostrado para uma simples referência.

Figura V.8 - Meia largura ($\Delta\lambda$) versus concentração de Cu^+ , determinada por EDX (N_{EDX}), para filmes de KCl + $y\%$ CuCl, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$. $1\% \leq y \leq 15\%$.

As características mencionadas acima não podem ser obtidas em materiais monocristais de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, crescidos pelo método de Kyropoulos-Czochralski [10], e isto abre espaço para nos aprofundar no estudo das propriedades óticas destes filmes. À princípio é feita uma comparação detalhada das características óticas entre filmes e cristais. As figuras V.9(a) e V.9(b) mostram os espectros de absorção ótica do filme e do cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{ CuCl}$ respectivamente, e comparamos os resultados.

Figura V.9 - Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda. **(a)** Filme de $\text{KCl} + 1\% \text{ CuCl}$, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$. **(b)** Cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{ CuCl}$, com espessura de $\approx 1 \text{ mm}$, medido à temperatura de 297 K, em duas situações: antes do tratamento térmico (Exp. 1, 274 nm) e após o tratamento térmico (Exp. 2, 260 nm)

A banda em 266 nm do filme (figura V.9 (a)) foi muito bem ajustada pela somatória de duas gaussianas, posicionadas em 266 e 238 nm, correspondendo à duas diferentes transições do íon Cu^+ . Como os filmes de CuCl crescidos sobre o mesmo tipo de substrato começam absorver em comprimentos de onda acima de 380 nm, atribuímos o surgimento destas bandas, em filmes de $\text{KCl} + y\% \text{CuCl}$, ao próprio Cu^+ , pois a estrutura policristalina do filme apresenta parâmetro de rede (6,295 Å, seção V.1) similar ao do cristal de KCl (6,293 Å) [2]. Isto nos leva a crer que a posição da impureza metálica no filme é a mesma que em monocristais de KCl , cujo espectro é mostrado na figura V.9 (b). Esta suposição será reforçada após as medidas de CDTE (seção V.2). Seguindo este modelo, podemos dizer que o cobre, no filme, está no interior do grão em posição substitucional fora de centro [1-5] no lugar do íon potássio, ocasionando bandas em 266 e 238 nm. Estas bandas são atribuídas às transições $^1A_{1g}(d^{10}) \rightarrow ^1E_g(d^9s)$ e $^1A_{1g}(d^{10}) \rightarrow ^1T_{2g}(d^9s)$ (veja cap. II.1), que é uma consequência da quebra da simetria de inversão, que destroi as regras de seleção para o íon em centro. Estas transições são normalmente proibidas para o caso do íon Cu^+ livre. A razão entre ambas as taxas de transições, chamada de R_E/R_T [2], onde R_E é a taxa de transição de $^1A_{1g}(d^{10}) \rightarrow ^1E_g(d^9s)$ e R_T é a taxa de transição de $^1A_{1g}(d^{10}) \rightarrow ^1T_{2g}(d^9s)$, nos dá informação se o íon Cu^+ está em centro ou fora de centro em algumas matrizes de halogenetos alcalinos. Na referência [2] foi observado, comparando os valores R_E/R_T calculados e os valores de R_E/R_T obtidos experimentalmente, que esta razão está entre 0,2 e 0,5 para situação do Cu^+ em centro e está acima de 5 para a situação do íon Cu^+ fora de centro, visto graficamente no capítulo II, figura II.4. Em nossos resultados R_E/R_T é de ≈ 7 . Isto representa mais um resultado que nos leva a crer que o íon Cu^+ está em posição fora de centro em filmes de KCl . Podemos observar nas figuras V.9(a) e V.9(b), que a banda que aparece no cristal em 260 nm se desloca no filme para 266 nm. Este deslocamento pode ser uma consequência da modificação local do parâmetro de rede, devido à provável formação rápida do cristalito sobre o substrato. A banda em 238 nm, que aparece no filme (figura V.9(a)), é observada no cristal apenas quando este é medido

à temperatura de hélio líquido e está na posição de 232 nm. O fato de observá-la em filmes, em temperatura ambiente é que, apesar de ambos (cristal e filme) serem obtidos a partir das mesmas condições nominais de concentração (1%), encontramos, no filme, um coeficiente de absorção com um valor mil vezes maior que o coeficiente de absorção encontrado no cristal. Esta diferença pode ser atribuída ao coeficiente de segregação de equilíbrio do cristal. Neste trabalho, o coeficiente de segregação de equilíbrio no cristal foi obtido como sendo a relação entre a concentração real (obtida pela técnica de absorção ótica) ($1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) e a concentração nominal ($2,6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Esta relação é de aproximadamente 5×10^{-4} . Para uma concentração no filme semelhante à do cristal (determinada pela fórmula de Smákula, expressão IV.5 e de valor $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), as bandas em 266 nm e conseqüentemente a de 238 nm seriam impossíveis de serem observadas, devido à sua baixa densidade ótica, que estaria fora da sensibilidade de detecção do aparelho.

Na figura V.9 vê-se que a meia largura da banda em 266 nm é de 26 nm para o filme e 35 nm para o cristal, após este ser submetido a um tratamento térmico a 600°C por 5 minutos e resfriado rapidamente à temperatura ambiente. Este tratamento térmico no cristal tem como objetivo desagregar os íons Cu^+ , deixando-os diluídos no cristal. Nos filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ os íons Cu^+ já se encontram desagregados logo após a formação do filme. Fazendo agora uma comparação entre a meia largura do filme e do cristal (com íons Cu^+ desagregados) pode-se concluir então que a transição eletrônica do estado fundamental para o primeiro estado excitado é melhor definida no filme que no cristal. Sabe-se que a largura da banda está relacionada ao grau de cristalinidade do material. Assim, podemos concluir que os cristalitos formados nos filmes são mais perfeitos que no cristal de KCl. Os aglomerados de íons Cu^+ , vistos na figura V.9(b) (banda em 274 nm), são responsáveis não só pelo alargamento da banda, com meia largura de 48 nm, mas também pelo seu deslocamento para uma posição de 274 nm. No filme, apesar deste possuir uma concentração 10^3 vezes maior que o cristal, as características óticas dos íons Cu^+ mostram que estes íons já se

encontram desagregados logo após a formação do filme. Não se pode dizer o mesmo a respeito destas impurezas em monocristais.

Esta característica pode ser causada pelo alto gradiente de temperatura entre o vapor de KCl:CuCl e o substrato. As moléculas de KCl:CuCl ao chegarem no substrato, que está à temperatura ambiente perdem grande parte de sua energia cinética (como mencionado no capítulo III.3), formando pequenos núcleos de KCl de estrutura cristalina fcc com íons Cu^+ fora de centro, que se congelam em uma determinada posição. O procedimento de se congelar estes íons numa determinada posição pode ser comparável ao tratamento térmico feito em cristais quando estes são colocados a 600°C e resfriados rapidamente à temperatura ambiente, produzindo assim, uma desagregação de íons Cu^+ , provocando conseqüentemente um aumento na absorção em 260 nm e um estreitamento da banda.

O alto valor do coeficiente de absorção obtido para os filmes quando comparado com monocristais, pode ser explicado através da análise da concentração nominal e da concentração determinada por EDX, para diversos filmes crescidos sob as mesmas condições de evaporação. Isto é mostrado na figura V.10. Este gráfico indica um comportamento linear da concentração de íons Cu^+ no filme, determinada por EDX, em relação à concentração nominal de Cu^+ (em átomos/ cm^3), com uma inclinação de 0,42, definida como coeficiente de segregação de equilíbrio do Cu^+ em filmes de KCl que difere totalmente do coeficiente de segregação de equilíbrio calculado para o cristal. Destes resultados, podemos concluir que teremos diversos cristalitos, com um volume de aproximadamente 10^{-18} m^3 , sendo que cada cristalito possui um coeficiente de segregação de equilíbrio (0,42) que limita a quantidade de impurezas dentro dele. A vantagem é que no filme o coeficiente de segregação de equilíbrio (0,42) é aproximadamente 840 vezes maior que o do cristal (5×10^{-4}). Este é um dos pontos positivos do filme sobre o cristal, principalmente para possíveis aplicações óticas em filtros na região do UV, pois é possível controlar a intensidade da banda em 266 nm através da concentração de íons Cu^+ , mantendo suas propriedades óticas em até 2 de densidade ótica D.O. (este é o valor máximo de D.O.

estudado neste trabalho) para uma espessura de aproximadamente 1 μm e concentração de aproximadamente 15%. Para possíveis aplicações destes filmes como filtros de lasers: quarto harmônico do Neodymium:YAG (266 nm), Neodymium:vidro (266 nm) e Ti:Safira (240 a 270 nm), é necessário que se saiba o valor mínimo de DO para o produção de filtros e a partir daí trabalhar com os dados apresentados neste trabalho. Para se fazer um trabalho objetivando a aplicação destes materiais como filtros é preciso que se estude a possível formação de centros F nestes materiais.

Figura V.10 - (a) Concentração nominal de íons Cu^+ em átomos/ cm^3 . (b) Coeficiente de absorção em função da concentração determinada pelas medidas de EDX (N_{EDX}), para filmes de $\text{KCl} + y\%$ de CuCl . com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$. $1\% \leq y \leq 15\%$

As observações através de MEV mostraram que quando aumentamos a concentração de impurezas Cu^+ existe um aumento na densidade de grãos. Correlacionando os resultados das duas técnicas experimentais, absorção ótica e MEV, concluímos então que: um aumento do coeficiente de absorção da banda em 266 nm está associado ao aumento da densidade de grãos. Fica praticamente impossível obter no cristal a mesma concentração dos filmes. Isto é reforçado por trabalhos prévios [8,9], em que mostrou-se que para uma concentração de no máximo $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, muito aquém da concentração produzida em filmes, formar-se-ão agregados ou complexos de íons Cu^+ , como também prováveis cristalitos de CuCl . Estes fatores tornam o cristal opaco, não trazendo nenhum tipo de interesse ótico.

Com a concentração determinada por medidas de EDX, é possível ter um gráfico de calibração do coeficiente de absorção, como mostra a figura V.10(b). Os gráficos apresentados nas figuras V.10(a) e V.10(b), dão condições para chegar à concentração real de íons Cu^+ (determinada por EDX), ou através da concentração nominal em átomos/ cm^3 ou através do coeficiente de absorção.

A partir destes resultados é possível calcular a força do oscilador da transição eletrônica do Cu^+ (em 266 nm) em filmes de KCl , utilizando-se o gráfico de calibração do coeficiente de absorção versus concentração calculada por EDX (expressão IV.5), e aplicar a concentração de Cu^+ , obtida neste gráfico, na fórmula de Smakula (seção IV.3). O valor determinado da força do oscilador foi de 0,034, o qual está bem próximo ao encontrado na literatura [3], que é de 0,032.

O espectro de absorção também foi medido no intervalo de 4 a 292 K. A figura V.11 mostra o comportamento da meia largura e do coeficiente de absorção em função da temperatura da amostra. Este resultado é muito semelhante ao observado em monocristais, indicando que, com a diminuição da temperatura da amostra, o processo de acoplamento elétron-fônon é diminuído, além disso, a maior parte dos elétrons vai do estado fundamental (nível de energia mais baixo) para o primeiro estado excitado, tornando as transições melhor definidas.

Figura V.11 -Dependência do coeficiente de absorção α e meia largura $\Delta\lambda$ com a temperatura, para filme KCl + 1% CuCl, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.

V 2 - Efeito fora de centro do íon Cu^+ em filmes de KCl.

A observação MEV do filme de KCl + 1% CuCl, com $3 \mu\text{m}$ de espessura e crescido sobre substrato de Al_2O_3 (figura V.12) à temperatura ambiente, mostra a ausência de poros nestes filmes e uma média de grãos de aproximadamente $2 \mu\text{m}$, para uma taxa de crescimento de aproximadamente 10 nm/s . Através de MEV/EDX também foi possível observar a distribuição homogênea de impurezas de cobre em todo o filme.

Na micrografia da figura V.12 observamos que o tamanho do grão aumentou sensivelmente em relação ao tamanho do grão observado em filmes de KCl + 1% CuCl com $\approx 1 \mu\text{m}$ (figura V.1(a)). Segundo a referência 31 (pag. 8.41) este comportamento do tamanho do grão em relação a espessura do filme é esperado. Os novos grãos são nucleados sobre os grãos já existentes, obtendo no final do crescimento do filme uma média de tamanho de grão maior.

Figura V.12 - Micrografia MEV do filme de KCl + 1% CuCl crescido sobre substrato de safira, com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$.

O filme de KCl + 1% CuCl foi crescido simultaneamente em dois tipos de substrato: quartzo e cobre. Para o substrato de quartzo foi registrado o espectro de absorção ótica do filme, com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$. Este espectro mostra que o íon Cu^+ está presente no filme crescido sobre substrato de cobre para medidas de CDTE.

As medidas de absorção ótica em diversas temperaturas mostram um comportamento da área integrada da banda de absorção independente da temperatura. Este comportamento é conhecido como originário do efeito fora de centro. A figura V.13 mostra um gráfico onde a integração da banda de absorção em 266 nm tem praticamente um comportamento independente da temperatura, no intervalo de 292 a 4 K. Isto sugere que a impureza tem um dipolo elétrico característico. Por esta razão, usamos a técnica de CDTE para confirmar o efeito fora de centro. Esta técnica possibilita visualizar a despolarização do sistema de dipolos, desde que estes se reorientem classicamente, ou seja, se comportem seguindo a relação de Arrhenius [seção IV.6]. A figura V.14 mostra um espectro típico da corrente de despolarização termicamente estimulada para uma das amostras de KCl + 1% CuCl, onde a posição da banda de CDTE é observada em aproximadamente 49 K, obtida com uma taxa de

aquecimento de 0,052 K/s. Estes resultados foram reprodutíveis em cinco diferentes amostras de KCl + 1% CuCl. No entanto, não foram reprodutíveis em uma sequência de medidas de CDTE para uma mesma amostra, como podemos ver na figura V.14.

Figura V.13 - Área sob a curva de absorção em 266 nm em função da temperatura, para filme de KCl + 1% CuCl, com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$.

Figura V.14 - Espectros de CDTE para filme de KCl + 1% CuCl com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$. 1ª e 2ª medidas consecutivas para uma mesma amostra (117).

Este fato foi observado ao registrar os dois primeiros espectros consecutivos de CDTE (figura V.14) sobre uma mesma amostra, seguindo os mesmos parâmetros e procedimento experimental para ambas as medidas. A razão entre as cargas de polarização (obtida pela integração da área sob a curva de CDTE, seção IV.6) da primeira medida ($1,1 \times 10^{-12}$ C) e da segunda medida ($0,5 \times 10^{-12}$ C) é de aproximadamente 2, ou seja, a carga de despolarização obtida na segunda medida é 50% menor que a carga de polarização obtida na primeira medida de CDTE. Esta variação nos valores das cargas de polarização deve ser possivelmente por causa da reciclagem em temperatura na amostra, provocando a destruição mecânica do filme em alguns pontos.

Para o ajuste teórico da curva de CDTE (da primeira medida) três diferentes métodos foram tentados, sendo eles: Havriliak-Negami (expressão IV.15), van Weperen (expressão IV.20) e Prakash (expressão IV.10). O método de Havriliak-Negami utiliza uma distribuição contínua de tempos de relaxação e energia de ativação, o método de van Weperen utiliza uma distribuição tipo gaussiana da energia de ativação e o método melhorado de Prakash, que utiliza uma curva singular de CDTE. Os ajustes e os valores de E_a , τ_0^* e T_m^* , para cada método, são mostrados na figura V.15 e na tabela V.1. Os três ajustes, mostrados na figura V.15, apresentam diferenças consideráveis entre a curva teórica e a experimental. O método melhorado de Prakash é muito bem ajustado somente do lado esquerdo da curva. O método de Havriliak-Negami é o que mais se aproxima, mas mesmo assim existe uma diferença considerável entre o valor experimental e teórico. Em vista disto, tentamos ajustar a curva teórica em relação à experimental através de uma distribuição discreta de curvas singulares de CDTE's, através do método melhorado de Prakash. Desta forma, a curva experimental e teórica praticamente coincide, como pode ser visto claramente na figura V.16. A banda de CDTE é melhor ajustada pelo método melhorado de Prakash (expressão IV.11) com a soma de seis curvas singulares de CDTE's, com picos de temperatura em 48, 50, 52, 54, 57 e 60 K, respectivamente, como pode ser

visto na figura V.16. Os valores correspondentes de energia de ativação e constante de relaxação encontram-se na tabela V.2.

Figura V.15 - Espectro de CDTE experimental para filme de KCl + 1% CuCl com espessura de $\approx 3\ \mu\text{m}$, ajustado por vários métodos.

Tabela V.1 - Relação dos parâmetros obtidos pela técnica de CDTE, para filme de KCl + 1% CuCl em diversos métodos de ajustes E_a , T_m^* e τ_o^* são a energia de ativação, a temperatura de pico e o tempo de relaxação.

	Havriliak-Negami	van Weperen	Prakash (uma única curva)
E_a (meV)	147	152	150
T_m^* (K)	49	48	48
τ_o^* (seg)	1.8×10^{-14}	1.3×10^{-15}	2.7×10^{-15}
ξ	0,32	—	—
ρ	0,99	—	—

Figura V.16 - Espectro de CDTE para filme de KCl + 1% CuCl com espessura de $\approx 3 \mu\text{m}$. Amostra 117

Tabela V.2 - Relação dos parâmetros obtidos pela técnica de CDTE, para filme de KCl + 1% CuCl. E_a , T_m^* e τ_0^* são a energia de ativação, a temperatura de pico e o tempo de relaxação.

	E_a (meV)	T_m^* (K)	τ_0^* (seg)
curva 1	150	48	2×10^{-15}
curva 2	152	50	4×10^{-15}
curva 3	152	52	2×10^{-14}
curva 4	153	54	7×10^{-14}
curva 5	154	57	3×10^{-13}
curva 6	158	60	8×10^{-13}

Para assumirmos um dos dois modelos, ou seja, uma distribuição contínua de Havriliak-Negami (fig. V.15) ou uma distribuição discreta de Prakash (fig V.16) e explicar o que significa esta distribuição em filmes policristalinos de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, algumas análises foram feitas, dentre estas análises incluem principalmente a comparação entre os resultados de filmes e cristais. À princípio, ambos os modelos nos mostra que existe relaxação dipolar nesta amostra, confirmando o efeito fora de centro do íon Cu^+ em filmes de KCl, porém diferindo daquele observado em cristais [7]. Esta diferença se refere ao número de bandas e à intensidade da corrente de despolarização, sendo que esta intensidade era esperada com um valor maior que em cristais, devido à alta concentração de íons Cu^+ ($\approx 2 \times 10^{20}$ átomos/ cm^3). Para uma comparação entre as intensidades das bandas de CDTE de ambos os materiais, cristal e filme de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, determinamos, através de cálculos, qual o valor da carga de despolarização (expressão IV.13) para uma concentração de dipolos $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, considerando os parâmetros experimentais de CDTE do filme, ou seja, E_p , T_p e área dos eletrodos igual a $0,28 \text{ cm}^2$. O valor do momento de dipolo assumido foi de $1,49 \text{ eÅ}$, que foi determinado experimentalmente para o Cu^+ em cristais de KCl [7]. Desse cálculo obtivemos que a intensidade da carga de despolarização calculada Q_c é de $1,01 \times 10^{-10} \text{ C}$. O valor da carga de despolarização do filme Q_f determinado experimentalmente através do espectro CDTE da figura V.16 é de $1,1 \times 10^{-12} \text{ C}$. A razão entre Q_c e Q_f é de aproximadamente 90, ou seja, a intensidade da carga de polarização encontrada experimentalmente é de 90 vezes menor que a intensidade esperada para uma concentração de $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Considerando que os dipolos que estão contribuindo para medidas de CDTE têm o mesmo tamanho que no cristal de KCl, ou seja, $1,49 \text{ eÅ}$ [7], determinamos qual a concentração real de dipolos que estão contribuindo para a intensidade da banda de CDTE. Deste cálculo obtivemos que apenas 1% ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) dos dipolos no filme contribuem para a corrente de CDTE.

Das medidas de CDTE realizadas em cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{ CuCl}$ foi obtida uma única banda singular de CDTE, em aproximadamente 56 K [7], enquanto que no

presente caso é necessária uma distribuição de curvas de CDTE para ajustar a curva experimental. Para o caso da distribuição discreta, as seis curvas de ajuste não são seis curvas quaisquer, elas têm que ter os valores da energia de ativação e tempo de relaxação coerentes com os valores normalmente encontrados em medidas de CDTE. Caso contrário poderíamos ajustar a curva teórica com um número de curvas aleatório.

Os resultados obtidos dos filmes podem ser atribuído à estrutura policristalina do filme, ou seja, a interface dos grãos não permite a propagação da corrente de despolarização termicamente estimulada através do filme, diminuindo drasticamente sua detecção. Por outro lado, a distribuição de bandas de CDTE pode ser atribuída à distribuição do tamanho de grãos, baseado no argumento observado na repetição da medida de CDTE com a mesma amostra em que a carga de despolarização cai num valor de 50% atribuído à reciclagem térmica, onde é bem provável que aconteça a quebra estrutural do filme. Isto nos conduz à dizer que a transmissão do sinal de relaxação de grão para grão fica mais impedida pela quebra estrutural. Isto pode explicar que o tamanho do grão está com o papel principal na obtenção do CDTE. Desta forma atribui-se que o resultado da composição da banda de CDTE, discreta ou contínua, seja devida à distribuição de tamanhos de grãos. Em vista disto, assumimos que a distribuição mais coerente para o sistema estudado seja uma distribuição contínua, pois não conseguiríamos distinguir tamanhos diferentes de grãos. É desta maneira que seria interpretado se optássemos por uma distribuição discreta. Desta forma assumimos que o melhor modelo de ajuste seja o de Havriliak-Negami. Por outro lado pode ser visto pelos resultados anteriormente apresentados (tabela V.2), que os valores das temperaturas de pico e energias de ativação, para este modelo, estão muito próximos aos encontrados no cristal.

V.3 - Influência da temperatura do substrato nas propriedades óticas e estruturais de filmes de KCl + 4% CuCl.

As figuras V.17 e V.18 mostram os resultados da microscopia eletrônica e absorção ótica de filmes de KCl + 4% CuCl evaporados sobre diferentes temperaturas do substrato de safira (Al_2O_3) em 292, 338, 373, 427, 474 e 524 K.

Analizando-se a sequência de micrografias da figura V.17 (a $\rightarrow$ c), vê-se que o tamanho do grão diminui suavemente. Correlativamente observa-se um aumento no coeficiente de absorção em 266 nm (figura V.18 (a $\rightarrow$ c)), e uma pequena diminuição na meia largura na temperatura de 373 K. A suave diminuição do tamanho do grão com a temperatura (de 292 a 373 K) contraria os resultados normalmente encontrados na literatura [31]. Esta referência [31 (pag. 8.41)] mostra, através de um gráfico, um aumento suave (no começo do gráfico) do tamanho do grão com a temperatura do substrato, já a partir da temperatura ambiente. Este comportamento (na referência [31]) é explicado pelo aumento da mobilidade dos átomos sobre o substrato, permitindo o filme diminuir sua energia total por formando núcleos maiores. Com o aumento da mobilidade dos átomos ou moléculas, aumenta a distância d_m (expressão III.8) através do tempo t_{ar} (expressão III.5), o qual depende diretamente de T_{fs} . Os mecanismos que afetam a mudança deste comportamento nos filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ não são bem entendidos ainda.

Para temperatura do substrato acima de 373 K, os filmes apresentam um tamanho de grão crescente com a temperatura do substrato (figura V.17 (d $\rightarrow$ f)), passando a ter um comportamento já conhecido na literatura [31]. O coeficiente de absorção diminui com o aumento da temperatura do substrato (figura V.18 (d $\rightarrow$ f)), tornando o filme opaco. Os resultados das figuras V.17 e V.18, encontram-se melhor resumidos na figura V.19, onde mostramos a dependência com a temperatura do substrato, do tamanho do grão, do coeficiente de absorção e da meia largura da banda de absorção em 266 nm.

Figura V.17 - Micrografias MEV de filmes de KCl + 4% CuCl crescidos sobre diversas temperaturas do substrato de Al_2O_3 . (a) 292, (b) 338, (c) 373, (d) 424, (e) 474 e (f) 524 K, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$

Figura V.18 - Respective espectros de absorção ótica de filmes de KCl + 4% CuCl mostrados na figura V.17. (a) 292, (b) 338, (c) 373, (d) 424, (e) 474 e (f) 524 K, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$

Figura V.19 - Alguns parâmetros físicos obtidos das figuras V.17 e V.18 para filmes de KCl + 4% CuCl obtidos sobre diversas temperaturas do substrato. **(a)** Tamanho do grão. **(b)** Área sob a curva. **(c)** Meia largura. Todos em função da temperatura do substrato

Estes resultados servem para observar a possibilidade de obtermos altas concentrações nestes filmes. Isto ocorre devido aos altos coeficientes de absorção ($\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$), que foram atribuídos na secção V.1.2, ao aumento na densidade de grãos. Pelas observações MEV, da figura V.17(a) para V.17(b), podemos ver claramente a diminuição de poros, o que indica um aumento na densidade de grãos e conseqüentemente um aumento da área sob a curva de absorção

(figura V.19(b)). Para temperaturas do substrato acima de 373 K, o próprio filme desenvolve novas características na absorção ótica do Cu^+ , características estas, tais como: o deslocamento da banda de absorção de 266 nm para 274 nm, a opacidade dos filmes e a diminuição do coeficiente de absorção de $2,3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ para $0,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ quando a temperatura varia de 373 K para 524 K. O deslocamento e a opacidade dos filmes são atribuídos, provavelmente, ao aumento de defeitos na rede cristalina, como: trincas, deslocamentos ou tensões no filme. A diminuição do coeficiente de absorção é atribuída, provavelmente à reevaporação da impureza metálica, após o crescimento do filme, durante o período em que o substrato retorna à temperatura ambiente. Quanto ao coeficiente de acomodação c_a (mencionado na seção III.4), não podemos à princípio dizer muita coisa, pois nosso equipamento não tinha até o momento condições de medir a temperatura do cadinho (atualmente já possível), que é necessária para obtermos o valor de T_{ad} (expressão III.6). Em uma estimativa grosseira para o KBr (seção III.4), obtivemos que c_a continua a ser aproximadamente 1, como previsto na literatura [31], reforçando assim, a primeira hipótese. Esta hipótese para explicar a diminuição do coeficiente de absorção vem de estudos feitos com filmes de $\text{KCl} + 1\% \text{ CuCl}$, evaporados sobre substrato à temperatura ambiente e submetidos a sucessivos tratamentos térmicos de 473 K em diversos intervalos de tempo, o que provoca um decaimento na densidade ótica, como mostrado na figura V.20. No gráfico desta figura podemos observar que a densidade da banda de absorção em 266 nm diminui consideravelmente, após o filme estar 4 minutos a 473 K, mostrando a saída da impureza do interior do grão. Este mesmo efeito também é observado em materiais monocristalinos, após permanecerem por mais de 5 minutos no forno a 873 K [23]. O efeito do tratamento térmico nestes filmes, observado tanto pela técnica de microscopia eletrônica como pela técnica de absorção ótica, traz como consequência a deterioração na sua qualidade ótica. Pela técnica de MEV observa-se que os grãos aparecem de forma esponjosa, quase se desintegrando, e óticamente o filme torna-se opaco.

Figura V.20 - Variação da densidade ótica, no pico da banda de absorção, em função de tratamentos térmicos seqüenciais a 200°C em filmes de KCl +1% CuCl, crescidos sobre substrato à temperatura ambiente, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.

Já que os filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ apresentam bons resultados quando crescidos sobre substrato a 373 K, investigamos sua transmitância no intervalo de 200 a 800 nm, em filmes de KCl + 0,5% CuCl e KCl + 5% CuCl. Os espectros são mostrados na figura V.21.

Quanto à durabilidade destes filmes, quando expostos à pressão e temperatura ambiente, mostramos um gráfico da densidade ótica da banda de absorção em 266 nm em função do tempo de exposição do filme, como pode ser visto na figura V.22. Neste gráfico, observa-se que o íon Cu^+ tende a sair da rede quando exposto às condições acima citadas, desaparecendo totalmente após 30 horas. Neste gráfico também podemos observar que a posição da banda de absorção em comprimento de onda λ de 266 nm muda para 272 nm após o filme estar aproximadamente 27 horas exposto à pressão e temperatura ambiente.

Figura V.21- Transmissão em função do comprimento de onda de filmes. **a)** KCl + 0,5% CuCl. **(b)** KCl + 5% CuCl. Ambos crescidos sobre substrato de SiO₂, e com espessura de $\approx 1\mu\text{m}$.

Após às 27 horas o filme torna-se opaco. Estas modificações nas propriedades óticas do filme são provavelmente devido à absorção de vapor de água do ambiente pelo filme, modificando provavemente o índice de refração do material para valores mais altos [30,43]. Também observamos que os mesmos são bastante estáveis num período de aproximadamente 30 dias ou mais, conservando suas propriedades óticas desde que armazenados em recipientes fechados com sílica-gel à temperatura ambiente.

Em ambos os gráficos, figuras V.20 e V.22, a densidade ótica diminui devido a saída de Cu^+ da rede, mas ambas se diferem no comportamento da posição da banda de absorção em 266 nm.

Figura V.22 - Variação da densidade ótica, no pico da banda de absorção, em função do tempo de exposição do filme de KCl + 3% CuCl à pressão e temperatura ambiente, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.

Para a figura V.20 a posição da banda permanece constante a cada medida. Entretanto, a amostra da figura V.22 a posição da banda muda com o tempo. As medidas do índice de refração em função do tempo de exposição do filme não foram possíveis de serem feitas em nosso trabalho, mas é uma proposta para trabalhos futuros (capítulo VIII).

CAPÍTULO VI

Filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$: Resultados e Discussões

VI.1 - Propriedades óticas e estruturais de filmes crescidos sobre substrato à temperatura ambiente em diferentes concentrações de CuBr.

O principal objetivo deste capítulo é mostrar o comportamento ótico, particularmente a absorção ótica na região do UV, da impureza Cu^+ ao mudar o parâmetro de rede do material hospedeiro no caso, do KCl para o KBr. Com este intuito utilizamos a técnica de absorção ótica. Indo um pouco mais além deste objetivo, este capítulo mostra a influência da concentração de íons Cu^+ nas propriedades estruturais e óticas de filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ crescidos sobre substratos de safira à temperatura ambiente e a influência da temperatura do substrato nas propriedades óticas e estruturais de filmes de $\text{KBr} + 5\% \text{ CuCl}$. Estes resultados são em alguns pontos comparados com os filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ (capítulo V). Medidas de relaxação dielétrica e índice de refração não foram realizadas neste trabalho, mas serão efetuadas em trabalhos posteriores à este.

VI.1.1 - Microscopia eletrônica de varredura e análise de raios-X

A caracterização dos filmes de KBr impurificados com CuBr teve como objetivo analisar a influência da concentração de Cu^+ na microestrutura, pela técnica de MEV, e na estrutura cristalina do filme (parâmetro de rede e o comportamento das linhas correspondentes à esta estrutura), determinando também, através de EDX, a concentração real de impurezas Cu^+ em KBr. Estas análises foram feitas em filmes de KBr impurificados com concentrações nominais de 1, 4 e 8% de CuBr.

A figura VI.1 mostra a micrografia MEV para filme de $\text{KBr} + 1\% \text{ CuBr}$ crescido sobre substrato de safira. Esta micrografia teve o mesmo objetivo de mostrar a estrutura do filme a partir do substrato. O procedimento para ver tal estrutura foi de maneira análoga ao do filme de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ (figura V.2). Através desta micrografia observamos que o crescimento do filme de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ é feito pela superposição de

grãos, a qual é vista de maneira bem mais nítida que em filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ (figura V.2).

Figura VI.1 - Micrografia MEV de filme de $\text{KBr} + 1\%$ (mol) CuBr , vista a partir do substrato de safira, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.

A figura VI.2 mostra uma sequência de micrografias de filmes de KBr impurificados com três diferentes concentrações de CuBr . Nesta sequência de micrografias nota-se que a estrutura dos filmes é policristalina e que com o aumento na concentração de CuBr a média do tamanho dos grãos diminui de 1,2 para $0,5 \mu\text{m}$. A estrutura policristalina e o comportamento dos grãos, ou seja, a sua diminuição com a variação da concentração de Cu^+ são análogos aos registrados em filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ (figura V.1). Apesar deste comportamento ser o mesmo, observamos através de ambas as figuras (V.1 e VI.2) que o tamanho médio de grãos para o filme de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ é maior que o tamanho médio de grãos para o filme de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ (analisando na mesma magnificação). Neste trabalho, procuramos crescer ambos os filmes com parâmetros semelhantes, com exceção da taxa de crescimento, que para o $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ é de 9 nm/s e para o $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ é de 13 nm/s , mas que segundo a referência [31], o tamanho médio de grãos mantém-se quase que constante para uma faixa de variação da taxa de crescimento. O que pode estar ocorrendo é uma provável mudança de Q_{dif} (seção

Figura VI.2 - Micrografias MEV de filmes de KBr impurificados com três diferentes concentrações de CuBr, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$. **(a)** KBr + 1% CuBr, **(b)** KBr + 4% CuBr, **(c)** KBr + 8% CuBr. Todas as micrografias apresentam a mesma magnificação.

III.4), o qual modificaria a distância d_m (expressão III.8) das moléculas. Para estudar tais causas é necessário que se faça um trabalho mais minucioso durante o processo de

crescimento desses filmes (mencionado na seção II.4). Este trabalho não foi possível, devido às condições do nosso sistema, o qual se encontra em fase de complementação.

A figura VI.3 mostra os resultados de difração de raios-X dos filmes de KBr com concentrações nominais também em 1, 4, 8% de CuBr. Os filmes para todas estas concentrações exibem uma estrutura cúbica de face centrada (fcc), como o monocrystal de KBr, com um parâmetro de rede de aproximadamente 6,601 Å, que é praticamente igual ao valor encontrado na literatura para os monocristais de KBr, ou seja de 6,656 Å [2]. O valor do parâmetro de rede encontrado em nossos resultados é independente da concentração de Cu^+ e a meia largura das linhas do espectro de difração de raios-X mantem-se praticamente constante. Os resultados de difração de raios-X mostram que para concentrações de 1, 4 e 8% os filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ crescem preferencialmente na direção (200). Para filmes de $\text{KBr} + 1\% \text{ CuCl}$ (figura VI.3(a)) observamos pelo espectro de difração de raios-X que a maioria dos grãos crescem na direção (200), mas existem muitos outros que crescem nas direções (111), (220), (222), (400) e (420), as quais pertencem à estrutura do KBr. Este comportamento também foi registrado em filmes de $\text{KCl} + 1\% \text{ CuCl}$ (figura V.3(a)), que por sua vez é uma situação análoga ao da figura III.8.

Quando aumenta-se a concentração de CuBr para 4 e 8%, a intensidade do pico correspondente ao plano (200) e sua família aumenta sensivelmente e as demais diminuem ou aumentam com uma taxa muito superior que a taxa de (200). Em filmes de $\text{KBr} + 8\% \text{ CuBr}$ (figura VI.3(b)) observa-se que a grande maioria dos grãos crescem preferencialmente na direção (200). Esta é uma situação que corresponde ao caso da figura III.8(b) e experimentalmente visto em filmes de $\text{KCl} + 4\% \text{ CuCl}$ (figura V.3(c)). O mecanismo que explica esta tendência dos cristalitos crescerem em grande parte na direção (200) com o aumento da concentração não é ainda bem

entendido. Na seção V.1.1 encontra-se situação semelhante e são colocadas algumas prováveis causas para este fato, mas que ainda está em fase de especulações.

Figura VI.3 - Difração de raios-X de filmes de KBr com três diferentes concentrações de CuBr crescidos sobre substratos de safira e, com espessura de $\approx 1 \mu$ m. **(a)** KBr + 1% CuBr. **(b)** KBr + 4% CuBr. **(c)** KBr + 8% CuBr.

O diagrama de fase da figura VI.4 [40] mostra, como no caso do KCl:CuCl (capítulo V), a possibilidade de formação de um composto K_2CuCl_3 nas condições de temperatura do substrato e concentração em que o filme de Kbr impurificado com CuBr foi crescido. Este composto (K_2CuCl_3) não foi encontrado nos manuais de

cristalografia. No entanto, fica aqui registrado a possibilidade de formação deste composto.

Figura VI.4 - Diagrama de fase de materiais de KBr:CuBr [40].

Para obter o valor da concentração real de ions Cu^+ e a uniformidade destes ions em filme de KBr, seguimos o mesmo procedimento que no caso do $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ (seção V.1.1). As medidas de MEV/EDX foram examinadas em cinco diferentes posições do filme, numa área de $400 (\mu\text{m})^2$ cada uma. Os valores da concentração de ions Cu^+ determinada por EDX, chamada de N_{EDX} , que será utilizada no próximo item (seção VI.2) para a confecção do gráfico do coeficiente de absorção em função de N_{EDX} .

Dos resultados de micrografias MEV e difração de raios-X, podemos dizer que o aumento da concentração de ions Cu^+ de 1 para 8% em filmes de KBr faz com que todos os grãos tendam a orientar-se na direção (200) e que o tamanho destes diminuam sensivelmente (aumento na densidade de grãos), influenciando diretamente nas propriedades óticas do filme, como será visto na seção seguinte.

VI.1.2 - Propriedades óticas

O que mais chama atenção nos filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ são as suas propriedades óticas, que foram estudadas em detalhes em filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$. Através da técnica de absorção ótica pode-se ver o comportamento do íon Cu^+ ao mudar de matriz hospedeira, no caso de KCl para KBr quando estas matrizes estão em forma de filmes. Este comportamento foi muito bem estudado em uma sequência de cristais de halogenetos alcalinos contendo íons Cu^+ , apresentados no capítulo II.1 e agora estudado neste trabalho em forma de filmes policristalinos, comparando $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ e $\text{KCl}:\text{Cu}^+$.

Primeiramente, mostramos através da figura VI.5(a) uma variação na transmitância do filme de KBr , de 38 para 75 % em 400 nm, quando elevamos a concentração de CuBr de 1 para 8%. Esta variação na transmitância encontra-se associada à diminuição do tamanho dos grãos, podendo ser vista nas figuras VI.2(a), VI.2(b) e VI.2(c). Esse comportamento ótico é bastante semelhante ao que ocorre em filmes de KCl ao variar a concentração de Cu^+ (figura V.7).

Como vimos na seção VI.1.1, os tamanhos médios de grãos observados na figura VI.2(a) é maior que a média do tamanho de grãos observada na figura V.1(a). Quais as conseqüências disto nas propriedades óticas de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$? As conseqüências são exatamente os valores de porcentagem na transmitância de um em relação ao outro. Quanto maior a média do tamanho dos grãos, maior é a opacidade dos filmes e menor é a transmitância. Isto pode ser visto muito bem quando analisamos os espectros de transmitância da figura VI.5(a) para $\text{KBr} + 4\% \text{ CuBr}$ e figura V.7(a), associados às micrografias de VI.2(a) e V.1(a).

O processo de produção de filmes policristalinos possibilitou a introdução de um número elevado de impurezas de Cu^+ em filmes de KCl (seção V.1.2.2) e agora também em filmes de KBr ($\approx 10^{20}$ átomos/ cm^3 , para uma concentração nominal de 1%). Esta característica foi atribuída na seção V.1.2.2 à estrutura policristalina. Com o aumento de 1 para 8% na concentração de CuBr a transparência na região do visível

aumenta e a posição da banda de absorção em 278 nm mantém-se constante. Esta banda de absorção é também atribuída ao efeito fora de centro que o íon Cu^+ ocupa na rede de KBr. Esta atribuição está baseada em resultados de cristais de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ [1-5] e principalmente, nos resultados de absorção ótica e CDTE para filmes de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$, apresentados no capítulo V, onde deixa claro o efeito fora de centro do Cu^+ em filmes de KCl. A banda de absorção em 278 nm (cuja linha de base foi registrada como sendo a absorção ótica de um filme puro de KBr) foi muito bem ajustada pela somatória de duas gaussianas (figura VI.5(b)) correspondendo à duas diferentes transições do íon Cu^+ . Estas bandas estão posicionadas em 248 nm, atribuída à transição de $^1\text{A}_{1g}(3d^{10}) \rightarrow ^1\text{T}_{2g}(3d^9 4s)$, e 278 nm, atribuída à transição de $^1\text{A}_{1g}(3d^{10}) \rightarrow ^1\text{E}_g(3d^9 4s)$. A meia largura da banda em 278 nm diminui de 24 nm para 19 nm quando a concentração nominal cresce de 1 para 8%. A precisão na medida da meia largura da banda é suficiente para registrar as larguras de linhas mencionadas. Este comportamento da meia largura é semelhante ao comportamento da meia largura da banda de absorção do filme de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ (figura V.8). Anteriormente comparamos os valores de transmitância entre os filmes de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$ e $\text{KBr} + 1\% \text{CuBr}$ e atribuímos à diferença entre ambos os valores ao tamanho médio de grãos entre um e outro filme. Apesar disto, podemos observar que os valores de meia largura registrados para o filme de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$ (≈ 26 nm, figura V.9(a)) é um pouco maior que para o filme de $\text{KBr} + 1\% \text{CuBr}$ (≈ 24 nm), o que era de se esperar o contrário se fôssemos analisar apenas o tamanho médio de grãos. Esta diminuição da meia largura da banda de absorção do íon Cu^+ do KCl para o KBr pode estar relacionado à diminuição do acoplamento elétron-fônon, devido ao deslocamento do íon Cu^+ da posição em centro. Esta provável justificativa vem de algumas informações, mostradas após a figura VI.5.

Figura VI.5 - Algumas propriedades óticas de filmes de KBr:Cu⁺, com espessura de $\approx 1\mu\text{m}$. (a) Espectros de transmitância de filmes de KBr em três diferentes concentrações de CuBr. (b) Espectro de absorção de filme de KBr + 8% CuBr. (c) Área sob a curva de absorção em 278 nm em função da concentração determinada por EDX (N_{EDX}).

Segundo a referência [25], a meia largura da banda de absorção está associada à intensidade do acoplamento elétron-fônon e na seção II.1 temos informações que este acoplamento perde para a inversão de simetria, quando o íon Cu^+ se desloca de sua posição em centro, ou seja, este acoplamento torna-se cada vez mais desprezível do NaCl para o KI, passando pelo KCl e KBr. Associando estas duas informações e observando que a meia largura diminui numa sequência de 0,57; 0,48; 0,40 e 0,32 eV (NaCl, KCl, KBr, KI) [25], concluímos, à princípio, que a meia largura diminui com o acoplamento elétron-fônon, e conseqüentemente o efeito fora de centro torna-se mais acentuado. Isto é o que pode estar acontecendo ao compararmos a meia largura dos filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$.

Durante o crescimento cristalino do filme de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$, a formação da rede se dá com o íon Cu^+ se alojando em posição substitucional fora de centro do íon K^+ . Esta posição quebra a regra de simetria de inversão, que passa de O_h para C_{3v} (seção II.1), onde as transições são parcialmente permitidas, manifestando-se em uma banda de absorção na região do UV. Como vimos no capítulo II (figura II.4(c)), o deslocamento do íon em relação ao sítio da rede está diretamente relacionada com o parâmetro de rede do material hospedeiro. Nesta mesma figura observamos que com o aumento do parâmetro de rede (quando aumenta-se o raio iônico do ânion, particularmente Cl^- para Br^-) o íon Cu^+ tende a se deslocar para uma posição mais afastada do sítio da rede, tornando o efeito fora de centro mais acentuado. Este comportamento foi muito bem visto em cristais, quando muda-se a rede hospedeira de KCl para KBr (figura II.4(c)). A posição da banda de absorção do Cu^+ , que está em 266 nm para o filme de KCl (parâmetro de rede de $\cong 6,295 \text{ \AA}$, seção V.1.1) desloca-se para 278 nm, no filme de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$, cujo parâmetro de rede é de $6,601 \text{ \AA}$, correspondendo a uma situação análoga aos cristais de KCl e KBr.

A relação R_P/R_T determinada por Payne [2] para vários halogenetos alcalinos e mencionada na seção II.1, foi calculada para o caso do Cu^+ em filmes de KBr. O valor determinado foi de aproximadamente 9. Este valor está acima de 5 (região em que o íon Cu^+ está fora de centro, veja figura II.4). Isto representa mais um resultado que

nos leva a crer que o íon Cu^+ está em posição fora de centro também em filmes de KBr e em posição mais afastada (em relação ao sítio da rede) que em filmes de KCl.

A força do oscilador da transição eletrônica de $A_{1g}(3d^{10}) \rightarrow E_g(3d^9 4s)$ do íon Cu^+ em filme de KBr foi determinada para as três concentrações aqui estudadas, ou seja, 1, 4 e 8%. Para o cálculo da força do oscilador foi utilizada a fórmula de Smákula (expressão IV.5), aplicando o valor da concentração de Cu^+ obtida do gráfico da calibração da área sob a curva de absorção versus concentração calculada por EDX (figura VI.5(c)). A área sob a curva de absorção é dada pela seguinte expressão:

$$A = \alpha \Delta\lambda \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \quad \text{VI.1}$$

onde α é o coeficiente de absorção dado em cm^{-1} e $\Delta\lambda$ é a meia largura da banda de absorção (para o gráfico de α versus comprimento de onda, figura VI.5(b)). O valor calculado para a força do oscilador foi de 0,061, o qual está próximo ao valor encontrado em cristais de KBr (0,068) [3], ambos determinados à temperatura ambiente.

O gráfico da figura VI.5(c) mostra a linearidade entre a área sob a curva da banda de absorção (278 nm) e a concentração N_{EDX} de Cu^+ em átomos/ cm^3 . Esta linearidade mostra que mesmo em altas concentrações ($\approx 1.1 \times 10^{21}$ átomos/ cm^3) o íon Cu^+ em filmes de KBr permanece isolado, não formando dímeros ou aglomerados.

Toda a explicação dada para as propriedades óticas do íon Cu^+ em filmes de KCl, como o alto valor do coeficiente de absorção e a diminuição da meia largura com a concentração de Cu^+ , é também válida para explicar as propriedades óticas do Cu^+ em filmes de KBr.

VI.2 - Propriedades óticas e estruturais de filmes crescidos sobre diversas temperaturas do substrato.

O objetivo deste item é mostrar a evolução da microestrutura e das propriedades de transmitância em filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ crescidos em diversas temperaturas do substrato, buscando nos resultados a temperatura mais adequada onde os filmes apresentam-se mais transparentes fora da região de absorção do íon Cu^+ , maior densidade de grãos e maior coeficiente de absorção, para possíveis aplicações óticas, como filtros passa banda na região do UV para o terceiro harmônico de lasers de Ti:Safira (240 a 300 nm). Com este objetivo, produzimos filmes de $\text{KBr} + 5\% \text{CuBr}$ crescidos sobre cinco diferentes temperaturas do substrato.

A figura VI.6 mostra a evolução da microestrutura destes filmes crescidos sobre substrato de safira às temperaturas de 292, 329, 374, 425 e 491 K. Analisando a seqüência de micrografias da figura VI.6, observamos que o tamanho dos grãos e o número de poros diminui $a \rightarrow b$ e em conjunto observa-se um aumento na transparência do filme, na região do visível (figura VI.7). Existe também um aumento na intensidade da banda em 278 nm para filmes crescidos sobre substrato à temperatura de 329 K. A partir desta temperatura até 425 K, o tamanho dos grãos começa a aumentar muito suavemente (figuras VI.6 ($c \rightarrow d$)). A transmitância do filme começa a diminuir suavemente (figura VI.7) e a posição da banda de absorção do íon Cu^+ se desloca para comprimentos de onda maiores (energias menores). Este deslocamento chega a ser de $\cong 6$ nm quando a temperatura do substrato é de 425 K. Estes efeitos, devido provavelmente ao aumento do parâmetro de rede, é atribuído ao aumento de defeitos na rede cristalina, como já visto em filmes de $\text{KCl} + 4\% \text{CuCl}$ (seção V.3). Para sabermos se é isto o que realmente ocorre, é necessário que se faça medidas de difração de raios-X destes filmes, acompanhando a evolução do parâmetro de rede. Estas medidas não foram realizadas neste trabalho.

Figura VI.6 - Micrografias MEV de filmes de KBr + 5% CuBr crescidos sobre diversas temperaturas do substrato de Al_2O_3 . (a) 292 K, (b) 329 K, (c) 374 K, (d) 425 K e (e) 491 K. **Detalhe** - tamanho médio de grãos em função da temperatura do substrato

Figura VI.7 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda, para filmes de KBr + 5% CuBr crescidos sobre substrato de safira em diferentes temperaturas do substrato e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$. **(a)** 297 K. **(b)** 374 K. **(c)** 329 K. **(d)** Substrato de safira sem filme

Figura VI.8 - Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para filmes de KBr + 5% CuBr crescido sobre substrato de safira a 491 K e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.

Analisando os espectros de transmitância mostrados na figura VI.7 dizemos à princípio que a melhor temperatura do substrato para crescer filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$, com o objetivo de aplicá-lo em filtros passa banda, seria à temperatura de 292 K. Isto porque, nesta temperatura o espectro mostra menor transmitância em 278 nm, mas em compensação menor transmitância também em comprimentos de onda acima de 400 nm (em relação ao filme crescido a 329 K). Para obter as duas condições simultaneamente, ou seja, menor transmitância em 278 nm e maior transmitância em comprimentos de onda acima de 400 nm, é possível tentar crescer filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ sobre substratos com temperatura em torno de 329 K e trabalhar com a concentração de íons Cu^+ .

Para temperatura do substrato de 491 K, o filme de $\text{KBr} + 5\% \text{ CuBr}$ torna-se opaco e a banda, na região do UV, desaparece completamente. Em filmes de $\text{KCl} + 4\% \text{ CuCl}$ crescidos sobre substrato à temperatura de até 524 K o filme também é opaco, mas a banda na região do UV pode ser muito bem vista, como mostra a figura V.18(f). No entanto, espectro de transmitância da figura VI.8 mostra que os filmes $\text{KBr} + 5\% \text{ CuBr}$ mudam suas características óticas já quando crescidos à temperaturas de 491 K, apresentando grandes oscilações. Isto pode ser provavelmente pela diferença existente entre o índice de refração do filme e do substrato. Para uma melhor análise deste resultado é necessário que se faça um estudo do comportamento do índice de refração em função da temperatura do substrato, na qual o filme de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ foi crescido, e correlacionar estes resultados aos respectivos espectros de transmitância. Isto fica proposto para futuros trabalhos. O detalhe da figura VI.6 mostra a variação do tamanho do grão em função da temperatura do substrato. Note, comparando o detalhe desta figura com a figura VI.6(a), que o tamanho médio dos grãos para o filme de $\text{KBr} + 5\% \text{ CuBr}$ varia suavemente de 292 K para 425 K e aumenta bruscamente à temperatura de 491 K, enquanto que o tamanho médio de grãos para o filme de $\text{KCl} + 4\% \text{ CuCl}$ aumenta de maneira mais suave que no $\text{KBr}:\text{Cu}^+$.

Neste capítulo VI investigamos também a porcentagem de transmitância de filmes de $\text{KBr} + 5\% \text{ CuBr}$ crescidos sobre substrato de quartzo, porque este substrato

apresenta uma maior transparência no intervalo de 200 a 800 nm. Os espectros podem ser visualizado na figura VI.9

Figura VI.9 - Espectros de transmitância em função do comprimento de onda de filmes de KBr e KBr + 5% CuBr crescidos sobre substrato de quartzo à temperatura de 329 K e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$

Para comprimentos de onda de 400 nm a transparência do filme de KBr + 5% CuCl é maior que 85 %. Para esta mesma temperatura do substrato, a figura VI.9 também mostra o filme de KBr não impurificado, que também apresenta uma transparência acima de 85% para comprimentos de onda de 400 nm. Este espectro também indica que a banda em 278 nm é definitivamente uma consequência da presença do íon Cu^+ na rede cristalina. Para estas mesmas amostras, foram feitas medidas de difração de raios-X , como mostra a figura VI.10.

O resultado obtido para o filme de KBr + 5% CuBr reproduz o resultado obtido na figura VI.2(c), ou seja, mantém o valor do parâmetro de rede e a meia largura da banda correspondente ao plano (200) e apresenta linhas apenas da família do (200). No entanto, para o filme de KBr, sem impurificação, o valor do parâmetro

de rede aumenta de 0,012 Å e a meia largura da banda, correspondente ao plano (200), aumenta de 50% em relação ao filme impurificado

Figura VI.10 - Espectros de difração de raios-X para filmes de KBr e KBr + 5% CuBr crescidos sobre substrato de quartzo a 329 K e, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$.

Desde que a meia largura da banda acima citada também está associada à cristalinidade nos grãos, podemos então relacionar as medidas de raios-X de ambas as amostras, KBr:Cu⁺ e KBr sem dopagem, e ter um forte indicativo que a presença de ions Cu⁺ no interior dos grãos aumenta sensivelmente a cristalinidade dos cristalitos, diminuindo a meia largura de banda correspondentes aos planos hkl da estrutura do KBr e também, como visto na seção VI.1.2, diminui a meia largura da banda de absorção em 278 nm.

CAPÍTULO VII

Conclusões, Trabalhos Propostos e Publicações

VII.1 - Conclusões

A produção de filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ e todos os resultados de caracterização destes materiais apresentados neste trabalho são contribuições originais.

Este trabalho apresentou várias partes. Primeiramente, fez-se com clareza uma comparação entre as propriedades óticas de filmes de $\text{KCl}(\text{Br}):\text{Cu}^+$, crescidos por evaporação térmica (sobre substratos à temperatura ambiente) e cristais de $\text{KCl}(\text{Br}):\text{Cu}^+$ crescidos pelo método de Kyropoulos-Czochralski. Esta comparação mostrou que as propriedades óticas dos filmes são mais promissoras para possíveis aplicações óticas, como filtros passa banda na região do UV para o quarto harmônico de lasers de Neodímio:YAG e Neodímio:vidro (266 nm, $\text{KCl}:\text{Cu}^+$) e para o terceiro harmônico de lasers de Ti:Safira (240 a 300 nm, $\text{KBr}:\text{Cu}^+$), que monocristais de $\text{KCl}(\text{Br}):\text{Cu}^+$. Os filmes têm a grande vantagem de serem crescidos com altas concentrações de Cu^+ , aproximadamente 10^{21} átomos/ cm^3 , sendo que este é o limite estudado neste trabalho. Através de uma correlação entre a microestrutura dos filmes e o espectro de absorção, para várias concentrações de Cu^+ , chegou-se a conclusão que estas altas concentrações são possíveis devido a estrutura policristalina destes materiais. Verificou-se também que em filmes, no caso KCl e KBr, as altas concentrações de impurezas Cu^+ não provocam deslocamento da banda de absorção, que está em 266 nm, para o Cu^+ em KCl, e em 278 nm, para o Cu^+ em KBr, e não provocam a formação de aglomerados. Em monocristais estas duas características, posição e formação de aglomerados, já ocorre em cristais com concentrações de aproximadamente 10^{18} átomos/ cm^3 . Nesta concentração os cristais apresentam-se opacos e começa provavelmente a surgir cristalitos de CuCl ou CuBr . No entanto, os filmes estudados neste trabalho respondem às altas concentrações com um aumento na qualidade ótica, ou seja, quando aumenta-se a concentração de impurezas Cu^+ existe um aumento na transparência dos filmes, fora da região de absorção do Cu^+ . Outra grande vantagem sobre os cristais é a facilidade e tempo de produção dos filmes. Os cristais são produzidos em um tempo de aproximadamente 36 horas e o

filme, leva-se aproximadamente 1 hora. O tempo citado para ambos os métodos inclui: a preparação dos sistemas e do crescimento do cristal ou do filme. O tempo só para crescer o cristal de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ é de aproximadamente 9 horas e o tempo para crescer o filme de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ é de aproximadamente 100 seg.

Uma segunda parte do trabalho foi certificar a presença do efeito fora de centro do ion Cu^+ em filmes de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$. Este trabalho deixa nítido que a impureza Cu^+ ocupa uma posição fora de centro também em filmes de KCl , e pode ser visto tanto pela técnica de absorção ótica e quanto pela técnica de CDTE. Estas duas técnicas mostram, para filmes de $\text{KCl} + 1\% \text{CuCl}$, que a banda de absorção em 266 nm e a banda de CDTE em 49 K são conseqüências da posição fora de centro que o ion ocupa no interior do grão dos filmes de KCl . Os resultados de absorção ótica mostraram que a área sob a curva em 266 nm é independente da temperatura. Este comportamento é característico do efeito fora de centro. O valor da força do oscilador para este sistema é de 0,034 e para $\text{KBr}:\text{Cu}^+$ é de 0,061, ambos os valores estão bem próximos aos valores encontrados para o Cu^+ em monocristais de KCl e KBr . A técnica de CDTE foi bastante importante para caracterizar o efeito fora de centro, mas mostrou que os filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ apresentam baixa carga de despolarização em relação ao valor esperado (90 vezes maior do que a obtida experimentalmente) e que o contato entre os grãos é o maior responsável pela difícil propagação da corrente no filme.

Sabe-se, da primeira parte do trabalho, que os filmes possuem propriedades óticas mais vantajosas que o monocristal; fizemos um estudo das propriedades óticas e microscópicas dos filmes de $\text{KCl} + 4\% \text{CuCl}$ e $\text{KBr} + 5\% \text{CuBr}$. Nossas investigações mostraram que tanto a banda de absorção quanto a microestrutura de ambos os filmes 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 (maior transparência, maior densidade de grãos e maior coeficiente de absorção, apenas os dois primeiros para o $\text{KBr}:\text{Cu}^+$), mantendo pressão e espessura praticamente constantes, é de 373 K

para $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e de 329 K para $\text{KBr}:\text{Cu}^+$. Conclui-se que para estas temperaturas do substrato, podemos obter filmes com maior densidade de grãos, conseqüentemente um aumento na sua transparência na região do visível e infravermelho e no coeficiente de absorção da banda na região do UV. Esta relação entre densidade de grãos e intensidade do coeficiente de absorção observada claramente quando varia a temperatura do substrato, vem confirmar resultados apresentados e atribuições feitas, neste trabalho, para filmes, de $\text{KCl}(\text{Br}):\text{Cu}^+$, crescidos sobre substrato à temperatura ambiente e em diferentes concentrações.

Um outro resultado apresentado neste trabalho é o comportamento da densidade ótica da banda de absorção em 266 nm ($\text{KCl}:\text{Cu}^+$) com o tratamento térmico a 200°C em diversos intervalos de tempo. Este estudo mostrou que este tipo de procedimento é inadequado para melhorar a qualidade ótica dos filmes. O que registramos é uma diminuição na densidade ótica e uma opacidade dos filmes. Medidas de MEV mostraram que após o tratamento térmico os grãos possuem um aspecto esponjoso, quase se desintegrado.

Observamos também que os filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ são bastante duráveis, mantêm suas propriedades óticas, quando são mantidos em condições de temperatura e ambiente seco.

Neste trabalho também procuramos registrar o comportamento do íon Cu^+ , quando este muda de rede hospedeira com um parâmetro de rede de 6,295 Å (KCl) para uma rede hospedeira, cujo parâmetro de rede é de 6,601 Å (KBr). Este estudo mostrou um deslocamento da banda de absorção de 266 nm, em filmes de KCl , para 278 nm, em filmes de KBr . Este comportamento já era previsto, segundo estudos feitos por Payne em monocristais, e vem também confirmar-se em filmes termicamente evaporados.

Todos os resultados apresentados neste trabalho abrem novas perspectivas para aplicações de materiais de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KBr}:\text{Cu}^+$, sendo que até hoje estes materiais, em forma de monocristais tiveram como objetivo, um estudo básico de impurezas monovalentes.

VII.2 - Trabalhos Propostos.

VII.2.1 - Conhecemos as propriedades óticas e estruturais dos filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ crescidos sobre diferentes temperaturas do substrato. Sugerimos que analise também as propriedades estruturais através da técnica de difração de raios-X. Desta forma, podemos registrar o comportamento do parâmetro de rede do KCl variando a temperatura do substrato. Isto complementa nossos estudos e ajuda explicar o deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda.

VII.2.2 - Medidas de potencial de superfície em filmes de KCl e KBr impurificados com diversas concentrações de Cu^+ , crescidos sobre um substrato de metal. Destas medidas podemos observar a localização do íon Cu^+ no filme, indo da superfície do filme para o seu interior.

VII.2.3 - Estudo do efeito fora de centro do íon Cu^+ em filmes de $\text{KBr} + 1\% \text{CuBr}$. Para isto, propomos medidas de absorção ótica destes filmes em diferentes temperaturas, no intervalo de temperatura de ambiente a hélio líquido. Destas medidas pode-se fazer um gráfico da área sob a curva em 278 nm versus temperatura. Propomos medidas de CDTE em filmes de $\text{KBr} + 1\% \text{CuCl}$ crescidos sobre substrato de cobre à temperatura ambiente e à temperatura de 329 K. Estes filmes são mais fáceis de serem produzidos e apresentam grãos mais compactados que os filmes de KCl (figuras V.1(a) e VI.2(a)). Assim, as medidas de CDTE podem ser mais fáceis de serem realizadas.

VII.2.4 - O efeito da irradiação de raios-X em cristais de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ já são conhecidos. Desta forma, propomos que se estude o efeito desta irradiação em filmes de KCl altamente impurificados com Cu^+ . Conjuntamente com este trabalho propomos que se observe o comportamento destes filmes ao incidir o quarto harmônico de lasers de Neodímio:YAG e Neodímio:vidro. O mesmo com o filmes de $\text{KBr}:\text{Cu}^+$, mas este incidindo o terceiro harmônico do laser de Ti:Safira, na região de 240 a 300 nm. Estes

reultados são indispensáveis se quisermos aplicar estes materiais em filtros passa banda na região do UV. Fatos estes muito mencionados.

VII.2.5 - Medir o índice de refração do $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ em função do tempo de exposição da amostra ao ambiente. Estas medidas serão muito úteis para avaliar melhor o comportamento visto na figura V.20 e aproveitando, medir o índice de refração do KBr em diversas concentrações de Cu^+ .

VII.2.6 - Realizamos medidas de absorção ótica (figura VII.1) de filmes de LiF , NaCl e CaCl_2 impurificados com CuCl . Destas medidas sabemos que estes filmes apresentam bandas de absorção na região de 200 a 500 nm. Propomos então, estudar as característica óticas e estruturais destes filmes e observar se estas bandas são devidas ao íon Cu^+ .

Figura VII.1 - Densidade Ótica em função do comprimento de onda de filmes de LiF , NaCl e CaCl_2 impurificados com CuCl .

VII.2.7 - Tentar observar a luminescência do íon Cu^{+} em filmes de KCl e KBr. Este é um trabalho muito difícil, devido a falta de fonte para a excitação.

VII.2.8 - Crescer filmes de KCl e KBr com diferentes concentrações de Cu^{+} e em temperaturas do substrato em torno de 373 e de 329 K, com espessura maior ou igual a 3 μm e tentar aplicá-los em filtros passa banda na região do UV.

VII.2.9 - medir a condutividade do filme de KCl + 1% CuCl na reciclagem da temperatura de ambiente a hélio líquido e associá-la aos resultados de CDTE

VII.2.10 - medir o índice de refração em função do tamanho do grão. Este índice mede, de certa forma, a densidade do filme.

VII.2.11 - Fazer filmes com multicamadas sucessivas de KCl (ou KBr) e CuCl; submeter o filme a sucessivos tratamentos térmicos para medir a difusão dos íons Cu^{+} . A monitoração da difusão é possível por técnicas óticas, pois a banda de absorção ótica do Cu^{+} quando embebido em CuCl difere do do Cu^{+} quando embebido em KCl (ou KBr).

VII.3 - Trabalhos gerados

VII.3.1 - Participação em congressos.

VII.3.1.1 Nacionais

(1992) XVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, "*Caracterização de filmes de KCl:CuCl por absorção ótica, microscopia eletrônica e elipsometria*", Caxambu, M.G. 5 a 9 de maio

(1992) XIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CEBRAVIC, "*Efeito fora de centro do Cu^+ em filmes de KCl*", UNICAMP, Campinas, S.P., 21 a 24 de julho.

(1992) V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, "*Filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ para filtros na região do UV*", IPEN, São Paulo, S.P., 26 a 28 de outubro, (anais)

(1993) XVI Encontro nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, M.G., 18 a 22 de maio.

- "*Caracterização ótica e estrutural de filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ em diversas temperaturas do substrato*"

- "*Absorção ótica e relaxação dielétrica de íons Cu^+ em filmes de KCl*"

(1993) XIV Colóquio da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, "*Correlação entre espectro de absorção e microscopia de filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ depositados em diversas temperaturas do substrato.*"

(1993) XIV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - CEBRAVIC, UFP, Recife, PE, 8 a 10 de setembro.

- "*Influência da temperatura do substrato nas propriedades óticas e estruturais de filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$.*"

VII.3.1.2 Internacionais

(1994) II International Conference on Thin Film Physics and Applications, Shanghai, China, 15 a 17 de abril. (aceitos)

- "*Electric dipole relaxation from off-center Cu^+ doped KCl films*"

- "*Optical and structural characterization of $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ and $\text{KBr}:\text{Cu}^+$, doping concentration dependence*"

- "*Optical and structural characterization of KCl: 4% CuCl and KBr: 5% CuBr substrate growing temperature dependence*"

(1994) VII Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 94), "*Cu⁺ high doping effects in KCl and KBr films*", Lyon, França, 5 a 8 de julho. (aceito)

VII.3.2 - Publicações em Revistas.

VII.3.2.1 Nacionais

L. Oliveira, C.A. Cruz, M.A.P. Silva e M. Siu Li, "*Efeito fora de centro do íon Cu⁺ em filmes de KCl*", rev. Bras. Apl. Vácuo **11**, 83 (1992).

L. Oliveira, M.A.P. Silva e M. Siu Li, "*Influência da temperatura do substrato nas propriedades óticas e estruturais de filmes de KCl:Cu⁺*", Rev. Bras. Apl. Vácuo (submetido).

VII.3.2.2 Internacionais

L. Oliveira, C.M.G.S. Cruz, M.A.P. Silva e M. Siu Li, "*Optical and structural characterizations of Cu⁺ doped KCl films*", Thin Solid Films (aceito para publicação, 1994)

L. Oliveira e M. Siu Li, "*Off-center effect of Cu⁺ doped KCl films studied by optical absorption and thermally stimulated depolarization current*". (será submetido à revista Thin Solid Films)

L. Oliveira, M.A.P. Silva, "*Substrate temperature dependence on growing KCl:Cu⁺ films, optical and microstructure properties*". (será submetido à revista Thin Solid Films)

Referências

- [1] D.S. McClure e S.C. Weaver, "*Electronic spectra and electronic structure of the Cu^+ ion in alkali halides*", J. Phys. Chem. Solids **52**, 81 (1991).
- [2] S.A. Payne, "*Analysis of the off-center effect of Cu^+ in alkali halides using crystal-field theory*", Phys. Rev. B **36**, 6125 (1987).
- [3] R. Oggioni e P. Scaramelli, "*Optical Absorption and Photoluminescence of Cu-Doped Alkali Halide Crystals*", phys. stat. sol. **9**, 411 (1965).
- [4] R. Sittig, "*The Off-center Behavior of Cu^+ in KCl*", phys. stat. sol. **34**, K189 (1969).
- [5] M. Piccirilli e G. Spinolo, "*Off-center Effect in the Relaxed Excited State of Cu^+ Substitutional in Alkali Halides*", Phys. Rev. B **4**, 1339 (1971).
- [6] S. Radhakrishna e S. Haridoss, "*Thermo-currents in Ionic Crystals*", Crys. Latt. Defects **7**, 191 (1978).
- [7] M. Siu Li, M. Souza e F. Lüty, "*Off-center Cu^+ Ions in Potassium Halides Studied with Ionic Thermocurrents*", Phys. Rev. B **7**, 4677 (1973).
- [8] M. Ueta, M. Ikezawa e Shin-ichiro Nagasaka, "*Luminescence of Copper Doped NaCl Crystal with High Concentration*", J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1724 (1965).
- [9] H. Kishishita, "*Optical Properties of Cu-Complex Centres in KCl Single Crystals*", phys. stat. sol. (b) **55**, 399 (1973).
- [10] I. Tarjan e M. Matrai, "*Laboratory Manual on Crystal Growth*", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972, p.200.
- [11] C. Bucci, R. Fieschi e G. Guidi, "*Ionic Thermocurrents in Dielectrics*", Phys. Rev. **148**, 816 (1966).
- [12] H. Marquez, J. M. Rincon e L.E. Celaya, "*Experimental study of $\text{CdCl}_2:\text{CuCl}$ photochromic coatings*", Appl. Optics **29**, 3699 (1990).
- [13] L. Oliveira e M. Siu Li, "*Estudo de filmes de $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ para filtros na região do UV*", Anais V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, Out. 26-28, 223 (1992).

- [14] L. Oliveira, C.A. Cruz, M.A.P. Silva e M. Siu Li, "*Efeito fora de centro de íons Cu^+ em filmes de KCl*", Rev. Bras. Apl. Vácuo **11**, 83 (1992).
- [15] S. Payne e D.S. McClure, "*Photoionization Pathways of Cu^+ in CdCl_2 and CdBr_2* ", J. Phys. Chem. **88**, 1379 (1984).
- [16] A.A. Chernov, *Modern Crystallography III, Crystal Growth*, V-36, Springer-Verlag, Berlin, 1984, p.206
- [17] F. Somma, A. Ercoli, A. Scacco, R.A. Nunes, M. Cremona, R.M. Montereali e L.C. Scavarda Do Carmo, "*KCl films: photoluminescence of F-aggregate centres*", Proceedings of the XII International Conference on Defects in Insulating Materials, **2**, Scholoß Nordkirchen, Germany, Ago.16-22, 1309 (1992).
- [18] G. Baldacchini, M. Cremona, R.M. Montereali e L.C. Scavarda Do Carmo, "*Optical gain of F_2 and F_3^+ centers in thin and colored layers of LiF*", Proceedings of the XII Interantional Conference on Defects in Insulating Materials, **2**, Scholoß Nordkirchen, Germany, Ago.16-22, 176 (1992).
- [19] R.M. Montereali, G. Baldacchini e L.C. Scavarda Do Carmo, "*LiF films: absorption and luminescence of colour centres*", Thin Solid Films **205**, 106 (1991).
- [20] R.M. Montereali, G. Baldacchini, S. Martelli e L.C. Scavarda Do Carmo, "*LiF films: production and characterization*", Thin Solid Films **196**, 75 (1991).
- [21] S.Y. Kim, D. S. Kim, B.T. Ahn e H.B. Im, "*Strutural, electrical and optical properties of In-doped CdS thin films prepared by vacuum coevaporation*", Thin Solid Films **229**, 227 (1993).
- [22] K. Tanimura, W.A. Sibley e L.G. DeShazer, "*Optical properties of Cu^+ ions in RbMgF_3 crystals*", Phys. Rev. B **31**, 3980 (1985).
- [23] L. Oliveira, "*Estudo da presença de pares de Cu^+ - OCN^- e CN^- no cristal de KCl*", Tese de Mestrado, IFQSC-USP, (1989)
- [24] G. Baldini, A. Jean e G. Spinolo, "*Lifetime of Excited Cu^+ in Alkali Halides*", phys. stat. sol. **25**, 557 (1968).
- [25] M. Bertolaccini, P. Gagliardelli, G. Padovini e G. Spinolo, "*Absorption, emission and lifetime data on Cu^+ in some alkali halides*", J. Lum. **14**, 281 (1976).

- [26] K. A. Jackson e Chun C. Lin, "*Ground and excited states of the NaCl:Cu⁺ impurity system*", Phys. Rev. B **38**, 12171 (1988).
- [27] C. Pedrini, B. Moine e H. Bill, "*One and two-photon spectroscopy of monovalent copper ions in calcium fluoride*", J. Phys. Condens. Matter **4**, 1615 (1992).
- [28] L. Oliveira, M. Siu Li, C. Pedrini e H. Bill, "*Thermally stimulated depolarization current of Cu⁺ doped CaF₂*", (submetido ao Eurodim 94).
- [29] L. Oliveira e M. Siu Li, "*Absorção ótica de íons Cu⁺ em matrizes de LiF, NaCl e CaCl₂*", (não publicado).
- [30] L. Eckertová, "*Physics of thin films*" (2^a ed), Plenum Press, New York, London, 1977.
- [31] L.I. Maissel e R. Glang, "*Handbook of thin film technology*", McGraw-Hill. INC, New York, 1970, pag. 8.41
- [32] B.D. Cullity, "*Elements of X-ray diffraction*" (2^a ed), Addison, Wesley Publishing company, 1959, pag. 166.
- [33] S. Gottesfeld, "*Ellipsometry: Principles and Recent Applications in Electrochemistry*", V-15, Marcel Dekker. INC., New York, (1989), 143.
- [34] S. Gottesfeld, G. Maia, J.B. Floriano, G. Tremeliosi-filho, E.A. Ticianelli e E.R. Gonzalez, "*Study of Thick Anodic Oxide Films on Pt by Spectroscopic Ellipsometry*", J. Electrochem. Soc. **138**, 3219 (1991).
- [35] J.H. Schulman e W.D. Compton, "*Color Centers in Solids*", Pergamon press, New York, 1962.
- [36] R. Vila, A. Ibarra e M. J. Castro, "*Improvements of Prakash's Method for Analyzing ITC Peaks*", phys. stat. sol. (a) **105**, 601 (1988).
- [37] L. Oliveira, P. Magna, N.J.H. Gallo, E.C. Dominicucci e M. Siu Li, "*Coupled Pairs of Cu⁺-OCN⁻ in KCl Studied by Optical Absorption and Thermally Stimulated Depolarization Current*", phys. stat. sol. (b) **171**, 141 (1992).
- [38] S. Havriliak e S. Negami, "*A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers*", Polymer **8**, 161 (1967).

- [39] A. Wilbrand e F. Fischer, "*Thermally Stimulated Depolarization of NCO^- Centres in Alkali Halide Crystals*", *phys. stat. sol. (b)* **99**, 243 (1980).
- [40] M. Levin, F. Haward McMurdie, "*Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement*", V-II, Ernest M. Levin, figs: 1243 e 2959.
- [41] C. Kittel, "*Introduction to Solid State Physics*" (5^a ed.), J. Wiley, New York, (1976), 37.
- [42] D.W. Marquart, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- [43] J. Meaburn, "*The stability of Interference Filters*", *Appl. Optics* **5**, 1757 (1966).