UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

FILMES POLICRISTALINOS DE (KCl + TlCl) E (KCl + $YbCl_3$ + KCN) : PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Elisabete Aparecida Andrello Rubo

USP/IFSC/SBI
8-2-001351

Tese apresentada à Área Interunidades da EESC, IFSC , IQSC, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de " Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais".

Orientador : Prof. Dr. Máximo Siu Li

São Carlos
Junho / 2000

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Rubo, Elisabete Aparecida Andrello

Filmes Policristalinos de (KCl + TlCl) e (KCl + $YbCl_3$ + KCN): Produção e Caracterização , 2000

110p

Tese (doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos / Instituto de Física de São Carlos / Instituto de Química de São Carlos, 2000.

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

1.Filmes finos. 2. Haletos Alcalinos. 3. Defeitos

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ELISABETE APARECIDA ANDRELLO RUBO, **APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM** 06/06/2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. ***MÁXIMO SIU LI*** *-Orientador* (IFSC/USP)

Profa. Dra. ***REGINA HELENA PORTO FRANCISCO*** (IQSC/USP)

Prof. Dr. ***VALMOR ROBERTO MASTELARO*** (IFSC/USP)

Prof. Dr. ***NILSON DIAS VIEIRA JÚNIOR*** (IPEN)

Prof. Dr. ***PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE*** (UFSCar)

Ao José Eduardo
e Rafael,
com amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li,
pela orientação deste trabalho, compreensão e amizade.

À Prof ª. Dr ª. Regina Helena Porto Francisco e Prof. Dr. Valmor Mastelaro,
pelas contribuições durante o Exame de Qualificação, e posteriores discussões.

À Prof ª. Dr ª. Lígia de Oliveira Ruggiero e Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes,
pela atenção, sugestões e discussões nesse trabalho.

Ao Prof. Carlos Alberto Baldan (FAENQUIL / Lorena – SP),
pelo fornecimento de cadinhos de Nióbio e Tântalo para utilização no canhão de elétrons.

Ao Prof. Milton Ferreira de Souza,
por permitir o uso de seu laboratório para preparação de amostras.

Ao Carlinhos, Ferri e Evaldo (oficina mecânica),
pelo trabalho e atenção durante a montagem do sistema de evaporação.

Ao Carlos e Rui (oficina de eletrônica do grupo de óptica), e ao Sr. Gilberto,
pelo suporte técnico, especialmente com relação ao canhão de elétrons.

Aos técnicos : Dr. José Heraldo Gallo e Ms. Marcelo A. P. da Silva (microscopia), Augusto (difração de raios X), Cássio e João Frigo, *in memorian,* (crescimento de cristais), Manoel (multi-usuários) e Aldimar (criogenia),
pelas caracterizações, e pela atenção dispensada em várias oportunidades.

Ao colega Lucas e aos técnicos Níbio e Berto (grupo de polímeros),
pelo trabalho de irradiação dos filmes com raios X e feixe de elétrons, ainda que não tenhamos obtido sucesso nos experimentos realizados.

Às secretárias : Isabel, Glaucia, Érica e Wladerez,
pela gentileza e atenção sempre dispensada.

Ao Serviço de Informação e Biblioteca, especialmente a Mara, Cibele, Neuza, Betânia e Célia, pelos serviços prestados e atenção dispensada.

Ao Departamento de Física da UNESP / Bauru,
pelos afastamentos concedidos.

Aos companheiros do laborátorio : Antonio Carlos, Fábio Messias, Fábio Simões, Luis Humberto, Cláudia Maria, Sandra Helena e Tereza Cristina,
pela amizade, respeito e convivência de vários anos.

À Rosa Maria,
pela amizade em todos os momentos, alegres e difíceis, pelo apoio e discussões; e ao Luis Vicente, pela companhia em vários momentos.

Ao meu marido José Eduardo e ao meu filho Rafael, pela paciência e apoio durante todos esses anos e a toda minha família, especialmente aos meus pais, Geraldo e Iracema, pelo apoio incondicional em todos os momentos, e ao Sr. José e D. Maria, pela compreensão e carinho, minha gratidão.

À CAPES, CNPq, FAPESP e PRONEX,
pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....IV

ÍNDICE DE TABELAS.....VII

SIMBOLOGIA E ABREVIAÇÕES VII

RESUMO.....IX

ABSTRACT.....X

1.INTRODUÇÃO..... ...1

2. FILMES FINOS 7

2.1 INTRODUÇÃO..... 7
2.2 EVAPORAÇÃO À VÁCUO 8
2.3 MÉTODOS DE EVAPORAÇÃO TÉRMICA 11
2.4 GEOMETRIA DA DEPOSIÇÃO 12
2.5 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DOS FILMES..... 16

3. ASPECTOS GERAIS DOS HALETOS DE POTÁSSIO DOPADOS COM (TlCl) OU ($YbCl_3$ E KCN) 24

3.1 INTRODUÇÃO..... 24
3.2 O SISTEMA $KCl:Tl^+$ 24
3.3 O SISTEMA $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ 29
3.3.1 Yb^{2+} EM KCl.....29
3.3.2 ÍONS CN^- E OCN^- EM KCl..... 31
3.3.3 Yb^{2+} / CN^- EM KCl.....32

4. O SISTEMA DE EVAPORAÇÃO E A PRODUÇÃO DE FILMES.....35

4.1 INTRODUÇÃO 35
4.2 MONTAGEM DO SISTEMA DE EVAPORAÇÃO 35
4.2.1 CÂMARA DE EVAPORAÇÃO 37
4.2.1.1 CANHÃO DE ELÉTRONS 37
4.2.1.2 EVAPORAÇÃO RESISTIVA 40
4.2.1.3 TEMPERATURA DO SUBSTRATO 41
4.2.1.4 MEDIDOR DE ESPESSURA 41
4.2.1.5 OUTROS DISPOSITIVOS 42
4.2.2 SISTEMA DE VÁCUO 42
4.3 PRODUÇÃO DOS FILMES 43
4.3.1 $KCl:Tl^{+}$ 43
4.3.2 $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$ 44

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 47

5.1 INTRODUÇÃO 47
5.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA 47
5.2.1 ABSORÇÃO ÓPTICA 47
5.2.2 LUMINESCÊNCIA 49
5.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA 51
5.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) 51
5.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 53
5.4 OUTRAS CARACTERIZAÇÕES 54
5.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X 54
5.4.2 MEDIDAS DE ESPESSURA 54

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES 56

6.1 INTRODUÇÃO 56
6.2 O SISTEMA $KCl:Tl^{+}$ 56
6.2.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE TlCl NOS FILMES DE $KCl:Tl^{+}$ 56
6.2.2 EVAPORAÇÃO RESISTIVA E POR FEIXE DE ELÉTRONS 65
6.2.3 CRISTALINIDADE E MORFOLOGIA DOS FILMES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO 71
6.3 O SISTEMA $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$ 84

6.3.1 PRODUÇÃO DOS FILMES E MEDIDAS DE EMISSÃO NO VISÍVEL.....84
6.3.1.1 EVAPORAÇÃO DE CRISTAL DE $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$ 84
6.3.1.2 OUTROS PROCESSOS..... 86
6.3.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS FILMES DE ($KCl + YBCl_3 + KCN$).....88
6.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....91
6.3.4 ABSORÇÃO ÓPTICA NO INFRA -VERMELHO.....94
6.3.5 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NOS FILMES.....95
6.3.6 COMPORTAMENTO DA EMISSÃO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DA EXCITAÇÃO.....97
6.3.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO..... 98

7. CONCLUSÕES.....101

REFERÊNCIAS..... 107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 : Esquema de evaporação de uma fonte pontual e de uma fonte superficial **13**

Figura 2 : Uniformidade da espessura de um filme evaporado a partir de fonte **15**

Figura 3 : Esquema do processo básico, em nível atômico, que ocorre no substrato durante a deposição do vapor **19**

Figura 4 : Três modos básicos de crescimento de filmes finos **21**

Figura 5 : Crescimento de grãos através da coalescência de ilhas **22**

Figura 6 : Diagrama dos níveis de energia do íon ns^2 ..... **25**

Figura 7 : (a) Curvas de emissão do Yb^{2+} em KCl, e (b) seu respectivo diagrama de energia. **30**

Figura 8 : Geometria adotada por A. C. Castro, para o defeito Yb^{2+} / CN^- em halogenetos de potássio. **32**

Figura 9 : (a) Esquema geral do sistema montado. *Câmara de evaporação com vista do canhão de elétrons* : 1 – Campânula; 2 – Janela de vidro; 3 – Canhão de elétrons; 4 – Medidor de espessura. *Instrumentação eletrônica para controle do canhão de elétrons* : 5 – Módulo de controle de tensão e corrente; 6 – Módulo de controle varredura do feixe de elétrons; 7 – Transformador de corrente; 8 – Fonte de alta tensão e módulo de potência; 9 – Posicionador de cadinhos. *Sistema de vácuo* : 10 – Válvula tipo borboleta; 11 – Armadilha de N_2 líquido; 12 – Bomba difusora; 13 – Válvula de três posições; 14 – Bomba mecânica . (b) Vista lateral e frontal do canhão de elétrons. (c) Fotografia da base da evaporadora e da campânula. **36**

Figura 10 : (a) Diagrama esquemático da base. Localização das flanges e furos passantes na base da campânula para instalação dos dispositivos : (1) Canhão de elétrons; (2) Eletrodos para alimentação do filamento do canhão de elétrons; (3) Tubulação para refrigeração do canhão; (4) Conexão para varredura xy do feixe de elétrons; (5) Flange

para conexão do sistema de vácuo; (6) Eletrodos para evaporação resistiva e para alimentação da resistência de aquecimento do substrato; (7) Janela de quartzo para irradiação do filme *in-situ*; (8) Obturador para janela de quartzo; (9) Eixo para suporte do substrato; (10) Válvula para entrada de ar; (11) Válvula para entrada de gases; (12) Medidor de espessura; (13) Termopar.(b) Fotografia da base da evaporadora. **39**

Figura 11 : Diagrama esquemático do sistema para aquisição dos espectros de luminescência **50**

Figura 12 : Diagrama esquemático mostrando a incidência , reflexão e refração da luz sobre um filme fino, gerando o fenômeno de franjas de interferência. **55**

Figura 13 : Espectros de absorção óptica de filmes de $KCl:Tl^+$ com diferentes concentrações de impurezas, à temperatura ambiente. **57**

Figura 14 : Difratogramas de raios X de filmes de $KCl:Tl^+$ com 3, 6 e 9 % em mol de impurezas e do substrato de quartzo utilizado. **58**

Figura 15 : Diagramas de fase (temperatura x composição) do sistema KCl – TlCl **60**

Figura 16 : Parâmetro de rede em função da concentração de TlCl nos filmes de $KCl:Tl^+$ **61**

Figura 17 : Micrografias dos filmes de $KCl:Tl^+$ com 3 e 9% em mol de concentração de impurezas, cujos difratogramas aparecem na Figura 13 (aumento = 10.000x). **62**

Figura 18 : Comportamento da largura à meia altura da banda de absorção de filmes de $KCl:Tl^+$, $KCl:In^+$ e $KCl:Cu^+$. **64**

Figura 19 : Curvas do coeficiente de absorção óptica de filmes crescidos por evaporação resistiva (E.R.) e via canhão de elétrons (C.E.), com diferentes concentrações de dopante. **66**

Figura 20 : Micrografias de MFA em relevo e superfície de filmes crescidos por feixe de elétrons com 3 e 9 % em mol de TlCl. Na figura, d_g e R_q representam respectivamente o diâmetro do grão e a rugosidade quadrática média. **67**

Figura 21 : Curvas de pressão de vapor do KCl e do TlCl. **69**

Figura 22 : Coeficientes de absorção óptica da banda em 247nm e micrografias (aumento = 20.000x) de filmes de $KCl:Tl^+$ crescidos em diferentes temperaturas de substratos..... **73**

Figura 23 : Coeficiente de absorção óptica de filmes de (KCl + 3% em mol TlCl) submetidos a sucessivos tratamentos térmicos de 200, 300, 400, 500 e 600^0C, por dez minutos cada um..... **75**

Figura 24 : Comportamento da largura à meia altura da banda de absorção em 247nm para filmes crescidos sobre substratos aquecidos (à esquerda), e para filmes submetidos a tratamentos térmicos (à direita) **76**

Figura 25 : Diâmetro do grão e intensidade de absorção integrada de filmes de $KCl:Tl^+$ em função da temperatura do substrato..... **77**

Figura 26 : Espectros de difração de raios X de filmes de $KCl:Tl^+$ crescidos em substratos aquecidos..... **78**

Figura 27 : Largura à meia altura e intensidade do pico de difração na direção (200) dos filmes crescidos em substratos a diferentes temperaturas..... **80**

Figura 28 : Curva de tensão térmica em função da temperatura do substrato.. ..... **81**

Figura 29 : Medidas de emissão do cristal e do filme de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$. A excitação foi feita com o feixe MLUV de um laser de Kr^+..... **85**

Figura 30 : Medidas de luminescência de cristais de $KCl:Yb^{2+}$ e $KCl:Yb^{2+}:CN^-$, e filmes produzidos por evaporação de cristais e das pastilhas M e S, produzidas por: processo de moagem (M) e processo de solução (S)..... **87**

Figura 31 : Micrografias de MFA e perfil dos filmes obtidos pela evaporação : (a) do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$, e das pastilhas (b) M e (c) S..... **89**

Figura 32 : Difratogramas dos filmes obtidos pela evaporação do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$, e das pastilhas M e S. **92**

Figura 33 : Espectros de absorção óptica, na região do infra-vermelho, do filme e do cristal **95**

Figura 34 : Medida de luminescência de filme, antes e depois do tratamento térmico. **96**

Figura 35 : O deslocamento do centro da banda larga de luminescência em função da linha de bombeio. **97**

Figura 36 : Comportamento das bandas de luminescência em função da temperatura do substrato durante a produção do filme. A excitação foi feita com um feixe MLUV de um laser de Kr^+. **98**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 : Resultados de EDX de filmes crescidos por evaporação resistiva (E.R.) e através de canhão de elétrons (C.E.), para 3, 9 e 15% em mol de concentrações nominais de TlCl. Os valores apresentados na tabela são dados em % de átomos. **68**

Tabela 2 : Tamanho médio de grão e rugosidade dos filmes obtidos pela evaporação do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$, e das pastilhas M e S. **90**

SIMBOLOGIA E ABREVIAÇÕES

CCC – cúbica de corpo centrado

C.E. – canhão de elétrons

CFC – cúbica de face centrada

CaF_2 – fluoreto de cálcio ou fluorita

DRX – difração de raios X

EDX – espectroscopia de energia dispersiva de raios X

E.R. – evaporação resistiva

IV – infra-vermelho

KBr – brometo de potássio

KCl – cloreto de potássio

KCl:Cu^{+} - cloreto de potássio dopado com íon Cu^{+}

KCl:In^{+} - cloreto de potássio dopado com íon In^{+}

KCl:Yb^{2+} - cloreto de potássio dopado com íon Yb^{2+}

KCl:Yb^{2+}:CN^{-} - cloreto de potássio duplamente dopado com íons Yb^{2+} e CN^{-}

KCl:Tl^{+} - cloreto de potássio dopado com íon Tl^{+}

KCN – cianeto de potássio

KI – iodeto de potássio

M – método da moagem

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MFA – microscopia de força atômica

MLUV – multi linhas do ultra-violeta

LiF – fluoreto de lítio

S – método de solução

TlCl – cloreto de tálio

VIS. - visível

$YbCl_3$ – tricloreto de itérbio

UV – ultra-violeta

RESUMO

Motivados por trabalhos anteriores que analisaram diferentes comportamentos entre cristais e filmes policristalinos, relacionados com a cristalinidade e a concentração de impurezas, neste trabalho investigamos métodos de obtenção e processamento de filmes de haletos alcalinos dopados. Durante este trabalho foi montado um sistema de evaporação que disponibilizou a utilização de duas fontes de evaporação para a produção de amostras: resistiva e via feixe de elétrons. Apresentamos uma comparação entre resultados de caracterizações dos filmes produzidos e de monocristais existentes na literatura. A fim de se obter filmes dopados com impurezas mono e divalente e, também, duplamente dopados, alguns métodos alternativos de processamento foram investigados. A partir da comparação entre os sistemas KCl:(In^+, Tl^+ e Cu^+) determinamos a dependência da cristalinidade em função do tamanho do íon dopante. O efeito da temperatura do substrato durante a evaporação foi investigado para o sistema KCl:Tl^+, e comparado com resultados obtidos em filmes submetidos a tratamentos térmicos. Para a obtenção de filmes do sistema KCl:Yb^{2+}:CN^-, a preparação dos materiais precursores é um aspecto muito importante a ser considerado, a fim de se reproduzir nos filmes propriedades similares às dos monocristais. Nesse sentido, para evaporação foram utilizados o próprio cristal e pastilhas dos sais precursores obtidas a partir de técnicas de processamento cerâmico. A caracterização óptica dos filmes foi feita através de espectroscopia de absorção óptica e luminescência. A morfologia foi observada através de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, e a estrutura determinada por técnica de difração de raios X.

ABSTRACT

The present work has been motivated by previous research on doped alkali halides films, that had been compared with single crystals, yielding different features, wich were related to crystallinity and impurity concentration. Preparation and processing techniques of doped alkali halides polycrystalline films have been investigated in this work. Two different evaporation sources have been used for samples production: resistive and via electron beam gun. Main results presented here are used to compare single crystals and films. In order to prepare single and double doped films, we have also tried several processing methods. From investigation of $KCl:Tl^{+}$ system we have determined crystallinity dependency with impurity ion size. The $KCl:Tl^{+}$ system has been used to verify the effect of substract temperature during evaporation. Results have been compared with films submited to thermal annealing. To obtain double doped $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$ films, we were very careful with preparation of precursor materials, since we intended to reproduce single crystals physical properties. Then, we have used single crystal itself for evaporation, besides pressed power pieces from precursor salts, obtained from ceramics processing technique. Optical absorption and photoluminescence have been carried out to perform optical characterization of evaporated films. Morphology has been observed by atomic force microscopy and scanning electron microscopy, and film structure has been observed by X-ray diffraction technique.

1. INTRODUÇÃO

O filme constitui uma forma alternativa de estudar um material, sendo de grande interesse a pesquisa de suas propriedades devido ao seu caráter bidimensional. Nos filmes, a reprodução ou mesmo o aprimoramento das propriedades do material na forma de monocristal ou *bulk*, constitui um avanço tecnológico bastante significativo, devido às possibilidades de aplicação do material nessa forma, nas mais variadas áreas do conhecimento, como por exemplo, revestimentos, filtros e miniaturização eletrônica, assim como novos elementos fotônicos.

Este trabalho trata da síntese e caracterização de filmes policristalinos de cloreto de potássio (KCl) dopados com impurezas mono (Tl^+ , CN^-) e divalentes (Yb^{2+}), incluindo o projeto e desenvolvimento de um sistema de evaporação utilizado na produção das amostras.

O estudo dos defeitos teve início com a dopagem de sistemas monocristalinos de haletos alcalinos (KCl, NaCl, CsCl, LiF e outros) com impurezas metálicas mono e divalentes (Li^+, Ag^+, Cu^+, Tl^+, Sn^{++}, In^{++} etc)[1]. Esses sistemas foram caracterizados através de medidas de absorção e emissão ópticas, sendo que as bandas características, presentes nos espectros de absorção e emissão no Ultra-Violeta e Visível, foram atribuídas às transições eletrônicas entre os diferentes níveis de configuração eletrônica dos átomos dopantes na presença do campo cristalino do cristal. As bandas presentes na região do Infra-Vermelho foram interpretadas como resultantes de vibrações de moléculas presentes na estrutura. Vários estudos, tais como o efeito da concentração do dopante utilizado (geralmente ≤ 1% em mol em

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

cristais) e o efeito da temperatura sobre as bandas de absorção e emissão, entre outros, foram investigados, sendo possível desvendar as estruturas de dubletos ou tripletos de determinados sistemas. Cálculos da força do oscilador, grandeza que representa a probabilidade de transição de um elétron, foram feitos para diversos sistemas. Outras bandas de absorção e emissão nas amostras foram associadas à presença de pares de íons dopantes (vizinhos) ou a impurezas divalentes (In^{2+}, Tl^{2+} etc) [1].

Além do efeito das impurezas metálicas inicialmente experimentadas, a irradiação dos cristais com luz UV, raios X ou feixe de elétrons, resultou na formação de outros tipos de defeitos, como por exemplo, de centros F e centros F_A. Na rede de materiais haletos alcalinos, o centro F pode ser entendido como uma vacância aniônica ocupada por um elétron, e o centro F_A, como uma impureza metálica ocupando a posição de um cátion e vizinha a um centro F. Nesses sistemas, a criação de centros F possibilitou sua utilização como laser de centro de cor, uma vez que os centros se mostraram fotoexcitáveis e com forte emissão em várias regiões do espectro, especialmente no Infra-Vermelho. No caso do sistema $KCl:Tl^+$, a irradiação com feixe de elétrons causa a formação de centros F e F_A, sendo que particularmente os centros F_A em $KCl:Tl^+$, possuem pico de absorção em aproximadamente 1μm e emissão em 1,5μm [2]. Os estudos das propriedades ópticas dos íons terras raras divalentes, especialmente o Eu^{2+}, Sm^{2+} e Yb^{2+}, em cristais de haletos e fluoretos alcalinos, teve início na década de 70, motivada pela falta de lasers de estado sólido sintonizáveis operando na região do visível[3].

Outros defeitos de interação entre centros F e defeitos moleculares foram inicialmente observados por Lüty et al. [4] (1983), tendo sido verificada a existência

do acoplamento entre centros F e íons moleculares CN^- em cristais de KCl. Nesse acoplamento, a energia de excitação eletrônica dos centros F é parcialmente transferida para o íon molecular CN^-, produzindo emissão vibracional em 4,8μm. A partir desse fato, tornou-se possível o desenvolvimento de materiais para lasers vibrônicos. Baseando-se em trabalhos que investigaram a dupla dopagem do KCl com (Eu^{2+} e CN^-) [5], e KI com (Pb^{2+} e CN^-) [6], em 1994, M. Müller [7]detectou o acoplamento Yb^{2+} / CN^-, com transferência de energia em matriz de KCl. A presença de CN^- nas vizinhanças do Yb^{2+} na matriz de KCl, altera os espectros de absorção e emissão do referido sistema, produzindo uma banda larga de emissão centrada em 570nm. Devido a essa forte emissão, esse material ($KCl:Yb^{2+}:CN^-$) demonstrou ser um forte candidato a meio ativo para laser de estado sólido. Posteriormente, A. C. Castro [8] estudou o acoplamento Yb^{2+} / CN^- em cristais de KCl, KBr e KI, tendo apresentado os desdobramentos dos níveis de energia do Yb^{2+} em presença do CN^-.

Paralelamente ao estudo de defeitos em sólidos cristalinos de haletos alcalinos, filmes dielétricos (LiF, MgF_2, CaF_2 etc) foram estudados, sendo que os principais interesses estavam na sua transparência e aplicações dielétricas. Um estudo sistemático de filmes de haletos alcalinos foi realizado no início dos anos 60, quando filmes de vários materiais foram crescidos sobre substratos à temperatura ambiente e analisados por difração de raios X, perda dielétrica e técnica de difração de elétrons [9]. A primeira aplicação óptica foi em multicamadas para revestimentos de interferência (filtros e lentes anti-refletoras). Atualmente, um número significativo de trabalhos têm sido feitos, investigando-se a criação de defeitos em filmes de haletos alcalinos, puros e dopados, e sua fotoluminescência [10, 11, 12, 13, 14, 15]. Nesses filmes, experimentos de irradiação com feixe de elétrons têm mostrado que é

possível ocorrer a formação de centros F, tendo sido medido, inclusive, a sua emissão fotoestimulada.

Por outro lado, filmes policristalinos de $KCl:Cu^+$ [16,17] e $KCl:Tl^+$[18], além de apresentarem bandas de absorção óptica semelhantes aos monocristais, permitiram uma incorporação de impurezas muito maior do que a possível para os cristais. Para o sistema de KCl dopado com 1 % em mol de CuCl, foi observada uma incorporação de 10^{20} átomos/cm^3 nos filmes, enquanto que nos cristais, a concentração verificada foi de 10^{17} átomos/cm^3, observando-se ainda que os filmes têm espessura aproximadamente três ordens de grandeza menor do que os cristais. Esse comportamento sugere a utilização desses filmes como filtro rejeita banda na região do Ultra-Violeta. Ainda que a taxa de crescimento dos cristais seja maior do que a dos filmes, o processo de obtenção de um monocristal é consideravelmente mais longo do que a produção de um filme policristalino, devido à diferença na espessura das amostras. Considerando que suas propriedades ópticas são similares às propriedades de monocristais, entendemos que uma das vantagens de trabalhar com filmes policristalinos de haletos alcalinos, é exatamente a rapidez na preparação das amostras. Analogamente aos cristais, a presença de dipolos elétricos nos filmes de $KCl:Cu^+$ foi verificada através de medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE) . A presença desses dipolos foi justificada pelo efeito fora de centro dos íons Cu^+, na matriz de KCl [19].

A possibilidade de produzir um filme num tempo muito menor do que para se obter a amostra na forma monocristalina, associada ao fato de que suas propriedades ópticas têm se apresentado semelhantes para os sistemas de haletos alcalinos

estudados, determinaram a opção de se investir, nesse trabalho, na produção e caracterização desses filmes.

Quanto à obtenção de filmes policristalinos de haletos alcalinos, através de evaporação térmica, duplamente dopados com impurezas terra-rara divalente e íon molecular, não há referências na literatura. É possível dizer que a dificuldade da incorporação da impureza divalente numa rede de íons monovalentes, devido à necessidade do estabelecimento do equilíbrio de cargas, pressupõe a utilização de métodos alternativos para sua produção. Nesse caso, a reprodução das propriedades deve ser comparada com as do material na forma monocristalina. No caso da interação Yb^{2+} / CN^- em cristais de KCl, pode-se investigar o efeito desse acoplamento em superfícies, e possivelmente relacioná-lo com a forma de crescimento da amostra.

Nesse universo de investigação compreendido por cristais e filmes de haletos alcalinos puros ou dopados com impurezas mono e divalentes, ou ainda duplamente dopados, e suas propriedades ópticas, está inserido o presente trabalho. A proposta de investigar os filmes baseia-se principalmente no fato das amostras policristalinas, de fácil obtenção, apresentarem propriedades similares às do monocristal. Estudamos o efeito da concentração de TlCl em filmes de KCl e a variação de suas propriedades ópticas, estruturais e morfológicas em função da temperatura do substrato, durante a produção dos filmes e em função de tratamentos térmicos. A cristalinidade desses filmes foi analisada através da largura a meia altura das bandas de absorção óptica e das linhas dos difratogramas de raios X, uma vez que à medida que a largura à meia altura diminui, a cristalinidade aumenta. A implantação dos dois processos de

evaporação (resistiva e canhão de elétrons) permitiu uma breve comparação entre os dois métodos de produção das amostras.

Além dos filmes de $KCl:Tl^+$, neste trabalho são apresentados resultados inéditos a respeito de filmes policristalinos de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$, obtidos por feixe de elétrons. Também são analisados diferentes processos de obtenção do material precursor para evaporação. Ainda comparamos os resultados dos experimentos realizados entre filmes e cristais e investigamos o comportamento da luminescência dos filmes em função da temperatura do substrato.

A apresentação deste trabalho será feita em seis capítulos, sendo o Capítulo 1 compreendido por esta Introdução. Por se tratar de um trabalho em filmes finos, no Capítulo 2, tratamos de alguns tópicos de Ciência de Materiais de filmes finos, que consideramos relevantes no processo de deposição. No Capítulo 3, apresentamos algumas características dos sistemas estudados: $KCl:Tl^+$ e $KCl:Yb^{2+}:CN^-$. A descrição do sistema de evaporação montado e a preparação das amostras são tratados no Capítulo 4. As técnicas de caracterização utilizadas são descritas no Capítulo 5. O Capítulo 6 é reservado para a apresentação dos resultados e discussões. E, finalmente, as conclusões são apresentadas no Capítulo 7.

2. FILMES FINOS

2.1 Introdução

Conceitualmente um filme é um meio, tal que uma de suas dimensões seja muito pequena em comparação com as outras duas dimensões [20]. Os filmes podem ser espessos ou finos se possuem espessura maior ou menor do que 1μm respectivamente. Historicamente, pode-se dizer que a primeira observação de efeitos físicos em filmes finos teve o seu início em 1650, quando R. Boyle, R. Hooke e I. Newton observaram a interferência das cores em uma fina camada de óleo sobre a superfície líquida da água. Por volta de 1850, surgiram algumas técnicas de obtenção de filmes tais como: eletrodeposição, descarga elétrica em gases e evaporação de fios metálicos devido à passagem de corrente elétrica. Os filmes inicialmente produzidos eram utilizados como proteção anti-corrosiva de materiais e na fabricação de espelhos. A deposição eletroquímica de íons dispersos em solução aquosa, em eletrodos imersos na solução e que se encontravam a diferentes potencias elétricos, representaram um poderoso método na deposição de filmes metálicos. Em alguns casos especiais, a reação eletroquímica pode ser verificada mesmo sem a presença de um campo elétrico externo aplicado, como é o caso da deposição de prata para a obtenção de espelhos, a partir da reação entre nitrato de prata ($AgNO_3$) e formaldeído em solução. Desde 1940, a área de produção de filmes finos tem apresentado um acelerado desenvolvimento, sendo os principais campos de aplicação: (a) componentes eletrônicos (para eletrônica comercial e médica); conversão de energia (célula solar); aplicações ópticas de filmes metálicos e

dielétricos (filtros, recobrimento refletor, guia de onda para comunicações opto-eletrônicas de filmes semicondutores); sensor de irradiação infra-vermelho; laser de diodo de filme fino; filmes magnéticos e supercondutores para dispositivos de memória. O desenvolvimento de filmes para guias de onda, passivos e ativos, permitem expectativas otimistas em relação ao desenvolvimento de circuitos de óptica integrada. Mais recentemente, a miniaturização de sistemas eletrônicos têm estimulado pesquisadores do mundo inteiro a trabalhar na manipulação de materiais na forma de filme, buscando a interpretação do mecanismo de nucleação e crescimento, e estudando a morfologia e estrutura de filmes amorfos, mono e policristalinos.

O processo de produção de filmes envolve um fluxo de átomos, íons ou moléculas de uma fonte para a superfície de um substrato. A deposição de filmes pode ser feita através de **processos químicos** (reações químicas na superfície do substrato, tal como descarga de íons, reação de um gás ou líquido na superfície do substrato, etc) ou **processos físicos** (evaporação térmica a vácuo, resistiva ou através de feixe de elétrons, ou *sputtering*). Como este trabalho investiga o comportamento e as propriedades de filmes produzidos por evaporação térmica, a seguir apresentamos as diretrizes básicas para o entendimento do fenômeno da evaporação.

2.2 Evaporação a Vácuo[21,22]

A evaporação térmica é um dos mais importantes métodos de deposição de filmes. A evaporação se dá através da transferência de átomos (ou íons) de uma

fonte para o substrato, e a formação e o crescimento do filme ocorrem num processo atômico (átomo por átomo). Na evaporação, átomos são removidos da fonte através de um processo térmico. O processo de formação dos filmes por evaporação consiste nas seguintes etapas: (a) passagem do material a ser depositado para o estado gasoso; (2) transferência de átomos ou moléculas da fonte para o substrato; (3) deposição dessas partículas no substrato; e (4) rearranjo ou modificações de suas ligações sobre a superfície. Realizando experimentos com fios metálicos em atmosfera inerte, em 1857, M. Faraday obteve o primeiro filme por evaporação térmica. Avanços tecnológicos nos sistemas de vácuo e no aquecimento das fontes foram responsáveis pelo desenvolvimento da tecnologia da evaporação. O interesse científico no fenômeno da evaporação e as propriedades dos filmes finos metálicos levaram a indústria a investir na produção de revestimentos em componentes ópticos, tais como espelhos, divisores de feixe e superfícies anti-refletoras. A rápida propagação do processo de produção de filmes através da evaporação térmica, deu-se devido às altas taxas de deposição e vácuo muito bom, que proporciona um ambiente altamente limpo para a formação e crescimento do filme e a possibilidade de aplicação do método para uma grande variedade de materiais. No presente trabalho utilizamos taxas de até 100Å/s e pressões na câmara entre 10^{-5} e 10^{-6}Torr.

A equação básica que descreve a taxa de evaporação de uma superfície sólida ou líquida é dada por :

$$\phi_e = \frac{\alpha_e N_A (P_e - P_h)}{\sqrt{2\pi MRT}} \qquad (1)$$

onde : ϕ_e é o fluxo de evaporação em número de átomos ou moléculas por unidade de área por unidade de tempo; α_e é o coeficiente de evaporação ($0 \leq \alpha_e \leq 1$); P_e representa a pressão de equilíbrio do material a ser evaporado à temperatura T; P_h é a pressão hidrostática agindo sobre o material a ser evaporado; N_A é o número de Avogadro; M é o peso molecular do material; R é a constante universal dos gases.

A condição de máxima evaporação ocorre quando: $\alpha_e = 1$ e $P_h = 0$ e a expressão assume a forma :

$$\phi_e = \frac{3{,}513 \times 10^{22} P_e}{\sqrt{MT}} moléculas/cm^2 s \qquad (2)$$

sendo P_e dado em Torr.

No processo de evaporação, a temperatura e a pressão de vapor do material a ser evaporado são parâmetros interdependentes, que se relacionam segundo a expressão :

$$\ln P \approx \frac{-\Delta H_e}{RT} + I \qquad (3)$$

onde ΔH_e é o calor molar de evaporação e I é uma constante de integração.

Na prática, podemos identificar dois modos distintos de evaporação, isto é, o vapor pode ser proveniente de uma fonte líquida ou sólida. São poucos os compostos que durante a evaporação não sofrem dissociação química. A conseqüência imediata desse comportamento é o de que a estequiometria do filme depositado é geralmente diferente da estequiometria do material da fonte. Alguns haletos simples podem ser evaporados praticamente sem qualquer dissociação.

2.3 Métodos de evaporação térmica [21,23]

A evaporação térmica pode ser obtida basicamente através de dois métodos : **(a) aquecimento resistivo**: o aquecimento do material é feito através da passagem de corrente elétrica em um fio ou cadinho que contém o material a ser evaporado; **(b) aquecimento por feixe de elétrons:** neste caso um feixe emitido por um canhão de elétrons aquece o material a ser evaporado. Nesse trabalho utilizamos os dois métodos de evaporação térmica e fazemos uma breve comparação entre eles para o sistema $KCl:Tl^+$.

Cadinhos ideais não devem contaminar ou reagir com o material a ser evaporado e nem liberar gases (O_2, N_2, H_2) durante o processo de evaporação. Na evaporação por aquecimento resistivo, o cadinho deve atingir a temperatura de evaporação do material a ser evaporado em uma baixa pressão de vapor. Esses requisitos devem ser levados em conta na escolha de resistências e cadinhos utilizados na evaporação. Há uma grande variedade de fontes de aquecimento para evaporação resistiva, variando quanto a forma e o tipo de material. Pode-se dizer que uma das desvantagens da evaporação resistiva em relação ao canhão de elétrons é que pode haver uma limitação na potência empregada no aquecimento, dificultando a evaporação de materiais de mais alto ponto de fusão.

Quanto à evaporação por feixe de elétrons, pode-se dizer que na configuração mais comum de canhão de elétrons, ocorre a emissão termoiônica de elétrons de um filamento aquecido. Esse feixe de elétrons é direcionado para o material a ser evaporado. Os elétrons emitidos são acelerados por uma diferença de potencial de 4 a 20kV entre o cátodo e o ânodo. Um campo magnético transversal é

aplicado para fazer o feixe defletir 270^0 e focalizar sobre o material a ser evaporado.

Os canhões de elétrons para evaporação de filmes podem possuir um ou mais cadinhos, possibilitando a evaporação de multicamadas de diferentes materiais sem a quebra do vácuo. Mais detalhes deste processo de evaporação poderão ser vistos no Capítulo 3, onde apresentaremos a descrição do sistema de evaporação montado.

2.4 Geometria da deposição [21]

É importante ressaltar as características da emissão devido à configuração da fonte de evaporação e da geometria que envolve o par fonte-substrato, pois estas influenciam na uniformidade do filme depositado sobre o substrato. Uma vantagem do processo de evaporação é a significante uniformidade do material evaporado sobre o substrato.

A evaporação a partir de uma fonte pontual é o caso mais simples e pode ser visualizado na Figura 1a. Nesse caso, o fluxo de material evaporado assume uma conformação esférica com área superficial A_e e com uma massa total evaporada dada por:

$$M_e = \int_0^t \int_{A_e} \Gamma_e dA_e dt \qquad (4)$$

onde Γ_e representa a razão temporal de evaporação de massa por unidade de área.

Dessa quantidade total , apenas uma pequena parte de massa evaporada atinge o substrato (dM_s) e é dada por :

$$\frac{dM_s}{dA_s} = \frac{M_e \cos\theta}{4\pi r^2} \tag{5}$$

sendo que dA_s e dA_e representam respectivamente pequenos elementos de área do substrato e da calota esférica e se relacionam através da expressão $dA_e = dA_s \cos\theta$, conforme pode ser visto na Figura 1a.

Portanto, a deposição depende da orientação geométrica do substrato (θ) e do quadrado do inverso da distância fonte-substrato (r). Substratos colocados tangencialmente à área esférica superficial devem possuir uma deposição uniforme, pois neste caso (cos θ) = 1. Neste trabalho, o substrato permanece paralelo à fonte de evaporação, a 10cm acima dela e sem girar.

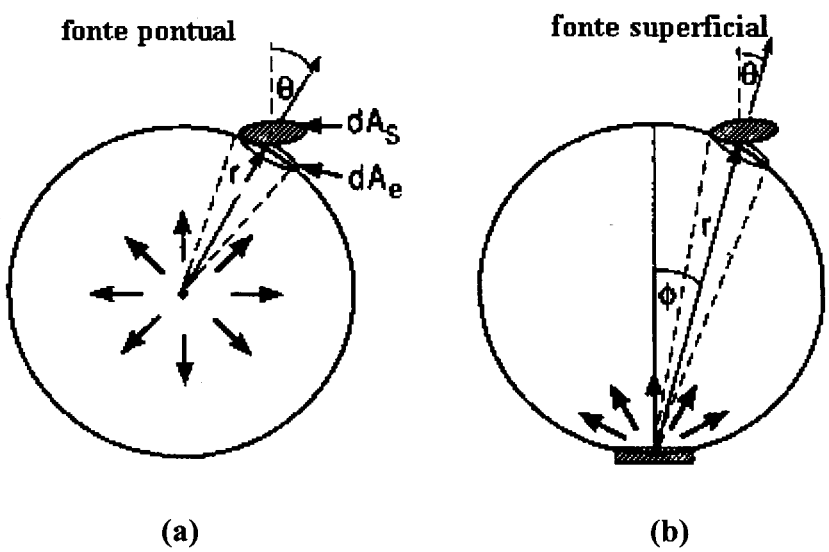


Figura 1 : Esquema de evaporação de uma fonte pontual e de uma fonte superficial [21].

No caso de uma fonte superficial (Figura 1b), há dois ângulos (emissão e incidência) importantes a se considerar no cálculo do elemento de massa evaporada que atinge o substrato (dM_s). O fluxo molecular de vapor que atinge o substrato varia conforme a lei de distribuição do cosseno e a equação simplificada que descreve o fenômeno assume a forma:

$$\frac{dM_s}{dA_s} = \frac{M_e \cos\phi \cos\theta}{\pi r^2} \tag{6}$$

A uniformidade é sempre desejável e essencial para filmes com aplicações em revestimento óptico e microeletrônica. Utilizando as expressões anteriores, é possível prever a distribuição de espessura para várias geometrias do par fonte-substrato. Considerando o caso mais simples, isto é, fonte pontual ou superficial, com o substrato parado e paralelo em relação à fonte de evaporação, o comportamento da deposição pode ser representado pelo gráfico da Figura 2. As expressões que definem as curvas são :

(a) para fonte pontual : $$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\{1+(l/h)^2\}^{3/2}} \tag{7}$$

(b) para fonte superficial : $$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\{1+(l/h)^2\}^2} \tag{8}$$

onde d_0 é a posição de deposição de maior espessura ($l = 0$) e é dada por:

$$d_0 = \frac{M_e}{4\pi\rho h^2} \tag{9}$$

e ρ é a densidade do material depositado.

Problemas de formação de filmes, causando cunhas, podem ser minimizados, utilizando um suporte rotatório para os substratos. A modulação em

freqüência e amplitude do feixe de elétrons sobre o material a ser evaporado, pode ser ajustado de forma a produzir um aquecimento mais uniforme, e portanto, um filme mais homogêneo.

A espessura de filmes finos pode ser medida por vários métodos, como por exemplo: (a) através da variação da freqüência de oscilação de um cristal piezoelétrico (neste caso a medida é feita *in-situ* durante a produção do filme); (b) através da observação do interferograma obtido em um espectrofotômetro; (c) através de um perfilômetro (sonda com ponta diamantada que permite a avaliação do perfil do filme, sensível a suas microscópicas alterações superficiais) etc.

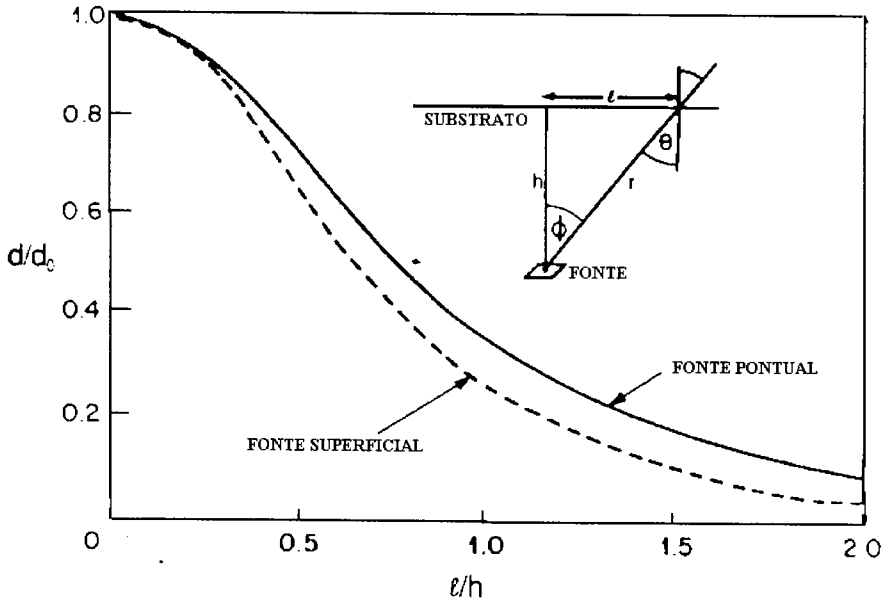


Figura 2 : Uniformidade da espessura de um filme evaporado a partir de fonte pontual e fonte superficial. Na inserção podemos ver uma configuração de evaporação, na qual o substrato é paralelo à fonte de evaporação [21].

2.5 Nucleação e crescimento dos filmes [24,25]

A formação de filmes finos é um fenômeno de transformação de fase e como tal, envolve o processo de nucleação e crescimento. A estrutura de grãos nos filmes é responsável por várias propriedades macroscópicas; e sendo desenvolvida durante o processo de deposição, é fortemente influenciada pelo processo de nucleação e posterior crescimento do filme. É importante ressaltar que uma grande discordância entre os parâmetros de rede do substrato, quando este é cristalino, e do material evaporado poderá produzir defeitos e tensões no filme, alterando suas propriedades.

De forma simplificada, é correto afirmar que por aquecimento do material contido na fonte de evaporação, ocorre a formação de vapor supersaturado, que é condensado no substrato. Os átomos provenientes da transformação vapor → sólido são adsorvidos pelo substratos, isto é, são aprisionados pelo potencial de superfície do substrato. Os átomos chegam ao substrato com uma energia cinética de $\frac{3kT_{FONTE}}{2}$ (k é a constante de Boltzman e T_{fonte} é a temperatura da fonte) , que é dissipada pelo substrato que se encontra a uma temperatura muito menor do que a do cadinho, em 1 ou 2 períodos de vibração da rede (10^{14}Hz). Através da obtenção de energia térmica, os átomos adsorvidos podem superar o potencial de adsorção e serem desorvidos; a fração de átomos desorvidos por unidade de tempo é:

$$n_{des} = n_{ads}\left(\nu e^{-E_{des}/kT} \right) \qquad \textbf{(10)}$$

onde n_{des} e n_{ads}, representam respectivamente os átomos desorvidos e adsorvidos no substrato, ν é a freqüência para escape (freqüência de vibração da rede) e E_{des} é a energia necessária para a desorção .

A população de átomos adsorvidos na superfície do substrato é :

$$n_{ads} = R\tau = R\frac{e^{E_{des}/kT}}{\nu} \tag{11}$$

onde R é a taxa de crescimento do filme, em átomos / cm^2s, e τ é o tempo de permanência do átomo adsorvido na superfície do substrato.

Uma vez que se tenha uma população de átomos adsorvidos na superfície do substrato, estes podem se mover ao longo da superfície (de vale para vale do potencial de superfície), com uma freqüência de saltos dada por :

$$\nu_{difusão} = \nu e^{-E_{difusão}/kT} \tag{12}$$

sendo $E_{difusão}$ a energia necessária para a difusão.

Durante a difusão, átomos adsorvidos podem se agrupar , iniciando a formação de *clusters* (aglomerados) ou ilhas. O átomo poderá ser desorvido se o aglomerado tiver um tamanho menor do que um tamanho crítico. Se o aglomerado tiver um tamanho crítico, ou for maior, a incorporação de mais um átomo adsorvido dá início à formação de um núcleo.

Da teoria termodinâmica, sabemos que o fator que governa o desenvolvimento de aglomerados é a variação na energia livre de Gibbs (ΔG). Assim, para uma reação ocorrer e permanecer estável, deve provocar uma diminuição de ΔG. Num processo de nucleação homogênea de uma fase sólida esférica e de raio r, a partir de vapor supersaturado, tanto a transformação sólido –

vapor, como a formação de novas superfícies e interfaces, contribuem para a variação da energia livre do sistema. Assim, se por um lado ocorre a diminuição da energia livre, devido à reação química de transformação de fase vapor – sólido, por outro ocorre o aumento devido à formação de novas superfícies e interfaces no substrato. Num processo de nucleação homogênea, a equação para a variação total da energia livre para a formação de um *cluster* é :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \qquad \textbf{(13)}$$

sendo o primeiro termo referente à variação da energia livre por unidade de volume do vapor supersaturado (ΔG_v), e o segundo referente à energia livre por unidade de área (γ) das novas superfícies e interfaces formadas no substrato. Sabendo que qualquer nível de supersaturação da fase gasosa gera um $\Delta G_v < 0$, a competição entre os dois termos da equação determina se o aglomerado cresce pela adsorção de mais um átomo ou se desaparece.

A minimização de ΔG em relação a r, resulta no tamanho de equilíbrio ou crítico (r^*) do aglomerado. Assim para $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$, o tamanho crítico é :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta Gv} \qquad \textbf{(14)}$$

e a barreira de energia do processo de nucleação é :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta Gv)^2} \qquad \textbf{(15)}$$

É importante ressaltar que no caso de uma nucleação heterogênea, outros termos são incorporados às equações, nos quais se verifica a presença do ângulo de contacto (θ) entre a tensões interfaciais dos pares vapor-filme e filme-substrato. O ângulo de contacto depende da natureza dos materiais envolvidos e determina o fator de molhamento, que pode assumir valores no intervalo de zero a 1. Para o máximo valor do fator de molhamento (= 1), ocorre a nucleção homogênea (todo átomo evaporado é adsorvido).

Portanto, pela incorporação de um átomo adsorvido pela superfície, aglomerados com tamanho abaixo do tamanho crítico tendem a desaparecer e com tamanho igual ou maior do que o tamanho crítico devem crescer, dando início à formação de um núcleo.

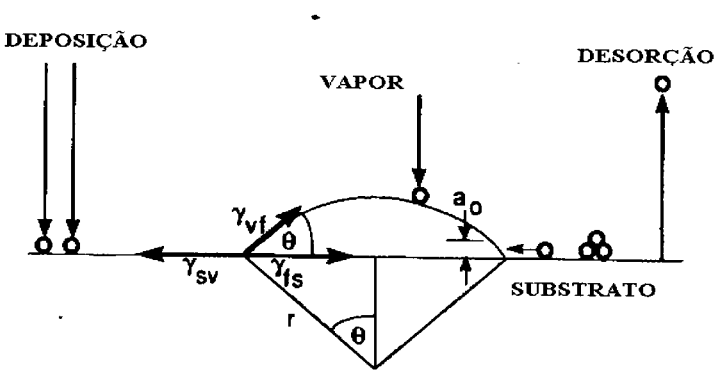


Figura 3 : Esquema do processo básico, em nível atômico, que ocorre no substrato durante a deposição do vapor [21].

As relações entre as tensões interfaciais numa nucleação heterogênea podem ser vistas na Figura 3. O equilíbrio entre as tensões é descrito pela equação :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos\theta \tag{16}$$

onde *s, v e f* representam respectivamente o substrato, o vapor e o filme. A partir da equação acima pode-se reconhecer três modos de crescimento de filmes (Figura 4):

(a) $\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$ **(para $\theta > 0$) :** esta condição favorece o chamado crescimento em ilhas (ou Volmer-Weber). Nesse processo aglomerados pequenos e estáveis são nucleados no substrato e crescem em três dimensões formando aglomerados maiores. Isto acontece quando a ligação entre os átomos ou moléculas depositados são muito mais fortes do que a ligação formada com o substrato;

(b) $\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$ **(para $\theta = 0$) :** crescimento através de camadas (ou Frank-van der Merve). Nesse caso os pequenos núcleos mais estáveis se formam em duas dimensões, resultando na formação de folhas planas. Nesse modo de crescimento, os átomos se ligam mais fortemente com o substrato do que entre si. A segunda monocamada recobre a primeira quando esta estiver sido completada;

(c) $\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$ **:** crescimento em ilhas + camadas (ou Stranski-Krastanov). Trata-se de uma combinação intermediária entre os dois processos descritos anteriormente. Nesse caso, após a formação de uma ou mais monocamadas, o crescimento das camadas seguintes é prejudicado em favor do crescimento de ilhas. A transição de um crescimento bidimensional para um em três dimensões não é completamente entendido, mas sabe-se que a causa pode ser qualquer fator que perturbe ligeiramente a energia de ligação das camadas em crescimento.

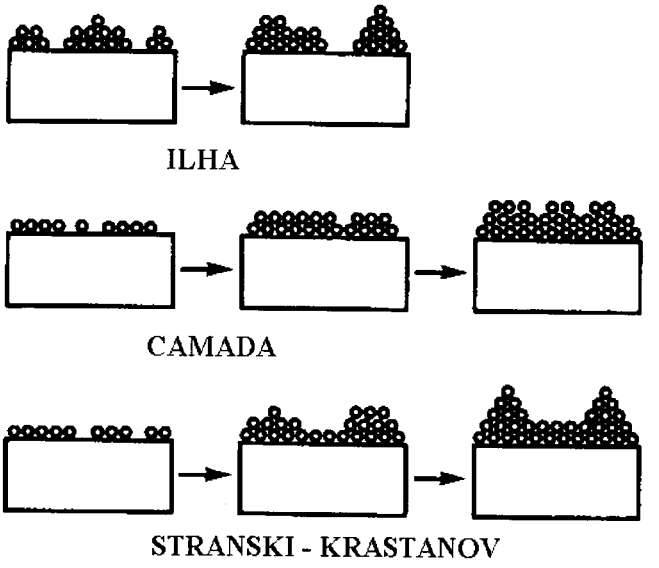


Figura 4 : Três modos básicos de crescimento de filmes finos [21].

Dois importantes parâmetros interrelacionados influenciam no processo de deposição : a taxa de deposição (R) e a temperatura do substrato.

Analisando os efeitos desses parâmetros no tamanho crítico (r^*) e na energia livre crítica (ΔG^*), tanto teoricamente, através da solução de um conjunto de equações diferenciais [25], quanto experimentalmente, pode-se observar que há duas situações bem distintas :

- alta temperatura de substrato e baixa taxa de deposição favorecem o desenvolvimento de cristalitos grandes, ou mesmo de filmes monocristalinos;
- baixa temperatura de substrato e alta taxa de deposição formam preferencialmente depósitos policristalinos.

Uma vez em que haja uma distribuição de núcleos na superfície do substrato, estes podem crescer pela difusão de átomos adsorvidos pela superfície do substrato ou pelo próprio bombardeamento de átomos vaporizados, ou também pela coalescência de dois aglomerados. A coalescência consiste na interdifusão de dois aglomerados, com base na minimização de sua energia superficial.

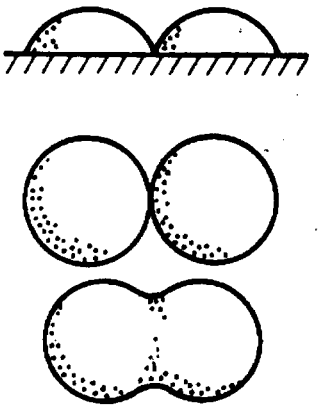


Figura 5 : Crescimento de grãos através da coalescência de ilhas [25].

De acordo com a Figura 5, observamos que duas ilhas de formato esférico, quando se encontram, comportam-se como duas gotas líquidas, agregando-se para a formação de um núcleo maior. Devido à redução da área superficial do aglomerado, novas partes do substrato são expostas e sucessivas nucleações podem ocorrer.

A coalescência continua até que ocorre a formação de uma rede conectada por canais vazios. Com a continuidade da deposição, os canais também são preenchidos e trincam, fazendo surgir lacunas entre os núcleos. Finalmente, as lacunas são preenchidas completamente, e o filme é considerado contínuo. Esse

conjunto de eventos ocorre nos primeiros estágios da deposição, tipicamente para as primeiras centenas de *angstrons* de espessura do filme.

3. ASPECTOS GERAIS DOS HALETOS DE POTÁSSIO DOPADOS COM (TlCl) OU ($YbCl_3$ e KCN)

3.1 Introdução

Haletos alcalinos possuem uma banda proibida relativamente grande, maior do que 7eV, sendo opticamente transparentes em uma larga faixa do espectro eletromagnético abrangendo desde o infravermelho médio até o ultravioleta próximo. Por esse motivo constituem uma ótima janela para a investigação do comportamento de impurezas em presença de um campo cristalino. Os cristais têm ligações iônicas e possuem estrutura cúbica de face centrada (cfc) ou cúbica de corpo centrada (ccc). A presença de impurezas pode causar mudanças no comportamento óptico do hospedeiro (matriz), podendo apresentar, por exemplo, bandas de absorção e luminescência em diferentes regiões do espectro [26]. Uma vez que o presente trabalho trata do comportamento das impurezas Tl^+, Yb^{2+} e Yb^{2+}/ CN^- em presença do campo cristalino da rede cúbica do KCl, a seguir apresentamos algumas características desses sistemas.

3.2 O Sistema KCl:Tl^+

Quando a matriz de KCl de estrutura cfc é dopada com TlCl, o cátion Tl^+ é incorporado pela rede hospedeira, ocupando sítios de K^+ substitucionalmente e em centro, isto é, ocupando exatamente a posição do cátion da rede hospedeira. O íon livre Tl^+ tem configuração $6s^2$ e na rede cúbica exibe quatro bandas de absorção (A,

B, C e D) na região do ultravioleta. As bandas A, B e C são explicadas como sendo devido à transição $6s^2 \rightarrow 6s6p$ do íon Tl^+ na rede de KCl.

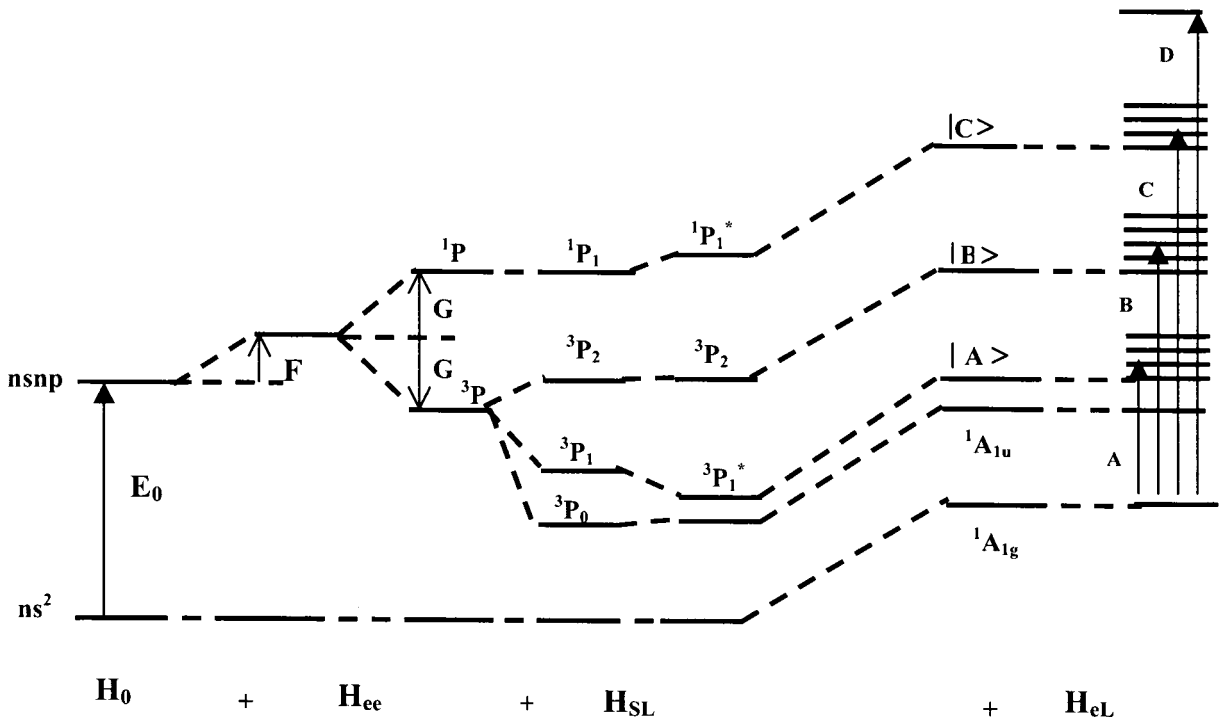


Figura 6 : Diagrama dos níveis de energia[27] do íon ns^2.

O diagrama dos níveis de energia de uma impureza com configuração ns^2 no estado fundamental e nsnp no estado excitado, pode ser visto na Figura 6 [27]. O íon livre com configuração ns^2 tem o estado eletrônico fundamental $^1S_0$. A configuração do primeiro estado excitado nsnp é dada pelo conjunto de estados $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ e $^1P_1$. A interação elétron-elétron gera a repulsão Coulombiana (F) e as interações de troca (G), causando um desdobramento de níveis que pode ser observado pela Figura 6. Devido ao acoplamento spin-órbita, que representa a interação entre os momentos angulares orbital e de spin, o estado ^3P subdivide-se em três componentes com

momento angular total J = 0, 1 e 2 ($^3P_0$, $^3P_1$ e $^3P_2$), gerando também estados mistos entre $^1P_1^*$ e $^3P_1^*$. Na presença do campo cúbico, os estados passam a ser descritos nas seguintes bases :

$$\left.\begin{array}{l} {}^3P_1^* \rightarrow |A> = \mu\,|{}^3T_{1u}> - \nu\,|{}^1T_{1u}> \\ \\ {}^1P_1^* \rightarrow |C> = \mu\,|{}^1T_{1u}> + \nu\,|{}^3T_{1u}> \end{array}\right\} \text{estados mistos}$$

$$\left.\begin{array}{l} {}^3P_2 \rightarrow |B> = |{}^3E_u> \text{ e } |{}^3T_{2u}> \\ \\ {}^3P_0 \rightarrow {}^3A_{1u} \end{array}\right\} \text{estados puros}$$

Outros desdobramentos são verificados devido aos campos magnéticos ou às tensões.

Assim, a banda A relaciona-se à transição permitida por spin-órbita ($^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1u}$) e, a banda C à transição pemitida por dipolo elétrico ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u}$). A estrutura fina dessas bandas sensíveis à temperatura é causada pelo efeito Jahn-Teller dinâmico na tripla degenerescência do estado T_{1u}. Chama-se efeito Jahn-Teller a um pequeno deslocamento do íon dopante da posição substitucional que ocupa na rede devido à degenerescência do estado excitado. A banda B é a mais fraca, sendo atribuída às transições $^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u$, as quais são proibidas na estrutura cúbica. A absorção da banda B aumenta com a elevação da temperatura, indicando que essa banda é induzida pelas vibrações da rede [28]. As bandas D_1 e D_2 podem ser atribuídas à transição do estado fundamental $^1A_{1g}$, para o mais baixo estado de exciton perturbado e à transferência de carga entre o orbital ligante do haleto e o

orbital desocupado do cation. Essa banda pode ser considerada como uma perturbação da banda de absorção fundamental da matriz hospedeira devido à presença da impureza. As bandas de absorção (A, B, C, D_1 e D_2) do sistema $KCl:Tl^+$ localizam-se respectivamente nas posições 246,5; 209,1; 194,9; 183,9 e 168,9nm, à temperatura de nitrogênio líquido e a 15K [27]. Para os íons ns^2, a banda A é atribuída à transição que envolve a menor energia, sendo que a força do oscilador varia de 10^{-3} a 10^{-1} dependendo da impureza e da rede hospedeira. A banda C é a mais intensa, localizando-se em regiões de maior energia do espectro, sendo a força do oscilador próxima da unidade.

A excitação de centros Tl^+, nos haletos alcalinos, nas linhas das bandas de absorção, resultam em bandas de emissão características em 298 e 413nm.

Os comportamentos acima descritos são específicos para o caso de cristais com concentração de dopante suficientemente baixa. Para concentrações altas, acima de 10^{-2} % em mol em cristais, novas bandas características de absorção e emissão aparecem. Essas novas bandas são atribuídas a pares de impurezas vizinhas[29] ou formação de outros aglomerados.

Quanto ao efeito da temperatura no espectro de absorção, podemos dizer que tipicamente nos haletos de potássio dopados com impurezas do tipo Tl^+, o resfriamento evidencia a estrutura de tripleto da banda C e de dubleto da banda A, e que o aumento da temperatura provoca o aumento da intensidade da banda B.

Pesquisas recentes têm demonstrado que filmes policristalinos de haletos alcalinos, puros e dopados, possuem propriedades ópticas similares, e por vezes até mais apropriadas, do que os mesmos sistemas na forma de monocristais.

Um estudo sistemático das propriedades estruturais e ópticas de filmes de LiF tem sido feito desde 1991[10, 11, 12, 30, 31, 32]. O estudo do efeito da temperatura do substrato na estrutura dos cristalitos do filme de LiF mostraram que : (a) para $T \leq 200^0C$, os cristalitos se arranjaram segundo a orientação (111), aproximadamente perpendicular à superfície do substrato; (b) para $T \geq 250^0C$, o crescimento dos grãos se deu preferencialmente na direção (100), aproximadamente paralelo à superfície do substrato. Os cristalitos apresentaram dimensão maior do que 0,1μm, sendo o parâmetro de rede igual ao do cristal. A criação de centros de cor (F_2 e F_3^+) em filmes de LiF, e em multicamadas de LiF / NaCl, através de irradiação com feixe de elétrons, tem sido investigada com o objetivo de se viabilizar o seu uso como dispositivo de circuitos ópticos integrados.

Irradiações com elétrons de baixa energia ou luz UV em filmes de haleltos alcalinos puros (KCl, KBr, RbCl) [33] , dopados (KBr:In)[14, 15], e multicamadas (KCl:LiF:NaF)[34] , também causaram à formação de centros F nos filmes. A emissão fotoestimulada detectada nessas amostras indica que o material, eventualmente, pode vir a ser aplicado para o uso de armazenamento e recuperação de informação, isto é, como memória óptica[14].

Filmes de $KCl:Cu^+$ foram investigados óptica, elétrica e estruturalmente, em função da concentração do dopante e da temperatura do substrato durante a produção do filme[16]. Verificou-se que a incorporação da impureza nos filmes (10^{21} átomos/cm^3) é muito maior do que nos cristais (10^{18} átomos/cm^3), sendo que a banda de absorção no filme, relativamente à sua espessura em relação ao cristal, é muito mais intensa, sugerindo a possibilidade de utilização como filtro rejeita banda na

região do UV[17]. A corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE) medida nesses filmes indica a presença de dipolos elétricos na estrutura que foi explicada devido à incorporação do Cu^+ em posição fora de centro na rede hospedeira de KCl [19].

3.3 O Sistema $KCl:Yb^{2+}:CN^-$

3.3.1 Yb^{2+} em KCl

A configuração do íon livre Yb^{2+}, no estado fundamental é $4f^{14}$ e no primeiro estado excitado, $4f^{13}5d$. Na estrutura cúbica de face centrada do KCl, adotando-se a base composta por um íon Cl^- na posição (0,0,0) e um íon K^+ em (1/2, 1/2, 1/2), o íon Yb^{2+} ocupa a posição do cátion K^+, sendo acompanhado por uma vacância catiônica, localizada na posição de um cátion vizinho na direção [110], para manter o equilíbrio de cargas na rede hospedeira. O eixo impureza – vacância é um eixo C_{2v}. Como o Yb^{2+} é menor que o K^+, ocorrem deformações na rede, mas esses deslocamentos não afetam a simetria C_{2v} do centro. Ainda que a simetria real seja a C_{2v}, para determinação dos níveis de energia, Bland e Smith[35] assumiram uma simetria O_h (octaédrica), desprezando a influência da vacância e dos deslocamentos dos íons mais próximos sobre as transições por dipolo elétrico. Essa posição justifica-se pelo fato de que a interação dos elétrons excitados se dá com os ânions vizinhos coordenados octaedricamente.

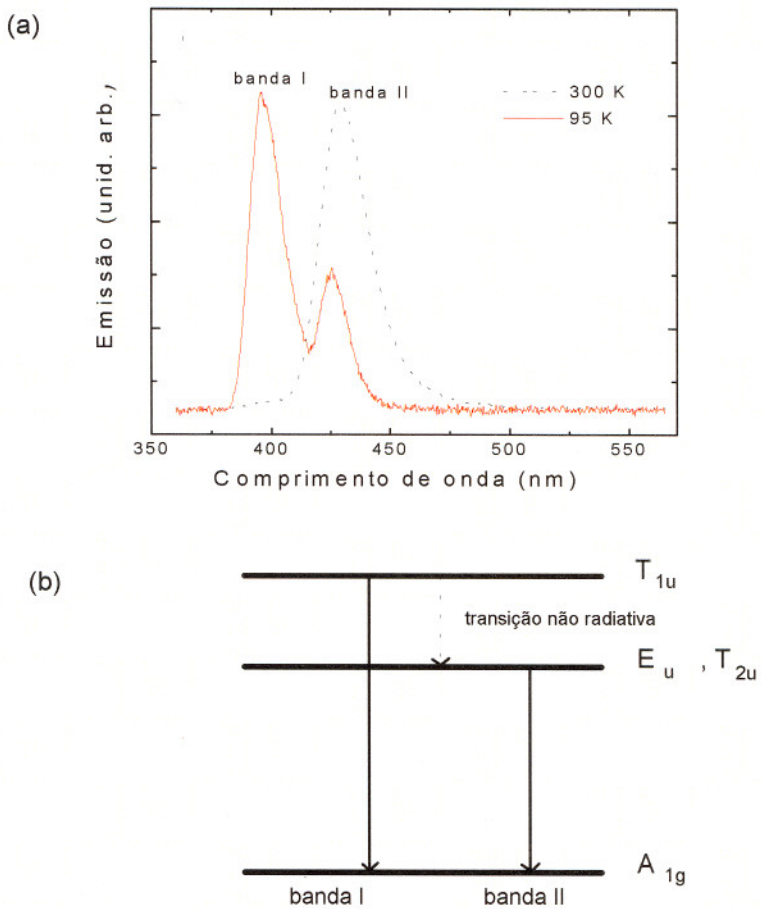


Figura 7 : (a) Curvas de emissão do Yb^{2+} em KCl [36] , e (b) seu respectivo diagrama de energia.

A transição $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ do íon Yb^{2+} induz o aparecimento de várias bandas de absorção na região do UV, abaixo de 400nm. Medindo a emissão de cristais de $KCl:Yb^{2+}$, excitados no modo de Multi Linhas do Ultra-Violeta (MLUV : 337,5 – 356,4nm), Müller[36] encontrou comportamento similar ao detectado por Tsuboi et al.[37] para o sistema $NaCl:Yb^{2+}$. Em ambos os casos verificou-se a presença de uma única banda de emissão à temperatura ambiente, mas com o resfriamento das

amostras essa banda se estreita, diminuindo de intensidade e sendo o seu pico levemente deslocado para mais baixo comprimento de onda; simultaneamente, surge no espectro, outra banda centrada em mais alta energia, e com maior intensidade. No sistema $KCl:Yb^{2+}$, a 95K, encontram-se duas bandas : em 395nm (banda I) e em 425nm(banda II) , e em temperatura ambiente, encontra-se a banda em 428nm(banda II deslocada em relação ao espectro medido a 95K). As bandas I e II correspondem respectivamente às transições $A_{1g} \rightarrow T_{1u}$ (permitida), e $A_{1g} \rightarrow E_u$, T_{2u} (proibida). Na Figura 7 podemos ver as curvas de luminescência à temperatura ambiente e a 95K e o diagrama de energia da emissão do Yb^{2+} em KCl. Para temperaturas próximas a do He líquido, é possível ver estruturas vibrônicas para as bandas de menor energia do espectro de absorção e também para o espectro de emissão[3].

3.3.2 Íons CN^- e OCN^- em KCl

A presença de íons CN^- e OCN^- em cristais de $KCl:CN^-$ e em outros sistemas que contenham CN^-, é observada através dos espectros de absorção vibracional, na região de 2000 a 2200cm^{-1}. Essas moléculas entram na rede substitucionalmente aos ânions [38]. A molécula CN^- , que possui três ligações covalentes entre o carbono (C) e o nitogênio (N), tem a forma de um elipsóide, sendo que o seu eixo maior se orienta segundo a direção [111] na matriz hospedeira. A presença não intencional da molécula OCN^- se deve provavelmente à contaminação do KCN precursor utilizado na preparação do cristal. Essa molécula possui uma forma linear e assume posição aniônica na rede, orientando-se com seu eixo maior na direção [111].

3.3.3 Yb^{2+} / CN^- em KCl

Tendo em vista o estudo do acoplamento entre centros F e íons moleculares CN^- em cristais de KCl realizado por Luty et al.[4] em 1983, e baseando-se em trabalhos que verificaram uma emissão vibracional do CN^- nos sistemas $KCl:Tl^+:CN^-$ [39], e $KI:Pb^{2+}:CN^-$ [6], Müller investigou o efeito da dupla dopagem Yb^{2+} / CN^- em cristais de KCl[36]. Recentemente, Castro [38] verificou o efeito do acoplamento Yb^{2+} / CN^- em matrizes de KBr e KI.

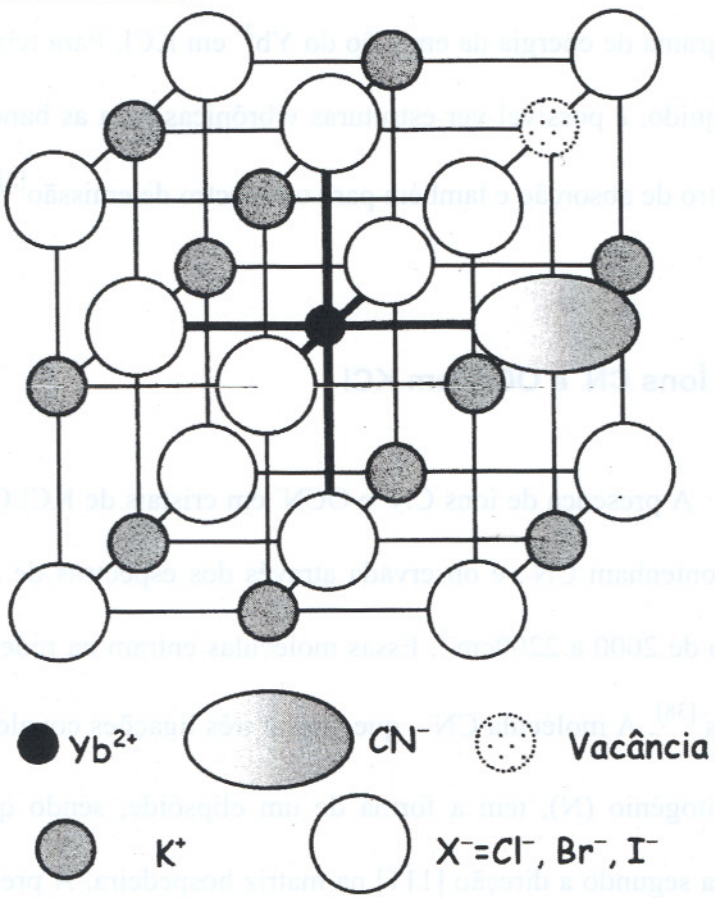


Figura 8 : Geometria adotada por A. C. Castro[38], para o defeito Yb^{2+} / CN^- em halogenetos de potássio.

Tendo observado a interação, com transferência de energia, entre os íons Yb^{2+} e CN^- no cristal de KCl, Müller[36] pôde concluir que a presença de íons moleculares monovalentes CN^- na vizinhança dos íons Yb^{2+} em cristais de KCl altera os níveis de energia desses íons, provocando um conseqüente deslocamento na posição de suas bandas de absorção e emissão eletrônica. Assim, os espectros de absorção e emissão VIS-UV do cristal de KCl com dupla dopagem de Yb^{2+} e CN^-, apresentam bandas resultantes dos defeitos Yb^{2+} / CN^- juntamente com as bandas correspondentes aos íons Yb^{2+} que permanecem isolados no cristal. A observação da emissão vibracional, devido ao CN^-, em torno de 4,8μm confirmou a existência da interação com transferência de energia entre os íons Yb^{2+} e CN^-.

Posteriormente, para comparação entre cristais e filmes do sistema $KCl:Yb^{2+}:CN^-$, apresentaremos resultados mais detalhados com relação à interação do Yb^{2+} / CN^-.

Recentemente, A. C. Castro[38] apresentou um modelo geométrico para representar o defeito Yb^{2+} / CN^- na matriz de KCl, que pode ser visto na Figura 8.

O íon Yb^{2+}, de raio iônico 0,93Å, substitui um potássio, de raio iônico 1,33 Å, na matriz de KCl. Para que a neutralidade da rede seja mantida, faz-se necessária a presença de uma vacância na posição de um cátion vizinho na direção [110]. A simetria do par impureza-vacância (Yb^{2+} e vacância catiônica) é a C_{2v}, devido aos deslocamentos estáticos que ocorrem entre o íon divalente e o centro de carga da vacância. Apesar da simetria C_{2v} estar bem definida, a estrutura eletrônica do Yb^{2+}, em cristais do tipo NaCl, tem sido descrita satisfatoriamente com base na simetria O_h (octaédrica) para estes íons.

O íon cianeto ocupa a posição de ânion na rede, com o eixo maior orientado em uma das oito direções equivalentes <111>. Esta molécula gira livremente entre estas oito posições, quando em temperaturas maiores do que 60K. A presença do íon divalente, como primeiro vizinho, deve bloquear o movimento rotacional, e impor que a nova orientação seja na direção [100]. Por outro lado, a presença do íon cianeto altera a simetria do íon divalente. A simetria do par Yb^{2+} / vacância catiônica é menor do que C_{4v} , quando a vacância ocupa a posição de um cátion mais próximo. Quando a vacância for mantida no mesmo eixo do defeito Yb^{2+} / CN^-, a simetria é realmente C_{4v}.

4. O SISTEMA DE EVAPORAÇÃO E A PRODUÇÃO DE FILMES

4.1 Introdução

Conforme anteriormente dito, a técnica de evaporação térmica é uma das mais utilizadas na preparação de filmes finos, uma vez que pode ser utilizada para uma vasta categoria de materiais disponibilizando altas taxas de crescimento. Para tanto, como parte deste trabalho, incluímos a montagem de um sistema de evaporação, uma vez que a evaporadora existente até então no laboratório dispunha apenas de sistema para evaporação resistiva. Assim, o novo sistema de evaporação poderia possuir um canhão de elétrons para evaporação de materiais de mais alto ponto de fusão, além de proporcionar outros dispositivos para caracterização *in-situ* e estudos relacionados à interação da luz com a matéria. Além do canhão de elétrons, o novo sistema possui eletrodos para evaporação resistiva, sendo possível a co-evaporação (ou evaporação simultânea através dos dois diferentes processos) de diferentes espécies químicas. Mais adiante, na seqüência da apresentação do sistema montado, descreveremos a metodologia de preparação dos filmes.

4.2 Montagem do Sistema de Evaporação

O projeto da evaporadora foi desenvolvido com base na instalação de um canhão de elétrons e de dois pares de eletrodos para evaporação resistiva, além de acessórios tais como: medidor de espessura, dispositivo para aquecimento do substrato e válvula de agulha para controle de evaporação sob atmosfera controlada. A Figura 9 mostra uma visão geral do sistema montado.

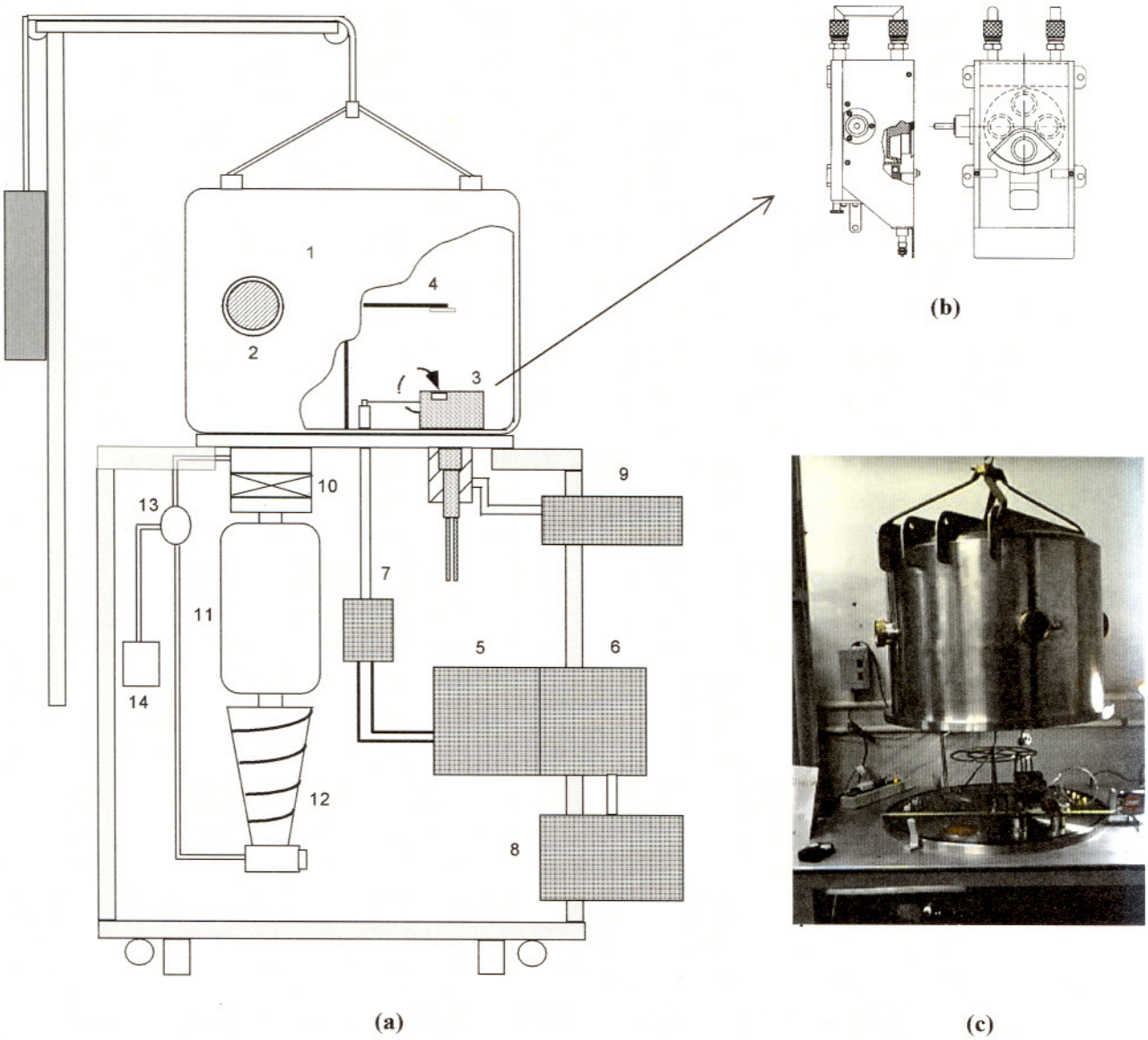


Figura 9 : **(a) Esquema geral do sistema montado. *Câmara de evaporação com vista do canhão de elétrons* : 1 – Campânula; 2 – Janela de vidro; 3 – Canhão de elétrons; 4 – Medidor de espessura. *Instrumentação eletrônica para controle do canhão de elétrons* : 5 – Módulo de controle de tensão e corrente; 6 – Módulo de controle varredura do feixe de elétrons; 7 – Transformador de corrente; 8 – Fonte de alta tensão e módulo de potência; 9 – Posicionador de cadinhos. *Sistema de vácuo* : 10 – Válvula tipo borboleta; 11 – Armadilha de N_2 líquido; 12 – Bomba difusora; 13 – Válvula de três posições; 14 – Bomba mecânica . (b) Vista lateral e frontal do canhão de elétrons. (c) Fotografia da base da evaporadora e da campânula.**

4.2.1 Câmara de Evaporação

O volume interno da câmara de evaporação é de 130 litros. A campânula foi construída utilizando chapa de aço inox 304, com reforços estruturais internos e externos para suportar a pressão atmosférica; possui cinco janelas de vidro na campânula, com diâmetro de 7cm e espessura de 0,6cm, que permitem o monitoramento do processo de evaporação. Possui também quatro janelas de quartzo, de 3cm de diâmetro e de 0,4cm de espessura, na base da evaporadora, possibilitando a irradiação do filme *in-situ* , no substrato, durante ou após a deposição do filme. O disco da base da câmara é de aço inox com diâmetro interno de 60cm e 2,5cm de espessura. O diagrama esquemático da furação da base, mostrando o arranjo das posições dos diferentes componentes instalados, pode ser visualizado na Figura 10.

4.2.1.1 Canhão de Elétrons

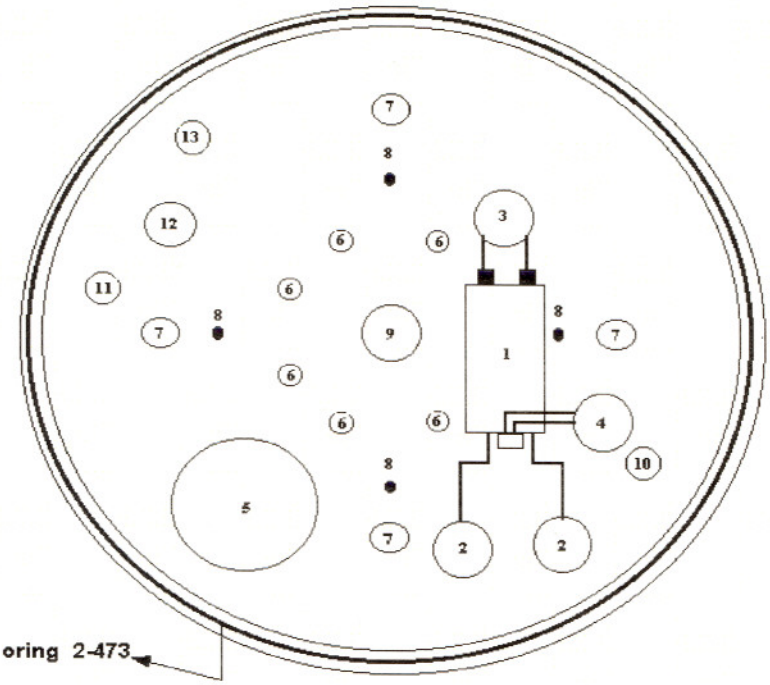
O canhão de elétrons é da Telemark (modelo 231), refrigerado a água (8l/min, 15°C e 4,2kg/cm^2 na entrada) e trabalha na faixa de voltagem de 4 a 10keV, com correntes máximas de 500mA no feixe e 50A no filamento, em pressão de 10^{-6} Torr. O canhão de elétrons é acionado através do módulo de controle que ajusta a tensão e a corrente no filamento. O feixe emitido é direcionado para o cadinho, realizando um giro de 270°, através de um magneto e de guias laterais. A focalização do feixe é fortemente dependente do alinhamento do filamento (tungstênio). A posição, a amplitude e a freqüência de varredura do feixe são controlados no módulo de

varredura. O canhão possui um sistema rotativo com suporte para quatro cadinhos, permitindo a evaporação de multi-camadas. Os cadinhos disponíveis e testados até o momento são de grafite (custo mais baixo e utilização para materiais de mais baixo ponto de fusão), Nb, Mo, Ta e Pt. Os cadinhos de tântalo têm se mostrado uma boa opção para materiais óxidos de mais alto ponto de fusão, e de mais baixo custo do que os cadinhos de platina.

Cadinhos de grafite e tântalo têm sido utilizados respectivamente para a evaporação de halogenetos alcalinos e óxido de zircônia. Dos experimentos feitos até o momento, observamos que a evaporação dos materiais são fortemente dependentes de parâmetros inter-relacionados como: tipo de material, pressão da câmara e intensidade do feixe.

O aterramento do canhão de elétrons merece especial atenção, uma vez que trabalha com tensões elevadas. Respeitando-se as instruções do manual de instalação, o aterramento foi feito através de duas barras de cobre de diâmetro 1,9cm, enterradas e separadas por uma distância de 2,50m. O isolamento das partes energizadas, externas à câmara, foi feita com a Fita Auto Fusão de fabricação Pirelli (nível de isolamento de 69kV).

Problemas de faiscamento no interior da campânula podem ser evitados, observando-se os seguintes ítens : (a) rigorosa limpeza dos elementos do interior da campânula; (b) as distâncias milimétricas na montagem do emissor (cátodo) e alinhamento do filamento; (c) a focalização do feixe sobre o material a ser evaporado; (d) as condições de operação do canhão em relação à pressão no interior da câmara e a corrente do filamento.



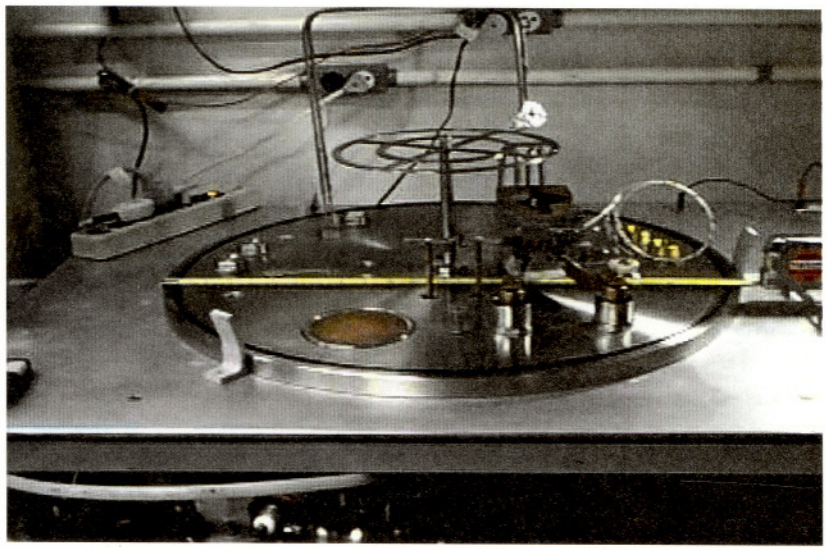


Figura 10 : (a) Diagrama esquemático da base. Localização das flanges e furos passantes na base da campânula para instalação dos dispositivos : (1) Canhão de elétrons; (2) Eletrodos para alimentação do filamento do canhão de elétrons; (3) Tubulação para refrigeração do canhão; (4) Conexão para varredura xy do feixe de elétrons; (5) Flange para conexão do sistema de vácuo; (6) Eletrodos para evaporação resistiva e para alimentação da resistência de aquecimento do substrato; (7) Janela de quartzo para irradiação do filme *in-situ*; (8) Obturador para janela de quartzo; (9) Eixo para suporte do substrato; (10) Válvula para entrada de ar; (11) Válvula para entrada de gases; (12) Medidor de espessura; (13) Termopar.(b) Fotografia da base da evaporadora.

A instrumentação eletrônica para acompanhar o processo de evaporação no canhão compreende : (a) módulo de controle de tensão e corrente no filamento (emissor); (b) módulo de varredura xy do feixe; (c) transformador de alta tensão; (transformador de corrente); (d) posicionador do cadinho. Esses componentes estão representados esquematicamente na Figura 9 .

4.2.1.2 Evaporação Resistiva

O sistema possui 2 pares de eletrodos para evaporação resistiva, com conectores para vácuo, modelo FT-150/133, com flange de 3,38cm da Duniway Stockroam Corporation. A alimentação do cadinho (elemento resistivo) é feita através de um transformador que controla a tensão de entrada através de um varivolt, podendo atingir correntes de até 100A. Neste tipo de evaporação, a adequação da taxa de aquecimento do cadinho para cada material, aliada à pressão no interior da câmara são fatores determinantes para a obtenção do filme.

Em ambos os processos, o substrato é mantido, por meio de um suporte, a 10cm acima da fonte de evaporação. A manipulação de todos os elementos que ficam dentro da câmara deve ser feita com o maior cuidado de limpeza para evitar a contaminação do sistema com impurezas que possam comprometer o processo de evaporação.

4.2.1.3 Temperatura do Substrato

O aquecimento do substrato é feito através de uma resistência de KANTHAL (diâmetro do fio de 0,70mm e potência máxima dissipada de 160W), encaixada em um suporte cerâmico, ligada a um par de passantes para vácuo (FT-150/133) na base da evaporadora. Externamente, a tensão é aplicada aos terminais através de um varivolt. A homogenização da temperatura no substrato é feita através de um suporte cilíndrico de cobre no qual se encaixa o suporte cerâmico com a resistência, sendo que a condução térmica e a isolação elétrica da resistência são otimizadas através de pó de alumina colocada no fundo do suporte de cobre. A leitura da temperatura é feita por um termopar cromel - constantan, colocado em contato com o substrato. Os substratos são encaixados em um suporte de aço inox e colocados em contato com o aquecedor.

4.2.1.4 Medidor de Espessura

Com a finalidade de se monitorar a taxa de deposição e a espessura do filme foi instalado um medidor de espessura da Sycon Instruments (STM – 100 / MF) que utiliza como sensor um cristal de quartzo. O cristal é embutido em um poste de alumínio, refrigerado a água, e colocado próximo ao substrato. Após a utilização dos cristais, sua recuperação (limpeza e deposição de novos eletrodos) é feita na oficina de óptica do IFSC – USP / São Carlos.

O bom funcionamento do medidor de espessura depende do conhecimento prévio de alguns parâmetros referentes ao material a ser evaporado e à geometria do sistema. A verificação das medidas de espessura dos filmes tem sido feita em um

perfilômetro Talystep. As medidas obtidas no perfilômetro são similares à espessura determinada pelas franjas de interferência das medidas de absorção óptica. Para filmes de KCl:Tl, a espessura final indicada pelo medidor de espessura tem variado de 20% em relação às mesmas medidas feitas em um perfilômetro.

4.2.1.5 Outros dispositivos

O sistema conta também com os seguintes dispositivos : (a) válvula de agulha para a entrada de gases, como por exemplo oxigênio, no caso de evaporação de materiais óxidos; (b) válvula para entrada de ar; (c) conjunto de sensores para alto vácuo (Varian 524-2 de catodo frio e vácuo primário (Varian 0531-F0472-301); (d) quatro janelas de quartzo (VP–133–075 da Duniway Stockroom Corporation), na base da evaporadora, com inclinação determinada, para permitir a irradiação ou monitoração *in-situ* do filme durante a sua produção.

4.2.2 Sistema de vácuo

Para trabalhar com pressões de aproximadamente 10^{-6} torr na câmara de evaporação, o sistema possui uma bomba mecânica (DUO 008B da Balzers - Pfeiffer) com capacidade de 2,2l/s e uma bomba difusora (DIF 160I da Balzers) com capacidade de 650l/s. O sistema de vácuo é conectado à base da evaporadora através de um válvula tipo borboleta (BVB 100H/HX da Balzers). Como pode ser visto na Figura 9 , a bomba difusora está conectada a um reservatório de N_2 líquido com capacidade de 2 litros. O conjunto de válvulas permite a abertura e evacuação da câmara sem o desligamento das bombas, isto é, sem a interrupção do vácuo em certas

partes do sistema. Uma vez que são evaporados diversos materiais, que podem contaminar o sistema de vácuo, o bom funcionamento do sistema exige constante manutenção.

Uma estrutura de ferro com tampo de alumínio, suporta toda a estrutura da câmara de evaporação e sistema de vácuo. O suporte do sistema possui quatro pés fixáveis, e pode ser movimentado através de um conjunto de quatro rodas pequenas. Para erguer ou descer a campânula, foi adaptado um sistema de controle de portão automático de garagem, acionado por controle remoto.

Uma das mais significantes contribuições deste trabalho, além de ter disponibilizado o uso do sistema de evaporação para o desenvolvimento de outros trabalhos do grupo e de cooperação com outros pesquisadores, foi tê-lo montado a custos significativamente inferiores aos custos de um sistema comercial de evaporação.

4.3 Produção dos Filmes

4.3.1 $KCl:Tl^+$

Filmes de $KCl:Tl^+$ foram preparados pelo método de evaporação resistiva e através do canhão de elétrons. Em ambos os casos, sais precursores de KCl e TlCl foram pesados e misturados em almofariz, tendo sido investigadas as composições nominais de KCl com 3, 6, 9 e 15 % em mol do dopante TlCl. Particularmente, para a evaporação com feixe de elétrons, após a mistura, os sais foram prensados (prensagem uniaxial) em forma de pastilha cilíndrica de 1,3cm de diâmetro. Foram

utilizados cadinhos de molibdênio (Mo) e grafite, respectivamente para evaporação resistiva e via feixe de elétrons; e substratos de safira (Al_2O_3) e quartzo (SiO_2). As evaporações foram feitas em pressões em torno de 10^{-5} ou 10^{-6} Torr. Os filmes produzidos por evaporação resistiva foram crescidos em substrato a temperatura ambiente; os obtidos por feixe de elétrons, em substratos aquecidos a diferentes temperaturas, variando num intervalo entre 20 a 400^0C.

Os sais de KCl e TlCl possuem ponto de fusão de 770^0C e 430^0C, respectivamente, à pressão normal. Considerando que em pressão de 10^{-6} Torr, o ponto de fusão deve ser em mais baixa temperatura, pode-se dizer que os materiais envolvidos no processo, por serem de baixo ponto de fusão, são de fácil evaporação. Na evaporação resistiva, utilizamos uma corrente máxima de 60A, com uma taxa de 50Å/s. Na evaporação por feixe de elétrons, os parâmetros de evaporação foram 9keV e 3mA (corrente do feixe), sendo a taxa de evaporação de até 100 Å/s.

4.3.2 $KCl:Yb^{2+}:CN^-$

Inicialmente, os filmes foram produzidos por feixe de elétrons, através da evaporação de cristais de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ (KCl + 0,8 % em mol $YbCl_3$ + 0,5 % em mol KCN^-). Em seguida, foram realizados vários experimentos a fim de se obter os filmes a partir dos sais precursores.

Levando-se em conta a dificuldade da incorporação da impureza catiônica divalente por uma rede hospedeira de cátions monovalentes, dois processos foram testados na preparação das pastilhas para evaporação: (a) método de moagem (**M**), (b) método de solução (**S**). Os processos são descritos resumidamente abaixo:

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

(a) Método de Moagem: Sais de KCl, $YbCl_3$ e KCN foram pesados e misturados em moinho rotatório por 2 h e 30 min., utilizando-se acetona e esferas de zircônia como meio de moagem. Após o término da moagem, a mistura foi colocada em uma capela para a evaporação da acetona. A vantagem deste método consiste no fato de se reduzir consideravelmente o tamanho de partículas do pó, favorecendo as reações entre elas;

(b) Método de Solução: Sais de KCl, $YbCl_3$ e KCN foram dissolvidos separadamente em água deionizada. A solução obtida da mistura das três soluções primárias foi mantida em agitação magnética e ligeiro aquecimento, até a sua secagem completa. A vantagem deste processo é que os íons dissolvidos em solução aquosa devem facilitar a incorporação das impurezas pela rede hospedeira, durante o processo de secagem.

Os pós obtidos pelos processos (a) e (b) foram mantidos em estufa a 100^0C por duas horas, e em seguida, colocados em recipiente hermeticamente fechado em presença de silica gel, até a sua prensagem em forma de pastilhas. Os pós foram pastilhados através de prensagem uniaxial. A pastilha referente ao pó obtido pelo método de moagem foi sinterizada em fluxo de Argônio, por 2 h e 30min. a 450^0C. A taxa de aquecimento foi de 5^0C / min e o resfriamento lento.

Essas pastilhas foram colocadas em cadinho de nióbio e evaporadas por feixe de elétrons em substratos de quartzo aquecidos em temperaturas variando desde 25^0C a 400^0C. As concentrações nominais de dopantes ($YbCl_3$ e KCN) utilizadas foram de 3% em mol para cada um deles. Os parâmetros de evaporação foram de 9keV e 2mA, produzindo uma taxa de evaporação de até 100 Å/s.

Foram crescidos filmes de diferentes espessuras, sendo que na evaporação resistiva a espessura variou de 0,5 a 1 μm e na evaporação por feixe de elétrons foram produzidos filmes de até 5μm de espessura.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 Introdução

A fim de tentar relacionar a estrutura cristalina do filme e a morfologia dos grãos com as propriedades ópticas apresentadas pelos sistemas $KCl:Tl^{+}$ e $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$, as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras foram : (a) absorção óptica, na faixa do espectro que compreende o visível e o ultra-violeta próximo, sendo que o filme de $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$ também foi analisado na região do infra-vermelho para a verificação da presença do CN^{-} e OCN^{-}; (b) luminescência, para detecção das bandas de emissão do Yb^{2+} e Yb^{2+} / CN^{-}, no UV próximo e no visível, respectivamente ; (c) difração de raios X (DRX) para determinação da estrutura cristalina e parâmetro de rede; (d) microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da morfologia dos grãos; (e) espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) para a verificação quantitativa da composição dos filmes e da presença de impurezas indesejáveis.

5.2 Caracterização Óptica

5.2.1 Absorção Óptica[40]

A técnica de absorção óptica, aplicada à região do Ultra-Violeta e Visível, foi utilizada nos filmes policristalinos de (KCl + TlCl), a fim de: (a) observar as bandas de absorção na região do UV devido à presença de Tl^{+} na rede de KCl; (b) comparar

as propriedades ópticas desse sistema ($KCl:Tl^+$) nas formas de filme policristalino e em monocristais.

A medida de absorção óptica é fundamental no cálculo da força do oscilador (f), que representa a probabilidade de transição do elétron entre diferentes níveis de energia. A força do oscilador pode ser calculada pela fórmula de Smákula [1], dada por:

$$f = 0{,}87 \times 10^{17}\left(\frac{n}{n^2+2}\right) \times 1240\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) \times 2{,}303\left(\frac{D.O.}{N \times e}\right) \qquad \textbf{(17)}$$

onde : n é o índice de refração do material no comprimento de onda no qual acontece o máximo de absorção; λ_1 e λ_2 (em nm) são os comprimentos de onda correspondentes à largura à meia altura da banda; *D.O.* é a densidade óptica obtida pelo espectro de absorção; N é a concentração de íons Tl^+ (em átomos/cm^3) obtida através das medidas de energia dispersiva de raios X (EDX); e é a espessura do filme em centímetros. A constante 0,87 x 10^{17}, em cm^{-1}, relaciona-se à forma da curva, que neste caso assumimos ser uma Gaussiana. Para os casos em que a forma da curva da banda de absorção for uma Lorentziana, a constante assume o valor de 1,29 x $10^{17}cm^{-1}$.

As medidas de absorção óptica na região do visível e ultra-violeta próximo foram feitas em um espectrofotômetro CARY 17, à temperatura ambiente e algumas vezes à temperatura de nitrogênio líquido. A medida de absorção óptica em baixas temperaturas possibilita a visualização de bandas laterais e linhas vibrônicas características do material. Comparando-se as posições dos picos das bandas de absorção dos filmes com o espectro de cristais, pode-se verificar a presença da

impureza Tl^+ na rede de KCl. Também foi possível observar o aumento da intensidade do pico de absorção em função da concentração de TlCl utilizada na produção do filme. Comparamos a cristalinidade de filmes produzidos com diferentes concentrações de dopante, crescidos em substratos a diferentes temperaturas e submetidos a sucessivos tratamentos térmicos, através da medida da largura à meia altura da banda de absorção. A cristalinidade e a meia largura são parâmetros inversamente proporcionais: a cristalinidade aumenta à medida que a meia largura se estreita. Foi possível determinar a espessura de alguns filmes através das franjas de interferência presentes na região do espectro visível.

A presença não intencional de íons moleculares OCN^- , em filmes de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$, pode ser detectada através de medidas de absorção óptica feita na faixa do infra-vermelho. Essas medidas foram feitas em um espectrofotômetro BOMEN DA8, em temperatura ambiente.

5.2.2 Luminescência[38]

As medidas de luminescência foram feitas utilizando-se a técnica do *lock in*, sendo que a montagem do sistema de medidas e de aquisição de dados foram feitas pelo Dr. Antonio Carlos Castro e Ms. Fábio Simões Vicente. O esquema da montagem experimental utilizada pode ser vista na Figura 11. As medidas foram realizadas, a temperatura ambiente, em filmes de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ obtidos pelos dois diferentes processos citados anteriormente. Também foram feitas medidas de luminescência em filmes crescidos em substratos a diferentes temperaturas.

Para que fosse possível fazer as medidas de luminescência, os filmes foram produzidos com espessura em torno de 3μm ou maior, sendo que o feixe de excitação foi direcionado de baixo para cima e com incidência rasante aos filmes e a verificação da emissão foi analisada perpendicularmente ao feixe de excitação.

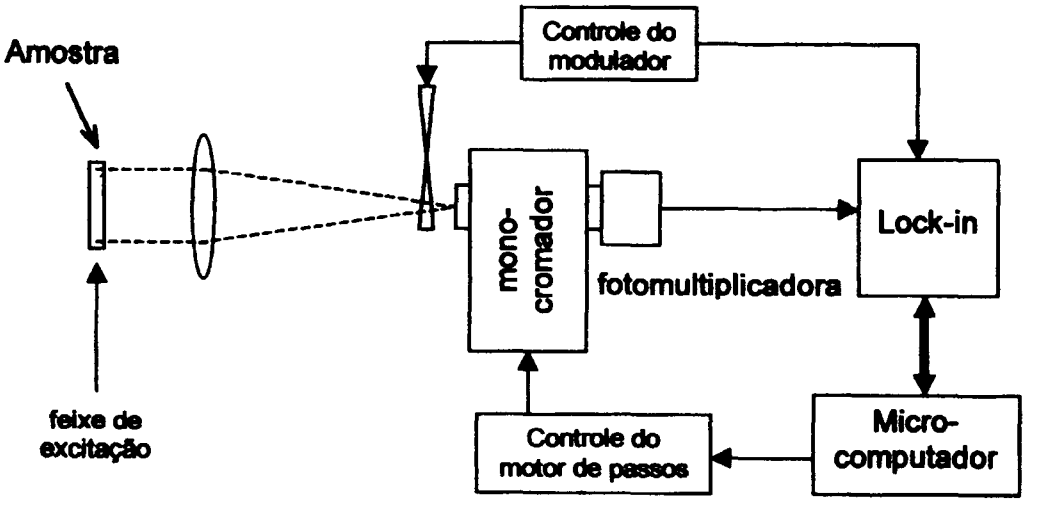


Figura 11 : Diagrama esquemático do sistema para aquisição dos espectros de luminescência[38].

A excitação dos filmes foi feita através de um laser de Kr^+ INNOVA 200 ou de um laser de Argônio SPECTRA-PHYSICS 165. Do laser de Kr^+ foram utilizadas as emissões no MLUV (337,5 - 356,4nm) e do laser de Argônio, as linhas 458 e 476nm. A emissão dos filmes, após ter sido modulada por um modulador eletro-mecânico, é coletada por um monocromador (Thermo Jarrel Ash 0,27m) e detectada por uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955 e um Lock-in SR 530 acoplado ao sistema de aquisição de dados.

Não foi possível medir a luminescência dos filmes de $KCl:Tl^+$, pois não dispunhamos de fonte de excitação para a faixa do UV na região em torno de 240nm, necessária para a excitação do referido sistema.

5.3 Caracterização Estrutural e Morfológica

5.3.1 Difração de raios X (DRX) [45]

O padrão de difração de raios X de uma substância é determinado pela sua estrutura cristalina, mais especificamente, a forma e o tamanho da célula unitária determinam as posições angulares das linhas de difração, e o arranjo dos átomos na célula determinam as suas intensidades.

A técnica mais simples para se obter dados de difração de raios X é o chamado método do pó. Neste caso, o pó é uma massa de diminutos cristais aleatoriamente orientados. A seguir apresentamos alguns princípios básicos envolvidos na determinação de estruturas cristalinas e como eles podem ser aplicados na solução de estruturas cúbicas.

A estrutura cristalina e o parâmetro de rede do material que compõem o filme foram determinados por difração de raios X, através de um difratômetro RIGAKU, com emissão da linha $K\alpha$ do cobre em 1,5418Å e intervalo de varredura (2θ) de 5 a 80^0. Apesar dessa técnica não ser ideal para medidas em filmes, uma vez que não se trata de incidência rasante, pode ser empregada, pois foi utilizada comparativamente entre grupos de amostras. Os grupos de amostras referem-se a filmes produzidos com

diferentes concentrações de dopante e crescidos em substratos a diferentes temperaturas.

Quando um feixe de raios X atinge uma amostra cristalina pulverizada, a lei de Bragg é satisfeita para alguns cristalitos:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\,\mathrm{sen}\,\theta \qquad \textbf{(18)}$$

onde, n é a ordem da reflexão; λ é o comprimento de onda dos raios X monocromáticos; d_{hkl} é o espaçamento interplanar do cristal; $h\ k\ l$ são os índices de Miller do plano e θ é o ângulo de Bragg.

O espaçamento interplanar d_{hkl} é uma função dos índices dos planos e dos parâmetros da rede (a, b, c, α, β, γ). A relação exata depende do sistema cristalino em estudo e para sistemas cúbicos tem a forma :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \textbf{(19)}$$

onde $\boldsymbol{a}$ é o parâmetro da cela unitária.

Combinando-se as equações acima, encontra-se :

$$\mathrm{sen}^2\,\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left(h^2 + k^2 + l^2\right) \qquad \textbf{(20)}$$

sendo, $\boldsymbol{h^2 + k^2 + l^2 = s}$ sempre um número inteiro e $\boldsymbol{\lambda^2/4a^2}$, uma constante para qualquer linha de difração. Indexar o difratograma de uma substância cúbica consiste em se achar um conjunto de inteiros $\boldsymbol{s}$ que satisfaça a igualdade acima. Uma vez encontrados os $\boldsymbol{s}$ inteiros, os índices $h,\ k,\ l$ de cada uma das linhas do espectro de difração pode ser determinado. Cada um dos quatro tipos de rede cúbica comum tem uma seqüência de linhas de difração, descrita por valores seqüenciais de s :

- cúbica simples: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16...

- cúbica de corpo centrado: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16...

- cúbica de face centrada: 3, 4, 8, 11, 12, 16...

- cúbica do diamante: 3, 8, 11, 16...

As seqüências características acima são utilizadas na identificação dos compostos.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e tamanho de grãos dos filmes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, através de um microscópio eletrônico ZEISS 960, operando em 20kV, sendo que sobre os filmes analisados foram depositadas camadas de Au, para garantir que não houvesse o acúmulo de cargas na superfície do filme. Foram analisados filmes de diferentes concentrações de TlCl e filmes crescidos em substratos a diferentes temperaturas. Foram analisadas imagens com 10.000 e 20.000 vezes de aumento.

O cálculo do tamanho de grão foi feito com o auxílio dos programas PSPS[41] e GIMP [42], através de um valor médio obtido a partir da medida de vários grãos, ao longo do eixo de maior comprimento.

5.4 Outras caracterizações

5.4.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A microanálise quantitativa dos filmes foi feita por espectroscopia dispersiva de raios X, em um microanalisador de raios X da Link Analitical, modelo QX 2000, acoplado ao MEV anteriormente citado. O uso desta técnica, associada às medidas de absorção óptica, permitiu a determinação quantitativa de íons de K^+, Cl^- e Tl^+, através da qual foi possível o cálculo da força do oscilador para a banda de absorção do Tl^+ na rede de KCl.

5.4.2 Medidas de espessura

Para determinar a espessura dos filmes foram utilizados três processos : (a) interferometria; (b) perfilômetro (Talystep); (c) oscilador de quartzo.

A interferometria é um processo óptico que leva em conta a diferença de caminho entre dois feixes de luz transmitidos ou refletidos em um sistema (no caso : filme + substrato).

De acordo com a Figura 12, a espessura do filme pode ser determinada através do padrão de interferência observado no espectro de absorção através da expressão:

$$d = \frac{\Delta N \lambda_i \lambda_j}{2(\lambda_j n_{2i} \cos\theta_{2i} - \lambda_i n_{2j} \cos\theta_{2j})} \qquad \textbf{(21)}$$

onde ΔN é o número de máximos de interferência entre λ_i e λ_j e n_{2i} e n_{2j} o índice de refração do material para cada respectivo comprimento de onda[43] .

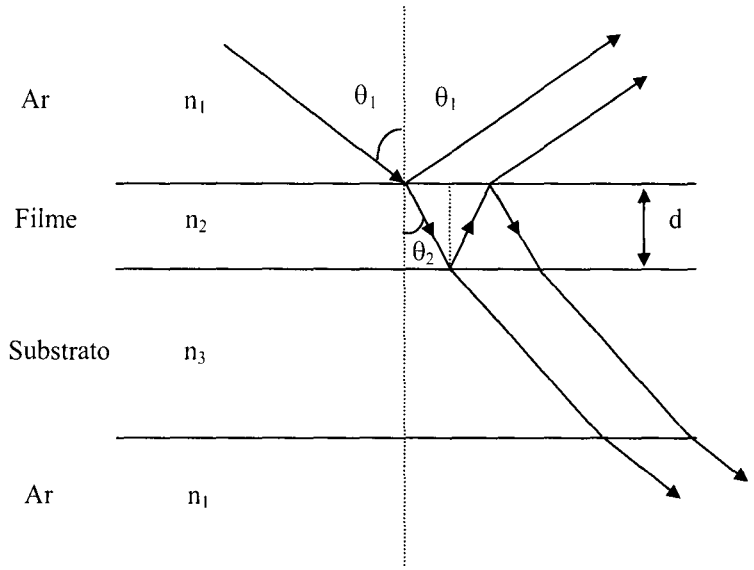


Figura 12 : Diagrama esquemático mostrando a incidência , reflexão e refração da luz sobre um filme fino, gerando o fenômeno de franjas de interferência.

O perfilômetro é um equipamento comercial que analisa o perfil de uma superfície através de uma ponta diamantada, fazendo indicações de degraus de até dezenas de Angstrons. A espessura dos filmes foi medida através de um perfilômetro Talystep.

O oscilador de quartzo (medidor de espessura comercial) utiliza o princípio do cristal piezoelétrico, associando a massa incorporada pela evaporação à freqüência de oscilação e ao sinal elétrico. Conforme descrito anteriormente na seção 4.2.1.4, no sistema montado para a evaporação dos filmes, foi instalado um medidor de espessura da Sycon Instruments.

As técnicas utilizadas para caracterização encontram-se instaladas no IFSC / USP – São Carlos.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Introdução

Os resultados apresentados a seguir referem-se à dopagem do sistema KCl, na forma de filme policristalino, com impureza monovalente (Tl^+) e divalente (Yb^{2+}), e sob dupla dopagem (Yb^{2+} e CN^-). O comportamento das propriedades ópticas (absorção e luminescência) dos filmes são comparáveis aos cristais dos mesmos materiais. A dopagem de TlCl nos haletos de potássio KBr e KI também foi realizada, verificando-se analogamente para os três sistemas (KCl, KBr e KI) a presença das bandas de absorção óptica no UV, devido às transições eletrônicas $ns^2 \rightarrow nsnp$ do íon Tl^+ na rede cúbica, já amplamente estudada em cristais dos mesmos sistemas[1]. A opção de se trabalhar com o KCl foi devido principalmente a dois fatores: o KCl ser menos higroscópico do que o KBr e o KI e o conhecimento prévio em torno do sistema $KCl:Yb^{2+}:CN^-$, para comparações posteriores.

6.2 O Sistema $KCl:Tl^+$

6.2.1 Efeito da Concentração de TlCl nos Filmes de $KCl:Tl^+$

Monocristais de $KCl:Tl^+$ apresentam bandas de absorção óptica em 247, 209 e 195nm, chamadas respectivamente de A, B e C; as bandas D_1 e D_2 encontram-se respectivamente em 184 e 169nm.

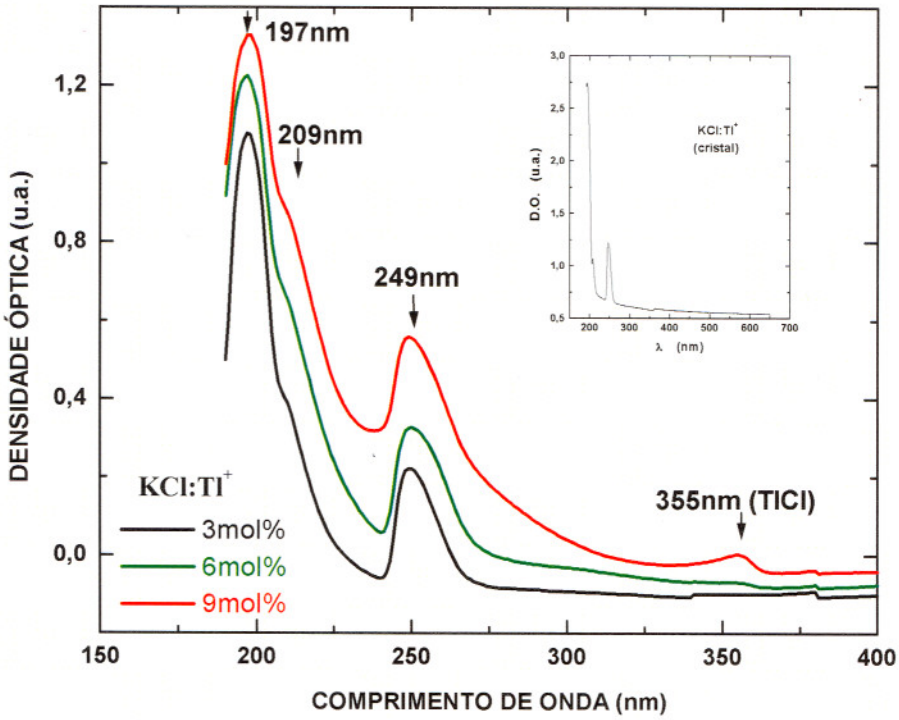


Figura 13 : Espectros de absorção óptica de filmes de KCl:Tl$^+$, produzidos por evaporação resistiva, com diferentes concentrações de impurezas, à temperatura ambiente.

Neste trabalho, os filmes policristalinos produzidos por evaporação resistiva apresentaram bandas de absorção similares às observadas em monocristais, como pode ser visto na Figura 13. Observou-se que se a concentração nominal de impurezas (TlCl) aumenta de 3 para 6 e 9 % em mol , a intensidade de absorção integrada, que representa a área sob a banda de absorção, e a largura à meia altura das bandas, aumentam também. Esses parâmetros (área sob a curva e largura à meia altura) foram determinados para a banda de absorção em 249nm, a partir do ajuste das referidas bandas através de uma gaussiana, utilizando-se o programa *Origin*. O processo de ajuste por uma gaussiana foi possível após a subtração da linha de base que corresponde ao espectro de absorção do filme de KCl puro. A banda de absorção em 355nm, observada claramente na curva referente à dopagem de 9 % em

mol da Figura 13, pode ser atribuída à presença de grãos de TlCl no filme, pois filmes de TlCl puros apresentaram banda de absorção similar.

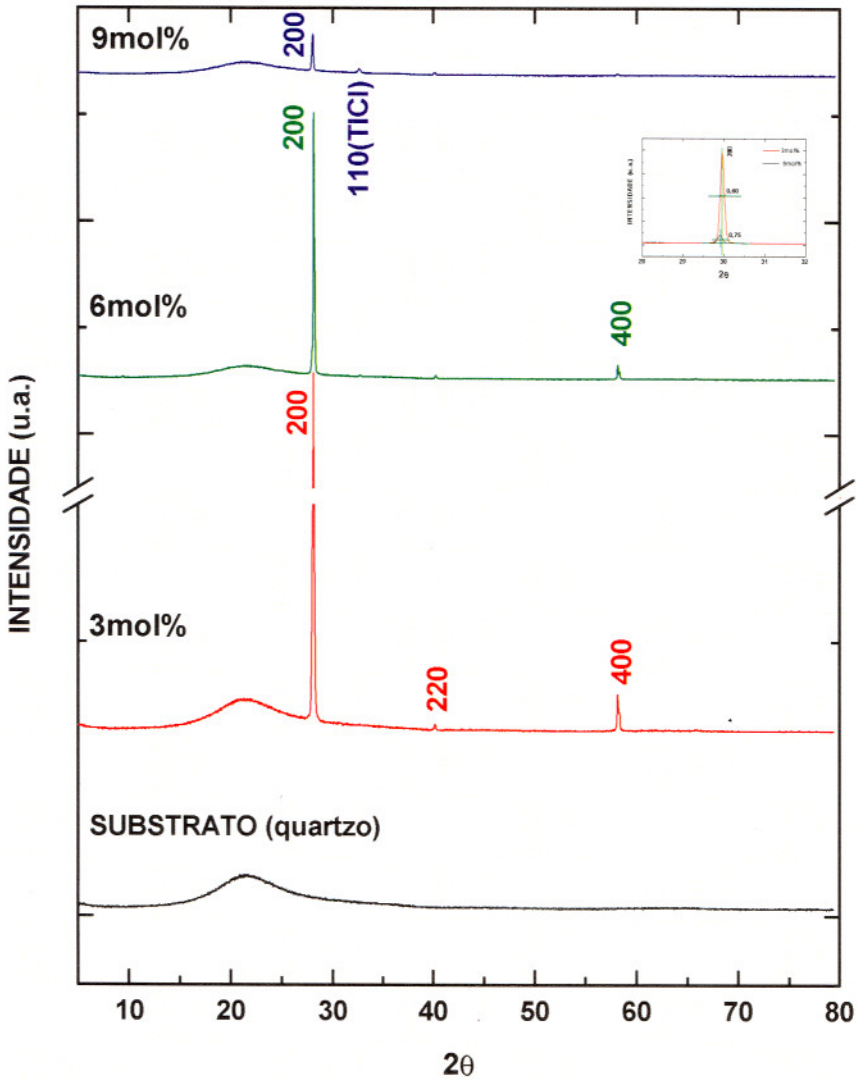


Figura 14 : Difratogramas de raios X de filmes de KCl:Tl^{+} com 3, 6 e 9 % em mol de impurezas e do substrato de quartzo utilizado. Na inserção comparamos a medida da largura à meia altura do pico de difração para as amostras de 3 e 9 % em mol de impurezas.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA

A concentração efetiva de impureza Tl^+, para o filme de concentração nominal de 3 % em mol, foi determinada com o auxílio da técnica de EDX e está em torno de 10^{20} átomos/cm^3. A força do oscilador da banda em 197nm, calculada a partir da concentração de 10^{20} átomos/cm^3, é de 0,8. Para cristais, o valor é próximo da unidade, indicando que a banda de absorção no filme é realmente comparável a do monocristal. A força do oscilador representa a probabilidade de transição do elétron. A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X dos filmes com 3, 6 e 9 % em mol de TlCl. A banda larga, centrada em aproximadamente 25^0, é referente ao quartzo amorfo (SUPRASIL) utilizado como substrato. Com a indexação das linhas do difratograma, pode-se verificar que os planos de reflexão são devido à estrutura cúbica de face centrada (cfc) e o parâmetro de rede calculado foi de 6,307Å para 3% em mol, 6,306 Å para 6% em mol e 6,313 Å para 9 % em mol. Sendo o parâmetro de rede do cristal de KCl de 6,293 Å , podemos supor que a presença do íon Tl^+ pode estar causando deformação na rede cristalina, provocando uma mudança no parâmetro de rede, devido à diferença entre os raios iônicos dos íons Tl^+ e K^+, respectivamente de 1,48 e 1,33 Å. Quando a concentração de impureza diminui de 9 para 3% em mol, pode ser observado através da Figura 14, que ocorre um crescimento preferencial de grãos favorecendo a difração no plano de reflexão <200>, aumentando sua intensidade, além da largura à meia altura do pico de difração diminuir. A largura à meia altura dos picos de difração foram calculados através do programa origin e poder ser visualizada através da inserção na Figura 14. Isto significa que a cristalinidade dos grãos torna-se melhor para uma menor concentração de impureza, confirmando a observação feita pelo espectro de absorção óptica. O plano de reflexão <110>, observado no difratograma corresponde aos grãos puros de TlCl, confirmando o resultado da banda de absorção óptica em 355nm que foi apresentado anteriormente na Figura 13. Através dos dois diagramas de fase disponíveis para o sistema KCl – TlCl [44] e apresentados na Figura 15, pode-se observar que por um lado, o diagrama (a) apresenta o sistema como uma solução sólida para quaisquer concentrações de TlCl em KCl ou vice-versa, enquanto que o diagrama (b) indica a presença de uma mistura de fases em algumas regiões do diagrama, porém sem identificá-las. Ambos os diagramas apresentam dados para

temperaturas maiores de 300^0C, impossibilitando uma análise mais detalhada do comportamento da mistura ou da solução sólida em temperatura ambiente.

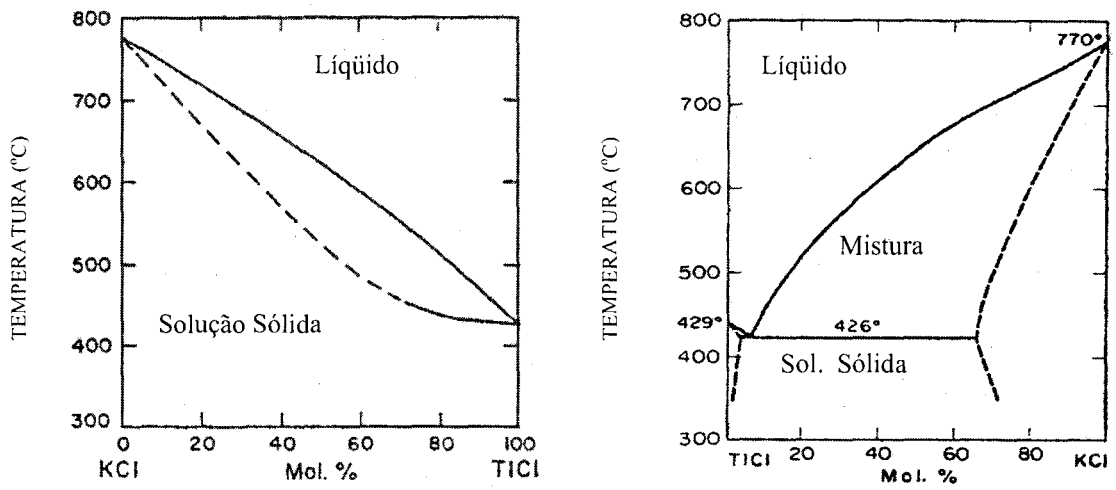


Figura 15 : Diagramas de fase (temperatura x composição) do sistema KCl – TlCl [44]

Os diagramas mostrados na Figura 15, não podem contribuir de forma efetiva na interpretação dos resultados dos filmes de $KCl:Tl^+$, pois foram elaborados à pressão normal. Uma vez que trabalhamos em pressões da ordem de 10^{-5}Torr durante a evaporação, provavelmente as linhas do diagrama devem se deslocar de suas posições originais. A análise nas extremidades dos diagramas, devido a baixa concentração nominal de TlCl nos filmes, também prejudica a sua interpretação, pois poderíamos estar avaliando uma região contida na margem de erro do diagrama. Além disso, os diagramas não podem ser representativos da transição sólido – líquido – vapor no processo de evaporação dos filmes, visto que se tratam de diagramas de equilíbrio. Por outro lado, o pico de absorção óptica em 355nm e a presença do plano de difração <110> na medida de DRX, no filme com 9% em mol, atribuídos à presença de grãos puros de TlCl nos filmes, indicam a presença de pelo menos três

fases : (a) KCl, (b) KCl:Tl^+ e (c) TlCl. Ao traçar o gráfico do parâmetro de rede calculado para os filmes em função da concentração de TlCl utilizada (Figura 16), não foi possível observar um comportamento linear típico de soluções sólidas (Lei de Vegard [45]), reforçando a idéia de que o filme constitui-se de uma mistura de fases.

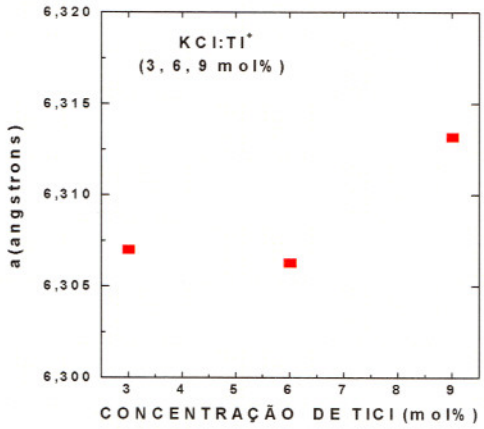


Figura 16 : Parâmetro de rede em função da concentração de TlCl nos filmes de KCl:Tl^+

Micrografias típicas dos filmes de KCl dopados com TlCl são mostradas na Figura 17. Filmes com menor concentração de impureza apresentam superfície mais uniforme, sendo os grãos mais homogêneos do que nos filmes com maior concentração de impureza. O tamanho dos grãos está entre 100 e 500nm. A superfície do filme com 9% em mol de concentração nominal de impureza tem muito mais grãos menores do que o filme com 3% em mol.

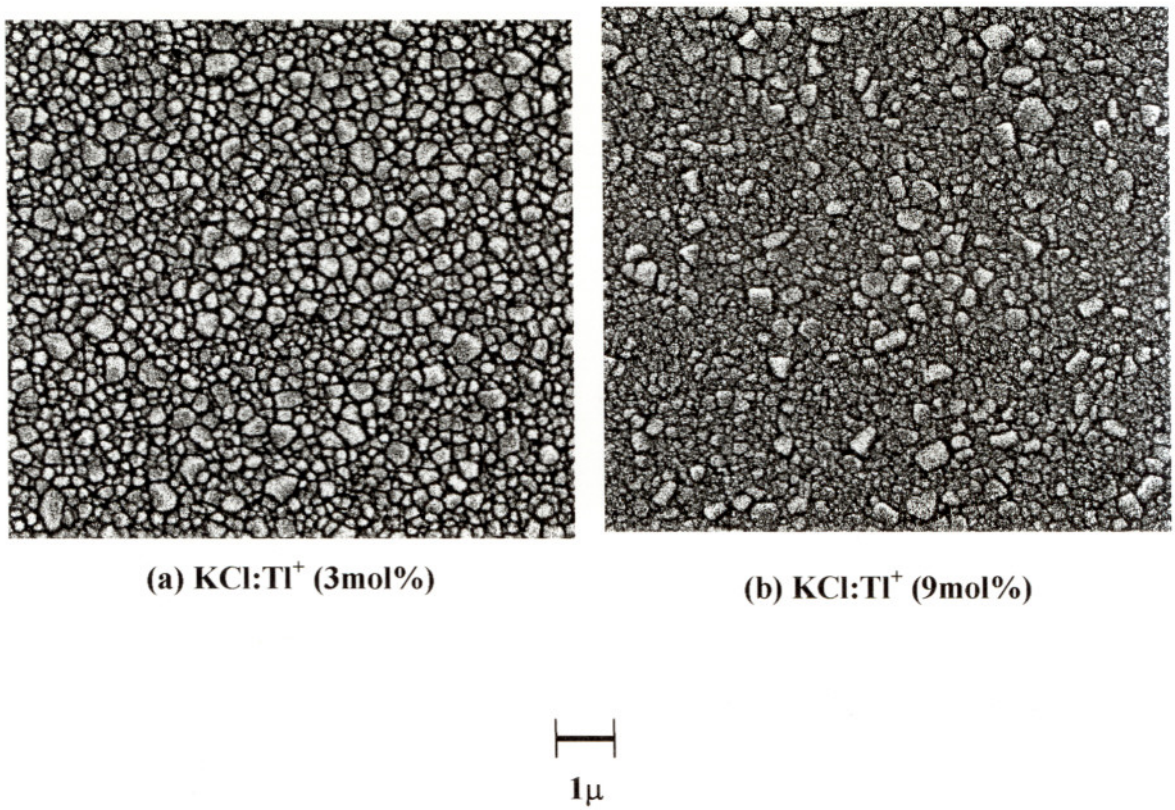


Figura 17 : Micrografias [18] dos filmes de KCl:Tl^+ com 3 e 9% em mol de concentração de impurezas, cujos difratogramas aparecem na Figura 13 (aumento = 10.000x).

Verificou-se também que a morfologia dos grãos dos filmes não depende do fato de se utilizar substrato de safira ou quartzo. O aumento do número de grãos menores no filme com maior concentração de impurezas, com conseqüente aumento de contornos de grãos, produz uma maior dispersão da luz incidente sobre o filme. Esse fato pode ser confirmado através das curvas de absorção óptica que apresentam uma elevação da linha de base para filmes com maior concentração de impurezas.

Os resultados indicam que para uma maior concentração de dopante, os filmes apresentam:

(a) aumento da intensidade da absorção integrada (área sob a curva) das bandas de absorção óptica;

(b) aumento da largura à meia altura da banda de absorção, cujo comportamento é linear com a concentração nominal da impureza Figura 18;

(c) diminuição do crescimento preferencial de grãos na direção que favorece o plano de difração <200>, e aumento da largura à meia altura do pico de difração. O crescimento preferencial é facilmente observado com a diminuição da concentração da impurezas;

(d) maior número de grãos menores do que nos filmes com menor concentração de impureza, causando um aumento de contornos de grãos.

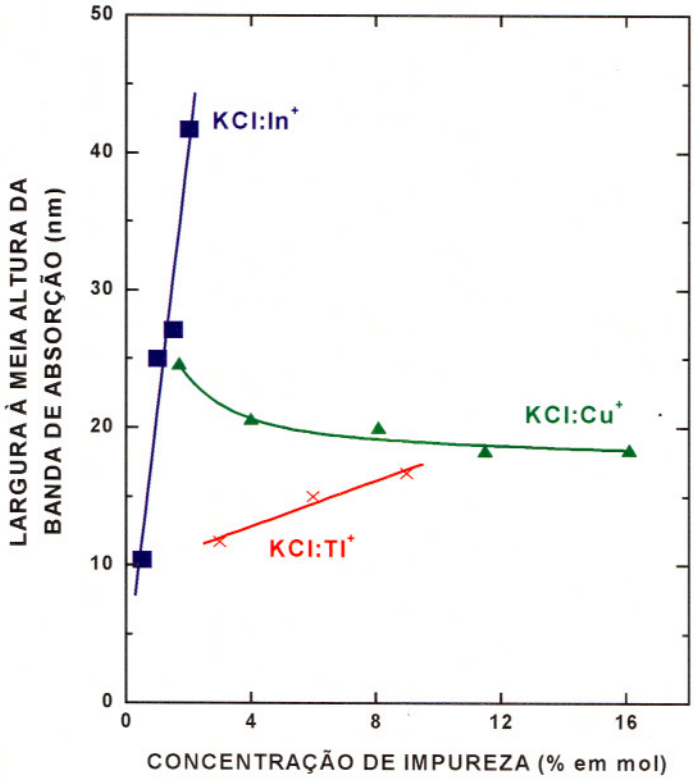


Figura 18 : Comportamento da largura à meia altura da banda de absorção[18] de filmes de $KCl:Tl^+$, $KCl:In^+$ e $KCl:Cu^+$.

Estas observações indicam que o aumento da concentração de impureza nesses filmes causa uma diminuição da cristalinidade da amostra, explicado pelo aumento da largura à meia altura da banda de absorção em 247nm, pela diminuição do crescimento preferencial de grãos e aumento da largura à meia altura do pico de difração e ainda pelo aumento de contornos de grãos devido ao aumento do número de grãos menores observado na superfície do filme.

Resultados semelhantes também foram obtidos para filmes de $KCl:In^+$ [18], porém os trabalhos de Oliveira [46] para o sistema $KCl:Cu^+$ mostraram resultados opostos indicando que o aumento da impureza de 3 para 16% em mol causam um aumento na área da banda de absorção óptica, porém uma diminuição da largura à meia altura da banda, como pode ser visualizado na Figura 18. Um dos fatores que certamente contribui para a explicação deste comportamento é a grande diferença entre os raios iônicos dos dopantes Cu^+ (0,96Å), In^+ (1,32 Å) e Tl^+ (1,48 Å) e do cátion da rede hospedeira : K^+ (1,33 Å). Estes resultados foram apresentados no Symposium on Defect Dependent Processes in Insulators and Semiconductors, Campos do Jordão, SP, Brasil, 31 / 07 a 04 / 08 /97 e publicados conforme referência [18].

6.2.2 Evaporação Resistiva e por Feixe de Elétrons

A evaporação térmica, conforme explicado anteriormente na secção 2.3 do capítulo 2, pode ser obtida basicamente através de dois processos: evaporação

resistiva e evaporação via canhão de elétrons. Os filmes analisados até o momento foram produzidos por evaporação resistiva. Foram, então, crescidos filmes de KCl com 3, 9 e 15% em mol de TlCl, por evaporação resistiva e via feixe de elétrons, a fim de se comparar suas respectivas propriedades e se escolher a concentração e o método de preparação mais adequados para os experimentos seguintes.

Na Figura 19 pode-se comparar os coeficientes de absorção óptica dos filmes crescidos a partir dos dois diferentes processos. Esses filmes possuem espessuras em torno de 0,5μm, e a observação das curvas indica que a amostra crescida por feixe de elétrons, com 3 % em mol de TlCl, apresenta boa transparência na região do visível e uma incorporação de impureza Tl^+ comparável a dos filmes produzidos por evaporação resistiva com 9 e 15 % em mol de concentração nominal de TlCl. Os filmes produzidos por ambas as técnicas, com 9 e 15 % em mol de TlCl, apresentam a formação de mais de uma fase, além do aumento da dispersão.

A investigação dos filmes produzidos por feixe de elétrons com diferentes concentrações de dopante, através da técnica de microscopia de força atômica (MFA), mostrou que os filmes crescidos com a menor concentração de dopante (3 % em mol) apresentam grãos maiores do que os filmes produzidos com maiores concentrações de dopante. Na Figura 20 podemos comparar em relevo e duas dimensões, as micrografias de MFA dos filmes com 3 e 9 % em mol de TlCl preparados por feixe de elétrons e observamos que o diâmetro médio de grão diminui e a rugosidade da superfície aumenta quando se aumenta a concentração de impureza. A rugosidade quadrática média é um parâmetro determinado através da técnica de microscopia de força atômica, a partir da análise do perfil ponto a ponto da superfície.

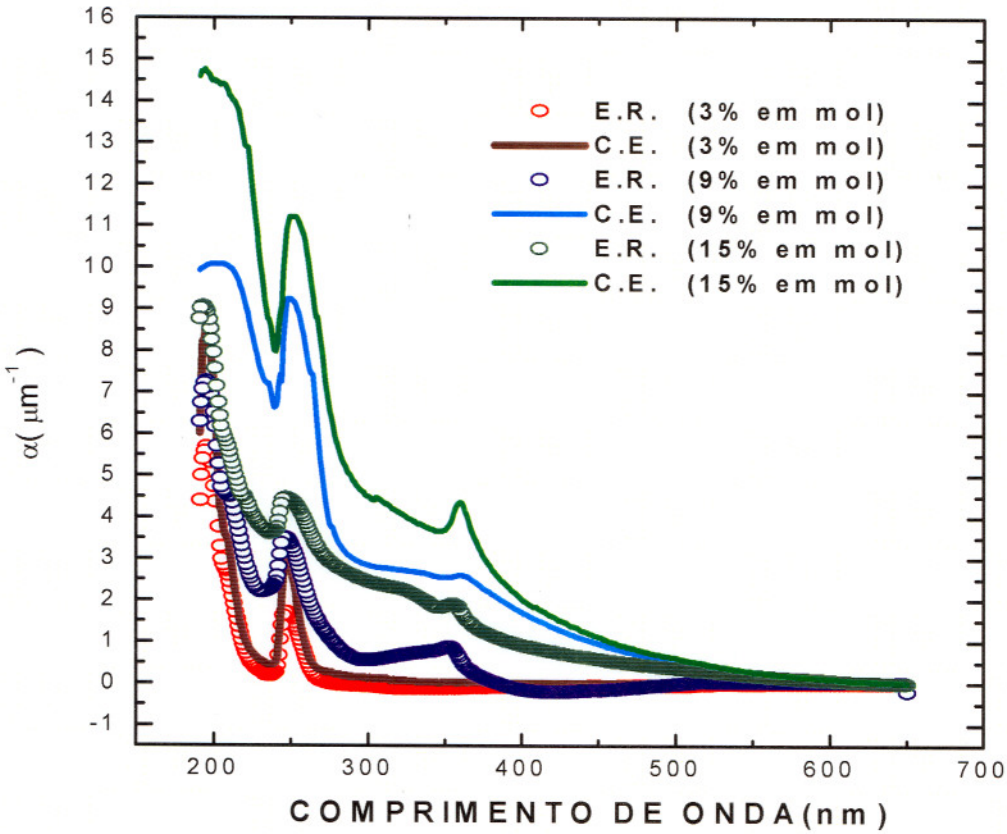


Figura 19 : Curvas do coeficiente de absorção óptica de filmes crescidos por evaporação resistiva (E.R.) e via canhão de elétrons (C.E.), com diferentes concentrações de dopante.

Paralelamente, pode-se comparar estas micrografias (Figura 20) com as mostradas na Figura 17 (filmes com 3 e 9% em mol de TlCl crescidos por evaporação resistiva), e então verificar que os filmes produzidos por feixe de elétrons apresentam grãos muito maiores do que os filmes crescidos por evaporação resistiva.

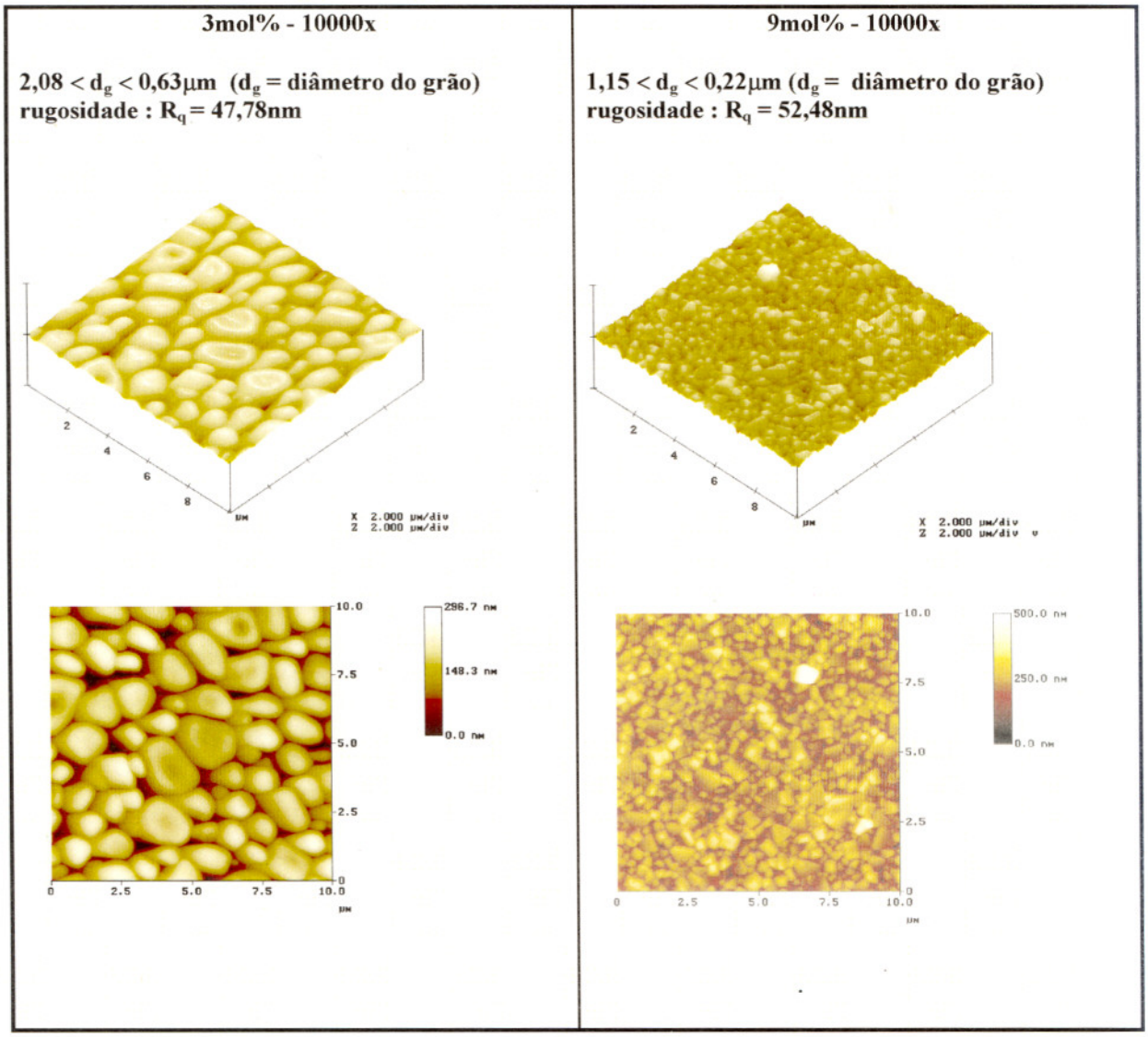


Figura 20 : Micrografias de MFA em relevo e superfície de filmes crescidos por feixe de elétrons com 3 e 9 % em mol de TlCl. Na figura, d_g e R_q representam respectivamente o diâmetro do grão e a rugosidade quadrática média.

As medidas de EDX feitas nos dois conjuntos de amostras analisadas nesta seção podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1 : Resultados de EDX de filmes crescidos por evaporação resistiva (E.R.) e através de canhão de elétrons (C.E.), para 3, 9 e 15% em mol de concentrações nominais de TlCl. Os valores apresentados na tabela são dados em % de átomos.

	3% em mol		9% em mol		15% em mol	
	E.R.	C.E.	E.R.	C.E.	E.R.	C.E.
K^+(%at.)	49,7	51,5	44,1	40,7	40,2	37,1
Tl^+(%at.)	2,8	1,6	6,8	9,7	10,2	12,6
Cl^-(%at.)	47,5	46,9	49,2	49,6	49,7	50,3

A razão entre as quantidades presentes de Tl^+ e K^+ nos filmes, são : 0,06 e 0,03 para 3% em mol, respectivamente para evaporação resistiva e para feixe de elétrons; aproximadamente 0,2 e 0,3 ,respectivamente para 9 e 15% em mol, tanto para evaporação resistiva quanto para feixe de elétrons. Estes resultados indicam que 6 e 3% das posições de K^+ são ocupadas por íons Tl^+, 20% e 30%, respectivamente para 3, 9 e 15% em mol de concentração nominal de TlCl. A quantidade de Tl^+ presente nos filmes parece não justificar as diferenças observadas nos espectros de absorção óptica, pois os filmes produzidos por feixe de elétrons possuem maior coeficiente de absorção, ainda que não possuam uma quantidade maior de Tl^+.

Porém, os íons de Tl^+ detectados pela medida de absorção óptica compreendem aqueles íons que, estando inseridos como impurezas na rede de KCl, alteram seu comportamento devido à presença do campo cristalino do material hospedeiro.

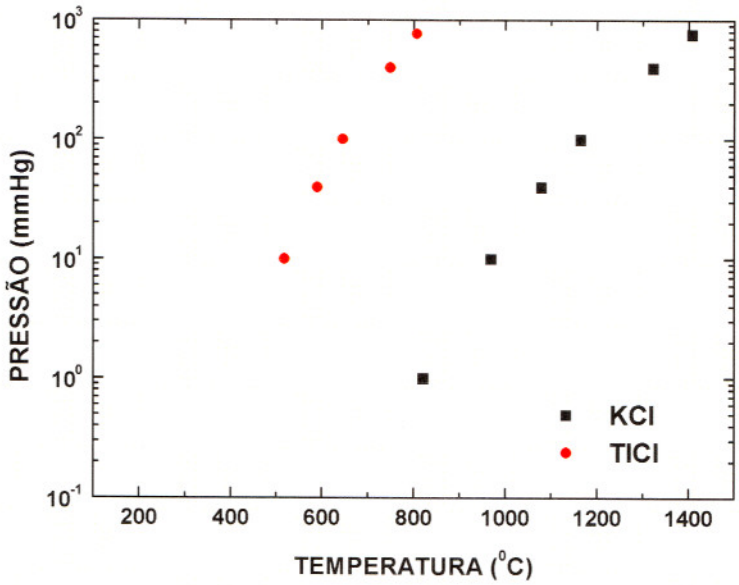


Figura 21 : Curvas de pressão de vapor do KCl e do TlCl.

Podemos dizer que os filmes crescidos por feixe de elétrons apresentam : (a) maior coeficiente de absorção, indicando uma maior incorporação de Tl^+ na rede de KCl; (b) grãos maiores, diminuindo a dispersão (pelo menos para o caso de 3% em mol de concentração nominal de dopante); (c) uma razão de incorporação de Tl^+ semelhante ou menor, do que os filmes crescidos por evaporação resistiva. A explicação para as diferenças observadas nos filmes crescidos pelos dois diferentes processos, evaporação resistiva e através de feixe de elétrons, pode ser investigada com base nos diferentes mecanismos de crescimento dos filmes que ocorrem num ou noutro método de produção.

Na evaporação resistiva, por aquecimento do cadinho, inicialmente ocorre a fusão de toda a massa do material (mistura de sais) a ser evaporada, enquanto que na evaporação por feixe de elétrons, o aquecimento produzido pelo feixe na pastilha provoca uma fusão local, que varia de região para região na superfície da pastilha de acordo com a varredura do feixe. A pressão de vapor dos compostos (Figura 21) é um parâmetro muito importante no entendimento dos mecanismos de evaporação, pois pode justificar parcialmente a presença da maior quantidade de Tl^+ nos filmes produzidos por evaporação resistiva. Pode-se observar através das curvas de pressão de vapor na Figura 21, que as temperaturas de fusão do KCl e TlCl diminuem muito rapidamente com a diminuição da pressão. Uma vez que a pressão de vapor do TlCl é muito alta e maior do que a do KCl, a fusão simultânea de todo o material do cadinho no processo de evaporação resistiva favorece a deposição de certa quantidade de TlCl no substrato no início do processo, seguida da deposição da fase de interesse $KCl:Tl^+$. Já na evaporação por feixe de elétrons, a fusão local na superfície da pastilha permite a evaporação de pequenas quantidades do material durante todo o intervalo de tempo em que ocorre o processo. Quantidades pequenas de TlCl atingem o substrato, seguidas de pequenas quantidades de KCl e assim sucessivamente, até que o depósito esteja completo; dessa forma, a possibilidade de interação entre as redes de KCl e TlCl aumentam. No caso de dissociação dos compostos, a evaporação sucessiva de pequenas quantidades de KCl e TlCl favorece a formação da fase de KCl dopada com Tl^+ substitucionalmente em sítios de K^+. Em alguns casos, a provável formação de Cl_2, confirmada pela menor concentração de Cl^- medida por EDX, provoca a formação de vacâncias de K^+ para que o equilíbrio de cargas seja verificado no material. Na continuidade do processo, essas vacâncias

de cátion poderiam eventualmente ser preenchidas por Tl^+. Portanto, ainda que a quantidade de Tl^+ presente nos filmes produzidos por evaporação resistiva não seja menor do que nos filmes crescidos por feixe de elétrons, o perfil de distribuição de Tl^+ deve ser diferente ao longo da secção transversal do filmes. Provavelmente, há mais TlCl do que a fase $KCl:Tl^+$ nos filmes obtidos por evaporação resistiva, justificando o aumento de Tl^+ indicado por EDX e o menor coeficiente de absorção óptica apresentado pela medida de absorção. Na tentativa de obter um perfil da distribuição de Tl^+ , foram feitas medidas de EDX ao longo da secção transversal do filme, porém não foi possível detectar diferenças significativas, muito provavelmente devido às limitações da técnica com relação à pequena espessura que tentamos analisar.

6.2.3 Cristalinidade e Morfologia dos Filmes em Função da Temperatura do Substrato

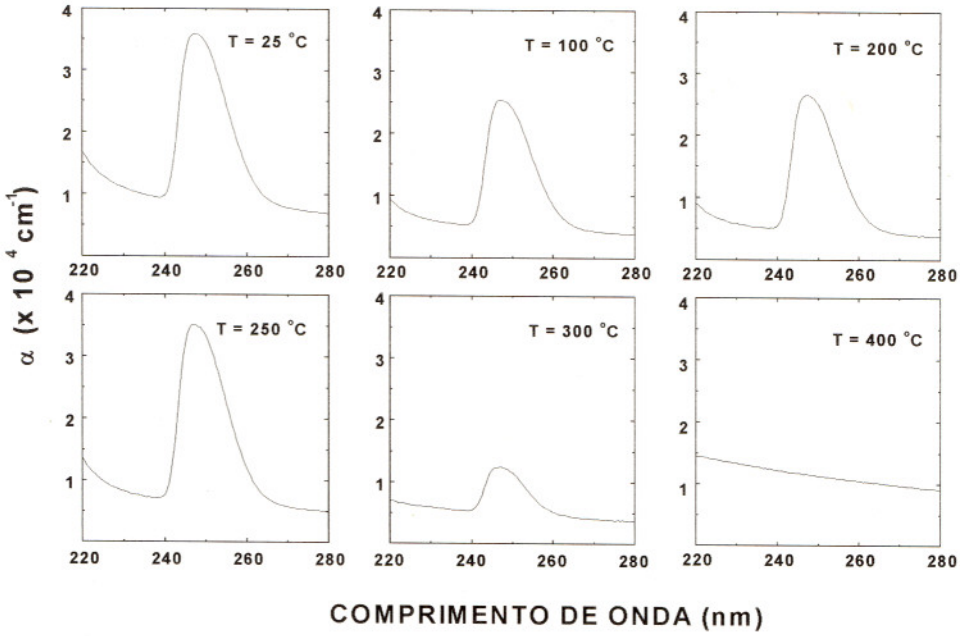
Filmes policristalinos de $KCl:Tl^+$ produzidos por evaporação térmica através de feixe de elétrons, com 3% em mol de TlCl, apresentaram banda de absorção óptica em 247nm (Figura 22), à temperatura ambiente, significando que íons de Tl^+ assumiram posições substitucionais na rede hospedeira de KCl. Este grupo de filmes possui espessura em torno de 1μm. A vantagem da produção dos filmes em relação aos cristais é que estes permitem altas concentrações de impurezas. O coeficiente de segregação nos cristais relaciona-se com a transição de fase líquido – sólido, sendo definido como a razão entre a concentração de dopante na fase sólida e a concentração na fase líquida. Em cristais, altas concentrações de dopante podem caracterizar uma mistura, induzindo ao aparecimento de diferentes fases na amostra.

Nos filmes, uma concentração nominal muito maior de dopante, em relação aos cristais, é aceitável, provavelmente devido à presença da fase vapor intermediária. Enquanto que nos cristais, uma concentração nominal de 1% em mol pode ser considerada alta, filmes de KCl dopados com TlCl, suportam concentrações nominais de 5% em mol de dopante sem que se verifique uma mistura de fase. Nos filmes de $KCl:Tl^+$, apenas uma dopagem a partir de 6% em mol provoca o aparecimento de TlCl simultaneamente ao KCl impurificado com Tl^+. Nos filmes, o coeficiente de segregação varia em função da temperatura e da orientação do substrato, quando este é cristalino.

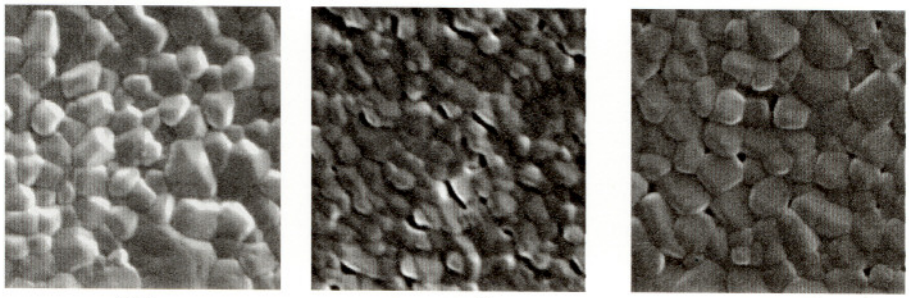
Na Figura 22 pode-se comparar aspectos : (a) ópticos (curvas de absorção óptica); e (b) morfológicos (micrografias), de filmes crescidos em substratos aquecidos a diferentes temperaturas (25, 100, 200, 250, 300 e 400^0C). Como conseqüência do aumento da temperatura do substrato durante o processo de produção de filmes, temos: (a) uma ligeira diminuição do coeficiente de absorção óptica quando a temperatura do substrato aumenta de 25 para 100 e 200^0C; (b) um aumento para a temperatura de 250^0C; e (c) nova diminuição, e finalmente atingindo a zero, quando se aumenta a temperatura para 300 e 400^0C. Assim, apesar da concentração nominal de TlCl ser constante para todas as amostras, pode-se ver claramente a dependência da incorporação da impureza Tl^+ em função da temperatura do substrato.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

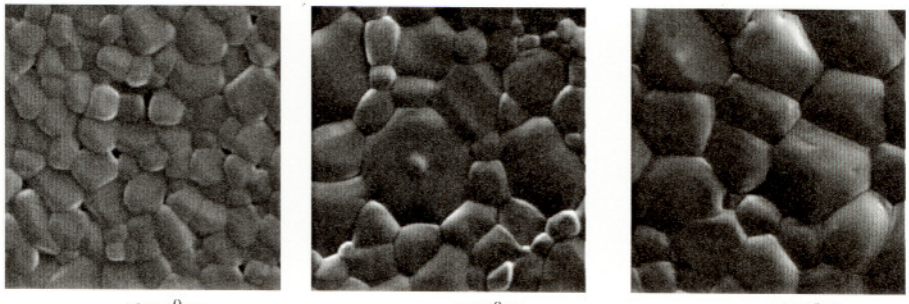
(a)



(b) 1μm



25⁰C 100⁰C 200⁰C



250⁰C 300⁰C 400⁰C

Figura 22 : Coeficientes de absorção óptica da banda em 247nm e micrografias (aumento = 20.000x) de filmes de KCl:Tl^+ crescidos em diferentes temperaturas de substratos.

Micrografias típicas dos filmes podem ser vistas na Figura 22. O aumento da temperatura do substrato até 250^0C altera muito pouco o tamanho de grão dos filmes, mas para temperaturas de 300 e 400^0C , a alteração é bastante considerável, produzindo um crescimento do tamanho de grãos, maior uniformidade da superfície e densificação dos filmes, através da eliminação de poros. Porém, a análise simultânea das curvas de absorção óptica e micrografias evidenciam que apesar da boa qualidade dos grãos dos filmes crescidos em substratos a 300 e 400^0C, a ausência de Tl^+ na rede hospedeira impede o uso de substratos a essas temperaturas para a produção desses filmes.

Comparativamente é possível analisar medidas de absorção óptica feitas em filmes de $KCl:Tl^+$ (3% em mol de concentração nominal de TlCl) submetidos a sucessivos tratamentos térmicos de 200, 300, 400, 500 e 600^0C, por 10 minutos cada um (Figura 23) em forno tipo mufla em atmosfera e pressão ambientes.

Medidas de absorção óptica feitas após cada um dos tratamentos térmicos mostrou uma diminuição seqüencial, seguida de um completo desaparecimento, da banda de absorção em 247nm. Provavelmente, para tratamentos em temperaturas mais altas pode ter ocorrido a evaporação de certa quantidade de TlCl da superfície. Assim também, durante a produção dos filmes, para temperaturas mais altas do substrato e pressão em torno de 5×10^{-6}Torr no interior da câmara de evaporação, parte do TlCl, ao se chocar com o substrato aquecido, pode ter re-evaporado, permitindo a nucleação de grãos puros de KCl. Através das curvas de absorção óptica, observamos que a incorporação da impureza pela rede hospedeira e a sua permanência na estrutura do grão são prejudicadas pelas temperaturas mais altas do

substrato durante a produção do filme (300 e 400^{0}C) e dos tratamentos térmicos feitos posteriormente à produção dos mesmos (500 e 600^{0}C). A alta energia cinética dos átomos evaporados, contribuindo com um acréscimo local de temperatura no substrato, associada à baixa pressão na câmara de evaporação, fazem com que nos filmes produzidos em substratos aquecidos, o processo de re-evaporação do TlCl se inicie em temperaturas de substratos mais baixas do que as temperaturas nos filmes submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera e pressão normais.

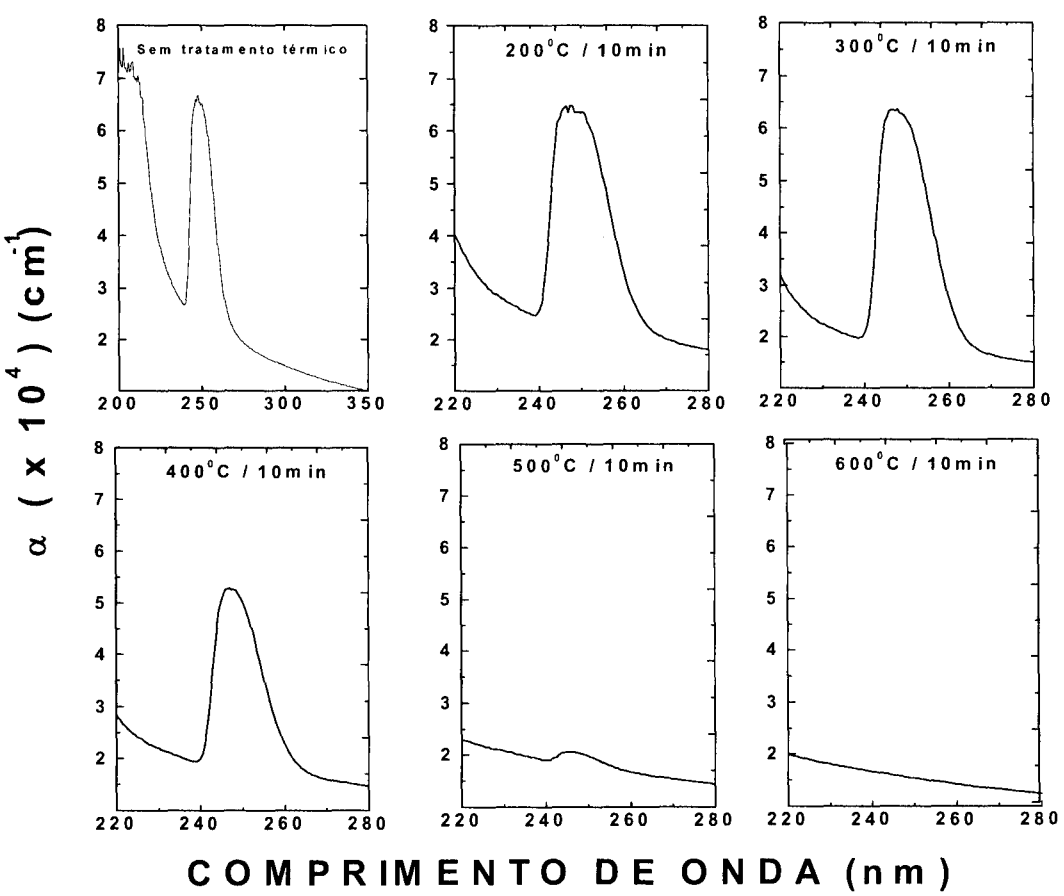


Figura 23 : Coeficiente de absorção óptica de filmes de (KCl + 3% em mol TlCl) submetidos a sucessivos tratamentos térmicos de 200, 300, 400, 500 e 600^{0}C, por dez minutos cada um.

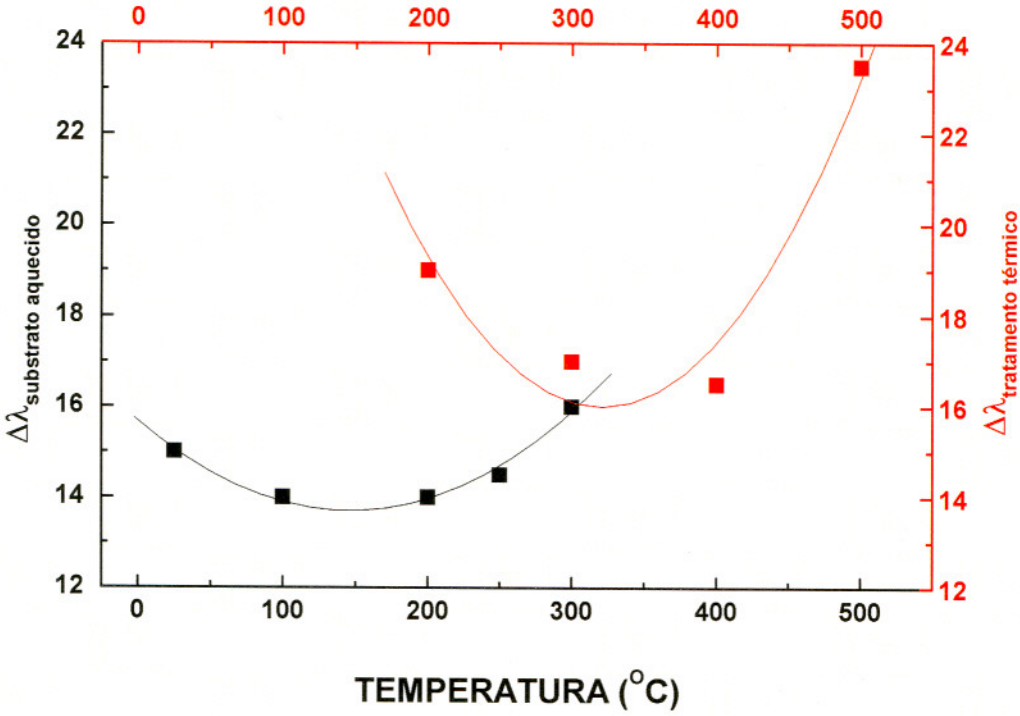


Figura 24 : Comportamento da largura à meia altura da banda de absorção em 247nm para filmes crescidos sobre substratos aquecidos (à esquerda), e para filmes submetidos a tratamentos térmicos (à direita)

Na Figura 24 observamos o comportamento da largura à meia altura da banda de absorção em 247nm para os filmes produzidos em substratos aquecidos e os filmes submetidos aos tratamentos térmicos posteriormente à sua confecção. Sabe-se que quanto menor a largura à meia altura, maior a cristalinidade da amostra. Neste caso, para os filmes crescidos em substratos aquecidos, o ajuste dos pontos através de uma parábola, indica que a cristalinidade dos grãos têm um valor máximo para o filme crescido em substrato à temperatura em torno de 154^{0}C. Para os filmes submetidos a sucessivos tratamentos térmicos, os pontos do gráfico apontam uma maior cristalinidade para o tratamento de 350^{0}C / 10min. Para o intervalo de 400 a

600nm (região visível do espectro), os filmes com espessura em torno de 1μm apresentam boa transparência. Os filmes apresentaram boa aderência ao substrato, embora sejam bastante higroscópicos. O fato inconveniente do filme ser higroscópico pode ser contornado com a deposição de uma fina camada de silício sobre o mesmo, uma vez que essa camada não prejudicaria as propriedades ópticas do filme.

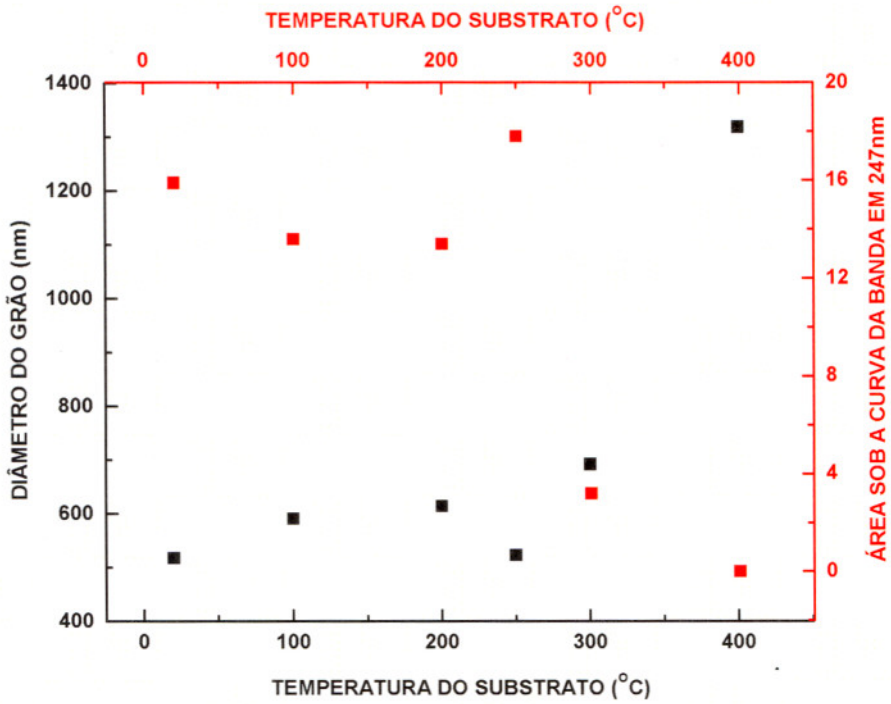


Figura 25 : Diâmetro do grão e intensidade da absorção integrada (área sob a banda de absorção) de filmes de KCl:Tl$^+$ em função da temperatura do substrato.

A variação do diâmetro médio dos grãos em função da temperatura do substrato foi calculado através das micrografias e pode ser visto na Figura 25. O tamanho de grão aumenta com o aumento da temperatura do substrato, exceção feita para a temperatura de 250^{0}C . Para a temperatura do substrato de 400^{0}C, o tamanho médio de grão aumenta muito significativamente indicando, nesse caso, uma grande densificação do material, associado à eliminação de poros. Grande parte dos grãos

crescidos nessa temperatura apresentam forma hexagonal. Também pode-se ver na Figura 25 o comportamento da intensidade da absorção integrada (área sob a curva) da banda em 247nm, em função da temperatura do substrato.

Analisando a Figura 25 é possível observar que o tamanho de grão pode estar relacionado com o coeficiente de absorção. Os filmes com menor tamanho de grão ($T_{substrato}$ = 25 e 250^{0}C), apresentaram maior coeficiente de absorção óptica. Provavelmente a impureza presente nos filmes está funcionando como um agente inibidor do crescimento de grão.

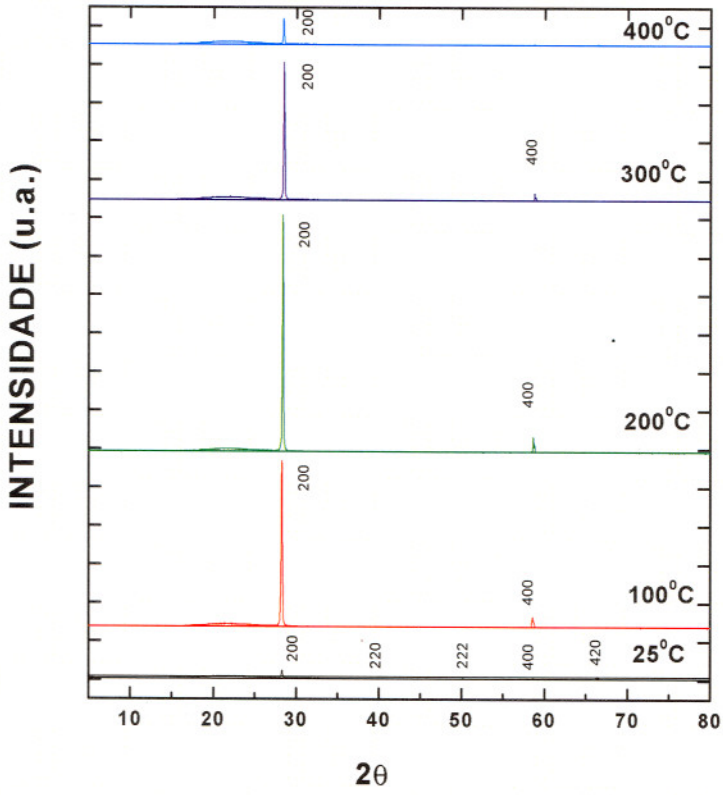


Figura 26 : Espectros de difração de raios X de filmes de KCl:Tl$^+$ crescidos em substratos aquecidos.

As medidas de difração de raios X (Figura 26) apresentaram picos referentes aos planos de difração da estrutura cúbica do KCl. Foram feitas medidas de difração de raios X para os filmes crescidos em substratos a 25, 100, 200, 300 e 400^{0}C. Para o conjunto de filmes investigados por DRX, a análise da seqüência dos difratogramas mostra que ocorre um crescimento preferencial de grãos na direção [200], com um crescimento máximo para temperatura de substrato de 200^{0}C. A intensidade do pico de difração na direção [200] aumenta, quando a temperatura aumenta de 25 para 100, e de 100 para 200^{0}C; em seguida diminui, quando a temperatura aumenta de 200 para 300 e 400^{0}C, sugerindo a presença de um ponto de máximo. Isto confirma o fato observado pela análise da largura à meia altura da banda de absorção óptica, isto é, a cristalinidade dos filmes aumenta quando a temperatura do substrato aumenta de 25 para 100 e 200^{0}C, passando em um ponto de mínimo para uma temperatura em torno de 154^{0}C. Assim, é correto dizer que a cristalinidade aumenta devido ao alinhamento dos grãos produzido pelo crescimento preferencial na direção <200>, quando o substrato se encontra entre temperaturas de 100 a 200^{0}C, provocando um início de texturização no filme. Portanto, tanto a largura à meia altura da banda de absorção óptica (Figura 24), como o crescimento preferencial do pico na direção cristalográfica <200> (Figura 27), indicam que os filmes mais cristalinos são produzidos em substratos que se encontrem em temperaturas de 100 a 200^{0}C, mais especificamente em torno de 150^{0}C.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

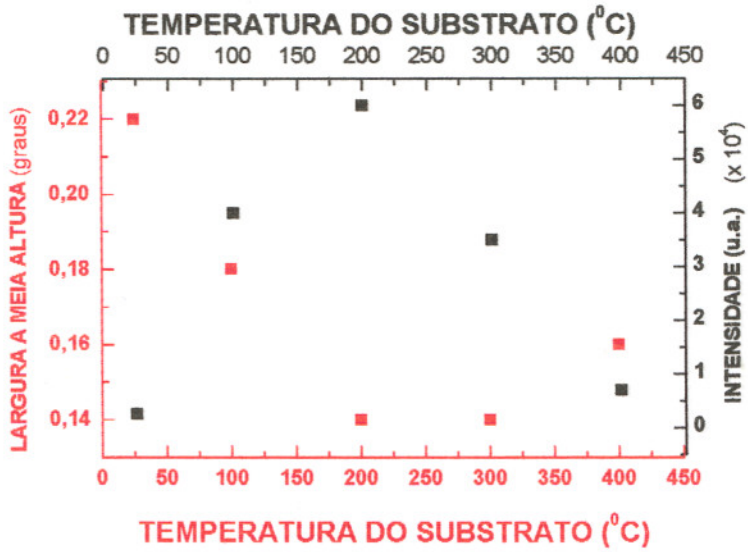


Figura 27 : Largura à meia altura e intensidade do pico de difração na direção (200) dos filmes crescidos em substratos a diferentes temperaturas.

A linha de difração em <200> desloca-se discretamente num intervalo de $28{,}34 \leq 2\theta \leq 28{,}54^{o}$, devido a uma variação no parâmetro de rede no intervalo de $6{,}268 \leq a \leq 6{,}296$Å, provocada por tensões uniformes presentes nos filmes. Tensões uniformes em filmes podem ocorrer devido à incompatibilidade do parâmetro de rede do material depositado e do substrato, quando este é cristalino. Como neste caso o substrato de quartzo utilizado é amorfo, entendemos que a alteração do parâmetro de rede pode estar majoritariamente associado às tensões térmicas presente no filme, devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmica do material depositado e do substrato. Na Figura 28, o gráfico da tensão térmica em função do quociente entre a temperatura do substrato e a temperatura de fusão do material depositado, apresenta um comportamento linear, que é típico da contribuição do estresse térmico [47]. A tensão térmica foi calculada a partir da expressão:

$$\sigma_{th} = E_f(\alpha_f - \alpha_s)(T_s - T_a) \tag{22}$$

onde σ_{th} é a tensão térmica, E_f é o módulo de elasticidade do filme, α_f e α_s são respectivamente o coeficiente de expansão térmica do filme e do substrato, T_s e T_a, respectivamente, as temperaturas do substrato e ambiente.

Para $\frac{T_s}{T_m} \geq 0{,}25$, ($T_m$ é a temperatura de fusão do material depositado) a contribuição da tensão térmica passa a ser maior do que a contribuição da tensão intrínsica de crescimento. No nosso caso, praticamente todos os filmes são crescidos sob essa condição.

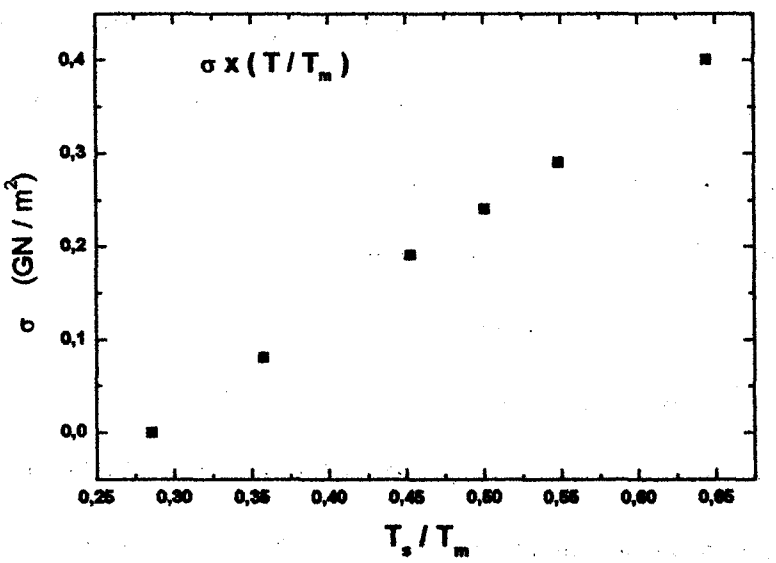


Figura 28 : Curva da tensão térmica em função da temperatura do substrato

Os picos de difração das amostras analisadas apresentaram uma variação na largura à meia altura compreendida no intervalo de $[0{,}22^0 \leq \Delta(2\theta) \leq 0{,}14^0]$, como pode ser observado na Figura 27 . Uma vez que as medidas estão sendo analisadas comparativamente, esta variação da largura à meia altura da banda de difração provavelmente está associada a tensões não uniformes presentes no filme. Tensões não uniformes podem ser atribuídas à presença de impurezas (no caso Tl^+) aleatoriamente distribuídas pela amostra, devido à diferença de raio iônico entre o K^+ (1,33Å) e a impureza substitucional Tl^+ (1,48 Å). Assim, a variação da largura à meia altura verificada para os picos de DRX, confirmam o fato de que há uma modificação na cristalinidade dos filmes.

A cristalinidade dos filmes pode, então, ser analisada através de três parâmetros : largura à meia altura da banda de absorção óptica e do pico de difração de raios X e do crescimento preferencial dos grãos na direção cristalográfica <200>, indicado pelo aumento da intensidade do pico de difração conforme pode ser visualizado na Figura 27 . A análise desses parâmetros indica que, provavelmente, no intervalo de 150 a 250^{0}C de temperatura de substrato, ocorre preferencialmente o crescimento de um filme mais cristalino.

Resumindo os resultados acima, podemos dizer que (a) para temperaturas de 25 e 250^{0}C, os filmes apresentaram valores semelhantes para o coeficiente de absorção e tamanho médio de grão, sendo que se trata do maior coeficiente de absorção e do menor tamanho de grão para as temperaturas de substrato analisadas; (b) a maior cristalinidade dos grãos, observada através do ajuste da curva da largura à meia altura da absorção óptica para a temperatura do substrato em 154^{0}C, provavelmente está relacionada com o crescimento preferencial de grãos na direção

de difração <200> verificada nas medidas de difração de raios X. Substratos aquecidos na faixa de 150 a 250^{0}C, devem produzir filmes mais cristalinos. Do ponto de vista das curvas de absorção óptica, a produção de filmes em substratos aquecidos a 300 e 400^{0}C são comparáveis aos filmes submetidos a tratamentos térmicos sucessivos de 500 e 600^0 C, pois é provável que a re-evaporação do TlCl se inicie em temperaturas mais baixas quando submetidos a baixas pressões, como é o caso da câmara de evaporação. No filme devem ocorrer tensões uniformes, devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmica do material depositado e do substrato e tensões não uniformes devido à presença de impurezas (Tl^+) aleatoriamente distribuídas pela amostra.

Trabalhos de colaboração tem sido feitos com o grupo de Visão Cibernética do IFSC / USP de São Carlos, realizados pela aluna de doutorado Andrea Campos, sob a orientação do Prof. Dr. Luciano da Fontoura Costa , com o objetivo de se determinar a distribuição do tamanho de grão e sua área, através de *softwares* específicos que analisam os grãos a partir de seus contornos nas micrografias obtidas por MEV. Em artigo recentemente publicado[48], o Prof. Luciano apresentou um modelo para formação de um sistema de partículas, aplicado a um filme policristalino de KCl, descrevendo a sua configuração inicial e o processo de crescimento dos grãos, através da análise de uma micrografia de MEV.

6.3 O Sistema $KCl:Yb^{2+}:CN^-$

6.3.1 Produção dos Filmes e Medidas de Emissão no Visível

Na forma monocristalina, o sistema $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ foi investigado por M. Müller [36] e A. C. Castro [38], tendo apresentado forte emissão em ampla faixa do espectro na região do visível, inclusive com possibilidades de aplicação como meio ativo para laser de estado sólido. Uma vez que o estudo desse sistema na forma de filme policristalino pode contribuir para o atual estágio da pesquisa em relação à interação do Yb^{2+} / CN^-, e utilizando os conhecimentos adquiridos previamente no estudo do sistema $KCl:Yb^{2+}$, como por exemplo as observações quanto à temperatura de substrato, pressão de vapor dos componentes e etc, passamos a investigar o sistema KCl duplamente dopado com $YbCl_3$ e KCN . Os filmes de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ foram produzidos por evaporação térmica através de feixe de elétrons, crescidos em substratos de quartzo a 130^0C. Para realizar as medidas de luminescência os filmes foram crescidos com espessura em torno de 4μm.

6.3.1.1 Evaporação de Cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$

Inicialmente, tentamos obter filmes a partir da evaporação de cristais de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ (KCl + 0,8%$YbCl_3$ + 0,5% KCN), a fim de comparar sua luminescência com a de monocristais, quando sob excitação do MLUV (336 – 357nm) do laser de Kr^+. Analogamente aos cristais, detectamos duas bandas de emissão à temperatura ambiente, uma referente ao Yb^{2+}, centrada em 430nm e outra

referente ao acoplamento Yb^{2+} / CN^- , centrada em 570nm. A diferença entre os espectros de luminescência do cristal e do filme, pode ser vista na Figura 29 e relaciona-se com a intensidade das bandas. No cristal, a banda em 430nm é muito menos intensa do que a banda em 570nm. No filme, o comportamento é inverso. Como a banda em 570 é referente à interação Yb^{2+} / CN^- , é provável que no filme a presença do CN^- seja menor, causando uma menor interação e diminuindo a intensidade da banda em relação ao cristal.

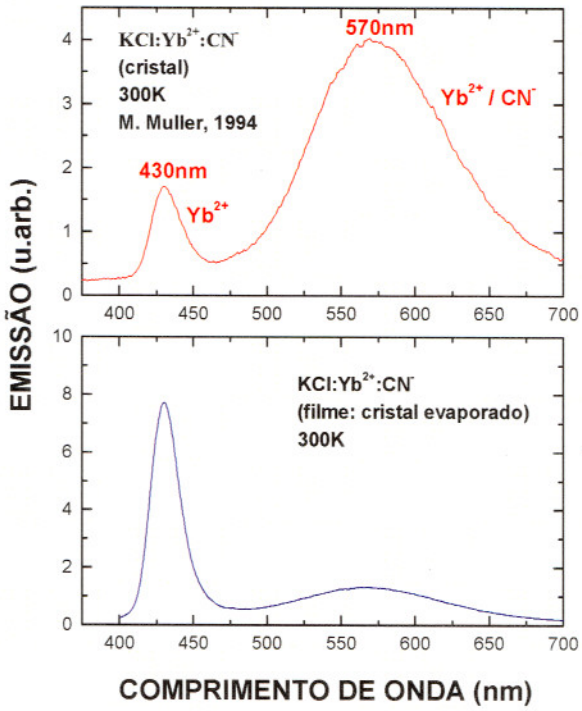


Figura 29 : Medidas de emissão do cristal [7] e do filme de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$. A excitação foi feita com o feixe MLUV de um laser de Kr^+.

A modificação nas bandas de emissão observadas no filme obtido a partir do cristal evaporado, em relação ao próprio cristal, pode ser entendida a partir do processo de crescimento do filme conforme apresentado no Capítulo 2 (seção 2.2). Durante o processo de evaporação do material pode ter ocorrido uma dissociação dos íons que mantinham a estrutura do cristal, e nesse caso, a estequiometria do material depositado na forma de filme é diferente da composição do cristal precursor. As medidas de luminescência deste experimento foram feitas com filtro que não transmite comprimentos de onda abaixo de 400nm (GG400), para que a emissão do laser não interferisse na medida.

6.3.1.2 Outros Processos

Verificada a possibilidade de se obter o sistema $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$ na forma de filme e desde que foi observada certa interação na emissão, procuramos outros processos alternativos para obter os filmes, realizando um estudo mais profundo sobre o fenômeno detectado. Produzimos filmes a partir dos sais precursores (KCl, $YbCl_3$ e KCN), uma vez que obtê-los através da evaporação de um cristal, apesar de ser interessante do ponto de vista da pesquisa básica, não eliminaria a etapa do crescimento do cristal, que implicaria num maior custo para a preparação do material. Para a impureza Yb^{2+} entrar substitucionalmente numa rede de KCl e para que exista um equilíbrio de cargas no material, é necessário que seja criada um vacância de K^{+}. Esse fato associado à volatilidade do KCN, dificultam a dopagem e mesmo a manipulação do sistema KCl + $YbCl_3$ + KCN. Nesse sentido, investigamos dois processos para a obtenção do pó precursor, conforme explicado no Capítulo 4

(seção 4.3.2). Chamamos de **M** e **S** as pastilhas produzidas para a evaporação, respectivamente pelo método da moagem e da solução. A luminescência dos filmes produzidos a partir das pastilhas **M** e **S**, e de filmes obtidos através da evaporação de cristais de $KCl:Yb^{2+}$ e $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$, pode ser observada na Figura 30.

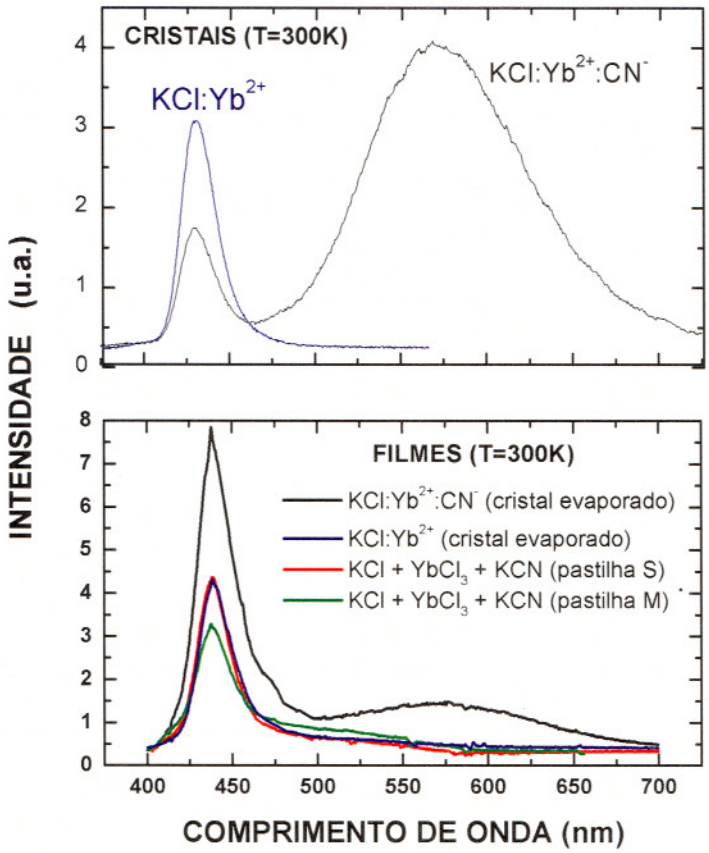


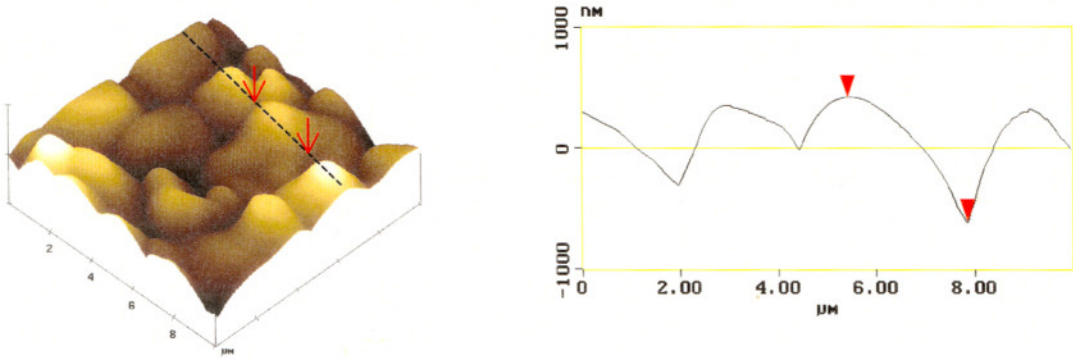
Figura 30 : Medidas de luminescência de cristais de $KCl:Yb^{2+}$ e $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$ [36] e filmes produzidos por evaporação de cristais e das pastilhas M e S, produzidas por: processo de moagem (M) e processo de solução (S).

A comparação das curvas da Figura 30 indica que mesmo tendo utilizado os dois diferentes processos de preparação das pastilhas, não foi possível verificar a incorporação do CN^- nos filmes. Por outro lado, presença de Yb^{2+} na rede de KCl, confirmada através da banda de emissão em 430nm, representa um importante avanço na obtenção dos sistema $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ na forma de filme.

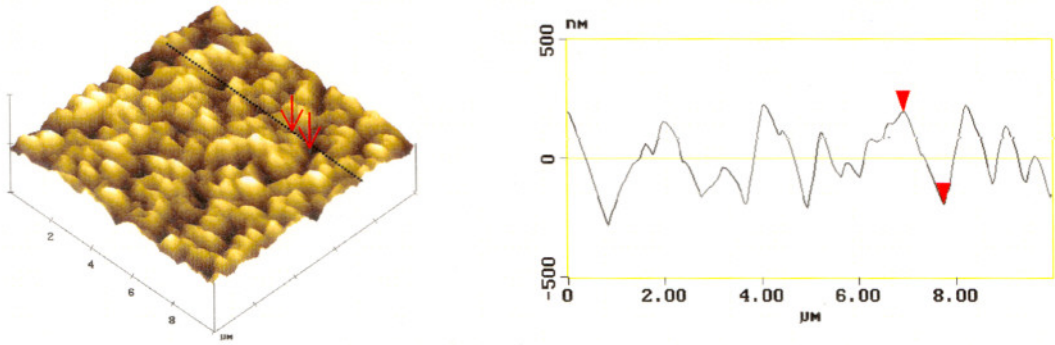
Uma análise destes resultados mostra que os dois métodos de processamento dos pós precursores utilizados (moagem e solução) não influenciaram de forma diferenciada na luminescência dos filmes, a não ser por uma diminuição da intensidade da banda em 430nm para o filme proveniente do pó obtido pelo método da moagem. Podemos dizer que do ponto de vista das medidas de luminescência os dois processos não resultaram em diferenças significativas, ou seja, os pós processados não favoreceram a incorporação de CN^-. Ainda que não tenha sido verificada a incorporação do CN^-, a presença do íon Yb^{2+} nos filmes serviu como motivação para as caracterizações morfológicas e estruturais que apresentamos a seguir.

6.3.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DOS FILMES de (KCl + $YbCl_3$ + KCN)

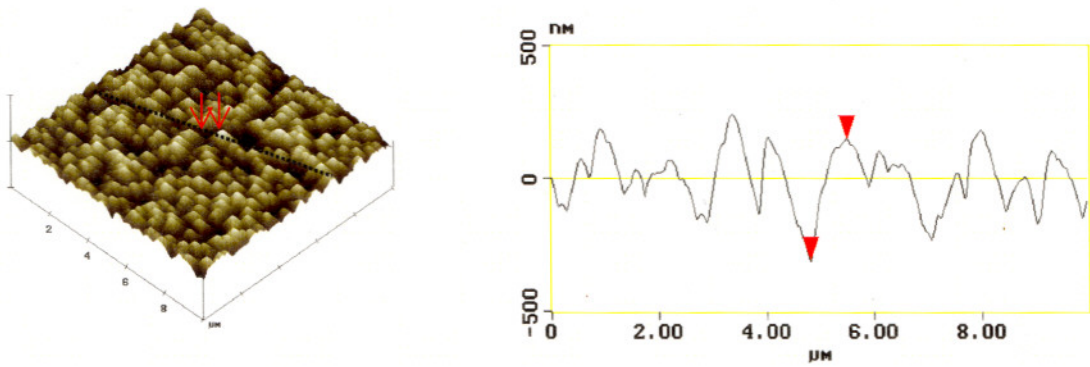
As micrografias apresentadas na Figura 31 mostram filmes obtidos da evaporação do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ e das pastilhas **M** e **S**. A linha tracejada sobre as superfícies dos filmes, representam a linha sobre a qual foi avaliado o perfil do filme mostrado nas figuras à direita. As setas em vermelho indicam o vale que teve a sua profundidade avaliada na linha do perfil.



(a)



(b)



(c)

Figura 31 : Micrografias de MFA e perfil dos filmes obtidos pela evaporação : (a) do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$, e das pastilhas (b) M e (c) S.

Da Tabela 2 podemos observar que o tamanho médio de grãos, determinado a partir das micrografias da Figura 31, do filme produzido pela evaporação do cristal é aproximadamente três a quatro vezes maior do que os obtidos por evaporação das pastilhas **M** e **S**. Comparando estes resultados de tamanho médio de grãos com os apresentados anteriormente para os outros grupos de amostras, podemos concluir que os filmes produzidos no canhão de elétrons possuem grãos maiores do que os filmes obtidos por evaporação resistiva. Dentre as amostras produzidas por feixe de elétrons, a evaporação do cristal apresentou o filme com maior tamanho médio de grãos. Pretendemos analisar em trabalho futuro a relação entre tamanho de grão do material precursor e a distribuição de tamanho de grãos de filmes policristalinos.

Tabela 2 : Tamanho médio de grão e rugosidade dos filmes obtidos pela evaporação do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$, e das pastilhas M e S.

Filme obtido da Evaporação de...	**Tamanho médio de grão (nm)**	**Rugosidade R_q (nm)**
cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$	3602	243,2
Pastilha **M**	988	132,9
Pastilha **S**	723	123,9

Comparando a rugosidade deste grupo de amostras com os resultados apresentados na Figura 20 para os filmes de $KCl:Tl^{+}$, também crescidos por feixe de elétrons, entendemos que os filmes podem estar apresentando um crescimento tipo **ilha ou Volmer-Weber** (seção 2.5), uma vez que com o aumento da espessura dos

filmes, a rugosidade da sua superfície aumentou consideravelmente, passando de valores da ordem 50nm para filmes com espessura em torno de 1μm, para 100 e até 200nm para filmes com espessura aproximada de 5μm.

6.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X feitas nos filmes evaporados a partir do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^{-}$, e das pastilhas **M** e **S**, apresentaram a estrutura cúbica de face centrada do KCl, como pode se visto na Figura 32 . Os difratogramas foram normalizados em função do pico de maior intensidade de cada filme. Nesse grupo de amostras, o pico mais intenso refere-se ao plano (220), ao invés do pico referente ao plano de difração (200), que é o pico mais intenso do KCl, como anteriormente verificado para os filmes de $KCl:Tl^{+}$. Como a intensidade do pico de difração está associada ao número de elétrons do plano, entendemos que o fato do pico em (220) ser mais intenso do que (200), deve-se à presença de vacâncias no filme , principalmente no plano (200), que permitem o equilíbrio de carga no material devido à presença do íon divalente Yb^{2+} , diferentemente do que foi observado para os filmes de $KCl:Tl^{+}$.

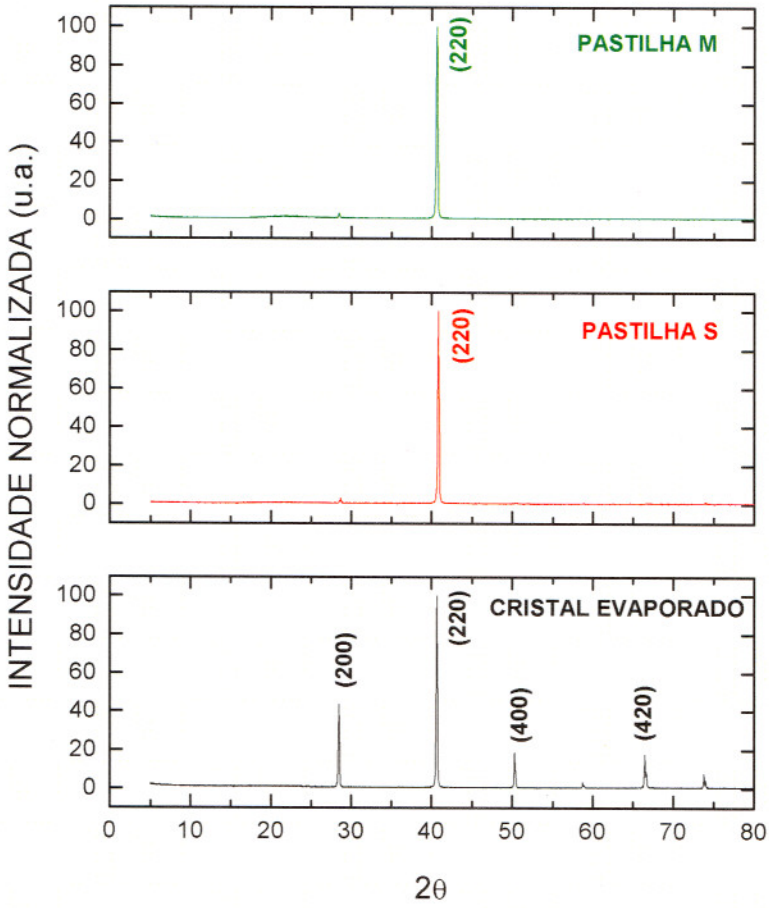


Figura 32 : Difratogramas dos filmes obtidos pela evaporação do cristal de KCl:Yb^{2+}:CN^-, e das pastilhas M e S.

É importante salientar que a concentração nominal de Yb^{2+} nas pastilhas **S** e **M**, é muito maior do que no cristal utilizado para crescer o filme. Lembramos que no sistema cúbico, a direção [200], ou o conjunto das suas direções equivalentes, são perpendiculares ao plano (200), o mesmo ocorrendo para a direção [220] e o plano (220), e as demais direções e planos. Portanto, os difratogramas dos filmes de KCl + $YbCl_3$ + KCN indicam que os filmes crescidos a partir de **S** e **M**, apresentam certa texturização em relação ao filme crescido a partir do cristal, pois este mostra a

presença dos vários picos de difração da estrutura do KCl. Entendemos que os cristalitos (ou grãos) dos filmes crescidos através de **S** e **M**, possuem pelo menos um eixo comum de crescimento, favorecendo a difração no plano (220) em relação aos demais planos da estrutura cúbica do KCl.

Os filmes produzidos a partir da evaporação das pastilhas **M** e **S** apresentaram um comportamento bastante semelhante do ponto de vista das medidas de luminescência, quanto ao tamanho de grãos e texturização, bem diferenciado do comportamento do filme obtido da evaporação do cristal. Entendemos que ao contrário do filme obtido pela evaporação do cristal, a ausência da banda de acoplamento Yb^{2+} / CN^- nas medidas de luminescência dos filmes produzidos a partir de **M** e **S**, pode ser explicada basicamente devido à mais alta pressão de vapor do KCN. No caso da evaporação do cristal, o CN^- já se encontrava na rede do KCl, ainda que tenha havido dissociação durante a evaporação e causado uma alteração da estequiometria do filme em relação ao cristal. Quanto às pastilhas **M** e **S**, mesmo que o grau de reatividade das partículas fosse alto devido ao seu processamento, provavelmente os sais de KCl, $YbCl_3$ e KCN poderiam ser encontrados distintamente nas amostras. Uma vez que o KCN possui uma pressão de vapor maior do que os outros sais, provavelmente evaporou logo nos estágios iniciais do processo, não possibilitando a incorporação do CN^- na rede de KCl.

A seguir apresentamos outras caracterizações feitas no filme de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$, produzido a partir da evaporação do cristal, a fim de se comparar suas propriedades com as propriedades do cristal.

6.3.4 Absorção Óptica no Infra -Vermelho

Medidas de absorção óptica na região do Infra-Vermelho em cristais de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ indicam a presença de CN^- e OCN^- não intencional e aglomerados de OCN^-, conforme mostrado na Figura 33. Os picos em 2180 e 2170cm^{-1} são devidos aos íons OCN^-; os picos em 2084 e 2079cm^{-1}, referem-se aos aglomerados de OCN^- ; e a banda larga entre 2025 - 2100cm^{-1} é atribuída ao CN^-. No filme, devido ao substrato de quartzo, não foi possível observar a banda larga (2025 – 2100cm^{-1}) referente ao CN^-, e nem os picos referentes aos aglomerados de OCN^-, centrados em 2084 e 2079cm^{-1}, devido às vibrações moleculares presentes no quartzo nessa faixa do espectro. Foi possível detectar apenas o pico em 2182cm^{-1}. O pico centralizado em 2170cm^{-1}, provavelmente não é visível devido à sua relação de intensidade com o pico em 2182cm^{-1}.

Em filmes evaporados sobre substrato de CaF_2, que constitui uma ótima janela para essa região do espectro, também não foi possível observar a banda larga entre 2025 e 2100cm^{-1}, referente ao CN^-, ainda que os filmes tivessem apresentado a banda larga de emissão em 570nm referente à interação Yb^2/ CN^-.

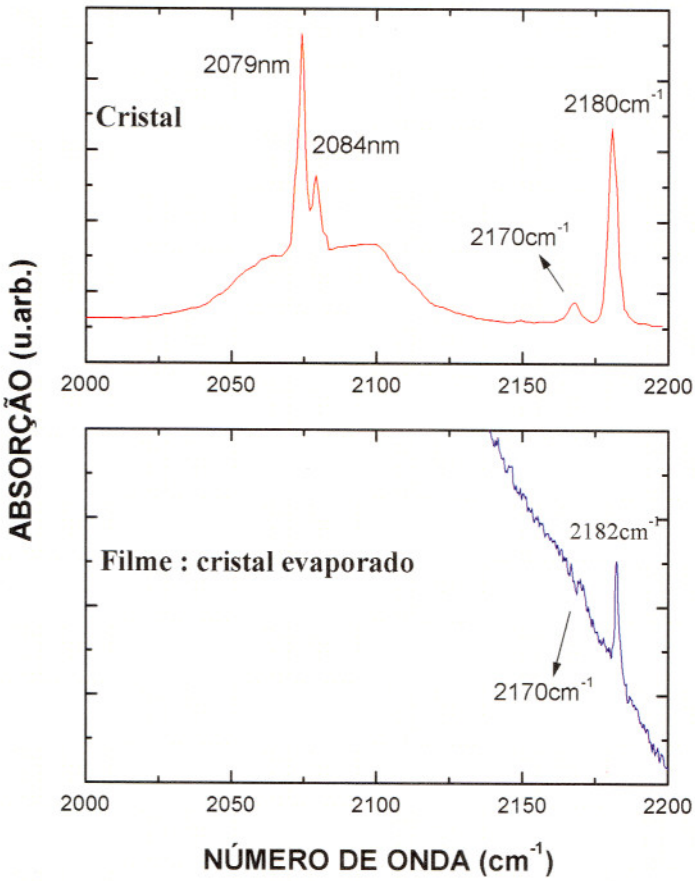


Figura 33 : Espectros de absorção óptica, na região do infra-vermelho, do filme e do cristal[36].

6.3.5 Efeito do Tratamento Térmico nos Filmes

Na Figura 34 são mostrados dois espectros de luminescência de filmes obtidos por evaporação do cristal, mostrando o efeito de um tratamento térmico de 100^0C por 5 minutos, seguido de resfriamento rápido até a temperatura ambiente. Observamos que a emissão sofre um decréscimo considerável. Após o resfriamento, a banda larga e emissão do Yb^{2+} / CN^- diminui, indicando uma perda de concentração

de sistemas acoplados, ou seja, como conseqüência do tratamento térmico há uma desagregação desses pares. M. Müller verificou um efeito similar em cristais submetidos a um tratamento térmico de aproximadamente 850°C por 40 minutos, seguido de um resfriamento rápido até a temperatura de nitrogênio líquido. Nos cristais, um segundo tratamento térmico seguido de resfriamento lento recupera parcialmente as bandas inicialmente observadas[36].

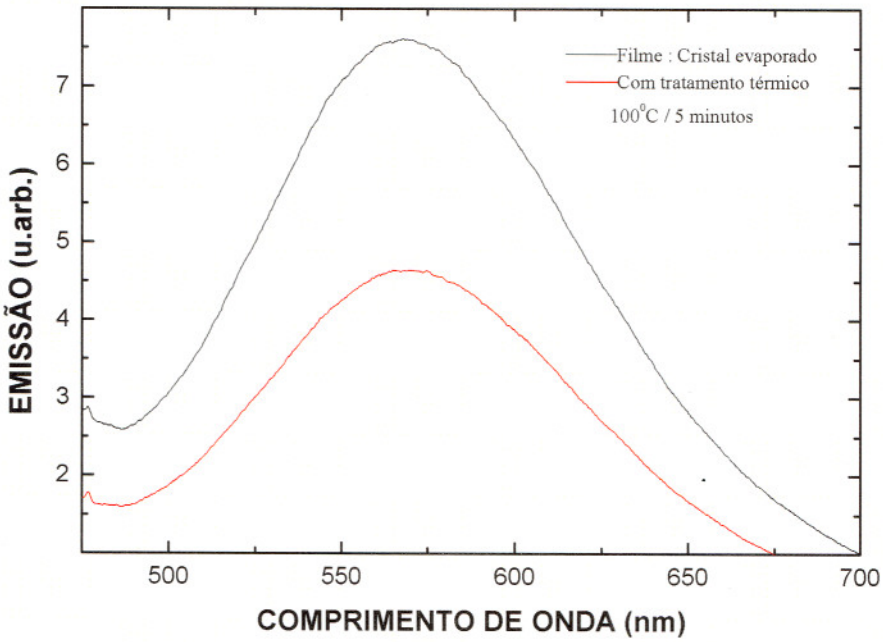


Figura 34 : Medida de luminescência de filme, antes e depois do tratamento térmico.

Excitação : MLUV do laser de Kr^+.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA

6.3.6 Comportamento da Emissão em Função do Comprimento de Onda de Excitação

O comportamento da emissão da banda larga à temperatura ambiente, para diferentes excitações pode ser visto na Figura 35 . Para a excitação foram utilizadas as linhas : (a) MLUV (337,5 – 356,4nm) do laser de Kr^+; (b) 458nm do laser de Ar^+; (c) 476nm do laser

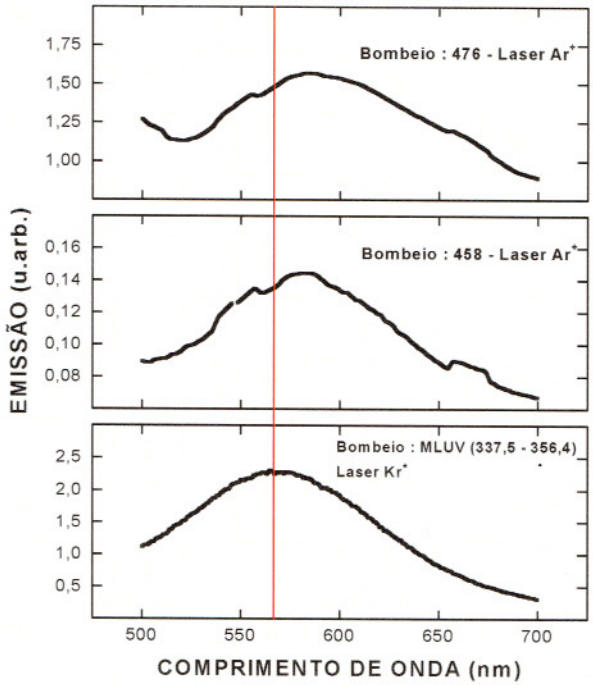


Figura 35 : O deslocamento do centro da banda larga de luminescência em função da linha de bombeio.

A mudança de linha de excitação para maiores comprimentos de onda desloca a banda larga para regiões de menor energia do espectro, mostrando que existe uma

estrutura de transições não resolvidas. Neste caso, foi utilizado um filtro passa alta de 495nm. Resultado similar foi verificado para cristais por M. Müller[36].

6.3.7 Influência da Temperatura do Substrato

A fim de verificar o efeito da temperatura do substrato, durante a produção das amostras, nas bandas de luminescência do filme crescido a partir da evaporação do cristal, os substratos foram aquecidos nas seguintes temperaturas : 25, 85, 143, 198 e 258^{0}C. Respeitando-se a geometria envolvida no processo de evaporação, pode-se dizer que os espectros de luminescência variaram ligeiramente um em relação ao outro, para o intervalo de temperatura experimentado, conforme mostra a Figura 36 .

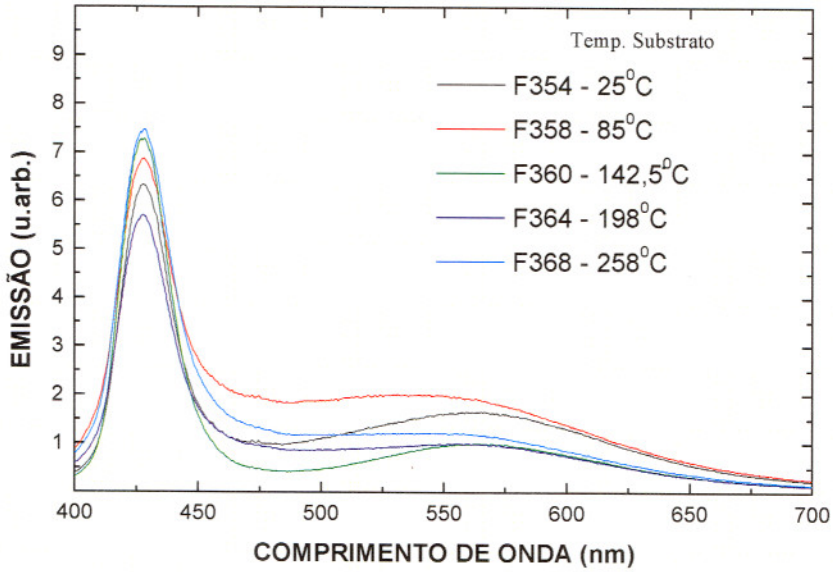


Figura 36 : Comportamento das bandas de luminescência em função da temperatura do substrato durante a produção do filme. A excitação foi feita com um feixe MLUV de um laser de Kr^+.

Resumidamente, os resultados dos filmes produzidos pela evaporação do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ e das pastilhas **M** e **S**, indicam que é possível produzir filmes policristalinos de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ a partir da evaporação, em canhão de elétrons, do próprio cristal. Do ponto de vista da luminescência, os dois diferentes processos (moagem e solução) utilizados na preparação das pastilhas de (KCl + $YbCl_3$ + KCN) para posterior evaporação, produziram filmes dopados com Yb^{2+}. A introdução de um íon divalente numa estrutura de íons monovalentes provoca o aparecimento de vacâncias catiônicas na rede para que se mantenha o equilíbrio de cargas no material.

As medidas de luminescência indicaram que no filme a relação das intensidades das bandas de emissão referentes ao Yb^{2+} e ao acoplamento Yb^{2+} / CN^-, não é igual à observada em cristais. No caso dos filmes, a banda de interação do Yb^{2+} / CN^-, apesar de ser bastante larga, é menos intensa do que a banda atribuída ao Yb^{2+}. Admitindo que essa banda larga é associada a complexos de Yb^{2+} e CN^-, podemos supor que no filme pode estar havendo a formação de um menor número de complexos responsáveis por essa banda. Esse fato pode ser entendido, também, através dos resultados de tratamento térmico feitos em cristais e filmes, nos quais, após um resfriamento rápido, ocorre a diminuição da intensidade da banda larga. Provavelmente, o tratamento térmico desagrega os complexos, difundindo os íons CN^- pela estrutura e um resfriamento rápido permite o rearranjo do menor número de complexos, causando uma diminuição da intensidade da banda.

Quanto à luminescência em função das diferentes radiações de bombeio utilizadas, pode-se dizer que o discreto deslocamento observado na banda larga, para

regiões de mais baixa energia do espectro, mostra e confirma a existência de estruturas não resolvidas, conforme também os resultados observados em cristais [36].

7. CONCLUSÕES

A análise dos resultados apresentados nos capítulos anteriores mostra, principalmente, que a produção de filmes policristalinos a partir da evaporação térmica, é bastante viável, para o estudo de suas propriedades ópticas. Dos sistemas analisados ($KCl:Tl^+$, $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ e $KCl:Yb^{2+}$) verificou-se que a absorção óptica e a luminescência dos filmes são comparáveis às propriedades dos monocristais, apresentando-se como uma forma alternativa para a obtenção desses materiais. Deve haver uma correspondência entre as propriedades ópticas e as propriedades morfológicas e estruturais, uma vez que o contorno de grão no material policristalino aumenta a dispersão da luz incidente. Parâmetros característicos da evaporação, tais como pressão na câmara, taxa de evaporação e temperatura do substrato influenciam diretamente nas propriedades finais do filme.

Particularmente, para os sistemas analisados é possível descrever resumidamente os resultados obtidos conforme segue.

- **Filmes de $KCl:Tl^+$**

Nesse sistema foram realizados dois estudos básicos: quanto ao **efeito da concentração de TlCl** e ao **comportamento do sistema $KCl:Tl^+$ em função da temperatura do substrato e de tratamentos térmicos**.

Observamos que o aumento da concentração de TlCl causa o aumento da intensidade de absorção integrada (área sob a curva de absorção) e da largura à meia altura da banda de absorção óptica; diminuição do crescimento preferencial dos grãos na direção cristalográfica (200); aumento da largura à meia altura do pico de difração. A análise morfológica dessas superfícies indicou a presença de um maior

número de grãos menores em filmes com maior concentração de impurezas, causando um aumento da dispersão na medida de absorção óptica, devido ao aumento dos contornos de grãos. Então, concluímos que o aumento da concentração de impurezas nos filmes causa uma diminuição da cristalinidade das amostras.

Observamos uma estreita relação entre o raio iônico do dopante e o aumento ou diminuição da cristalinidade dos filmes. Para impurezas com raio iônico maior (Tl^+) ou com valor muito próximo (In^+) do valor do raio iônico do cátion da rede hospedeira, a cristalinidade diminui com o aumento da concentração do dopante, enquanto que para raio iônico menor (Cu^+), a cristalinidade aumenta para maiores concentrações.

Quanto à temperatura do substrato durante a produção dos filmes de $KCl:Tl^+$ pode-se dizer que, para o conjunto de temperaturas analisadas, verificamos que para 25 e 250°C os filmes apresentaram os maiores valores para o coeficiente de absorção, e que para temperatura mais alta (400°C) não ocorre a incorporação de Tl^+ na rede hospedeira. Pudemos observar que até a temperatura de 250°C não há profundas alterações no tamanho de grão, mas que para 300 e 400°C ocorre um grande crescimento de grão, indicando uma tendência de cristalização. O diâmetro do grão e a intensidade da área de absorção (área sob a banda de absorção) apresentaram comportamentos simetricamente opostos em função da temperatura do substrato, indicando uma interessante relação entre temperatura do substrato, diâmetro do grão e incorporação de impureza. Provavelmente a impureza está funcionando como um agente inibidor do crescimento do grão, pois tanto no estudo do efeito da concentração de impureza, quanto na análise da temperatura do substrato, observamos que se a concentração de impureza aumenta, o coeficiente de absorção

aumenta, porém o diâmetro do grão diminui. Concluímos que para os filmes de $KCl:Tl^+$, crescidos por evaporação através de feixe de elétrons, a temperatura de substrato mais adequada está contida em uma faixa entre 150 e 250°C. Porém, um tratamento térmico, posterior à produção do filme em substrato à temperatura ambiente, pode substituir o crescimento em substrato aquecido pelo mesmo parcialmente.

Uma breve comparação entre filmes produzidos por **evaporação resistiva** e **via feixe de elétrons** foi feita para o sistema $KCl:Tl^+$. O coeficiente de absorção óptica do filme com 3% em mol de TlCl, crescido por feixe de elétrons, é comparável ao dos filmes com 9 e 15% em mol crescidos por evaporação resistiva, indicando que o método de evaporação através do canhão de elétrons permite uma maior incorporação da impureza Tl^+ na rede de KCl. Porém os filmes crescidos por evaporação resistiva possuem igual (para 9 e 15% em mol) ou maior (para 3% em mol) quantidade de Tl^+ do que os filmes crescidos por feixe de elétrons. Podemos justificar essa aparente incoerência através das diferenças entre as dinâmicas de crescimento por um ou outro método. Na evaporação resistiva, inicialmente, ocorre a fusão total de toda massa a ser evaporada, que associada à rápida diminuição da pressão de vapor do TlCl, deve favorecer a evaporação de uma certa quantidade de TlCl nos estágios iniciais do processo. Quanto à evaporação por feixe de elétrons, a fusão local de regiões alternadas da pastilha a ser evaporada, devido à varredura do feixe, promove uma deposição mais homogênea da fase $KCl:Tl^+$, permitindo um aumento no coeficiente de absorção óptica em relação aos filmes produzidos por evaporção resistiva.

- **Filmes de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ e $KCl:Yb^{2+}$**

A obtenção de filmes de KCl duplamente dopado com Yb^{2+} e CN^-, foi possível a partir da evaporação do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$. Os outros processos utilizados na preparação das pastilhas para evaporação, ou seja, os métodos de moagem (**M**) e de solução (**S**), produziram filmes de KCl dopados apenas com a impureza divalente Yb^{2+} . Os espectros de luminescência dos filmes produzidos por **M** e **S** apresentaram a banda de emissão em 430nm, característica do Yb^{2+}, enquanto que os filmes evaporados a partir do cristal de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ apresentaram além dessa banda em 430nm, a banda larga em 570nm devido à interação do Yb^{2+} e o CN^-. Uma vez que a relação das intensidades entre as bandas (430 e 570nm) nos filmes é diferente da apresentada pelos cristais, entendemos que durante a evaporação pode ter ocorrido a dissociação do material de tal modo que o filme depositado provavelmente não possui a mesma estequiometria do cristal. A ausência da banda de acoplamento entre Yb^{2+} / CN^- nos filmes obtidos por **M** e **S**, pode ser entendida devido à mais alta pressão de vapor do KCN em relação aos outros sais.

Os experimentos feitos nos filmes de $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ mostraram um comportamento similar ao observado anteriormente por M. Muller[36] e A. C. Castro[38] em cristais do mesmo sistema. No filme, um tratamento térmico de 100^0C por 5 minutos, produziu uma diminuição considerável na banda de emissão centrada em 570nm, sugerindo uma desagregação dos pares Yb^{2+} / CN^-. Analogamente aos cristais, na medida de luminescência, a mudança da linha de excitação provocou um ligeiro deslocamento da banda larga, indicando a existência de uma estrutura de transições não resolvidas.

A caracterização morfológica desses filmes mostrou que o tamanho de grão do filme crescido a partir da evaporação do cristal é três vezes maior do que nos filmes obtidos a partir das pastilhas **M** e **S**.

- **Sistema de Evaporação**

Quanto ao sistema de evaporação montado e aos processos de evaporação utilizados na produção dos filmes, podemos apresentar uma análise resumida, conforme segue abaixo.

O sistema de evaporação montado durante o desenvolvimento deste trabalho permite a produção de filmes por evaporação resistiva e via feixe de elétrons, possibilitando a evaporação de uma grande variedade de materiais e permitindo a co-evaporação de diferentes espécies. O projeto executado permite a intervenção do operador em diversas etapas do processo, conforme a sua criatividade, e uma constante atualização do sistema com a aquisição e implantação de outros dispositivos. Pode-se dizer que foi uma relevante contribuição desse trabalho, além de disponibilizar o uso deste sistema de evaporação para a realização de outros trabalhos do grupo e de cooperação com outros pesquisadores, a sua execução a custos inferiores aos custos de um sistema comercial. Filmes de Zircônia foram produzidos, através do feixe de elétrons, durante o trabalho de mestrado do aluno Fábio Simões Vicente (IFSC / USP –SC). Atualmente, filmes de sulfetos e teluretos, a partir da evaporação de vidros, têm sido produzidos como parte dos trabalhos de doutorado das alunas Sandra Helena Messaddeq (IFSC / USP – SC) e Fábia Castro Cassanjes (IQ / UNESP – Araraquara).

Trabalhos Futuros

Particularmente para o caso de filmes de haletos alcalinos dopados com impurezas metálicas monovalentes, a continuidade dos trabalhos deve ser direcionada para a obtenção de multicamadas e criação de defeitos através da técnica de injeção de elétrons.

A fim de aprofundarmos o estudo do acoplamento Yb^{2+} / CN^- em filmes, continuaremos a investigar modos alternativos de obtenção do sistema $KCl:Yb^{2+}:CN^-$ na forma de filme.

Uma vez que o presente trabalho nos introduziu na área de filmes finos, pretendemos utilizar os conhecimentos adquiridos até o momento na investigação de outros sistemas, ampliando as possibilidades de caracterizações.

A relação entre tamanho de partícula do material precursor e propriedades finais do filme poderá ser objeto de estudo, mais especificamente para o caso de preparação de pastilhas para evaporação através de feixe de elétrons, utilizando métodos tradicionais de processamento cerâmico.

REFERÊNCIAS

[1] W. B. Fowler (editor), Physics of Color Centers, Academic Press, New York, 1968.

[2] W. Gellermann, J. Phys. Chem. Solids, **52**,1, 249 – 297, 1991.

[3] J. Rubio O., J. Phys. Chem. Solids, **52**, 1, 101 – 174, 1991.

[4] Y. Yang e F. Lüty, Phys. Rev. Lett., **51**, 5, 419, 1983.

[5] F. M. Yasuoka; J. C. Castro e L. A. O. Nunes, Phys. Rev. B, **43**, 9295, 1991.

[6] A. Naber, Proc. of the XII International Conference on Defects in Insulating Materials, Nordkirchen – Germany, **1**, 545, 1992.

[7] M. Müller, J. L. Fabris, A. C. Hernandes e M. Siu Li, J. Luminescence, **59**, 289 – 291,1994.

[8] A. C. Castro, A. C. Hernandes e M. Siu Li, Rad. Eff. Def. Solids, **146**, 349 – 355, 1998.

[9] C. Weaver, Advances in Physics, **11**, 42, 83 – 201, 1962.

[10] R. M. Montereali et al., Thin Solid Films, **196**, 75 – 83, 1991.

[11] R. M. Montereali et al., Thin Solid Films, **205**, 106 – 108, 1991.

[12] L. G. Jacobsohn et al., J. Appl. Phys., **81**, 3, 1192 – 1195, 1996.

[13] M. Cremona et al., Mat. Sci. Forum, **239 - 41**, 725 –728, 1997.

[14] G. Vâle, Mat. Sci. Forum, **239 – 41**, 721 – 724, 1997.

[15] G. Vâle, J. Luminescence, **76-77**, 495 – 497, 1998.

[16] L. Oliveira, M. A. P. Silva e M. Siu Li, Rev. Bras. Aplic. Vácuo, **11**, 2, 030 – 039, 1992.

[17] L. Oliveira, C. M. G. S. Cruz, M. A. P. Silva e M. Siu Li, Thin Solid Films, **250**, 273 – 278, 1994.

[18] E. A. A. Rubo, L. Oliveira e M. Siu Li, Rad. Eff. and Def. Solids, **147**, 83 – 91, 1998.

[19] L. Oliveira e M. Siu Li, Thin Solid Films, **268**, 30 – 34, 1995.

[20] A. Wagendristel, e Y. Wang, An Introduction to Physics and Technology of Thin Films, **cap. 1**, World Scientific, Singapore, 1994.

[21] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, **cap. 3**, Academic Press, INC, San Diego, CA, 1992.

[22] L. Eckertová, Physics of Thin Films, **cap. 2**, Plenum Press, New York, 2ª Edição, 1986.

[23] H. K. Pulker, Coatings on Glass , **cap. 6**, Elsevier, Amsterdam, 1984.

[24] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, **cap. 5**, Academic Press, INC, San Diego, CA, 1992.

[25] A. Wagendristel, e Y. Wang, An Introduction to Physics and Technology of Thin Films, **cap. 2**, World Scientific, Singapore, 1994.

[26] J. H. Crawford e L. M. Slifkin, Point Defects in Solids V. 1, Plenum Press, New York, 1972.

[27] P.W. M. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids, **52**, 1, 35-67, 1991.

[28] T. Tsuboi et al., Phys. Rev. B, **8**, 4, 1698, 1973.

[29] A. Ranfagni et al., Advances in Physics, **32**, 6, 823-905, 1983.

[30] G. Baldacchini et al., "Colored Layers of LiF for Integrated Optical Devices" apresentado no Top. Symp. On Advanced Materials in Optics, Eletro-Optics, and Communication Technologies, Florence, 1 a 4 de julho 1994, publicado por ENEA, Centro Ricerche Energia Frascati, Roma, Italy.

[31] M. Cremona et al., Thin Solid Films, **333**, 157-164, 1998

[32] L. Fornarini et al., J. Non-Cryst. Sol., **245**, 141-145, 1999.

[33] M. Ferri et al., Rad. Eff. and Def. in Solids, **124**, 313-323, 1992.

[34] F. Somma et al., Advances in Science and Technology (27), Innovative Light Emitting Materials, Editors : P. Vincenzini e G. C. Righini, 1999.

[35] S. W. Bland e M. J. A. Smith, J. Phys. C, **18**, 1525, 1985.

[36] M. Müller, "Estudo de Defeitos Yb^{2+} / CN^- em KCl, Transferência de Energia e Ganho Óptico", tese de doutorado, IFQSC – USP, 1994.

[37] Tsuboi et al., J. Luminesc., **24/25**, 305, 1981.

[38] A. C. Castro, "Espectroscopia Óptica de Aglomerados Yb^{2+} / CN^- em Halogenetos de Potássio", tese de doutorado, IFSC – USP, 1999.

[39] A. Naber e F. Fischer, Rad. Eff. and Def. in Sol., **119-120**, 553, 1991.

[40] R. P. Bauman, Absorption Spectroscopy, John Wiley, 1962.

[41] Paint Shop Pro 6.0 para Windows 9X, programa que abre diversos formatos de arquivos gráficos. Disponível na Internet para uso limitado de 30 dias (*Shareware*).

[42] THE GIMP 1.1.9 para Windows 9X, programa que abre diversos formatos de arquivos gráficos. Disponível na Internet para uso ilimitado (*Freeware*).

[43] L.I.Maissel and R.Glang, Handbook of Thin Film Technology, p.11-4, Mc Graw-Hill Book Company, 1970.

[44] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Murdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Ohio,1964.

[45] B. D. Cullity, Elements of X – Ray Diffraction, 2nd. Edition, Addison-Weley Publishing Company, Inc, Califórnia, 1978.

[46] L. de Oliveira, Produção e Caracterização de Filmes de KCl e KBr Impurificados com Íons Cu^+, tese de doutorado, IFQSC – USP, 1994.

[47] J. A. Thornton e D. W. Hoffman, Thin Solid Films, **171**, 5 – 31, 1989.

[48] L. F. Costa, Part. Part. Syst. Charact., **16**, 273 – 277, 1999.