

90

CRESCIMENTO E APLICAÇÃO DE LfE EM FILTRO PARA ULTRAVIOLETA.



Trabalho apresentado como Tese de Mestrado no
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" UNICAMP.

MASAHIRO TOMIYAMA

ORIENTADORA: Profa. Dra. ZORAIDE P. ARGUELLO

Campinas, agosto de 1977.

A meus pais.....

e a Kaka

INDICE

Agradecimentos	Pág. 01
Introdução	Pág. 02
Capítulo I	
Crescimento de Monocristais de LiF	Pág. 05
I-1 - Equipamento	Pág. 07
I-2 - Procedimento Geral de Crescimento	Pág. 16
I-3 - Crescimento de Bicristais	Pág. 27
Capítulo II	
Filtros para Ultra Violeta	Pág. 34
Conclusão	Pág. 45
Referências	Pág. 46

AGRADECIMENTOS

À Profa.Dra. Zoraide P.Arguello, pelo apoio e dedicação na orientação deste trabalho.

À Maria del Rosario, pela colaboração e estímulo durante toda a realização deste trabalho.

Ao Prof. Jorge Iván Cisneros, pela cooperação.

Ao Prof. Richard Landers, por sua colaboração, estímulo e sugestões.

À Clotilde P.M.Diogo, pela datilografia.

À UNICAMP, FAPESP e CNPq, pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos, pela ajuda e incentivos que sempre me proporcionaram.

Enfim a todos do Laboratório de Crescimento de Cristais e Filmes Finos, que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Masahiro.

INTRODUÇÃO:

Várias foram as razões que nos motivaram para a realização deste trabalho.

Uma vez que pertencemos a um grupo dedicado a Crescimento de Cristais, é nosso principal objetivo atingir na medida do possível tanto o entendimento teórico desse fenômeno, quanto o desenvolvimento da habilidade experimental necessária à obtenção de monocristais.

O trabalho foi realizado com LiF porque este material além de seu interesse intrínseco se mostrou altamente desejável para a realização de outras pesquisas do grupo.

Assim monocristais foram utilizados, por exemplo, como substrato em experiências relativas à nucleação (1), e em trabalhos de fotoemissão (2).

Uma importante propriedade do LiF, é a alta transmissão na região de baixo comprimento de onda ($\lambda > 1100\text{\AA}$) o que o torna um material bastante empregado em ótica de ultra-violeta. Parte de nosso trabalho constou da avaliação das possibilidades de utilização desse material na construção de filtros de interferência para ultra-violeta.

O trabalho dividiu-se então naturalmente em duas partes, sendo

a primeira, apresentada no primeiro capítulo, dirigida à problemas relativos ao crescimento de cristais propriamente dito, e a segunda (capítulo dois), à sua aplicação em filtros.

Sendo esta tese uma continuidade de uma linha de pesquisa já estabelecida em nosso grupo, pareceu-nos desnecessária a reapresentação da fundamentação teórica, relativa à parte de crescimento de cristais, pois seria uma inútil repetição do que já foi tratado em trabalhos anteriores. (3) e (4).

Assim, o capítulo I detalha a aplicação da técnica de Czochralski ao crescimento de LiF e discute a influência de vários parâmetros de crescimento sobre as características finais do monocristal.

Este capítulo também se refere a uma extensão dessa técnica para obtenção de bi e tri cristais, terminando assim a primeira parte do trabalho.

São fornecidos detalhes sobre os equipamentos utilizados.

O capítulo II, descreve tanto sob o ponto de vista teórico como experimental, detalhes relativos à construção de filtros pa-

ra o ultra violeta.

Esta aplicação em verdade liga duas atividades principais em andamento no laboratório ou seja crescimento de cristais e o uso de filmes finos na construção de filtros óticos em geral. Encerrando esse capítulo, apresentamos o resumo dos resultados principais.

CAPÍTULO I: - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE LiF.

Na escolha da técnica a ser usada para o crescimento de monocristais de LiF, foram levadas em considerações as seguintes propriedades:

1º:- O material é bastante estável na temperatura de fusão (860°C).

2º:- Existem vários materiais com os quais podem ser confeccionados botes que não reagem com o LiF em fusão.

Assim, de acordo com Laudise (I-1) o processo de crescimento é classificado como líquido-sólido, conservativo. Das possíveis técnicas a serem empregadas nesse caso, adotamos uma combinação Kyropoulos x Czochralski, no sentido de que os cristais foram crescidos a partir do material fundido através do puxamento (Czochralski) com uma semente refrigerada (Kyropoulos).

Dessa maneira além de evitarmos as inevitáveis tensões provenientes da técnica de Bridgman-Stockbarger, é possível pré-determinar a direção cristalográfica de crescimento pelo uso de uma semente orientada.

As fundamentações teóricas em que se baseiam o procedimento Kyropoulos x Czochralski, são descritas em detalhes na referência (I-2) trabalho também realizado em nosso laboratório.

Por essa razão, neste capítulo nos preocupamos principalmente em descrevermos os aspectos práticos da aplicação dessa técnica para o crescimento do cristal de nosso interesse.

I-1: - EQUIPAMENTOS.

O crescimento foi feito inicialmente com o equipamento A.D. Little, já descrito em (I-2) e esquematizado no Figura I-1.

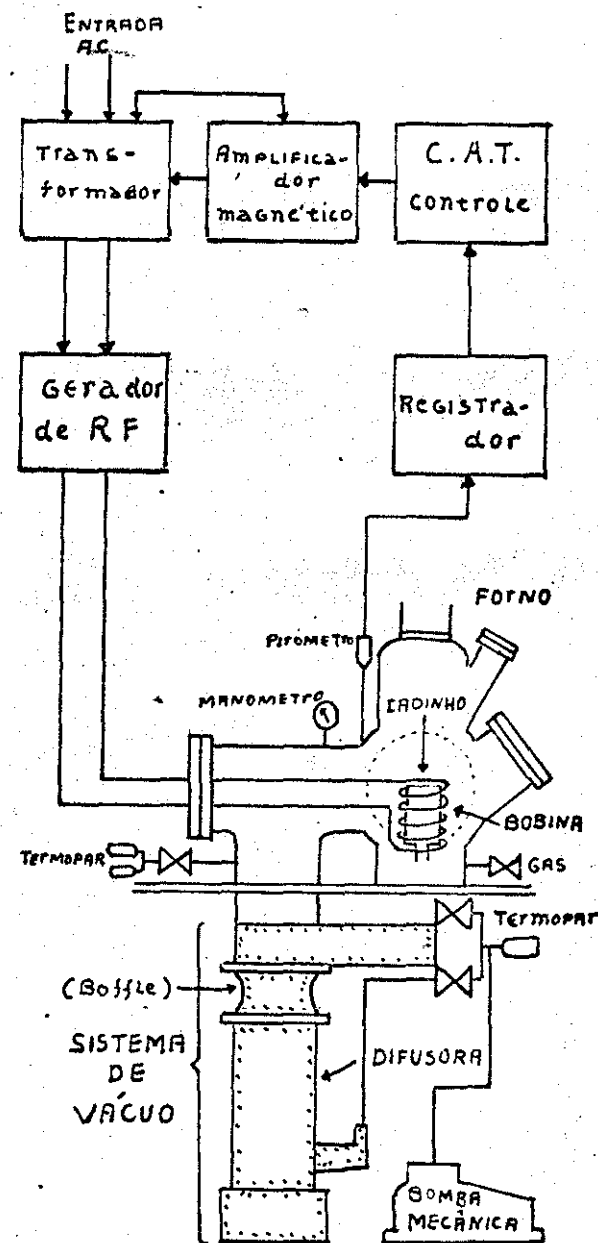
Embora para nossa aplicação este forno apresente algumas dificuldades, sua utilização permitiu que nos familiarizássemos com detalhes da técnica empregada e conseqüentemente pudemos desenhar um forno específico para LiF.

Entre as mencionadas dificuldades, podemos citar:

1º:- aquecimento por R.F., através de um gerador de 25KVA, projetado para manter temperaturas estáveis acima de 1.300°C . Além disto, o aquecimento é limitado a regiões bem localizadas no interior da bobina usada. Isto implica em uma variação muito abrupta de temperatura ao longo do eixo da bobina ou seja, na direção do eixo de puxamento.

Para materiais com caráter metálico ou semicondutores, isto não chega a criar maiores problemas.

Cristais iônicos no entanto, têm baixa condutibilidade



ESQUEMA DO RF
FIGURA I-1

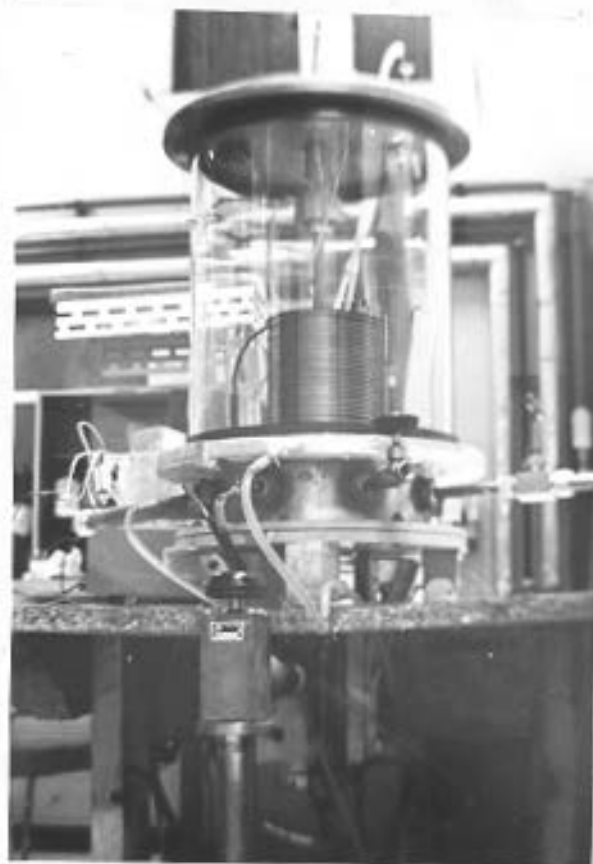
térmica para temperaturas inferiores a 500°C . Um forte gradiente na direção de puxamento, provoca então inevitavelmente, tensões durante o crescimento do cristal comprometendo portanto sua qualidade.

2º:- A utilização de R.F. implica em um controle constante do valor da pressão na câmara de crescimento afim de que esta não atinja valores que permitam descargas por ionização.

Assim o operador não pode se afastar do equipamento durante todo o tempo de funcionamento, o qual em alguns crescimentos, pode alcançar mais de 24 horas.

Esses problemas podem ser facilmente contornados com a utilização de um forno de resistor, isto é, um forno no qual o aquecimento é devido à passagem de uma corrente elétrica por condutores (resistores) adequados.

Este forno foi portanto construído fornecendo como vantagem extra um melhor controle de contaminações acidentais, uma vez que nele são crescidos apenas cristais de LiF . Esse forno é mostrado nas figuras (I-2) e (I-5).



*Figura I-2
Vista lateral inferior do forno.*

A Figura (I-2) apresenta uma visão lateral da câmara de crescimento. Esta câmara é feita com um tubo de pìrex, tendo 30cm de diâmetro e 38cm de altura, vedado superiormente por um disco de latão (Fig. I-3). Este disco é refrigerado a água e em seu centro está fixado o sistema de puxamento (Figura I-5). Assim como a base (Figura I-6) ele é ligado à parte lateral por O'Rings em "L" de modo a permitir obtenção de vácuo dentro do forno.

Ainda neste disco, existem quatro entradas para passantes ou acessórios (I-3). Em nosso trabalho usamos somente três dessas entradas sendo duas para entrada e saída de água de refrigeração e a outra para o termopar. Esse termopar foi fixado na haste de puxamento, permitindo portanto, registrar o gradiente térmico à medida que crescemos o cristal.

O sistema de puxamento (Fig. I-5) é também feito de latão, menos a haste (a) e o parafuso (b) que são de aço inox.

O movimento vertical da haste é obtido pela passagem do parafuso (b) na porca (c) a qual é fixada na extremidade da haste. Este movimento, devido ao acoplamento do parafuso a um motor de corrente contínua, permite variações de cerca de 20cm de posição vertical da semen



Figura I-3
Vista superior do forno.

te.

Variações de voltagem aplicada ao motor de 2 a 15 volts, levam a velocidades de puxamento entre 10 e 120 mm/h.

O sistema é vedado à vácuo pelos quatro "O Rings" na parte superior do parafuso.

A base do forno é construída por uma flange (Fig. I-2 e I-6) que contém oito entradas para passantes laterais com as seguintes utilizações:

- a) introdução de até três termopares que permitem registrar e controlar simultaneamente a temperatura em várias posições do forno.
- b) refrigeração interna com água, afim de evitar super aquecimento do pirex.
- c) alimentação das resistências de aquecimento.
- d) entrada e saída de gás para controle da atmosfera de crescimento.
- e) sensores de pressão na câmara.

A câmara de crescimento é ligada ao sistema de vácuo por uma entrada de 3,5cm de diâmetro localizada na parte inferior da flange

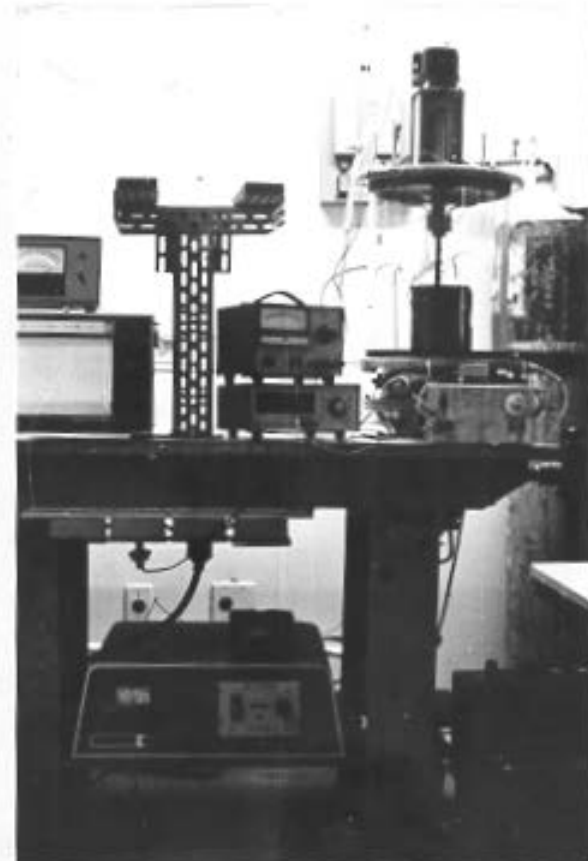


Figura I-4
Aspecto geral do forno.

Figura I-5

1 = TUBO PARA SUPORTE DE RESISTÊNCIA

5 = TERMOPAR

2 = BLINDAGEM

6 = CADINHO

3 = REFRIGERAÇÃO

4 = HASTE REFRIGERADA

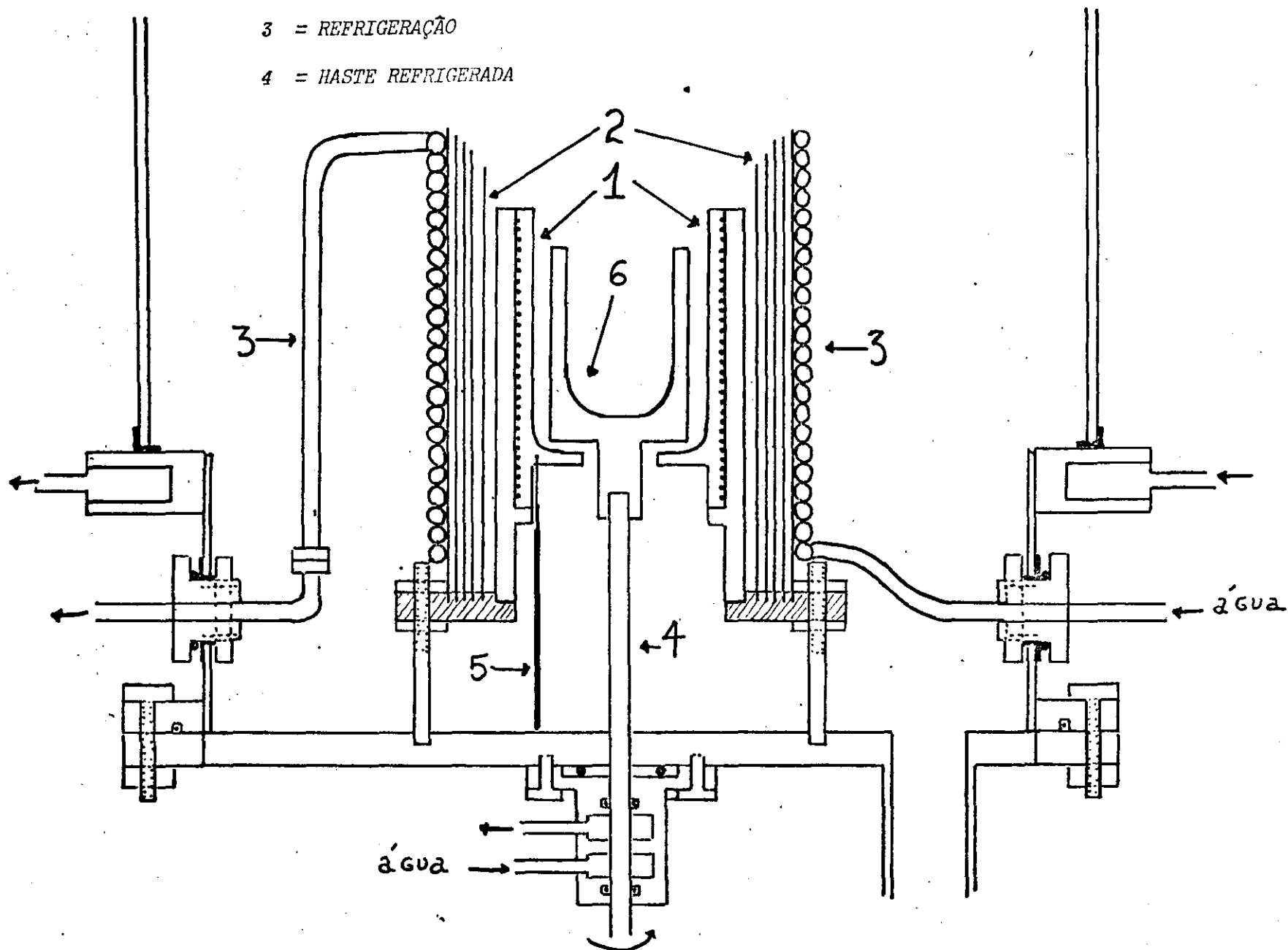


FIGURA I-6

(Figura I-5).

O sistema de vácuo é mostrado esquematicamente na (Figura I-7).

O vácuo primário é obtido por uma bomba mecânica de dois estágios que leva o sistema até a pressão de 10^{-3} Torr.

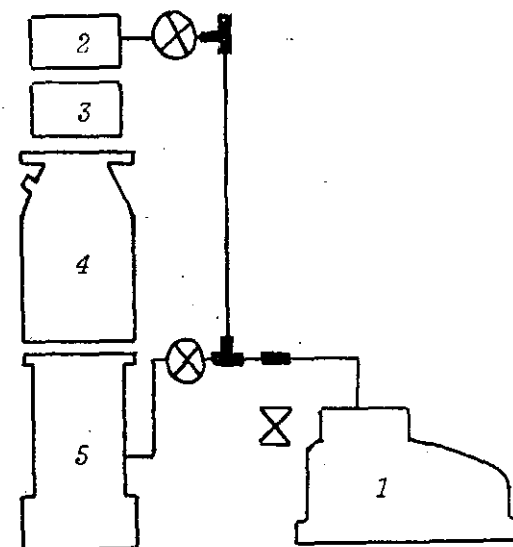
O alto vácuo é obtido com uma difusora de óleo com "cold-trap" de nitrogênio líquido a qual pode manter o sistema em pressões da ordem de 10^{-5} Torr.

O cadinho com o material a ser fundido é suportado por uma haste de aço inox refrigerada à água (Figura I-6). Esta haste é acoplada a um segundo motor de corrente contínua que lhe imprime um movimento de rotação através do qual se homogeniza a temperatura no material. Este motor é idêntico ao que gira o suporte da semente. Velocidades baixas de rotação para o cadinho (de 3 a 10 rot/min) são obtidas com uma caixa de redução acoplada ao motor.

O sistema de aquecimento e controle é composto pela estação de crescimento e fonte de corrente controlada (Figura I-4).

A estação de crescimento (Figura I-6) está situada no interior da câmara e é composta pelo tubo (1), as blindagens (2), a refrige

SISTEMA DE VÁCUO



- 1 = BOMBA MECÂNICA
- 2 = ESPAÇADOR
- 3 = VÁLVULA
- 4 = "COOLED TRAP"
- 5 = BOMBA DIFUSORA

FIGURA I-7

ração (3) e o suporte do cadinho (4).

O tubo (1), é feito de parede dupla com material refratário. Na parte exterior do tubo interno, são feitos sulcos para enrolamento da resistência de aquecimento a qual é fixada pelo tubo externo.

Para evitar perdas de calor por radiação, bem como tornar a temperatura no cadinho a mais uniforme possível, se utiliza a blindagem (2), feita com cinco tubos coaxiais de aço inox sendo que no último é enrolado um tubo de cobre de 1/4 de polegada de diâmetro para refrigeração (3). Esta refrigeração tem a finalidade de evitar aquecimento do pirex que compõe a câmara de crescimento.

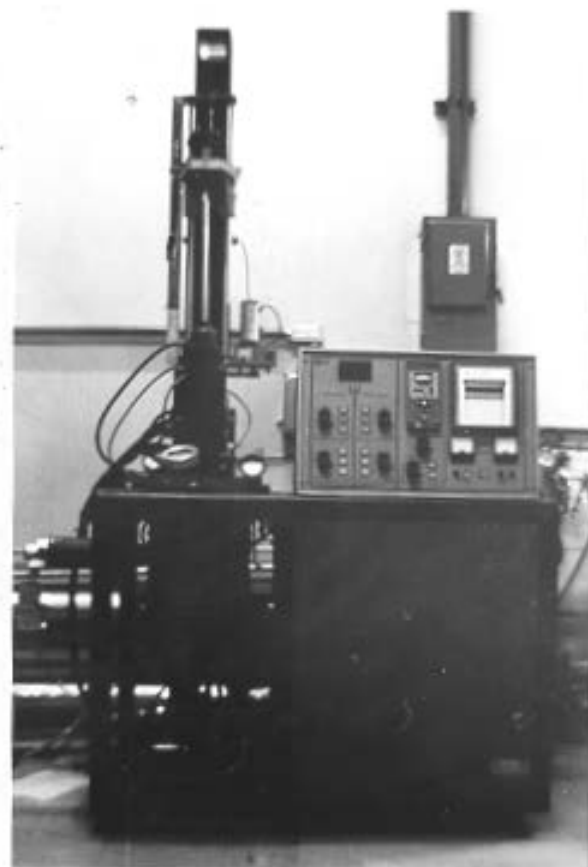
A temperatura foi controlada através do sinal enviado pelo termopar, a um controlador Lindberg (modelo 59344), que é capaz de manter a temperatura constante dentro de um intervalo de mais ou menos 1°C.

A utilização deste forno, confirmou que realmente o gradiente não tão localizado obtido com o aquecimento por resistor em comparação com aquele obtido por RF, facilita o controle do crescimento de LiF, bem como possibilita sua automatização.

Como recentemente recebemos um forno com aquecimento por re

sistema (modelo 2835-Varian) e de dimensões maiores que o nosso, este foi utilizado para o crescimento de cristais de grande tamanho.

Esse equipamento, mostrado na foto ao lado, foi desenhado especialmente para crescimento de Si, cuja temperatura de fusão é 1420°C . Consequentemente mantém-se com ele o problema de controle da temperatura durante o crescimento já mencionado.



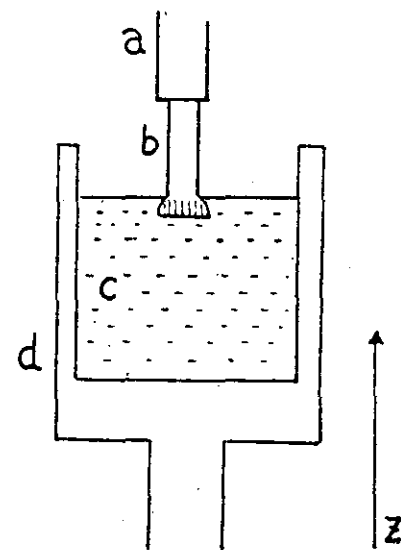
I-2:- PROCEDIMENTO GERAL DE CRESCIMENTO.

Na técnica de Czochralski, uma semente, isto é, um pequeno monocristal, é parcialmente imerso no material mantido na temperatura de fusão, portanto líquido.

Se a temperatura dessa semente for alguns graus menor que o ponto de fusão do material a sua volta, este se resfriará e ao solidificar-se deverá manter o estado cristalino sugerido pela orientação da semente até que se atinja um estado estacionário no qual o gradiente de temperatura ao longo da direção z (Figura I-8) é tal que o processo pára. Se no entanto a semente for constantemente puxada para cima com uma velocidade tal que as duas faces, sólida cristalina e líquida, tenham sempre uma superfície comum, a fase sólida irá crescendo às custas da fase líquida dando-se assim origem ao monocristal desejado.

Sendo assim, é claro que a orientação do cristal será a mesma que a da semente.

Dois pontos são portanto de importância para a obtenção do monocristal: semente convenientemente orientada e velocidade de puxamento compatível com a cinética de crescimento do cristal naquela di-



a = PORTA SEMENTE

b = SEMENTE

c = MATERIAL FUNDIDO

d = CADINHO

FIGURA I-8

reção.

Se não contarmos de início com material monocristalino suficiente para a confecção da semente, procedimento análogo ao já descrito, pode ser realizado utilizando-se uma ponta fria em substituição à semente.

Nesse caso, o material inicialmente solidificado será provavelmente policristalino.

A diminuição do número de grãos da fase sólida é conseguida diminuindo-se seu diâmetro e então aumentando-se a velocidade de puxamento.

Desta forma somente grãos orientados segundo direções de alta cinética de crescimento, persistirão. Repetições sucessivas desse artifício e alguma habilidade experimental, permitem que se obtenha um monocristal suficientemente grande para que dele possa ser cortada uma semente.

Para o crescimento de monocristais de LiF orientados na direção 100, a preparação da semente é bastante simplificada pelo fato de que este material cliva facilmente segundo os planos da família 100.

Para outras direções ou quando o material para a semente for obtido pelo método da ponta fria, há necessidade de orientação por meio de Raio-X do cristal de onde se pretende tirar a semente, e posteriormente cortá-lo de modo a que a face que deverá tocar a superfície em fusão, tenha a orientação desejada.

Em nosso trabalho, para o corte foi usada uma serra de fio de aço, impregnado com diamante.

As sementes obtidas por esse processo o qual danifica a perfeição cristalina da superfície cortada, foram polidas químicamente por imersão em ácido ortofosfórico, (I-3).

Para que a superfície esteja livre de todas as deformações deixadas pelo corte ou clivagem, é suficiente uma dissolução de 0,02mm, após haverem desaparecido todas as marcas deixadas pelo corte na superfície, ou haverem sido clivadas conforme for o caso (I-4).

O procedimento geral de crescimento empregado com os três fornos já descritos, consta essencialmente em fundir o material contido no cadinho lentamente em uma sobre pressão de Argônio. Essa atmosfera de Argônio, tem por finalidade proteger as partes de grafite geralmente presentes nas estações de crescimento tanto sob a forma de resistor, como suporte do bote no caso de aquecimento por R.F. ou o pró-

prio bote.

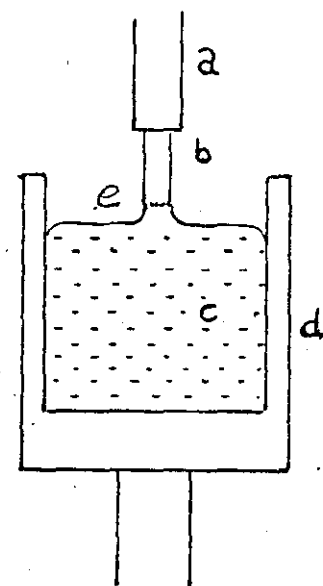
Depois de completamente fundido o material liquefeito deve ser mantido em uma temperatura alguns graus acima do seu ponto de fusão de modo a fundir ligeiramente a semente no momento em que esta tocar sua superfície, mantendo-se no entanto por tensão superficial uma coluna líquida entre a semente e o material fundido. Cuidados devem ser tomados para que a temperatura do líquido não seja exageradamente elevada, pois nesse caso além de fundir demasiadamente a semente, a coluna mencionada é rompida.

Se por outro lado a temperatura do líquido for muito baixa, este se solidifica de maneira indesejável assim que a semente o toca.

A situação ótima para o início do puxamento é notada pela observação do menisco formado pela coluna líquida, acima mencionada.

Fazendo-se incidir luz sobre esse menisco, este deve ter a forma indicada na Figura I-9, e consequentemente dar uma imagem por reflexão bem nítida da luz incidente.

Nesta situação, dizemos que o material em fusão "molha" perfeitamente a semente o que é absolutamente indispensável para garantir o sucesso na orientação do crescimento. A este processo chamamos semeadura.



- a* = PORTA SEMENTE
- b* = SEMENTE
- c* = MATERIAL FUNDIDO
- d* = CADINHO
- e* = INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO.

FIGURA I-9

A etapa seguinte à sementeira, ou seja, o início do crescimento, consiste em manter a temperatura e puxar lentamente a semente de modo a crescer cerca de 0,5 cm do cristal, enquanto se observa a parte crescida que deve apresentar a mesma forma que a semente. Caso haja durante este processo rompimento da ligação entre semente e líquido, isto significa que, ou a temperatura ou a velocidade de puxamento da semente ou ambas, eram elevadas, devendo-se reiniciar o processo de sementeira tentando corrigir essas variáveis até conseguir o resultado desejado.

Uma vez iniciado o crescimento, a etapa seguinte consiste em provocar o aumento do diâmetro do cristal até o valor desejado, o qual não deve ultrapassar a $2/3$ do diâmetro do cadinho.

Para o aumento do diâmetro, dois métodos podem ser seguidos:

No primeiro, a temperatura é mantida fixa, enquanto que a velocidade de puxamento é diminuída, o que leva em geral a velocidades de puxamento exageradamente baixas, isto é, da ordem de 2 a 3mm.

A segunda opção, sempre possível de ser adotada e muito mais confortável, é manter fixa a velocidade e abaixar lentamente a temperatura enquanto se observa o aumento de diâmetro.

Após alguma prática, encontramos que a solução mais conveniente, consiste em combinar adequadamente a cada crescimento os dois

métodos anteriores.

Note-se que durante todo esse processo, o menisco deve manter a forma indicada na Figura I-9.

Uma vez atingido o diâmetro desejado, este deve ser mantido durante o crescimento subsequente o mais uniforme possível, o que envolve o controle simultâneo de uma terceira variável de extrema importância, que é o nível do líquido com respeito ao cadinho. Conforme o cristal vai crescendo, este nível vai abaixando. Estes dois fatores conjugados, mudam durante todo o tempo de crescimento o gradiente de temperatura na estação do crescimento, tendendo a provocar variações do diâmetro do cristal.

Seu efeito tem que ser devidamente compensado por variações tanto da velocidade de puxamento, como da temperatura do líquido segundo o seguinte critério; aumento da velocidade de puxamento, tende a diminuir o diâmetro do cristal, enquanto que a diminuição da temperatura do líquido tende a aumentá-lo.

Desta maneira, fica claro que a menos que se utilizem controladores automáticos de diâmetros, esta técnica exige o atendimento constante do operador.

Foram usados para o crescimento, primeiramente botes de grafites, porém como esses botes contaminavam visivelmente o material em fusão, foram substituídos por botes de platina.

Alguns dos monocristais que obtivemos, são mostrados nas figuras I-10 a I-13, sendo que as duas últimas, correspondem aos maiores cristais por nós crescidos, cujas massas são respectivamente 620 e 760 gramas.

Figura I-10



Forno : Artur D. Little

Aquecimento por Rádio frequência

Cadinho de grafite

Tamanho { 5,0 cm de diâmetro, superior
2,5 cm de diâmetro, base do cadinho
5,5 cm de altura

Bobina { 9,5 cm de diâmetro
9,0 cm de altura
8 espiras

Rotação: tanto na haste da semente, como na haste do cadinho a rotação é de 3 r.p.m., mas o sentido da rotação é inverso uma da outra.

Velocidade de puxamento variando desde 15 mm/h até 35 mm/h.

Figura I-11



Forno: Construído

Aquecimento por resistor (Níquel-Cromo)

Cadinho { 5 cm de diâmetro interno, superior
2,5 cm de diâmetro interno base do cadinho
5,5 cm de altura

Velocidade de puxamento variando desde 15 mm/h até 30 mm/h.



Forno : Varian modelo 2835

aquecimento por meio de resistor (grafite)

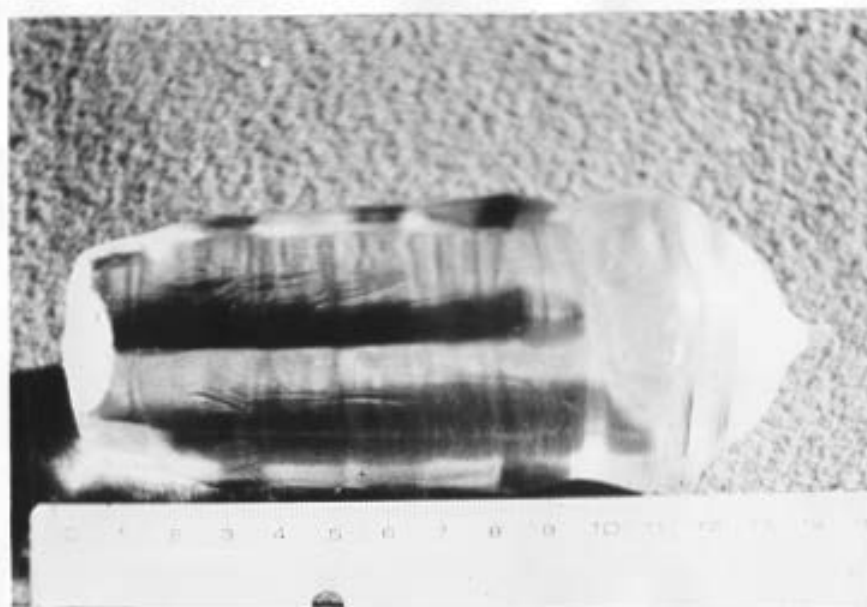
cadinho de platina

Tamanho: { 10 cm de diâmetro na parte superior.
6 cm de diâmetro na base do cadinho
8 cm de altura

rotação { haste da semente: 6 r.p.m.
haste do cadinho: parado

Velocidade de puxamento variando desde 12 mm/h até 24 mm/h.

Figura I-13



Forno : Varian modelo 2835

Aquecimento por meio de resistor (grafite)

Cadinho de platina

Tamanho { 10 cm de diâmetro na parte superior
6 cm de diâmetro na haste do cadinho
8 cm de altura

Rotação { haste da semente : 6 r.p.m.
haste do cadinho : parado

Velocidade de puxamento { Logo após a semeadura 6 mm/h.
Durante o crescimento desde 6 mm/h, até
13 mm/h.

I-3: - CRESCIMENTO DE BICRISTAIS

Outros trabalhos em andamento no nosso laboratório (I-2), exigiram amostras de bi e tri cristais com grãos e apresentando orientações conhecidas.

Isto motivou-nos a tentar estender a técnica de Czochralski, ao crescimento de cristais dos quais fosse possível obter aquelas amostras, o que foi conseguido com sucesso desde que se observassem certos cuidados.

Basicamente, o procedimento a ser seguido consta da utilização simultânea de duas sementes apresentando orientações diferentes.

O crescimento de um modo geral, segue as mesmas etapas já descritas para a obtenção de um monocristal. No entanto, muito mais cuidado é exigido na fase da semeadura, pois devido a diferença da cinética de crescimento de cada semente quando é puxada da massa fundida, limita a velocidade de puxamento simultânea ótima, para ambas orientações. Se esta velocidade for ultrapassada, rompe-se uma das colunas líquidas devido a tensão superficial e a cinética de crescimento de uma das sementes. De um modo geral, a direção 100 suporta maiores velocidades de puxamento.

Neste processo durante a sementeira, se inicia o crescimento de dois monocristais independentes, do mesmo modo descrito no item anterior.

O diâmetro de ambos é aumentado simultaneamente até que os dois se toquem afim de dar origem ao bicristal.

É importante que nesse ponto, ambos sejam o mais aproximadamente possível do mesmo tamanho, ou melhor, apresenta a mesma área na interface sólido-líquido.

Caso isso não ocorra, não é possível manter o bicristal durante todo o crescimento, pois o cristal de maior área de interface tende a aumentar seu diâmetro e o outro a diminuir-lo. Isto é mostrado esquematicamente na Figura I-14_a e I-14_b.

Este processo, parece independer tanto do sentido da rotação, como da velocidade de puxamento entre 2,5 e 80 mm/h.

Tal comportamento, está de acordo o que qualitativamente se deve esperar do procedimento geral de crescimento característico da técnica de Czochralski já descrito no item I-2.

Alguns dos bicristais por nós crescidos, são mostrados nas Figuras I-15 e I-16.

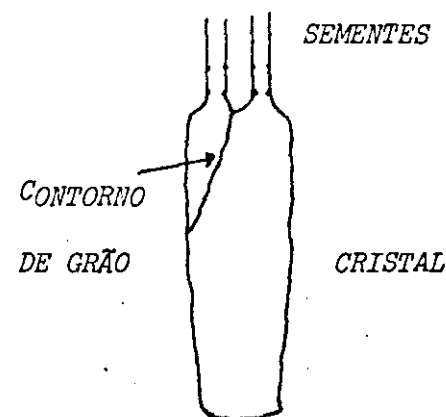


FIGURA 14_a

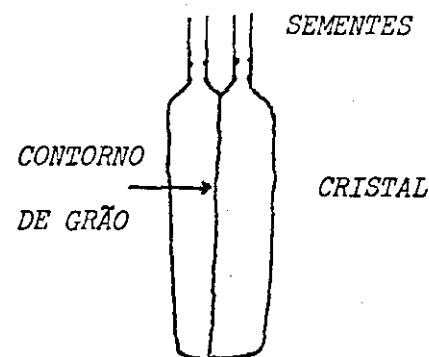


FIGURA 14_b

Procedimento análogo pode ser adotado para a obtenção de tri cristais, sendo que neste caso tanto a velocidade ótima de puxamento como o controle da interface entre grãos, são bastante mais críticos que para o crescimento de bicristais.

Uma tentativa de observar as densidades de deslocamentos geradas pelas interfaces entre grãos em bicristais, foi feita pela aplicação da técnica sugerida por I-5.

Esta consiste em agregar 0,5% de MgF_2 ou CaF_2 , ao material a ser fundido. Esta impureza deverá localizar-se preferencialmente ao longo das deslocamentos existentes auto-decorando dessa maneira o cristal durante o seu crescimento.

Embora tenhamos tentado este artifício mantendo todas as condições seguidas pela referência citada, não foi possível manter um resultado realmente convincente sobre a auto-decoração desejada.

O melhor resultado que conseguimos é mostrado nas fotos I-17 e I-18.

Essas fotos foram obtidas por meio de ultra microscopia. Tal forma de observação, aplicável somente a materiais transparentes, com

Figura I-15



Figura I-16



siste na observação da luz espalhada por inclusões nos cristais e é esquematizada na Figura I-19.

A foto I-18, corresponde a mesma amostra que I-17, observando com maior cuidado.

Nesta foto, aparecem mais detalhes das linhas decoradas e note-se que estas não são contínuas e sim formadas por uma série de pequenos núcleos inclusos. Estes espalham a luz que atravessa o cristal, dando a impressão de linhas, como os da Figura I-17.

Durante a observação destas amostras, notamos a semelhança desses resultados com os indicados nas Figuras I-20 a I-23.

Essas Figuras correspondem à parte final de cristais crescidos em botes de grafite.

Isto nos fez suspeitar de que o grafite estivesse contaminando o material em fusão.

Nossa suspeita se intensificou pela observação de que esse tipo de inclusão, somente começa a se manifestar após algum tempo de crescimento, isto é, após crescido cerca de metade do material inicial, fundido, invariavelmente ocorrendo no final do crescimento.

Assim fomos levados a mudar os botes empregados, passando

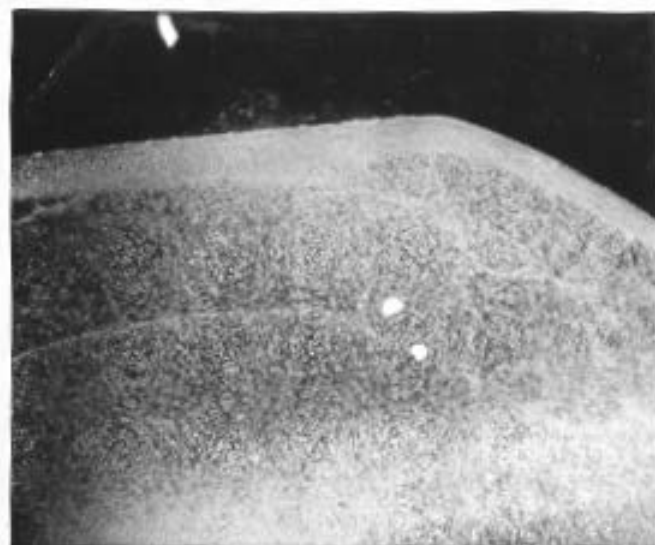


Figura I-17
Linhas obtidas pela agregação de impurezas (MgF_2), auto-decorando as dislocações.

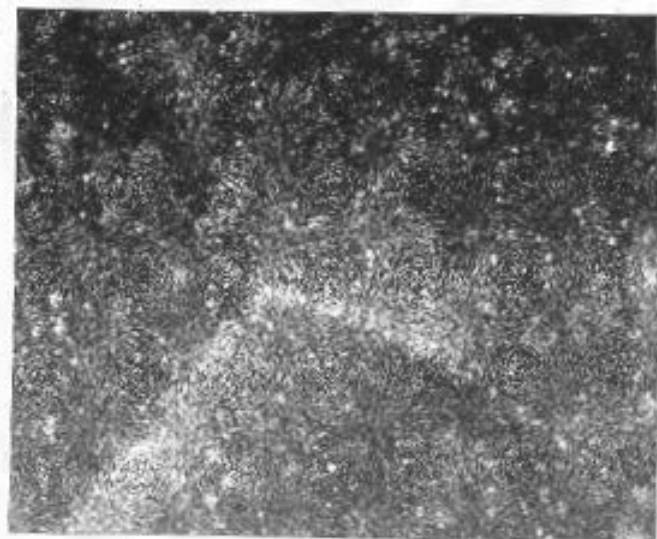


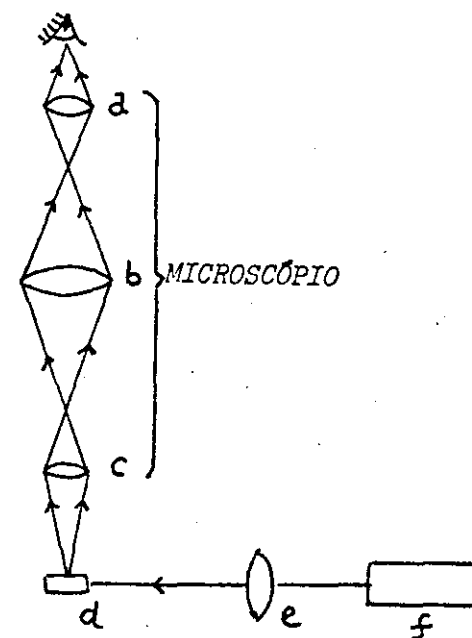
Figura I-18

Foto aumentada da Figura I-17

à utilização de botes de platina, o que eliminou completamente o aparecimento deste tipo de inclusão, mesmo para os cristais mostrados na Foto I-12 e I-13, quando foi crescido praticamente todo o material colocado no bote inicialmente.

Assim acreditamos que os cristais crescidos em botes de platina, sejam mais puros que aqueles crescidos em botes de grafite, embora estes (Figura I-10 e I-11) se apresentem bastante "limpos" óticamente quando observados com ultra microscopia.

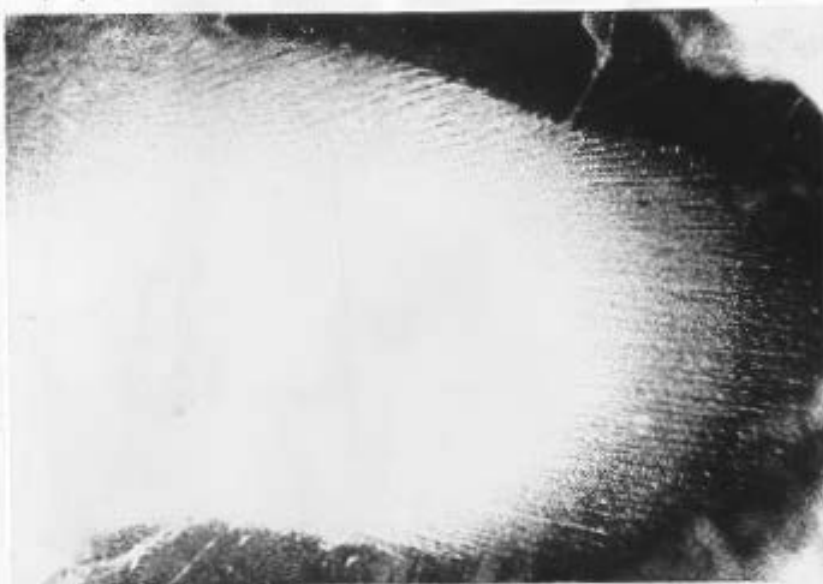
Neste trabalho, não nos detivemos em maior determinação sobre este tipo de inclusão, embora nos pareça que o assunto deve merecer atenção em futuros trabalhos, dada a importância da presença de impurezas em cristais de um modo geral.



- a = OCULAR
- b = CONDENSADOR
- c = OBJETIVA
- d = AMOSTRA
- e = LENTE
- f = LASER

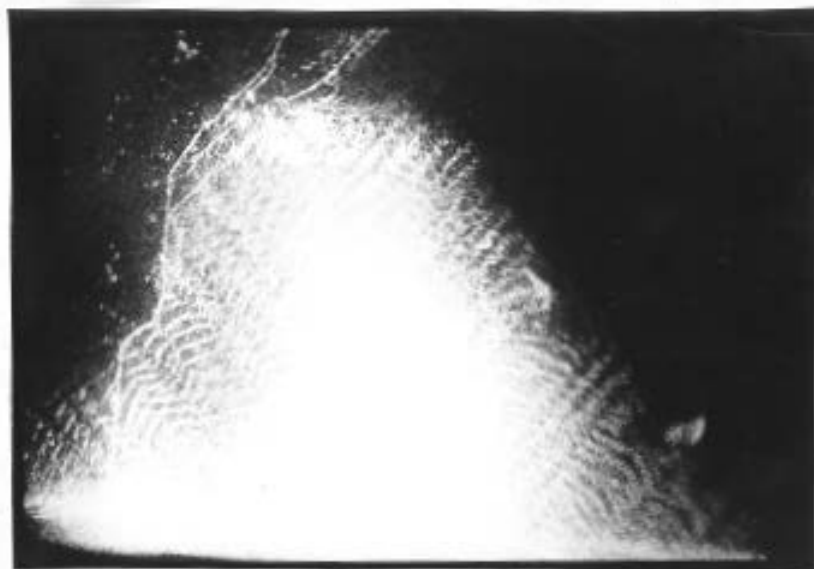
FIGURA I-19

Figura I-20



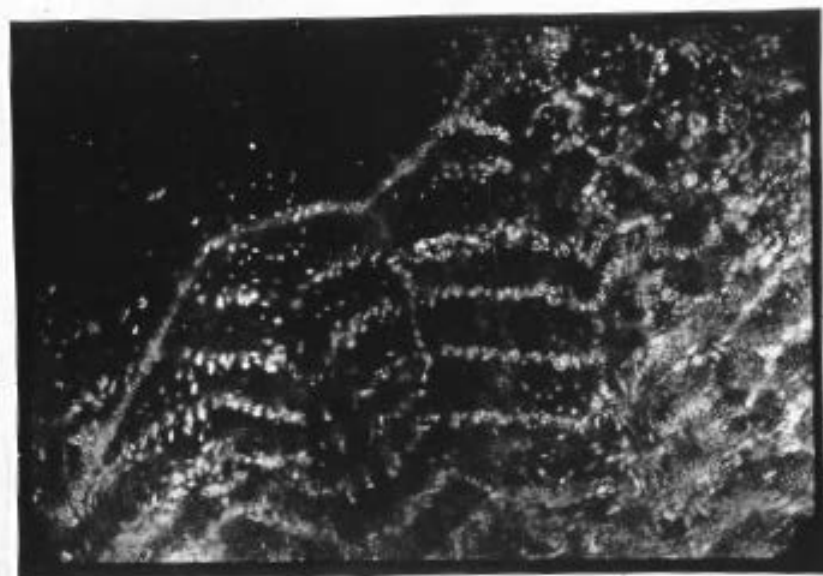
Apresenta geralmente no fim do cristal quando é crescido com cadinho de grafite, este tipo de manchas são os que obtém sempre no estágio final de crescimento.

Figura I-21



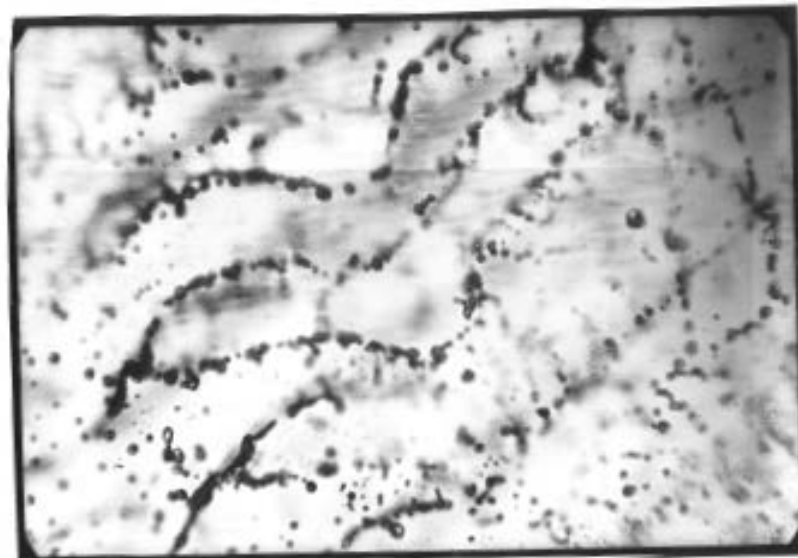
Este tipo de manchas são menos frequentes. As inclusões de impurezas estão alinhadas em forma de rede.

Figura I-22



A mesma fotografia da Fig. I-21, mas com um aumento maior.

Figura I-23



Uma foto da mancha, tirada no ultra-microscópio e com luz transmitindo.

Observamos com detalhe a linha decorada, que não é contínua mas uma série de pequenos núcleos, de impurezas alinhados.

CAPÍTULO II: - FILTROS PARA ULTRA VIOLETA.

A Figura II-1, mostra o espectro de transmissão típico dos cristais de LiF que crescemos. Uma vez que esse material apresenta uma transmissão superior a 90% até a região de 1900\AA , parecem-nos bastante viável a sua utilização como substrato para a construção de filtros de interferência até essa região do espectro ampliando assim o programa de construção de filtros já em andamento em nosso laboratório.

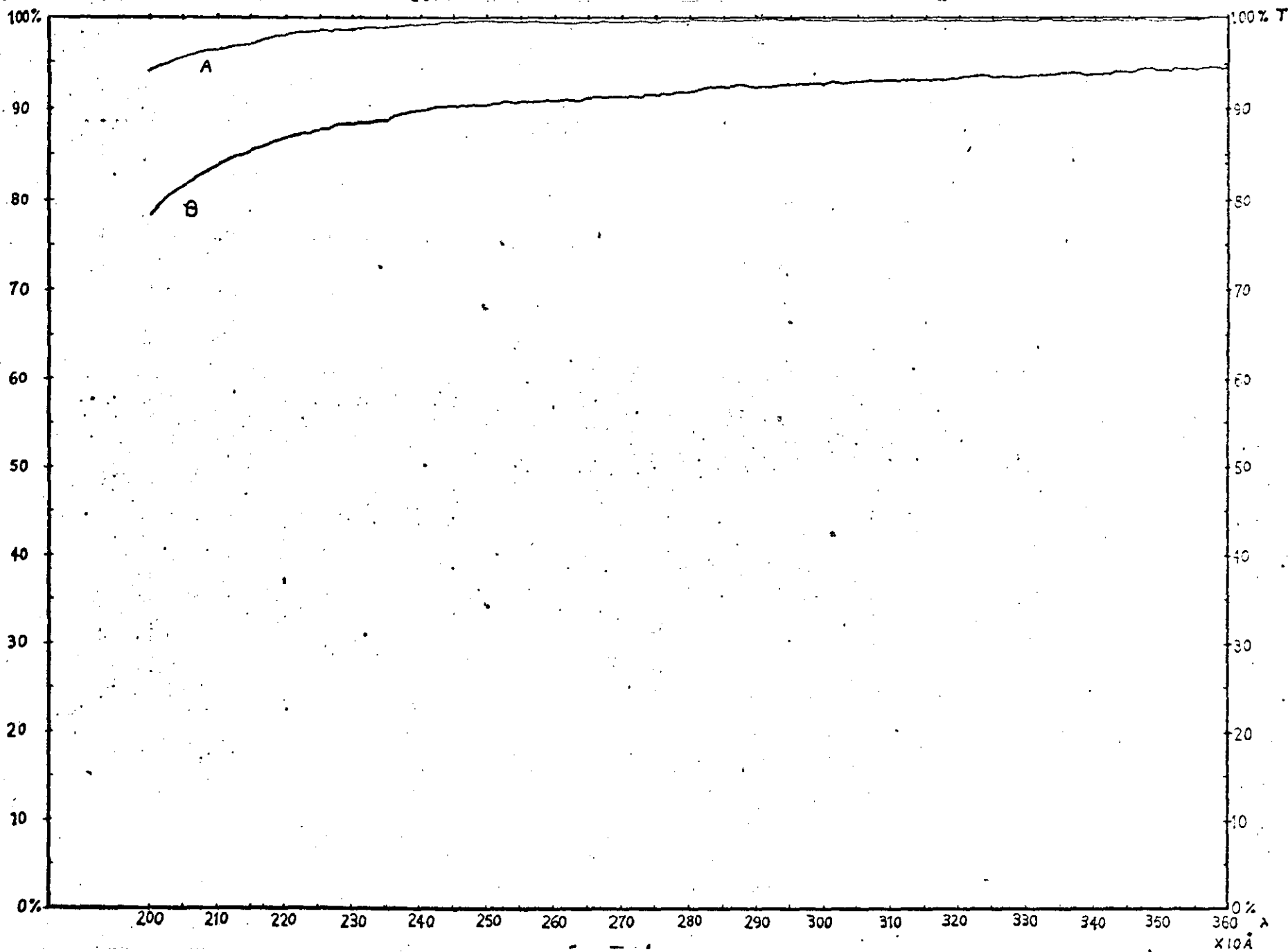
Esta aplicação, nos deu ainda a oportunidade de familiarização com essa importante área de aplicação de filmes finos.

Os filtros que desenhamos e construímos são basicamente filtros de linha, isto é, dispositivos óticos formados pela deposição a vácuo de três filmes, o primeiro e o último tendo acentuadas propriedades refletoras, e o segundo sendo transparente na região de interesse e servindo apenas como espaçador entre dois filmes.

O sistema composto por três filmes, forma então um interferômetro do tipo Fabry Perot simples.

Como os detalhes, sobre o princípio de funcionamento são facilmente encontrados na literatura (Born Valt Anders - McLeod) nos

Figura II-1 CURVA DE TRANSMISSÃO



A = transmissão de 100%

B = transmissão do substrato polido (LiF)

limitaremos a apresentação de um resumo sucinto sobre o sistema.

Suponhamos que a luz de comprimento λ incida sobre tal sistema.

O comportamento da luz em cada interface é mostrado esquematicamente na Figura II-2, e a transmissão I_T do sistema para uma onda plana é dada segundo McLeod (II-1) por:

$$I_T = \frac{t_a^{+2} t_b^{+2}}{(1 - r_a^- r_b^+)^2} \frac{1}{1 + [4 r_a^- r_b^+ / (1 - r_a^- r_b^+)^2 \sin^2 [(\psi_a + \psi_b - 2\delta)/2]}$$

Equação (II-1)

onde:

$\delta = (2 n_s d_s \cos \theta_s) / \lambda$ sendo n_s e d_s respectivamente o índice de refração e a espessura do espaçador ou seja segundo filme e θ_s o ângulo de incidência.

ψ_a e $\psi_b \rightarrow$ variação de fase na reflexão (ver Figura II-2) as quais para simplificar consideraremos nulas.

r_a e $r_b \rightarrow$ coeficientes de reflexão dos filmes 1 e 3 ou seja, das superfícies refletoras.

t_a e $t_b \rightarrow$ coeficientes de transmissão dos filmes 1 e conside-

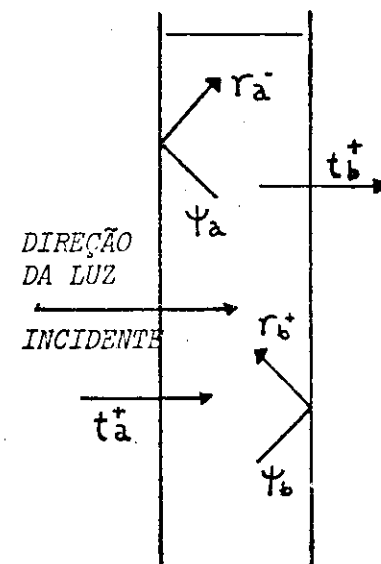


FIGURA II-2

$$\text{rando } r_a = r_b = R \quad \text{II-2}$$

$$\text{temos que } R = 1 - (T + A) \quad \text{II-3}$$

onde T e A, são respectivamente a transmissão e a absorção da superfície refletora.

Substituindo II-2 e II-3 em II-1, chegamos então a seguinte expressão para a transmissão do sistema.

$$I_T = \frac{T^2}{(T + A)^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \delta}$$

ou seja:

$$I_T = \left[\left(\frac{1 + A}{T} \right)^2 + \frac{4R}{T^2} \sin^2 \delta \right]^{-1} \quad \text{II-4}$$

Se $A=0$, I_T em função de T e R

$$I_T = \frac{T^2}{(1 - R)^2} \left(\frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \delta} \right) \quad \text{II-5}$$

De acordo com as expressões II-4, II-5, a condição para que I_T seja máximo para incidência normal é que;

$$\text{sen } \delta = \text{sen } \frac{2\pi n_s d_s}{\lambda} = 0 \quad \text{II-6}$$

ou seja;

$$\frac{2\pi n_s d_s}{\lambda} = m\pi \quad \text{II-7}$$

$$n_s d_s = \frac{m\lambda}{2} \quad \text{II-8}$$

Assim, o sistema apresenta picos de interferência para aqueles comprimentos de onda que guardem com a espessura ótica n_d do segundo filme a relação II-8.

Vemos que o primeiro pico de interferência localiza-se em $\lambda = 2 n_d$ ($m = 1$) enquanto que o segundo pico ($\lambda = n_d$) fornece exatamente a espessura ótica do espaçador do filtro.

O valor da transmissão para os picos de interferência é então dado por:

$$I_{T_{\max}} = \frac{T^2}{(T + A)^2} \quad \text{II-9}$$

ou seja, para os valores de λ do pico, a transmissão do filtro depen

derã somente da transmissão (ou reflexão) e absorção dos primeiro e terceiro filme, sempre que a absorção no segundo filme, possa ser desprezada.

Assim nossa escolha dos materiais a serem usados na confecção dos filtros, foi baseada na equação II-9.

Como camadas refletoras, usamos filmes de Al, por ser este um dos melhores materiais quanto a reflexão para a região do Ultra Violeta, enquanto que o espaçador foi feito de MgF_2 dadas suas propriedades de transmissão e baixa absorção na mesma região.

A deposição dos filmes foi feita a vácuo no equipamento Balzers 510, já descrito anteriormente (II-2 e II-3).

A medida da espessura dos filmes foi feita através de um monitor de quartzo, acessório desse equipamento.

Os substratos utilizados, foram fatias de cerca de 1,5mm, obtidos por clivagem de monocristais de LiF. Como as superfícies de clivagem não se apresentaram suficientemente planas, houve a necessidade de melhorá-las através de polimento. Este foi realizado na polidora, sucessivamente com lixa 600, alumina de 1μ e alumina de $0,05\mu$, com água, dando como resultado típico a curva de transmissão indicada na Figura II-1.

A Figura II-3, mostra o resultado obtido para um filtro onde as camadas refletoras são filmes de Al e o espaçador é um filme de MgF_2 , com espessuras respectivamente correspondentes a 400 Hz e 3 KHz.

O resultado é um filtro com o primeiro pico de interferência em 4300\AA e o segundo pico em 2150\AA ambas com cerca de 20% de transmissão de pico, valor este bastante razoável levando-se em consideração as limitações apresentadas pelos materiais usados. Embora o Al, segundo nos consta, seja um dos melhores materiais, como refletor para o Ultra Violeta, sua absorção não pode ser considerada nula dado ao baixo valor do pico.

Outro fator inerente à utilização de Al, portanto inevitável, é a formação rápida, mesmo a pressões reduzidas, de uma camada de óxido que prejudica tanto suas propriedades de transmissão como de reflexão de vez que aumenta a absorção.

Medidas no espectro de transmissão do substrato mais a camada de Al, mostraram que não há no intervalo de 2000 a 5000 \AA , variação sensível com o comprimento de onda. Isto se reflete no fato de que a transmissão de pico seja aproximadamente a mesma, tanto para o primeiro como para o segundo pico, em todos os filtros que executamos.

Al

$$400 \text{ Hz} \simeq 3000\text{\AA}$$

$$450 \text{ Hz} \simeq 3400\text{\AA}$$

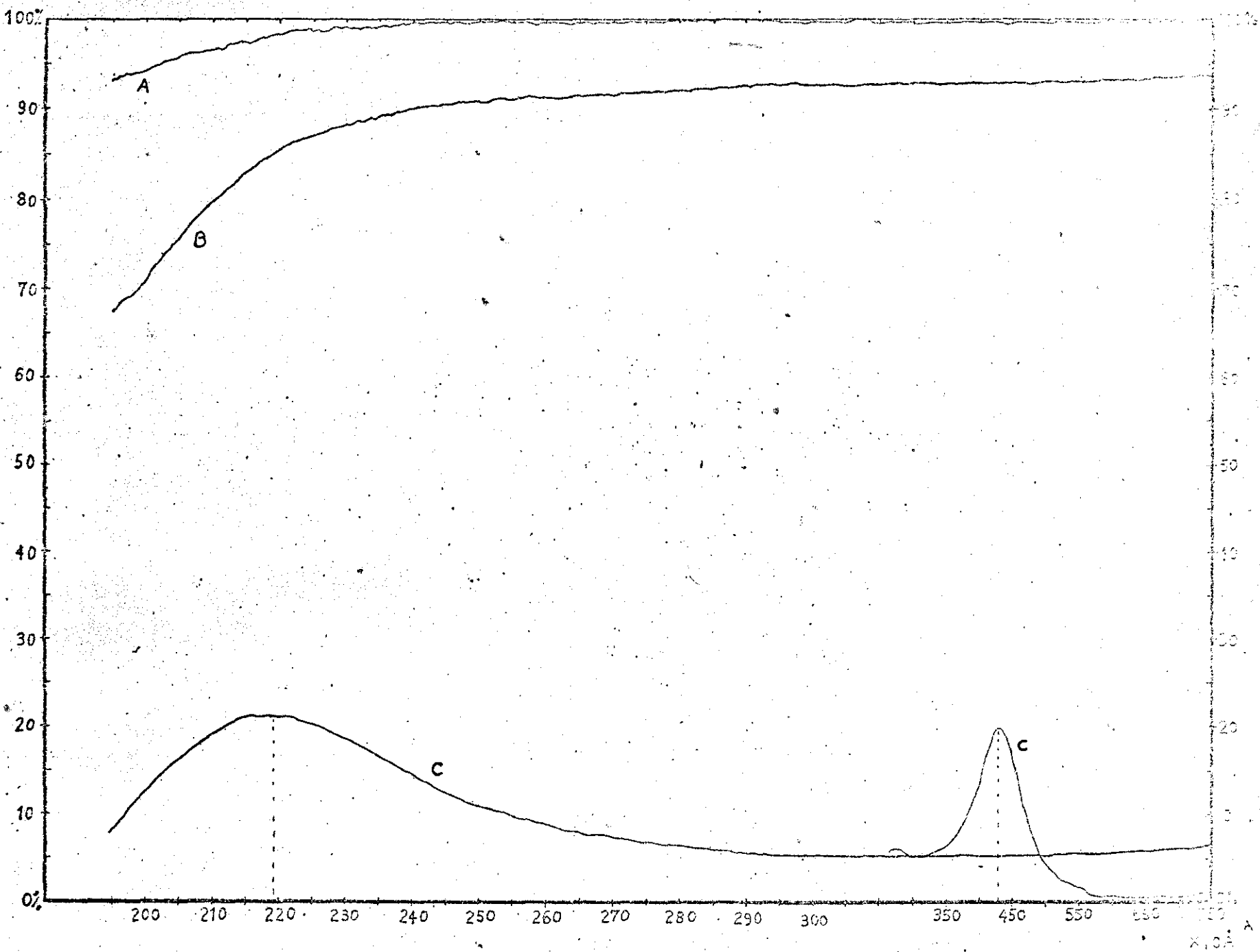
$$350 \text{ Hz} \simeq 2600\text{\AA}$$

MgF_2

$$3\text{KHz} \simeq 2140\text{\AA}$$

$$3,4\text{KHz} \simeq 2420\text{\AA}$$

Figura II-3 CURVA DE TRANSMISSÃO



Curva A: transmissão de 100%

Curva B: transmissão de substrato (LiF)

Curva C: transmissão do filtro ($\text{Al}=350 \text{ Hz}$, $\text{MgF}_2=3 \text{ Khz}$, $\text{Al}=350 \text{ Hz}$) 1º pico em $\approx 4400 \text{ \AA}$ e o 2º pico em $\approx 2200 \text{ \AA}$

As Figuras II-4 e II-5, mostram o resultado de outros dois filtros com o seguinte desenho.

1º Al \approx 450 Hz

2º MgF₂ \approx 3.4 KHz

3º Al \approx 350 Hz

A Figura II-4 da transmissão do segundo e terceiro picos, de interferência sobre substrato de LiF e II-5 corresponde à transmissão do primeiro e segundo pico de interferência de um filtro realizado simultaneamente, porém sobre substrato de vidro construído por lâminas de microscópio. Essas curvas permitem uma avaliação da qualidade do polimento realizado na superfície do LiF, e uma vez que $T_{\text{máx}}$ é de mesma ordem em ambos substratos, o polimento deve ser comparável ao das lâminas de microscópio, sendo portanto suficientemente bom para essa aplicação.

Comparando-se com o desenho deste filtro com o primeiro descrito, observa-se a forte influência de variação da espessura do filme de MgF₂, sobre a localização em λ dos picos de interferência. Assim, uma variação de espessura correspondente a 4 KHz, faz com que o primeiro pico de interferência vá de 4300 Å para 6700 Å. Isto mostra que

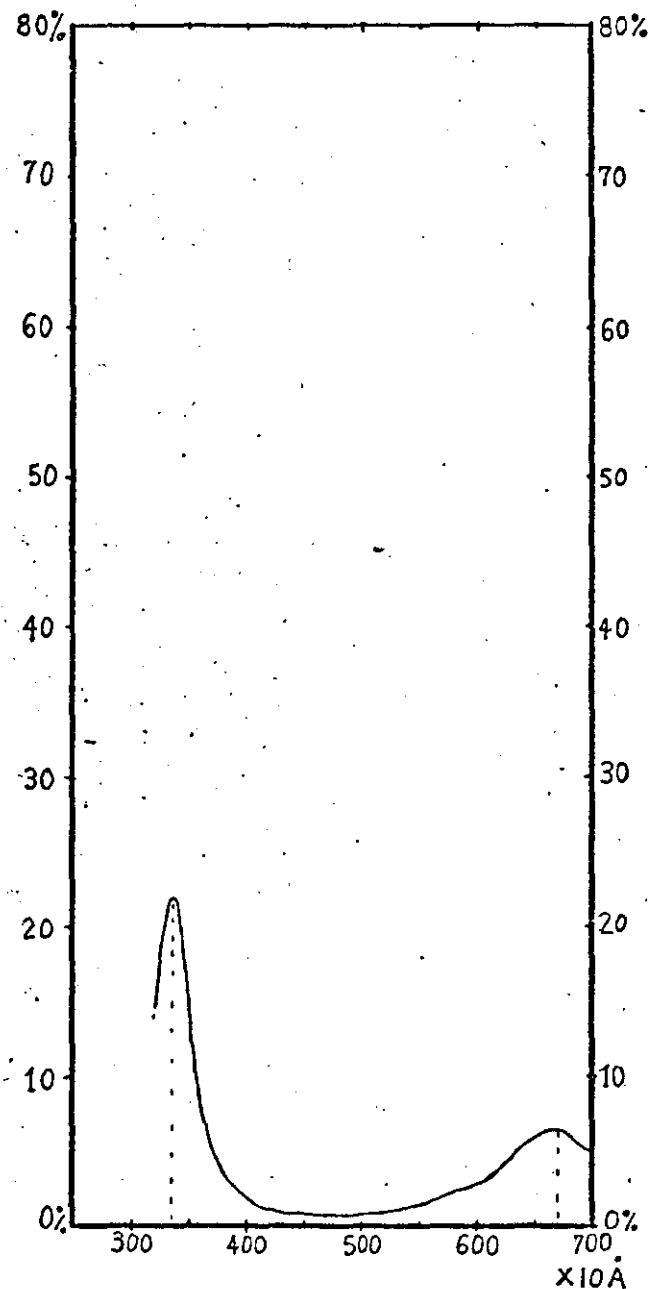
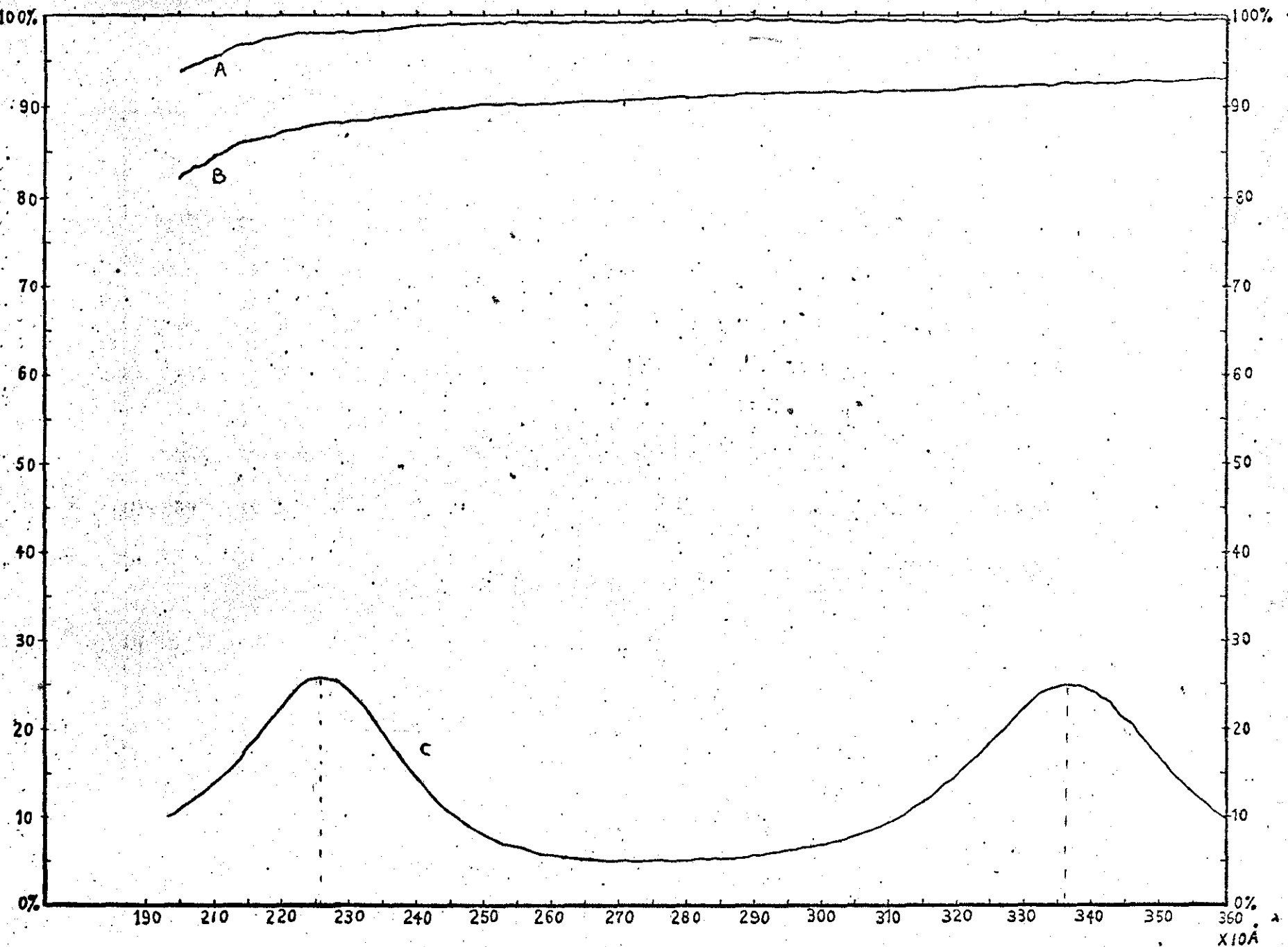


Figura II-5 - Curva de transmissão - Filtro (Al 450 Hz, MgF₂ 3,4 KHz, Al 350 Hz).
Substrato: Vidro
1º Pico \approx 6800 Å
2º Pico \approx 3400 Å

Figura II-4 CURVA DE TRANSMISSÃO



A = transmissão de 100%.

B = transmissão do substrato (LiF).

C = transmissão do filtro ($\text{Al} = 450 \text{ Hz}$, $\text{MgF}_2 = 3,4 \text{ KHz}$, $\text{Al} = 350 \text{ Hz}$) 3º Pico em $\approx 2860 \text{ Å}$, 2º Pico $\approx 3360 \text{ Å}$

somente com uma monitorização cuidadosa desta camada é possível a construção de um filtro para valores de λ bem determinados.

CONCLUSÃO:

A realização deste trabalho, nos deu oportunidade de:

- 1º:- familiarização com a técnica de Czochralski, dominando-a completamente para o crescimento de LiF.
- 2º:- verificar experimentalmente a utilidade dessa técnica para o crescimento de bicristais.
- 3º:- verificar experimentalmente a possibilidade de construção de filtros óticos para a região do UltraVioleta acima de 2000\AA , atingindo portanto os objetivos propostos inicialmente.

REFERÊNCIAS

- 1:- Pelá, C.A. Nucleação de Prata sobre a Superfície (100) de Fluoreto de Lítio (Tese de Mestrado, UNICAMP - 1974).
 - 2:- Trullenque, M.R.B. Observações de Superfícies por Microscopia Eletrônica por Fotoemissão (PhEEM). (Tese de Mestrado, UNICAMP- 1977)
 - 3:- Landers, R. Crescimento de monocristais de Silício (Tese de Mestrado, UNICAMP- 1974).
 - 4:- Sampaio, H. Crescimento de Cristais de Seleneto de Gálio (III-VI). (Tese de Mestrado, UNICAMP - 1976).
- I:1-Laudisse, R.A. The Growth of Single Crystals. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey.
- I:2-Referência 3.
- I:3-Suzuki, C.K. Espalhamento Difuso de Raio-X, dos Cristais de LiF Irrradiado. (Tese de Mestrado, UNICAMP - 1974).

I:4- Strom, Richard G. and Morc Carthy, K.A. Effect of Cleavage on the Dislocation content of Sodium Chloride. Journal Ap. Physics , U. 37, nº 11, p. 4173 a 4176, outubro de 1966.

I-5- Washburn, J. and Nadeaus, J. on the Formation of Dislocation Su bstructure During Growth of a Crystal from its Melt. Acta Metallurgica, vol. 6, p. 665 - 673, november 1958.

II-1-Macleod, H.A. Thin Film Optical Filters.

II-2- Pelā, C.A. (1)

II-3- Serra, T.J.B. Espalhamento Multidielétrico. (Tese de Mestrado, UNICAMP - 1972).