

ESTE EXEMBRAR  
CORRESPONDE À REDACÇÃO  
FINAL DATEJE  
PELO ALUNO JOÃO CARLOS SILOS  
MORAES e APROVADO PELA  
COMISSÃO JULGADORA COM  
GRAU A

22/8/86  
Z. Argüello

UNICAMP  
FÍSICA  
1986

# CONFEÇÃO DE ESPELHOS DE SAÍDA DE GERMÂNIO (Ge) PARA LASER DE CO<sub>2</sub>

JOÃO CARLOS SILOS MORAES

Orientador: Zoraide P. Argüello

PROP. 000 M. 1  
FÍSICA - UNICAMP  
1986

Dissertação apresentada ao Institu-  
to de Física "Gleb Wataghin", da U-  
niversidade de Campinas, para obten-  
ção do título de Mestre em Ciências

C A M P I N A S

Agosto de 1986

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Ofereço esta obra a minha  
mulher LUCIENE e a minha  
filha THAIS.

## AGRADECIMENTOS

- Em especial a Dra. Zoraide P. Argüello pela confiança depositada, apoio e oportunidade à realização deste trabalho sob sua orientação.
- Em especial ao Dr. Carlos A. Argüello por todo apoio e orientação em toda etapa referente ao uso da câmara cônica e orientação por raio-x.
- A Dra. Iris C. L. Torriani por ter colocado toda infraestrutura de raio-x a nossa disposição, como também por ter-nos recebido e esclarecido todas as dúvidas relacionadas a cristalografia, quando procurada.
- Ao Dr. Jorge H. Nicola pelo apoio e confiança dada ao grupo quanto à fabricação de espelhos de saída para lasers de CO<sub>2</sub>.
- Ao Palmeira e Clotilde pelo esforço empregado e por terem sempre demonstrado boa vontade quando solicitados.
- A todos os técnicos que direta e indiretamente nos ajudaram, cuja contribuição foi e é importantíssima para realização de qualquer trabalho científico.
- Aos meus pais como contribuição aos incansáveis esforços para a minha formação.
- Em especial a minha mulher pelo indispensável apoio e compreensão à realização deste trabalho.

- A UNESP, Instituto de Física-UNICAMP, CAPES, FAPESP, CNPq, BIP e FINEP, pelo apoio material sem o qual teria sido impossível a realização de nosso trabalho.

## R E S U M O

O presente trabalho desenvolve todo procedimento a ser seguido para a confecção de espelhos para laser de CO<sub>2</sub> de baixa potência. O material utilizado como substrato é o Germânio . Os filmes finos evaporados neste substrato para obtenção das propriedades óticas (Reflexão e Transmissão) imposta pelo Laser projetado foram Sulfeto de Zinco (dielétrico) e Alumínio (metálico).

Na parte de orientação de monocristais é desenvolvido uma técnica de agilização do método de Laue de retrocesso, através da utilização de microcomputador.

## INDICE

I - INTRODUÇÃO .....	1
II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	4
II.1 - Configuração proposta para Janela de Saida .....	6
II.2 - Filmes Anti-Refletores .....	7
II.3 - Filmes Refletores .....	9
II.4 - Utilização de microcomputador no tratamento dos dados de Difração de Laue, obtidos por uma Câmera Cônica ...	12
III - PROCEDIMENTO E DETALHES EXPERIMENTAIS	
III.1 - Crescimento de Cristais de Germânio .....	20
III.1.1 Equipamento .....	22
III.1.2 Preparação do Material e do Sistema (forno) .....	24
III.1.3 Processo de Crescimento .....	26
III.2 - Orientação de Monocristais .....	27
III.2.1 Equipamento de raio-x .....	27
III.2.2 Câmera Cônica .....	28
III.2.3 Preparação de Amostras e Equipamentos .....	30
III.2.4 Simulação Ótica para visualização espacial de um dia grama de Laue .....	31
III-3 - Preparação de Substratos e Evaporação de Filmes Finos	34
III.3.1 Corte .....	34
III.3.2 Polimento .....	35
III.3.3 Evaporação de Filmes Finos .....	37
1- Filme Anti-refletor (ZnS) .....	39
2- Filme Refletor (Al) .....	40
IV - RESULTADOS	
IV.1 - Crescimento de monocristais de Germânio .....	42
IV.2 - Orientação de monocristais através de microcomputador, utilizando a câmera cônica .....	42
IV.3 - Polimento do Substrato .....	49
IV.4 - Filmes Finos .....	50

V - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....	54
VI - BIBLIOGRAFIA .....	56
APÊNDICE	
A - Orientação de monocristais pelo método de Laue de Retro- cesso .....	58
B - Equações de ângulos interplanares dos sistemas cristali- nos .....	68
C - Ângulos interplanares do sistema cristalino .....	69
D - Programa BASIC: Orientação de Monocristais pelo método de Laue de Retrocesso .....	70
E - Dados (coordenadas polares) obtidos dos diagramas Laue dos cristais de Ge e LiF .....	73
F - Esquema do Forno Varian .....	75

## I - INTRODUÇÃO

A decisão sobre o tema de trabalho ter recaído especificamente sobre a técnica de construção de espelhos para lasers de  $\text{CO}_2$ , foi uma consequência da coincidência fortuita de vários fatores.

O primeira, e talvez a mais importante, é o fato de que a efetiva construção desses dispositivos, fornece amplas possibilidades no que se refere a formação acadêmica e treinamento em temas não curriculares em nível de graduação, finalidade primordial de uma tese de mestrado.

Como será mostrado nos capítulos seguintes, esses espelhos constam essencialmente de substratos monocristalinos cujas propriedades óticas (reflexão, transmissão e absorção), são devidamente modificadas pela deposição de filmes finos convenientes, de modo a atenderem às exigências ditadas pelo processo de amplificação de radiação de emissão estimulada, ou seja, pela configuração geral do laser.

Além das relações filme-cristal, essa configuração determina também a forma geométrica final imposta ao dispositivo para que ele atenda à ótica do sistema.

Assim, quanto ao aspecto formativo, a construção desses espelhos implica em uma maior familiarização com os campos de crescimento de cristais e de filmes finos, que formam duas principais linhas de trabalho já seguidas em nosso grupo.

Ainda quanto ao aspecto formativo, esse trabalho implica no uso de várias técnicas de fundamental importância para uma maior versatilidade experimental, tais como difração de raio

x e medidas óticas, além do uso de infraestrutura geral básica de polimento e vácuo.

Além desses aspectos, outra circunstância que fortaleceu a escolha do tema foi o interesse demonstrado pelo GRUPO PRODELCO (apoio FIPEC), pertencente também ao Departamento de Estado Sólido. Esse grupo, criado e orientado pelo Dr. Jorge Humberto Nicola, visa a construção de lasers de  $\text{CO}_2$  com tecnologia totalmente nacional.

Com nosso trabalho procuraremos colaborar com o sério esforço que, com muito sucesso, vem sendo realizado pelo Dr. Nicola, no sentido de aumentar o índice de nacionalização dos equipamentos por ele construídos.

Embora o trabalho não possa internacionalmente ser considerado como inédito, o interesse que essa circunstância acrescenta como contribuição ao desenvolvimento da tecnologia nacional na área de lasers, influenciou positivamente em muito sua escolha como tema de tese.

Outro fator nesse sentido, foi a natural necessidade inerente a este trabalho no domínio de uma boa base nas teorias e técnicas relacionadas à orientação de cristais por métodos de difração de raios-x.

Tal domínio, é uma componente imprescindível a uma sólida formação experimental nas áreas de crescimento e filmes finos.

Por esta razão, abrimos mão da comodidade de simplesmente solicitar tal cooperação ao Grupo de Cristalografia e optamos por solicitar, isto sim, sua imprescindível cooperação no sentido de podermos executar nós mesmos, utilizando seus equipa-

mentos, as necessárias orientações.

Além da familiarização com os métodos tradicionais de orientação, foi incluído no plano de trabalho o estabelecimento de um procedimento que associasse o uso de micro-computador à utilização da câmera cônica para orientação de monocristais proposta por C.A.Argüello (1).

A apresentação detalhada do trabalho geral, compõe os quatro capítulos seguintes, tendo por razões didáticas, sido respectivamente sub-dividida em:

- Fundamentos Teóricos;
- Procedimento e Detalhes Experimentais;
- Resultados;
- Conclusões e Trabalhos Futuros.

Pela mesma razão, apresentamos no Apêndice A um resumo do método de orientação de Laue de retrocesso.

## II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

De uma maneira ampla, podemos dizer que a construção de um laser é um problema experimental que consta em estabelecer uma cavidade ressonante, na qual subsista, de uma maneira estável e controlada, um feixe de luz emitido pela emissão estimulada de uma radiação de comprimento de onda pré-determinado e precisamente especificado.

Os espelhos de um laser são precisamente as duas superfícies refletoras, que determinam a cavidade de maneira a que ela atue óticamente de acordo com o princípio de funcionamento de um interferômetro tipo Fabry Perot.

Para que o laser possa ser de utilidade prática, é imprescindível, obviamente, que além de estável, parte do feixe formado possa "sair" da cavidade.

Por essa razão, um dos espelhos pode ser formado por um filme que apresente o máximo de reflexão possível. Como a única exigência imposta a este espelho é que o filme reflita totalmente a luz, com um mínimo de perdas, o substrato que suporta tal filme pode ser de material absorvente, desde que sua curvatura e polimento estejam dentro das exigências geométricas do laser.

Materiais comumente usados para este espelho, são por exemplo, filmes de ouro sobre substrato de cobre, silício, ou seja, materiais altamente refletores, embora geralmente absorventes.

Dentro da terminologia usual na área de lasers, esse espelho é conhecido como "espelho totalmente refletor".

O outro espelho forma a "janela de saída" do laser e tem forçosamente que ser atravessado pelo feixe luminoso emergente da cavidade, isto é, pela "radiação útil". Isto implica que os materiais a serem usados tanto para o filme como para o substrato, não tenham absorção ótica apreciável para a frequência característica do laser.

Por outro lado, este substrato tem que ser um monocristal, pois caso contrário apresentaria contornos de grãos que espalhariam a radiação não refletida, provocando perdas, as quais, como já dissemos, são indesejáveis. Vale lembrar que para o espelho totalmente refletor, não é necessário usar um monocristal como substrato.

Ainda com respeito ao material a ser usado como janela de saída, sua refletividade não pode ser muito baixa, pois isto diminuiria a eficiência da cavidade. Por outro lado, não pode ser muito alta de modo a impedir a saída do feixe.

O valor específico da refletividade ideal nessa situação, além de variar com o tipo específico de laser, dependerá de toda a geometria prevista para cada laser de um mesmo tipo.

Em nosso trabalho, a configuração do espelho de saída, foi uma consequência dos valores de refletividade e transmissão solicitadas pelo Grupo PRODELCO, encarregado do desenho do laser.

A viabilidade de execução e funcionamento dessa configuração, como mostraremos ainda neste capítulo, implicou tanto na deposição controlada de vários filmes mistos, dielétricos e metálicos, como no crescimento e orientação de monocristais.

Como os fundamentos teóricos necessários tanto ao

cálculo dos filmes como ao crescimento de cristais já foram apresentados em teses anteriormente executadas neste laboratório (2), (3), (4) e (5), pareceu-nos desnecessário seu detalhamento nesta oportunidade e serão descritas apenas suas implicações diretas à espelhos para laser de  $\text{CO}_2$ .

A fundamentação geral do método usado para orientação de monocristal, isto é, o princípio de funcionamento da câmara cônica, pode ser encontrada na referência (1).

Partindo desta referência, no final deste capítulo mostraremos como foi possível automatizar, via micro-computação, o tratamento dos dados de difração obtidos de maneira a podermos rapidamente orientar qualquer cristal.

## II-1 - Configuração Proposta para Janela de Saída.

Segundo solicitação do Grupo PRODELCO, o espelho de saída tem que ter: uma face côncava com raio de curvatura entre 5 e 10 m, com uma reflexão em torno de 80 à 90%; uma face plana com 0 (zero) de reflexão, ou seja, transmissão de quase 100%.

Na escolha do material para confecção do substrato, optamos pelo Germânio, por ser um dos materiais que, devido a suas propriedades na região do I.R. (6), mais se adapta a construção desses espelhos. Fortuitamente no laboratório, dispuamos deste material com 99,99+ de pureza (dados fornecidos pela VARIAN, firma fornecedora), além de todas as facilidades relativas a equipamentos para o crescimento.

O Germânio (Ge) embora sendo absorvente no visível, é transparente no infra-vermelho, onde apresenta um elevado índice

ce de refração ( $n_{Ge} = 4$ ). Isto tem como consequência uma reflexão em torno de 10% de 53%.

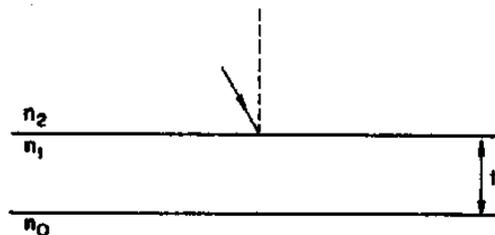
Como este valor não é suficientemente alto, é preciso que sejam feitas mudanças nas propriedades óticas das superfícies, de maneira a adequá-las às imposições provenientes das características do laser. Isto se consegue através de aplicação de filmes anti-refletores (dielétricos), não absorventes, e filmes refletores (metálicos), absorventes.

## II-2 - Filmes Anti-refletores

Na figura abaixo,  $n_0$ ,  $n_1$  e  $n_2$  são respectivamente os índices de refração do substrato, filme fino e ar. Sendo o filme homogêneo, isotrópico, com camadas planas paralelas de espessura  $t$ , da ordem do comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ), este sistema terá refletividade dada pela equação abaixo (7), válida para incidência normal e meios transparentes.

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1} \quad (2.1)$$

onde  $\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 t$



Esta equação apresenta máximos e mínimos que são da-

dos por:

(a) Para  $n_0 \leq n_1 \leq n_2$

$$R_{\text{máx}} = \left( \frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0} \right)^2, \text{ para } n_1 t = m\lambda/2$$

$$R_{\text{mín}} = \left( \frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2, \text{ para } n_1 t = (2m+1)\lambda/4$$

(b) Para  $n_0 \leq n_1 \geq n_2$

$$R_{\text{máx}} = \left( \frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2, \text{ para } n_1 t = (2m+1)\lambda/4$$

$$R_{\text{mín}} = \left( \frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0} \right)^2, \text{ para } n_1 t = m\lambda/2$$

onde  $n_1 t$  é a espessura ótica do filme e  $m$  um número inteiro.

Concluimos então que teoricamente é possível obtermos zero de reflexão, depositando sobre o substrato um filme dielétrico de espessura  $\lambda/4$ .

Sendo  $n_0$  o índice de refração do Ge, que é igual a 4.0 e  $n_2$  o índice do ar, igual a 1.0, que é o nosso caso, caímos na situação (a), onde para obtermos  $R_{\text{mín}} = 0$ , o índice do filme  $n_1$

tem que ser:  $n_1 = \sqrt{n_0 n_2}$  (2.2). Desta maneira, uma camada de  $\lambda/4$  de um material com índice de refração igual a 2.0, evaporado na

superfície do substrato de Ge, provocaria zero de reflexão para a radiação de comprimento de onda  $\lambda$ .

Infelizmente, nem sempre encontramos materiais com índices satisfazendo completamente a equação (2.2). Neste caso o que se procura é escolher um material com índice o mais próximo do valor ideal de modo a obtermos, se não um zero, pelo menos um mínimo de refletividade para o comprimento de onda desejado.

J.T.Cox e G.Hass (8) concluíram que para a região de 8 à 14 $\mu$ , o Sulfeto de Zinco (ZnS), de índice de refração igual a 2.15, é o filme anti-refletor mais aceitável para o Germânio, como também para o Silício. Eles conseguiram, em condições apropriadas de evaporação, filmes com espessura desejada e apresentando uma excelente aderência e durabilidade.

Por esta razão, fomos levados a selecionar o ZnS como o material a ser utilizado na confecção do filme anti-refletor.

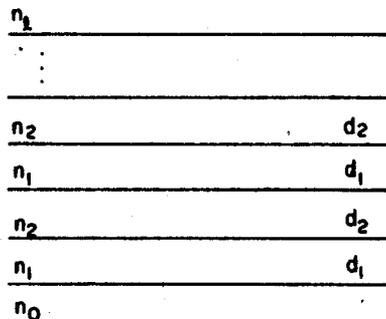
## II-3 - Filmes Refletores

Para a obtenção de superfícies refletoras, duas técnicas são usualmente empregadas.

A primeira, especialmente adequada a confecção de espelhos para lasers de baixo ganho, é conhecida como espelhamento multidielétrico.

O aumento da refletividade neste caso, é obtido graças a interferência positiva entre os vários raios refletidos nas interfaces de uma série de filmes transparentes, no comprimento de onda de interesse, depositados sucessivamente sobre o

substrato, como é mostrado na figura abaixo, onde  $n_x$ ,  $n_i$  ( $i=1$  e  $2$ ) e  $n_0$  são, respectivamente, os índices de refração do ar, camadas depositadas e do substrato.



O máximo de refletividade se obtém para uma série alternada de dois filmes de materiais, cujos índices de refração sejam  $n_1 > n_0 > n_2$ .

Além disso, nesta técnica a espessura de cada camada deve ser monitorada de modo a corresponder a  $1/4$  do comprimento de onda desejado. Para maiores detalhes sugerimos as referências (9) e (10).

Esta técnica tem as seguintes características:

a - A refletividade da superfície final varia fortemente com o comprimento de onda;

b - É possível para um dado  $\lambda$  atingirmos refletividades muito elevadas (superior a 99%);

c - Quando bem escolhido os materiais a serem usados para substratos e filmes, a absorção do sistema pode ser praticamente nula.

Sua aplicação no entanto depende da disponibilidade de materiais para filmes com índices tanto superior como inferior ao do substrato. Esta é a razão pela qual é difícil sua aplicação para espelhos de Ge, uma vez que não se encontram mate-

riais não absorventes, com índice superior a 4.0 (índice do Ge).

A segunda técnica a que nos referíamos anteriormente, fornece os chamados espelhos metálicos. Estes espelhos, contrariamente aos espelhos multi-dielétricos, são formados pela deposição de um filme metálico sobre a superfície do substrato.

Sendo assim temos conseqüentemente que:

a - A refletividade praticamente não varia com o comprimento de onda;

b - A refletividade varia com a espessura, para todo  $\lambda$  de modo contínuo, até um valor máximo que dependerá do metal empregado;

c - A medida que a espessura deste metal aumenta, a absorção também aumenta, provocando perdas do feixe de luz emergente, além do aquecimento do espelho.

Neste trabalho, usamos este tipo de espelhos sendo que o metal utilizado foi o Alumínio (Al).

Na figura II.1, mostramos uma curva de refletividade do Al em função de  $\lambda$ .

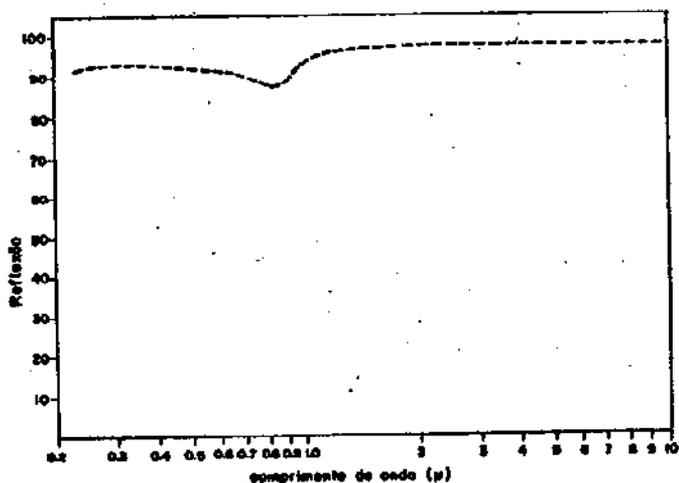


Fig.II.1: Refletividade do Alumínio

É importante notar que por estas razões estes espelhos só poderão ser utilizados para lasers de baixa potência e de alto ganho. Isto porque caso a potência seja alta, o aumento de temperatura devido à luz absorvida pelo Al, será proporcionalmente alto, provocando ou instabilidades térmicas, ou até mesmo a destruição do próprio espelho.

Para minimizar essa consequência, o filme metálico deve ser o mais fino possível e conseqüentemente sua refletividade será relativamente baixa, o que somente é aceitável para ganhos altos.

#### II-4 - Utilização do Micro-computador no Tratamento dos Dados de Difração Laue, obtidos por uma Câmera Cônica.

O método de Laue de orientação de monocristais permite obter informações sobre a simetria cristalina e a orientação do cristal em estudo.

A indexação dos planos pelo método de Laue é bastante laboriosa, exigindo uma certa prática. Na maioria das vezes é de interesse, não indexar todos os planos, mas somente orientar o cristal, onde basta identificarmos só alguns planos. No cotidiano, isto é feito tirando-se primeiro um filme Laue do cristal, e a partir da figura de difração obtida é possível, principalmente para cristais cúbicos, identificar planos de baixos índices.

Para certificar-se da indexação de um certo plano , tira-se outro Laue do cristal após ter aplicado rotações necessárias para fazer com que este plano fique perpendicular ao feixe incidente. Estas rotações são feitas segundo ângulos calculados à partir da figura de difração no filme, com ajuda das cartas de Grenninger e Wulff (12).

A figura de difração agora obtida, possibilita por simetria, concluir se a indexação foi correta ou não. Caso não seja , repete-se o processo tomando-se outro ponto, ou seja, tirando outro Laue.

Diante desta dificuldade, propomos a utilização de um micro-computador para executar esta árdua tarefa, pois além de agilizar o método de Laue, ele descarta a utilização das cartas de Grenninger e Wulff.

Neste método utilizamos uma câmera cônica, em vez de plana, porque nela se obtém um filme com muito mais manchas de difração, como pode ser visto comparando as fotos das páginas 44 e 59.

A câmera foi construída por C.A.Argüello, e suas dimensões foram calculadas de maneira que a diferença entre projeções plana e estereográfica seja mínima, permitindo que a análise seja feita diretamente (1). Ela foi projetada de modo adaptarse no equipamento de raios-x de maneira idêntica à câmera plana.

O método que propomos permite-nos trabalhar com qualquer tipo de filme, seja plano ou cônico, como também com qualquer cristal. A orientação do cristal se inicia medindo as coordenadas das manchas de difração no filme. Estes valores são coloq

cados num programa, cuja função primeira é dar a projeção estereográfica destes pontos e, em seguida, aplicar as rotações necessárias na projeção para levar um certo ponto escolhido para o centro de projeção. Os pontos escolhidos geralmente são aqueles que estão na intersecção de zonas.

O resultado desta operação fornecerá uma figura de distribuição de pontos, na tela do micro-computador, que coincidirá ou não com a simetria de uma projeção padrão conhecida. Se coincidir o cristal estará orientado. Caso contrário, a mesma operação deverá ser repetida para outro ponto, e assim sucessivamente. A grande vantagem é que a simulação é feita no micro-computador, cujo tempo é muitas vezes menor que a empregada no método convencional. Para se ter uma idéia, cada exposição Laue leva em média de 2 a 4 horas, dependendo do cristal e do tipo de filme utilizado, enquanto que a simulação no micro é da ordem de minutos.

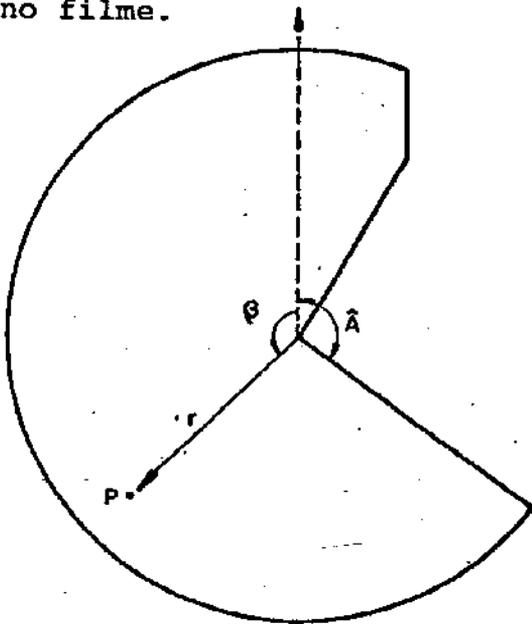
Vale ressaltar que a aplicação deste método implica o conhecimento prévio de projeções padrões, as quais para simetria cúbica e hexagonal, são encontrados na literatura. Em particular a referência (11) apresenta uma série de projeções padrões destes dois sistemas cristalinos.

Para os demais sistemas cristalinos, deverão ser construídas em função dos parâmetros de rede correspondentes.

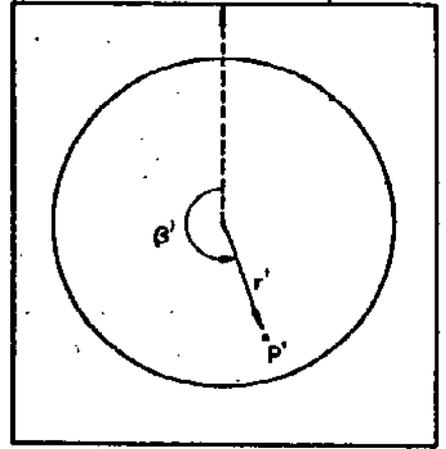
Apresentamos agora o funcionamento do "método" desenvolvido, na sequência idêntica aquela elaborada no programa para o micro-computador.

A figura II.2.a representa o filme cônico aberto. Tomamos o ponto P como sendo uma reflexão qualquer. A seção corres

pendente ao ângulo  $\hat{A}$ , equivale a um ângulo aproximadamente de  $101^\circ$ . As coordenadas do ponto P são  $(r, \beta)$ , medidas diretamente no filme.



(a)



(b)

Fig.II.2: Filme cônico aberto (a) e, projeção, quando fechado, no plano do papel (b).

Se fecharmos o filme e o projetarmos num plano, obteremos um círculo, onde teremos o ponto P' (projeção de P), cuja posição será dada pela coordenadas  $(r', \beta')$ , como indicado na figura II.2.b. Da figura II.3 podemos tirar as seguintes equações

(1):

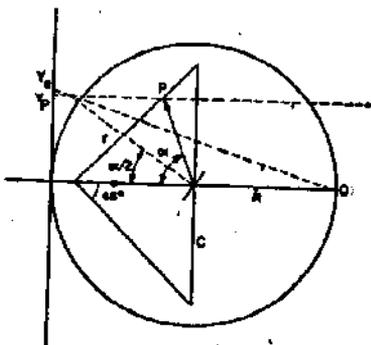


Fig.II.3

$$Y_p = \frac{r\sqrt{2}}{2} \quad (2.3)$$

$$\cot\alpha + 1 = \frac{C}{Y_p} \quad (2.4)$$

$$r' = Y_e = 2R \operatorname{tg}(\alpha/4) \quad (2.5)$$

onde  $Y_p$  é a projeção plana (normal),  $Y_e$  projeção estereográfica e  $R$  o raio da esfera de referência correspondente. Para a câmera utilizada, a escolha apropriada de  $R$  é igual a  $C/.83$  (1).

Com estas relações podemos encontrar a coordenada  $r'$  do ponto  $P'$ . A coordenada angular  $\beta'$  pode ser calculada em função da coordenada angular  $\beta$ , pela equação:

$$\beta' = \frac{360^{\circ}}{259^{\circ}} \beta \quad (2.6)$$

Desta maneira encontraremos as coordenadas estereográficas de todas as manchas de difração. Em seguida, através de rotações, queremos levar um certo ponto escolhido para o centro de projeção. Conseqüentemente, todos os outros pontos sofrerão também esta operação, pois na verdade estamos simulando a rotação do cristal. No entanto, precisamos previamente ter transportado os pontos da projeção estereográfica para a esfera de referência, o que conseguimos através do procedimento seguinte.

Considere a figura II.4, onde o ponto  $P'$  é a projeção estereográfica, cujas coordenadas  $(x_e, y_e, R)$  são conhecidas. É fácil mostrar que as coordenadas de  $P''$  serão:

$$z = \frac{8R^3}{D^2} - R \quad (2.7)$$

$$x = \frac{x_e (z+R)}{2R} \quad (2.8)$$

$$y = [R^2 - (x^2+z^2)]^{1/2} \quad (2.9)$$

onde  $D^2 = x_e^2 + y_e^2 + 4R^2$  e  $R$  o raio da esfera de referência.

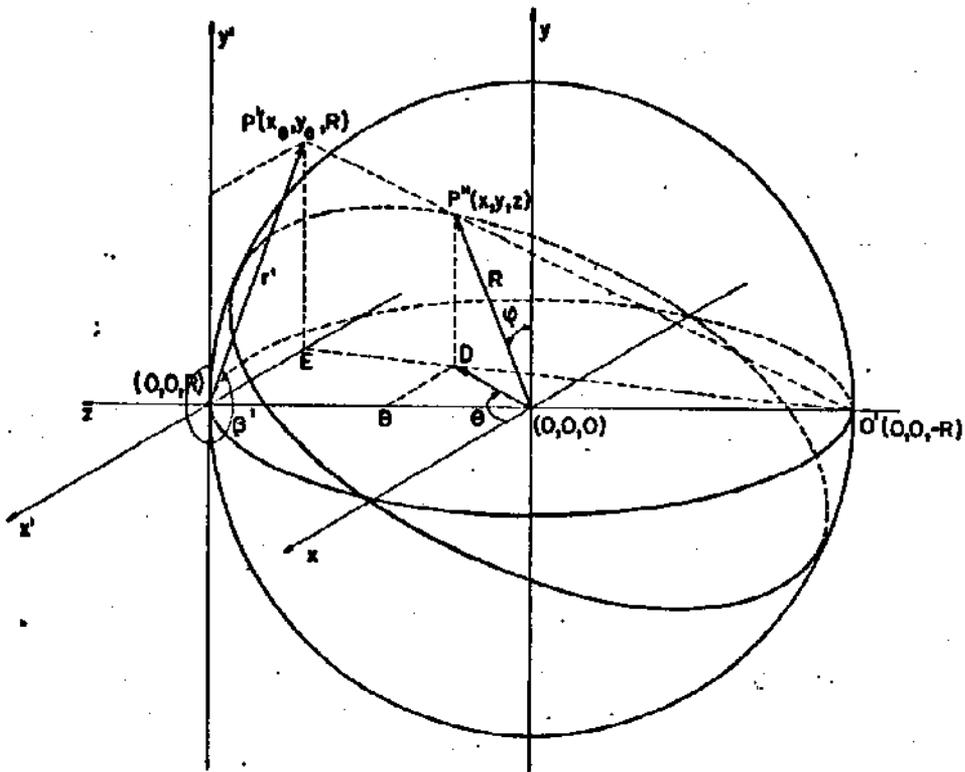


Fig.II.4: Transporte dos pontos do plano para a esfera.

Suponhamos que o ponto  $P''$  seja justamente o ponto que queremos levar ao centro de projeção, ou seja, levá-lo para a posição  $(0,0,R)$ . Para isso efetuaremos duas rotações. A primeira, a rotação  $\sigma$  em torno do eixo  $y$ , que levará este ponto ao plano  $yz$ . A segunda, rotação  $\mu$  em torno do eixo  $x$ , que levará o ponto na posição desejada.

Os ângulos  $\sigma$  e  $\mu$  dependem somente das coordenadas do ponto  $P''$  escolhido.

Para calcular o valor do ângulo  $\sigma$  da primeira rotação, deveremos antes encontrar o valor da coordenada esférica  $\theta$  deste ponto, pela equação 2.10. Para evitar ambigüidade, chama-

$$\theta = \arccos \frac{x_0}{(R^2 - y_0^2)^{1/2}} \quad (2.10)$$

remos  $(x_0, y_0, z_0)$  as coordenadas do ponto escolhido  $P''$ .

Desta maneira o ângulo  $\sigma$  será igual à:

$$\sigma = \pi/2 - \theta, \text{ se } 0 \leq \theta < \pi/2$$

$$\sigma = \theta - \pi/2, \text{ se } \pi/2 < \theta \leq \pi$$

Se  $\theta = \pi/2$ , ou seja, se o ponto  $P''$  já estiver no plano  $yz$  ( $x_0=0$ ), não há necessidade de aplicarmos a primeira rotação.

As novas coordenadas dos pontos, após esta rotação, serão encontradas pela equação abaixo.

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\sigma & 0 & \sin\sigma \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\sigma & 0 & \cos\sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Note-se que para esta rotação a coordenada  $y$  dos pontos fica inalterada.

O ângulo da segunda rotação  $\mu$ , será calculado em função da coordenada esférica  $\psi$  do ponto  $P''$ , pela equação abaixo

$$\psi = \arccos \frac{y_0}{R} \quad (2.12)$$

Assim, o ângulo  $\mu$  será:

$$\mu = \pi/2 - \psi, \text{ se } 0 \leq \psi < \pi/2$$

$$\mu = \psi - \pi/2, \text{ se } \pi/2 < \psi \leq \pi$$

Novamente, para  $\psi = \pi/2$  ( $y_0=0$ ), esta segunda rotação não será necessária.

As coordenadas dos pontos após as duas rotações serão encontradas pela equação abaixo.

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\mu & \sin\mu \\ 0 & -\sin\mu & \cos\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Para a segunda rotação a coordenada  $x'$  permanece inalterada.

Finalmente, após as rotações necessárias deveremos projetar novamente os pontos da esfera para o plano de projeção. Antes porém, é necessário verificar e excluir as manchas que foram para a metade direita da esfera (porção de interseção dos feixes de transmissão), após as rotações. Para isso basta verificarmos se o ângulo  $\alpha/2$  (figura II.3) de todos os pontos é menor ou igual a  $45^\circ$ , através da seguinte equação:

$$\alpha/2 = \arccos(z''/R) \quad (2.14)$$

Poderemos agora projetar estes pontos para o plano de projeção, aplicando as equações 2.7 à 2.9 no sentido inverso. A figura de difração obtida, neste plano de projeção, será comparada com projeções padrões, afim de identificar o ponto (plano) que estará no centro da projeção.

No apêndice D está uma listagem do programa elaborado para o microcomputador CCE-Exato.

### III- PROCEDIMENTO E DETALHES EXPERIMENTAIS

#### III-1 - Crescimento de Cristal de Germânio

A técnica de Czochralski para crescimento de cristais, consiste da preparação de um monocristal de um dado material, à partir da fusão de uma "semente" do mesmo material.

Chama-se "semente" a uma pequena barra monocristalina usada para induzir, de maneira controlada, a nucleação de material da fase líquida em sua superfície.

Essa semente é então lenta e continuamente puxada para cima (fig. III.1), de modo a não romper a interface sólido-líquida. A continuidade desse processo propicia então a formação do monocristal.

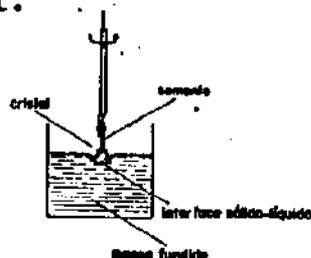


Figura III.1

Por esta razão, esta técnica é alguma vezes referida como técnica de "puxamento" de cristais.

Este procedimento tem sido usualmente empregado na obtenção de cristais de Ge, por permitir um amplo controle em sua forma, durante o crescimento. Isso permite a um operador treinado conseguir sem muita dificuldade, crescer cristais com características geométricas externas, ou seja, diâmetro e comprimento pré-estabelecidos.

As dimensões finais dependem basicamente das caracte-

rísticas do equipamento utilizado.

Industrialmente, já tem sido obtidos monocristais de Silício, por exemplo, com até seis polegadas de diâmetro por 15 metros de comprimento.

Em nosso caso, os cristais de Ge se destinam a espelhos de saída para laser de CO<sub>2</sub>, não sendo portanto necessário diâmetros maiores que 0,5 à 1 polegada.

O equipamento disponível para seu crescimento, permite a utilização de cadinhos de até cerca de 10 cm de diâmetro. Como é recomendável que o cristal a ser crescido guarde com o bote uma relação de 1/2, o diâmetro máximo indicado é de até 5 cm.

Como não pretendíamos crescer cristais com diâmetro superior a 1/2 polegada, o equipamento se adaptou perfeitamente às nossas finalidades.

Os espelhos para laser de CO<sub>2</sub> tem como função, refletir ou transmitir a luz gerada dentro da cavidade, com o mínimo de perdas e mudanças de direção. Por esta razão, o cristal não deve possuir bordas de grão, ou seja, ser policristalino e nem apresentar outras imperfeições que causem o espalhamento da luz, provocando portanto perdas.

Um dos problemas encontrados durante o crescimento deste cristal, é a facilidade de oxidação apresentada pelo Germânio ao fundir. O Óxido de Germânio, sendo mais leve que o Germânio e tendo ponto de fusão mais alto, uma vez formado, flutua na superfície líquida. Caso estas partículas sólidas toquem o cristal, funcionarão como centros de nucleação, induzindo o crescimento policristalino. Isto é geralmente evitado através

da limpeza cuidadosa tanto dos materiais utilizados (germânio, cadinho, suporte da semente, etc.), quanto do sistema (câmara) antes da operação do equipamento. Durante o processo de crescimento, o problema é evitado ou trabalhando à vácuo, ou com atmosfera inerte, em geral Argônio.

### III.1.1 Equipamento

Os equipamentos utilizados para crescimento de cristais pelo método de Czochralski, possuem basicamente:

- Câmara de crescimento onde ocorrem os processos de fusão e crescimento;
- Sistema de controle de temperatura;
- Sistema mecânico que transmite movimentos de translação e rotação tanto ao cadinho que contém o material a ser fundido, quanto à semente.

A câmara de crescimento é em geral de aço inoxidável. Nela devem existir:

- janelas de quartzo que permitam a observação constante do processo de crescimento;
- entrada de gases, utilizada em crescimentos que necessitem de atmosfera inerte;
- saída para bomba de vácuo;
- duas hastes verticais móveis, sendo que uma atravessa a base e sustenta o cadinho, e a outra passa através da tampa da câmara de modo a suportar a semente;
- fonte de aquecimento e blindagens de calor.

A câmara tem que ser refrigerada para evitar danos

no equipamento, devido às altas temperaturas de trabalho.

Quando o aquecimento é resistivo, o sistema consiste de uma fonte de alimentação estabilizada e regulável, resistência e blindagens. As blindagens tem como função concentrar o máximo de calor no interior da resistência, região na qual fica o cadinho com o material a ser fundido.

Um controlador de temperatura, possibilita ao operador tanto provocar o aumento e abaixamento de temperatura, como mantê-la num certo valor. Embora em processos industriais, portanto muito repetitivos, o método possa ser automatizado, equipamentos destinados a laboratórios de pesquisas em geral apresentam apenas um controle manual. Conseqüentemente, o crescimento é acompanhado visualmente, exigindo a presença constante de um operador.

O sistema mecânico movimenta a semente e o bote. Consiste de motores que transmitem às hastes movimentos de translação e rotação, cujas velocidades podem ser variadas. Por exemplo, existem equipamentos com sistema mecânico projetado para velocidades desde mm/hora até pol./hora.

Em nosso trabalho, usamos um forno Varian, modelo NRC 2835, série U001, projetado especificamente para crescimento de Silício.

Um esquema deste equipamento é indicado no Apêndice F (pág. 75). A sua utilização para crescimento de Germânio, tornou-se viável pelo fato deste cristal ter um ponto de fusão e grau de oxidação menores que o Silício e permitir as mesmas velocidades de crescimento.

A câmara de crescimento contém dois visores na tampa,

com janelas de quartzo e é acoplada a uma bomba mecânica Weelch de dois estágio (140 l/min.).

A resistência de grafite é alimentada por uma fonte de 30 KVA, da Sorgel Electric Corporation. A blindagem de calor consiste de dois tubos cilíndricos concêntricos, sendo o externo de aço inoxidável e o interno de grafite. O espaço entre estes tubos é preenchido com lã de grafite.

Tanto a haste superior como a inferior, estão acopladas independentemente a dois motores cada uma. Um transmite rotação nos dois sentidos (horário e anti-horário) com velocidades que variam de 0 à 20 rpm, e outro fornece movimento de translação de 0 à 24 cm/hora, também nos dois sentidos, ou seja, subida e descida.

O equipamento é totalmente refrigerado com água gelada (18°C), a uma pressão de 3,5 kg/cm<sup>2</sup>. Existe um sistema de proteção, montado para situações de emergência, caso haja interrupção de fornecimento de água gelada por falta de energia elétrica durante a sua operação. Este sistema consiste de uma chave solenóide, que quando ligada impede a circulação de "água normal" (esta é proveniente diretamente da caixa de água e portanto à temperatura ambiente) no circuito de refrigeração. Se por ventura houver um corte de energia elétrica e conseqüentemente de à-gua gelada, a chave desliga, permitindo a circulação de água normal no equipamento.

### III.1.2 Preparação do Material e do Sistema (forno)

Tanto o material a ser crescido como a semente (bar-

ra de Ge com 30mm de comprimento, seção quadrada de 3mm de aresta), foram submetidos a um processo químico de limpeza.

A solução utilizada é conhecida como CP-4 que contém ácido fluorídrico, ácido acético, ácido nítrico e bromina, nas proporções 50:50:80:1. Os pedaços de Germânio foram deixados, um a um, na solução durante 1 a 2 minutos, afim de evitar a elevação de temperatura e conseqüentemente borbulhamento por forte reação química superficial.

O cadinho e suporte de semente, ambos de grafite, como estarão em contato com o Germânio, foram submetidos ao seguinte processo de limpeza:

- lixamento (lixa 600) até que a superfície fique lisa;
- limpeza com algodão umedecido com álcool para remoção de pó de grafite;
- limpeza com ultra-som, para eliminação de pó de grafite residual;
- secagem na estufa a 100°C.

O processo de limpeza foi encerrado com um pré-aquecimento a vácuo, a uma temperatura acima daquela de operação do crescimento (937°C), de todo o material a ser usado durante o crescimento, menos o Ge. Com este cuidado quanto a limpeza do material e do sistema, procuramos eliminar ao máximo as fontes de impurezas que poderiam contribuir para a contaminação do material durante o crescimento.

### III.1.3 Processo de Crescimento.

Inicialmente fizemos vácuo no sistema e em seguida mantivemos um fluxo de gás inerte durante o crescimento.

Após a fusão completa do Germânio, procuramos encontrar a temperatura ideal de crescimento. Para tanto, baixamos a semente de modo a que tocasse a superfície líquida criando uma interface sólida-líquida. A temperatura procurada será aquela em que a semente ao tocar a superfície, nem seja fundida por estar nessa superfície, nem provoque cristalização. Estas duas situações correspondem respectivamente a situações nas quais a superfície se encontra ou muito quente ou muito fria. Na temperatura ideal de crescimento, a nucleação e conseqüentemente o crescimento ocorrem lentamente e, observa-se a formação de um menisco como é indicado na figura III.1 (pág.20). Uma vez conseguida esta condição, começamos o puxamento do cristal, procurando obviamente controlar que o diâmetro se mantenha constante, usando para isso os controles de temperatura e velocidade de puxamento. No início do trabalho, fizemos um "pescoço" no cristal, diminuindo ao máximo o seu diâmetro, garantindo a sua monocristalidade com baixa densidade de deslocamentos. Em seguida, aumentamos o seu diâmetro até o valor desejado, ou seja, cerca de 15mm.

A partir deste ponto, procuramos manter a interface na mesma altura com respeito a resistência, para assegurar a constância de condições de crescimento.

Não utilizamos totalmente o material disponível devido a que a solubilidade de impureza, em geral, é maior na fase líquida do que na fase sólida. Desta maneira, eventuais impure-

zas contidas inicialmente no Germânio, ficariam no material que sobra no cadinho.

Mantivemos as velocidades de rotação do cadinho e semente girando em sentidos opostos, afim de garantir a homogeneização da temperatura na interface, compensando desse modo qualquer assimetria proveniente do sistema de aquecimento.

### III-2 - Orientação de Monocristais

#### III.2.1 Equipamento de Raio-x

As medidas de raio-x, foram realizadas com um gerador de raios-x da "Rigaku", pertencente ao Grupo de Cristalografia - IFGW. Foi utilizada radiação de Cu produzida por um tubo operado em 40KV e 20A.

O equipamento é constituído de uma fonte de raio-x e um trilho sobre o qual é colocada a câmara plana (suporte de filmes), a cabeça goniométrica (suporte de amostras) e um "stop" de feixe direto (anteparo absorvedor).

O trilho usado como banco ótico, fica na parte externa da fonte de raio-x e contém parafusos que permitem o seu alinhamento com o feixe. O alinhamento estará perfeito quando obtivermos um feixe intenso passando pelo colimador (fixo no centro do suporte de filmes) e incidindo na amostra. Na figura III.2 (próxima página) apresentamos um esquema deste arranjo.

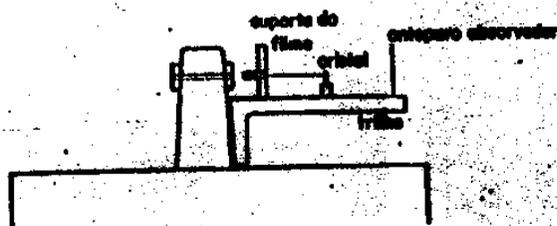


Fig.III.2

### III.2.2 Câmera Cônica

A figura III.3 mostra o desenho da câmera cônica, a qual contém um colimador (C), que tem como função evitar a divergência do feixe de raio-x. O filme é colocado de maneira a cobrir completamente a superfície interna (F) da câmera. D é a posição que deve ficar a amostra durante a exposição.

É muito importante que o filme se adapte perfeitamente sobre (F). Isto é obtido com o arco (R), que prende o filme de maneira a pressioná-lo contra a superfície citada, mantendo-o assim na posição e forma desejada. Na próxima página há uma foto mostrando as partes desta câmera.

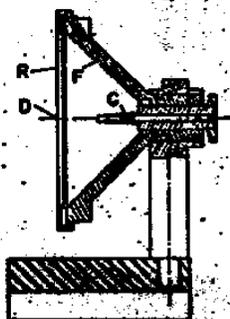
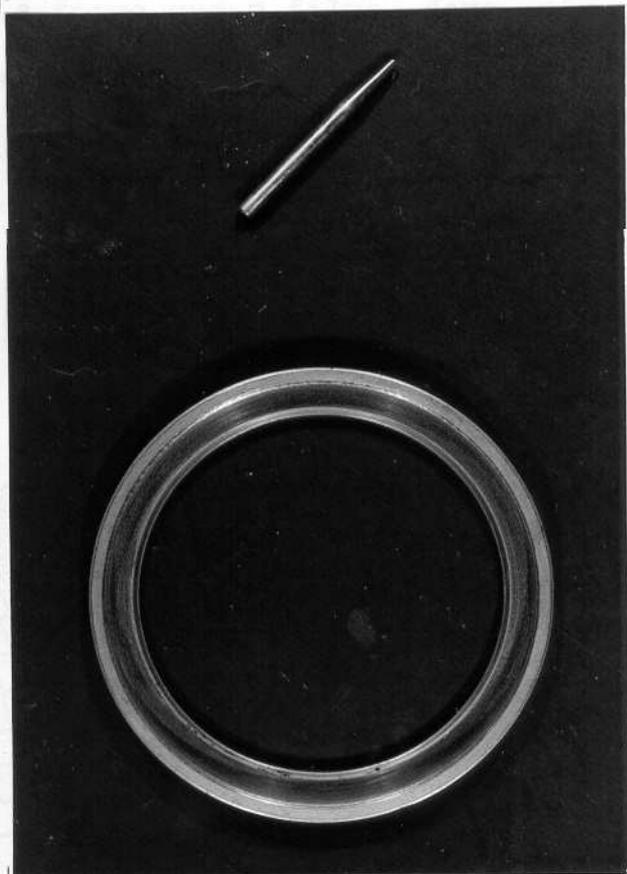


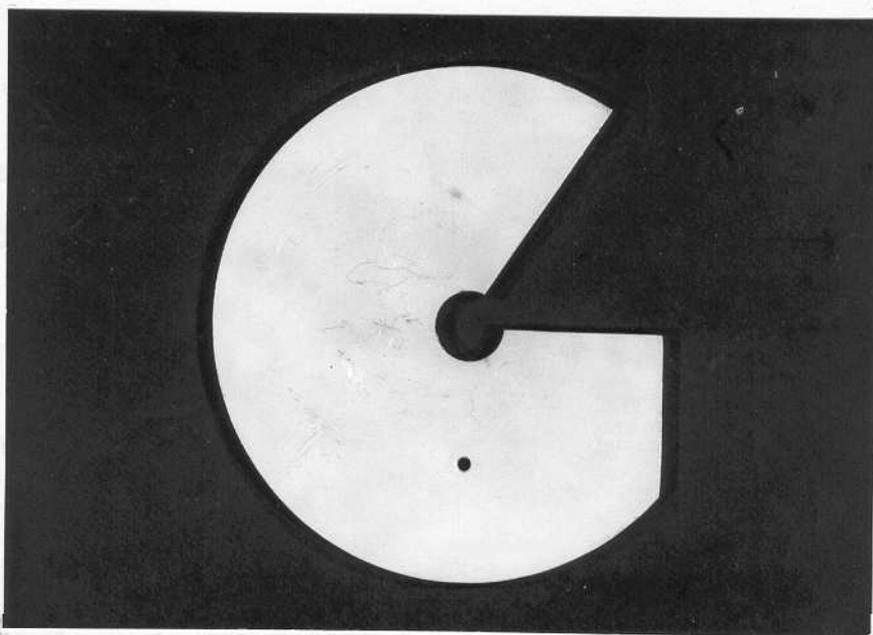
Fig.III.3: Câmera Cônica



Câmera Cônica



Partes da Câmera: colimador e aro para fixação do filme.



Molde para corte de filmes

A figura III.4 indica a forma que o filme deve ser cortado, onde o ângulo  $\beta$  é aproximadamente de  $57^\circ$ . O corte no canto esquerdo superior, serve de referência durante a exposição. Para facilitar o seu corte, construímos o molde de alumínio mostrado na foto da página anterior.

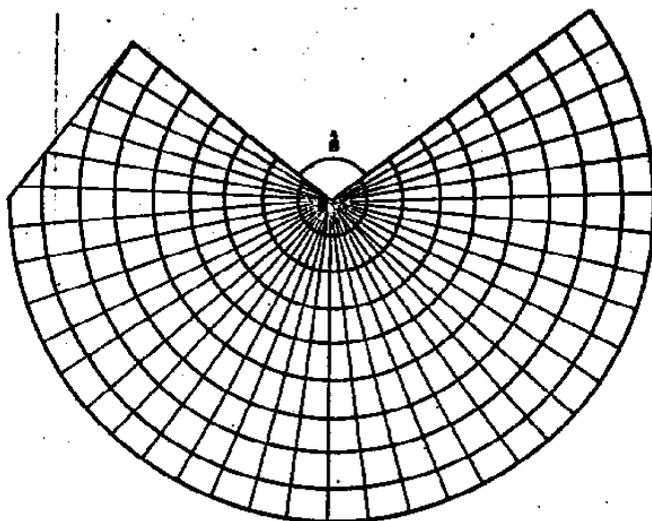


Fig.III.4: Forma do filme para câmara cônica.

### III.2.3 Preparação de Amostras e Equipamentos

Para nos familiarizarmos com o uso de câmara cônica e testarmos o uso do microcomputador na análise dos dados obtidos, utilizamos amostras de Germânio e Fluoreto de Lítico, ambos cúbico.

As amostras de Ge foram cortadas de cristais crescidos por nós, utilizando uma máquina de corte com serra diamantada, contruída no próprio laboratório. Essas amostras foram colocadas na solução CP-4, citada anteriormente, para eliminação de distorções de rede provocada na superfície durante o corte. Não nos preocupamos com a forma e espessura das mesmas, por não se

fazer necessário no método de Laue de retrocesso.

A amostra de Fluoreto de Lítio (LiF) já possuíamos no laboratório, inclusive pronta para a utilização.

O alinhamento do equipamento tem que ser feito antes de cada exposição, devido à remoção da câmara para retirada do filme.

#### III.2.4 Simulação Ótica para Visualização Espacial de um Diagrama de Laue

Uma dificuldade que pode ocorrer ao se estudar pela primeira vez a interpretação teórica da disposição das manchas de difração encontradas durante a orientação de um monocristal pelo método de Laue, relaciona-se com a visualização da sua geometria de formação.

Tais manchas, como se sabe, podem determinar elipses ou hipérbolas, dependendo da posição relativa entre fonte de raio-x, amostra e filme.

Detalharemos aqui uma solução bastante simples para eliminar essa dificuldade.

Nos basearemos para isso no reconhecimento da analogia ótica existente entre a difração de raio-x de um cristal e a reflexão de radiação visível por uma superfície plana.

Como mostraremos, essa analogia leva a uma imediata visualização do processo de difração.

Experimentalmente, podemos simular o processo Laue fazendo com que a luz de um laser incida sobre um capilar de vidro espelhado, cilíndrico e de diâmetro menor que o feixe do la-

ser. Deste modo, o laser corresponderá ao feixe de raio-x colimado.

Ao incidir no capilar espelhado, a luz do laser será refletida segundo uma superfície cônica, como é indicado na figura III.5, simulando assim as reflexões devidas aos infinitos planos pertencentes a uma mesma zona. Desta maneira, o capilar vai atuar analogamente a um eixo de zona no método de Laue.

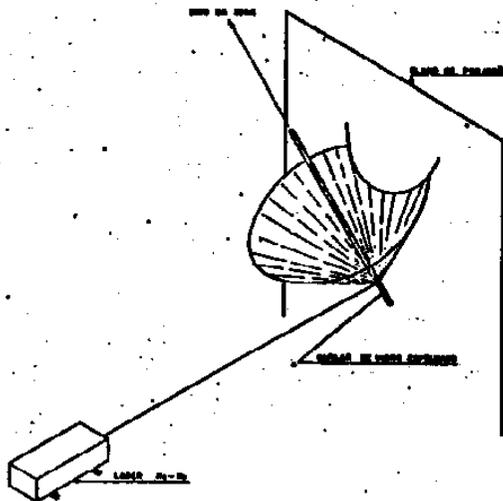
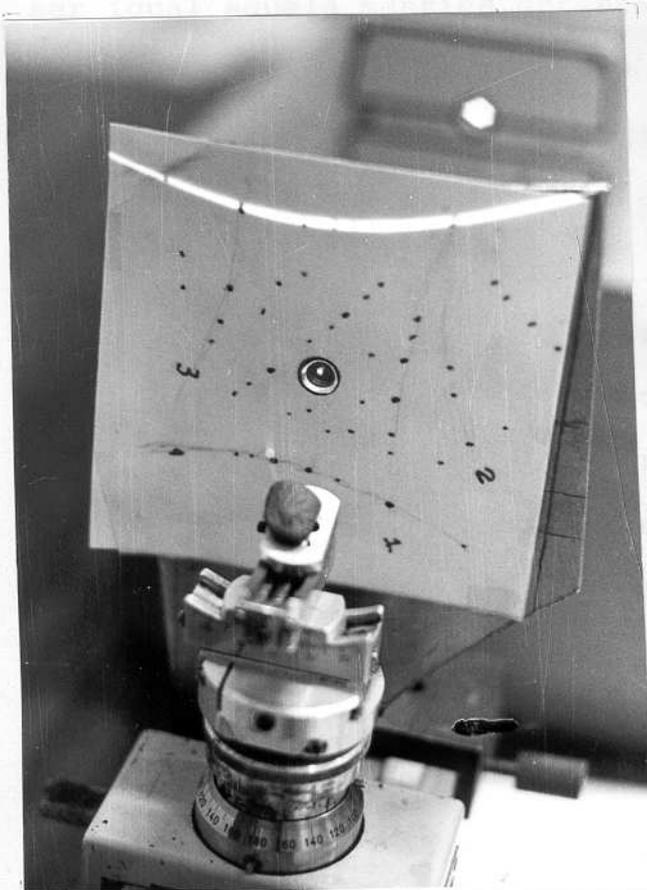


Fig.III.5: Reflexões de um capilar que representa infinitos planos de uma zona.

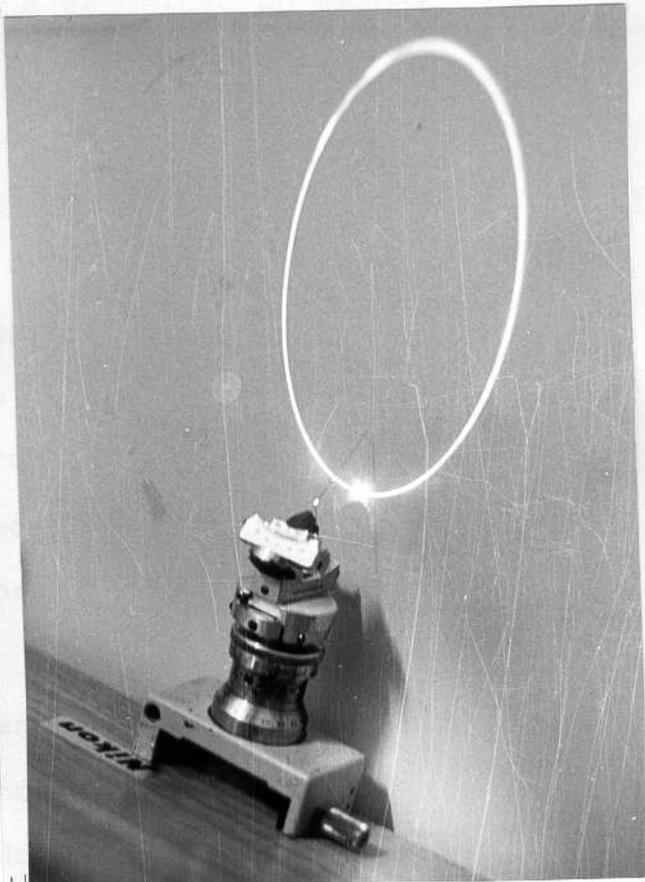
A abertura do cone de luz, vai corresponder a orientação do capilar com respeito ao laser.

A intersecção deste cone luminoso com um anteparo plano mostrará elipses ou hipérbolas, dependendo da orientação do capilar em relação ao feixe do laser.

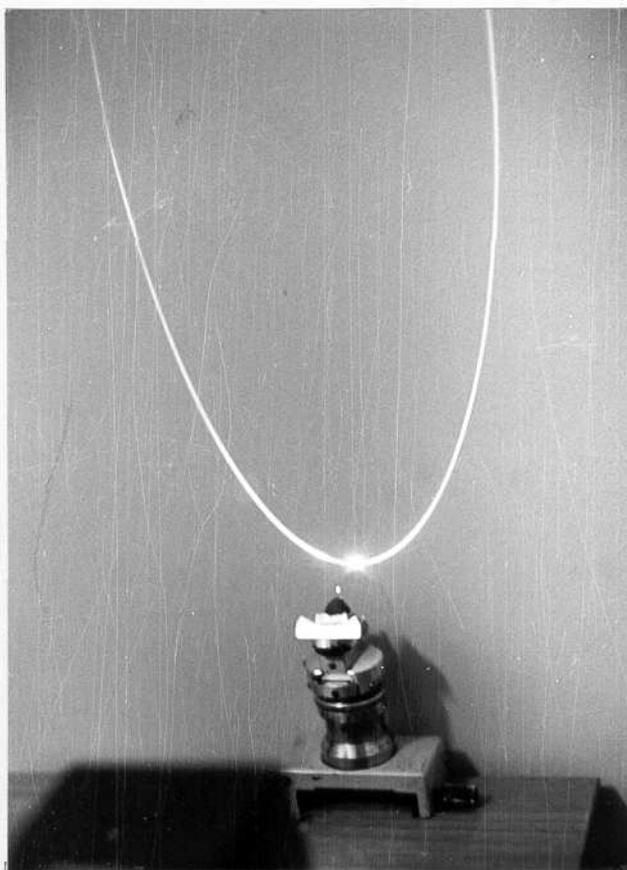
Como aplicação prática deste método, nota-se que podemos colocar o cilindro na cabeça goniométrica que continha o cristal e iluminá-lo com o feixe do laser. Assim, sobre o filme já exposto e revelado, contendo o diagrama de raio-x, incidirão as reflexões provenientes do cilindro (foto 1, próxima página). Vale ressaltar que a distância entre o capilar e o filme deve



(1)



(2)



(3)

(1) Aplicação prática da simulação ótica, onde mostra o laser, filme com manchas de difração e cabeça goniométrica com o capilar cilíndrico.

(2) Elipse projetada na parede

(3) Hipérbole

ser igual aquela mantida durante a exposição no raio-x.

Variando os ângulos da cabeça goniométrica, a reflexão do laser é levada a coincidir com as manchas provenientes de uma mesma zona. Desta forma, é possível obtermos os ângulos ( $\delta, \gamma$ ) descritos por Cullity (12), que caracterizam, neste caso, a orientação espacial de um eixo de zonas. Os ângulos fornecidos pela cabeça goniométrica dá a posição do ponto de simetria da curva, sendo um deles igual  $-\delta$  e o outro o complementar de  $\gamma$ , quando de retrocesso. Repetindo este procedimento, poderemos determinar a orientação de vários eixos de zona, e a partir disto, a orientação do cristal.

Esperamos com esta analogia prestar uma contribuição didática, tanto à compreensão como à análise do diagrama de Laue. Numa sala medianamente escurecida, é possível mostrar a um número grande de estudantes, enormes e belos cones de luz em uma interessante demonstração de geração de elipses e hipérbolas, correspondentes a reflexões Laue de uma zona cristalina (fotos 2 e 3, página anterior).

### III-3 - Preparação de Substratos e Evaporação de Filmes Finos

Uma vez obtido o cristal de Germânio, passamos a fase de preparação de substratos (amostras), que consiste em corte e polimento, para ai então podermos evaporar os filmes finos necessários às características óticas exigidas pelo dispositivo.

#### III.3.1 Corte

O cristal de Ge foi devidamente cortado transversalmente à sua direção de crescimento em fatias de cerca de 6mm de espessura.

Para que estas fatias adquirissem a forma usual dos espelhos a serem construídos, isto é, discos com uma face plana e outra côncava, todas as amostras tiveram então uma de suas superfícies aplanadas por desbaste com lixa 600, sobre um prato giratório.

Já que o cristal nunca se apresenta com um diâmetro absolutamente constante, os discos de Ge foram então torneados, tomando-se a precaução de fixá-los pelo lado plano a um tarugo de metal, de diâmetro menor àquele pretendido para as amostras.

Desta maneira, garantimos que após torneadas, as amostras apresentassem a sua face plana perpendicular à lateral torneada.

Deste modo, os discos de Ge estavam prontos para a etapa seguinte, ou seja, para o polimento.

### III.3.2 Polimento

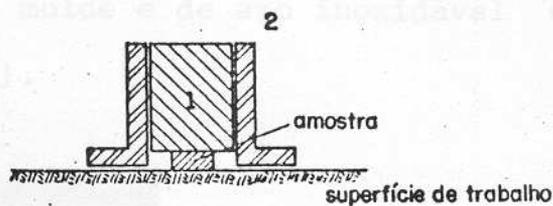
Todas as amostras foram colocadas num jigue de maneira apropriada (fig.III.6.a), para podermos efetuar o polimento. O jigue (fig.III.6.b) é uma ferramenta bastante utilizada em polimento, que consiste de um cilindro maciço (1) e um tubo (2). A peça (1) encaixa-se perfeitamente em (2), assegurando que seu eixo de simetria sempre estará perpendicular à superfície de trabalho, quando o jigue estiver em movimento. Consequentemente obteremos amostras com espessura uniformes, ou seja, com faces paralelas, quando planas. As amostras são fixas em (1) cujo peso tem como função pressioná-las na superfície de trabalho (molde).

Vale ressaltar que as faces coladas foram as mesmas

usadas na fixação, no tarugo de metal, ao ser torneado o cristal. Colamos em torno das amostras calços de Germânio para garantir a planicidade da superfície dos substratos durante o polimento.



(a)



(b)

Fig.III.6: (a) foto mostrando como as amostras foram colocadas no jig; (b) desenho do jig.

O polimento pode ser dividido em duas partes: polimento grosso (desbaste) e polimento fino (final).

Na primeira etapa usamos como abrasivo o carborundum, na sequência 320, 400, 600, 800 e 1000, e sua finalidade é dar a forma desejada à superfície trabalhada. No final deste desbaste, a superfície deve apresentar um aspecto granuloso uniforme sem a presença de riscos visíveis, pois certamente não seriam eliminados pelo polimento final.

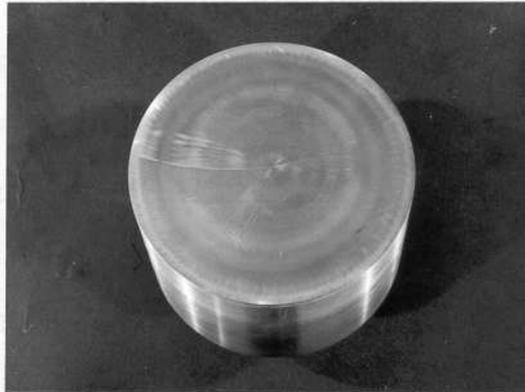
Mantivemos nesta fase do polimento, os moldes (plano e convexo) em rotação, utilizando um equipamento apropriado para polimento.

A segunda etapa, ou seja o polimento final foi realizado segundo o quadro abaixo:

ETAPAS	ABRASIVO	TECIDO
1	Óxido de Cério ( $1\mu$ )	Textment (*)
2	Alumina ( $0,3\mu$ )	Textment
3	Alumina ( $0,05\mu$ )	Microcloth (*)

(\*) Os nomes mencionados correspondem a panos especiais para polimento da firma Büller.

Condições de A face côncava das amostras foram conseguidas através de um molde convexo de sete metros de raio de curvatura, confeccionado na UNICAMP, empregando o método desenvolvido por V. Baranauskas e P.J.Tatsh (13). Este molde é de aço inoxidável e tem 105mm de diâmetro (foto abaixo).



### III.3.3 Evaporação de Filmes Finos

Para a realização desta etapa experimental, utilizamos o equipamento BALZERS, modelo BA-510, cuja técnica empregada é a evaporação em alto vácuo. Sem dúvida, é atualmente uma das mais utilizadas, por permitir ao operador, um controle fino das condições de evaporação, tais como: taxa de evaporação; temperatura; pressão; limpeza iônica; espessura da camada depositada no substrato.

Este equipamento consiste de uma câmara de evaporação, sistema de vácuo e, unidades de monitoração e controle. Uma descrição detalhada destas partes que compõem este equipamento, são encontradas em trabalhos anteriores (2).

## Condições de Evaporação:

Procuramos produzir as mesmas condições em todas as evaporações, tanto durante a calibração, como na evaporação definitiva, mantendo a seguinte sequência rotineira de trabalho:

1- Fizemos vácuo na câmara até atingir pressões abaixo de  $10^{-5}$  torr, utilizando nitrogênio líquido e circulação de água quente ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) na campânula, para acelerar o processo.

2- Aplicamos o "glow discharge", para limpeza do ambiente interno da câmara e conseqüentemente da superfície do substrato, durante cinco a oito minutos.

3- Ligamos e mantemos água gelada passando pela câmara, para diminuir degase de impurezas fixas em suas paredes.

4- Após termos atingido a pressão de  $2.10^{-6}$  torr, iniciamos a evaporação, mantendo esta pressão durante todo o processo.

## Limpeza:

O processo de limpeza das superfícies dos substratos se deu em duas etapas: primeiro através da utilização de uma solução para remover gorduras, que é aplicado antes de colocá-los na câmara de evaporação. Pode ser usado álcool isopropílico ou a solução de limpeza Balzers nº 1. A segunda, feita à vácuo, usando descarga iônica (glow discharge) em todas as deposições efetuadas. Desta maneira, estávamos aumentando as nossas possibilidades de obtermos filmes aderentes e duráveis.

## Evaporação:

Em todas as evaporações utilizamos um anteparo para cobrir as fontes e assim paramos mecanicamente o processo de deposição, quase que instantaneamente.

Usamos uma placa como suporte dos substratos. Essa placa gira durante a evaporação, de modo a aumentar a uniformidade nas camadas. Fontes de molibidênio e tungstênio, foram utilizadas para evaporação de ZnS e Al, respectivamente.

Como vimos no capítulo anterior, a curva de reflexão para filmes dielétricos apresenta máximos e mínimos de reflexão em função da espessura, devido ao fenômeno de interferência. Por outro lado, os filmes metálicos não apresentam estas características por ser o fator de absorção predominante ao de interferência. Desta maneira, a monitoração e calibração foram realizadas diferentemente nos dois casos.

#### 1- Filme Anti-refletor (ZnS)

Na evaporação de filmes anti-refletores (ZnS), utilizamos o monitor ESM201, cujo funcionamento baseia-se no fenômeno de interferência sofrida pela luz refletida em uma amostra referência de vidro. A curva da reflexão da superfície deste vidro teste, é marcada num registrador acoplado ao monitor.

A calibração do sistema é necessário devido a dois problemas:

(a)- a monitoração é efetuada indiretamente, ou seja, o monitor controla a espessura da amostra referência e não do substrato;

(b)- queremos um filme de  $\lambda/4$  de espessura ótica em  $10.6\mu$  e a monitoração é feita no visível.

Antes de iniciarmos qualquer calibração, é necessário primeiro, manter a geometria da montagem fixa, ou seja, manter as distâncias entre fonte-monitor e fonte-substrato. Uma vez feita a calibração, estas posições não devem ser alteradas.

A primeira calibração foi efetuada através de uma de posição de  $\lambda/4$  ( $\lambda = 456\text{m}\mu$ ) de ZnS no vidro de referência, e medimos no espectrofotômetro a que valor de comprimento de onda corresponde a espessura ótica do filme no substrato.

Nesta etapa, utilizamos substratos de vidro devido ao número pequeno de amostras de Germânio. Esta troca não provoca deslocamento do pico de reflexão, mas somente altera o valor da intensidade, o que não influencia na calibração.

Para a segunda calibração, estimamos teoricamente quantos  $\lambda/4$ , em  $456\text{m}\mu$ , seriam necessários para obtermos uma camada  $\lambda/4$  de ZnS em  $10\mu$ . A partir daí, deposições com várias espessuras óticas em torno do valor estimado foram realizadas em substratos de Germânio. Tiramos em seguida o espectro de transmissão destas amostras, em um espectrofotômetro I.R., para encontrar o número  $\lambda/4$  ( $456\text{m}\mu$ ) correto depositado.

## 2- Filme Refletor (Al)

Utilizamos o monitor GSG201 para monitorar a espessura, a qual é feita através da variação da frequência de oscilação de um cristal de quartzo.

Particularmente, na evaporação de Al, não houve necessidade de calibração do sistema, uma vez que optamos pelo método de tentativas e erro. Como sabemos que a reflexão em filmes metálicos aumenta com a espessura e à partir de um certo valor há saturação, ou seja, a reflexão atinge um valor máximo mesmo aumen-

tando a espessura, procuramos então encontrar a espessura, abaixo daquela de saturação (~6 KHz em vidro), correspondente a reflexão desejada. Para isso, evaporamos Al em várias amostras de Ge, controlando de maneira apropriada para obtermos camadas diferentes em cada amostra. As medidas de reflexão foram feitas no Espectrofotômetro I.R. do Departamento de Eletrônica Quântica.

## IV - RESULTADOS

### IV-1 - Crescimento de monocristais de Ge

Para o crescimento, utilizamos uma semente cortada, transversalmente, de um espelho quebrado de Ge, que submetida a análise de raio-x, mostrou-se monocristalina, embora orientada numa direção não coincidente com nenhum plano de índice baixo.

Sendo assim, concluímos que a monocristalinidade é uma única exigência imposta ao substrato.

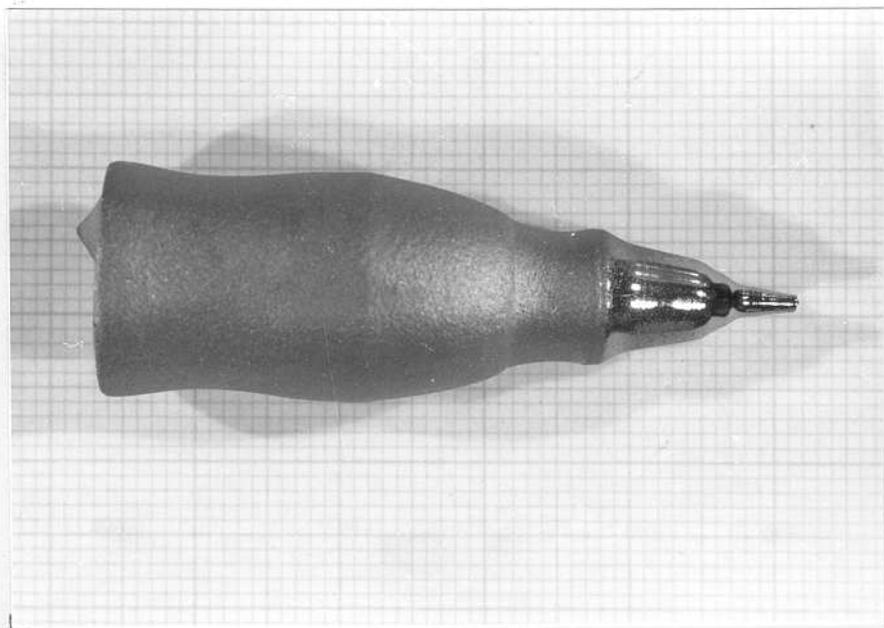
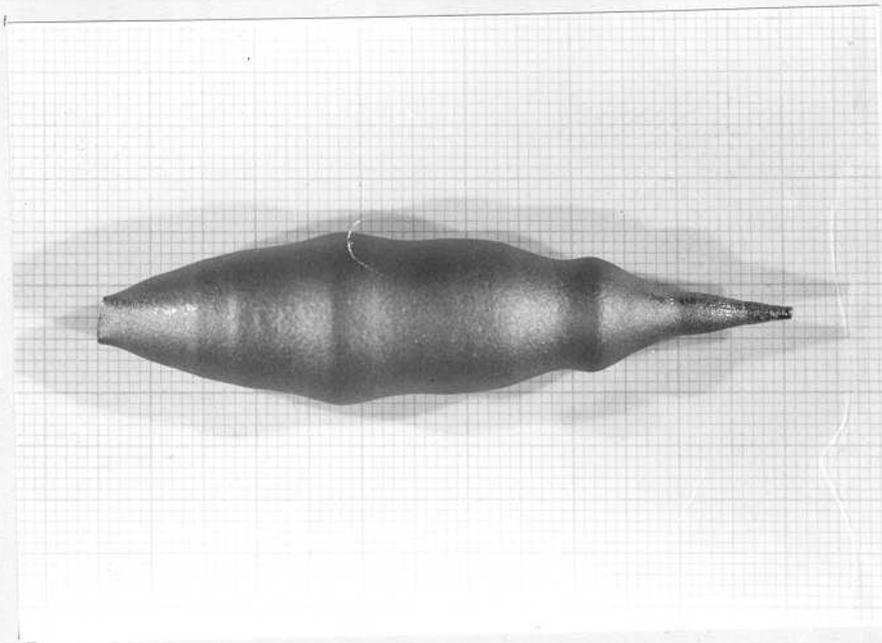
Obtivemos dos cristais (foto na próxima página) de a proximadamente 4cm de comprimento cada um, e de diâmetro que varia de 1,3 à 1,6cm, portanto, ambos ligeiramente superior ao diâmetro desejado (1/2 polegada).

Durante o crescimento, mantivemos a semente com uma velocidade de rotação em torno de 15 rpm e de puxamento entre 1 à 4,5 cm/hr.

Os cristais foram submetidos à análise de raio-x, pelo método de Laue de retrocesso, utilizando a câmera cônica, para verificação de sua monocristalinidade. Os diagramas Laue obtidos (pag. 44) mostram que os dois cristais são monocristalinos. A orientação de um destes cristais pelo método descrito no item II-4, é apresentada no próximo tópico.

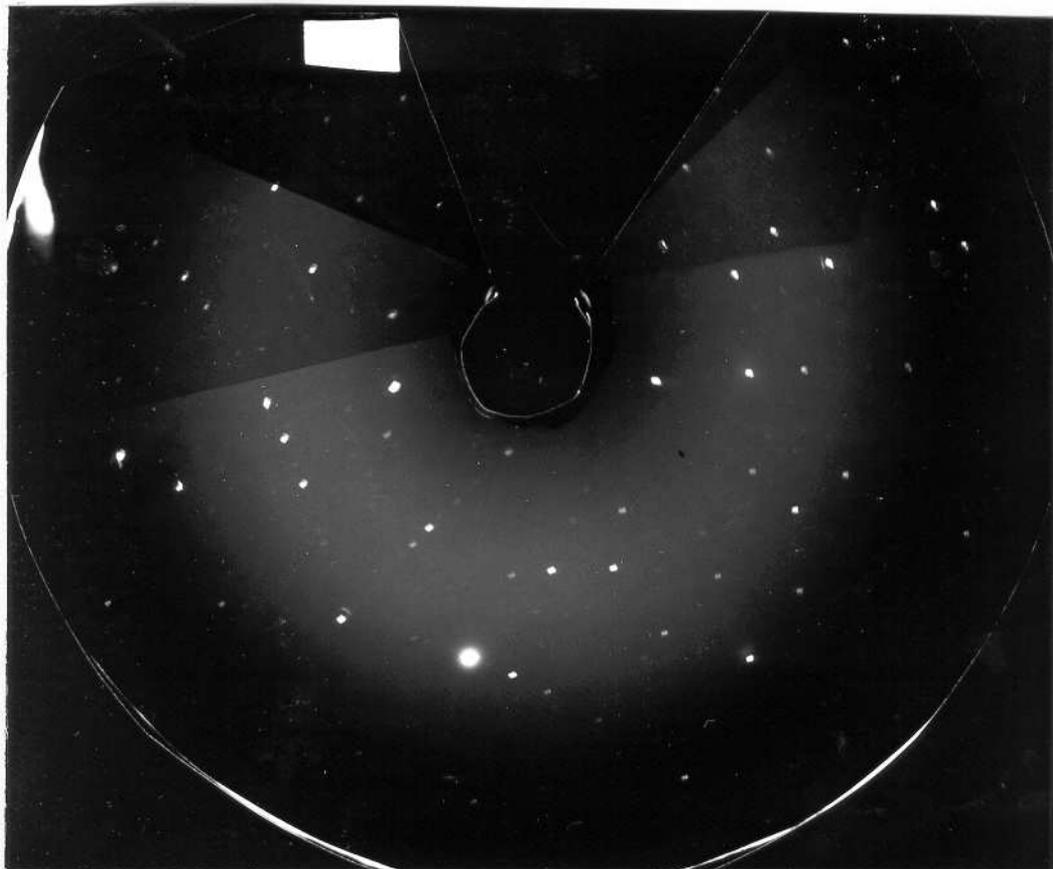
### IV-2 - Orientação de monocristais através de micro-computador, utilizando a câmera cônica.

A foto da página 45 é do diagrama Laue cônico do cristal LiF.

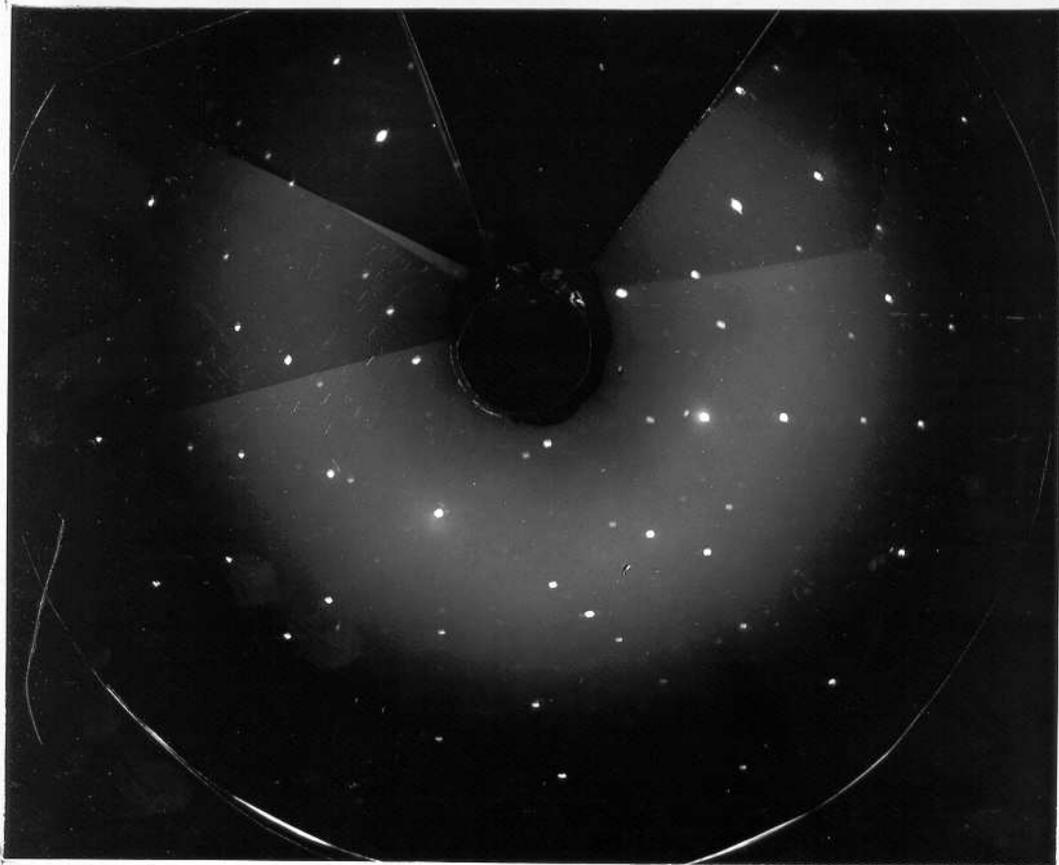


Cristais de Germânio

Figura 1 - Cristais de Germânio de Ge1 (a) e Ge2 (b).  
Cristais obtidos em 1954.



(a)



(b)

Diagramas Laue, batizados de Ge1 (a) e Ge2 (b), dos cristais de Germânio obtidos.

...no sentido de apresentar as coordenadas polares  
...dos pontos lidos nos diagramas 3a2 (Foto B, pág. 44) e LiF  
...onde os pontos grifados são os pontos de referência para serem levados  
...ao centro da projeção estereográfica, através de rotações simples  
...da do cristal. No próprio anexo (B) estas coordenadas são  
...realizadas de (80,00).

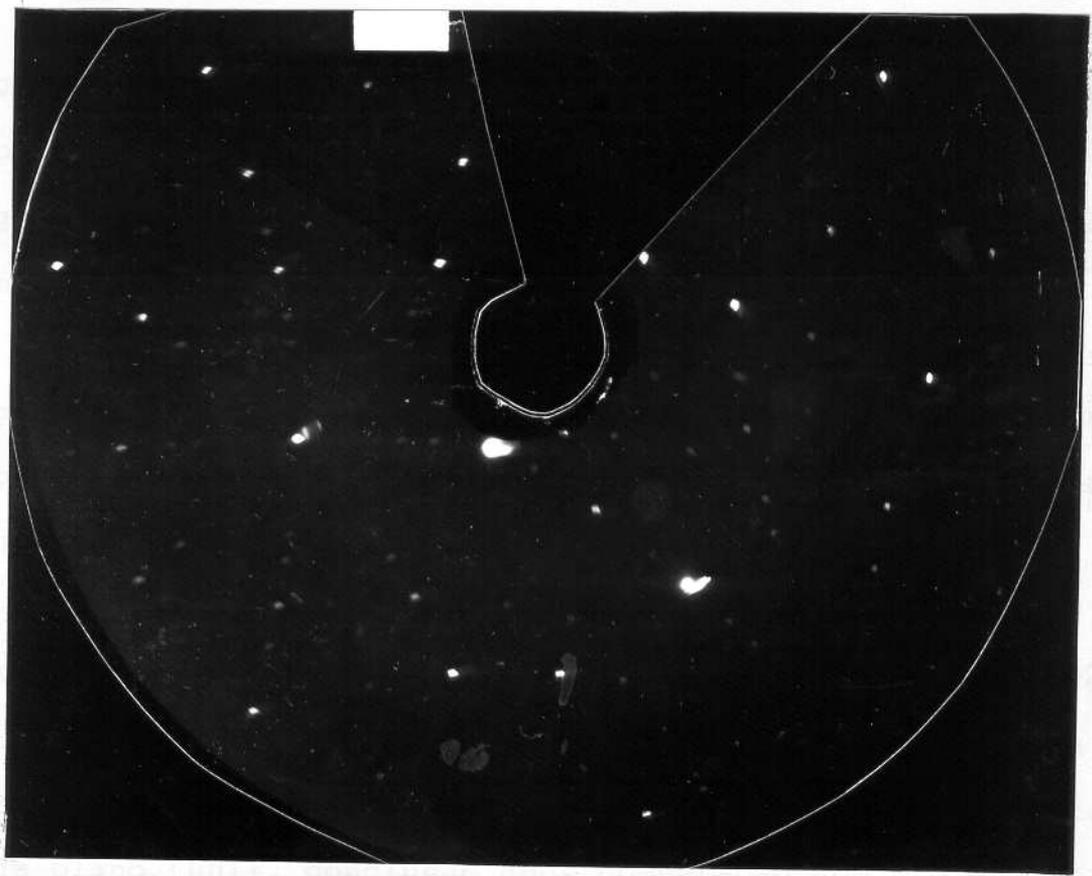


Diagrama Laue do cristal LiF

No apêndice E apresentamos as coordenadas polares  $(r, \beta)$  dos pontos lidos nos diagramas Ge2 (foto b, pág. 44) e LiF, onde os pontos grifados foram os escolhidos para serem levados ao centro da projeção estereográfica, através de rotações simuladas do cristal. No programa (apêndice D), estas coordenadas foram batizadas de  $(R\phi, G\phi)$ .

Do cristal Ge2, 56 pontos foram obtidos, cuja projeção estereográfica fornecida pelo programa desenvolvido está apresentada na figura IV.1.a (pág. 47). O confronto entre esta figura e a projeção plana, definida anteriormente, serviu como primeiro teste do programa.

A figura IV.1.b representa a projeção na direção do ponto escolhido (2.55,87.75), cuja simetria levou-nos a concluir, por comparação a projeção padrão, que trata-se da família de planos {001}.

Do Laue cônico do cristal LiF, foram lidos 71 pontos. Na figura IV.2.a (pág. 48) apresentamos a projeção estereográfica antes das rotações e, na figura IV.2.b a projeção na direção do ponto (3.45,50.75) escolhido, cuja simetria apresentada é de plano {001}, conclusão após comparação com projeção padrão.

( $\alpha$ ,  $\beta$ ) ANGULOS DE ROTACÃO  
 $\alpha$  =  $\alpha$  = 12.5593499  
 $\beta$  =  $\beta$  = 7.72870023

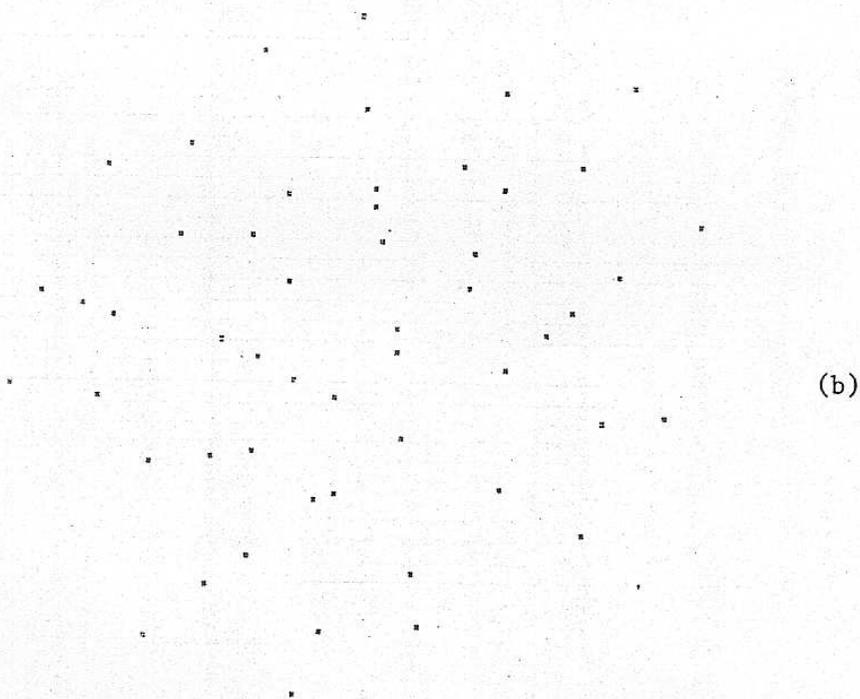
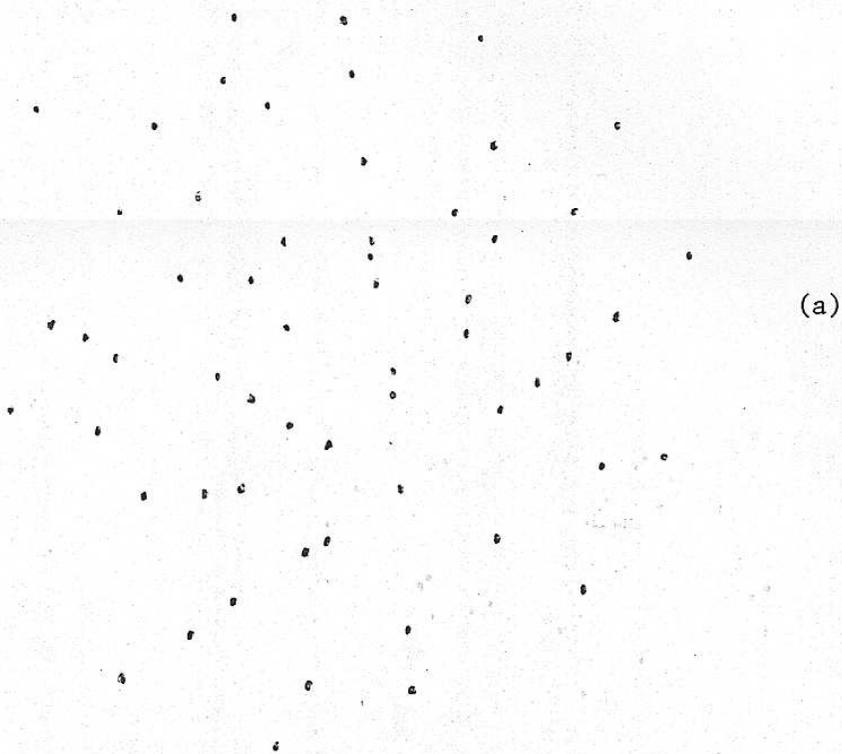
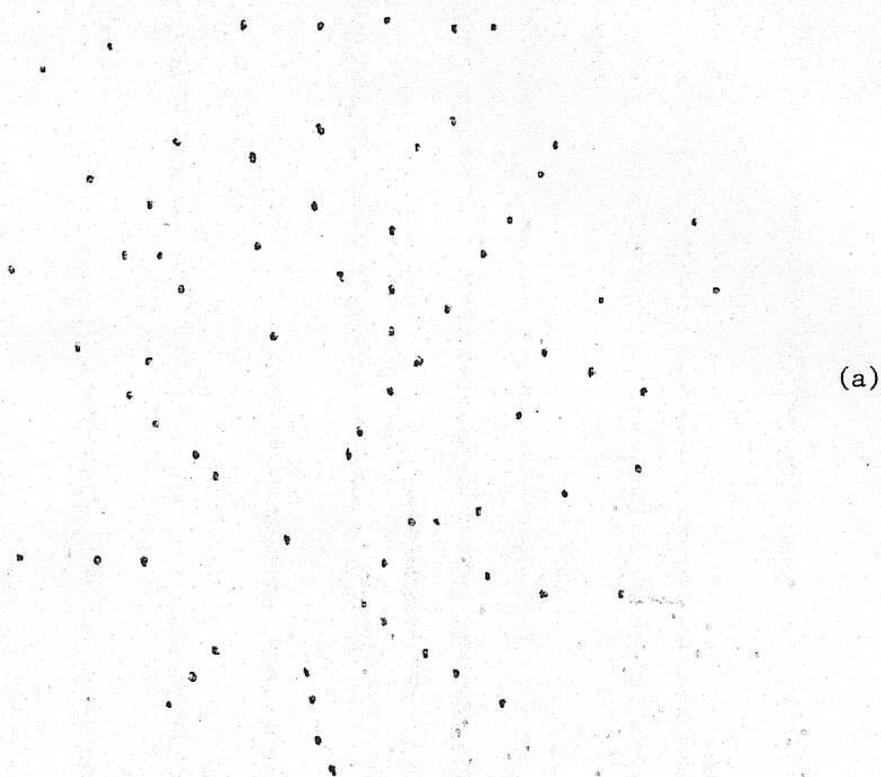
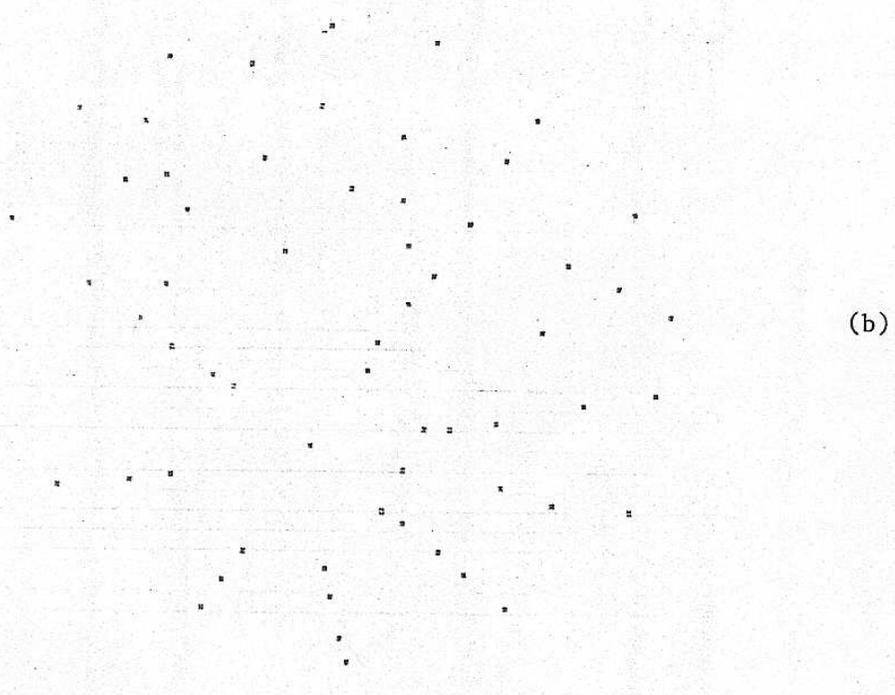


Fig.IV.1: Projeção Estereográfica do cristal Ge<sub>2</sub>, antes (a) e após (b) rotações.

( $\alpha_L, \beta_A$ ) ÂNGULOS DE ROTACAO  
 $\alpha_L = \alpha_L = 20.6724921$   
 $\beta_A = \beta_A = 7.10989214$



(a)



(b)

Fig.IV.2: Projeção Estereográfica do cristal LiF, antes (a) e após (b) rotações.

#### IV-3 - Polimento do Substrato

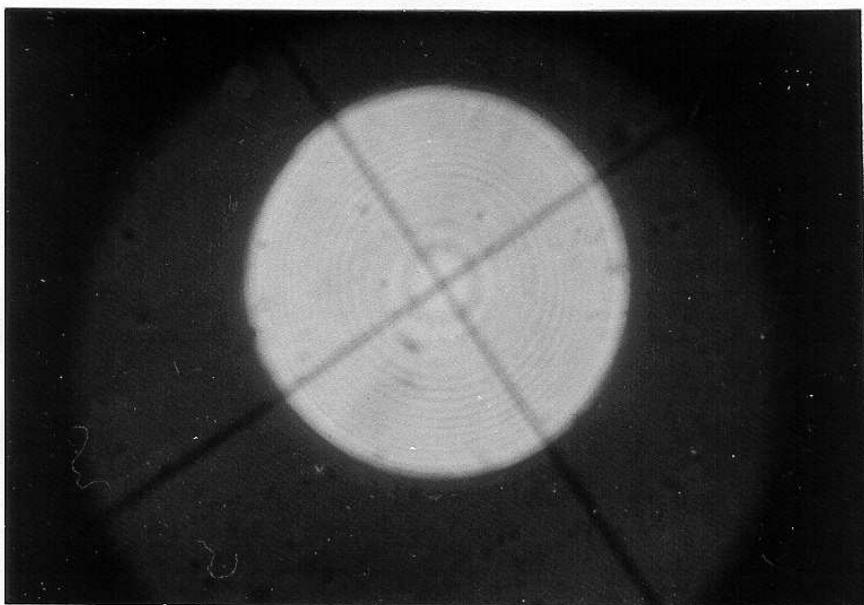
A primeira análise para verificação da qualidade do polimento foi feita através da observação da imagem de uma reta, traçada em um papel, após sua reflexão na superfície polida. O resultado é mostrado na foto abaixo, de onde podemos observar que não há nenhuma deformação grosseira na imagem.



Sendo assim, uma análise mais precisa foi realizada utilizando um microscópio de interferência. Desta análise é possível verificarmos a forma e qualidade da superfície polida.

A superfície esférica dá como figura de interferência círculos concêntricos igualmente espaçados (quando a superfície apresenta um polimento uniforme). A próxima foto (próxima página) traz a figura de interferência da face côncava do substrato de onde concluímos que é esférica e polida uniformemente.

A qualidade do polimento é indicada pela definição dos círculos de interferência, que se apresenta como uma linha bem definida e sem ondulações.



À partir desta figura de interferência, foi determinado o raio de curvatura, como sendo de 6,95 metros. Note-se que já havíamos determinado este raio por um método mecânico, portanto menos preciso, obtendo para ele 7 metros.

#### IV-4 - Filmes finos

A primeira etapa na confecção dos espelhos foi a evaporação da face antirefletora. Após termos acertado a calibração, conseguimos efetivamente, pelo método descrito em III.3.3, depositar uma camada  $\lambda/4$ , onde  $\lambda$  é igual a  $10.6\mu$ . Para medirmos o espectro de transmissão, depositamos esta camada nas duas faces de uma amostra, cujo resultado está apresentado na figura IV.4.a.

Em  $10.6\mu$  temos uma transmissão de 98%. Os 2% restantes correspondem a absorção do substrato de Ge neste comprimento de onda. Chegamos a esta conclusão pela comparação com os espectros de reflexão e transmissão dos substratos, previamente à de-

posição dos filmes anti-refletores, figura IV.4.b.

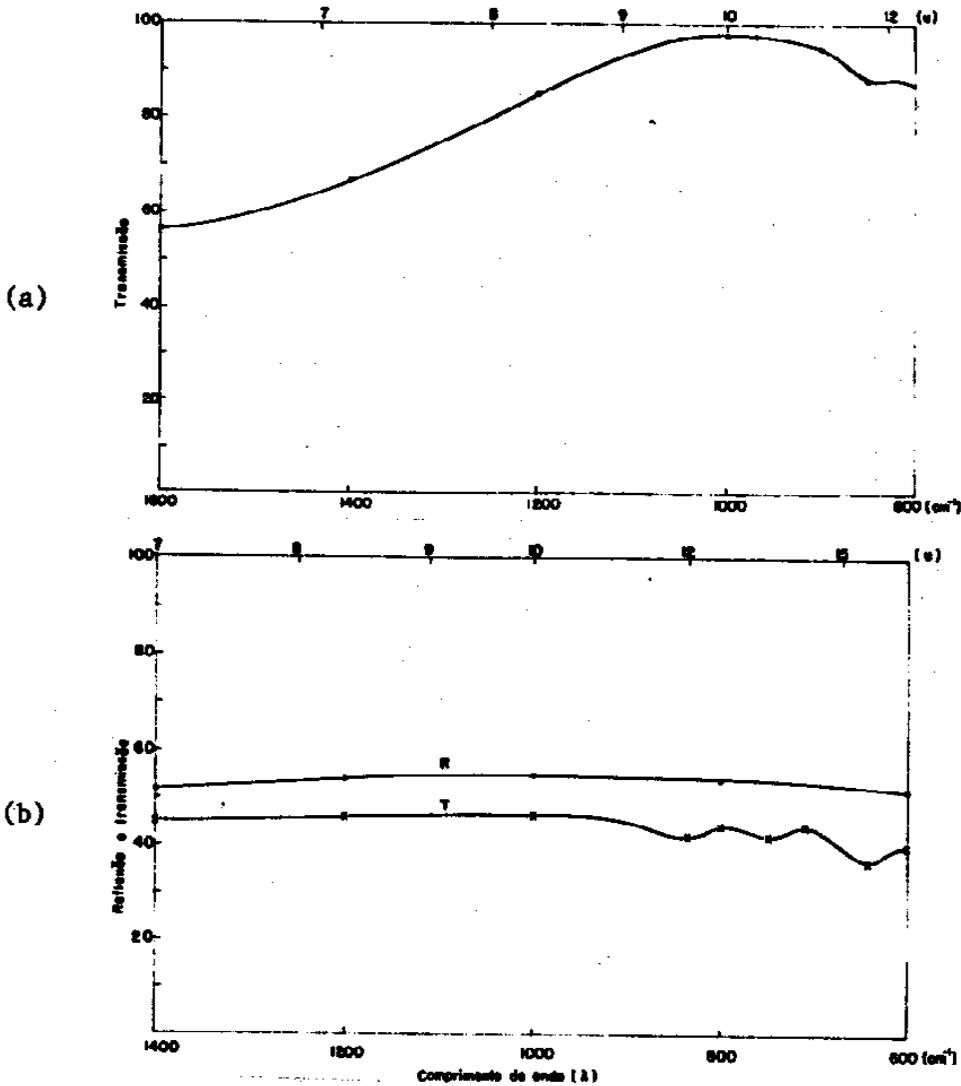


Fig. IV.4: Espectros de Transmissão e Reflexão. (a) filme anti-refletor ZnS (b) substrato polido de Ge.

Após determinada a geometria satisfatória para a deposição adequada dos filmes anti-refletores, foram finalmente confeccionados dois espelhos (A e B), cujos espectros de transmissão e reflexão estão apresentados na figura IV.5 (próxima página). Os espelhos A e B tem respectivamente, uma reflexão de 84,2% e 85,8%, transmissão de 4,2% e 3%, conseqüentemente 11,6%

e 11,2% de absorção em  $10.6\mu$ .

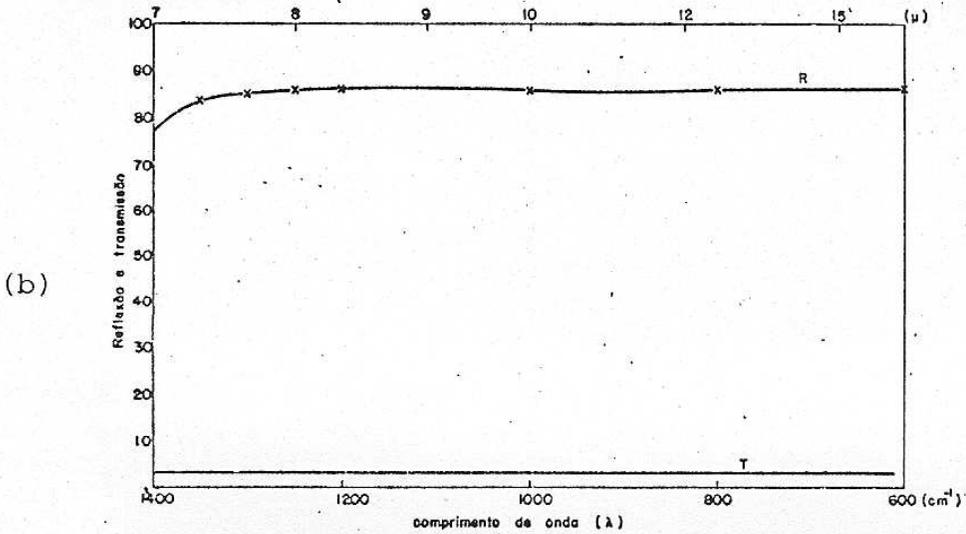
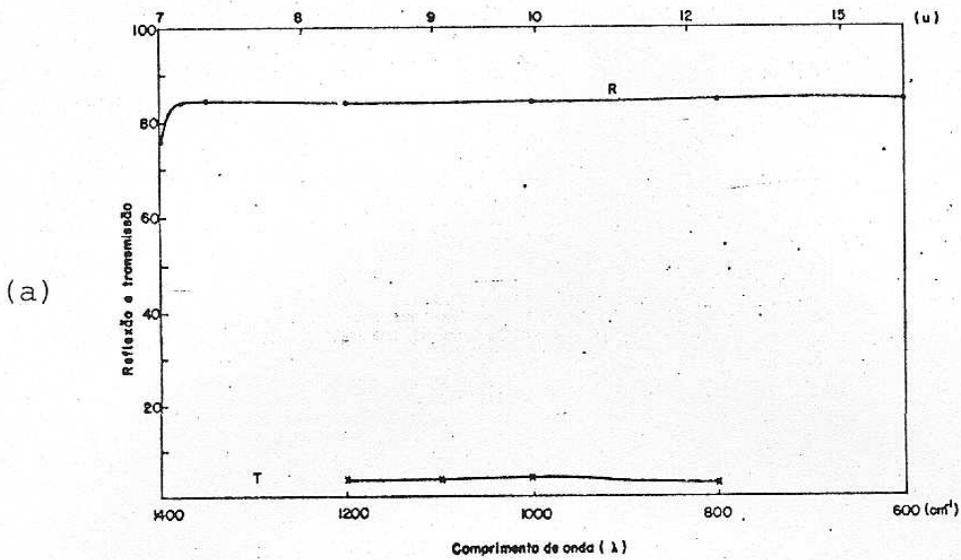


Fig.IV.5: Espectro de Transmissão e Reflexão de 7 a 15  $\mu$ . (a) espelho A (b) espelho B.

Na figura IV.6 (próxima página) apresentamos o espectro de reflexão e transmissão de um espelho de Ge importado, utilizado para comparação. Vale ressaltar que este espelho é o mesmo do qual uma parte foi tirada para confecção da semente.

O teste final dos espelhos foi feito pela sua utili-

zação em um dos lasers de  $\text{CO}_2$  do Grupo PRODELCO.

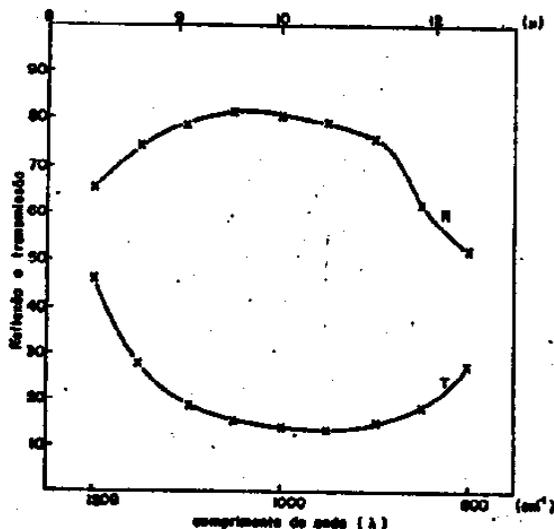


Fig.IV.6: Espectro de Reflexão e transmissão de um espelho de Ge importado.

Como a potência de saída do laser é uma função da pressão do gás na cavidade e tensão aplicada, fizemos uma variação destes parâmetros, iniciando por pressão mais alta, tomando o cuidado de não ultrapassar àquela permitida pelo sistema.

As potências máximas conseguidas foram 2 e 3 Watts, respectivamente para os espelhos B e A, à uma pressão de 40 mbar e 5,3 KV de tensão. Os resultados obtidos para outros valores de pressão e tensão estão na tabela abaixo.

Pressão (mbar)	Tensão (KV)	Corrente (mA)	Potência (Watts)	
			Espelho A	Espelho B
40	5,3	27,5	2,7	1,8
35	5,1	27,7	2,5	1,7
30	5,0	28,0	2,1	1,65
25	4,7	25,0	1,8	1,45
20	4,4	25,0	1,4	1,0
10	3,8	15,2	0,4	0,25

## V - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Esperamos com este trabalho termos deixado nítido toda a linha de procedimento a ser seguida na confecção de espelhos para laser de  $\text{CO}_2$  de baixa potência.

Como procuramos deixar claro no texto anterior, esta limitação se deve a impossibilidade de aplicação da técnica de espelhamento multidielétrico, em substrato de Ge. Isto decorre essencialmente da não existência de materiais com índice de refração suficientemente alto, ou seja, maior que o do germânio, indispensável neste caso.

Os espelhos de Alumínio, embora tratando-se de espelhos metálicos, envolvem a deposição de camadas anti-refletoras. Isto fez com que tivéssemos que desenvolver a habilidade de monitorar camadas de  $\lambda/4$ , na região do infravermelho.

A monitoração indireta por nós utilizada, mostrou-se bastante repetitiva e eficiente. Isto indica que poderá ser aplicada para a confecção de espelhos multidielétricos, eliminando assim o problema prático de monitoração de espessura de camadas na região do infravermelho.

Para espelhos de alta potência, o substrato ideal é o Seleneto de Zinco ( $\text{ZnSe}$ ), de índice em torno de 2, que permite uma mais fácil escolha de materiais com índices de refração tanto maiores quanto menores, para serem usados nos empilhamento de filmes.

Quanto aos espelhos por nós apresentados, queremos salientar que a absorção por eles apresentada, certamente vem, principalmente, da camada de Al.

Baixando-se a espessura dessa camada para 150 ou 200 Å, a conseqüente diminuição na absorção elevará a potência do feixe de saída do laser.

Tais ajustes, devem ser discutidos dentro de toda a configuração do laser, de maneira a que este seja realmente otimizado.

Esperamos no futuro próximo continuar inter-atuando com o Grupo PRODELCO, de modo a darmos continuidade ao nosso trabalho.

Nossas metas serão, além do estabelecimento de condições para uma rotineira preparação de espelhos de Ge, desenvolvermos um minucioso estudo sobre espelhos para alta potência, incluindo obviamente o crescimento dos monocristais de ZnSe.

Outra contribuição bastante positiva deste trabalho, a nosso ver, são as contidas nos capítulos referentes ao uso da câmara cônica. Nesse tema esperamos ter apresentado uma colaboração positiva tanto didaticamente, através do modelo visual do significado dos eixos de zona, como na eliminação, pelo uso de micro-computador, das muitas vezes árduo trabalho ligado a indexação necessária ao processo de orientação de um cristal, pela técnica de Laue.

Futuramente pretendemos ampliar o programa apresentado, de modo a que ele abranja efetivamente a total automatização do método de Laue, pelo menos para algumas orientações.

Finalmente, do ponto de vista formativo, este trabalho, dada a diversidade de problemas experimentais e teóricos com que estivemos envolvidos durante sua execução, cumpriu também ao nosso ver, de maneira bastante ampla sua finalidade.

VI - BIBLIOGRAFIA

- (1) ARGÜELLO, C.A. - "New Conical Camera of Single Crystal Orientation by means of X-Rays". The Review of Scientific Instruments, nº5 (1967).
- (2) SERRA, TERESINHA J.B. - "Espalhamento Multidielétrico". Tese de Mestrado, UNICAMP (1972).
- (3) LANDERS, RICHARD - "Crescimento de Monocristais de Silício". Tese de Mestrado, UNICAMP (1974).
- (4) PELÁ, CARLOS ALBERTO - "Nucleação de Prata sobre Superfície (100) de Fluoreto de Lítio". Tese de Mestrado, UNICAMP (1974).
- (5) TOMIYAMA, MASAHIRO - "Crescimento e Aplicação de LiF em filtros para U.V.". Tese de Mestrado, UNICAMP (1977).
- (6) KRUSE, P.W.; McGLAUCHLIN, L.D. e McQUISTAN, R.B. - "Elements of INFRARED TECHNOLOGY: Generation, transmission, and detection". John Wiley & Sons, Inc. (1963).
- (7) CHOPRA, KASTURI L. - "Thin Film Phenomena". McGraw-Hill Book Company (1969).
- (8) COX, J.T. e HASS, G. - "Antireflection Coating for Germanium and Silicon in the Infrared". Journal of the Optical Society of America, V48, nº10 (1958).
- (9) BORN, MAX e WOLF, EMIL - "Principles of Optics". Pergamon Press (1970).

- (10) ANDERS, HUGO - "Thin Filmes in Optics". The Focal Press (?).
- (11) BOOTH, A.R. e DAVENPORT, A.T. - "Stereographic Projections of the Cubic and Close Packed Hexagonal Lattices". Butterworths & Co, London (1970).
- (12) CULLITY, B.D. - "Elements of X-Rays Diffraction". Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1967).
- (13) BARANAUSKAS, V. e TATSH, P.J. - "Construção de Lentes de Germânio". Revista de Ensino de Física, V5, nº2 (1983).

ORIENTAÇÃO DE MONOCRISTAIS PELO MÉTODO DE LAUE DE RETROCESSO

A orientação de um monocristal pelo método de Laue é feita a partir de uma figura de difração (fig.A-1). Esta figura é obtida quando inicialmente incidimos um feixe de raio-x no cristal, que possui um arranjo ordenado de átomos, chamado rede cristalina. Esta rede possui famílias de planos (planos paralelos de mesmo espaçamento), que fazem um ângulo  $\theta$  com o feixe incidente, chamado ângulo de Bragg. O feixe de raio-x será difratado por estes planos, obedecendo a relação abaixo, chamada lei de Bragg, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre planos de uma mesma família.

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Note-se que esta relação coloca estritas condições entre  $\lambda$  e  $\theta$ . Para uma dada família de planos, que faz um ângulo  $\theta$  com o feixe incidente, somente um valor de  $\lambda$  satisfará a relação, ou seja, somente um feixe com comprimento de onda  $\lambda$  será difratado. Sendo assim, durante o experimento, devemos variar  $\lambda$  ou  $\theta$ , para que possamos obter todas as difrações. No método de Laue a variação é feita no comprimento de onda, uma vez que o feixe de raio-x incide com uma gama de comprimento de onda (radiação branca). Agora, cabe a cada família de planos selecionar aquele particular comprimento de onda que satisfaz a lei de Bragg.

Como a intensidade do feixe, dentro do espectro va-

ria com  $\lambda$ , os feixes difratados terão intensidades diferentes, como podemos notar no filme (fig.A-1).

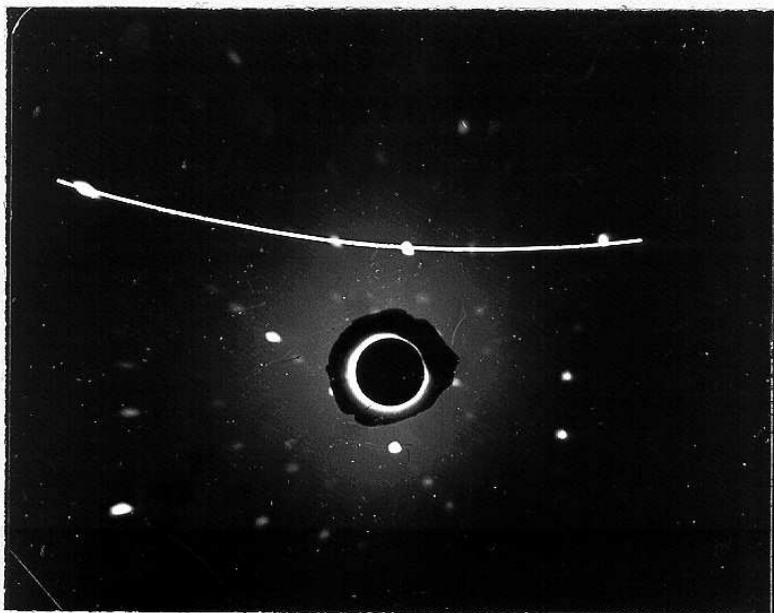


Fig.A-1: Filme Laue de retrocesso

Existe duas variações do método de Laue: Transmissão e Retrocesso ("reflexão"). A diferença básica está na posição relativa entre fonte de raio-x, cristal e filme (fig.A-2). O método mais utilizado é o de retrocesso, uma vez que nele não há necessidade de se fazer nenhum tratamento na amostra, e por outro lado, ele não exclui as amostras com alta absorção.

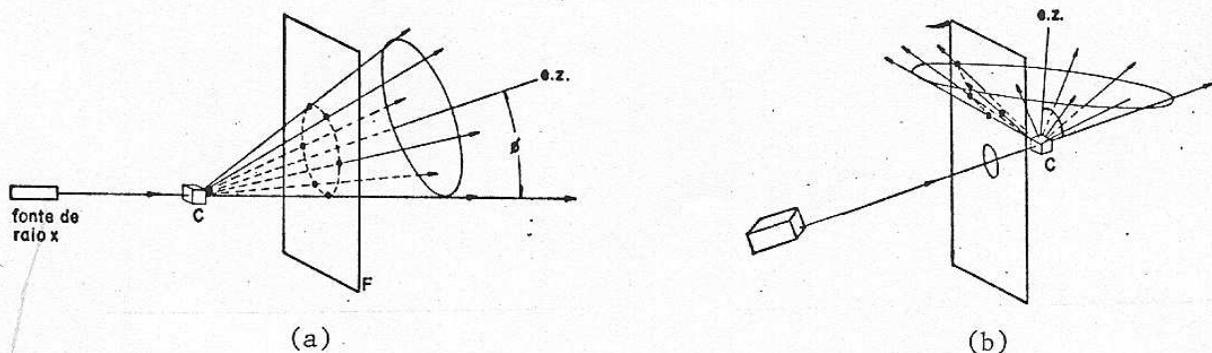


Fig.A-2: (a) transmissão; (b) retrocesso

Daqui para frente, chamaremos o feixe difratado de refletido pela analogia ótica existente entre a difração e a reflexão especular, no método de retrocesso. Neste processo, os

feixes refletidos pelo cristal geram no filme um conjunto de manchas que descrevem hipérboles (elipses no método de transmissão). Isto acontece pelo fato de que as manchas pertencentes a mesma curva (hipérbole) corresponderem a mesma zona. Define-se zona como sendo um conjunto de planos que se interceptam numa mesma reta, chamada eixo de zona (fig.A-3). Cada zona reflete raios que estão na superfície de um cone e a intersecção deste cone com o filme, gera a curva citada (fig.A-1).

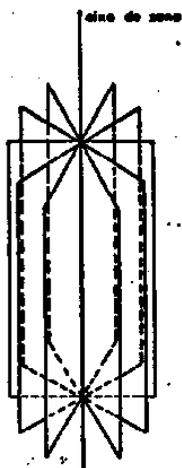


Fig.A-3: Zona de planos

Com a figura de difração é possível orientarmos um monocristal, que consiste na identificação (indexação) dos planos que causaram as manchas, isto é, encontrar os índices de Miller dos planos. Para isso, no entanto, é necessário antes apresentarmos um modelo geométrico de grande utilidade na indexação, conhecido como Projeção Estereográfica.

A orientação de qualquer plano pode ser dada através da sua normal. Podemos, desta maneira, representar os planos de um cristal por um conjunto de normais, todas radiando de um mesmo ponto. Se a partir deste ponto traçarmos uma esfera de referência, cada normal a interceptará num ponto, intitulado pólo.

A figura A-4 representa dois planos, de pólos  $P_1$  e  $P_2$  pertencentes a uma mesma zona, cujo eixo é  $BD$ . Se considerarmos todos os planos desta zona, a intersecção das suas normais gerarão o círculo  $KLMN$ , chamado de Grande Círculo. Caso o eixo de zona não passa através do centro desta esfera, as normais dos planos desta zona gerarão um círculo de diâmetro menor ao da esfera, chamado de Pequeno Círculo.

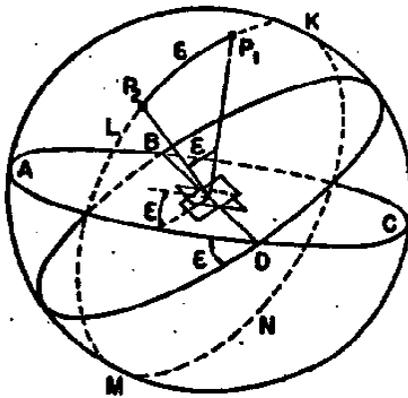


Fig.A-4: Pólos de planos e medida de ângulo entre planos.

A medida de ângulo entre quaisquer dois planos, para o exemplo apresentado, pode ser transferida para a superfície da esfera, como pode ser visto na figura A-4. Entretanto, ficaria mais simples e prático se ela fosse executada num plano. No entanto, é necessário projetarmos os pólos num plano, sem alterar a relação angular. Isto é possível através da projeção estereográfica. Nessa projeção, escolhe-se um diâmetro qualquer da esfera. Em uma das extremidades, perpendicularmente a esse diâmetro, coloca-se um plano de projeção.

A outra extremidade do mesmo diâmetro, será o centro de projeção. Podemos entender melhor observando a figura A-5, on

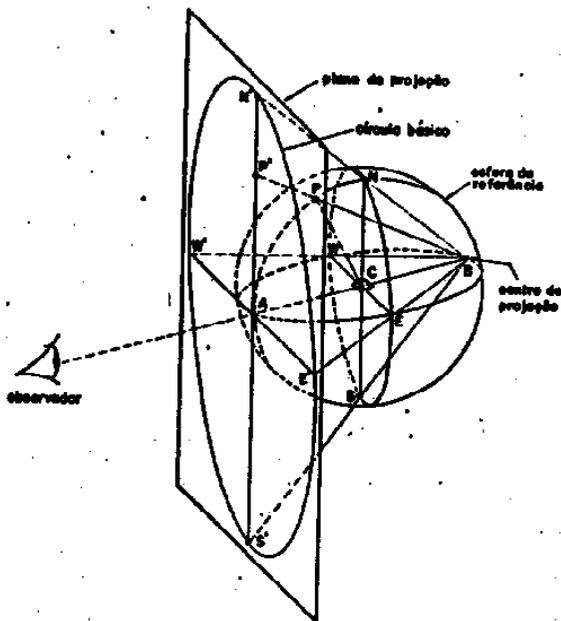


Fig.A-5: Projeção Estereográfica

de AB é o diâmetro escolhido; em A tangência o plano de projeção e B é o centro de projeção. Está representado nesta figura um plano C, cuja normal intercepta a esfera no pólo P. A projeção estereográfica de P é P'. Do centro de projeção projetaremos todos os pólos da metade esquerda da esfera, cujas projeções estarão contidas dentro do círculo básico N'W'S'E', que é a projeção do grande círculo NWSE. Note-se que a projeção estereográfica é vista como indicado na figura.

Se tomarmos as projeções dos grandes círculos que passam por N e S, e os pequenos círculos "paralelos" ao círculo AWBE, obteremos no plano de projeção, respectivamente, arcos circulares, todos saindo de N' e morrendo em S' (linhas de longitude), e arcos circulares correndo de um lado para outro o círculo básico, na direção E'W' (linhas de latitude). Como resultado final, geraremos um mapa conhecido como carta de Wulff que é um dispositivo de muita utilidade na orientação de monocristais. A

figura A-6 mostra um "Wulff" graduado de 2 em 2 graus, tanto em longitude como em latitude, que nos dá uma precisão de 1 (um) grau.

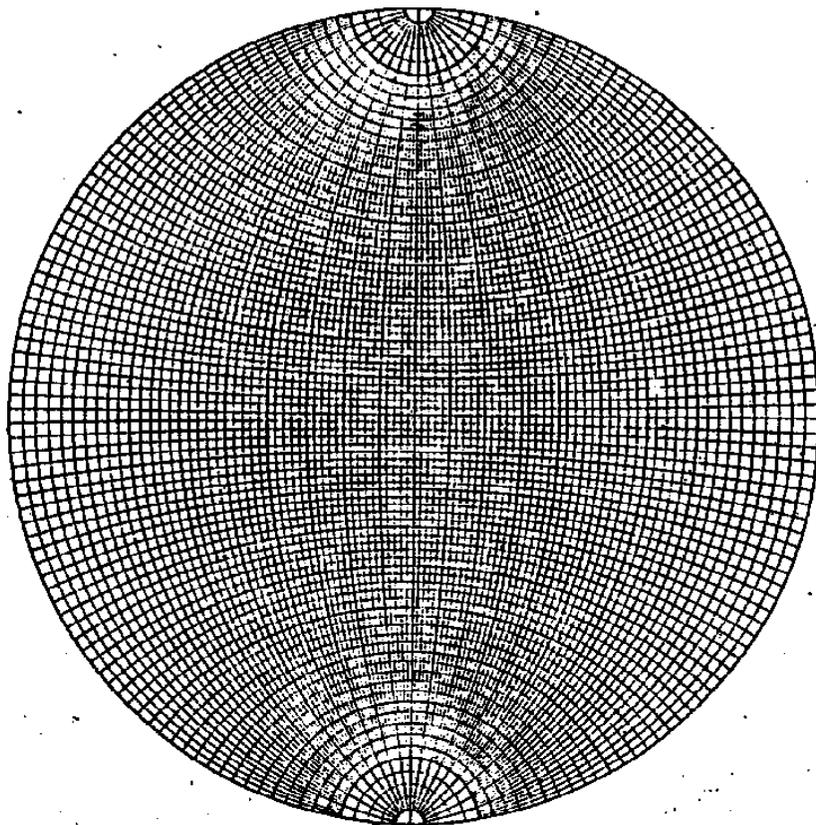


Fig.A-6: Carta de Wulff.

Vimos anteriormente, que o ângulo entre planos cristalinos pode ser medido na superfície da esfera, ao longo do grande círculo, ligando os pólos destes planos. Agora esta medida pode ser feita num plano que contém as projeções estereográficas dos pólos, com auxílio da carta de Wulff, desde que os pólos estejam num mesmo grande círculo, ou seja, que estejam situados na mesma linha de longitude.

Outro dispositivo importante na orientação de monocristais é a projeção padrão (fig.A-7), pois ela nos mostra a

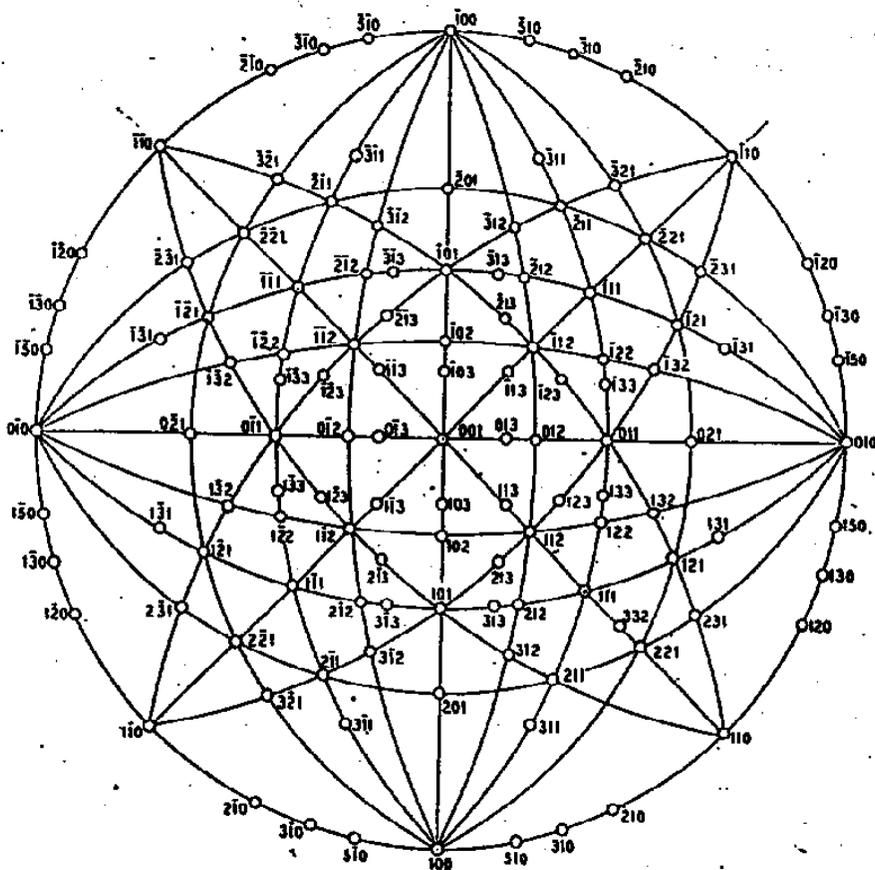


Fig.A-7: Projeção Padrão de um sistema cúbico, na direção (001).

orientação relativa de todos os planos importantes (baixos índices) do cristal. Para construí-la é necessário conhecermos os ângulos interplanares do cristal em estudo. Como os cristais cúbicos se caracterizam por apresentarem parâmetros de rede iguais, é possível obtermos uma representação comum a todos os cristais desta categoria. Para os demais sistemas cristalinos, no entanto essa representação será especificamente calculada em base aos parâmetros da rede em estudo. No apêndice B, apresentamos as equações que nos fornecem as relações angulares para todos os sistemas cristalinos. O apêndice C, traz uma tabela com ângulos interplanares para os principais planos dos cristais cúbicos.

Como vimos anteriormente, a projeção estereográfica

trabalha com as normais de planos e, as manchas de difração no filme, são geradas pelos raios refletidos. Como podemos então utilizar este modelo geométrico para orientar ou indexar os planos que geraram tais manchas? Como a normal de qualquer plano no cristal divide ao meio o ângulo entre o feixe incidente e refletido, é possível desta maneira encontrarmos a projeção estereográfica dos pólos à partir da posição das manchas no filme. E a partir desta projeção, indexarmos todos os pólos, e consequentemente os planos.

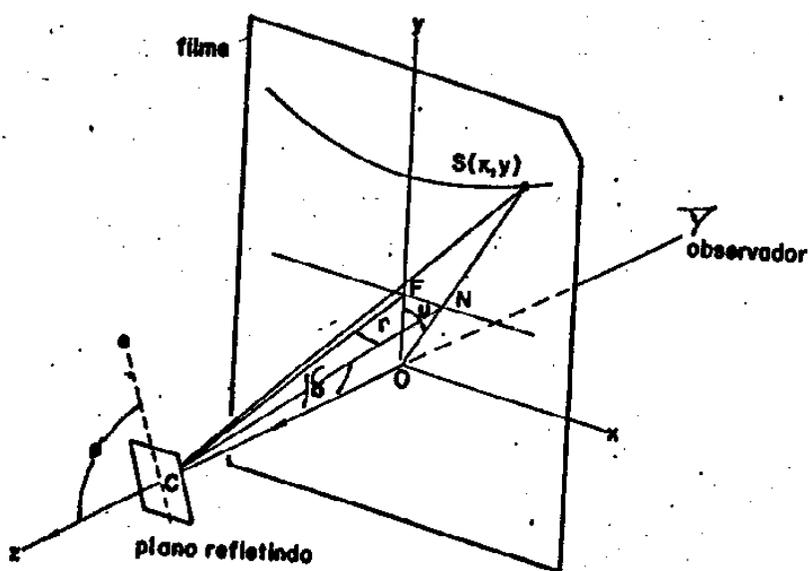


Fig. A-8

A partir da figura A-8, podemos verificar melhor esta possibilidade. O raio refletido pelo plano mostrado, incide em S e a normal em N. O plano pertence a uma zona cujo eixo está no plano yz. A rotação deste plano em torno do eixo  $\underline{e}$ , equivale considerarmos todos os planos desta zona. Quando efetuarmos esta rotação, o ponto S descreverá uma hipérbole e o ponto N uma reta. A orientação da normal deste plano, pode ser dada pela coordenadas angulares  $\delta$  e  $\gamma$ , à partir das coordenadas x e y, das manchas

no filme (ponto S na figura). Greninger construiu a partir das relações geométricas entre  $(\delta, \gamma)$  e  $(x, y)$ , uma carta (fig. A-9) que colocada sobre o filme nos fornece diretamente as coordenadas  $(\delta, \gamma)$ .

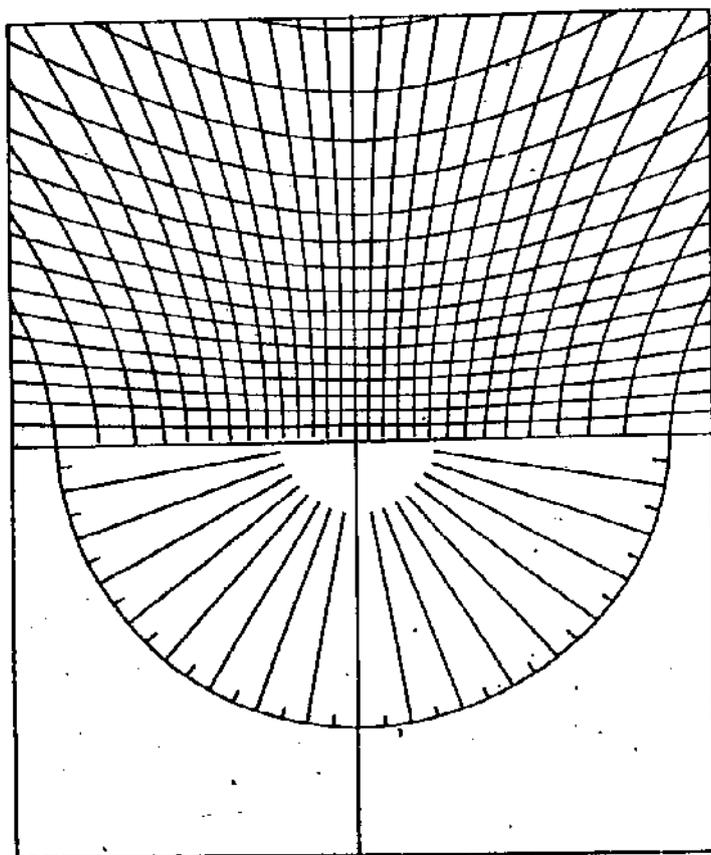


Fig.A-9: Carta de Greninger

Conhecendo essas coordenadas de qualquer normal, podemos traçar o pólo numa projeção estereográfica. Imagine uma esfera centrada no cristal na figura A-8 e tangente ao filme fazendo com que o plano de projeção coincida com o filme. O centro de projeção sendo o ponto de intersecção entre o raio transmitido e a esfera. A projeção deve ser vista como indicado na figura, e a leitura do filme também. Para se ter uma referência do filme quanto a sua posição durante a exposição no raio-x corta-se um de seus cantos, antes de colocá-lo no suporte.

A orientação de monocristais pelo método de Laue de retrocesso, é feita da seguinte maneira:

1- Do filme plano com manchas de difração determina-se as coordenadas  $(\delta, \gamma)$ , utilizando adequadamente a carta de Greninger;

2- Lança-se convenientemente estes pontos na projeção estereográfica utilizando a carta de Wulff e, com ajuda desta, traça-se os grandes círculos que ligam os pólos pertencentes a mesma zona;

3- A partir daí, faz-se a indexação cujo método é por tentativas e erros. Tomando-se os pontos que estão na intersecção de zonas e medindo-se os ângulos entre eles, podemos identificar a que família eles pertencem, comparando estes ângulos com os de uma tabela pré-determinada. Para identificação destes planos dentro da família que pertencem, faz-se uma suposição inicial. Com auxílio do fato de ser nulo o produto escalar entre o eixo de zona (geralmente é um pólo de índices baixo) e os planos desta zona, e também com ajuda de uma projeção padrão é possível verificarmos se a suposição inicial está correta ou não. Se estiver, conseguiremos a partir destes planos identificados, indexar todos os outros planos. Caso contrário, continua-se fazendo outras suposições, até chegar à correta.

Cúbica: 
$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

Tetragonal: 
$$\cos \phi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Hexagonal: 
$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2\right)}}$$

Rhombohedral: 
$$\cos \phi = \frac{a^4 d_1 d_2}{V^2} [\sin^2 \alpha (h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2) + (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)(k_1 l_2 + k_2 l_1 + l_1 h_2 + l_2 h_1 + h_1 k_2 + h_2 k_1)]$$

onde 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$

$$V = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$$

Orthorhombica: 
$$\cos \phi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Monoclinica: 
$$\cos \phi = \frac{d_1 d_2}{\sin^2 \beta} \left[ \frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{(l_1 h_2 + l_2 h_1) \cos \beta}{ac} \right]$$

onde 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

Triclinica: 
$$\cos \phi = \frac{d_1 d_2}{V^2} [S_{11} h_1 h_2 + S_{22} k_1 k_2 + S_{33} l_1 l_2 + S_{23}(k_1 l_2 + k_2 l_1) + S_{13}(l_1 h_2 + l_2 h_1) + S_{12}(h_1 k_2 + h_2 k_1)]$$

onde 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11} h^2 + S_{22} k^2 + S_{33} l^2 + 2S_{12} hk + 2S_{23} kl + 2S_{13} hl)$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha, \quad S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$$

$$S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta, \quad S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$$

$$S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma, \quad S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

APÊNDICE - C

Ângulos interplanares (em graus) para cristais cúbicos

$\{h_1 k_1 l_1\}$	$\{h_2 k_2 l_2\}$						
	100	110	111	210	211	221	310
100	0 90						
110	45 90	0 60 90					
111	54.7	35.3 90	0 70.5 109.5				
210	26.6 63.4 90	18.4 50.8 71.6	39.2 75.0	0 36.9 53.1			
211	35.3 65.9	30 54.7 73.2 90	19.5 61.9 90	24.1 43.1 56.8	0 33.6 48.2		
221	48.2 70.5	19.5 45 76.4 90	15.8 54.7 78.9	26.6 41.8 53.4	17.7 35.3 47.1	0 27.3 39.0	
310	18.4 71.6 90	26.6 47.9 63.4 77.1	43.1 68.6	8.1 58.1 45	25.4 49.8 58.9	32.5 42.5 58.2	0 25.9 36.9
311	25.2 72.5	31.5 64.8 90	29.5 58.5 80.0	19.3 47.6 66.1	10.0 42.4 60.5	25.2 45.3 59.8	17.6 40.3 55.1
320	33.7 56.3 90	11.3 54.0 66.9	61.3 71.3	7.1 29.8 41.9	25.2 37.6 55.6	22.4 42.3 49.7	15.3 37.9 52.1
321	36.7 57.7 74.5	19.1 40.9 55.5	22.2 51.9 72.0 90	17.0 33.2 53.3	10.9 29.2 40.2	11.5 27.0 36.7	21.6 32.3 40.5

APÊNDICE - D

P R O G R A M A

ORIENTAÇÃO DE MONOCRISTAIS

LIST

```
1  REM P/OBTER A PROJ. ANTES DAS
    ROTACOES: 33 PRINT O NOME DO
    CRISTAL, 34 GOTO 170, 280 H
    PLOT -X*15.513512+140,Y*16+8
    0, 1045 GOTO 1740.
5  REM EM 190,220E300 COLOCAR AR
    Q. CERTO
6  HGR
7  HCOLOR= 3
10 C = 5
20 RA = C / .83
30 PI = 3.1415927
35 PRINT "COORDENADA DO PONTO QU
    E IRA P/ O CENTRO DE PROJEC
    0"
40 INPUT "R0:";R0
50 INPUT "G0:";G0
55 REM R0,G0 COORD. DO PONTO QU
    E IRA P/O CENTRO DE PROJECAO
60 T0 = (G0 / 259) * 2 * PI
70 R0 = R0 * SQRT(2) / 2
80 A0 = ATN(1 / ((C / R0) - 1))
90 RE0 = 2.41 * C * TAN(A0 / 4)
100 XE = - RE0 * SIN(T0)
110 YE = RE0 * COS(T0)
120 D1 = XE ^ 2 + YE ^ 2 + 4 * (R
    A ^ 2)
130 Z0 = ((8 * (RA ^ 3)) / D1) -
    RA
140 X0 = (XE * (Z0 + RA)) / (2 *
    RA)
150 Y0 = SQRT(RA ^ 2 - (X0 ^ 2 +
    Z0 ^ 2))
160 IF YE < 0 THEN Y0 = - Y0
170 REM LEITURA DOS DADOS NO AR
    QUIVO
180 D$ = CHR$(4)
190 PRINT D$;"OPEN CRISTAL,L15"
199 PRINT "N=NUMERO DE DADOS"
200 INPUT "N:";N
201 REM N=NUMERO DE DADOS
210 FOR I = 1 TO N
220 PRINT D$;"READ CRISTAL,R" I
230 INPUT R
240 INPUT G
```

```

241  REM R,G DADOS DO ARQUIVO
250  GOSUB 1000
271  IF ABS (XF) > 139 GOTO 290
272  IF ABS (YF) > 79 GOTO 290
280  H PLOT XF + 140,YF + 80
290  NEXT I
291  PRINT "(AL,GA) ANGULOS DE ROTACAO"
292  PRINT "ALFA=AL=";(AL * 360) /
      (2 * PI); PRINT "GAMA=GA=";(
      GA * 360) / (2 * PI)
300  PRINT D$;"CLOSE CRISTAL"
310  END
1000 T = (G / 259) * 2 * PI
1010 R = R * SQR (2) / 2
1015 A = ATN (1 / ((C / R) - 1))
1020 RE = 2.41 * C * TAN (A / 4)
1025  REM (X,Y) E A PROJ. ESTERE
      OGRAFICA ANTES DAS ROTACOES
1030 X = - RE * SIN (T)
1040 Y = RE * COS (T)
1050 D2 = X ^ 2 + Y ^ 2 + 4 * (RA
      ^ 2)
1060 Z1 = ((8 * (RA ^ 3)) / D2) -
      RA
1070 X1 = (X * (Z1 + RA)) / (2 *
      RA)
1080 Y1 = SQR (RA ^ 2 - (X1 ^ 2 +
      Z1 ^ 2))
1090 IF Y < 0 THEN Y1 = - Y1
1100 IF X0 = 0 GOTO 1250
1110 CT = X0 / SQR (RA ^ 2 - Y0 ^
      2)
1120 T = ATN (SQR ((1 / (CT ^ 2
      )) - 1))
1130 IF CT < 0 THEN T = PI - T
1140 IF T > PI / 2 GOTO 1200
1145  REM AL (ALFA) E O ANGULO D
      A PRIMEIRA ROTACAO
1150 AL = PI / 2 - T
1160 X2 = COS (AL) * X1 - SIN (
      AL) * Z1
1170 Y2 = Y1
1180 Z2 = SIN (AL) * X1 + COS (
      AL) * Z1
1190 GOTO 1280
1200 AL = T - PI / 2
1210 X2 = COS (AL) * X1 * SIN (
      AL) * Z1
1220 Y2 = Y1
1230 Z2 = - SIN (AL) * X1 + COS
      (AL) * Z1
1240 GOTO 1280
1250 X2 = X1
1260 Y2 = Y1
1270 Z2 = Z1
1280 IF Y0 = 0 GOTO 1430
1290 CF = Y0 / RA

```

```

1300 F = ATN ( SQRT ((1 / (CF ^ 2
      )) - 1))
1310 IF CF < 0 THEN F = PI - F
1320 IF F > PI / 2 GOTO 1380
1325 REM GA (GAMA) E O ANGULO D
      A SEGUNDA ROTACAO
1330 GA = PI / 2 - F
1340 X3 = X2
1350 Y3 = COS (GA) * Y2 - SIN (
      GA) * Z2
1360 Z3 = SIN (GA) * Y2 + COS (
      GA) * Z2
1370 GOTO 1460
1380 GA = F - PI / 2
1390 X3 = X2
1400 Y3 = COS (GA) * Y2 + SIN (
      GA) * Z2
1410 Z3 = - SIN (GA) * Y2 + COS
      (GA) * Z2
1420 GOTO 1460
1430 X3 = X2
1440 Y3 = Y2
1450 Z3 = Z2
1460 IF ABS (X3) < 1E - 5 AND ABS
      (Y3) < 1E - 5 GOTO 1700
1470 CBETA = Z3 / RA
1480 BETA = ATN ( SQRT ((1 / (CBE
      TA ^ 2)) - 1))
1490 IF BETA > PI / 4 GOTO 1740
1630 XF = (2 * RA * X3) / (Z3 + R
      A)
1640 K = X3 ^ 2 + Y3 ^ 2 + (Z3 +
      RA) ^ 2
1650 U = (K / (Y3 ^ 2)) - 1
1660 V = XF ^ 2 + 4 * (RA ^ 2)
1670 YF = SQRT (V / U)
1680 IF Y3 < 0 THEN YF = - YF
1690 GOTO 1720
1695 REM REM (XF,YF) PROJECAO A
      POS ROTACOES
1700 XF = X3
1710 YF = Y3
1720 XF = 15.513512 * XF
1725 XF = - XF
1730 YF = 16 * YF
1740 RETURN

```

APÉNDICE - E

GERMANIO 2

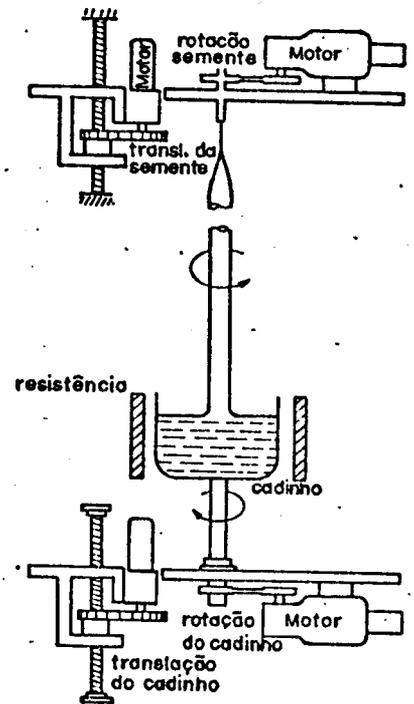
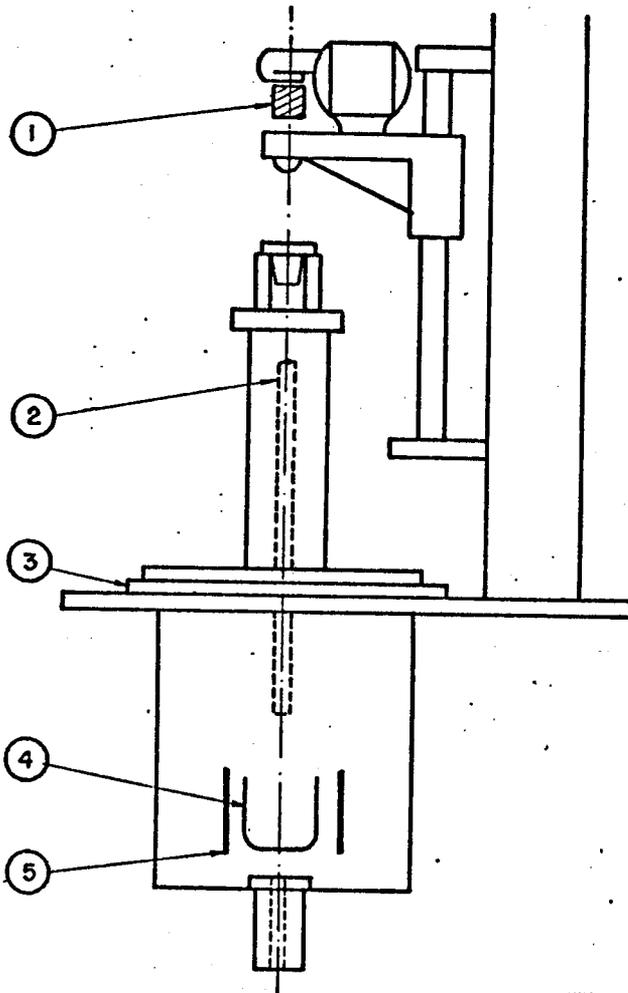
NUMERO DE DADOS = N:58

2.35	5.5	2.65	140.25
5.35	6.5	6.2	142.25
4.15	11.5	2.85	148
1.9	16	4.65	153.25
3.9	24	3.6	157
3.2	31.25	5.95	158.25
1.55	37.5	3.35	166.5
2.8	38	4.4	168.75
5.85	39.25	1.85	174
4.7	43.75	5.55	177.25
4.05	47.75	2.25	181.25
5.85	59	2.45	183.5
3.15	59.5	3.45	189.25
4.85	62	4.5	192.75
1.6	62.5	5.25	194.5
3	63.5	4.2	207.25
5	76.5	5.55	208
4.25	78	2.5	212
<u>2.55</u>	<u>87.75</u>	4.75	212.75
3.95	99	4.8	224
5.3	103	3.7	225
1.5	113.85	2.3	228.75
4.7	117.25	6.35	233
5.65	120.5	1.35	233.25
3.2	121	4.35	235.75
1.35	125.75	3.2	239.75
3.65	128.25	4.8	255
4.05	132.75	4.25	255.75
4.75	137.5	3.8	258

FLUORETO DE LITIO

NUMERO DE DADOS = N°72

4.6	1.5	4.9	123.25
3.6	4.25	4.15	125.25
4	9	3.45	127.75
3.75	15	6.1	135.25
6.55	22.5	4.3	136
3.45	24.25	1	137
5.35	27.5	2.1	140.75
3.35	30	6	143
4.8	31.5	2.95	152
6.4	44	3.5	155.5
5.7	45	4.2	157.75
5.1	46	4.6	159.75
<u>3.45</u>	<u>50.75</u>	1.35	165.5
5	58.5	3.95	175
5.4	59.75	5.35	175.75
6.1	61.25	2.25	179.75
6.6	63	3.45	180
2.2	64	5.1	180.75
4.1	67.25	4.9	189.75
1.85	69.5	2.85	192.75
4.3	70.5	4.85	198.75
4.8	75.25	3.5	201.5
5.25	78.5	1.4	202
3.2	78.5	2.6	206.25
6	82.5	5.1	209.5
3.3	84.5	3.5	217
4.3	88.5	6.05	225
1.4	91.75	4.3	226
3.55	93.75	2.55	228
4.9	94	6.8	231.5
5.85	100.75	4.1	236
2.9	102.5	5.05	238.25
4.3	106.5	4.15	245.5
5.1	113.5	3.3	248.5
3.3	113.75	5.8	252
1.5	117	1.8	257



Esquema do Forno VARIAN: (1) Transmissão de movimentos de translação e rotação a semente; (2) Haste, onde é fixada a semente; (3) Tampa que dá acesso a câmara de crescimento; (4) Cadinho; (5) Resistência de Grafite.