

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR CARLOS QUIOSHI  
HIRAMATSU ..... E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 22 06 2001

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Obtenção de Sementes de Alta Perfeição para  
Quartzo Sintético e Caracterização por Topografia  
de Raios-X**

Autor : **Carlos Quioshi Hiramatsu**  
Orientador: **Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Obtenção de Sementes de Alta Perfeição para  
Quartzo Sintético e Caracterização por Topografia  
de Raios-X**

**Autor : Carlos Quioshi Hiramatsu**

**Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki**

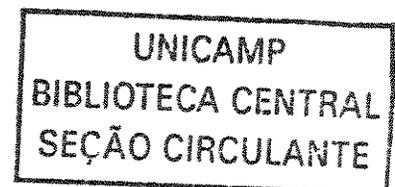
Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2001

S.P. - Brasil



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	H6130
V.	Ex
TONOS BC/	47405
PROC	837102
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇOS	R\$ 11,00
DATA	04-02-02
OP. GPD	

CM00163058-B

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

H6130 Hiramatsu, Carlos Quioshi  
Obtenção de sementes de alta perfeição para quartzo sintético e caracterização por topografia de Raios-X / Carlos Quioshi Hiramatsu. – Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Quartzo. 2. Raios X – Difração. 3. Cristalografia de raio X. I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Obtenção de Sementes de Alta Perfeição para  
Quartzo Sintético e Caracterização por Topografia  
de Raios-X**

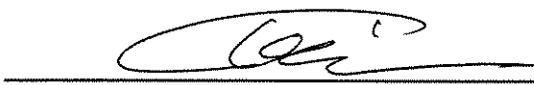
Autor : **Carlos Quioshi Hiramatsu**

Orientador: **Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki**



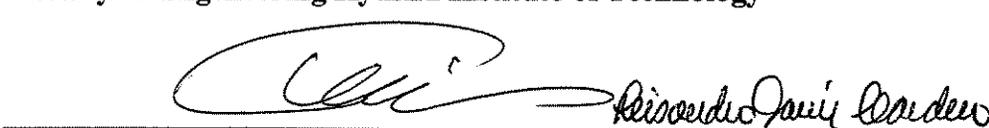
---

**Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas**



---

**Prof. Dr. Yoshinori Chikaura  
Faculty of Engineering Kyushu Institute of Technology**



---

**Prof. Dr. Lisando Pavie Cardoso  
Univesidade Estadual de Campinas**

Campinas, 22 de Junho de 2001

## **Dedicatória:**

Dedico este trabalho a meus pais pelos ensinamentos ao longo de toda a minha vida.

Dedico também à minha namorada Célia H. Kurosawa pelo apoio nos momentos mais difíceis.

## **Agradecimentos**

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas as quais presto à minha homenagem:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, que me mostrou os caminhos a serem seguidos.

Ao MSc. Marcos Chogi Iano e MSc. Edson Harurico Sekiya que ajudaram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Armando Hideki Shinohara, Dr. Delson Torikai e Prof. Dr. Junichi Yoshimura, pela ajuda e amizade em todos os desenvolvimentos de minha pesquisa.

Aos meus amigos do Laboratório do Ciclo Integrado do Quartzo pela amizade e pelas conversas edificantes. Principalmente aos amigos, Sr. Cláudio R. da Silveira e BSc. Eduardo Ono.

Ao SPring-8, Japão, através do Prof. Dr. Yoshinori Chikaura.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Brasil, através da Dra. Margareth K. K. Dias Franco.

A empresa Sawyer Research Products Inc., pela importante cooperação técnica, fornecimento de quartzo sintético para sementes, crescimento hidrotérmico, e apoio financeiro.

A empresa Telequartz Exportadora Ltda, que forneceu blocos de quartzo natural para o estudo.

A CAPES pela bolsa de Mestrado.

Agradeço também à FAPESP, CNPq, FINEP/PADCTIII, e RHAE/CNPq pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

## **Resumo**

HIRAMATSU, Carlos Quioshi, Obtenção de sementes de alta perfeição para quartzo sintético e caracterização por topografia de raios-X, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 95 p. Dissertação (Mestrado)

O quartzo sintético é largamente utilizado para dispositivos de controle de frequência na moderna tecnologia da informação. Entretanto, para atender a necessidade crescente de frequências cada vez mais elevadas (da ordem de GHz), em especial para a telefonia celular, existe uma forte demanda por quartzo sintético de altíssima perfeição cristalina, particularmente com relação a baixa ocorrência de defeitos do tipo linhas de discordâncias. Ao utilizar sementes com geometrias especiais de corte com entalhes em “V”, a presente pesquisa logrou grande sucesso na eliminação de linhas de discordâncias por crescimento hidrotérmico, chegando a taxas de 75% de eliminação de defeitos em relação à semente. A utilização de técnicas de topografia de raios-X usando fontes convencionais e radiação síncrotron foi fundamental para o trabalho de caracterização dos defeitos. Laboratórios de síncrotron do SPring-8, Japão e LNLS; Brasil, foram utilizados nesta pesquisa.

A outra contribuição deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia para obter blocos de alta perfeição de grandes dimensões (nas direções X[2110], Y[2020], e Z[0001]) para sementes de quartzo sintético a partir de monocristais gigantes de quartzo natural.

## **Palavras Chave**

Quartzo natural, Quartzo sintético, Topografia de raios-X, Topografia Laue

## **Abstract**

HIRAMATSU, Carlos Quioshi, Development of high perfection seed for synthetic quartz and characterization by X-ray topography, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 95 p. Dissertação (Mestrado)

Synthetic quartz is extensively used for frequency control devices in the modern information technology. However, the increasing necessity for the use of high frequency region in the electromagnetic spectrum, in special for mobile telephony, has strongly demanded a high perfection low dislocation density synthetic quartz.

The present research has been very successful to eliminate the dislocation lines by using a special cutting geometry of the seeds. After the hidrothermal growth, the rate of dislocation elimination was as high as 75% in comparison with the seed. The use of X-ray topography technique with both, conventional X-ray source and synchrotron radiation was fundamental for defects characterization studies. Synchrotron facilities at Spring-8, Japan, and LNLS, Brazil have been used.

The development of a methodology to obtain high perfection large dimension natural quartz blocks (in the direction X[2110], Y[2020] and Z[0001]) for synthetic quartz has also succeeded in the present research.

### **Key Words**

Natural quartz, Synthetic quartz, X-ray topography, Laue topography

"Aqueles que estudam e se empenham para aprender  
estão constantemente crescendo e se desenvolvendo;  
seu coração é rico. Pessoas que continuamente  
procuram adquirir novos conhecimentos e compreensão  
são os verdadeiros vitoriosos na vida".

Daisuke Ikeda

## Índice

<b>Capítulo 1 Introdução e Objetivos.....</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos .....	5
<b>Capitulo 2 Fundamentos.....</b>	<b>6</b>
2.1 Quartzo .....	6
2.2 Quartzo sintético dentro da indústria de alta tecnologia .....	7
2.3 Crescimento Hidrotérmico .....	8
2.3.1 <i>Introdução</i> .....	8
2.3.2 <i>Processo</i> .....	10
2.4 Tecnologia de sementes para quartzo sintético .....	13
2.4.1 <i>Introdução</i> .....	13
<b>Capitulo 3 Materiais e métodos.....</b>	<b>17</b>
3.1 Matéria prima para confecção de sementes.....	17
3.1.1 <i>Caracterização de quartzo natural para obtenção de sementes para quartzo sintético</i> .....	17
3.2 Quartzo sintético: desenvolvimento de geometria especial de corte de semente.....	26
3.2.1 <i>Quartzo sintético usado para confecção de sementes</i> .....	26
3.2.2 <i>Projeto da geometria da semente</i> .....	27
3.3 Preparação das sementes .....	35
3.4 Crescimento hidrotérmico .....	36
3.5 Caracterização por topografia de raios-X.....	37
3.5.1 <i>Topografia de raios-X usando fonte convencional de radiação</i> .....	37
3.5.2 <i>Topografia Laue com radiação síncrotron</i> .....	40
3.5.3 <i>Topografia Laue no BL-28B2, SPring-8, Japão</i> .....	40
3.5.4 <i>Topografia Laue no LNLS</i> .....	53

<b>Capítulo 4 Resultados e Discussões.....</b>	<b>56</b>
4.1 Caracterização do bloco gigante de quartzo natural e obtenção de placas de grau piezoelétrico de quartzo sintético para sementes .....	56
4.1.1 <i>Inspectoscopia óptica</i> .....	56
4.1.2 <i>Determinação da simetria direita ou esquerda por “etching”</i> .....	57
4.1.3 <i>Técnica de “pinhole”</i> .....	59
4.1.4 <i>Estudo de geminados ópticos e elétricos por “etching”</i> .....	60
4.2 Eliminação de linhas de discordâncias por crescimento hidrotérmico a partir de sementes com corte em “V”.....	61
4.2.1 <i>Aparecimento de plano de inclusão fluída a partir dos entalhes em “V”</i> .....	62
4.2.2 <i>Topografia de raios-X com fonte convencional</i> .....	66
4.2.3 <i>Semente com corte em “V” de ângulo assimétrico</i> .....	68
4.2.4 <i>Semente com corte em “V” de ângulo simétrico</i> .....	72
4.2.5 <i>Topografia Laue com radiação síncrotron, SPring -8, Japão</i> .....	74
4.2.6 <i>Semente com uma seqüência de cortes em “V” de ângulo simétrico</i> .....	76
4.2.7 <i>Topografia Laue, LNLS - Brasil</i> .....	83
<b>Capítulo 5 Conclusões e sugestões para futuros trabalhos.....</b>	<b>86</b>
5.1 Conclusão .....	86
5.2 Sugestões para trabalho futuros.....	88
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>89</b>

## Índice de figuras

Fig. 1. Desenho esquemático da autoclave utilizada para o crescimento hidrotérmico.....	9
Fig. 2. Desenho esquemático de um “baffle”.....	10
Fig. 3. Relação da abertura do “baffle” com a taxa de crescimento.....	10
Fig. 4. Ciclo de crescimento hidrotérmico. ....	12
Fig. 5. Representação de uma barra de quartzo sintético e natural. ....	13
Fig. 6. Representação de um corte AT em uma barra de quartzo sintético [3]. ....	15
Fig. 7. Seqüência das técnicas de caracterização do monocristal gigante para obtenção de blocos de grau piezoelétrico para sementes de quartzo sintético. ....	19
Fig. 8. Monocristal gigante de quartzo natural para sementes de quartzo sintético.....	20
Fig. 9. Arranjo esquemático da técnica de inspectoscopia óptica. ....	21
Fig. 10. Arranjo esquemático da polariscopia óptica. ....	21
Fig. 11. Serra com disco diamantado de 800mm de diâmetro. ....	22
Fig. 12. Processo de corte do monocristal gigante de quartzo. ....	22
Fig. 13. Desenho esquemático dos “etch pits” do cristal de simetria direita [73]. ....	23
Fig. 14. Técnica de “etching”.....	24
Fig. 15. Arranjo experimental da técnica de “pinhole”.....	25
Fig. 16. Técnica do “pinhole”. ....	25
Fig. 17. Placas de quartzo sintético da Sawyer Research para confecção de sementes. ....	27
Fig. 18. Representação esquemática da geometria de corte das sementes em “V” consecutivos [10]. ....	27
Fig. 19. Topografia de cristal de quartzo sintético crescido a partir da semente de corte $\xi$ , na qual observa-se a diminuição das linhas de discordâncias na região Z, mesmo utilizando semente com alta concentração de discordâncias [10]. ....	28
Fig. 20. Representação da semente QS#01 em CAD com três entalhes em “V” de 100° simétricos. ....	30
Fig. 21. Semente QS#02 em CAD com dois entalhes em “V” de 120° assimétricos. ....	30
Fig. 22. Semente QS#03 em CAD com dois entalhes em “V” de 100° assimétricos. ....	31
Fig. 23. Semente QS#04 em CAD com dois entalhes em “V” de 100° assimétricos. ....	31
Fig. 24. Semente QS#05 em CAD com três entalhes em “V” de 120° simétricos. ....	32
Fig. 25. Semente QS#06 em CAD com dois entalhes em “V” de 120° assimétricos. ....	32

Fig. 26. Semente QS#07 em CAD com dois entalhes em “V” de 90° com desvio de 8°.	33
Fig. 27. Semente QS#08 em CAD com uma seqüência de entalhes em “V” de 100° simétricos.	33
Fig. 28. Semente QS#08 em CAD com uma seqüência de entalhes em “V” de 120° simétricos.	34
Fig. 29. Semente QS#10 em CAD com uma seqüência de três círculos com raio de 2 mm.	34
Fig. 30. Imagens do equipamento de serra diamantada de precisão e do goniômetro de 4 eixos.	35
Fig. 31. Imagem do dispositivo para fixação da amostra para corte em ângulo.	35
Fig. 32. Dispositivo em ângulo para o acabamento superficial na região dos vértices dos cortes em “V”	36
Fig. 33. Arranjo topográfico de duplo cristal no arranjo não paralelo (+,-).	38
Fig. 34. Monocromador assimétrico de Si (111).	38
Fig. 35. Vista da amostra, porta-filme e detector de cintilação.	39
Fig. 36. Princípio de formação de “spots” de difração no diagrama de Laue.	41
Fig. 37. Espectro de radiação do Spring8 [89].	42
Fig. 38. Anel do SPring8, e as linhas de luz. (Fonte website Spring8 [89]).	43
Fig. 39. Vista aérea do Spring8, com destaque no toróide branco, que abriga o anel de armazenamento e o “hall” experimental.	43
Fig. 40. “Hutch” experimental do BL28B2.	44
Fig. 41. Arranjo experimental da topografia Laue no BL-28B2, SPring-8.	45
Fig. 42. Difrátômetro Huber de 6 eixos do BL28B2.	45
Fig. 43. Amostra de quartzo sintético na posição de alinhamento.	46
Fig. 44. Representação esquemática do posicionamento da amostra em ângulo em relação ao feixe incidente.	46
Fig. 45. Uma das montagens experimentais da topografia Laue.	47
Fig. 46. “Beam stoppers” com a função de diminuir o “background” e absorver o feixe direto.	47
Fig. 47. Monitoramento in situ da simetria e dos “spots” Laue para alinhamento da amostra.	48
Fig. 48. Seqüência do procedimento de digitalização das imagens topográficas.	49
Fig. 49. Interface do software que simula a imagem obtida pela topografia Laue.	50
Fig. 50. Representação de ângulos e distâncias para indexação das reflexões Laue.	51
Fig. 51. Linha de luz XRL no LNLS.	54
Fig. 52. Câmara mantida em vácuo no XRL, onde foi conduzida a topografia Laue.	54
Fig. 53. Detalhes do arranjo experimental no interior da câmara para topografia Laue no LNLS.	55

Fig. 54. Plano de inclusões fluídas contidas na camada superficial do monocristal gigante de quartzo natural.....	57
Fig. 55. Conjunto de “etch pits” do quartzo “direito”.....	58
Fig. 56. Imagem típica do conjunto de “etch pits” do quartzo “esquerdo”.....	58
Fig. 57. Contorno do geminado óptico, constituído de regiões adjacentes de quartzo de simetria “direita” e “esquerda”.....	59
Fig. 58. Imagem típica do quartzo direito obtido pela técnica de “pinhole”.....	60
Fig. 59. Geminados ópticos em superfície tratada por “etching” indicados por (b) e (c)......	60
Fig. 60. Ocorrência de geminado elétrico na região indicado por (d)......	61
Fig. 61. Planos de inclusões fluídas nas barras (a) e (c) de cristais de quartzo sintético e as respectivas representações esquemáticas em (b) e (d). .....	63
Fig. 62. Representação esquemática dos parâmetros geométricos dos entalhes usados nas sementes. (a) simétrico, (b) assimétrico. ....	63
Fig. 63. Efeito da geometria do entalhe em “V” no crescimento do plano de inclusão fluída. ....	65
Fig. 64. Efeito do ângulo do entalhe em “V” com a altura do plano de inclusão fluída, na direção Z do quartzo sintético. ....	66
Fig. 65. Topografia de raios-X de um entalhe em “V” de 90° e o efeito de aprimoramento da perfeição cristalina. ....	67
Fig. 66. Representação esquemática da seqüência de crescimento: (a) semente com corte em “V” contendo linhas de discordâncias; (b) na região de crescimento do entalhe, as linhas de discordâncias são eliminadas e (c) a região acima do entalhe forma materiais de alta perfeição. ....	68
Fig. 67. Topografia de raios-X de uma semente com entalhe de 100° assimétrico.....	69
Fig. 68. Detalhe do entalhe em “V” da Fig. 71, onde se observa o processo de eliminação das linhas de discordâncias “c” e “d”. .....	69
Fig. 69. Topografia de raios-X de quartzo sintético crescido com semente de 120° assimétrico. .	71
Fig. 70. Detalhe do corte em “V” do quartzo sintético QS#02, de 120° assimétrico e 4 mm profundidade.....	71
Fig. 71. Topografia de raios-X quartzo sintético com sementes de corte em “V” de 100° simétrico.....	72
Fig. 72. Detalhe do corte em “V”, profundidade 4 mm e ângulo de 100° simétrico.....	73
Fig. 73. Figura esquemática do posicionamento da amostra em relação ao feixe incidente.....	75
Fig. 74. Reflexão Laue do quartzo sintético, com sementes de corte em “V” de 120° simétrico..	75

Fig. 75. Topografia Laue do cristal sintético QS#09, com entalhe em “V” de 120° simétrico.....	76
Fig. 76. Imagem ampliada do “spot” da topografia Laue do entalhe em “V” com linhas de discordâncias. ....	77
Fig. 77. Parte da imagem obtida por simulação. ....	77
Fig. 78. Topografia Laue da semente QS#08 com entalhes de 100° simétrico.....	78
Fig. 79. Imagem por topografia Laue no Spring-8 mostrando uma seqüência de entalhes de 120°. .....	79
Fig. 80. Parte da imagem obtida por simulação, com a indexação do “spot” selecionado. ....	79
Fig. 81. Detalhe do entalhe em “V” de 90°, observa-se o “vazio” a partir do vértice.....	80
Fig. 82 “Spot” da semente QS#07, entalhe em “V” de 90° mostrando a interface sem o entalhe com propagação de normal das linhas de discordâncias. ....	81
Fig. 83. Topografia Laue no LNLS do cristal sintético QS#10. ....	84
Fig. 84. Imagem do “spot” obtido utilizando a radiação síncrotron do LNLS. ....	85

## Índice de Tabelas

Tabela 1. Especificação de linhas de discordâncias em quartzo sintético segundo a norma IEC 758.....	26
Tabela 2. Geometria de corte das sementes com entalhes em “V”.....	29
Tabela 3. Resultado da análise dos planos de inclusões fluídas em barras de quartzo sintético....	64
Tabela 4. Resultados da topografia de raios-X utilizando fonte convencional.....	73
Tabela 5. Resultados da topografia Laue .....	82

# Capítulo 1

## Introdução e Objetivos

### 1.1 Introdução

A palavra “quartz” é um termo francês que originou-se da palavra “quarz” do alemão utilizado por antigos mineiros, mas muitos acreditam que esta palavra foi introduzida ao vocabulário alemão pelo vocábulo tcheco-eslovaco “tv’rdy”, que significa duro. O quartzo é uma forma cristalina de sílica [1], que ocorre na natureza sob uma grande variedade de formas e hábitos cristalinos. Possui três eixos cristalográficos, o eixo Z  $[0001]$  é denominado eixo óptico, o eixo X  $[2\bar{1}10]$  é denominado o eixo elétrico, e o eixo Y  $[20\bar{2}0]$  denominado eixo mecânico. O quartzo tem propriedades piezoelétricas [2], e possui grande estabilidade térmica em frequências elevadas, o seu uso é muito amplo quando se trata de confecção de dispositivos de controle de frequência, principalmente voltado para a tecnologia da informação, que tem evoluído a uma velocidade muito grande durante as últimas décadas. O que tem impulsionado a necessidade de desenvolver e aprimorar propriedades voltadas à tecnologia de cristais de quartzo sintético [3].

Desde que foi inventado o controle de frequência utilizando cristais de quartzo, este material tem sido largamente empregado no campo industrial [4]. Em 1921 W. G. Cady desenvolveu o cristal oscilador empregando cristais de quartzo, e em 1930, a técnica de frequência estabilizada foi posta em prática no Japão [5][6]. Desde então, em função dos aperfeiçoamentos das potencialidades e das características dos cristais de quartzo a sua aplicação tem se expandido [7].

O maior parte do quartzo sintético produzido no mundo é destinado à confecção de dispositivo para o uso em aparelhos de comunicação, como é o caso da telefonia celular. Com a evolução da tecnologia em atuar em frequências cada vez mais elevadas, existe atualmente uma demanda cada vez maior por quartzo sintético de alta perfeição cristalina. Os sistemas em operação no Brasil tanto a banda A como a banda B trabalham numa faixa de frequência em torno de 900 MHz [8], mas com a implantação dos novos sistemas como a banda C, D e E, estarão operando numa faixa de ~ 1.8 GHz [9]. Para a confecção destes dispositivos de controle de frequência é imprescindível o uso de quartzo sintético de alta qualidade, pois estes dispositivos para operar a altíssimas frequências necessitam ter uma espessura íntima da ordem de micrômetros. Tanto em ressonadores desta natureza, quanto em dispositivos SAW – “surface acoustic waves”, o processo utilizado é a técnica de micro-litografia aliado ao processo de “etching” (polimento químico). Entretanto, se o material utilizado possuir linhas de discordâncias, sob ação do “etching”, estas linhas de discordâncias podem se transformar em canais macroscópicos denominados “etch tunnels” [10][11][12], que se constitui num dos problemas causados por este tipo de imperfeição. Assim sendo, existe um premente interesse tecnológico em reduzir o nível de discordâncias. Por isso a necessidade de introduzir novas tecnologias para o aprimoramento da perfeição cristalina.

Em tecnologia de sementes existem fatores que causam problemas ao ciclo de crescimento hidrotérmico, tais como:

(1) – um fator importante para obter um quartzo sintético de qualidade [13] é a semente que deve possuir propriedades, tais como, baixo nível de discordâncias, isento de qualquer defeito como inclusões e geminados;

(2) – a necessidade de se ter grandes dimensões em Y [ $20\bar{2}0$ ] já que nesta direção cristalográfica, o crescimento é quase que desprezível [14][15] se comparado as outras direções, X [ $2\bar{1}10$ ] e Z [0001]. A nível industrial, o crescimento na direção Y é de somente alguns micrômetros mesmo durante um ciclo de crescimento de 1~3 meses, por isso a necessidade de se recorrer aos blocos gigantes de quartzo que a natureza levou milhões de anos para crescer, e possuem dimensões compatíveis com a necessidade atual de se confeccionar sementes de grandes

dimensões para gerar barras de quartzo sintético gigantes (por exemplo, para a necessidade de fabricar “wafers” de 5 polegadas de diâmetro para dispositivos SAW - “surface acoustic waves”;

(3) – as sementes obtidas numa segunda geração de crescimento industrial possuem dimensões menores em  $Y [20\bar{2}0]$  em relação as sementes-mães devido à presença de faces naturais, faces  $R (10\bar{1}1)$  e  $r (\bar{1}101)$ ; assim sendo, após um certo número de ciclos ou gerações de crescimento, as barras de quartzo sintético tornam-se cada vez menores em  $Y$ , tornando-se comercialmente inviável [5];

(4) - a cada ciclo de crescimento hidrotérmico ocorre o fenômeno de “degeneração das gerações” onde há o aumento da quantidade de linhas de discordâncias devido à deposição de inclusões sólidas [16][17][18]; isso ocorre a cada ciclo de crescimento hidrotérmico. Por isso a necessidade realizar uma reciclagem do material para a confecção de sementes, diminuindo o nível de discordâncias.

Utilizando-se de uma série de conceitos fundamentais relacionados à tecnologia de sementes para quartzo sintético desenvolvidas na última década pelo LIQC-UNICAMP, em termos de geometria de corte das sementes [10][11][13][14][17][19][20][21][22][23][24][25][26][27][28][29][30][32][33][34], foram projetadas e preparadas 10 novas geometrias de corte num total de 20 sementes. Este trabalho contou com a participação, colaboração e suporte financeiro da Sawyer Research Products, Inc., dos Estados Unidos, um dos produtores líderes no mercado mundial de barras de quartzo sintético, ressonadores, e “wafers” para dispositivos SAW – “surface acoustic waves”, usado em telefonia celular. As placas de quartzo sintético para as sementes foram preparadas pela Sawyer Research atendendo a especificação de +/- 15 min. de arco de precisão nas faces  $X [2\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $Y [20\bar{2}0]$  e  $Z [0001]$ . O trabalho de confecção das sementes com entalhes de precisão foram realizados no LIQC, e enviados a Sawyer Research para crescimento hidrotérmico das barras sintéticas [3]. Logo após o processo de crescimento, estes foram remetidos de volta ao LIQC, na qual utilizou-se para a sua caracterização, fontes de raios-X convencionais (tubo de raios-X), e radiação síncrotron [35].

Os experimentos com síncrotron foram conduzidos no SPring-8, Japão, o laboratório de maior energia (8 GeV) da atualidade, e também no LNLS, Brasil.

Foi também desenvolvido nesta pesquisa, um trabalho de caracterização a obtenção de blocos de grau piezoelétrico (altamente perfeitos) para sementes a partir de um monocristal gigante de quartzo natural. Contando com a colaboração da Telequartz Exportadora Ltda., a empresa de maior tradição na comercialização e exportação de quartzo brasileiro in natura, foi desenvolvido um estudo em um monocristal de 65 kg.

Ambas as frentes de pesquisa, geometria de corte das sementes, e obtenções de blocos de quartzo naturais para sementes apresentaram resultados de grande relevância para o desenvolvimento de sementes visando à tecnologia de quartzo sintético [17] para a próxima geração de barras para uso em tecnologia de informação de ultra-alta frequência.

## 1.2 Objetivos

- (1) O objetivo desta pesquisa voltada a tecnologia de sementes para crescimento de quartzo sintético visando o aprimoramento da perfeição cristalina. Um dos principais pontos é reduzir o nível de defeitos do tipo linhas de discordâncias [37][38] que se transmitem da semente para o quartzo crescido no processo de crescimento hidrotérmico. Para tanto, foi desenvolvida uma nova tecnologia utilizando geometrias especiais de corte em sementes com o uso de entalhes em “V”.
- (2) Visando a utilização do quartzo natural brasileiro para uso em sementes de quartzo sintético, em particular, a agregação de valores e economia a este estratégico insumo, desenvolver uma metodologia de análise de monocristais gigantes de quartzo natural (blocos de 50~120 kg), com o objetivo de obter peças ou placas gigantes de altíssima perfeição (grau piezoelétrico) para uso industrial em tecnologia de sementes para quartzo sintético [39].
- (3) Desenvolver novas tecnologias de caracterização de quartzo por topografia de raios-X, particularmente a topografia de cristais espessos por radiação síncrotron de alta energia.

## Capítulo 2

### Fundamentos

#### 2.1 Quartzo

O cristal de quartzo pode ser obtido na natureza (quartzo natural) ou por crescimento hidrotérmico [40] por processos industriais (quartzo sintético ou cultivado). Em termos de recursos naturais, os cristais de quartzo de grandes dimensões ocorrem quase que exclusivamente no Brasil, e em quantidades menores em Madagascar. Quartzo de menores dimensões e lascas também são encontrados em outros países, como por exemplo, nos EUA, Namíbia, Angola, África do Sul, ex-URSS e Venezuela. Atualmente, quase todas as aplicações piezoelétricas e óticas são atendidas pelo cristal de quartzo cultivado. A sua produção mundial situa-se atualmente em torno de 2.000 t/ano [6]. Basicamente a produção de barras de cristal cultivado concentra-se no Japão, EUA, China e Europa, estima-se que o Brasil tenha participado com cerca de 80,0% do mercado mundial de lascas de quartzo usado como nutriente, atendendo demandas do Japão, Reino Unido, Alemanha e China. As exportações processadas pela NCM 2506.10.00 (Nomenclatura Comum do Mercosul), que se refere a lascas, cristal natural de grau eletrônico e outros tipos, destinaram-se aos seguintes países: Japão (41,0%), Reino Unido (27,0%), Hong Kong (9,0%), Alemanha (8,0%), Argentina (4,0%) e outros 11,0% [6].

Os depósitos de cristais de quartzo no Brasil, de grau óptico ocorrem ao longo dos Estados de Minas Gerais, Bahia, Goiás, Sudeste do Pará e Leste do Mato Grosso [9]. Nestas regiões, ao longo dos anos, têm ocorrido produções intermitentes de quartzo através de minas garimpeiras,

cujo nível de produção e tipo de cristal produzido variam em função da demanda do mercado internacional. Nos últimos anos, tem predominado também o interesse por cristais para fins ornamentais. As principais empresas comercializadoras desta produção são: Gemservice Ind. Com. e Exp. Ltda, Quartzbrás Com. e Exp. de Quartzo Ltda, Goiana Imp. e Exp. Ltda, Legep Min. Ltda, Irmãos Lodi e Cia Ltda, Telequartz Exp. Ltda, Egger do Brasil Ltda, Gomes Pedras do Brasil Ltda, Bortoluzzi Com e Exp. de Pedras Ltda, Irmãos Bortoluzzi e Cia Ltda, Emp. de Min. Santa Rosa Ltda, Artif. de Pedras Belarte Exp. Imp. Ltda e Baixa Funda Min. Ltda, entre inúmeras outras [6].

## **2.2 Quartzo sintético dentro da indústria de alta tecnologia**

O cristal de quartzo possui propriedades piezoelétricas [2], uma placa de quartzo, quando comprimida, produz em suas faces cargas elétricas e quando se inverte este processo e aplica-se um campo elétrico em uma placa, ela sofre deformação. Quando um sinal elétrico é aplicado à placa de quartzo, este vibra até atingir uma frequência que se manterá com pouca energia. Este fenômeno ocorre quando a frequência do sinal elétrico coincide com a frequência natural de oscilação da placa, dando-se início à ressonância natural da placa em questão [41].

O uso prático da técnica de controle e estabilização da frequência gerou uma expansão do uso de dispositivos de cristal de quartzo que é amplamente usado na indústria e consumido nos equipamentos eletrônicos. A Sawyer Reserch em 1958 foi a primeira empresa no mundo a produzir quartzo sintético em escala industrial. No Japão o início do estudo de crescimento de quartzo sintético se deu em 1953 na Universidade de Yamanashi em uma autoclave pequena, 35 mm de diâmetro 50 cm altura. Em 1960 após um período de intenso estudo foi construída uma planta piloto onde o crescimento de cristal sintético atingiu o nível de produção industrial. A partir desta planta piloto a empresa Toyo Communication Equipment Co. [5] iniciou o crescimento de quartzo sintético no Japão.

Atualmente a demanda nos equipamentos de comunicação como a telefonia móvel, está se expandindo rapidamente necessitando assim de sistemas de comunicação atuando numa faixa de altíssima frequência, o que possibilita a transmissão de informações a uma taxa mais elevada. Para a confecção destes dispositivos de controle de frequência é imprescindível o uso de quartzo

sintético de alta qualidade e perfeição cristalina. Estes dispositivos de controle de frequência atuando a  $\sim 1$  GHz são produzidos com uma espessura de alguns micrômetros. Para se obter esta espessura, o processo utilizado é o polimento químico (“etching”), aliado à técnica de micro-litografia. Da mesma forma, em dispositivos SAW, que utiliza o princípio da oscilação de ondas propagando-se na superfície do quartzo, utiliza-se igualmente o processo de micro-litografia e “etching”. Entretanto, se o quartzo utilizado possuir linhas de discordâncias, sob ação do “etching”, estas linhas de discordâncias podem se transformar em canais macroscópicos denominados “etch tunnels” [10][11][12], o que inviabiliza o uso deste dispositivo. É premente, pois a necessidade de aprimoramento da qualidade do quartzo sintético, em termos de diminuição ou mesmo, a quase total eliminação das linhas de discordâncias.

## **2.3 Crescimento Hidrotérmico**

### **2.3.1 Introdução**

A primeira experiência com crescimento de cristal sintético foi realizada pelo cientista italiano Spezia (1900-1909), utilizando uma solução de silicato de sódio sob uma alta pressão numa autoclave de aço submetida a um gradiente de temperatura. Ele verificou que pequenas quantidades de quartzo eram depositadas numa semente. Em 1958 uma planta piloto constituída de quatro autoclaves de porte industrial, foi construída e operada pela Sawyer Research Products Inc., com a tecnologia desenvolvida pela Bell Laboratories [40].

Autoclave é um vaso selado para suportar altas pressões e temperaturas, confeccionados em aço e pode variar no diâmetro interno e na altura. Um grande número de estudos foram desenvolvidos para determinar a relação ideal diâmetro/altura, sendo que atualmente as maiores autoclaves possuem  $\sim 15$  m de altura com diâmetro interno de 80 cm, e capacidade de produzir  $\sim 3.500$  kg de quartzo sintético por corrida. Como representado na Fig. 1, na parte superior são posicionadas sementes que são lâminas de quartzo devidamente orientadas cristalograficamente. O tamanho da lâmina determina o tamanho do cristal. Quanto melhor a qualidade da semente resultará num cristal livre de defeitos [42][43]. As condições de trabalho de uma autoclave são severas, e atingem temperaturas e pressões em torno de  $400^{\circ}\text{C}$  e 2000 atm, que pode variar dependendo do tipo de construção da autoclave e da solução alcalina utilizada. Lascas de quartzo [25][27][44] são colocadas na parte inferior da autoclave servindo como nutriente, e na parte

superior são posicionadas as sementes (lâminas de quartzo) [19] devidamente orientadas, que servem como substrato [25][27]. O interior da autoclave é preenchido com uma solução alcalina, p. ex., hidróxido de sódio [45]. Separando a parte superior contendo as sementes, e a parte inferior (lascas nutrientes) existe o "baffle", que é um disco perfurado que tem a função de controlar o fluxo de nutrientes conforme a Fig. 2.

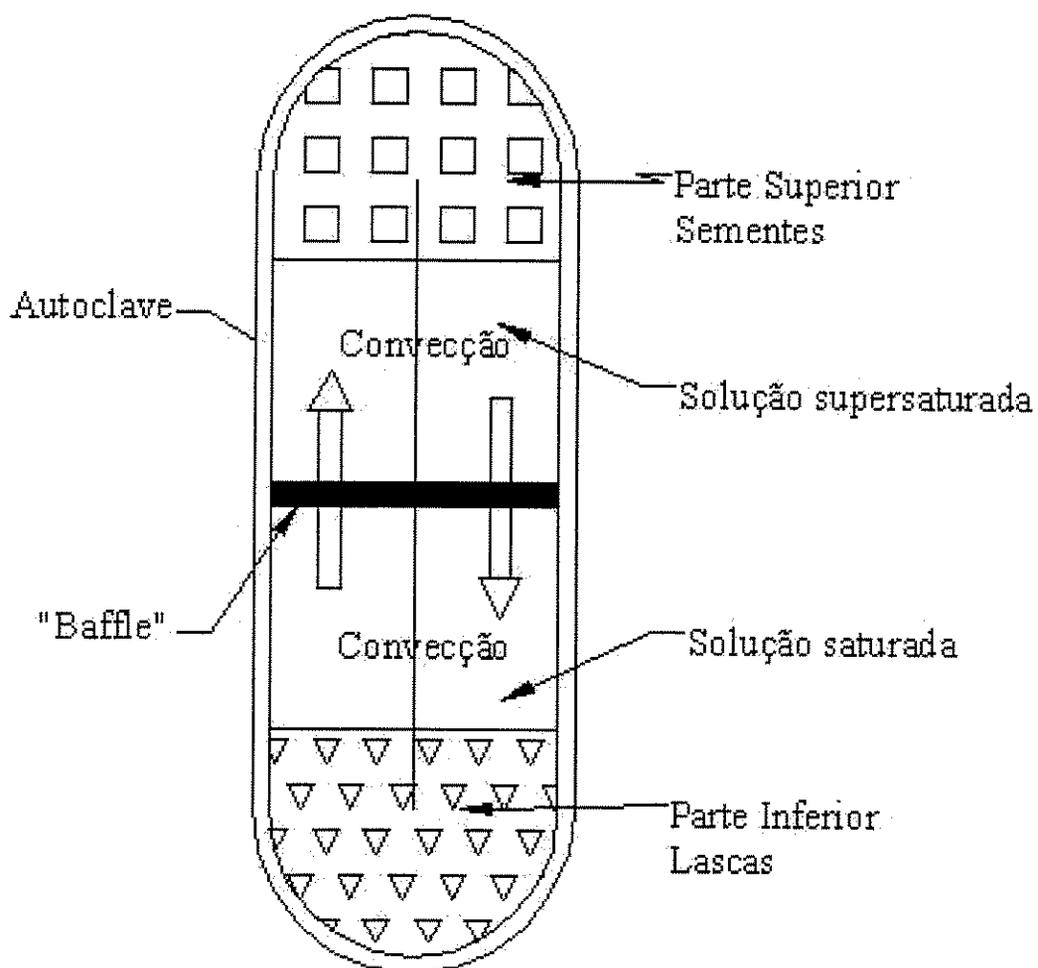


Fig. 1. Desenho esquemático da autoclave utilizada para o crescimento hidrotérmico.

O diâmetro dos furos e a quantidade corresponde de 5 a 15% da área total do disco, tem relação direta com o crescimento e na qualidade dos estudos conforme Fig. 3.

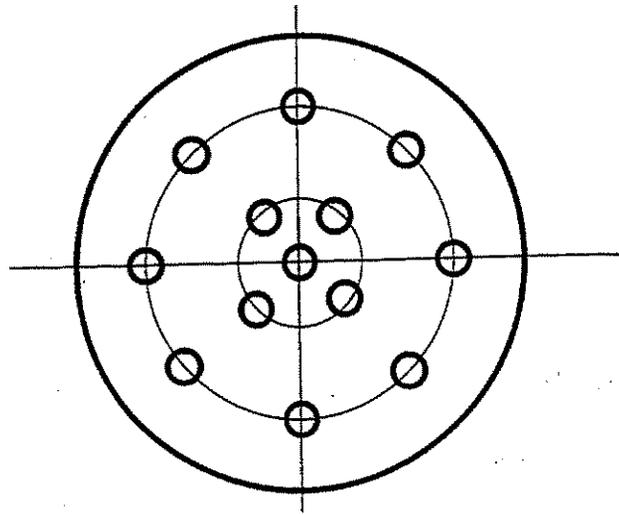


Fig. 2. Desenho esquemático de um "baffle".

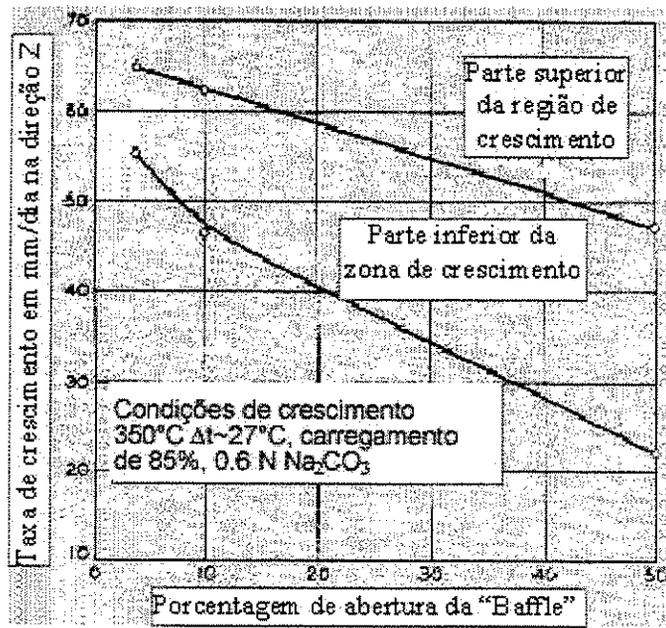


Fig. 3. Relação da abertura do "baffle" com a taxa de crescimento.

### 2.3.2 Processo

A autoclave mantida sob um gradiente de temperatura entre a zona inferior e superior, gera o fenômeno da convecção, e uma corrente de solução é estabelecida entre a parte superior e a inferior do vaso, transportando a solução supersaturada para a região superior, um contínuo ciclo da solução contendo o nutriente permite o crescimento de cristais de quartzo sintético.

Os principais parâmetros que influenciam no crescimento são:

- 1- o gradiente de temperatura entre as regiões superiores e inferior da autoclave;
- 2- a temperatura aplicada durante o crescimento hidrotérmico;
- 3- a porcentagem do enchimento da autoclave, que determina a pressão final interna;
- 4- o tipo de solução e a sua concentração;
- 5- a abertura do “bafle”, relação entre o diâmetro do furo em relação à área total do disco;
- 6- orientação e natureza das sementes;
- 7- área superficial das lascas de quartzo, que influi nas condições de saturação e supersaturação;
- 8- qualidade das lascas.

O ciclo de crescimento pode ser melhor descrito através do diagrama da Fig. 4, que estabelece a seqüência de operações e os estágios do processo de crescimento hidrotérmico do quartzo sintético.

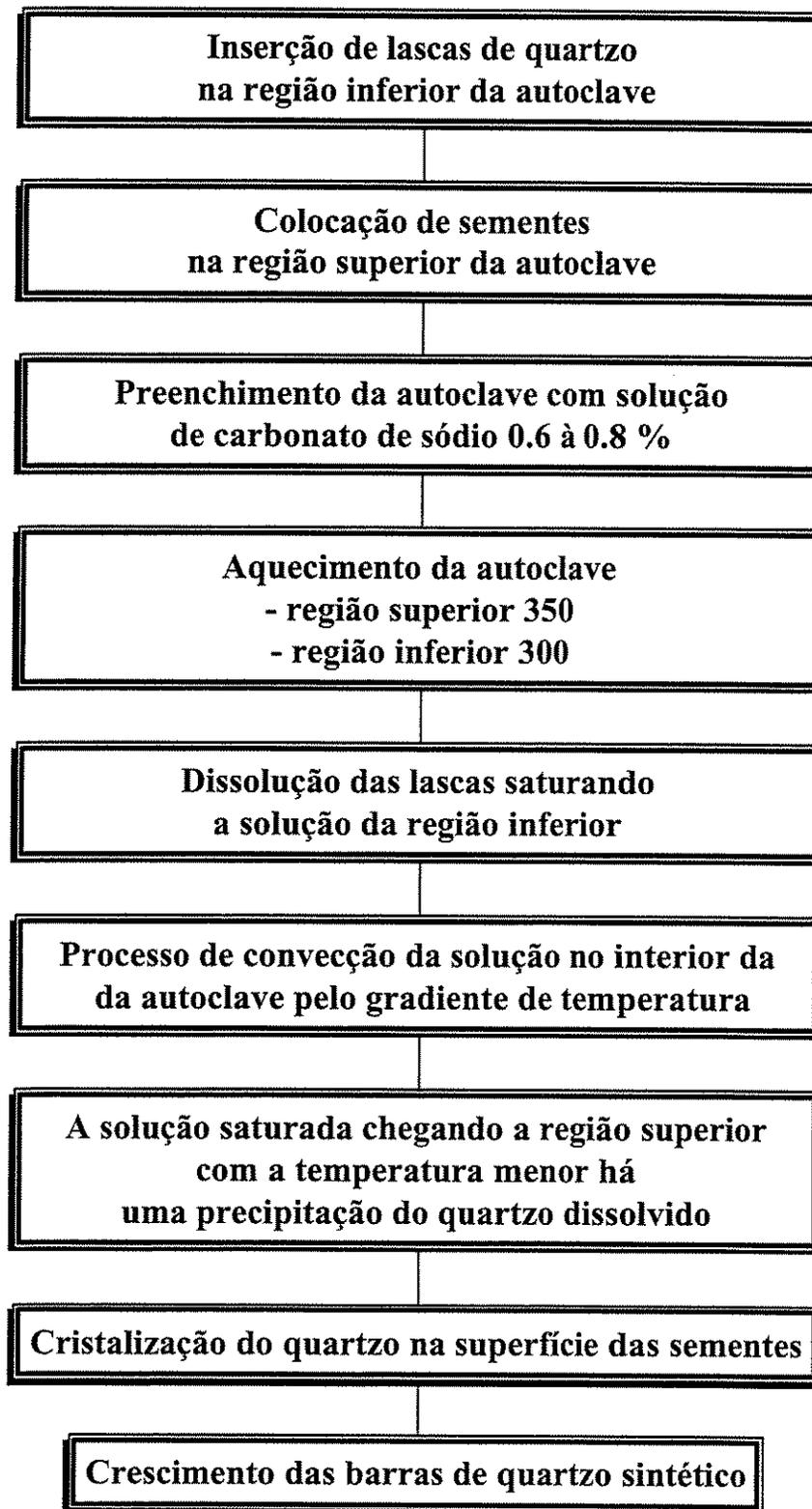


Fig. 4. Ciclo de crescimento hidrotérmico.

## 2.4 Tecnologia de sementes para quartzo sintético

### 2.4.1 Introdução

A rápida evolução da tecnologia de informação tem pressionado a área de quartzo sintético a operar em regiões de frequência cada vez mais elevadas em condições de alta estabilidade, e com a tendência crescente de miniaturização dos dispositivos [5][13][22]. Necessariamente, o desenvolvimento dos processos de aprimoramento da qualidade dos cristais de quartzo sintético, tornam-se prioritários para atender a esta rápida demanda.

A geometria de uma barra Y de cristal sintético e as direções cristalográficas para a simetria do quartzo “direito” e “esquerdo” é representada na Fig. 5. Para comparação, o quartzo natural facetado também é representado nesta figura.

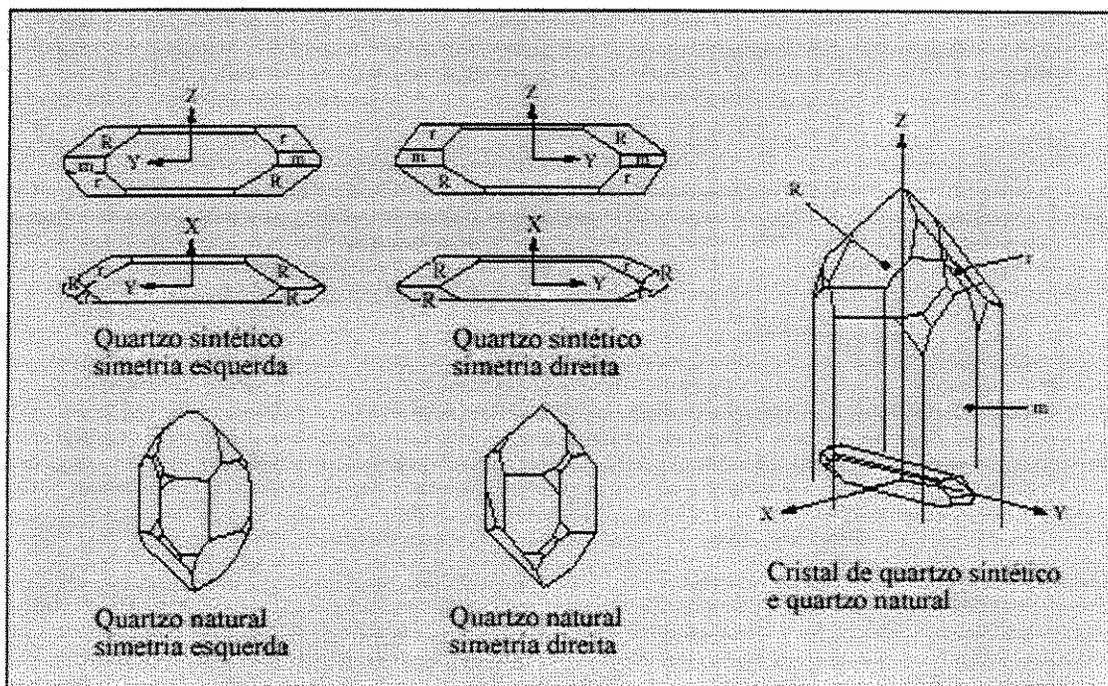


Fig. 5. Representação de uma barra de quartzo sintético e natural.

Atualmente, são empregados os processos de polimento químico (“etching”) aliado à técnica de micro-litografia para a confecção dos ressonadores que trabalham na faixa de GHz

[10] e de filtros de alta frequência. Um dos aspectos vitais é a capacidade do material de resistir ao processo de manufatura e obter um bom desempenho dos dispositivos confeccionados. Especificamente, as características necessárias para a matéria-prima (cristais de quartzo sintético), que tenham alta qualidade, ou seja, praticamente livre de discordâncias e que possua pequena quantidade de inclusões sólidas [4][14][32][34]. Particularmente, os defeitos do tipo linhas de discordâncias, tem efeitos diretos nos processos de produção que utilizam de polimento químico intenso, uma vez que os defeitos tipo discordâncias se transformam por ação do ataque químico em canais macroscópicos denominados “etch tunnels” ao longo das linhas de discordâncias [10][11][12]. A ocorrência de “etch tunnels” inviabiliza o funcionamento dos ressonadores em função do efeito de curto-circuito.

Os defeitos macroscópicos estão associados ao crescimento do cristal incluindo fissuras, trincas, inclusões sólidas, sementes opacas, e os defeitos microscópicos incluem linhas de discordâncias, defeitos pontuais que influenciam na textura dos setores de crescimento, estrias de crescimento, e micro-tensões em interfaces dos setores de crescimento. A caracterização destes tipos de defeitos ou imperfeições cristalinas podem ser caracterizados pela técnica de topografia de raios-X [46][47][48][49][50][51][52][54].

Os cristais de quartzo com baixa densidade de defeitos tipo discordâncias podem ser obtidas a partir de sementes limpas, com pequena quantidade de discordâncias. Isto ocorre porque a qualidade do cristal de quartzo sintético crescido pelo processo hidrotérmico está intimamente relacionado com a qualidade da semente que o gerou [12][13][19][21][23][27][28]. A cada ciclo de crescimento hidrotérmico do quartzo sintético a tendência é que aumente o número de discordâncias, em virtude do aparecimento de inclusões sólidas, as acmitas [5], que se formam em função da reação das paredes da autoclave de aço com a solução alcalina no cristal em crescimento. As inclusões sólidas dentro do cristal agem como fontes de novas linhas de discordâncias [37][38]. Em virtude deste fenômeno, em situação normal de crescimento hidrotérmico, a cada ciclo de crescimento ocorre um aumento de linhas de discordâncias. A este fenômeno dá-se o nome de degeneração cíclica [13][16].

Além da perfeição cristalina da semente, outro fator fundamental é a dimensão da semente nas direções X  $[2\bar{1}10]$  e Y  $[20\bar{2}0]$ . O implemento desta dimensão está sendo mais exigido recentemente, por razão, principalmente, da necessidade do aumento da dimensão dos “wafers”, para fabricação dos dispositivos SAW, que deverá passar do diâmetro atual de 3 polegadas para 5

polegadas [3][5]. O corte das placas destinadas a produção destes dispositivos é realizado em um ângulo de aproximadamente  $35^\circ$ , são os chamados cortes AT [5][59]. Desta forma, para uma barra de quartzo sintético padrão, onde ocorre o surgimento das faces naturais, faces R ( $10\bar{1}1$ ) e r ( $\bar{1}101$ ), o volume útil para a extração das placas para confecção destes “wafers” fica reduzido, como é ilustrado na Fig. 6.

Estudos sobre barras de quartzo sintético utilizado para se retirar placas de corte AT, das placas destinadas a fabricação dos “wafers” para dispositivos SAW mostram que, a relação do aumento do comprimento do cristal na direção Y, não se comporta de forma linear com relação ao aumento do número de “wafers” conseguido. Por exemplo, com uma barra de 280 mm de comprimento na direção Y, é possível de se fabricar 100 “wafers”, já com uma barra de 360 mm, o número de “wafers” confeccionados pode alcançar 180 unidades.

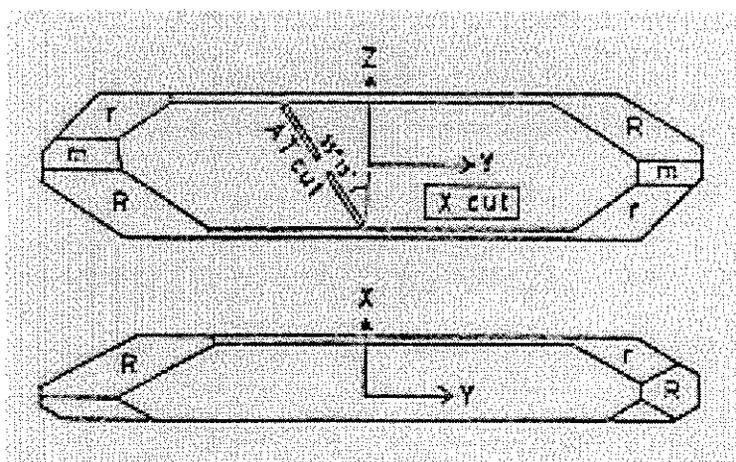


Fig. 6. Representação de um corte AT em uma barra de quartzo sintético [3].

As exigências para o comprimento em Y no caso de uma semente tornam-se ainda maiores para o crescimento de barras-mãe, que irá servir para o corte de novas sementes. As faces naturais fazem com que as sementes das gerações seguintes, fiquem menores a cada ciclo de crescimento, de tal forma que, prosseguindo neste ritmo, as sementes terão dimensões na direção Y tão reduzidas a ponto de comprometer nos custos de produção [13].

Pensando nesta problemática em relação à tecnologia de sementes para quartzo sintético, estudos têm sido desenvolvidos para obtenção de sementes com alta qualidade, ou seja, com baixa quantidade de discordâncias e com aumento considerável nas dimensões Y e X.

## Capítulo 3

### Materiais e métodos

#### 3.1 Matéria prima para confecção de sementes

##### 3.1.1 Caracterização de quartzo natural para obtenção de sementes para quartzo sintético

O quartzo natural utilizado para a confecção de sementes deve apresentar propriedades piezoelétricas. Os principais pré-requisitos são: simetria direita (quartzo direito), ausência de geminados ópticos ou “Brazilian twin” [60][61], ausência geminados elétricos ou “Dauphiné twin” [62][63][64], transparência óptica, livre de inclusões fluídas e sólidas, dimensões grandes na direção Y, e baixo nível de discordâncias [65][66][67][68][69]. Neste trabalho, utilizou-se um monocristal gigante de quartzo natural com dimensões máximas de 320 mm na direção do eixo X, 340 mm na direção do eixo Y e 360 mm na direção do eixo Z e peso aproximado de 65 kg. A Tabela 1 sintetiza as diversas técnicas aplicadas nesta pesquisa para a caracterização das propriedades/defeitos do monocristal de quartzo. O procedimento adotado para a caracterização do monocristal gigante seguiu a seqüência indicada no diagrama da Fig. 7.

Tabela 1. Síntese das técnicas para caracterização das propriedades/defeitos do quartzo natural para sementes.

Propriedades/Defeitos	Técnica	Característica
Simetria do cristal (direita ou esquerda)	- “Etching”  - “Pinhole”	- Ampliando uma superfície com “etching” visualiza-se os “etch pit’s” formação semelhante à pirâmide, conforme o tipo de formação indica a simetria.  - Por ação dos “etch pit’s” uma luz colimada sobre a amostra, projeta uma imagem característica, que indica a simetria.
Geminado elétrico (“Dauphine Twin”)	- “Etching”	- Superfície do cristal com “etching” formação de regiões com um contraste diferente com um “boundary” definido com traços em curvas.
Geminado óptico (“Brazilian twin”)	- Polariscopia  - “Etching”	- Luz polarizada verifica-se setores com contrastes causados pelas simetrias diferentes, uma análise detalhada possibilidade visualizar um “boundary”.  - Superfície do cristal com “etching” formação de regiões com um contraste diferente com um “boundary” definido com traços retos.
Inclusões sólidas ou fluídas	- Inspectoscopia	- Visualização das micro-inclusões, pontos internos ao cristal.

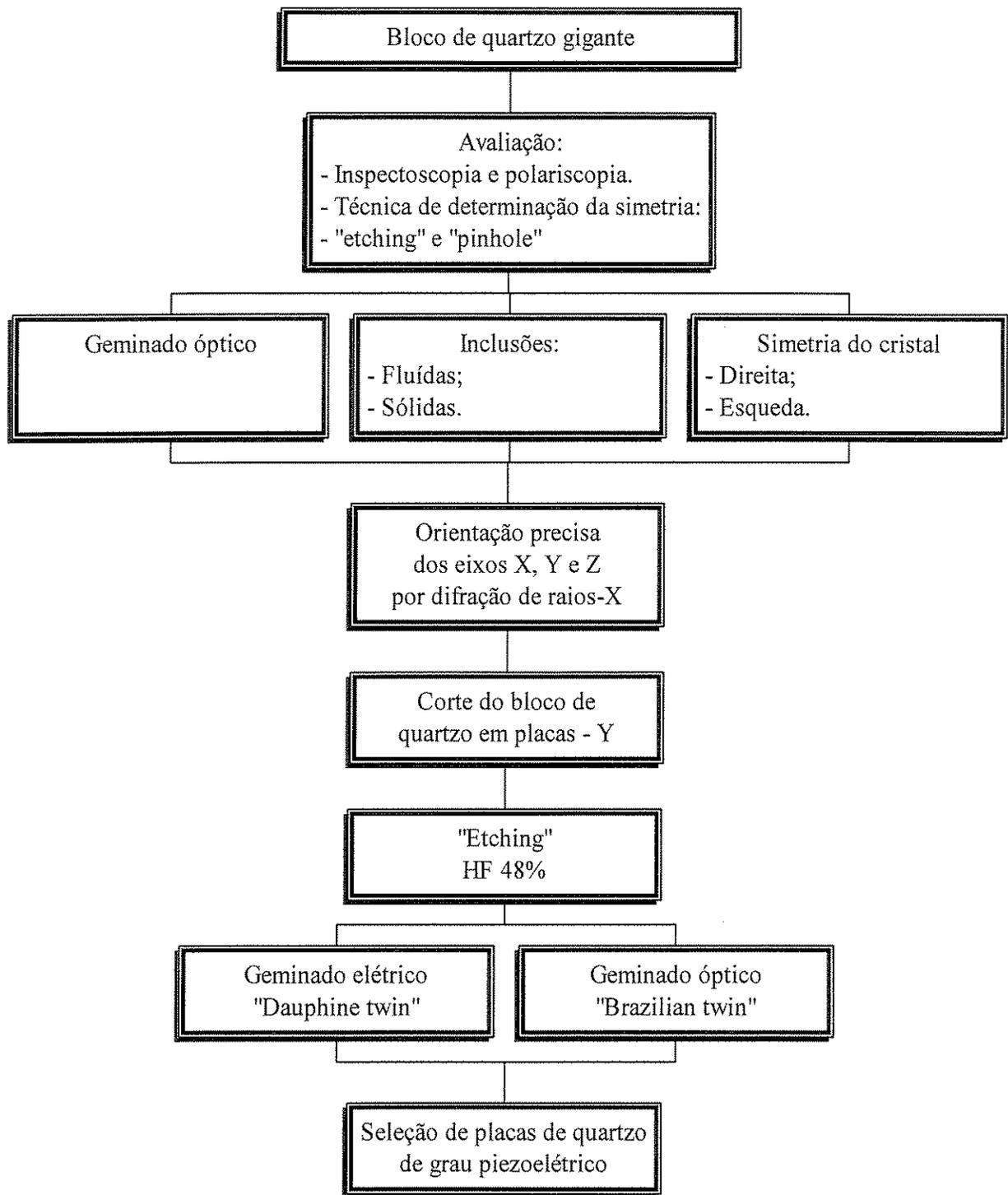


Fig. 7. Seqüência das técnicas de caracterização do monocristal gigante para obtenção de blocos de grau piezoelétrico para sementes de quartzo sintético.

O monocristal de quartzo natural enviado pela Telequartz Exportadora Ltda pode ser visualizado na Fig. 8. Este material tem uma coloração levemente fume, sendo totalmente transparente no seu interior.



Fig. 8. Monocristal gigante de quartzo natural para sementes de quartzo sintético.

Numa primeira análise aplicou-se a inspectoscopia óptica [70], onde o material examinado é depositado num recipiente com janelas de vidro, que é preenchido com um líquido com índice de refração próximo ao do cristal de quartzo para que as faces do bloco de quartzo não possam interferir na visualização do seu interior. Projeta-se uma luz colimada de alta intensidade pela janela de vidro do recipiente, que a luz ao atingir um defeito dentro do bloco de quartzo provoca um efeito de espalhamento, facilitando assim a visualização do mesmo. O arranjo esquemático desta técnica é representada na Fig. 9. Na inspectoscopia óptica tem-se a possibilidade de detectar a presença de inclusões fluidas, sólidas e possíveis fraturas.

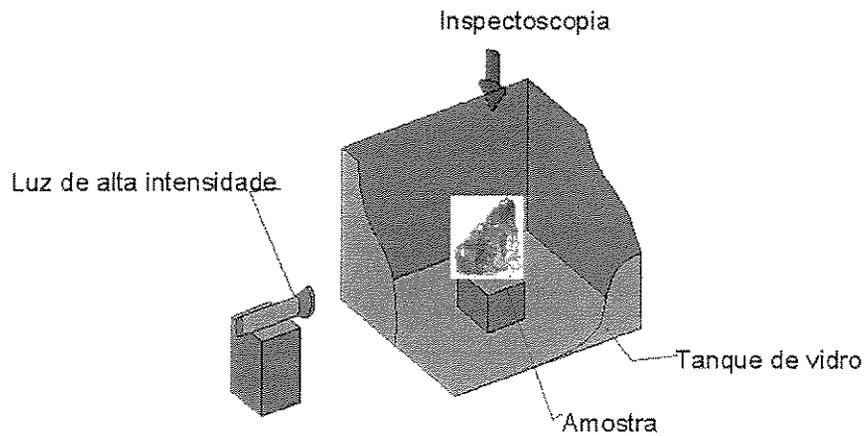


Fig. 9. Arranjo esquemático da técnica de inspectoscopia óptica.

Posicionando-se placas de nikel (polarizador e analisador) ao arranjo experimental da Fig. 9, realizou-se a técnica de polariscopia óptica [71], como indicado na Fig. 10. A inspeção minuciosa com luz polarizada possibilita a detecção de defeitos ópticos, como é o caso dos geminados ópticos. Este procedimento, também possibilita a determinação do eixo cristalográfico Z (0001), que é também conhecido como eixo óptico.

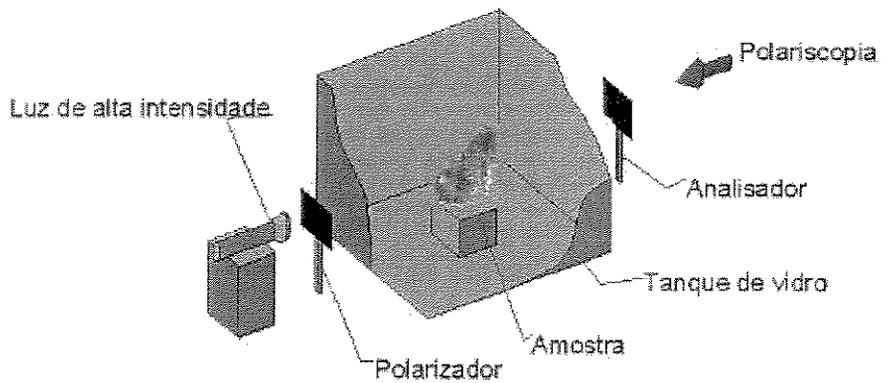


Fig. 10. Arranjo esquemático da polariscopia óptica.

A orientação do plano de corte foi determinada por difração de raios-X, e o alinhamento do quartzo foi realizado com precisão de  $\pm 2^\circ$ . O trabalho de corte do monocristal gigante de quartzo natural foi realizado em uma serra modelo K-33, Kittel, com disco diamantado de diâmetro 800 mm e espessura de 3 mm com refrigeração a óleo, (Fig. 11). Retirou-se placas com uma espessura pré-determinada, que pode variar conforme a aplicação. Fig. 12 mostra o quartzo após o corte da primeira placa Z.

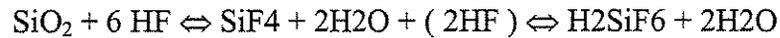


Fig. 11. Serra com disco diamantado de 800mm de diâmetro.



Fig. 12. Processo de corte do monocristal gigante de quartzo.

Após o processo de corte é realizado um desbaste mecânico com pó abrasivo de carvão de silício (SiC) de granulometria 320 mesh nas faces cortadas. Na sequência realizou-se um ataque químico à placa Z, o “etching” [72][73] utilizando o ácido fluorídrico (48% em solução). Este processo pode ser representado pela seguinte equação química:



A placa ficou submersa no ácido por 3 horas para uma total formação do etch pit's [74][75][76] na superfície da amostra, muito importante para se definir a simetria do cristal de quartzo, direita ou esquerda, e a possível existência de geminados elétricos.

Após o ataque químico a placa Z foi analisada em um microscópio óptico para se verificar a formação dos “etch pits” que apresentam imagens semelhantes a Fig. 13.

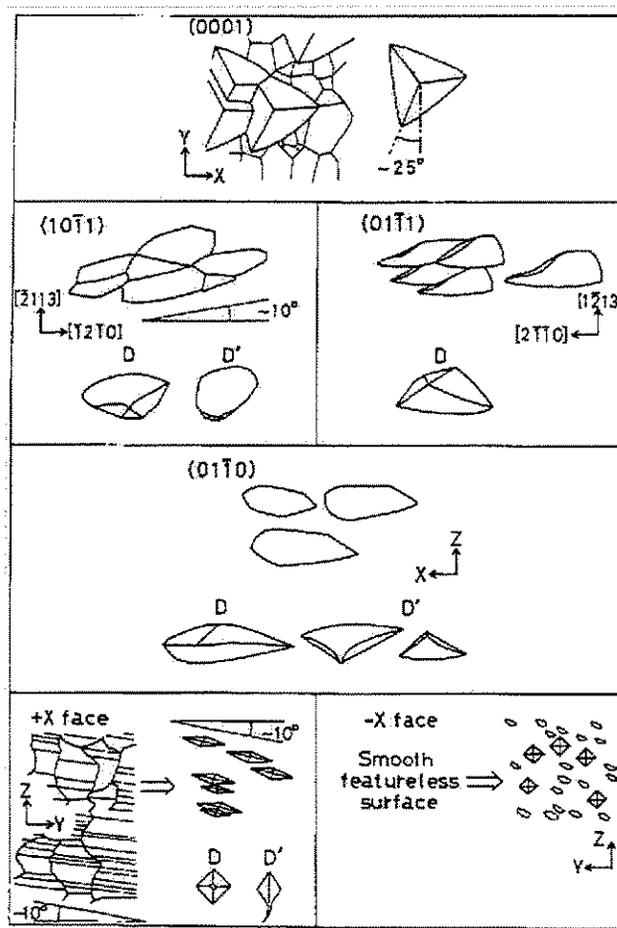


Fig. 13. Desenho esquemático dos “etch pits” do cristal de simetria direita [75].

O diagrama da Fig. 14 apresenta a seqüência do procedimento experimental da técnica de “etch pits” para determinação da simetria do quartzo.

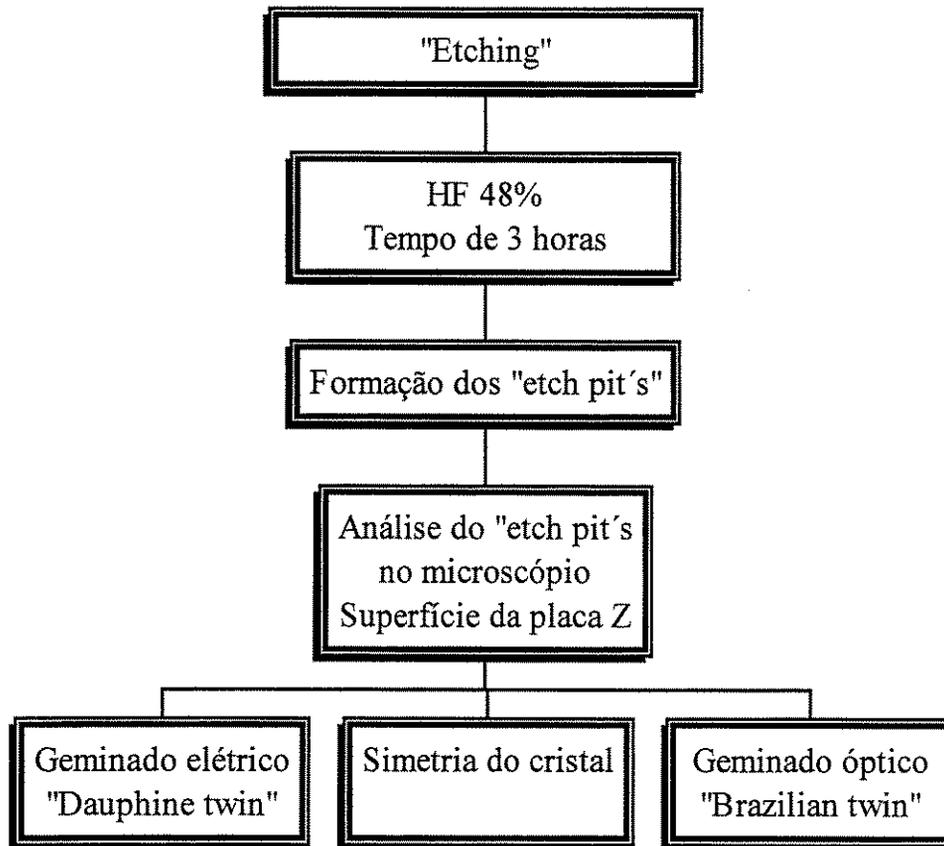


Fig. 14. Técnica de “etching”.

A técnica de “pinhole” [77] é também uma técnica muito eficaz para se verificar a simetria do cristal de quartzo. Consiste basicamente em incidir sobre a amostra de quartzo um feixe de luz intenso e colimado conforme arranjo experimental da Fig. 15. Ao transmitir a luz através das suas minúsculas faces dos “etch pits”, formam imagens que podem ser projetadas em um anteparo. A análise da imagem formada mostra a simetria do cristal de quartzo, direito ou esquerdo, e o mais importante, a possível existência do geminado óptico.

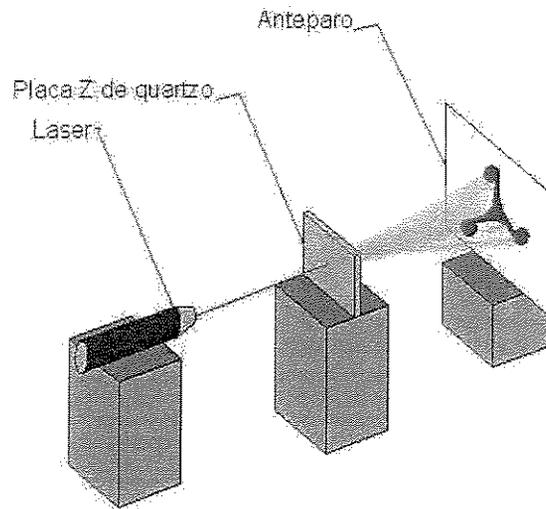


Fig. 15. Arranjo experimental da técnica de "pinhole".

A metodologia experimental para determinação da simetria do quartzo e existência de geminados ópticos é representada no diagrama da Fig. 16.

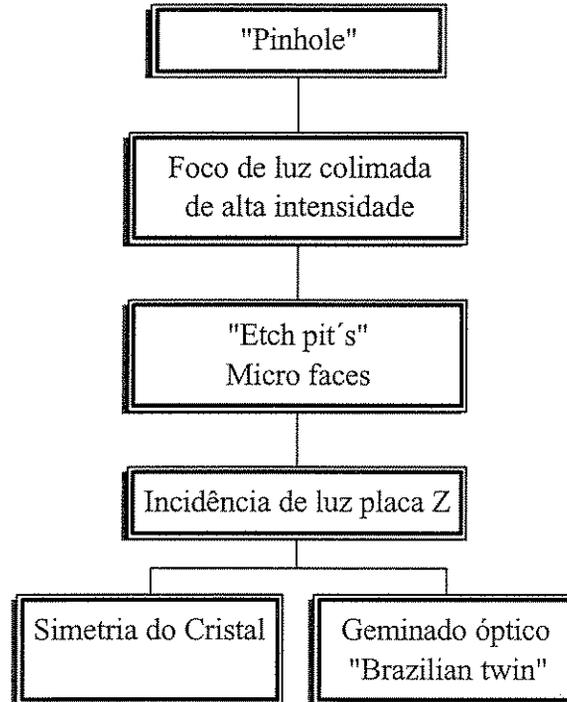


Fig. 16. Técnica do "pinhole".

### 3.2 Quartzo sintético: desenvolvimento de geometria especial de corte de semente

O quartzo sintético utilizado industrialmente é o quartzo de simetria direita. Para a confecção de sementes a partir do quartzo sintético, é de fundamental importância a determinação da densidade de discordâncias do material [38][78][79].

A qualidade do quartzo sintético em termos de linhas de discordâncias é definida de acordo com a sua densidade, seguindo normas industriais, como por exemplo a especificação IEC 758 [80], que é apresentada na Tabela 1. Como se pode observar, o quartzo sintético com densidade de linhas de discordâncias até o limite de 10 linhas/cm<sup>2</sup> é considerado de qualidade suprema (Classe 1).

Tabela 1. Especificação de linhas de discordâncias em quartzo sintético segundo a norma IEC 758.

Especificações de discordâncias (IEC 758)	
CLASSE	Max. Discordâncias / cm <sup>2</sup>
1	10
2	30
3	100
4	300
5	600

#### 3.2.1 Quartzo sintético usado para confecção de sementes.

O material utilizado para a confecção das sementes usadas nesta pesquisa foi enviado pela empresa Sawyer Reserch Products Inc. São placas de quartzo sintético polidas e devidamente orientadas nos eixos X, Y, e Z com precisão de +/- 15 minutos de arco. A Fig. 17 apresenta algumas dessas placas da Sawyer Research Products.

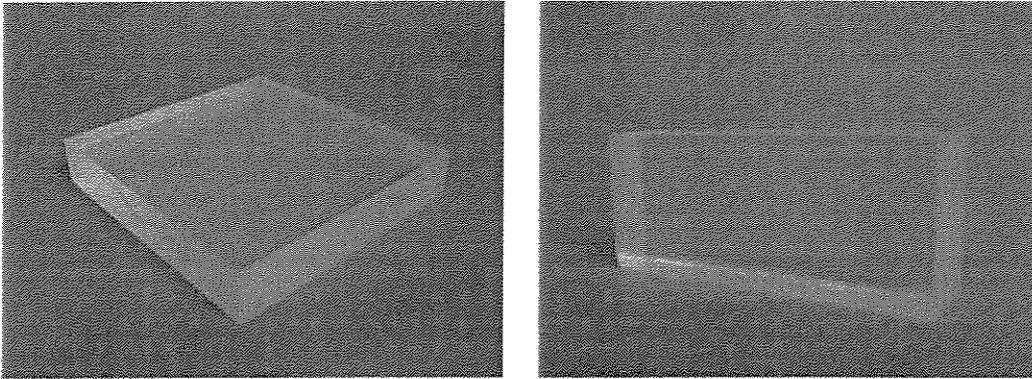


Fig. 17. Placas de quartzo sintético da Sawyer Research para confecção de sementes.

### 3.2.2 Projeto da geometria da semente

O projeto da geometria das sementes baseou-se nos conhecimentos e “know-how” desenvolvidos pelo LIQC/UNICAMP ao longo da última década. O objetivo desta metodologia foi à redução das linhas de discordâncias propagadas da semente para o cristal crescido. E também a obtenção de uma região Z o mais amplo possível. [10][11][13][14][17][19][20][21][22][23][24][25][26][27][28][29][30][32][33][35]. Por tratar-se da região mais perfeita dentre os diversos setores de uma barra sintética, a região Z é a mais utilizada para a fabricação de dispositivos eletrônicos. A Fig. 18 ilustra o princípio de crescimento do setor Z a partir de uma quina da semente cortada em ângulo (corte  $\xi$ ). E usando o princípio de superposição de sementes em  $\xi$  [10], pode-se aumentar consideravelmente o setor de crescimento Z, como representado na Fig. 18. Em termos práticos, a superposição de sementes  $\xi$  equivale a realizar entalhes em “V” na face da semente.

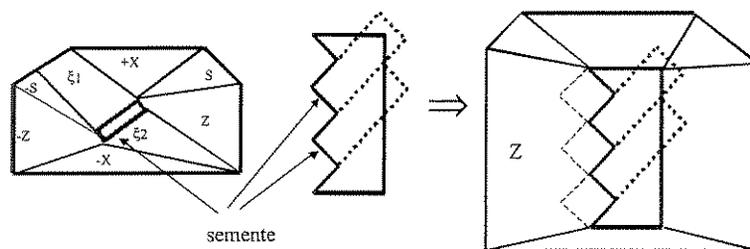


Fig. 18. Representação esquemática da geometria de corte das sementes em “V” consecutivos [10].

A partir destes estudos, utilizando sementes com corte  $\xi$ , conseguiu-se obter um aprimoramento da região Z mesmo usando sementes com elevada densidade de linhas de discordâncias. A topografia de raios-X da Fig. 19 mostra este efeito de eliminação das linhas de discordâncias. No intuito de aprimorar a perfeição cristalina numa região ampla do setor Z e principalmente de tentar entender o mecanismo de aprimoramento, esta presente pesquisa foi direcionada para testar um grande número de parâmetros da geometria de corte em “V” das sementes.

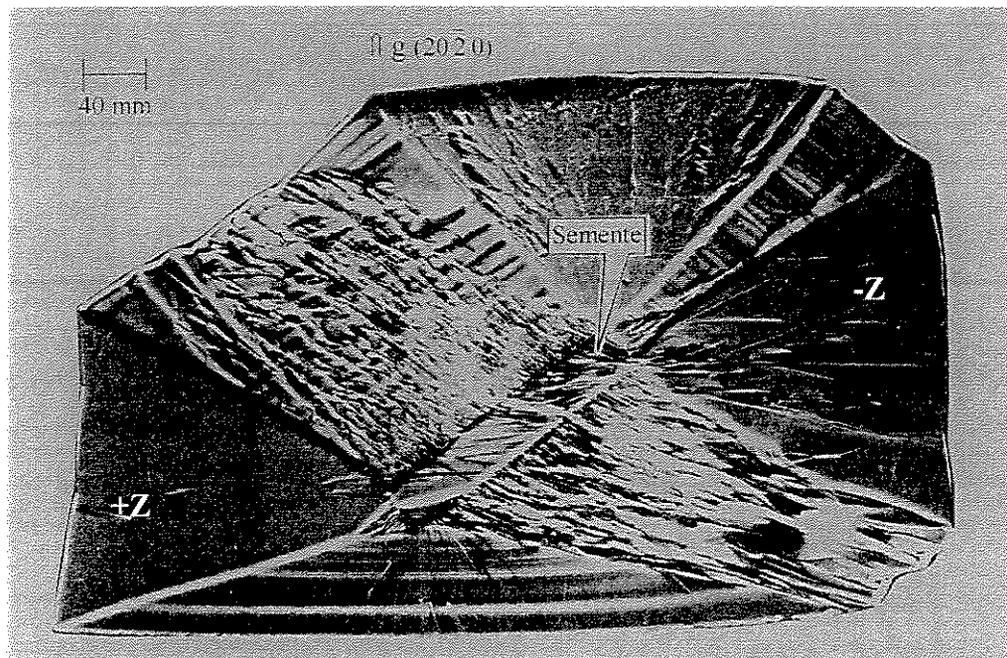


Fig. 19. Topografia de cristal de quartzo sintético crescido a partir da semente de corte  $\xi$ , na qual observa-se a diminuição das linhas de discordâncias na região Z, mesmo utilizando semente com alta concentração de discordâncias [10].

Assim sendo, foram definidos 10 diferentes tipos de geometrias de corte da semente, de acordo com a Tabela 2, na qual os parâmetros usados foram:

- (i) o ângulo do entalhe em “V”;
- (ii) a profundidade do entalhe;
- (iii) a assimetria do corte;
- (iv) o número de entalhes em “V”;
- (v) a inclinação do corte em relação ao eixo Y.

Os “designs” de todas as sementes foram projetadas em CAD – “Computer Aided Design”, tendo-se uma imagem da dimensão real de cada semente, facilitando assim a visualização da profundidade dos canais, a quantidade de entalhes, e o seu perfil, obtendo assim um melhor aproveitamento do material. As Fig. 20 a 29 mostram as imagens das sementes em CAD.

Tabela 2. Geometria de corte das sementes com entalhes em “V”.

Semente	Geometria	Dimensões
QS#01	Três cortes em “V”; Ângulo de 100° simétrico; Profundidade de 2, 4 e 8 mm (“V”);	60 mm (X) x 15 mm (Y) x 25 mm (Z)
QS#02	Dois cortes em “V”; Ângulo de 120° assimétrico; Profundidade de 4 e 6 mm (“V”);	60 mm (X) x 15 mm (Y) x 25 mm (Z)
QS#03	Dois cortes em “V”; Ângulo de 100° assimétrico; Profundidade de 5 e 10 mm (“V”);	60 mm (X) x 15 mm (Y) x 25 mm (Z)
QS#04	Dois cortes em “V”; Ângulo de 100° assimétrico; Profundidade de 5 e 10 mm (“V”);	60 mm (X) x 15 mm (Y) x 25 mm (Z)
QS#05	Três cortes em “V”; Ângulo de 120° simétrico; Profundidade de 2, 4 e 6 mm (“V”);	60 mm (X) x 15 mm (Y) x 25 mm (Z)
QS#06	Dois cortes em “V”; Ângulo de 120° assimétrico; Profundidade de 4 e 6 mm (“V”);	60 mm (X) x 15 mm (Y) x 25 mm (Z)
QS#07	Dois cortes em “V”; Ângulo de 90° com desvio de 8°; Profundidade de 2 mm (“V”);	60 mm (X) x 70 mm (Y) x 10 mm (Z)
QS#08	Vários cortes em “V”; Ângulo de 100° simétrico; Profundidade de 2 mm (“V”);	60 mm (X) x 70 mm (Y) x 10 mm (Z)
QS#09	Vários cortes em “V”; Ângulo de 120° simétrico; Profundidade de 2 mm (“V”);	60 mm (X) x 70 mm (Y) x 10 mm (Z)
QS#10	Três semi-círculo; Diâmetro de 4 mm;	30 mm (X) x 15 mm (Y) x 12,5 mm (Z)

QS – quartzo sintético

A semente QS#01 em CAD (Fig. 20), apresenta três entalhes em “V” com ângulo de  $100^\circ$  distribuídos ao longo do plano da direção do eixo Z, sendo que cada corte em “V” com profundidade de 2, 4 e 8 mm, respectivamente, na direção do eixo +X, com dimensões externas 60 mm (X) x 15 mm (Y) x 25 mm (Z).

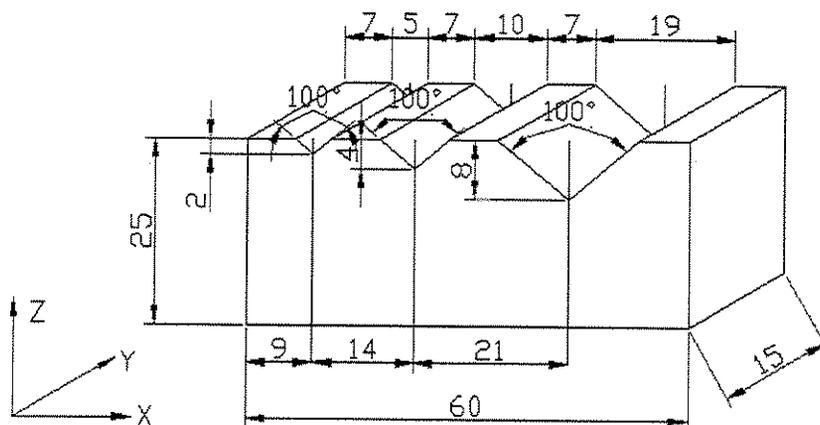


Fig. 20. Representação da semente QS#01 em CAD com três entalhes em “V” de  $100^\circ$  simétricos.

A Fig. 21 mostra a semente QS#02 com dois entalhes em “V” com ângulo de  $120^\circ$ , assimétrico em relação a normal do eixo Z, profundidades de 4 e 6 mm em relação a direção a +X.

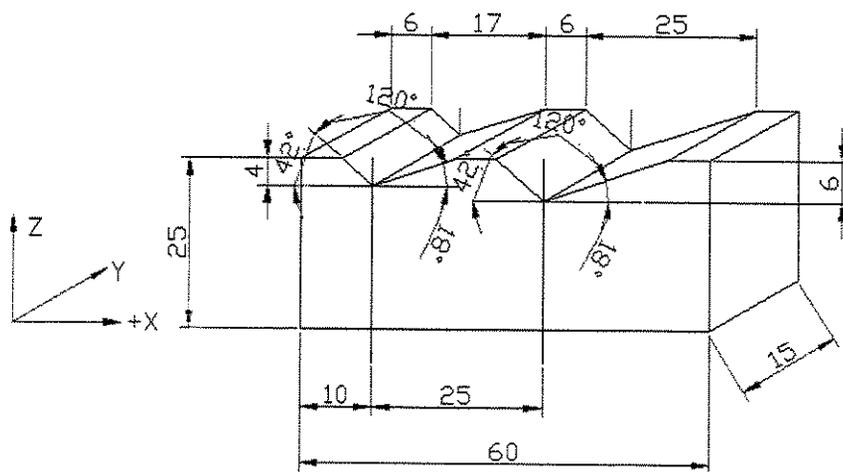


Fig. 21. Semente QS#02 em CAD com dois entalhes em “V” de  $120^\circ$  assimétricos.

Da mesma forma, e de acordo com as especificações da Tabela 2, as representações em CAD das sementes #3, #4, #5, #6, #7, #8, #9, e #10, são apresentadas nas Fig. 22 a 29, respectivamente.

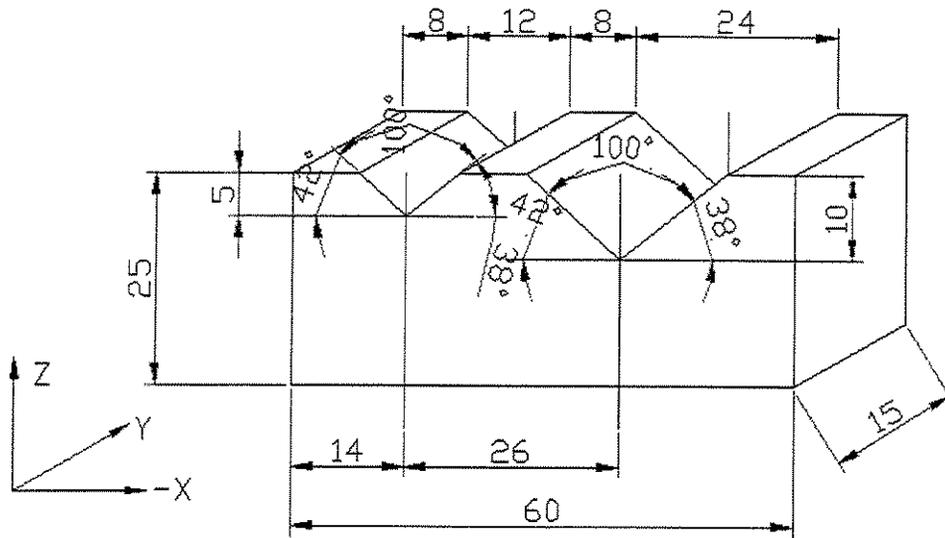


Fig. 22. Semente QS#03 em CAD com dois entalhes em “V” de 100° assimétricos.

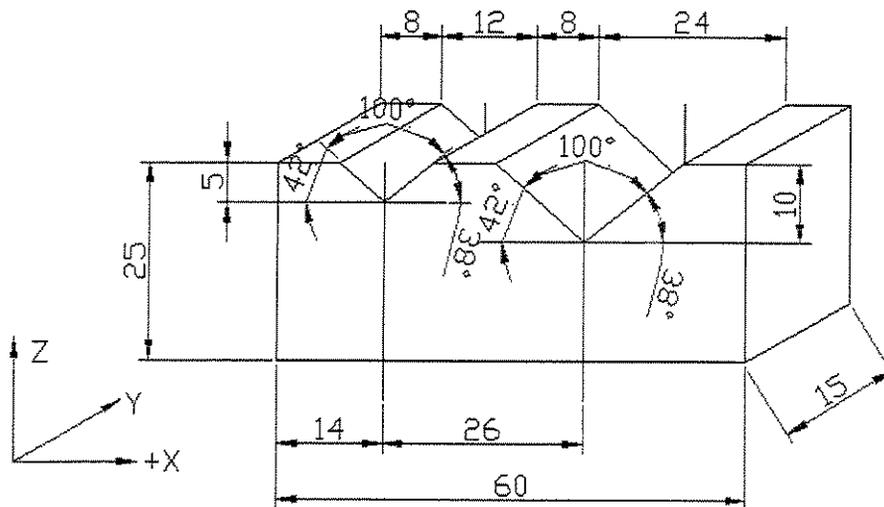


Fig. 23. Semente QS#04 em CAD com dois entalhes em “V” de 100° assimétricos.

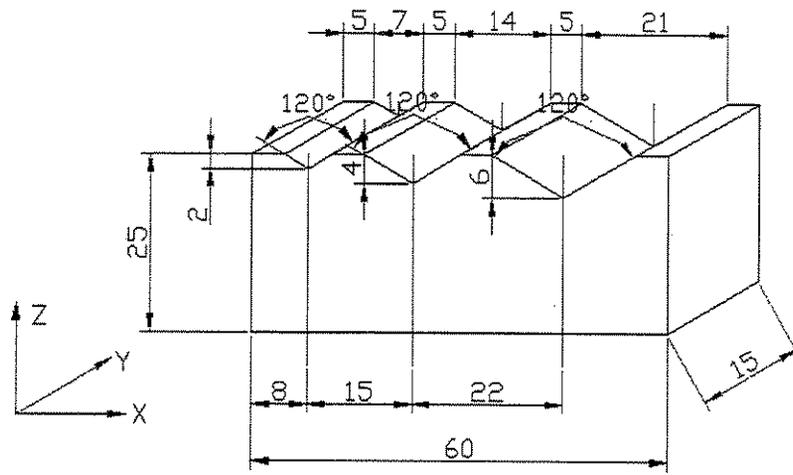


Fig. 24. Semente QS#05 em CAD com três entalhes em “V” de 120° simétricos.

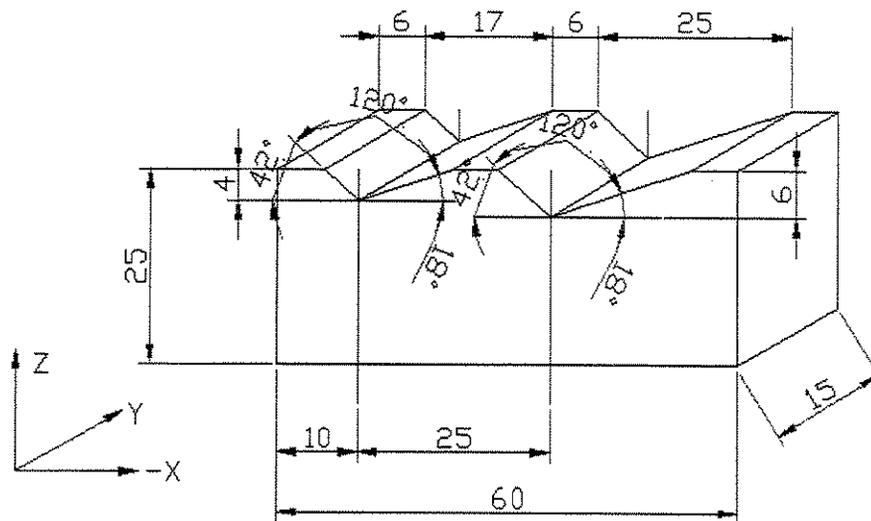


Fig. 25. Semente QS#06 em CAD com dois entalhes em “V” de 120° assimétricos.

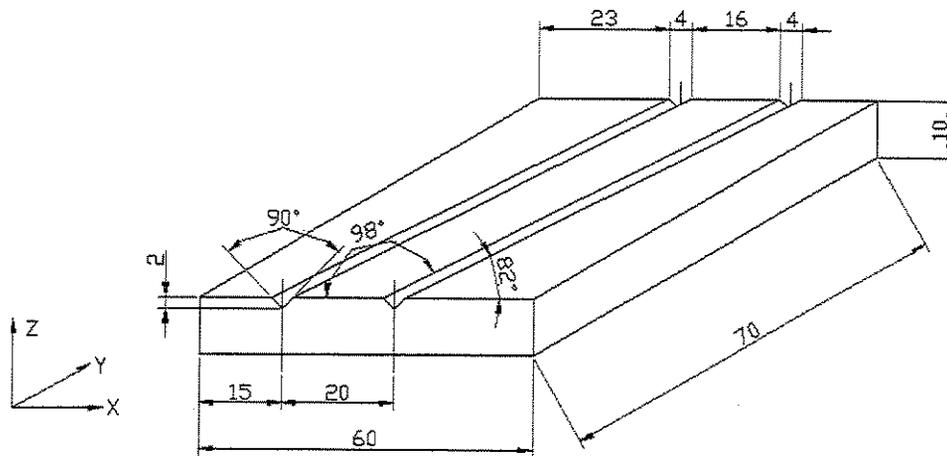


Fig. 26. Semente QS#07 em CAD com dois entalhes em “V” de 90° com desvio de 8°.

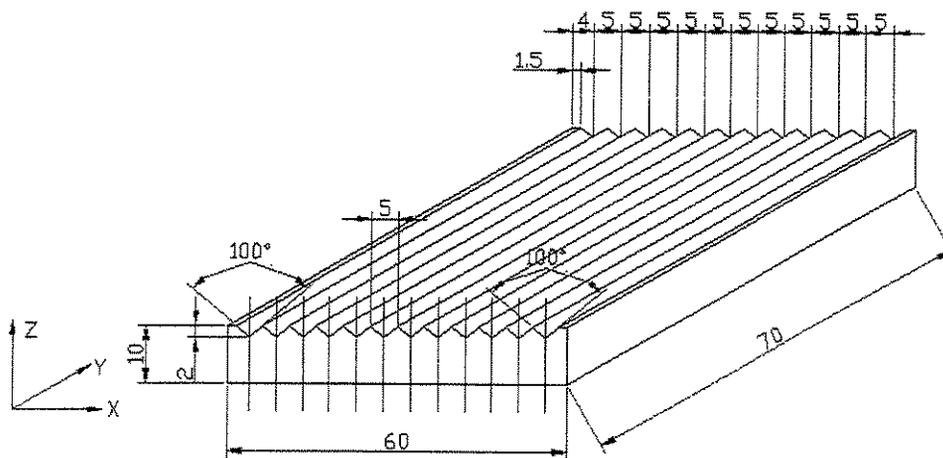


Fig. 27. Semente QS#08 em CAD com uma seqüência de entalhes em “V” de 100° simétricos.

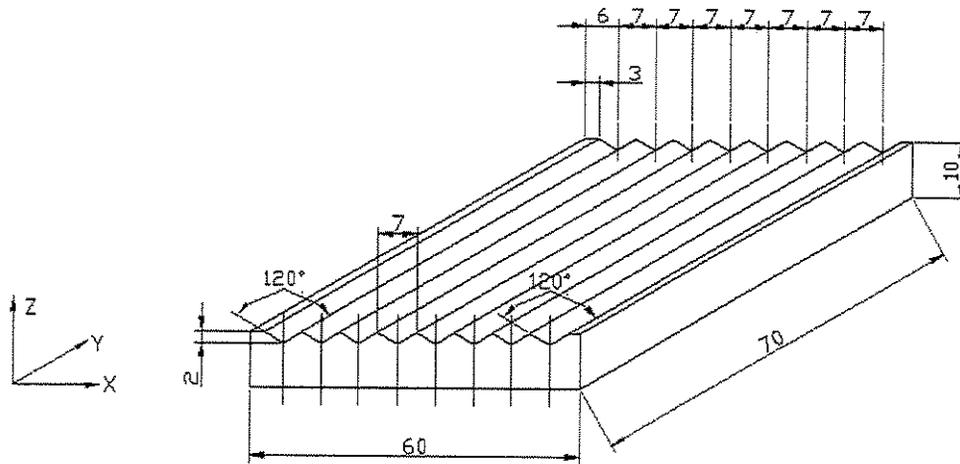


Fig. 28. Semente QS#08 em CAD com uma seqüência de entalhes em “V” de 120° simétricos.

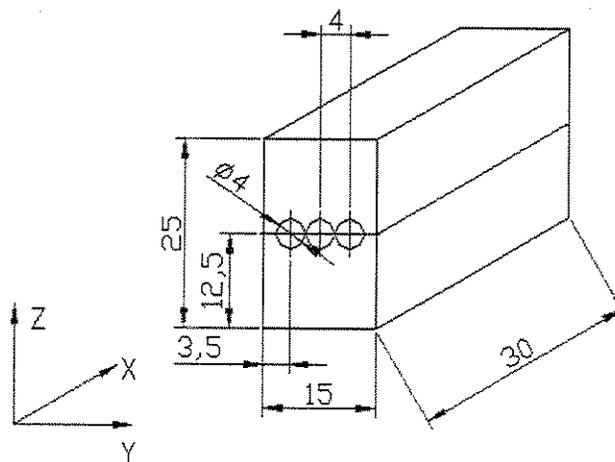


Fig. 29. Semente QS#10 em CAD com uma seqüência de três círculos com raio de 2 mm.

### 3.3 Preparação das sementes

Para o processo de corte dos entalhes, fixou-se a placa de quartzo em uma base de alumina com uma cola cerâmica que garantiu boa adesão do quartzo sintético para evitar qualquer fratura ou liberação durante o corte. Utilizou-se serra diamantada modelo 80-BQ, da Buehler Felker Dresser, série 31631-9, equipado com um goniômetro de precisão de quatro eixos Fig. 30.

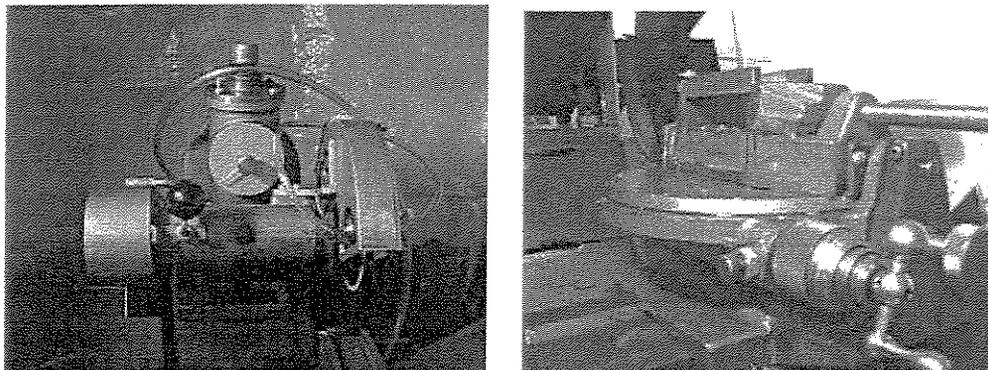


Fig. 30. Imagens do equipamento de serra diamantada de precisão e do goniômetro de 4 eixos.

Para realizar o corte dos entalhes em “V” fixou-se no goniômetro um dispositivo Fig. 31, que permitiu ajustar com precisão a amostra em ângulo em relação ao disco diamantado. Este dispositivo foi fixado no goniômetro.

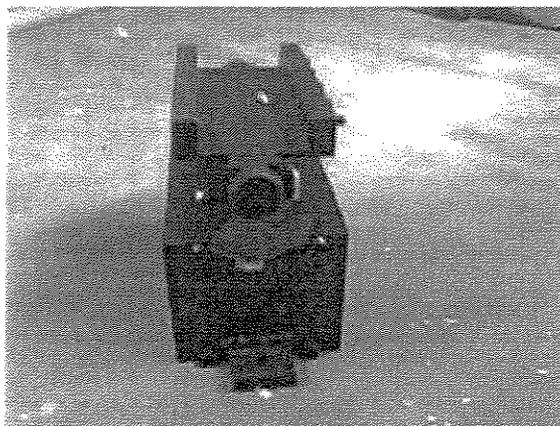


Fig. 31. Imagem do dispositivo para fixação da amostra para corte em ângulo.

Após a operação de corte, as sementes são retiradas das bases, e são lavadas para extrair todo o resíduo da cola cerâmica e do óleo. A retirada da camada superficial tensionada pelo efeito da serra diamantada é realizado com polimento mecânico com carbeto de silício, seqüencialmente com diferentes granulometrias, #320, #800 e #2000 mesh. Nos vértices dos entalhes, devido ao difícil acesso para o polimento mecânico nesta região utilizou se três dispositivos fabricados em metal duro com os respectivos ângulos dos cortes em “V” (Fig. 32).

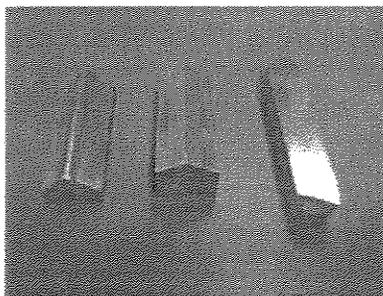


Fig. 32. Dispositivo em ângulo para o acabamento superficial na região dos vértices dos cortes em “V”.

Posteriormente, as sementes são lavadas em ultra-som para retirada do carbeto de silício impregnado na superfície do quartzo. Finalmente, para retirar as tensões residuais introduzidas nas amostras pelos processos de corte e polimento, realizou-se um ataque químico, com ácido fluorídrico em solução de 48%, por um período de 15 min.

### 3.4 Crescimento hidrotérmico

Como mencionado anteriormente, o crescimento hidrotérmico foi realizado nas autoclaves da Sawyer Research, Ohio, Estados Unidos, usando condições standard comerciais em solução de carbonato de cálcio.

- (i) baixa pressão de 700 à 1000 bars;
- (ii) solução de carbonato de sódio 0.6 a 0.8%;
- (iii) temperatura de 350°C.

### 3.5 Caracterização por topografia de raios-X

A técnica de topografia por difração de raios-X é uma das mais efetivas e poderosas para a caracterização de imperfeições cristalinas em amostras monocristalinas “bulk”, com a grande vantagem de se poder observar as correspondências espaciais dessas imperfeições dentro da amostra. Na presente pesquisa, utilizou-se a fonte convencional de raios-X e a radiação síncrotron.

#### 3.5.1 Topografia de raios-X usando fonte convencional de radiação

O trabalho de caracterização por topografia de raios-X no LIQC foi desenvolvido usando o arranjo topográfico de dupla reflexão (Fig. 33), não-paralelo (+,-) [46][47][48][49][50][51][52] [53][54].

Neste sistema, os raios-X provenientes do tubo de Cu incide no monocromador assimétrico de Si (111) com fator de assimetria  $1/b \sim 20$  (Fig. 34); o feixe assim difratado torna-se altamente paralelo (divergência de  $\sim 1,5$  segundo de arco), e com uma largura de banda do feixe muito maior, proporcional ao fator de assimetria do monocromador utilizado ( $\sim 20$  mm). Tal feixe incide sobre a amostra, que é alinhada em posição de difração. Existem duas geometrias na topografia de duplo cristal não paralelo, as posições (+,-) e (+,+). A sensibilidade à microtensões ( $\Delta d/d$ ) no caso da geometria de difração (+,-) é da ordem de  $10^{-4} \sim 10^{-5}$ . As imagens topográficas foram obtidas no modo transmissão (caso Laue). A detecção da imagem topográfica é realizada com filme para raios-X Fuji #50, #80, e #150, com tempos de exposição variando de 10~30 horas, dependendo dos planos de reflexão para potencia do tubo de raios-X operando a 40 kV e 20 mA. As imagens dos defeitos são geradas devido a diferenças no contraste ocasionado pela diferença de intensidade difratada por regiões tensionadas (defeitos cristalinos) [42][82][83][84] e regiões perfeitas. Nestas condições, o princípio da formação de imagem são baseados nas teorias dinâmicas ou cinemáticas da difração de raios-X, dependendo da perfeição cristalina e/ou condições de difração.

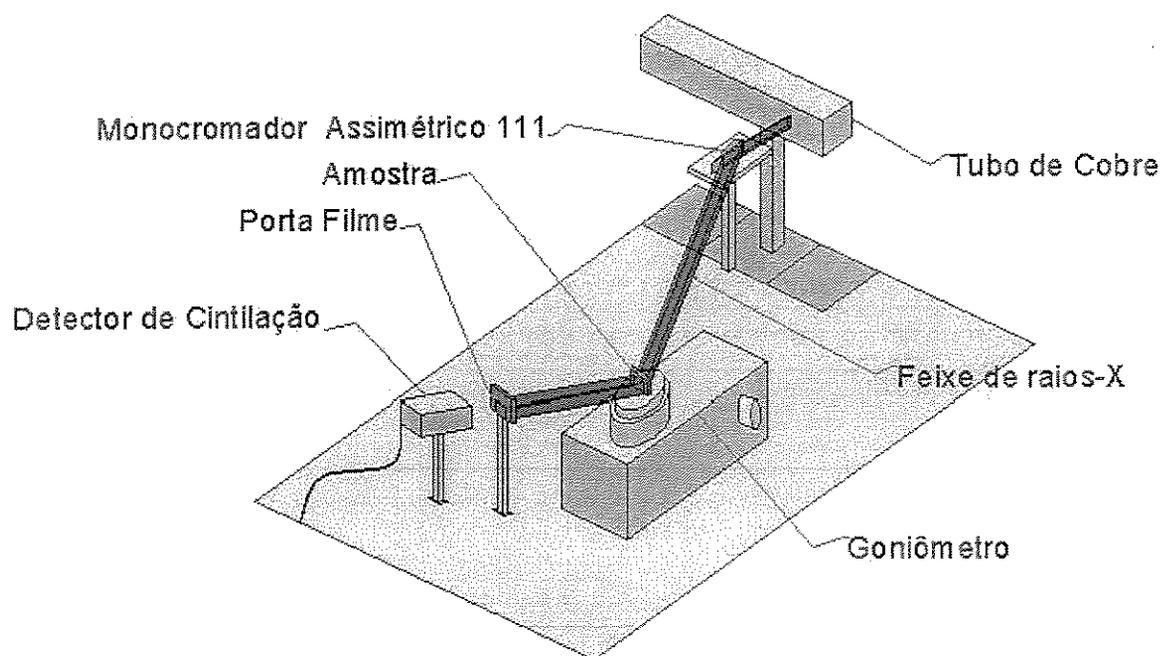


Fig. 33. Arranjo topográfico de duplo cristal no arranjo não paralelo (+,-).



Fig. 34. Monocromador assimétrico de Si (111).

Para o alinhamento do segundo cristal (amostra) utilizou-se um goniômetro de precisão (Kohzu Seiki, modelo KTG- 11P) com precisão angular  $\Delta\theta = \pm 0,05$  segundo de arco.

A Fig. 35 apresenta uma visão da amostra alinhada sobre a cabeça goniométrica do goniômetro de precisão, o porta-filme, e o detector de cintilação.

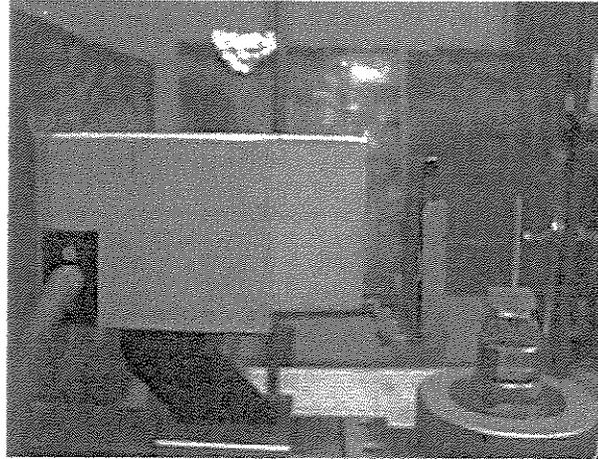


Fig. 35. Vista da amostra, porta-filme e detector de cintilação.

#### Preparação de amostras

A preparação das amostras para análise por topografia de raios-X foi realizada com o auxílio de uma serra diamantada retirando-se placas Y (secção perpendicular à direção do eixo Y) com 2,0 mm de espessura; seguindo-se uma operação de limpeza para retirar o óleo proveniente do fluido refrigerante da serra, incluindo também um banho de ultra-som para se retirar qualquer resíduo impregnado; a amostra é então submetida a um processo de desbaste com SiC (seqüencialmente nas granulometrias #320, #800, #2000), até alcançar a espessura de  $\sim 300 \mu\text{m}$ . Finalmente, a amostra é submetida a um ataque químico em HF (48% em solução) por um período de 30 min. Para extrair qualquer resquício de tensão residual. Para a radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ), a espessura da amostra de quartzo de  $300 \mu\text{m}$  corresponde ao fator  $\mu t \sim 3$ , onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear do quartzo para esta radiação, e  $t$ , é a espessura da amostra. A topografia do quartzo para este valor evidencia melhor o contraste de intensidade da imagem topográfica, pois atua numa região intermediária entre a difração cinemática ( $\mu t \sim 1$ ) e difração dinâmica ( $\mu t > \sim 5$ ) [31].

### 3.5.2 Topografia Laue com radiação síncrotron.

Um feixe de radiação branca [35][36] ou contínua de raios-X incidindo num monocristal é difratado por um elevado número de planos cristalinos que selecionam o comprimento de onda da radiação de modo a satisfazer a Lei de Bragg [81]. Este método é esquematizado na Fig. 36. Tratando-se de radiação síncrotron, que apresenta características especiais em relação aos raios-X gerado por fontes convencionais, tais como, alta brilhância e colimação, e espectro de radiação estendendo-se na região de fótons de altas energias (particularmente para laboratórios síncrotrons de altíssima energia), o diagrama de difração Laue adquire algumas propriedades excepcionais, tais como: (1) um número muito maior de reflexões (hkl); (2) cada mancha ou “spot” de difração fornece uma imagem topográfica do material, correspondente ao plano (hkl) difratado; (3) permite obter simultaneamente diversas imagens topográficas de n-reflexões; (4) a alta brilhância e a alta energia do feixe incidente permite examinar amostras bastante espessas [85][86][87][88][89][90].

### 3.5.3 Topografia Laue no BL-28B2, SPring-8, Japão

Com energia de 8 GeV, trata-se do maior e um dos mais avançados laboratórios de radiação síncrotron em todo o mundo. O seu anel de armazenamento com perímetro de ~1.500 m possui 23 magnetos “bending”, 34 dispositivos de inserção do tipo “wigglers” ou “undulators”, e 4 dispositivos especiais com sessões retas de 30 m de comprimento. De um total de 61 linhas de luz em operação e/ou em construção, existem 9 linhas de 300 m de comprimento, e 3 linhas de 1.000 m de comprimento. A brilhância (medida em fótons/seg/mm<sup>2</sup>/rad<sup>2</sup>/0,1% da largura da banda de energia) é de  $3 \times 10^{15}$  (para energias de 40 keV), e de  $1 \times 10^{20}$  (para energias de 20 keV) [91] para fótons gerados em “bending” e “undulators”, respectivamente (Fig. 37).

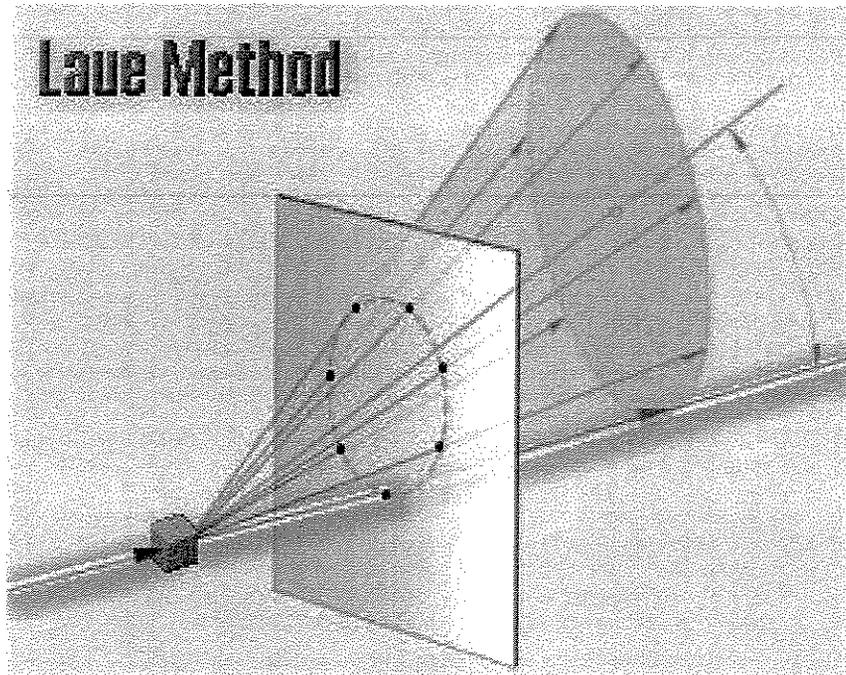
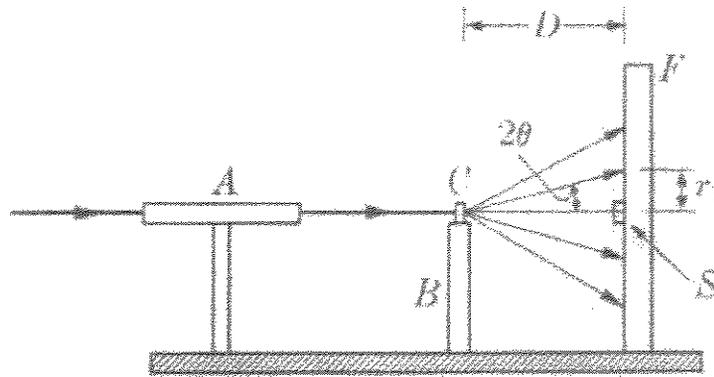


Fig. 36. Princípio de formação de "spots" de difração no diagrama de Laue.

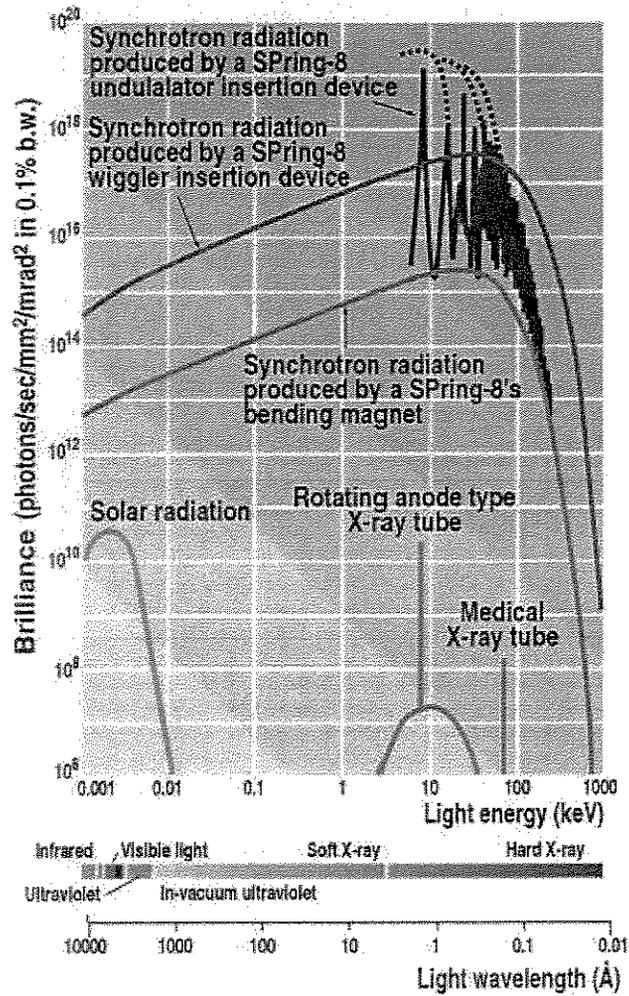


Fig. 37. Espectro de radiação do Spring8 [91].

O anel de armazenamento e as linhas de luz estão indicadas na Fig. 38 e Fig. 39. A linha de luz utilizada na presente pesquisa, é o BL28B2 “White X-Ray Diffraction”.

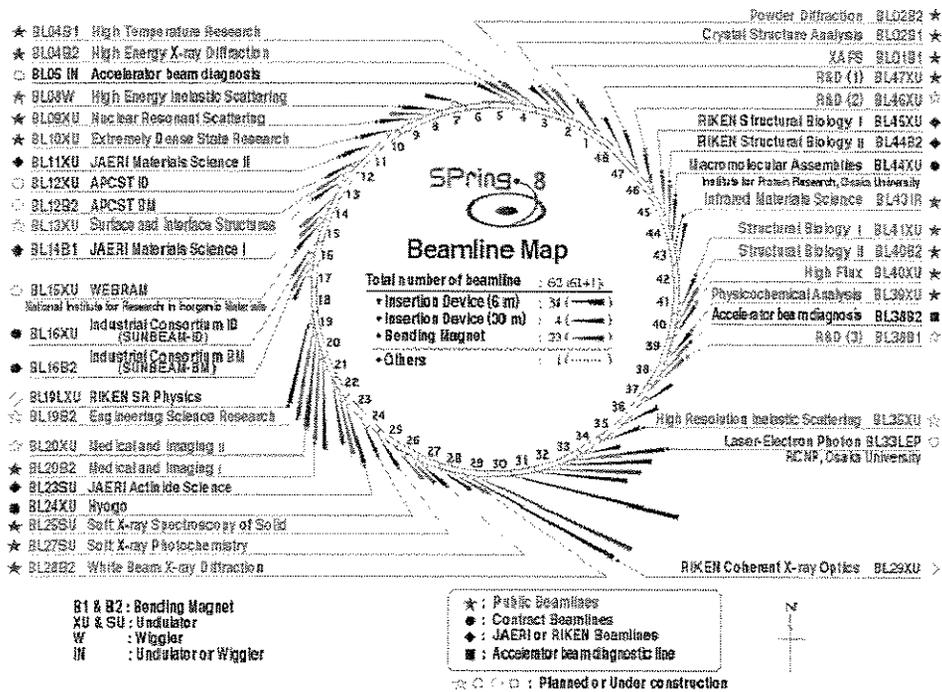


Fig. 38. Anel do SPring8, e as linhas de luz. (Fonte website Spring8 [91]).

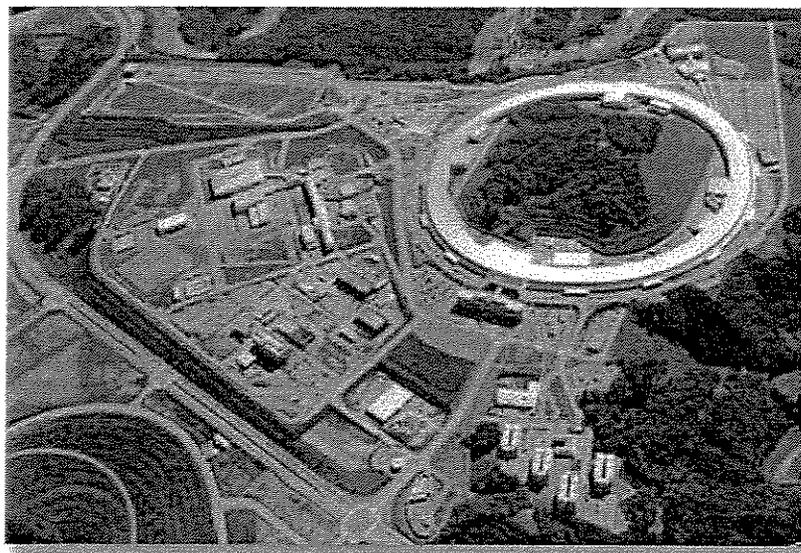


Fig. 39. Vista aérea do Spring8, com destaque no toróide branco, que abriga o anel de armazenamento e o “hall” experimental.

As principais características da linha BL28B2 são: energia crítica em 28,9 keV, feixe com dimensão de 50 mm (x) e 10 mm (z), goniômetro de alta precisão com 6 graus de liberdade. O seu “hutch” experimental pode ser observado na Fig. 40.

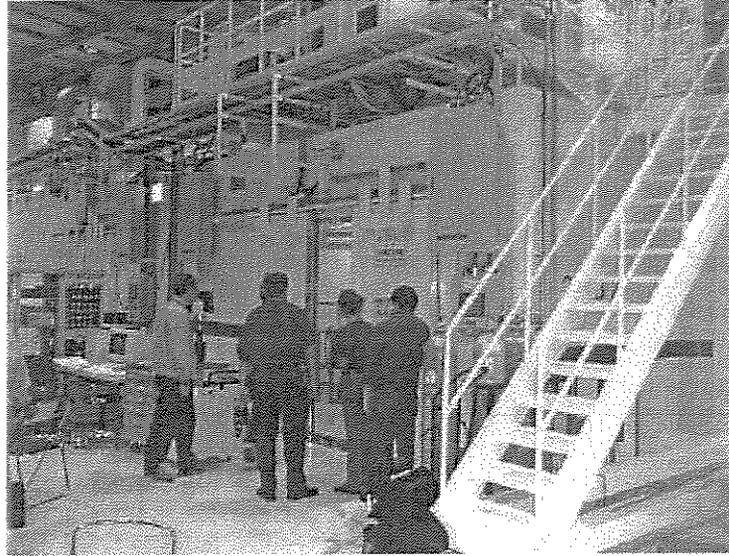


Fig. 40. “Hutch” experimental do BL28B2.

Uma vista interna da instrumentação usada no experimento de Topografia Laue encontra-se na Fig. 41. O arranjo experimental segue a seguinte seqüência: absorvedores, goniômetro de precisão junto com a amostra, porta-filmes, absorvedores com tubo e bloco de chumbo para minimizar o ruído de fundo da radiação (Fig. 41).

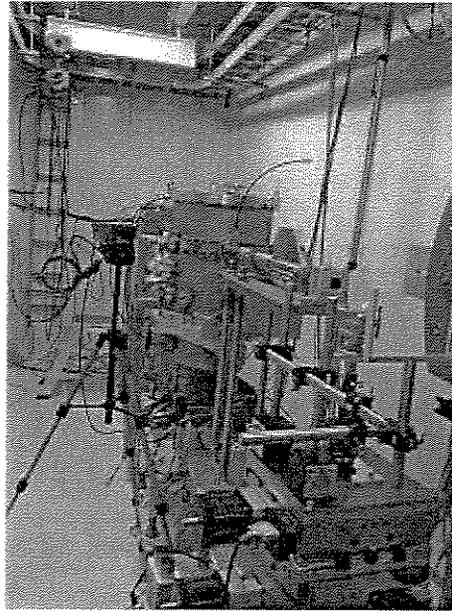


Fig. 41. Arranjo experimental da topografia Laue no BL-28B2, SPring-8.

A amostra foi posicionada no difratômetro Huber de 6 eixos, cujo estágio do porta-amostra tem capacidade de para suportar 150 kg (Fig. 42).

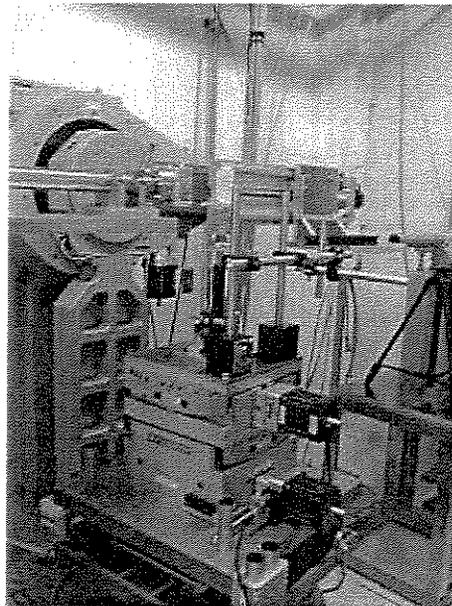


Fig. 42. Difratômetro Huber de 6 eixos do BL28B2

A amostra de quartzo sintético é fixada numa placa de acrílico sobre a cabeça goniométrica (Fig. 43). O ajuste é informatizado e o seu movimento é controlado por um PC, no lado externo ao “hutch”. Afim de se posicionar os planos cristalinos próximos à direção da normal, a amostra foi submetida a um movimento de rotação em relação ao eixo vertical, como indicado na representação esquemática da Fig. 44.

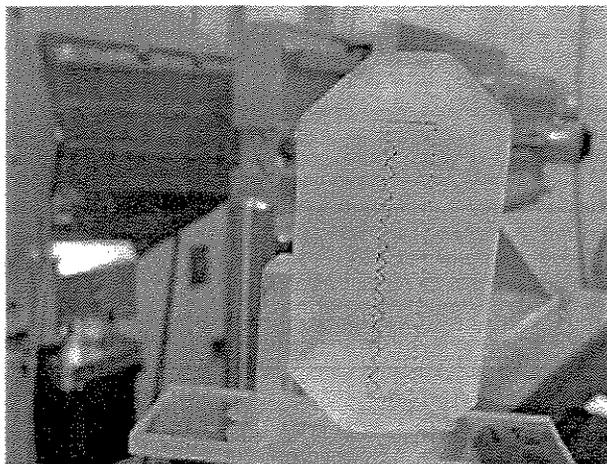


Fig. 43. Amostra de quartzo sintético na posição de alinhamento.

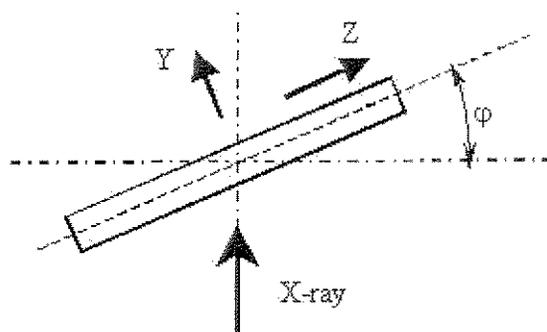


Fig. 44. Representação esquemática do posicionamento da amostra em ângulo em relação ao feixe incidente.

Basicamente, usou-se duas distâncias amostra-filme, 32 cm e 61 cm. As imagens topográficas foram gravadas usando o filme Agfa ASA #50 de dupla face. A Fig. 45 mostra um desses arranjos experimentais, podendo-se observar da esquerda para a direita, a amostra de quartzo, e o porta-filmes.

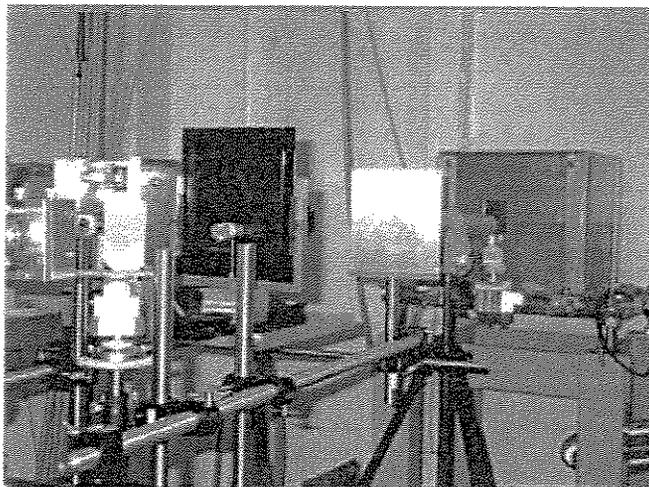


Fig. 45. Uma das montagens experimentais da topografia Laue.

Para minimizar a formação de “background” no filme em virtude do elevado fluxo de fótons, foi necessário instalar além do “beam stopper” de 50 cm de espessura de chumbo, um tubo de chumbo com o seu eixo coincidente ao feixe incidente, como ilustrado na Fig. 46.

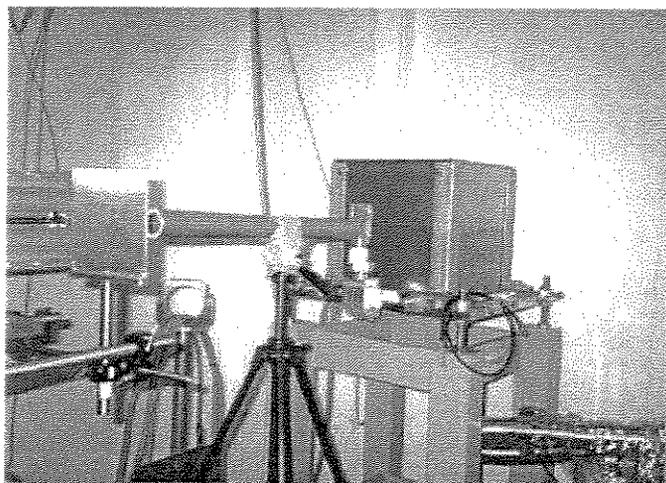


Fig. 46. “Beam stoppers” com a função de diminuir o “background” e absorver o feixe direto.

O alinhamento foi realizado com o auxílio de uma tela fluorescente sensível aos raios-X e de uma câmera CCD, que permitiu o monitoramento in situ dos “spots” Laue e das figuras de simetria do diagrama de Laue (Fig. 47), em função do movimento de rotação da amostra.

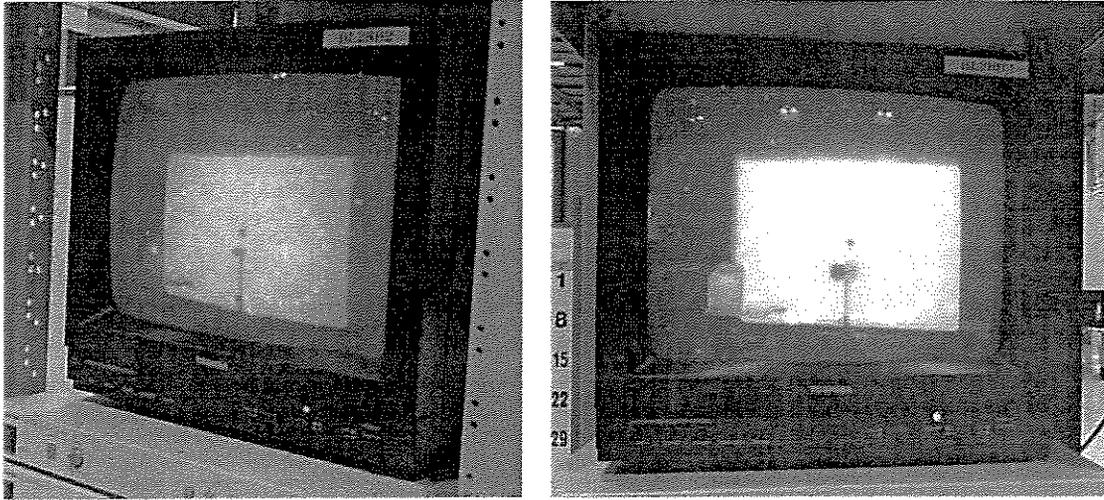


Fig. 47. Monitoramento in situ da simetria e dos “spots” Laue para alinhamento da amostra.

Um outro recurso usado para alinhamento rápido da amostra foi à utilização de filmes Polaroid, nas quais a exposição aos raios-X de somente alguns segundos foi suficiente para se ter um resultado prévio da imagem topográfica.

#### Preparação de amostras para topografia Laue no SPring-8

As amostras utilizadas para a topografia Laue no Spring-8 foram cortadas com serra diamantada retirando-se placas Y (secção perpendicular à direção do eixo Y) com 8,0 mm de espessura, e usando o mesmo procedimento das amostras para a topografia convencional, foram desbastada mecanicamente e submetidas a um ataque químico para assegurar a da tensão residual devido ao processo de corte.

#### Digitalização das imagens topográficas

As imagens topográficas foram digitalizadas e gravadas em MO (“Magnetic Optical”), que é o sistema em uso no SPring-8. Este procedimento completo de tratamento das imagens pode melhor ser entendido através do diagrama da Fig. 48. Após a digitalização das imagens, recorreu-se a processos para eliminação de “back-ground” usando softwares diversos.

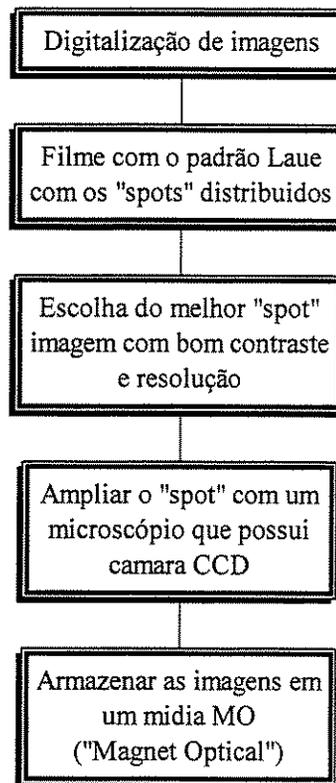


Fig. 48. Seqüência do procedimento de digitalização das imagens topográficas.

#### Indexação das reflexões Laue

Para a indexação das reflexões Laue foi utilizado o software Java Lauegram [92], que simula uma imagem da topografia Laue com as reflexões e os respectivos índices (hkl). Para obter esta simulação são necessários selecionar e acessar diversos parâmetros de entrada que serão ilustrados na Fig. 49.

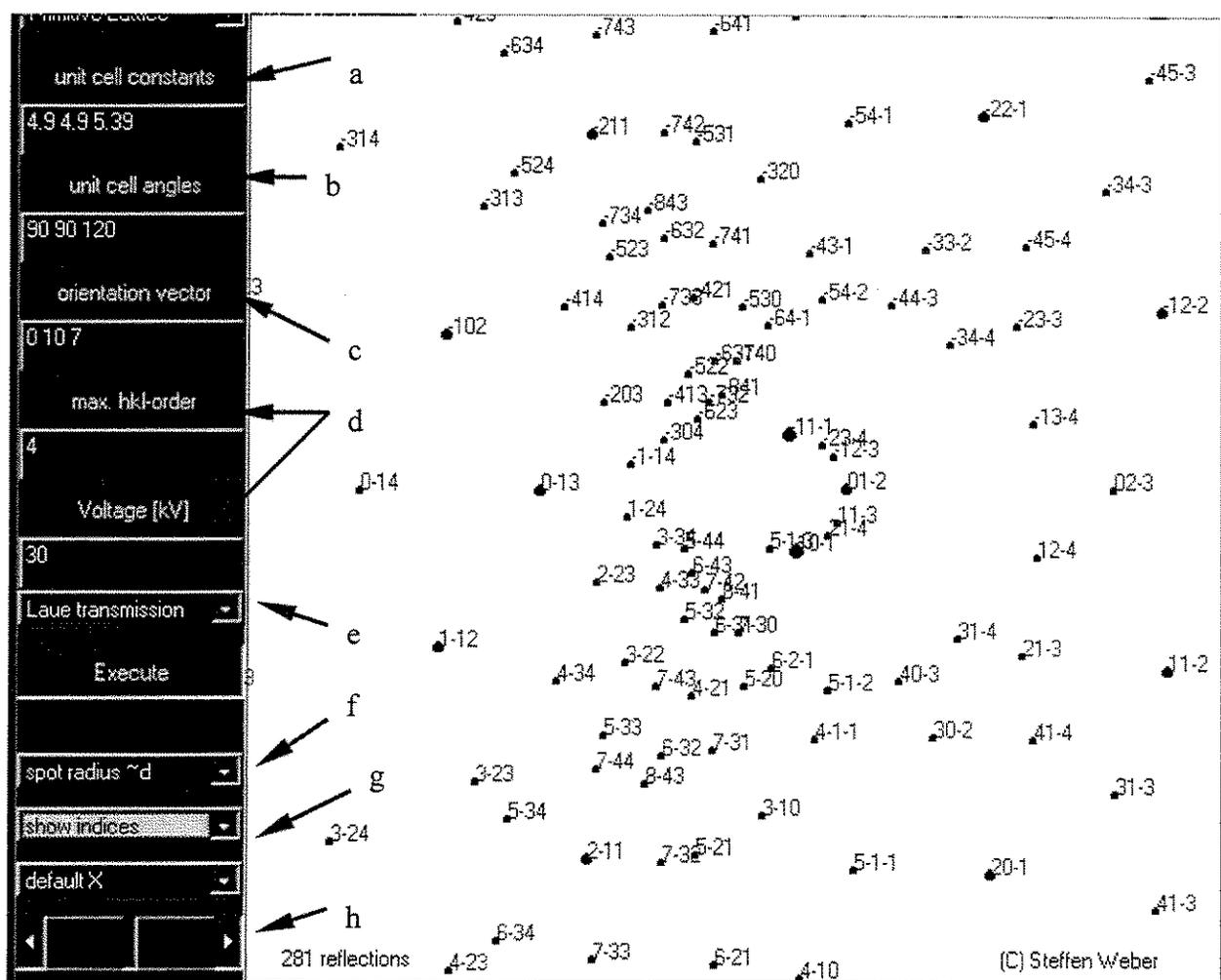


Fig. 49. Interface do software que simula a imagem obtida pela topografia Laue.

Os parâmetros utilizados são:

Item (a): Campo para se inserir os parâmetros de rede da célula unitária do material, “a”, “b” e “c”, no caso o quartzo é 4.9, 4.9 e 5.39, respectivamente;

Item (b): Inserir dados referente aos ângulos da célula unitária, “ $\alpha$ ”, “ $\beta$ ” e “ $\gamma$ ”; no quartzo tem-se 90°, 90° e 120°, respectivamente;

Item (c): Inserir os índices de Miller correspondentes à direção do plano que é paralelo ao feixe de raios-X;

Item (d): Alterando estes parâmetros é possível aumentar ou diminuir o campo do diagrama Laue, que corresponde ao número de reflexões;



Consideram-se os seguintes parâmetros de entrada:

1.  $D_{bs}$  = distância do centro do feixe ao centro do “spot”;
2.  $D_{sf}$  = distancia entre amostra e o filme;
3. O plano de reflexão em Y ( $hkl = 01\bar{1}0$ );
4.  $\varphi$  = ângulo do posicionamento da amostra em relação ao feixe.

A partir destes dados, o ângulo de Bragg ( $\theta_B$ ) pode ser estimado pela relação:

$$\tan 2\theta_b = \frac{D_{bs}}{D_{sf}}, \text{ onde obtem-se o valor de } \theta_b.$$

O ângulo  $\alpha$  é soma do ângulo  $\varphi$  e o ângulo de Bragg ( $\theta_B$ ):

$$\alpha = 30^\circ + \theta_b.$$

Cálculo do ângulo interplanar ( $\phi$ ), formado entre o plano da direção Y e o plano que gerou a reflexão do “spot”, utilizando dados experimentais:

$$\phi_{\text{experimental}} = 90 - \alpha$$

Fazendo se uso da projeção stereográfica, verifica-se o plano em que o ângulo interplanar teórico mais se aproxima do valor experimental, através da expressão:

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

Sendo:

$h_1, k_1$  e  $l_1$ , os índices de Miller do plano Y,  
 $h_2, k_2$ , e  $l_2$ , os índices de Miller do plano de gerou o “spot”.

Realizado o calculo obtêm-se o ângulo interplanar teórico.

A partir destes resultados pode se concluir o índice da reflexão. Também se pode obter o comprimento de onda selecionado pelo plano do “spot”. Calculado a distancia interplanar, é possível obter o comprimento de onda da radiação que gera a reflexão (hkl) através da lei de Bragg.

A partir destas duas técnicas, utilizando o software ou realizando o calculo foi possível indexar os “spots” da topografia Laue e estimar o comprimento de onda da radiação que gerou esta reflexão.

#### **3.5.4 Topografia Laue no LNLS**

A partir do conhecimento adquirido nos experimentos conduzidos no SPring-8, foi desenvolvido um experimento no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, com o objetivo principal de testar a aplicação da técnica de topografia Laue visando a sua implantação no LNLS. Tratou-se, portanto, do primeiro experimento de topografia Laue realizado no LNLS. A linha de luz XRL utilizada (Fig. 51) opera numa faixa de energia de 1,5 - 20 keV. Possui filtros com uma janela de Berílio de 125mm de espessura e quatro filtros que podem ser selecionado conforme a necessidade. O feixe de radiação branca na posição da amostra tem dimensão de 10 mm de largura e 3 mm de altura.

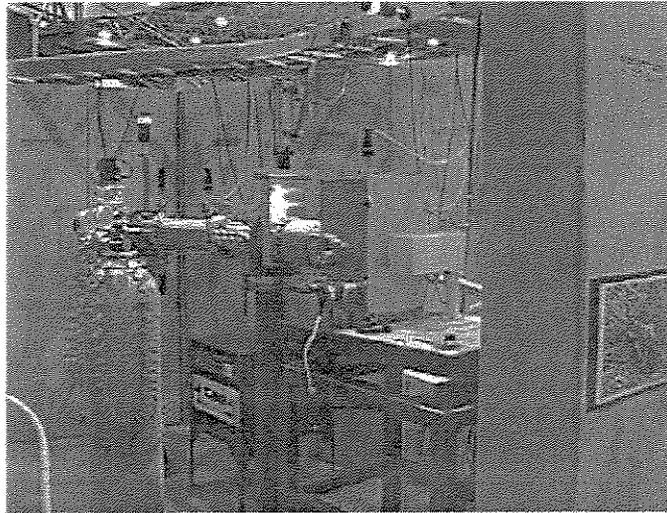


Fig. 51. Linha de luz XRL no LNLS.

Em virtude da janela de Be estar acoplada a uma câmara de vácuo, o experimento de topografia Laue foi realizado no interior desta câmara que possui dimensões de 250 mm (L) x 250 mm (C) x 433 mm (A) (Fig. 52).

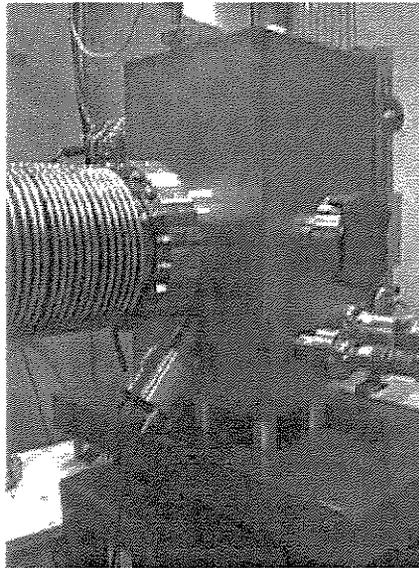
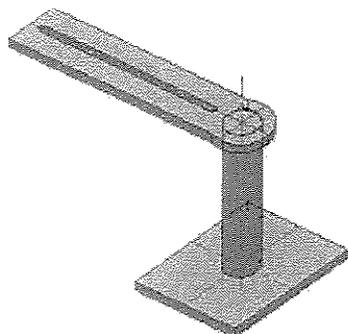
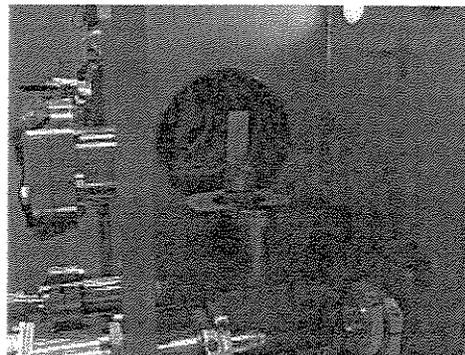


Fig. 52. Câmara mantida em vácuo no XRL, onde foi conduzida a topografia Laue.

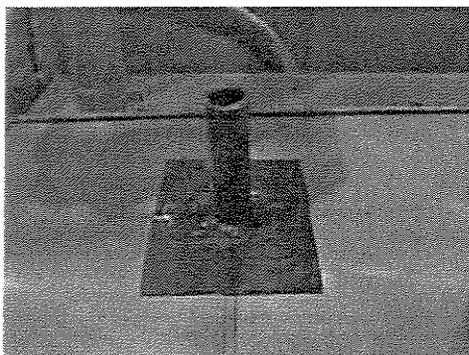
Para a montagem experimental da topografia Laue no interior da câmara, diversos dispositivos foram confeccionadas e adaptadas para este uso. A Fig. 53 ilustra alguns desses dispositivos utilizados para compor o arranjo experimental no LNLS.



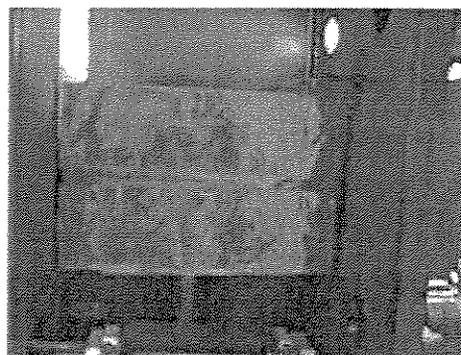
Porta-amostra



Porta-amostra



“Beam stopper”



Porta-filme

Fig. 53. Detalhes do arranjo experimental no interior da câmara para topografia Laue no LNLS.

Considerando que a radiação mais intensa na linha XRL situa-se abaixo de 10 keV, as amostras de quartzo sintético utilizadas no experimento foram às mesmas utilizadas na topografia de raios-X com fonte convencional (espessura de  $\sim 300 \mu\text{m}$ ).

## **Capítulo 4**

### **Resultados e Discussões**

#### **4.1 Caracterização do bloco gigante de quartzo natural e obtenção de placas de grau piezoelétrico de quartzo sintético para sementes**

A aplicação da metodologia para caracterização de quartzo natural descrita no Capítulo 3, item 3.1.1 resultou no estabelecimento de uma metodologia para observar os mais importantes defeitos de crescimento no monocristal gigante de 65 kg, e o mais importante, para a seleção e obtenção de blocos de grandes e perfeitos dimensões para usado em tecnologia de sementes para quartzo sintético.

##### **4.1.1 Inspectoscopia óptica**

Embora a grande parte dos monocristais de boa qualidade encontrados na natureza apresentem camadas superficiais de inclusões e impurezas, como é caso deste material em exame (Fig. 54) o seu interior mostrou-se totalmente transparente e homogêneo opticamente. Esta condição permitiu a continuidade do trabalho de caracterização.

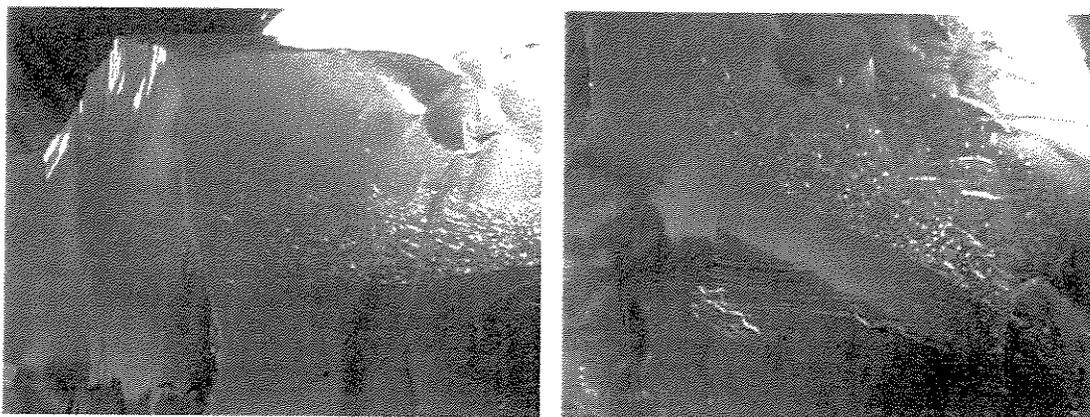


Fig. 54. Plano de inclusões fluídas contidas na camada superficial do monocristal gigante de quartzo natural.

#### 4.1.2 Determinação da simetria direita ou esquerda por “etching”

A técnica de “etching” foi utilizada para a identificação da simetria (quartzo “direito” ou “esquerdo”) através da imagem de simetria dos “etch pits”. Os “etch pits” do quartzo “direito” tem uma formação típica triangular com o prolongamento dos vértices apontando para a direita, como é indicado na Fig. 55, e no caso do quartzo “esquerdo”, esta simetria é invertida (imagem enantiomorfica), como apresentado na Fig. 56.

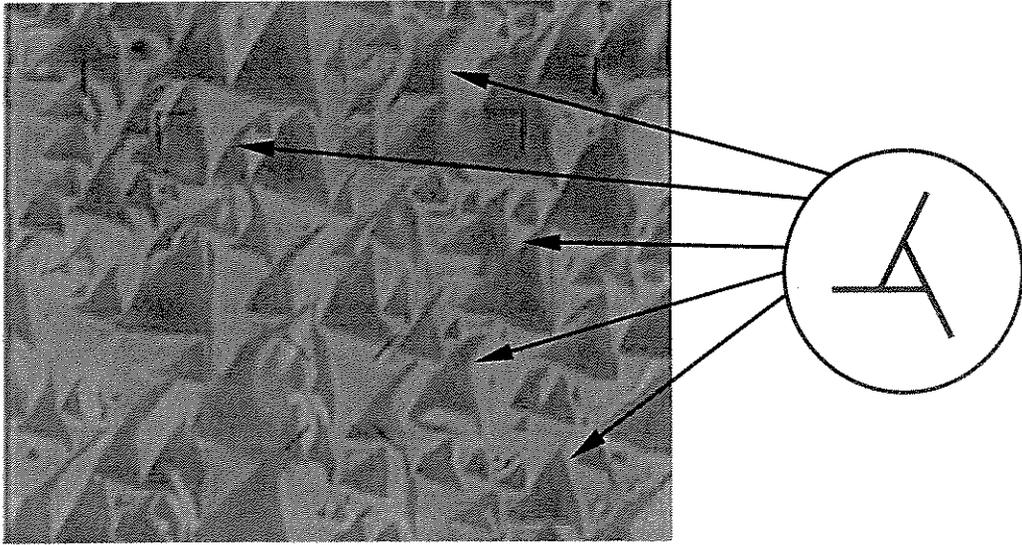


Fig. 55. Conjunto de “etch pits” do quartzo “direito”.

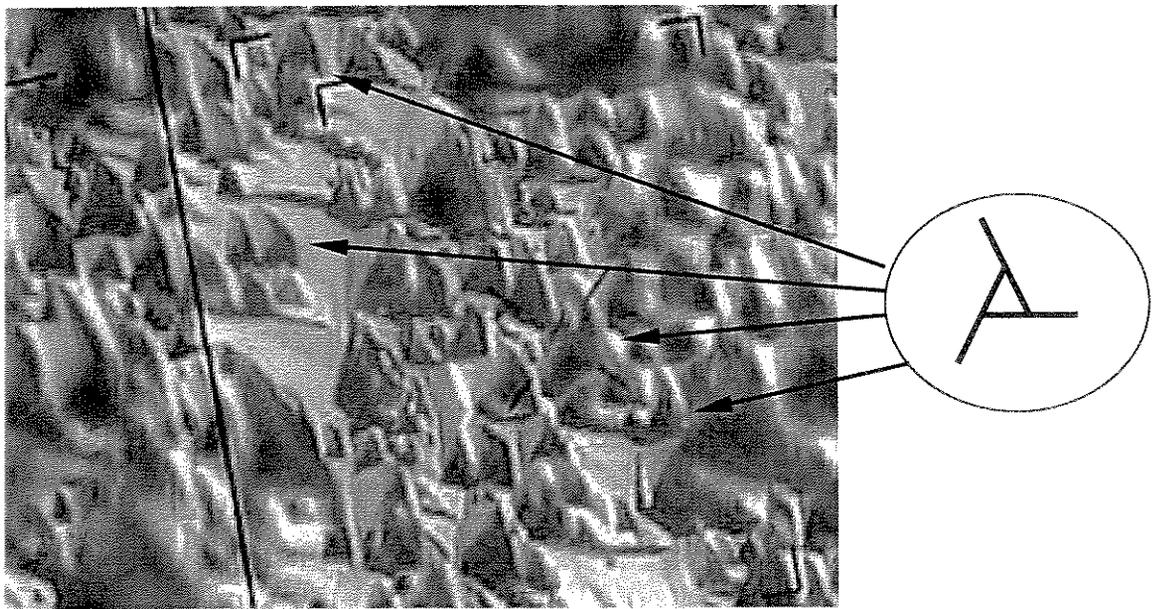


Fig. 56. Imagem típica do conjunto de “etch pits” do quartzo “esquerdo”.

Usando este método, observou-se a presença de uma região com simetria “esquerda” em uma das faces do monocristal formando um contorno com o quartzo “direito”. Este contorno que é denominado geminado óptico ou geminado Brasil, pode ser observado na Fig. 57. A evolução deste geminado foi determinada seccionando blocos adjacentes ao longo da direção Z. Como resultado, foi verificado que a região do quartzo “esquerdo” vai diminuindo (com o contorno

evoluindo com um ângulo de inclinação em relação à direção Z até desaparecer. Assim sendo, verificou-se que grande parte do volume do monocristal é constituído de quartzo “direito”.

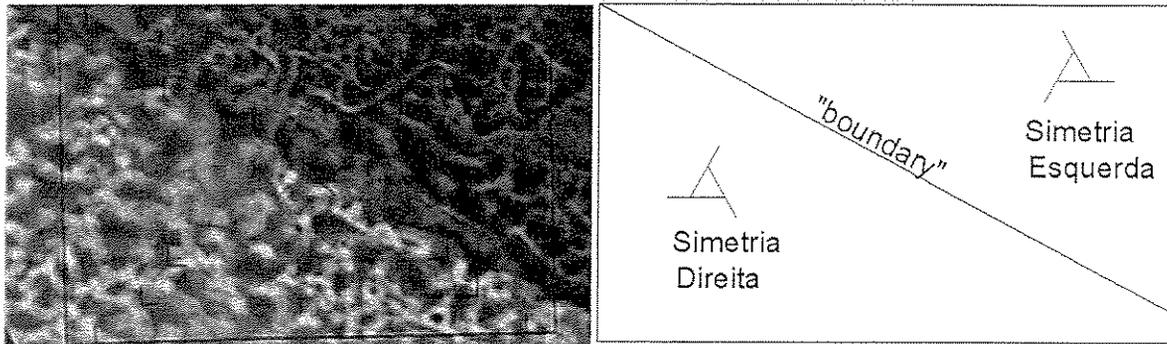


Fig. 57. Contorno do geminado óptico, constituído de regiões adjacentes de quartzo de simetria “direita” e “esquerda”.

Macroscopicamente, este contorno do geminado óptico de uma superfície tratada com “etching” é perfeitamente visível ao projetar-se um feixe de luz, em virtude da diferença de refletividade para as simetrias “esquerda” e “direita”.

#### 4.1.3 Técnica de “pinhole”

Para a confirmação da simetria por um outro método, utilizou-se a técnica de “pinhole”. A Fig. 58 ilustra a imagem luminosa típica formada pela técnica citada, cujos vértices tem prolongamentos apontando para a esquerda. Entretanto, como foi mencionado no Capítulo 3, item 3.1.1, por tratar-se de uma projeção, no caso do “pinhole” a imagem corresponde ao quartzo “direito”, que comprova os resultados obtidos pelo método de “etch pits”.

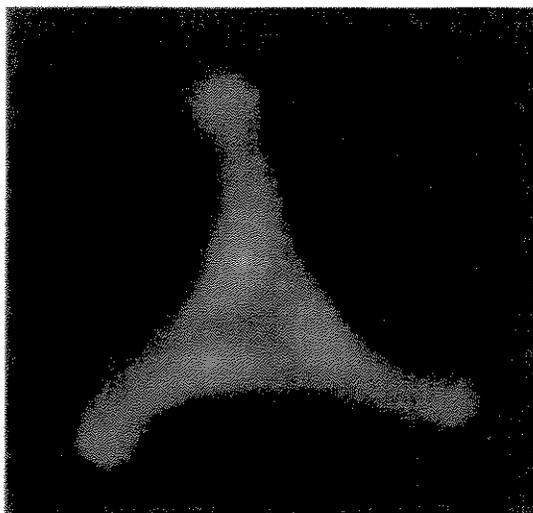


Fig. 58. Imagem típica do quartzo direito obtido pela técnica de “pinhole”.

#### 4.1.4 Estudo de geminados ópticos e elétricos por “etching”

Nesse trabalho foram retiradas placas Z adjacentes do monocristal natural. Na primeira destas placas, verificou-se a presença de um geminado óptico de simetria esquerda, ocupando aproximadamente 60% da superfície mais externa e ~25% do volume total da placa. Na Fig. 59, o contorno dos geminados ópticos são indicados por (b) e (c).

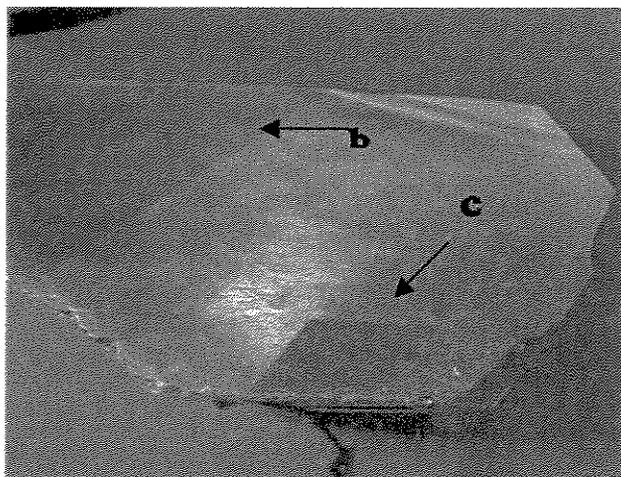


Fig. 59. Geminados ópticos em superfície tratada por “etching” indicados por (b) e (c).

A presença de geminados elétricos foram observadas em outras placas. A imagem típica de um geminado elétrico é indicada na região (d) da Fig. 60. O contraste entre as duas regiões observado nesta imagem é atribuído a diferença na refletividade da luz em virtude da diferente orientação cristalográfica (rotação em relação ao eixo Z) da região geminada.

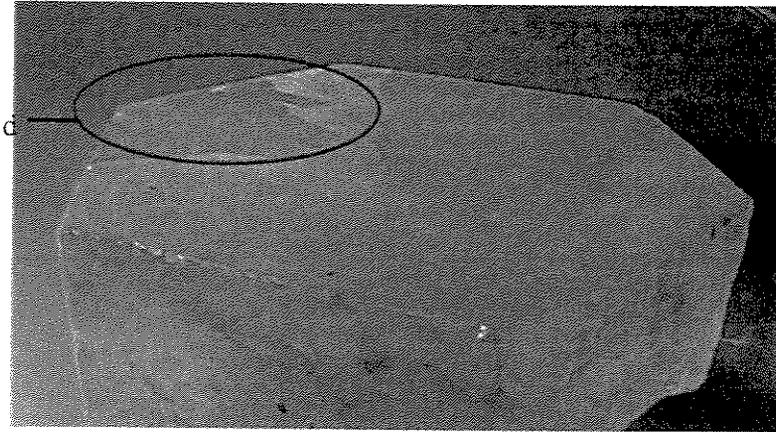


Fig. 60. Ocorrência de geminado elétrico na região indicado por (d).

A caracterização do monocristal gigante de quartzo natural usando esta série de metodologias indicou a presença de diversos tipos de defeitos típicos do quartzo natural: inclusões fluídas, geminados ópticos e elétricos. Entretanto, os resultados mostram que a maior parte deste monocristal gigante apresenta simetria “direita”, de interesse prioritário as empresas de quartzo sintético, e eliminando as regiões com defeitos, os blocos de alta perfeição cristalina correspondentes à qualidade “grau piezoelétrico” extraídos apresentaram dimensões máximas de 305 mm (direção Y) e 150 mm (direção X).

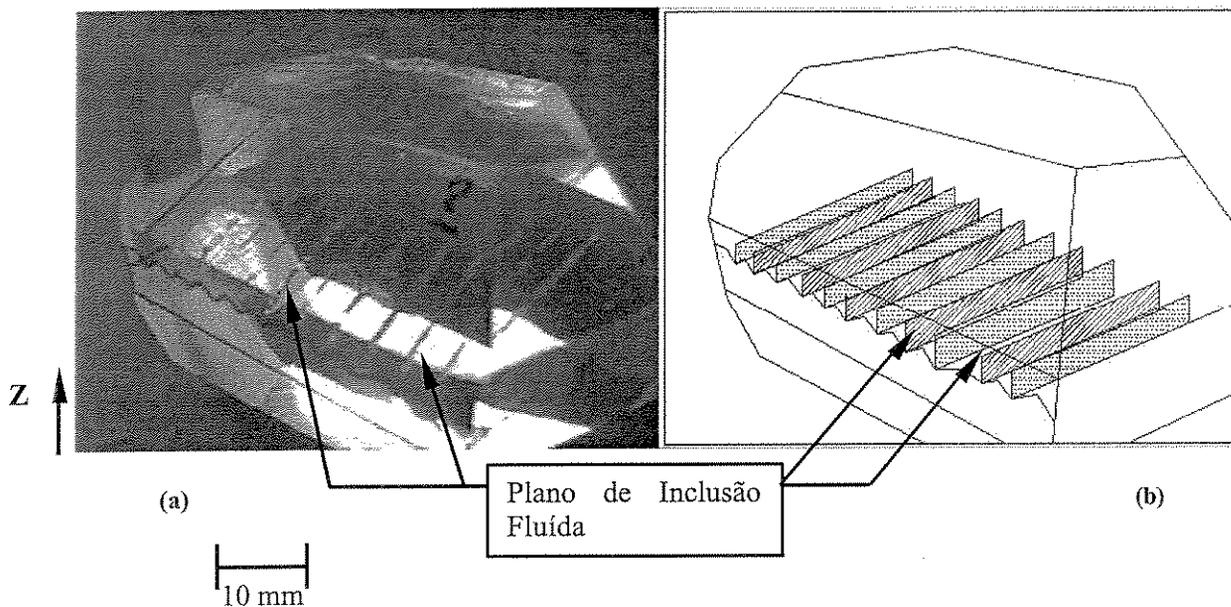
#### **4.2 Eliminação de linhas de discordâncias por crescimento hidrotérmico a partir de sementes com corte em “V”.**

O processo de aprimoramento da perfeição cristalina utilizando geometrias especiais de cortes das sementes, com entalhes em “V” foi desenvolvido usando o crescimento hidrotérmico. A redução gradual de linhas de discordâncias que passam da semente para o quartzo sintético, e o mecanismo de eliminação foi observado por topografia de raios-X.

#### 4.2.1 Aparecimento de plano de inclusão fluída a partir dos entalhes em “V”

A inspeção visual das barras de quartzo sintético “as-grown” revelou a ocorrência de um interessante fenômeno: o crescimento de uma região planar preenchido pela solução de crescimento (“plano de inclusão fluída”) a partir do vértice do entalhe em V, e uma dependência direta com a geometria da semente utilizada. Como pode ser visualizado na Fig. 61, estes “planos de inclusões fluídas” desenvolvem-se ao longo da direção Z.

Depois de realizado o crescimento hidrotérmico, realizou-se um trabalho de inspeção óptica onde foi possível visualizar o “boundary”. Ao analisar em detalhe a região do entalhe em “V”, verificou-se a presença de um plano de inclusão fluída originário do vértice do entalhe, que pode ser visualizados na Fig. 61.



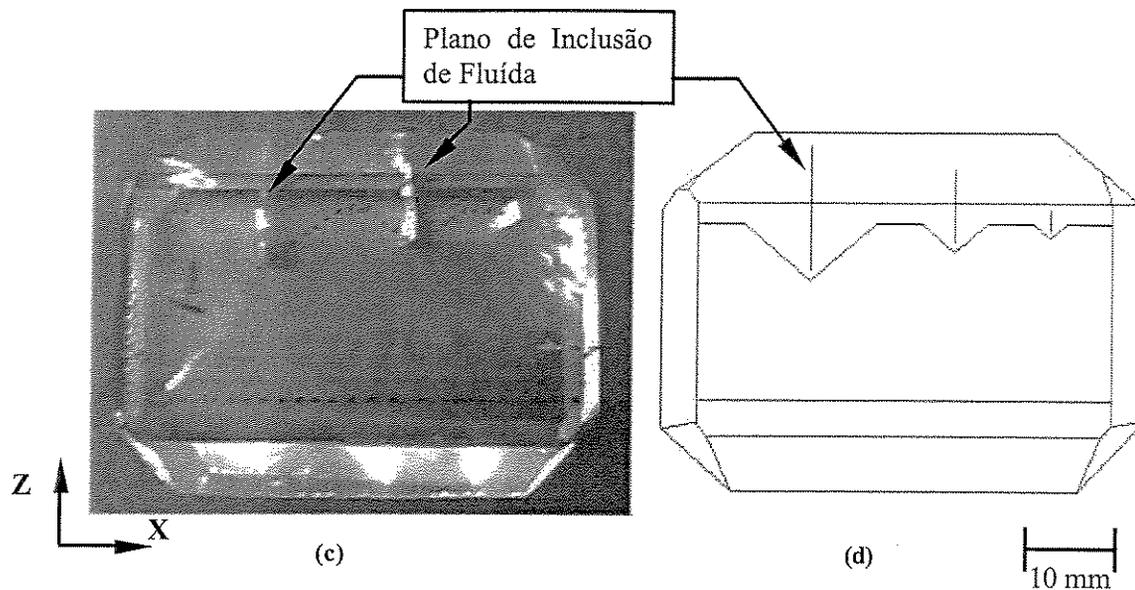


Fig. 61. Planos de inclusões fluidas nas barras (a) e (c) de cristais de quartzo sintético e as respectivas representações esquemáticas em (b) e (d).

Realizou-se então um estudo sistemático desses planos de inclusões fluidas com os diversos parâmetros de fabricação das sementes, tais como, o ângulo do entalhe, a sua assimetria, e a profundidade. A Fig. 62 representa o entalhe simétrico (a) e assimétrico (b) das sementes e os parâmetros geométricos como a profundidade do entalhe ( $p$ ), a altura do plano de inclusão fluída ( $h$ ), ângulo total de abertura ( $\alpha$ ) e os ângulos parciais ( $\alpha_1$ ) e ( $\alpha_2$ ) correspondentes.

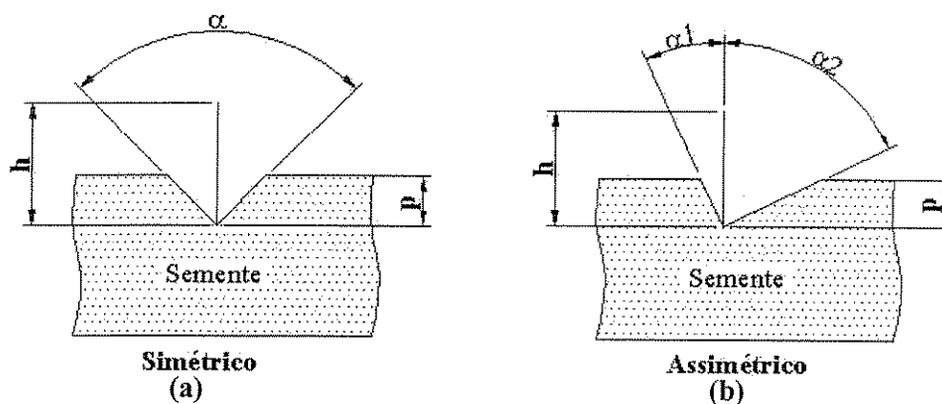


Fig. 62. Representação esquemática dos parâmetros geométricos dos entalhes usados nas sementes. (a) simétrico, (b) assimétrico.

Onde:

$p$ , é a profundidade do entalhe;

$h$ , é a altura do plano de inclusão fluída ao longo da direção de crescimento;

$\alpha$ , é o ângulo total de abertura do entalhe simétrico;

$\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , são os ângulos parciais do entalhe assimétrico.

Os resultados do estudo realizado nas 10 barras, que correspondem a 10 diferentes geometrias de corte das sementes podem ser sintetizados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado da análise dos planos de inclusões fluídas em barras de quartzo sintético.

$\alpha$ (graus)	Simetria de $\alpha$	$p$ (mm)	$h$ (mm)	Relação $h/p$	Observações
90°	simétrico	2,0	5,0	2.5	Plano de inclusão fluída presente e ao longo do entalhe.
100°	simétrico	2,0	4,0	2	O plano de inclusão fluída tem "h" menor em relação a 90°.
100°	simétrico	4,0	12,0	3	
100°	simétrico	8,0	19,0	2.4	Plano de inclusão terminou próxima a extremidade
120°	simétrico	2,0	3,0	1.5	Trata-se do menor valor de $h/p$ para as condições experimentais usadas.
120°	simétrico	4,0	8,0	2	Idem anterior.
120°	simétrico	6,0	17,0	2.8	Este resultado mostra que a relação $h/p$ desta geometria não é linear a medida que aumenta a profundidade.
100°	assimétrico $\alpha_1 = 52^\circ$ $\alpha_2 = 48^\circ$	5,0	12,0	2.4	O ângulo assimétrico a relação $h/p$ é inferior ao simétrico de 100°.
100°	assimétrico $\alpha_1 = 52^\circ$ $\alpha_2 = 48^\circ$	10,0	20,0	2	A relação $h/p$ 2 mostra o efeito positivo da assimetria.
120°	assimétrico $\alpha = 80^\circ$ $\alpha = 40^\circ$	2,0	14,0	3.5	Para o caso de 120°, já não há um aprimoramento.
120°	assimétrico de 20°	6,0	20,0	3.3	Idem ao anterior

Os dados comparativos das relações entre as profundidades do entalhe em “V” com a altura do plano de inclusão fluída (h) para os 5 diferentes tipos de geometria: 90° simétrico, 100° simétrico, 100° assimétrico, 120° simétrico e 120° assimétrico são representados na Fig. 63.

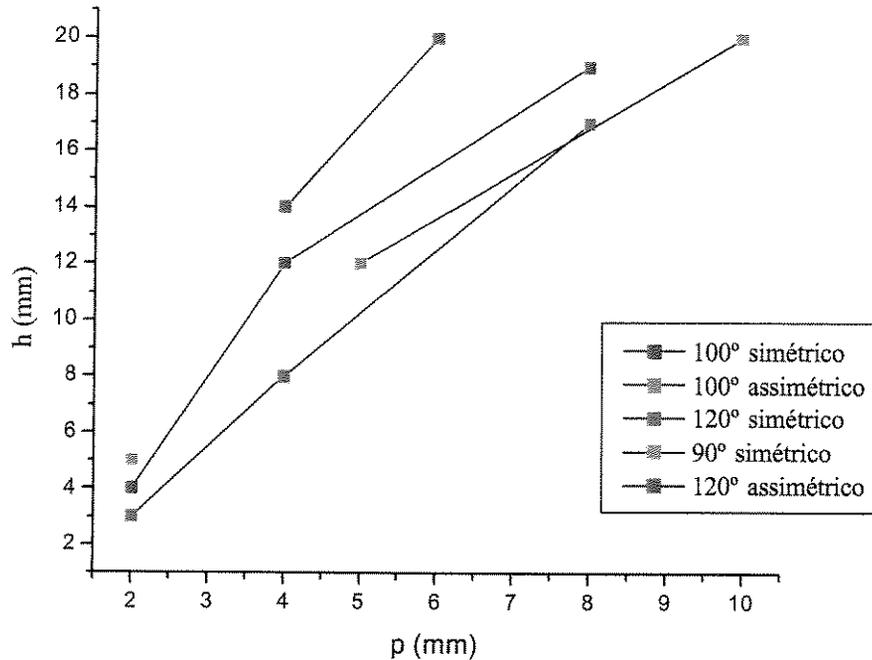


Fig. 63. Efeito da geometria do entalhe em “V” no crescimento do plano de inclusão fluída.

Os melhores resultados, ou seja, os menores valores de h/p ocorrem para as menores dimensões de p (p=2mm, para esta pesquisa), sendo que o aprimoramento se processa na seqüência de ângulos do entalhe de 90°, 100° e 120°. Para ângulos de corte 100°, a geometria assimétrica apresenta resultado superior em relação ao corte simétrico. Entretanto esta relação se inverte para os ângulos de 120°. Portanto, os resultados obtidos revelam que o entalhe em “V” de 120° simétrico apresenta os menores valores h/p no intervalo de valores de p estudados (p=2 ~ 8 mm). Uma análise mais detalhada sobre o mecanismo de crescimento do cristal a partir do entalhe será apresentada a partir de topografia de raios-X.

O efeito indesejável de aumento de h com a diminuição do ângulo do entalhe é representada na Fig. 64.

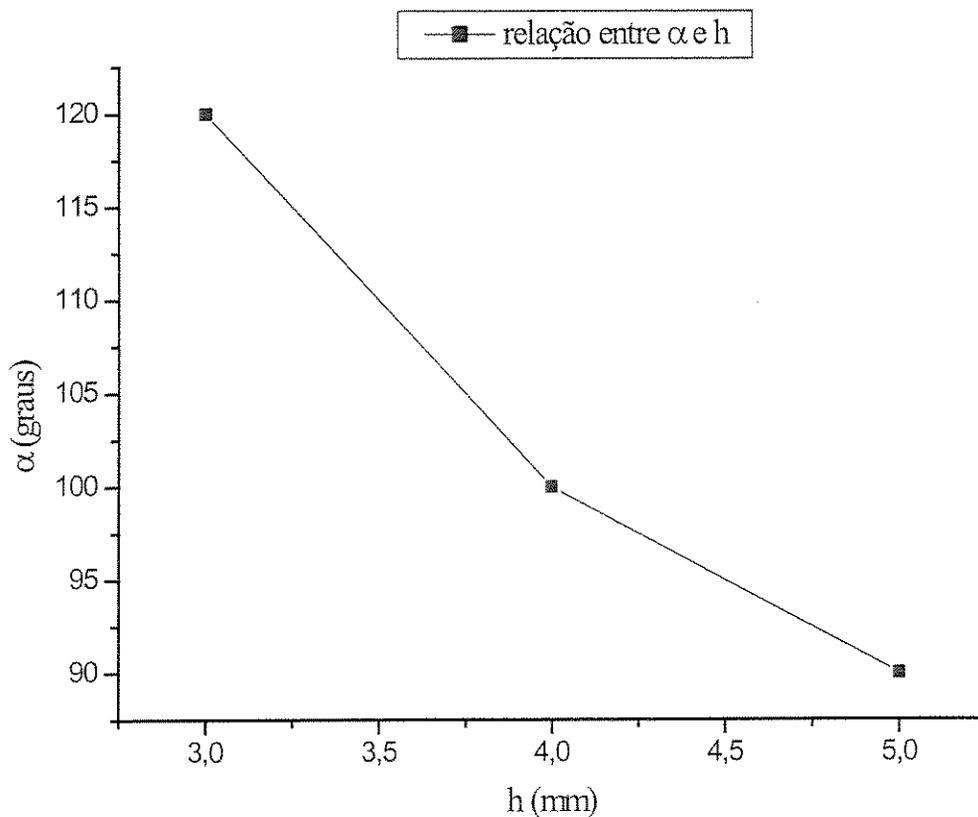


Fig. 64. Efeito do ângulo do entalhe em “V” com a altura do plano de inclusão fluída, na direção Z do quartzo sintético.

#### 4.2.2 Topografia de raios-X com fonte convencional

O mecanismo de crescimento hidrotérmico do quartzo sintético na região do entalhe em “V” da semente pode ser melhor entendido pela imagem topográfica da Fig. 65. A partir das bordas em “V”, o crescimento se processa em duas frentes paralelas as bordas, formando a região (a) e (b), que entretanto são separadas por uma interface formando uma região plana preenchida pela solução de crescimento (“plano de inclusão fluída”). Este conjunto de regiões crescidas a partir do entalhe em “V” forma um losango, que tem uma função fundamental no aprimoramento da perfeição cristalina do material: as linhas de discordâncias existente na semente indicadas na Fig. 65 por “c” e “d” ao se propagarem para a região (a), mudam as direções de crescimento, até atingirem a região do “plano de inclusão fluída”, onde são eliminadas. Por apresentar esta função

de eliminar ou absorver o defeito do tipo linha de discordâncias, esta região contendo o “plano de inclusão fluída” será denominado região de “dislocation sinking” [92].

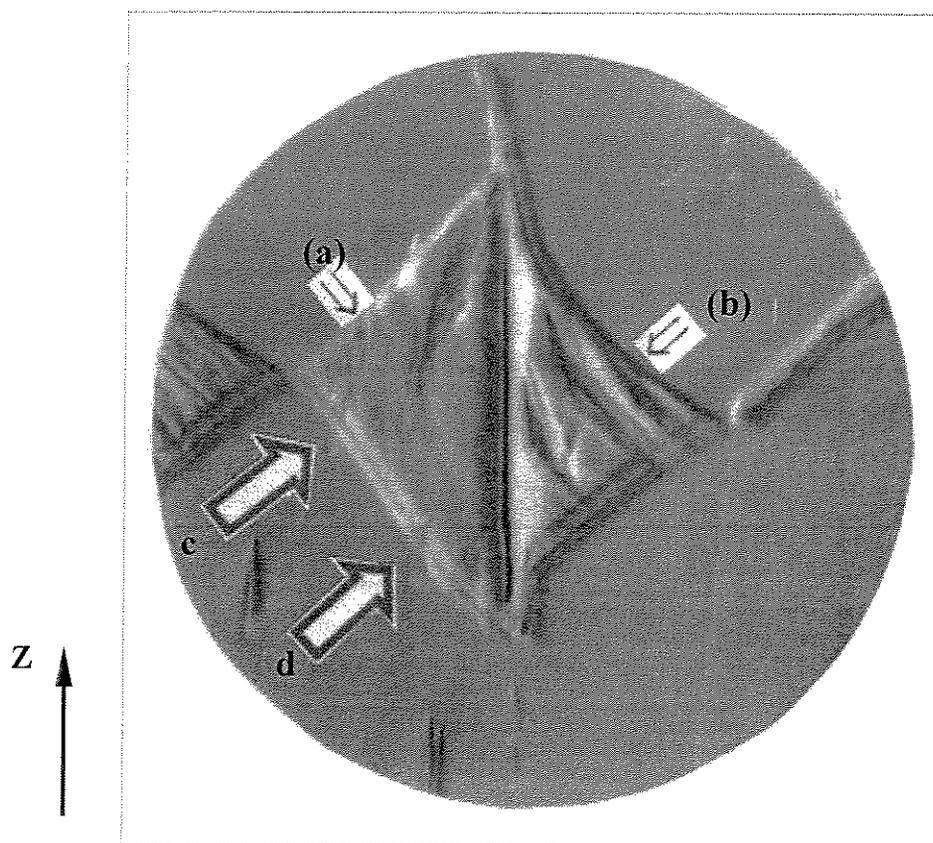


Fig. 65. Topografia de raios-X de um entalhe em “V” de 90° e o efeito de aprimoramento da perfeição cristalina.

Para melhor ilustrar este mecanismo de aprimoramento da perfeição cristalina, a Fig. 66 apresenta uma representação esquemática da seqüência de crescimento, onde: (a) a semente com entalhe em “V” contém linhas de discordâncias na direção vertical (linhas em azul), as quais sofrem uma mudança na direção de crescimento em concordância com a frente de crescimento do cristal na interface do entalhe (b); assim sendo, grande parte das discordâncias não eliminadas na região do “plano de inclusões fluídas” (representado pela linha vertical a partir do vértice do entalhe), tornando a região acima do losango um material de alta perfeição com um reduzido número de linhas de discordâncias (c).

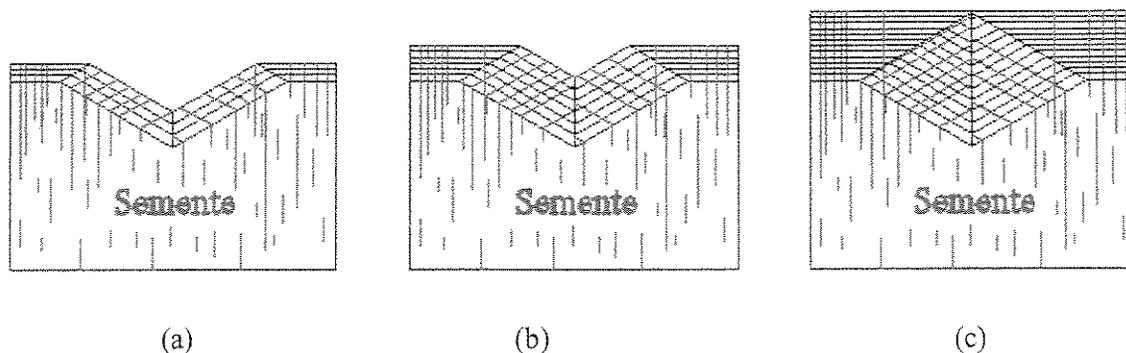


Fig. 66. Representação esquemática da seqüência de crescimento: (a) semente com corte em “V” contendo linhas de discordâncias; (b) na região de crescimento do entalhe, as linhas de discordâncias são eliminadas e (c) a região acima do entalhe forma materiais de alta perfeição.

#### 4.2.3 Semente com corte em “V” de ângulo assimétrico

Para se verificar a sistemática do crescimento usando entalhe em “V” de ângulo assimétrico, analisou-se as topografias do quartzo sintético com  $100^\circ$  (QS#04) e  $120^\circ$  (QS#06), e foram obtidas imagens topográficas das reflexões  $(20\bar{2}0)$  em amostra de placas Y. A amostra com entalhe em “V” com  $100^\circ$  e 2 graus de assimetria em relação ao eixo Z ( $\alpha_1 = 52^\circ$  e  $\alpha_2 = 48^\circ$ , de acordo com a Fig. 62), apresentou uma redução da área da região (b), na qual foi observada uma menor quantidade de linhas de discordâncias no quartzo crescido comparado-se com a região de crescimento (a) (Fig. 67). As linhas de discordâncias indicadas por “c” e “d”, mostram mudança na direção de propagação, seguindo em direção ao plano de inclusão fluída e resultando na sua extinção deste defeito (Fig. 68). A partir da topografia da Fig. 67, a densidade de linhas de discordâncias na região da semente, foi estimada em  $\sim 27$  linhas/cm<sup>2</sup>. E na região do crescimento observou um decréscimo para  $\sim 15$  linhas/cm<sup>2</sup>, o que equivale a um fator de aprimoramento de 44%.

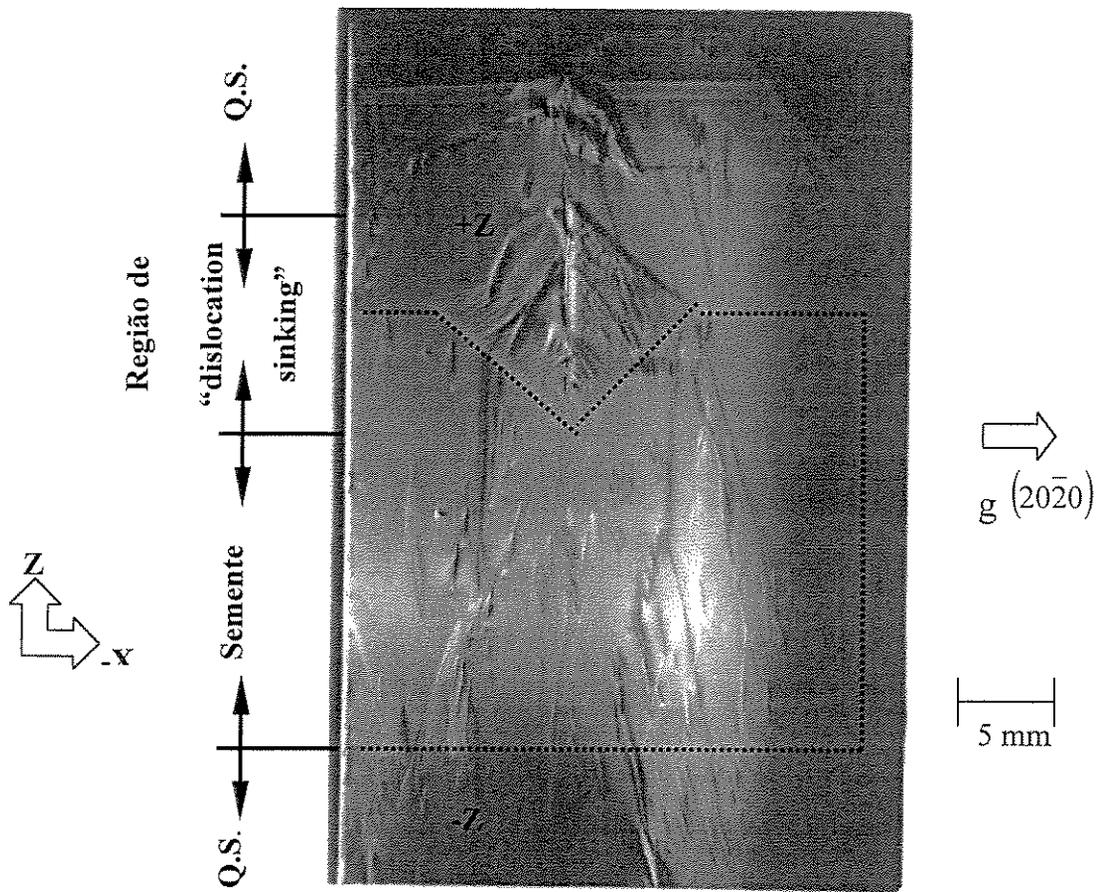


Fig. 67. Topografia de raios-X de uma semente com entalhe de 100° assimétrico.

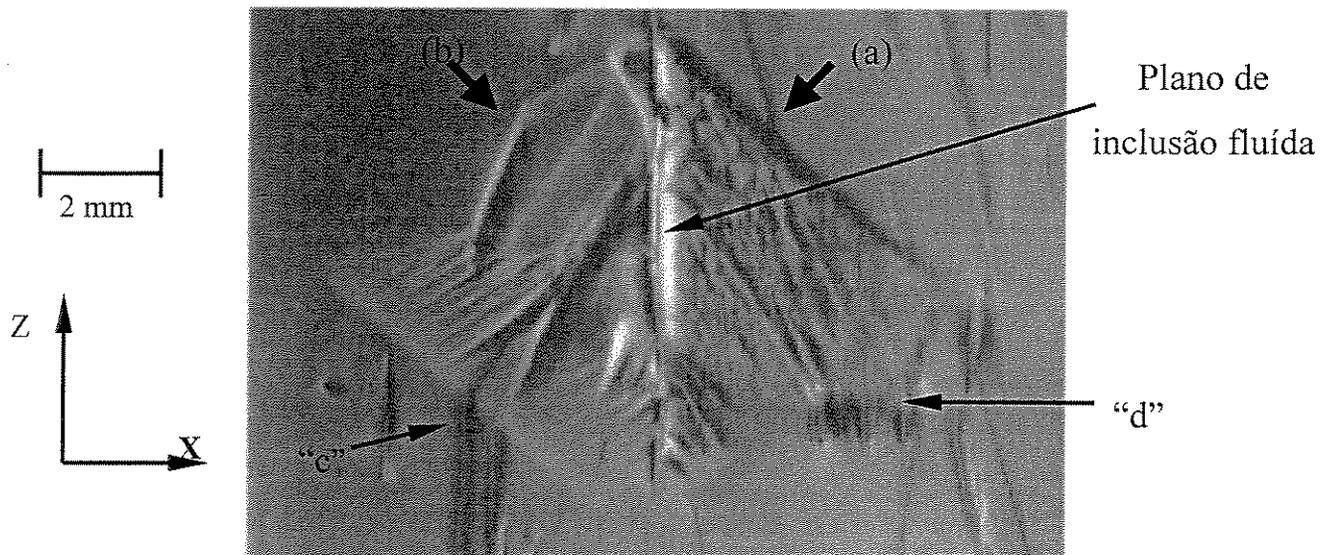


Fig. 68. Detalhe do entalhe em "V" da Fig. 71, onde se observa o processo de eliminação das linhas de discordâncias "c" e "d".

A Fig. 69 apresenta a topografia de raios-X da amostra com corte de  $120^\circ$  assimétrico com desvio de  $20^\circ$  em relação ao eixo Z ( $\alpha_1 = 80^\circ$  e  $\alpha_2 = 40^\circ$ ). Na região (b) que possui o ângulo  $\alpha_1 = 80^\circ$  observa-se que algumas linhas de discordâncias são direcionadas para o plano de inclusão fluída, mas grande parte se propaga preferencialmente ao longo da direção Z. Devido a este efeito não se observou o esperado processo de eliminação de linhas de discordâncias para a região (b) desta geometria. Observou-se entretanto uma diminuição das linhas de discordâncias na região da semente de  $\sim 35$  linhas/cm<sup>2</sup>, para 15 linhas/cm<sup>2</sup> na região do quartzo sintético logo acima da região (a), correspondendo a um aprimoramento de 50%. Na região do “dislocation sinking” observou-se o “plano de inclusão fluída” com inclinação de  $20^\circ$ , correspondendo ao ângulo inicial de assimetria. Da mesma forma, a amostra com o entalhe de  $100^\circ$  assimétrico apresentou uma inclinação no plano de inclusão fluída em torno de  $2^\circ$ . Esses resultados mostram que a inclinação do plano de inclusão fluída está relacionada ao ângulo de assimetria do entalhe em “V” (Fig. 70). Estes resultados indicam que o ângulo de corte em “V” tem influência no aprimoramento cristalino, ou seja dependendo do ângulo as discordâncias são mais facilmente desviadas para o plano de inclusão fluída.

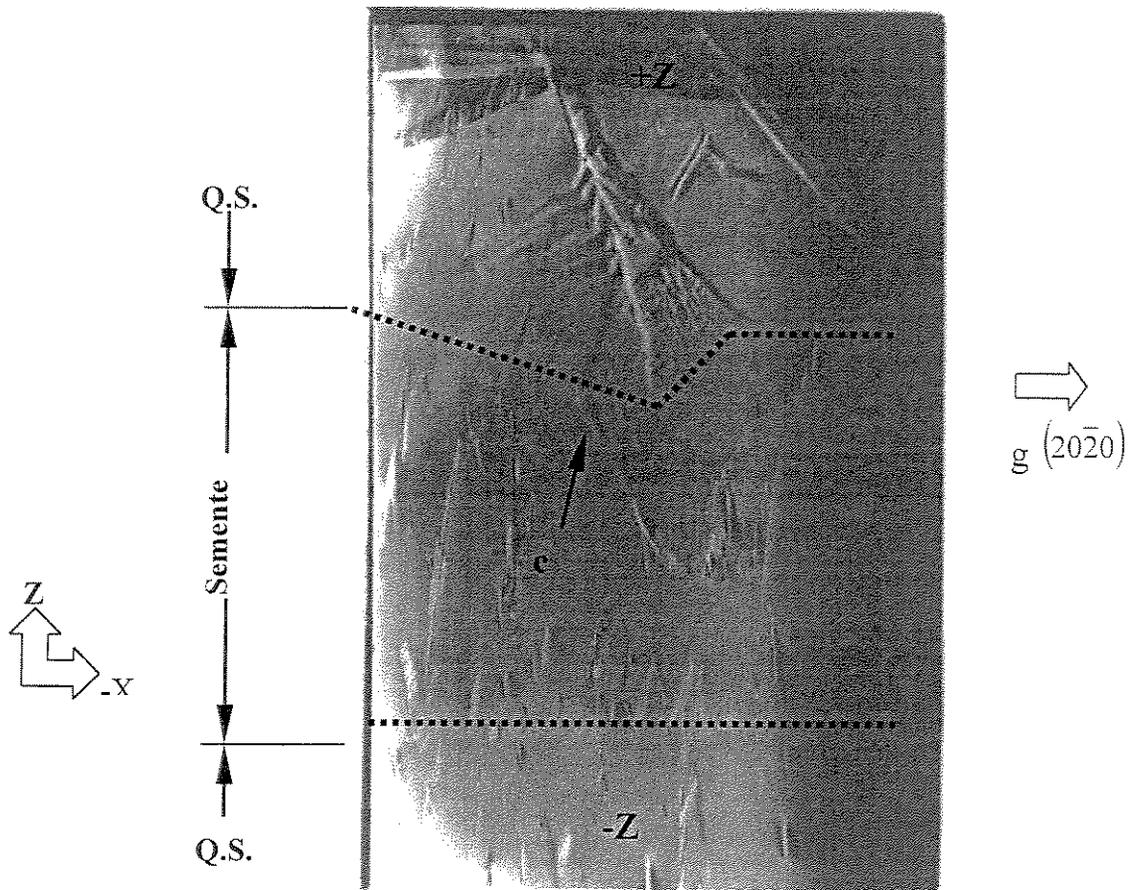


Fig. 69. Topografia de raios-X de quartzo sintético crescido com semente de 120° assimétrico.

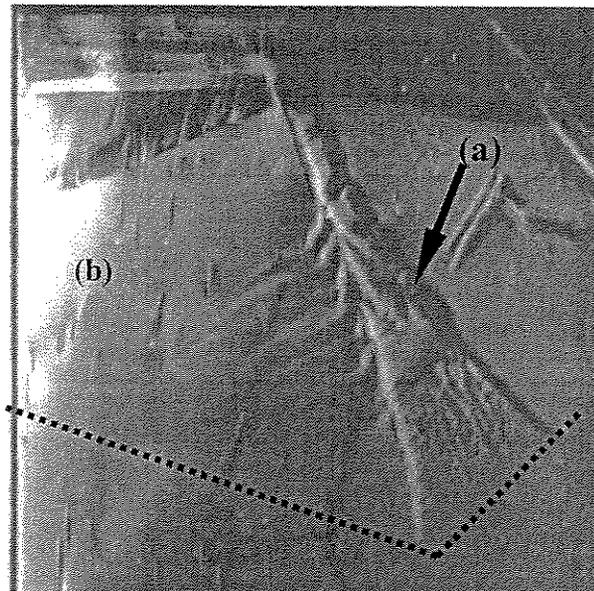


Fig. 70. Detalhe do corte em “V” do quartzo sintético QS#02, de 120° assimétrico e 4 mm profundidade.

#### 4.2.4 Semente com corte em “V” de ângulo simétrico

A Fig. 71, mostra a imagem topográfica de raios-X reflexão ( $20\bar{2}0$ ), obtida a partir de uma placa de corte Y (quartzo sintético, G230078#01) crescido a partir de uma semente com ângulo de  $100^\circ$  simétrico. Na imagem em maior detalhe do corte em “V” (Fig. 72), pode-se observar linhas de discordâncias contidas no interior da semente, com média de contagem de  $\sim 32$  linhas/cm<sup>2</sup>, que decresce efetivamente para  $\sim 12$  linhas/cm<sup>2</sup>, o que corresponde a um fator de aprimoramento de 58%.

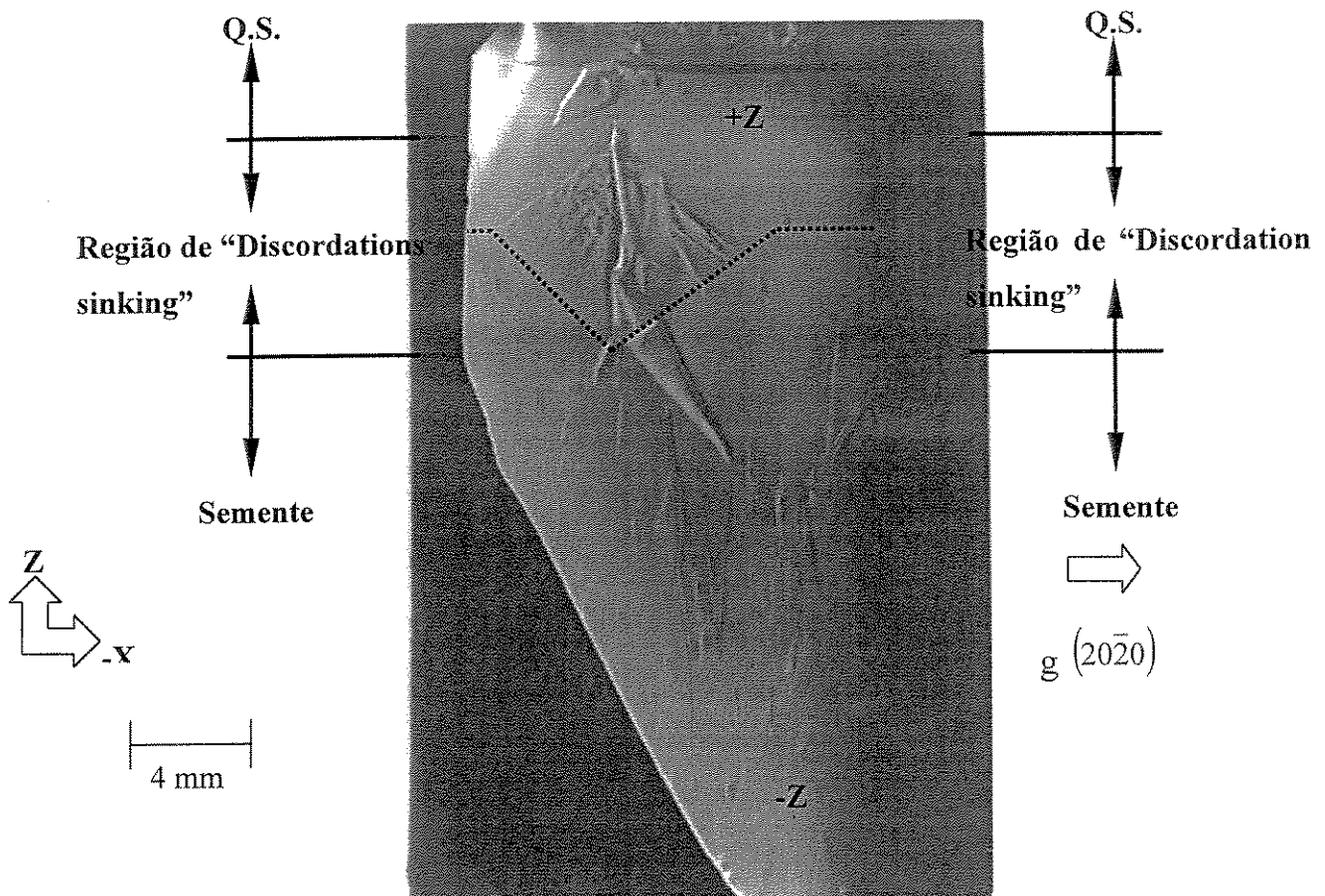


Fig. 71. Topografia de raios-X quartzo sintético com sementes de corte em “V” de  $100^\circ$  simétrico.

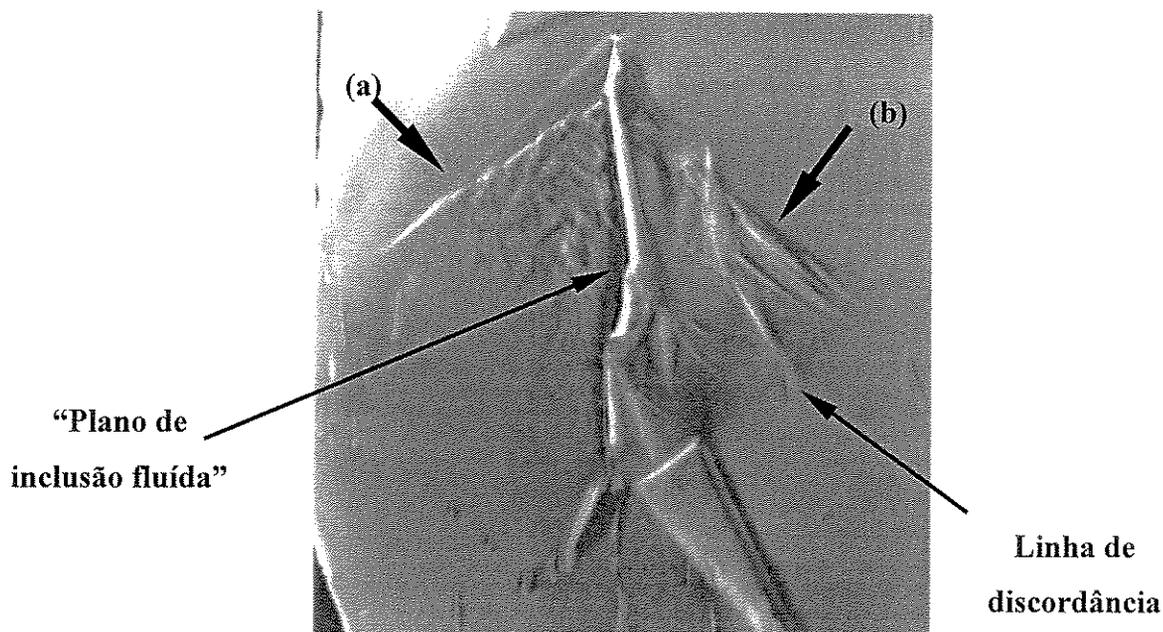


Fig. 72. Detalhe do corte em “V”, profundidade 4 mm e ângulo de 100° simétrico.

A Tabela 4 apresenta o resultado de um aprimoramento em termos de linhas de discordâncias por topografia de raios-X usando fonte convencional de radiação.

Tabela 4. Resultados da topografia de raios-X utilizando fonte convencional.

Amostra	Ângulo	Simetria	Discordância/cm <sup>2</sup> na semente	Discordância/cm <sup>2</sup> acima do entalhe	Redução do nível discordância
QS#04	100°	Assimétrico de 2°	27±4	15±2	43%
QS#02	120°	Assimétrico de 20°	35±4	15±2	57%
QS#03	100°	Assimétrico de 2°	42±4	18±2	55%
QS#06	120°	Assimétrico de 20°	30±4	19±2	30%
QS#01	100°	Simétrico	32±4	12±2	60%

Analisando as imagens topográficas obtidas por topografia de raios-X com fonte convencional temos uma caracterização da sistemática da eliminação de defeitos do tipo linhas de

discordâncias utilizando o corte em “V” com diferentes tipos de ângulos, profundidade de corte e assimetria de ângulos.

Caracterizou-se as regiões denominadas de “dislocation sinking” e a suas correlação com setores presentes em topografia de sementes com corte  $\xi_4$  e S. Analisada a influência do ângulo na dimensão do plano de inclusão fluída, conclui-se que à medida que o ângulo do entalhe aumenta a dimensão do plano de inclusão diminui.

Empregando a técnica de topografia raios-X caracterizou-se linha de discordâncias e o mecanismo de eliminação nos setores de crescimento do entalhe em “V” das sementes. Conseguiu-se observar o aprimoramento cristalino, ou seja, verificou-se a redução do número de linhas de discordâncias da semente em relação ao material crescido. O fator de aprimoramento (redução das linhas de discordâncias) obtido através das topografias de raios-X foi de 30 a 60%, dependendo da geometria do entalhe.

#### **4.2.5 Topografia Laue com radiação síncrotron, SPring-8, Japão**

Amostras de quartzo sintético com diferentes entalhes em “V”, com diferentes ângulos, foram analisadas por topografia Laue utilizando a fonte de radiação síncrotron de altíssima brilhância no SPring-8, Japão. Essa análise forneceu informações precisas da sistemática de crescimento dos entalhes em “V”. Devido a alta energia ( $E = 8\text{GeV}$ ) do Spring-8, o espectro de radiação utilizada na linha de luz BL-28B2 dispunha de energia efetiva próximo a 30 keV. Nesta condição, foi possível expor amostras com espessuras de 5 a 30 mm, permitindo obter imagens de maior representabilidade e melhor estatística de defeitos. Foram utilizados as seguintes parâmetros experimentais: corte da amostra no plano Y, dimensão do feixe 0.5 mm (A) e 10 mm (L), distância filme amostra 420 mm, amostra posicionada com a face do plano Y com rotação de  $15^\circ$  anti-horário em relação ao eixo X, conforme o esquema da Fig. 73.

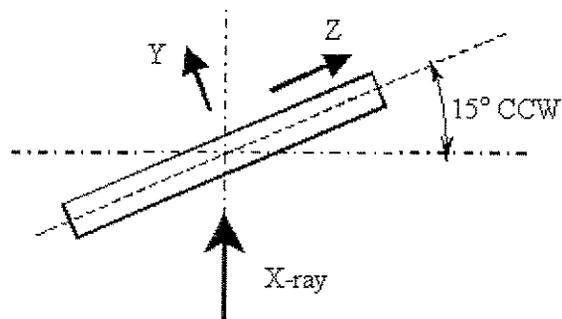


Fig. 73. Figura esquemática do posicionamento da amostra em relação ao feixe incidente.

Nestas condições, as reflexões Laue (“Laue spot”) para amostras registradas num filme para raios-X é apresentada na Fig. 74.

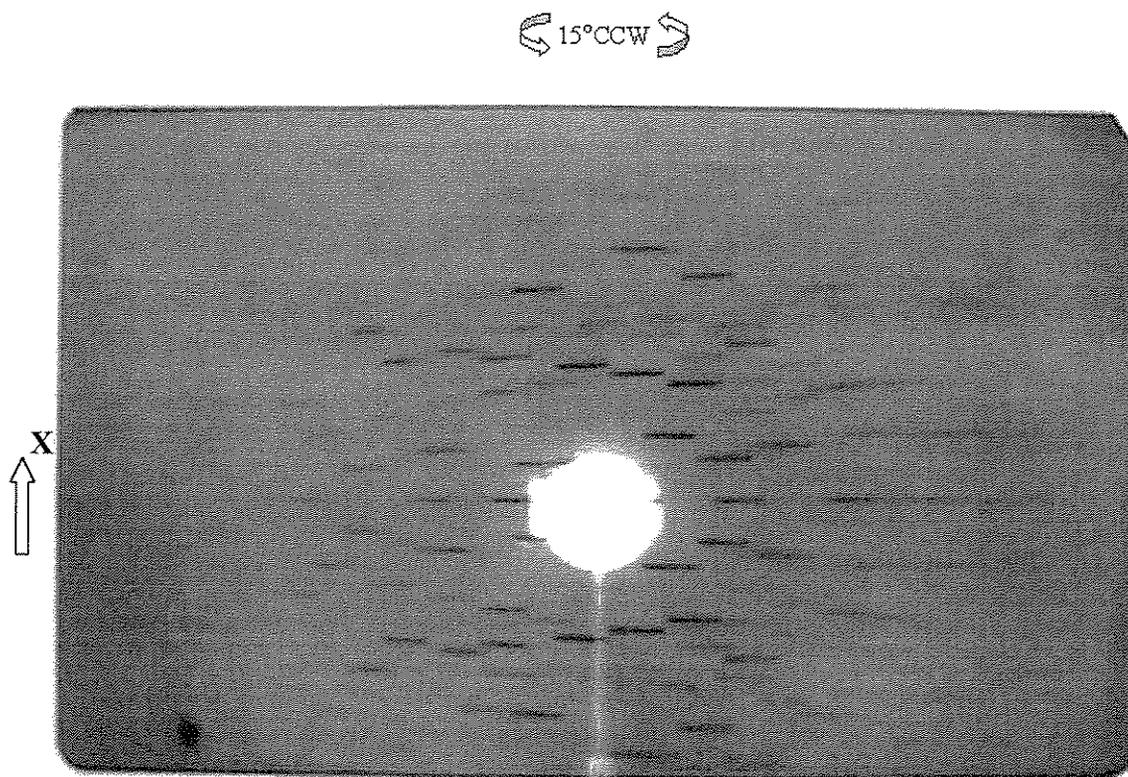


Fig. 74. Reflexão Laue do quartzo sintético, com sementes de corte em “V” de 120° simétrico.

A partir desta imagem das reflexões Laue pode-se seleccionar qual setor possui o “spot” com melhor resolução e realizar uma exposição mantendo um movimento de varredura (amostra + filme) no eixo vertical para se obter uma maior área de exposição.

#### 4.2.6 Semente com uma seqüência de cortes em “V” de ângulo simétrico

Para se verificar a sistemática do crescimento usando entalhe em “V” de ângulo simétrico de  $120^\circ$  analisou-se a amostra de quartzo sintético (QS#09), o qual é ilustrado na Fig. 75. Partindo de uma placa Y com espessura de 6,4 mm, realizou-se a topografia posicionando a amostra com um ângulo de  $30^\circ$  anti-horário em relação ao feixe.

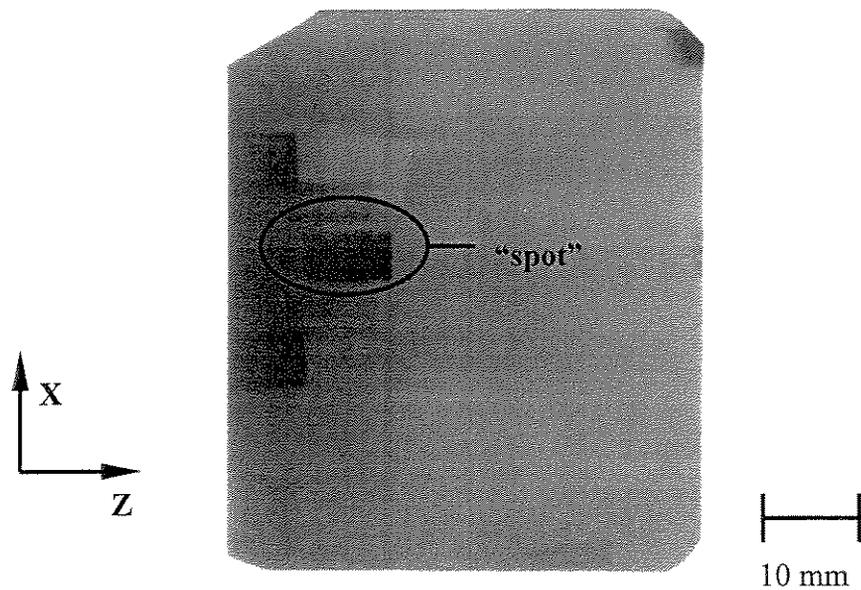


Fig. 75. Topografia Laue do cristal sintético QS#09, com entalhe em “V” de  $120^\circ$  simétrico.

Baseado na topografia Laue acima realizou-se uma seleção do melhor “spot”, (reflexão com melhor contraste e resolução) ampliando-se a imagem selecionada de acordo com a Fig. 76.

A Fig. 76, mostra a imagem do “spot”, escolhido por ter uma melhor resolução e contraste. Ao analisar a imagem verifica-se uma linha de discordâncias vista em três planos, isto é devido à espessura da placa Y, fornecendo uma idéia melhor da propagação das linhas de discordâncias. A partir de uma contagem de linhas de discordâncias na semente obteve-se uma média de 40 linhas/cm<sup>2</sup>. Comparando-se com a região de quartzo crescido logo acima do entalhe que apresentou em média de 10 linhas/cm<sup>2</sup>, ou seja, uma redução de 75%.

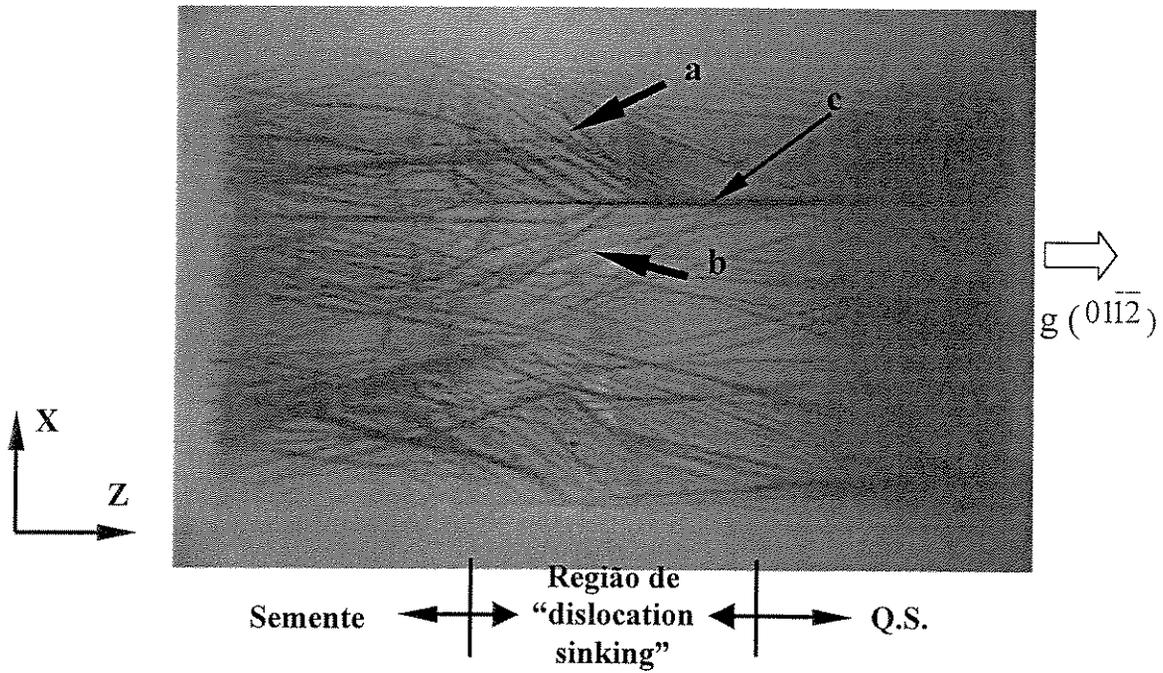


Fig. 76. Imagem ampliada do “spot” da topografia Laue do entalhe em “V” com linhas de discordâncias.

Para a indexação dos “spots” utilizou-se a metodologia descrita no item 3.5.3, utilizando-se do plano  $(010\bar{1}07)$ . Foi possível obter a simulação da topografia Laue, e indexar os “spots” de maior qualidade, comparando o resultado da simulação da Fig. 77, com o filme de raios-X.

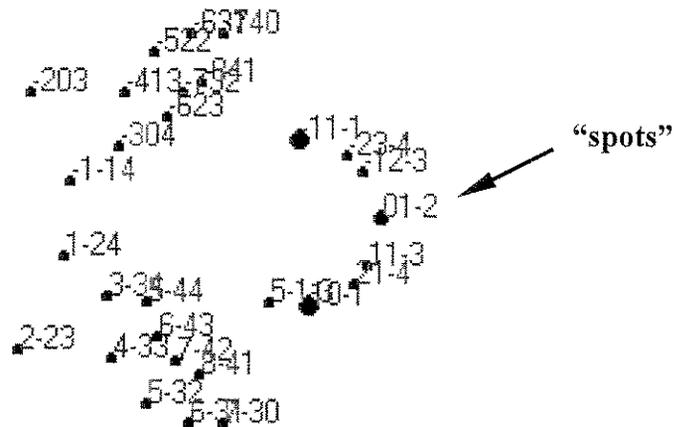


Fig. 77. Parte da imagem obtida por simulação.

Verificou-se a validade desta indexação, através do cálculo teórico, utilizando-se da fórmula do item 3.5.3, com os resultados obtidos experimentalmente. A indexação do “spot” teve

como resultado o plano ( $01\bar{1}2$ ), sendo esta difratada pelo comprimento de ondas de 0.16 Å. Após observar o resultado do efeito de uma semente com corte em “V” de 120° simétrico, pôde-se comparar o resultado com a semente com entalhe em “V” de 100° simétrico. A Fig. 78, apresenta a imagem topográfica da amostra QS#08, obtida a partir de uma placa com espessura de 5,5 mm e retirado do cristal de quartzo sintético crescido a partir de uma semente com entalhes em “V” com ângulos de 100° simétricos. Amostra foi posicionada com a face do plano Y na posição de 36° anti-horário em relação ao eixo X.

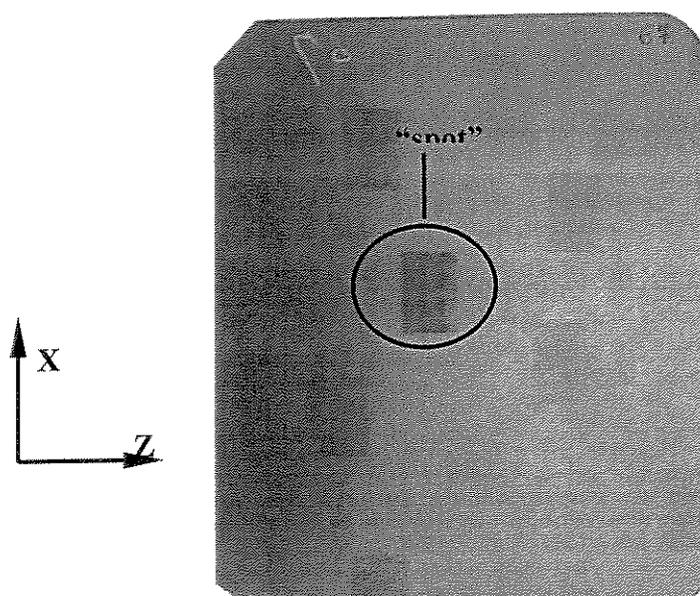


Fig. 78. Topografia Laue da semente QS#08 com entalhes de 100° simétrico.

A partir de uma contagem de linhas de discordâncias na semente obteve-se um valor médio de 93 linhas/cm<sup>2</sup>. Comparando-se com a região de quartzo crescido logo acima do entalhe, este apresentou um valor médio de 50 linhas/cm<sup>2</sup>, que corresponde a uma redução de 46% no nível de discordâncias. Na Fig. 79 pode se observar em destaque o “spot” selecionado com a imagem do entalhe, indicado por “c” a inclusão fluída formada pelo encontro destas duas regiões (a) e (b).

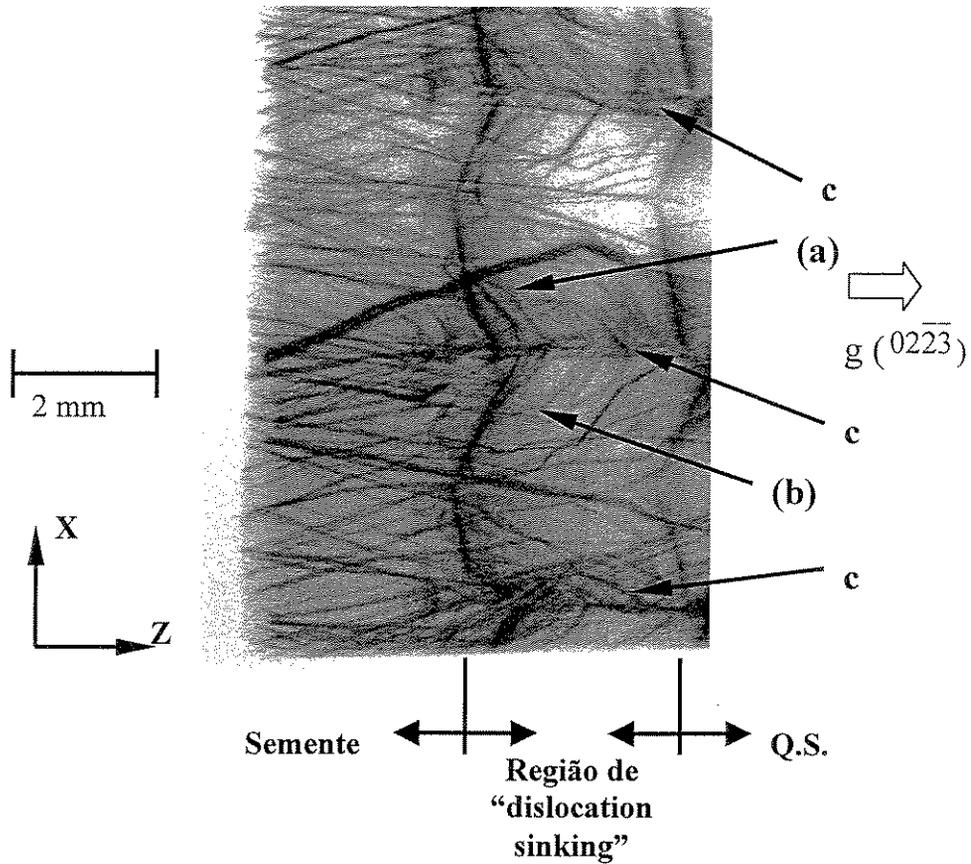


Fig. 79. Imagem por topografia Laue no Spring-8 mostrando uma seqüência de entalhes de 120°.

Para a indexação dos “spots” utilizou-se a metodologia descrita no item 3.5.3, utilizando-se plano  $(088\bar{7})$ , conforme mostrado na Fig. 80.

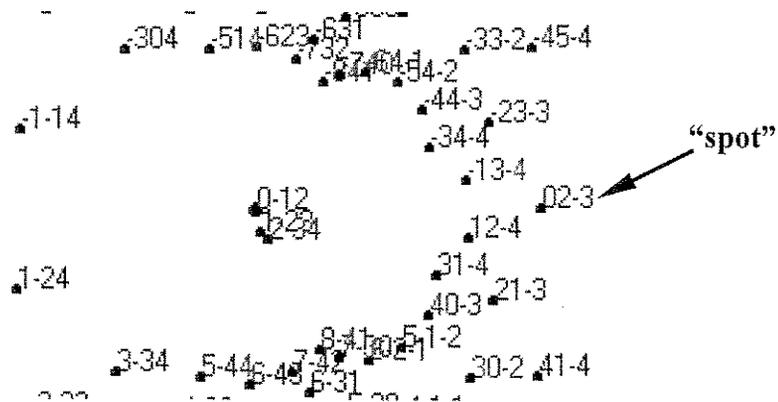


Fig. 80. Parte da imagem obtida por simulação, com a indexação do “spot” selecionado.

Na seqüência tem-se uma semente com corte em “V” de 90° simétrico, onde se pode comparar os resultados obtidos com as sementes com entalhes em “V” de 100° e 120° simétricos.

A Fig. 81, mostra a imagem do “spot”, obtida a partir da amostra com “V” de 90° com espessura de 7,1 mm. Amostra posicionada com a face do plano Y a 36° anti-horário em relação ao eixo X. A imagem mostra em detalhe o corte em “V”, observa-se que linhas de discordâncias contida no interior do losango, se propagam indo de encontro a um “vazio”, ou seja, um “plano de inclusão fluída”, tanto da região (a) como da região (b), observou-se entretanto uma diminuição das linhas de discordâncias na região da semente em relação ao quartzo sintético logo acima do entalhe, onde o mecanismo de fechamento do corte em “V”, que resultou no aprimoramento cristalino ficou em evidência, conforme Fig. 81. O “spot” foi gerado por reflexão do plano  $(02\bar{2}\bar{3})$  (metodologia descrita no item 3.5.3), e o comprimento de ondas de 0.16 Å.

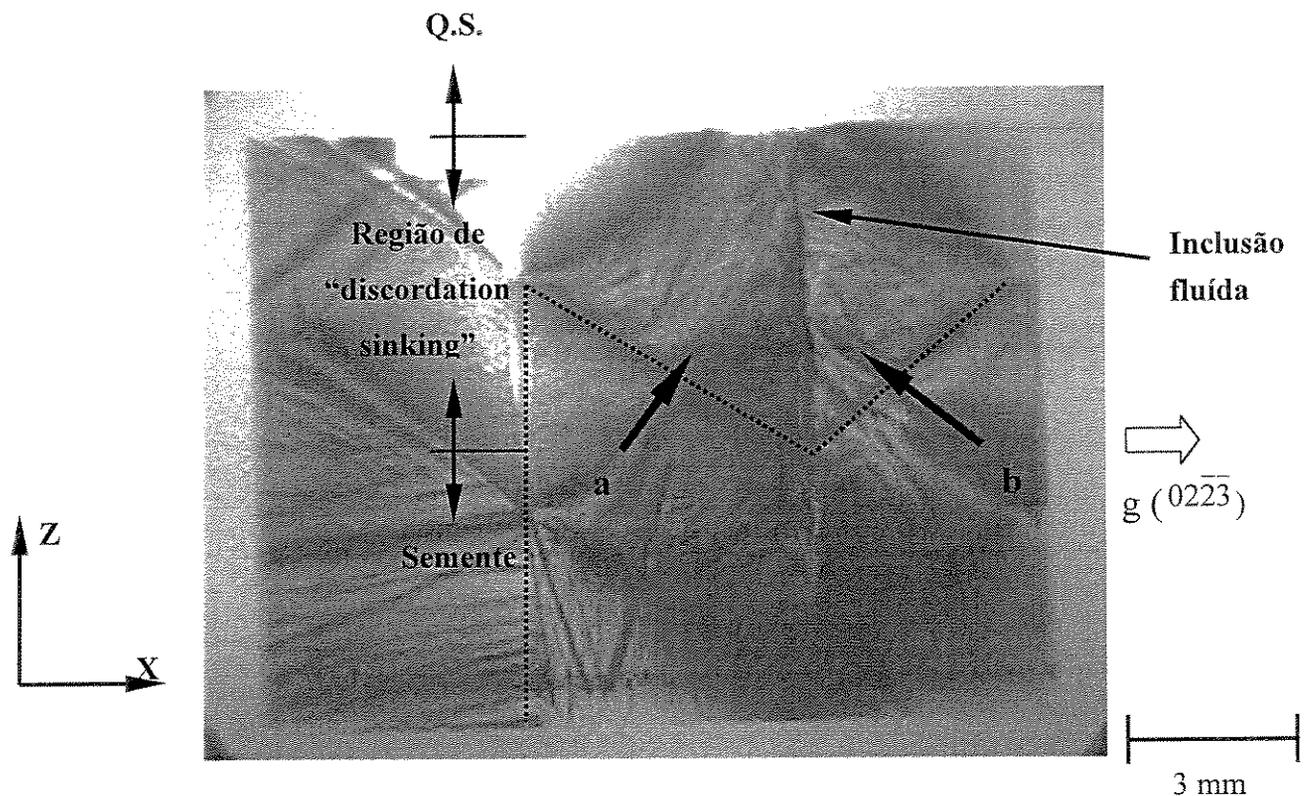


Fig. 81. Detalhe do entalhe em “V” de 90°, observa-se o “vazio” a partir do vértice.

A topografia Laue da amostra de quartzo sintético, QS#07, com espessura de 4,7 mm. A semente possui entalhe em “V” com ângulo de 90° simétrico com desvio de 8° ao longo do eixo Y, amostra posicionada com a face do plano Y com 30° horário em relação ao eixo X. A Fig. 82 observa-se na face sem o entalhe, as linhas de discordâncias se propagam sem alterar a direção de

propagação da semente para a região do quartzo crescido. Comparando-se as duas regiões de quartzo crescido, acima do entalhe “d” e da face sem entalhe “c”, observa-se o aprimoramento cristalino da região “d” de 110 linhas/cm<sup>2</sup> para 52 linhas/cm<sup>2</sup>, a região “c” o nível se manteve próximo da semente 107 linhas/cm<sup>2</sup>, isto demonstra o aprimoramento de 52%. O índice do “spot” (metodologia descrita no item 3.6.3) que é uma reflexão do plano ( $02\bar{2}3$ ) e do comprimento de ondas de 0.10 Å.

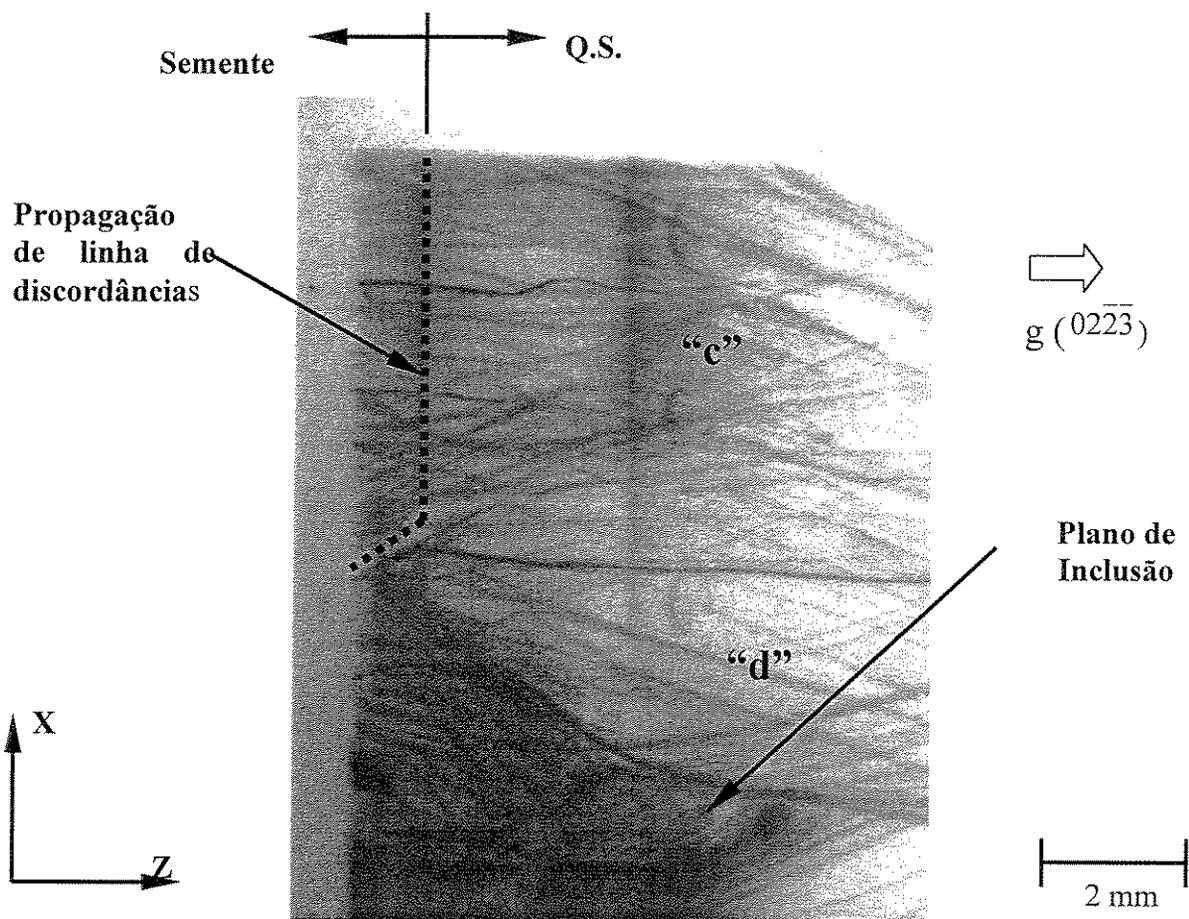


Fig. 82 “Spot” da semente QS#07, entalhe em “V” de 90° mostrando a interface sem o entalhe com propagação de normal das linhas de discordâncias.

A Tabela 5 mostra um resumo dos resultados do aprimoramento em termo de linhas de discordâncias por topografia Laue utilizando a radiação síncrotron (Spring-8, Japão) de todas as amostras analisadas.

Tabela 5. Resultados da topografia Laue

Amostra	Característica	h (mm)	Razão h/p	Linhas/cm <sup>2</sup> (semente)	Linhas/cm <sup>2</sup> (quartzo crescido)	Aprimoramento (%)
QS#09	120° simétrico	10	2	40±4	10±2	75
QS#08	100° simétrico	15	3	93±5	50±3	54
QS#07	90° simétrico	5	2	110±5	54±3	51
QS#02	120° assimétrico	16	3.3	100±5	65±3	35

As imagens obtidas pela topografia Laue no SPring-8 apresenta uma excelente resolução e alto contraste, o que possibilita observar com grande detalhe a interface entre a semente e o cristal crescido, e em especial, o mecanismo de eliminação das linhas de discordâncias, onde estas se propagam da semente para a região de crescimento (a partir do entalhe), e são desviadas em direção ao “plano de inclusão fluída”, no qual são eliminadas., Verificou-se também que a geometria de corte da semente influi diretamente no resultado do aprimoramento. Ao comparar diversos parâmetros da geometria do entalhe, tais como, a profundidade do entalhe (p), altura do “plano de inclusão fluída” (h), o ângulo de corte simétrico ( $\alpha$ ), e os ângulos de corte assimétrico ( $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ ), foi possível de se obter as condições de otimização do fenômeno de aprimoramento da qualidade cristalina em quartzo sintético. A utilização de sementes com  $\alpha$  simétrico de 90°, 100° e 120° resultou num fator de aprimoramento de 51%, 54% e 75%, respectivamente. Entretanto, para  $\alpha = 120^\circ$  assimétrico ( $\alpha_1=80^\circ$  e  $\alpha_2=40^\circ$ ), o fator de aprimoramento é somente de 35%, em virtude da “fuga” de uma parcela considerável de linhas de discordâncias na região de crescimento do entalhe  $\alpha_1=80^\circ$ . Como conseqüência, pode-se prever que para valores superiores a um certo limite ( $\alpha \sim 70^\circ$ ), o entalhe em V já não seria efetivo para conter a propagação dos defeitos de linhas de discordâncias.

Comparando os resultados da topografia com fonte convencional e a topografia com fonte de radiação síncrotron de alta brilhância, observou-se algumas particularidades relevantes, como por exemplo, a densidade média das linhas de discordâncias nas sementes foi de 33 e 85 linhas/cm<sup>2</sup> para as medidas realizadas com fonte convencional e no SPring-8, respectivamente. Este resultado comprova que a espessura da amostra de 20 a 80 vezes maior (espessura de 6 a 30 mm no SPring-8, em comparação com

espessura de 300  $\mu\text{m}$  para a fonte convencional) é um fator decisivo para se obter uma estatística muito melhor dos defeitos, e determinar com precisão superior a densidade de defeitos.

#### 4.2.7 Topografia Laue, LNLS - Brasil

Amostras de quartzo sintético com diferentes entalhes em “V” e com diferentes ângulos, foram analisadas por topografia Laue utilizando a fonte de radiação síncrotron no “beamline” XRL do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, Brasil. Os resultados obtidos serão tratados a seguir.

Para as amostras analisadas, foram utilizados os seguintes parâmetros experimentais: corte da amostra no plano Y, dimensão do feixe 3 x 10 mm (altura x largura), distância filme/amostra de 80 mm e amostra posicionada com a face do plano Y girada em 15° anti-horário em relação ao eixo X. A Fig. 83 apresenta a topografia Laue da amostra QS#10, e mostra um conjunto de “spots” caracterizando um padrão Laue de uma placa Y  $[01\bar{1}0]$ . Na imagem da Fig. 84 é mostrado um “spot”, gerado pela reflexão do plano  $(01\bar{1}\bar{5})$ , neste “spot” verifica-se a presença de linhas de discordâncias originária da semente que se propagam para a região do quartzo crescido.

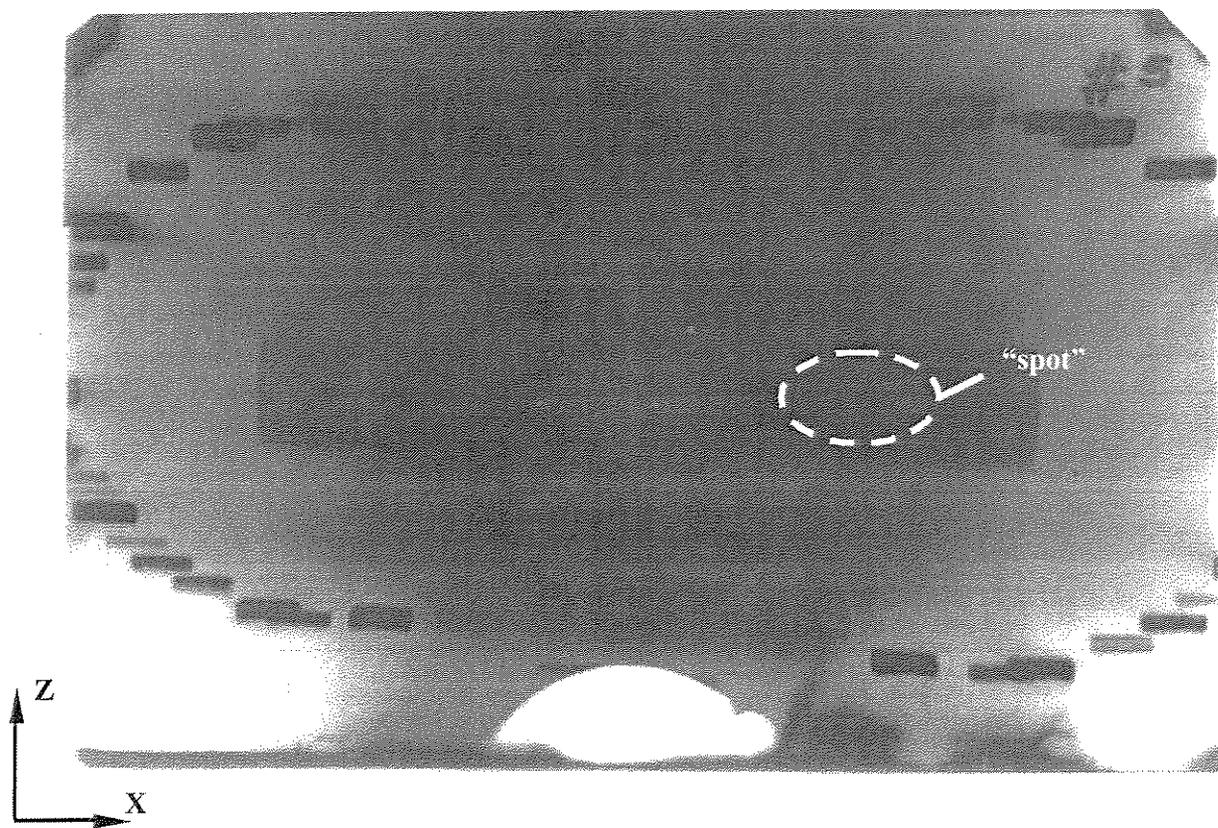


Fig. 83. Topografia Laue no LNLS do cristal sintético QS#10.

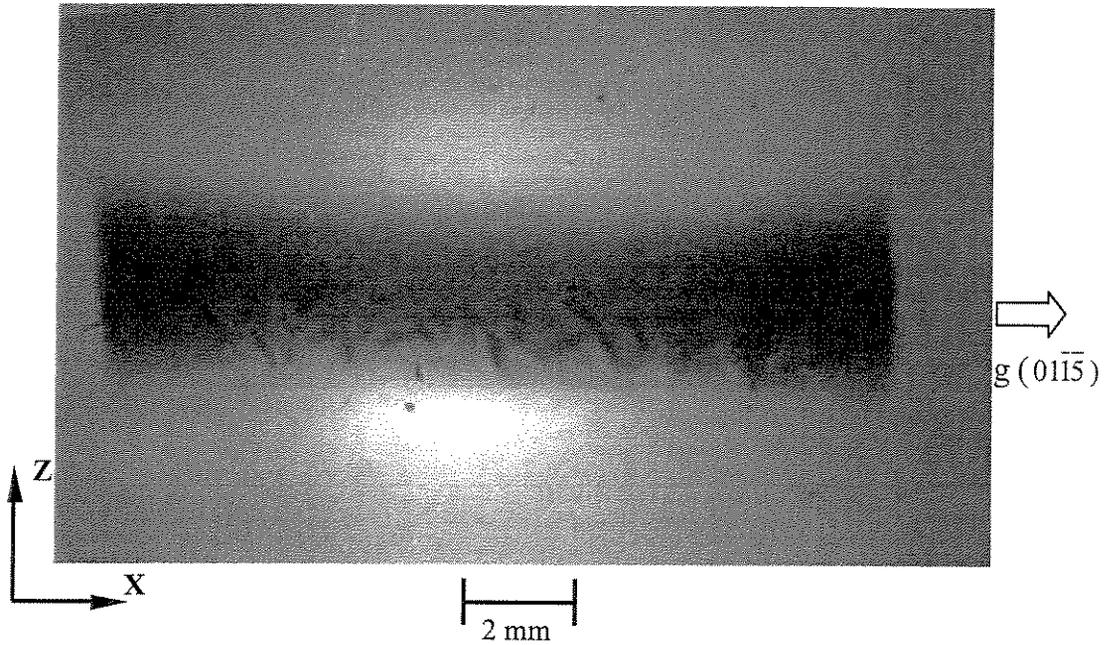


Fig. 84. Imagem do “spot” obtido utilizando a radiação síncrotron do LNLS.

Devido ao fato de ser a primeira experiência de topografia Laue no LNLS, Brasil, obteve-se “spots” visualizando-se linhas de discordâncias contidas no interior do cristal de quartzo. Baseado nestes resultados, a aplicação desta técnica de topografia Laue no LNLS poderá abrir novas perspectivas ao ramo da pesquisa utilizando esta poderosa ferramenta, a topografia Laue de radiação síncrotron no Brasil.

## Capítulo 5

### Conclusões e sugestões para futuros trabalhos

#### 5.1 Conclusão

A partir dos resultados obtidos no presente estudo com cristais de quartzo natural e sintético, conclui-se que:

O primeiro dado conclusivo é a relação entre a altura ( $h$ ) do “plano de inclusão fluida” e a profundidade ( $p$ ) do entalhe, ou seja, os menores valores de  $h/p$  ocorrem para as menores dimensões de  $p$  ( $p=2\text{mm}$ , para esta pesquisa), sendo que à medida que o ângulo do entalhe aumenta a altura do “plano de inclusão fluida” diminui. O aprimoramento se processa na seqüência de ângulos do entalhe de  $90^\circ$ ,  $100^\circ$  e  $120^\circ$ . Ângulos de cortes simétricos apresentaram um resultado superior em relação ao corte assimétrico, com exceção do ângulo de  $100^\circ$ . Os resultados obtidos revelam que o entalhe em “V” de  $120^\circ$  simétrico apresenta os menores valores  $h/p$  no intervalo de valores de  $p$  estudados ( $p=2 - 8 \text{ mm}$ ).

A técnica de topografia de raios-X possibilitou uma análise detalhada da geração, propagação e eliminação das linhas de discordâncias. Permitiu o esclarecimento do mecanismo de eliminação das linhas de discordâncias nos setores de crescimento do entalhe em “V” das sementes. Conseguiu-se observar o aprimoramento cristalino, ou seja, a redução do número de linhas de discordâncias da semente em relação ao material crescido pelo processo de eliminação devido ao “gap” criado pela região de “inclusão fluida” (“dislocation sinking”). O fator de

aprimoramento obtido através das topografias Laue com radiação síncrotron (SPring-8) foi de 35 a 75%, dependendo da geometria do entalhe.

Na topografia utilizando fonte convencional a baixa energia impede a exposição de amostras espessas. No presente experimento utilizou-se espessuras de  $\sim 300\mu\text{m}$  para radiação de  $\text{CuK}\alpha$ . Por outro lado, com radiação síncrotron no SPring-8, foi possível de se trabalhar com espessuras de 20 a 80 vezes superior, gerando uma imagem de alta resolução, praticamente em três dimensões. A estatística de contagem das linhas de discordâncias mostrou um resultado surpreendente: o valor médio da densidade de discordâncias das sementes de quartzo sintético foi de  $85 \text{ linhas/cm}^2$  em comparação com  $33 \text{ linhas/cm}^2$  obtidas pela topografia convencional.

O processo de crescimento hidrotérmico a partir de sementes com entalhe em “V”, resultou numa relevante melhoria da perfeição cristalina, obtendo-se em alguns casos, aprimoramentos de um material CLASSE 3 para CLASSE 1, considerada de qualidade suprema.

A caracterização do monocristal gigante de quartzo natural usando uma série de metodologias indicou a presença de diversos tipos de defeitos típicos: inclusões fluidas, geminados ópticos (compostos por contornos de regiões de quartzo de simetria “direito” e “esquerdo”), e geminados elétricos. Observou-se que a maior parte deste monocristal gigante apresenta simetria “direita”, de interesse prioritário para uso tem tecnologia de sementes para quartzo sintético. Eliminando-se as regiões com defeitos do bloco, obteve-se blocos gigantes de alta perfeição cristalina (grau piezoelétrico), com dimensões máximas de 305 mm (direção Y) e 150 mm (direção X).

## 5.2 Sugestões para trabalho futuros

Com o avanço da tecnologia de informação, faz-se necessário o uso de quartzo isento de linhas de discordâncias para a confecção de dispositivos piezoelétricos. A grande potencialidade do emprego da tecnologia de aprimoramento cristalino utilizando sementes com cortes em “V” na indústria, estimula o estudo desta metodologia. Baseados nos resultados positivos obtidos, uma sugestão para a continuidade deste trabalho é confeccionar uma semente extraída do quartzo aprimorado num primeiro ciclo de crescimento para o ciclo seguinte, utilizando a mesma metodologia de corte em “V”. Esta operação poderá ser repetida quantos ciclos forem necessários para transformar um material, por exemplo, de CLASSE 4 (número máximo de 300 linhas/cm<sup>2</sup>) para a CLASSE 1 (máximo de 10 linhas/cm<sup>2</sup>), ou até mesmo em um material isento de linhas de discordâncias.

## Capítulo 6

### Referências bibliográficas

- [1] Heising, R. A.; "Quartz Crystals for Electrical Circuits", Van Nostrand, Princeton – New Jersey, 1946, p. 145.
- [2] Cady, W.G., "Piezoelectricity, An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals", Dover Publ. Inc., New York, vol 1, 1964.
- [3] Ballman, A.A., and Laudise, R.A., "Hydrothermal Growth, The Art and Science of Growing Crystals", Ed. J.J. Gilman, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963, p. 231.
- [4] Yasuda, T. and Sunagawa, I., "X-ray topography study of quartz crystals twinned according to Japan twin law", Phys. Chem. Minerals, 8, 1982, p. 121.
- [5] Taki, S., in Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol 23, Pergamon Press, 1992, p. 313-339.
- [6] Departamento Nacional de Produção Mineral, "Sumário Mineral", vol 1, DNPM, 1999.
- [7] Johnson, C. R., "Quartz Crystal Industry Structure and Demand Forecast", 7<sup>th</sup> Quartz devices Conference and Exhibition, Eutonic Industries Association, Kansas City, MO, 1985.
- [8] Contrato de Concessão de Serviço Móvel Celular - Telesp N° 016/97 – DOTC/SFO/MC, pág.1, 1997.
- [9] Edital – "Agência Nacional de Telecomunicações" - N° 001/2000/SPV/ANATEL – Processo N° 53500007473, pág. 2, 2001.
- [10] Shinohara, A.H., and Suzuki, C.K., "Study of S-and  $\xi$ -Bar Synthetic Quartz by X-Ray Topography" International Frequency Control Symposium, 1996, p. 71-77.

- [11] Argonz, R.; "Estudo do processo de eliminação de "Etch-Channels" por eletrodifusão em quartzo sintético", Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, FEM, 1996, p.130.
- [12] Iwasaki, F., "Line Defects and Etch Tunnels in Synthetic Quartz", *Journal Of Crystal Growth*, 39: (2) 291-298, 1977.
- [13] Suzuki, C. K., Farias, C.R.L., Takiya, S. M., Kiss, J., "Tecnologia de Sementes para Quartzo Sintético", *Cerâmica* 32 (202), 1986, pp. 303-306.
- [14] Farias, C. R. L.; Silveira, C. R.; Takiya, S.; Kiss, J. e Suzuki, C. K.; "Crescimento e aprimoramento da junção de sementes em quartzo sintético", *Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, maio de 1987*, p. 373-387.
- [15] Zarka A., Lin L., "Study of Local Variations in Spacing and Orientation in A Z-Cut Plate of a Synthetic Quartz Crystal by X-ray Topography", *Journal Crystal Growth*, 61, (2) 397-405, 1983.
- [16] Voigt, D. E., Brantley, S. L., "Inclusions in Synthetic Quartz", *Journal of Crystal Growth*, 113: (3-4) 527-539, SEP 1991.
- [17] Suzuki, Carlos, K.; Zhang, X.W.; Ando, M.; Yoda, Y.; Kikuta, S., Hamaguchi, K.; Nagai, K. and Taki, S., "Synchrotron Radiation Topography of Thick Swept Quartz", *Proceeding of the 1995 IEEE International Frequency Control Symposium*, 1995, p. 679-684.
- [18] Lee Y. K., Bak R. H., Chung S.J., "The distribution of Inclusion in Synthetic Quartz", *Journal of Crystal Growth*, 182, (1-2) 81-85, DEC 1997.
- [19] Suzuki, C.K., and Torikai, D., "Estudo de Sementes para Quartzo Sintético" *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campinas – SP, dezembro, v.1, 1988*, p.436-438.
- [20] Suzuki C., Farias C., Iwasaki F.- "Estudo da cristalinidade de um cristal de quartzo por topografia de raio X". *Cerâmica*, 32 (202), Nov., 1986, p. 297 - 302.
- [21] Shinohara, Armando, H.; Zampieri, Paulo, R. and Suzuki, Carlos, K.; "Novel Technique Fast X Growth in Synthetic Quartz", *Proceeding of the 1998 IEEE International Frequency Control Symposium*, 1998.
- [22] Shinohara, Armando, H.; Iano, M. C.; Daidoji, S.; Suzuki, C. K. and Mikawa, Y.; *Characterization of Low Dislocation Synthetic Quartz Crystal Grown from a Highly*

- Distorted Seed by X-ray Topography”, IEEE International Frequency Control Symposium, 1999, aceito para apresentação.
- [23] Suzuki, C. K.; Tanaka, M. S.; Torikai, D. ; Iwasaki, F.; Anais do 39<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, vol II, 1995, p. 814-819.
- [24] Suzuki, C. K.; Iwasaki, F. e Iwasaki, H.; “Influencia da impureza de alumínio na fabricação do quartzo sintético estudado por topografia e goniometria de raios-X”, Cerâmica, 32 (202), 1986, p. 262-268.
- [25] Hummel, D. C. A.; Iwasaki, H.; Iwasaki, F. e Suzuki, C. K.; “Determinação de Densidade de Lascas de Quarto”, 29<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, Abril de 1985.
- [26] Edital – Quartzo Matéria-Prima do Futuro – Caderno de Mineração (2) – Dirigente Construtor 21 (6), junho 1985.
- [27] Iwasaki, F.; Hummel, D. C. A; Suzuki, C. K. e Iwasaki, H.; “Caracterização de lascas de quartzo para industrias de Alta Tecnologia . Parte I: Estudos por difração de raios-X”, Cerâmica, 32(202), 1986, p. 227.
- [28] Iwasaki, F.; Iwasaki, H. and Suzuki, C. K.; ”Purification of quartz grown by hydrothermal method”, Japan, J. Appl. Phys., 28, 1989, p. 68-72.
- [29] Iwasaki, F.; Shinohara, A. H.; Iwasaki, H. e Suzuki, C. K.; “Effect of impurity segregation on crystal morphology of Y-bar synthetic quartz”, Japan, J. Appl. Phys., 29, 1990, p. 1139-1142.
- [30] Iano, M. C; Shinohara, A. H. e Suzuki, C. K.; “Origem do quartzo natural bi-terminado: um estudo por topografia de raios-X”, 13<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, dezembro de 1998.
- [31] Yoshimura J., Koishi Y. and Suzuki C. - “An X-Ray Topographic Study of The Growth Textures of Natural Beryl Crystals”. J. Cryst. Growth 73, 1985, p. 275 - 288.
- [32] Suzuki, C. K.; Shinohara, A. H.; Oliveira, U. H. R.; Takiya, S. M. and Kiss, J.; Proc. 40<sup>th</sup> Ann. Symp. Freq. Control, Philadelphia, 1986 (IEEE, N.J.) p. 47.
- [33] Suzuki, C. K., “Integrated Quartz Cycle Processing and Sustainable Development”, Proceeding of the First Workshop on QITS, 1998, p. 13-20.

- [34] Suzuki, C. K., Zampieri, P. R., Shinohara, A. H., Kakuno, E. M. e Cusatis, C., “Imagens de defeitos cristalinos em quartzo sintético por topografia de raios-X”, Proceeding do 13º CBECIMAT, 1998.
- [35] Tanner, B. K., Bowen, D. K., “Write Beam Synchrotron Radiation Topography”, Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods, v63, p401-419, 1979.
- [36] Suzuki Y, **Chikaura Y**, Kii H, et al., “Energy-dispersive synchrotron radiation topographic observation of InAs/GaAs lattice-mismatched layer”, JPN J APPL PHYS 2 38: (5A) L543-L546 MAY 1 1999.
- [37] Mikawa, Y., Hatanaka, M. and Banno, Y., “New Technique to Decrease Dislocations in Synthetic Quartz Crystal”, IEEE International Frequency Control Symposium, 1999.
- [38] Chirila A. R.; Iliescu B., “Dislocations in Synthetic Quartz”, Crystal Reserch and Technology, 29: (2) 159-169 1994.
- [39] Hiramatsu, C. Q., Iano, M. C., Torikai, D., Suzuki, C. K., “Tecnologia de Sementes para Quartzo Sintético: Caracterização de Blocos de Grandes Dimensões”, Proceeding do 1º SULMAT, 2000.
- [40] Ballman, A. A. and Laudise, R. A., “Hydrothermal Growth”, editado por Gilmar, J. J., John Wiley & Sons, Inc., New York, cap. 13, 1963, p. 231-251.
- [41] Chernov, A. A., “Stability of faceted shapes”, J Crystal Growth, 24, 25, 1974, p. 11.
- [42] Spencer, W. J., Haruta, K., “Defects in Synthetic Quartz”, Journal of Applied Physics, 37, (2) 549-&, 1966.
- [43] Kotru, P., “Dissolution of Growth Synthetic Quartz inside Autoclaves”, Kristall und Technik Crystal Reserch and Technology, 13, (1) 35-41, 1978.
- [44] Suzuki C. K., Hummel D. C. A., Shinohara A. H., OLIVEIRA, “Characterization of Brazilian Lascas from Various Regions and their use for Synthetic Quartz
- [45] Hosaka, M. and Taki, S., “Hydrothermal Growth of Ametist and Citrine in NaCl and KCl Solutions”, J. Crystal Growth, 64, 1983, p. 572.
- [46] Weissmann, S.; Balibar, F. and Petroff, J. F.; “Applications of X-ray topographic methods to materials science”, Plenum Press, New York, USA, 1984.
- [47] Tanner, B. K., "X-Ray Diffraction Topography", Oxford: Pergamon Press, 1976.

- [48] Kohra, K.; Hashizume, H. and Junichi, Yoshimura, "X-Ray Diffraction Topography Utilizing Double-Crystal Arrangement of (+,+) or Non-parallel (+,-) Setting", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 9(9), 1970, p. 1029.
- [49] Yoshimura, J., Kohra, K., "Studies on growth Defects in Synthetic Quartz by X-Ray Topography", *Journal of Crystal Growth*, 33: (2) 311-323, 1976.
- [50] Gonzalezmanas, M., Caaballero, M. A., Capelle, B., Epelboin, Y., "Study of Brazil Twin Boundaries in Synthetic Quartz by Means of Simulations of X-Ray Topographs", *Journal of Applied Crystallography*, 26, 122-127, Part 1 FEB 1, 1993.
- [51] Chirila, R., Csiki, Z., "X-Ray Topographic Defects Contrast on Synthetic Quartz", *Crystal Reserch and Technology*, 28: (5) 615-621, 1993.
- [52] Claren, A. C., Osborne, C. F., Saunders, L. A., "X-Ray Topographic Study of Dislocations in Synthetic Quartz" – *Physica Status Solidi A-Applied Reserch*, 4: (1) 235-&, 1971.
- [53] Chikaura, Y., Suzuki, Y., Udagawa Y., "X-Ray-Scattering Topography Involving Local Spectroscopy", *J PHYS D APPL PHYS* 26: (12) 2212-2218 DEC 14 1993.
- [54] Hommas, S., Iwata, M., "X-Ray Topography and EPMA Studies of Synthetic Quartz", *Journal of Crystal Growth*, 1973.
- [55] Shinohara A. H., Iano M. C., Suzuki C. K., "New seed geometry for growth of low dislocation synthetic quartz", *IEEE Transactions on Ultrasonics ferroelectrics and Frequency Control*, 47: (5) 1199-1203, SEP 2000.
- [56] Johson, C. R., "Quartz Crystal Industry Structure and Demand Forecast", 7<sup>th</sup> Quartz devices Conference and Exhibition, Eutonic Industries Association, Kansas City, MO, 1985.
- [57] Baughman, R. J., "Quartz Crystal Growth", *Journal of Crystal Growth*, 112, (4) 753-757, JUL 1991.
- [58] Danchevskaya, M. N., Ovchinnikova, O. G., "Tselebrovskii an Defects in Synthetic Quartz Crystals", *Inorganic Materials*, 22, (2) 208-212, FEB 1986.
- [59] Barns, R. L., Freeland, P. E., Laudise, R. A., Simpson, E. E. and kroupa, K. M., "Production and perfection of "z"-face quartz", *J. Crystal Growth*, 34, 1976, p. 189.

- [60] Frondel, Clifford, "The System of Mineralogy", New York: John Wiley & Sons, 7<sup>th</sup> Edition, 1962.
- [61]. Gonzáles-Mañas, M; Caballero, A., M.; Capelle, B. and Epelboin, Y., "Study of Brazil Twin Boundaries in Synthetic Quartz by means of Simulations of X-ray Topographs", J. Appl. Cryst. 26, 1993, p.122-127.
- [62] GORDON, S. G., "The Inspection and grading of quartz", Associate Curator, Department of Mineralogy, Academy of Natural Sciences of Philadelphia, p.271-275.
- [63] McLaren, A., C. and Phakey, P., P., "Diffraction Contrast from Dauphiné Twin Boundaries in Quartz", Phys. Stat. Sol., 31, 1969, p. 723.
- [64] McLaren, A. C., Rechford, J. A., Griggs, D. T. and Christie, J. M., "Transmission electron microscope study of Brazil twins and dislocations experimentally produced in natural quartz", Phys. Stat. Sol., 19, 1967, p. 631.
- [65] Roedder, E., "Fluid Inclusions", Reviews in Mineralogy, Vol. 12, Mineralogical Society of America, Michigan, 1984.
- [66] Chakraborty, D., "Impurity content of synthetic quartz single crystals", J. Crystal Growth, 36, 1976, p. 188.
- [67] Gordienko, L. A., Miuskov, V. F., Khadzhi, V. E. and Tsinober, L.I., "Hydrothermal Growth of Large Dislocation-Free Crystals of Quartz", Sov. Phys. Crystallography, 14(3), 1969, p. 454.
- [68] Spencer, W. J. and Smith, W. L., "Defects in natural quartz", J. Appl. Phys. 37(7), 1966.
- [69] Arnold, G. W. Jr., "Defects in natural and synthetic quartz", J. Phys. Chem. Solids, 13, 1960, p. 306.
- [70] Shinohara, A. H., Iwasaki, H. Iwasaki, F., Suzuki, C.K., Torikai, D. "Caracterização ultrassônica de sólidos (Parte 1) quartzo natural e sintético" Cerâmica, 32 (202), novembro 1986.
- [71] Relatório Técnico LIQC/Unicamp - JICA, 1986. V.3 p. 32-34.
- [72] CADY, W.G., "Piezoelectricity, An Introduction to the Theory and Applications of electromechanical Phenomena in Crystals", Dover Publ. Inc., New York, vol. 2, 1964, p. 419-426.

- [73] Sawamura, T., Baba, S., Narita, M., Yamazaki, H., "Etching Behavior of Fission Fragment Tracks in Synthetic Quartz and Its Applications to Neutron Detection", *Journal of Nuclear Science and Technology*, 31: (4) 257-263, APR 1994.
- [74] Iwasaki, F., "Crystal Growth 39" (1977) 291-298.
- [75] Yoshimura, J., Taki, S., Monaka, K., Kobayashi, M., Yokota, T. " Etch figures of berlinite by HF, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and NaOH solutions", *J. Crystal Growth* 102 (1990) p.1035-1042
- [76] Augustine, F. and Hale, D. R., "Topography and etch patterns of synthetic quartz", *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 1960, p.344.
- [77] HEISING, R. A.; "Quartz Crystals for Electrical Circuits", Van Nostrand, Princeton – New Jersey, 1946, p. 184-190.
- [78] Chernov, A. A. and Dimitrov, V. S, " Interaction between dislocation and cellular front of crystallization", *J. Crystal Growth*, 96, 1989, p. 304.
- [79] Scandale E. and Stasi F. - "Growth Defects in Quartz Druses (a) Pseudo-Basal Dislocations". *J. Appl. Cryst.*, 18, 1985, p. 275 - 278.
- [80] Johnson, G. J., "Quartz Crystal Material and New Directions in Piezoelectric Materials for Frequency Control", *IEEE International*, cap.8, pag. 46, 1996.
- [81] Cullity B. D. - "Elements of X-Ray Diffraction". Second Edition, Addison – Wesley Publishing Company, INC. USA, cap. 4.
- [82] Lang, A.R., Miuscov, V. F., "Defects in Natural and Synthetic Quartz", *Acta Crystallographica*, S 21: A261-&, Part 7S, 1966.
- [83] Arnold G. W., "Defects in Natural and Synthetic Quartz", *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 13: (3-4) 306-&, 1960.
- [84] Sebastian, M. T., Zarka, A. and Capelle, B., "A new X-ray topographic defect contrast on swept quartz crystal", *J. Appl. Cryst.* 21, 1988, p. 326.
- [85] Chikawa, J., Kuriyama, M., "Topography", *Handbook on synchrotron Radiation*, V3, p. 399-375, 1991
- [86] Roberts, K. J., "The Application of Synchrotron X-Ray Techniques to Problems in crystal Science and Engineering", *Journal of Crystal Growth*, 130: (3-4) 657-681, JUN 1993.

- [87] Izumi, K., Taguchi, K., Kobayashi, Y., Tachibana, M., Kojima, K., Ataka, M., "Screw Dislocation Lines in Lysozyme Crystal Observed by Laue Topography using Synchrotron radiation", Journal Crystal Growth 206, p.155-158, 1999.
- [88] Swink, L. N., "Crystal Perfection Studies Using Laue Topography", Acta Crystallographic Section A-Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography, A 25: S12-&, Part 3S, 1969.
- [89] Nuffield, E. W., "The Laue Method", X-ray Diffraction Methods, p.223-237, 1966.
- [90] Azaroff, L. V., "Laue Method", Elements of ray-X Crystallography, p.390-411, 1968.
- [91] Spring-8 web site, [www.spring8.or.jp](http://www.spring8.or.jp), 2001
- [92] Weber, S., "Java Lauegram", <http://members.nbci.com/xoom/steffenweber/index.html>, 1997.
- [93] Suzuki, C. K., "Seed technology for synthetic quartz for the next generation 5" diameter SAW device substrates", Spring-8 Technical Report, Jan 2001.

