

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo do Processo de Eliminação de “Etch-Channels” por Eletrodifusão em Quartzo Sintético

Autor: **Raquel Argonz**

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

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR RAQUEL ARGONZ
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 11 / 10 / 1996.

Ar38e

30238/BC

ORIENTADOR
PROF. DR. CARLOS K. SUZUKI
FEM - UNICAMP
MATRÍCULA - 03767 2

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

Estudo do Processo de Eliminação de “Etch-Channels” por Eletrodifusão em Quartzo Sintético

Autor: Raquel Argonz

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

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

Campinas, 1996
S.P. - Brasil

UNIDADE BC
 N.º CHAMADA: TI UNICAMP
Ar38e
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 30238
 PROC. 28197
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 17/05/97
 N.º CPD

CM-00098089-5

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

Ar38e

Argonz, Raquel

Estudo do processo de eliminação de "Etch-channels"
 por eletrodifusão em quartzo sintético / Raquel Argonz.--
 Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Quartzo. 2. Eletrólise. 3. Ions metálicos. I. Suzuki,
 Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

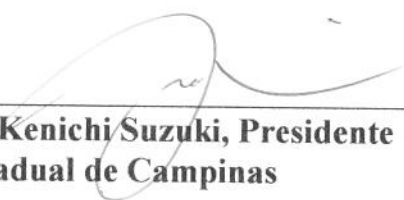
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

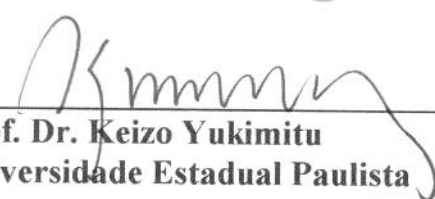
**Estudo do Processo de Eliminação de
“Etch-Channels” por Eletrodifusão
em Quartzo Sintético**

Autor: **Raquel Argonz**

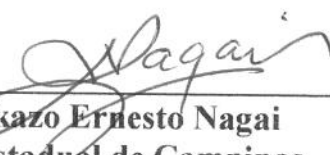
Orientador: **Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki**



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



**Prof. Dr. Keizo Yukimitu
Universidade Estadual Paulista**



**Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai
Universidade Estadual de Campinas**

Campinas, 11 de outubro de 1996

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki pela visão na escolha do tema e pela orientação ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Y. Ernesto Nagai pela assistência na parte experimental.

Aos Drs. Delson Torikai e Armando H. Shinohara pela assistência no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Kamal Abdel Radi Ismail pelo seu apoio e estímulo.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia de Quartzo e Diamante, Eng. Paulo de Gogoy, Eng.^a. Daniela Ogata, Eng. Edson Sekiya, Sr. Marcos Tanaka, Sr. Massami Saito, Química Noêmia Watanabe, pelo companheirismo.

Às Sr^{as}. Rita Jacon e Cláudia Aoki pela assistência técnica nos trabalhos experimentais.

À Sr^a Denise A. Villela pelo interesse e dedicação manifestados.

Ao DEMA pelas facilidades e instalações onde o trabalho foi realizado.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Agradeço também pelo suporte financeiro a esta pesquisa à FAPESP, CNPq e CAPES.

Sumário

Resumo	2
Abstract	4
1. Introdução	6
2. Revisão Bibliográfica	9
2.1 As Propriedades do Quartzo.....	9
2.2.1. Trabalhos Pioneiros de Eletrodifusão.....	11
2.2.2. Propriedades do Quartzo Submetido à Eletrodifusão.....	12
2.2.3. Processos de Eletrodifusão.....	14
2.2.4. Tecnologia da Eletrodifusão.....	16
2.2.5. Avaliação da Eletrodifusão do Quartzo	17
2.2.6. Eletrodifusão no Vácuo.....	18
2.3. Informações Atualizadas do Processo de Eletrodifusão	20
2.4. Modificação de Defeitos Estendidos	21
2.5. Considerações Sobre a Formação de “Etch-Channels”	22
3. Procedimento Experimental	26
3.1. Preparação das Amostras	26
3.2. Metalização das Amostras.....	29
3.3. Equipamento da Eletrodifusão	33
3.4. Condições de Eletrodifusão	35
3.5. Caracterização	37
3.5.1. Efeito do Ataque Químico (“etching”) em Amostras de Quartzo Sintético não Eletro-Difundidas	39
3.6. Procedimento de Ataque Químico.....	39
4. Resultados e Discussões	41
4.1. Estudo da Formação de “Etch-Channels” nas Amostras sem Eletrodifusão .	41
4.2. Estudo das Amostras com Eletrodifusão	44
5. Conclusões	51
6. Sugestões para Próximos Trabalhos	52
Referências Bibliográficas	120

Resumo

ARGONZ, Raquel, *Estudo do Processo de Eliminação de "Etch-Channels" por Eletrodifusão em Quartzo Sintético*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 130 p. Dissertação (Mestrado)

O "sweeping" ou eletrodifusão em quartzo sintético é um processo realizado à temperatura da ordem de 500°C com a aplicação de um campo elétrico intenso.

A eletrodifusão em quartzo sintético usando átomos de Ag em ar é de grande importância porque pode tornar o material altamente resistente à formação de "etch-channels", (canais "cavados" ao longo das linhas de discordâncias) por ataque químico. O material assim tratado encontra larga aplicação em tecnologia avançada, principalmente para a fabricação de ressonadores e filtros de altíssima frequência processados por microlitografia. Neste trabalho desenvolvemos um estudo da influência das condições de eletrodifusão (temperatura, campo elétrico e tempo) na eliminação dos "etch-channels" em quartzo sintético em barra Z. Para a observação dos resultados foram aplicadas as técnicas de microscopia e inspectoscopia óptica que revelam que a densidade de "etch-channels" diminui de 11 a 0 linhas/cm² para o campo elétrico variando de 125 a 1000 V/cm. Observou-se uma dependência da intensidade e forma das curvas de densidade de corrente com aplicação de diferentes campos elétricos e provavelmente devido à difusão de íons de Ag e íons alcalinos como o Li, Na e K. Observou-se ainda a ocorrência de dois fenômenos de elevação da corrente de eletrodifusão, chegando à uma intensidade 10 vezes superior ao observado normalmente. Um destes fenômenos surge com a ocorrência de trincas no material, mesmo para campos elétricos baixos, que favorecem a movimentação dos íons de prata resultando num elevado pico de corrente. O outro fenômeno acontece para

campos elétricos altos, da ordem de 1000 V/cm, devido à grande mobilidade dos íons de prata nessas condições, mesmo sem a formação de trincas

Palavras Chave

- quartzo sintético, eletrodifusão, linhas de discordâncias, “etch-channels”, impurezas

Abstract

ARGONZ, Raquel, *Estudo do Processo de Eliminação de "Etch-Channels" por Eletrodifusão em Quartzo Sintético*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 130 p. Dissertação (Mestrado)

The sweeping in synthetic quartz is a process of impurity diffusion performed at temperatures of about 500°C with the application of an intense electrical field.

The electrodiffusion in synthetic quartz (sweeping), by using for example Ag atoms in air, has an increasing technological interest as it makes the material highly resistant to the formation of etch-channels by chemical etching. The etch-channel free quartz is essential for advanced technology applications, such as, the very high frequency resonators and filters, which are processed by microlithography and etching techniques. In this work, we have developed a research work on studying the sweeping conditions (temperature, electric field magnitude and sweeping time) and their influence on the elimination of etch-channels in Z-bar synthetic quartz grown by Brazilian ABC Crystals. The characterization studies have been conducted by etching technique, optical inspectoscopy and microscopy. The result shows a sharp decrease of etch-channels density from 11 to 0 lines/cm² for the electric field varying in the interval 125 - 1000 V/cm. A dependence of the electrodiffusion current density and curve shape were observed with the applied electrical field caused by the Ag diffusion and alkaline ions diffusion like Li, Na and K. It was observed two phenomena on the electrodiffusion current: one of them was a fast rising current density of the order of 10 times higher than usual that was observed to appear with the formation of microcracks inside the quartz block . Crystal, even under de application of low electrical fields. The other phenomena of high current density was observed to be associated with the applied high electrical field (~ 1000 V/cm), which may allow high mobility of Ag ions.

Key Words

- synthetic quartz, sweeping, dislocation lines, etch-channels, impurities

1. INTRODUÇÃO

A sílica ou dióxido de silício é um dos materiais abundantes na natureza sendo a forma cristalina, o quartzo alfa, uma das de maior ocorrência. A sílica apresenta várias modificações polimórficas onde a forma cristalina do quartzo alfa estável em temperaturas inferiores a 573°C apresenta uma estrutura trigonal (romboédrica) que lhe confere algumas propriedades especiais, como a piezoelectricidade, isto é, a eletricidade ou polarização elétrica, resultante da aplicação de pressão mecânica num cristal dielétricos. A aplicação de esforços mecânicos produz em certos cristais dielétrico uma polarização elétrica que é proporcional a este esforço. Se o cristal estiver isolado, esta polarização se manifesta como uma tensão através do cristal, e se o cristal estiver curto-circuitado um fluxo de carga pode ser observado durante seu processo de carga. Inversamente a aplicação de uma tensão entre certas faces do cristal produz uma distorção mecânica do material.

Os ressonadores de quartzo de alta frequência e precisão, requerem placas cujas superfícies estejam livres de imperfeições. O método convencional mais utilizado para o processamento dos ressonadores é o polimento mecânico que, entretanto, não são possíveis de utilização para micro-usinagem e para ressonadores muito finos de altíssima frequência. Para essas aplicações especiais utilizam-se os processos de polimento químico onde as superfícies dos cristais são desbastadas por reação química usando um “etchant” (solução química).

No processamento por ataque químico surge uma agravante que é o aparecimento dos “etch-channels”, isto é, canais gerados por ataque químico ao longo das linhas de discordâncias, que estão sempre presentes na maioria dos cristais sintéticos de quartzo. Esses “etch-channels” quando presentes nos dispositivos eletrônicos causam um fenômeno de curto circuito tornando-se impróprio para essas aplicações.

Descobriu-se que uma das formas de evitar a formação dos “etch-channels” durante o ataque químico é a utilização prévia do processo de “sweeping” no cristal sintético.

O “sweeping” em quartzo é um processo de eletrodifusão realizado à altas temperatura (acima de 573°C), quando sujeito a um campo elétrico intenso que seletivamente troca ions monovalentes ligados aos centros de impurezas do Al substitucional. A eletrodifusão convencionalmente tem sido empregado para substituir alcalinos intersticiais com hidrogênio. A eletrodifusão também melhora a resistência à radiação de cristais de osciladores de quartzo em termos de estabilidade da frequência de ressonância dos dispositivos de quartzo mesmo em ambientes sujeitos à intensa irradiação, como é o caso de aplicações aeroespaciais. À alta temperatura os intersticiais monovalentes são geralmente capazes de se difundirem livremente através dos canais do eixo Z, denominados “open channels”, pela aplicação de um campo elétrico. A presença de átomos não ligados ao longo das linhas de discordâncias, e a tensão gerada ao redor deste defeito, agravada ainda mais com a possível presença de impurezas que propicia a formação de canais macroscópicos (1-10 μm de diâmetro) ao longo das linhas de discordâncias quando submetido ao ataque químico.

A eletrodifusão feita em atmosfera de nitrogênio conduz aos mesmos resultados que a eletrodifusão no vácuo, ao contrário da realizada no ar, no qual o cristal sintético com alta densidade de linhas de discordância é convertido num material resistente à formação de “etch-channels” quando submetido ao ataque químico.

A eletrodifusão de átomos de Au ou Ag realizada no ar apresenta um efeito bastante eficiente no processo de inibir o aparecimento de “etch-channels” dependendo das condições experimentais.

Mais recentemente, a necessidade crescente da utilização da técnica de “etching” aliada ao processo de microlitografia para a fabricação de ressonadores e filtros de altíssima frequência (da ordem de GHz) tem despertado grande interesse no processo de eletrodifusão em quartzo, especialmente nos EUA e no Japão.

Na presente pesquisa realizamos um estudo da influência das condições de eletrodifusão tais como temperatura, campo elétrico, tempo e tipos de eletrodos na minimização ou mesmo na eliminação dos “etch-channels” em amostras obtidas a partir de quartzo sintético de barra Z.

Sendo um assunto de grande interesse na atualidade, a eliminação dos “etch-channels” é o enfoque principal da presente pesquisa. Foi utilizado o quartzo sintético brasileiro crescido pela ABC Cristais.

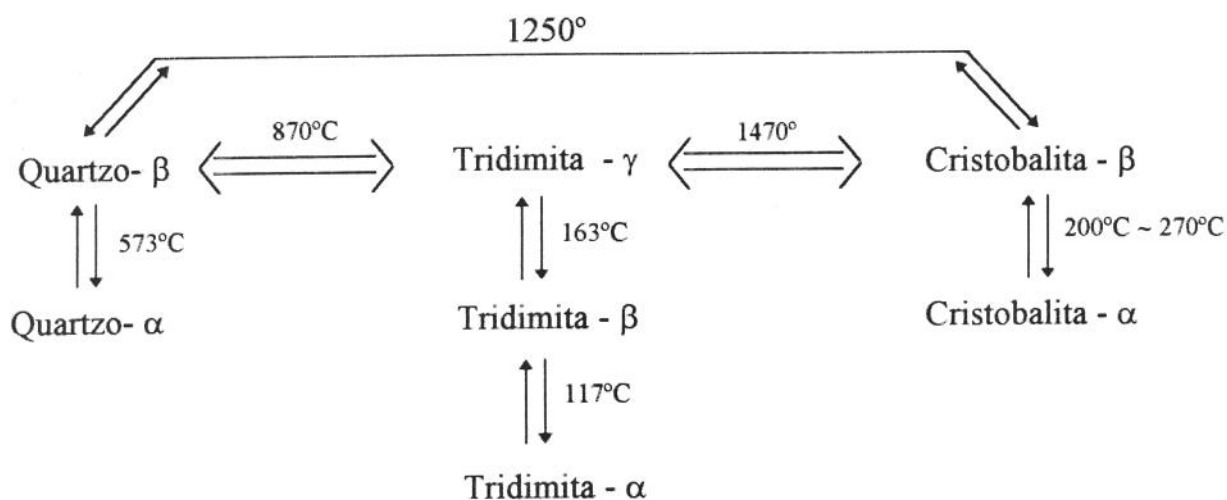
Tratando-se de uma área de estudo pioneiro no país, a pesquisa desenvolvida neste trabalho deverá ser uma importante contribuição para a evolução científica e tecnológica nacional nesta área.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 As Propriedades do Quartzo

Historicamente o quartzo tem sido um dos materiais mais estudados devido ao grande interesse geológico e principalmente tecnológico. Suas propriedades ópticas já eram utilizadas muito antes do descobrimento da piezoelectricidade por Pierre e Jacques Curie em 1880.

O quartzo apresenta várias modificações polimórficas que podem ser representadas no diagrama 1:



As modificações polimórficas do quartzo são representadas por letras gregas:

α para a forma à baixa temperatura;

β para a forma à alta temperatura;

γ para a forma da temperatura mais alta.

A estrutura do quartzo é mostrada na Figura 1, onde cada átomo de silício é coordenado com 4 oxigênios. Os círculos pequenos representam átomos de silício e os grandes, átomos de oxigênio. No centro da figura observa-se um vazio que aparece na estrutura do quartzo e que se prolonga na direção Z do cristal, denominados de canais abertos

Partículas neutras com raios menores que 0,5 Å e 0,8 Å tem que seguir um caminho em zig-zag e partículas com raios acima de 1,4 Å podem ser acomodadas sem significativa distorção da rede. Para partículas com raios acima de 0,8 Å requer-se o movimento cooperativo de outros átomos. As ligações Si-O acontecem em fases com comprimentos ao redor de 1,598 Å e 1,616 Å.

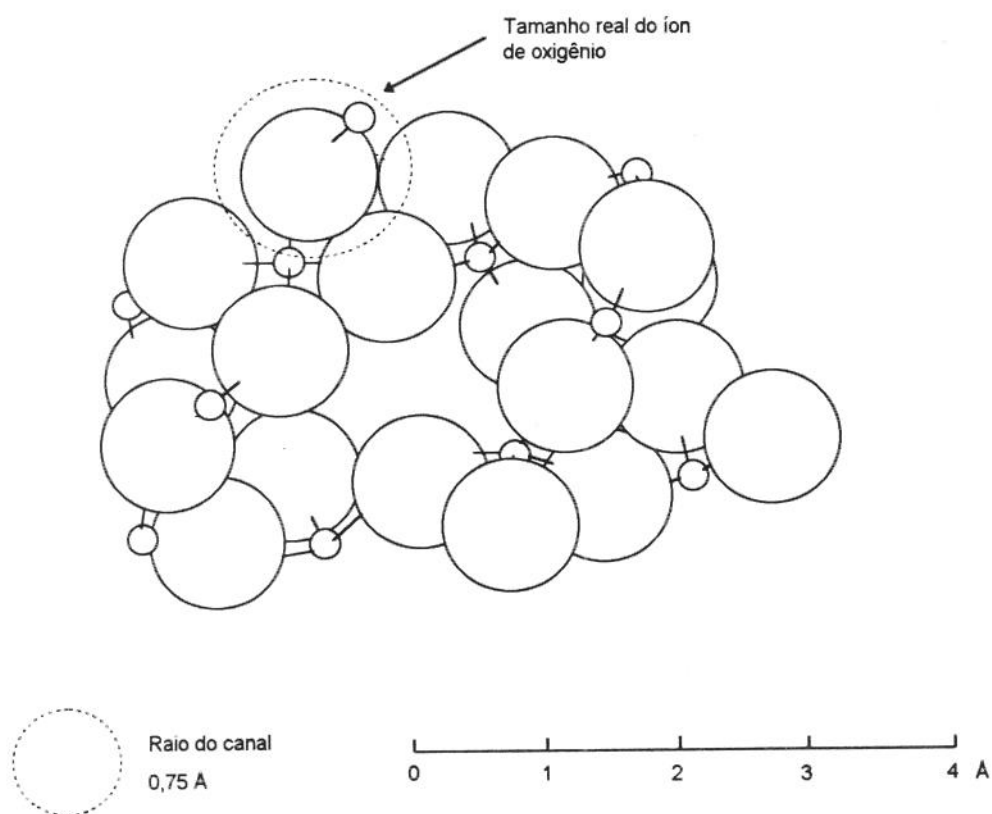


Fig. 1. Projeção vertical da estrutura do quartzo α . O eixo z é normal ao plano do diagrama. As bordas da cela unitária são paralelas ao eixo x. Os íons pequenos são átomos de silício e as grandes átomos de oxigênio

2.2.1. Trabalhos Pioneiros de Eletrodifusão

Verhongen [55] no seu estudo da difusão iônica em quartzo natural aparentemente desenvolveu os primeiros experimentos de eletrodifusão de alcalinos. Wenden [59] pesquisou a condutividade iônica da corrente direta do quartzo. King [37] foi o primeiro a utilizar o processo de eletrodifusão em quartzo aplicando as propriedades dos ressonadores, efetuando a eletrodifusão em vácuo. King [38] introduziu centros de cor nas barras de quartzo natural que produziram picos de perdas acústicas à baixa temperatura em ressonadores construídos a partir destas barras. Kats [36] no seu estudo usando espectroscopia infravermelho no quartzo sintético na região de 3400 cm^{-1} , demonstrou a eletrodifusão de alcalinos específicos e prótons entrando e saindo do quartzo e a formação de radicais OH. O trabalho de Kats é de fundamental importância no entendimento da eletrodifusão de impurezas alcalinas e tem sido usado como referência nos trabalhos posteriores sobre o assunto. Os experimentos tomam a forma de trocas de deutério efetuadas por difusão térmica ou processos de eletrólises. Este último método encontrou-se muito útil na troca de íons de lítio e outros metais iônicos monovalentes.

O trabalho de Fraser [16] descreve os processos básicos da eletrodifusão de alcalinos específicos e demonstra claramente o pico de perda acústica à temperatura de 53 K produzido pelos íons de sódio intersticiais aprisionados adjacentes ao alumínio substitucional. Neste trabalho é mostrado que o comportamento anelástico do quartzo natural tem sido modificado dopando-o com íons alcalinos. Três placas foram preparadas de um cristal simples de quartzo brasileiro e foram dopados com Li, Na e K respectivamente, por eletrodifusão a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando um ânodo evaporado de haleto contendo o íon de alcalino desejado. Foram fabricados ressonadores com cada placa e foram feitas medições de perda acústica associadas à difusão dos íons alcalinos. Kreft [40] realizou um estudo do efeito da eletrólise a alta temperatura no vácuo, na formação de centros de cor e no espectro do OH no quartzo natural. Este é um trabalho muito interessante e inovador que enuncia a transformação de bandas de OH, que são

termicamente instáveis com respeito à posição espectral nas bandas de OH estáveis (Martin,[48]).

2.2.2. Propriedades do Quartzo Submetido a Eletrodifusão

A eletrodifusão afeta tanto os defeitos pontuais quanto os estendidos. O alumínio substitucional e centros de defeitos de crescimento contendo grupos de hidrogênio são provavelmente os mais importantes defeitos pontuais no quartzo sob o ponto de vista do funcionamento do ressonador. O hidrogênio, no crescimento de centros de defeitos, combina com o oxigênio intrínseco para formar centros OH⁻ à temperatura ambiente, e é industrialmente usado para classificar o quartzo sintético, em termos de qualidade. A substituição do alcalino intersticial aprisionado adjacente ao alumínio substitucional do hidrogênio é consequência mais direta da eletrodifusão em atmosfera de hidrogênio ou no ar. Outros defeitos pontuais presentes no quartzo crescido incluem o germânio substitucional e vacâncias de silício e oxigênio. Weil [57,58], Griscom [18] e Halliburton [26] tem estudado as propriedades gerais de defeitos pontuais no quartzo. Johnson e Irvine [34], tem estudado “etch-channels” e defeitos estendidos. Iwasaki [32] faz um estudo fundamental sobre os “etch-channels”, que são defeitos em linha analisados pelo método de “etching” (ataque químico) e por topografia de raios-X. Esta é uma forma de análise clássica que também será utilizada neste trabalho de pesquisa. Iwasaki [32] observou que os defeitos em linha do tipo discordância, correspondem com os “etch-channels” na maior parte dos casos. Os processos de formação dos “etch-channels” nas regiões +X, -X e Z foram observados através de “etching” sucessivos. A forma de túneis cavados ao longo das linhas de discordância após o processo de intenso “etching” pode ser explicado pela anisotropia da velocidade de “etching” no corpo do cristal. Os mecanismos de formação dos “etch-channels” são interpretados pelo campo de tensão ao longo dos defeitos em linha e pela hipótese de “etching” com vapor de HF.

A eletrodifusão também altera as discordâncias de rede estendidas que produzem “etch-channels”. Há vários estudos publicados mostrando que a densidade de “etch-channels” no quartzo eletrodifundido é muito menor que nas barras comparáveis de material não eletrodifundido (Vig [56]), Martin [44], Gualtieri [24], Hunt [29]), apesar do estudos realizados por topografia de raios-X mostrar que após a eletrodifusão a rede de discordâncias básicas permanece inalterada no quartzo. Hanson [27] usando topografia de raios-X com radiação síncrotron mostraram uma correlação direta entre a rede de discordância vistas na topografia e os “etch-channels” opticamente observados.

As redes de discordância são áreas altamente tencionadas onde as impurezas são provavelmente agregadas. O mecanismo da eletrodifusão de alguma forma modifica a configuração dessas impurezas de maneira tal que a região se torne menos ativa. Gualtieri e Eckart [24] observaram a difusão de átomos de Au ao longo de alguns canais de defeitos estendidos. Hunt [29] relatou o efeito da eletrodifusão na redução de “etch-channels”.

A evolução dos estudos em eletrodifusão também foi significativa nos últimos anos. Por exemplo, Bahadur [4,5,6,7] que fez estudos de espectroscopia na região infravermelho confirmando as pesquisas de Kats [36] e acrescentando alguns conceitos novos. Na sua pesquisa foi estudada a eletrodifusão e efeitos de irradiação em defeitos de hidroxilas em cristais de quartzo natural de boa qualidade óptica. Os cristais usados eram originários de Arkansas e Brasil, usados como matéria prima na síntese hidrotérmica de cristais de quartzo sintético de alta pureza.

Asahara et al [3] e Zechini et al [61] fizeram pesquisas semelhantes, porém o trabalho de Asahara apresenta resultados mais conclusivos. Estes dois trabalhos confirmam que a eletrodifusão reduz a densidade de “etch-channels”, mas não muda o número total de defeitos em linha. Zecchini et al [61] usaram também a técnica de espectroscopia infravermelha, além de análises por ICP (Induced Coupled Plasma), Topografia de Raios-X e “etching”, como fizeram Asahara et al [3]. A análise química de Zecchini mostra uma efetiva migração de alcalinos da mesma forma que faz

Asahara, que também comprova que Na^+ e Li^+ foram facilmente difundidos à superfície externa do cristal, enquanto que a concentração de Al^{+3} , K^+ , Ca^{++} e Mg^{++} não foram usadas. A análise de impurezas das amostras não eletrodifundidas mostram que Ca^{++} e Mg^{++} diminuem significativamente com a formação de “etch-channels” sem nenhuma mudança na concentração de Na^+ , Li^+ , K^+ e Al^{+3} . Portanto, segundo este trabalho, o Ca^{++} e Mg^{++} podem estar localizados ao redor dos defeitos em linha e podem também serem removidos durante a formação dos “etch-channels”. Um trabalho que utiliza uma nova técnica de caracterização é o de Poigon et al [52] que usa TSD (Termally Stimulated Depolarization) que permite a medição das correntes termoiônicas para melhor conhecimento dos efeitos de eletrodifusão.

Yukimitu [60] estudou os efeitos de substituição de íons alcalinos, presentes no canal estrutural, por íons de hidrogênio por termoluminiscência e de absorção óptica no quartzo natural. As medidas de termoluminiscência e absorção óptica na região espectral do visível e ultravioleta foram feitas em amostras de quartzo eletrodifundido e não eletrodifundido, chegando-se à proposição de uma reação envolvendo dos alcalinos presentes no canal.

Avançando as pesquisas de Asahara et al [3], Suzuki et al [54], utilizaram a técnica de caracterização de topografia por radiação síncrotron em amostras eletrodifundidas com Au e Ag. As imagens topográficas de alta resolução permitem a visualização dos *diffusion paths* do Au e da Ag ao longo da direção Z.

2.2.3. Processos de Eletrodifusão

A maior parte do quartzo crescido contém alumínio substitucional que se comporta como um acceptor onde um alcalino intersticial associado (Na^+ , K^+ , Li^+ , etc...) providencia a carga de compensação (Fraser [15], Martin [47], Halliburton [25]). Defeitos pontuais não identificados adicionais são conhecidos como prótons

aprisionados formando o OH^- relacionando com os defeitos de crescimento responsáveis de algumas bandas de absorção infravermelho (Kats [36]).

Uma vez sendo termicamente liberados de seus lugares aprisionados, os íons intersticiais podem mover-se ao longo dos canais do eixo Z [0001] presentes na estrutura do quartzo α . Portanto, se um campo elétrico com um componente paralelo ao eixo Z for aplicado à amostra a alta temperatura os intersticiais positivos serão arrastados em direção ao cátodo (eletrodo negativo). Se a fonte de íons positivos estiver presente no ânodo, tais como filme de NaCl usado na eletrodifusão de sódio (Doherty [13]), novos íons positivos serão lançados dentro da amostra. Ao mesmo tempo, uma quantidade igual de “velhos” intersticiais deixam a amostra e movem-se dentro do eletrodo negativo. Comercialmente a eletrodifusão é feita no ar e os alcalinos originais da amostra são substituídos por prótons. Os prótons vêm do vapor de água presente na atmosfera, que é provavelmente catalisado por um eletrodo positivo de filme metálico (ânodo) com o próton entrando no filme e depois movendo-se dentro da amostra (Gualtieri [23]). A eletrodifusão é um processo unidirecional (eixo Z), muito embora Martin [45] tenha realizado várias tentativas para eletrodifundir os alcalinos e hidrogênio nas direções X e Y, não obtendo êxito.

A curva de corrente versus tempo observada durante a eletrodifusão apresenta uma forma característica que foi comunicada por Hanson [27]. Os diversos picos de corrente foram primeiramente publicados por Kolodieva e Firsova [38] no seu estudo da condutividade elétrica do quartzo. López, West e Martin [43] mostraram que eles desaparecem quando a amostra for completamente eletrodifundida. Quando o ciclo de temperatura alcança 500 °C, a corrente apresenta uma queda mais lenta, até alcançar um valor estável como uma indicação de que a troca iônica está completa.

Ferris et al [14] fizeram um estudo da dependência do tempo na eletrodifusão, mais precisamente na redução de “etch-channels” e na substituição de alcalinos. As amostras foram submetidas à eletrodifusão em atmosfera de hidrogênio por tempos variando entre 15 minutos e 200 horas, a 500 °C.

Após alcançar o pico, a corrente de eletrodifusão decresce rapidamente atingindo um patamar onde permanece aproximadamente constante dando indício da quase totalidade de trocas iônicas. Estabeleceu-se que quando a corrente permanece estável dentro das variações de 2%, a substituição do alcalino intersticial nos centros de alumínio está completa.

As amostras submetidas à ataque químico “etching” revelaram que o número de “etch-channels” decai exponencialmente com o tempo de eletrodifusão. Este resultado sugere a possibilidade de haver vários mecanismos para inibição à formação de “etch-channels”, ou que ainda possa existir outros tipos de canais.

2.2.4. Tecnologia da eletrodifusão

Brown et al [9] tem descrito um sistema para eletrodifusão num gás inerte ou no ar, nos quais muitas vezes se usam sistemas computadorizados. Para evitar o choque térmico, a temperatura do forno é elevada lentamente até 500 °C (temperatura de funcionamento), sendo então fixada pelo tempo desejado de eletrodifusão e, finalmente, a amostra é esfriada lentamente até a temperatura ambiente. São usadas velocidades de aquecimento e esfriamento de 2,2 °C/min em amostras de espessura de 1 cm. Velocidades mais baixas são provavelmente desejáveis para barras maiores.

Um campo elétrico entre 1000 - 2000 V/cm é requerido para a eletrodifusão no ar, que troca os alcalinos por hidrogênio, sendo normalmente utilizada uma fonte de corrente direta de 0 - 2000 V. Alcalinos como o sódio possuem maior mobilidade que o hidrogênio e podem ser eletrodifundidos eficientemente em quartzo com 10-20 V/cm de campo elétrico (Martin [46]). Campos elétricos maiores resultam em correntes maiores e conseqüentemente num processo de eletrodifusão mais rápido. Gualtieri [22] comparou a redução da densidade de “etch-channels” com o campo elétrico aplicado para tempos fixos de eletrodifusão. Onde se verificou que os campos elétricos mais altos ocasionam uma densidade mais baixa de “etch-channels”.

A eletrodifusão é usualmente realizado em regiões puro Z em barras Z ou Y.

Nos primeiros trabalhos de eletrodifusão, eletrodos de folhas de platina eram utilizados pressionando-os contra as superfícies da amostra. Uma técnica atualmente usada é depositar eletrodos de platina (prata ou ouro), por “sputtering” ou por evaporação nas superfícies polidas da amostra. Numa série de trabalhos Gualtieri et al [22,23,24] relataram o efeito da rugosidade da superfície e o tipo de eletrodo na eficiência do processo de eletrodifusão, onde se concluiu que pressionar os eletrodos não fornece contato elétrico suficientemente uniforme com a amostra. Eles também encontraram evidências da difusão do material do eletrodo catódico nos defeitos estendidos. Esta retro-difusão foi reduzida usando-se superfícies bem polidas. Gualtieri [19] destaca a vantagem da utilização de eletrodos de Au ou Ag por evaporação ou “sputtering” e também filmes de Y-Ba-Cu-O por “sputtering”.

2.2.5. Avaliação da Eletrodifusão do Quartzo

Um teste simples e direto para a pergunta: a eletrodifusão está concluída? É necessária quando for realizada uma experiência. A avaliação mais comum é o comportamento da corrente estável em função do tempo. Outros testes incluem o controle para verificar se a corrente é do tipo ôhmica.

Outros procedimentos de avaliação incluem ainda a aparição de alta energia de ativação característica do hidrogênio para os dados de condutividade iônica que podem ser obtidas no resfriamento (Martin [46]). Entretanto não existe nenhum teste indireto da efetividade da eletrodifusão na redução da tendência à formação de “etch-channels” sendo que um número de testes para defeitos pontuais são possíveis. Um teste simples proposto por Kaitz [35] é irradiar a amostra de quartzo: caso esta venha a sofrer coloração, então é suposto que a barra não foi completamente eletrodifundida. Porém, este teste é inefetivo em quartzo sintético de baixo conteúdo de alumínio. Tais materiais não mostram nenhuma coloração, mesmo na condição de não

eletrodifundidos. Medidas de absorção no infravermelho são úteis. Neste caso um quartzo sintético no corte AT de 15 mm de diâmetro contendo 10 - 15 ppm de alumínio foi usado.

Halliburton et al [25] desenvolveram um teste para a efetividade da eletrodifusão no ar ou na atmosfera de hidrogênio. O teste envolve medidas de EPR (Electron Spin Resonance) dos centros de buracos de Al. À temperatura do nitrogênio líquido, ele verificou que uma forte irradiação de elétrons ou raios-X converte os centros de Al-OH em centros de buracos de Al, embora deixando a maior parte dos centros Al-Li e Al-Na eletricamente neutros.

2.2.6. Eletrodifusão no Vácuo

King [38] foi aparentemente o primeiro a tratar o quartzo eletroliticamente para ser usado em ressonadores. Mais tarde ele propôs que os ressonadores de quartzo eletrolisados em vácuo deveriam estar livres de compensações de frequência induzidas por radiação transitória ou estável. King [37], Kreft [40] à partir de experimentos de eletrodifusão à temperaturas acima de 573 °C, que é a transição de fase estrutural, encontraram que a frente de onda dos buracos progride dentro da amostra desde o eletrodo do ânodo, como é mostrado pela aparição de uma banda A de cor cinza. A redução das bandas de OH na região colorida da amostra foram também observadas.

Para a aplicação em ressonadores a eletrodifusão deve ser realizado abaixo da transição de fase estrutural. O propósito da eletrodifusão em vácuo é substituir os alcalinos associados com alumínio substitucional e o hidrogênio associado com o crescimento de defeitos com buracos eletrônicos. Este material eletrolisado em vácuo não deveria mostrar nenhuma banda de OH⁻ e deveria ter centro de Al.

Vig, Le Bus e Filler [56] comunicaram baixa densidade de “etch-channels” e melhora na resistência para quartzo eletrolisado no vácuo. No momento, o processo de

eletrodifusão no vácuo não parece ser tão bem entendido como a eletrodifusão convencional (Martin [48]).

2.3. Informações Atualizadas do Processo de Eletrodifusão

O quartzo contém muitos defeitos que são formados durante o crescimento do cristal. Estes defeitos podem ser modificados por tratamentos de pós-crescimento, incluindo os efeitos de radiação e eletrodifusão.

Para entender as modificações por eletrodifusão dos defeitos pontuais é conveniente classificá-los em três grupos: impurezas que substituem o Si (impurezas substitucionais) na rede de SiO_2 ; impurezas localizadas nos interstícios da estrutura e defeitos associados ao oxigênio (Gualtieri [20]).

a) Impurezas substitucionais

Os íons trivalentes de Al e Fe podem substituir o silício durante o crescimento do cristal. Estes requerem uma carga unipositiva de compensação para balancear a carga negativa simples do íon trivalente num lugar tetravalente. A compensação é usualmente satisfeita por íons alcalinos metálicos (Na^+ , Li^+ , etc...) incorporados durante o crescimento do cristal. As impurezas substitucionais não são removidas pelo processo de eletrodifusão.

b) Impurezas intersticiais

Os alcalinos metálicos monovalentes localizados adjacentes às impurezas substitucionais trivalentes, constituem a principal fonte de impurezas intersticiais no quartzo. Estes íons são removidos durante a eletrodifusão e, dependendo das condições do mesmo, são substituídos por um dos defeitos associados ao oxigênio, já que a rede de quartzo contém canais grande (1-2 Å) no eixo Z, a estrutura pode facilmente acomodar íons que podem difundir no quartzo durante o processo de eletrodifusão. Estes podem aglomerar em forma coloidal em qualquer parte que o espaço permita. Eles podem também nuclear outras faces cristalinas induzindo fraturas devido a geração de tensão no quartzo.

c) Defeitos associados com oxigênio

O oxigênio adjacente às impurezas trivalentes substitucionais pode aprisionar um próton para formar uma molécula OH ou pode aprisionar um buraco de elétron num orbital p de oxigênio não ligado. Em qualquer dos dois casos, o próton ou buraco pulam de oxigênio em oxigênio até alcançar um defeito estabilizado onde ficam aprisionados. Qualquer um destes defeitos podem substituir íons metálicos alcalinos intersticiais em lugares de impurezas substitucionais trivalentes. As condições de eletrodifusão determinam quais desses defeitos predominarão.

2.4. Modificação de Defeitos Estendidos

a) Discordâncias

A fonte de discordâncias em quartzo sintético tem sido principalmente atribuído às inclusões sólidas e à propagação de discordâncias presentes na semente e parâmetros de rede que não combinam entre a semente e o novo cristal crescido. Vig et al [56] comunicaram que o quartzo eletrolizado (“swept”) mostra uma incidência mais baixa de “etch-channels”.

Os defeitos estendidos em quartzo natural e sintético têm sido estudados por muitos pesquisadores. A topografia de raios-X e o “etching” podem ser usados para mostrar que as discordâncias são uma fonte de “etch-channels”. Nielson e Foster [50] tem sugerido que os “etch-channels” são formados pela lixiviação de impurezas que tem precipitado ao longo das linhas de discordâncias. Cabrera et al [10] tem sugerido que a dissolução dos canais é ajudada pela liberação da energia potencial, armazenada como tensão ao longo das linhas de discordâncias.

O contraste de difração devido às discordâncias é revelado nas topografias de raios-X. O contraste resulta do campo tensionado ao redor das discordâncias. A comparação de topografias de raios-X feitas em placas planas de ressonadores de quartzo antes e após a eletrodifusão mostram muito pouca mudança no contraste de

difração ou no número de discordâncias, indicando que a formação de “etch-channels” não é fortemente influenciada pela energia de tensão das discordâncias. A sugestão de modificação de impurezas é mais provável pelas seguintes razões: a eletrodifusão remove os íons metálicos alcalinos e o quartzo é atacado pelas soluções alcalinas tais como NaOH e Na₂CO₃, e a redução da densidade de “etch-channels” tem sido encontrada quando as discordâncias forem decoradas com impurezas do metal do eletrodo.

b) Efeitos no processamento por “etching”

Os cristais de quartzo são processados usando técnicas de polimento químico ou “etching” para aumentar os campos de produção e permitir a produção de placas de alta-frequência (muito finas). As plaquetas quimicamente polidas estão livres de riscos da superfície que podem reduzir a tensão da fratura da plaqueta. As superfícies mecanicamente polidas contém defeitos escondidos que são revelados por topografia de raios-X e “etching”. Os “etch-channels” não podem ser tolerados em ressonadores UHF e VHF usinados quimicamente, porque os canais penetram facilmente mesmo em Uplaquetas muito mais grossas (5 MHz) e podem produzir curto-circuito elétrico. Além disso, esses tubos de “etching” contém líquidos contaminantes depois do processo de “etching” e são difíceis de enxaguar. Ressonadores de alta frequência têm espessuras menores que 0,9 µm. A presença de “etch-channels” pode resultar na ruptura da membrana (Gualtieri, [20]).

2.5. Considerações Sobre a Formação de “Etch-Channels”

Os “etch-channels” são às vezes chamados de “etch-pipes” ou “etch-tunnels” sendo a denominação “etch-channels” a preferida da Electronics Industries Association (Laudise e Barns [42]).

O fenômeno dos “etch-channels” foi de puro interesse acadêmico até uma época relativamente recente. Crescendo atualmente com o interesse em dispositivos de

quartzo em miniatura, por exemplo, relógios digitais e computadores pessoais (Itaudte [30]). G. W. Arnold [2] foi o primeiro a comunicar a formação dos “etch-channels”. Estes foram completamente caracterizados primeiro por Nielsen e Foster [50]. Estruturas similares tem sido observadas em minerais tais como barita, dolomita e topázio como foi publicado por Hones [28].

Os “etch-channels” também têm sido produzidos em cristais crescidos de $\text{Nd}_{0,15}\text{Y}_{0,85}\text{P}_5\text{O}_{14}$ (Ito e Asida [31]).

As seguintes características dos “etch-channels” do quartzo foram resumidas por Nielsen e Foster [50], Iwasaki [32], Meeker e Miller [49], Johson e Irvine [34]:

1) A velocidade de etching ao longo do canal é muito mais alta que a velocidade de “etch” da massa do material, e a velocidade do etching ao longo do comprimento do canal é maior que a velocidade normal ao eixo do canal.

2) Os canais podem ser revelados por todos os “etchants” do quartzo conhecidos. O “etching” breve produz “etch-pits”, mas somente alguns deles se desenvolverão em canais com posterior “etching”.

Usando HF concentrado à temperatura ambiente, a velocidade de “etching” ao longo do canal pode ser maior que 1000 $\mu\text{m}/\text{h}$, mas tem-se observado que a velocidade para os canais na mesma amostra pode variar com um fator de ao menos 30. Durante o “etching” muitos canais começam a formar-se somente depois de um longo período de indução (Iwasaki [32]).

3) Somente alguns dos traços lineares revelados pela topografia de raios-X são “etch-channels” latentes, mas os traços lineares da topografia de raios-X produz um “etch-pit”. Provavelmente todos os traços lineares são discordanciais (Lang e Miuscov [41]). A identificação das discordâncias usando critério de invisibilidade de topografias foi completamente discutido por Johnson e Irvine [34].

4) Os “etch-channels” sempre estão dentro de uns poucos graus da direção de crescimento. Isto é verdadeiro mesmo para os canais produzidos por uma discordância na semente que tem uma direção longe da normal da superfície da semente (Alter e Voigt [1]).

5) Os “etch-channels” são usualmente bastante retos. Porém algumas vezes eles se curvam. Os canais usualmente têm uma seção transversal em forma de cinta que pode também ser circular. As paredes dos “etch-channels” são formadas por passos zig-zag.

6) Quantidades de discordâncias e canais latentes tem um efeito adverso nas propriedades dos filtros de corte AT e a comparação de topografias de canais antes e depois do “etching” elimina esforços associados com os canais latentes (Meeker and Miller [49]).

7) A eletrólise do quartzo à altas temperaturas com eletrodos de Au é efetiva para reduzir a densidade dos canais (Hunt [29], Gualtieri e Vig [21], Vig et al [56]).

Acredita-se que os “etch-channels” latentes são originados por três fontes: a) discordâncias na semente; b) inclusões de partículas pequenas e c) parâmetros de rede que não combinam (“mismatch”). Há alguma evidência de que somente as partículas maiores que um certo tamanho podem produzir canais latentes.

Durante o crescimento dos cristais sintéticos aparece uma pequena diferença nos parâmetros de rede entre a semente e o material de crescimento, sendo essa interface uma fonte de discordâncias e, portanto, de canais (Croxall et al [11]).

Os “etch-channels” podem ser produzidos a partir de discordâncias sendo que nem todas as discordâncias geram canais. É de se esperar que os procedimentos para se produzir discordâncias também possam reduzir o aparecimento de canais. O processo de eletrodifusão com difusão de Au deixa uma obturação de Au que bloqueia os canais

de “et

dos canais do eixo Z, e o esquema de compensação dentro dos canais é alterado a uma composição menos susceptível de ser atacada por “etchants”. Uma possibilidade que o

H^+ ajude na migração e se ligue com o O ligando os centros de discordâncias. Portanto o quartzo em si ou através da ionização do vapor de água do ar, poderia fornecer suficiente H^+ .

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparação das Amostras

Os cristais de quartzo sintético usados no presente estudo são da forma mostrada na Figura 2. Elas foram crescidas pelo método hidrotérmico como barras Z a partir de sementes em solução de hidróxido de sódio e carbonato de lítio [$\text{NaOH}(1\text{M}) + \text{Li}_2\text{CO}_3(0,025\text{M})$]. A velocidade de crescimento medida na direção Z foi ao redor de 0,33 mm por dia em cada face da semente. Escolheu-se esse tipo de barra para os estudos de eletrodifusão pois, sendo crescido de uma semente de grande área Z, contém maior número de “etch-channels” e defeitos que numa barra Y, facilitando o estudo para eliminação dos mesmos.

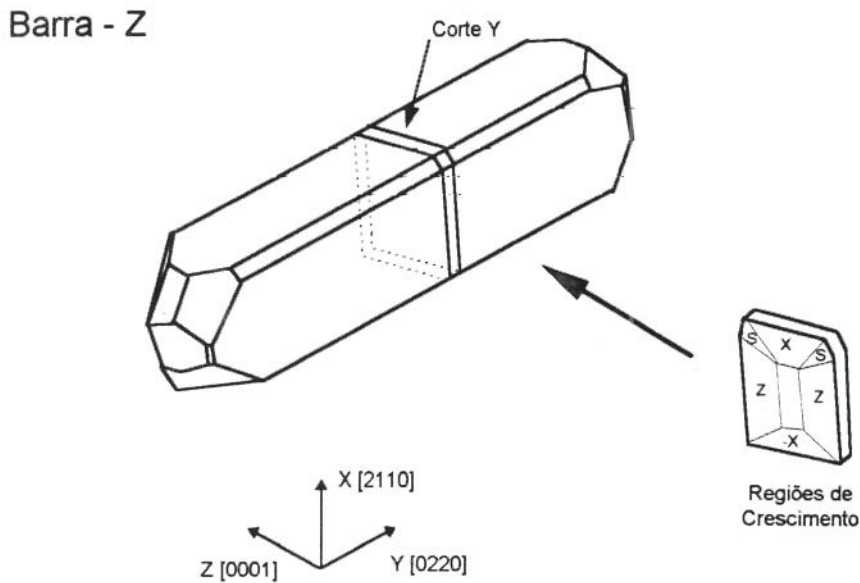


Fig. 2. Representação esquemática de uma barra Z de quartzo sintético e as suas respectivas regiões de crescimento

A partir de barras Z de quartzo sintético da ABC Cristais, as amostras para o processo de “sweeping” foram preparadas na seguinte seqüência:

- (i) Corte com precisão de $\pm 30'$ usando goniômetro acoplado à serra diamantada;
- (ii) Polimento com SiC seqüencialmente nas granulometrias #320, #800, #2000 procurando obter o paralelismo nas faces;
- (iii) Polimento com alumina de $3\mu\text{m}$ até alcançar o grau de transparência. O grau de transparência é necessário para conseguir boa aderência do filme de prata;
- (iv) Metalização das amostras com prata nas faces Z do cristal.

Num primeiro lote a barra Z foi cortada em 10 fatias, transversalmente ao eixo Y, como mostrado na fig. 2, sendo retirada 4 amostras de cada fatia como representado na

fig. 3, num total de 40 amostras. Para a fabricação de ressonadores a zona de interesse tecnológico é a região Z, mas foram cortadas as amostras contendo todas as zonas para verificar o efeito da eletrodifusão em cada uma delas.

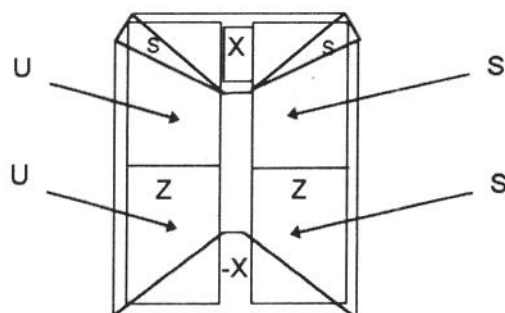


Fig. 3. Esquema do corte do primeiro lote de amostras

Foram cortadas amostras para fazer eletrodifusão (s) e para serem atacadas quimicamente com HF (u). Com estas últimas foi feito um estudo da formação dos “etch channels” que também é apresentado neste trabalho.

As amostras tiveram as seguintes dimensões finais em três direções triortogonais $X[2\bar{1}\bar{1}0]$, $Y[20\bar{2}0]$, e $Z[0001]$, 15 mm, 6 mm e 8 mm, respectivamente. Foram metalizadas com Ag nas faces (0001) por “sputtering”, sendo a espessura estimada por difração de raios-X de 1,63 - 3,01 μm . Num segundo lote foram preparadas 7 amostras com o seguinte esquema da Fig. 4.

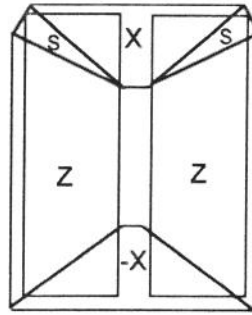


Fig. 4. Esquema do corte do segundo lote de amostras

As dimensões finais em $X[2\bar{1}\bar{1}0]$, $Y[20\bar{2}0]$, e $Z[0001]$ foram 30 mm, 6 mm e 8 mm, respectivamente. Este lote foi metalizado com Ag por “sputtering”, sendo a espessura o dobro das amostras anteriores. Num terceiro lote de 7 amostras foram preparadas de acordo ao esquema da Fig. 4 com as dimensões finais de $X[2110]$, $Y[20\bar{2}0]$, e $Z[0001]$ foram 30 mm, 6 mm e 10 mm, respectivamente. O lote foi metalizado com Ag também por “sputtering”, sendo a espessura do filme da mesma ordem que a do primeiro lote.

3.2. Metalização das Amostras

Para metalizar as amostras usou-se o método de “sputtering” utilizando um aparelho SCD 050 da Balzers.

O “sputtering” para recobrimento com um filme metálico fino, diferentemente da evaporação com alto vácuo, apresenta a vantagem de recobrir superfícies de amostras altamente estruturadas.

Usou-se uma corrente de 60 mA e um tempo de sputtering de 300 segundos para o primeiro lote de amostras, tendo-se duplicado o tempo de deposição para o segundo

lote de amostras. A espessura do filme foi determinada utilizando-se a técnica de difração de raios X.

É sabido que um feixe de raios X incidente sofre uma absorção para atravessar o material, cujas intensidades podem ser relacionadas pela expressão [1]:

$$I = I_0 \exp (-\mu t) \quad (1)$$

Onde I_0 é a intensidade de feixe de raios X incidente, I é a intensidade transmitida do feixe depois de passar através da espessura t ; μ é o coeficiente de absorção linear, proporcional à densidade ρ , cujo valor depende do comprimento da onda de radiação utilizada.

A quantidade μ/ρ , também denominada de coeficiente de absorção de massa, é uma constante do material que independente de seu estado físico e tendo seu valor normal tabelado. Segundo dados do Cullity [12], para o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,542 Å, a prata possui um coeficiente de absorção de massa igual a 218,1 cm/g. Sabendo-se que a densidade da prata é de 10,5 g/cm³, um valor de μ igual a 2290,05 cm⁻¹ pode ser calculado para esse material. Com posse desses dados de espessura do material pode ser facilmente determinada pela expressão (1)

$$t = (1/\mu) (\ln I_0/I) \quad (2)$$

Para o caso de determinação da espessura de filme depositado neste trabalho, a expressão (2) não pode ser utilizada diretamente uma vez que o substrato de deposição (cristal de quartzo) iria interferir na intensidade do feixe transmitido. Sendo a absorção

dependente única e exclusivamente da radiação utilizada e da espessura do material, a configuração esquematizada na Fig. 5 pode ser aplicada nesse caso, utilizando-se a intensidade de raios X difratada com e sem o filme de prata, de modo de neutralizar a interferência do substrato (absorção na difração)

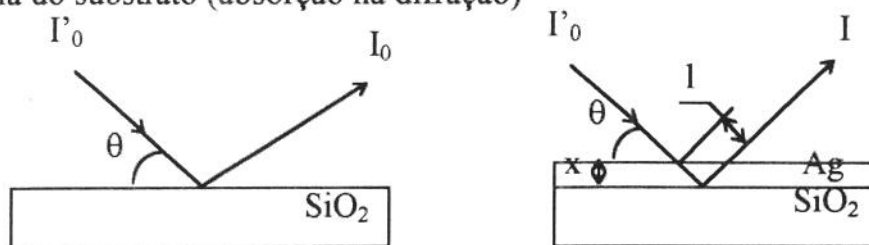


Figura 5 Esquema da medição da espessura do filme

Utilizando-se a montagem acima, foram obtidos os difratogramas em amostras com e sem filme de prata, cujos valores de intensidade obtidos foram:

i) Para um dos lados da amostra $I_0 = 64$, $I = 5$. Assim, a espessura atravessada pelo feixe de raios X pode ser calculada como:

$$t = (1 / 10.5 \times 218,1) \times (\ln 5/64)$$

ou seja, $t = 11 \mu\text{m}$.

Tendo-se utilizado um, ângulo de incidência de $\theta = 32,9^\circ$, temos que:

$$x = (t \cdot \sin \theta) / 2$$

ou seja, uma espessura de filme de $x = 3,01 \mu\text{m}$

ii) Para o outro lado da amostra, obteve-se $I_0 = 52$, $I = 13$, resultando numa espessura de filme de $1,16 \mu\text{m}$.

3.3. Equipamento da eletrodifusão

O equipamento da eletrodifusão inclui:

- Um forno elétrico Superseries SF-3 que atinge uma temperatura máxima de 1200°C, que é controlado manualmente com um variac. Uma fonte de tensão contínua 246 High Voltage Supply da Keitley Instruments, fornecendo uma tensão variável entre 0-3100 volts e 10 mA de corrente;

- Dois multímetros digitais Minipa ET 2002, um para medir a tensão do termopar e outro para monitorar a corrente de eletrodifusão.

- Um termopar tipo K de Chromel Alumel

- Um porta-amostras como o do esquema da Fig. 6 onde a amostra é montada de tal forma a se manter isolada eletricamente. Utiliza-se isolante de alumina em contato com o eletrodo e uma placa de sílica vítrea na base.

O porta amostras foi construído de aço inox e conta com um elemento de pressão através de uma mola, o que permite certa variação no tamanho da amostra.

O campo elétrico é criado por dois eletrodos de aço inox. Os eletrodos foram fabricados de acordo ao tamanho das amostras para assegurar a formação de um campo elétrico uniforme.

O equipamento é esquematizado na Fig. 6 e aparece também na foto da Fig. 7.

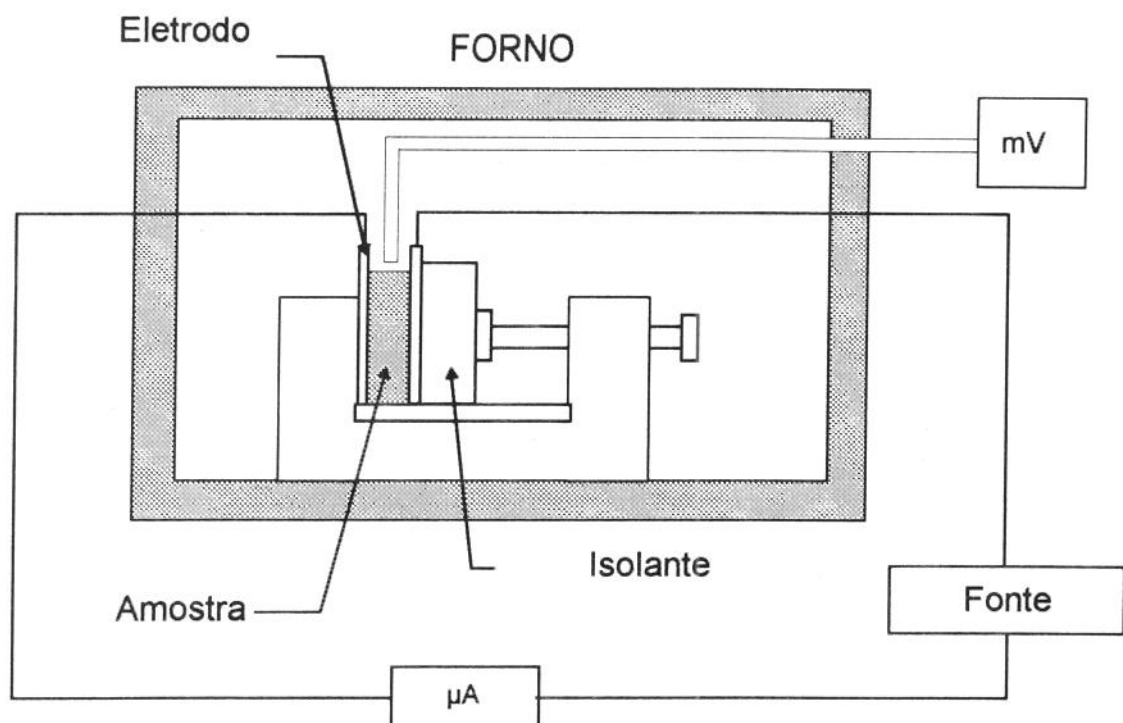


Fig. 6. Esquema de montagem do equipamento para realizar "sweeping" em quartzo sintético.



Fig. 7. Vista do equipamento de “sweeping”

3.4. Condições de Eletrodifusão

O experimento foi conduzido nas seguintes condições para o primeiro lote de amostras:

- Temperatura oscilando entre os 405°C e 492°C;
- Campo elétrico variando entre 125 V/cm e 1000 V/cm na direção do eixo Z, em atmosfera normal (ar);
- O tempo de eletrodifusão que foi monitorado pelo comportamento da corrente até esta alcançar um valor constante durante aproximadamente 1 hora. Assim, sendo, o tempo de “sweeping” foi de aproximadamente 10 horas.

O campo elétrico dentro do dielétrico foi calculado pela fórmula:

$$E = -\frac{\varepsilon +}{\varepsilon +} E_0,$$

onde: E_0 é o campo elétrico externo,

$\varepsilon = 4,5$ é a constante dielétrica do quartzo,

então $E \cong 0,79E_0$ (Plata et al [51])

Como temos a diferença de potencial, calculamos $E_0 = \Delta / d$ onde d é a distância entre placas.

A temperatura foi elevada a uma razão de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de eletrodifusão para evitar que as amostras forem fraturadas no patamar, com o valor do desvio experimental de $\pm 3^\circ\text{C}$.

No processo para retorno à temperatura ambiente adotou-se a mesma razão do gradiente térmico. A corrente foi registrada em intervalos regulares. A temperatura foi controlada manualmente.

Com o segundo lote de amostras que tinha um filme de Ag com espessura maior que o lote anterior (dobro), foram feitas medições com um campo elétrico de 750V/cm e 900V/cm. Com o terceiro lote de amostras foram repetidas as experiências com 250V/cm e 750V/cm que apresentaram problemas na primeira medição. No primeiro caso, as amostras tinham apresentado um número de “etch-channels” maior do que o esperado e no segundo apresentaram um problema de curto circuito, por estarem tocando o fio elétrico com a carcaça do forno.

Também com este terceiro lote de amostras foram feitas medições com um campo elétrico fixo de 900 V/cm e temperaturas variáveis de 338, 390 e 511°C.

3.5. Caracterização

Para revelar a formação de “etch-channel” as amostras foram atacadas quimicamente com HF (48%) durante 24hs à temperatura ambiente, e assim verificar a efetividade ou não da eletrodifusão

As amostras foram observadas combinando as técnicas de microscopia e inspectoscopia óptica. Para a inspectoscopia, as amostras foram novamente polidas usando o procedimento descrito anteriormente, uma vez que a superfície atacada pelo “etching”, se torna opaca à observação. A inspectoscopia óptica (Fig. 8) utiliza o espalhamento de luz com feixe intenso colimado e de luz branca a um ângulo de 90° em relação à direção de observação. Para eliminar a reflexão superficial, a amostra é mergulhada num líquido cujo índice de refração seja o mais próximo possível do índice de refração da amostra em observação. No caso do quartzo é desejável que o índice de refração do líquido a ser utilizado esteja na faixa de 1,53 a 1,56. Utilizando-se de um microscópio óptico as imagens dos defeitos pode ser registrada com um filme de alta resolução e alto contraste para uma análise posterior mais detalhada (Suzuki et al [53]). Os “etch-channels” são mais visíveis quando a borda de iluminação for incidente ao longo da direção perpendicular da direção dos canais. Por exemplo, na maior parte dos quartzos sintéticos, os “etch-channels” se alinham próximos à direção Z e são mais facilmente visíveis, por exemplo, com a luz incidente na direção X e observada seguindo o eixo U como o esquema da Fig. 9.

Os “etch-channels” aparecem como pequenos riscos brilhantes, os quais podem estender-se através da amostra, de uma face para outra. Quanto mais espessa a amostra,

mais longa os “etch-channels” e, quanto mais intenso o efeito do “etching” na amostra, mais brilhantes os riscos (Vig et al [56]).

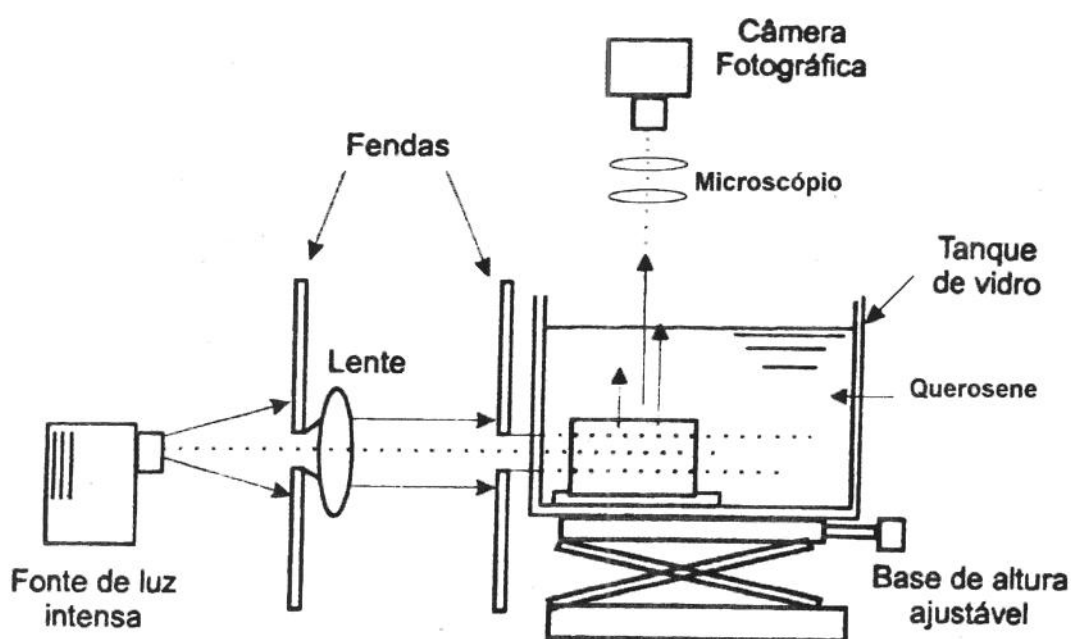


Fig. 8. Representação esquemática do conjunto para inspectoscopia óptica

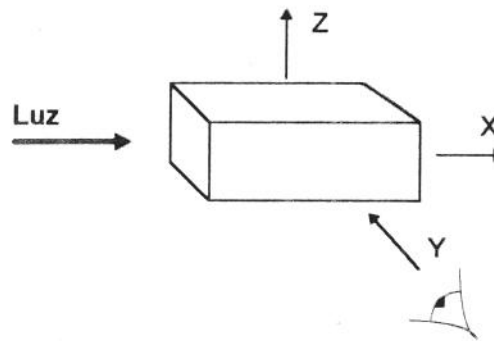


Fig. 9. Esquema para a observação da amostra.

3.5.1. Efeito do Ataque Químico (“etching”) em Amostras de Quartzo Sintético não Eletro-Difundidas.

Foi realizado um estudo do comportamento dos “etch-channels” (canais abertos por ataque químico) nas amostras sem eletrodifusão para verificar o efeito do tempo de ataque químico na formação dos mesmos e determinar um tempo apropriado para o ataque químico das amostras com eletrodifusão. Foram selecionadas amostras contendo todos os setores do quartzo sintético (Z, X, -X, S, -S) de tal forma que se pudesse estudar a formação dos canais em cada uma das seções.

A solução utilizada para realizar o ataque químico foi HF (48%) puro. Sendo a experiência conduzida à temperatura ambiente $\approx 25^{\circ}\text{C}$, num recipiente de teflon.

3.6. Procedimento de Ataque Químico

Para assegurar uma uniformidade do ataque químico nas superfícies da amostra, é particularmente importante remover todos os contaminantes tais como ceras e graxas

que possam ser impermeáveis ao líquido de ataque. Os cristais usados neste experimento foram completamente desengraxados por um processo que inclui:

A imersão das amostras em álcool etílico durante 2 a 3 horas, imediata agitação ultrasonica numa solução de detergente e enxaguada com água destilada com agitação ultrasonica 2 ou 3 vezes. Em seguida as amostras foram atacadas quimicamente imersas numa solução de HF ao 48 %, por um tempo determinado, num recipiente de teflon fechado à temperatura ambiente. Finalmente depois do ataque químico os cristais foram enxaguados cuidadosamente 4 ou 5 vezes em água destilada para tirar o resíduo da solução ácida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Estudo da Formação de “Etch-Channels” nas Amostras sem Eletrodifusão

As amostras de quartzo sintético foram polidas na sequência indicada na seção 3.1 deste trabalho e a concentração de linhas de discordâncias foram avaliadas pela formação de “etch-channels” pelo efeito de “etching”. A forma dos “etch-channels” depois de um “etching” num intervalo de tempo prolongado pode ser explicado pela anisotropia da velocidade de “etching” em relação aos planos cristalográficos do cristal.

Na maior parte dos casos as linhas de discordâncias correspondem aos “etch-channels”. Sendo observado a formação dos “etch-channels” nas regiões X, -X, S e Z. Para todos os casos que aparecem neste estudo considera-se a densidade de “etch-channels”, ou seja o número de “etch-channels” por unidade de área.

As amostras foram submetidas ao “ething” por períodos de 12 hs, 24 hs, 36 hs, 48 hs, 60 hs, 72 hs e 96 hs, cujas micrografias obtidas com a combinação das técnicas de inspectoscopia e microscopia óptica.

Na Figura 13 tem-se a amostra a com um “etching” de 12 hs onde não se observam “etch-channels”, devido ao pouco tempo de ataque químico e também por corresponder às regiões X e S que necessitam de maior tempo para gerar os “etch-channels”.

Na Figura 14 podemos observar a amostra b submetida a um “etching” de 24 hs. Foram contados 23 “etch-channels” ou seja, 27 linhas/cm² na região Z. Observa-se os “etch-channels” somente na região Z porque o tempo de ataque químico foi insuficiente para revelá-los em outras regiões de crescimento.

Na Figura 15 podemos observar a amostra c que foi submetida ao processo de “etching” de 36 hs com uma ocorrência de 27 “etch-channels” ou seja, 30 linhas / cm²

na região Z. O tempo de “etching” não foi suficiente para produzir “etch-channels” atravessando a amostra de ponta a ponta.

Na Figura 16 temos a amostra c girada em 90° em torno do eixo X e neste caso podemos observar uma ocorrência de 2 “etch-channels” na região Z, com um “etching” de 36 horas.

Na Figura 17 temos a amostra d com um “etching” de 48 hs na qual observamos uma ocorrência de 23 “etch-channels” equivalentes a 26 linhas / cm² na região Z.

Na Figura 18 temos a amostra d com um “etching” de 48 hs na região +X. A velocidade do aumento do diâmetro dos “etch-channels” nas regiões +X e -X é bastante superior que na região Z. A diferença da razão de alargamento dos canais entre as regiões Z e ±X se explica pela dependência direcional na velocidade de “etching” no cristal.

Na Figura 19 temos a amostra (e) com “etching” de 60 hs que apresenta alta concentração de “etch-channels” na região Z (27 linhas/cm²).

Na Figura 20 temos a amostra f com “etching” de 72 hs e a presença de “etch-channels” na região Z (34 linhas/cm²).

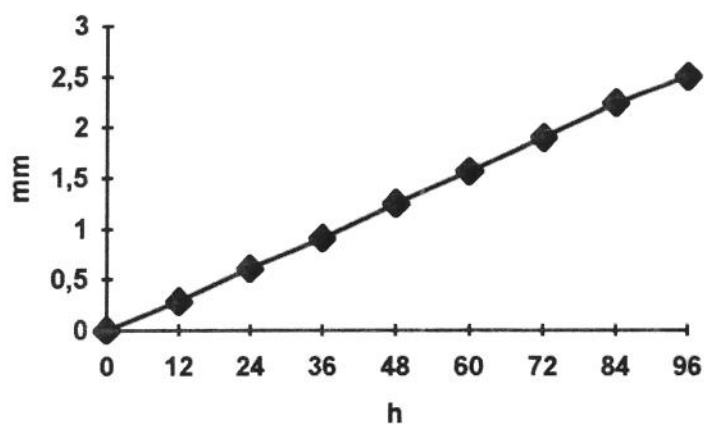
Na Figura 21 observamos os “etch-channels” na região -X na amostra f com “etching” de 72 hs.

Na Figura 22 a amostra g com um “etching” de 96 hs apresenta múltiplos “etch-channels” na região Z, que em alguns casos os “channels” interrompem a sua trajetória num pequeno trecho e novamente recomeçam propagando-se através do cristal, apresentando uma densidade de 30 linhas/cm².

A partir dos resultados obtidos neste estudo foi verificado o tempo de “etching” de 24 hs é suficiente para uma boa caracterização dos “etch-channels”, e portanto do efeito de inibição da sua formação nas amostras de quartzo sintético submetidas ao processo de “sweeping” e adotado como tempo padrão para este tipo de análise.

Foi feito um estudo da razão de desbaste do material pelo HF com tempos de 12 hs, 24 hs, 36 hs, 48 hs, 96 hs, comprovando-se um valor linear de aproximadamente 0,3 mm para cada 12 hs de “etching”.

Na Fig. 10 apresentamos os valores obtidos experimentalmente do desbaste da amostra na direção Z [0001] em função do tempo de “etching”. Como podemos observar, este efeito é linear no intervalo medido de 0 a 96h.



10

4.2. Estudo das Amostras com eletrodifusão

Neste capítulo foi realizado um estudo conjunto das micrografias obtidas por microscopia e inspectoscopia ópticas nas amostras submetidas ao processo de eletrodifusão. Aliado às seguintes curvas: a) da corrente e temperatura em função do tempo; b) da corrente em função da temperatura.

Foi realizado um estudo da formação dos “etch-channels” em amostras com diferentes condições de “sweeping”, cujos dados estão listados na tabela 1.

TABELA 1 - AMOSTRAS COM ELETRODIFUSÃO

AMOSTRA	Densidade de "etch-channels" (n° linhas/cm ²)	E(V/cm)	TEMPERATURA DE SWEEPING (°C)*	OBSERVAÇÕES
1	11	125	492	Filme Fino
2	8	250	487	Filme Fino
3	2	250	421	Filme Fino
4	8	250	473	Filme Fino
5	8	500	480	Filme Fino
6	0	750	473	Filme Fino
7	0	750	469	Filme Espesso
8	0	900	475	Filme Fino
9	0	900	492	Filme Fino
10	10	900	345	Filme Fino
11	6	900	390	Filme Fino
12	0	900	511	Filme Fino
13	1	900	497	Filme Espesso
14	0	900	464	Filme Espesso com Espaçador
15	0	1000	405	Filme Fino
16	0	1000	287	Filme Fino
17	17	800	450	Sem Metalizar

* Temperatura máxima utilizada no processo de eletrodifusão

No trabalho de Girardet et al.[17] é mencionado a existência de densidades de correntes iniciais de 10 a 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante um tempo aproximado de 5 minutos. Neste trabalho observam-se correntes de até 318 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante um intervalo de 30 minutos.

As curvas de densidade de corrente mostram num tempo longo um comportamento assintótico estacionário com o passar do tempo, que provavelmente caracteriza a difusão de prótons dentro dos canais ao longo do eixo Z, após o término do processo de compensação. As correntes iônicas dependem fortemente da qualidade do quartzo, principalmente devido à concentração do alumínio e da presença de defeitos iônicos, uma vez que a energia de ativação pode sofrer uma variação de 30%, dependendo das condições de crescimento dos cristais. As correntes podem também ser influenciadas pela montagem experimental da amostra (Girardet et al [17]).

Na tabela 1 tem-se uma relação das amostras com as especificações experimentais nas quais foram realizados a eletrodifusão

Durante o procedimento experimental da eletrodifusão foram coletados os dados de densidade de corrente e temperatura como função do tempo, cuja representação gráfica das curvas estão relatadas nas Figuras 23 a 80, incluindo-se as respectivas micrografias das amostras, tiradas após o “etching” de 24 horas.

As observação dos picos de corrente com as respectivas intensidades e temperaturas de ocorrência estão resumidas na tabela 2 para faixas de temperatura de 50 em 50°C. Nessa tabela podemos observar uma tendência à aparição de picos de correntes anômalos entre 300°C e 350°C e também entre 350°C e 400°C. Aparecem picos ao redor dos 450°C e finalmente em torno de 470°C. Estes podem ser picos anômalos devidos às impurezas do eletrodo, uma vez que a amostra não teve contato com o eletrodo, apresentou um só pico de corrente.

**TABELA 2 - RELAÇÃO DOS PICOS DE CORRENTE
COM RESPEITO À TEMPERATURA**

AMOSTRA	RELAÇÃO DOS PICOS DE CORRENTE COM RESPEITO À TEMPERATURA					
	(pA)					
	250°C - 300°C	300°C - 350°C	350°C - 400°C	400°C - 450°C	450°C - 500°C	500°C - 550°C
1				14,4		
2				21.3		
3				> 2000		
4				31.6		
5	17,3	14,3				
6			> 2000			
7		68,8			10,0	
8			116,6	116,6	110,0	
9			45,1		30.0	
10		38.9				
11			> 2000			
12			50.0		18.9	21.1
13		90.0			16.1	
14				258.9		
15		106.7		> 2000		
16	> 2000					
17			4.7			

Na Figura 68 tem-se uma representação das curvas $J \times t$ e $T \times t$ da amostra 14 para um campo elétrico de 900 V/cm, filme espesso e com espaçador para não encostar os eletrodos na amostra. Para essa configuração, obteve-se uma curva semelhante a encontrada por Asahara et al [3], o qual sugere que os picos anômalos de corrente nas outras das amostras pode advir da contaminação da amostra por difusão do ferro ou outros elementos dos eletrodos de aço inox.

Para baixos valores de campo elétrico aplicado (125 V/cm a 250 V/cm) observa-se somente um pico de corrente entre as temperaturas de 400 °C a 450°C, sendo que para aplicações de campos elétricos acima de 500 V/cm observou-se a existência de picos múltiplos para a maioria das amostras.

A microscopia óptica revelou que os picos anômalos com densidade de corrente superiores a $2000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ estão relacionados com o surgimento de micro (e macro) trincas nas amostras durante o experimento de eletrodifusão cujas trincas estão no mesmo plano que o campo elétrico aplicado. Pode-se supor que os íons ou os átomos de prata se movem com maior velocidade ao encontrar uma trinca originando o pico de corrente. Para cada caso pode-se até estimar o tempo e a temperatura no qual surgiu a trinca através do pico anômalo de corrente. Na Figura 80 aparece uma trinca na amostra 17 originada na semente.

Utilizando-se das micrografias obtidas com a técnica da inspeção por espectroscopia, foram determinados os números de canais revelados pelo “etching”, obtendo-se a densidade de “etch-channels” para cada amostra, cujos valores estão listados na tabela 1.

Relacionando-se os picos de corrente apresentados pelas amostras cujo tratamento de eletrodifusão foi efetivo, isto é, que apresentaram densidade de “etch-channels” nulo, não se observa um pico de corrente que seja comum a todas elas, ou seja, não parece existir um pico de corrente específico indicador da efetividade da eletrodifusão na eliminação da formação dos “etch-channels”.

Plotando-se a densidade de “etch-channels” como função do campo elétrico aplicado (para temperatura de eletrodifusão entre 450°C e 500°C), como representado na Figura 11, verifica-se que a eliminação da formação dos “etch-channels” aumenta com o campo aplicado, tornando 100% efetiva para campos elétricos superiores a 750 V/cm.

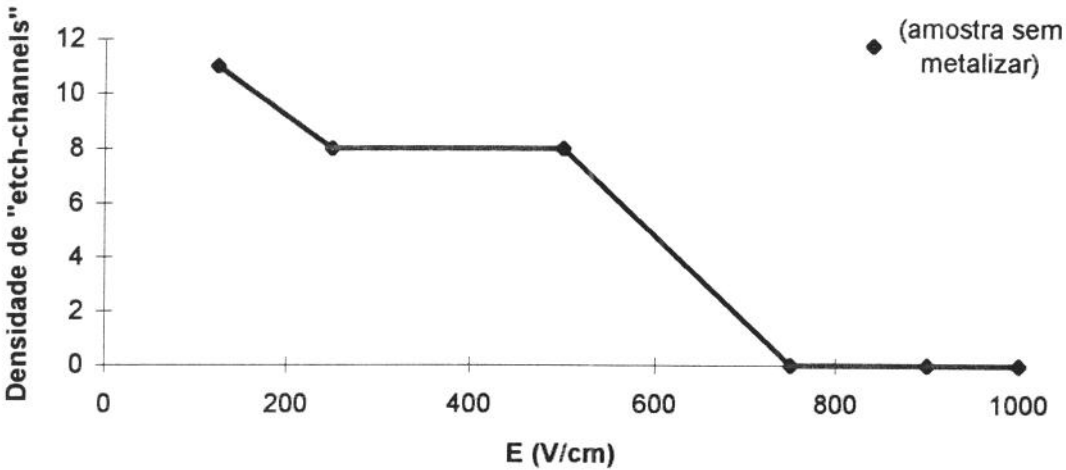
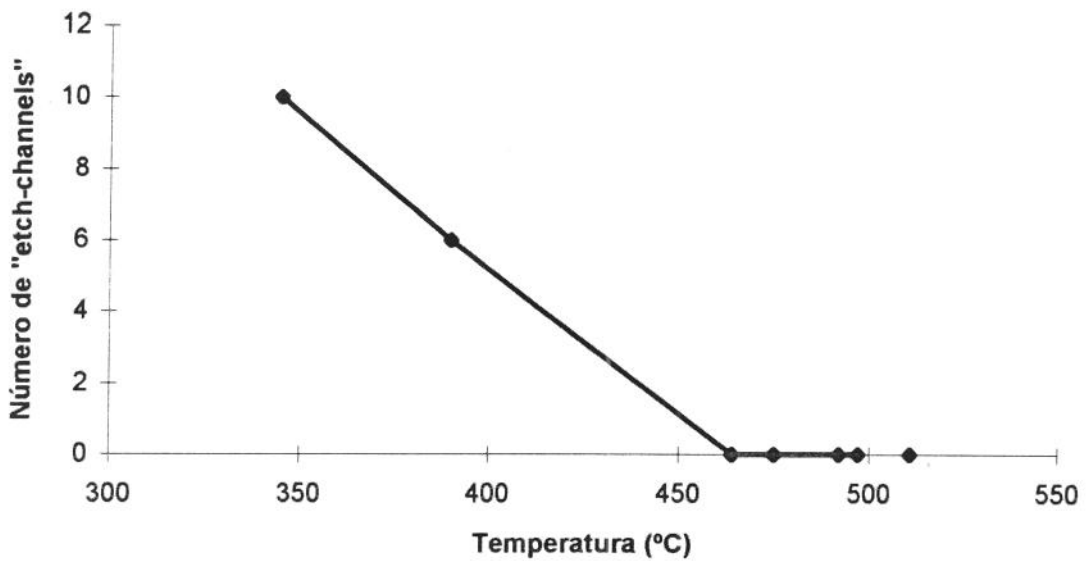


Figura 11: Gráfico da densidade de etch-channels em função do campo elétrico aplicado para amostra sem metalizar.

Para um campo elétrico fixo de 900 V/cm, a densidade de “etch-channels” decresce linearmente com a temperatura de eletrodifusão chegando ao valor zero de densidade para a temperatura de aproximadamente 450°C e acima, como se pode verificar na Figura 12.



i r pico do número de etch-channels em n o
da tem erat ra em m cam o el trico i o em cm

Na Figura 77 tem-se uma representação da curva $J \times t$ e $T \times t$ da amostra 17 sem metalizar, com um campo elétrico de 800 V/cm e que apresenta um único pico de corrente em 426°C de 4,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à temperatura de 426°C.

A Figura 79 mostra uma micrografia da amostra 17 que apresenta 17 linhas / cm^2 com o qual se verifica que nas amostras não metalizadas não há inibição na formação das “etch-channels” por processo de eletrodifusão.

5. CONCLUSÕES

O estudo das amostras submetidas ao processo de eletrodifusão permite concluir que a densidade de “etch channels” é reduzida a zero para aplicações de campos elétricos de acima de 750 V/cm e temperaturas superiores a 450°C. Os “etch-channels” não são totalmente eliminados para temperaturas ao redor dos 350°C ou 400°C, mesmo para valores do campo elétrico no intervalo de 750 V/cm a 1000 V/cm. Para valores baixos de campos elétricos observamos um efeito de inibição no aparecimento de “etch-channels”. Por exemplo, para 125 V/cm à temperatura de 490°C, a eficiência no processo de inibição de “etch-channels” é de aproximadamente 50%.

Durante a etapa experimental apareceram alguns fenômenos, anômalos aos apresentados nas curvas de eletrodifusão provavelmente devidas a contaminação das amostras de quartzo pela difusão dos elementos do aço inox dos eletrodos. No caso de usarmos espaçadores de sílica vítrea entre os eletrodos para evitar o contato direto com a amostra, a curva de eletrodifusão apresenta um único pique de corrente, coincidindo com o resultado obtido por Asahara et al [3]. Entretanto, tanto neste caso quanto na ocorrência de impurezas advindas do eletrodo (contato), o efeito da eliminação dos “etch-channels” foi integral para campos elétricos acima de 750 V/cm e temperaturas acima de 450°C.

O aparecimento de trincas no material produzidas durante o período de aquecimento foi responsável por um aumento brusco da corrente de eletrodifusão de ordem dez vezes superior à situação normal. Mesmo neste caso observamos a efetividade do processo de inibição dos “etch-channels”.

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Para os próximos trabalhos seria de interesse é identificar e estudar a cinemática da aparição dos elementos que produziram a contaminação do quartzo, originando os picos anômalos de corrente, utilizando, por exemplo, espectroscopia de ressonância paramagnética, espectrofotometria de absorção atômica (AAS) e espectroscopia ultravioleta e visível.

Também poderia utilizar-se filmes de Au, Cu, Fe, Ni, Cr, entre outros, para ver seus efeitos na eliminação de “etch-channels”.

Seria de interesse fazer um estudo do comportamento das curvas de corrente para campos elétricos maiores de 1000V/cm.

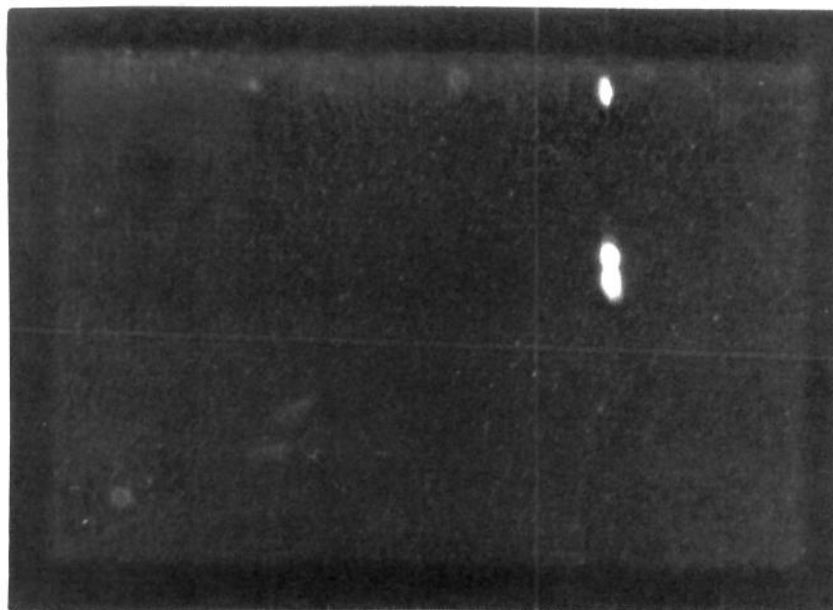


Fig. 13. Amostra a - etching 12 hs
Não apresenta "etch channels"
x 22 aumento

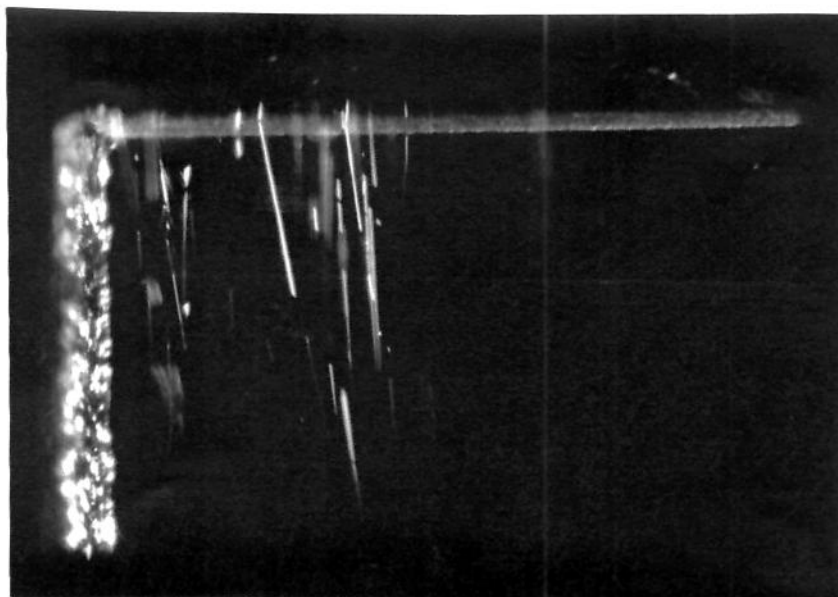


Fig. 14. Amostra b - etching 24 hs
26 linhas/cm²

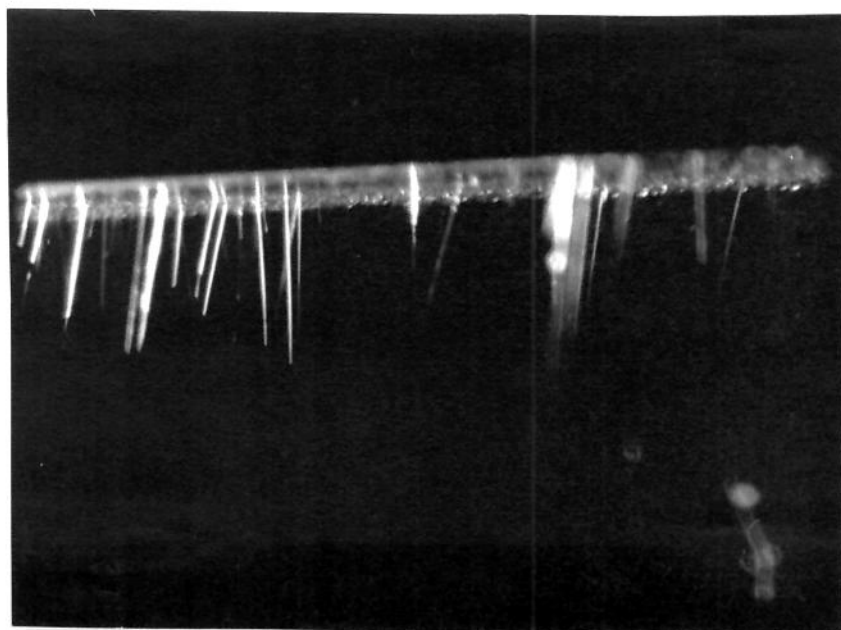


Fig. 15. amostra c - etching 36 hs
30 linhas/cm²

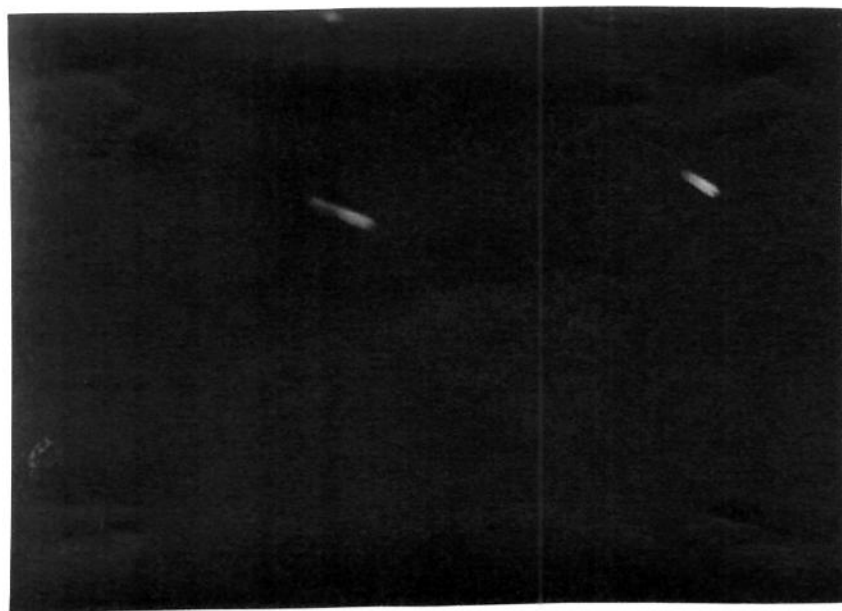


Fig. 16. amostra c - etching 36 hs
2 linhas/cm²

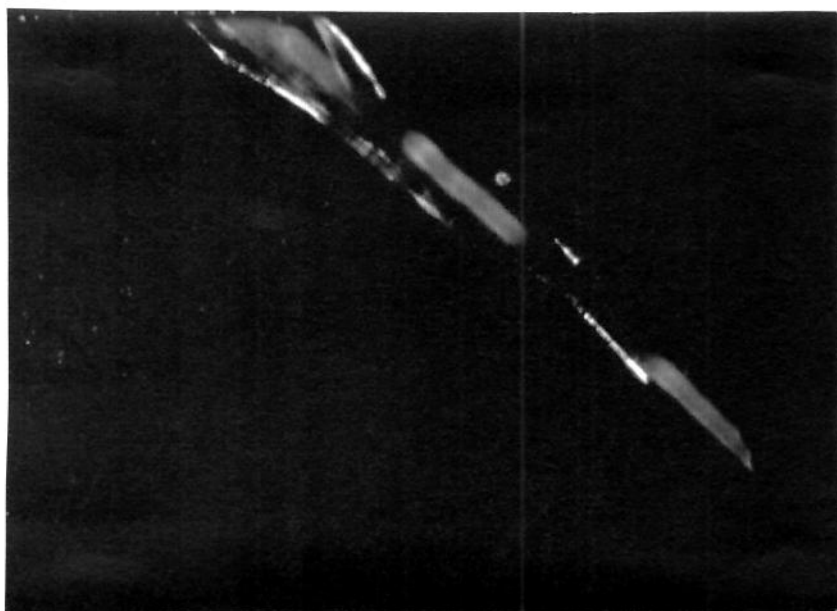


Fig. 18. amostra d - etching 48 hs
Região X
x 22 aumento

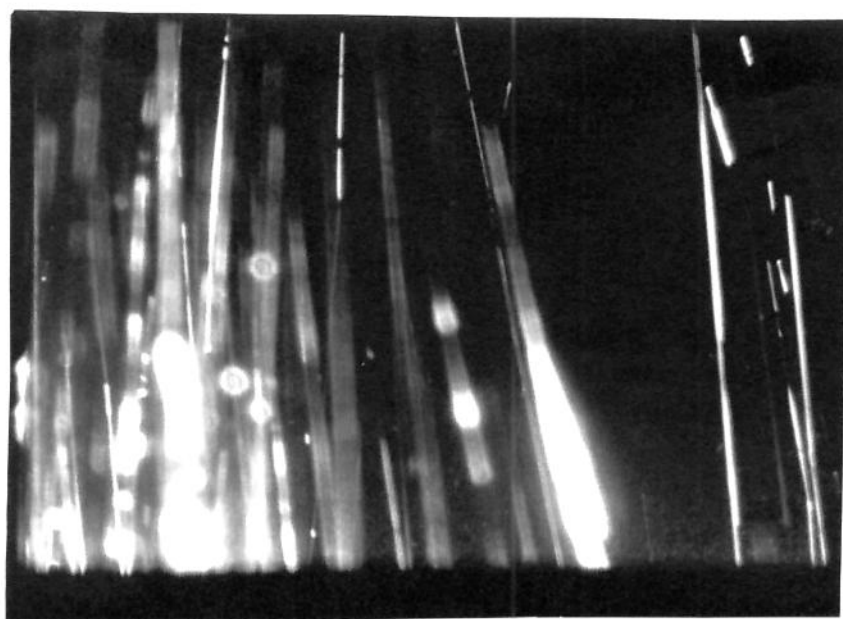


Fig. 19. amostra e - etching 60 hs
x 22 aumento

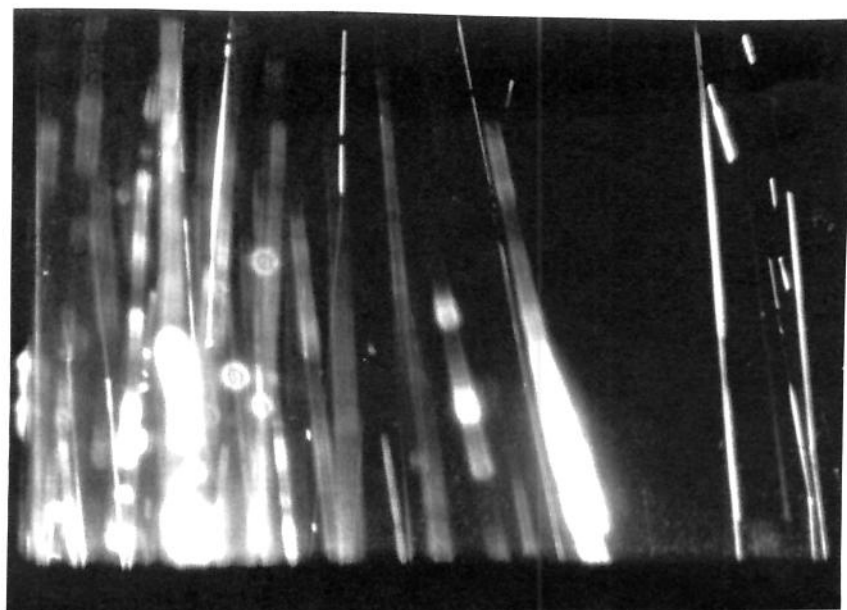


Fig. 20. amostra f - etching 72 h
x 22 aumento

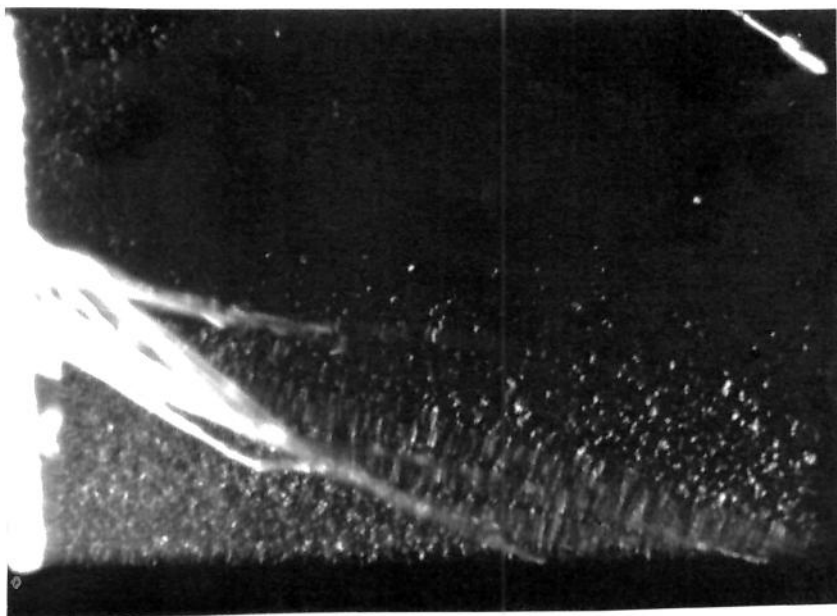


Fig. 21. amostra f - etching 72 hs
Região X
x 22 aumento

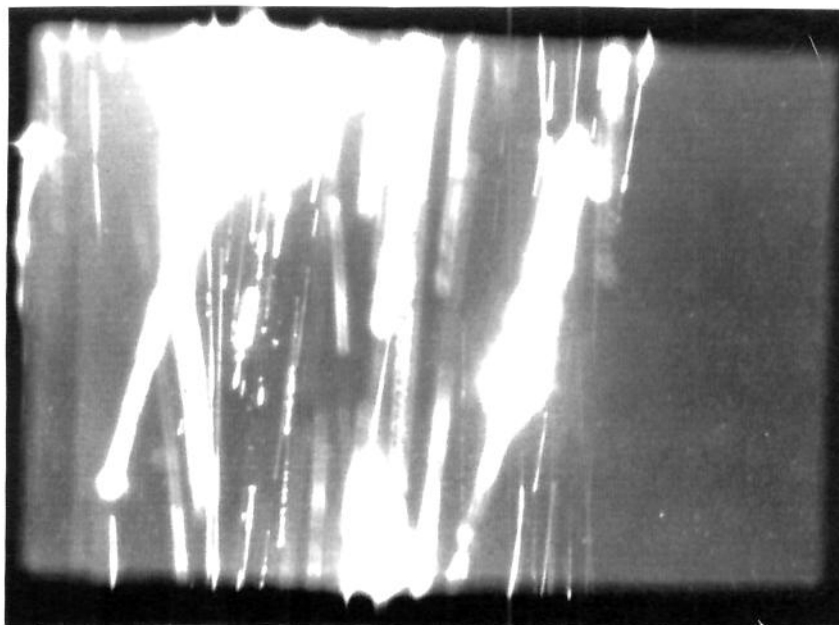


Fig. 22. amostra g - etching 96 hs
x 22 aumento

Figura 23
 Amostra 1: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 125 V/cm

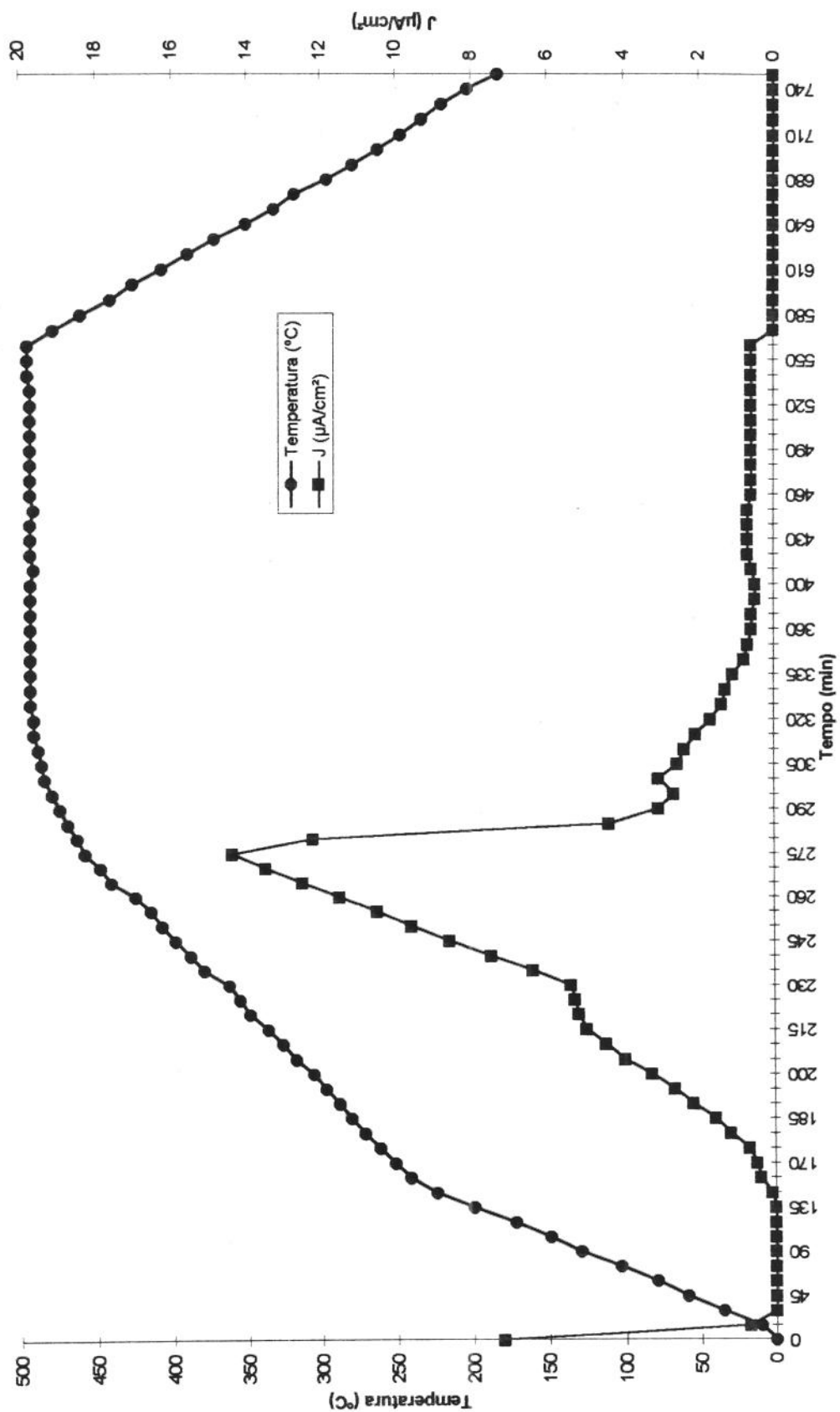
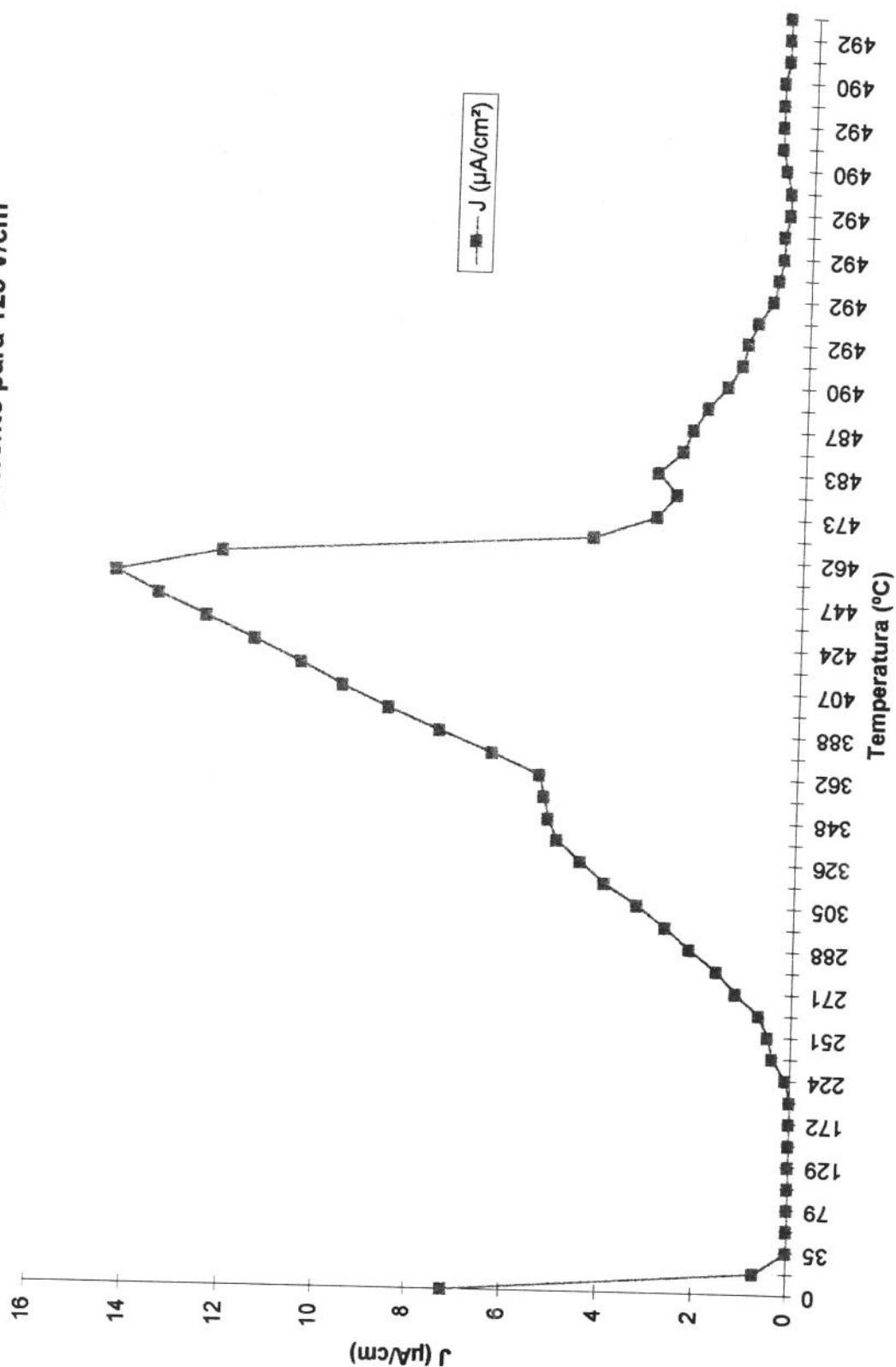


Figura 24
 Amostra 1: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 125 V/cm



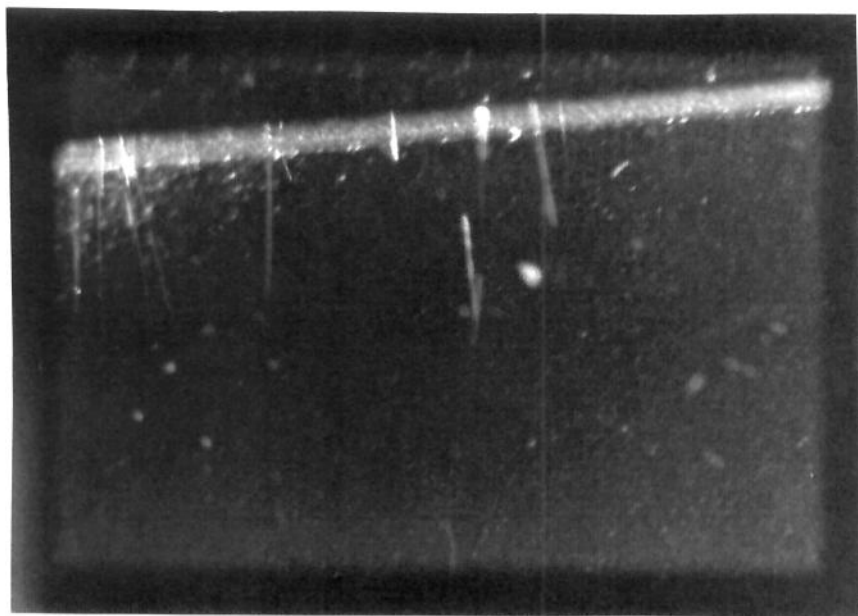


Fig. 25. amostra 1 - 125V/cm - 492°

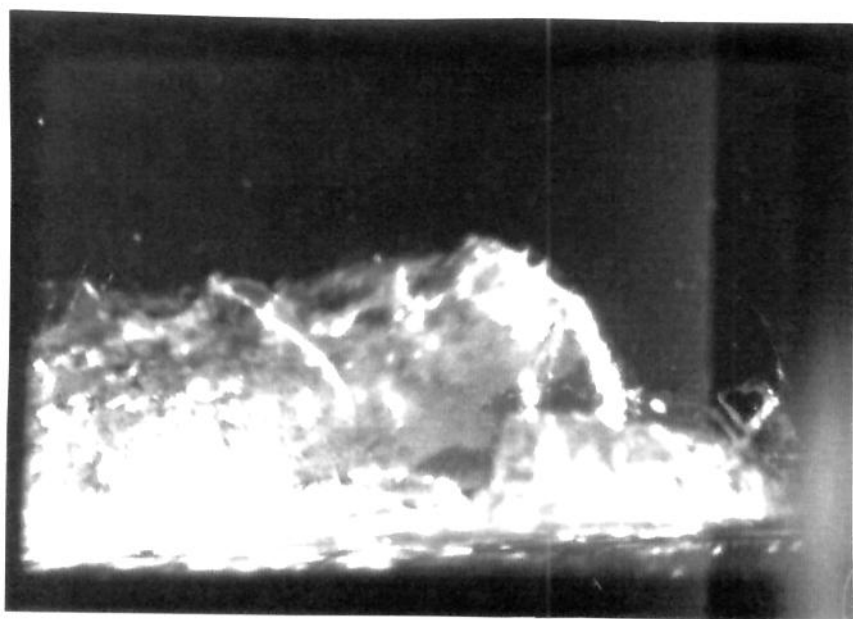


Fig. 26. amostra 1
Trinca
x 22 aumento

Figura 27
 Amostra 2: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 250 V/cm (a)

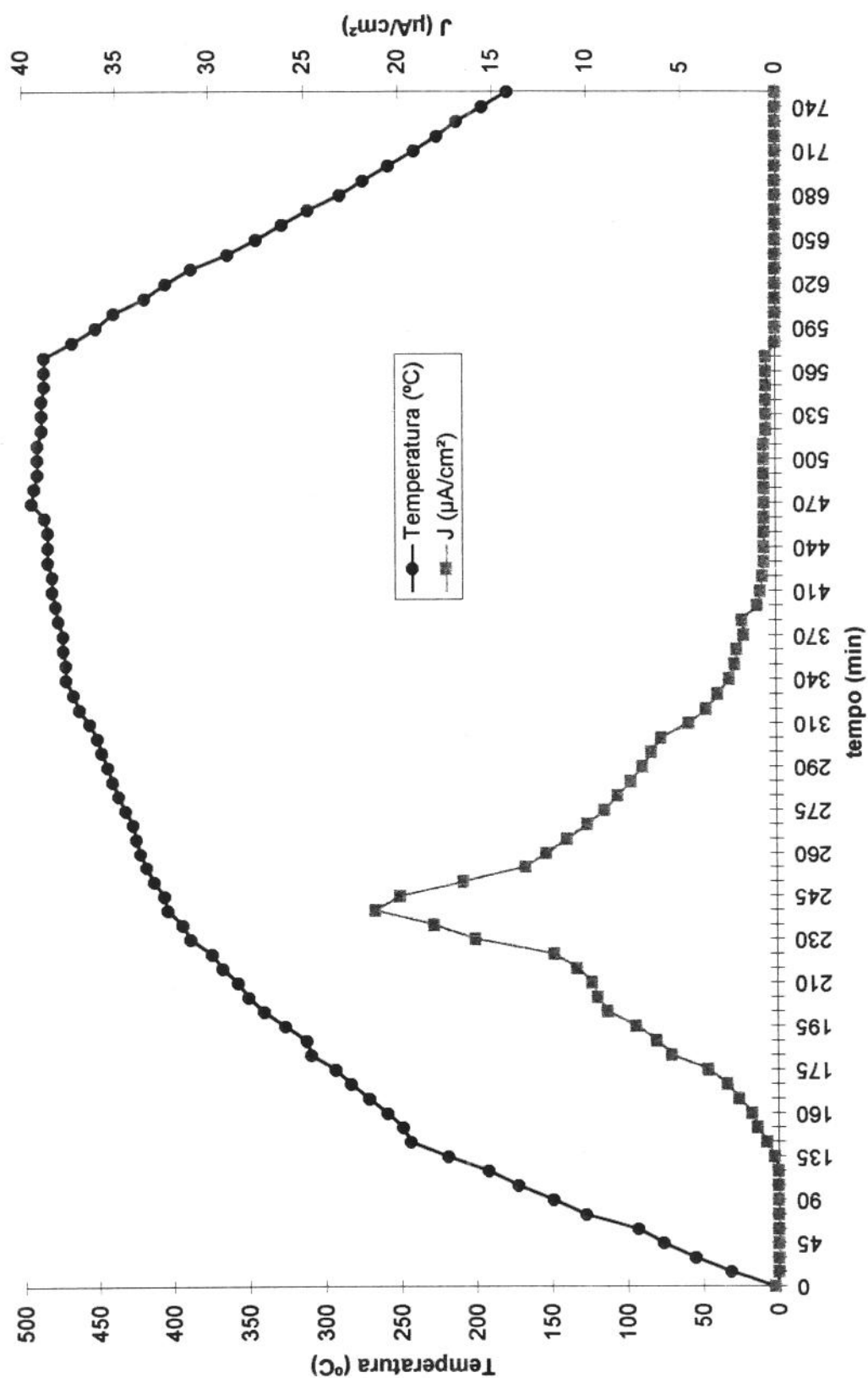
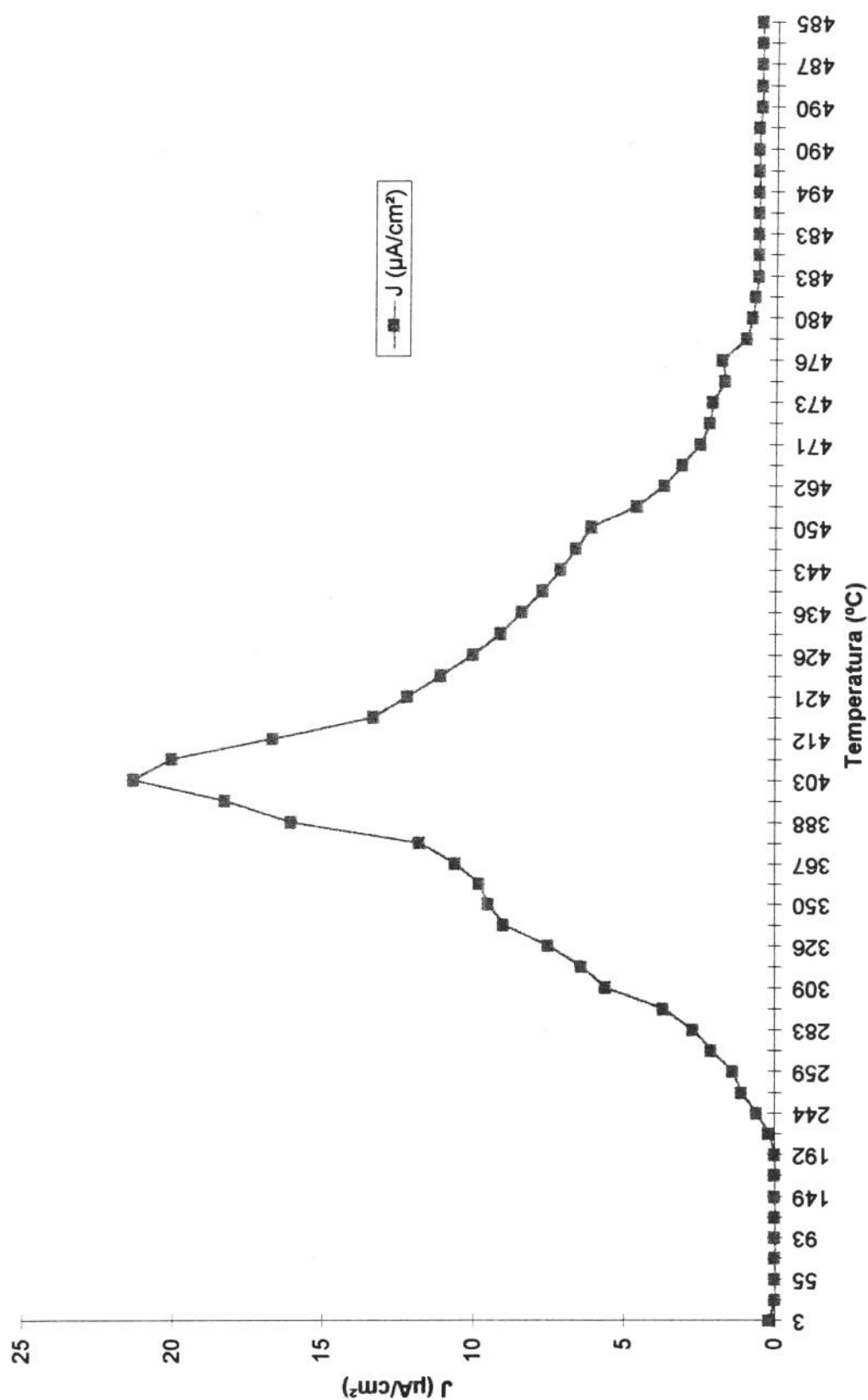


Figura 28
 Amostra 2: Curva Temperatura, Densidade para 250 V/cm (a)



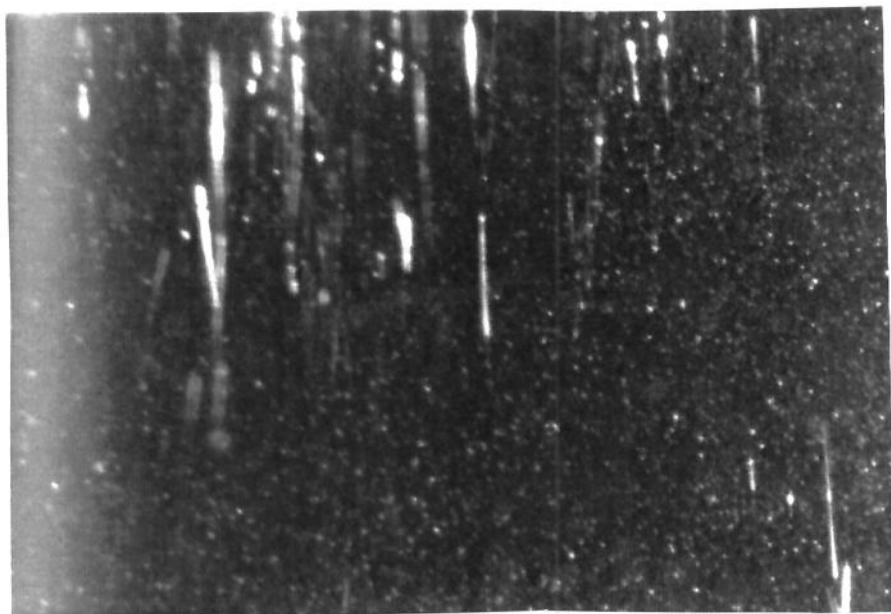


Fig. 29. amostra 2 - 250V/cm - 487°

Figura 30
Amostra 3: Curva Densidade de Corrente, Temperatura, Tempo para 250 V/cm (b)

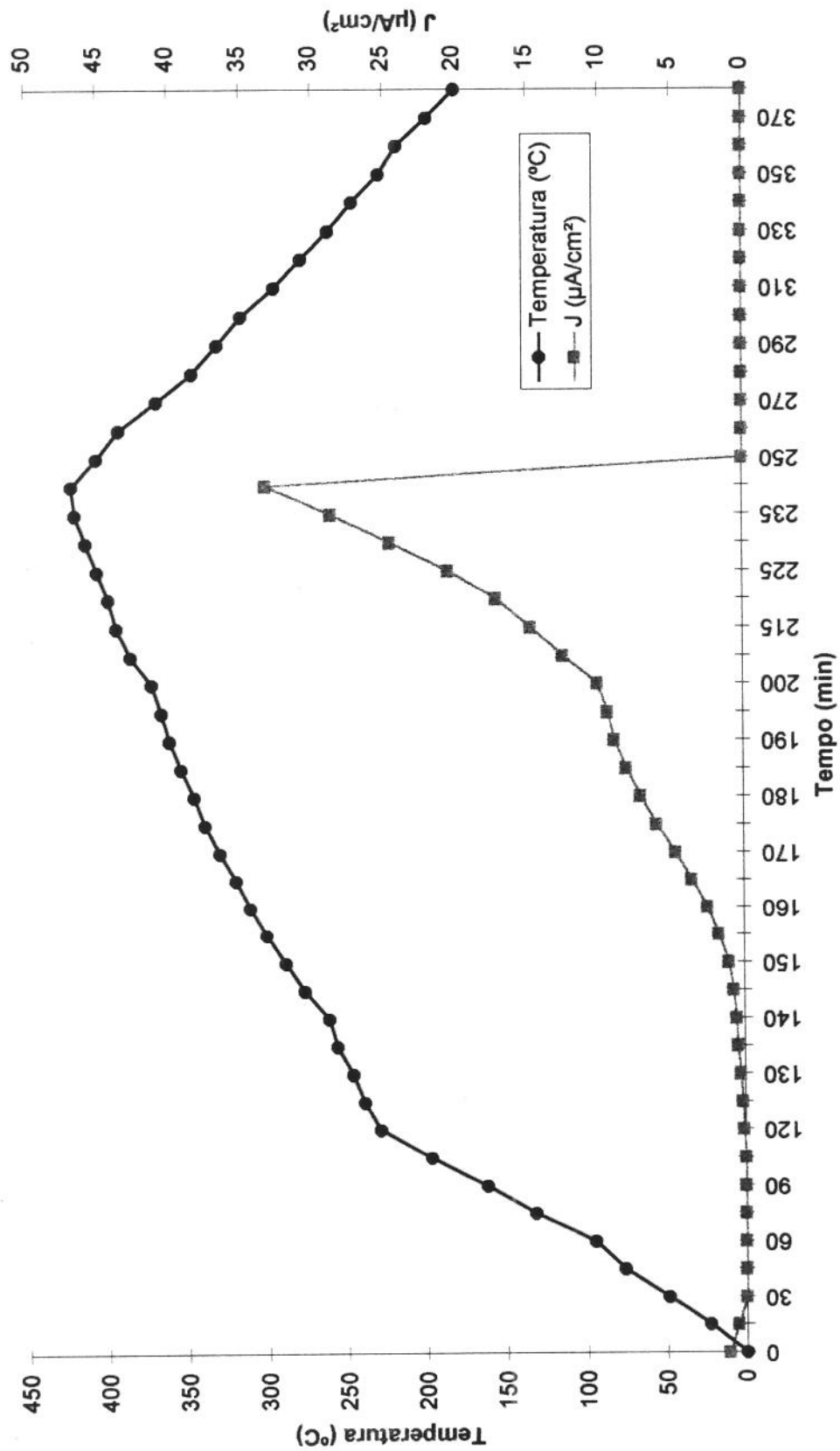
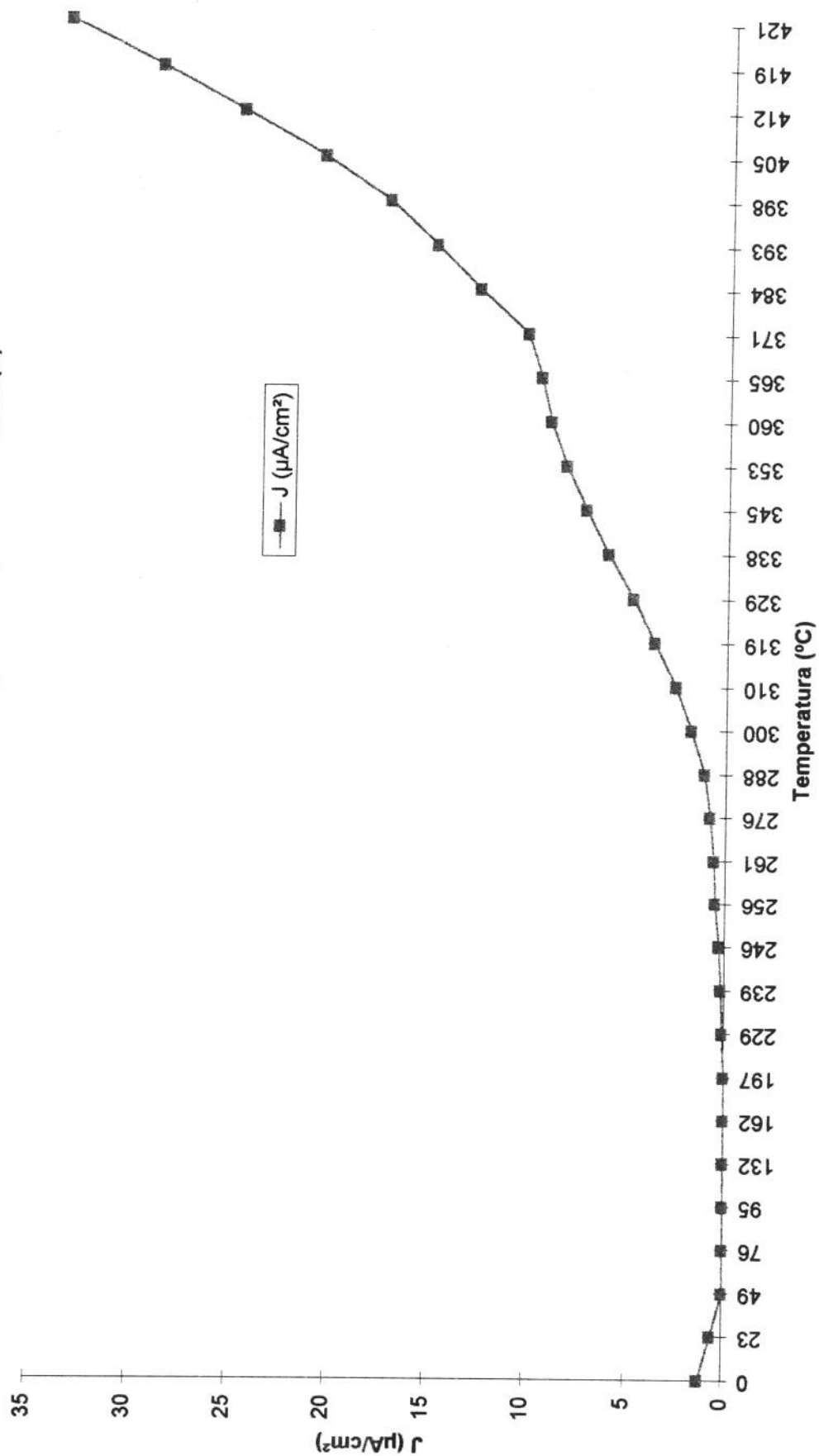


Figura 31
 Amostra 3: Curva Densidade, Temperatura para 250 V/cm (c)



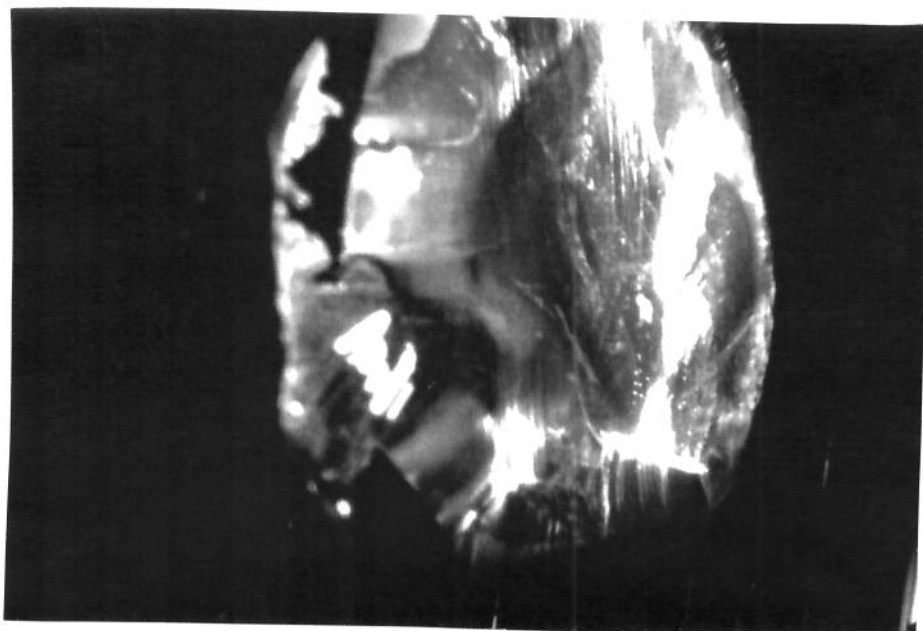


Fig. 32. amostra 3 - 250 V/cm - 421°

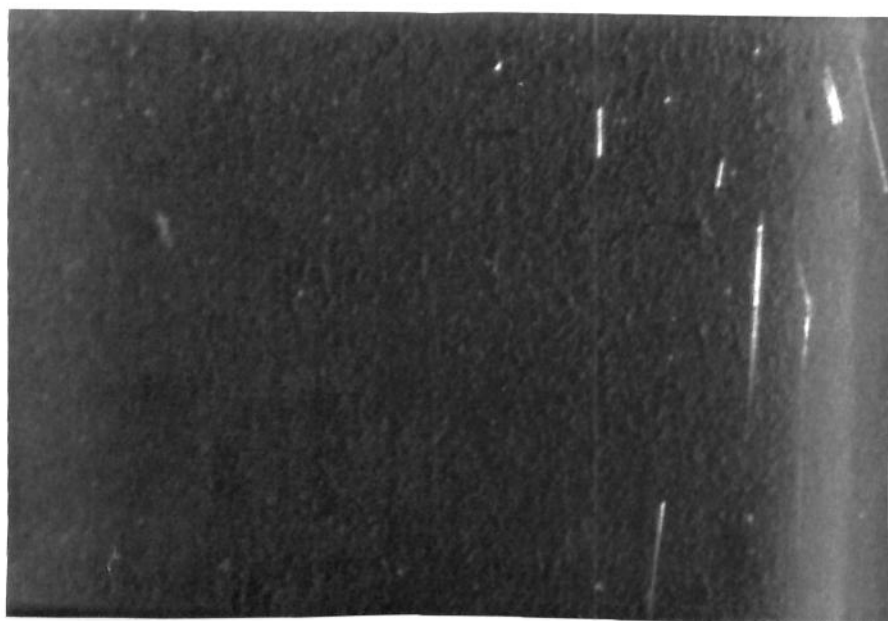


Fig. 33. amostra 3
4 linhas/cm²

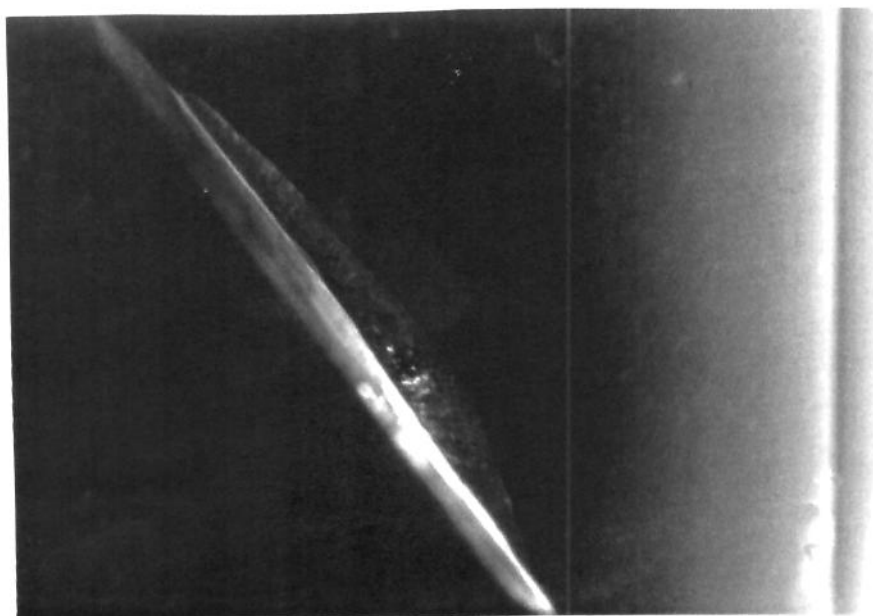


Fig. 34. amostra 3
trinca
x 24 aumento



Fig. 35 - amostra 3
Trinca
x 24 aumento

Figura 36
 Amostra 4: Curva Densidade de Corrente, Temperatura, Tempo para 250 V/cm (c)

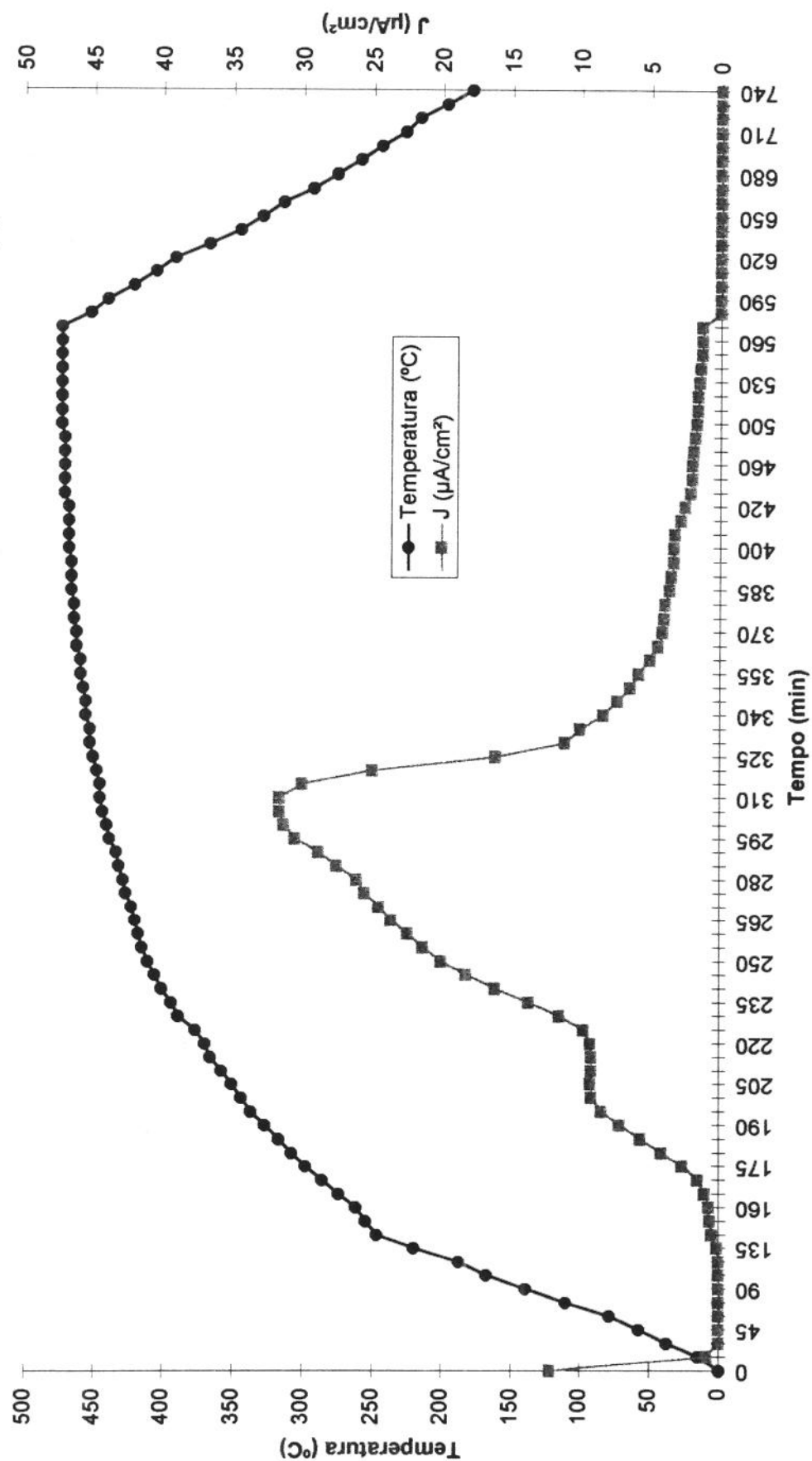
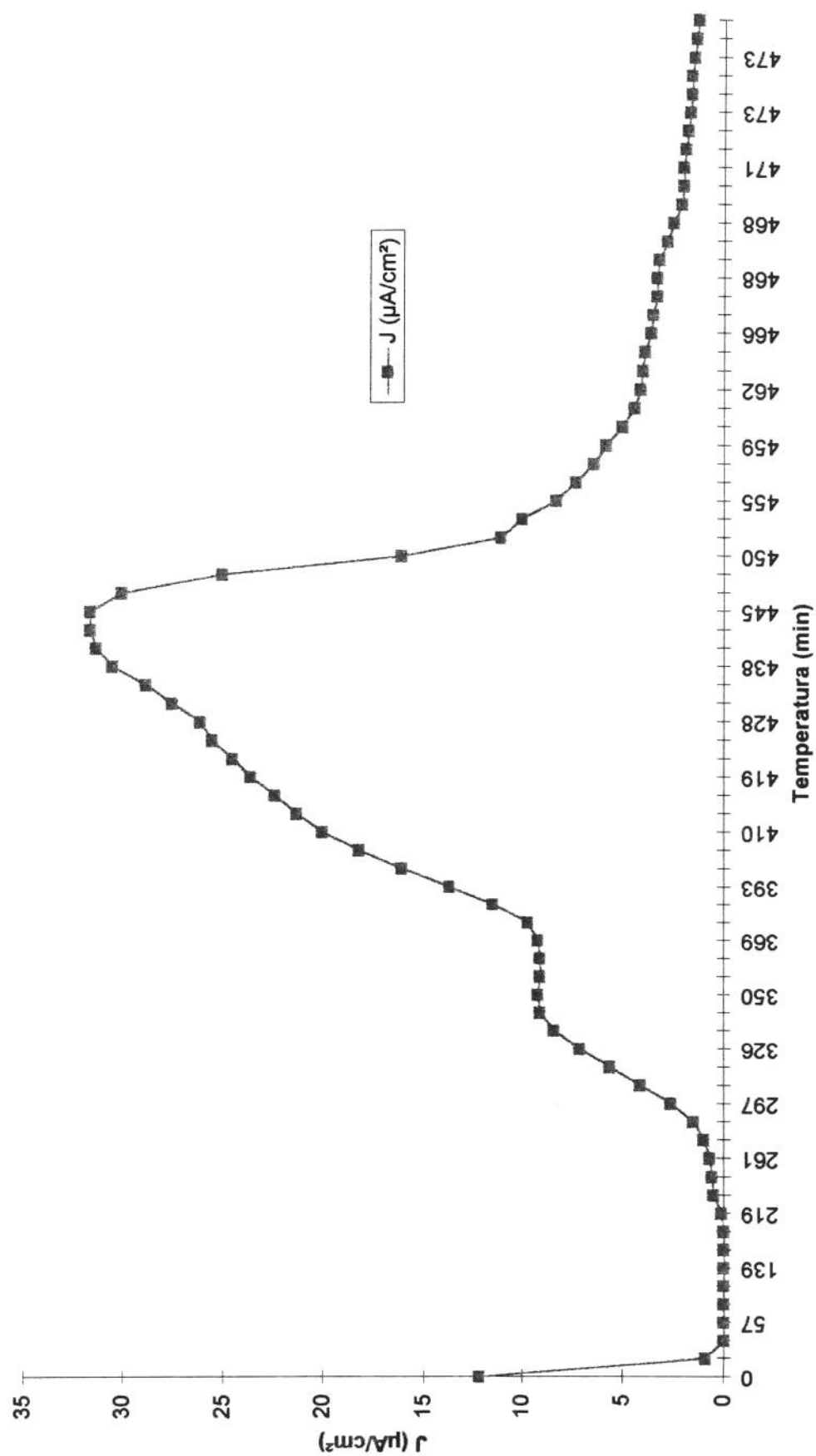


Figura 37

Amostra 4: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 250 V/cm (c)



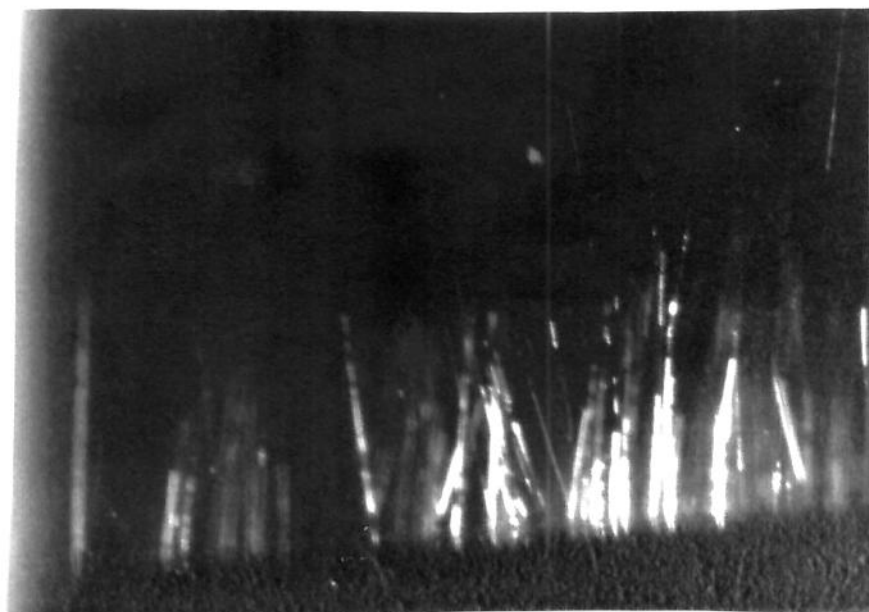


Fig. 38. amostra 4 - 250V/cm - 473°

Figura 39
 Amostra 5: Curva Densidade de Corrente, Temperatura, Tempo para 500 V/cm

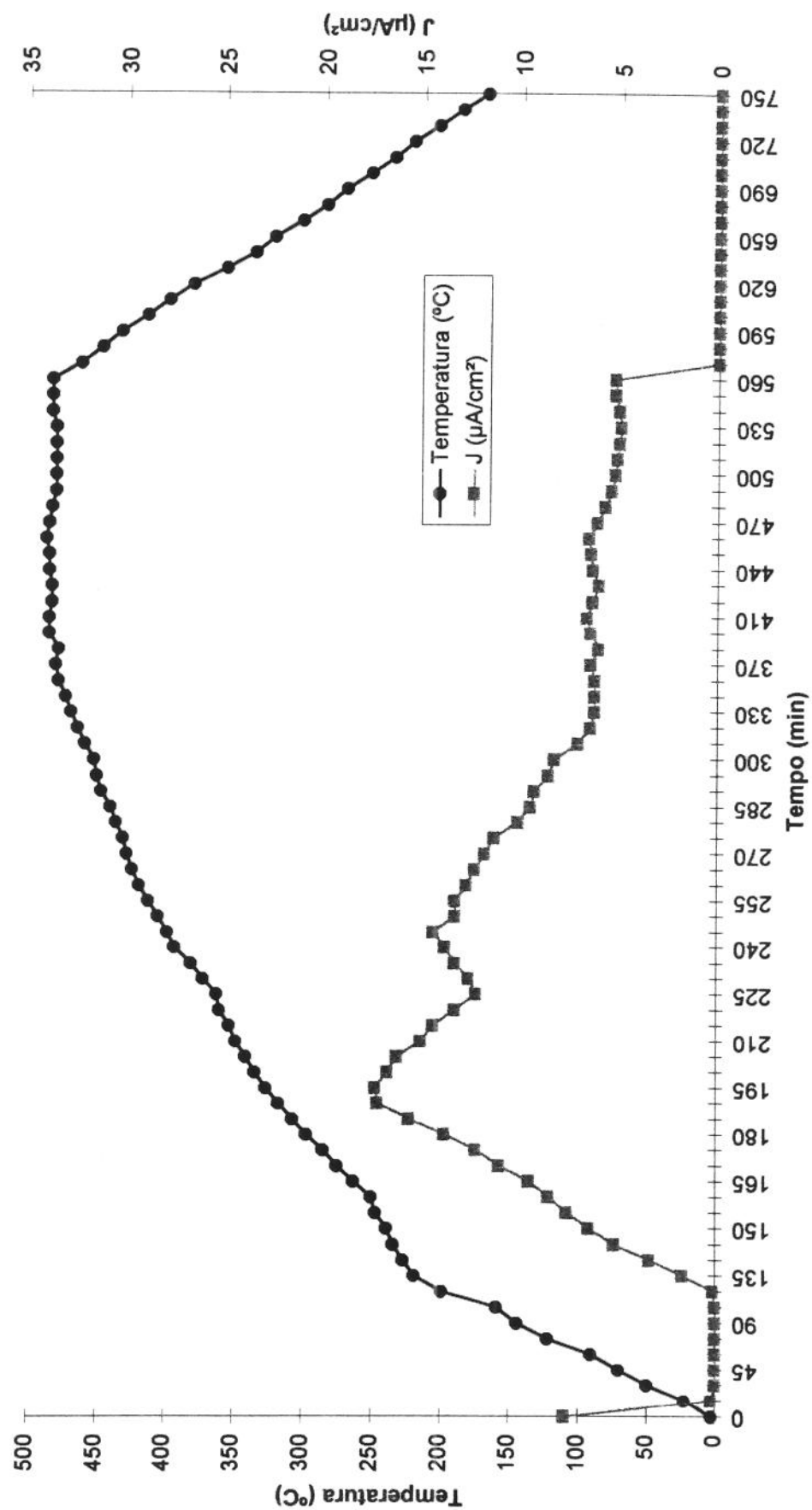
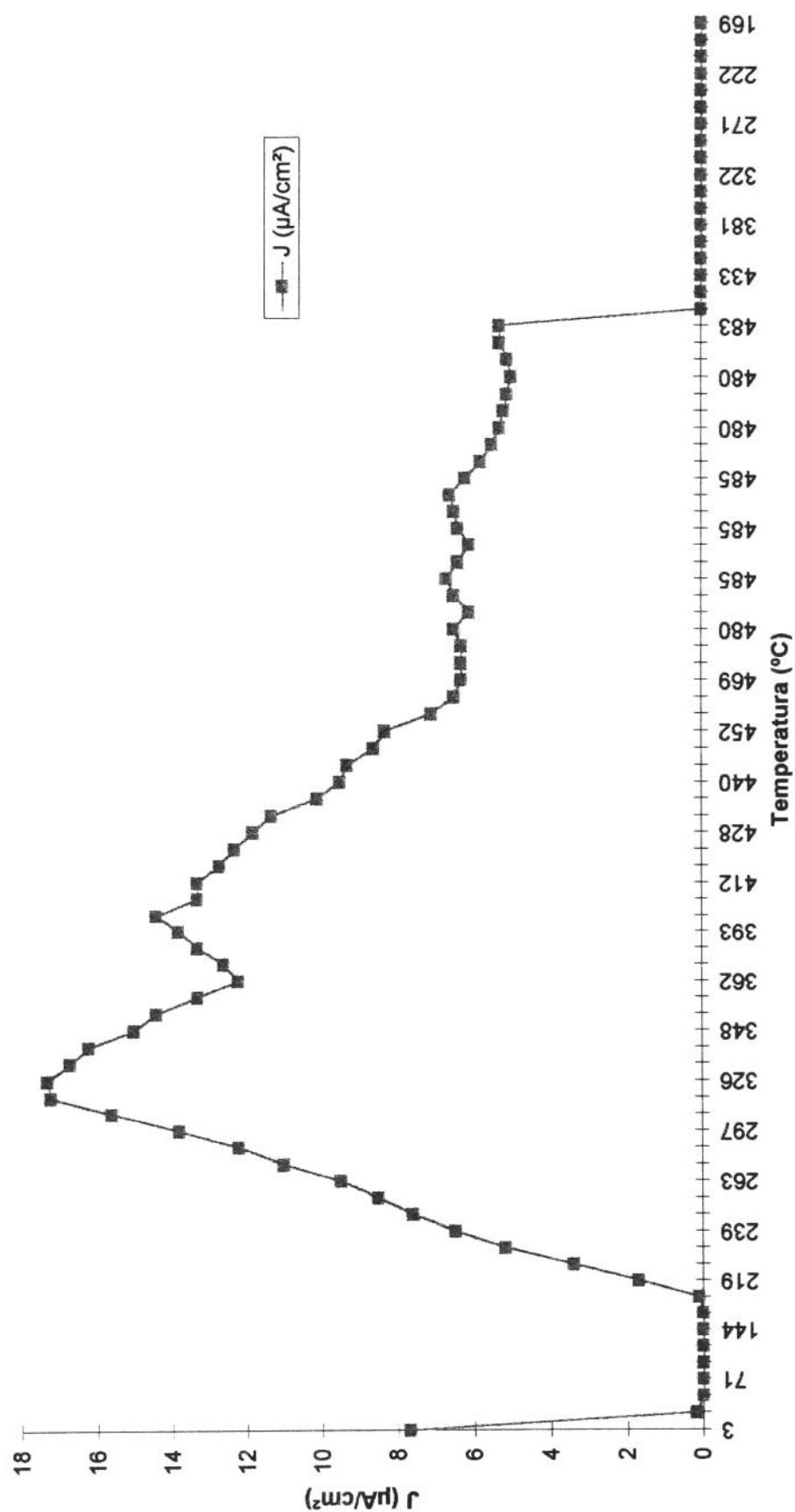


Figura 40
 Amostra 5: Curva Densidade de Corrente, Temperatura para 500 V/cm



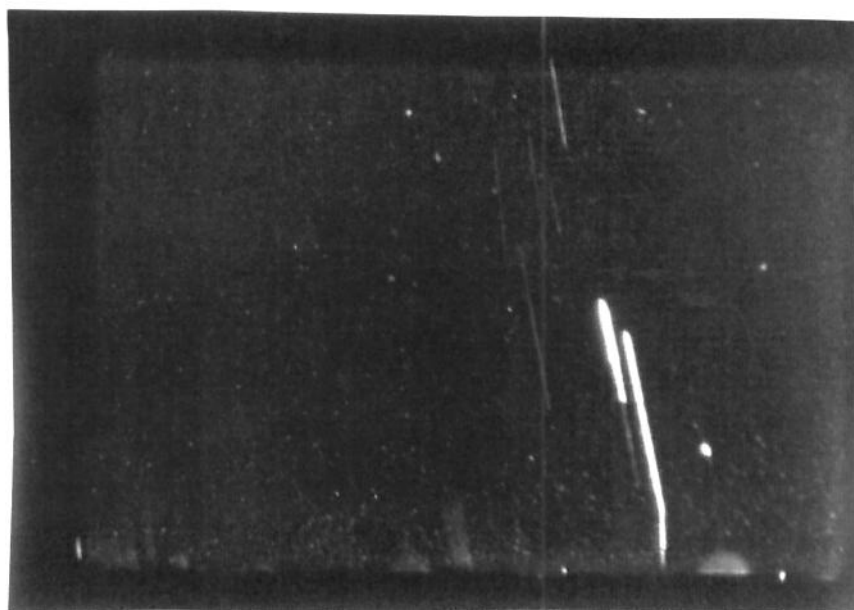


Fig. 41. amostra 5 500V/cm - 480°



Fig. 42. amostra 5
Trinca
x 22 aumento

Figura 43
 Amostra 6: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 750 V/cm (a)

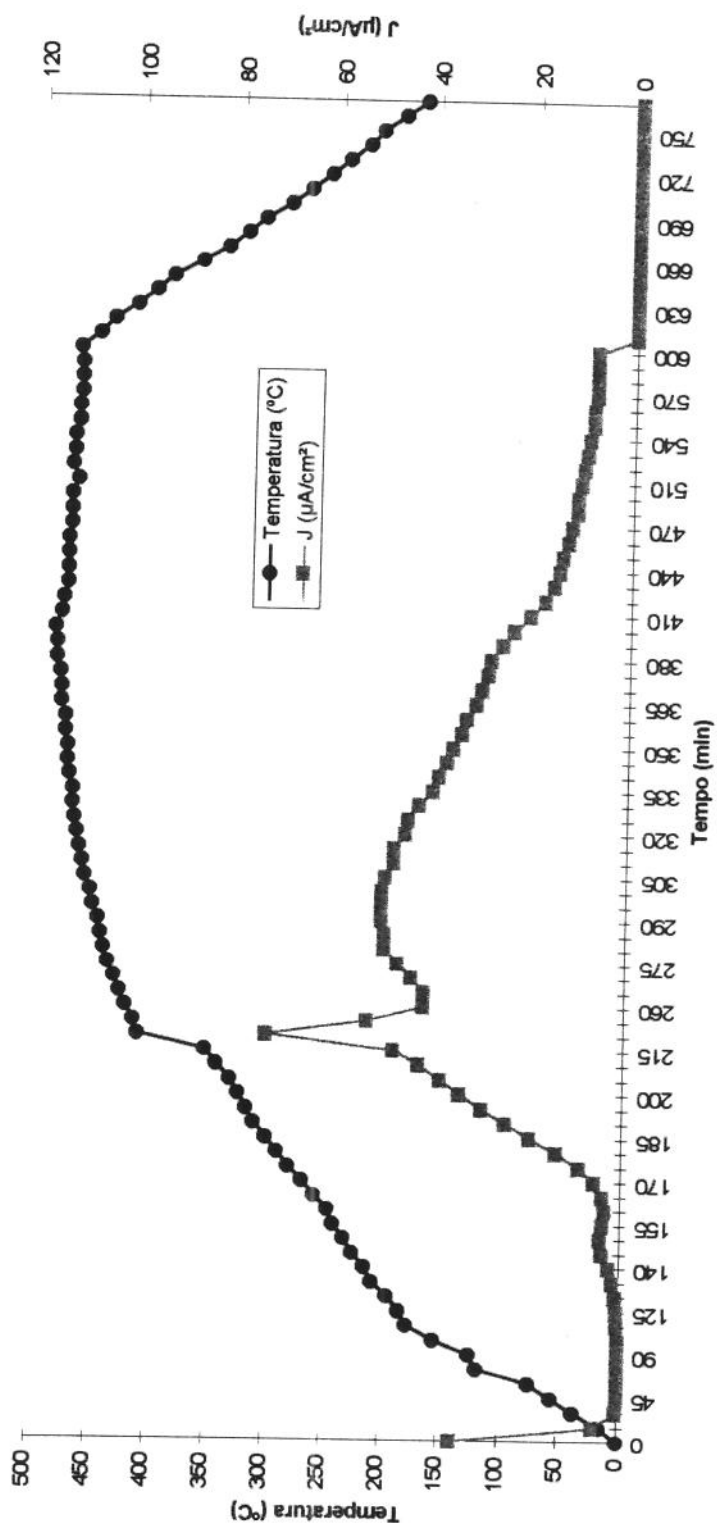


Figura 44
 Amostra 6: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 750 V/cm (a)

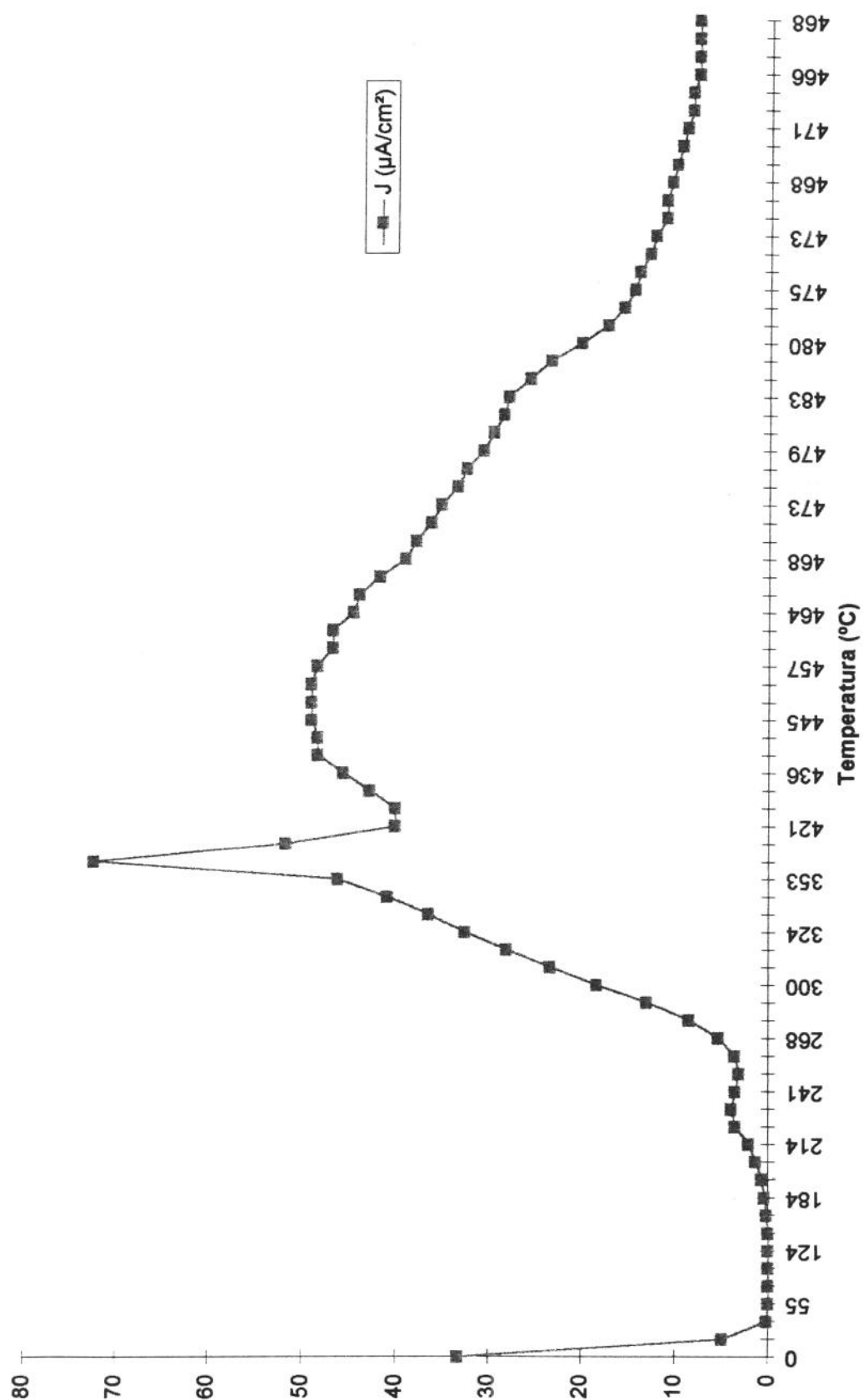




Fig. 45. amostra 6 - 750V/cm - 473°

Figura 46
Amostra 7: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 750 V/cm (b)
(Filme Espesso)

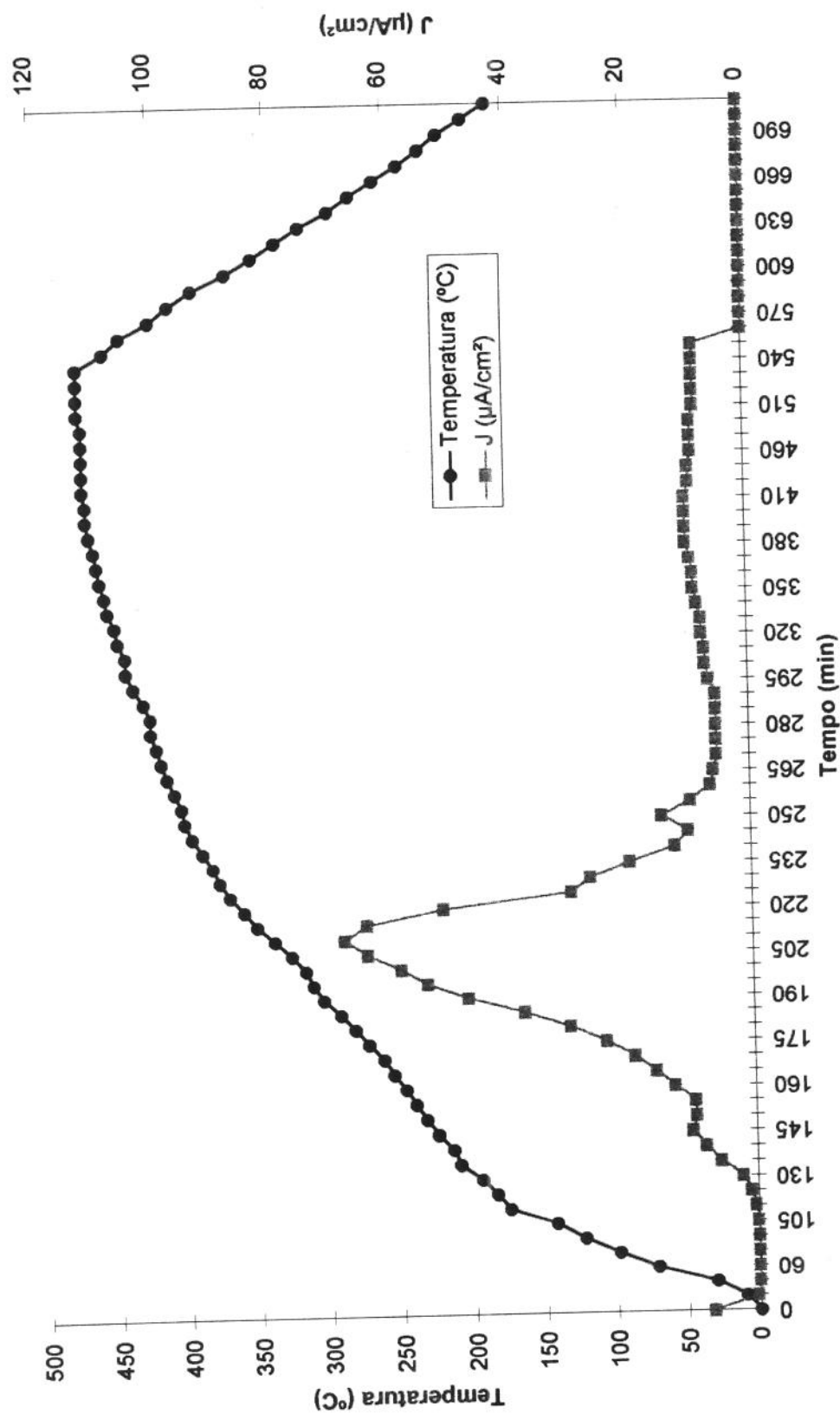
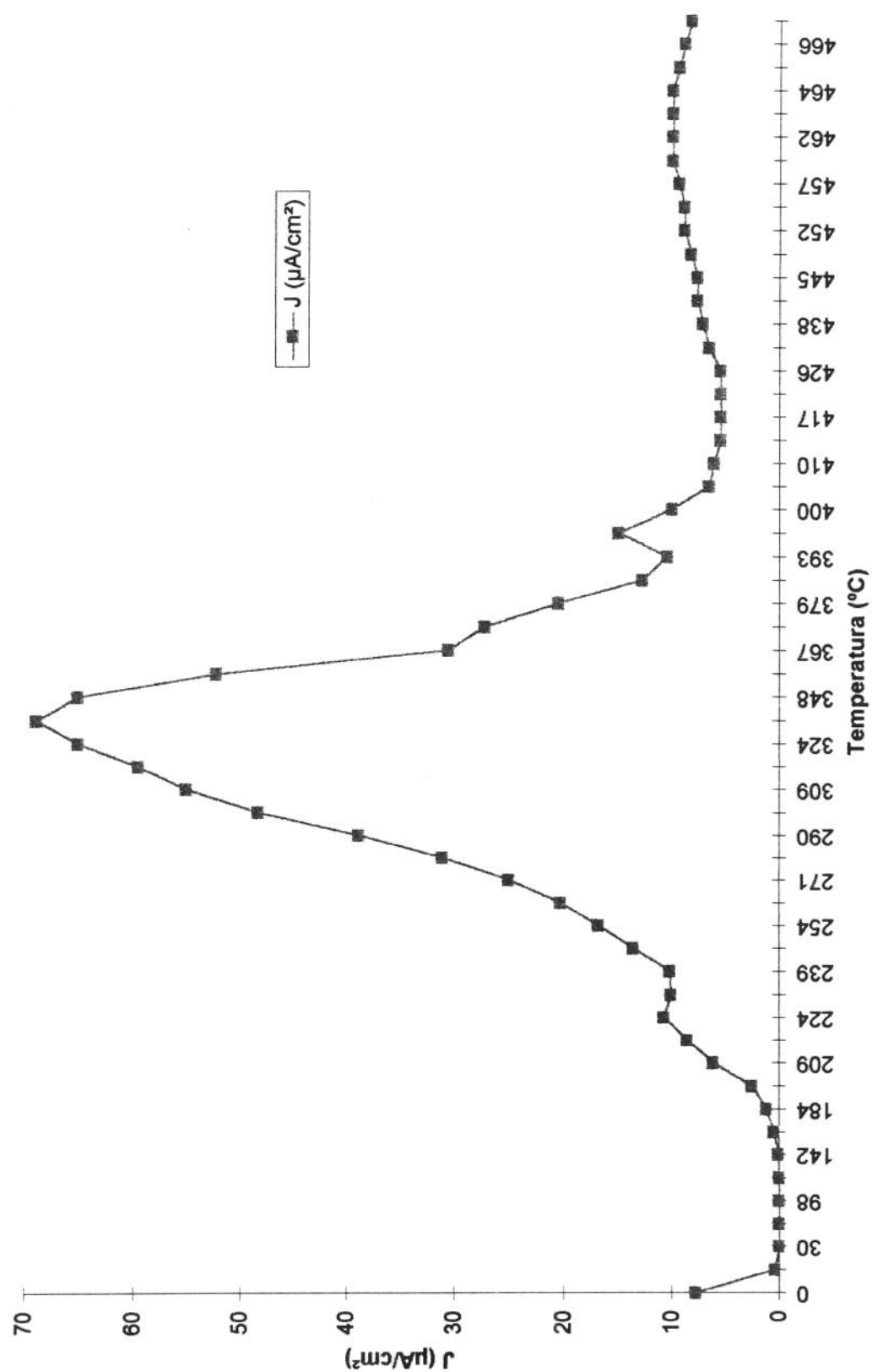


Figura 47
 Amostra 7: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 750 V/cm (b)



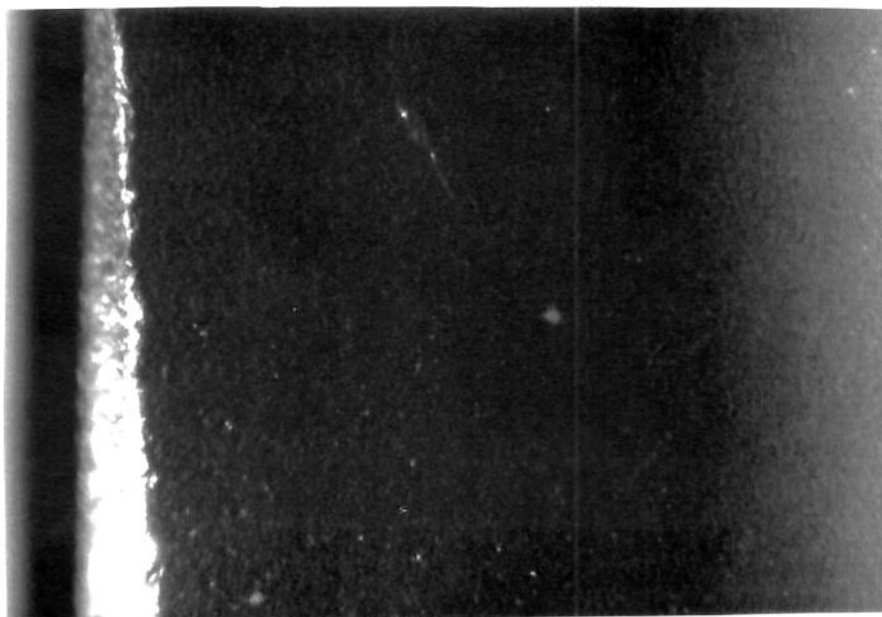


Fig. 48. amostra 7 - 750V/cm - 469°

Figura 49
 Amostra 8: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 900 V/cm (a)

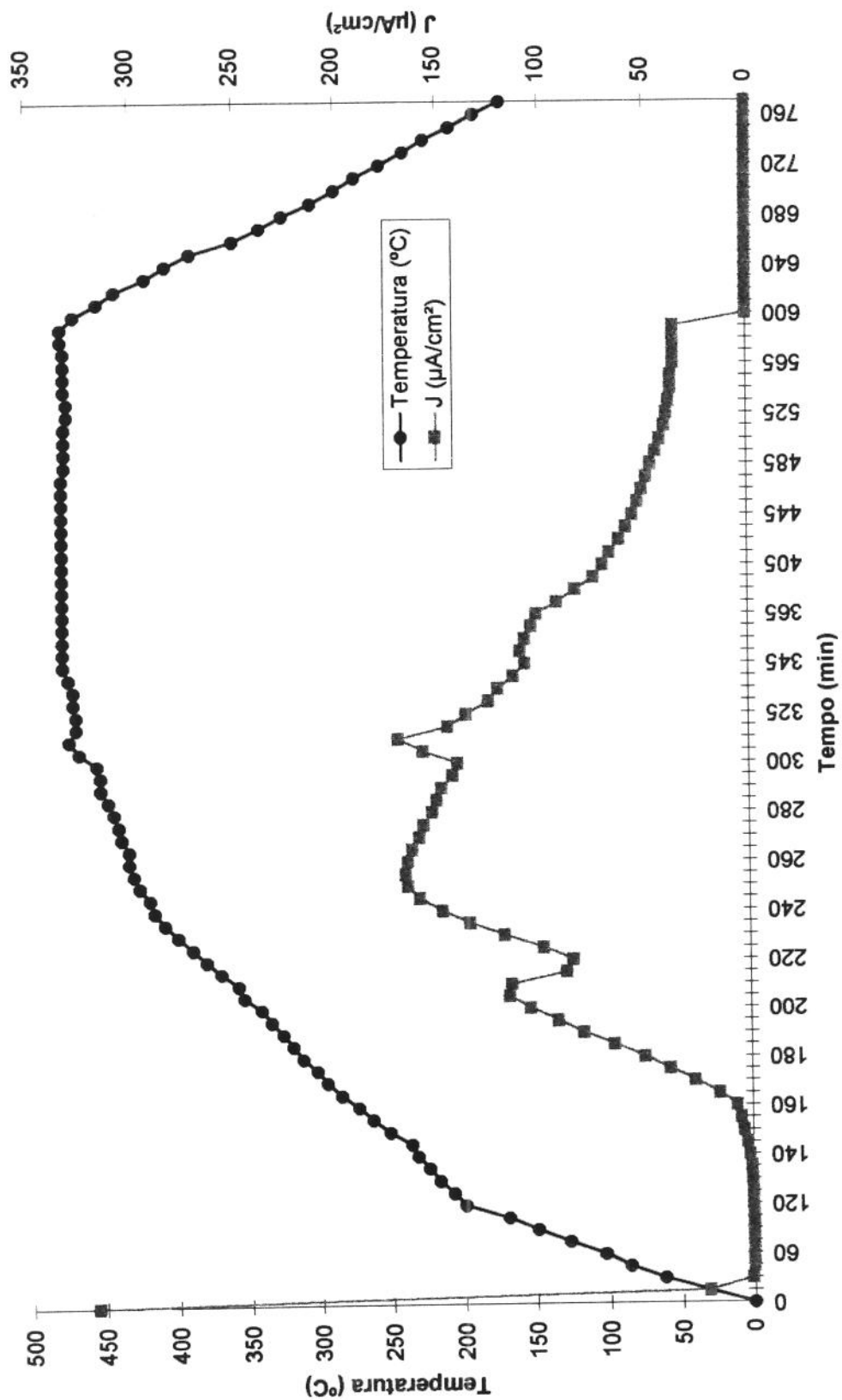
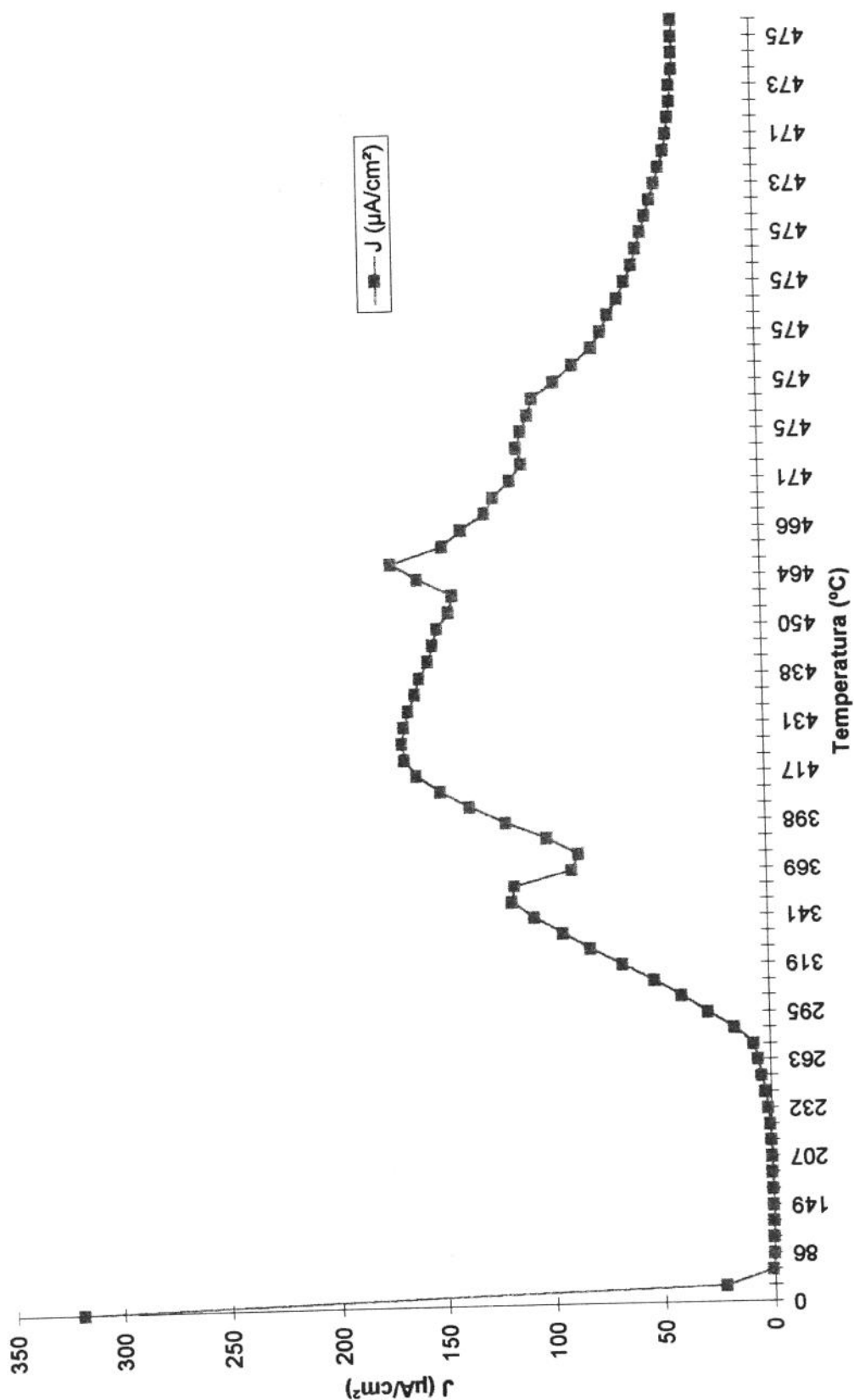


Figura 50
 Amostra 8: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 900 V/cm (a)



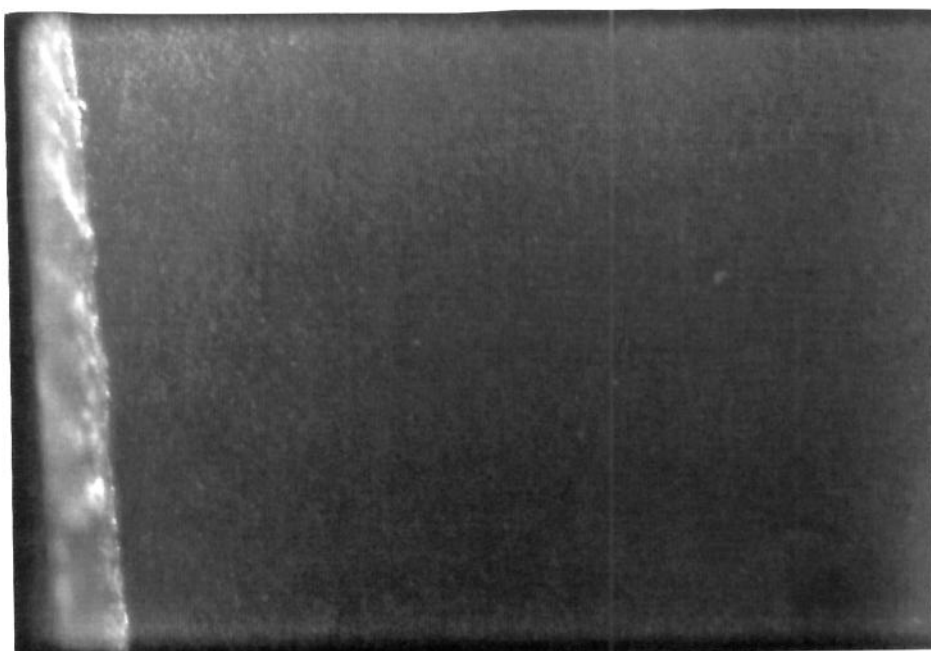


Fig. 51. amostra 8 - 900 V/cm - 473°

Figura 52
 Amostra 9: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 900 V/cm (b)

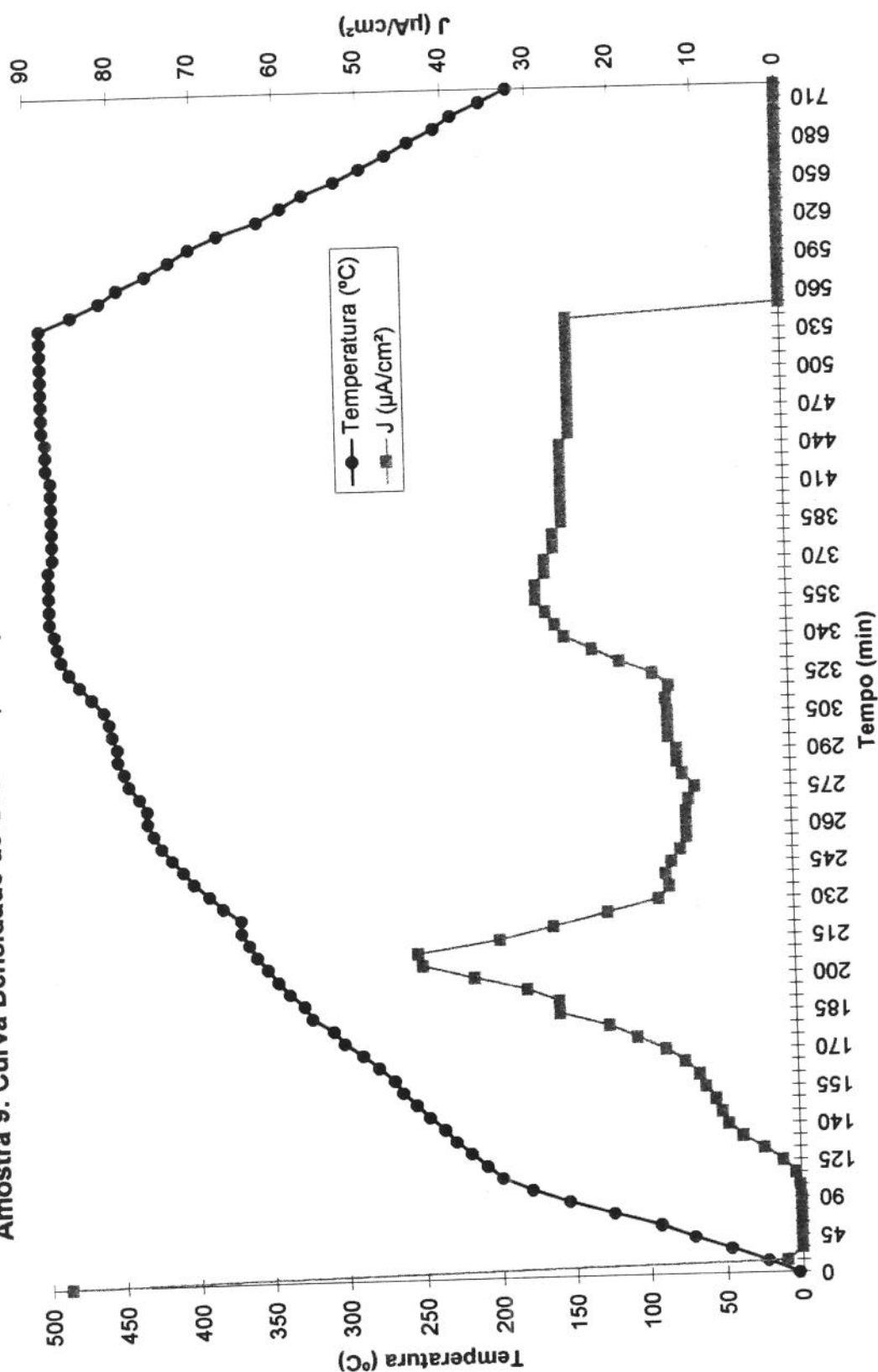
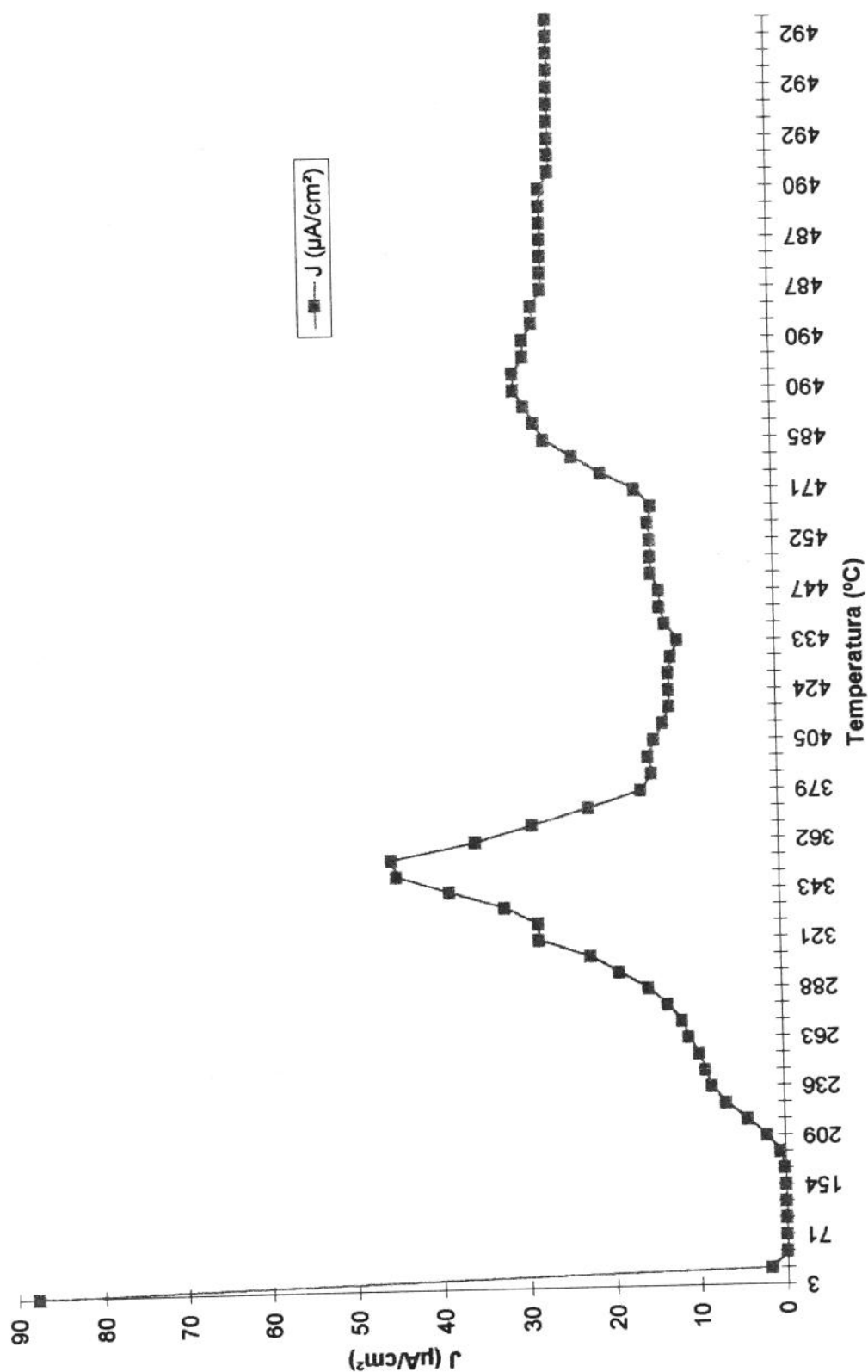


Figura 53
 Amostra 9: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 900 V/cm (b)



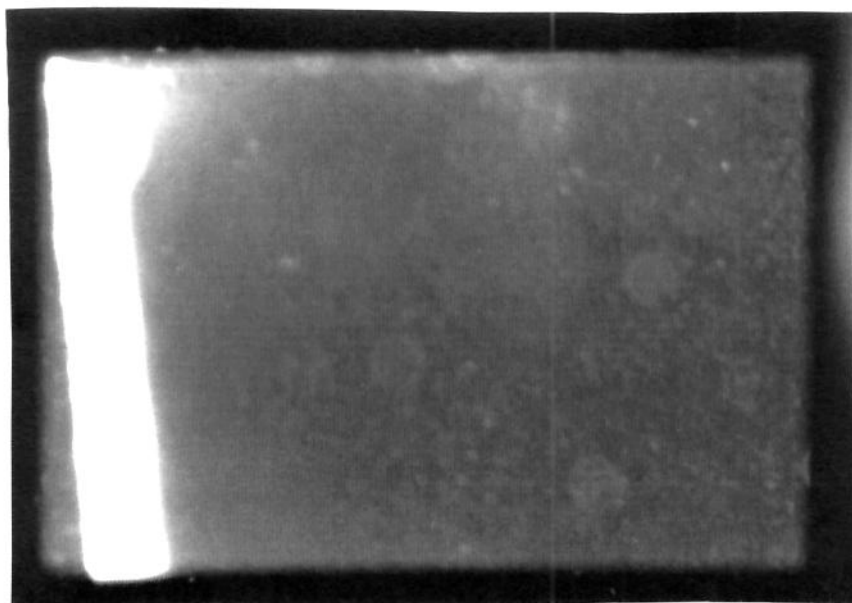


Fig 54. amostra 9 - 900V/cm - 492°

Figura 55
 Amostra 10: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 900 V/cm (c)

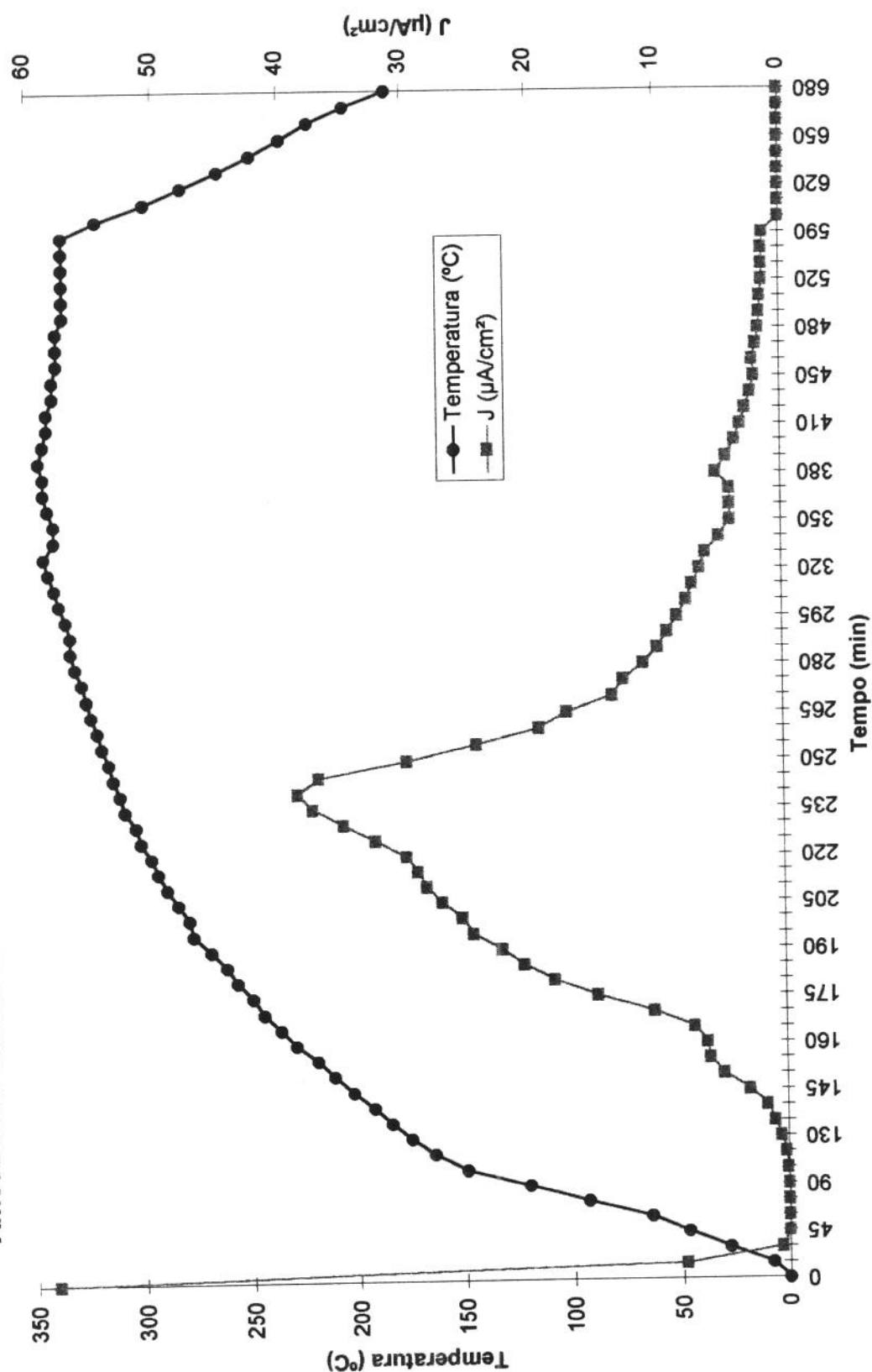
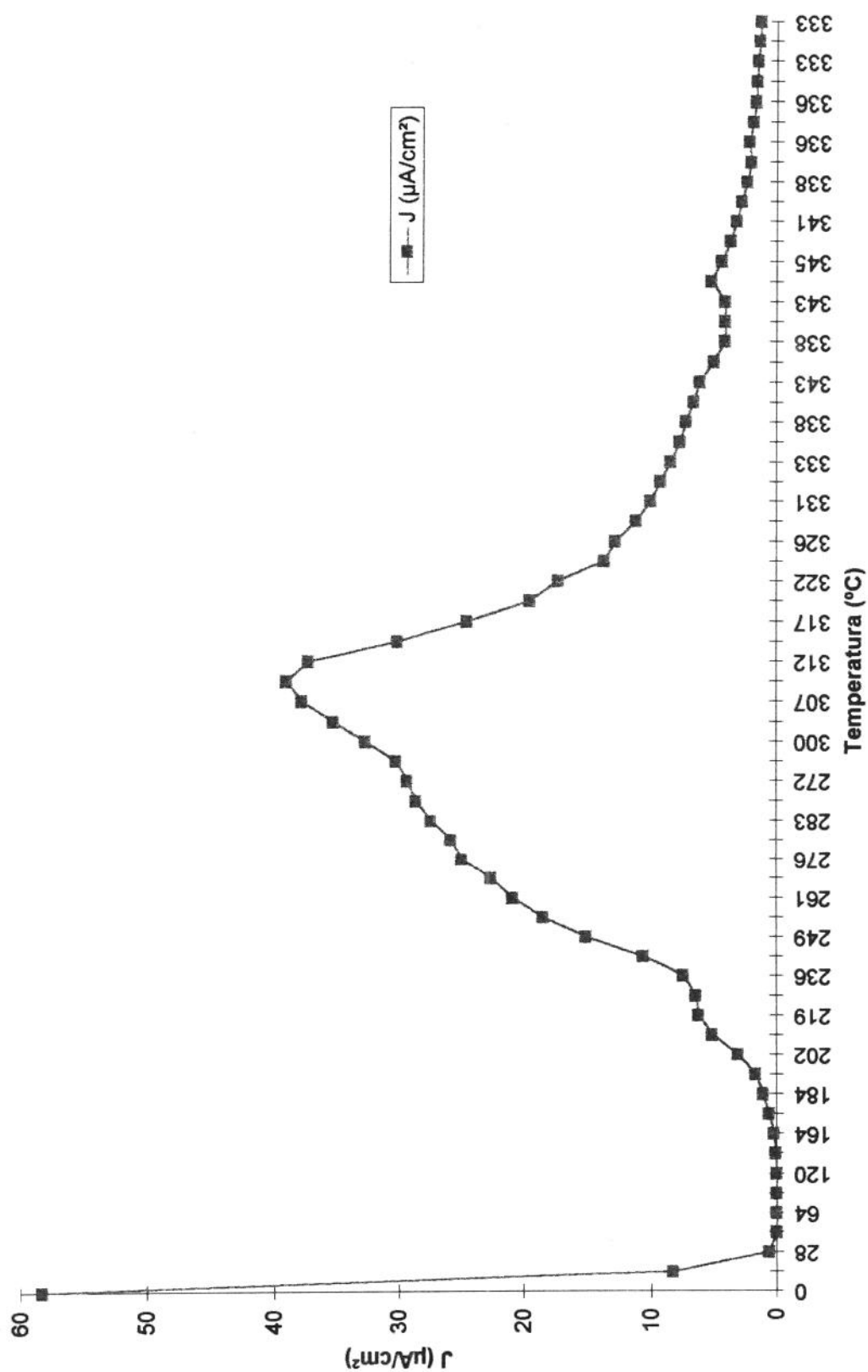


Figura 56
 Amostra 10: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 900 V/cm (c)



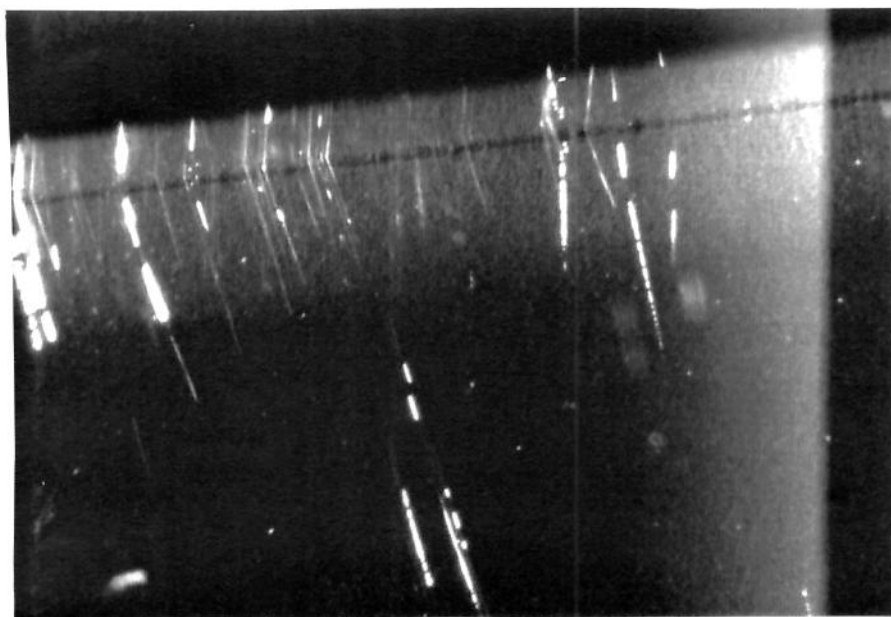


Fig. 57. amostra 10 - 900V/cm - 345°

Amostra 11: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 900 V/cm (d)

Figura 58

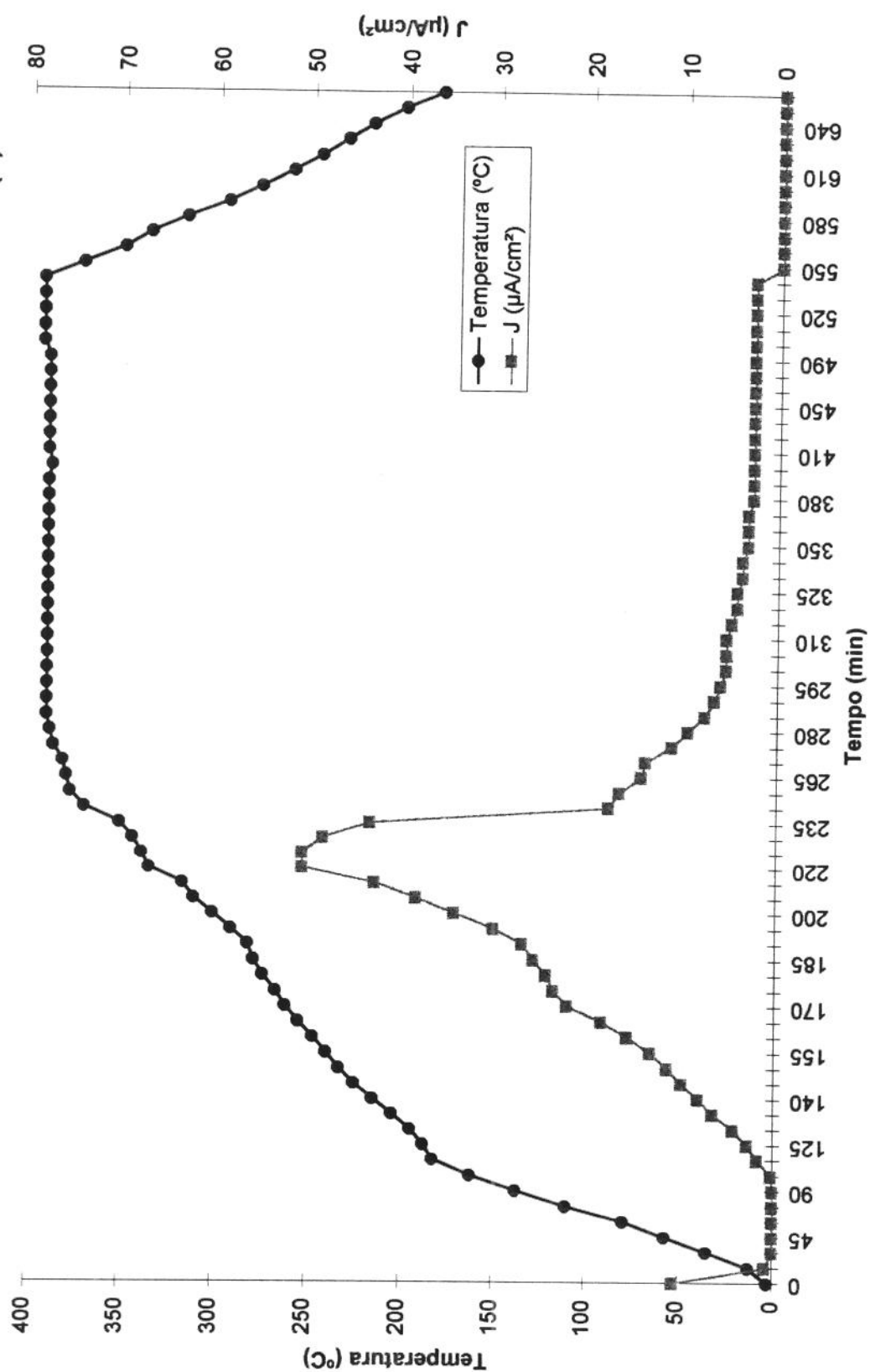
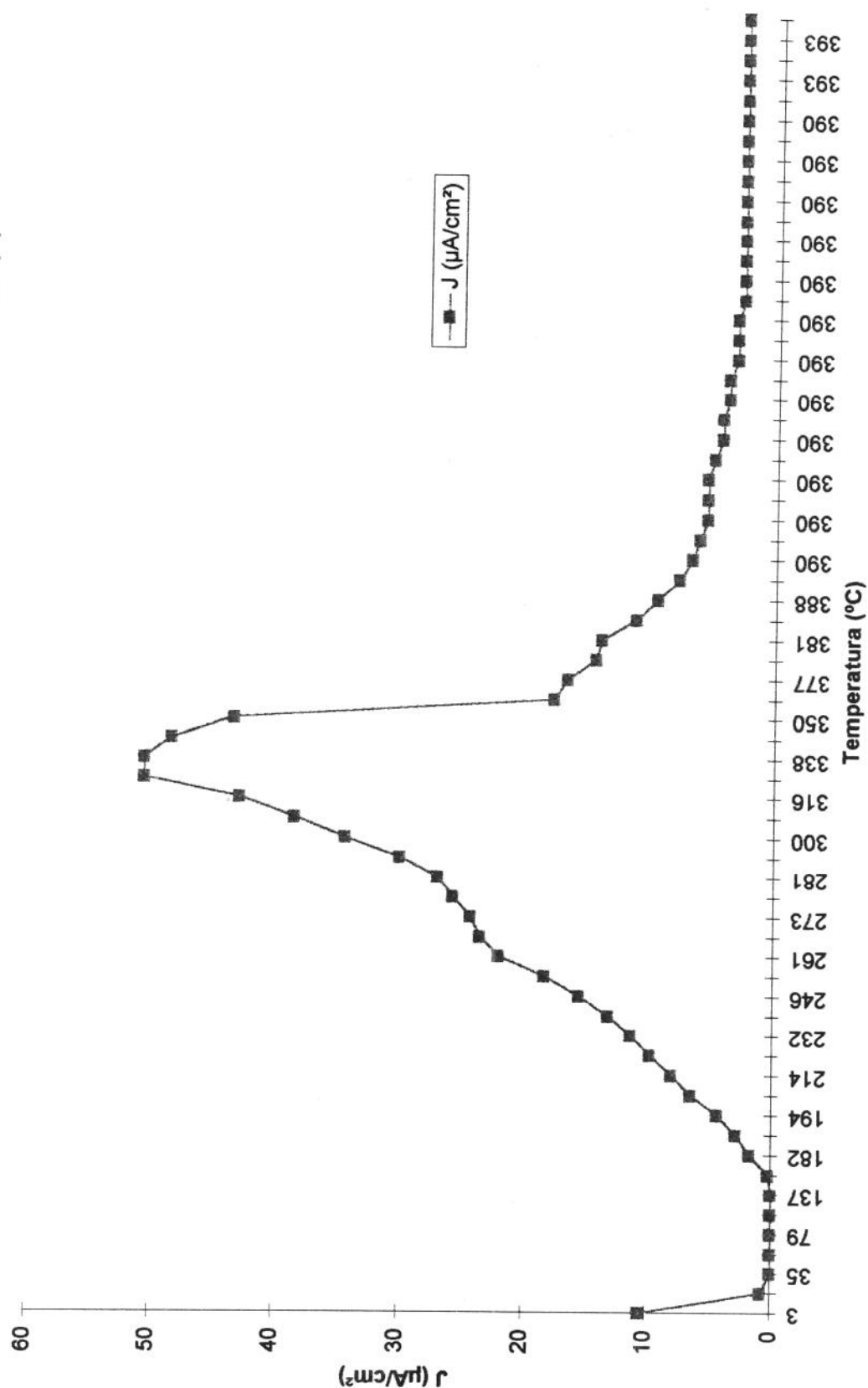


Figura 59
 Amostra 11: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 900 V/cm (d)



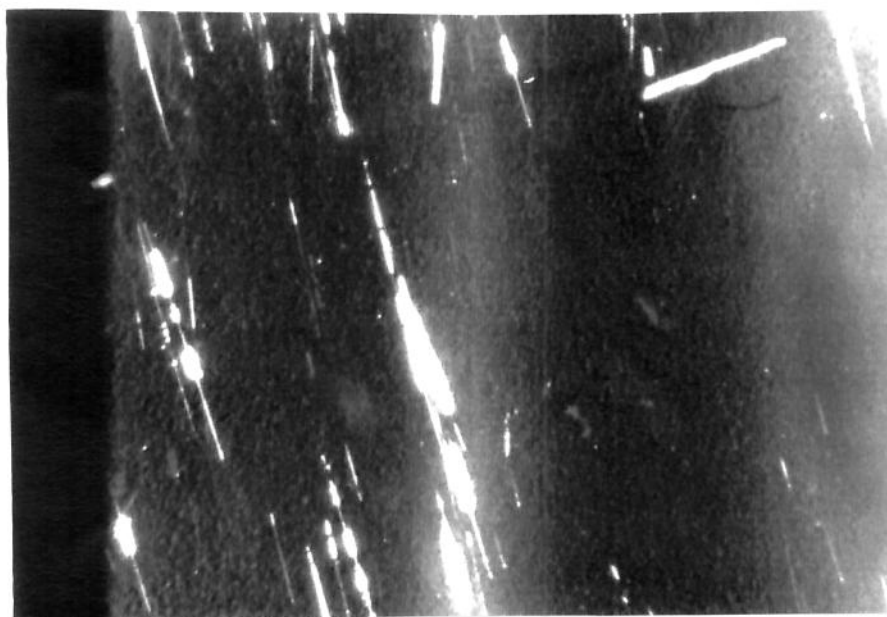


Fig. 60. amostra 11 - 900V/cm - 390°

Amostra 12: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 900 V/cm (e)

Figura 61

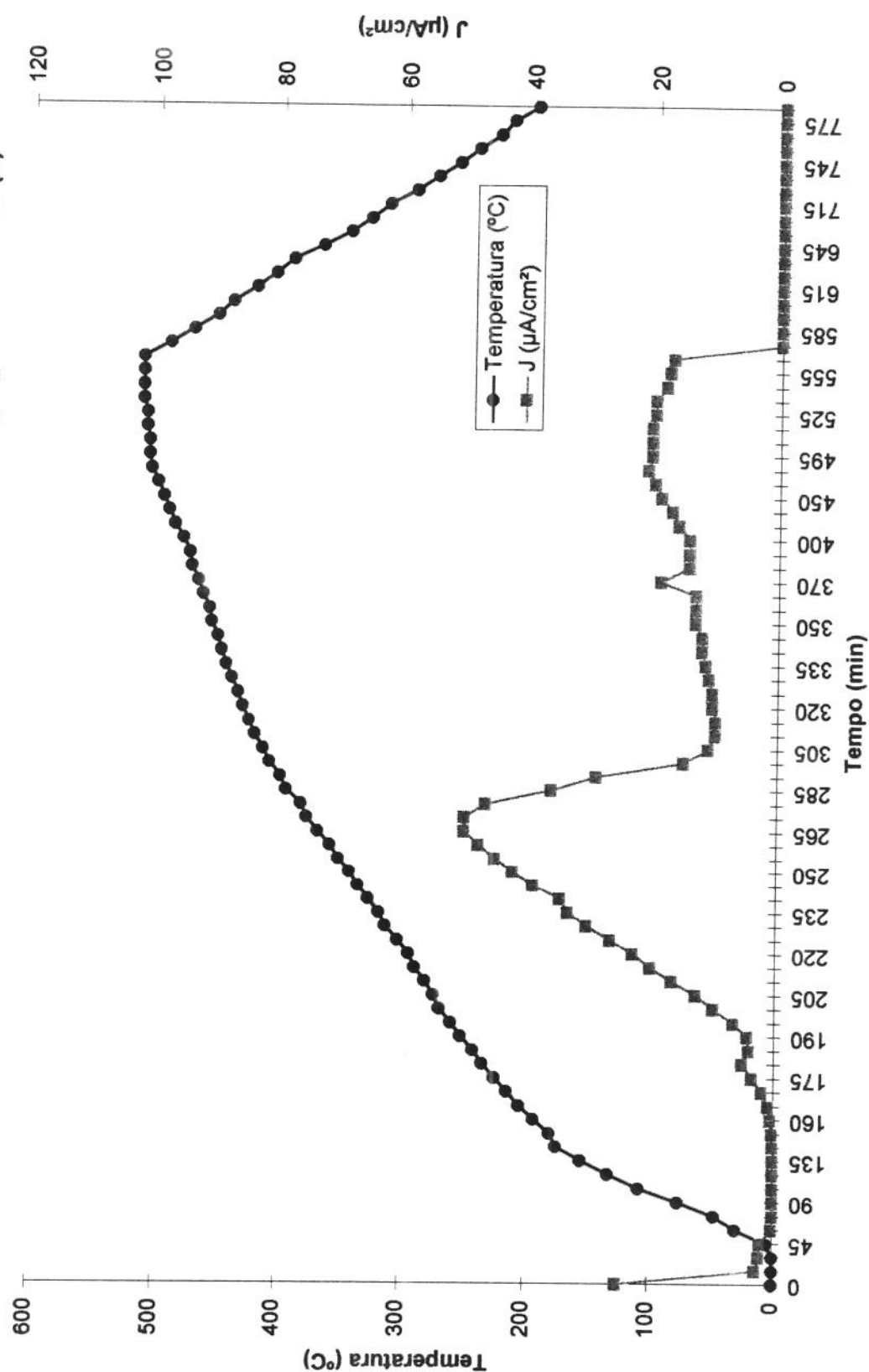
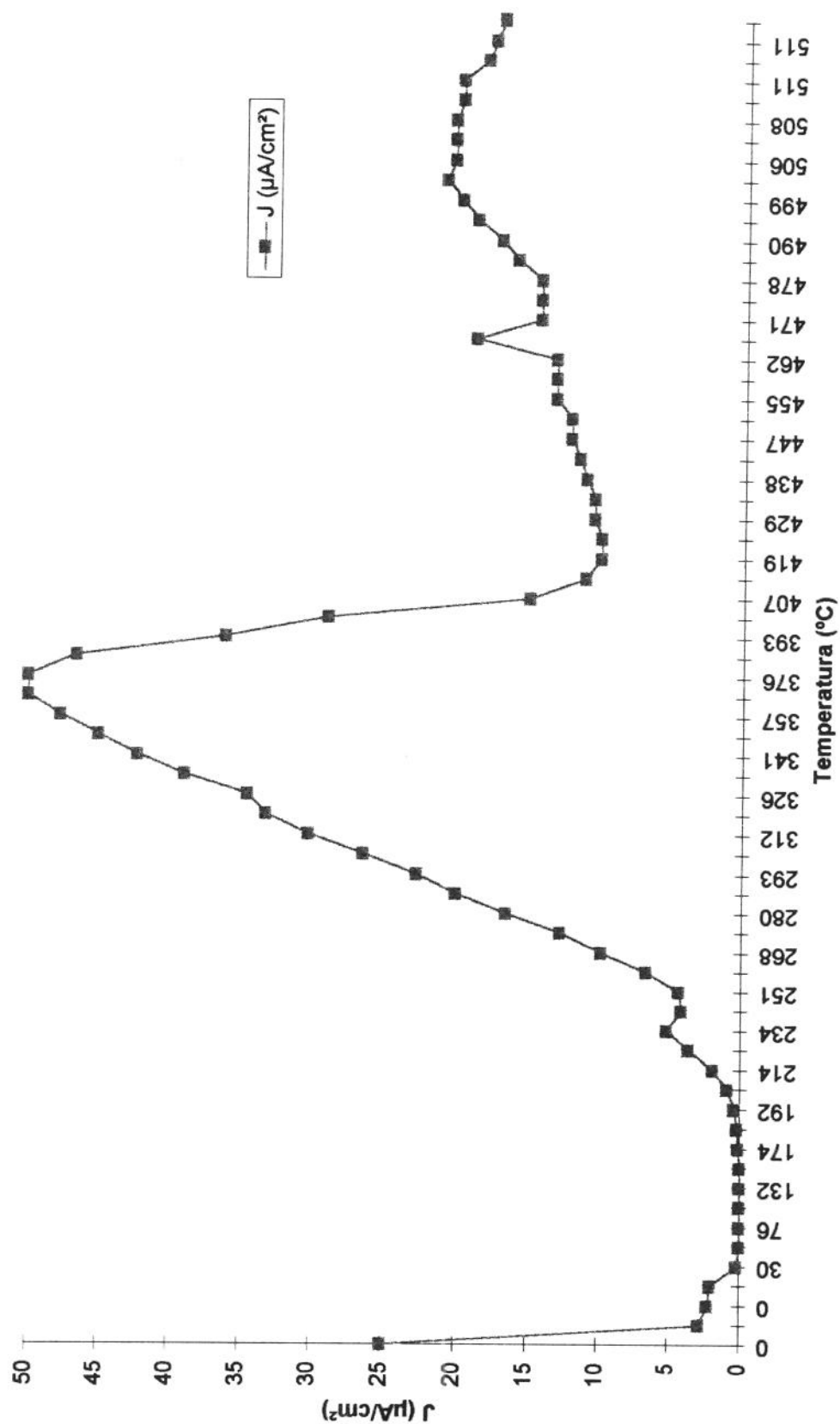


Figura 62
 Amostra 12: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 900 V/cm (e)



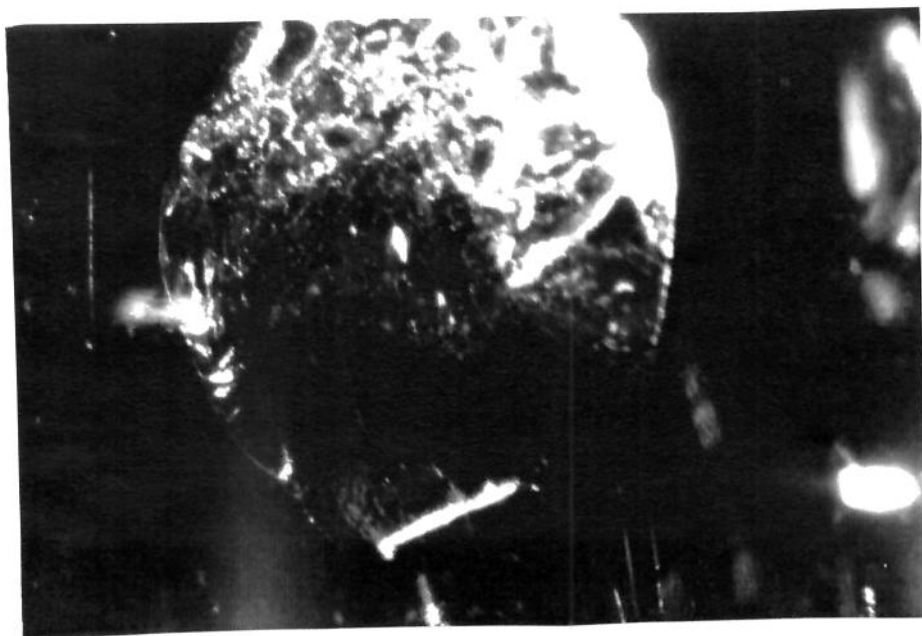


Fig. 63. amostra 12 - 900V/cm - 511°

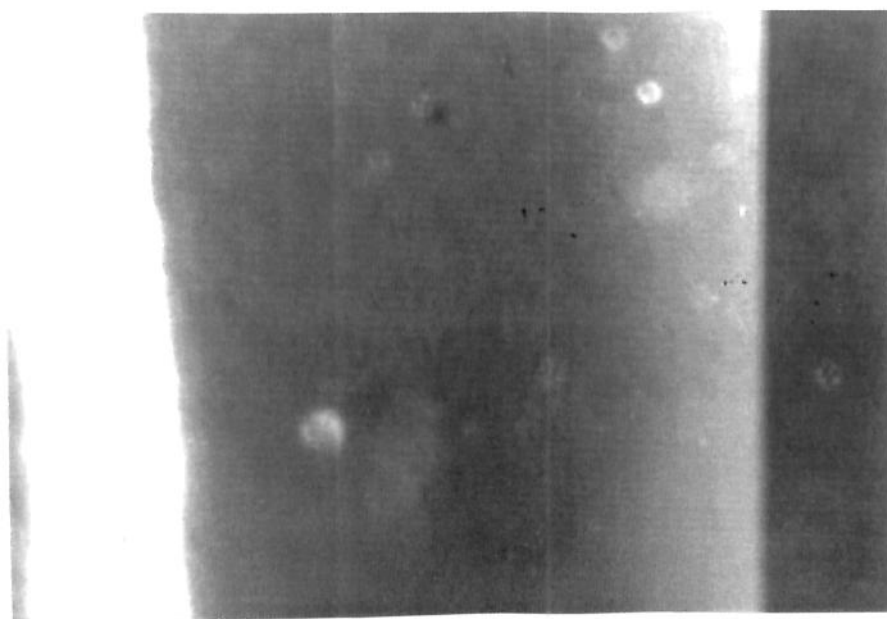


Fig. 64. amostra 12 - 900V/cm - 511°

Figura 65
Amostra 13: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 900 V/cm (f)

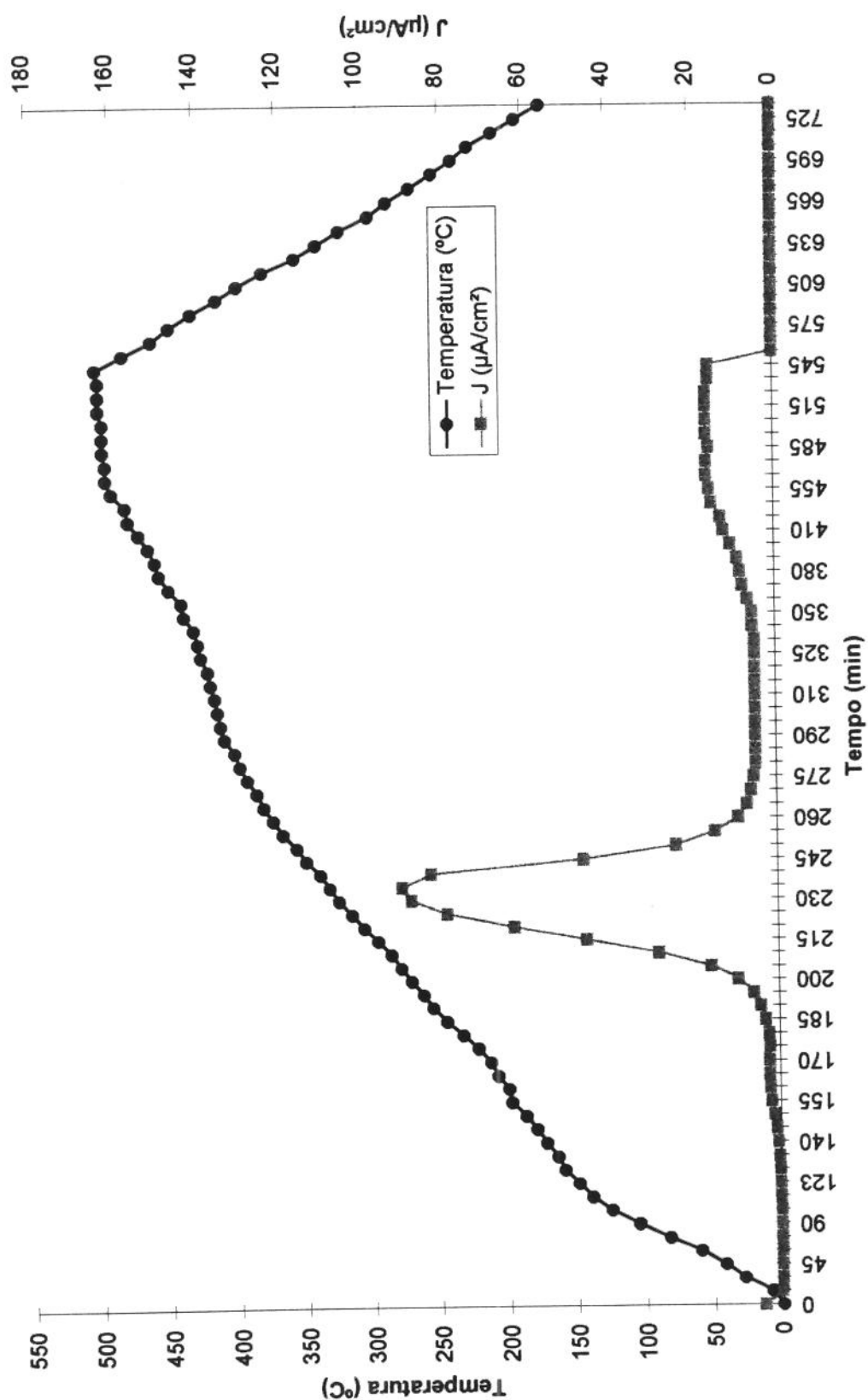
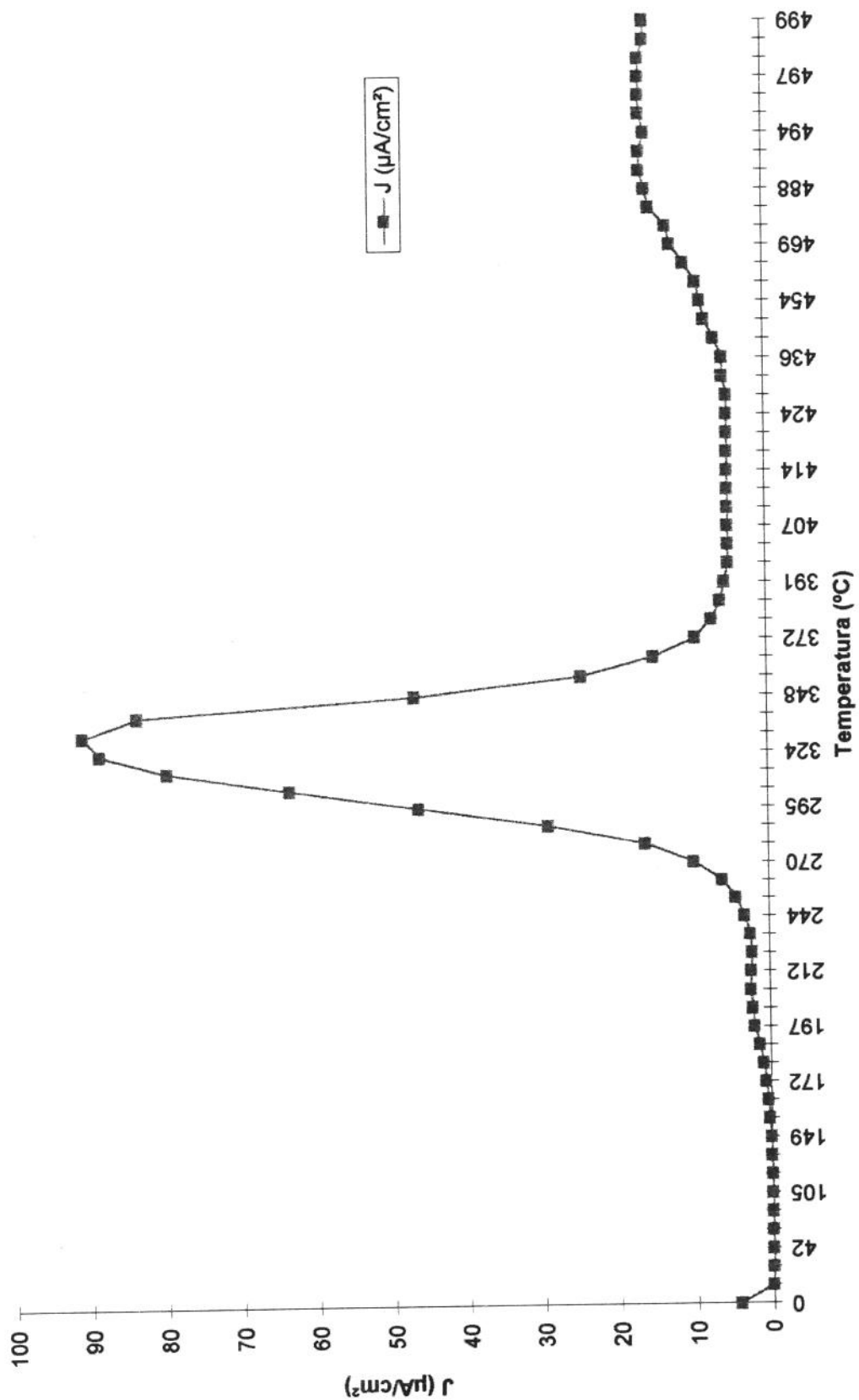


Figura 66

Amostra 13: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 900 V/cm (f)



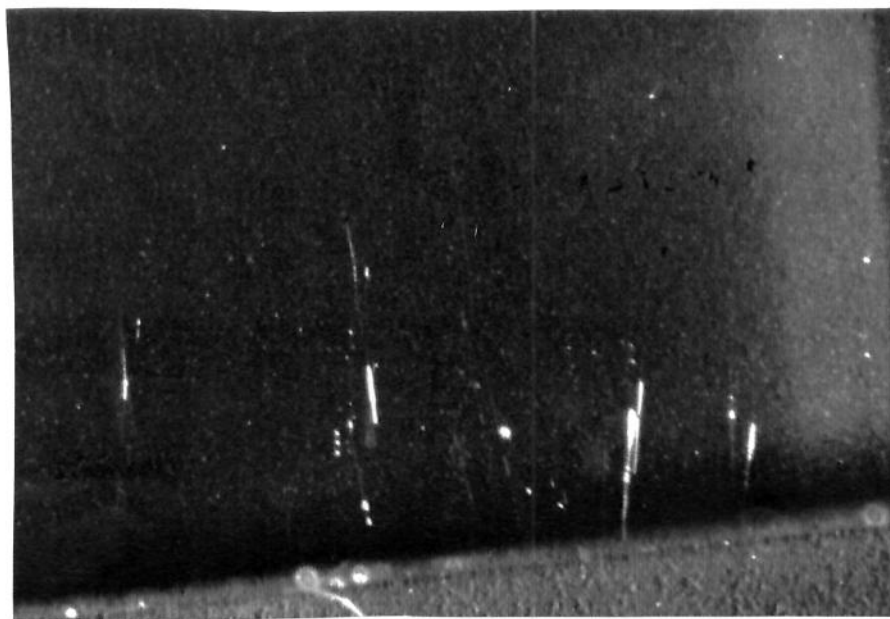


Fig. 67. amostra 13 - 900V/cm - 497oC
2 linhas/cm²

Figura 68
 Amostra 14: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 900 V/cm (f)

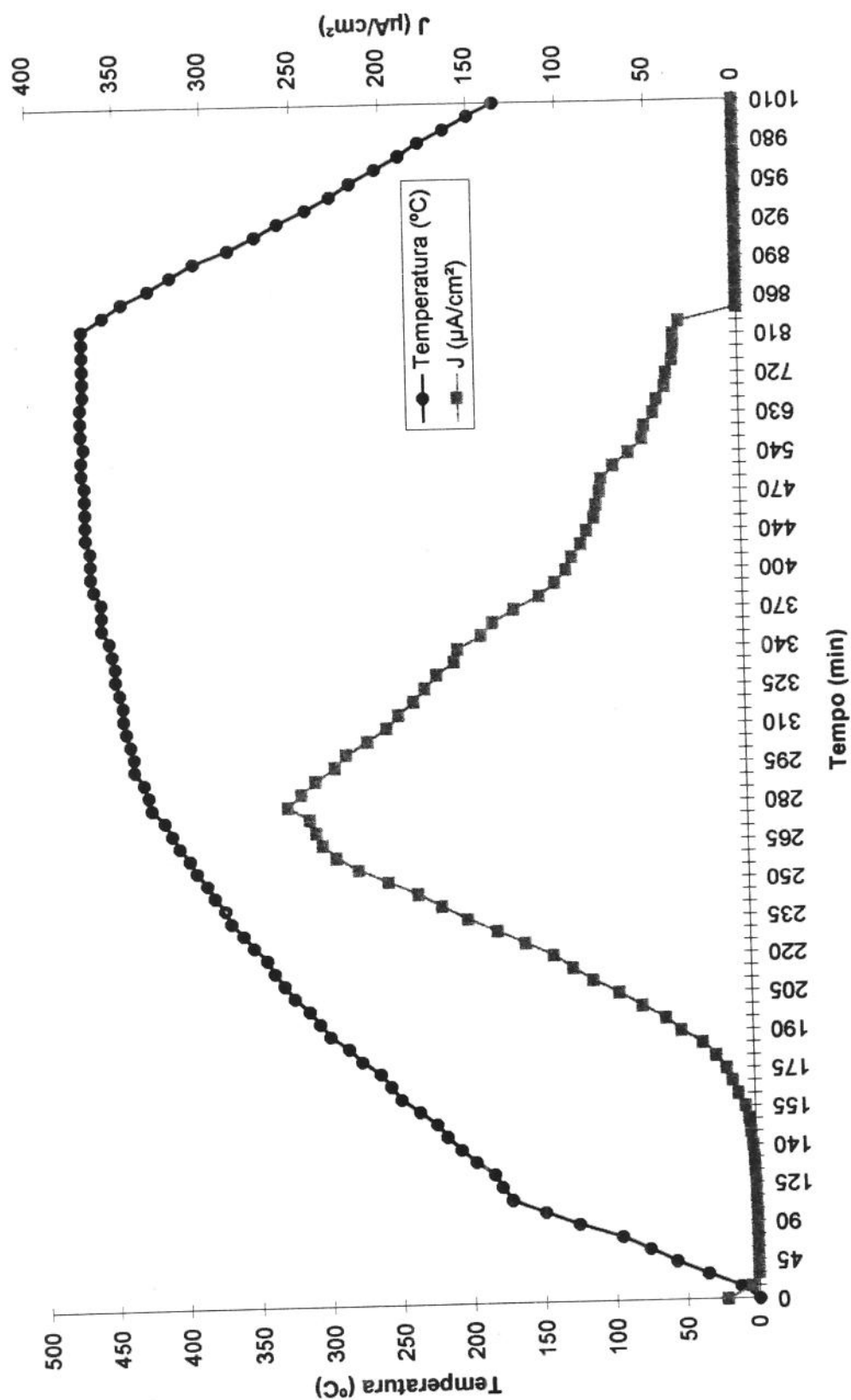
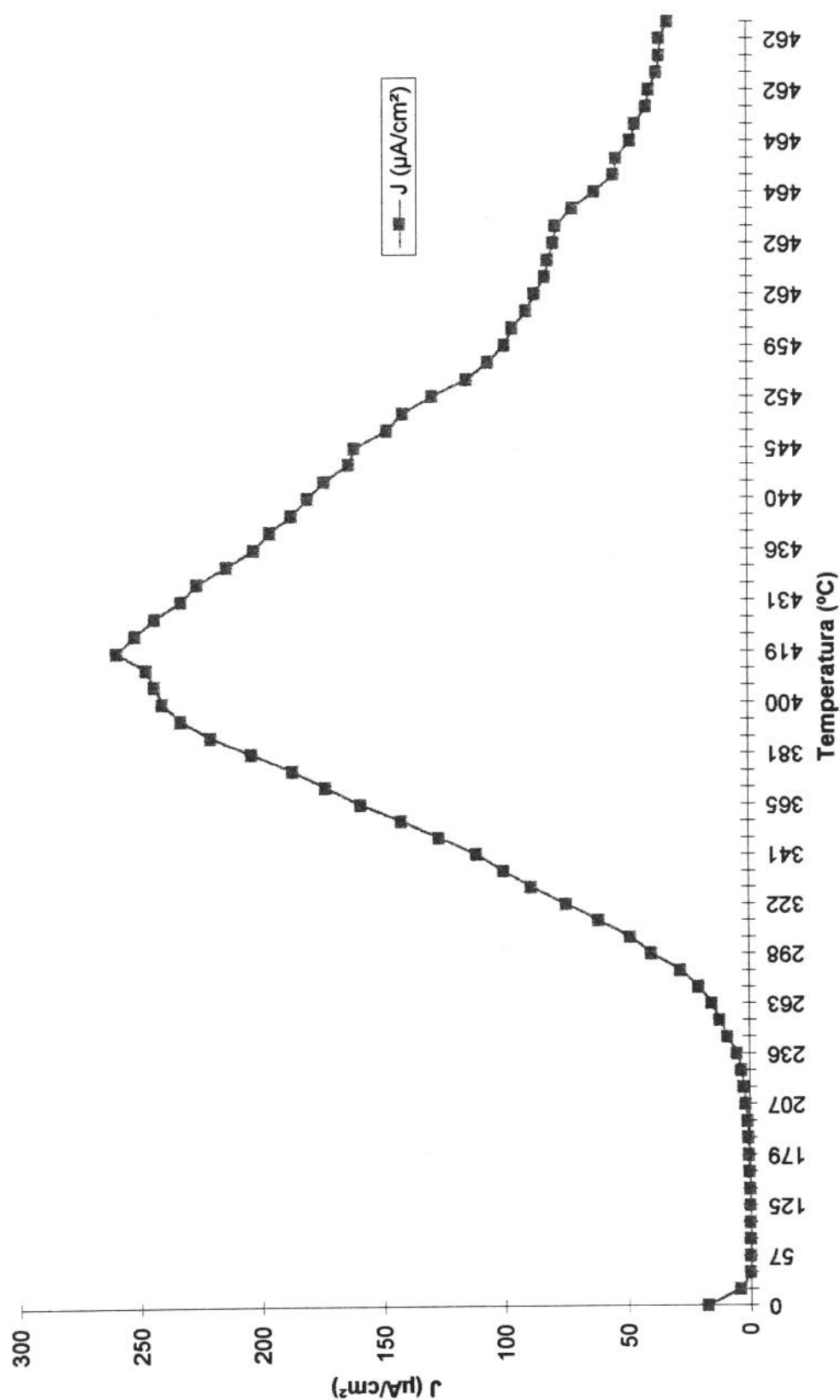


Figura 69

Amostra 14: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 900 V/cm (g)
(com espessador)



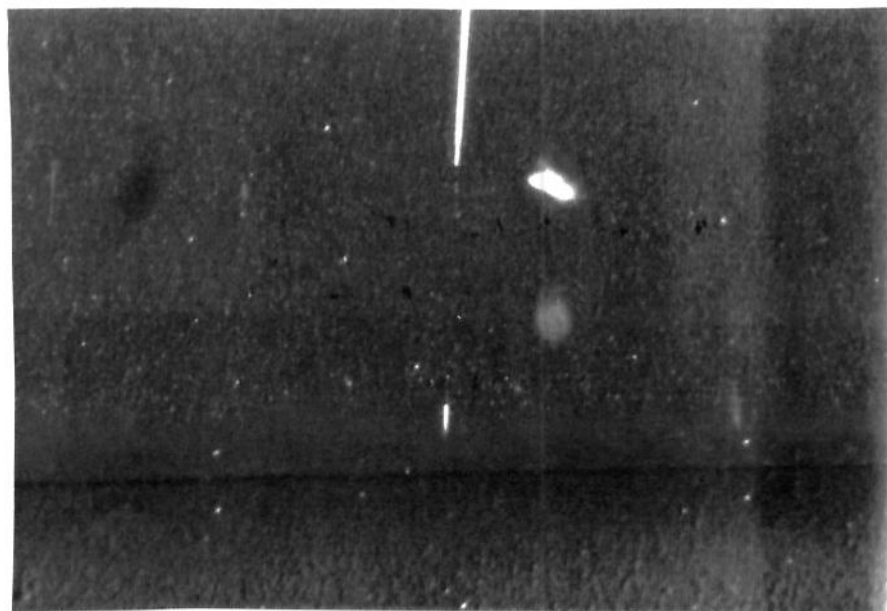


Fig. 70. amostra 13 - 900V/cm - 511°C
0 linhas/cm²

Figura 71
 Amostra 15: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 1000 V/cm (a)

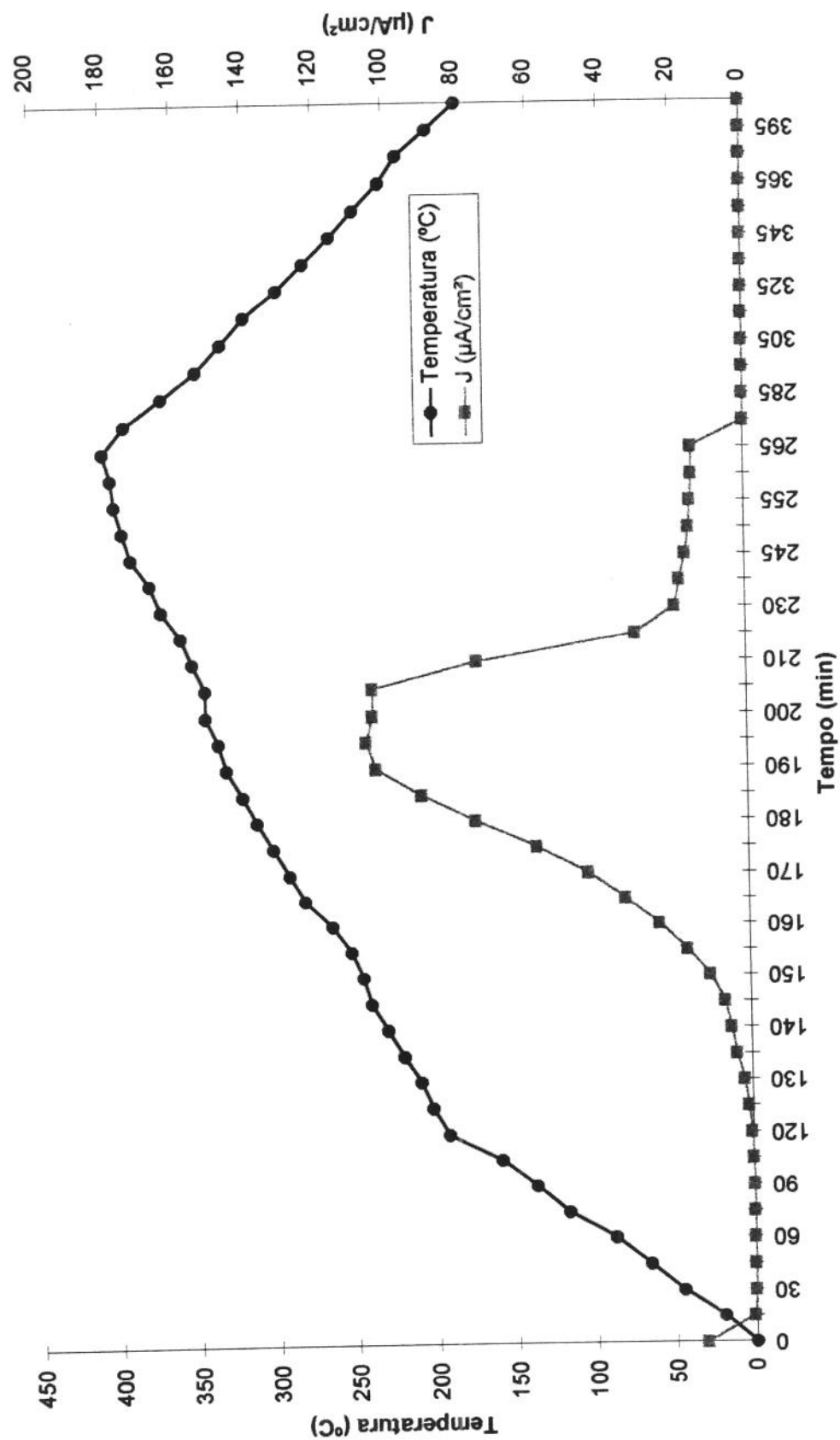
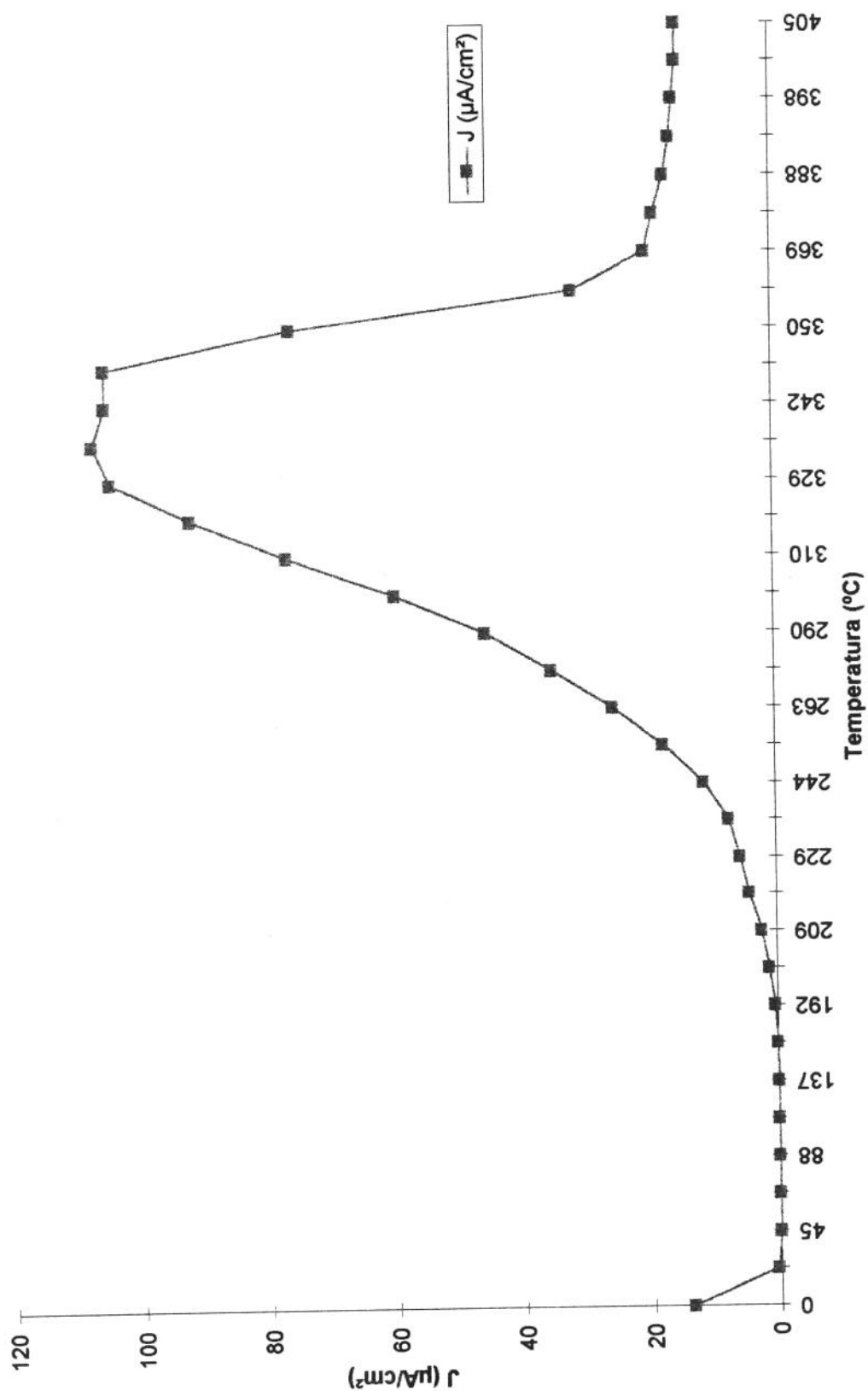


Figura 72

Amostra 15: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 1000 V/cm (a)



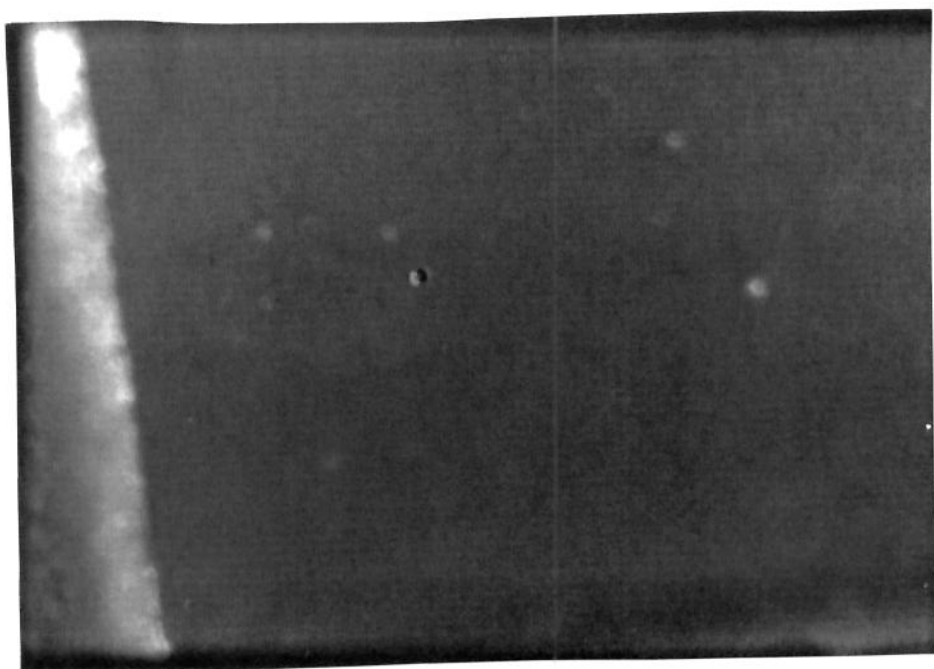


Fig. 73. - amostra 15 - 1000 V/cm - 405 °C
0 linhas/cm²

Figura 74
 Amostra 16: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 1000 V/cm (b)

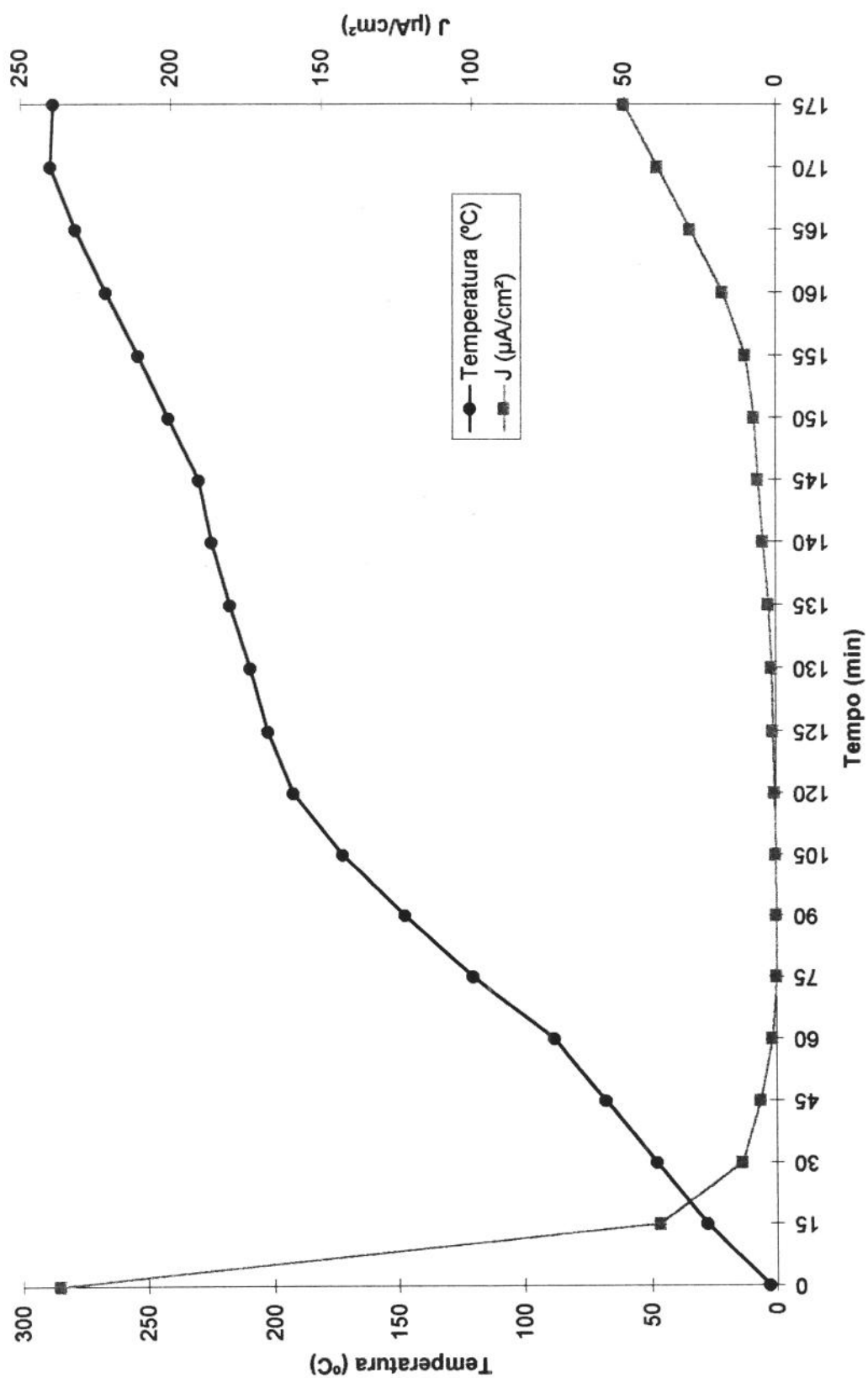
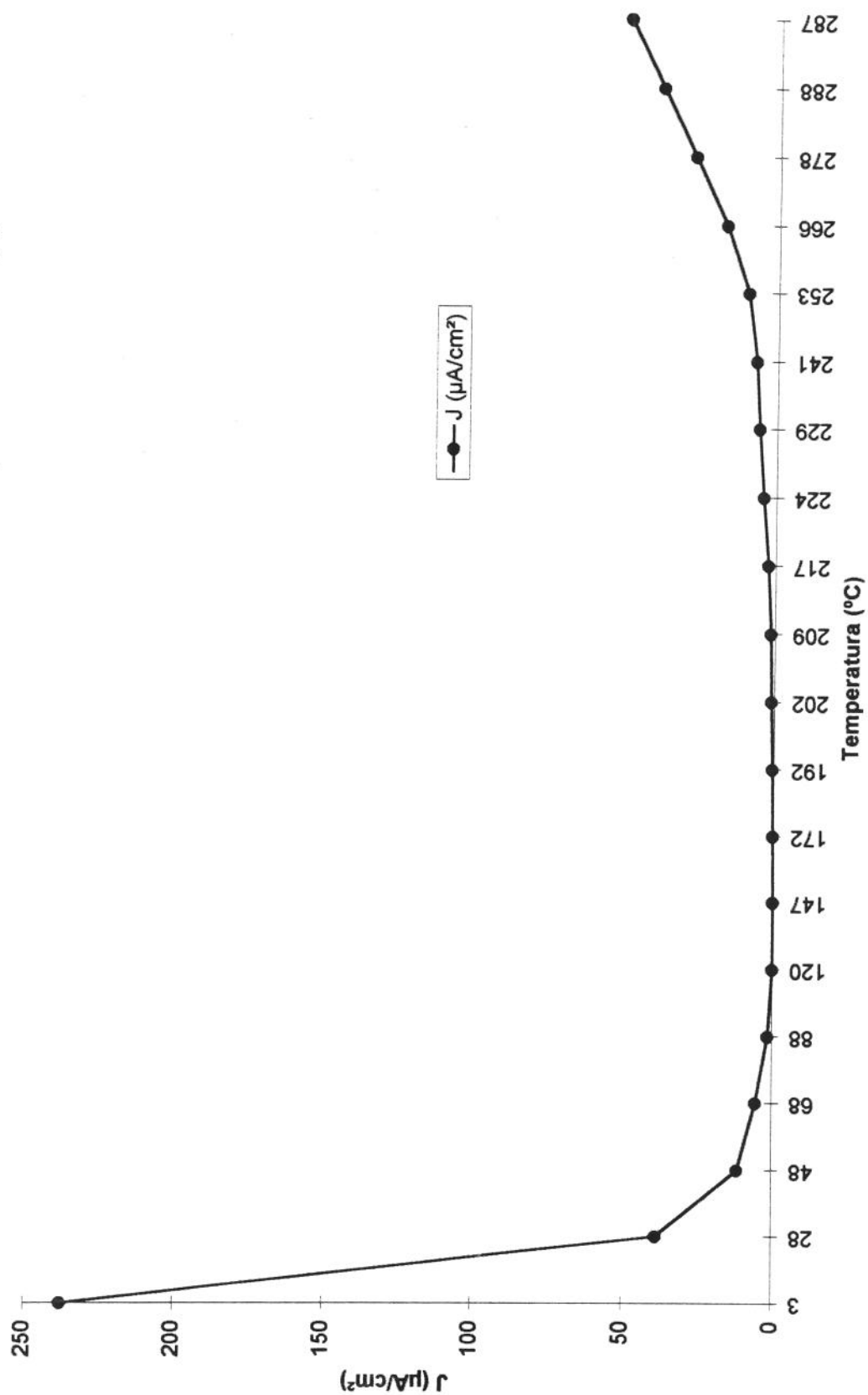


Figura 75
 Amostra 16: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 1000 V/cm (b)



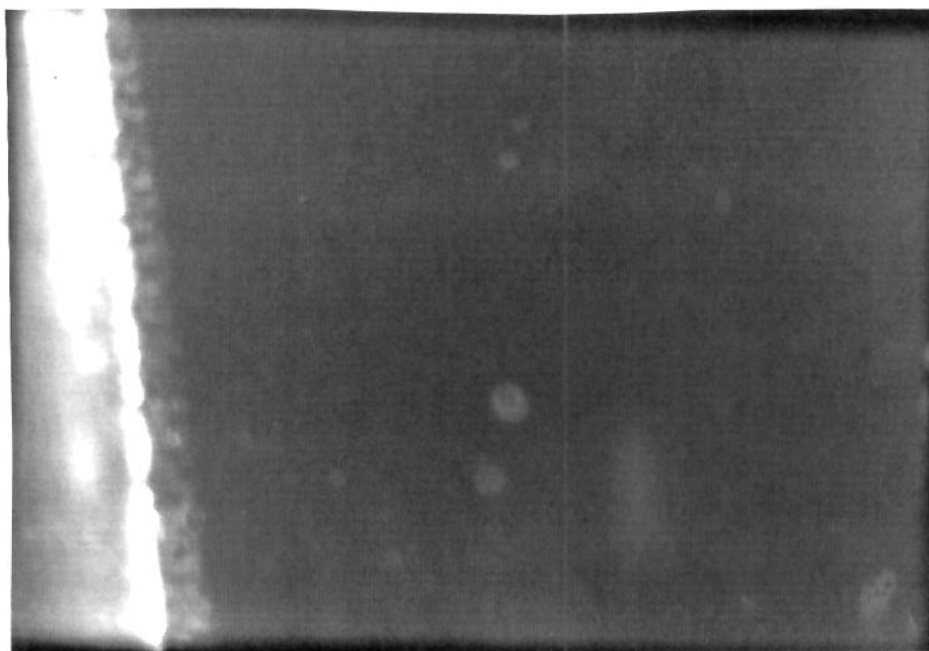


Fig. 76 - amostra 16 - 1000 V/cm - 287 °C
0 linhas/cm²

Figura 77
Amostra 17: Curva Densidade de Corrente, Temperatura e Tempo para 800 V/cm (a)
(Amostra sem Metalizar)

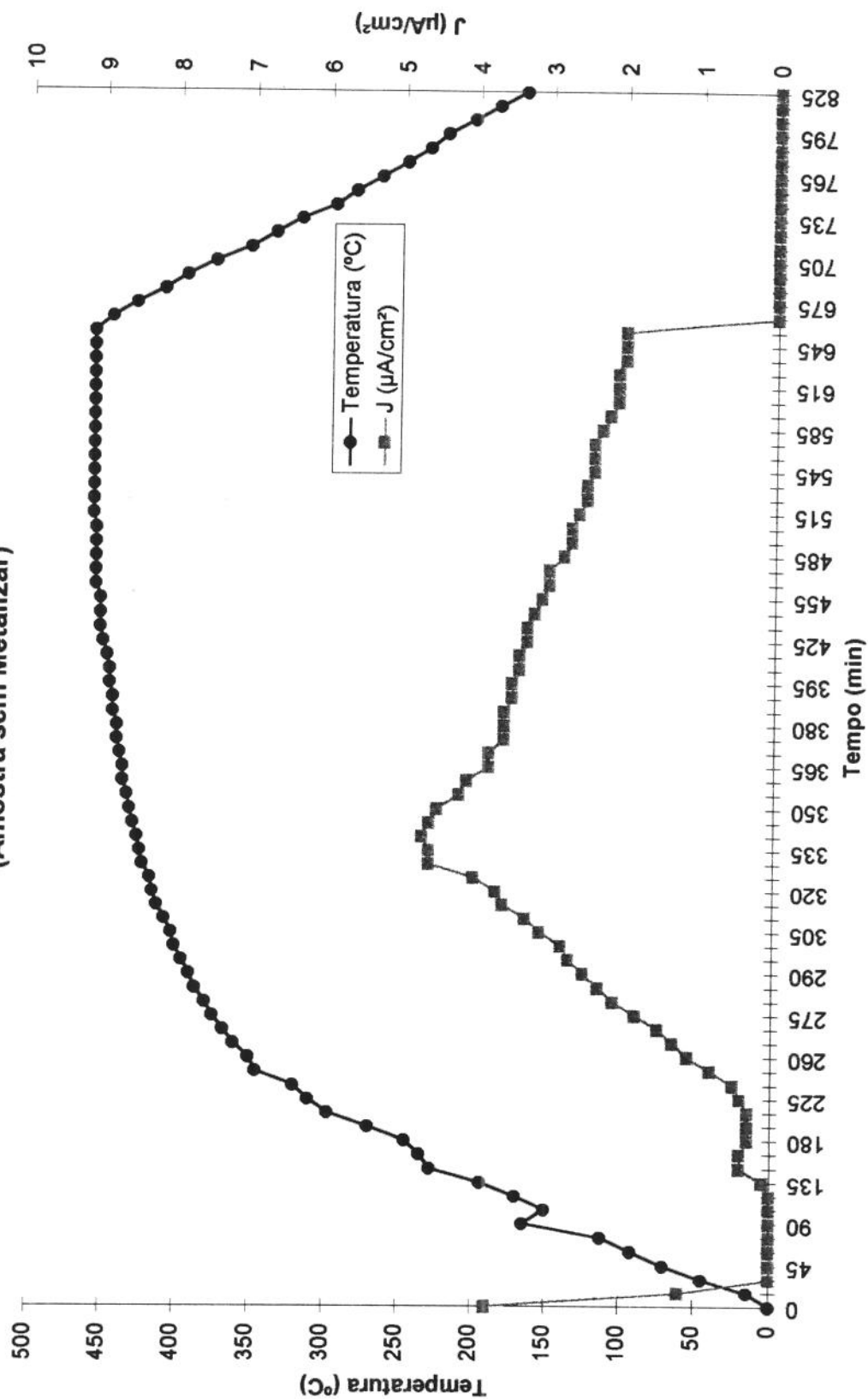


Figura 78
 Amostra 17: Curva Temperatura, Densidade de Corrente para 800 V/cm (a)
 (amostra sem metalizar)

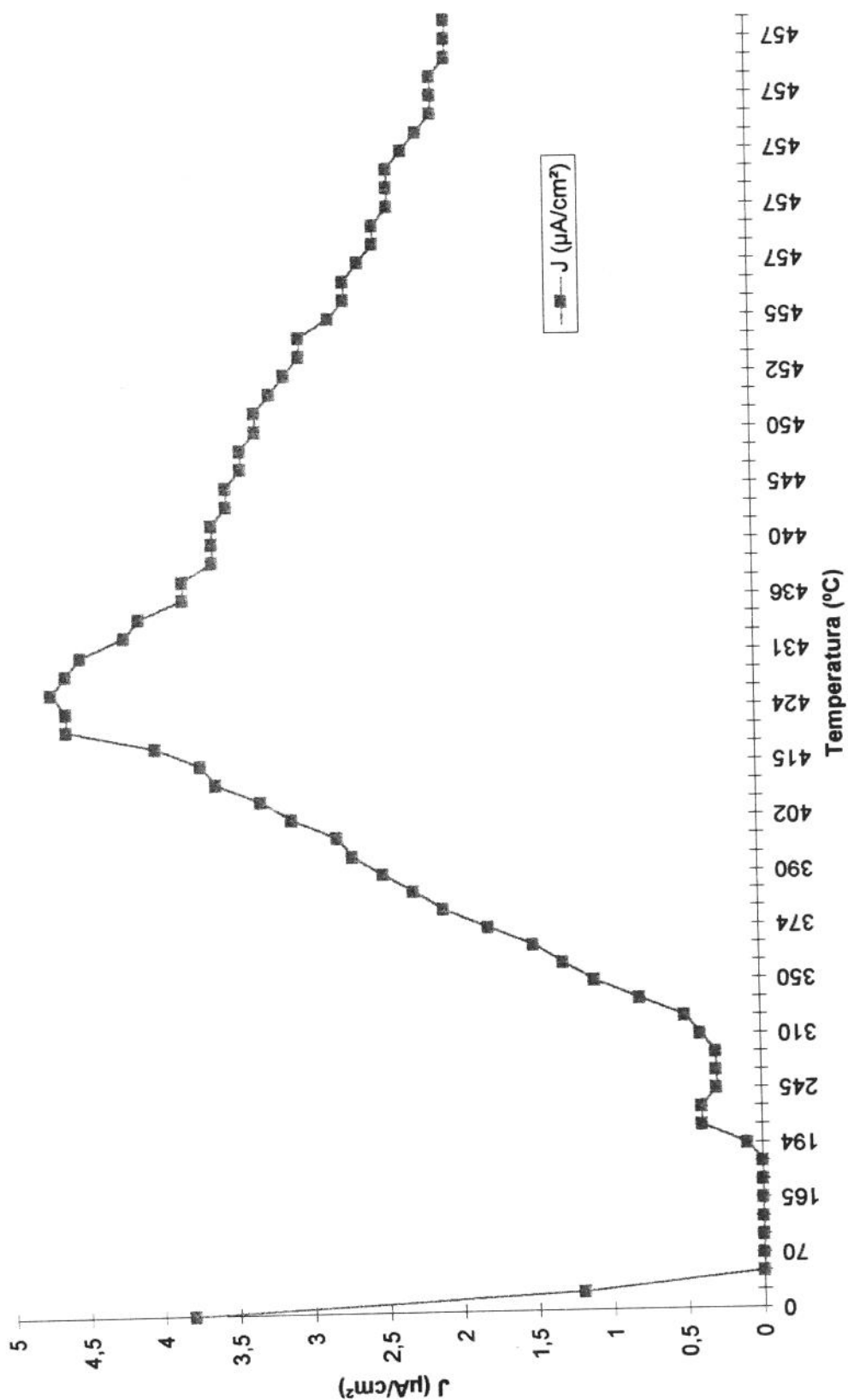




Fig. 79. - amostra 17 - sem metalizar - 800 V/cm - 450°C
17 linhas/cm²



Fig. 80. - amostra 17
Trinca
x 24 aumento

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALTER U. and VORGT G. Direction change of dislocation on passing a growth sector boundary in quartz crystals. *Crystal Res. and Technol.* v. 19, p. 1619-1623, 1984, apud LAUDISE and BARNS R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. *IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroelectrics and frequency Control.* v. 35, nº 3, may 1988, p. 277-287
- [2] ARNOLD. G. W. Defects in quartz crystals. in *Proc. 11th Ann. Symp. Freq. Control.* p. 112-119, 1957, apud LAUDISE and BARNS R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. *IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroelectrics and frequency Control.* v. 35, nº 3, may 1988, p. 277-287
- [3] ASAHARA, J.; NAGAI, K; HAMAGUCHI K.; SONE H. and TAKI S. An analytical study of electrodiffusion (sweeping) on synthetic quartz crystals. in *Proc. 45th Ann. Freq. Control Symp, IEEE.* p. 9-21, 1991
- [4] BAHADUR, H. Hydroxyl defects and eletrodiffusion (sweeping) in natural quartz crystals. *J. Appl. Phys.* v. 73, nº 11, p. 7790-7797, 1993
- [5] BAHADUR, H. Sweeping and irradiation effects on hydroxyl defects in crystalline quartz. in *Proc. 45th Ann Freq. Control Symp IEEE.* p. 37-55, may 1991
- [6] BAHADUR, H. Sweeping and irradiation effects on hydroxyl defects in crystalline natural quartz *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control.* v. 41, nº 6, pp. 820-833, 1994

- [7] BAHADUR, H. Sweeping investigation on groun in Al-Li^+ and Al-OH^- centers in natural crystalline quartz in Proc. 42th Ann. Freq. Control Symp IEEE. p. 657-666, 1992
- [8] BRICE, J. C. Crystals for quartz resonators. Reviews of Modern Physics. v. 57, n° 1, p. 105-146, 1985.
- [9] BROWN, R. N.; O'CONNOR J. J. and ARMINGTON A. F. Sweeping and Q measurements at elevated temperatures in quartz. Mat. Res. Bull. v. 15. p. 1063-1067, 1980, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions and Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [10] CABRERA, N.; LEVINE M. M. and PLASKETT J. S. Phys. Rev. v. 96, p. 1133, 1954, apud GUALTIERI J. G.
- [11] CROXALL D. F.; CRISTIE J. R., HOLT J. M. SOHERWOOD R. J. and ZODD A. G. Growth and characterization of high purity quartz. in Proc. 36th Ann. Symp. Freq. Control. p. 62-68, 1982, apud LAUDISE and BARNS R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroeletrics and frequency Control. v. 35, n° 3, may 1988, p. 277-287
- [12] CULLITY B.D. Elements of X-ray diffraction. Second edition. Massachucets, Merlo Park, California: Addison-Wesley. Publishing Company, Inc, 1978, 555p
- [13] DOHERTY S. P.; MARTIN J. J.; ARMINGTON A. F. and BROWN R. N. The effects of irradiation and eletrodiffusion on the sodium acoustic losspeak in synthetic quartz,. J. Appl. Phys. v. 51, p. 4164-4168, 1980, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988

- [14] FERRIS J. E.; HART D. W. and MARTIN J. J. in Proc. 1993 IEEE International Frequency Control Symposium. "A study of the time dependence of eletrodiffusion in quartz". p. 371-376
- [15] FRASER D. B. Impurities and anelasticity in crystalline quartz. Physical acoustics W. P. Mason. Ed. New York: Academic, 1968, vol. V, chap 2, p. 59-11 , apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [16] FRASER, D. B. Anelastic effects of alkali ions in crystalline quartz. J. Appl Phys. V. 35, p. 2913-2918, 1964
- [17] GIRARDET, T; PLATA, J; BRETON J. and HARDISSON A. Electrodiffusion of alkali-metal ions and protons in quartz: A diffusion-compensation model. Physical Review B. V38, n° 8, p. 5648-5653, 1988.
- [18] GRISCOM, D. Point defects in alpha-quartz in Proc. 33th Ann. Freq. Control Symp., EIA, p. 98-19, May 1979, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [19] GUALTIERI J. G. Electrode-induced nonuniformitier in the sweeping of alha quartz. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. v. 38, n° 5, 1991, p. 486-493
- [2] GUALTIERI J. G. Sweeping quartz crystals. 1989 Ultrasonics Symposium IEEE. p. 381-391

- [21] GUALTIERI J. G. and VIG J. R. Sweeping and irradiation studies in quartz. in Proc. 38th Ann. Symp. Freq. Control, p. 42-49, 1984, apud LAUDISE and BARNS R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroeletrics and frequency Control. v. 35, n° 3, may 1988, p. 277-287
- [22] GUALTIERI J. G. The influence of temperature and electric field on the etch channel density in swept cultured quartz in Proc. 39th Ann. Freq. Control Symp IEEE. may 1985, p. 247-259, apud MARTIN J. J. *Eletrodifussion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions and Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [23] GUALTIERI, J. G. Further studies on eletrode diffusion suppressed sweep-quartz. in Proc. 41st Ann. Freq. Control Symposium IEEE. may 1987, p. 192-198, apud MARTIN J. J. *Eletrodifussion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions and Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [24] GUALTIERI, J. G. and ECKART D. The influence of surface finish and metallization on eletrode electomigration in alpha-quartz during sweeping. in Proc. 4 th Ann. Freq. Control Symp IEEE. p. 155-12 , may 1986
- [25] HALLIBURTON L. E.; KOUMVAKALIS, N.; MARKES M. E. and MARTIN J. J. Radiation effects in crystalline SiO₂: the role of aluminum. J. Appl. Phys. v. 57, p. 3565-3574, 1981, apud MARTIN J. J. *Eletrodifussion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988

- [26] HALLIBURTON, L. E.; MARKES M. E. and MARTIN J. J. Point defects in synthetic quartz a survey of spectroscopic results. in Proc. 34th Ann. Freq. Control Symp, EIA, p. 1-8, may 198 , apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [27] HANSON W. Transmission X-ray topography of single crystal quartz using white beam X-ray synchrotron radiation. in Proc. 41st Ann Freq. Control Symp, IEEE. p. 228-235, may 1987, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [28] HONNES A. P. the nature, origin and interpretation of etch figures on crystals. New York, John Willey, 1927, apud LAUDISE and BARNS R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroeletrics and frequency Control. v. 35, n° 3, may 1988, p. 277-287
- [29] HUNT, J. R. Etch pits and channels in swept AT and SC cut quartz. in Proc. 42nd. Ann. Freq. Control Symp IEEE. p. 183-191, may 1987, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [3] ITAUDTE J. H Subminiature quartz tuning folk resonators. in Proc 27th Ann. Symp. Freq. Control. p. 5 -57, 1973, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (lurping) of Ions in quartz a review*. IEEE transactons an Ultrasonics Ferroeletrics and frequency control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988

- [31] ITO, J. and ASIDA S. Dislocation etch tunnels in $\text{Nd}_x \text{Y}_{1-x} \text{P}_5 \text{O}_{14}$ crystals. J. Cryst. Growth. v. 37, p. 91-1, 1977, and LAUDISE and BARNS R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroelectrics and frequency Control. v. 35, n° 3, may 1988, p. 277-287
- [32] IWASAKI, F. Line defects and etch-tunnels in sythetic quartz. Journal of Crystal Growth. V. 39, p. 291-298, 1977
- [33] JOHNSON G. R. and Irvine A. R. Etch channels i single crystal cultured quartz. in Proc. 41th Ann Symp. Freq. Control. p. 175-182, 1987, apud LAUDISE and BARNS R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroelectrics and frequency Control. v. 35, n° 3, may 1988, p. 277-287
- [34] JOHNSON, G. and IRVINE, R. Etch-channels in single crystal cultured quartz in Proc. 41st Ann. Freq. Control Symp IEEE, p. 175-182, may 1987, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [35] KAITZ G. S. Extended pressure and temperature operation of BT-cut pressure transducers in Proc. 38th Ann. Symp on Freq. Control IEEE. p. 245-251, may 1984, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions and Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [36] KATS, A. Hydrogen in alpha-quartz. Philips Res. Rept. V. 17, p. 133-195, 1962.

- [37] KING, J. C. Electrolysis of synthetic quartz effect upon resonator performance. in Proc. IEEE (London), v. B19, Suppl 22, p. 295-31, 1962, apud MARTIN J. J. *Electrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [38] KING, J. C. The anelasticity of natural and synthetic quartz at low temperatures. Bell System Tech v. 38, p. 573-62, 1959, apud MARTIN J. J. *Electrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [39] KOLÁDIEVA S. V. and FERSOVA M. M. the electrical conductivity of natural and synthetic quartz in a constant electric field. Sov. Phys. Crystallography. v. 13, p. 54-544, 1959, apud MARTIN J. J. *Electrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [4] KREFT, G. Effects of high-temperature electrolysis on the coloration characteristics and OH⁻ absorption bands in alpha quartz. Radiation Effects. V. 26, p. 249-259, 1975
- [41] LANG A. R. and MIUSCOV V. F. Dislocations and fault surfaces in synthetic quartz. J. Appl. Phys. v. 38. p. 2477-2457, 1957
- [42] LAUDISE R. A. and BARNES R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroelectrics and frequency Control. v. 35, n° 3, may 1988, p. 277-287

- [43] LOPEZ A.; WEST J. D. and MARTIN J. J. Electrodifussion of ions in alpha quartz. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. v. 6 , p. 451-457, 1986, apud MARTIN J. J. *Eletrodifussion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions and Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [44] MARTIN J. J. Aluminum-related acoustic loss in AT-cut quartz crystals. J. Appl. Phys. v. 56, p. 2536-254 , 1984. apud MARTIN J. J. *Eletrodifussion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [45] MARTIN J. J. and ARMINGTON A. F. effect of growth rate on quartz defects. J. Crystal Growth, v. 62, p. 2 3-2 6, 1983, apud MARTIN J. J. *Eletrodifussion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions and Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [46] MARTIN J. J.; BOSSOLI R. B.; HALLIBURTON L. E.; SUBRAMANIAM B. and WEST J. D. Eletrodifussion of charge compensating ions in alpha-quartz. in Proc. 37th Ann Freq. Control. Symp IEEE. june 1983, p. 164-168, apud MARTIN J. J. *Eletrodifussion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions and Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [47] MARTIN, J. J. Aluminum - related acoustic loss in AT-cut quartz crystals. J. Appl. Phys. V. 56, p. 2536-254 , 1984, apud MARTIN J. J. *Eletrodifussion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions an Ultrasonics Ferroeletrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988

- [48] MARTIN, J. J. Eletrodiffusion (sweeping) of ions in quartz - A review. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, 1988
- [49] MEEKER Z. R. and MILLER A. J. The temperature coefficient of frequency of At-cut resonators made from cultured r-face. in Proc. 34th Ann. Symp. Freq. Control, 1987, p. 175-182, apud LAUDISE and BARNS R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroelectrics and frequency Control. v. 35, n° 3, mmay 1988, p. 277-287
- [5] PIELSON J. W. and F. G. Amer. min. v. 45, p. 299-31 , apud GUALTIERI J. G. . Sweeping quartz crystals. 1989 Ultrasonics Symposium IEEE. p. 381-391, apud LAUDISE and BARNS R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. IEEE Transaction on Ultrasonics Ferroelectrics and frequency Control. v. 35, n° 3, may 1988, p. 277-287
- [51] PLATA J.; BRETON J. and GIRARDET C. Theoretical model for the electrodiffusion of M^+ ($M=Li, Na, K$) ions in a quartz crystal. Physical Review B. v. 38, n° 5, 1988
- [52] POIGNON, C; JEANDELL, G. et MORLOT, G. Mobilité des impuretés ioniques dans le quartz Journal de Physique IV Colloque C₂, Supplement au Journal de Physique III. v. 4, p 159-167, 1994
- [53] SUZUKI C. K.; TANAKA M. S.; SHINOHARA A. H. Growth and characterization of optical grade synthetic quartz. Proceed. of 1996 IEEE International Frequency Control Symposium, Honolulu, june 5-7, 1996
- [54] SUZUKI C. K.; ZHANG X. W.; ANDO M.; YODA Y.; KIKUTA S.; HAMAGUCHI K.; NAGAI K and TAKI S. Sincrotron radiation topography of thick swept quartz. Proceed of the IEEE International Frequency Control Symposium, San Francisco. p. 679-684, 1995

- [55] VERHONGEN, J. Ionic diffusion and electrical conductivity in quartz. The American Mineralogist, v. 37, p. 637-655 apud MARTIN, J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [56] VIG, JR.; LE BUS J. W and FILLER R. L. Chemically polished quartz. Proc. 31st Ann. Freq. Control Symp. NTIS, p. 131-143, may, 1977
- [57] WEIL, J. A. A review of electron spin resonance spectroscopy and its application to study of paramagnetic defects in crystalline quartz. Phys. Chem. Minerals, V. 1, p. 149-165, 1984, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [58] WEIL, J. A. The aluminium centers in alpha quartz, Ration effects. V. 26, p. 261-65, 1975
- [59] WENDEN, H. E. Ionic diffusion and the properties of quartz, I the direct current resistivity. The American Mineralogist, V. 42, p. 859-889, apud MARTIN J. J. *Eletrodiffusion (sweeping) of Ions in quartz a review*. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control. V. 35, n° 3, p. 288-296, 1988
- [6] YUKIMITU, K. Eletrodifusão, absorção optica e termoluminiscência no quartzo. São Paulo, 1993. Tese (doutorado) Instituto de Física. Área de concentração: Física Nuclear. Universidade de São Paulo, 1993, GSP
- [61] ZECCHINI, P.; YAMNI, K. and VIARD B. Modification induced by sweeping and observed in quartz crystals according to their α 35 value. Journal de Physique IV colloque C₂, supplement an journal de physique III. v4, p. C₂-189 C₂-194.