

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Marcos Chogi
Iano E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 09 / 03 2000

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tecnologia de Sementes para Quartzos Sintéticos: Aprimoramento da Perfeição Cristalina

Autor: **Marcos Chogi Iano**
Orientador: Prof. Dr. **Carlos Kenichi Suzuki**

34/00



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

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

Tecnologia de Sementes para Quartzos Sintéticos: Aprimoramento da Perfeição Cristalina

Autor: Marcos Chogi Iano
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, 2000
S.P. – Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

91021000

INICIAL	CP
L ^a CHAMADA:	T/UNICAMP
	Ia6t
Ex.	
DMBO BC/	4202J
ROC.	16.278/00
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
REC.	R\$11,00
ATA	3/108/00
* CPD	

CM-00145887-4

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

Ia6t Iano, Marcos Chogi
Tecnologia de sementes para quartzo sintético:
aprimoramento da perfeição cristalina / Marcos Chogi
Iano.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

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

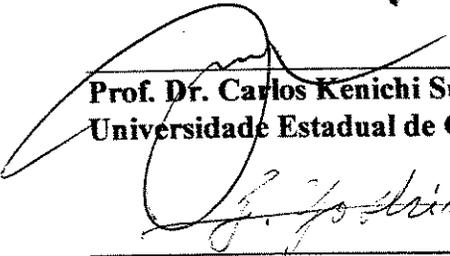
1. Cristais de quartzo. 2. Raios X - Difração. 3.
Tecnologia da informação. 4. Modelos geométricos. I.
Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.
Título.

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

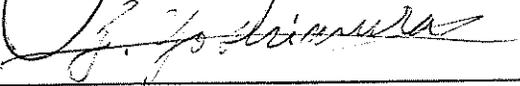
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Tecnologia de Sementes para Quartzo Sintético:
Aprimoramento da perfeição Cristalina**

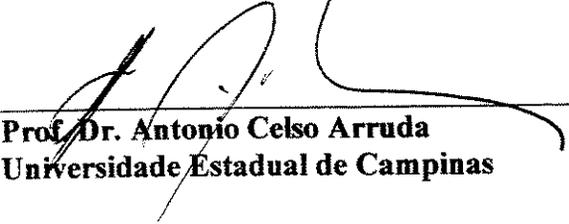
Autor: Marcos Chogi Iano
Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki



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



Prof. Dr. Junichi Yoshimura
Yamanashi University – Japão



Prof. Dr. Antonio Celso Arruda
Universidade Estadual de Campinas

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Campinas, 11 de fevereiro de 2000.

Dedicatória:

Dedico este trabalho a meus pais

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Agradecimentos

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

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

A todos os professores e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

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

A todos os meus amigos do Laboratório do Ciclo Integrado do Quartzo.

Agradecimentos ao CNPq, CAPES, FAPESP e a empresa Sawyer Research Products Inc., pelo apoio financeiro.

À empresa Fine Crystals CO., por colaborar com este estudo.

Resumo

IANO, Marcos Chogi, *Tecnologia de Sementes para Quartzo Sintético. Aprimoramento da Perfeição Cristalina*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 100 p. Dissertação (Mestrado)

A avançada indústria da informação utiliza em larga escala o quartzo sintético na forma de dispositivos eletrônicos como ressonadores, filtros de ondas, osciladores, dispositivos SAW (Surface Acoustic Waves), polarizadores entre outros, que exigem alta qualidade cristalina da matéria-prima. Desta forma, o avanço desta área está ligado ao aprimoramento e desenvolvimento das propriedades do quartzo sintético, que por sua vez está intimamente relacionado as sementes. O objetivo deste projeto é obter através do emprego de geometrias especiais de corte das sementes o aprimoramento do cristais de quartzo sintético de alta perfeição cristalina visando: (i) a diminuição ou mesmo, a eliminação dos defeitos do tipo linhas de discordâncias; (ii) a reconstituição de regiões da semente contendo defeitos do tipo geminado elétrico (“Dauphiné twin”). E neste contexto, aplicar o processo de crescimento rápido na direção X, o que poderá abrir novas perspectivas para a obtenção de sementes de grandes dimensões a partir do quartzo natural. Além do aspecto tecnológico, existe um forte interesse sócio-econômico para o país, uma vez que o Brasil possui a maior reserva mundial de quartzo natural com qualidade e dimensões compatíveis para este fim, que são exportados sem nenhum processo de agregação de tecnologia e valor. Para o desenvolvimento deste estudo foi utilizado uma interface de colaboração científica com a empresa Fine Crystal Co., do Japão que realizou o crescimento hidrotérmico de cristais sintéticos a partir de sementes preparadas no Laboratório Ciclo Integrado do Quartzo, Unicamp/FEM. Neste caso, foram utilizadas barras de quartzo caracterizadas e com especificações bem definidas, por exemplo, com concentração de discordâncias de 400, 100 e 30 linhas/cm². Para caracterização e análise dos cristais crescidos hidrotermicamente utilizou-se a técnica de topografia por difração de raios-X, que mostrou um aprimoramento efetivo na eliminação de linhas de discordâncias e no re-crescimento de regiões com defeitos.

Palavras chave

- Quartzo sintético, Perfeição cristalina, Geometria de corte de semente, Topografia de raios-X, Tecnologia de informação.

Abstract

IANO, Marcos Chogi, *Seed Technology for Synthetic Quartz: Improvement of Crystalline Perfection*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 100 p. Dissertação (Mestrado)

The advanced industry of information technology has been utilizing a large amount of synthetic quartz for electronic devices, such as resonators, wave filters, oscillators, SAW (Surface Acoustic Waves) devices. One important condition for these applications is the high perfection of synthetic quartz. Therefore, the progress of this area is closely related with the development of synthetic quartz properties, and consequently, with seed technology for growing perfect and large crystals.

The aim of this research is to obtain through the employment of special geometry cuttings of seed, an improvement of synthetic quartz crystals, in terms of: (i) decreasing or eliminating dislocation lines; (ii) the reconstitution or re-growing seed regions with Dauphiné twins. In this context, the application of fast growth in +X direction will open new perspectives to obtain seeds of great dimensions from natural quartz. Besides the technological aspect, there is a strong social and economical interest for this country, due to the fact that the largest and the best quartz reserve of piezoelectric grade big blocks are situated in Brazil. This strategic quartz resource has been exported *in natura* with no processing.

For the development of this research, a scientific collaboration was conducted between the Laboratory of Integrated Quartz Cycle (LIQC), Faculty of Mechanical Engineering, UNICAMP, and Fine Crystal Co., Japan, where the synthetic quartz was hydrothermally grown. The used seed in this experiment was totally prepared in LIQC, using a series of know-how we have developed during the last fifteen years. Very well characterized quartz bars containing 400, 100, and 30 dislocation lines/cm² were used for the seed preparation. X-ray diffraction topography used for the characterization of as-grown synthetic quartz crystals shows that the elimination of dislocation lines, and the re-growing of imperfect regions (after cutting out) were very effective.

Key-words:

Synthetic quartz, Crystalline perfection, Seed geometry, Hydrothermal growth, X-ray topography, and Information technology.

Índice

1 Capítulo 1 - Introdução e objetivos.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	4
2 Capítulo 2 - Fundamentos.....	5
2.1 Quartzo.....	5
2.2 Emprego do Quartzo na Indústria de alta tecnologia.....	7
2.3 Crescimento Hidrotérmico.....	8
2.3.1 Fundamentos.....	8
2.3.2 Processo.....	14
2.3.3 Utilização de autoclaves de grande porte.....	20
2.4 Tecnologia de sementes para quartzo sintético.....	21
2.4.1 Fundamentos.....	21
3 Capítulo 3 - Materiais e métodos.....	28
3.1 Projeto e definição das especificações das sementes.....	28
3.2. Preparação das sementes	34

3.3 Topografia e Goniometria de raios-X.....	38
3.3.1 Fundamentos.....	38
3.3.2 Princípio de formação de imagem por difração de raios-X.....	38
3.3.3 Metodologia utilizada.....	40
3.3.3.1 Topografia de raios-X.....	40
3.3.3.2 Preparação de amostras.....	42
4 Capítulo 4 - Resultados e Discussões.....	46
4.1 Sementes confeccionadas com cortes em “V” consecutivos.....	47
4.1.1 Semente com três entalhes em “V” e 30 discordâncias/cm ²	47
4.1.2 Semente contendo 100 discordâncias/cm ² e dois cortes em “V”.....	52
4.1.3 Semente com apenas um entalhe em “V”, confeccionado a partir de semente contendo 30 discordâncias/cm ²	57
4.1.4 Semente com três entalhes “V” de 90° e densidade de discordâncias de 400 linhas/cm ²	61
4.1.5 Sumário das sementes contendo cortes em “V”.....	66
4.2 Sementes contendo furos de diâmetros de 5, 10 e 20 mm.....	67
4.2.1 Semente com furo de 20 mm de diâmetro	68
4.2.2 Semente com furo de 10 mm de diâmetro	72
4.2.3 Semente com furo de 5 mm de diâmetro.....	74
4.3 Sementes confeccionadas com cortes em “V”, de ângulo de 20°, 25°, 40°, 55° e 60°, com os vértices posicionados na direção X.....	78
4.3.1 Semente confeccionada com um único corte em “V” de 60°.....	80
4.3.2 Corte em “V” de 20°.....	82

4.3.3 Corte em “V” de 25°.....	84
4.3.4 Corte em “V” de 40°.....	86
4.3.5 Corte em “V” de 55°.....	87
4.3.6 Corte em “V” de 60°.....	88
5 Capítulo 5 – Conclusões.....	89
5.1 Conclusões.....	89
6 Capítulo 6 – Trabalhos futuros.....	91
6.1 Sugestões para a continuidade de outros trabalhos.....	91
Referências Bibliográficas.....	93

Índice de figuras

Figura 01 – Principais e tradicionais regiões produtoras de lascas e cristais do Brasil.....	06
Figura 02 – Distribuição das reservas de quartzo no Brasil.....	07
Figura 03 – Autoclave com vaso de aço.....	10
Figura 04 – Autoclave tipo “welded closure”.....	11
Figura 05 – Autoclave tipo “Bridgman modificado”.....	12
Figura 06 – Autoclave com fechamento por cone.....	13
Figura 07 – Autoclave “gigante”, utilizada para o crescimento hidrotérmico das sementes, onde uma parte dos cristais sintéticos pesquisados foram crescidos.....	14
Figura 08 - Desenho esquemático da autoclave utilizada para o crescimento hidrotérmico.....	15
Figura 09 – Taxa de crescimento em função da temperatura de operação.....	17
Figura 10 – Taxa de crescimento em função da abertura da “baffle”.....	17
Figura 11 – Taxa de crescimento em função da porcentagem de enchimento da autoclave.....	18
Figura 12 – Taxa de crescimento das regiões em função da orientação da semente.....	19

Figura 13 – Imagem por topografia de raios-X, mostrando a geração e propagação de defeitos da semente para as regiões de crescimento.....	23
Figura 14 – Representação de um corte AT em uma barra de quartzo sintético.....	24
Figura 15 – Seqüência de preparação da semente no processo “frame seed method”	26
Figura 16 – Topografia de quartzo sintético crescido a partir de Semente de corte ξ	27
Figura 17 – Sementes com um, dois e três cortes em “V”	30
Figura 18 - Esquema da geometria das sementes em “V” consecutivos.....	30
Figura 19 – Topografia de um cristal de quartzo sintético crescido a partir da semente de corte ξ , na qual observa-se a diminuição das linhas de discordâncias na região Z, mesmo utilizando semente com alta concentração de discordâncias.....	31
Figura 20 – Algumas das sementes preparadas com corte em “V”	32
Figura 21 – Semente (CR-01) com ângulo de corte de 60°, 55°, 40°, 25° e 20°.....	32
Figura 22 – Sementes com cortes em ângulos de 60°, 55°, 40°, 25° e 20°.....	33
Figura 23 – Semente (CR-02) com furo circular de 05 e 20 mm de diâmetro.....	33
Figura 24 – Semente (CR-03) com furos circular de 10 e 20 mm de diâmetro.....	34
Figura 25 – Sementes com furos	34
Figura 26 – Diagrama do processo para preparação de sementes.....	37
Figura 27 – Esquema do princípio de formação de imagem por topografia de difração de raios-X	38
Figura 28 – Diagrama esquemático do arranjo topográfico de raios-X de dupla reflexão (arranjo não paralelo (+,-)).....	40
Figura 29 – Diagrama de procedimento para preparação de amostras para topografia de raios-X.....	44
Figura 30 – Figura esquemática de uma placa de corte -Y (b), e de uma barra-Y(a) convencional.....	45

Figura 31 – Topografia do cristal DF-05, crescido a partir de uma semente com três cortes em “V” e com 30 discordâncias /cm ²	49
Figura 32 – Posição de fixação das amostras no suporte utilizado para o crescimento hidrotérmico: (a) semente com cortes em “V” de 20°, 25°, 40°, 55° e 60° e sementes com furos de 5, 10 e 20 mm de diâmetro; (b) semente com cortes em “V” consecutivos, neste caso observa-se as faces das sementes com cortes em “V” estão voltados para baixo.....	50
Figura 33 – Desenho esquemático do cristal DF-05.....	51
Figura 34 – Cristal DF-05, crescido a partir de uma semente com três cortes em “V” e com 30 discordâncias /cm ²	51
Figura 35 – Topografia do cristal DF-04(a), crescido a partir de uma semente com dois cortes em “V”.....	54
Figura 36 – Topografia do cristal DF-04 (b), crescido a partir de uma semente com dois cortes em “V”.....	55
Figura 37 – Esquema de crescimento das sementes com dois cortes em “V”.....	56
Figura 38 – Cristais de quartzo sintético “as grown”, DF-04(a) e DF-04(b) crescidos a partir de sementes com dois cortes em “V”.....	56
Figura 39 – Topografia do cristal DF-01, crescido a partir de uma semente com um corte em “V”.....	59
Figura 40 – Desenho esquemático dos diversos setores de crescimento gerados a partir da semente DF-01.....	60
Figura 41 – Cristal de quartzo sintético (DF-01), crescido a partir de uma semente com um corte em “V”.....	60
Figura 42 – Cristal de quartzo sintético “as-grown”, crescido a partir de uma semente com três cortes em “V”.....	63
Figura 43 – Imagem topográfica do cristal crescido (amostra corte-Y) a partir de uma semente com três cortes em “V” contendo 400 linhas de discordâncias/cm ²	64
Figura 44 – Esquema dos diversos setores de crescimento do cristal com semente contendo três cortes em “V” (90°).....	65

Figura 45 – Topografia dos setores crescidos a partir de um furo de 20 mm de diâmetro.....	70
Figura 46 – Cristal crescido a partir de uma semente com furo \varnothing 20 mm. Pode-se observar através do arranjo esquemático (detalhe A), que o crescimento no furo se promoveu com simetria triangular ao longo dos setores de crescimento R (R_1 , R_2 e R_3)	71
Figura 47 – Desenho esquemático da reconstituição através da topografia de raios-X, dos setores de crescimento na semente com furo de 20 mm de diâmetro	71
Figura 48 – Topografia da semente com furo de 10 mm.....	73
Figura 49 – Cristal crescido a partir de uma semente contendo furo de 10 mm de diâmetro. O preenchimento do furo através do crescimento hidrotérmico pode ser observado no detalhe A.....	73
Figura 50 – Representação esquemático da regeneração do furo de 10 mm de diâmetro em uma placa-Z.....	74
Figura 51 – Topografia de uma secção do cristal crescido com semente contendo um furo de 5 mm de diâmetro.....	76
Figura 52 – Representação esquemático do preenchimento do furo de 5 mm de diâmetro obtido a partir da topografia da figura 51.....	76
Figura 53 – Cristal crescido a partir de uma semente contendo um furo de 5 mm de diâmetro, a região de localização do fechamento do furo é indicado pela letra A	77
Figura 54 – Representação esquemática durante o período de crescimento do cristal, com o fechamento do furo de 5 mm de diâmetro.....	77
Figura 55 – Gráfico comparativo da velocidade de crescimento em relação ao ângulo de corte para os setores de crescimento +X, -X' e -X''.....	79
Figura 56 – Gráfico comparativo entre os cortes em “V”, com ângulo de 60°, realizados em diferentes sementes: (a) semente confeccionada com apenas um entalhe em “V” de 60°, crescido em uma autoclave de produção comercial; (b) semente contendo cinco entalhes em “V”, dentre eles um de 60°, crescido em uma autoclave de pesquisa com dimensões reduzidas.....	80
Figura 57 – Topografia da semente com um único entalhe em “V” de 60°.....	81

Figura 58 – Desenho esquemático de crescimento dos setores +X, -X' e -X'', onde: (d) dimensão avaliada no setor +X; (d') dimensão avaliada do setor -X' e (d'') dimensão do setor -X''	82
Figura 59 – Imagem topográfica do cristal crescido com entalhe em “V” de 20°	83
Figura 60 – Topografia do entalhe em “V” de 25°	85
Figura 61 – Desenho esquemático do preenchimento do entalhe em “V” de 25°	85
Figura 62 – Topografia do cristal crescido em semente com entalhe em “V” de 40°	86
Figura 63 – Imagem topográfica do entalhe em “V” de 55°	87
Figura 64 – Imagem topográfica do cristal crescido em semente com entalhe em “V” de 60°	88

Índice de tabelas

Tabela 1 – Evolução do desenvolvimento das dimensões das autoclaves para crescimento de quartzo sintético.....	21
Tabela 2 – Especificação das sementes confeccionadas.....	29
Tabela 3 – Condições de crescimento e dimensões da autoclave comercial.....	36
Tabela 4 – Condições de crescimento da autoclave da pesquisa.....	36
Tabela 5 – Diminuição do número de discordâncias em cristais crescidos com sementes de corte em “V”.....	67

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 - Introdução

O quartzo é uma forma cristalina de sílica [1], que ocorre na natureza sob uma grande variedade de formas ou hábitos cristalinos. Devido a sua propriedade piezoelétrica [2], aliada à alta estabilidade térmica em elevada frequência, é empregado na avançada indústria da tecnologia da informação. A expansão da utilização de cristais de quartzo, paralelamente ao desenvolvimento da tecnologia de quartzo sintético [3], tem experimentado um crescimento vertiginoso nas últimas décadas. Por exemplo, a produção no Japão, um dos maiores fabricantes de quartzo sintéticos e dispositivos opto-eletrônicos (ressonadores, filtros de ondas, osciladores, dispositivos SAW (“Surface Acoustic Waves”), polarizadores, ... do mundo, alcançou em 1980, 390 milhões de unidades. Em 1990, esse número chegou a 2,13 bilhões de unidades [4], tendo a previsão de atingir a ordem de 10 bilhões de unidades no ano 2000.

Recentemente a demanda por equipamentos de comunicação, tais como a telefonia celular, “pager” e comunicação por satélite, tem se expandindo rapidamente em função do avanço dos sistemas de comunicações de alta velocidade e elevada capacidade. Atualmente, os ressonadores de cristal de quartzo já atuam na região de altíssima frequência, $\sim 1\text{GHz}$ (frequência fundamental) [5], o que exige valores de espessura dos dispositivos de alguns micrômetros. O processo convencional de fabricação dos ressonadores é feito através de polimento mecânico para conseguir as dimensões desejadas. No entanto, para o caso de ressonadores que trabalham na faixa de GHz, o processo de confecção empregado utiliza o polimento químico (etching), aliado à técnica de micro-litografia. Neste caso, os defeitos do tipo linhas de discordância normalmente se transformam por ação do “etching” em canais macroscópicos denominados “etch tunnels” [5,6] (canais, “cavados”) ao longo das linhas de discordâncias. A ocorrência de “etch tunnels” inviabiliza o funcionamento do dispositivo devido ao efeito de curto-circuito. Torna-se portanto, imprescindível a utilização de quartzo sintético de elevada perfeição cristalina aliada à um tratamento pelo processo de eletrodifusão denominado “sweeping” [7].

Assim sendo, uma grande parcela do processo tecnológico na área, depende basicamente do desenvolvimento de novas propriedades e do aprimoramento do material, “quartzo sintético”, que por sua vez depende prioritariamente das “sementes” [“sementes” são placas de quartzo orientadas ao longo de direções cristalográficas bem definidas, que servem de “substrato” para o crescimento hidrotérmico homo-epitaxial do quartzo sintético].

Existem vários problemas críticos relacionados à tecnologia de sementes, tais como:

- (1) – A semente “mãe” é extraída da natureza sendo que, na atualidade o único país no mundo que possui blocos de quartzo natural com qualidade e dimensões compatíveis com esse fim é o Brasil;
- (2) – O crescimento do quartzo ocorre predominantemente nas direções X $[2\bar{1}\bar{1}0]$ e Z $[0001]$, sendo praticamente desprezível na direção Y $[20\bar{2}0]$ [8]. No ciclo de crescimento industrial de cerca de 40 dias, o crescimento na direção Y é da ordem de

alguns micrômetros, diferentemente da natureza em que este ciclo pode ser de milhares a milhões de anos.

- (3) – As sementes extraídas de barras de um ciclo de crescimento para o ciclo seguinte, tornam-se menores na direção Y devido à presença de faces naturais, (faces R $(10\bar{1}1)$ e r $(1\bar{1}01)$). Assim sendo, após um certo número de ciclos ou gerações de crescimento, as barras de quartzo sintético tornam-se muito pequenas, a ponto de influir significativamente no custo da produção [4].

- (4) – Uma outra problemática no ciclo de crescimento é o fenômeno de “degeneração das gerações” na qual a quantidade de linhas de discordâncias, aumenta gradativamente de uma geração para outra, em virtude da agregação de inclusões sólidas (“acmites”) [10].

1.2 - Objetivos

Baseado numa série de propriedades desenvolvidas pelo LIQC – Laboratório Ciclo Integrado do Quartzo, nos últimos 15 anos [5,7,8,10,11,12,14,15,16,17,18,20, 21,22,23], foram projetadas sementes para crescimento de quartzo sintético, baseadas em geometrias especiais de corte. Tendo a finalidade de estudar de forma sistemática o processo de aprimoramento da perfeição cristalina em quartzo sintético [75], confeccionamos sementes com cortes em “V” de 90°, consecutivos, na direção Z, com a intenção de inibir, de forma parcial ou total, a propagação dos defeitos do tipo linhas de discordâncias originárias da sementes e também das fronteiras entre a semente e as regiões de crescimento do cristal sintético. Utilizando a característica de crescimento rápido na direção +X do cristal de quartzo sintético, preparamos sementes com cortes em “V” de vários ângulos, na direção X, além de sementes com furos na direção Z de diâmetros de 5, 10 e 20 mm, com o objetivo de verificarmos o mecanismo de crescimento, e de compararmos a velocidade de reconstituição destes cortes. Um total de 20 sementes foram preparadas. Os cristais de quartzo sintético foram crescidos em autoclaves industriais de grande porte e também em autoclaves de menores dimensões, destinadas à pesquisas, na empresa Fine Crystal CO., Ltd., nas condições de crescimento de quartzo sintético para aplicações comerciais. Este estudo foi realizada através de uma interface de colaboração entre o LIQC e esta empresa japonesa.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1 – Quartzo

O quartzo é uma forma cristalina de sílica, que ocorre na natureza sob uma infinidade de formas, dentre elas são as mais comuns as areias, os arenitos, os quartzitos e os cristais de rocha. Cerca de 95% das reservas das mundiais de quartzo estão localizadas no Brasil [19]. O quartzo brasileiro em forma de lascas representa atualmente o principal insumo básico para a indústria de alta tecnologia, principalmente na área de telecomunicações, microeletrônica e informática [20]. Com relação a ocorrência de grandes blocos de cristal piezoelétrico, o Brasil é quase que exclusivamente o único produtor mundial.

No Brasil, os principais depósitos de cristais hialino grau óptico ou eletrônico estão localizados nos estados de Minas Gerais, Bahia, Goiás, sudeste do Pará, Tocantins e Goiás (Figura 01). São garimpos que foram intensivamente explorados durante a Segunda Guerra

Mundial e que até hoje produzem de forma intermitente lascas e em menor escala cristais de grandes dimensões para aplicações industriais e ornamentais [19,51].

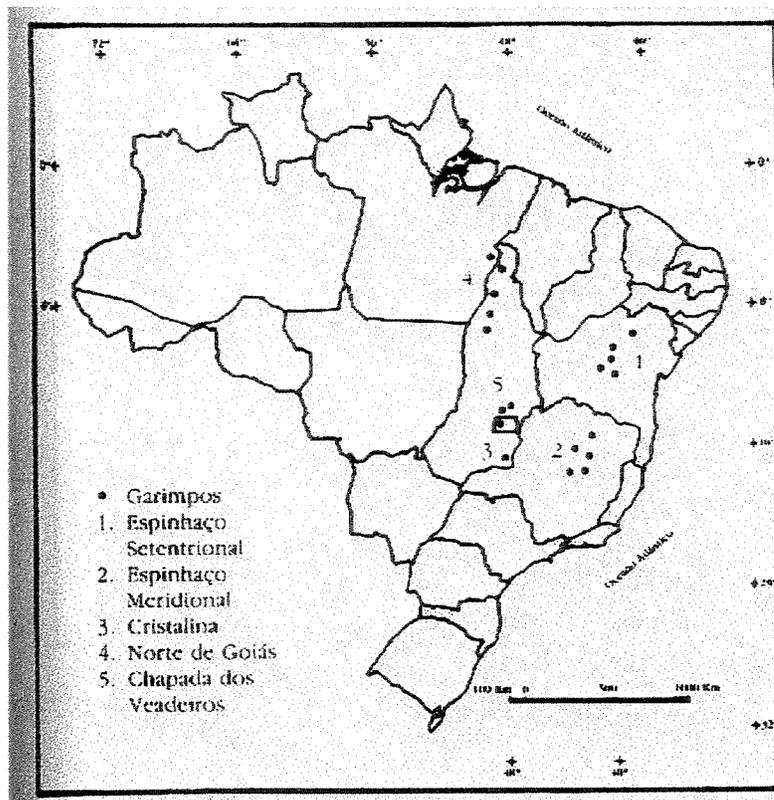


Figura 01. - Principais e tradicionais regiões produtoras de lascas e cristais no Brasil [51].

As reservas oficiais de quartzo, até 1988, alcançavam um total de 59,1 milhões de toneladas, sendo 53% medidas, 31% indicadas e 16% inferidas. Geograficamente estavam distribuídas (Figura 02) em :

- Minas Gerais – 47%;
- Santa Catarina – 20%;
- Pará – 19%;
- Bahia – 8%;
- São Paulo – 2%;
- Ceará – 2%;
- Demais estados como Tocantins, Rio de Janeiro, Paraná e Espírito Santo, juntos – 2%.



Figura 02.- Distribuição das reservas de quartzo no Brasil [51].

2.2 – Emprego do quartzo na indústria de alta tecnologia

O cristal de quartzo é um cristal piezoelétrico [2] que possui características químicas e físicas estáveis [53]. Isso vale dizer que, uma placa de quartzo, quando comprimida, deixa aparecer em suas faces cargas elétricas e, inversamente, ao aplicar um campo elétrico em uma placa, ela sofre deformação. Usando um sinal elétrico é possível fazer vibrar a placa e, se a frequência for apropriada, manterá a placa vibrando usando muito pouca energia. Isto ocorre quando a frequência de oscilação do sinal elétrico coincide com a frequência natural de oscilação da placa. Dizemos então que há ressonância e que as frequências para as quais há ressonância são próprias ou naturais da placa em questão [2,51].

Desde que foi inventado o controle de frequência utilizando cristais de quartzo, este material tem sido largamente empregado no campo industrial [57]. Em 1921 W. G. Cady inventou o cristal oscilador empregando cristais de quartzo e em 1930, a técnica de frequência estabilizada foi posta em prática no Japão. Desde então, em função dos aperfeiçoamentos das potencialidades e das características dos cristais de quartzo a aplicação tem se expandido [88].

2.3 – Crescimento Hidrotérmico

2.3.1 – Fundamentos

As primeiras experiências para a obtenção do quartzo sintético foram realizados em 1905 [43], reproduzindo em laboratório as condições naturais de crescimento. Neste experimento utilizou-se uma solução de silicato de sódio sob alta pressão em uma autoclave de aço, submetida a um gradiente de temperatura. Após alguns meses, onde as condições foram mantidas constantes, pequenas quantidades de quartzo foram depositadas numa semente. Em 1958, os laboratórios americanos Bell Laboratories e Sawyer Research Products Inc. montaram uma planta piloto, constituída de quatro autoclaves de porte industrial.

Desde esses primeiros experimentos, o sistema de crescimento hidrotérmico vem sendo estudado extensivamente e grande parte do conhecimento adquirido até o momento procedem desses estudos.

Apesar de geralmente utilizar a expressão “alta temperatura de cristalização” durante o processo de crescimento hidrotérmico, na realidade, estas temperaturas estão muitas vezes baixas, quando comparadas com temperatura de fusão do material [46,47,56,87]. Esta característica torna-se um dos maiores atrativos desta técnica para crescimento de cristais. Sobre as condições hidrotérmicas, provavelmente os cristais crescem sobre menores tensões e por essa razão podem conter menor densidade de defeitos tipo discordâncias, quando comparado a outros métodos de

fusão, onde um maior gradiente de temperatura está presente. A baixa temperatura, também permite o crescimento de outros materiais de baixo ponto de fusão, que são impossíveis de se obter através de outros métodos [3,45].

Uma vantagem, é o emprego de sistema fechado onde a atmosfera pode ser controlada para condição oxidantes ou redutoras. Outro grande atrativo do processo de crescimento hidrotérmico é a grande taxa de crescimento comparativamente relacionada com outros métodos. A solução hidrotérmica tem menor viscosidade, junto com uma grande variação de densidade em função da temperatura. Isto resulta numa rápida convecção e grande eficiência no transporte da solução, permitindo altas taxas de crescimento.

Até recentemente, certos problemas restringiam a adoção do processo de crescimento hidrotérmico em relação a outros métodos. Primeiramente, a necessidade de um cuidadoso projeto do corpo da autoclave, proporcionando confiabilidade em relação a capacidade de resistir a alta pressão gerada pela temperatura de operação. Além disso, o material da estrutura do corpo da autoclave deve ser inerte, ou seja, possuir resistência a corrosão, visto que a alta pureza do cristal crescido é geralmente um parâmetro importante, e a mínima influência de ataque químico desprendida pela autoclave é intolerável.

Com relação aos tipos de autoclaves, existe uma variedade de desenhos e sistemas de fechamento disponíveis comercialmente. Um vaso de autoclave deve possuir confiabilidade e um prático sistema de fechamento para assegurar um fácil manuseio. O vaso deve também ser facilmente montado ou desmontado. O material de construção deve possuir elevadas características mecânicas, resistência a corrosão e a soluções ácidas e alcalinas [3,48].

A autoclave ideal é dimensionada levando-se em consideração a temperatura, pressão e o tipo de solução que será empregado no processo. Os tipos comercialmente disponível podem ser agrupados de acordo com a pressão de trabalho exigida (baixa, média e alta).

- Vaso de vidro – Indicado para baixas pressões, temperaturas de aproximadamente 300°C e pressões de até 10 atmosferas. A vantagem particular deste tipo é permitir uma observação direta do processo de crescimento.

- Vaso de aço – Indicado para média pressão de até 500 atmosferas e temperaturas máximas de 400°C (Figura 03). Quando não existe a expectativa de utilização de solução corrosiva, aços de baixo teor de carbono podem ser empregados para a confecção do vaso, mas se existir a possibilidade de ocorrência de corrosão, um revestimento de prata ou platina pode ser utilizado no vaso, com anéis de vedação do mesmo material.

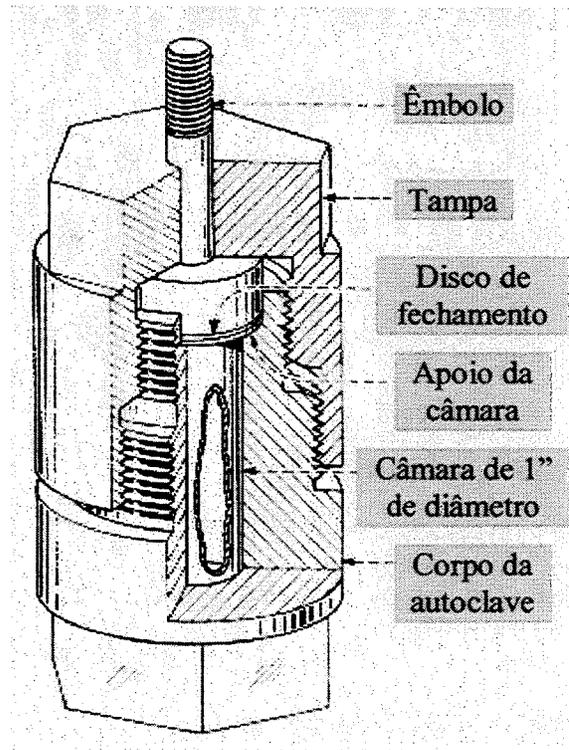


Figura 03. – Autoclave com vaso de aço [52].

- “Welded Closure” – Indicado para altas pressões de até 3000 atmosferas, temperaturas acima de 450°C. Consiste de um tubo soldado nas duas extremidades e um invólucro robusto na parte externa (Figura 04). Na finalização de cada corrida, o vaso soldado precisa ser serrado para o descarregamento, após recarregado o vaso é novamente soldado para o início de um novo ciclo. Mesmo diante de uma trabalhosa seqüência de operações de preparação da corrida, este tipo de vaso ainda é relativamente barato quando comparado com outros métodos.

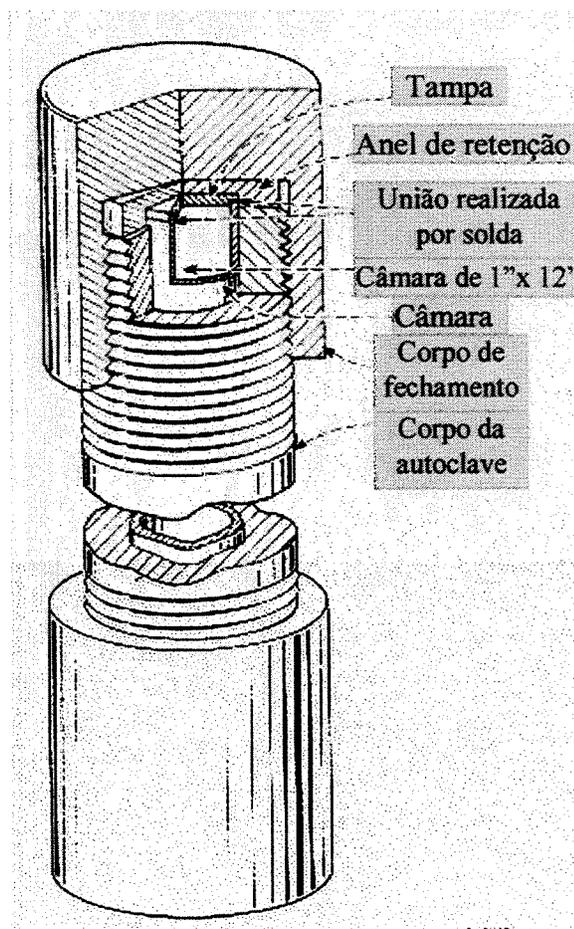


Figura 04. – Autoclave tipo “welded closure” [52].

- “Bridgman” modificado – Indicado para alta pressão, é possivelmente um dos tipos de vasos mais utilizado para crescimento hidrotérmico, este vaso trabalha satisfatoriamente a 500°C e a uma pressão 3700 atmosferas. O fechamento e vedação do vaso são realizados mecanicamente através de um êmbolo e anéis de vedação deformáveis. Quando o vaso é aquecido a pressão interna força o êmbolo contra os anéis de vedação, que possuem a característica de serem deformáveis, desta forma, realizando a vedação do sistema (Figura 05).

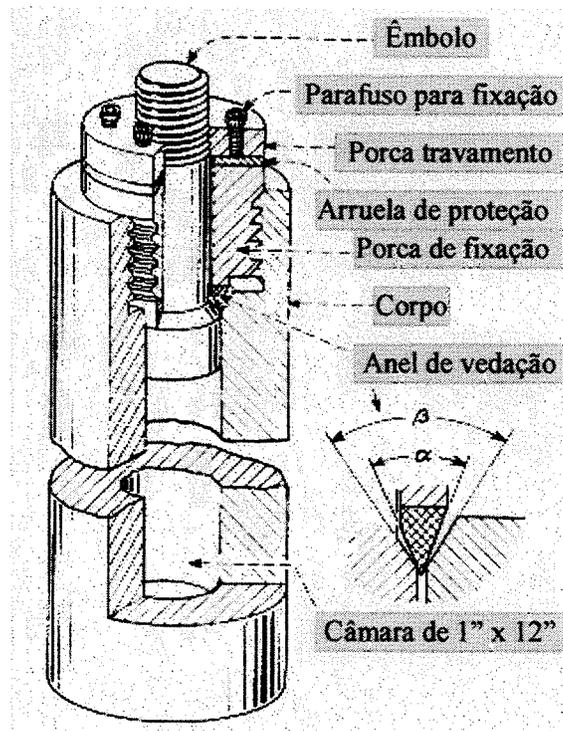


Figura 05. – Autoclave tipo “Bridgman” modificado [52].

- Fechamento por cone – Indicado para alta pressão, em torno de 2400 atmosferas e temperatura de trabalho de 750°C. Este tipo de autoclave é apropriado para pequenos diâmetros internos. A vedação é feita através de um corpo cônico, a força aplicado ao cone para realizar a vedação é controlada através do torque aplicado na porca de fixação (Figura 06).

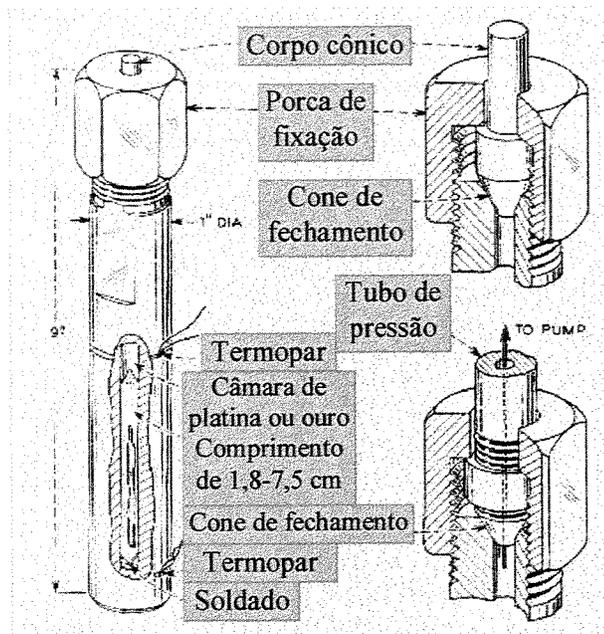


Figura 06. – Autoclave com fechamento por cone [52].

2.3.2 – Processo

O crescimento das sementes foi realizado pelo processo hidrotérmico, o lote de sementes foi dividido em duas partes, a primeira parte do lote foi crescido em condições reais de produção industrial numa das maiores autoclaves em operação atualmente no mundo, com 14 metros de altura, 80 centímetros de diâmetro interno e capacidade de produção de aproximadamente 3,7 toneladas por corrida (Figura 07), a outra parte foi crescida numa autoclave de pesquisa, com dimensões de 200 mm de diâmetro e 3,5 m de comprimento. O crescimento das sementes foi realizado na empresa Fine Crystal Co. do Japão. Este trabalho foi desenvolvido através de uma interface de colaboração entre o LIQC/Unicamp e a Fine Crystal CO. Ltd.

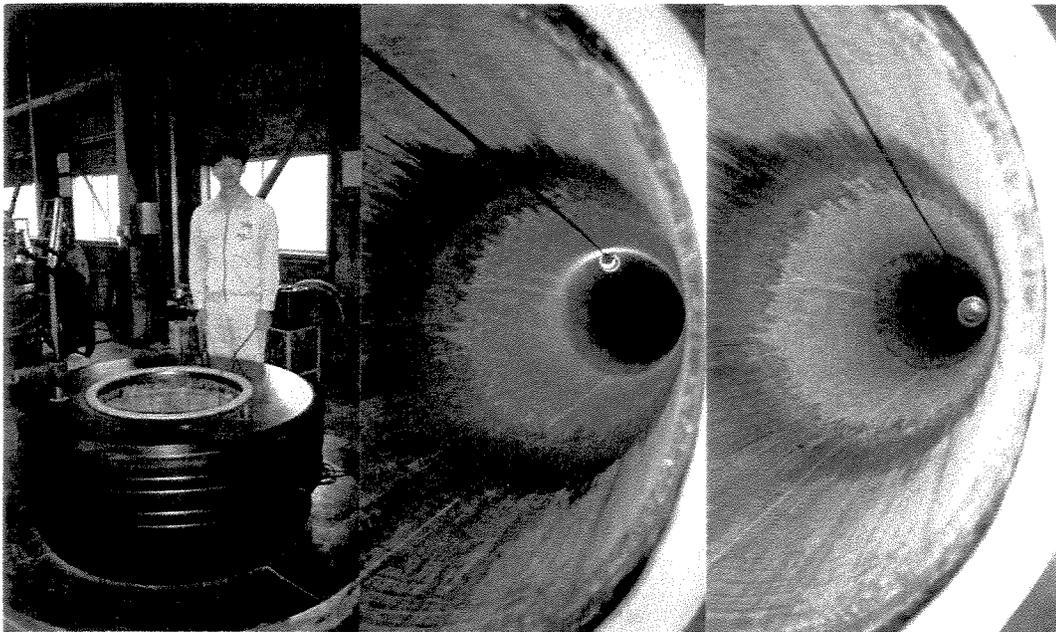


Figura 07. – Autoclave “gigante”, utilizada para o crescimento hidrotérmico das sementes, onde uma parte dos cristais sintéticos pesquisados foram crescidos.

O crescimento hidrotérmico de quartzo sintético [3], utiliza solução alcalina a alta temperatura e alta pressão para a dissolução e a recristalização de lascas de quartzo natural. No crescimento de quartzo realizado em autoclave (Figura 08), o nutriente (lascas) de quartzo natural [67,68,69], são colocadas na parte inferior do vaso, chamado de zona de dissolução e as sementes são colocadas na parte superior ou zona de crescimento.

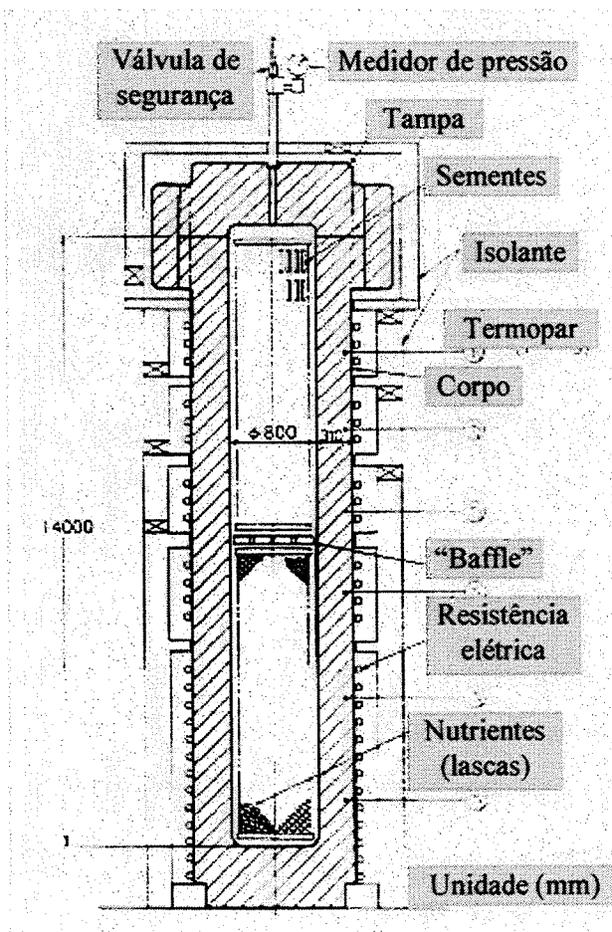


Figura 08. – Desenho esquemático da autoclave utilizada para o crescimento hidrotérmico [50].

Uma válvula (“baffle”), que é composta por um disco metálico contendo orifícios, possui a função de separar as duas zonas, em duas regiões isotérmicas próximas e promover o crescimento do cristal, em dimensões uniformes em toda zona superior, onde estão localizadas as sementes. Em seguida, o vaso é carregado com solução alcalina, geralmente, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio; após o fechamento do vaso, a autoclave é aquecida por meio de resistências elétricas posicionadas na parte externa do vaso, quando a temperatura está próxima da condição de operação, o nutriente começa a se dissolver e saturar a solução.

A autoclave é então mantida sob um gradiente de temperatura entre a zona de dissolução e a zona de crescimento, gerando o fenômeno da convecção. Uma corrente de solução é estabelecida entre a parte superior e a inferior do vaso, transportando a solução supersaturada para a zona de crescimento, um contínuo ciclo da solução e deposição permite o crescimento de grandes cristais.

Parâmetros que influenciam na taxa de crescimento do cristal de quartzo sintético:

- 1- A temperatura de cristalização e o gradiente de temperatura entre as zonas de dissolução e a de crescimento. Na figura 09, pode-se verificar a relação da taxa de crescimento com gradiente de temperatura estabelecido entre as duas zonas. O gradiente de temperatura depende não somente da diferença entre a parte superior e inferior do vaso, mas também da porcentagem de abertura da “baffle”. Na figura 10, é indicada a relação da taxa de crescimento com a porcentagem de abertura da “baffle”, onde podemos notar que a taxa de crescimento decresce com a maior porcentagem de abertura.

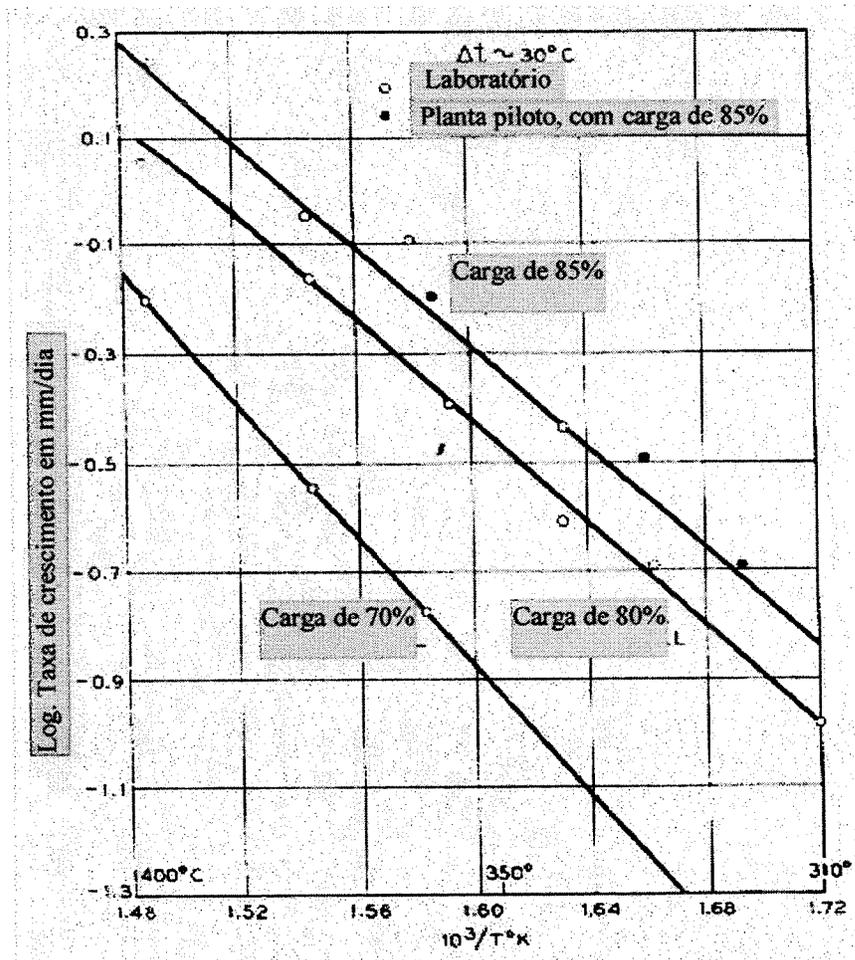


Figura 09. – Taxa de crescimento em função da temperatura de operação [52].

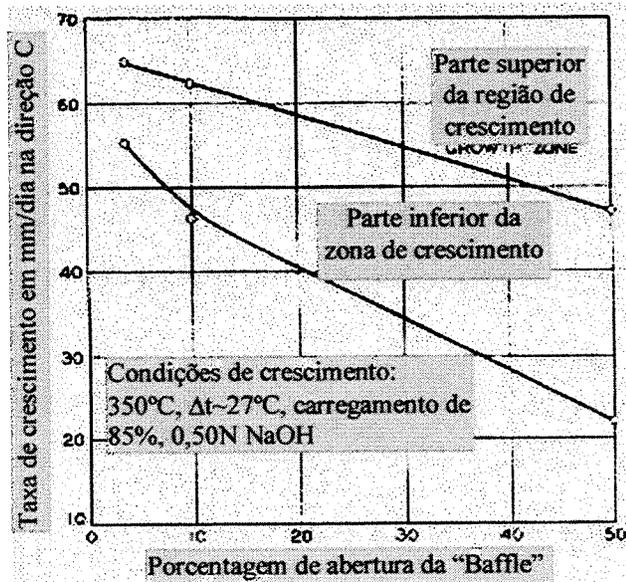


Figura 10. – Taxa de crescimento em função da abertura da "baffle" [52].

2- Porcentagem de enchimento do vaso; Na figura 11, pode-se notar que ocorre uma acentuada elevação da taxa de crescimento quando o enchimento do vaso está próximo de 80%. Para preenchimentos de 82 a 87% de solução de NaOH a 400°C, uma pequena variação da porcentagem gera grande acréscimo na taxa de crescimento [3]. No entanto, para porcentagens de enchimento superiores, ocorrerá um aumento da taxa de crescimento, mas com decréscimo da perfeição cristalina do cristal crescido.

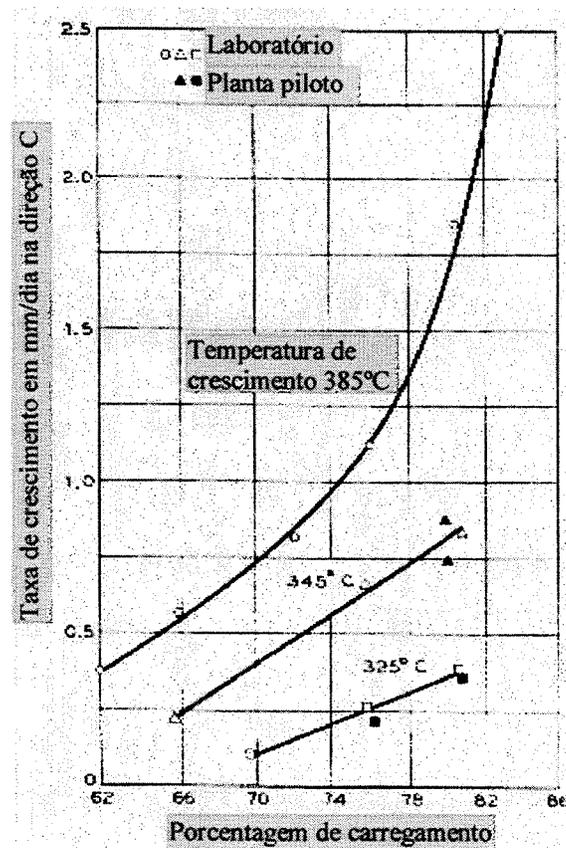


Figura 11. – Taxa de crescimento em função da porcentagem de enchimento da autoclave [52].

- 3- O Tipo de solução e a sua concentração; A introdução de aditivos alcalinos como NaOH, Na₂CO₃, KOH e K₂CO₃, na solução aquosa, tem efeitos sensíveis com alteração na pressão e na temperatura.
- 4- Orientação das sementes; O cristal de quartzo sintético crescido a partir de sementes, apresentam vários setores de crescimento denominados de +X, -X, Z e S [84,85]. Cada setor possui diferente velocidade de crescimento. O setor Z cresce praticamente paralelo a direção $\langle 0001 \rangle$, com velocidade mais alta e o setor -X paralelo a direção $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$, com velocidade mais baixa. A figura 12, mostra um exemplo da relação da taxa de crescimento com orientação da semente.

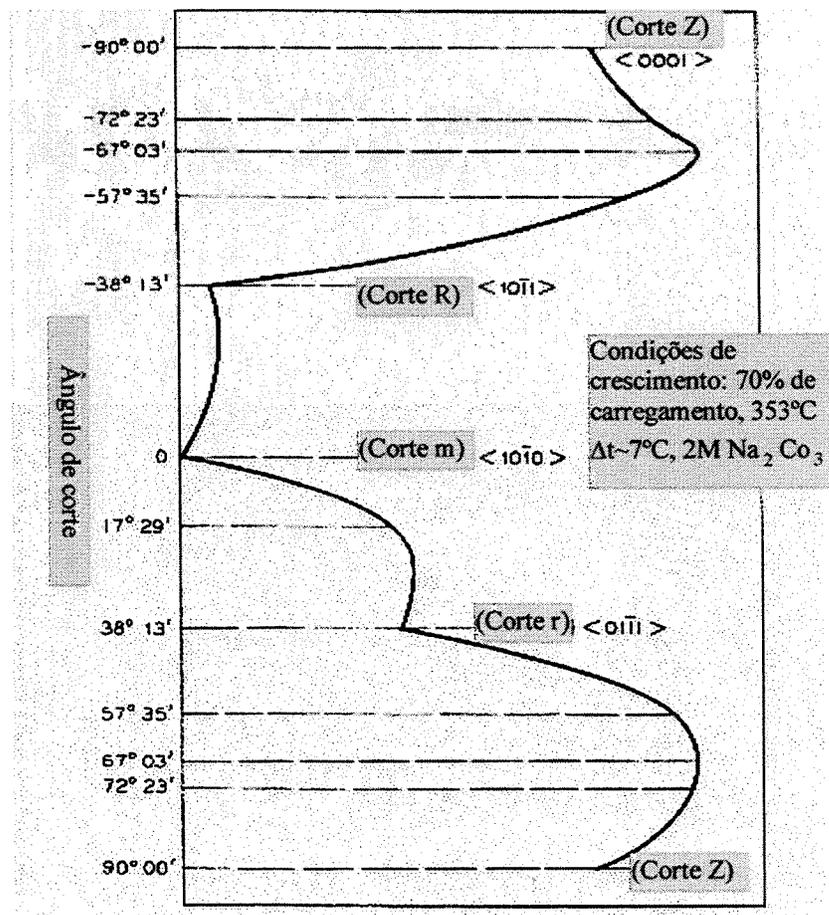


Figura 12. – Taxa de crescimento das regiões em função da orientação da semente [52].

2.3.3 – Utilização de autoclaves de grande porte

No Japão, um dos maiores produtores de cristais de quartzo sintético, as pesquisas para produção de cristais de alta qualidade iniciaram em 1953, na Universidade Yamanashi [4], com uma pequena autoclave de 35 mm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento. Várias condições requeridas para o crescimento de cristais foram estudadas com este equipamento. Estes estudos também foram conduzidos em autoclaves de diferentes diâmetros e estruturas. Neste período, as temperaturas dentro da autoclave e as correntes de convecção eram estudadas usando modelos experimentais.

Grande parte do sucesso nos experimentos de crescimentos hidrotérmicos esta intimamente relacionado aos equipamentos. Os resultados dos estudos recomendavam o uso de autoclaves com corpos de estrutura simples, ou seja, de corpo composto de uma única peça, e sobretudo, determinava que o sistema de fechamento e vedação deveria ser de fácil manuseio.

Em 1960, a industrialização do cristal de quartzo sintético foi completada pela Toyo Communication Equipment CO., Ltd., que começou a produção no Japão de quartzo comercial, com uma autoclave de 120 mm de diâmetro interno e 2 m de comprimento. Depois disso, o engrandecimento das autoclaves tanto com relação ao diâmetro interno quanto do seu comprimento, teve uma rápida evolução.

Atualmente, a capacidade de produção de cristais de quartzo está na ordem de 4000 Kg por corrida e as dimensões das autoclaves estão em torno de 14 m de comprimento e de 800 mm de diâmetro interno. A tabela 01, mostra esta evolução. Esta drástica evolução da capacidade de produção é o resultado do emprego de novos sistemas de fechamento e vedação, com a evolução, foi trocado o tipo de fechamento por flange pelo tipo de fechamento chamado “modified Bridgman”, e hoje em dia utiliza-se o tipo “Gray-Loc” [3].

A grande capacidade das autoclaves entre 5000 e 7000 litros de volume por corrida e o aumento das dimensões das autoclaves não somente trouxeram vantagens econômicas, mas também, aumentaram o nível de proteção em relação as variações de temperatura externa, pela alta capacidade calorífica. Isto também facilitou a análise das condições de crescimento e tornou mais estável e confiável o processo de produção.

Tabela 1. – Evolução do desenvolvimento das dimensões das autoclaves para crescimento de quartzo sintético [4].

Instalação	1959	1963	1965	1973	1984	Atual
Tipo de fechamento	Flange	“Bridgman modificado”		“Gray – Loc”		
Diâmetro interno (mm)	120	180	300	400	650	800
Comprimento (m)	2	3	5	8	14	14
Volume (litros)	22	76	353	1005	4650	7000
Capacidade de produção (Kg)	7	25	120	450	3000	3700

2.4 – Tecnologia de sementes para quartzo sintético

2.4.1 – Fundamentos

Com os atuais desenvolvimentos tecnológicos envolvendo as propriedades do quartzo em aplicações em dispositivos opto-eletrônicos como os ressonadores e filtros de ondas, que são largamente empregados nas indústrias de alta tecnologia, principalmente de telecomunicações, estas vem requerendo de maneira progressiva o emprego de altas frequências, alta estabilidade e menores dimensões [4,10,15]. Necessariamente, o desenvolvimento dos processos de manufatura e de produção dos cristais de quartzo sintético, tornam-se prioritários para atender a esta rápida evolução.

Atualmente, são empregados os processos de polimento químico (“etching”) aliado à técnica de micro-litografia para a confecção dos ressonadores que trabalham na faixa de GHz e de filtros de alta frequência. Um dos aspectos vitais é a capacidade do material de resistir ao processo de manufatura e obter um bom desempenho dos dispositivos confeccionados. Especificamente, as características necessárias para a matéria-prima (cristais de quartzo sintético), são que tenham alta qualidade, ou seja, praticamente livre de discordâncias e que possua pequena quantidade de inclusões sólidas [9,26,28,35]. Particularmente, os defeitos do tipo linhas de discordâncias, tem efeitos diretos nos processos de produção que utilizam de polimento químico intenso, uma vez que os defeitos tipo discordâncias se transformam por ação do ataque químico em canais macroscópicos denominados “etch tunnels” ao longo das linhas de discordâncias [6,7]. A ocorrência de “etch tunnels” inviabiliza o funcionamento dos ressonadores em função do efeito de curto-circuito.

Os cristais de quartzo com baixa densidade de defeitos tipo discordâncias são conseguidos partindo-se de sementes limpas, com pequena quantidade de discordâncias. Isto ocorre porque a qualidade do cristal de quartzo sintético crescido pelo processo hidrotérmico está intimamente relacionado com a qualidade da semente que o gerou [8,10,11,14,16,20,21].

Os defeitos do tipo discordâncias contidos na semente são propagados para as regiões de crescimento do cristal [53] (Figura 13). Assim uma forma de se obter cristais de quartzo de alta qualidade é utilizar sementes de quartzo natural livre de defeitos (sementes “mãe”) [10,11]. No entanto, cristais de quartzo natural com qualidade e principalmente com dimensões requeridas para esta finalidade, estão se tornando cada vez mais raros de se encontrar na natureza e conseqüentemente, com valor comercial muito elevado.

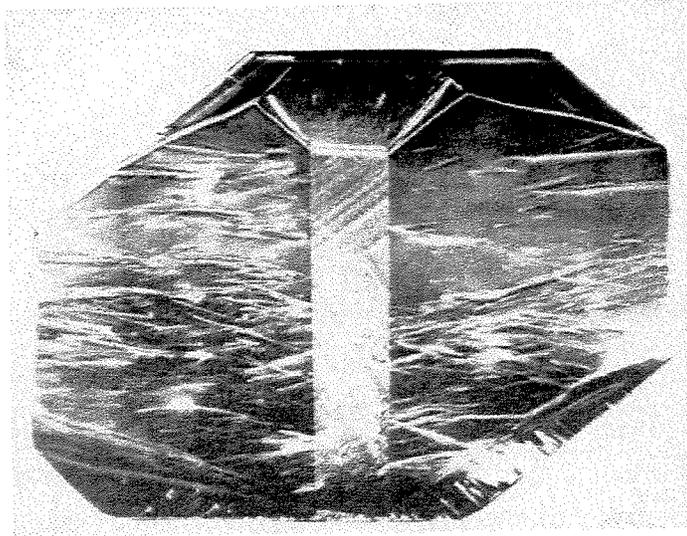


Figura 13.- Imagem por topografia de raios-X, mostrando a geração e propagação de defeitos da semente para as regiões de crescimento [10].

Outro fator que influencia a qualidade do cristal sintético é o efeito da degeneração cíclica [10,11], na qual, a quantidade de defeitos do tipo linhas de discordâncias aumenta gradativamente de uma geração para outra, em virtude da agregação de inclusões sólidas durante o processo de crescimento hidrotérmico, que por sua vez atua como fonte de geração de novas linhas de discordâncias [15,16,22,43].

Além da perfeição cristalina da semente, outro fator fundamental é a dimensão da semente nas direções X $[2\bar{1}\bar{1}0]$ e Y $[20\bar{2}0]$. O implemento desta dimensão está sendo mais exigido recentemente, por razão, principalmente, da necessidade do aumento da dimensão dos “Wafers”, para fabricação dos dispositivos SAW, que deverá passar do diâmetro atual de 4 polegadas para 6 polegadas [3,4]. O corte das placas destinadas a produção destes dispositivos é realizado em um ângulo de aproximadamente 35° , são os chamados cortes AT [4,76]. Desta forma, para uma barra de quartzo sintético padrão, onde ocorre o surgimento das faces naturais R, r e m, a área útil para a extração das placas para confecção destes dispositivos fica reduzida de suas extremidades, somando-se ainda nesta redução a área inutilizada em função do ângulo de corte AT das placas (Figura 14).

Para o caso da dimensão na direção Y, as exigências tornam-se ainda maiores para as aplicações onde a barra de quartzo crescida irá servir para o corte de novas sementes. As faces naturais fazem com que as sementes das gerações seguintes, fiquem cada vez menores, de tal forma que, prosseguindo neste ritmo, as sementes terão dimensões na direção Y tão reduzidas que comprometerão significativamente os custos de produção [10].

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

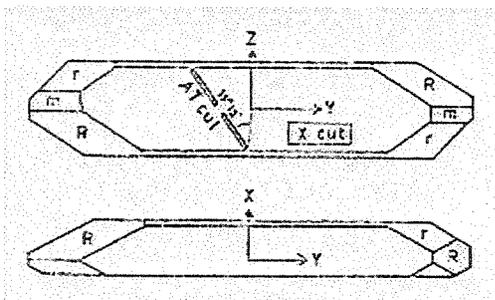


Figura 14. – Representação de um corte AT em uma barra de quartzo sintético [3].

Pensando nesta problemática em relação a tecnologia de sementes para quartzo sintético, estudos tem sido desenvolvidos para obtenção de sementes com alta qualidade, ou seja, com baixa quantidade de discordâncias e com aumento nas dimensões. Por exemplo:

“Frame seed method” – Quando uma semente de placa Z, é retirada da região +X, as dimensões na direção Y são menores do que a semente original, em função do aparecimento das faces naturais “m”. O surgimento das faces “m” são inevitáveis no crescimento do cristal de quartzo sintético. No entanto, se o surgimento das faces “m” forem controlados, será possível fazer uma placa Z, oriunda da região +X, sem a diminuição das dimensões na direção Y [50].

Para resolver este problema, esta técnica foi desenvolvida. Primeiramente, uma semente de placa Z, com as dimensões pré-determinadas é preparada. Em seguida, a semente é cortada na forma de uma moldura, mantendo a parte do lado -X e as duas partes do lado Y (Figura 15). A direção de corte das duas laterais Y, são paralelas a direção do eixo X e a direção do corte do lado -X é paralela ao eixo Y. Na etapa seguinte, a semente é crescida numa autoclave em condições normais.

Depois do crescimento, a área removida é preenchida pela região +X, sem o aparecimento da face “m”. Caso a região +X não tenha sido totalmente completada numa primeira corrida, uma segunda corrida poderá ser aplicada, até a obtenção da dimensão requerida. Neste experimento, foi utilizado um cristal de quartzo com dimensões de 100 mm na direção X, 380 mm da direção Y e 25 mm na direção Z. A densidade de “etch channel” do cristal era de 150 linhas/cm². A espessura da semente usada neste experimento foi de 2 mm. O total de área retirada foi de 310 mm na direção Y e 90 mm na direção X.

Para o crescimento da semente foi empregada uma autoclave de 14 m de comprimento, 650 mm de diâmetro interno a uma pressão de 145 Mpa, a uma temperatura de 360°C em solução de 4% NaOH. O período de crescimento foi de 270 dias, pois foram realizados três corridas de 90 dias. Após o crescimento, a área retirada foi preenchida com a região +X, isto foi constatado em função da formação típica desta superfície.

Deste cristal foram retiradas sementes de placa Z, e em seguida foi realizado o crescimento em autoclave a fim de confirmar a redução das discordâncias. Como resultado final constatou-se que o cristal continha menos de 3 discordâncias/cm² [50].

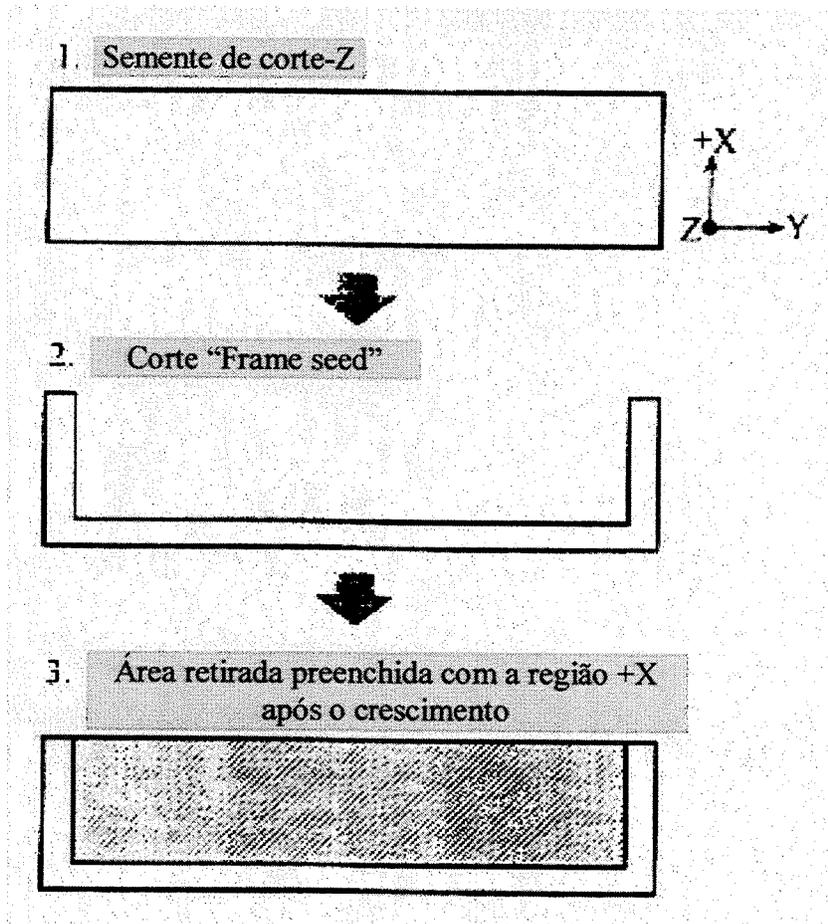


Figura 15. – Seqüência de preparação da semente no processo "Frame seed method" [50].

Sementes crescidas a partir de corte ξ - Na realização deste experimento, o crescimento dos cristais partiu de uma semente de corte ξ , com grande quantidade de defeitos em linha tipo discordâncias (300 linhas/cm^2) [5].

O crescimento hidrotérmico foi realizado em uma autoclave de 250 mm de diâmetro interno e 6 m de comprimento, em solução de NaOH (1M) + Li_2CO_3 (0.025M), a uma pressão de 1800 Kgf/cm^2 , temperatura de crescimento de 345°C , com um gradiente de temperatura chegando a aproximadamente 40°C , por um período de crescimento de 38 dias.

Os resultados indicaram que, dependendo do ângulo de corte ϕ da semente, dois ou quatro novos setores são observados nas imagens topográficas. Esses setores contém alta concentração de Al, apresentam elevada taxa de crescimento e desaparecem ao longo do processo de crescimento, sendo incorporados pelas regiões vizinhas [21,22]. O surgimento dessas novas regiões de crescimento estão intimamente relacionadas com a alta concentração de Al e com a orientação das sementes. Do ponto de vista tecnológico, o interesse por esta técnica está centrado na obtenção da região Z do quartzo sintético, quase livre de defeitos tipo linhas de discordâncias, ainda que partindo de sementes de baixa qualidade (Figura 16).

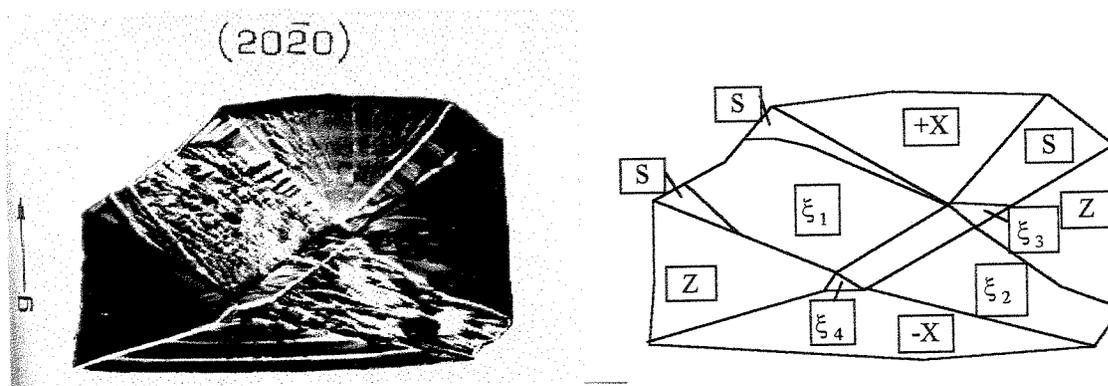


Figura 16. - Topografia do quartzo sintético crescido a partir de semente de corte ξ [5].

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 – Projeto e definição das especificações das sementes

Para a realização deste estudo, as sementes foram retiradas de barras Z de quartzo sintético de aproximadamente 225 mm de comprimento na direção Y, 58 mm na direção X e 28 mm na direção Z.

Utilizamos barras com três diferentes concentrações de linhas de discordância 30, 100 e 400 discordâncias/cm². Para cada geometria de semente foram confeccionadas duas unidades de sementes, perfazendo um número total de 20 sementes. A tabela 2, fornece as dimensões e geometrias das sementes.

Tabela 2. – Especificações das sementes confeccionadas.

Semente	Dimensões (mm)			Especificação	Ø	Prof. do corte	Nº linhas de discordâncias /cm ²
	X	Y	Z				
DF-01	-	72	13	Com um corte em “V”	-	2,5	30
DF-02	-	72	13	Com um corte em “V”	-	2,5	100
DF-03	-	72	13	Com dois cortes em “V”	-	2,5	30
DF-04	-	72	13	Com dois cortes em “V”	-	2,5	100
DF-05	-	72	13	Com três cortes em “V”	-	2,5	30
DF-06	-	72	13	Com três cortes em “V”	-	2,5	100
DF-07	-	72	13	Com três cortes em “V”	-	2,5	400
CR-01	22	123	5	Cortes de 60°, 55°, 40°, 25° e 20°	-	-	-
CR-02	40	63	5	Sementes com furos	5 e 20	-	-
CR-03	40	63	5	Semente com furo	10	-	-

- CR- Crescimento Rápido
- DF- “Dislocation Free”
- Dimensões expressas em milímetros.

As sementes (DF-01, 02, 03, 04, 05, 06 e 07) (Figura 17), foram confeccionadas com um, dois ou três cortes em “V” consecutivos. O objetivo desta nova metodologia foi aumentar a área da região de crescimento Z e assim obter a redução dos defeitos propagados da semente, uma vez que estudos realizados anteriormente [5,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22], demonstram que com o ângulo de corte apropriado da semente consegue-se o aprimoramento da região Z, com a eliminação quase que total dos defeitos propagados pela semente. Para o aumento de área da região Z, foram confeccionadas sementes que na prática corresponderiam a superposição de diversas sementes do tipo ξ [5] (Figura 18).

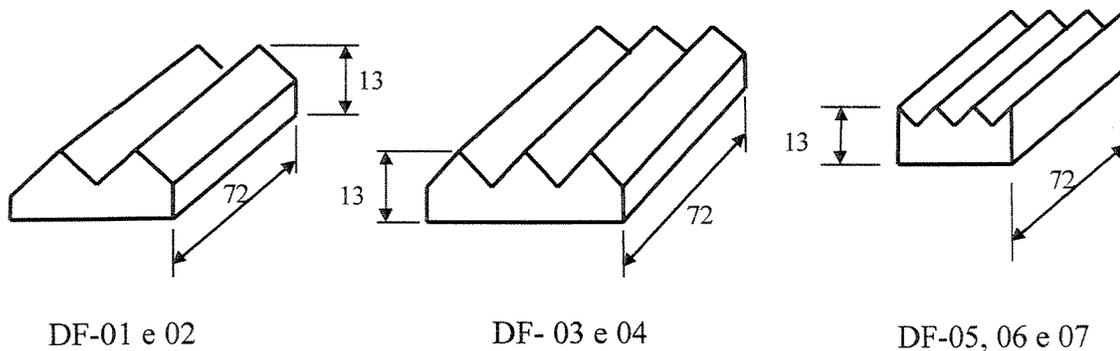


Figura 17. – Sementes com um, dois e três cortes em “V”, (dimensões expressas em mm).

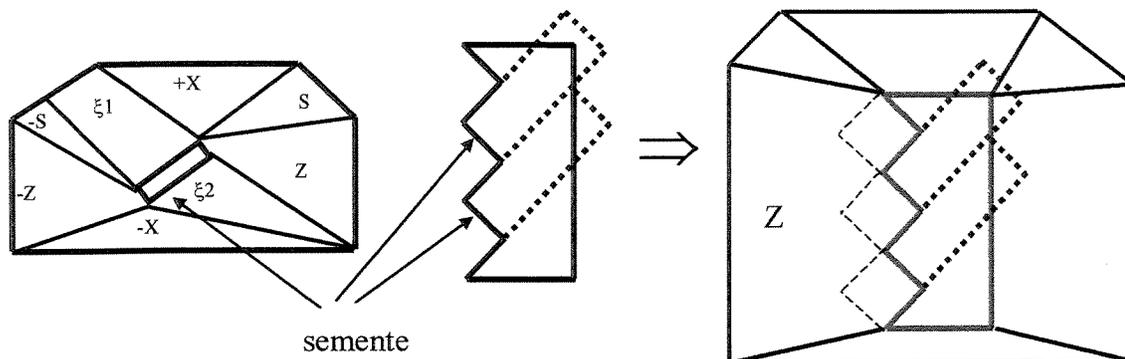


Figura 18. - Esquema da geometria das sementes em “V” consecutivos.

O ponto de partida das pesquisas para o emprego desta geometria de corte, foi baseado nos trabalhos anteriores, realizados no Laboratório do Ciclo Integrado do Quartzo (LIQC) [5,14,15], em que foram utilizados diferentes cortes do ângulo em “V” para as sementes, que por sua vez, geraram novas regiões de crescimento. É o caso, por exemplo, do corte ξ , em que conseguiu-se a eliminação em grande parte dos defeitos tipo discordâncias propagadas da semente para a região Z [5] (Figura 19).

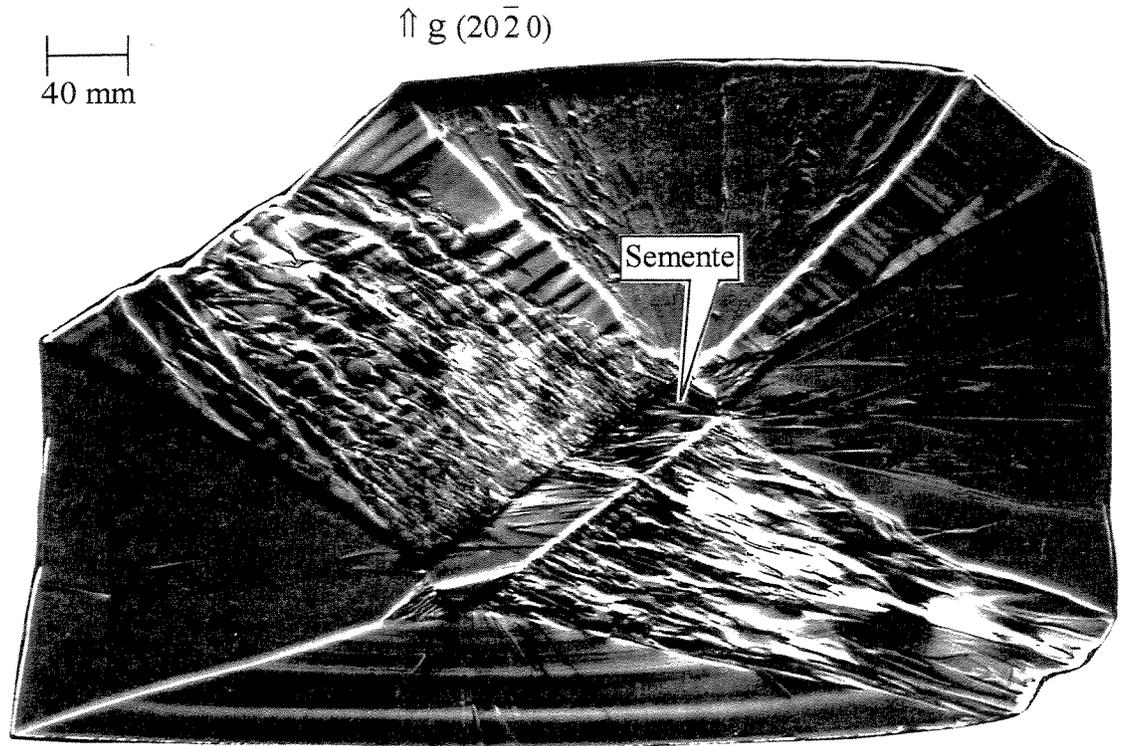


Figura 19. – Topografia de cristal de quartzo sintético crescido a partir da semente de corte ξ , na qual observa-se a diminuição das linhas de discordâncias na região Z [5], mesmo utilizando semente com alta concentração de discordâncias.

Desta forma, com o objetivo de multiplicar este efeito, ou seja, de minimizar a propagação das linhas de discordâncias da semente para a região de crescimento Z e ampliar a área desta região, foram confeccionadas sementes com um, dois e três cortes no formato de “V” consecutivos (Figuras 17, 18 e 20).

Esses cortes foram realizados de maneira que se obtenha o efeito de sementes justapostas. O mecanismo para inibição destes defeitos no processo de crescimento é baseado no princípio de mudança de direção de crescimento (na interface semente-cristal), de modo que as linhas de discordâncias não tenham possibilidade de dar continuidade de propagação no cristal.

Este interesse pelo aprimoramento e ampliação da área da região Z, se faz necessário, uma vez que é a região da barra de quartzo sintético utilizada para a confecção dos dispositivos

eletrônicos como ressonadores, por serem consideradas de melhor qualidade [28]. No entanto, nestes setores observa-se uma alta densidade de discordâncias, onde a grande maioria origina-se a partir de discordâncias e “etch-tunnel”[45] existentes na semente e na superfície de onde inicia-se o crescimento desta região no cristal.

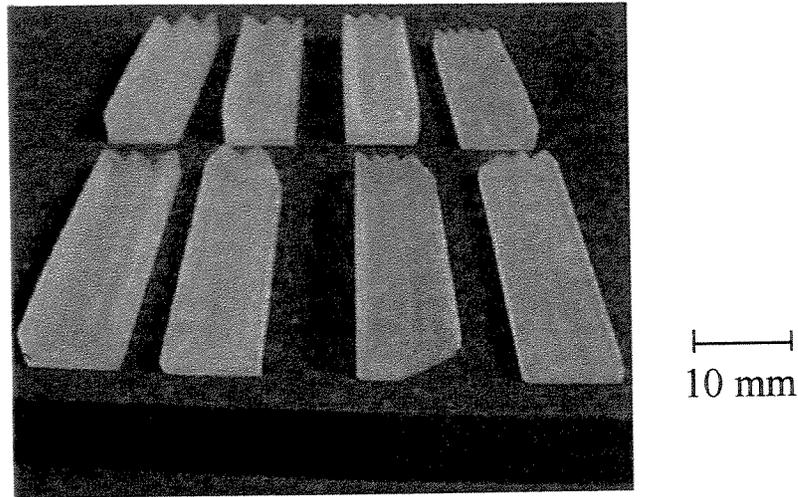


Figura 20. – Algumas das sementes preparadas com cortes em “V” .

A semente (CR-01) foi confeccionada com cinco cortes em “V” (Figuras 21 e 22), com ângulos de 60°, 55°, 40°, 25° e 20° e espessura da placa de 5 mm. As sementes com entalhes em “V” foram utilizadas para o estudo do efeito do ângulo de corte em relação a velocidade de crescimento super-rápido na direção +X, utilizando condições de crescimento de uma autoclave de produção industrial.

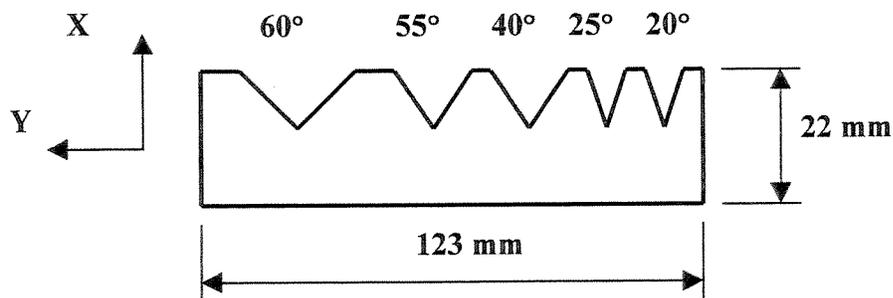


Figura 21. - Semente (CR-01) com ângulo de corte de 60°, 55°, 40°, 25° e 20°.

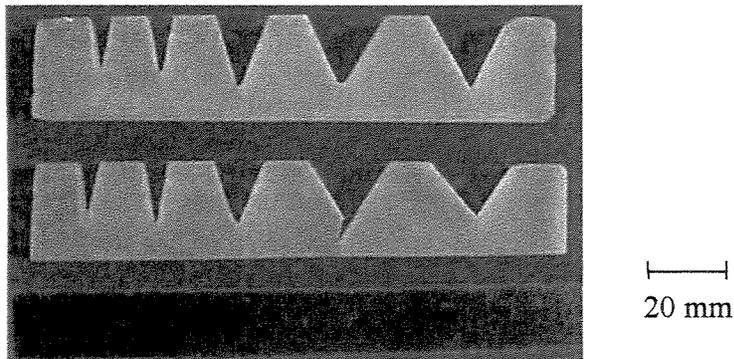


Figura 22 – Sementes com cortes em ângulos de 60°, 55°, 40°, 25° e 20°

As sementes (CR-02 e CR-03) foram preparadas a partir de placas de 5 mm de espessura, com furos circulares de 5, 10 e 20 mm de diâmetro (Figura 23, 24 e 25). Estas geometrias foram projetadas para que pudéssemos verificar e comparar as velocidades de crescimento entre as diversas direções cristalográficas e também para que fosse possível estudarmos de forma qualitativa o mecanismo de crescimento do quartzo sintético nestas direções de crescimento.

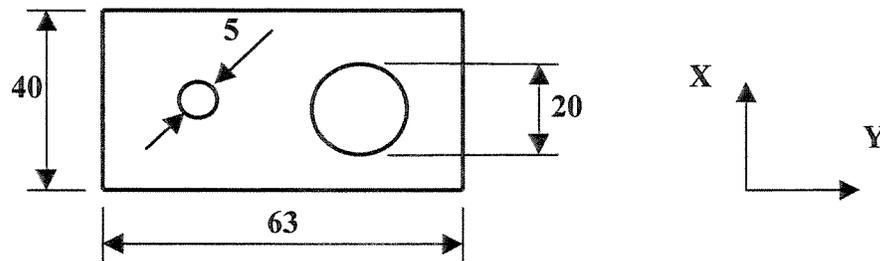


Figura 23. - Semente (CR-02) com furos circulares de 5 e 20 mm de diâmetro.

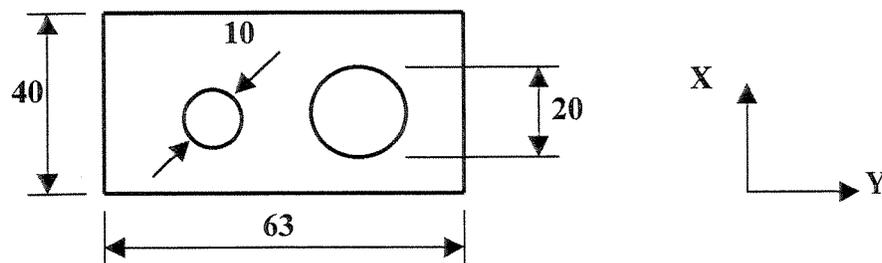


Figura 24. - Semente (CR-03) com furos circulares de 10 e 20 mm de diâmetro.

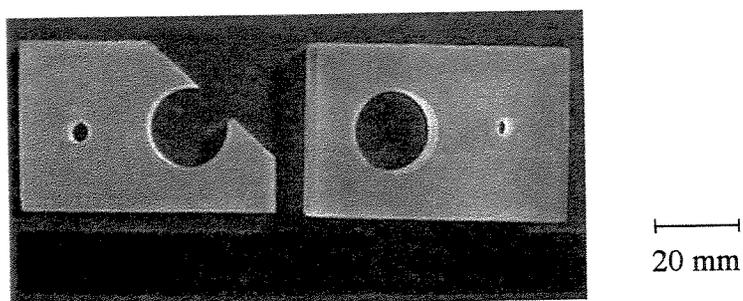


Figura 25. – Sementes com furos.

3.2 – Preparação das sementes

O processo de preparação das sementes (Figura 26), partiu de barras-Z de quartzo sintético, contendo diferentes concentrações 30, 100 e 400 de discordâncias/cm². Após definidas as geometrias de cortes convenientes para a realização deste estudo, passamos para a etapa de projeto através de desenhos via CAD, a fim de podermos visualizar a viabilidade de confecção das sementes nas geometrias desejadas. Uma vez, confirmada a possibilidade geométrica de execução do projeto, passamos para fase de corte das barras para a obtenção das peças onde foram executados os minuciosos detalhes de acabamento.

As barras de quartzo sintético foram afixadas por meio de cola cerâmica sobre barras de mármore, com a finalidade de facilitar o posicionamento no dispositivo de fixação da máquina de disco diamantado e também para preservar o acabamento superficial das barras. A operação de corte das sementes foi realizado com o equipamento Buehler Felker Dresser, série 31631-9, modelo 80-BQ, equipado com goniômetro de precisão de quatro eixos e para a execução dos detalhes, empregamos serras diamantadas de 100 e 200 mm de diâmetro.

Após terminada a operação de corte, as sementes foram lavadas para a retirada da cola cerâmica e também do óleo refrigerante de corte utilizado no equipamento de serra diamantada. Em seguida, as sementes foram submetidas a um melhoramento de acabamento superficial por meio de desbaste e polimento, utilizando pó de carbetto de silício (SiC), com granulometria de #320 e #2000.

Encerrada esta etapa, as sementes estavam praticamente prontas, restando somente a finalização, que consistiu de um ataque químico, onde as sementes foram submetidas a um banho com ácido fluorídrico (48% em solução), por um período de 30 minutos, à temperatura ambiente. Esta etapa é justificada em função da necessidade da retirada da tensão introduzida durante o processo de corte e polimento das sementes.

Com o processo de preparação das sementes encerrado, as sementes foram embaladas e enviadas para a empresa Fine Crystal CO. Ltd., do Japão, que realizou o crescimento hidrotérmico das sementes. O processo de crescimento das sementes foi dividido em dois lotes, o primeiro foi crescido numa autoclave de 14 metros de comprimento e 80 centímetros de diâmetro interno, em condições normais de uma corrida comercial (Tabela 3) e o segundo lote foi crescido numa autoclave de pesquisa, que possui dimensões reduzidas (Tabela 4), em relação à autoclave de uso comercial.

Tabela 3. - Condições de crescimento hidrotérmico e dimensões da autoclave comercial.

Condições de crescimento hidrotérmico	
Temperatura de crescimento	328°
Gradiente de temperatura	90 ~ 100°
Pressão	1200 Kgf/cm ²
Tempo de crescimento	45 dias

Autoclave	
Diâmetro interno	800 mm
Diâmetro externo	1400 mm
Comprimento	14 m
Solução alcalina	Hidróxido de sódio
Nutriente	Lascas de 3 ^a do Brasil

Tabela 4.- Condições de crescimento da autoclave de pesquisa.

Temperatura de crescimento	356°C
Pressão	1300 Kgf/cm ²
Solução	3,8 % NaOH
Tempo de crescimento	39 dias
Dimensões da autoclave	Ø 200 mm x 3,5 m

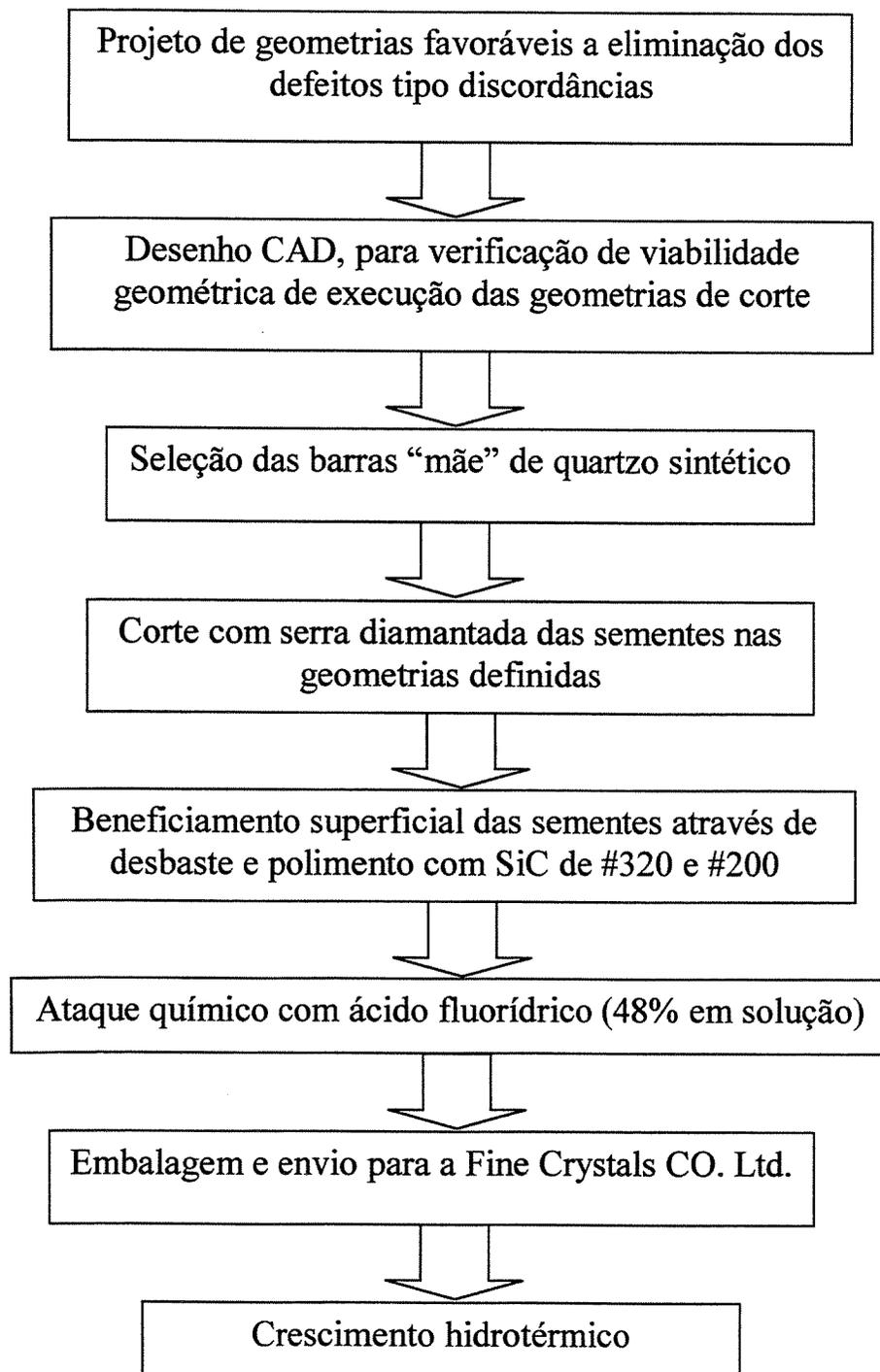


Figura 26. – Diagrama do procedimento para preparação das sementes.

3.3 – Topografia e Goniometria de raios-X

3.3.1 – Fundamentos

A topografia de difração de raios-X é uma técnica não destrutiva para observação direta das imagens de imperfeições em materiais monocristalinos [26,27,29,32]. As tensões geradas por imperfeições cristalinas, tais como, linhas de discordâncias, inclusões, geminados, setores de crescimento, falhas de empilhamento, frentes de crescimento e qualquer tipo de micro-tensão da rede cristalina, tem sido estudados utilizando esta técnica. Por outro lado, a grande vantagem desta técnica de topografia de raios-X, é que as imagens podem revelar o processo e a história de crescimento do cristal.

Dentre os diversos arranjos topográficos obtenção de imagens dos defeitos cristalinos, a montagem topográfica de duplo cristal é extremamente sensível para a detecção de micro-tensões da rede cristalina geradas por defeitos, sendo empregada convenientemente para o estudo de cristais de quartzo [38,58,59,60,61,62,66,73,74,77,86]. A grande vantagem da técnica topográfica de duplo cristal, é a possibilidade de se obter o “rocking-curve” [78], que corresponde ao perfil de difração dos mesmos planos cristalinos que forneceram as imagens topográficas. Fornece portanto, importantes informações quantitativas e complementares da imagem topográfica.

3.3.2 – Princípio de formação de imagem por difração de raios-X

As imagens topográficas são formadas pelo contraste de intensidade provenientes de regiões da amostra com diferentes graus de tensão na rede cristalina (Figura 27). Nestas condições, são formadas a imagem direta e a imagem difratada, de acordo com o princípio de formação de imagem, que são baseados nas teorias dinâmicas ou cinemáticas da difração de

raios- X [27], dependendo da perfeição cristalina e/ou condições de difração, caso um cristal seja perfeito não existirá contraste.

Nesta montagem o feixe difratado é captado por um filme fotográfico, onde são geradas as imagens topográficas. Estas imagens são formadas por contrastes provenientes da diferença dos raios-X, absorvidos ou intensificados pelos elétrons do material na região ao redor do defeito. Estes defeitos produzem distúrbios na rede cristalina, gerando tensões [24,25,29].

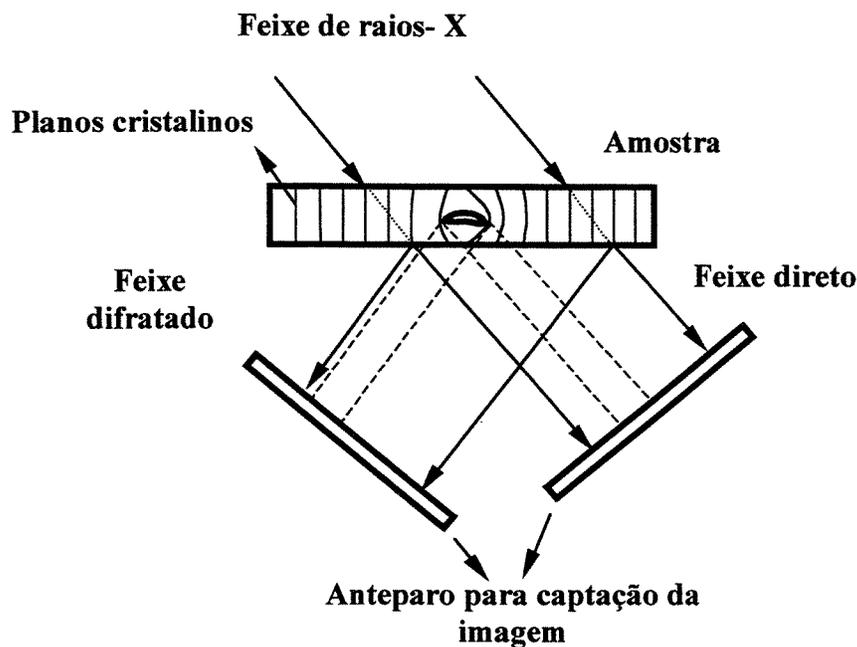


Figura 27. - Esquema do princípio de formação de imagem por topografia de difração de raios-X [27].

As imagens foram obtidas no modo de transmissão (caso Laue), utilizando o sistema topográfico de duplo cristal de arranjo não paralelo (+,-), com um monocromador assimétrico de Si (111), com fator de assimetria $\frac{1}{b} \cong 20$ e radiação de $\text{CuK}\alpha$. A figura 28, mostra o arranjo esquemático do sistema topográfico utilizado, que foi acoplado ao sistema DMax 2200 da

RIGAKU International Corp.. Utilizou-se um goniômetro de alta precisão KTG -11P da Kohzu Seiki, que permite realizar passo angular com repetitibilidade em $\Delta\theta = 0,1$ seg. de arco.

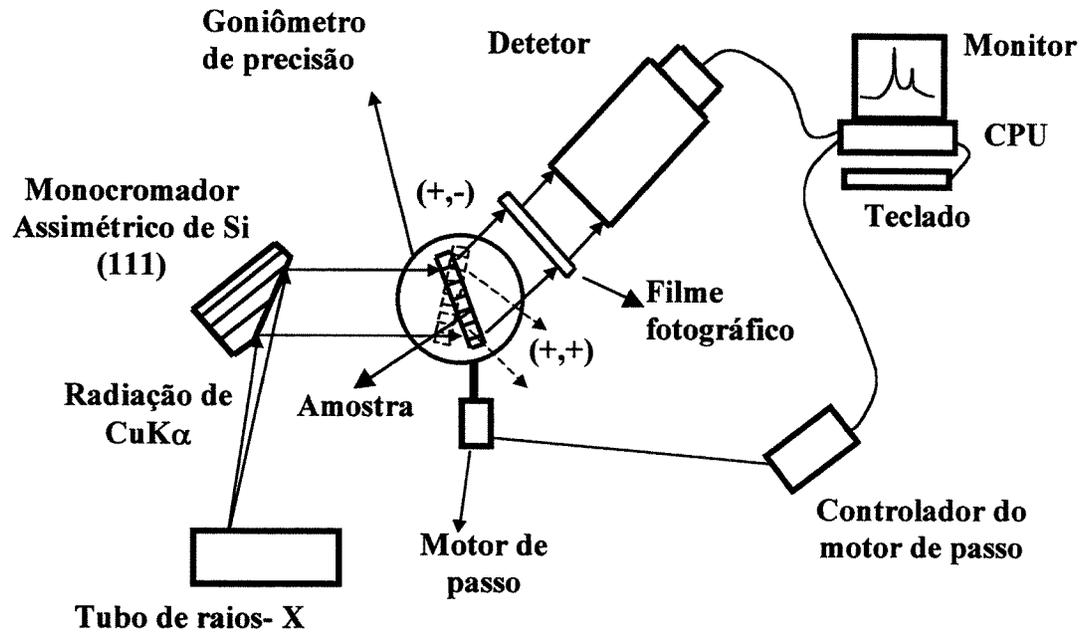


Figura 28. - Diagrama esquemático do arranjo topográfico de raios-X de dupla reflexão (arranjo não paralelo (+,-)) [12].

3.3.3 – Metodologia utilizada

3.3.3.1 – Topografia de raios-X

A metodologia empregada para a caracterização por topografia de raios-X dos cristais de quartzo sintético, teve início com a montagem do arranjo topográfico de dupla reflexão (arranjo não paralelo (+,-)), na qual foram utilizados os seguintes equipamentos e dispositivos.

- Sistema Dmax – 2200 da RIGAKU International Corp., composto de gerador de raios-X de 3 Kw de potência, duas torres de raios-X, com interface informatizada;
- Goniômetro de alta precisão KTG –11P da Kohzu Seiki;
- Monocromador assimétrico de Si (111), com fator de assimetria $\frac{1}{b} \cong 20$;
- Motor de passo;
- Controlador do motor de passo;
- Detetor de cintilação;
- Filmes para raios-X, Fuji #400, #150 e #80;

A seqüência de montagem do arranjo topográfico teve início com o posicionamento do tubo de raios-X na torre auxiliar, presa a mesa onde foi montado o arranjo. Uma vez instalada as mangueiras com água para refrigeração do tubo e conectada a parte elétrica, foi posicionado o monocromador assimétrico de Si (111), próximo a janela da torre, de forma que o feixe gerado pelo tubo de raios-X, incidisse sobre o monocromador. Em seguida, através do ajuste dos eixos de grau de liberdade conferidos ao dispositivo de fixação do monocromador, foi realizado o alinhamento do primeiro feixe refletido.

O goniômetro de precisão foi posicionado a aproximadamente 73 cm do ponto onde estava localizado o monocromador, com finalidade de que o feixe incidente de raios-X sobre a amostra, fosse suficientemente paralelo (divergência vertical) para obter uma resolução vertical conveniente. Para o alinhamento da posição e contraste do feixe refletido, utilizou-se filmes para raios-X, que nos indicavam a direção e forma do feixe. Assim o goniômetro de precisão pode ser posicionado com exatidão, focalizando de forma precisa a superfície da cabeça goniometria, onde foram fixadas as amostras para caracterização topográfica.

As imagens topográficas foram geradas pelo feixe difratado pelas amostras, posicionadas sobre a cabeça goniometria e satisfazendo a condição angular da Lei de Bragg [26].

O foco efetivo do tubo de raios-X (tubo de anticátodo de cobre, de foco fino) é de aproximadamente 0,8 x 1,0 mm. O feixe com estas características incide no monocromador assimétrico de Si (111), e o feixe difratado torna-se altamente paralelo (divergência horizontal) e

com uma largura de banda maior (neste estudo obtivemos uma largura de aproximadamente 17 mm). A altura do feixe pode ser limitada pelo tamanho da fenda vertical. Este feixe incide sobre a amostra posicionada sobre a cabeça goniometria, dando origem a segunda reflexão do feixe. A imagem topográfica é então gerada pelo feixe difratado na amostra. Para a detecção da imagem topográfica, utilizou-se filmes para raios-X, Fuji #400, #150 e #80. O tempo de exposição foi de aproximadamente 18 horas para os planos de reflexão ($20\bar{2}0$) e 24 horas para os planos (0003), ambas no caso Laue, a uma potência no tubo de 40 KV e 20 mA.

3.3.3.2 – Preparação de amostras

A preparação de amostras para análise topográfica seguiu a seguinte seqüência (Figura 29):

- Os cristais de quartzo sintético (“as-grown”) foram cortados com o auxílio da serra diamantada, em placas Y de aproximadamente 1,5 mm de espessura, valor que se mostrou ideal por resistir a todos esforços gerados no processo de corte. A placa Y é uma secção perpendicular ao eixo cristalográfico Y, como é mostrado esquematicamente na figura 30, uma placa de corte Y de uma barra Y convencional. Em seguida, as placas foram tratadas com reagentes e ultra-som para a retiradas da cola cerâmica que fixou os cristais e também o fluido refrigerante da serra diamantada.
- As placas dos cristais que foram cortadas e lavadas, passaram em seguida pelo processo de desbaste mecânico, utilizando pós abrasivos de carbetto de silício, SiC, de diferentes granulometrias. A primeira parte do desbaste foi realizada com abrasivo de #320, até a obtenção de espessura da ordem de 500 μm , a segunda parte foi realizada com abrasivo de #800 até ser atingida a espessura de aproximadamente 400 μm , e sendo a etapa final realizada com abrasivo de #2000, até a espessura final de 300 μm .

Para este valor de espessura, tem-se $\mu t \sim 3$, onde μ é o coeficiente de absorção linear da sílica para o comprimento de onda da radiação $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ e t é a espessura da amostra. Estas etapas de desbaste foram realizadas manualmente, em função da vantagem de poder-se controlar a espessura e a uniformidade da amostra, assim como, minimizar as tensões nela introduzidas.

- Uma vez atingida a espessura desejada, as placas ou amostras, receberam um banho químico, onde as amostras ficaram submersas em ácido fluorídrico (48% em solução), por um período de 30 minutos à temperatura ambiente, com o objetivo de eliminar as tensões introduzidas pela operação de corte e desbaste mecânico.

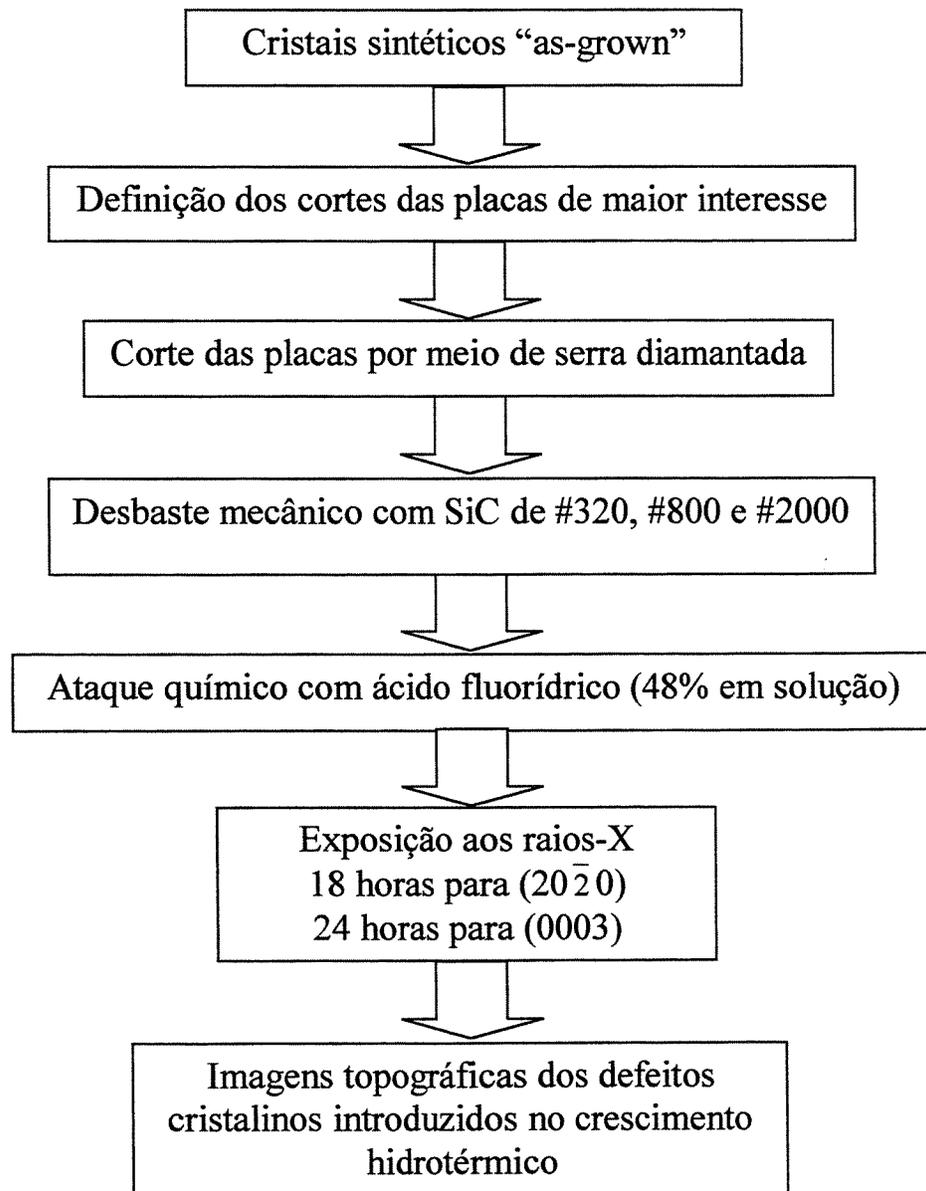


Figura 29. – Diagrama de procedimento para preparação de amostra para topografia de raios-X.

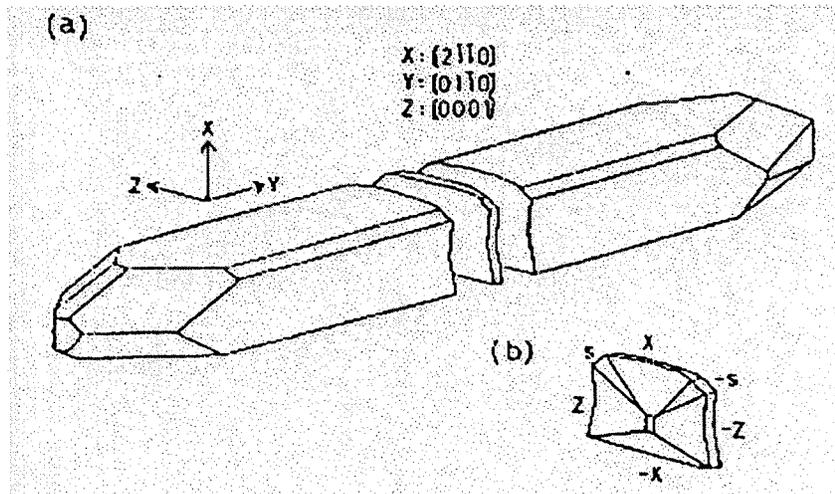


Figura 30. – Figura esquemática de uma placa de corte-Y (b), e de uma barra Y (a) convencional [58].

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Todos os resultados e observações obtidos nos experimentos de crescimento de quartzo sintético, oriundos de sementes contendo geometrias alternativas de corte, como as sementes com cortes em “V” consecutivos, sementes com furos circulares de 5, 10 e 20 mm de diâmetro, e por fim as sementes com entalhes de 20°, 25°, 45°, 55° e 60°, serão discutidos a seguir.

As topografias de raios-X forneceram informações precisas dos diversos setores de crescimento, a sua textura e perfeição cristalina. Através da análise destes resultados foi possível fazer uma estimativa da velocidade de crescimento dos setores envolvidos, e obter um entendimento do mecanismo de crescimento.

4.1 – Sementes confeccionadas com cortes em “V” consecutivos.

4.1.1 – Semente com três cortes em “V” e 30 discordâncias/cm²

A figura 31, (semente DF-05), mostra a topografia de raios-X de uma amostra corte-Y de um cristal de quartzo sintético crescido a partir de uma semente com três entalhes em “V” e 30 discordâncias/cm², na reflexão do plano (20 $\bar{2}$ 0). Nesta imagem podemos visualizar as diferentes regiões de crescimento, +X, -X, +Z, -Z e S, além de dois novos setores, aqui denominados A e B. Na figura 19, onde foi realizado o experimento com quartzo crescido a partir da semente com corte- ξ , quatro novos setores surgiram ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 e ξ_4 , além dos tradicionais setores +X, -X, +Z, -Z e S. O setor de maior interesse, neste estudo em particular, é o setor ξ_4 , surgido a partir da superfície inferior da semente, contendo grande quantidade de defeitos. De forma semelhante, o setor A, apresentou o início do crescimento a partir de uma superfície com uma inclinação muito similar ao ocorrido para o setor ξ_4 . Tanto a textura, quanto a quantidade de defeitos deste setor, além do aspecto visual, apresentou grande similaridade com a do setor ξ_4 . O setor B, apresentou menor quantidade de defeitos em relação ao setor A, com uma textura e ângulo da direção de crescimento do setor semelhante ao setor S da figura 19.

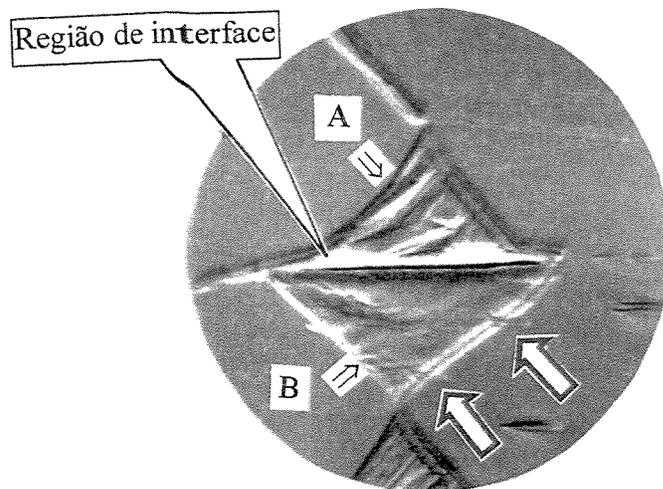
Nesta topografia podemos visualizar as discordâncias contidas na semente e constatar que praticamente a região +Z está isenta de discordâncias originárias da semente. Entretanto, na interface composta pelas regiões A e B, formou-se uma delgada região de interface, que foi ocupada por inclusões fluidas, gerada possivelmente pela rusticidade do acabamento no vértice do entalhe, esta delgada região, prolongou-se por toda a extensão da interface, mostrado no detalhe C. Esta região provocou o surgimento de defeitos tipo discordâncias que se prolongaram, no caso dos dois últimos entalhes, até a superfície do cristal, indicado pela letra D. Por outro lado, na região -Z, notamos uma grande densidade de defeitos tipo discordâncias, originadas principalmente pelas inclusões sólidas, geradas por variação do processo de crescimento hidrotérmico. Percebe-se que em um determinado momento ocorreu uma brusca variação no

processo, o que desencadeou a deposição de uma grande quantidade de inclusões sólidas, na região $-Z$ e em menor proporção na região $-X$. O fato das inclusões sólidas ficarem localizadas nestas duas regiões, está relacionado com a posição em que a semente foi fixada ao “rack”, como constata-se na figura 32, a semente foi fixada com os cortes em “V” direcionados para baixo, o que fez com que a região $+Z$, de maior interesse, ficasse menos suscetível aos efeitos das variações do processo.

Nas regiões $+X$ e $-X$, existe pequena densidade de defeitos, no entanto, dois pontos de geração de discordâncias podem ser visualizados na região $-X$, originados por inclusões sólidas. Já as regiões S , apresentam-se em dimensões bem reduzidas, formadas a partir dos vértices formados pelas regiões Z e $+X$, o que denota baixa quantidade de concentração de impurezas de Al no nutriente [21,22,23] (Figura 31 e 33). Esta característica também é decorrente da utilização de autoclaves de pesquisa de pequenas dimensões

O ponto de maior interesse na observação desta topografia fica por conta das linhas de discordâncias contidas na sementes. As linhas de discordâncias da semente, indicadas pelas setas, propagam-se para a região B . Normalmente, nos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes com geometrias convencionais, as linhas de discordâncias propagam-se da semente para a região Z . No entanto, o que observou-se neste caso, foi que em função da geometria especial de corte, o defeito tipo linha de discordância propagou-se para a região B , o que fez com que a propagação do defeito sofresse uma mudança de direção e culminando com a interrupção desta propagação pelo efeito do encontro das regiões A e B . Resultando no objetivo maior, que foi a concepção da região $+Z$, livre de defeitos propagados da semente.

A taxa de crescimento das regiões Z foi de 0,31 mm/dia e para a região de crescimento $+X$ foi de 0,27 mm/dia. O fato que chama a atenção nesta topografia é a alta perfeição da região Z , pois eliminando-se os planos de inclusão fluida gerados na interface das regiões A e B , será possível obter uma região livre de discordâncias (“dislocation-free”). Com relação a morfologia do cristal, em função das pequenas dimensões das regiões S , o cristal tomou a forma quase retangular (Figura 34).



Detalhe C – Propagação de linhas de discordâncias na região B, e conseqüente extinção deste defeito

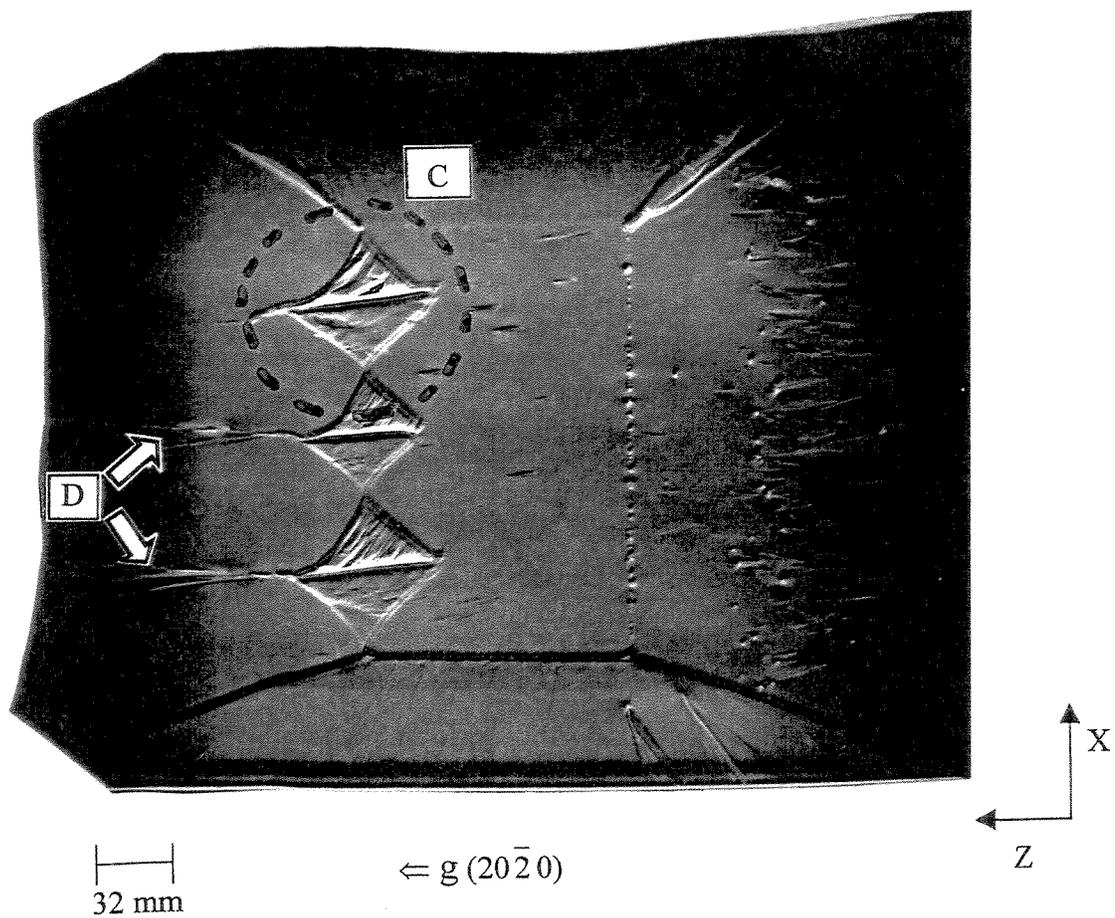
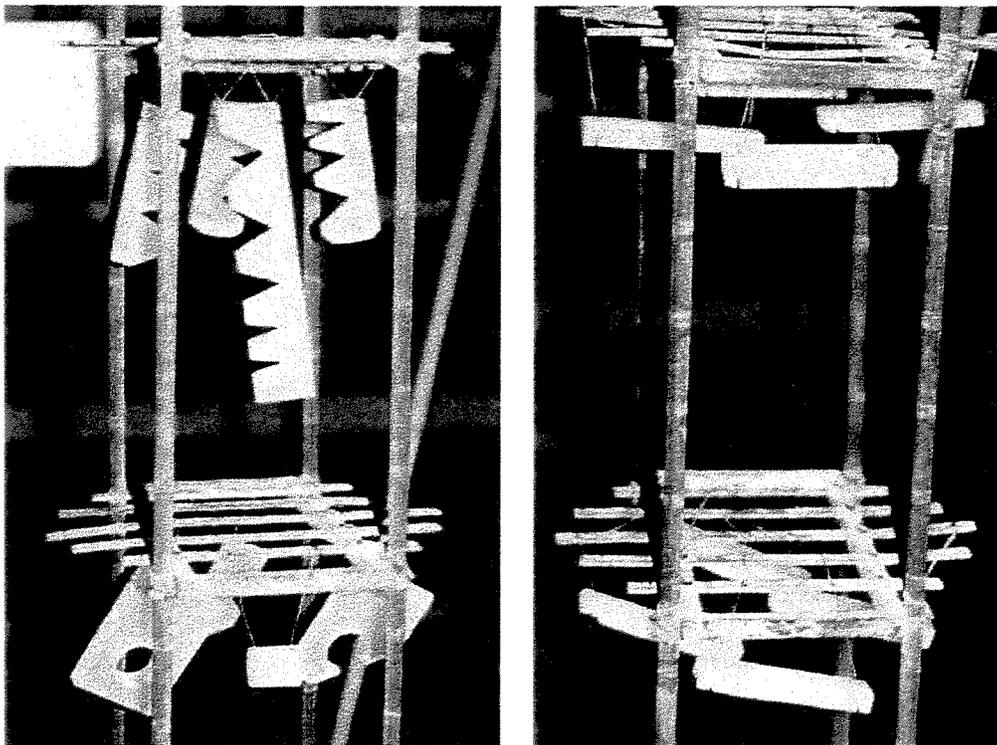


Figura 31. – Topografia do cristal DF-05, crescido a partir de uma semente com três cortes em “V” e com 30 discordâncias/cm².



(a)

(b)

Figura 32. – Posição de fixação das sementes no suporte utilizado para o crescimento hidrotérmico: (a) sementes com cortes em “V” de 20°, 25°, 40°, 55° e 60° e sementes com furos de 5, 10 e 20 mm de diâmetro; (b) sementes com cortes em “V” consecutivos; Neste caso observar a face das sementes com cortes em “V” estão voltados para baixo.

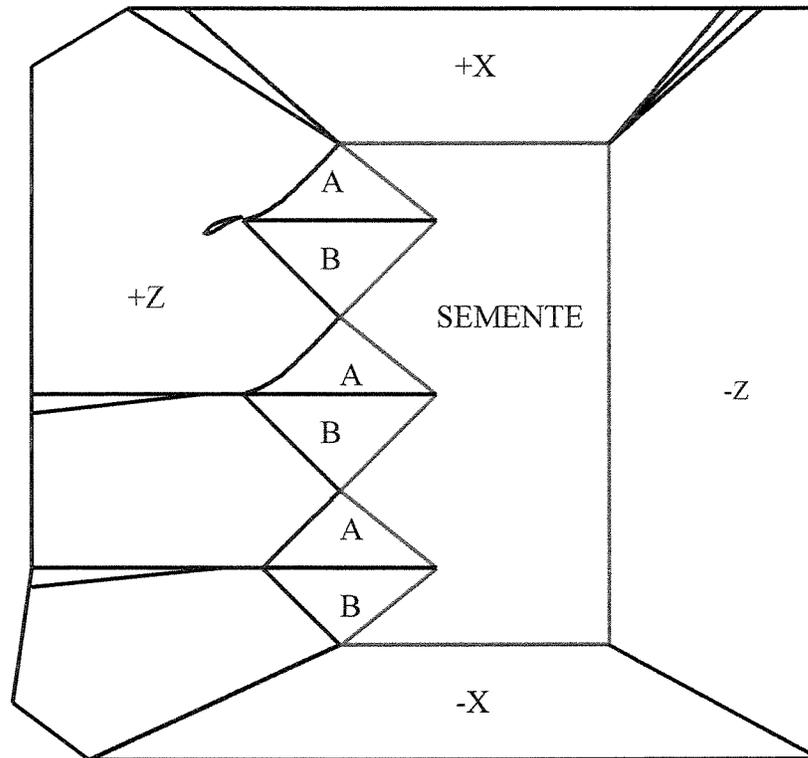


Figura 33. – Desenho esquemático do cristal DF-05.

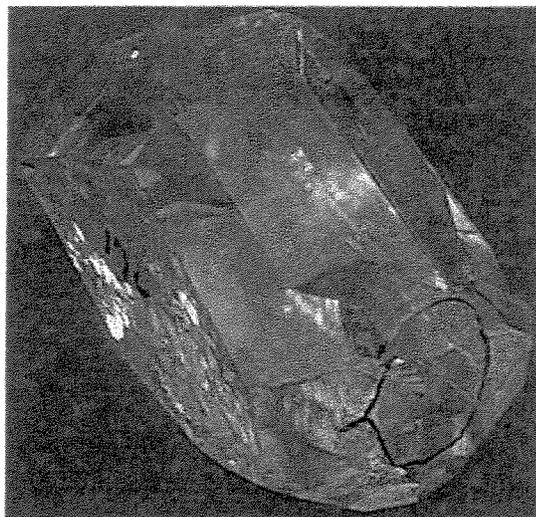


Figura 34. – Cristal DF-05, crescido a partir de uma semente com três cortes em “V” e com 30 discordâncias/cm².

4.1.2 - Semente contendo 100 discordâncias/cm² e dois cortes em “V”

As figuras 35 (DF-04(a)) e 36 (DF-04(b)), mostram as topografias de raios-X de amostras placas-Y de cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes cortes-Z, usando a reflexão ($20\bar{2}0$). Diferentes regiões de crescimento, +X, -X, +Z, -Z, S e as aqui denominadas A e B são observados, e cada setor mostra a sua imagem característica com imperfeições na rede cristalina [55].

As regiões de crescimento S, cresceram a partir dos vértices da semente, formados entre os setores +X e Z. A região S, localizada no lado esquerdo da imagem topográfica, foi constituído por dois setores, chamados de S₁ e S₂. No lado direito da imagem topográfica, pode-se localizar apenas um setor S, denominado de S₃. Nestas regiões de crescimento, o detalhe chamativo centraliza-se nas diminutas dimensões destes setores, influenciados diretamente pelo emprego de uma autoclave de pesquisa, com dimensões reduzidas. A interessante observação destas regiões fica por conta do surgimento de duas regiões, indicadas como A₁ e B₁. A causa da geração destas regiões de crescimento está relacionado com a geometria de corte da semente, que devido a inclinação do ângulo das faces a₁ e b₁ (Figura 37), criou duas grandes superfícies de onde partiram o desenvolvimento desses setores (Figuras 35 e 36), e que propiciou estes desenvolvimentos avantajados. Este setor B₁, possui textura similar aos setores denominados de B, enquanto que o setor A₁, possui textura semelhante aos setores denominados de A.

Na região de crescimento +X, a característica principal da observação fica por conta da visualização de reduzida quantidade de defeitos desta região de crescimento.

Nas regiões de crescimento -Z (Figuras 35 e 36), várias linhas de discordâncias são observadas propagando-se da semente e passando para esta região de crescimento. Além das discordâncias originadas na sementes, temos as discordâncias geradas pelas inclusões sólidas. A deposição desta camada de inclusões sólidas ocorreu em função de uma brusca variação do processo de crescimento e a localização destas inclusões sólidas na região -Z, é explicada em

função da posição como foi fixada a semente no “rack”. De acordo com figura 32(b), pode-se verificar que a semente ficou posicionada com os cortes em “V” voltados para baixo, fato que proporcionou a total exposição da região $-Z$, aos malefícios gerados pelas flutuações do processo de crescimento e isentou a região $+Z$, propiciando um desenvolvimento sem maiores perturbações e influências externas oriundas do processo hidrotérmico. Por outro lado, na região de crescimento $+Z$, constata-se que a quantidade de discordâncias originárias da semente e propagadas para o cristal é bem pequena, limitando-se na região localizada na parte inferior da região $+Z$, de cada imagem topográfica e o ponto mais importante destas topografias fica por conta da verificação dos defeitos tipo linhas de discordâncias (indicados pelas setas), originárias nas sementes, propagando-se para os novos setores A e B. Nestes setores essas linhas de discordâncias sofreram um desvio de sua trajetória de propagação em função da direção de crescimento destes novos setores, com isso, resultando em um segundo estágio, na quebra deste processo de propagação dos defeitos, ou seja, essas linhas de discordâncias pararam de se propagar em um determinado momento, motivadas pelo encontro dos setores A e B, que formam de maneira geral uma delgada região na interface destas. Nas imagens topográficas pode-se ainda observar o surgimento de “rabichos”, que são defeitos gerados em função da formação destas pequenas regiões vazias na interface entre os setores A e B, que durante o processo hidrotérmico ficaram preenchidos pela solução líquida de crescimento. A formação destas delgadas regiões vazias tiveram como origem, possivelmente a rusticidade da qualidade de acabamento, tanto das superfícies dos entalhes em “V”, quanto dos vértices desses entalhes, fato verificado nas duas figuras 35 e 36, em que constata-se no primeiro corte em “V” de cada semente um pequeno orifício no vértice dos cortes, gerados pela serra diamantada, ferramenta empregada para a confecção desses cortes. Outra observação interessante fica por conta do ângulo de propagação desses defeitos que é semelhante ao ângulo de desenvolvimento da região S.

A taxa de crescimento da região Z, foi de aproximadamente 0,32 mm/dia e para região $+X$, foi de aproximadamente 0,19 mm/dia. Quanto a morfologia dos cristais crescidos, a diferenciação se faz em razão dos avantajados crescimentos das regiões S, o que fez com que as geometrias dos cristais se modificassem, diminuindo sensivelmente as dimensões das regiões $+X$ (Figura 38).

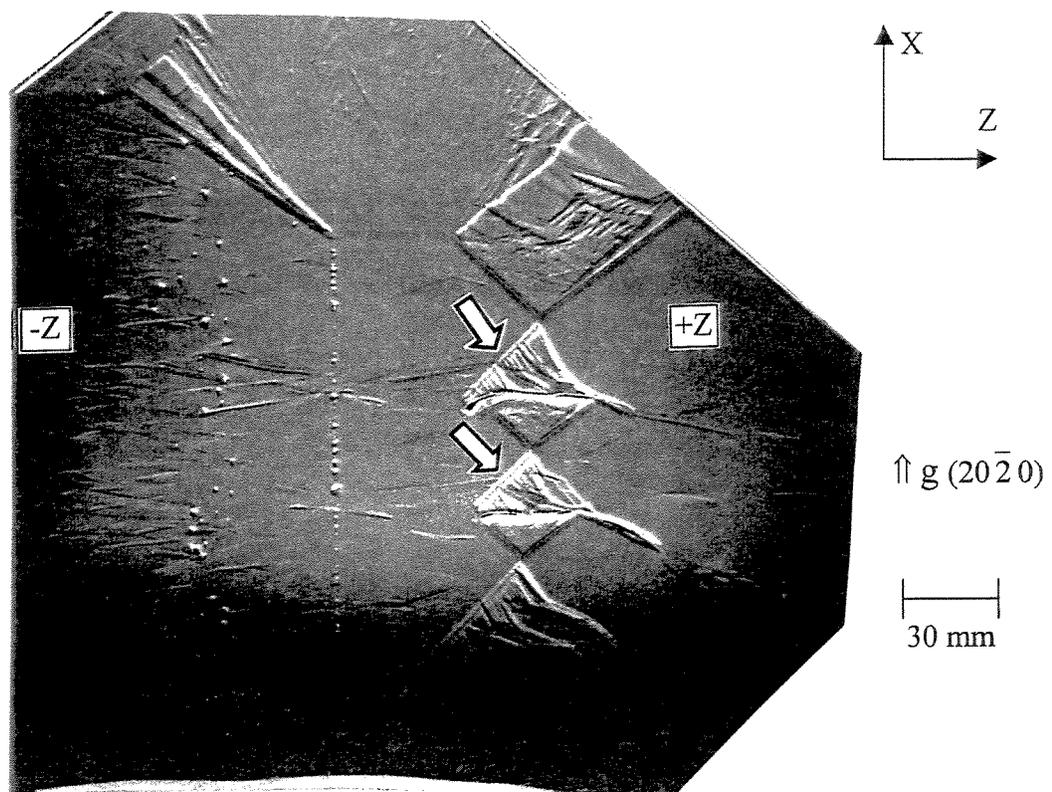


Figura 35. – Topografia do cristal DF-04(a), crescido a partir de semente com dois cortes em “V”.

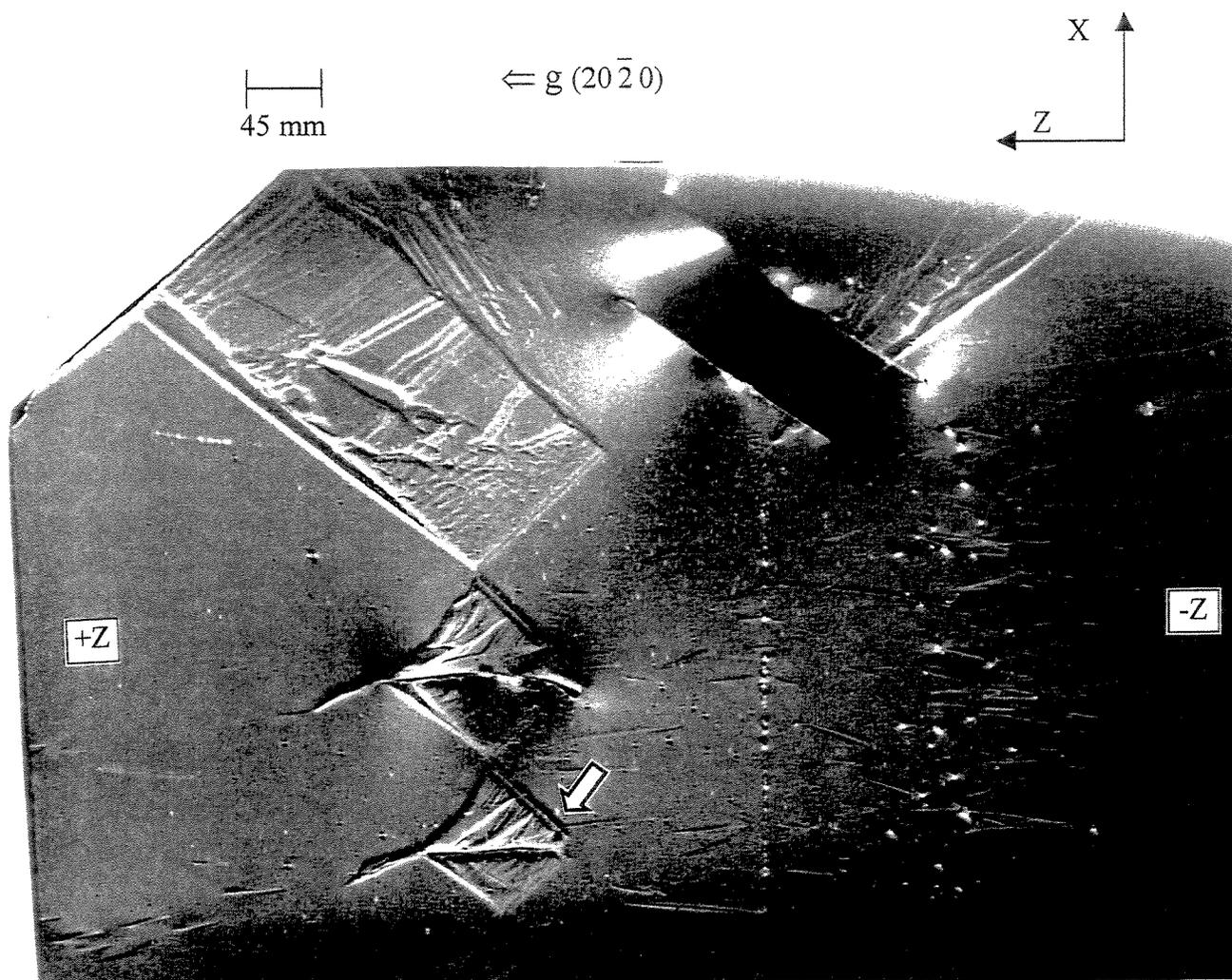


Figura 36. - Topografia do cristal DF-04(b), crescido a partir de semente com dois corte em "V".

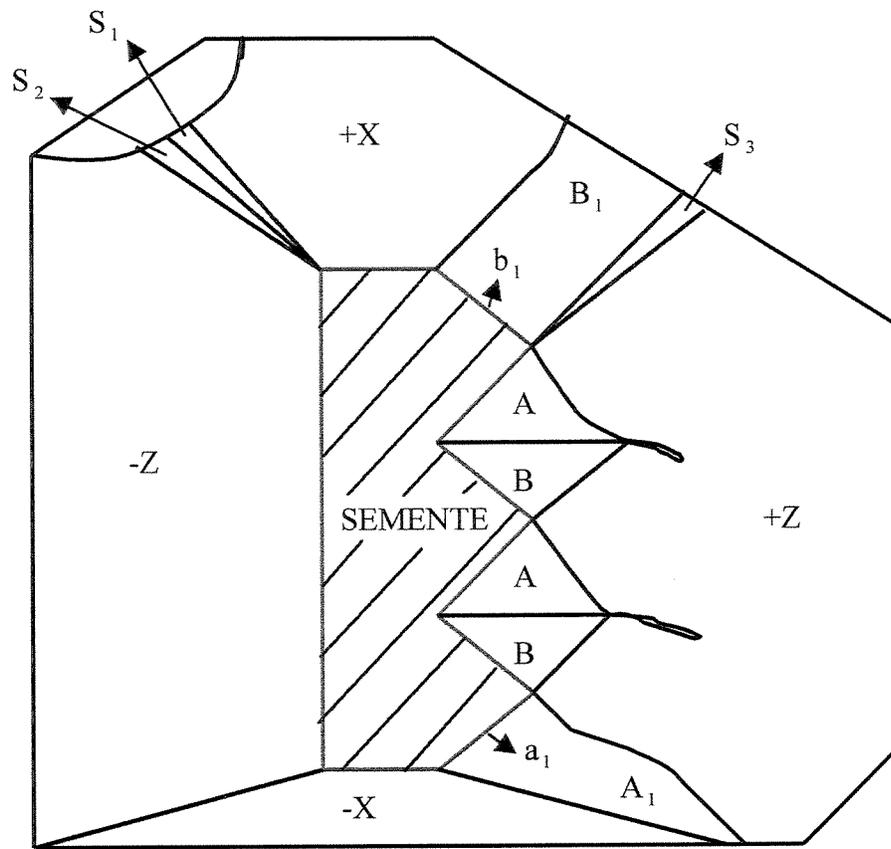


Figura 37. – Esquema de crescimento das sementes com dois cortes em “V”.

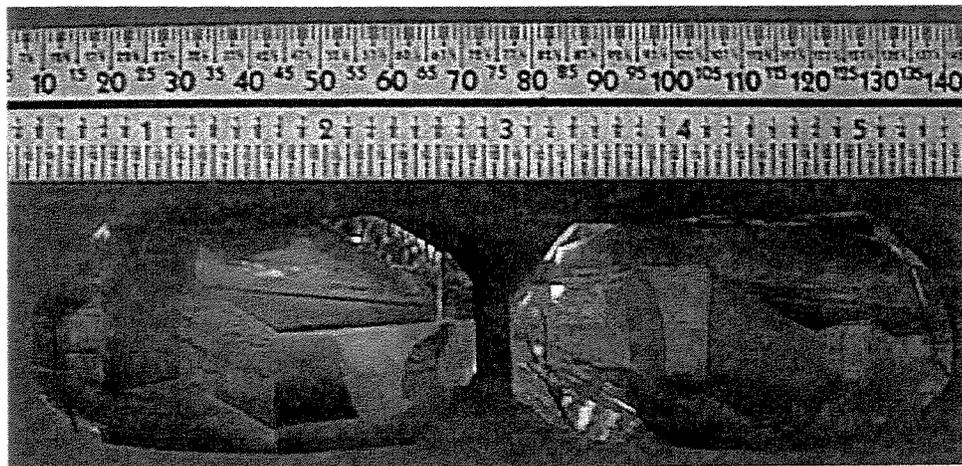


Figura 38. – Cristais de quartzo sintético “as grown” (DF-04(a) e DF-04(b)), crescidos a partir de sementes com dois cortes em “V”.

4.1.3 – Semente com apenas um corte em “V”, confeccionado a partir de semente contendo 30 discordâncias/cm²

A topografia de raios-X da amostra de cristal de quartzo sintético crescido a partir de uma semente com 30 discordâncias/cm² e um entalhe em “V” de 90°, obtido com reflexão $(20\bar{2}0)$ em amostra de placa-Y é apresentado na figura 39 (DF-01). As duas regiões de crescimento A e B (Figura 40), também estão presentes nesta amostra e de modo análogo, a textura do material componente da região B é muito semelhante a textura do material que compõe a região S, enquanto que a textura do material que compõe a região A é semelhante ao aspecto do material que compõe o setor ξ_4 da figura 19, conforme exposto no item 4.1.1.. Em função da geometria de corte desta semente, surgiram também os setores, aqui denominados A_2 e B_2 , estes setores não apresentaram interligação pelo vértice, pois não formaram um corte em “V”, deste modo o crescimento destes setores não sofreu a influência mútua direta que limitava seus desenvolvimentos, culminando em setores de maiores dimensões do que os setores A e B. O setor B_2 ficou dividido em duas partes em função de uma cavidade existente na superfície da semente (detalhe D), provocada pela serra diamantada, ferramenta empregada na confecção desta semente (Figura 40).

A topografia (Figura 39), mostra a imagem de uma semente quase perfeita, gerando uma região de crescimento +Z sem a presença de discordâncias. No entanto, esta região não está totalmente livre de defeitos. A pequena região vazia criada entre as duas fronteiras das regiões A e B, fez com que um defeito de junção se propagasse para o interior da região de crescimento +Z, atingindo até a superfície do cristal sintético.

Por outro lado, para efeito de comparação, foi mantido o corte convencional do lado direito da semente. Assim sendo, as discordâncias foram geradas na interface da semente com a região -Z de crescimento, através de dois mecanismos: (i) propagação das discordâncias contidas na própria semente; e (ii) a partir das inclusões sólidas depositadas na interface semente-cristal. As inclusões sólidas foram introduzidas a cerca de 17 dias após iniciado o processo de

crescimento (tempo total de crescimento, 39 dias) em virtude de uma mudança brusca nas condições de crescimento, fato que contribuiu muito para o aumento da densidade de discordâncias propagadas no interior da região $-Z$, como pode ser visto na figura 39.

A região de crescimento $+X$ ficou nitidamente desfavorecida nesta geometria de corte, em função da pequena superfície que forma a parte superior da semente e de onde se inicia o desenvolvimento do crescimento desta região. Podemos verificar uma pequena quantidade de defeitos contidos nesta região, possivelmente ocorrido pelo fato da semente conter pequena quantidade de inclusões sólidas na superfície de onde teve início o crescimento deste setor.

No entanto, a observação mais interessante desta topografia, além da perfeição cristalina do setor $+Z$, está situada na formação de três novos setores, que não ocorreu em outros cristais. Para facilitar o estudo, denominamos os novos setores de C_1 , C_2 e C_3 . O motivo do surgimento destes setores ainda não está bem esclarecido, mas possivelmente esteja relacionado com a brusca alteração ocorrida durante o processo de crescimento, que também provavelmente gerou a deposição da grande quantidade de inclusões sólidas verificadas na região $-Z$. Nos setores C_1 e C_2 , encontra-se uma textura do material semelhante ao ocorrido no setor $+Z$. No setor C_3 , uma grande quantidade de inclusões sólidas depositadas no período em que ocorreu uma brusca variação do processo hidrotérmico, é detectada e responsável pela formação do aspecto visual diferenciada deste setor em relação aos setores C_1 e C_2 .

Em função do surgimento destes novos setores C_1 , C_2 e C_3 , a morfologia do cristal crescido (Figura 41), apresentou grandes alterações em relação aos cristais mostrados anteriormente. Constata-se que as superfícies dos setores $+Z$ e $-Z$ (indicadas pelas setas na figura 39) ficaram sucumbidas a pequenas dimensões, resultado do efeito da geometria de corte da semente, além do surgimento dos setores C_1 , C_2 e C_3 . Além disso a superfície da região de crescimento $+X$, também sofreu drástica redução em função dos efeitos citados anteriormente, resultando em dimensões bem reduzidas.

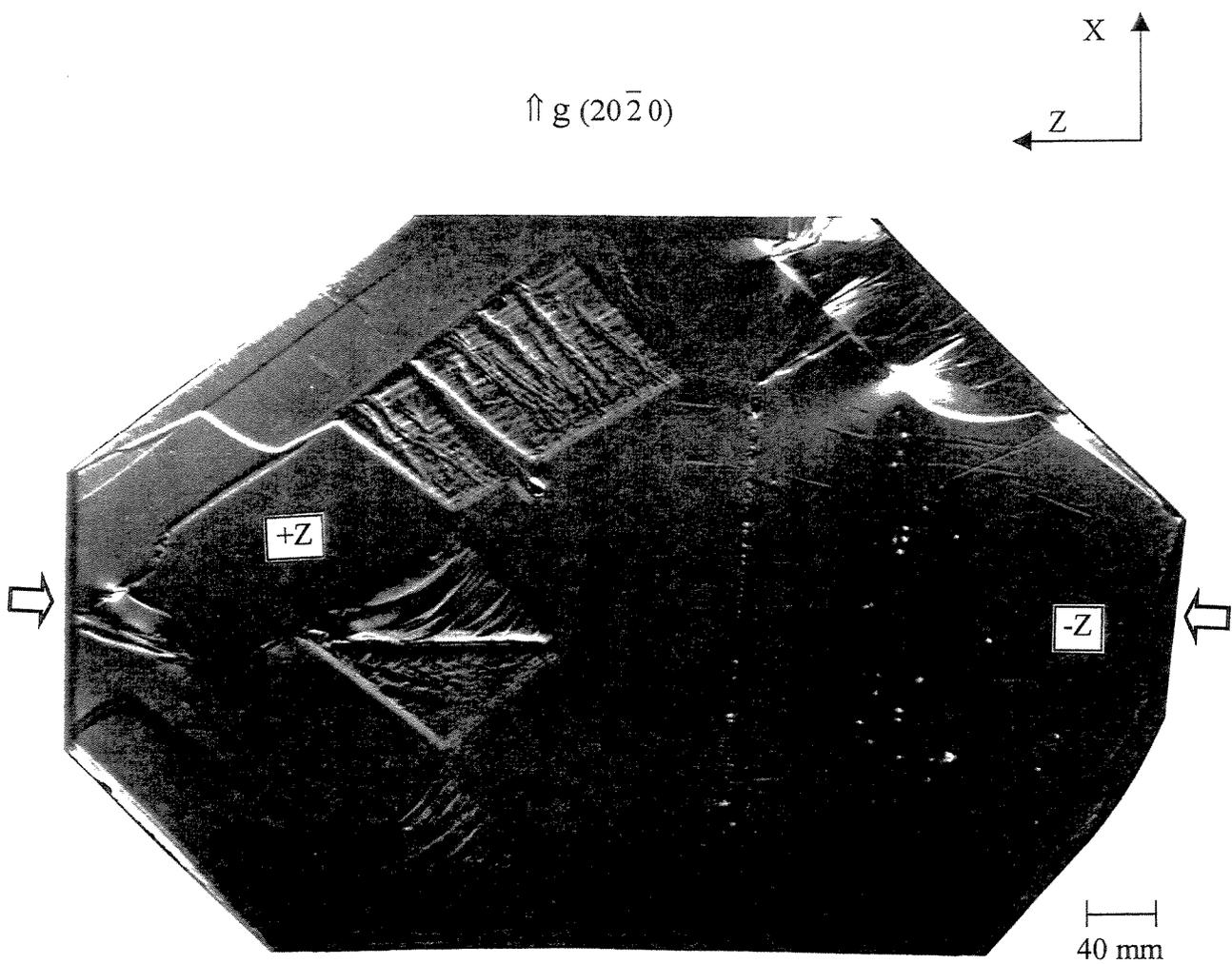


Figura 39. – Topografia do cristal DF-01, crescido a partir de uma semente com um corte em “V”.

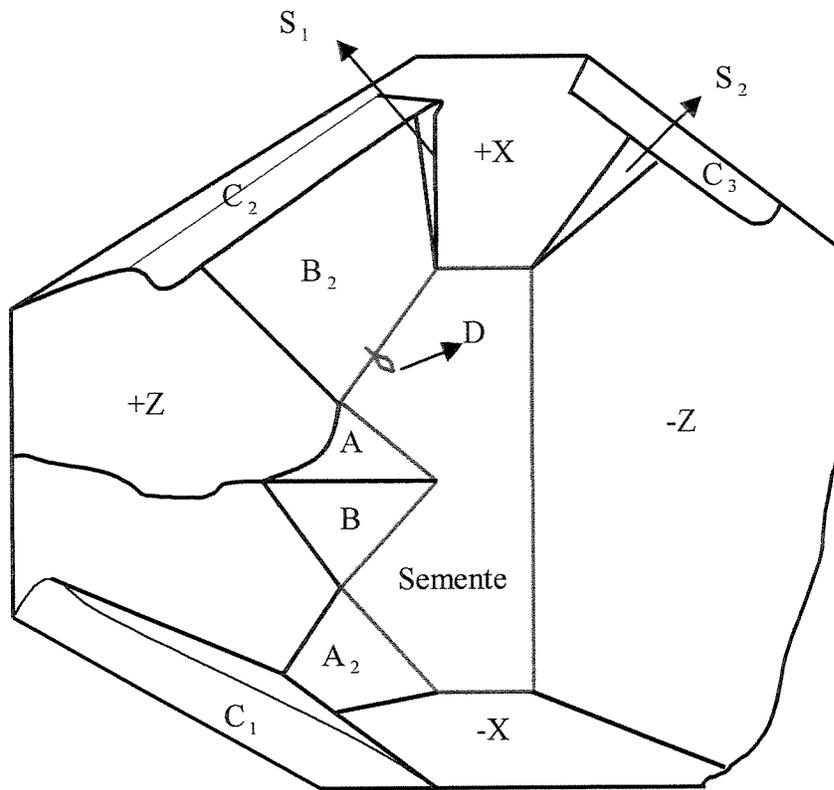


Figura 40. – Desenho esquemático dos diversos setores de crescimento gerados a partir da semente DF-01.

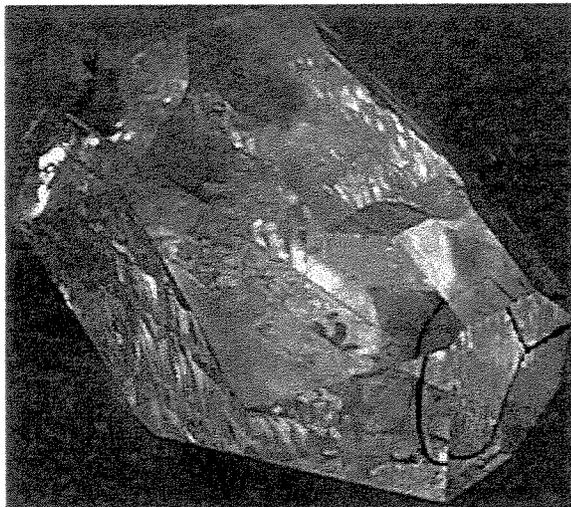


Figura 41. – Cristal de quartzo sintético (DF-01), crescido a partir de uma semente com um corte em “V”.

4.1.4 – Semente com três cortes “V” de 90° e densidade de discordâncias de 400 linhas/cm²

Os cristais sintéticos “as-grown” (figura 42), cresceram a partir das sementes com três entalhes em “V” de 90°, semente DF-07. Observa-se que a morfologia é análoga a uma barra-Z comercial, somente as faces R, r e m são proporcionalmente maiores, em virtude do menor comprimento em Y das sementes em relação as barras comerciais.

A figura 43, mostra a topografia de raios-X, reflexão (0003), de uma amostra de placa-Y extraída a partir de uma barra da figura 42. Nela diferentes setores de crescimento são observados, +X, -X, +Z, -Z e S, além dos novos setores aqui denominados A e B. A diferença de contraste nas imagens entre os setores é atribuída a variação das concentrações de impurezas que apresentam uma distribuição característica para cada setor de crescimento [30]. Os setores de crescimento então separados por fronteiras altamente submetidas à tensões, devido a variação da concentração de impurezas entre os setores adjacentes [10,21,22]. Os setores S₁ e S₂ (representados na Figura 44), crescem a partir dos vértices da semente entre os setores +X e Z. Nestes setores de crescimento, a densidade de discordância é baixa quando comparada com os outros setores que crescem a partir de uma superfície como os setores +X, -X e Z.

Nos setores de crescimento +X e -X, as linhas de discordâncias originadas a partir da superfície da semente podem ser observadas. A característica principal da observação desta região de crescimento é a grande quantidade de discordâncias, quando comparado às topografias dos cristais anteriores.

De modo geral, o mecanismo de surgimento dos novos setores A e B, ocorreram em função da geometria de corte da semente. De modo análogo aos cristais anteriores os cortes em “V” proporcionaram novas superfícies de diferentes ângulos na semente, fato que propiciou de forma análoga ao evento ocorrido no experimento com semente contendo corte- ξ , o setor de crescimento A, similar ao setor ξ_4 [5], com textura do material e ângulo de formação do setor muito semelhantes ao setor ξ_4 .

Com a manutenção do corte convencional utilizado em crescimento de quartzo sintético na face oposta no corte em “V” da semente, pode-se comparar de forma nítida os efeitos da geometria de corte, sobre a propagação de defeitos tipo linhas de discordâncias. Na interface semente-cristal em que foi mantido o corte convencional, inúmeras linhas de discordâncias ultrapassam as fronteiras da semente, penetrando na região de crescimento $-Z$. Em contrapartida, no lado da semente em que aplicamos a tecnologia da geometria de corte e confeccionamos os cortes em “V”, uma quantidade relativamente reduzida de defeitos tipo discordâncias podem ser visualizados. O que ocorre é que da mesma forma que existe a propagação das linhas de discordâncias da semente para a região de crescimento $-Z$, do lado da semente com corte convencional, no lado da semente com cortes em “V”, o surgimento dos novos setores, fez com as linhas de discordâncias sofressem um desvio em sua trajetória de propagação e culminou com a extinção desses defeitos em virtude do encontro dos setores A e B.

Nas regiões de crescimento Z , estrias de crescimento são observadas. Estas são produzidas devido a variação na concentração de impurezas como o Al e OH [21,22], que estão associados a variação de temperatura durante o crescimento. As estrias de crescimento, mostram-se mais intensas e lineares no lado da semente em foi mantido um corte convencional, e do lado em que foram feitos os cortes em “V”, as frentes de crescimento mostram-se levemente onduladas sob a influência dos setores A e B.

A semente que originou este cristal foi retirada de uma barra Z , a qual continha uma densidade de defeitos da ordem de 400 discordâncias/cm². Entretanto, após o crescimento, a contabilização dos defeitos tipo discordâncias propagados da semente para a região de crescimento $+Z$, indicou uma efetiva diminuição na propagação da semente para o cristal com uma densidade de 80 discordâncias/cm². A taxa de crescimento do cristal, que situou-se em torno de $0,29$ mm/dia para a região de crescimento Z e $0,22$ mm/dia para a região de crescimento $+X$.

Pode-se constatar ainda na região +Z, o surgimento de setores (“rabichos”) indicados pelas letras α_1 , α_2 e α_3 (Figura 44), os quais tem origem na extremidade da junção entre as regiões A e B, do primeiro, segundo e terceiro entalhes em “V”, respectivamente. Em relação ao setor α_1 , podemos notar semelhança entre o seu ângulo de inclinação com relação ao ângulo da região de crescimento S_1 , localizado no lado superior direito da imagem topográfica. O mesmo ocorre com relação ao setor α_2 em relação a região de crescimento S_2 , localizado no lado superior esquerdo. O fator causador do surgimento desses setores α_1 , α_2 e α_3 , ainda não está totalmente esclarecido, mas uma possibilidade em relação a causa que originou estes setores, pode estar relacionado com a imperfeição com que foram realizados os cortes dos entalhes, juntamente com o acabamento superficial final com que a semente ficou submetida. Fatos estes que deram origem as fronteiras das regiões A e B não acopladas por completo, com respeito à frente de crescimento na direção Z. E neste caso, existe a possibilidade do defeito do acabamento no entalhe em “V” da semente ter causado o desacoplamento nas frentes de crescimento dos setores A e B, que pode ter sido o motivo do surgimento destes setores.

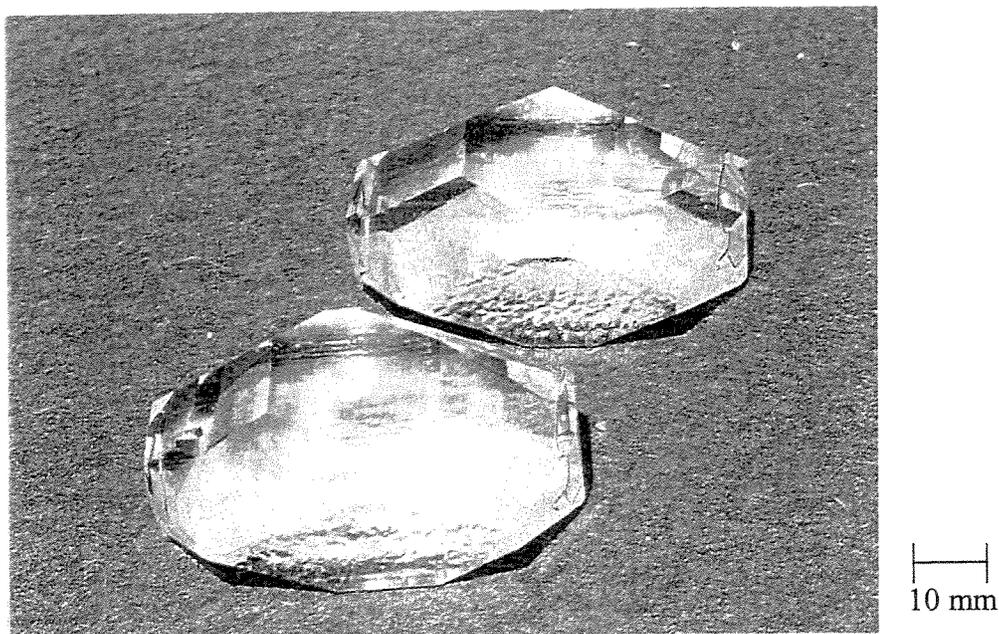


Figura 42. – Cristais de quartzo sintético “as-grown”, crescidos a partir de sementes com três cortes em “V”.

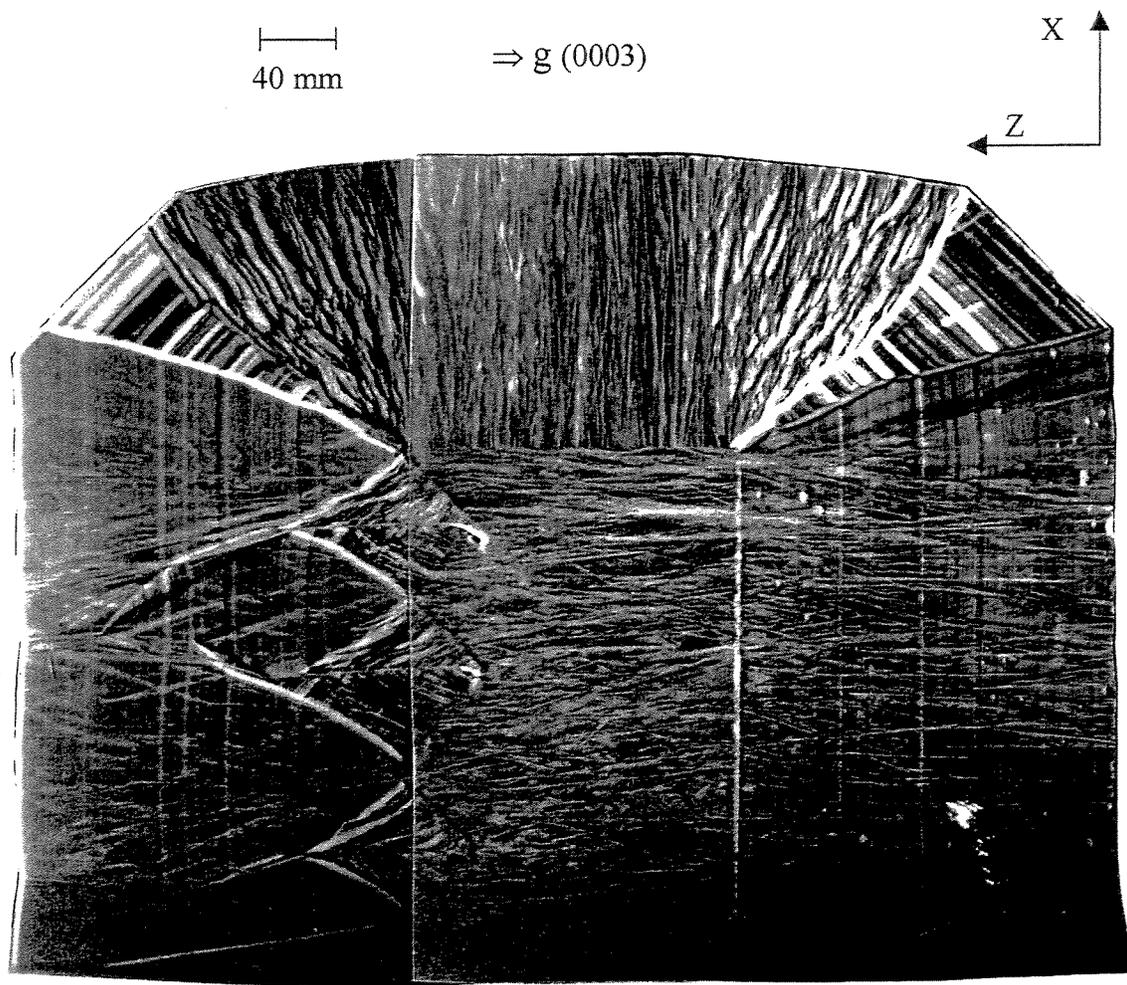


Figura 43. – Imagem topográfica do cristal crescido (amostra corte-Y) a partir de semente com três cortes em “V” contendo 400 linhas de discordâncias/cm².

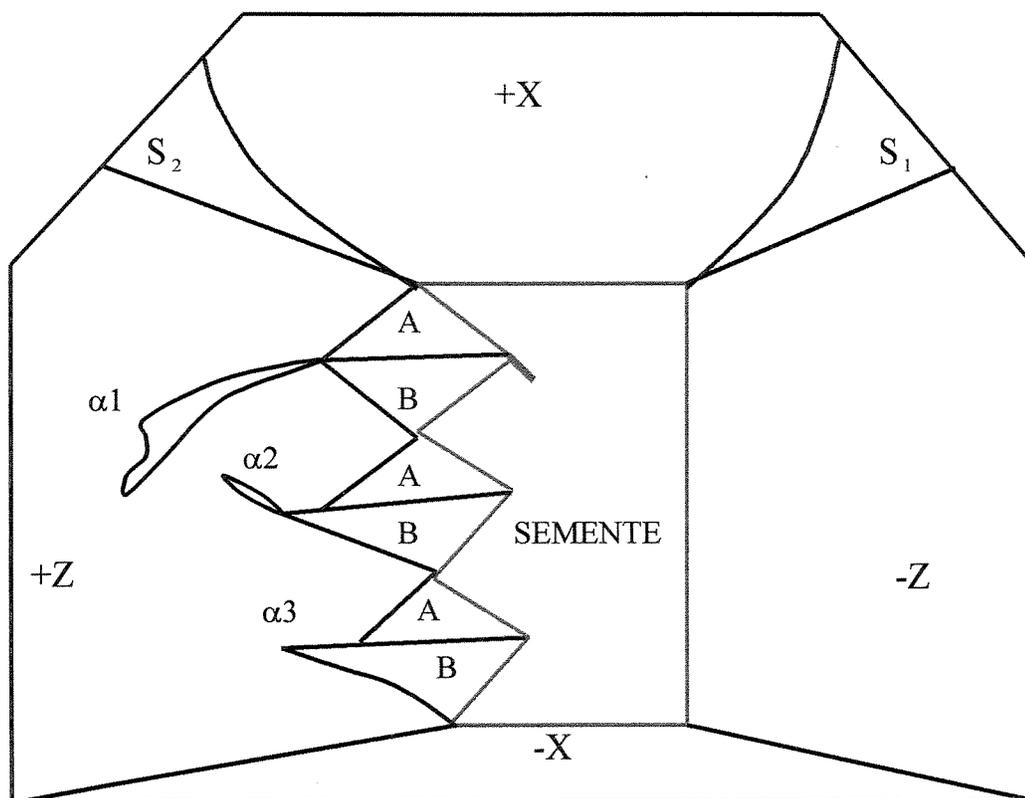


Figura 44. – Esquema dos diversos setores de crescimento do cristal com semente contendo três cortes em “V” (90°).

4.1.5 - Sumário dos resultados para aprimoramento dos cristais crescidos com sementes contendo cortes em “V”

A análise por topografia de raios-X dos cristais sintéticos crescidos a partir de sementes com cortes em geometrias especiais, permitiu a caracterização detalhada de novos setores denominados A e B, como no caso das sementes DF-04(a), DF-04(b) e DF-(05). Nas sementes DF-(01) e DF-(07), além dos setores A e B, surgiram ainda os setores C_1 , C_2 , C_3 , α_1 , α_2 e α_3 .

Com relação a propagação dos defeitos tipo linhas de discordâncias da semente para as regiões de crescimento do cristal crescido, através das imagens topográficas, constatou-se o decréscimo desses defeitos principalmente nas regiões crescidas a partir das faces que continham os cortes especiais. Esses resultados abrem grandes perspectivas para o re-aproveitamento de cristais de quartzo com qualidade inferior, ou que contenham alta concentração de discordâncias, e que atualmente não estão sendo aproveitados para a confecção de sementes para o crescimento de quartzo sintético. A principal contribuição é obter o aprimoramento e a perfeição cristalina do quartzo sintético para atender as novas demandas na fabricação de dispositivos de alta frequência em tecnologia da informação.

Tabela 5. – Diminuição do número de discordâncias em cristais crescidos com sementes de corte em “V”.

Barra de cristal sintético n.º.	Especificação da semente	Discordâncias/cm ² na semente	Velocidade de crescimento (mm/dia)	Novos setores	Discordâncias /cm ² contidos no cristal crescido
DF-(05)	Três cortes em “V”	30 ± 3	+Z = 0,31 +X = 0,27	A e B	2 ± 1
DF-(04(a) e (b))	Dois cortes em “V”	100 ± 10	+Z = 0,31 +X = 0,19	A e B	10 ± 2
DF-(01)	Um corte em “V”	30 ± 3	+Z = 0,28 +X = 0,17	A, B, C ₁ , C ₂ e C ₃	2 ± 1
DF-(07)	Três cortes em “V”	400 ± 40	+Z = 0,29 +X = 0,22	A, B, α ₁ , α ₂ e α ₃	80 ± 10

4.2 – Sementes contendo furos circulares com diâmetros de 5, 10 e 20 mm

Anteriormente, num estudo pioneiro realizado no LIQC, foi estudado o mecanismo de crescimento dos setores crescidos a partir de uma semente cilíndrica (por exemplo: a semente cilíndrica ao longo da direção Y) [5]. Na presente pesquisa, o objetivo foi o de estudar o efeito de uma semente “inversa”, ou seja, de um furo circular, com o interesse de: (i) determinar os planos predominantes de crescimento; (ii) entender o mecanismo de “fechamento” do furo visando aplicações tecnológicas em casos onde se encontre sementes com dimensões suficientes nas direções Y e X, mas que por ventura, contenham defeitos localizados, sendo passíveis de retirada por meio de uma incisão circular.

Para a utilização de geometrias de sementes contendo furos, temos o interesse em desenvolver conhecimentos a respeito do mecanismo de processo de reconstituição de um furo circular, de forma que este desenvolvimento possa ser reproduzido.

Desta forma, o objetivo é que após submetido ao processamento de crescimento hidrotérmico, as sementes com os furos, tenham as partes reconstituídas de maneira homogênea num curto período de tempo. Tornando-se aptas a confecção de novas sementes de melhor qualidade cristalina, processo este denominado “cirurgia”, que se encontra em pleno desenvolvimento no LIQC.

4.2.1 – Semente com furo de 20 mm de diâmetro

A figura 45, mostra a topografia de raios-X de uma amostra de placa Z de um cristal crescido a partir de uma semente contendo um furo de 20 mm de diâmetro, na reflexão do plano $(20\bar{2}0)$. Podemos diferenciar as regiões de crescimento devido aos contrastes gerados pelas variações de concentração de impurezas distribuídas de modo característico para cada região [21,22].

Observando-se a morfologia do cristal crescido (Figura 46), podemos constatar que o período de crescimento de 45 dias não foi suficiente para o total fechamento do furo, ficando uma abertura de formato triangular e vértices alongados.

Na imagem topográfica da figura 45, observa-se que a reconstituição do furo ocorreu em função do crescimento prioritário das faces R e r, fato que também é constatado no crescimento dos cristais de quartzo natural [1,33], na qual, o processo de crescimento do cristal tem início com as faces R e r, que são predominante nesta etapa, em relação as outras faces, que surgem após decorrido um certo período de tempo. Assim, com um mecanismo similar, porém, invertido

em função da geometria de corte, no “fechamento” do furo ocorre o mesmo mecanismo com que ocorre o crescimento de um cristal de quartzo natural. Dessa forma pode-se distinguir na imagem topográfica os setores de crescimento, aqui indicados por R_1 , R_2 e R_3 e os setores de menores dimensões r_1 , r_2 e r_3 . Os setores de maiores proporções são os setores R , eles apresentam de maneira marcante uma diferenciação em relação as suas respectivas texturas, assim, pode-se observar que R_1 é diferente de R_2 e R_3 . Este fato pode ter explicação na diferença de quantidade inclusões sólidas adquiridas por estes setores durante o processo de crescimento hidrotérmico, que foi influenciado de maneira decisiva pela posição em que foram fixadas as sementes no “rack” que alojou as mesmas durante seu crescimento. Estas inclusões sólidas deram origem aos defeitos do tipo linhas de discordâncias, que são linhas que se propagaram na direção paralela à direção de crescimento, observadas nos setores R_2 e R_3 . No setor R_1 , as linhas observadas na direção perpendicular a direção de crescimento, são a linhas que indicam as frentes de crescimento deste setor e foram geradas devido à variações nas condições do processo de crescimento hidrotérmico. Nos setores indicados pelas letras r_1 , r_2 e r_3 , também ocorreu uma diferenciação do r_1 , em relação aos setores r_2 e r_3 . A explicação desta variação entre as texturas destes setores, esta relacionada ao mesmo fenômeno que diferenciou a textura dos setores R_1 , R_2 e R_3 , ou seja, as inclusões sólidas adquiridas pelos setores r_2 e r_3 , em função da posição de fixação no “rack”, fizeram com que fossem gerados defeitos tipo linhas de discordâncias, que se desenvolveram em sentido paralelo a direção de crescimento de seus respectivos setores de crescimento. No setor chamado de r_1 , as linhas que se mostram na direção perpendicular a direção de fechamento do furo, são as indicações das frentes de crescimento deste, geradas por variações das condições de crescimento hidrotérmico. Além dos setores R_1 , R_2 , R_3 , r_1 , r_2 e r_3 , dois outros setores de crescimento podem ser visualizados na imagem topográfica, são os setores $+X$ e $-X$, indicados na figura 47. Estes setores estão localizados somente na base de crescimento do setor R_1 , e a possibilidade de ocorrência destes setores somente nesta localidade, possivelmente está relacionada com a grande quantidade de inclusões sólidas nas superfícies laterais geradoras dos demais setores R_2 e R_3 , que inibiram o seu aparecimento.

Através das figuras 45 e 46, observa-se que o tempo de 45 dias a que ficou submetida a semente para o crescimento, não foi suficiente para a total reconstituição da incisão circular realizada. Restando ainda um canal de formato triangular, mostrado na figura 47.

A taxa de crescimento na direção de maior velocidade, setores R_1 , R_2 e R_3 , foi de $\sim 0,2$ mm/dia, a determinação da velocidade para as demais direções e faces, ficou comprometido uma vez que estas acabaram sendo sucumbidas pelo crescimento avantajado dos outros setores.

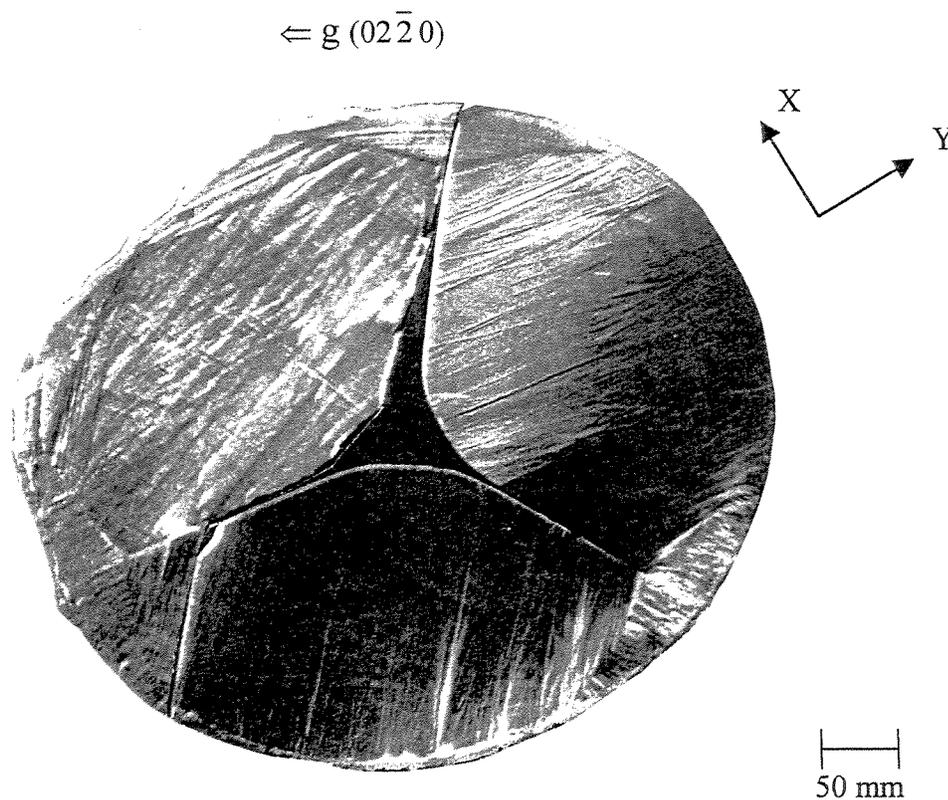
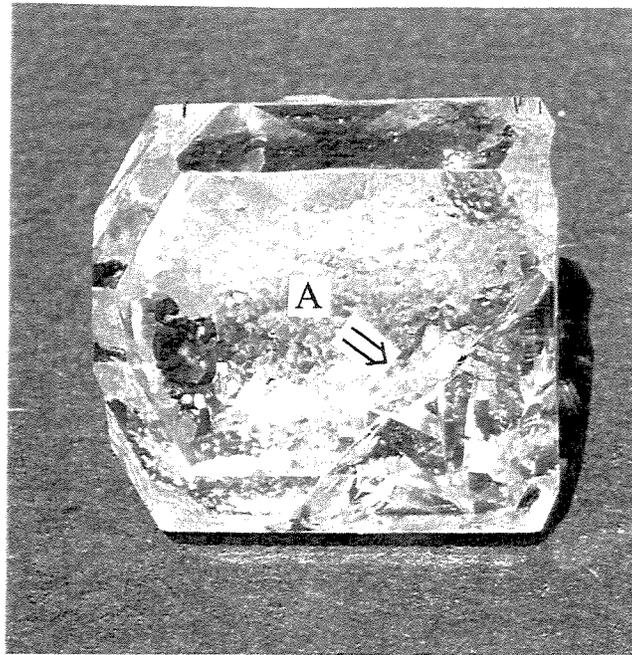


Figura 45. – Topografia dos setores crescidos a partir de um furo de 20 mm de diâmetro.



Detalhe A
Esquema de
crescimento
através das
faces R

Figura 46. – Cristal crescido a partir de uma semente com furo \varnothing 20 mm. Pode-se observar através do arranjo esquemático (Detalhe A), que o crescimento no furo se promoveu com simetria triangular ao longo dos setores de crescimento R (R_1 , R_2 e R_3).

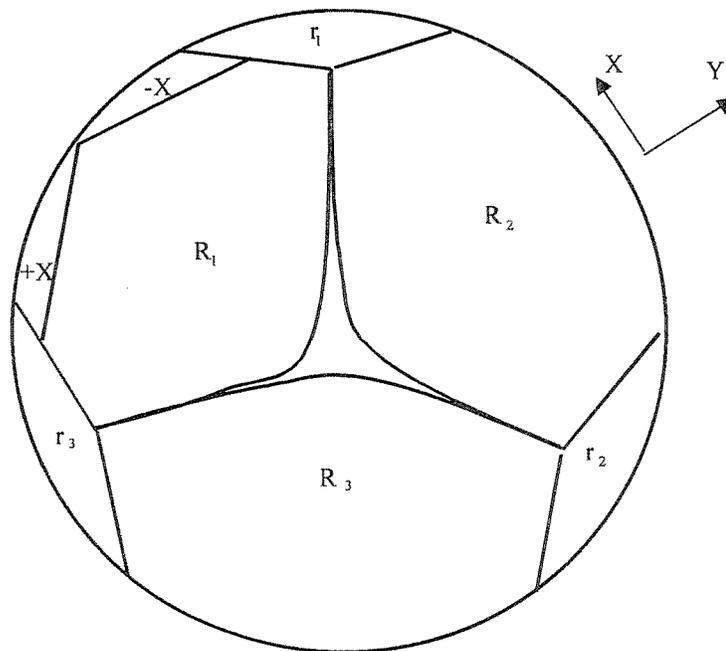


Figura 47. - Desenho esquemático da reconstituição através da topografia de raios-X, dos setores de crescidos na semente com furo de 20 mm de diâmetro.

4.2.2 – Semente com furo de 10 mm de diâmetro

Na figura 48, é mostrado a topografia de raios-X de uma amostra de placa Z reflexão ($20\bar{2}0$) de um cristal de quartzo sintético, crescido a partir de uma semente com furo de \varnothing 10 mm. Nela pode-se observar a forma de reconstituição do furo, que apresentou os setores formados através das faces R, predominantes em relação aos setores de menores dimensões que foram formados pelas faces r e setores de crescimento +X e -X. O mecanismo de formação destes setores ocorreu de forma idêntica ao mecanismo descrito para semente com furo de 20 mm de diâmetro, assim sendo, como em um cristal de quartzo natural [23], as faces R e r são predominantes também neste caso (Figuras 49 e 50).

O fato novo que diferencia o crescimento deste cristal, está centralizado numa melhor “cicatrização” do furo, onde observa-se que o fechamento do furo não ocorreu plenamente. Entretanto, a porção não preenchida foi menor do a verificada no furo de 20 mm, (Figura 49).

Neste caso, pode-se observar através da imagem topográfica (Figura 48), a presença dos setores de crescimento R e r, e mais três pares de setores +X e -X. A representação esquemática da figura 50, permite uma melhor visualização desses setores, e do processo de “fechamento” do furo circular.

A determinação da velocidade de crescimento, desta geometria de corte de semente não pode ser comparada com outros tipos de geometrias de sementes, mesmo tomando-se como base as mesmas direções de crescimento. Em função das alterações das condições de crescimento, característica desta geometria, ou seja, a formação do canal resultante do encontro das três regiões de crescimento preenchidas pelas faces R, aliado ao decréscimo progressivo das dimensões internas deste canal, com o decorrer do processo hidrotérmico. Fato que dificultou, também de maneira progressiva, a passagem do fluxo de solução supersaturada, responsável pelo transporte de nutrientes que desencadeia o crescimento do cristal sintético.

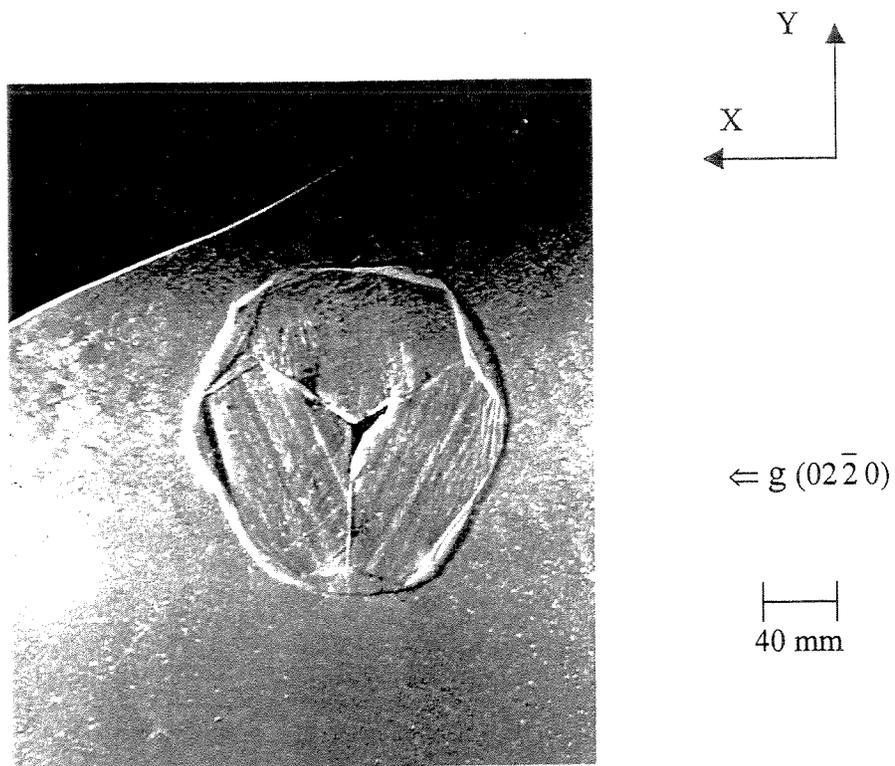


Figura 48. – Topografia da semente com furo de 10 mm.

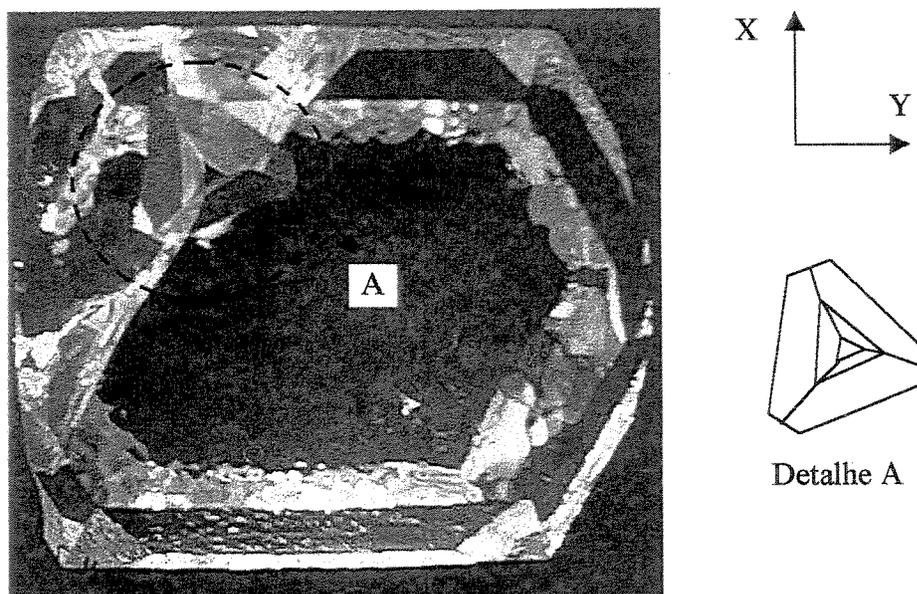


Figura 49. – Cristal crescido a partir de uma semente contendo furo de 10 mm de diâmetro. O preenchimento do furo através do crescimento hidrotérmico pode ser observado no detalhe A.

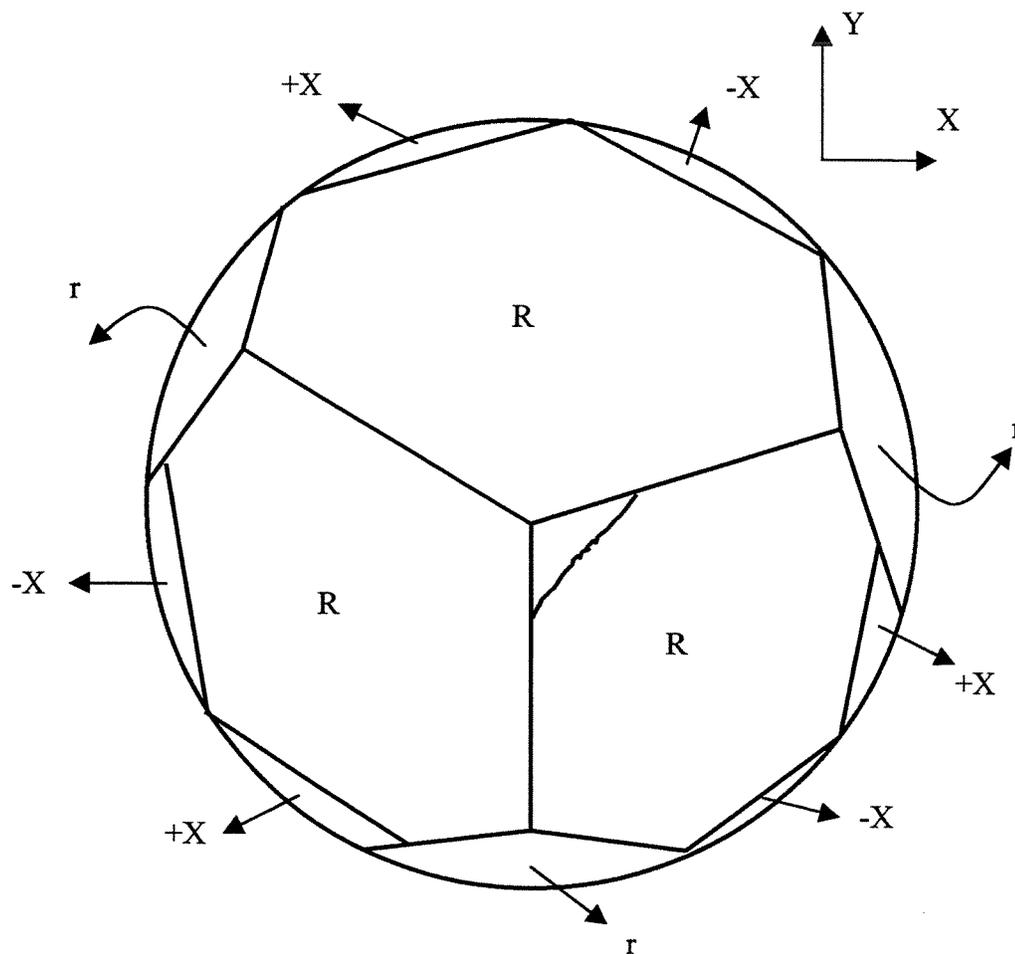


Figura 50. – Representação esquemática da regeneração do furo de 10 mm de diâmetro em uma semente de placa-Z.

4.2.3 – Semente com furo de 5 mm de diâmetro

A imagem da figura 51, é de uma amostra de placa Z de quartzo sintético, crescida pelo processo hidrotérmico a partir de uma semente de placa Z, contendo um furo de 5 mm de diâmetro. Esta imagem topográfica foi obtida com reflexão $(02\bar{2}0)$.

De acordo com o esquema mostrado na figura 52, o mecanismo de preenchimento do furo ocorreu de forma semelhante aos casos anteriores de fechamento dos furos, com o preenchimento das maiores porções, chamadas aqui de R_1 , R_2 e R_3 , (faces R) e das regiões menores, chamadas de r_1 , r_2 e r_3 , (faces r). Em algumas das regiões R e r, constata-se a presença de defeitos tipo linhas de discordâncias, geradas pelas inclusões sólidas adquiridas durante o processo de crescimento do cristal. Um fato que diferencia o preenchimento deste furo com relação aos outros de maiores diâmetros, foi a constatação do fechamento do furo, com o decorrer do crescimento na direção Z, o furo foi fechado (Figura 53), fato que ocorreu possivelmente em função das menores dimensões deste diâmetro. No entanto, este fechamento acarretou o surgimento de um canal na porção central do cristal, atravessando a semente. Este canal ficou preenchido com solução fluida do crescimento hidrotermal com cerca de 12 mm de comprimento. Uma representação esquemática do mecanismo de fechamento do furo de 5 mm é apresentada na figura 54. Nela pode-se verificar que durante a chamada fase 1, o cristal desenvolve-se predominantemente na direção Z em função da maior velocidade de crescimento desta direção em comparação com a direção R. Na fase 2, o cristal continuou o crescimento na direção Z e inicia um maior estreitamento do canal formado em função do furo de 5 mm contido na semente, chegando ao ponto de ocorrência do fechamento deste furo. Na fase 3, ocorreu o prosseguimento do crescimento na direção Z e o crescimento em menor velocidade da região onde ficou aprisionado o fluido com nutriente.

Com relação a análise da velocidade de crescimento do cristal, não podemos determiná-la em função da característica particular com que se procedeu o crescimento desta semente, ou seja, o fechamento das extremidades do furo, com conseqüente interrupção da passagem do fluxo de solução, impediu a continuidade do crescimento na parte intermediária do furo, onde ocorreu a retenção da solução. Acarretando a partir deste instante, o crescimento apenas na direção Z, que particularmente não foi o ponto de interesse neste estudo.

Uma relação comparativa da reconstituição das sementes contendo os furos de 20, 10 e 5 mm de diâmetro, pode ser estabelecida em função do fechamento do furo. Neles observamos que para os furos de 20 e 10 mm de diâmetro, o período de crescimento de 45 dias não foi suficiente para a total regeneração e preenchimento dos furos, sendo necessário desta forma,

ampliar o período de crescimento. Para o furo de 5 mm de diâmetro, constatamos que existiu o fechamento do furo, sendo até de forma intuitiva, a dimensão mais recomendada para este período de crescimento.

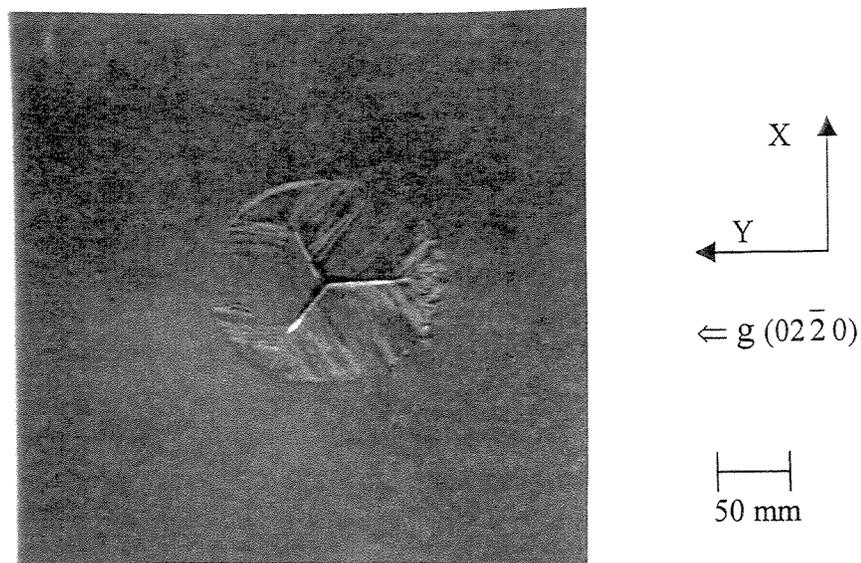


Figura 51. – Topografia de uma secção do cristal crescido com semente contendo um furo de 5 mm de diâmetro.

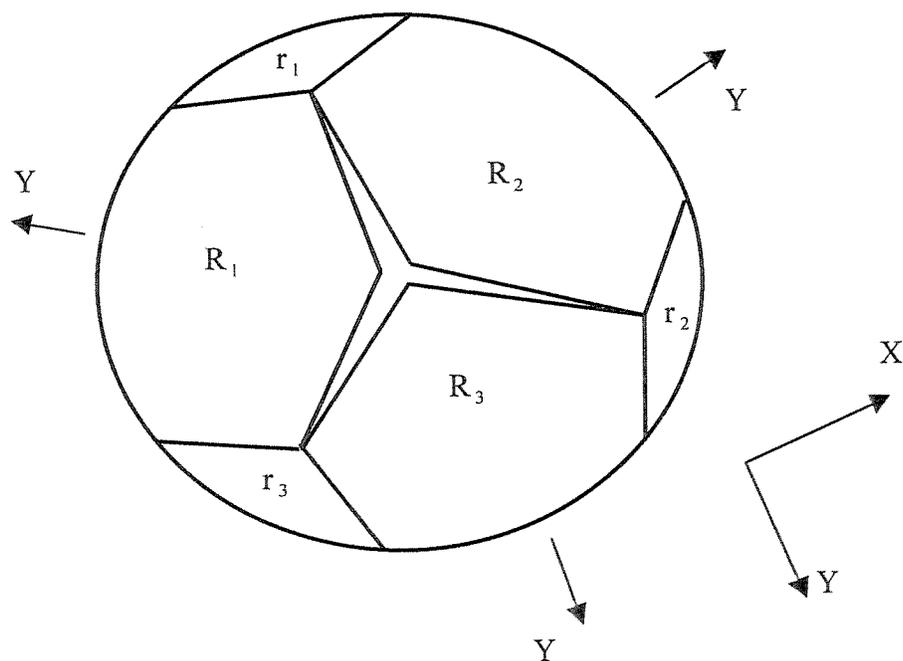


Figura 52. – Representação esquemática do preenchimento do furo de 5 mm obtido a partir da topografia da figura 51.

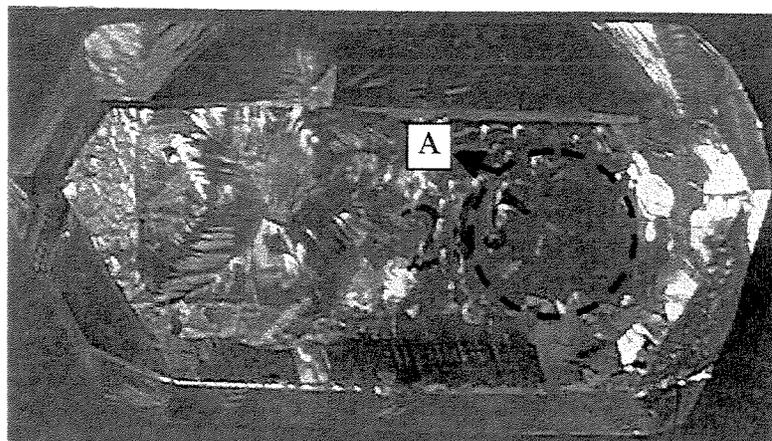


Figura 53. – Cristal crescido a partir de uma semente contendo um furo de 5 mm de diâmetro. Região de localização do fechamento do furo indicado pela letra A.

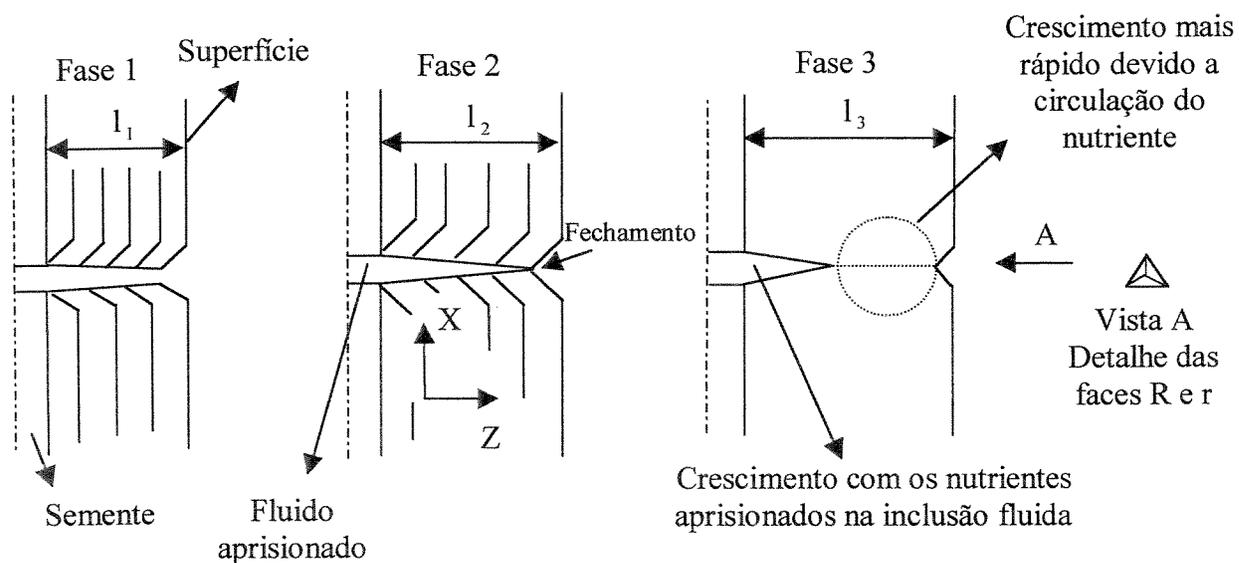


Figura 54. – Representação esquemática durante o período de crescimento do cristal, com o fechamento do furo de 5 mm de diâmetro.

4.3 – Sementes confeccionadas com cortes em “V”, de ângulos de 20°, 25°, 40°, 55° e 60°, com os vértices posicionados na direção X.

Neste experimento, foram confeccionadas sementes com cortes em “V” de 20°, 25°, 40°, 55° e 60°. Todos os cortes foram realizados em uma única semente, com o propósito de correlacionarmos os resultados de cada ângulo de corte, uma vez que utilizou-se os mesmos parâmetros, tanto em relação as condições de crescimento, quanto relacionadas à qualidade da semente, pois todos foram confeccionadas na mesma barra. Em um outro experimento, realizou-se o crescimento de uma semente contendo apenas um único corte em “V” de 60°, crescido numa corrida comercial em uma autoclave de padrão industrial. Nesta semente teve-se o propósito de analisar os efeitos da profundidade do corte em “V”, relacionando com a taxa de crescimento dos setores. De maneira geral, constatamos o surgimento de três novas regiões de crescimento no interior do corte em “V”, denominados +X, -X' e -X''.

A textura das regiões -X' e -X'', mostram estrias de crescimento e defeitos cristalinos similares aos da região -X, de um cristal sintético utilizado para fabricação de ressonadores [40,41,45]. A ocorrência destes setores -X pode ser melhor entendido através dos eixos triortogonais X $[2\bar{1}\bar{1}0]$, Y $[20\bar{2}0]$, e Z $[0001]$ do quartzo, havendo três eixos Y formando ângulos de 120° entre eles, e da mesma forma três eixos X, igualmente a ângulos de 120°.

Com relação a terceira região de crescimento denominada +X, este teve seu crescimento iniciado no vértice do corte em “V”, entre as duas regiões, -X' e -X''. De maneira geral, em todos os cortes em “V”, esta região +X, apresenta grande quantidade de discordâncias, originadas em sua maioria na superfície do vértice dos corte. A metodologia empregada para determinação das dimensões dos setores que apresentaram-se na reconstituição dos entalhes, foi baseada no dimensionamento de cada setor na direção de maior velocidade de crescimento. A medição dos setores de crescimento -X e -X'', foram determinadas através da distância da interface da semente com a maior dimensão na direção de crescimento. A comparação entre o desenvolvimento de crescimento dos setores +X, -X' e X'', que reconstituíram os entalhes em “V” é mostrado na figura 55. Nela pode-se verificar que para o setor +X, o ângulo de 25° mostrou maior desenvolvimento em relação aos demais entalhes. Para os setores -X' e -X'', o ângulo de

55°, destacou-se como o de maior velocidade de desenvolvimento. Deste modo, nas condições empregadas neste estudo, o ângulo de 25° tornou-se o mais recomendável para o emprego numa eventual necessidade de retirada de uma região da semente contendo um defeito tipo geminado elétrico (“Dauphiné twin”).

Na figura 56, foi mostrado a velocidade de desenvolvimento para dois casos de sementes contendo entalhes em “V” de 60°: (a) semente confeccionada com apenas um entalhe em “V” de 60°, crescida em uma autoclave de produção comercial; (b) semente contendo cinco entalhes em “V”, dentre eles um de 60°, crescida em uma autoclave de pesquisa com dimensões reduzidas. O resultado indicados no gráfico não podem ser comparados diretamente, uma vez que os parâmetros das condições de crescimento, diferenciaram para cada processo de crescimento das sementes. Assim os valores indicados na tabela, apontam apenas as dimensões de crescimento de cada semente.

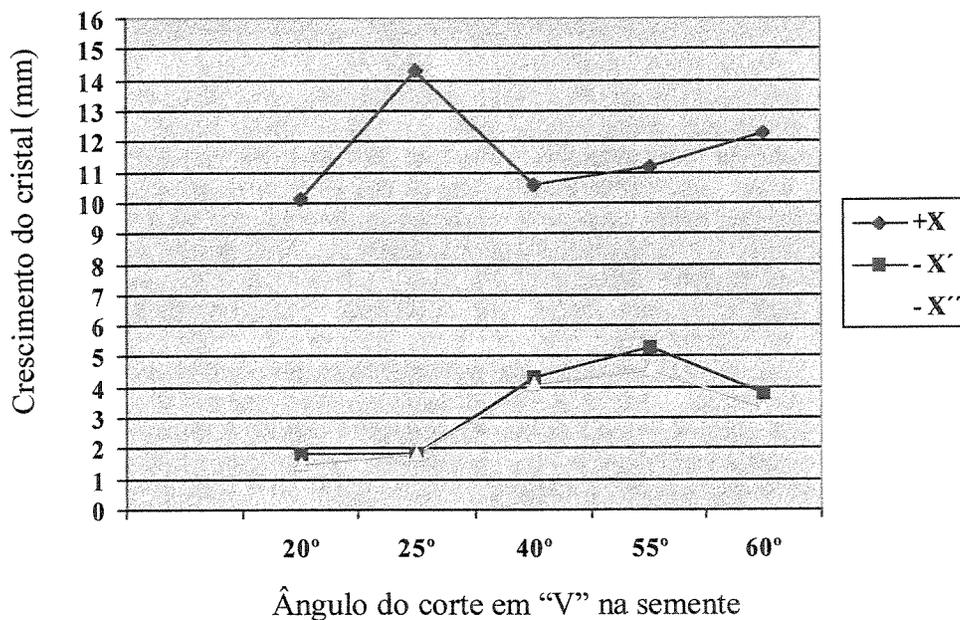
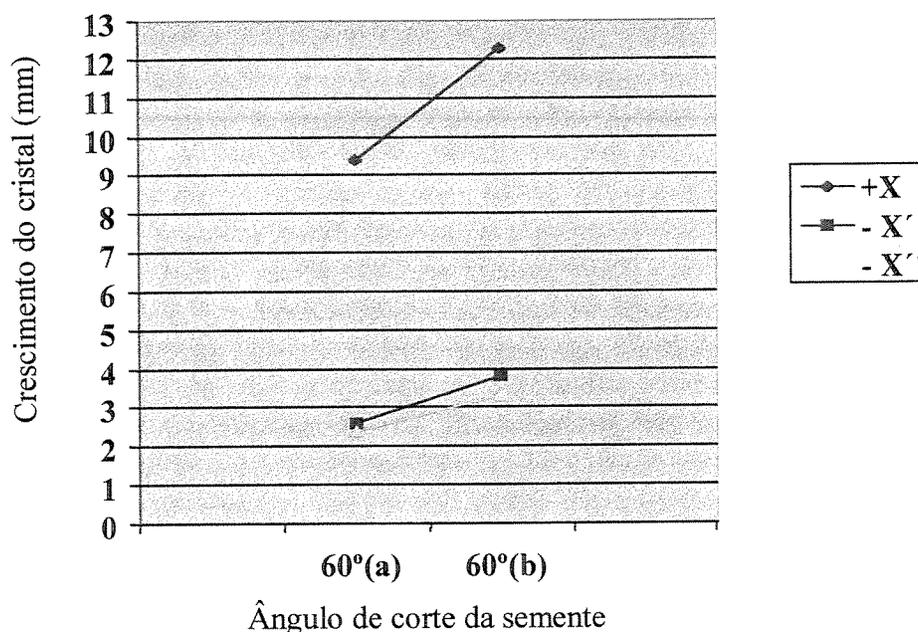


Figura 55. – Gráfico comparativo de velocidades de crescimento em relação ao ângulo de corte para os setores de crescimento +X, -X' e -X''.



60°(a) – Semente com apenas um entalhe em “V” confeccionado.
 60°(b) – Semente contendo vários entalhes em “V”.

Figura 56. – Gráfico comparativo entre os cortes em “V”, com ângulo de 60°, realizados em diferentes sementes: (a) semente confeccionada com apenas um entalhe em “V” de 60°, crescida em uma autoclave de produção comercial; (b) semente contendo cinco entalhes em “V”, dentre eles um de 60°, crescida em uma autoclave de pesquisa com dimensões reduzidas.

4.3.1 – Semente confeccionada com um único corte em “V” de 60°

Esta semente foi confeccionada com o propósito de avaliarmos os efeitos da profundidade de corte do entalhe em “V”, sobre o crescimento dos setores que compõe a regeneração da parte extraída da semente. Dessa forma, observa-se (Figura 57 e 58) que surgiram três setores, aqui denominados de +X, -X' e -X'', que iniciaram a recomposição do entalhe realizado na semente. O setor denominado +X, constata-se a presença de algumas linhas de discordâncias e uma dimensão de setor na direção X de aproximadamente 10 mm, o que indica uma taxa de crescimento na direção +X de ~ 0,2 mm/dia. Nos setores denominados de -X' e -X'', pode-se

visualizar a presença de várias estrias de crescimento, o que indica que ocorreram flutuações nas condições de crescimento, além disso, linhas de discordâncias também podem ser constatadas neste setor. Estes defeitos do tipo linhas de discordâncias, tem origem intimamente relacionadas às inclusões sólidas adquiridas por estes setores durante o processo de crescimento. A dimensão de crescimento do setor $-X'$ foi de 2,25 mm e para o setor $-X''$ foi de 2,7 mm.

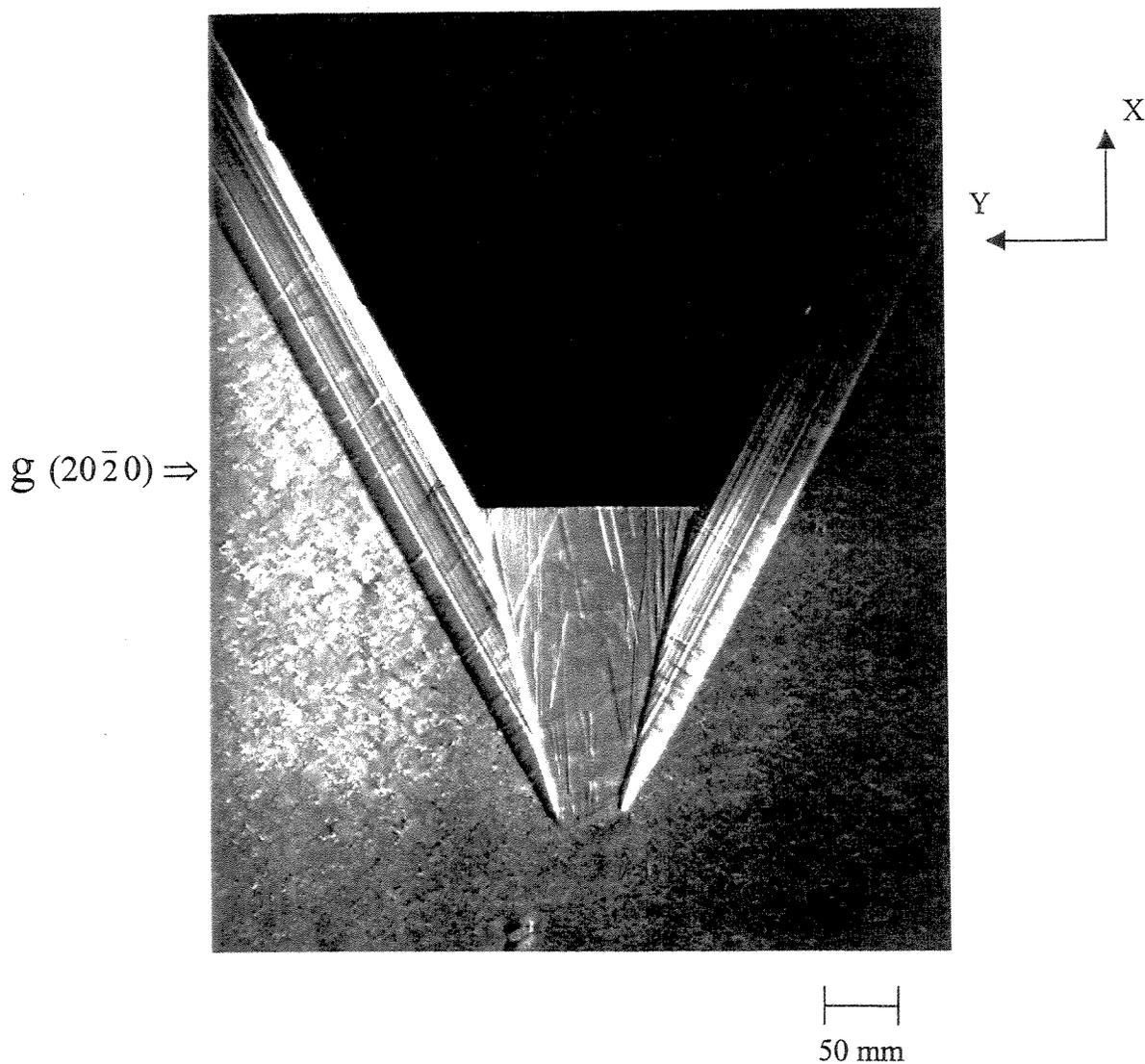


Figura 57. - Topografia da semente contendo um único entalhe em "V" de 60°.

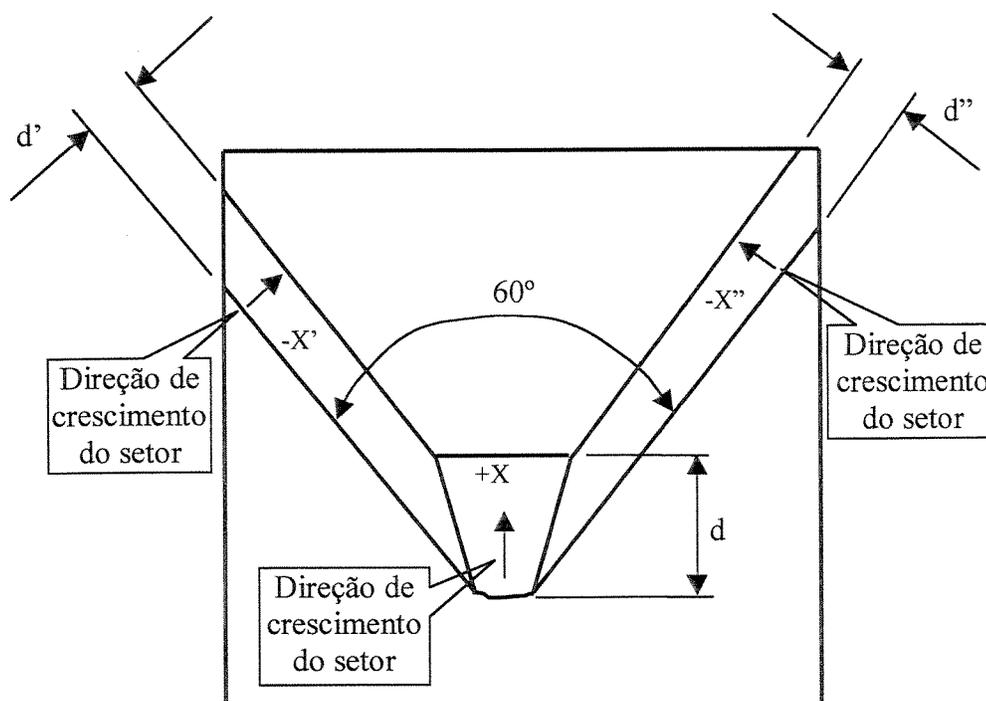


Figura 58. - Desenho esquemático do crescimento dos setores +X, -X' e -X'', onde: (d) dimensão avaliada do setor +X; (d') dimensão avaliada do setor -X' e (d'') dimensão do setor -X''.

4.3.2 – Corte em “V” de 20°

O preenchimento deste do entalhe em “V” de 20°, pelos setores +X, -X' e -X'', ocorreu quase que completamente, como pode ser comprovado pela imagem topográfica da figura 59. Nela pode-se observar o desenvolvimento do setor +X, a partir do vértice formado pelo entalhe em “V”. Neste setor, o crescimento na direção X, foi de aproximadamente de 10 mm no período de 39 dias da fase de crescimento, perfazendo desta forma uma taxa média de crescimento de 0,26 mm/dia. No setor -X', as estrias de crescimento estão presentes, evidenciando a ocorrência de variações das condições hidrotérmicas, sua dimensão crescida foi de 1,35 mm. Para o setor

$-X''$, a taxa média de crescimento foi de 1,8 mm e sua textura mostra-se diferenciada em relação ao setor $-X'$, pela existência de muitas inclusões sólidas depositadas neste setor, o que gerou muitos defeitos como linhas de discordâncias. A ocorrência de inclusões sólidas somente neste setor é explicada em função da posição em que foi fixada a semente no “rack” para o crescimento hidrotérmico. A posição em que ficou fixada a semente privilegiou a superfície que deu origem ao setor $-X'$ e deixou exposto o setor $-X''$, uma vez que a superfície que originou este setor ficou posicionada na horizontal, fazendo com que as inclusões sólidas transportadas pelas correntes de convecção da solução fluida, se depositassem neste setor por ação da força de gravidade.

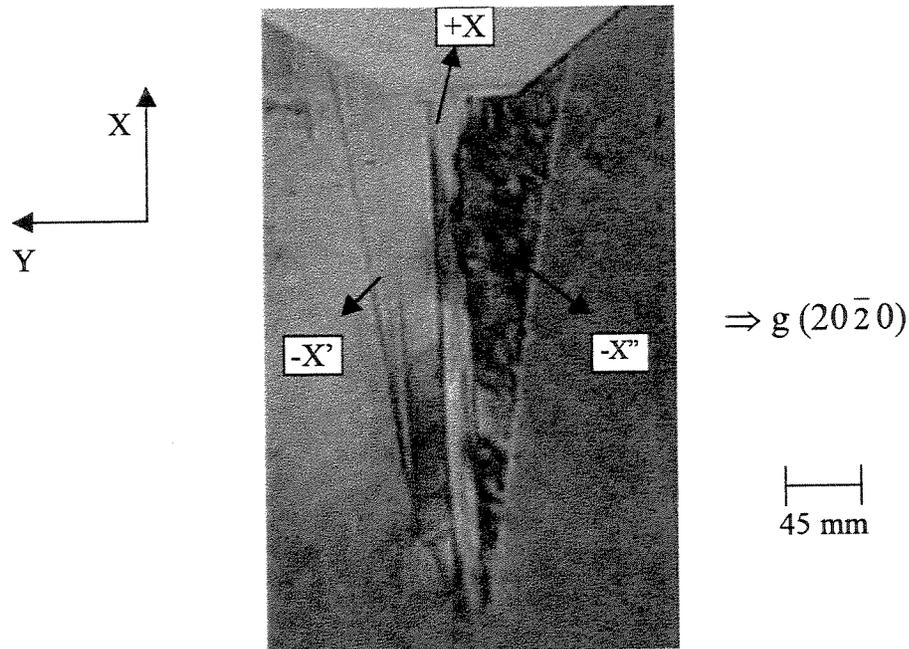


Figura 59. – Imagem topográfica do cristal crescido com entalhe em “V” de 20°.

4.3.3 – Corte em “V” de 25°

Na figura 60, é mostrado a topografia do cristal obtido com entalhe em “V” de 25°, nela pode-se observar a presença de três setores +X, -X’ e -X”, que preencheram completamente o corte realizado na semente. No setor +X (Figura 61), onde está localizado a parte central do corte, o início de seu crescimento aconteceu a partir do vértice formado pelo corte, sua textura indica a presença de linhas de discordâncias, algumas delas provenientes do setor -X”, que ultrapassaram toda a extensão do setor -X” e atingiram o setor +X, mudando sua linha de trajetória e se desenvolvendo neste setor. A taxa de crescimento deste setor indica que no período de 45 dias ocorreu um crescimento médio de 0,3 mm/dia. No setor -X’, observa-se várias estrias de crescimento, característica típica deste setor. A taxa de crescimento deste setor foi de 1,8 mm. No setor -X”, a textura indica a presença de defeitos cristalinos gerados em sua maioria por inclusões sólidas, adquiridas durante o processo de crescimento. A causa da ocorrência de inclusões sólidas somente neste setor tem a mesma explicação dada para o caso anterior do corte de 20°, ou seja, a posição de fixação da semente no suporte, fez com que este setor ficasse totalmente exposto a captação de partículas sólidas transportadas pelas correntes de convecção da solução de crescimento. A taxa de crescimento deste setor também foi de 1,8 mm, como ocorrido no setor -X’.

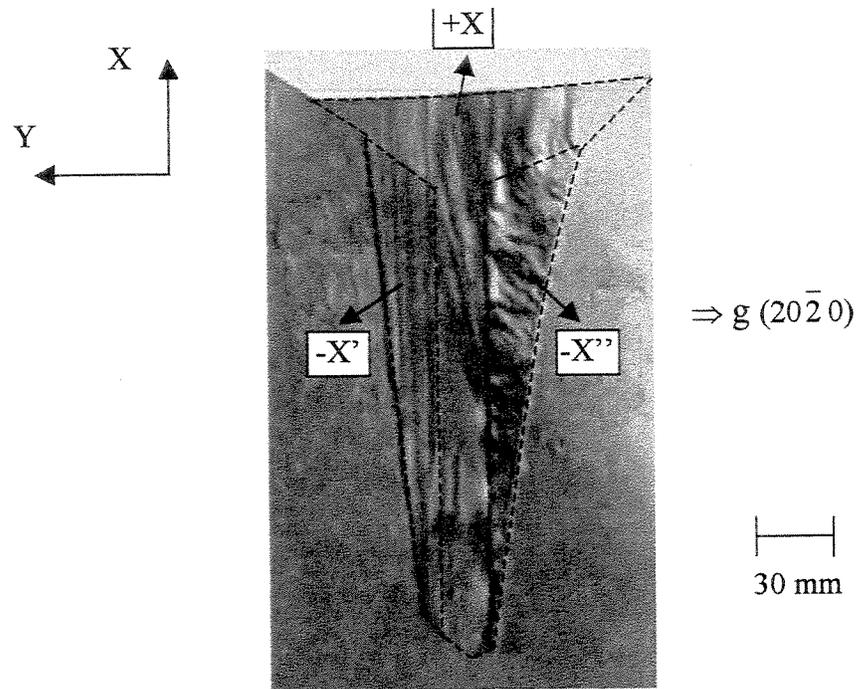


Figura 60. – Topografia do entalhe em “V” de 25°.

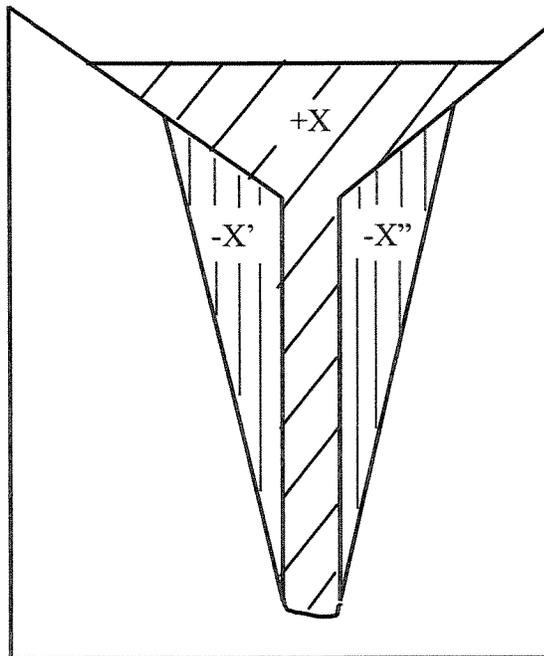


Figura 61. – Desenho esquemático do preenchimento do entalhe em “V” de 25°.

4.3.4 – Corte em “V” de 40°

A observação diferenciada deste setor fica por conta da pequena dimensão de crescimento do setor +X (Figura 62), quando comparado com os demais cortes em “V”, vistos até aqui. A taxa médio de crescimento na direção +X, foi de 0,2 mm/dia. No setor -X', a taxa média de crescimento foi de 4,05 mm, enquanto que para o setor -X'', a taxa média de crescimento também foi de 4,05 mm, para um período de 39 dias.

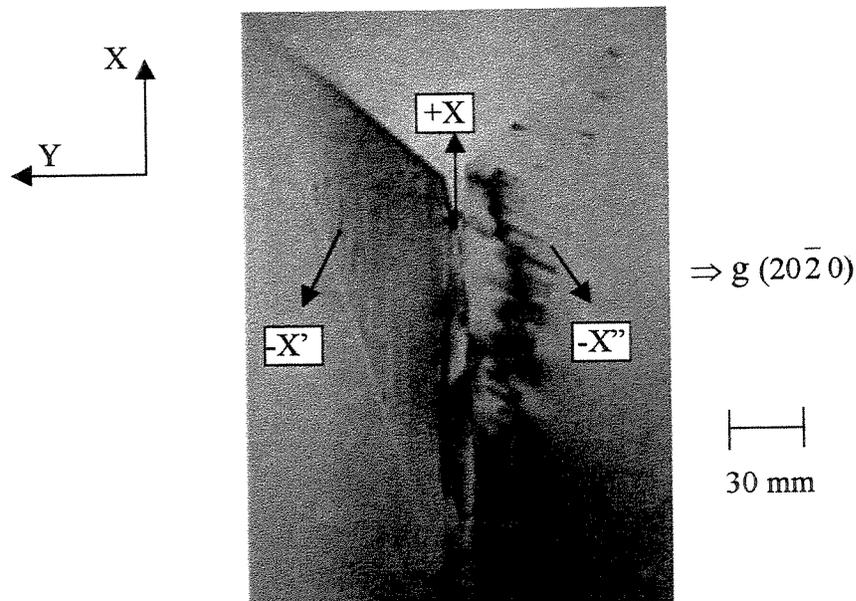


Figura 62. – Topografia do cristal crescido em semente com entalhe em “V” de 40°.

4.3.5 – Corte em “V” de 55°

Na imagem topográfica da figura 63, é mostrado o preenchimento do corte em “V” com ângulo de 55°, realizado na semente, pelos setores +X, -X’ e -X”. No setor +X, a taxa média de crescimento do setor +X foi de 0,24 mm/dia, para o período de 39 dias de crescimento. No setor -X’, algumas linhas de discordâncias são verificadas, fato que diferencia este setor dos demais setores -X’, mostrados anteriormente, enquanto que a taxa de crescimento deste setor foi de 4,95 mm. Para o setor -X”, uma grande quantidade de defeitos cristalinos é mostrada na imagem. A origem desses defeitos é semelhante ao mecanismo explicado para os setores -X” vistos anteriormente. A taxa média de crescimento deste setor foi de 4,5 mm.

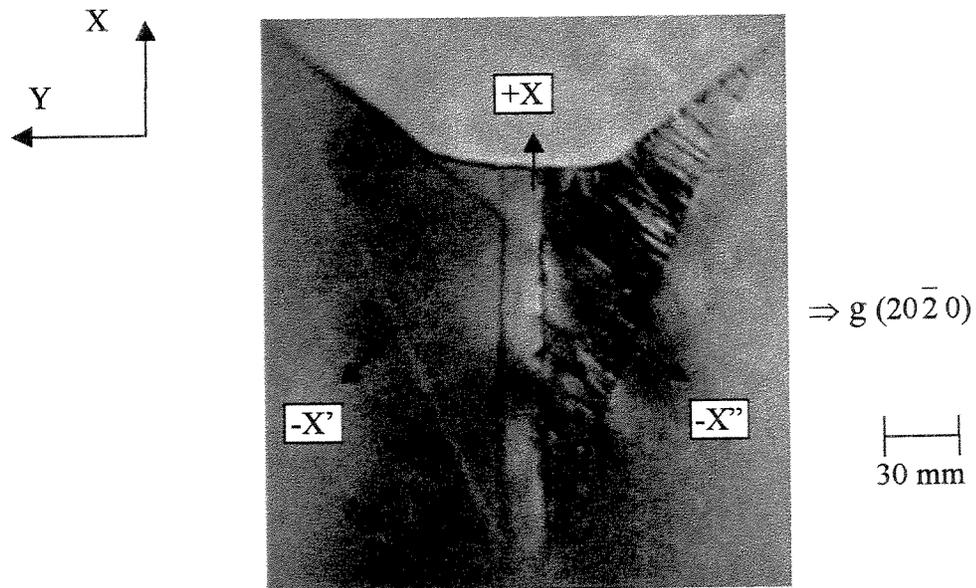


Figura 63. – Imagem topográfica do corte em “V” de 55°.

4.3.6 – Corte em “V” de 60°

Na topografia da figura 64, é mostrado os setores de crescimento +X, -X' e -X'', que fizeram o preenchimento parcial do corte em “V” de 60° realizado na semente. No setor +X, a taxa média de crescimento foi de 0,27 mm/dia, enquanto que para o setor -X', o crescimento médio foi de 3,6 mm e para o setor -X'', a taxa média de crescimento foi de 3,15 mm, para um período de 39 dias de crescimento hidrotérmico.

Ao contrario do que se esperava, para o entalhe em “V” de 60°, a velocidade de crescimento nas direções +X, -X' e -X'', não é a maior, muito embora, as faces -X estejam totalmente alinhadas com as direções de crescimento dos setores -X' e -X''.

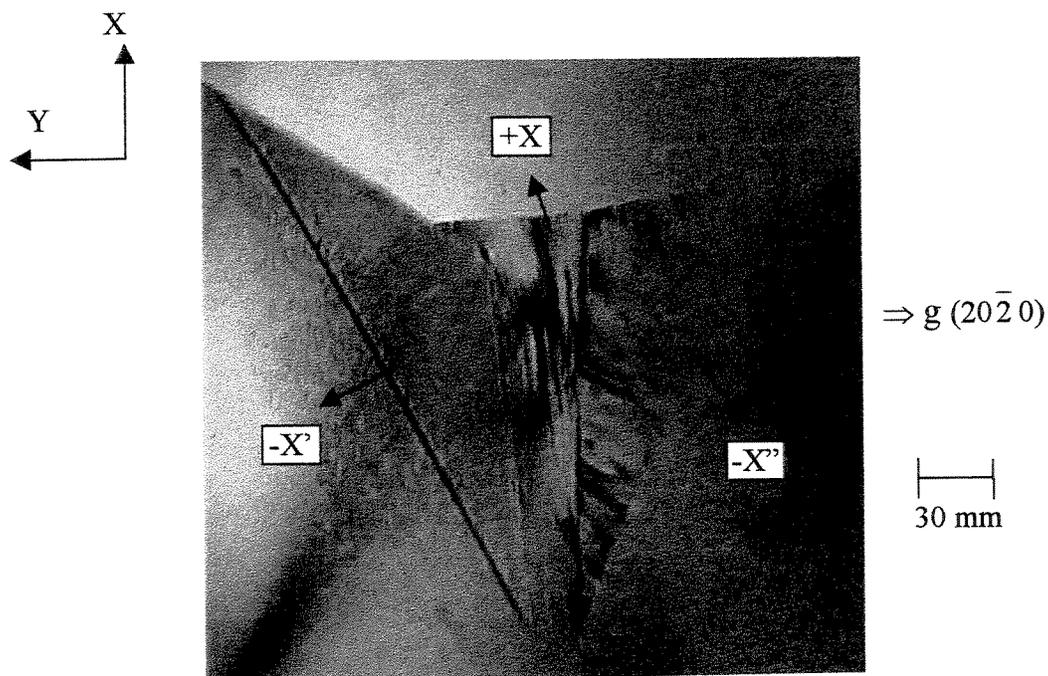


Figura 64. – Imagem topográfica do cristal crescido em semente com entalhe em “V” de 60°.

Capítulo 5

5.1 – Conclusões

Por meio dos resultados obtidos no presente estudo com cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes com geometrias especiais de corte, chegamos as seguintes conclusões:

As sementes confeccionadas com cortes em “V” consecutivos, tanto com um, dois e três cortes, mostraram novas regiões de crescimento e principalmente que a densidade de discordâncias na região de crescimento Z, diminuiu sensivelmente, como é o caso da semente com três entalhes em “V” e 30 discordâncias/cm², na qual observa-se que a região +Z sofreu um aprimoramento efetivo no número de linhas de discordâncias propagadas da semente para o cristal, e podendo-se também observar o mecanismo de eliminação destes defeitos. No entanto, as topografias também mostraram o surgimento das regiões, aqui denominadas α , que tiveram origem na extremidade da interface entre as regiões A e B, decorrente do entalhe em “V” na direção Z. Por algumas vezes, essas regiões α não se mostraram de forma nítida, tomando o seu lugar na maioria das vezes, um defeito tipo linha de discordâncias, que se propagou para o interior da região +Z. Supõem-se que estes tipos de defeitos foram originados pela rusticidade do acabamento, tanto do vértice do corte em “V”, quanto das superfícies formadas pelos cortes.

Para as sementes confeccionadas com furos diâmetros de 5, 10 e 20 mm, o processo de crescimento para reconstituição ou “cicatrização”, desta região mostrou-se bastante eficiente. O mecanismo de fechamento do furo, ocorreu em função do crescimento prioritário dos planos R e r, e para os furos de 10 e 20 mm de diâmetro foi possível identificar mais dois setores $-X$ e $+X$. O fechamento completo do furo para um tempo de crescimento de 45 dias, foi constatado na semente que continha o furo de 5 mm de diâmetro, fato que ocorreu em função da menor dimensão deste diâmetro, muito embora, restasse ainda uma porção não preenchida com o crescimento do cristal, localizada na região central do cristal, atravessando a semente. Nas sementes com 10 e 20 mm de diâmetro, após o período de 45 dias, restou um canal na parte central da semente, que possivelmente seria preenchido com um tempo mais prolongado de crescimento hidrotérmico

As sementes contendo entalhes em “V” de 20° , 25° , 40° , 55° e 60° , com os vértices na direção $+X$, indicaram para este estudo e sob estas condições que o ângulo mais favorável a regeneração do corte, foi o de 25° . Este resultado abre perspectivas para novos experimentos, utilizando outros ângulos e novas condições de crescimento. Assim estas técnicas, poderão ser fundamentais, para o melhor aproveitamento dos recursos quartzíferos do país, abrindo oportunidade para o emprego de blocos de quartzo de qualidade inferior, que até então, não poderiam ser utilizados na preparação de sementes para quartzo sintético [72], além de promover o aprimoramento da perfeição cristalina, diminuindo ou mesmo eliminando os defeitos como linhas de discordâncias e geminados.

Capítulo 6

6.1 – Sugestões para a continuidade de outros trabalhos

Em face da grande potencialidade da aplicação tecnológica dos conhecimentos a respeito de sementes para crescimento de quartzo sintético, são de grande valia a ampliação das pesquisas a respeito deste assunto. Para o prosseguimento dos estudos a respeito de sementes confeccionadas com vários cortes em “V” de 90°, seria de grande interesse para comparação e análise de resultados, a obtenção de sementes com diferenciados ângulos dos cortes em “V”, por exemplo: 60°, 70° e 80°, além de um apurado acabamento superficial em todo o perímetro do corte em “V”. Para o estudo das sementes contendo furos circulares, seria importante a realização de novos estudos com sementes contendo furos de diferentes dimensões, por exemplo: 8, 15, 25, 30 e 35 mm. Para as sementes contendo vários cortes em “V” em uma única sementes, poderiam ser confeccionadas sementes com entalhes em “V” de valores como 15°, 30°, 45°, 50°..., de modo que novos valores seriam obtidos para comparação com os resultados dos estudos realizados até o momento. Além destas inovações, seria de grande valia também a utilização de radiação síncroton de alta energia e elevada brilhância, como por exemplo, o SPring-8, onde o “beamline BL28B2”, é apropriado a realização de experimentos relacionados a topografia de raios-X. Neste “beamline”, a faixa de energia pode atingir de 5 à 30 keV, superando em aproximadamente

quatro vezes a energia do fóton de raios-X disponível na fonte empregada neste estudo (~8 keV). Uma das vantagens deste aparato estaria relacionado ao aumento da espessura da amostra, que neste estudo foi de aproximadamente 300 μm (para o valor de $\mu t \sim 3$, sendo μ , o coeficiente de absorção linear do material, e t , a espessura da amostra), e na eventual utilização do SPring-8, a barra inteira de quartzo sintético poderia ser analisada, numa única exposição, o que aumentaria a quantidade de eventos observados em duas ordens de magnitude.

Referências Bibliográficas

- [1] Frondel, Clifford, "The System of Mineralogy", New York: John Wiley & Sons, 7th Edition, 1962.
- [2] Cady, W.G., "Piezoelectricity, An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomina in Crystals", Dover Publ. Inc., New York, vol 1, 1964.
- [3] Ballman, A.A., and Laudise, R.A., "Hydrothermal Growth, The Art and Science of Growing Crystals", Ed. J.J. Gilman, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963, p. 231.
- [4] Taki, S., in Progress in Crystal Growth and Characterzation of Materials, vol 23, Pergamon Press ,1992, p. 313-339.
- [5] Shinohara, A.H., and Suzuki, C.K., "Study of S-and ξ -Bar Synthetic Quartz by X-Ray Topography" International Frequency Control Symposium, 1996, p. 71-77.
- [6] Argonz, R.; "Estudo do processo de eliminação de "Etch-Channels" por eletrodifusão em quartzo sintético", Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, FEM, 1996, p.130.
- [7] Suzuki, Carlos, K.; Zhang, X.W.; Ando, M.; Yoda, Y.; Kikuta, S., Hamaguchi, K.; Nagai, K. and Taki, S., "Synchrotron Radiation Topography of Thick Swept Quartz", Proceeding of the 1995 IEEE International Frequency Control Symposium, 1995, p. 679-684.

- [8] Farias, C. R. L.; Silveira, C. R.; Takiya, S.; Kiss, J. e Suzuki, C. K.; “Crescimento e aprimoramento da junção de sementes em quartzo sintético”, Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, maio de 1987, p. 373-387.
- [9] Chernov, A. A. and Dimitrov, V. S., “Interaction between dislocation and cellular front of crystallization”, J. Crystal Growth, 96, 1989, p. 304.
- [10] Suzuki, C. K., Farias, C.R.L., Takiya, S. M., Kiss, J., "Tecnologia de Sementes para Quartzo Sintético", Cerâmica 32 (202), 1986, pp. 303-306.
- [11] Suzuki, C.K., and Torikai, D., "Estudo de Sementes para Quartzo Sintético" Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campinas – SP, dezembro, v.1, 1988, p.436-438.
- [12] Suzuki C., Farias C., Iwasaki F.- “Estudo da cristalinidade de um cristal de quartzo por topografia de raio X” . Cerâmica, 32 (202), Nov., 1986, p. 297 - 302.
- [13] Yoshimura J., Koishi Y. and Suzuki C. - “An X-Ray Topographic Study of The Growth Textures of Natural Beryl Crystals”. J. Cryst. Growth 73, 1985, p. 275 - 288.
- [14] Shinohara, Armando, H.; Zampieri, Paulo, R. and Suzuki, Carlos, K.; "Novel Technique for Fast X Growth in Synthetic Quartz", Proceeding of the 1998 IEEE International Frequency Control Symposium, 1998, aceito para publicação.
- [15] Shinohara, Armando, H.; Iano, M. C.; Daidoji, S.; Suzuki, C. K. and Mikawa, Y.; “Characterization of Low Dislocation Synthetic Quartz Crystal Grown from a Highly Distorted Seed by X-ray Topography”, IEEE International Frequency Control Symposium, 1999, aceito para apresentação.
- [16] Suzuki, C. K.; Tanaka, M. S.; Torikai, D. ; Iwasaki, F.; Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, vol II, 1995, p. 814-819.
- [17] Suzuki, C. K.; Iwasaki, F. e Iwasaki, H.; “Influencia da impureza de alumínio na fabricação do quartzo sintético estudado por topografia e goniometria de raios-X”, Cerâmica, 32 (202), 1986, p. 262-268.
- [18] Hummel, D. C. A.; Iwasaki, H.; Iwasaki, F. e Suzuki, C. K.; “Determinação de Densidade de Lascas de Quartzito”, 29º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Criciúma, Abril de 1985.
- [19] Edital – Quartzo Matéria-Prima do Futuro – Caderno de Mineração (2) – Dirigente Construtor 21 (6), junho 1985.
- [20] Iwasaki, F.; Hummel, D. C. A; Suzuki, C. K. e Iwasaki, H.; “Caracterização de lascas de quartzo para industrias de Alta Tecnologia . Parte I: Estudos por difração de raios-X”, Cerâmica, 32(202), 1986, p. 227.

- [21] Iwasaki, F.; Iwasaki, H. and Suzuki, C. K.; "Purification of quartz grown by hydrothermal method", Japan, J. Appl. Phys., 28, 1989, p. 68-72.
- [22] Iwasaki, F.; Shinohara, A. H.; Iwasaki, H. e Suzuki, C. K.; "Effect of impurity segregation on crystal morphology of Y-bar synthetic quartz", Japan, J. Appl. Phys., 29, 1990, p. 1139-1142.
- [23] Iano, M. C; Shinohara, A. H. e Suzuki, C. K.; "Origem do quartzo natural bi-terminado: um estudo por topografia de raios-X", 13^a Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, dezembro de 1998.
- [24] Muller, R. O.; "Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence", Plenum Publishing Corporation, New York, USA, 1972.
- [25] Jenkins, R. and De Uries, J. L.; "Worked examples in X-ray spectrometry", N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, 1970.
- [26] Weissmann, S.; Balibar, F. and Petroff, J. F.; "Applications of X-ray topographic methods to materials science", Plenum Press, New York, USA, 1984.
- [27] Tanner, B. K., "X-Ray Diffraction Topography", Oxford: Pergamon Press, 1976.
- [28] Brice, J.C., "Crystals for Quartz Resonators", ver. Modern Phys., 1985, 57(1), p. 1050.
- [29] Cullity B. D. - "Elements of X-Ray Diffraction". Second Edition, Addison – Wesley Publishing Company, INC. USA, cap. 4.
- [30] Bottom, Virgile, "introduction to Quartz Crystal Unit Design", New York, NY, Van Nostran Reinhold Company, 1982.
- [31] Roedder, E., "Fluid Inclusions", Reviews in Mineralogy, Vol. 12, Mineralogical Society of America, Michigan, 1984.
- [32] Kohra, K.; Hashizume, H. and Junichi, Yoshimura, "X-Ray Diffraction Topography Utilizing Double-Crystal Arrangement of (+,+) or Non-parallel (+,-) Setting", Jpn. J. Appl. Phys., 9(9), 1970, p. 1029.
- [33] Zarka A., Clastre J. and Bideau P. J.- "Etude des Défauts de Croissance dans des Monocristaux Naturels de Quartz." J. Appl. Cryst 13, 1980, p. 50-57.
- [34] Scandale E. and Stasi F. - "Growth Defects in Quartz Druses <a> Pseudo-Basal Dislocations". J. Appl. Cryst., 18, 1985, p. 275 - 278.
- [35] Heising, R. A.; "Quartz Crystals for Electrical Circuits", Van Nostrand, Princeton – New Jersey, 1946, p. 145.

- [36] Gualtieri, J.G.; Proceed. Of the 39th Annual Frequency Control Symposium, IEEE cat. No. 85CH2186-5, 1985, p. 247-254.
- [37] Suzuki, C. K.; Shinohara, A. H.; Oliveira, U. H. R.; Takiya, S. M. and Kiss, J.; Proc. 40th Ann. Symp. Freq. Control, Philadelphia, 1986 (IEEE, N.J.) p. 47.
- [38] González-Mañas, M; Caballero, A., M.; Capelle, B. and Epelboin, Y., “Study of Brazil Twin Boundaries in Synthetic Quartz by means of Simulations of X-ray Topographs”, J. Appl. Cryst. 26, 1993, p.122-127.
- [39] McLaren, A., C. and Phakey, P., P., “Diffraction Contrast from Dauphiné Twin Boundaries in Quartz”, Phys. Stat. Sol., 31, 1969, p. 723.
- [40] Brice, J. C., “ Quartz resonators”, Phys. Educ. 16, 1981, p. 162.
- [41] Brice, J.C., “ The especification of quartz piezoelectric devices” , Proc. Annu. Freq. Control Symp. 38, 1978, p. 487.
- [42] Brice, J. C. and Cole, A. M., “ The characterization of synthetic quartz by using infrared absorption” , Proc. Annu. Freq. Control Symp. 32, 1978, p. 1.
- [43] Chernov, A. A., “Stability of faceted shapes”, J Crystal Growth, 24, 25, 1974, p. 11.
- [44] Chakraborty, D., “Impurity content of synthetic quartz single crystals”, J. Crystal Growth, 36, 1976, p. 188.
- [45] Chakraborty, D. and Lehmann, G., “On the structure and orientations of hydrogen defects in natural and synthetic quartz”, Phys. Status Sol., (a) 34, 1976, p. 467.
- [46] Gordienko, L. A., Miuskov, V. F., Khadzhi, V. E. and Tsinober, L.I., “Hydrothermal Growth of Large Dislocation-Free Crystals of Quartz”, Sov. Phys. Crystallography, 14(3), 1969, p. 454.
- [47] Hosaka, M. and Taki, S., “Hydrothermal Growth of Quartz Crystal in Pure Water”, Proc. Ist. Intern. Symp. Hydrothermal Reac., 1982, p. 411.
- [48] Hosaka, M. and Taki, S., “Hydrothermal Growth of Ametist and Citrine in NaCl and KCl Solutions”, J. Crystal Growth, 64, 1983, p. 572.
- [49] Hosaka, M. and Taki, S., Nagai, K. and Asahara, J., “Synthetic Quartz Crystals Growth in NaCl, KCl Solutions and Pure Water, and their Low Temperature Absorption”, Proc. Annu. Freq. Control Symp., 35, 1981, p.304.
- [50] Mikawa, Y., Hatanaka, M. and Banno, Y., “New Technique to Decrease Dislocations in Synthetic Quartz Crystal”, IEEE International Frequency Control Symposium, 1999, aceito para apresentação.

- [51] Leite, R. C. C., Szulc, A., Lemos, C. R., Machado, E. and Arcoverde, W. L., “Quartzo: Da magia as Fibras Opticas”, Ed. Livraria Duas Cidades, 1992.
- [52] Ballman, A. A. and Laudise, R. A., “Hydrothermal Growth”, editado por Gilmar, J. J., John Wiley & Sons, Inc., New York, cap. 13, 1963, p. 231-251.
- [53] Suzuki, C. K., “Integrated Quartz Cycle Processing and Sustainable Development”, Proceeding of the First Workshop on QITS, 1998, p. 13-20.
- [54] Suzuki, C. K., Zampieri, P. R., Shinohara, A. H., Kakuno, E. M. e Cusatis, C., “Imagens de defeitos cristalinos em quartzo sintético por topografia de raios-X”, Proceeding do 13° CBECIMAT, 1998.
- [55] Yoshimura, J. and Konra, K., “Studies on growth defects in synthetic quartz by X-ray topography”, J. Crystal Growth, 33, 1976, p. 311.
- [56] Brice, J. C., “The growth of insulating crystals”, Rep. Prog. Phys. 40, 1977, p. 567.
- [57] Yasuda, T. and Sunagawa, I., “X-ray topography study of quartz crystals twinned according to Japan twin law”, Phys. Chem. Minerals, 8, 1982, p. 121.
- [58] Toyocom. Analytical evaluation of toyo quartz, Technical Bulletin C-4, Oct. 10, 1974.
- [59] Zarka, A., Lin, L. and Buisson, M., “Influence de La germe sur La densité de dislocations produites lors de La croissance de qurtz de synthese”, J. Crystal Growth, 57, 1982, p. 466.
- [60] Spencer, W. J. and Haruta, K., “Defects in synthetic quartz”, J. Appl. Phys. 37(2), 1966, p. 549.
- [61] Spencer, W. J. and Smith, W. L., “Defects in natural quartz”, J. Appl. Phys. 37(7), 1966.

- [62] Sebastian, M. T., Zarka, A. and Capelle, B., "A new X-ray topographic defect contrast on swept quartz crystal", *J. Appl. Cryst.* 21, 1988, p. 326.
- [63] McLaren, A. C., Osborne, C. F. and Saunders, L. A., "X-ray topographic study of dislocations in synthetic quartz", *Phys. Stat. Sol. (a)* 4, 1971, p. 235.
- [64] McLaren, A. C., Rechford, J. A., Griggs, D. T. and Christie, J. M., "Transmission electron microscope study of Brazil twins and dislocations experimentally produced in natural quartz", *Phys. Stat. Sol.*, 19, 1967, p. 631.
- [65] Barns, R. L., Freeland, P. E., Laudise, R. A. and Patel, J.R., "Dislocation free and low-dislocation quartz prepared by hydrothermal crystallization", *J. Crystal Growth* 43, 1978, p. 676.
- [66] Armington, A. F. and Balascio, J. F., "The growth of high quality quartz in commercial autoclaves", *Proc. Annu. Freq. Control Symp.*, 39, 1985, p. 230.
- [67] Halliburton, L. E., Koumvakalis, M. E. and Martin, J. J., "Ratiation effects in crystalline SiO_2 : The role of aluminum", *J. Appl. Phys.* 52(5), 1981, p. 3565.
- [68] Martin, J. J., "Aluminum-related acoustic loss in AT-cut quartz crystals", *J. Appl. Phys.* 56(9), 1984, p. 2536
- [69] Armington, A. F. and Larkin, J. J., "The grow of high purity, low dislocation quartz", *J. Crystal Growth*, 71, 1985, p. 799.
- [70] Armington, A. F., Bruce, J. A., Halliburton, L. E. and Markes, M., "Defects induced by seed orientation during quartz growth", *J. Crystal Growth*, 49, 1980, p. 739.
- [71] Arnaold, G. W. Jr., "Defects in natural and synthetic quartz", *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 1960, p. 306.

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

SEÇÃO CIRCULANTE

- [72] Asahara, J., Yasada, E., Takasawa, K. and Kita, K., "Influences of the inclusions in synthetic quartz crystal on the electrical characteristics of quartz crystal resonator", Proc. Annu. Freq. Control Symp., 29, 1975, p. 211.
- [73] Augustine, F. and Hale, D. R., "Topography and etch patterns of synthetic quartz", J. Phys. Chem. Solids, 13, 1960, p.344.
- [74] Authier, A., "X-ray topography as a tool in crystal growth studies", J. Crystal Growth, 13/14, 1972, p. 34.
- [75] Balascio, J. F. and Armington, A. F., "Developmental results for the production of high quality quartz", Proc. Annu. Freq. Control Symp., 40, 1986, p. 70.
- [76] Barns, R. L., Freeland, P. E., Laudise, R. A., Simpson, E. E. and Kroupa, K. M., "Production and perfection of "z"-face quartz", J. Crystal Growth, 34, 1976, p. 189.
- [77] Dietrich, B., Hartwing, J., Christoph, A. and Holzer, G., "X-ray diffraction contrast of section topography by extended lattice deformations", Phys. Stat. Sol. (a), 63, 1981, p. 511.
- [78] Dietrich, B., Hartwing, J., Holzer, G. and Kittner, R., "R-Curved X-ray trajectories in nonperfect crystals-Z", Naturforsch, 37(a), 1982, p. 638.
- [79] Fenner, C. N., "the stability relations of silica minerals", Am. J. Sci., 36(4), 1913, p. 331.
- [80] Flicstein, J. and Schieber, M., "Microsegregation of impurities in hydrothermally-grown quartz", J. Crystal Growth, 8, 1971, p. 157.
- [81] Fraser, D., "Impurity and anelasticity in crystalline quartz", editado por Mason, W.P., Academic Press, New York and London, 1968, p. 59.

- [82] Gerretsen, J., Paterson, M. S. and McLaren, A. C., "The uptake and solubility of water in quartz at elevated pressure and temperature", *Phys. Chem. Minerals*, 16, 1989, p. 334.
- [83] Godbeer, W. C. and Wilkins, R. W. T., "The water content of a synthetic quartz", *Am. Mineral*, 62, 1977, p. 831.
- [84] Gordienko, L. A., Luchnikov, V. G., Samoilovich, M. I., Khadzni, V. E., Tsinober, L. I. and Tsyganov, E. M., "Crystal Growth", 7, 1969, p. 297.
- [85] Gordienko, L. A., Miuskov, V. F., Khadzni, V. E. and Tsinober, L. I., "Hydrothermal Growth of Large Dislocation-Free Crystals of Quartz", *Sov. Phys. Crystallography*, 14(3), 1969, p. 454.
- [86] Hartwig, J., Jackel, K. H. and Lerge, V., "Simulation of Contrasts in X-ray Plane Wave Topographs of Quartz Crystals with Induced Growth Striations", *Cryst. Res. Technol.* 22(7), 1987, p. 951.
- [87] Hosaka, M., Miyata, T. and Taki, S., "Observations of Striations on Hydrothermally Grown Prism Faces of Quartz", *J. Crystal Growth*, 75, 1986, p. 473.
- [88] Johnson, C. R., "Quartz Crystal Industry Structure and Demand Forecast", 7th Quartz devices Conference and Exhibition, Eutonic Industries Association, Kansas City, MO, 1985.
- [89] Kahan, A. and Lipson, H.G., "Defects in Irradiated and Swept Quartz", *Proc. Annu. Freq. Control Symp.*, 39, 1985, p. 255.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE