

CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC QUARTZ GROWN ON I-GEOMETRIC SEED BY X-RAY TOPOGRAPHY

Abstract

In the present study, a synthetic quartz crystal grown from a special geometric Z plate seed, for convenience called I-seed, was characterized by the X-ray topographic technique. Topographic image was taken from Z-cut (0001) sample using the diffraction planes $(2\bar{0}\bar{2}0)$.

As a result, appearance of two new growth regions were observed in the $-X$ direction, which were identified as $+X$ growth region due to the trigonal structure of quartz crystal, characteristic surface texture and X-ray topographic images.

Key Words: I-geometric seed, synthetic quartz crystal, X-ray topography

semente mostrada esquematicamente na Figura 2, pois a imagem topográfica de raios-X mostra somente uma parte do cristal.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CNPq, CAPES, PROPESQ/UFPE e FAPESP.

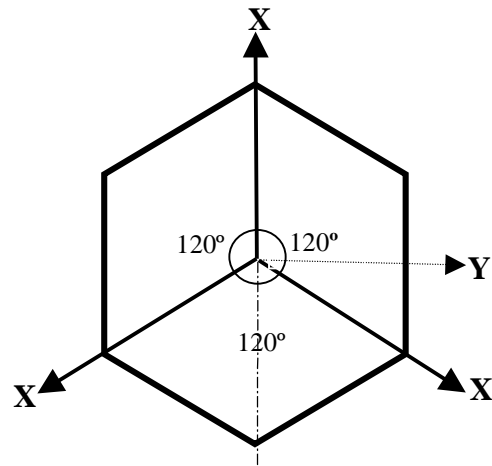
7. REFERÊNCIAS

- Barns, R.L., Freeland, P.E. Kolb, E.D., Laudise, R.A. and Patel, J.R., 1978, “Dislocation-Free and Low-Dislocation quartz Prepared by Hydrothermal Crystallization”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 43, pp.676-686.
- Bottom, V.E., 1982, “Introduction to Quartz Crystal Unit Design”, Ed. Van Nostrand Reinhold Electrical/Computer Science and Engineering Series, USA.
- Kohra, K., Hashizume, H. and Yoshimura, J., 1970, “X-Ray Diffraction Topography Utilizing Double-Crystal Arrangement of (+,+) or Non-Parallel (+,-) Setting”, *Japanese Journal of applied Physics*, Vol.9, pp.1029-1038.
- Mikawa, Y., Hatanaka, M. and Yasutaro, B., 1999, “New Technique to Decrease Dislocations in Synthetic Quartz Crystal”, *Proceedings of the 1999 Joint Meeting EFTF-IEEE IFCS*, pp.773-776.
- Shinohara, A.H. and Suzuki, C.K., 1996, “Study of S- and ξ -Bar Synthetic Quartz by X-Ray Topography”, *Proceedings of the 50th IEEE International Frequency Control Symposium, Hawaii, U.S.A.*, pp. 72-77.
- Shinohara, A.H., Iano, M.C., Suzuki, C.K. and Mikawa, Y., 1999, “Characterization of Low-Dislocation Synthetic Quartz Grown from High Distorted Seeds by X-Ray Topography”, *Proceedings of the 1999 Joint Meeting EFTF-IEEE IFCS*, pp.766-768.
- Shinohara, A.H., Iano, M.C., Suzuki, C.K. and Mikawa, Y., 2000, “New Seed Geometry for Growth of Low Dislocation Synthetic Quartz”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectric and Frequency Control*, Aceito para publicação.
- Suzuki, C.K. and Farias, C.R.L., 1986, “Tecnologia de sementes para quartzo sintético” *Cerâmica*, 32, pp.303-306.
- Tanner, B.K., 1976, “X-Ray Diffraction Topography”, Ed. Pergamon-Press, U.K.
- Taki, S. 1991, “Improvement of Growth Process and Characterization of Quartz Crystals”, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 23, pp. 313-339.
- Zarka, A., Lin, L., and Buisson, M., 1981, “Influence de la Localisation Sectorielle du Germme sur la Qualité Crystalline de Quartz de Synthèse”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.54, pp.398.
- Zarka, A., Lin, L., and Buisson, M., 1982, “Influence du Germme sur la Densité de Dislocations Produites lors de la Croissance de Quartz de Synthèse”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.57, pp.466.

de quartzo pertence, pois o plano basal ou plano (0001) apresenta uma estrutura onde eixos cristalográficos X e Y se repetem a cada 120° (Dana, 1993), como mostra o esquema da Figura 4. Outro parâmetro que confirma o crescimento do setor +X na direção -X da semente a partir do vértice é a textura superficial típica de +X. Em termos de difração de raios-X, o ângulo formado entre o eixo -X da semente mostrada na fig. 3(b) com a direção de crescimento do setor +X é em torno de 60° , que está de acordo com o sistema trigonal.

O estudo de crescimento e a caracterização de cristais de quartzo sintético a partir de semente de geometria variadas é de fundamental importância para obtenção de conhecimentos para busca de cristais de alta perfeição cristalina mesmo utilizando semente de qualidade inferior. Neste sentido, este trabalho de caracterização apresentou um novo resultado e de extrema importância tanto do ponto de vista de crescimento de cristais assim como tecnológica.

Figura 4. Esquema de um plano basal no formato hexagonal e mostrando as direções dos três eixos cristalográficos X e Y no cristal de quartzo.



5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi realizada uma análise sobre o crescimento de cristais a partir de imagens topográficas e observação de um cristal de quartzo sintético crescido a partir de semente de geometria especial, denominado por conveniência de semente-I. Como resultado, o cristal apresentou um novo setor de crescimento o qual foi identificado como o setor +X. O aparecimento deste novo setor +X está intimamente relacionado com a geometria da semente e ao sistema trigonal do cristal de quartzo.

O estudo sistemático sobre o crescimento e a caracterização de cristais de quartzo sintético a partir de semente de geometria variadas é de fundamental importância para obtenção de conhecimentos para busca de cristais de alta perfeição cristalina mesmo utilizando semente de qualidade inferior. Neste sentido, este trabalho de caracterização apresentou um novo resultado e de extrema importância tanto do ponto de vista de crescimento de cristais assim como tecnológica.

Em termos de tecnologia de quartzo sintético, o resultado é bastante interessante porque a velocidade de preenchimento do setor -X a partir de semente como a geometria do tipo I é várias vezes superior a um semente sem o vértice. Por outro lado, analisando-se a velocidade de preenchimento das regiões de crescimento +X e -X, observou-se que, mesmo com o surgimento de novo setor +X na direção -X a velocidade de preenchimento na direção +X é ainda em torno de 20% mais rápido. Esta estimativa se refere ao preenchimento da

velocidade de crescimento menor (Brice, 1972; Taki, 1991). Outro fator que tem influência na velocidade de crescimento de novas regiões em um cristal é concentração de impurezas como no caso do Al (Suzuki *et al.*, 1986). Além destas influências, a forma geométrica da semente exerce uma influência fundamental na aparição de novas regiões (Shinohara *et al.*, 1996 e 2000).

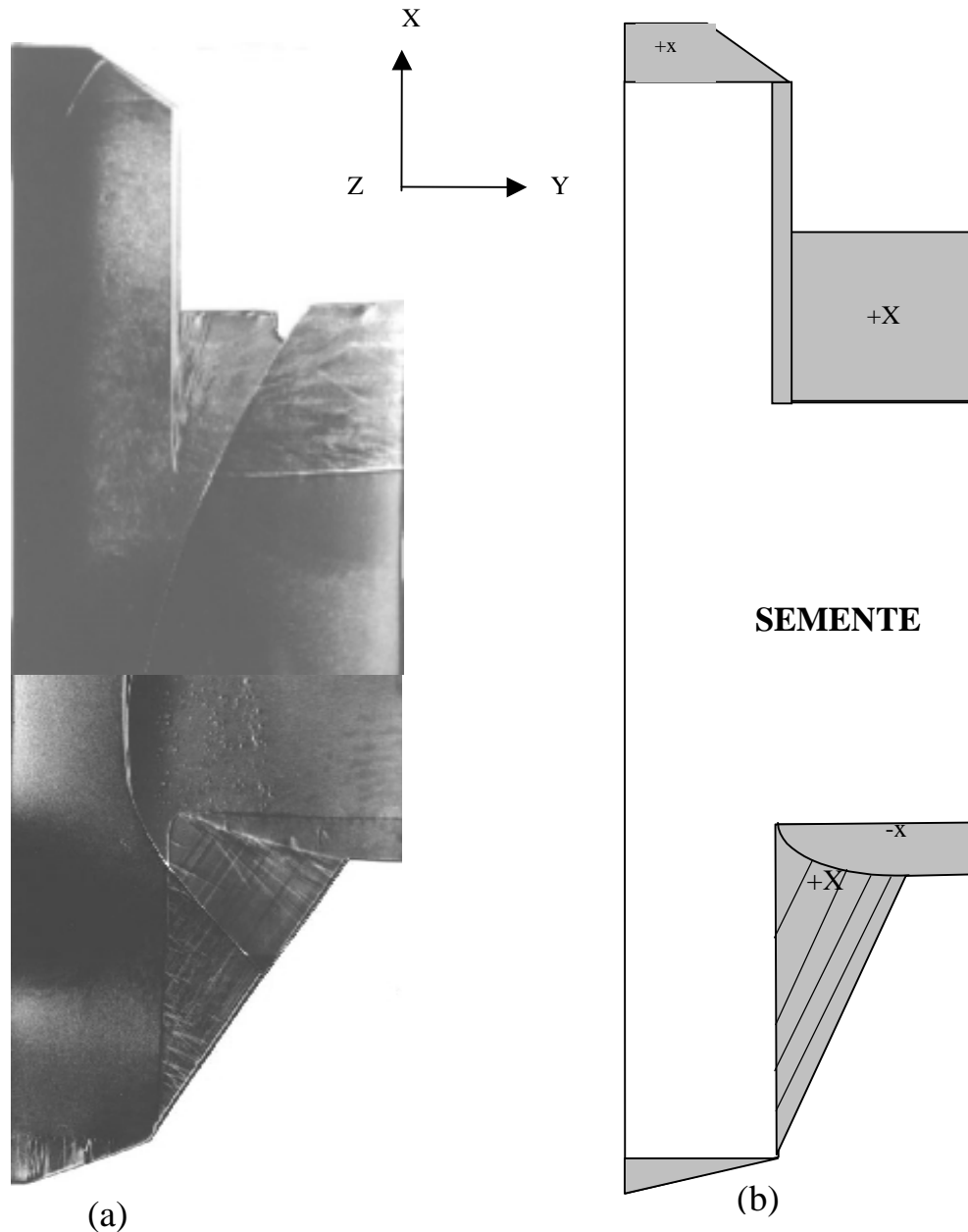


Figura 3. (a) Imagem topográfica de uma placa Z (0001) do cristal de quartzo sintético crescido a partir de semente de geometria I obtida com a difração dos planos (2020), (b) esquema da imagem topográfica mostrando os vários setores de crescimento.

O aparecimento deste novo setor de crescimento, que aparece na imagem topográfica com estrias de crescimento, o qual foi identificado como o setor de crescimento +X a partir do vértice interno na direção -X da semente está relacionado intimamente com a forma geométrica que foi dada a semente e principalmente devido ao sistema trigonal que o cristal

em torno de 25 a 30 g são utilizadas como nutriente. Para melhorar o desempenho piezoelétrico, a solução mineralizante é dopada com lítio (Taki, 1991).

Tabela 1. As condições de crescimento hidrotérmico utilizados para a produção de cristais de quartzo sintético na Fine Crystal Co., Ltd.

Temperatura Média de Crescimento	363°C
Pressão	1450 kgf/cm ²
Concentração de NaOH	3.78%
Diâmetro Interno da Autoclave	80 cm
Altura da Autoclave	14 m
Período de Crescimento	50 dias

Para o presente estudo, uma amostra de corte-Z (0001) foi retirada do cristal de quartzo sintético e analisada com a técnica de topografia de raios-X. Após o corte da amostra com uma serra circular diamantada, o desbaste foi realizado com abrasivo de carvão de silício em pó de várias granulometrias: #320, #800 e #2000, de tal forma que a espessura final ficasse de entre 0,30 a 0,35 mm. Esta faixa de espessura apresenta um μt entre 3 a 3.5 (onde μ é coeficiente linear de absorção e t é a espessura da amostra). Neste caso, as imagens topográficas são formadas pelos efeitos de difração intermediária entre cinemática e dinâmica fornecendo melhor contraste. Após o ajuste da espessura, as amostras foram tratadas no ácido fluorídrico de 40% por um período de 30 min para eliminar as tensões introduzidas durante o corte e desbaste. A análise da amostra foi realizada com o sistema topográfico de raios-X de duplo-cristal de arranjo não-paralelo (+,-) (Kohra, *et al.*, 1986) utilizando a geometria de transmissão (caso Laue) e radiação de raios-X $\text{CuK}\alpha$ gerada com o tubo de raios-X de foco-fino de 1.5 kW de potência máxima e um transformador estável de 3 kW da Rigaku International Corporation e monocromatizada com um cristal assimétrico de Si (111). A amostra foi alinhada utilizando-se o goniômetro de alta precisão mecânica KTG-11P da Kohzu Seiki do Japão. O sistema topográfico de duplo cristal utilizado para a obtenção de imagem topográfica é levemente dispersivo mas fornece imagem de alta definição.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra a imagem topográfica obtida utilizando os planos de difração ($20\bar{2}0$) e o respectivo diagrama esquemático destacando vários setores de crescimento na amostra de placa Z (0001). Em geral, uma amostra de placa-Z retirada de um cristal de quartzo sintético crescido a partir de semente de barra-Y, por exemplo, apresenta quatro setores de crescimento denominados de -X, Z, S e +S (Suzuki, *et al.*, 1986). Entretanto, Nesta imagem, basicamente observou-se os setores de crescimento +X e -X. Através da imagem topográfica, observou-se também que a deposição do material na região de direção +X processou-se praticamente de forma uniforme, e a velocidade de crescimento foi da ordem de quatro vezes superior ao setor -X crescido na direção de crescimento -X. A novidade no quartzo sintético crescido a partir de semente de geometria-I é o aparecimento de um novo setor de crescimento a partir do vértice interno da semente na direção -X, como mostra a imagem topográfica da Figura 3. Inclusive a velocidade de crescimento é superior ao setor -X. Sabe-se que durante o processo de crescimento o aparecimento ou desaparecimento de regiões em um cristal é determinado pela velocidade de crescimento das regiões envolvidas. A velocidade de crescimento da região determina se esta desaparecerá ou não pois uma região com grande velocidade de crescimento tende a ser substituída por outra que possua uma

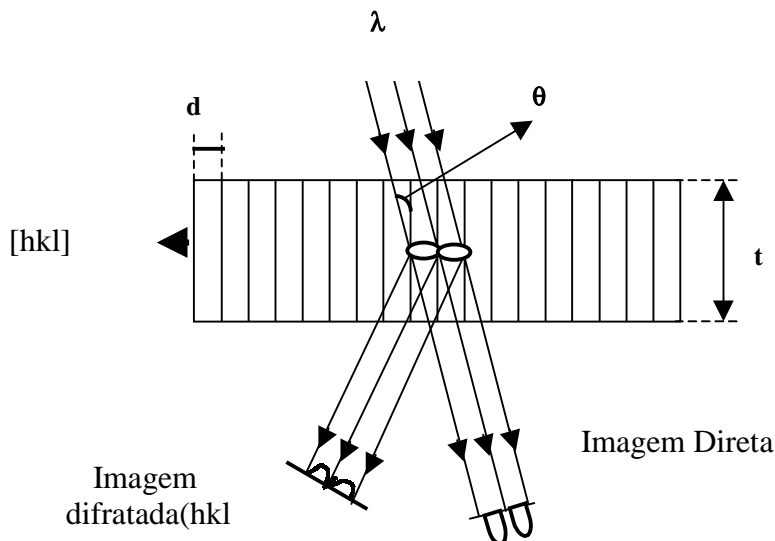


Figura1. Esquema sobre o princípio de formação de imagem em topografia de difração de raios-X, onde d , t , λ e θ são, espaçamento interplanar, espessura da amostra, comprimento de onda dos raios-X e ângulo de Bragg, respectivamente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O quartzo sintético estudado no presente trabalho se refere ao um cristal crescido a partir de uma semente de placa Z (0001) com cortes simultâneos similar ao *frame seed*, entretanto, nas direções +X e -X (Mikawa *et al.*, 1999). A Figura 2 mostra o esquema da geometria da semente de formato I utilizado para o crescimento do quartzo sintético estudado no presente trabalho

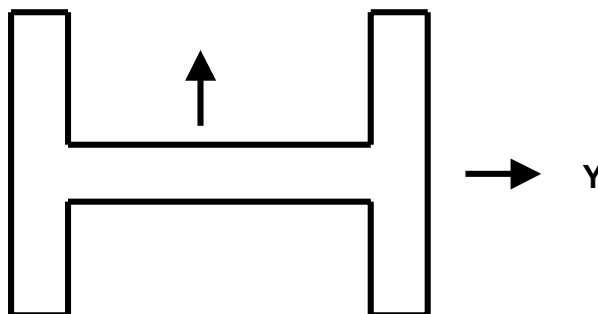


Figura 2. Esquema da semente de geometria-I utilizado para o crescimento de quartzo sintético. As setas indicam as direções cristalográficas X e Y. A direção do eixo óptico ou Z do quartzo é perpendicular ao plano da figura.

O crescimento do cristal de quartzo sintético foi realizado a partir de semente de geometria-I pelo processo hidrotérmico em condições de crescimento estabelecidos para produção de quartzo sintético para aplicação comercial, onde os principais parâmetros estão resumidos na Tabela 1. Para o cultivo do quartzo sintético, lascas de quartzo natural pesando

região +X (Zarka *et al.*, 1981). Um método denominado de “frame seed method” foi desenvolvido e apresentado pelo Mikawa *et al.*, (1999) para obter uma região +X de grande dimensão. Entretanto, este método demanda um tempo demasiadamente longo para o crescimento. Estudos de crescimento de quartzo sintético a partir de sementes de várias geometrias tais como S, ξ e corte intermediária tem sido realizados (Shinohara and Suzuki 1996 e Shinohara *et al.*, 1997). Estas sementes são placas de quartzo onde o normal aos planos cristalinos faz um ângulo que varia entre 24° a 42° em relação ao eixo cristalográfico X $[11\bar{2}0]$. Caracterização destes cristais realizadas com a técnica de topografia de raios-X mostra aparecimento de novas regiões de crescimento, que não são usualmente observadas nos cristais de quartzo sintético crescidos quando crescidos a partir de semente de barras-Y e -Z. no caso de cristais de quartzo sintético crescidos a partir de Estudo recente mostra que utilizando uma semente de baixa qualidade contendo corte de formato V múltiplo na face Z (0001), além de crescimento de setores Z de alta perfeição cristalina e de grande dimensão, há surgimento de novos setores de crescimento a partir do interior de cada V (Shinohara, *et al.*, 2000).

A técnica de topografia de raios- X apresenta um elevado potencial para caracterização de materiais monocristalinos em termos de configuração das discordâncias, geminados, falhas de empilhamento, segregações de impurezas e estriações de crescimento tanto em cristais de quartzo natural como sintético que podem revelar como procedeu o crescimento (Tanner, 1976). Excepcionalmente, dependendo da óptica utilizada, a topografia de raios-X é sensível à micro tensões e pequenas distorções da rede em cristais quase perfeitos; variações no espaçamento interplanar e desorientações dos planos cristalinos da ordem de $\Delta d/d = 10^{-6}$ - 10^{-7} são facilmente detectáveis.

No presente trabalho, um cristal de quartzo sintético crescido a partir de semente de geometria especial no formato I foi analisado através de imagens topográficas obtidas com a técnica topografia de raios-X de duplo-cristal.

2. PRINCÍPIO DE FORMAÇÃO DE IMAGEM EM TOPOGRAFIA DE RAIOS-X

Supõem-se que um feixe paralelo e monocromático de raios -X é difratado pelos planos (hkl) da amostra satisfazendo a lei de Bragg, havendo assim a formação do feixe difratado e do feixe transmitido, como mostra a Fig.1. Se o cristal for perfeito não haverá contraste na intensidade do feixe difratado, porém no caso de ocorrência de defeitos, que é o caso mais comum, haverá um contraste no feixe difratado devido ao efeito da tensão localizada, ocorrendo com isto que uma parte da energia transmitida irá fluir na direção do feixe difratado, enquanto que na direção do feixe direto haverá uma diminuição da energia (Tanner, 1976). A imagem gerada a partir do contraste de intensidade difratada na topografia de raio - X apresenta uma correspondência espacial com os defeitos da rede cristalina da amostra. Um efeito muito importante quando se estuda a formação de imagens por topografia de raios-X é o efeito de extinção, pois a medida que o cristal se torna mais imperfeito, a intensidade difratada de raios-X aumenta de tal modo que, quanto mais imperfeições existir difratará com mais intensidade em relação as regiões com pouco ou livre de defeitos.

Na prática, estas imagens topográficas podem ser coletadas de diversas formas tais como com filmes de raios-X assim como com modernos detetores tais como CCD e IP utilizando fontes de raios-X provenientes de luz sincrotron assim como tubo de raios-X.

CARACTERIZAÇÃO DO QUARTZO SINTÉTICO CRESCIDO A PARTIR DE SEMENTE DE GEOMETRIA-I POR TOPOGRAFIA DE RAIOS-X

Edson Luiz de Araújo*

Armando H. Shinohara*

Marcos C. Iano***

Carlos K. Suzuki**

Yutaka Mikawa***

*UFPE – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Mecânica, Área de Materiais, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n, 50740-530, Cidade Universitária, Recife, PE, Brasil. E-mail: araujo@demec.ufpe.br

**UNICAMP – Universidade de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, LIQC, CP 6122, 3083-970, Campinas, SP, Brasil.

*** Fine Crystal Co., Ltd, 9-1, Chatsu-machi, Muroran-shi, Hokkaido, 051-0006, Japan

Resumo

No presente trabalho, um cristal de quartzo sintético crescido a partir de uma semente de placa Z de geometria especial, por conveniência denominada de semente-I, foi analisado com a técnica de topografia de raios-X. As imagens topográficas foram obtidas de uma amostra de corte - Z (0001) utilizando os planos de difração ($20\bar{2}0$). Como resultado, foi observado o aparecimento de uma nova região na direção -X, que foi identificada como a região +X, analisando-se a estrutura trigonal do cristal de quartzo e as suas texturas superficial e imagem topográfica.

Palavras chave: semente de geometria I, quartzo sintético, topografia de raios-X

1. INTRODUÇÃO

Os cristais de quartzo sintéticos são largamente utilizados para o controle de frequência em equipamentos de informática, telecomunicações e entre outros devido a sua propriedade piezoelétrica (Bottom, 1982). Estes cristais são usualmente crescidos a partir de sementes de barras - Y ou Placas - Z. Comumente, uma placa cortada perpendicularmente ao eixo-Y apresenta seis setores de crescimento e de quatro tipos denominados de +X, -X, Z e S, onde os dois últimos setores aparecem em duplicata (Taki, 1991). Em termos de perfeição cristalina e pureza, sabe-se que a qualidade final dos cristais de quartzo sintéticos depende principalmente da qualidade da semente e a pureza do nutriente utilizadas, respectivamente. Com respeito ao efeito da semente na qualidade final do quartzo sintético, vários estudos tem sido realizados por vários pesquisadores (Zarka *et al.*, 1981 e 1982; Mikawa *et al.* 1999; Barns, *et al.*, 1978). Par a obtenção de quartzo sintético de alta perfeição cristalina, uma das técnicas largamente utilizada nas décadas de 70 e 80 foi usar sementes de quartzo natural também de alta perfeição cristalina. Atualmente, devido a escassez dos cristais de quartzo natural de grande dimensão e de qualidade, os quais são encontrados quase que exclusivamente no Brasil, e a dificuldade em caracterizá-los, tem motivado os pesquisadores buscar métodos alternativos. Uma técnica estudada foi preparar sementes de corte-Z a partir da região +X do quartzo sintético, mas este método é limitado devido ao pequeno volume da