

principais heterogeneidades juntamente com as fraturas. Há uma grande possibilidade de controlar a propagação destes defeitos no cristal de quartzo sintético, mas o assunto em questão é de grande complexidade, que requer um estudo contínuo e sistemático para compreender os efeitos de cada defeitos existentes no cristal de quartzo natural na tecnologia do quartzo sintético.

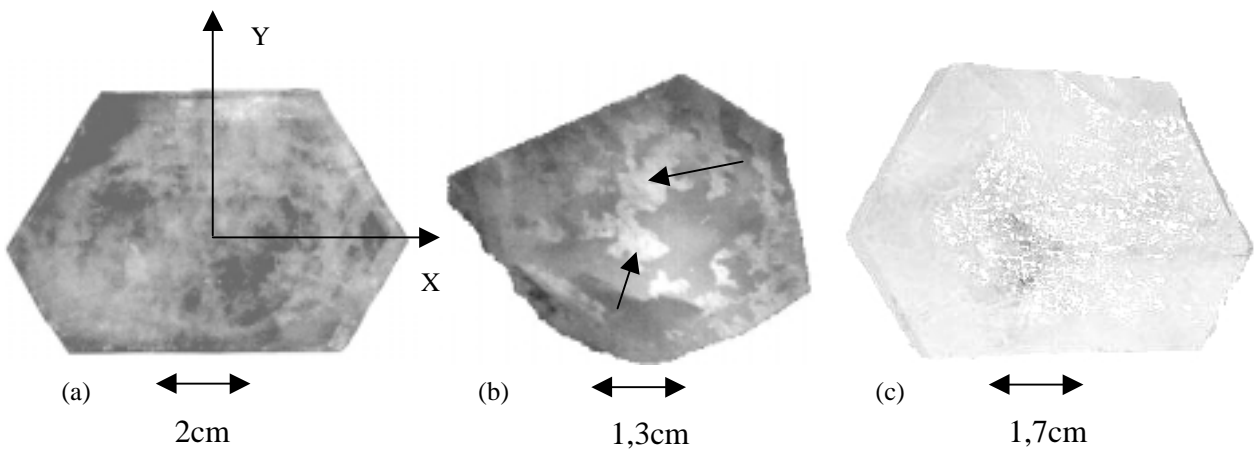
## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. A.N. Sial e a Prof. V.P. Ferreira do LABISE/DGEO/CTG/UFPE pela facilidade para corte dos cristais de quartzo natural e a Fine Cristal Co., Ltda., Japão, pelo crescimento do quartzo sintético utilizados no presente trabalho.

## 7. REFERENCIAS

- Boy, J.J., Guzzo, P.L., 1996 “Quartz crystal twinning under mechanical stress: experimental measurements”, International Frequency Control Symposium, IEEE, , Vol.50, pp.155-160.
- Buerger, M.J., 1945, “The genesis of twin crystal”, The American Mineralogist, vol. 30, number 7 and 8, pp.469 – 482.
- Cordier, P., Morniroli, J.P.,1995, “Characterization of crystal defects in quartz by large-angle convergent-beam electron diffraction ”, Philosophical Magazine , vol.72, number 5, pp.1421-1430.
- Frondel, C., 1962, ”The System of Mineralogy Vol III, Silica Mineral”, Ed. John Wiley & Sons, New York, USA., 333p.
- Grigoriev, D.P., 1965, “Ontogeny of Minerals”Israel Programme for Sci. Transl. Jerusalém.
- Heising, A.R., EE, MS, 1985, Quartz Crystal for Electrical Circuits: Their design and manufacture, 563p.
- Roedder, E., 1984, “Reviews in Mineralogy, Vol 12, Fluid Inclusions”, Ed. Mineralogical Society of America, Chelsea, USA.
- Suzuki, C.K., Farias, C.R.L. and Iwasaki, F.,1986, “Estudo da cristalinidade de um cristal de quartzo por Topografia de raios-X”, Cerâmica, vol. 32, pp.297-306.
- Vigoureux, P., D Sc., R.U.S.S. and C. F. Boota, O.B.E, M.I.E.E, 1950, Quartz Vibrators and their applications, 371p.
- Walker, M.B. and Gooding, R.J., 1985, “Properties of Dauphiné-twin domain walls in quartz and berlinite”, Physical Review B, Vol. 32, Number 11, pp.7408 – 7411.

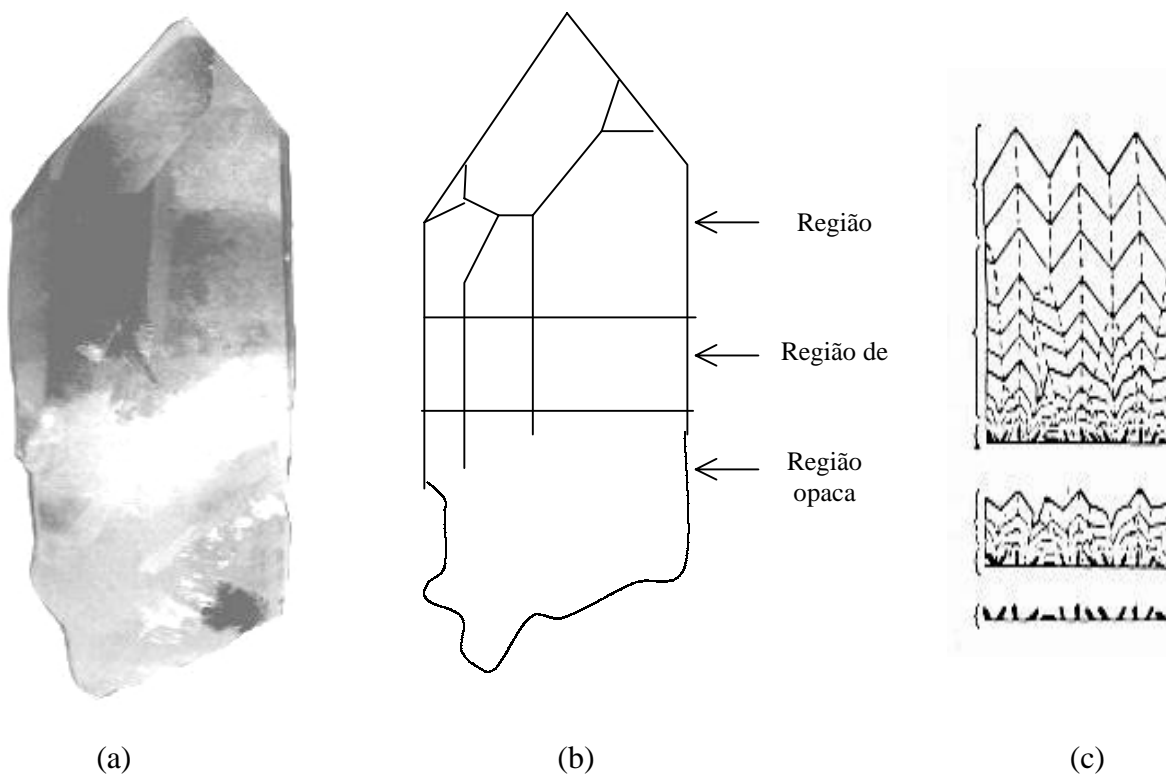
A figura 4(c) mostra o cristal de quartzo sintético crescido a partir de semente de baixa cristalinidade (alto grau de opacidade) contendo fraturas e *Dauphiné Twin* em alta concentração. Como resultado de análise visual, embora tenha ocorrido uma melhora substancial na transparência do quartzo sintético, observou-se uma alta concentração de fraturas e também de regiões contendo depressões bastante acentuadas como tivessem ocorrido crescimento a partir de vários cristais menores e de forma independente. Esta última caracteriza propagação de maclas existentes na própria semente. A combinação de fraturas e maclas nos setores de crescimento gerou um certo grau de opacidade no material. Embora este cristal não tenha sido ainda analisado com técnica de raios-X, espera-se com a melhora substancial da transparência do cristal do quartzo sintético, uma melhora substancial na cristalinidade, seguindo o modelo de aprimoramento proposto por Grigoriev (1965). Uma análise realizada na secção cortada perpendicularmente ao eixo Y com ataque químico, mostrou que os *Dauphiné twins* propagam-se perpendicularmente a face da placa Z. Por outro lado, as fraturas propagam-se sem exceção, entretanto, não necessariamente perpendicularmente a face de crescimento Z. Com base nestes resultados, há uma possibilidade de realizar estudos sistemáticos para controlar pelo menos a propagação de fraturas no quartzo sintético para obter quartzo sintético de alta transparência, que é de grande interesse científico e tecnológico.



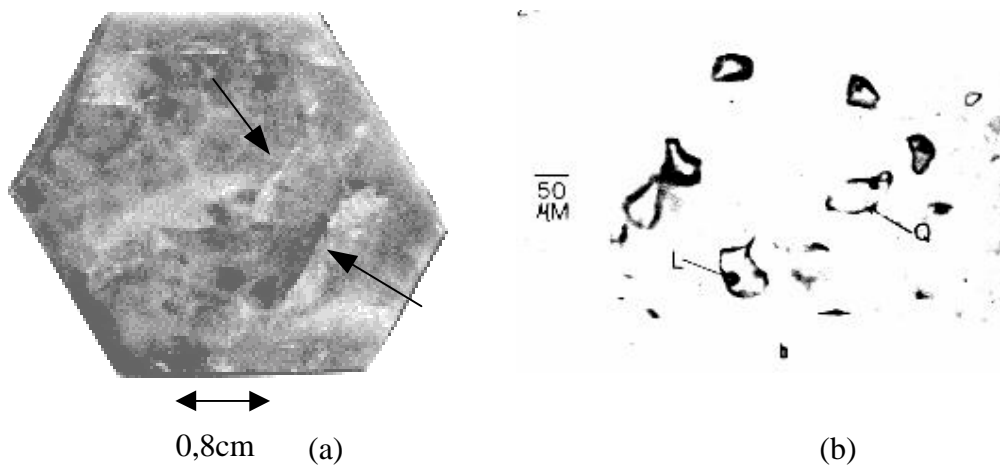
**Figura 4.** A figura (a) ilustra uma semente de quartzo natural de baixa cristalinidade sem ataque químico; (b) as setas indicam a presença de *Dauphiné twins* (áreas de tonalidade mais clara em relação matriz) no cristal natural após o ataque químico; (c) mostra o cristal de quartzo sintético crescido a partir da semente (b) contendo fraturas e *Dauphiné twins*.

## 5. CONCLUSÕES

A iniciativa de aproveitamento de cristais de quartzo natural de baixa qualidade para aplicação em tecnologia do quartzo sintético, visou uma análise qualitativo da distribuição e concentração dos *Dauphiné Twins* em quartzo natural facetado através de ataque químico e seu efeito no crescimento do quartzo sintético. Os resultados mostraram que os *Dauphiné twins* são



**Figura 2.** A figura (a) mostra um cristal de quartzo facetado na sua forma mais original e encontrada na natureza; (b) representação esquemática do aperfeiçoamento do cristal; (c) o modelo proposto por Grigoriev (1965) para explicar a melhora de cristalinidade ao longo do crescimento.



**Figura 3.** As setas da foto (a) ilustram as fraturas. A micrografia óptica na figura (b) revela a ocorrência das microcavidades, inclusões fluidas contendo líquidos e gases, ambas tiradas em regiões de grande opacidade do cristal.

introduzidas durante os processos de corte e polimento, e principalmente para melhor revelação das *Dauphiné Twin*.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

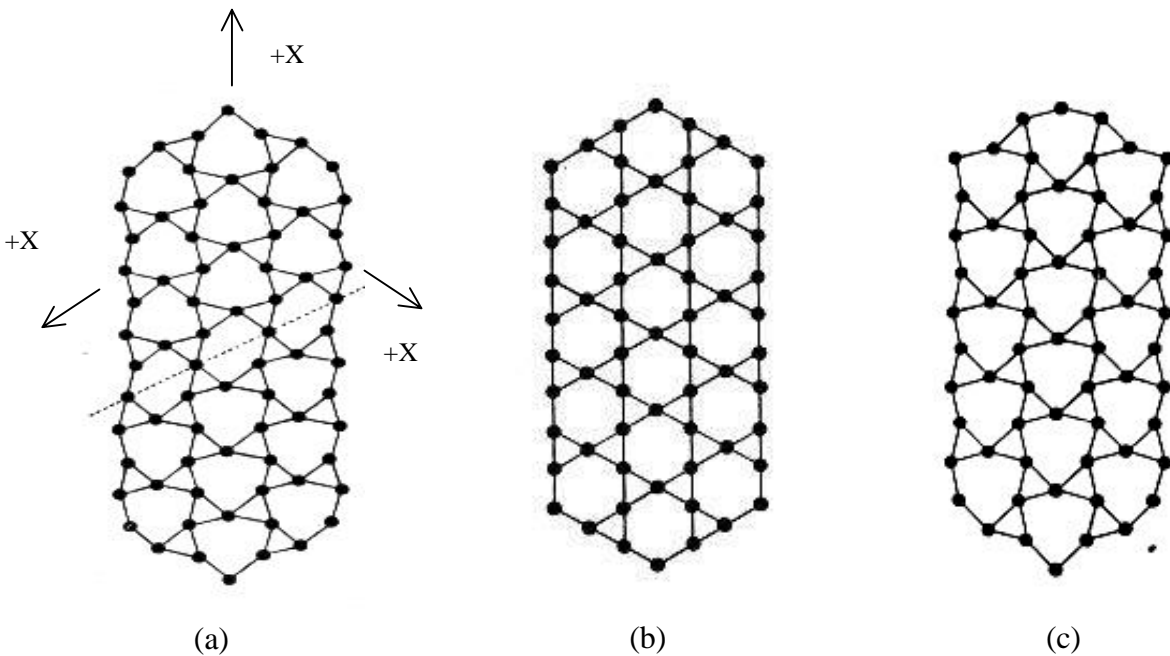
No presente trabalho, cristais de quartzo natural de diferentes graus cristalinidade e de transparência foram selecionados e caracterizados. A diferença de cristalinidade entre as regiões do mesmo cristal está diretamente relacionada com a presença de inclusões fluídas e fraturas. Regiões de baixa cristalinidade possuem grande concentração de tais defeitos, quando comparada com as regiões de alta transparências e maior cristalinidade (Suzuki *et al*, 1986). A figura 2(a) mostra uma foto do cristal estudado no presente trabalho. Figura 2(b) mostra esquematicamente o processo de aperfeiçoamento no cristal de quartzo natural mostrada na figura 2(a) em termos de transparência. O aperfeiçoamento da transparência e cristalinidade durante o seu desenvolvimento pode ser explicado pelo modelo apresentado por Grigoriev (1965), esquematicamente mostrada na figura 2(c), onde é proposto que no primeiro estágio de crescimento há aparecimento de minúsculos cristais de diferentes orientações que atuam como sementes, e ao longo do processo de crescimento há um aprimoramento na orientação devido a seleção geométrica. No estágio inicial de crescimento é verificada a presença de inúmeros defeitos tais como, inclusões fluídas, orientações cristalográficas diversas e geração de maclas de vários tipos elétrica, óptica ou combinada. A medida que o crescimento do cristal se processa há uma melhora significativa em sua cristalinidade, tornando-se altamente transparente o a minimização/desaparecimento total de inclusões fluídas. Existem exceções em que o modelo não se aplica, por exemplo, nos cristais que apresentam-se geometricamente bem definidas (facetados) em ambas as suas extremidades chamados de cristais biterminados (Iano *et al*, 1998) onde não se observa a presença de fraturas e inclusões fluídas. Há situações em que o cristais de quartzo natural facetados não apresenta uma melhora na sua cristalinidade ao final de seu crescimento, permanecendo completamente opacos.

A figura 3 mostra a presença uma placa Z contendo fraturas e inclusões fluídas. As fraturas foram geradas naturalmente provavelmente devido as tensões residuais. As inclusões são de dezenas de micra e possuem basicamente líquidos alcalinos incorporados durante o processo de crescimento e gases formadas principalmente devido ao resfriamento (Roedder, 1984).

As figuras 4(a) e (b) mostram placas de quartzo Z retiradas da região opaca antes e após o ataque químico com HF, respectivamente. O ataque químico revelou a presença de *Dauphiné twins* e analisando-se as placas ao longo do eixo Z do mesmo cristal, a região mais opaca para mais transparente, notou-se uma variação na quantidade de *Dauphiné twins* assim como na sua distribuição. As regiões de alto grau de opacidade apresentaram dificuldade na sua visualização, mas relativamente possuem menos *Dauphiné twins*. Mas a medida que o grau de transparência aumenta, facilita a visualização, mas notadamente há um aumento significativo da quantidade de *Dauphiné twins* no cristal de quartzo natural. Em alguns cristais analisados, foi observado uma baixíssima quantidade de *Dauphiné twins* nas regiões de alto grau de opacidade, tendo em vista que a formação geológica influencia de forma significativa. Em geral, observou-se que regiões de alto grau de opacidade de um cristal de quartzo natural aparentemente possuem menos *Dauphiné twins*. Entretanto, a melhora na transparência assim como da cristalinidade no cristal de quartzo natural não minimiza a presença de *Dauphiné twins*.

quartzo natural. Normalmente, tais maclas apresentam formas geométricas irregulares e tendem a se distribuir verticalmente no cristal natural.

Atualmente existem técnicas que possibilitam a produção artificial de maclas elétricas em quartzo. Resfriamento do quartzo  $\beta$  direto do ponto acima de  $573^{\circ}\text{C}$  até o ponto de inversão para quartzo  $\alpha$ , por resfriamento rápido do quartzo  $\alpha$  entre a faixa de  $500^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$  e por aplicação local de uma alta pressão (Boy and Guzzo, 1996). A partir de tais conhecimentos foi desenvolvido uma metodologia para retirada das maclas elétricas, que consiste em aquecer o cristal acima do ponto de inversão do quartzo  $\alpha$  à  $573^{\circ}\text{C}$ , onde a parte que apresenta maclação é homogenizada (Fig. 1(b), e então por um resfriamento controlado fazer com o que a macla desapareça. A figura 1 mostra a seqüência de estruturas adquiridas durante o processo de eliminação de maclas elétricas no quartzo.



**Figura 1.** (a) arranjo dos átomos de silício quando em *Dauphiné twin*; (b) arranjo do mesmo cristal depois de aquecido acima do ponto de inversão para quartzo  $\beta$ ; (c) mesmo cristal resfriado abaixo de  $573^{\circ}\text{C}$ , voltando para o quartzo  $\alpha$  sem maclações (Fron del, 1962).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de cristais naturais de baixa cristalinidade foram seccionadas perpendicularmente ao eixo Z [0001] com espessura de 6 mm utilizando uma serra diamantada. Para a visualização de *Dauphiné Twin* nas “bolochas” de faces Z (0001) dos cristais, as amostras foram polidas com pó de SiC de granulometria #320, #800 e #1000 *mesh* e em seguida submetidas ao ataque químico em solução de HF(40%) por 120 min e para eliminar tensões

*twins*, defeitos volumétricos que são comumente encontrados no cristais de quartzo naturais (Fron del, 1962). Basicamente, as maclações em quartzo são classificadas em três tipos: *Dauphiné-twin* ou macla elétrica, no qual uma parte do cristal sofreu uma rotação de 180° em relação ao eixo Z; *Brazilian-twin* ou macla óptica, em que uma parte do cristal tem a estrutura associada com o cristal direito e esquerdo; e o *compound optical twin* ou combinado, que é uma junção dos dois tipos anteriormente. Desta forma as técnicas utilizadas para a visualização de maclas são os métodos de ataque químico, topografia de raios-X, microscopia eletrônica, difração de elétrons em grandes ângulos, luz polarizada (Heising, 1985; Fron del, 1962; Walker, 1985; Vigoureux *et al.*, 1950; Cordier and Morniroli, 1995).

No presente trabalho, uma investigação sobre as maclas foi realizada enfatizando a maclação elétrica em cristais de quartzo natural facetado de baixa cristalinidade usando o método de ataque químico. E seus efeitos no crescimento de quartzo sintético pelo processo hidrotérmico foram analisados.

## **2. FUNDAMENTOS DA GERAÇÃO DE DAUPHINÉ TWIN NO CRISTAL DE QUARTZO NATURAL**

O processo de crescimento do cristal nada mais é que o surgimento de novas camadas sobre as superfícies antigas do cristal. Este surgimento é explicado pela coordenação dos átomos na estrutura. Os átomos assumem uma estrutura preferencialmente configurações que apresentem a mínima energia livre, sendo exigido para isso uma maior coordenação entre os mesmos, logo os átomos quando em processo de agrupamento chegam as superfícies assumindo posições que mantenham a coordenação normal da estrutura. O primeiro a chegar localizará em qualquer posição de máximo contato, o segundo necessariamente deverá fazer uma coordenação com este e assim sucessivamente. Desta forma tem-se uma melhor coordenação e uma diminuição na energia livre. A progressão desta estrutura se dá pela chegada simultânea de outros átomos em posições vizinhas, assim, analogamente, se uma parte do cristal apresenta maclas sua persistência se dará também pela chegada de outros átomos a posições vizinhas durante o crescimento do cristal proporcionando ou não a continuidade desta estrutura, pois assumirão posições que poderão ou não manter a coordenação dos átomos na mesma (Fron del, 1962).

Embora as maclas nos cristais de quartzo sejam consideradas como intercrescimento, o seu aparecimento pode ser explicada do ponto de vista energética. Sabe-se que um cristal é estável se apresentar um estado de mínima energia livre em relação aos seu átomos, e qualquer falha neste modelo acarretará em um aumento da energia dos átomos. Assim, o modelo de átomos no contorno das maclas representa uma falha em relação ao resto do cristal. Logo, a região apresenta maior energia, podendo a mesma ser armazenada de forma superficial ou interfacial (Burger, 1945). A macla normalmente é reconhecida pela existência de uma rotação, ou seja, um intercrescimento simétrico de duas partes individuais do mesmo cristal. Tais intercrescimentos são simétricos no sentido de que uma parte é a repetição da outra pela mesma operação geométrica. Dependendo da gênese, as maclas podem ser divididos em três classes; maclas de crescimento, maclas de transformação e maclas de escorregamento. Para o presente trabalho, foi focado em maclas de crescimento (Fron del, 1965). Vários pesquisadores afirmam que a existência de maclas em um cristal é comum. As maclas caracterizadas por uma rotação de 180° em relação ao eixo Z, e por apresentarem uma inversão na polaridade no eixo elétrico X são denominadas de maclas elétricas ou *Dauphiné twins*, e são as mais encontradas nos cristais de

# CARACTERIZAÇÃO DE *DAUPHINÉ TWIN* EM CRISTAIS DE QUARTZO NATURAL DE BAIXA-CRISTALINIDADE E SEUS EFEITOS NO QUARTZO SINTÉTICO

**Julião Lemos da Silva**  
**Edson Luiz de Araújo**  
**Armando Hideki Shinohara**

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: jlesil@zipmail.com.br

## Resumo

Neste estudo, placa Z cortadas de cristais de quartzo natural facetados de diferentes graus de cristalinidade foram analisadas e colocadas para o crescimento através de processo hidrotérmico. Basicamente, as placas Z apresentaram três tipos de heterogeneidades: inclusões fluidas, fraturas e maclações. As inclusões fluidas são de algumas dezenas a centenas de micrômetros e a sua concentração está diretamente relacionada com o grau de opacidade dos cristais. Dentre vários tipos de maclas existentes no quartzo natural, as placas Z apresentaram exclusivamente as maclações elétricas também chamada de *Dauphiné Twin*. Quanto as fraturas, provocadas devido as tensões residuais ou ações externas são eventuais e as dimensões variam de alguns milímetros a centímetros. Entretanto, as maclações e as fraturas são as heterogeneidades mais importantes em termos de tecnologia de quartzo sintético. As suas distribuições no cristal são discutidas em função do grau de opacidade, assim como, seu efeito no crescimento do quartzo sintético.

**Palavras-chave:** *Dauphiné Twin*, opacidade e maclação, quartzo natural, cristalinidade

## 1. INTRODUÇÃO

Com o advento de novas tecnologias tais como redes de satélites e telefones celulares, a demanda por cristais de quartzo sintético de alta-perfeição cristalina, devido as suas propriedades piezoelétricas, tem crescido sem um precedente igual. Neste contexto, a semente é um dos principais parâmetros que influencia na qualidade final dos cristais de quartzo sintético crescidos pelo processo hidrotérmico, pois sementes contendo defeitos introduzem defeitos no cristal por propagação. Os blocos de quartzo natural de grande dimensão e de alta-qualidade adequados para sementes são encontrados exclusivamente no Brasil. Entretanto, tais blocos são raros, excessivamente caros e de difícil caracterização. Tais dificuldades tem motivado o estudo dos efeitos que afetam a cristalinidade do quartzo sintético crescido a partir de sementes de baixa cristalinidade.

É aceito que um cristal de quartzo natural facetado cresce a partir de uma base constituída de vários microcristais (Grigoriev, 1965). Os tipos de defeitos encontrados no quartzo natural podem ser pontuais, lineares, planares e volumétricos (Frondel, 1962). Dentre esses destacam-se as (i) inclusões fluidas, microcavidades que contem gases, líquidos ou sólidos em seu interior, e são responsáveis pelo grau de cristalinidade e opacidade (Roedder, 1984), (ii) fraturas, linhas de fissuras originadas a partir de tensões residuais ou ação de forças externas e (iii) as maclas ou