



and Defect Production Mechanisms”, IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 33, pp.130-131.

- Hitt, K.B. and Martin, J.J., 1983, “Radiation-Induced mobility of Lithium and Sodium in Alpha Quartz”, J. Appl. Phys. 54, pp.5030-5031.
- Iwasaki, F., Shinohara, A.H., Iwasaki, H. and Suzuki, C.K., 1990, “Effect of Impurity Segregation on Morphology of Y-Bar Synthetic Quartz”, Jpn. J. Appl. Phys., 29, pp.1139-1142.
- Jani, M.G., Bossoli, R.B. and Halliburton, L.E., 1983, “Further Characterization of the  $E_1'$  Center in Crystalline  $SiO_2$ ”, Physical Review B, Vol. 4, pp.2285-2293.
- Kawasaki, M., 1995, “Effect of Al Upon the Morphology of Synthetic Quartz Crystals”, Journal of Crystal Growth 155, pp. 75-80.
- Koehler, D.R. and Martin, J.J., 1985, “Radiation-Induced Transient Acoustic Loss in Quartz Crystals”, J. Appl. Phys. 57, pp.5205-5210.
- Kurashige, M., Okabe, Y., Hattanda, M., 1996, “Correlation Between Cobble Density and Linear Deffects Density of Synthetic Quartz Crystals”, Proceedings of the 50<sup>th</sup> IEEE International Frequency Control Symposium, Hawaii, U.S.A., pp. 94-101.
- McLaren, A.C., 1971, “x-Ray Topographic Study of Dislocations in Synthetic Quartz”, Physica Status Solidi A – Applied Research, Vol.4, pp. 235.
- 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.
- Mikawa, Y., 2000, informações particular.
- Markes, M.E. and Halliburton, L.E., 1979, “Defects in Synthetic Quartz: Radiation-Induced Mobility of Interstitial Ions”, J. Appl. Phys. 50, pp.8172-8180.
- Shinohara, A.H., Iano, M.C. and Suzuki, C.K., “New Seed Geometry for Growth X-Region in Synthetic Quartz”, Proceedings of the 1999 Joint Meeting of The European Frequency and Time Forum and the IEEE International Frequency Control Symposium, 1999, pp. 766-768.
- Shinohara, A.H. and Suzuki, C.K., 1996, “Study of S- and  $\xi$ -Bar Synthetic Quartz by X-Ray Topography”, Proceedings of the 50<sup>th</sup> IEEE International Frequency Control Symposium, Hawaii, U.S.A., pp. 72-77.
- Taki, S., 1991, “Improvement of Growth Process and Characterization of Quartz Crystals”, Prog. Crystal Growth and Charact. 23, pp. 313-339.
- Wood, D.L., 1960, “Infrared Absorption of Defects in Quartz”, J. Phys. Chem. Solids 13, pp. 326-336.

crescimento de quartzo sintético de grande dimensão e homogênea pelo processo hidrotérmico é de extrema complexidade.

Além da variação da quantidade de alumínio substitucional ao longo do setor de crescimento Z, foi revelada também a geração de novas regiões localizadas que apresentaram-se escurecidas após a irradiação, que iniciaram a partir de alguns pontos localizados justamente na interface entre as duas regiões I e II e propagando-se até a superfície como mostra a figura 2(a). Os detalhes o que levou à formação destes defeitos, por conveniência denominados de defeito planar, ainda são desconhecidos. Entretanto, analisando estas regiões heterogêneas no setor de crescimento Z após a irradiação e as descontinuidades abruptas observadas na superfície, observou-se que estão intimamente correlacionados. Embora a técnica de irradiação- $\gamma$  não tenha revelado os mecanismos sobre a geração de defeito planar no presente quartzo sintético, é uma técnica não-destrutiva e de extrema importância para analisar cristais de quartzo de grande dimensão.

## 5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, defeitos superficiais surgidos na face-Z de um cristal sintético de grande dimensão foram analisados qualitativamente com a técnica de irradiação- $\gamma$ . Regiões de descontinuidade (defeitos) observadas na superfície do cristal estão intimamente relacionadas com regiões heterogêneas que foram reveladas no setor de crescimento Z após a irradiação- $\gamma$ . Estas regiões heterogêneas propagaram-se a partir de pontos e de forma planar. Devido ao relativo intenso escurecimento destas regiões, há possibilidade de surgimento de novos setores de crescimento no setor Z quando cristais de quartzo sintético de grande dimensão são produzidas nas condições hidrotermais utilizando o mineralizante NaOH.

A técnica de irradiação- $\gamma$  é uma técnica de alta potencialidade para analisar qualitativamente defeitos nos cristais de quartzo de grande dimensão que não é possível de ser realizada com a fonte de raios-X convencional.

Para realizar um estudo detalhado e complementar sobre a origem dos defeitos e o seu tipo nesta amostra de quartzo sintético com 11 mm de espessura será utilizada raios-X de alta energia, em torno de 30 keV, da radiação sincrotron acoplado a técnica de topografia de raios-X para obter imagens topográficas dos defeitos sem a necessidade de uma preparação adicional da amostra.

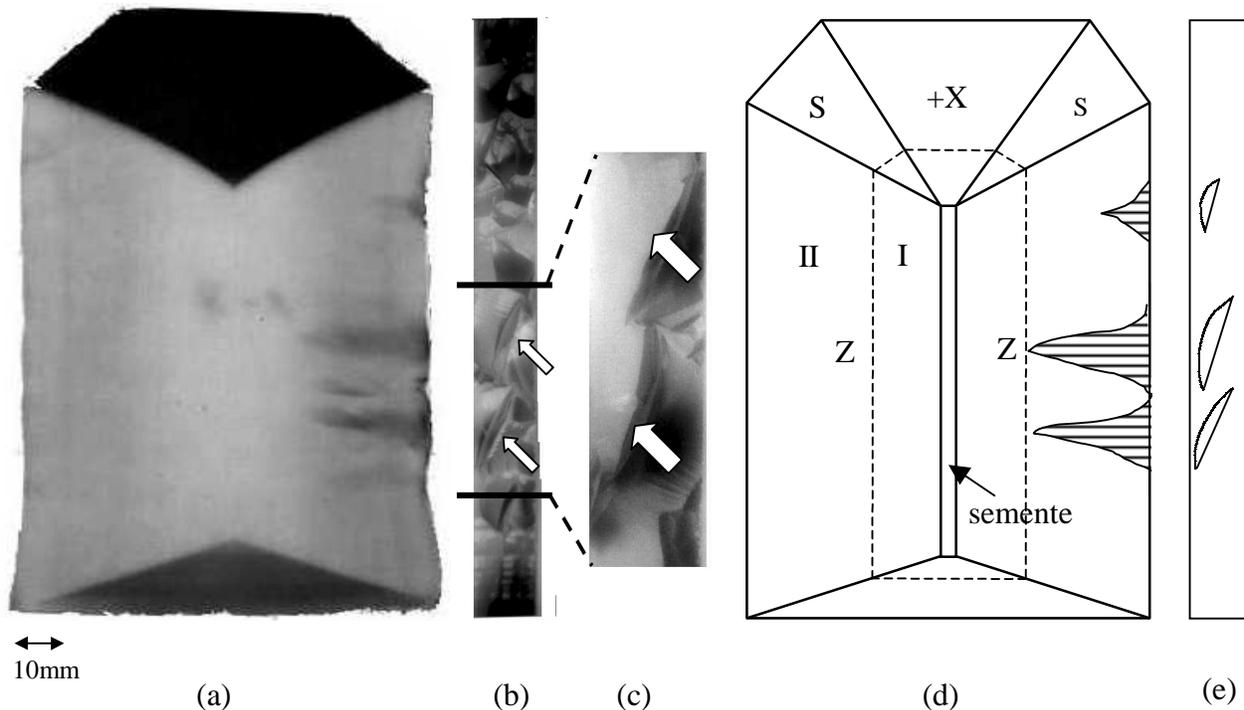
## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sr. Y. Mikawa da Fine Crystal Co. Ltd., Japão, pelo fornecimento da amostra de cristal de quartzo sintético irradiado. O autor R.F.C. Albuquerque agradece a CAPES pelo apoio financeiro através de bolsa de mestrado.

## 7. REFERÊNCIAS

- Brice, J.C., 1985, "Crystals for Quartz Resonators", Rev. Modern Phys. 57, pp. 105-146.
- Doherty, S.P. and Martin, J.J., 1980, "The Effects of Irradiation and Electrodiffusion on the Sodium Acoustic Loss Peak in Synthetic Quartz", J. Appl. Phys. 51, pp.4164-4168.
- Frondel, C., 1962, "The System of Mineralogy, Volume III Silica Minerals", Ed. John Wiley & Sons, New York, USA, 329p.
- Halliburton, L.E., Chen, C.Y., Tapp, S.D., 1986 "Radiation Effects in Quartz: Low Doses

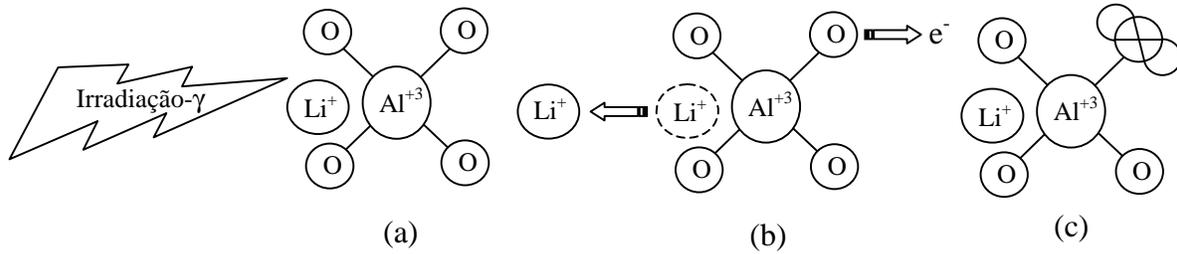
figura 2(a) mostra uma placa-Y contendo 6 setores de crescimento após a irradiação- $\gamma$ . Devido a alta concentração de alumínio substitucional os setores +X e S apresentaram um alto grau de escurecimento, que aparecem como fossem uma única região.



**Figura 2.** Fotografia de uma amostra de placa Y de 11 mm de espessura irradiada com raios- $\gamma$  com imagens detalhadas e esquemas. a) Aspecto do cristal após a irradiação- $\gamma$ , mostrando os diferentes setores de crescimento e defeitos no setor-Z propagando-se para a superfície externa; b) e c) vista lateral do cristal da face-Z com *cobbles* característicos e depressões e destacando as regiões de discontinuidades; d) representação esquemática da placa Z com seus setores de crescimento e localização dos defeitos no setor Z revelado pela irradiação e) Esquema lateral dos defeitos.

Qualitativamente, como mostra a figura 2(a), a concentração de alumínio variou da seguinte forma:  $+X \geq S > -X \gg Z$ . Com respeito ao setor de crescimento Z, a presente amostra irradiada apresentou 2 regiões distintas em termos de escurecimento, como mostra a figura 2(a) e a figura esquemática da figura 2(d). Em princípio, esta variação de forma abrupta evidencia que o processo de crescimento ocorreu em duas etapas realizadas proposadamente, que ocasionou uma variação na concentração de alumínio substitucional, e conseqüentemente, uma coloração mais acentuada na região-II. Na região-I, praticamente não foi observado um escurecimento visível apesar de uma dose significativa de radiação- $\gamma$ . Entretanto, além de escurecimento devido a geração de centro de cor, observou-se na região II estrias de crescimento e presença de regiões localizadas com escurecimento mais acentuado. Regiões de escurecimento não são geralmente observadas em cristais de quartzo sintético convencional, preparadas para a produção de ressonadores devido a alta pureza do setor de crescimento Z em termos de alumínio substitucional (Shinohara and Suzuki, 1996). Embora as condições de crescimento ao longo do seu crescimento tenham sido similares (Mikawa, 2000), houve alterações consideráveis nos parâmetros de crescimento. Conclui-se que

função do aumento da taxa de difusão de intersticiais pelo aumento da temperatura.



**Figura 1.** Mecanismo de formação do centro de cor  $[Al_{e+}]^0$ . a) irradiação- $\gamma$  do centro  $[AlO_4/Li^{+}]$ . b) dissociação do íon  $Li^{+}$  e de um elétron do oxigênio. c) Formação do centro  $[Al_{e+}]^0$  com vacância de elétron (Halliburton *et al.*, 1986).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O quartzo sintético investigado neste trabalho foi crescido a partir de uma semente denominado de placa-Z (0001) pelo método hidrotérmico utilizando as condições de crescimento para produção comercial (Mikawa *et al.*, 1999), tendo como solução mineralizante o NaOH dopado com lítio. O quartzo sintético dopado com lítio melhora a performance da propriedade eletro-mecânico do ressonador de quartzo (Brice, 1985). A semente utilizada possui as dimensões de 75 mm, 1mm e 450 mm nas direções cristalográficas X, Z e Y, respectivamente. As dimensões finais do cristal de quartzo sintético *as-grown* foram 90 mm na direção Z, 44 mm do setor S medindo-se a partir da quina da semente, 11 mm para  $-X$  e 9 mm para a direção de crescimento  $+X$ . Preparação do cristal de quartzo sintético de grande dimensão é um processo que requer um período de crescimento superior a 9 meses e alto consumo de energia elétrica. para agilizar, altera-se os parâmetros de crescimento que pode introduzir séries de novos defeitos que não são encontrados em processos convencionais. No presente trabalho, um cristal de grande dimensão apresentando falhas na superfície da face Z foi submetido a radiação- $\gamma$  utilizando uma fonte de  $^{60}Co$  e aplicando uma dose de 5 Mrad.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A textura de uma superfície pode revelar presença de defeitos na estrutura interna de um cristal. No caso de cristais de quartzo sintético crescido a partir de semente de barra-Y ou placa-Z, além de apresentarem vários setores de crescimento, a superfície de cada setor apresenta uma textura característica, que está intimamente relacionada com parâmetros de crescimento tais como a velocidade de crescimento, concentração de impurezas, concentração de defeitos do tipo discordâncias e etc. Em particular, a superfície do setor de crescimento Z apresenta *cobbles*, que são pequenas protuberâncias e que estão intimamente relacionados com as discordâncias e a concentração destes *cobbles* reflete a concentração de discordâncias do tipo cunha no setor de crescimento Z (Kurashige *et al.*, 1996). O quartzo sintético estudado no presente trabalho apresentou além dos *cobbles* característicos, regiões de falhas (descontinuidade) na face-Z. Estas descontinuidades aparece na forma de depressões medindo até 3 mm de profundidade. A figura 2(c) mostra a superfície da face-Z do cristal com os *cobbles* característicos e as depressões revelando possíveis defeitos no interior do cristal. A

incorporadas durante o processo de crescimento. Estudos recentes mostram que é possível minimizar consideravelmente a propagação destas discordâncias, mesmo utilizando sementes contendo alta concentração de discordâncias a partir de sementes de geometrias especiais (Shinohara *et al.*, 1999). Quanto aos defeitos volumétricos, o principal observado em cristais de quartzo é a macla elétrica (Fron del, 1962), que é resultado de um intercrescimento de cristais com a mesma orientação cristalográfica mas com a presença de regiões a 180° em relação ao eixo Z.

No presente trabalho, baseado na existência de uma correlação entre o defeito superficial e o defeito estrutural interno no cristal, um cristal de quartzo sintético de grande dimensão foi analisado com irradiação- $\gamma$ . Esta técnica é bastante eficaz para análise da distribuição de impurezas de alumínio substitucional, pois após a irradiação eles formam centros de cores revelando a sua presença qualitativamente pela diferença na intensidade de coloração (Halliburton *et al.*, 1986). A caracterização pela técnica de irradiação- $\gamma$  é bastante eficiente na identificação dos setores de crescimento, assim como novas regiões de crescimento que podem surgir em função da geometria da semente, em função das condições de crescimento ou pela própria qualidade da semente (Shinohara & Suzuki, 1996).

## 2. FUNDAMENTOS DA GERAÇÃO DO CENTRO-DE-COR NO CRISTAL DE QUARTZO POR IRRADIAÇÃO- $\gamma$

Cristal de quartzo, seja natural ou sintético, contém impurezas que ocupam posições intersticial e/ou substitucional na estrutura do quartzo (Doherty & Martin, 1980). Um dos principais defeitos pontuais nos cristais de quartzo sintético crescidos pelo processo hidrotérmico é o átomo de alumínio ocupando a posição do átomo silício da estrutura tetraédrica (caso substitucional). Quando o átomo de  $Al^{+3}$  substitui o átomo de  $Si^{+4}$ , devido a diferença na configuração eletrônica há presença de compensadores de carga de modo a tornar o balanço de carga nulo. Os mais comuns destes compensadores é átomo de  $Li^{+1}$  (Markes & Halliburton, 1979) devido ao diminuto raio atômico que ocupa uma posição intersticial na rede cristalina próximo ao átomo de  $Al^{+3}$ , neutralizando assim a carga eletrostática deste defeito puntual formando o centro  $[AlO_4/M^{+}]$  (Halliburton *et al.*, 1985), onde  $M^{+}$  representa o  $Li^{+1}$ . Quando o cristal de quartzo é submetido a uma irradiação ionizante, como a radiação- $\gamma$ , a uma temperatura acima de 200K, o centro  $[AlO_4/M^{+}]$  torna-se instável (Koehler & Martin, 1985) e dissocia-se do alumínio e difunde-se pelo cristal ao longo dos canais relativamente largos ao longo do eixo-Z (Hitt & Martin, 1983). Paralelamente, um elétron é dissociado do orbital  $p$  de um dos átomos de oxigênio do centro, formando um novo centro  $[Al_e +]^{0}$  (Halliburton *et al.*, 1986). A Fig. 1 mostra o mecanismo de formação deste novo centro pela irradiação- $\gamma$ .

Este novo centro criado por irradiação ionizante passa a absorver o espectro de luz visível na faixa de 4600Å (Wood, 1960), gerando um escurecimento no cristal, conhecido por *smoky* ou enfumaçado. Desta forma, pode-se fazer uma análise qualitativa da distribuição de alumínio substitucional no cristal de quartzo, pois somente será escurecida a região onde houver a presença do centro de cor  $[Al_e +]^{0}$ . O grau de escurecimento é função da concentração de alumínio substitucional e a dose recebida. As regiões que não ficarem escuras após a irradiação- $\gamma$  indicarão a ausência do alumínio substitucional ou mínima concentração. Este efeito de enfumaçamento pode ser desfeito através de um tratamento térmico. O átomo intersticial  $Li^{+}$  pode retornar às vizinhanças do alumínio através de um simples aquecimento entre 575 e 675K. Nestas temperaturas, os centros  $[Al_e +]^{0}$  são termicamente destruídos, deixando íons  $Al^{3+}$  isolados na rede cristalina, onde átomos  $Li^{+}$  retornam dos seus sítios através de uma atração eletrostática entre os íons  $Al^{3+}$  e  $Li^{+}$  dentro da rede cristalina, em

# CARACTERIZAÇÃO DE DEFEITO PLANAR NO QUARTZO SINTÉTICO DE GRANDE DIMENSÃO POR IRRADIAÇÃO- $\gamma$

**Ricardo Ferreira Cavalcanti de Albuquerque**

**Armando Hideki Shinohara**

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: [ricardo@demec.ufpe.br](mailto:ricardo@demec.ufpe.br)

## Resumo

No presente trabalho, um cristal de quartzo sintético com 90 mm de comprimento na direção Z crescido a partir de semente denominada de placa-Z e contendo defeitos na face Z (0001) foi analisado com a técnica de irradiação- $\gamma$ . Após a irradiação- $\gamma$  com uma fonte de  $\text{Co}^{60}$ , além da criação de centro-de-cor nos setores de crescimento +X, -X e S devido altas concentrações de alumínio substitucional, os setores de crescimento Z, que são considerados de alta pureza e perfeição cristalina revelou algumas regiões escurecidas. Estas regiões escurecidas foram geradas a partir de algumas micro defeitos que se propagaram em forma de “leque” até a superfície da face Z externa e estão intimamente relacionadas com as regiões descontínuas observadas na face Z do quartzo sintético *as-grown*.

**Palavras-chave:** Irradiação- $\gamma$ , defeito tipo “planar”, quartzo sintético de grande dimensão

## 1. INTRODUÇÃO

Cristais de quartzo sintético para fabricação de ressonadores são usualmente crescidos a partir de sementes de barras-Y ou placas-Z e longo na direção Y. Uma placa-Y (1010), cortada perpendicularmente ao eixo-Y, apresenta usualmente seis setores de crescimento e de quatro tipos, chamados de +X, -X, Z(2) e S(2), os quais apresentam uma diferença significativa nas concentrações de impurezas de alumínio, sódio, lítio e radical  $\text{OH}^-$  e de defeitos lineares do tipo discordâncias (Taki, 1991; Shinohara e Suzuki, 1996). Basicamente, a distribuição total das principais impurezas de alumínio e hidrogênio nos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de semente de barra-Y ou placa-Z apresenta-se da seguinte forma:  $[S] \gg [+X] > [-X] \gg [Z]$  para a impureza do alumínio;  $[-X] \gg [S] > [+X] \gg [Z]$  para o hidrogênio. Neste sentido, o setor de crescimento Z é considerado o mais puro e do ponto de vista cristalográfico, o mais perfeito (Iwasaki *et al.*, 1990; Kawasaki, 1995).

Os cristais de quartzo naturais ou sintéticos apresentam defeitos pontuais, lineares, planares e volumétricos. Dentre os defeitos pontuais, destacam-se o  $E_1'$  (Jani *et al.*, 1983) e os íons de impurezas ocupando posições substitucionais ou intersticiais na estrutura cristalina do quartzo, que são provenientes de lascas de quartzo utilizadas como nutrientes para o crescimento de quartzo sintético e solução alcalina (solução mineralizante) para dissolução de quartzo e transporte e crescimento. Este tipo de defeito é responsável pelas perdas elétricas e mecânicas em altas frequências de trabalho (Brice, 1985). Com respeito aos defeitos lineares, de acordo com o estudo do McLaren (1971), os três defeitos lineares mais comuns no quartzo são discordâncias do tipo parafuso, cunha e mista. Sabe-se que do ponto de vista tecnológico, o setor de crescimento Z é o mais importante devido a sua alta pureza e baixa concentração de defeitos lineares predominadas pelas discordâncias tipo cunha. Estas discordâncias propagam-se das discordâncias pré-existent na semente e a partir de pequenas inclusões sólidas