



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

*Este exemplar corresponde à Redação Final da  
Tese defendida por Armando Hideki Shinohara, e  
aprovada pela Comissão Julgadora em 25/Setembro/1990.*

Tese de : Mestrado

*Carlos Kenichi Suzuki*

Titulo da Tese: "Influência do Al na Tecnologia do  
Quartzo Sintético"

Autor: Armando Hideki Shinohara

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Aprovado por:

*Carlos Kenichi Suzuki*

Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente

*Miguel Jastelicci Junior*

Prof. Dr. Miguel Jastelicci Junior

*Stephenson Caticha Ellis*

Prof. Dr. Stephenson Caticha Ellis

Sh63i

14688/BC

Campinas, 25 de Setembro de 1990.

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Agradeço ao Professor Carlos Kenichi Suzuki pela escolha do tema deste trabalho, e pela orientação dada durante todo o seu desenvolvimento.

Agradeço a Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoas do Ensino Superior (CAPES) pelo apoio financeiro através de bolsa de estudo.

## AGRADECIMENTOS

A ABC-XTAL MICROELETRÔNICA S.A pelo crescimento e fornecimento dos cristais aqui estudados, fornecimento dos dados das condições de crescimento e discussões.

Ao professor Stephenson Caticha-Ellis. Coordenador do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, pelas facilidades na utilização do aparelho de raios-X e incentivos

Ao Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades na utilização do espectrômetro de infravermelho.

Ao professor Roberto T. Assumpção pelo apoio e contínua assistência.

A JICA (JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY).

A FAPESP (FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO).

Ao Claudio da Silveira e Luciana Paula pela preparação das sementes.

Aos amigos e colegas Delson Torikai, Daniele Cristina de Almeida Hummel, Pedro Luiz Guzzo e Maria Augusta Pasqualli pelo convívio, pelas discussões científicas, pelo apoio e contínuo incentivos.

A todos os colaboradores do Laboratório de Quartzo.

Ao Eduardo (Du) pela datilografia e apoio e ao Gilson pelas cópias de xerox.

À minha família

## RESUMO

A impureza de alumínio está sempre presente no cristal de quartzo sintético e gera imperfeições variadas durante o crescimento, e praticamente resulta no que diz respeito a insumos, a qualidade do cristal sintético em termos de aplicações tecnológicas.

Na presente dissertação, a anisotropia na distribuição da concentração da impureza de alumínio e seus efeitos no cristal de quartzo sintético, crescido em semente de barra Y para aplicação industrial, foram estudados experimentalmente nos cristais de quartzo sintético crescidos perpendicularmente ao eixo Y em sementes de diferentes orientações:  $\langle 0001 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ,  $\langle 11\bar{2}1 \rangle$  e  $\langle 11\bar{2}2 \rangle$  por espectrofotometria de absorção atômica, topografia de raios-X e espectrofotometria no infravermelho.

A morfologia do cristal de quartzo sintético é influenciada pela geometria da semente e pela concentração de alumínio nas lascas. A densidade de discordâncias em cada setor de crescimento depende, embora seja influenciada por vários fatores tais como condições de crescimento e qualidade da semente, da área inicial de crescimento. Do ponto de vista tecnológico, a semente de corte  $\xi$  pode ser usada para o aprimoramento da qualidade do setor Z pois contém baixa densidade de discordâncias. O setor -X contém a mais alta concentração da impureza de hidrogênio e é suposto que é absorvido na forma de molécula de água na superfície durante o crescimento e afeta na velocidade de crescimento. Os setores S dos cristais crescidos em sementes de corte S e  $\xi$  contém a mais alta concentração da impureza de alumínio, sendo geralmente maior que a concentração nas lascas de partida. A concentração da impureza de alumínio apresenta uma boa correlação com a impureza de lítio, onde o coeficiente de correlação foi obtida como 0,98.

Os resultados obtidos no presente estudo vêm contribuir tanto na tecnologia de quartzo sintético assim como estimular novas pesquisas de interesse científico.

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO 1

#### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

1.1 - Introdução .....	1
1.2 - Objetivos deste trabalho .....	2

### CAPÍTULO 2

#### CRESCIMENTO DE QUARTZO SINTÉTICO PERPENDICULAR AO EIXO Y

2.1 - Introdução .....	3
2.2 - Crescimento Hidrotérmico .....	4

2.2.1 - Matéria Prima para Crescimento de Quartzo Sintético .....	5
---	---

2.2.2 - Semente e Qualidade do Cristal .....	6
--	---

2.3 - Preparação de Amostras .....	7
------------------------------------	---

2.3.1 - Preparação da Semente .....	7
-------------------------------------	---

2.3.2 - Crescimento de Quartzo Sintético .....	9
--	---

2.4 - Morfologia dos Cristais de Quartzo Sintético Crescidos em Sementes de Cortes Z, X, S, $\xi$ e Cilíndrica .....	10
--	----

### CAPÍTULO 3

#### DEFEITOS DE CRESCIMENTO OBSERVADOS POR TOPOGRAFIA DE RAIOS-X

3.1 - Introdução .....	22
3.2 - Experimental .....	23

3.2.1 - Preparação de amostra .....	23
-------------------------------------	----

3.2.2 - Topografia de Raios-X .....	24
-------------------------------------	----

3.3 - Resultados e Discussões .....	25
-------------------------------------	----

3.3.1 Topografia de Raios-X dos Cristais de Quartzo Sintético Crescidos	
---	--

a Partir de Semente de Corte Z .....	25
3.3.2 - Topografia de raios-X dos Cristais de Quartzo Sintético Crescidos a Partir de Semente de Corte X .....	28
3.3.3 - Topografia de Raios-X dos cristais de Quartzo Sintético Crescidos a Partir de Semente S .....	30
3.3.4 - Topografia de Raios-X dos Cristais de Quartzo Sintético Crescidos a Partir de Semente de Corte $\xi$ .....	31
3.3.5 - Topografia de Raios-X dos Cristais de Quartzo Sintético Crescido a Partir de Semente Cilíndrica .....	32

#### **CAPÍTULO 4**

#### **EFEITO DAS IMPUREZAS DE Al E H NA MORFOLOGIA E NA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO, ESTADO DAS IMPUREZAS DE Al, Na, E Li E DISTRIBUIÇÃO DO Al SUBSTITUCIONAL NOS CRISTAIS DE QUARTZO SINTÉTICO CRESCIDOS PERPENDICULARMENTE AO EIXO Y**

4.1 - Introdução .....	45
4.2 - Experimental .....	46
4.3 - Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS) .....	47
4.3.1 - Princípios e Instrumentação .....	47
4.3.2 - Preparação da Solução Amostra .....	47
4.3.3 - Solução Branco .....	49
4.3.4 - Limite Mínimo de Detecção .....	49
4.4 - Espectrofotometria de Absorção Infravermelho .....	50
4.5 - Resultados e Discussões .....	50
4.5.1 - Observação Morfológica por Topografia de Raios-X .....	50



4.5.2 - Segregação de Impurezas e Velocidades de Crescimento .....	52
4.5.3 - Estado de Impurezas nos Cristais de Quartzo Sintético de barra Y .....	54
4.5.4 - Distribuição do Alumínio Substitucional Observada por Irradiação- $\gamma$ .....	56
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>CONCLUSÕES</b>	
5.1 - Conclusões .....	89
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	91

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, o cristal de quartzo sintético reúne o mais elevado potencial para aplicação tecnológico com funções eletromecânica, como é o caso de ressonadores e filtros (comunicações avançadas) e em mecânica de alta precisão (dispositivos piezoelétricos).

A presença da impureza de alumínio no cristal de quartzo sintético gera imperfeições variadas durante o crescimento e praticamente regula, no que diz respeito a insumos, a qualidade do cristal sintético em termos de aplicações tecnológicas [80, 243].

Cristal de quartzo sintético para aplicação industrial é obtido através da recristalização das lascas pelo método hidrotérmico [67, 174] em semente de barra Y com as dimensões de 3mm na direção X, 2 mm na direção Z e comprimento maior que 200mm na direção Y. Cristal crescido em semente de barra Y apresenta varios setores de crescimento que crescem perpendicularmente ao eixo Y e são denominados de +X, -X, Z e S. Cada setor tem diferente velocidade de crescimento e possui diferentes concentrações de impurezas. O setor Z cresce praticamente paralelo a direção  $\langle 0001 \rangle$  com a velocidade mais alta e o setor -X crece paralelo a direção  $\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$  com a velocidade mais baixa. Para a impureza de alumínio, o qual é uma das impurezas dominantes no cristal de quartzo sintético, a concentração tem a seguinte distribuição [132]:

$$\text{Setor Z} < \text{Setor +X} < \text{Setor -X} < \text{Setor S}$$

O setor Z com a velocidade de crescimento mais alta tem a mais baixa concentração de impureza de Al. O setor -X com a velocidade de crescimento mais baixa possui alta concentração de impureza de Al, mas não a mais alta. O setor S possui a mais alta concentração de impureza de Al e a sua velocidade de crescimento é influenciada pela concentração de Al nas lascas [243, 245]. No cristal de quartzo sintético crescido a partir de lascas com baixa concentração de Al, o setor S apresenta dois subsetores, cujas direções

de crescimento têm diferentes orientações cristalográficas. Por outro lado, quando as lascas com alta concentração de Al são utilizadas como nutriente, as orientações dos subsetores se igualam, e neste caso o o setor S corresponde a direção de crescimento  $\langle 11\bar{2}2 \rangle$ . No entanto, as velocidades de crescimento são difíceis de serem estimadas porque estes setores originam-se a partir dos vértices da semente.

A anisotropia na distribuição da concentração da impureza de Al e na velocidade de crescimento é suposta que depende do mecanismo de crescimento ou da propriedade de cada superfície de crescimento. Não há na literatura um estudo detalhado neste sentido. Um estudo sistemático sobre a segregação da impureza de Al e seus efeitos nos diferentes setores de crescimento é necessário para compreender melhor as propriedades físicas relacionadas a piezoelectricidade.

## 1.2. OBJETIVOS

Motivado pelos resultados obtidos anteriormente no Laboratório de Quartzo da Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP, [132, 243, 265] planejamos com o objetivo de compreender melhor os efeitos da impureza de alumínio no mecanismo de crescimento, na morfologia do cristal de quartzo sintético crescido em semente de barra Y estudar experimentalmente de forma sistemática, a concentração da impureza de Al nos diferentes setores de crescimento do cristal de quartzo sintético. Neste sentido, na presente dissertação, as sementes de diferentes orientações em torno do eixo Y foram preparadas de tal forma que as suas superfícies de crescimento fossem paralelas ao eixo Y:  $(0001)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(11\bar{2}2)$  e  $(11\bar{2}1)$ . Os cristais de quartzo sintético foram crescidos na autoclave industrial nas mesmas condições de crescimento do cristal de quartzo sintético para a aplicação industrial. A impureza de alumínio foi analisada por espectrofotometria de absorção atômica. Adicionalmente, os defeitos de crescimento nos diferentes setores de crescimento foram observadas por topografia de raios-X e a impureza de hidrogênio, que também é uma das impurezas dominantes no cristal de quartzo sintético, foi analisada por espectrofotometria no infravermelho. Por outro lado, com o objetivo de observar outros setores de crescimento crescidos perpendicularmente ao eixo Y, semente cilíndrica em torno do eixo Y foi também preparada. No total, foram preparadas trinta e nove sementes.

## CAPÍTULO 2

### CRESCIMENTO DE QUARTZO SINTÉTICO PERPENDICULAR AO EIXO Y

#### 2.1. INTRODUÇÃO

Tendo em vista as aplicações eletrônicas, as indústrias de cristais de quartzo sintético têm experimentado nesta última década um crescimento considerável. De acordo com os dados do "Quartz Industry Trade Association" do Japão [217], a demanda dos produtos usando quartzo no Japão triplicou no período de 1980 a 1985, e a estatística mostra uma tendência que a sua utilização em novos produtos tende a aumentar ainda mais o seu consumo.

Atualmente, a produção mundial de quartzo sintético é de aproximadamente 3.000 toneladas/ano [243], sendo que deste total o Brasil produz cerca de 20 toneladas/ano (0,7%) através de sua única indústria, a ABC-XTAL MICROELETRÔNICA S.A. Na atualidade, existe no mundo cerca de 170 firmas ligadas diretamente na produção do quartzo sintético e a distribuição geográfica destas firmas está apresentada na Tabela 2.1. No atual contexto de produção de quartzo sintético, o Japão é o primeiro do mundo produzindo nada menos que 50% do total da produção mundial [217] e 90% do total do quartzo sintético daquele país são produzidos por 6 principais indústrias [217]. Em 1984, Toyo Communication Co. construiu a sua nova fábrica de quartzo sintético equipada com maiores autoclaves do mundo tendo cada unidade a capacidade de produzir 2 toneladas de cristais/corrida. Esta companhia sozinha tem a capacidade de produzir anualmente mais de 200 toneladas de quartzo sintético por ano [217].

Durante mais de quarenta anos pós-guerra, o país limitou-se quase que exclusivamente a exportar quartzo in natura em forma de lasca sem nenhum investimento científico e tecnológico. A exportação de lascas para aplicações diversas tem suprido em mais de 60% as necessidades de insumos básicos para as áreas estratégicas de informática, microeletrônica e comunicações. Somente o mercado de cristal de quartzo sintético no Japão em 1986 era da ordem de US\$500 milhões anuais. Entretanto, as exportações brasileiras de lascas para todas as aplicações tem gerado anualmente ao país menos de

US\$10 milhões [243].

Muito embora o Brasil reúna os dois parâmetros básicos, matéria-prima abundante e energia, que regulam o custo na produção do quartzo sintético, o país encontra-se ainda empenhado no desenvolvimento do "Know-How" e aprimoramento de qualidade [243].

Cristais de quartzo, devido ao efeito piezoelétrico, são largamente utilizados como ressonadores nos dispositivos de controle de tempo e nos circuitos que geram ou filtram sinais de rádio frequência [40]. Originalmente, cristais de quartzo natural brasileiro foram utilizados por várias décadas até o surgimento de produção comercial do quartzo sintético no início da década de 1960. O quartzo natural ainda é preferido para algumas aplicações que exigem rigorosas especificações [40,35]. Entretanto, devido a alta eficiência e baixo custo, o quartzo sintético crescido pelo método hidrotérmico tem substituído quase que totalmente o quartzo natural.

O presente trabalho tem como objetivo efetuar um estudo detalhado e "pioneiro" dos quartzos sintéticos crescidos a partir de sementes cortadas paralelamente ao eixo Y. Desta forma, várias sementes com diferentes orientações foram preparadas de tal forma que as suas superfícies de crescimento sejam paralelas aos planos (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (11 $\bar{2}$ 1) e (11 $\bar{2}$ 2). Foram preparadas também semente de formato cilíndrico em torno do eixo Y para observar setores de crescimento que geralmente não são possíveis de serem vistos no cristal de quartzo crescido a partir de semente de barra Y devido a geometria da semente e condições de crescimento.

## 2.2. CRESCIMENTO HIDROTÉRMICO DE CRISTAIS DE QUARTZO

O processo de crescimento hidrotérmico é uma técnica de crescimento de cristais com as soluções próxima ou acima da temperatura crítica [25, 45, 67, 164, 174]. A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática do equipamento de crescimento. O vaso de alta pressão, denominado de autoclave, é separada em duas zonas através de um disco metálico perfurado denominado de "baffle" com uma abertura que varia de 5 a 10% para manter a diferença de temperatura. Os nutrientes são lascas de quartzo, pedaços de quartzo cristalino natural, colocadas na zona de temperatura elevada (parte inferior) em torno de 400°C e as sementes na zona de temperatura menos

elevada, em torno de 350°C. Com a autoclave carregada de soluções típicas para crescimento de cristais de quartzo que estão entre 0,5M e 1,0M de NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dopada com Li para melhorar a propriedade Q [26,175] e uma porcentagem de preenchimento característica em torno de 80% da autoclave, esta é lacrada e aquecida por um forno elétrico. Com a elevação de temperatura, a solução expande e preenche totalmente a autoclave. Quando a temperatura alcança o valor próximo da condição de operação, as lascas começam a se dissolver ocasionando a saturação da solução. Como a zona superior da autoclave é mantida a uma temperatura mais baixa que a zona inferior, por convecção natural ocorre o movimento circulatório da solução para cima. Nesse processo, a solução supersaturada deposita quartzo que se cristaliza sobre as superfícies das sementes ocorrendo o crescimento hidrotérmico. Tendo em vista o gradiente de temperatura entre as duas zonas, correntes de convecção ocasionam o crescimento contínuo do cristal.

Os principais fatores que influenciam na qualidade dos cristais sintéticos são: (1) O meio de crescimento e a sua concentração; (2) A temperatura de crescimento; (3) Gradiente de temperatura entre as zonas superior e inferior; (4) A pressão interna da autoclave; (5) A qualidade da semente; (6) A orientação cristalográfica das sementes; (7) A qualidade do nutriente (lascas). Dentre os fatores mencionados, os parâmetros (1), (2), (3), (4), (5) e (6) são tecnicamente controláveis. Entretanto, o parâmetro (7) que se refere a qualidade das lascas, é difícil de controlar devido ao nível de impurezas que varia em função das condições de formação geológica da jazida [132, 134].

### 2.2.1. Lascas – Matéria-Prima para Quartzo Sintético

Para o crescimento de quartzo sintético, lascas de 3a. são utilizadas tendo em vista o equilíbrio dos fatores custo e qualidade. No entanto, alta concentração de alumínio gera imperfeição variadas durante o crescimento, e praticamente regula no que diz respeito a insumos, a qualidade do cristal sintético em termos de aplicações tecnológicas [10-13, 80, 95, 132, 184, 243, 245, 247, 248].

No laboratório de Quartzo da UNICAMP, estudos de caracterização de lascas coletadas em diversas regiões do Brasil tem sido realizados através de várias técnicas tais como: topografia de raios-X no estudo de defeitos estruturais e da cristalinidade; espectrofotometria de absorção atômica na análise

de impurezas; espectrofotometria no Infravermelho na análise de hidrogênio; técnica ultrassônica para configuração de cracks; medidas de densidade; inspeção óptica e micrografia óptica no estudo de defeitos microscópicos [122-124, 240, 244].

Contudo, até o presente, nenhum critério ou padrão científico é adotado para a classificação e controle de qualidade das lascas, mas tão somente a inspeção visual de acordo com o grau de transparência que é o processo usado desde a década de 1940. Assim as lascas são classificadas em 1a., Mista, 2a., 3a., 4a. e etc., o que tem prejudicado em muito a economia das exportações das lascas in natura e sobretudo comprometendo o desenvolvimento no país do processamento deste material estratégico visando aplicações em tecnologia avançada [264]. Apesar do país contar com a maior e melhor reserva quartzífera, o Brasil corre o sério risco deste privilégio se reduzir ao segundo plano no cenário mundial.

Atualmente, o interesse na qualidade das lascas para aplicação, por exemplo, no crescimento de quartzo sintético está centrada na característica de concentração de impurezas.

Nos estudos realizados por Iwasaki et alii [134], verificou-se que várias propriedades tais como a cristalinidade, densidade relativa, concentração e tamanho de inclusões, tipos de cracks e atenuação ultrassônica dependem da graduação nominal. Por outro lado, a concentração da impureza alumínio apresenta uma forte dependência com a estrutura e a localização da jazida como mostra a Tabela 2.2.

### 2.2.2. Semente e Qualidade do Cristal

Em tecnologia de quartzo sintético, a semente constitui-se num dos parâmetros vitais no processo de crescimento para obter barras de boa qualidade e alto poder competitivo [241]. Neste aspecto, existem, entretanto, duas questões básicas: (1) a necessidade de sementes longas na direção Y, uma vez que praticamente não ocorre crescimento nessa direção do cristal sintético; (2) a importância de sementes de alta perfeição cristalina, livre de geminados e tensões, e com uma densidade mínima de discordâncias, visto que tais defeitos se propagam ao longo do crescimento do cristal sintético [241]. Na realidade, além de não ocorrer praticamente crescimento na direção Y, existe uma agravante, uma vez que em virtude da presença de faces naturais r e Y,

as sementes obtidas para a geração seguinte serão menores que as originais. Portanto, a cada ciclo de crescimento, crescem-se barras cada vez mais curtas na direção Y; em termos industriais, gerar barras mais compridas passa ser um problema econômico, já que estas são mais produtivas para o corte de lâminas (ressonadores) [40, 42, 43].

Desta forma, após um número de ciclos de crescimento torna-se imprescindível recorrer novamente a natureza para, a partir de blocos de quartzo natural, obter sementes para crescer "barras-mãe". Outro fator que reforça a necessidade de novas sementes é o efeito da degeneração cíclica do produto, em que a cada ciclo de geração de semente, os defeitos tendem a aumentar. Atualmente, os blocos de quartzo natural suficientemente grandes e perfeitos são encontrados somente no Brasil, e mesmo neste país, que é o celeiro do mundo nesta matéria-prima, já começa a se tornar escasso.

No laboratório de Quartzo da UNICAMP, estudos de caracterização dos blocos de quartzo natural para a semente têm sido realizados por topografia de raios-X, micrografia óptica, inspectoscopia e polariscopia óptica, conoscopia e ataque químico. Os defeitos mais frequentes encontrados são os geminados elétricos ou "Dauphiné Twin" [81,82]. Atualmente, estudos para obter quartzo sintético longo na direção Y através de emenda de sementes e caracterização da qualidade do quartzo natural para obtenção de sementes tem sido desenvolvidos no Laboratório de Quartzo.

## 2.3. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

### 2.3.1. Preparação de Sementes

O processo de obtenção do quartzo sintético para aplicação industrial consiste na recristalização de lascas sobre a semente de barra Y. Dimensões típicas de 3mm na direção X, 2mm na direção Z e  $\geq 200$ mm de comprimento na direção Y são usuais nos cristais denominados barra-Y. Cristais crescidos de tais sementes mostram setores de crescimento consistindo de +X, S e Z como mostrado na Figura 2.2. Cada setor apresenta velocidade de crescimento característico em diferentes direções perpendiculares ao eixo Y. O setor Z cresce aproximadamente paralelo à direção (0001) com a velocidade mais alta e o setor -X cresce paralelo a direção ( $\bar{1}\bar{1}20$ ) com a velocidade mais baixa comparada as outras direções. É sabido também que cada setor tem diferentes concentrações de impurezas dependendo das direções de crescimento



[132,267]. Por exemplo, a concentração de Al mostra a distribuição como segue:

Setor Z < Setor +X < Setor -X < Setor S

O Setor Z com a velocidade de crescimento mais alta tem a mais baixa concentração de Al. O setor -X com a velocidade de crescimento mais baixa tem relativamente alta concentração de Al, mas não a mais alta. No setor S, com a mais alta concentração de Al, a direção e a velocidade de crescimento são influenciadas pela concentração de Al no nutriente lasca [145, 245, 247, 248]. Em cristais crescidos a partir de lascas com baixa concentração de Al, o setor S mostra dois subsetores, S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub>, nos quais as superfícies têm diferentes orientações como mostra a Figura 2.2(b). Quando lascas com altas concentrações de Al (>100ppm) são utilizadas, as orientações das superfícies dos subsetores tornam-se iguais e somente o subsetor S<sub>1</sub> é observado como mostra a Figura 2.2(a). Neste caso, a superfície de setor S<sub>1</sub> faz um ângulo de aproximadamente 42° com o eixo Z e assim, a superfície corresponde aos planos (11 $\bar{2}$ 2). O ângulo entre a superfície S<sub>2</sub> e o eixo Z não tem um valor definido, mas varia de 27° a 30°<sup>1</sup>. No entanto, a velocidade de crescimento é difícil de ser estimada porque os setores S originam das arestas da semente.

A anisotropia na concentração de Al e na velocidade de crescimento dependendo da direção de crescimento é suposta que depende do mecanismo de crescimento ou das propriedades de cada superfície de crescimento [67,163]. Uma outra impureza predominante nos cristais de quartzo sintético é o hidrogênio em forma de OH[3, 4, 28, 29, 49, 51, 53-57, 70, 71, 80, 85, 87, 92, 93, 127, 130, 131, 142, 143, 148, 179, 190, 191, 203, 212, 214, 233, 242, 259, 262] e a ordem da concentração desta impureza entre os setores de crescimento é:

Setor Z < Setor +X < Setor S < Setor -X

Portanto, com o objetivo de analisar a segregação de impurezas e a ve-

---

<sup>1</sup>Em mineralogia, a face S corresponde ao plano (11 $\bar{2}$ 1) o qual faz um ângulo de aproximadamente 24° com o eixo Z como mostra o Frondel [82]. Portanto, atual situação é confusa e a partir dos ângulos medidos entre o subsetor S<sub>2</sub> e o eixo Z mostra que o quartzo sintético não possui a face (11 $\bar{2}$ 1)

locidade de crescimento nas direções perpendiculares ao eixo Y, sementes foram escolhidas para terem as suas superfícies paralelas aos planos (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (11 $\bar{2}$ 1) e (112 $\bar{2}$ ) as quais passarão a ser chamadas de sementes de corte Z, Corte X, Corte S e Corte  $\xi$ , respectivamente. A Figura 2.3 mostra esquematicamente a representação da semente e o ângulo entre a superfície de crescimento e o eixo Z. Três sementes cilíndricas em torno do eixo Y foram preparadas também com objetivo de observar setores de crescimento que geralmente não são observados nos quartzo sintético de barra Y devido a geometria da semente, pois supõem-se que a semente cilíndrica possui todas as faces paralelas ao eixo Y. No total, 39 sementes divididas em 7 lotes foram preparadas a partir de quartzo sintético. Tabela 2.3 mostra as dimensões de cada semente e a quantidade.

O processo de preparação das sementes foi da seguinte forma:

O corte foi realizado lentamente para evitar a geração de defeito conhecido como "Dauphiné Twin", devido as tensões mecânica e térmica como descritos por Frondel (1962) [81] e Anderson et alii (1976) [9]. Efetuado o corte, as sementes foram lavadas com tricloroetileno (CHCl.CCl<sub>2</sub>) para remover o óleo de refrigeração, assim como a cola cerâmica. Após a etapa de limpeza, as superfícies foram desbastadas com o pó de carvão de silício, SiC, de malha 320 mesh e 2000 mesh. Terminado o desbaste, as sementes foram tratadas com ácido fluorídrico (46%) por 30 minutos à temperatura ambiente para retirar as tensões introduzidas durante o corte e o polimento (Na preparação da semente cilíndrica, a etapa do esmeril foi incluída para remover as arestas e torná-las cilíndricas). O acabamento superficial é um dos parâmetros responsáveis na qualidade final do quartzo sintético [241].

### 2.3.2. Crescimento do Quartzo Sintético

O crescimento dos cristais de quartzo sintético a partir de sementes de cortes Z, X, S,  $\xi$  e Cilíndrica foi realizado na ABC-XTAL MICROELETRÔNICA S.A., em autoclaves comercial com as condições padrão para o crescimento de quartzo sintético para aplicação industrial.

A Tabela 2.4 mostra a procedência das lascas e suas respectivas concentrações de alumínio, o número da corrida e o período de crescimento de cada lote. As condições de crescimento de cada corrida estão apresentadas na Tabela 2.5. Para todas as corridas, as sementes foram posicionadas na parte

superior do suporte.

A corrida número #1446-06 foi interrompida no 18º dia devido ao vazamento da solução através do lacre ocasionando a queda de pressão, este fato comprometeu a produção havendo a perda total da corrida. Na corrida #1577-13, as sementes de corte  $\xi$  posicionadas na parte superior do suporte se soltaram durante o crescimento. Uma delas desapareceu e a outra cresceu na posição horizontal incorporando grande quantidade de inclusões sólidas (família dos acmita [137]). A incorporação excessiva de inclusões sólidas no cristal gerou tensão interna bastante grande acarretando a quebra do cristal. As sementes das corridas #1652-17 e #1656-05 foram posicionadas horizontalmente no suporte e houve incorporação de grande quantidade de inclusões sólidas, mas a tensão gerada não foi suficiente para trincá-los. As topografias de raios-X das figuras mostram a presença de inclusões sólidas nas amostras dos quartzos sintéticos crescidos nas corridas #1652-17 e #1656-05. As sementes dos lotes 3 e 4 foram crescidas na corrida #1506-15.

#### 2.4. MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE QUARTZO CRESCIDOS SOBRE SEMENTES DE CORTES Z, X, S e $\xi$ E CILÍNDRICA

A Figura 2.4 mostra as imagens dos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes de corte Z, X, S,  $\xi$  e Cilíndrica. Os cristais crescidos a partir de sementes de corte S e  $\xi$  são inéditas na tecnologia de quartzo sintético. Suas morfologias diferem dos outros cristais por possuírem diferença no volume do setor S. Observação detalhada da morfologia dos defeitos estruturais e segregação de impurezas são apresentados nos capítulos 3 e 4.

A partir deste capítulo será adotada uma convenção para denominar os cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes de diferentes orientações.

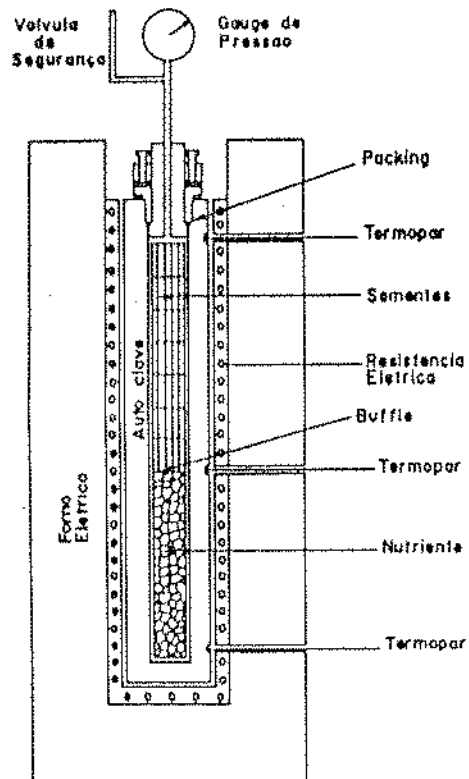
- Quartzo sintético crescido a partir de semente de corte Z — > Barra Z
- Quartzo sintético crescido a partir de semente de corte X — > Barra X
- Quartzo sintético crescido a partir de semente de corte S — > Barra S
- Quartzo sintético crescido a partir de semente de corte  $\xi$  — > Barra  $\xi$
- Quartzo sintético crescido a partir de semente cilíndrica — > Barra CL

- Quartzo sintético crescido a partir de semente de barra Y — > Barra Y

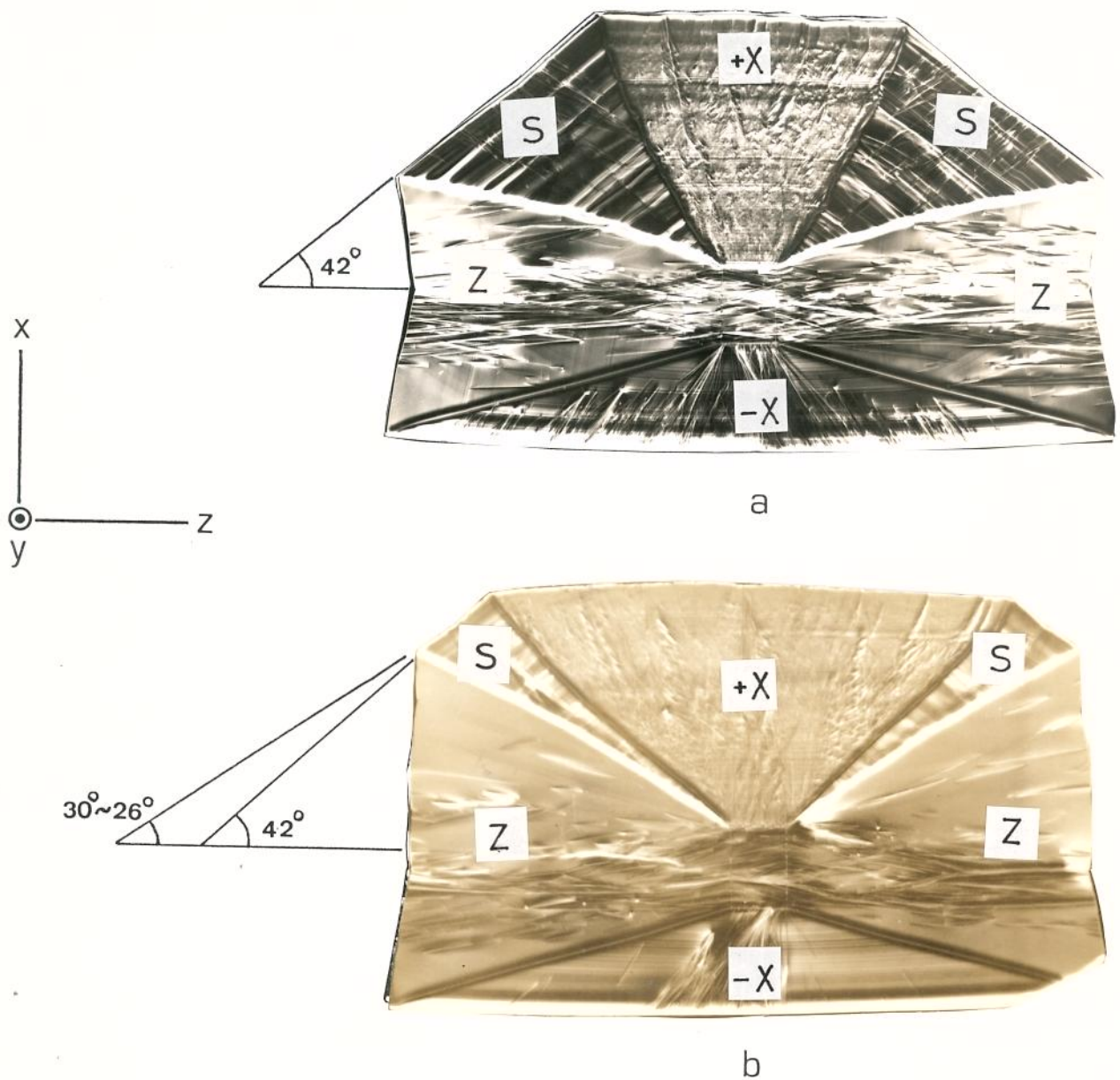
A Figura 2.5 mostra as secções perpendiculares ao eixo Y dos quartzos sintéticos crescidos a partir de sementes de diferentes orientações: barra Y, cortes Z,  $\xi$ , S, X e CL. As barras Z e X são análogas a barra Y, no entanto, diferindo na altura ou na largura.

Nas barras S e  $\xi$ , observa-se uma assimetria em relação ao plano Z imaginariamente passando no meio da secção. Visualmente, a característica marcante destes cristais é a presença de setor S extremamente grande, embora as lascas utilizadas sejam de baixa concentração de Al. A principal diferença entre as barras S e  $\xi$  está na inclinação do setor S, isto é, ângulo entre a superfície do setor e o eixo Z. A barra cilíndrica assemelha-se a barra Y, no entanto as suas superfícies são levemente abauladas.

Autoclave para crescer quartzo sintético.

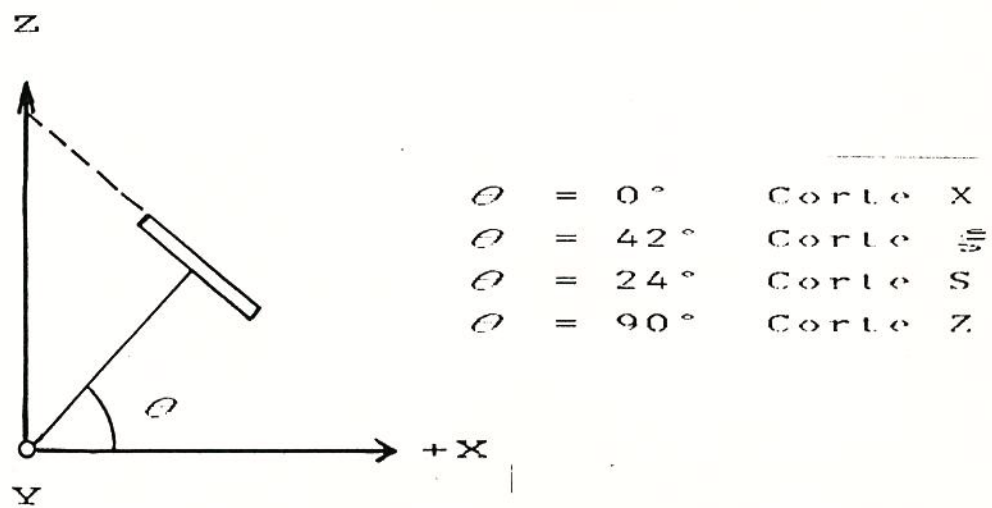


*Figura 2.1:* Figura esquemática da autoclave utilizada para o crescimento de cristais de quartzo sintético. A autoclave é separada em duas zonas onde o nutriente lascas é colocado na parte inferior e as sementes na parte superior [243].

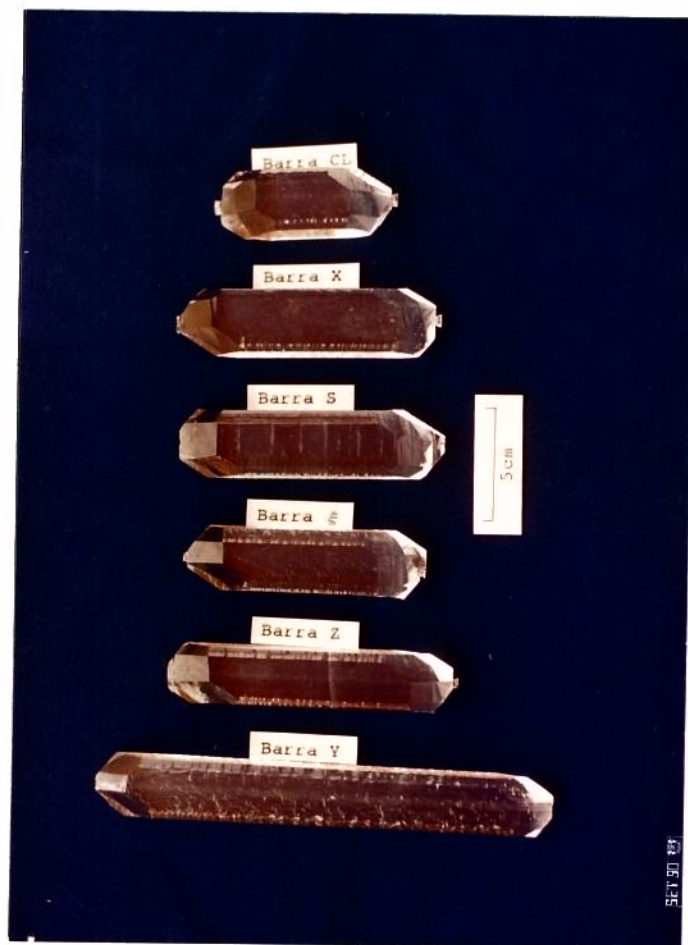


*Figura 2.2:* Topografia de raios-X das placas-Y obtidas com reflexões da placa  $(20\bar{2}0)$ .

- (a) Quartzo sintético crescido a partir de lascas com alta concentração de Al (274ppm em peso).
- (b) Quartzo sintético crescido a partir de lascas com baixa concentração de Al (13ppm em peso).



*Figura 2.3:* Figura esquemática mostrando a orientação da semente e o ângulo  $\theta$  que corresponde ao ângulo entre a superfície da semente e o eixo Z.



*Figura 2.4:* Cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes de barra Y, corte Z, X, S,  $\xi$  e cilíndrica (Cl). As barras Z e S foram crescidas na corrida #1577-13 e as barras Y, X,  $\xi$  e CL foram crescidas na corrida #1506-15.





*Figura 2.5:* Placas de secção transversal ao eixo Y dos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de semente de barra Y, corte Z, X, S,  $\xi$  e CL.

Tabela 2.1 – Distribuição geográfica das firmas ligadas a produção do quartzo sintético

CONTINENTE	TOTAL
América	
América do Norte	55
América do Sul	1
Ásia	
Japão	73
Korea	4
Taiwan	6
Hong Kong	2
Singapura	2
Tailândia	1
Europa	27
Total no Mundo	171

Tabela 2.2 Concentração de alumínio em lascas coletadas em diversas regiões do Brasil[132].

Nome da Mina	Graduação	Concentração de Al [ppm]
Diamantina I	2ª	48
Diamantina I	3ª	30.1
Diamantina I	4ª	28.5
Ouro Fino	3ª	195.0
Bicas	3ª	241.0
Brumado	3ª	25.9
Cabral	3ª	26.7
Oliveira dos Brejinhos	3ª	64.2

Tabela 2.3 – Dimensões e quantidade de cada tipo de semente preparada a partir do quartzo sintético

Lote	SEMENTE		DIMENSÃO(mm)		
	CORTE	QUANTIDADE	T	WD	L
1	ξ	2	2.0	10.5	115.0
	X	2	2.0	10.5	110.0
	Z	2	2.0	10.5	120.0
2	ξ	2	2.0	10.0	115.0
	X	2	3.0	10.0	110.0
	Z	2	1.5	10.0	120.0
	CL*	1	–	8.0	65.0
3	ξ	2	2.0	10.0	105.0
	X	2	2.0	10.0	115.0
	Z	2	2.0	10.0	125.0
	CL*	1	–	6.1	81.2
4	ξ	2	2.0	6.0	105.0
	X	2	2.0	6.0	110.0
	Z	2	2.0	6.0	120.0
	CL*	1	–	7.3	76.6
5	ξ	2	2.0	10.0	128.0
	S	2	2.0	10.0	120.0
	X	2	2.0	10.0	110.0
	Z	2	2.0	10.0	115.0
6	S	2	2.0	7.5	160.0
7	ξ	2	2.0	6.7	180.0

T – Espessura

WD – Largura/Diâmetro

L – Comprimento na direção Y

CL\* Semente Cilíndrica

**Tabela 2.4** – Mostra a procedencia das lascas com as respectivas concentrações de Al, o número da corrida e o período de crescimento

Lote	Origem da Lasca	concentração Al (ppm wt)	Número da Corrida	período
1	Bahia	30	#1446-06	18
2	Bahia	22	#1482-03	38
3	Bahia	13.9	#1506-15	38
4	Bahia	13.9	#1506-15	38
5	Bahia	13.7	#1577-13	38
6	Bahia	12.0	#1652-17	38
7	Bahia	13.7	# 1656-05	32

Tabela 2.5 – Condições do crescimento dos quartzos crescidos a partir de sementes de diferentes orientações

Parâmetros de corrida	Condições de crescimento		
	# 1446-06	# 1482-03	# 1506-15
Temperatura de Crescimento, ( $^{\circ}C$ )	345	345	345
Diferença de Temperatura, $\Delta T(^{\circ}C)$	20 (X), 39(F)	20(X), 39(F)	26(X), 43(F)
Pressão, (Kgf/cm <sup>2</sup> )	1200	1800	1750
Período de Crescimento, (dias)	18	38	38
Solução	$NaOH(1M) + K_2CO_3(0.025M)$		
Dimensão da autoclave	Diâmetro Interno 25cm Comprimento 600cm		

(X) Diferença entre as temperaturas iniciais de crescimento das zonas de dissolução e crescimento

(F) Diferença entre as temperaturas finais de crescimento das zonas de dissolução e crescimento

## CAPÍTULO 3

### DEFEITOS DE CRESCIMENTO OBSERVADO POR TOPOGRAFIA DE RAIOS-X

#### 3.1. INTRODUÇÃO:

Visto que os cristais de quartzo são importantes na engenharia eletrônica, grande quantidade de cristais de quartzo são produzidos comercialmente pelo método hidrotérmico [45]. A caracterização dos cristais de quartzo sintético é necessária para obter bons osciladores e têm sido estudados extensivamente por vários métodos [48, 128, 129, 198-202, 266, 267]. A topografia de raios-X é uma das técnicas mais confiável e largamente utilizada para caracterizar os cristais de quartzo.

Defeitos estruturais e distorções na rede cristalina em quartzo sintético têm sido estudados por vários pesquisadores utilizando a topografia de raios-X, o qual tem provido importantes informações sobre o crescimento do cristal de quartzo [5-7, 10-14, 19, 20, 30-32, 37, 38, 68, 74, 90, 101-105, 111, 116, 127, 128, 130, 151, 165, 166, 168, 172, 192, 194, 198-200, 209-211, 224, 231, 232, 239, 240, 242, 245, 251, 264-271]. Spencer e Haruta [231] apresentaram um estudo geral das imperfeições e distorções em ressonadores de placas Z (0001) e Y (20 $\bar{2}$ 0) do quartzo sintético. Lang e Miuscov [167] concluíram que os defeitos de linha são discordâncias de acordo com as suas visibilidades em várias reflexões de Bragg. McLaren et alii [192] determinaram os vetores Burgers através do critério de invisibilidade e da natureza da imagem. Yoshimura e Kohra [265] estudaram os defeitos de crescimento nos cristais de quartzo sintéticos e encontraram distorções e inclinações nos planos da rede cristalina em torno da fronteira entre os setores de crescimento. Yoshimura et alii [267] determinaram com grande acuidade a variação no espaçamento e na orientação dos planos (01 $\bar{1}$ 0) do quartzo sintético e concluíram que estas variações estão relacionadas com a variação da concentração de impurezas. Iwasaki e Kurashige [130] observaram e confirmaram que a distorção característica da rede cristalina está associada com a distribuição anisotrópica das impurezas. Homma e Iwata [111] estudaram a superfície cobble e camada imperfeita do quartzo sintético através da topografia de raios-X e EPMA e fizeram medidas de impurezas próximas a superfície final do crescimento.

Zarka et alii [271] estudaram efeito das sementes de barra Y obtidas de diferentes setores de crescimento do quartzo sintético na geração de discordâncias e concluíram que quartzo sintético crescido a partir de semente obtida do setor de crescimento +X apresenta relativamente baixa densidade de discordâncias. Armington et alii [14] estudaram os defeitos e deformações dos quartzos sintéticos crescidos a partir de sementes de diferentes orientações em torno do eixo X. Zarka et alii [270] apresentaram quartzo sintético crescido a partir da semente de corte X contendo setores +X e S. Barns et alii [31,32] cresceram e estudaram os quartzos sintéticos de baixa densidade e livre de discordâncias crescidos a partir de sementes de corte Z e corte AT utilizando autoclaves revestidas com metal nobre (Au, Ag).

No presente capítulo, defeitos de crescimento nos quartzos sintéticos crescidos a partir de sementes de corte Z, corte X, corte  $\xi$ , corte S e cilíndrica foram observados por topografia de raios-X de duplo cristal no arranjo não paralelo (+, +) e (+, -). São apresentadas também imagens topográficas inéditas em tecnologia do quartzo sintético dos quartzos crescidos a partir das sementes de corte  $\xi$  e corte S.

## 3.2. EXPERIMENTAL

### 3.2.1. Preparação de Amostra

Cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes de corte Z (0001), corte X ( $11\bar{2}0$ ), corte  $\xi$  ( $11\bar{2}2$ ), corte S ( $11\bar{2}1$ ) e cilíndrica descritos no capítulo 2 foram analisados por topografia de raios-X. O estudo por topografia de raios-X foi realizado em amostras de placas de corte Y com a espessura de  $350\mu\text{m}$ , ( $\mu t \sim 3$ ) onde  $\mu$  é coeficiente de absorção linear e  $t$  é a espessura da amostra. A placa de corte Y é uma secção perpendicular ao eixo cristalográfico Y, ou seja, é uma secção cuja a face é paralela ao plano cristalográfico ( $20\bar{2}0$ ). A figura 3.1 mostra esquematicamente uma placa de corte Y de uma barra Y convencional. Neste caso, como indicado na figura 3.1, ela contém, além da semente, diferentes setores de crescimento  $\pm X$ ,  $\pm Z$ , S.

O procedimento de preparação das placas-Y é descrito resumidamente: (i) placas foram seccionadas com serra diamantada com espessura em torno de 1 mm; (ii) mecanicamente desbastadas utilizando abrasivos de carbetto



de silício, SiC, de diferentes granulometrias, sendo que a etapa do desbaste foi realizada em três etapas: Na primeira etapa, o abrasivo de 320 mesh foi utilizado até alcançar uma espessura de aproximadamente  $500\mu\text{m}$ . Na segunda etapa, abrasivo de 800 mesh foi adotado até atingir a espessura de  $\sim 400\mu\text{m}$ , sendo a última etapa realizada com abrasivo de 2000 mesh até a espessura final de  $350\mu\text{m}$ . Estas três etapas foram realizadas manualmente, devido a vantagem de poder-se controlar a espessura e a uniformidade, bem como a certeza de não introduzir tensão na amostra. Atingida a espessura desejada as amostras foram tratadas quimicamente utilizando ácido fluorídrico (HF 46%) por 30 minutos à temperatura ambiente com o objetivo de eliminar tensões superficiais devido ao desbaste mecânico. O polimento químico ("etching") é bastante sensível à orientação cristalográfica da amostra e à temperatura da solução ácida.

No presente capítulo, o estudo dos cristais de quartzo sintético da corrida # 1446-06 foram excluídos.

### 3.2.2. Topografia de Raios-X

Em topografia de raios-X são obtidas imagens de difração que possuem uma correspondência espacial com o cristal da amostra. A partir do contraste de intensidade da imagem obtém-se informações espaciais dos defeitos da rede dentro do cristal [243].

A topografia de raios-X é um método não-destrutivo que revela tensões produzidas pelos defeitos nos cristais de alta perfeição. A sua sensibilidade às pequenas distorções e variações no espaçamento dos planos cristalinos é excelente e é uma das técnicas mais poderosa para a caracterização estrutural das imperfeições cristalinas em monocristais. Grande parte das propriedades tais como mecânica, elétrica e magnética estão diretamente relacionadas com os defeitos tais como discordâncias, estrias de crescimento ("Growth striations"), germinados, contornos de grãos, impurezas, etc. Portanto é de fundamental importância o estudo destes defeitos de crescimento e a sua correlação com as condições de crescimento, com as propriedades da matéria-prima lascas e com a qualidade e orientações da semente.

A representação esquemática do sistema de raios-X de duplo cristal no arranjo não paralelo [243, 246, 265] utilizado no presente estudo é mostrada na Figura 3.2. A largura do foco efetivo do raios-X proveniente de um tubo

convencional de raios-X (1mm) incide no monocromador assimétrico de Si (111). O feixe difratado pelo monocromador torna-se altamente paralelo na horizontal (neste arranjo, a divergência do feixe incidente é de 1,5 segundo de arco) e com uma largura de banda do feixe muito maior (proporcional ao fator de assimetria do monocromador, neste caso, 20 vezes maior). A obtenção de topografias de alta resolução depende da redução da divergência angular do feixe incidente na amostra. Tal feixe incide na amostra que é alinhada em posição de difração. A imagem topográfica assim obtida é então registrada no filme de alta resolução. No presente experimento, utilizamos o filme para raios-X, Fuji#80.

Existem duas geometrias no sistema topográfico de duplo cristal no arranjo não-paralelo, os arranjos (+, -) e (+, +) como mostrada na Figura 3.2. Na geometria (+, -) do sistema utilizado, a sensibilidade às tensões na sede é de  $\sim \Delta d/d \cong 10^{-5}$ . A utilização da geometria (+, +) é conveniente para estudar cristais altamente tensionados [134].

No presente capítulo, as topografias foram obtidas utilizando planos de reflexão (20 $\bar{2}$ 0) e (0003) no arranjo (+, -) e a potência de 40KV e 10mA. Os tempos de exposição para cada topografia obtida através de reflexão dos planos (20 $\bar{2}$ 0) e (0003) no caso Lane foi de (12-20h e 25-40h, respectivamente). Devido a baixa intensidade de reflexão (0003), utilizamos em alguns casos filme Fujie #50 para diminuir o tempo de exposição.

### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta secção, defeitos de crescimento observados nos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de semente de diferentes orientações por topografia de raios-X são apresentados.

#### 3.3.1. Quartzo Sintético Crescido a Partir de Semente de Corte Z

A figura 3.3 mostra as topografias de raios-X das amostras de placas -Y dos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de semente de corte -Z obtidas com a radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  nos planos (20 $\bar{2}$ 0) e (0003). Diferentes setores de crescimento, +X, -X,  $\pm$ Z e S, são observados e cada setor mostra a sua imagem característica com imperfeições na rede cristalina. A diferença da imagem entre os setores é atribuída a variação das concentrações de impurezas que apresentam uma distribuição característica para cada setor de

crescimento [267]. O cristal de quartzo sintético crescido a partir de semente de corte +Z tem correspondência com quartzo sintético de barra -Y.

Nas figuras 3.3 (g) e 3.3 (h), os setores -S são observados nos primeiros ciclos de crescimento e logo desaparecem porque os setores de menor velocidade de crescimento prevalecem sobre os setores de maior velocidade de crescimento. Geralmente, os setores -S crescem somente em casos especiais tais como dopando com alumínio [133, 243], ou na presença de superfície -S como é neste caso devido a preparação da semente. A figura 3.4 mostra esquematicamente os setores -S.

Os setores de crescimento estão separados por fronteiras altamente tensionadas devido a variação da concentração de impurezas entre os setores adjacentes [131, 265].

Os setores +S crescem a partir dos vértices da semente entre os setores +X e Z e são constituídos por duas regiões que são separadas por uma fronteira. 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  $\pm X$  e Z.

Nos setores de crescimento +X e -X, várias discordâncias originadas a partir da superfície da semente são observadas nas figuras 3.3(a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h). Tanto nas topografias obtidas por reflexões  $(20\bar{2}0)$  e  $(0003)$ . No setor -X, além de propagação das discordâncias a partir da superfície da semente, há propagação também das discordâncias a partir de inclusões sólidas incorporadas no cristal durante o crescimento. A característica principal é a propagação de várias discordâncias, partindo de um ponto e abrindo em forma de leque como observa-se claramente nas topografias das figuras 3.3 (e), (f), (g) e (h). Estudos realizados por Iwasaki [130] mostram que nos setores +X e -X há predominância de discordâncias de caráter helicoidal.

Os setores Z são utilizados na fabricação de ressonadores por serem considerados de melhor qualidade [42]. No entanto, nestes setores observa-se a alta densidade de discordâncias onde a grande maioria origina-se a partir de discordâncias e "etch-tunnel" [128] existente na semente e da superfície da semente. Através da microscopia óptica, várias inclusões sólidas foram observadas nas superfícies da semente e a causa principal desta incorporação é devido ao rápido crescimento inicial como aponta Brice [42]. As discordâncias dos setores +Z são na maioria do tipo ("edge").

Nas topografias de raios-X obtidas por reflexão nos planos ( $20\bar{2}0$ ), as estrias de crescimento são observadas nos setores  $+X$ ,  $-X$  e  $+S$ . Mudando o vetor de difração para (0003), estrias de crescimento são observadas nos setores Z. Estas estrias são produzidas devido a variação na concentração de impurezas Al e OH [105, 201] que está associada com a flutuação da temperatura durante o crescimento. As estrias de crescimento (Growth striations) nos setores Z observadas por reflexão (0003) mostram-se mais pronunciadas e lineares próximas à semente. No entanto, a medida que se distanciam da semente, elas se tornam levemente onduladas devido ao desenvolvimento das células cuja a superfície cobble é a sua manifestação externa [192]. A superfície cobble é criada porque a velocidade de crescimento é menor nas paredes da célula devido a concentração de impurezas associadas com as discordâncias [50,111,192].

Nos setores  $-X$  observados por topografias obtidas por reflexão dos planos ( $20\bar{2}0$ ) e (0003), uma camada de diferente intensidade de difração é observada. A formação dessa camada deve estar provavelmente associada com o desligamento da autoclave após atingido o tempo necessário de crescimento. Mesmo após o desligamento, os cristais continuam a crescer, mas de um modo pouco controlado. Camadas imperfeitas também foram observadas por Lang [167] e Homma e Iwata [111].

As sementes utilizadas no presente estudo foram extraídas de barra de quartzo sintético. Através da imagem topográfica de raios-X, a procedência setorial da semente é identificada pela imagem característica. Portanto, as sementes de corte  $+Z$  foram todas provenientes do setor  $+Z$  puro e contém alta concentração de discordâncias. No início do crescimento, muitas dessas discordâncias são substituídas por túneis criados pela solução de crescimento. Estudo detalhado sobre o mecanismo de formação desses túneis pelo ácido fluorídrico foi realizado por Iwasaki [128]. Nas topografias de raios-X, forte contraste em forma de uma camada é observada em torno da semente. Este contraste é devido a tensão gerada pelas inclusões sólidas incorporadas na superfície da semente. Além das inclusões sólidas incorporadas na superfície da semente, elas são também incorporadas nos setores de crescimento. As figuras 3.3 (e), (f), (g) e (h) mostram pontos circulares que correspondem as inclusões sólidas.

Para identificação do caráter das discordâncias (helicoidal, cunha e misto), são necessárias obter topografias com diferentes planos de reflexão afim de

determinar o vetor de Burger [Refs.]. No presente estudo, somente duas reflexões foram utilizadas,  $(20\bar{2}0)$  e  $(0003)$ .

Para obter quartzo sintético crescido a partir de semente de corte  $-Z$  com baixa densidade de discordâncias, a qualidade da semente torna-se fundamental assim como as condições de crescimento inicial.

### 3.3.2. Quartzo Sintético Crescido a Partir de Semente de Corte X

A figura 3.5 mostra as topografias de raios-X das amostras de placas  $-Y$  dos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de semente de corte X obtidas com as reflexões dos planos  $(20\bar{2}0)$  e  $(0003)$ . Analogamente aos quartzos sintéticos crescidos a partir de semente de corte Z, os setores de crescimento  $+X$ ,  $-X$ ,  $\pm Z$ , S e a semente são também observados. Cada setor de crescimento mostra a sua imagem característica de imperfeições na rede cristalina. Nas amostras das figuras 3.5 (e), (f), (g) e (h). Os setores  $-S$  são observados nos primeiros ciclos de crescimento e logo desaparecem. Estes setores cresceram, por causa da preparação da semente.

Através das imagens topográficas obtidas com reflexão  $(20\bar{2}0)$  nas amostras das figuras 3.5 (a) e (c), diferentes setores podem ser identificadas nas sementes. Na figura 3.5 (a), setores Z,  $+S$  e  $+X$  são observados; na figura 3.4 (c), os setores Z e  $-X$  são observados e nas figuras 3.5 (e) e (g), as sementes são compostas somente de setores Z. Além da identificação de diferentes setores de crescimento nas sementes, as discordâncias são também observadas.

Nas figuras 3.5 (a) e (g), uma faixa escura reta, indicada pela seta 1, não é defeito do cristal. Estas faixas são devido a difração múltipla.

Geralmente, inclusões sólidas são incorporadas no cristal durante o crescimento. A quantidade de inclusões sólidas observadas por topografia de raios-X é menor que a quantidade observada por inspectoscopia óptica [225], porque a intensidade de tensão gerada em torno das inclusões depende da dimensão das inclusões e também dos planos de difração. Nas topografias obtidas com as reflexões dos planos  $(0003)$  observa-se de forma mais nítida as inclusões sólidas do que as obtidas com as reflexões dos planos  $(20\bar{2}0)$ .

Os setores de crescimento estão separados por fronteiras altamente tensionadas devido a variação da concentração de impurezas entre os setores adjacentes [130,267].

Os setores  $+S$  crescem entre os setores  $+X$  e Z a partir dos vértices da

semente e são divididos em duas regiões por uma fronteira. A densidade de discordância é bastante baixa.

Os setores  $+X$  crescem a partir da superfície. Os setores  $+X$  crescidos a partir da semente  $Z$  puro, figuras 3.5 (c), (d), (e), (f), (g) e (h), qualitativamente, a densidade de discordância é menor que o setor  $+X$  crescido a partir da semente que contém o setor  $+X$  como no caso da amostra da figura 3.5 (a). As discordâncias são geradas e propagadas a partir de inclusões sólidas incorporadas nas superfícies das sementes e das inclusões incorporadas no setor de crescimento. No caso da amostra da figura 3.4 (a), além da geração e propagação de discordâncias a partir de inclusões sólidas, há propagação a partir de discordâncias existentes na semente.

No setor  $-X$ , há propagação de discordâncias a partir de inclusões sólidas incorporadas na superfície da semente e nos setores durante o crescimento como mostram as figuras 3.5 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h). As discordâncias geradas e propagadas a partir das inclusões sólidas incorporadas nas superfícies das sementes das amostras das figuras 3.4 (a), (b), (c), (d), (g) e (h) apresentam inclinações de aproximadamente  $45^\circ$  em relação ao eixo  $X$ . A causa da inclinação deve ser devido a inclinação da superfície da semente em relação ao eixo cristalográfico. Já as discordâncias das figuras 3.5 (e) e (f) se propagam sem inclinar  $45^\circ$  em relação ao eixo  $X$ . Na periferia do setor  $-X$ , uma camada com diferente intensidade de difração é observada em todas as amostras. A causa principal deve ser devido ao crescimento pouco controlado após o desligamento da autoclave.

Os setores  $Z$ , comparativamente aos setores  $Z$  dos cristais de quartzo sintético apresentados no item 3.3.1., apresentam baixa densidade discordâncias. Portanto, a superfície de crescimento e qualidade de semente são fundamentais para crescer setores  $Z$  com baixa densidade de discordâncias.

Nas topografias de raios- $X$  obtidas com a reflexão  $(20\bar{2}0)$ , as estrias de crescimento são observados nos setores de crescimento  $+X$ ,  $-X$  e  $S$ . Mudando o vetor de difração para  $(0003)$ , as estrias de crescimento são observados nos setores de crescimento  $Z$ . As estrias de crescimento são produzidas pela variação da concentração de impurezas  $Al$  e  $OH$  devido a flutuação na temperatura de crescimento. Analogamente aos cristais de quartzo sintético mostrados no item 3.3.1, as estrias de crescimento são bastante pronunciadas e lineares próxima à semente. No entanto, a medida que afasta-se da semente as estrias de crescimento tornam-se onduladas.

### 3.3.3. Quartzo Sintético Crescido a Partir da Semente S

A figura 3.6 mostra topografias de raios-X obtidas das amostras de placa  $-Y$  dos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de semente de corte S com radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  nas reflexões dos planos  $(20\bar{2}0)$  e  $(0003)$ . Estas imagens são inéditas em tecnologia de quartzo sintético. Além dos setores comumente observados, neste caso, o setor  $-S$  é gerado adicionalmente. Aproximadamente no centro da amostra, a semente é também observada. Os setores de crescimento  $\pm X$  e Z mostram suas imagens características de imperfeições na rede cristalina analogamente aos quartzos sintéticos crescidos a partir de sementes de corte Z e X. O setor  $+S$  de área menor, crescido a partir do vértice da semente, exhibe também a sua imagem característica. Na amostra das figuras 3.6 (c) e (d), o setor  $+S$  crescido a partir do vértice da semente difere da amostra das figuras 3.6 (a) e (b) porque o crescimento do cristal foi realizado na posição horizontal.

As sementes utilizadas foram extraídas do setor Z do quartzo sintético como mostra as topografias das figuras 3.6 (a), (b), (c) e (d). Além de identificação da procedência da semente, a presença de inclusões sólidas incorporadas nas superfícies da semente é observada. Esta incorporação das inclusões sólidas na superfície da semente é causada pelo rápido crescimento inicial [42].

Os setores  $+X$ ,  $-X$  e  $+S$  crescidos a partir dos vértices da semente apresentam baixa densidade de discordâncias exceto o setor  $+X$  das figuras 3.6 (c) e (d). Na periferia do setore  $-X$  uma camada de diferente contraste é observada como indica a figura 3.7.

Os setores Z crescem a partir de uma superfície e a densidade de discordâncias depende fundamentalmente do controle de inclusões sólidas e da concentração de discordâncias na semente. Nos setores Z das figuras 3.6 (a) e (b), a densidade de discordância está intimamente relacionada com a presença de inclusões sólidas. Já nos setores Z das figuras 3.6 (c) e (d), além da propagação das discordâncias a partir de inclusões sólidas, há propagação a partir de discordâncias existentes na semente.

Os setores  $+S$  e  $-S$  crescidos a partir da superfície apresentam alta densidade de discordâncias tanto nas amostras das figuras 3.6 (a) e (b) como das figuras 3.6 (c) e (d). A grande maioria das discordâncias se propagam a partir de inclusões sólidas incorporadas nas superfícies da semente e também

a partir das discordâncias existentes na semente como mostram as figuras 3.6 (c) e (d).

Os setores de crescimento  $+X$ ,  $-X$ ,  $+S$  e  $-S$  observados nas topografias obtidas com a reflexão  $(20\bar{2}0)$  mostram as estrias de crescimento. Mudando o vetor de difração para  $(0003)$ , as estrias de crescimento são observadas nos setores  $Z$  de forma analoga aos cristais de quartzo sintético crescido a partir de sementes de corte  $Z$  e  $X$ .

A amostra crescida horizontalmente, incorpora grande quantidade de inclusões sólidas nos setores  $+X$ ,  $+S$  e  $Z$  como mostra a figura 3.6 (c). Esta incorporação excessiva de inclusões sólidas gera tensões no cristal que reflete diretamente na topografia de raios- $X$ .

#### 3.3.4. Cristais de Quartzo Sintético Crescidos a Partir de Semente de Corte $\xi$

As topografias de raios- $X$  da amostra de cristais de quartzo sintético crescidos a partir de semente de corte  $-\xi$  obtidas com reflexões  $\text{CuK}\alpha$   $(20\bar{2}0)$  e  $(0003)$  em amostras de placas  $-Y$  são apresentadas na figura 3.7. As topografias mostram imagens inéditas em tecnologia de quartzo sintético, crescimento na direção  $(11\bar{2}2)$ . É interessante observar que inicialmente ocorre crescimento dos setores  $S_1, S_2, S_3, S_4$ . Entretanto, os setores  $S_3$  e  $S_4$  desaparecem em pouco tempo no ciclo de crescimento. Os setores  $S_1$  e  $S_2$  também tendem a desaparecer como mostra a figura esquemática da figura 3.9. Finalmente prevalecem os setores  $S_5$  e  $S_6$  que são análogos aos setores  $S_7$  e  $S_8$  sem a presença de um setor intermediário  $S_1$ . Este fenômeno é observado nas topografias das amostras apresentadas nas figuras 3.3, 3.5 e 3.10. O desaparecimento dos setores é devido a diferente velocidade de crescimento de cada setor. Os setores de menor velocidade de crescimento prevalecem sobre os setores de maior velocidade de crescimento [Brice (1973)].

Nos setores  $+X$  e  $-X$  das amostras apresentadas nas figuras 3.7 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) apresentam baixa densidade de discordâncias. Os setores  $-Z$ , pela primeira vez crescem a partir das quinas da semente e apresentam a densidade de discordâncias extremamente baixa, como mostram as topografias de figuras 3.7 (a), (b), (e) e (f). Na tecnologia do quartzo sintético, os estudos para obtenção de cristais de quartzo sintético de alta qualidade (baixa densidade de discordâncias e baixa concentração de impurezas) prin-



principalmente no setor Z têm sido intenso porque os defeitos afetam as propriedades físicas [40, 43, 80]. No presente estudo, utilizando sementes de corte  $-\xi$ , cristais de quartzo sintético com setores Z de baixíssima densidade de discordância, mesmo usando semente de baixa qualidade, foram obtidos. Por outro lado, os setores  $S_1$  e  $S_2$  apresentam alta densidade de discordâncias.

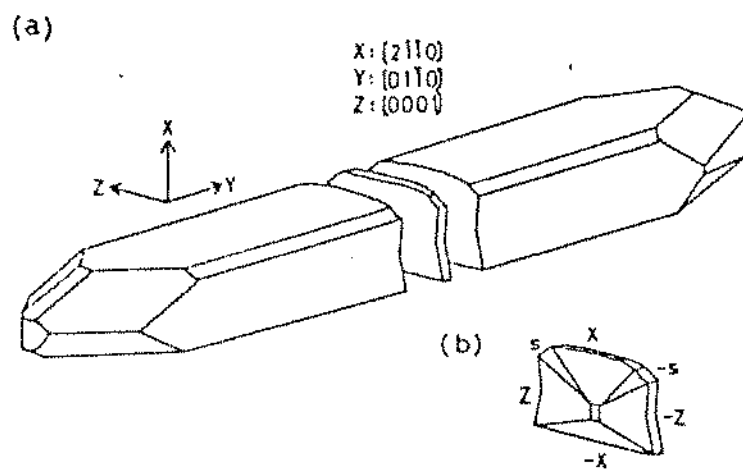
As topografias de raios-X das figuras 3.8 (a) e (b) apresentam o quartzo sintético crescido a partir de semente  $-\xi$  colocada horizontalmente na autoclave. Nesta posição há incorporação excessiva de inclusões sólidas durante o crescimento nos setores Z e  $-X$ . As inclusões sólidas incorporadas no cristal são responsáveis pela geração e propagação de discordâncias e consequentemente gera alta tensão no cristal. A figura 3.8 (c) mostra o quartzo crescido a partir de semente de corte  $\xi$ . Esta amostra foi posicionada verticalmente na autoclave mas acidentalmente, após um período de crescimento, soltou-se da fixação e continuou o crescimento na posição horizontal. O resultado foi a incorporação excessiva de inclusões sólidas e pela tensão gerada, a amostra trincou-se. Assim conclui-se que o posicionamento da semente é importante para a obtenção de cristal de alta perfeição.

Através das topografias obtidas com reflexões nos planos  $(20\bar{2}0)$ , as estrias de crescimento são observadas nos setores  $+X$ ,  $-X$ ,  $S_1$ ,  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$ . Mudando o vetor de difração para  $(0003)$ , as estrias de crescimento são observadas nos setores Z.

Na periferia do setor  $-X$ , uma camada de diferente contraste de intensidade de difração é observada em todas as amostras de cristais de quartzo sintético crescidos a partir de semente de corte  $\xi$ .

### 3.3.5. Quartzo Sintético Crescido a Partir de Semente Cilíndrica

A figura 3.10 mostra a imagem topográfica da amostra de corte Y do quartzo sintético crescido a partir de semente cilíndrica. Há ocorrência dos setores  $S_3$ ,  $S_4$ , também no caso da semente cilíndrica como mostra a figura esquemática 3.10 (b). Eles desaparecem rapidamente, e prevalecem os setores  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ , e  $S_8$ . Uma das virtudes de se utilizar a semente cilíndrica, é de poder obter a velocidade de crescimento nas diversas direções de crescimento como mostra as figuras 3.11 e 3.12.



*Figura 3.1:* Figura esquemática mostrando a placa de corte Y de uma barra Y convencional [267].

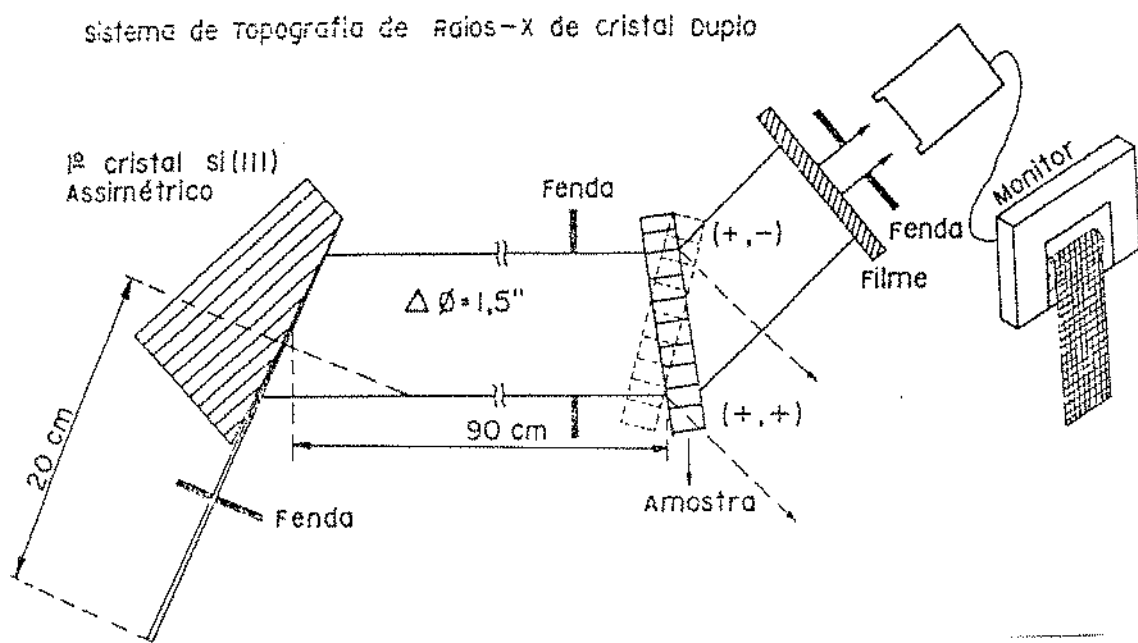
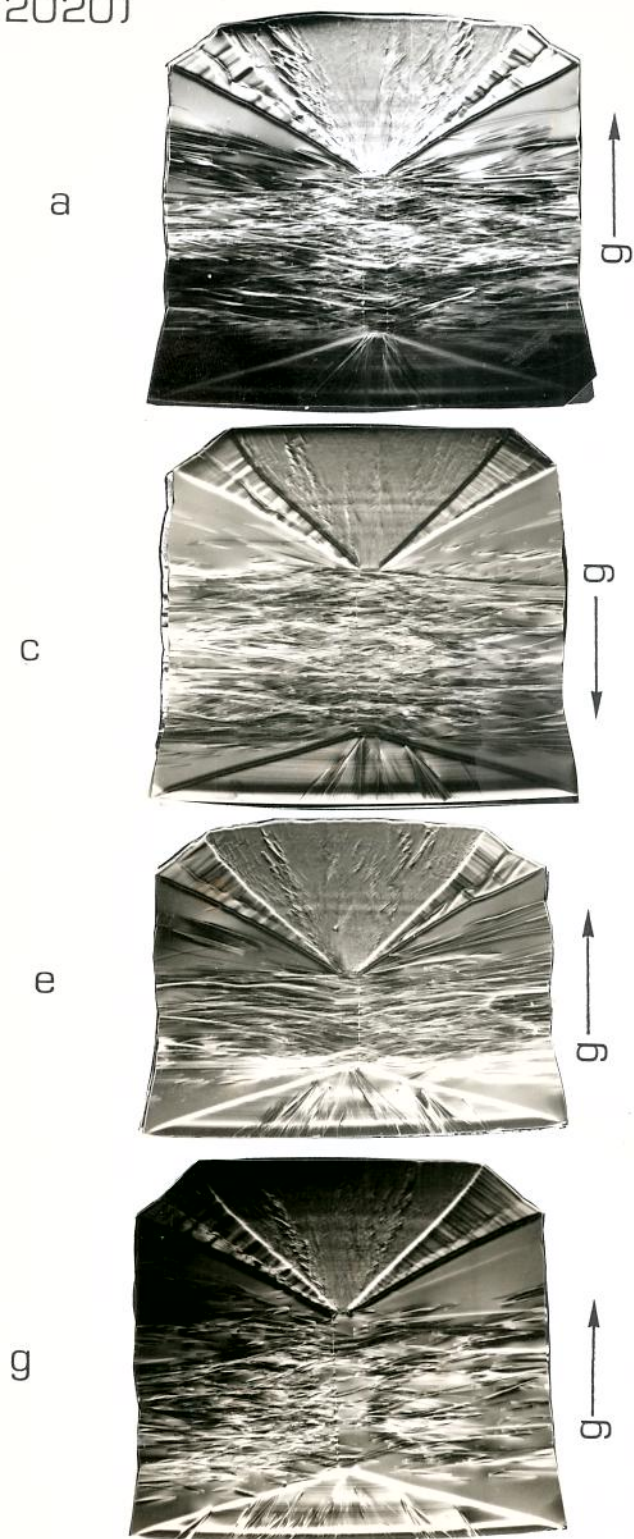
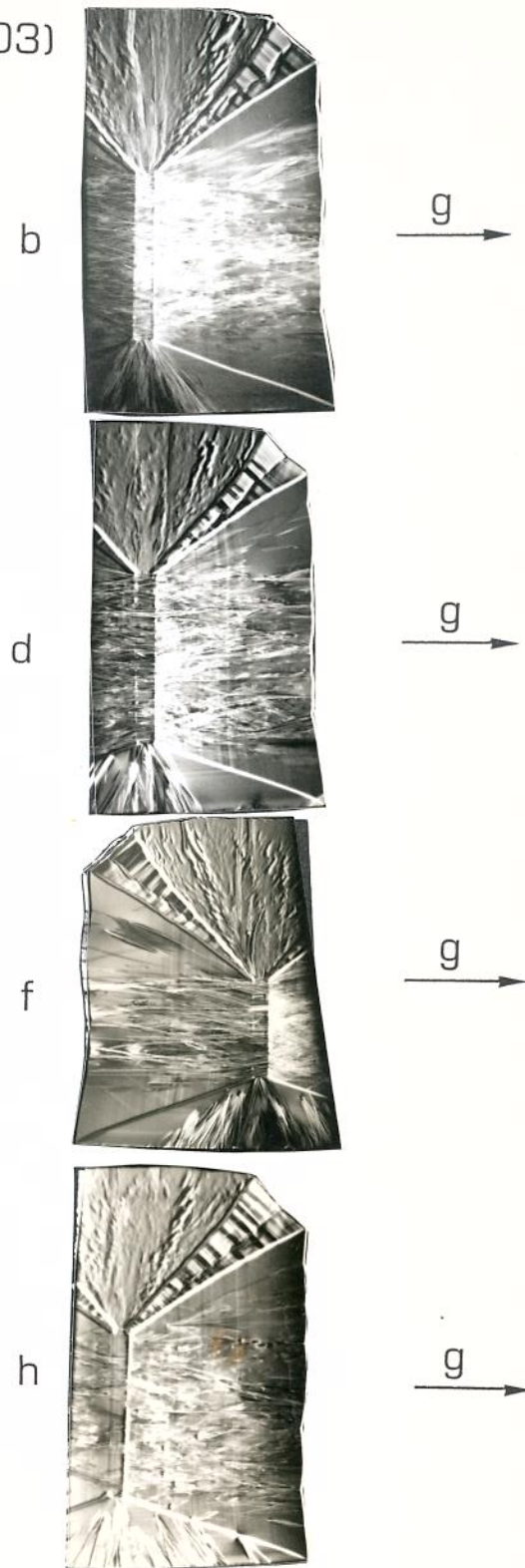


Figura 3.2: Figura esquemática do sistema topográfico de raios-X de duplo cristal no arranjo não-paralelo [243].

(2020)

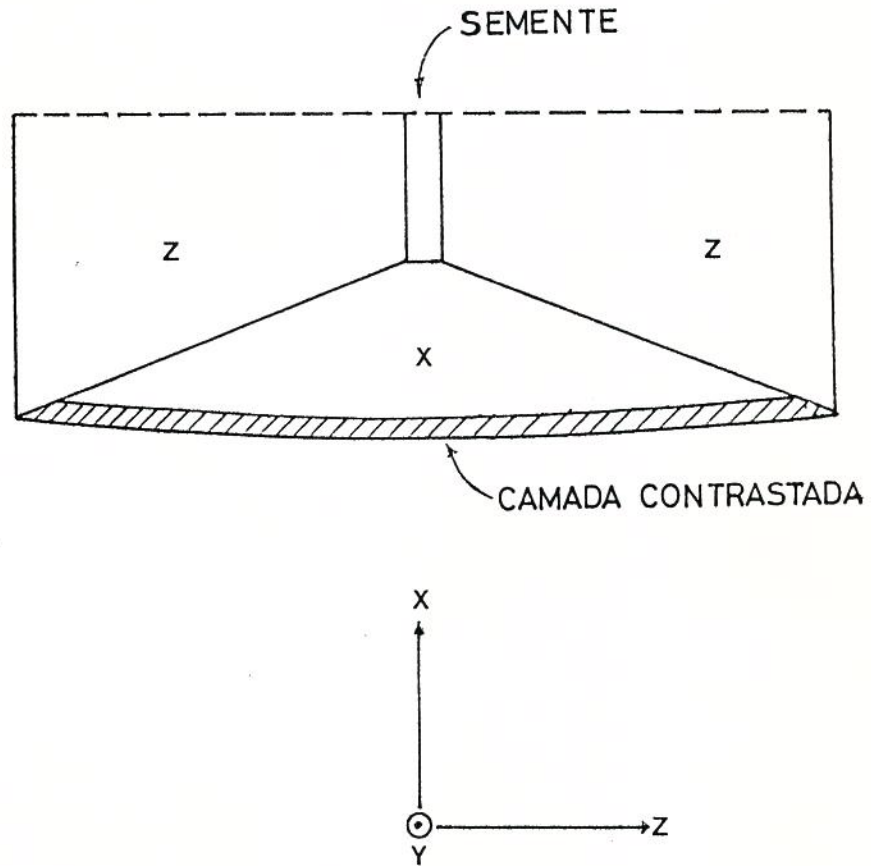


(0003)

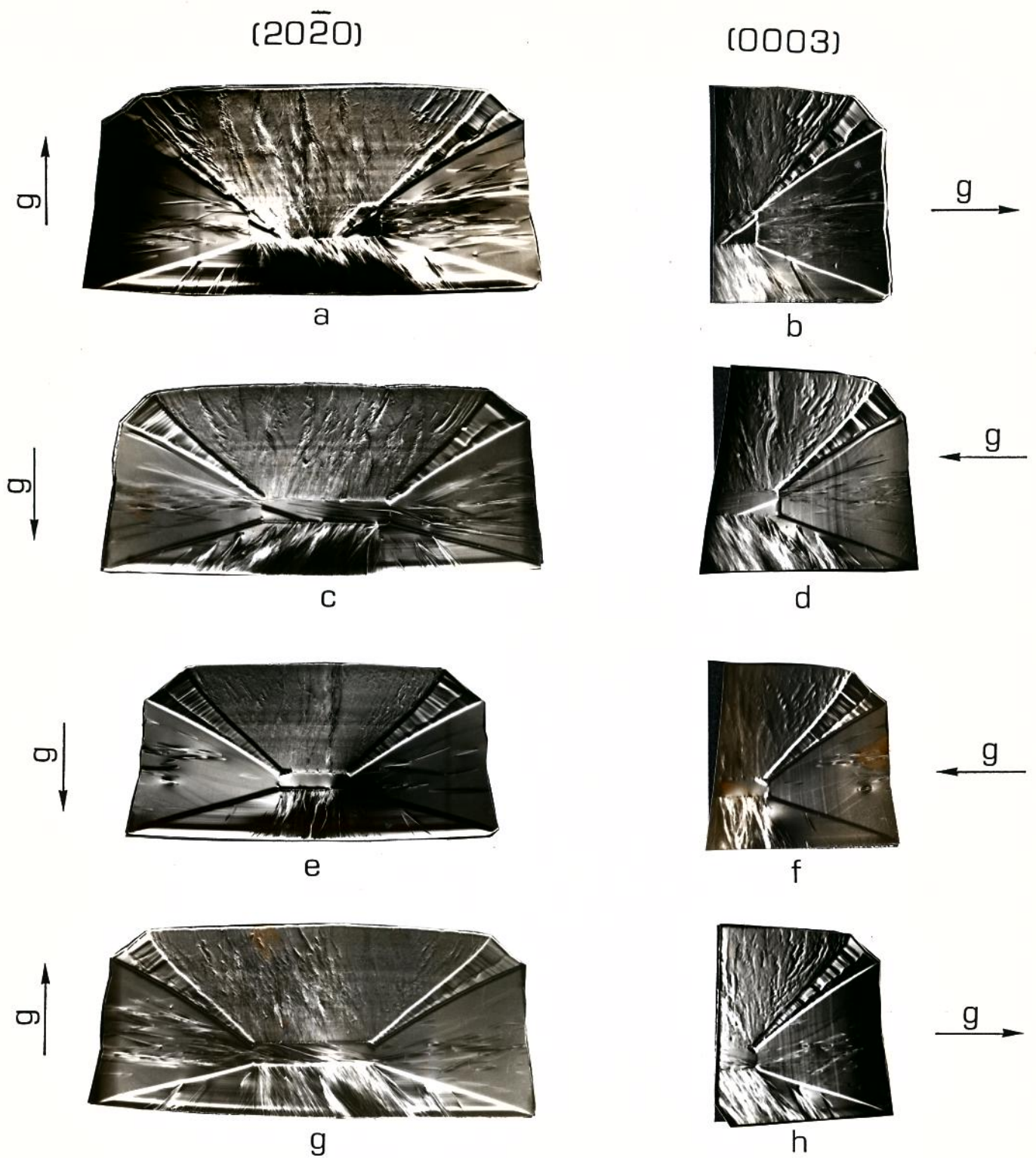


*Figura 3.3:* Topografias de raios-X obtidas com  $\text{CuK}\alpha$  (2020) e (0003) em placa Y dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de corte Z. (a,b) crescidos na corrida #1482-03; (c,d) e (e,f) crescido na corrida #1506-15 e (g,h) crescido na corrida #1577-13.

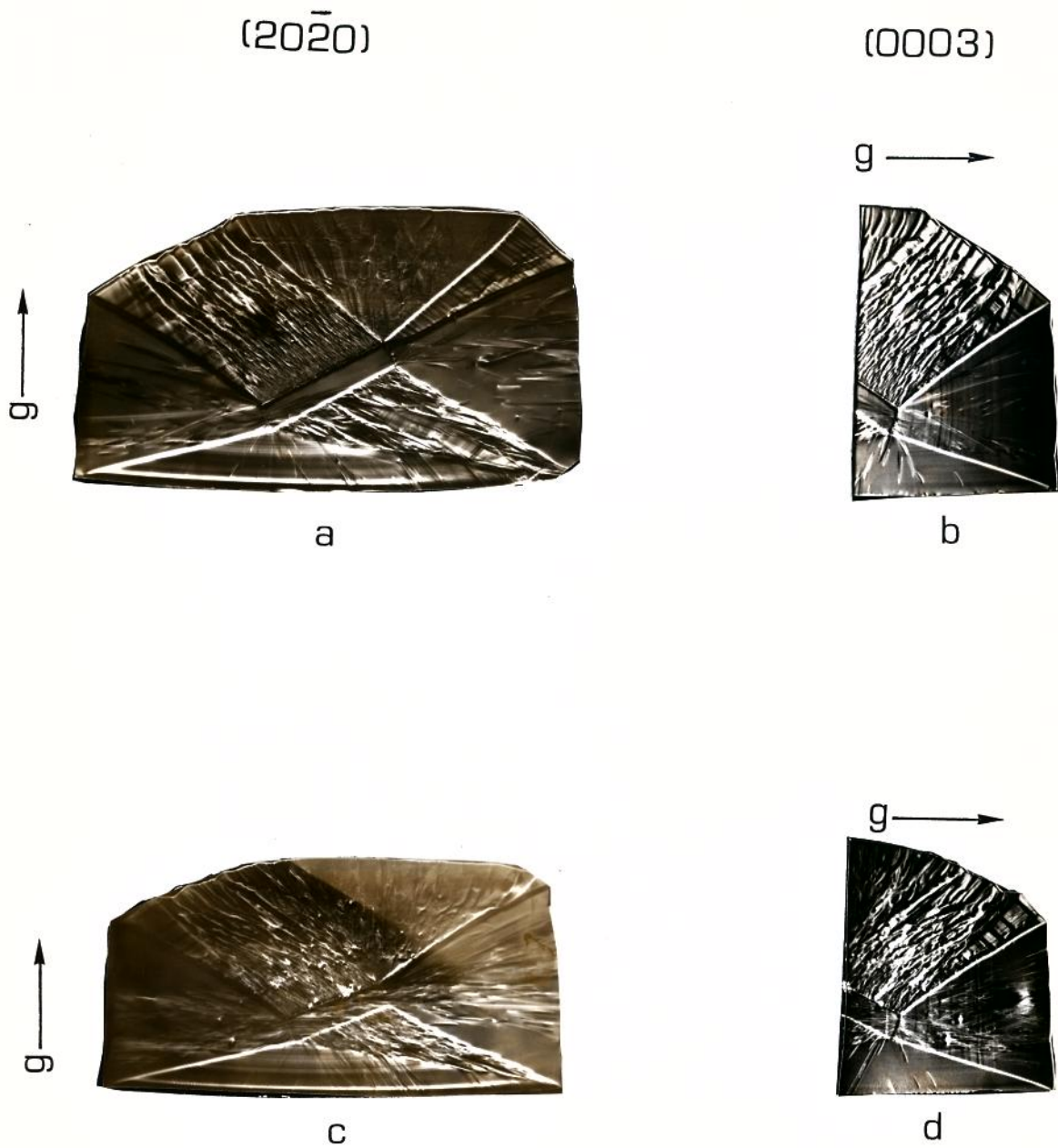
$(20\bar{2}0)$



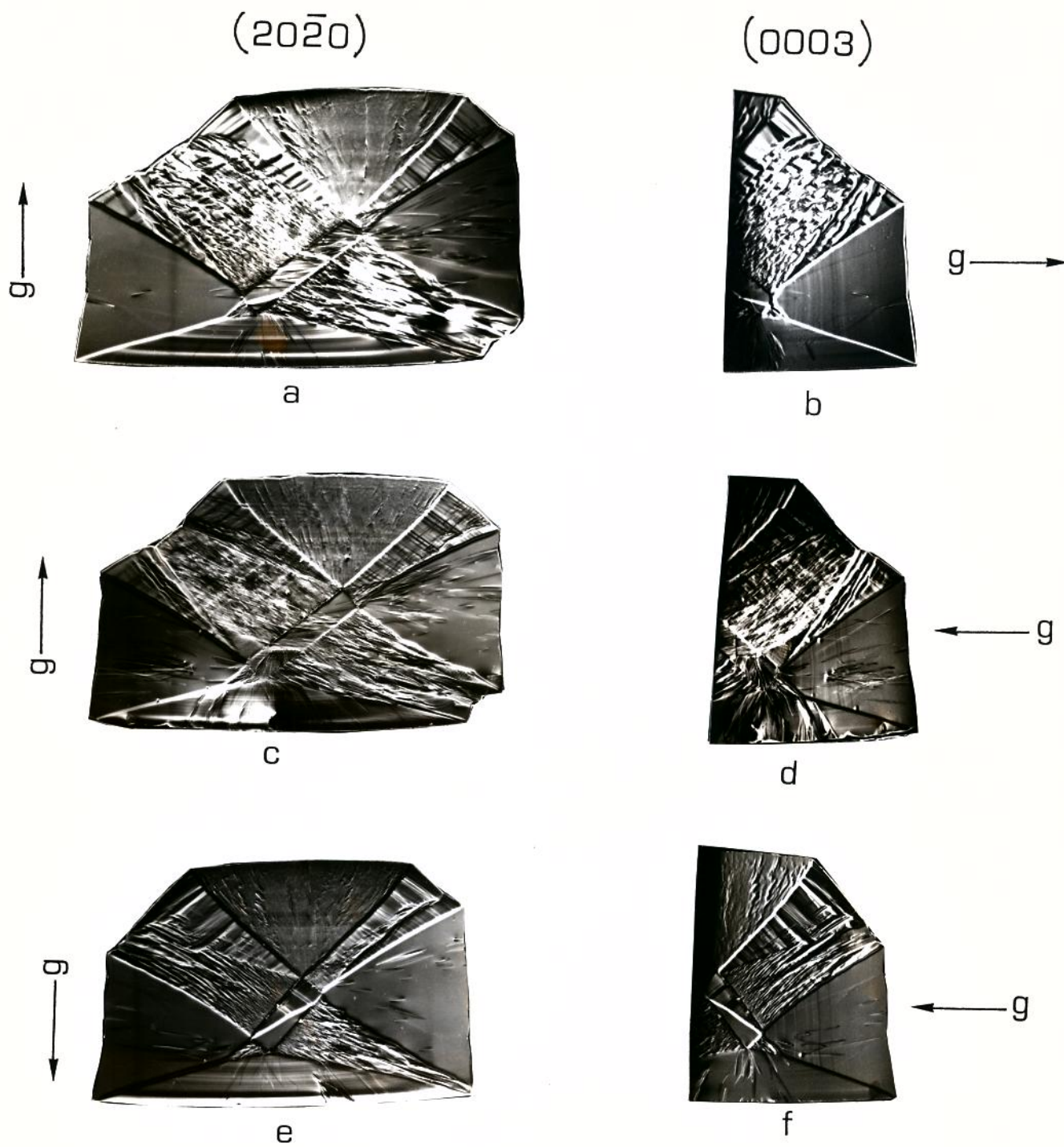
*Figura 3.4:* Figura esquemática indicando a região de diferente contraste observada no setor  $-X$  por topografias de raios- $X$  nas amostras de placa  $Y$  do cristal de quartzo sintético crescido em semente de corte  $Z$ .



*Figura 3.5:* Topografias de raios-X obtidas com  $\text{CuK}\alpha$   $(20\bar{2}0)$  e  $(0003)$  em placas Y dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de corte X. (a,b) crescido na corrida #1482-03: (c,d) e (e,f) crescido na corrida #1506-15 e (g,h) crescido na corrida #1577-13.

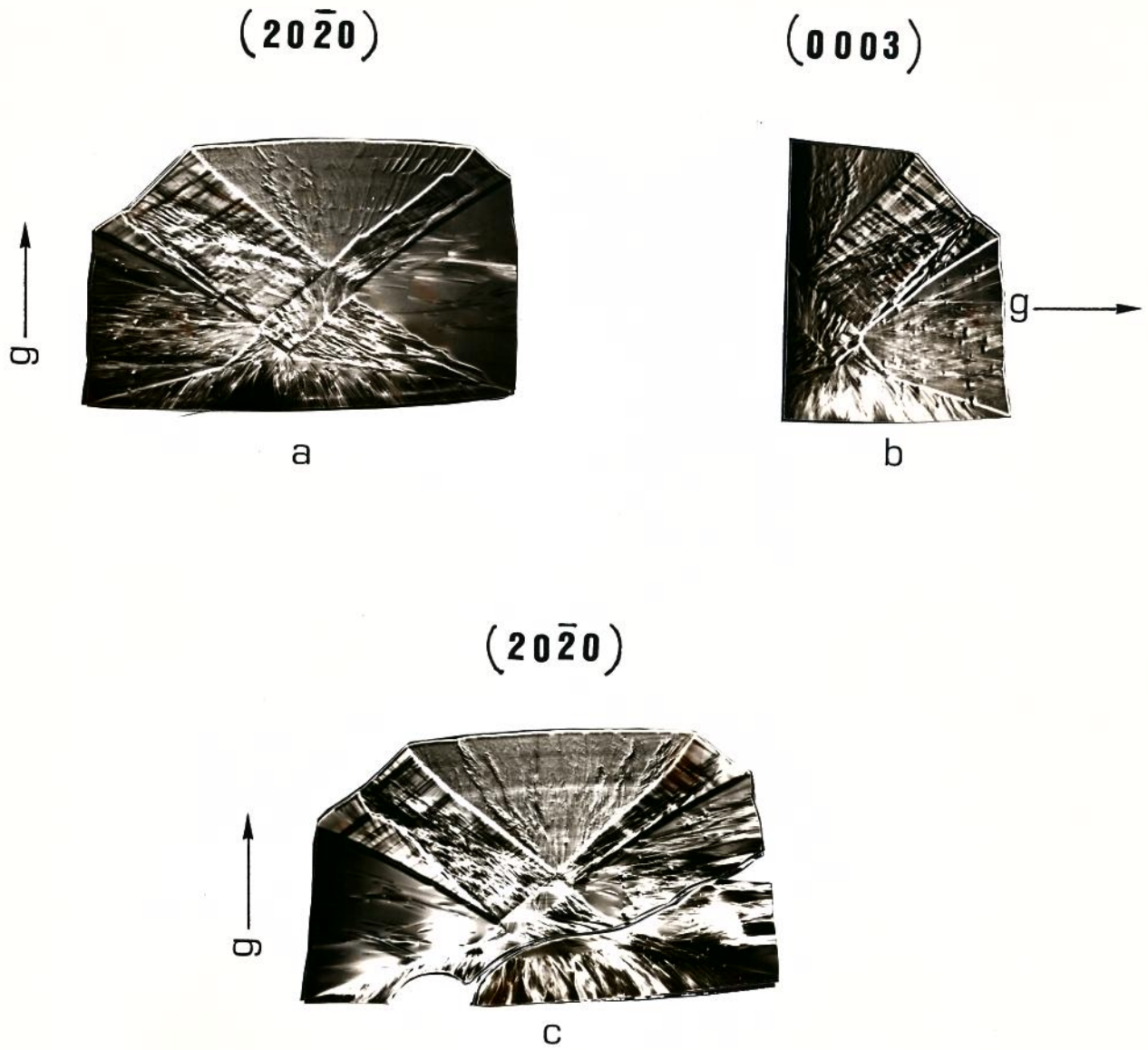


*Figura 3.6:* Topografias de raios-X obtidas com  $\text{CuK}\alpha$  ( $20\bar{2}0$ ) e  $(0003)$  em placas Y dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de corte S. (a,b) crescido na corrida #1577-13 e (c,d) crescido na corrida #1652-17.

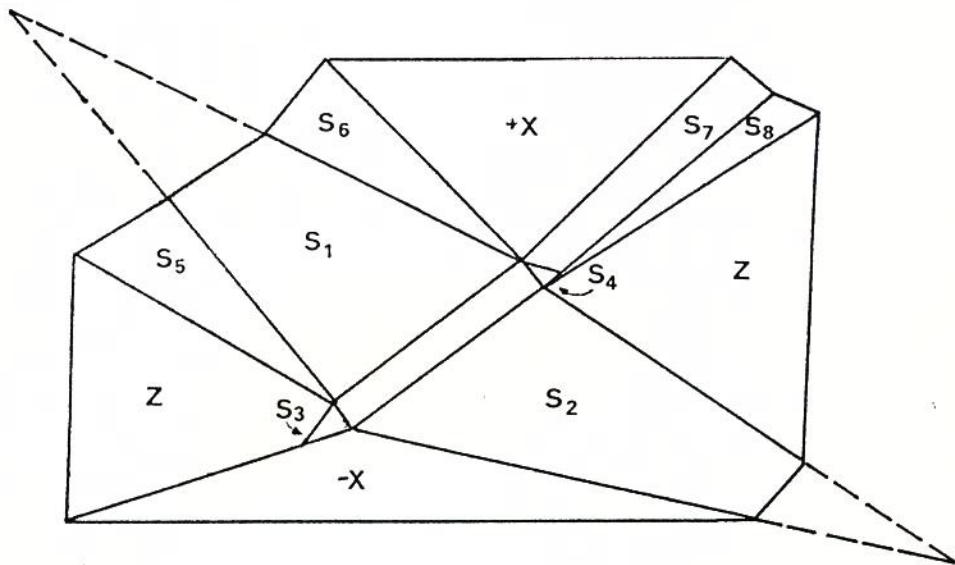


*Figura 3.7:* Topografias de raios-X obtidas com  $CuK\alpha$   $(20\bar{2}0)$  e  $(0003)$  em placas Y dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de corte  $\xi$ . (a,b) crescido na corrida #1482-03; (c,d) e (e,f) crescido na corrida #1506-15.





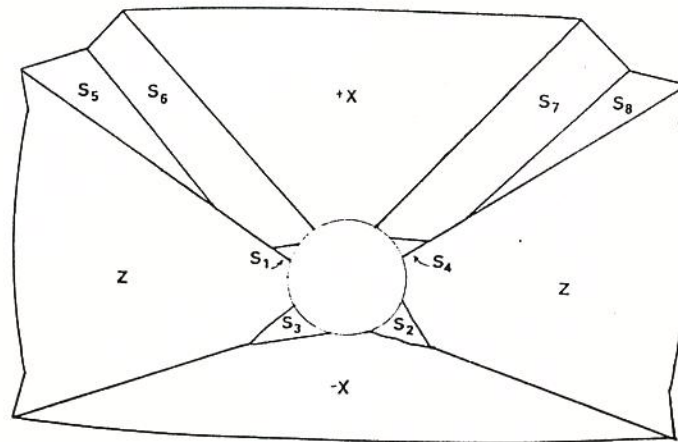
*Figura 3.8:* Topografias de raios-X obtidas com  $\text{CuK}\alpha$   $(20\bar{2}0)$  e  $(0003)$  em placas dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de corte  $\xi$ . (a,b) crescido na corrida #1656-05 e (c) crescido na corrida #1577-13.



*Figura 3.9:* Figura esquemática de uma amostra de placa Y do cristal de quartzo sintético crescido em semente de corte  $\xi$ .



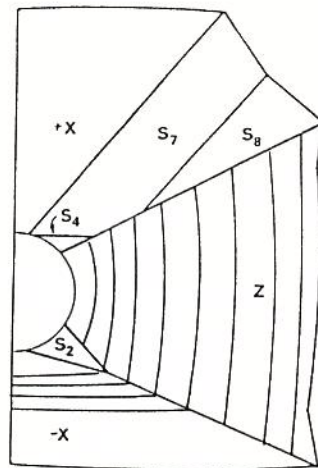
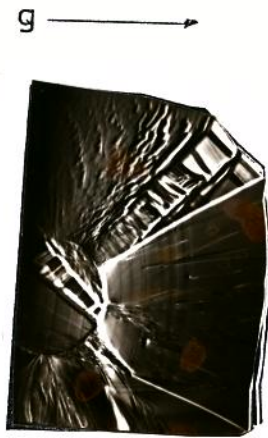
( a )



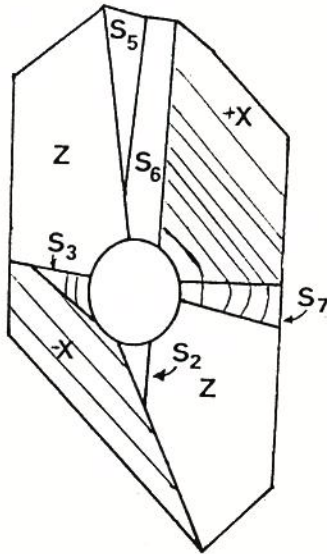
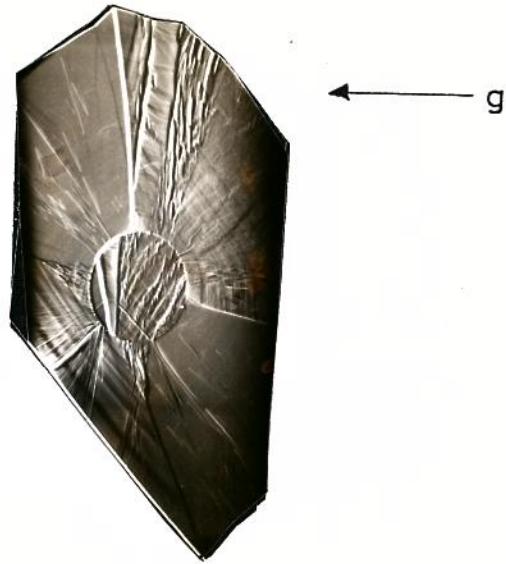
( b )

Figura 3.10: Topografia de raios-X e figura esquemática de uma placa Y do cristal de quartzo sintético crescido em semente cilíndrica.

- (a) Topografia de raios-X obtida com reflexão  $(20\bar{2}0)$
- (b) Figura esquemática mostrando diferentes setores de crescimento.



*Figura 3.11:* Topografia de raios-X obtida com  $\text{CuK}\alpha$  (0003) em placa Y de cristal do quartzo sintético crescido em semente cilíndrica. Nesta geometria várias estrias de crescimento são observadas no setor Z.



*Figura 3.12:* Topografia de raios-X obtida com  $\text{CuK}\alpha$  ( $11\bar{2}2$ ) em placa Y do cristal de quartzo sintético crescido em semente cilíndrica. Nesta geometria, as estrias de crescimento são observadas nos setores +X e S.

## CAPÍTULO 4

### EFEITO DAS IMPUREZAS DE Al E H NA MORFOLOGIA E NA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO, ESTADO DAS IMPUREZAS DE Al, Na E Li E DISTRIBUIÇÃO DO Al SUBSTITUCIONAL NOS CRISTAIS DE QUARTZO SINTÉTICO CRESCIDOS PERPENDICULARMENTE AO EIXO Y

#### 4.1. INTRODUÇÃO

Os cristais de quartzo sintético crescido em semente de barra Y ou placa Z com o comprimento maior na direção Y possuem setores de crescimento +X, -X, ±Z e S. É sabido que cada setor de crescimento tem diferente concentração de impurezas. Por exemplo, a concentração da impureza de alumínio tem a seguinte distribuição:

$$\text{Setor Z} < \text{Setor +X} < \text{Setor -X} < \text{Setor S} \text{ [132]}$$

Por outro lado, a sequência:

$$\text{Setor Z} < \text{Setor +X} < \text{Setor S} < \text{Setor -X}$$

é observado para o caso da concentração de impureza de hidrogênio [130, 56]. A segregação das impurezas de Al e H é suposta que está relacionada com a anisotropia de crescimento e modificação da morfologia do cristal. É reportado que a razão entre os volumes do setor S e o cristal todo aumenta com o aumento da concentração do Al na lascas utilizadas como nutriente [132, 134, 245]. No entanto, o efeito das impurezas na morfologia do cristal ainda não é bem compreendido em detalhe.

No presente capítulo, a morfologia de vários cristais de barra Y foi observada por topografia de raios-X. Na sequência, a segregação das impurezas e seu efeito na velocidade de crescimento foram observados nos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes de diferentes orientações. O efeito das impurezas de Al e H na morfologia do cristal foi discutido. Além do estudo do efeito das impurezas de Al e H na morfologia do cristal, o estado de impurezas nos cristais de quartzo sintético de barra Y crescidos a

partir de lascas de diferentes concentrações de Al foi discutido. Por final, com objetivo de observar a distribuição do Al substitucional nos diferentes setores de crescimento, as amostras de cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes de diferentes orientações foram irradiadas com raios- $\gamma$ . A correlação entre a intensidade de coloração "smoky" e a concentração de Al determinada por espectrofotometria de absorção atômica foi discutida.

## 4.2. EXPERIMENTAL

Os cristais de quartzo sintético estudados neste capítulo, exceto o quartzo sintético dopado com alumínio, foram crescidos sob condições padrão para o crescimento do quartzo sintético comercial na ABC-XTAL MICROELETRÔNICA S.A. As condições de crescimento são aquelas apresentadas no capítulo 2. O quartzo sintético dopado com alumínio preparado no Kinseki Ltd, no Japão, foi crescido na solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na presença de alumínio acrescentado ao nutriente na proporção de 1.000 ppm em peso nas condições de crescimento mostradas na Tabela 4.1.

A topografia de raios-X adotada para observar a morfologia foi o método de cristal duplo arranjo não-paralelo usando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  [243,266] como apresentado no capítulo 3.

A segregação de impurezas em função da direção de crescimento foi medida nas amostras crescidas em sementes de diferentes orientações como estão mostradas na Tabela 4.2 e também em cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de barra Y. Análise de impurezas  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e H foi realizada nos diferentes setores crescidos perpendicularmente ao eixo Y. As impurezas metálicas Al, Li e Na foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica (AAS) usando o modelo AA-670 da Shimadzu. Na análise quantitativa de H, espectrofotometria no infravermelho foi realizada à temperatura ambiente utilizando o modelo IR-M80 da Carl Zeiss-Jena. Placas de corte Y com espessura de 10mm com as faces opticamente polidas foram usadas na espectrofotometria no infravermelho. O método de calibração adotado para análise quantitativa de H será discutido neste capítulo a posteriori.

A distribuição de alumínio substitucional nos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes de diferentes orientações da corrida #1577-13, foi observada através do método de irradiação- $\gamma$  sob uma dose de 20MR de  $^{60}\text{Co}$  nas amostras de placa de corte Y com a espessura de 10mm com as

faces opticamente polidas.

### 4.3. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

#### 4.3.1. Princípio e Instrumentação

O princípio de absorção atômica é bem fundamentado que consiste na dissociação do elemento a ser analisado através de uma dispersão atômica obtida pela vaporização da amostra na chama. A dissociação proporciona átomos excitados e um número maior de átomos que permanecem em estado fundamental apesar da alta temperatura da chama. Os átomos em estado fundamental absorvem energia radiante de seus próprios comprimentos de onda característicos emitidos por lâmpadas de cátodo oco do respectivo elemento, por exemplo. A intensidade de absorção ocorre através da transição do estado fundamental a um estado de energia mais alta, por tanto, é uma medida do número de átomos na chama no estado fundamental proporcional a concentração do elemento na amostra.

A Figura 4.3 mostra um diagrama esquemático de um espectrofotômetro de absorção atômica. O espectrofotômetro utilizado neste trabalho foi o modelo AA-670 da SHIMADZU capaz de proceder análise quantitativa em modo de absorção atômica ou emissão. Este espectrofotômetro emprega um microcomputador que automatiza e controla a maioria das funções tais como, controle de gases, seleção de lâmpadas e comprimento de ondas e grande variedade de funções de processamento de dados, permitindo a construção de curvas de trabalho ou calibração através de absorção de soluções padrões e fornecendo resultados analíticos automaticamente registrados em impressora.

Para a análise dos elementos Fe, Li<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> foi utilizada a mistura de gases ar/acetileno e para Al utilizou-se chama de óxido nitroso/acetileno.

O método de análise foi através da curva de calibração utilizando solução padrão [135].

#### 4.3.2. Preparação da Solução Amostra

O método de espectrofotometria de absorção atômica frequentemente requer a amostra a ser analisada na forma de solução.



No presente estudo, a preparação da solução amostra foi realizada basicamente em duas etapas: A primeira etapa constituiu na preparação do pó da amostra com a granulometria de aproximadamente  $50\mu\text{m}$  ( $\sim \# 320$  mesh). A segunda etapa constituiu na dissolução da amostra com ácido fluorídrico para análise das impurezas.

A preparação do pó para análise foi realizada de acordo com o fluxograma da figura 4.1. Inicialmente, a amostra foi lavada no tricloro etileno para remover a cola utilizada na fixação da amostra para o corte e o óleo de refrigeração utilizado durante o corte. Após as etapas de limpeza das superfícies com ácido fluorídrico e diluição do ácido com etanol absoluto (P.A.), as amostras foram aquecidas no forno elétrico até atingir a temperatura de aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ . Atingida a temperatura desejada, as amostras foram colocadas na água a temperatura ambiente para trincá-los por choque térmico. Desse modo, facilitando a moagem no almofariz devido a alta dureza relativa do cristal de quartzo. A água destilada e deionizada utilizada no choque térmico foi analisada antes e depois do choque térmico para verificar a difusão das impurezas da amostra para água após o choque. Os resultados de análise por AAS está apresentado nas Tabelas 4.3(a) e 4.3(b). Após o choque térmico, as amostras foram novamente lavadas com água destilada e deionizada, ácido fluorídrico e etanol absoluto para remover as possíveis contaminações durante o aquecimento. As amostras assim obtidas foram secadas e o pó foi preparado no almofariz de quartzo fundido.

A preparação da solução amostra foi realizada de acordo com o fluxograma apresentado na figura 4.2. Inicialmente, um grama do pó foi pesado no bequer de teflon. A decomposição do quartzo foi realizada somente com ácido fluorídrico (48%) sob temperatura em torno de  $150^\circ\text{C}$ . O tempo gasto para decomposição e evaporação completa do ácido fluorídrico foi de três a quatro horas. O resíduo remanescente no fundo do bequer, contendo os elementos da impureza, foi dissolvido com a adição de 5ml de ácido nítrico (PA) e 10 ml de água destilada e deionizada sob o aquecimento em torno de  $150^\circ\text{C}$  por vinte minutos. A solução foi resfriada até a temperatura ambiente, transferida para o balão volumétrico de 25ml e completada com água destilada e deionizada. Logo após a preparação da solução amostra, a análise das impurezas Al, Na e Li por espectrofotometria de absorção atômica foi executada. Para cada amostra, duas soluções foram preparadas com objetivo de minimizar e detectar a contaminação durante a preparação da amostra.

### 4.3.3. Solução Branco

Em análise de elementos traço a análise do branco é essencial [284]. O branco consiste em preparar de forma idêntica a solução amostra mas sem a amostra ou com uma amostra conhecida que não contenha nenhum elemento a ser medido. Alguns tipos de contaminações tais como lixiviação das impurezas dos frascos, introdução das impurezas presentes nos reagentes utilizados para decomposição da amostra, ou mesmo transportado pelo ar, ocorrem esporadicamente.

No presente estudo, dois brancos foram preparados para cada lote de seis amostras e as impurezas alumínio, sódio e lítio foram medidas. A Tabela 4.4 mostra os resultados da análise dos brancos para tais elementos. Segundo Zief e Speights [272], se os valores dos brancos são razoavelmente constantes, eles devem ser subtraídos da análise das amostras, desse modo aumentando a acuidade no resultado. Seguindo a sugestão do Zief e Speights, como as análises dos brancos para o sódio e lítio são razoáveis e para o alumínio não, os valores médio de sódio e lítio foram subtraídos dos valores das amostras.

### 4.3.4. Limite mínimo de Detecção

Este termo é utilizado para definir a concentração mínima detectável do elemento na solução amostra e depende da estabilidade do instrumental. O limite de detecção pode variar de instrumento para instrumento e de um tipo de amostra e solvente para uma outra, para o mesmo elemento. No entanto, de uma forma geral, a concentração mínima detectável dos elementos nas soluções amostra é essencialmente determinada por fatores tais como sensibilidade e ruído do instrumento AAS. No Laboratório de Quartzo da UNICAMP, o limite mínimo dos elementos na solução amostra foi determinado para 8 elementos, Al, Ti, Na, K, Li, Ca, Mg e Mn [135]. A Tabela 4.5 mostra os valores mínimo da concentração detectável na solução amostra por AAS-670 da Shimadzu e, para comparação, os valores determinados por outros autores.

#### 4.4. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO INFRAVERMELHO (IRS)

Hidrogênio ocorre nos minerais com a maior frequência ligado ao oxigênio. O grupo  $\text{OH}^-$  resultante é altamente polar e eficiente absorvedor de luz na região infravermelho. Portanto, espectrofotômetro infravermelho é um poderoso instrumento no estudo de hidrogênio presente nos minerais [3].

O cristal de quartzo, tanto natural como sintético, exibe um grande número de bandas de absorção na região espectral entre  $3200$  a  $3600\text{cm}^{-1}$  e o Kats [142] mostrou que várias destas bandas são devido as vibrações de estiramento do grupo  $\text{OH}^-$ . As absorções infravermelho, principalmente no quartzo sintético, têm sido estudadas extensivamente por espectrofotometria no Infravermelho [48, 49, 142, 143].

A Figura 4.4 mostra um diagrama esquemático do espectrofotômetro de infravermelho de duplo feixe. O sistema de duplo feixe tem sido utilizado largamente porque minimiza os efeitos da absorção infravermelho pela água e gás carbônico existente na atmosfera e devido ao espalhamento da radiação pelas partículas da poeira.

Para o monitoramento da estabilidade do espectrofotômetro infravermelho, uma amostra de quartzo sintético de barra Y de corte Y com espessura de  $1,00\text{cm}$  foi adotada como amostra padrão. A figura 4.5 mostra esquematicamente a amostra e também as posições onde foram realizadas as medidas dos coeficientes de absorção. As Tabelas 4.6(a) e 4.6(b) mostram os valores dos coeficientes de absorção medidos na amostra padrão.

#### 4.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

##### 4.5.1. Observação Morfológica por Topografia de Raios-X

As topografias de raios-X das amostras de placa Y foram mostradas na figura 2.2.(a) e (b), correspondentes aos cristais de quartzo sintético crescidos à partir de semente convencional de barra Y e lascas com as concentrações de  $240\text{ppm}$  e  $30\text{ppm}$  de alumínio, respectivamente. Em ambos os casos, os setores S originam das quinas da semente e se desenvolvem entre os setores +X e Z. É evidente que o alumínio tem o efeito de aumentar o volume re-

lativo do setor S em relação a todo o cristal. Portanto, a impureza Al tem efeito seletivo em alterar a velocidade de crescimento dependendo da face do cristal. O setor S do quartzo sintético crescido a partir de lascas com baixa concentração de Al consiste de dois sub-setores,  $S_1$  e  $S_2$ , como mostra a topografia da figura 2.2 (b). Por outro lado, somente o setor  $S_1$  é observado na figura 2.2 (a) a qual corresponde ao quartzo sintético crescido a partir de lascas com alta concentração de Al. A superfície do setor  $S_1$  faz um ângulo de  $42^\circ$  com o eixo Z e assim corresponde a face  $(11\bar{2}2)$ . O ângulo entre a superfície do setor  $S_2$  e o eixo Z não tem um valor definido, mas varia de  $27^\circ$  a  $35^\circ$ . A face  $(11\bar{2}1)$  é realmente chamada de face S a qual faz um ângulo de  $24^\circ$  com o eixo Z. Portanto, o setor S no quartzo sintético não tem a face S mineralógica como a face de crescimento. Este fato foi também publicado no estudo de quartzo sintético dopado com alumínio [248]. A figura 4.6 mostra a topografia de raios-X do quartzo sintético crescido a partir de semente cilíndrica usando lascas com 30ppm de Al. Dois setores são adicionalmente observados entre os setores  $-X$  e Z. Estes setores foram chamados de setores  $-S$ , porque estes são observados no sentido oposto aos setores S [133]. Embora a superfície da semente cilíndrica contenha todas as faces paralelas ao eixo Y, somente os setores Z,  $+X$ ,  $-X$ , S e  $-S$  crescem a partir da superfície da semente. Este fato mostra que as direções de crescimento destes setores tem baixas velocidades de crescimento. A figura 4.7 (a) mostra uma parte da topografia de raios-X da amostra de placa Y do quartzo sintético dopado com Al. A topografia de raios-X foi obtida no caso Bragg. Pequenos setores são observados entre os setores  $-X$  e Z. O ângulo entre as estrias de crescimento observadas no setor  $-S$  e o eixo Z é aproximadamente igual a aquele observado com o setor S embora a direção da inclinação seja diferente como está mostrada esquematicamente na figura 4.7(b). Por esta razão, os pequenos setores correspondem aos setores  $-S$ . No caso do quartzo sintético crescido a partir da semente de barra  $-Y$  convencional, os setores  $-S$  são observados somente naqueles dopados com Al. Fenomenologicamente, os setores  $-S$  são supostos que crescem pelo efeito da grande quantidade de Al na solução hidrotermal. O Al tem o efeito seletivo em diminuir a velocidade de crescimento não somente na direção  $(11\bar{2}2)$  mas também da direção  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ . Portanto, as faces  $(11\bar{2}2)$  e  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  tornam-se morfologicamente importantes quando a adsorção da impureza Al nas superfícies de crescimento participa no mecanismo de crescimento. No entanto, ainda não está claro o porquê o

Al tem forte efeito nas faces  $(11\bar{2}2)$   $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ .

#### 4.5.2. Segregação de Impureza e Velocidades de Crescimento

Com o objetivo de avaliar o efeito da segregação de impurezas na velocidade de crescimento, os cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes de cortes X, Z,  $\xi$  e S foram estudados. A semente de corte- $\xi$  cresce nas faces  $(11\bar{2}2)$  e  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  as quais correspondem as superfícies de crescimento dos setores +S e -S do quartzo sintético convencional de barra -Y. É enfatizado que a semente de corte -S cresce nas faces  $(11\bar{2}1)$   $(\bar{1}\bar{1}2\bar{1})$ , mas não há correspondência com os setores de crescimento do quartzo sintético de barra -Y. As direções de crescimento perpendicular a semente de corte X e Z correspondem aos setores +X, -X e Z.

É sabido que a absorção infravermelho devido a vibração de OH uma banda larga na região de números de onda  $3400\text{ cm}^{-1}$  é observada, superposta sobre várias bandas agudas, dependendo da estrutura do defeito relacionado com a impureza de H. Na figura 4.8, espectro típico de absorção infravermelho é mostrado. À temperatura ambiente, a banda larga B e somente uma banda aguda A são observadas, embora mais bandas agudas são observadas a baixa temperatura. P, Q e R foram identificadas como sobreton e/ou bandas combinadas das vibrações do Si-O [142]. No presente estudo, foi observada uma notável anisotropia na banda larga em relação a direção de crescimento como mostra a figura 4.9. Na atualidade, não existe uma teoria completa para o cálculo da concentração do hidrogênio baseado nos dados do espectro infravermelho. No entanto, a análise quantitativa de hidrogênio foi realizada aplicando a fórmula de Paterson mostrada na equação (1) a qual foi proposta para a análise da banda larga [212].

$$C = (1/50) \int (K(w)/(3780-w)dw \quad (1)$$

onde C é em Mol/l, K é coeficiente de absorção em  $\text{cm}^{-1}$  e w é o número de onda em  $\text{cm}^{-1}$ . Para calcular o C, a integração numérica foi adotada no presente estudo como mostrada na equação (2).

$$C = (1/50) \sum (K(w)/3780-w) \Delta w \quad (2)$$

Aqui, os valores de  $K(w)$  de cada valor de  $w$  correspondente foram obtidos do espectro de absorção infravermelho em cada intervalo de  $\Delta w$ . No presente caso, o exemplo do espectro infravermelho é apresentado por T% (Transmitância). Para estimar o  $K(w)$ , as linhas de base e de absorção correspondente a banda larga foram estimadas sem um critério rigoroso. Aqui, a "Curva Francesa" foi utilizada. O intervalo,  $\Delta w$ , de  $40\text{cm}^{-1}$  foi adotado por possuir suficiente acuidade na presente técnica analítica.

As Tabelas 4.7 (a) e 4.7 (b) mostram os valores das concentrações de hidrogênio calculados pela fórmula de Paterson. As Tabelas 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 mostram as concentrações das impurezas metálicas Al, Na e Li determinados por AAS. As impurezas, tanto metálicas como hidrogênio, foram determinadas nos setores crescidos perpendiculares ao eixo Y a partir das superfícies das sementes de cortes Z, X,  $\xi$  e S. A Tabela 4.11 mostra as velocidades de crescimento em função da direção de crescimento.

A figura 4.10 mostra as correlações entre as concentrações de impurezas Al e H (da banda larga) e as velocidades de crescimento em função da direção de crescimento. A direção de crescimento é apresentada como  $\phi$ , o qual corresponde ao ângulo entre o eixo  $-Z$  e normal a semente. Ambas impurezas Al e H estão apresentadas por número de átomos por  $10^6$  átomos de Si. Uma boa correlação é observada entre a velocidade de crescimento e as concentrações de impurezas, exceto para a concentração da impureza H na direção de crescimento  $-X$ . Na direção  $-X$ , a concentração de Al é menor que nas direções S e  $\xi$  mas a concentração de H mostra-se bastante alta. É observada também que a velocidade de crescimento na direção  $-X$  é a mais baixa. É suposta que a superfície é coberta por  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida que age como impureza e assim diminuindo a velocidade de crescimento. Foi relatado que a desidratação da superfície de crescimento limita o processo de crescimento na condição hidrotermal [61]. Característica segregação de impureza obtida no presente estudo sugere que a face  $-X$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{2}0)$ , atrai mais moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que a face  $+X$ ,  $(11\bar{2}0)$ . As duas faces perpendiculares ao eixo polar, tal como o eixo X, não são equivalentes e têm diferentes arranjos atômico. Portanto, é natural considerar que as duas faces tenham diferentes concentrações de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . O mesmo fenômeno é também observado entre as faces  $+S$ ,  $(11\bar{2}1)$ , o setor  $-S$   $(\bar{1}\bar{1}2\bar{1})$ ; e o setor  $-S$  contém mais impureza H que o setor  $+S$  [133]. No caso do quartzo sintético crescido a partir de semente de corte  $\xi$ , não há diferença significativa entre os setores  $+\xi$ ,  $(11\bar{2}2)$  e  $-\xi$   $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ .

Portanto, é enfatizado que a diferença na concentração de H entre os setores + e - decresce a medida que se afasta do eixo polar. O setor -S contém quantidade menor da impureza H do que o setor -X e não se observa uma significativa influência na velocidade de crescimento.

O Al com a valência  $3^+$  é considerado que substitui facilmente o Si com a valência  $4^+$  durante o crescimento e desta forma necessita de carga positiva adicional para o balanço de carga.  $H^+$ ,  $Li^+$  e  $Na^+$  na posição intersticial e "hole trapped" no oxigênio fazem esta função de compensador de carga [95]. Os estudos por ressonância do spin do elétron e absorção infravermelho à baixa temperatura mostraram que o estado Al-M ( $M = Li^+$  a  $Na^+$ ) é comum nos cristais de quartzo sintético na forma de "as-grown"<sup>2</sup> crescido na solução alcalina. Al-H e Al( $e^+$ ) o qual corresponde ao "hole trapped" no oxigênio são observados somente após a irradiação- $\gamma$ . Portanto, o estado de impureza analisado por espectroscopia de absorção infravermelho no presente estudo é considerado independente da impureza alumínio analisada por espectrofotometria de absorção atômica. Particularmente no setor -X, onde o número da impureza H é muito maior que o número da impureza Al. Além disso, resultado recente obtido com a espectrofotometria no infravermelho próximo mostrou que a banda larga corresponde principalmente às moléculas de  $H_2O$  do que OH.

Assim, as moléculas de  $H_2O$  adsorvidas na superfície de crescimento são supostas que entram no canal da rede cristalina como impureza intersticial.

#### 4.5.3. Estado de Impureza nos Cristais de Quartzo Sintético e Crescidos a Partir de Sementes de Barra Y, Corte Z, X, S e $\xi$

A figura 4.11 mostra as figuras esquemáticas das amostras de placa -Y dos cristais de quartzo sintético de barra -Y crescidos a partir de lascas de diferentes concentrações de impureza de Al. A análise de impurezas realizada em cada setor de crescimento é denotada na figura. As concentrações de impurezas são apresentadas em número de átomos da impureza por  $10^{+6}$  átomos de silício. A morfologia do cristal é sensivelmente influenciada pela concentração de Al nas lascas. Do presente resultado, é bastante claro que os setores S mostram a concentração mais alta da impureza Al juntamente

<sup>2</sup>As-grown-quartzo sintético retira da autoclave e que não sofreu nenhum tratamento (térmico, radiativo, químico e etc).

com a de Li. Por outro lado, a concentração de Na mostra-se mais alta no setor -X. Ainda é notado que as concentrações de Al e Li têm a mesma ordem de grandeza, mas a concentração de Na é extremamente menor que a concentração de Al.

A figura 4.12 mostra a correlação entre as concentrações de Na, Al e Li de cada setor de crescimento das três amostras. As concentrações de impurezas dos setores Z e S são apresentadas por valor médio das concentrações dos dois setores. É bastante claro que em todos os casos, as concentrações de Al tem mostrado uma boa correlação com as concentrações de Li e nenhuma correlação com as concentrações de Na.

A figura 4.13 mostra o resultado analítico obtido nos cristais de quartzo sintético crescidos a partir de sementes de diferentes orientações, sementes de corte X, Z, S e  $\xi$ . No sentido de observar a segregação de impurezas em relação a direção de crescimento, as análises foram realizadas somente nos setores perpendiculares de cada semente. As concentrações de H obtidas pela fórmula de Paterson são mostradas na mesma figura. A direção de crescimento é apresentada em função do  $\phi$ , o qual corresponde ao ângulo entre eixo Z e normal a semente. Aqui também existe uma boa correlação entre as concentrações de Al e Li. É interessante notar também que as concentrações de H e Na mostram a mesma tendência, embora a ordem da concentração se mostre diferente. Particularmente, é observado que o setor -X tem as concentrações mais alta de H e Na.

A figura 4.14 mostra as correlações entre as concentrações de impurezas Na, Li e Al de todas as amostras - cada setor de crescimento dos quartzos sintéticos de barra -Y crescidos utilizando lascas de diferentes concentrações de Al e setores crescidos perpendicularmente a partir de semente de corte X, Z, S e  $\xi$ . A relação entre as concentrações de Li e Al é apresentada pela seguinte relação linear:

$$C_{Li} = 0.85.C_{Al} + 8.0 \quad (3)$$

onde  $C_{Li}$  e  $C_{Al}$  referem às concentrações de Li e Al, respectivamente. O coeficiente de correlação r foi calculado como sendo 0.984. É enfatizado que a ordem de grandeza da concentração do Li é a mesma da concentração do Al, independente das direções de crescimento e da concentração de Al nas lascas.



O presente resultado sugere que o alumínio substitucional é compensado principalmente por Li do que Na.

#### 4.5.4. Distribuição de Alumínio Substitucional Observada por Irradiação- $\gamma$

A distribuição de Al substitucional foi observada através de coloração induzida por irradiação- $\gamma$ . A figura 4.15 mostra as fotografias ópticas das amostras de placa Y de cristais de quartzo sintético irradiadas com raios- $\gamma$  sob uma dose de 20MR de  $^{60}\text{Co}$ . As imagens das figuras 4.15 (c), (d) e (e) são similares àquelas apresentadas por Cohen [64], Yoshimura e Kohra [265], Iwasaki e Kurashige [130, 131] e Armington e Larkin [12]. Por outro lado, as imagens das figuras 4.15 (a) e (b) são inéditas na tecnologia de quartzo sintético. A variação na intensidade de coloração segue a variação da concentração de impureza Al substitucional [264]. A distribuição do Al substitucional nos setores +S e -S da barra S é aproximadamente similar. No entanto, a distribuição do Al substitucional nos setores +S e -S da barra  $\xi$  é distinta como mostra a figura 4.15 (b). No setor +S do quartzo sintético da figura 4.15 (b), três subsetores são claramente observados e cada sub-setor apresenta diferente intensidade de coloração e conseqüentemente diferente concentração de Al substitucional. Os setores Z dos cristais de quartzo sintético mostrados na figura 4.15 não apresentaram coloração após a irradiação- $\gamma$ . Cohen [64] e Brice [48] apontam a este fato como ausência do Al substitucional ou encontra-se no interstício. No entanto, no estudo realizado por Halliburton et alii [95] detectou o alumínio substitucional no setor Z pelo método de ressonância do spin do elétron. Por outro lado, a concentração quantitativa em outros setores de crescimento não está claro, porque a intensidade de coloração varia de acordo com a dose de irradiação [130]. Portanto, esta técnica não fornece diretamente a concentração quantitativa sobre o Al substitucional. Halliburton et alii [95] combinando os métodos de absorção infravermelho e ressonância do spin do elétron, determinaram a concentração absoluta do Al substitucional no setor Z.

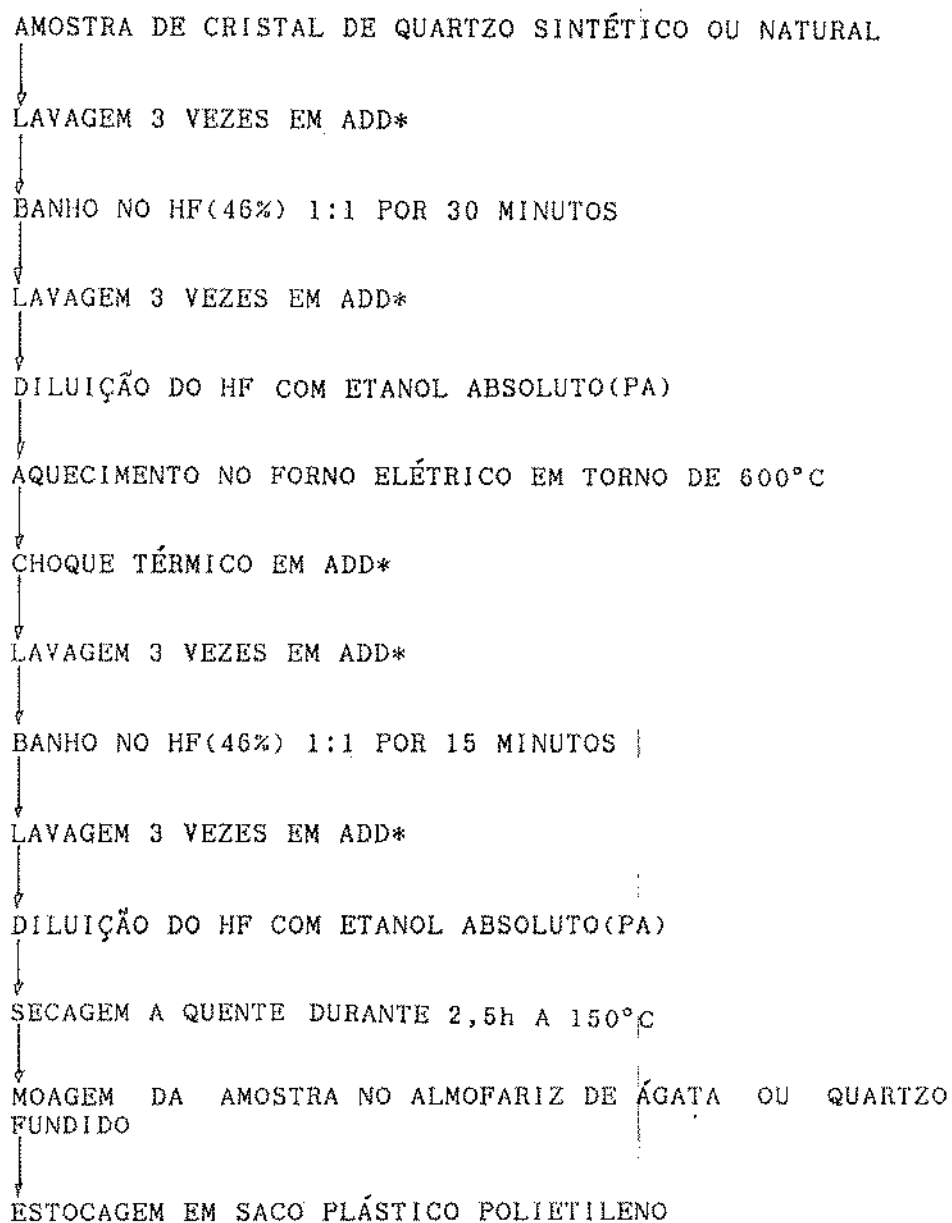
Iwasaki et alii [133,133] e o resultado do presente estudo mostram que a concentração do Al determinada por AAS no setor -X é maior que no setor +X. No entanto, a concentração do Al substitucional observada através da intensidade de coloração após a irradiação- $\gamma$ , mostra-se maior no setor

+X. Este resultado sugere que o alumínio encontra-se no interstício da rede cristalina e/ou em microinclusão com as dimensões de alguns angstrom no setor -X.

As amostras da figura 4.15 mostram duas intensidades de coloração, (1) intensidade mais fraca na região entre a semente e o meio do cristal; (2) intensidade maior na região entre o meio e a borda do cristal. Esta diferença na intensidade de coloração está intimamente relacionada com a concentração do alumínio substitucional incorporado durante o crescimento do cristal. Estudos realizados por Tsinobev e Kamentsev [253] mostram que a concentração do Al substitucional diminui com o aumento da velocidade de crescimento nos setores do quartzo sintético crescido paralelamente a direção r.

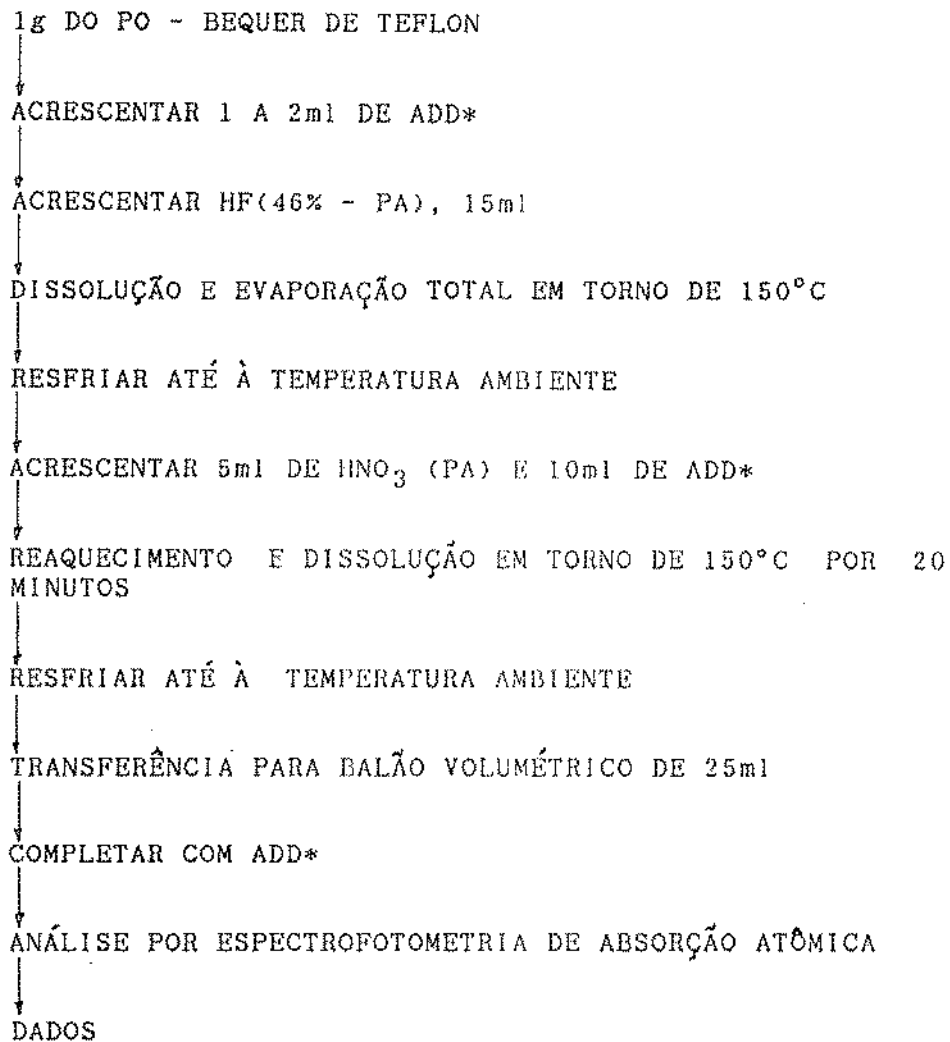
As estrias de crescimento e outras linhas observadas nas topografias de raios-X no setor +X das amostras das figuras 3.3 (g), (h), 3.5 (g), (h), 3.6 (a), (b), 3.7 (i), são similarmente observadas nas amostras irradiadas mostradas nas figuras 4.15 (a), (b), (c) e (d). Os contrastes nas imagens topográficas, exceto das discordâncias, deve ser devido ao campo de tensão gerado pela variação nas concentrações de impurezas Al substitucional.

Na periferia dos setores -X mostrados na figura 4.15, uma camada sem coloração de aproximadamente 0,5mm é observada visualmente. Estas camadas foram observadas também na topografia de raios-X apresentadas no capítulo 3. A ausência de coloração na periferia do setor -X atribui-se ao crescimento pouco controlado após o desligamento da autoclave.



(\*) ADD - AGUA DESTILADA E DEIONIZADA

*Figura 4.1:* Fluxograma de preparação do pó para análise de impureza no cristal de quartzo.



(\*) ADD - AGUA DESTILADA E DEIONIZADA

*Figura 4.2:* Fluxograma do processo de dissolução do pó de quartzo para análise de impurezas metálicas (Al, Na, Li).

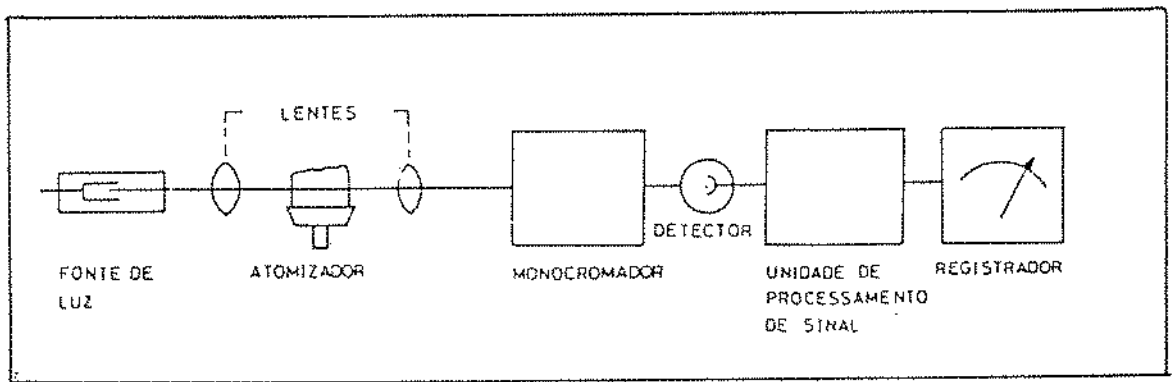


Figura 4.3: Esquema do espectrofotômetro de absorção atômica (AAS).

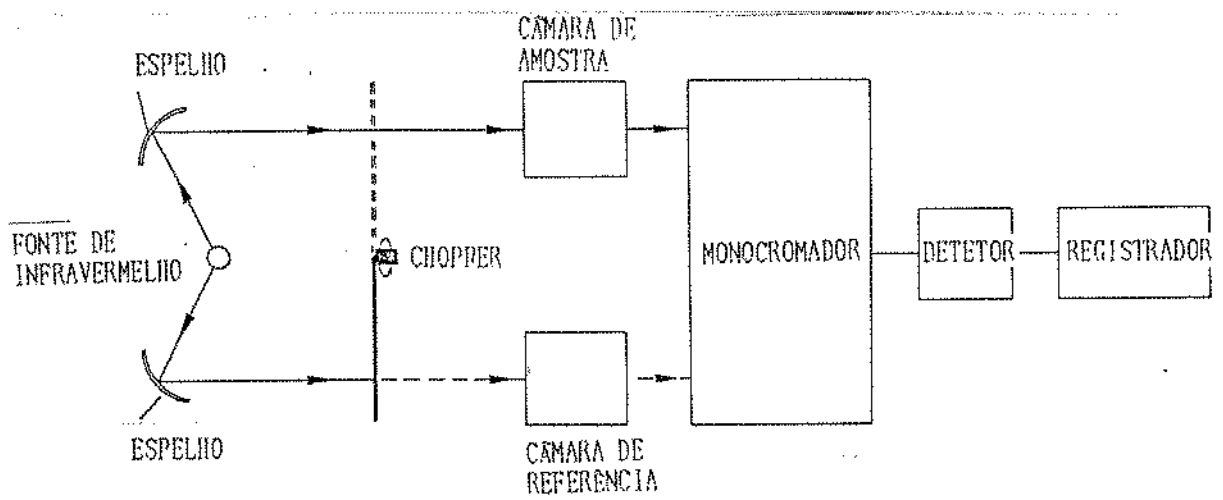
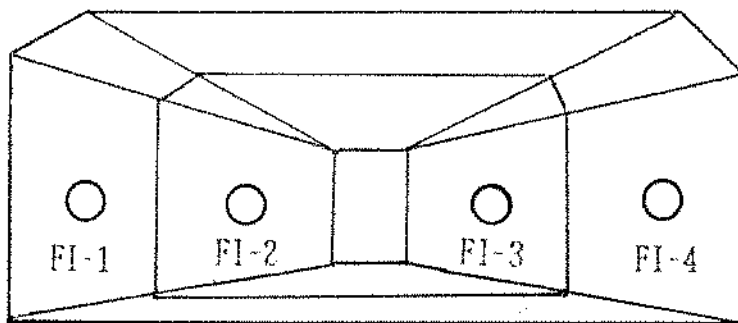


Figura 4.4: Esquema do espectrofotômetro de infravermelho (IRS).



*Figura 4.5:* Figura esquemática da amostra de quartzo sintético crescido em semente de barra Y que foi utilizada como referência para o monitoramento do espectrômetro de infravermelho. FI-1, FI-2, FI-3 e FI-4 mostram as posições onde foram realizadas as medidas e o retângulo no centro é a semente.

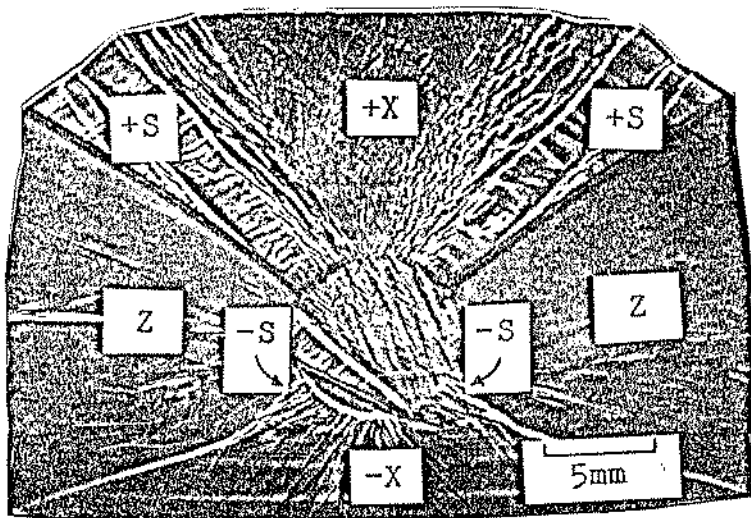


Figura 4.6: Topografia de raios-X obtida obtida com Cuka (2020) em placa Y do cristal de quartzo sintético crescido na semente cilíndrica.



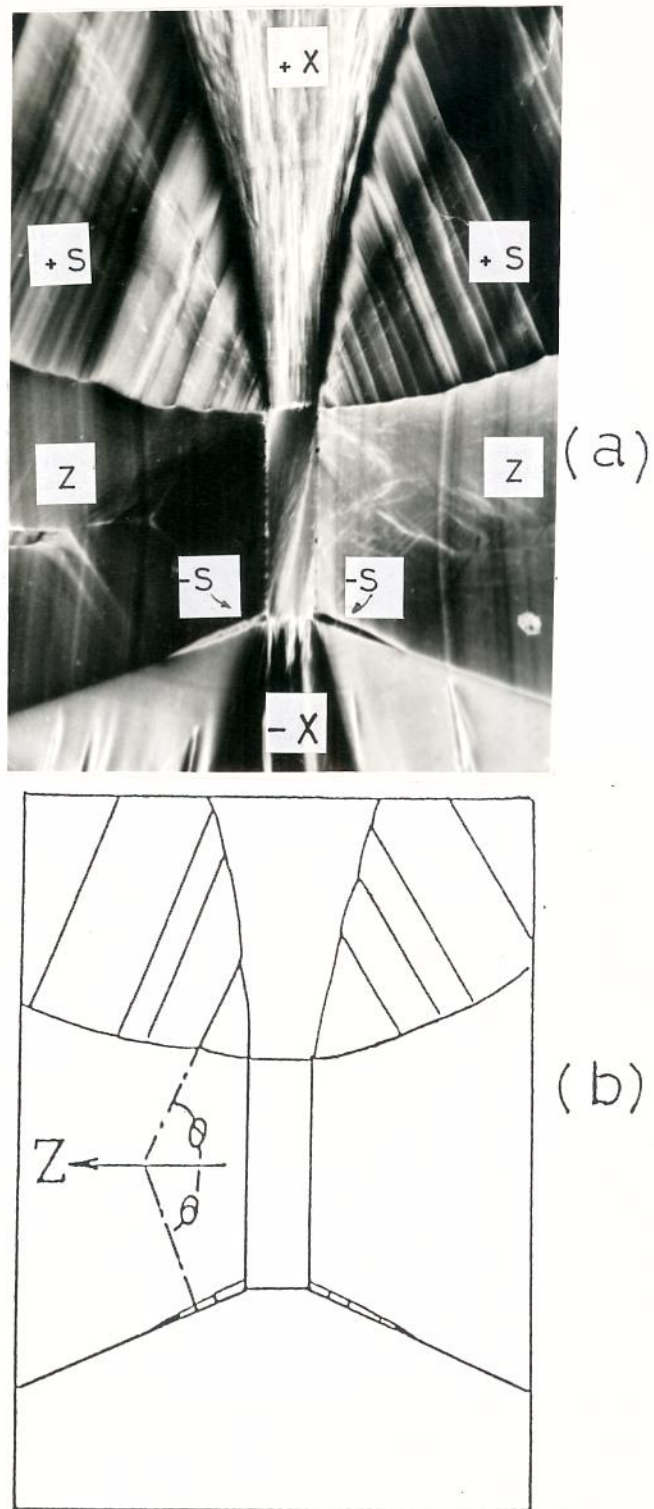


Figura 4.7: Quartzo sintético dopado com Al.

- (a) Topografia de raios-X obtida no caso Bragg nos planos  $(02\bar{2}0)$ .  
 (b) Figura esquemática da topografia acima mostrando os ângulos entre o eixo Z as estrias de crescimento dos setores +S e -S.

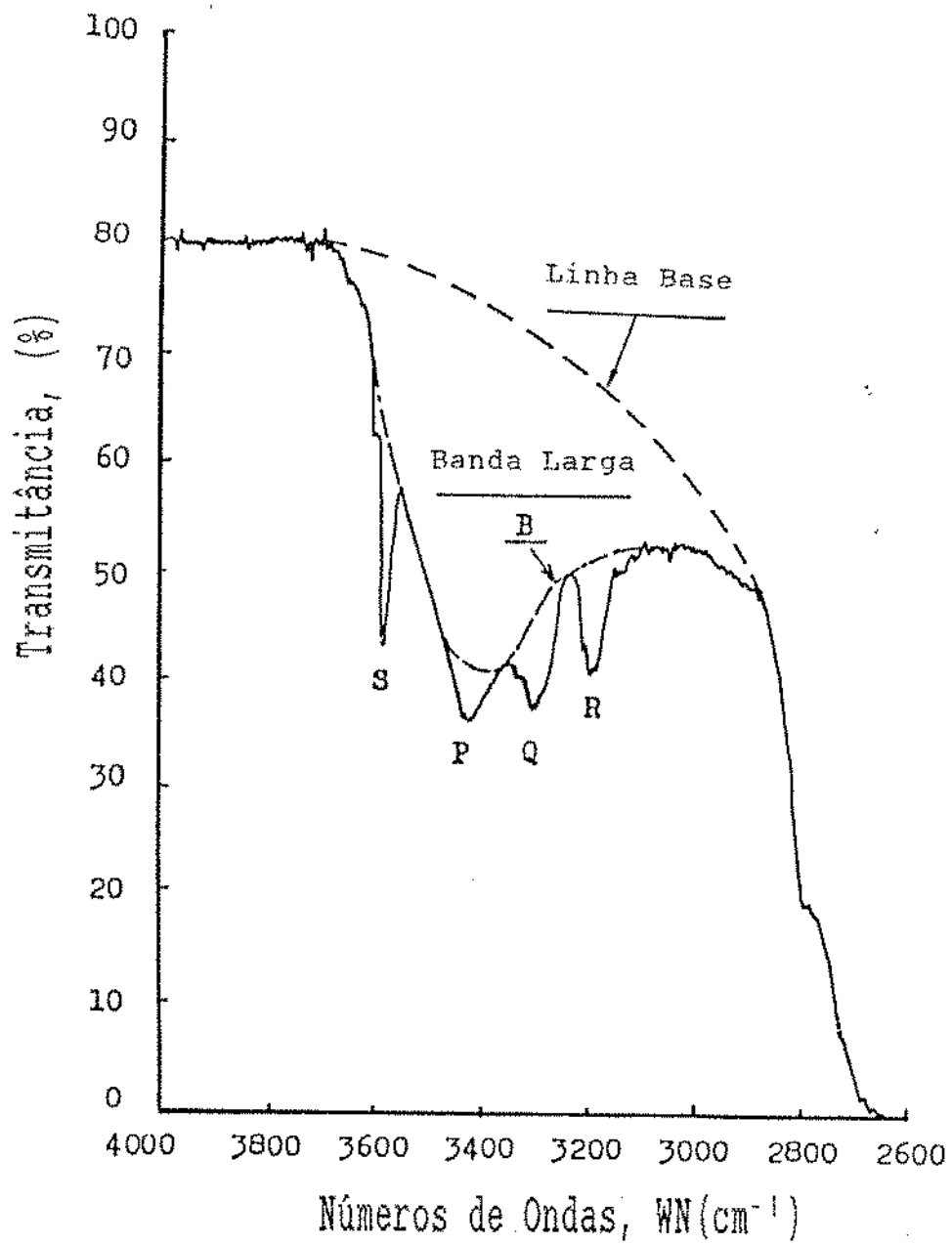


Figura 4.8: Espectro característico de absorção infravermelho no setor -S do quartzo sintético crescido em semente de corte  $\xi$ .

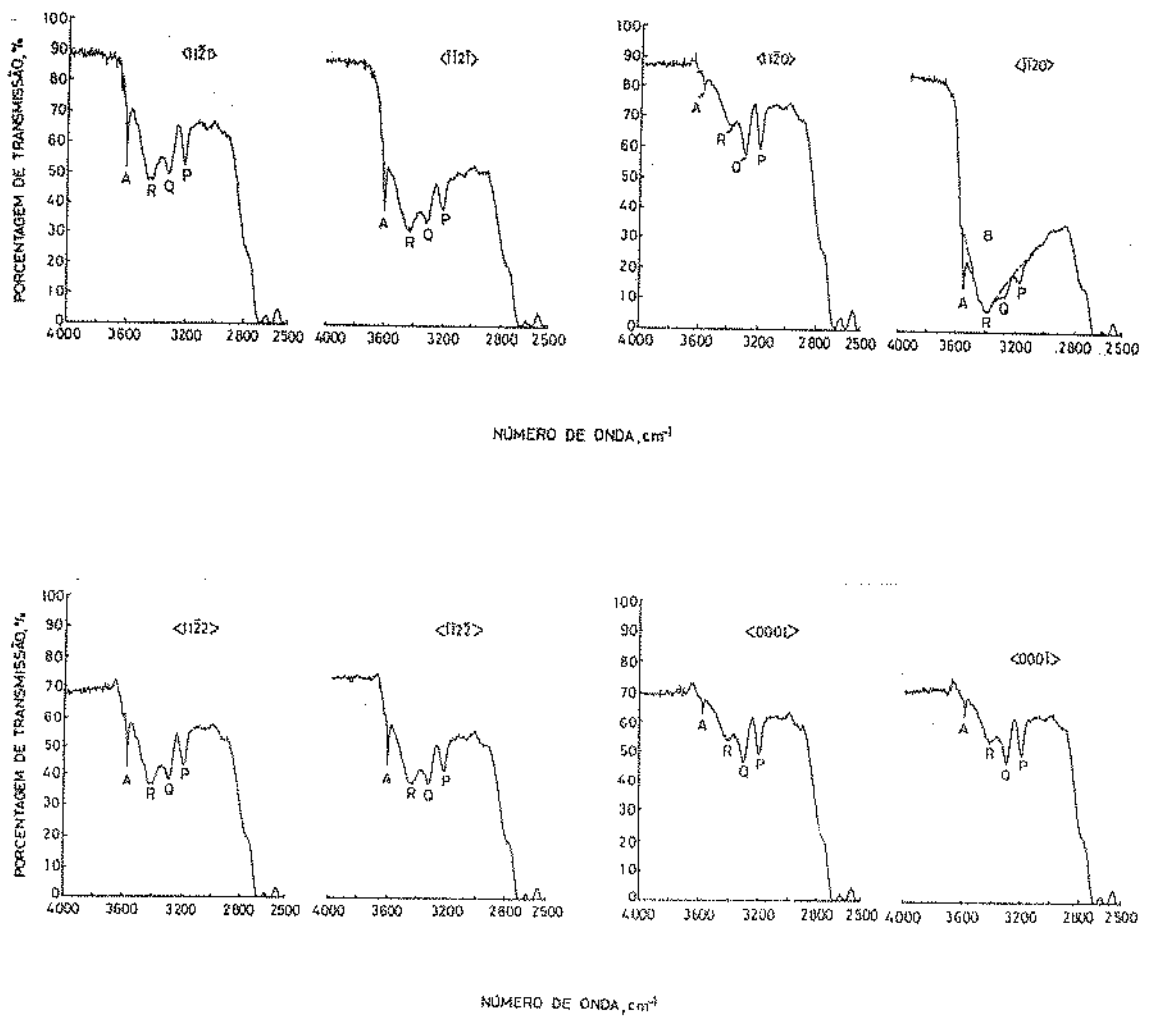


Figura 4.9: Absorções de infravermelho características nos diferentes setores de crescimento dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de corte S, Z, X e  $\xi$ .

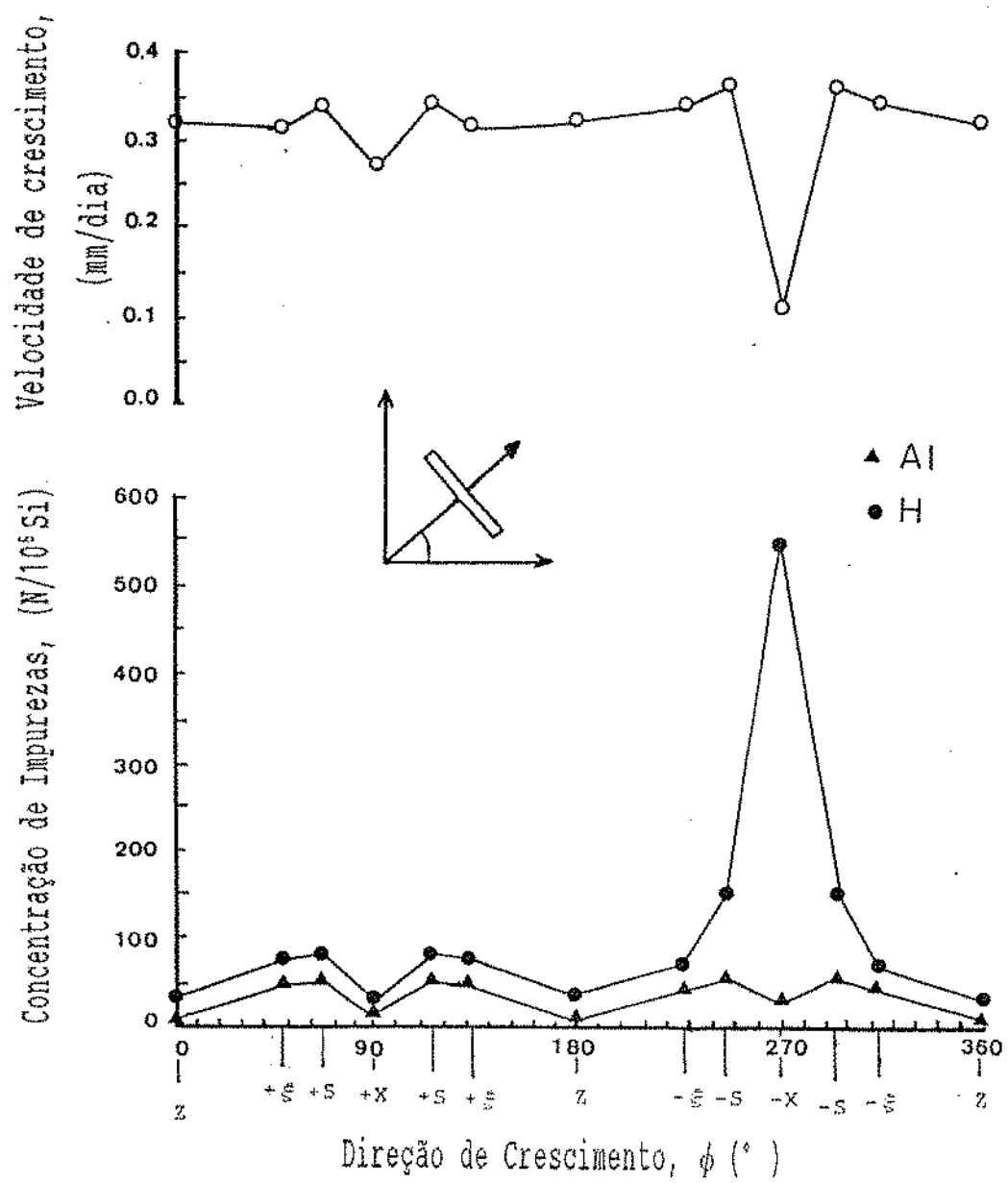


Figura 4.10: Correlação entre as concentrações de impurezas Al e H e a velocidade de crescimento.

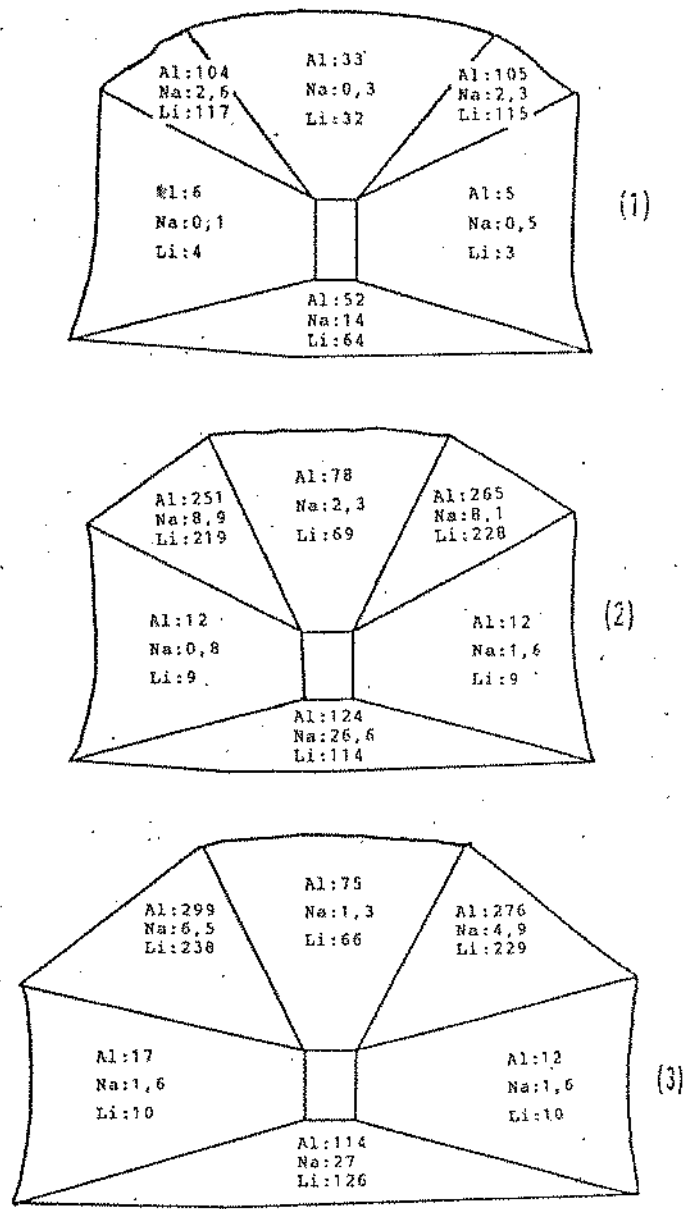


Figura 4.11: Figuras esquemáticas das placas de corte Y dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de barra Y utilizando lascas de diferentes concentrações de impureza de Al.

- (1) Crescido com lascas de 52 ppm atômico de Al.
- (2) Crescido com lascas de 145 ppm atômico de Al.
- (3) Crescido com lascas de 609 ppm atômico de Al.

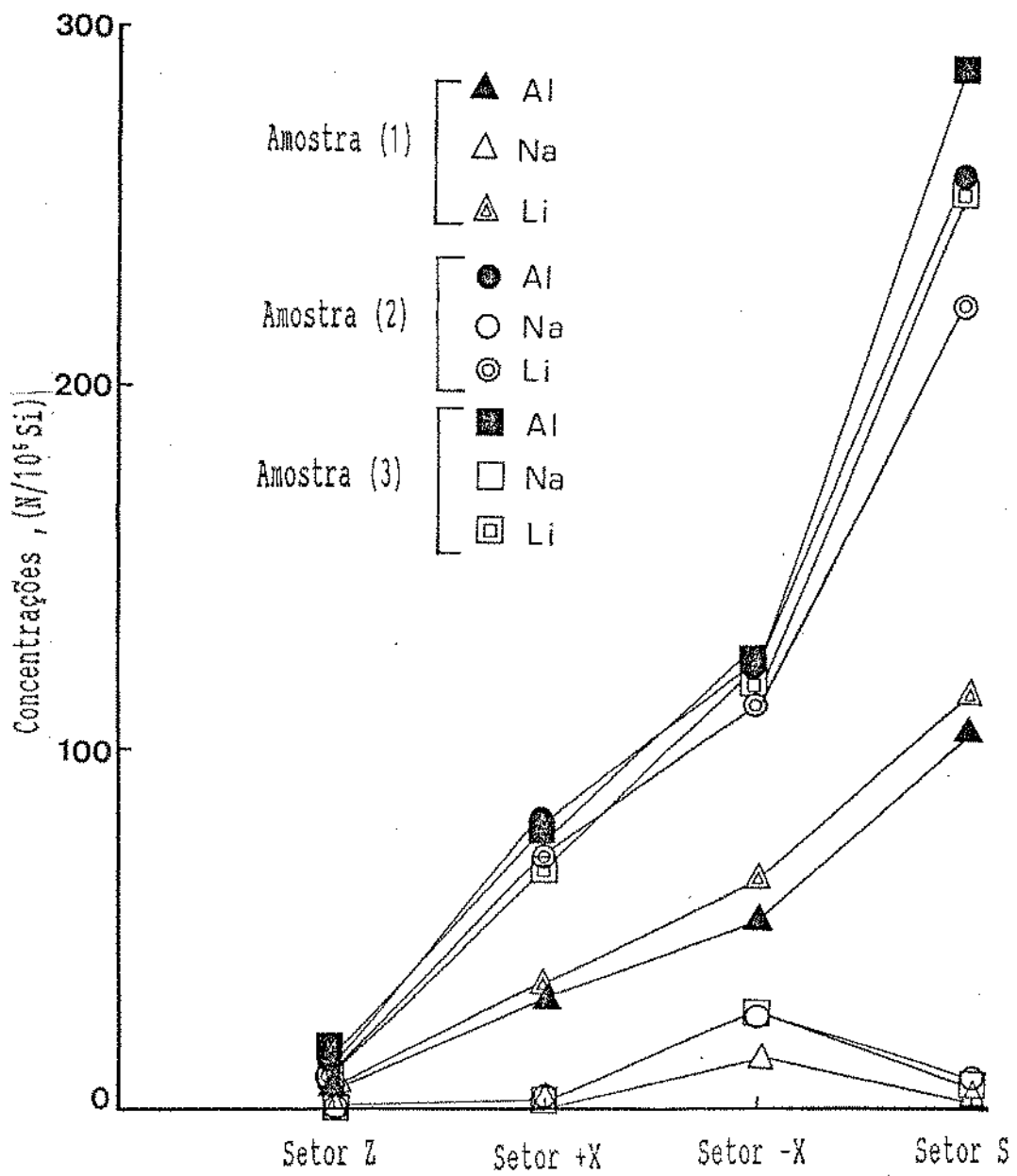


Figura 4.12: Correlação entre as concentrações de impurezas nos setores de crescimento de diferentes cristais.

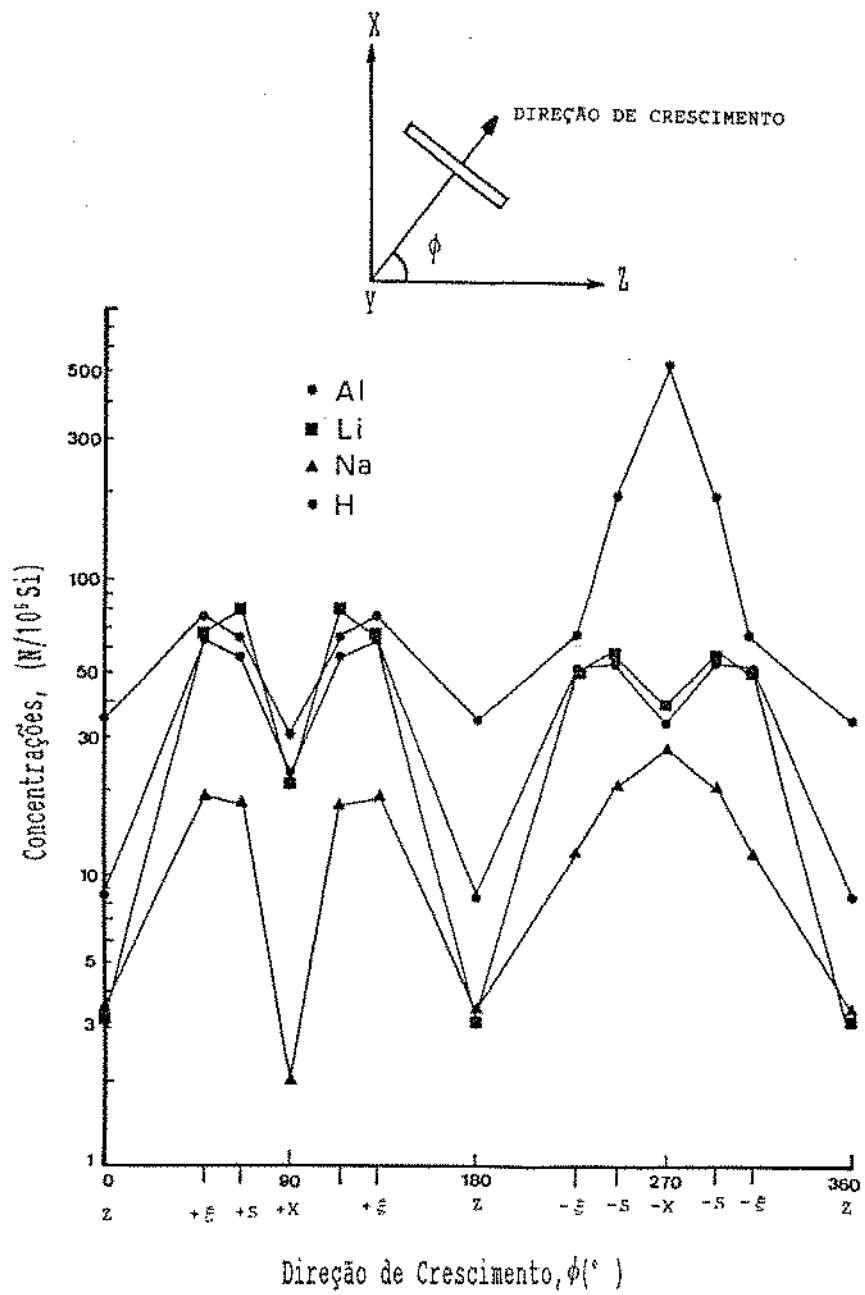


Figura 4.13: Correlação entre as concentrações de impurezas de Na, Li, H e Al nos setores de crescimento em função de  $\phi$ .

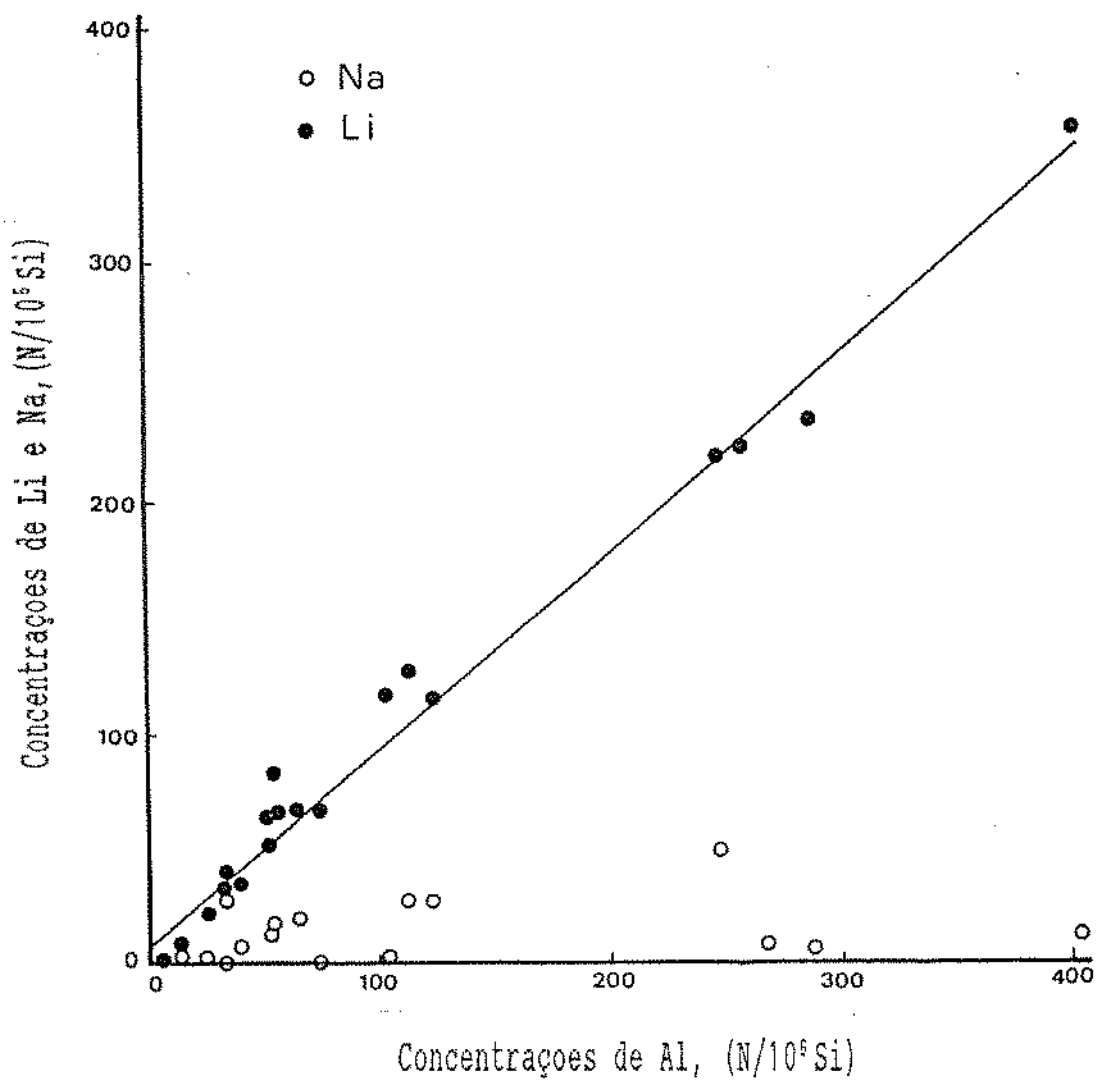
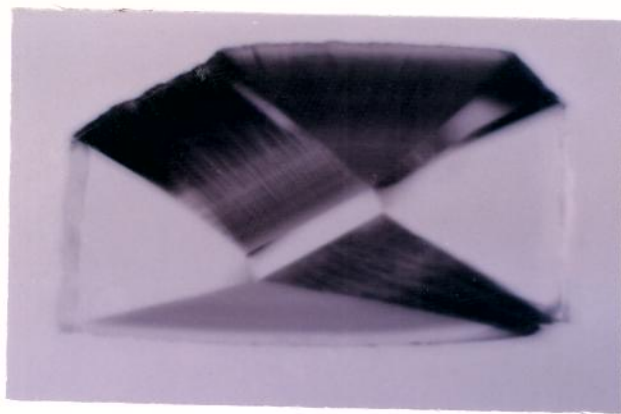
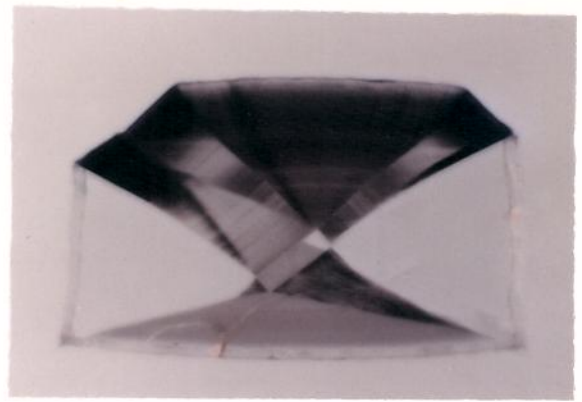


Figura 4.14: Correlação entre as concentrações de impurezas de Na, Li e Al.

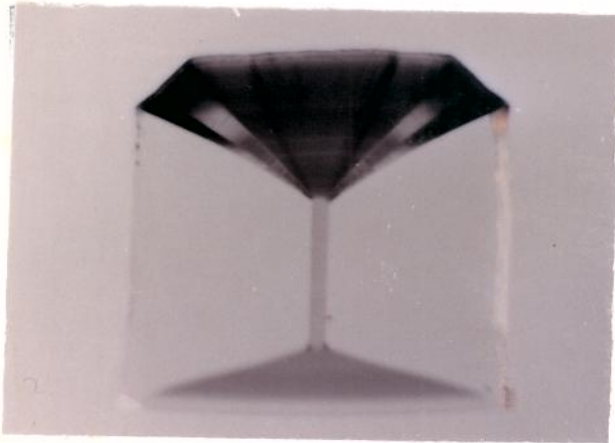




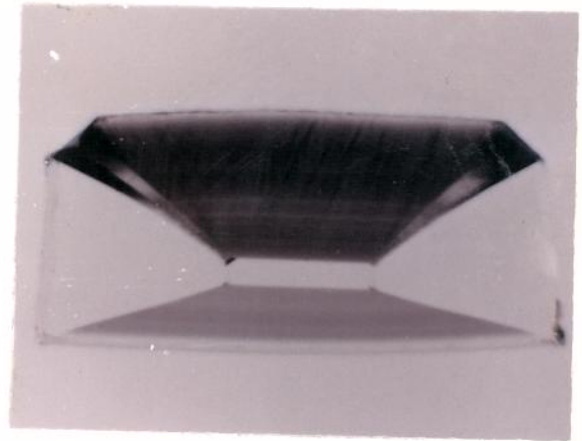
a



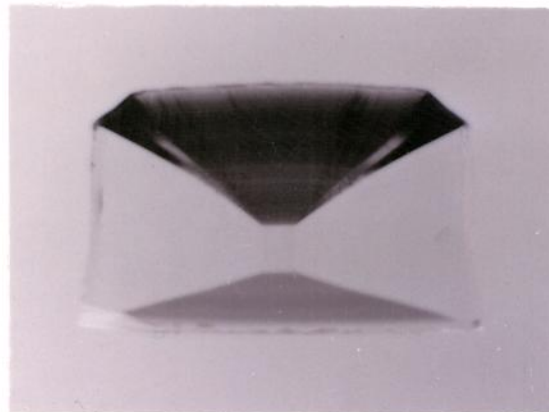
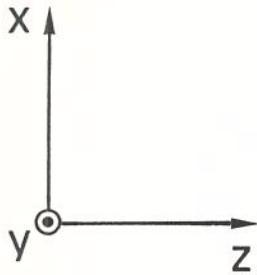
b



c



d



e

1 cm

*Figura 4.15:* Amostras de placas de corte Y opticamente polidas irradiadas com raios- $\gamma$  sob uma dose de 20Mrad para observar a distribuição do Al substitucional.

(a) Crescido em semente de corte S; (b) crescido em semente de  $\xi$ ; (c) crescido em semente de corte Z; (d) crescido em semente de corte X e (e) crescido em semente de barra Y.

Tabela 4.1 – Condições de crescimento do quartzo sintético

	Dopado com <i>Al</i>
Solução	Solução 7% $Na_2CO_3$
Temperatura de Crescimento	345,2°C
Gradiente de Temperatura	21,7°C
Pressão	940 kg/cm <sup>2</sup>
Dopante	<i>Al</i> *

(\*) O cristal é crescido em solução de  $Na_2CO_3$  contendo óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) numa proporção de 1000 ppm de *Al* em peso por  $SiO_2$

Tabela 4.2 Lista das sementes e as respectivas direções e planos de crescimento.

Sementes	Interfaces de Crescimento
Corte-X	+X<1120> -X<1120>
Corte-Z	+Z<0001> -Z<0001>
Corte-S	+S<1121> -S<1121>
Corte-ξ	+ξ<1122> -ξ <1122>

Tabela 4.3(a) – Análise da água destilada e decantada antes e após o choque térmico das amostras do quartzo sintético

AMOSTRA			ANTES DO CHOQUE TÉRMICO				APÓS O CHOQUE TÉRMICO			
Número da Corrida	Semente	Setor	Elemento (ppm)				Elemento (ppm)			
			Al	Fe	Na	Li	Al	Fe	Na	Li
#1482-03	Corte X	+X	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		-X	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Corte $\xi$	+ $\xi$	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		- $\xi$	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.002	ND
		Z(+X)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Z	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
#1506-15	Corte X	+X*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		-X*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Corte Z Barra Y	Z1*	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND
		Z1*	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND
		Z2*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Corte $\xi$	+ $\xi$	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		- $\xi$	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Z(+X)*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Z*		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

Tabela 4.3(b) – Análise da água destilada e decantada antes e após o choque térmico das amostras do quartzo sintético

AMOSTRA			ANTES DO CHOQUE TÉRMICO				APÓS O CHOQUE TÉRMICO			
Número da Corrida	Semente	Setor	Elemento (ppm)				Elemento (ppm)			
			Al	Fe	Na	Li	Al	Fe	Na	Li
#1577-13	Corte X	+X	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		-X	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Corte Z	Z1*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Z2*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Barra Y	Z1**	ND	ND	ND	ND	ND	-	0.003	ND
		Z2**	ND	ND	ND	ND	ND	-	0.004	ND
	Corte S	+S**	ND	ND	ND	ND	ND	-	0.003	0.001
		-S**	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND
		Z(+X)*	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND
		Z*	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND
Barra Y	Z1	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	
	Z2	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	
# 1652-17	Corte S	+S	-	-	-	-	-	-	-	-
		-S	-	-	-	-	-	-	-	-
		Z+(X)	-	-	-	-	-	-	-	-
		Z	-	-	-	-	-	-	-	-
#1656-05	Barra Y	Z1***	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Z2***	ND	-	ND	ND	ND	-	ND	ND
	Corte ξ	+ξ***	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		ξ***	ND	-	ND	ND	ND	ND	0.002	ND
		Z(+X)***	ND	ND	ND	-	ND	ND	0.001	ND
		Z	-	-	-	-	-	-	-	-

(\*) 150ml de água destilada e deionizada

(\*\*) Medido após 48 horas

(\*\*\*) Medido após 18 horas

(-) Não medido

Todas as medidas foram realizadas em bequer de 100ml

Tabela 4.4 – Análise do Blank para os elementos Al, Li e Na

Lote	Al			Li	Na
	1	2	3		
1	0,046	0,078	0,087	ND	0,071
	0,033	0,034	0,032	ND	0,082
2	0,039	0,086	0,076	ND	0,080
	0,022	ND	0,022	ND	0,065
3	ND	ND	ND	ND	0,076
	ND	0,051	ND	ND	0,077
4	0,073	0,081	0,049	ND	0,074
	0,052	0,044	0,065	ND	0,082
5	0,044	0,041	0,101	ND	0,069
	0,070	0,166	0,097	ND	0,092

(ND): Não detectado.

Tabela 4.5 Comparação de limite de detecção pelo AAS. (ppm)

Elemento	Laboratório de quartzo Shimadzu AA-670	Perkin-Elmer Model 403	Ref. - 1	Ref. - 2	Ref. 3
Al	0.05	0.02	0.02	0.03	0.01
Ca	0.002	<0.0005	0.001	0.002	0.001
Fe	0.01	0.005	0.01	0.004	0.006
Li	0.001	0.0003	-	0.008	<0.0005
Mg	0.001	<0.0001	0.0001	0.0003	0.0001
Mn	0.002	<0.002	0.005	0.002	0.002
Na	0.001	0.0002	0.002	0.0005	0.0002

Tabela 4.6(a) – Coeficientes de absorção da amostra padrão determinados nas posições FI-1, FI-2, FI-3 e FI-4 da figura 4.11 para o monitoramento do espectrômetro de infravermelho.

Data	Coeficiente de Absorção $\alpha = [\log(T_{ref}/T_x)]/t$							
	Posição FI-1				Posição FI-2			
	Números de onda				Números de onda			
	3588	3500	3300	3200	3588	3500	3300	3200
30/08/89	0.317	0.227	0.317	0.265	0.157	0.101	0.221	0.192
30/08/89	0.317	0.233	0.312	0.265	0.148	0.093	0.220	0.187
30/08/89	0.325	0.231	0.320	0.268	0.140	0.096	0.218	0.193
01/09/89	0.298	0.224	0.309	0.259	0.137	0.097	0.218	0.193
06/09/89	0.310	0.234	0.304	0.265	0.152	0.103	0.228	0.200
19/10/89	0.358	0.241	0.329	0.275	0.155	0.112	0.218	0.193
20/10/89	0.307	0.224	0.313	0.266	0.157	0.098	0.221	0.197
24/10/89	0.330	0.240	0.323	0.262	0.144	0.112	0.217	0.193
07/11/89	0.313	0.236	0.319	0.278	0.161	0.104	0.227	0.198
AV.	0.319	0.232	0.316	0.267	0.150	0.102	0.221	0.194
STD	0.017	0.006	0.008	0.006	0.008	0.007	0.004	0.004



Tabela 4.6(b) – Coeficientes de absorção da amostra padrão determinados nas posições FI-1, FI-2, FI-3 e FI-4 da figura 4.11 para o monitoramento do espectrômetro de infravermelho.

Data	Coeficiente de Absorção $\alpha = \{\log(T_{ref}/T_X)\}/t$							
	Posição FI-1				Posição FI-2			
	Números de onda				Números de onda			
	3588	3500	3300	3200	3588	3500	3300	3200
30/08/89	0.144	0.096	0.223	0.189	0.364	0.270	0.364	0.312
30/08/89	0.146	0.098	0.217	0.192	0.354	0.263	0.3360	0.3304
30/08/89	0.129	0.089	0.214	0.189	0.334	0.251	0.346	0.301
01/09/89	0.132	0.089	0.212	0.192	0.320	0.249	0.337	0.304
06/09/89	0.161	0.106	0.228	0.195	0.359	0.281	0.373	0.328
19/10/89	0.138	0.098	0.215	0.194	0.365	0.283	0.359	0.325
20/10/89	0.131	0.085	0.210	0.182	0.355	0.258	0.355	0.304
24/10/89	0.147	0.106	0.226	0.202	0.351	0.284	0.378	0.325
07/11/89	0.143	0.097	0.228	0.200	0.331	0.273	0.363	0.313
AV.	0.143	0.097	0.219	0.193	0.348	0.268	0.359	0.3313
STD	0.011	0.008	0.007	0.006	0.016	0.013	0.013	0.011

Tabela 4.7(a) – Concentração de hidrogênio calculados pela fórmula de Paterson nas amostras das corridas #1482-03 #1506-15A #1506-15B #1577-13 #1652-17 #1656-05.

Setor de Crescimento		Concentração de H, (ppmma)					
		#1482-03	#1506-15A	#1506-15B	#1577-13	#1652-17	#1656-05
+X	1	31	32	25	3		
	2	26	29	28	38		
	3	27	39	31	35		
	Média	28	33	28	35		
	$\sigma$	2.6	5.1	3.0	2.5		
-X	1	464	601	470	615		
	2	437	488	649	583		
	3	454	547	639	629		
	Média	452	454	586	609		
	$\sigma$	13.7	56.5	100.6	23.6		
Z1	1	33	32	33	49		
	2	32	33	34	46		
	3	25	35	34	49		
	Média	30	33	34	48		
	$\sigma$	4.4	1.5	0.6	1.7		
Z2	1	28	32	31	42		
	2	30	35	35	45		
	3	27	32	30	41		
	Média	28	33	32	43		
	$\sigma$	1.5	1.7	2.7	2.1		

$\sigma$ : Desvio padrão

(-) Amostra inexistente

Tabela 4.7(b) – Concentração de hidrogênio calculados pela formula de Paterson nas amostras das corridas #1482-03 #1506-15A #1506-15B \$1577-13 #1652-17 #1656-05 sem tratamento.

Setor de Crescimento		Concentração de H, (ppmma)					
		#1482-03	#1506-15A	#1506-15B	#1577-13	#1652-17	#1656-05
+ξ	1	65	87	83		108	
	2	61	86	84		112	
	3	63	80	80		103	
	Média	63	84	82		108	
	σ	2.0	3.8	2.1		4.5	
-ξ	1	76	81	68		103	
	2	74	79	56		135	
	3	75	55	58		112	
	Média	75	72	61		117	
	σ	1	14.5	6.4		16.5	
+S	1				84		59
	2				89		73
	3				78		63
	Média				84		65
	σ				5.5		7.2
-S	1				150		276
	2				151		173
	3				162		337
	Média				154		262
	σ				6.7		82.9

σ: Desvio padrão  
 (--) Amostra inexistente

**Tabela 4.8** Análise de concentração das impurezas Al, Li, Na, Fe dos setores de crescimento perpendiculares a semente de corte S. As amostras analisadas representam o quartzo sintético da corrida #1482-03

Quartzo Sintético						
Semente	Direção de Crescimento		Elementos (ppm)			
			Al	Li	Na	Fe
< 11 $\bar{2}$ 1 > Corte S	< 11 $\bar{2}$ 1 > +S	(1)				
		(2)				
	Média		-	-	-	-
	< 11 $\bar{2}$ 1 > -S	(1)				
		(2)				
	Média		-	-	-	-
< 11 $\bar{2}$ 2 > Corte $\xi$	< 11 $\bar{2}$ 2 > + $\xi$	(1)	27.4	7.37	2.31	0.9
		(2)	25.8	7.08	2.60	1.1
	Média		26.6	7.23	2.46	1.0
	< 11 $\bar{2}$ 2 > - $\xi$	(1)	23.9	5.85	2.55	0.9
		(2)	23.1	5.97	2.87	0.9
	Média		23.5	5.91	2.91	0.9
< 11 $\bar{2}$ 0 > Corte X	< 11 $\bar{2}$ 0 > +X	(1)	10.7	2.45	1.05	1.3
		(2)	9.6	2.50	1.00	1.7
	Média		10.15	2.48	1.03	1.5
	< 11 $\bar{2}$ 0 > -X	(1)	14.2	4.41	8.25	1.4
		(2)	13.3	4.38	8.70	1.2
	Média		13.8	4.40	8.48	1.3
< 0001 > Corte Z	< 0001 > +Z	(1)	3.2	0.48	1.27	2.4
		(2)	3.3	0.33	1.18	3.6
	Média		3.3	0.41	1.23	3.0
	< 0001 > -Z	(1)	4.7	-	-	-
		(2)	3.7	-	-	-
	Média		4.2			

Tabela 4.9 Análise de concentração das impurezas Al, Li, Na, Fe dos setores de crescimento perpendiculares a semente de corte S. As amostras analisadas representam o quartzo sintético da corrida #1506-13

Quartzo Sintético						
Semente	Direção de Crescimento		Elementos (ppm)			
			Al	Li	Na	Fe
< 11 $\bar{2}$ 1 > Corte S	< 11 $\bar{2}$ 1 > +S	(1)				
		(2)				
	Média		-	-	-	-
	< 11 $\bar{2}$ 1 > -S	(1)				
		(2)				
Média		-	-	-	-	
< 11 $\bar{2}$ 2 > Corte $\xi$	< 11 $\bar{2}$ 2 > + $\xi$	(1)	30.6	7.95	4.04	1.4
		(2)	30.7	7.94	2.50	1.4
	Média		30.7	7.95	3.27	1.4
	< 11 $\bar{2}$ 2 > - $\xi$	(1)	25.1	6.78	3.85	0.8
		(2)	25.7	6.75	3.81	0.6
Média		25.4	6.77	3.83	0.7	
< 11 $\bar{2}$ 0 > Corte X	< 11 $\bar{2}$ 0 > +X	(1)	9.3	2.2	0.32	0.9
		(2)	8.3	2.1	0.37	0.9
	Média		8.9	2.2	0.35	0.9
	< 11 $\bar{2}$ 0 > -X	(1)	15.8	4.38	7.51	0.9
		(2)	15.2	4.41	7.53	1.4
Média		15.5	4.40	7.52	1.2	
< 0001 > Corte Z	< 0001 > +Z	(1)	4.2	0.56	0.71	1.2
		(2)	4.7	0.47	1.70	0.7
	Média		4.5	0.42	1.21	1.0
	< 0001 > -Z	(1)	3.8	0.35	0.28	1.5
		(2)	2.5	0.11	0.40	1.1
Média		3.2	0.23	0.34	1.1	

(-) Amostra Inexistente

Tabela 4.10 Análise de concentração das impurezas Al, Li, Na, Fe dos setores de crescimento perpendiculares a semente de corte S. As amostras analisadas representam o quartzo sintético da corrida #1577-13

Quartzo Sintético							
Semente	Direção de Crescimento		Elementos (ppm)				
			Al	Li	Na	Fe	
< 11 $\bar{2}$ 1 > Corte S	< 11 $\bar{2}$ 1 > +S	(1)	26.6	7.23	3.24	1.5	
		(2)	27.4	7.36	3.47	1.9	
	Média		27.0	7.30	3.36	1.7	
	< $\bar{1}$ 121 >	-S	(1)	29.3	7.50	7.08	3.2
			(2)	26.9	7.50	8.19	1.5
	Média		28.1	7.50	7.64	2.4	
< 11 $\bar{2}$ 2 > Corte $\xi$	< 11 $\bar{2}$ 2 > + $\xi$	(1)					
		(2)					
	Média		-	-	-	-	
	< $\bar{1}$ 122 >	- $\xi$	(1)				
			(2)				
	Média		-	-	-	-	
< 11 $\bar{2}$ 0 > Corte X	< 11 $\bar{2}$ 0 > +X	(1)	12.4	2.91	1.17	1.1	
		(2)	12.0	2.85	0.92	1.3	
	Média		12.2	2.88	1.05	1.2	
	< $\bar{1}$ 120 >	-X	(1)	17.2	5.56	15.50	1.7
			(2)	16.0	5.64	16.62	1.6
	Média		16.06	5.60	16.06	1.7	
< 0001 > Corte Z	< 0001 > +Z	(1)	3.0	0.55	1.55	1.0	
		(2)	5.3	0.60	1.80	1.2	
	Média		4.2	0.58	1.68	1.1	
	< 0001 >	-Z	(1)	1.8	0.40	0.65	0.7
			(2)	1.5	0.45	0.70	1.9
	Média		1.7	0.43	0.68	1.3	

(-) Amostra Inexistente

Tabela 4.11 Análise de concentração das impurezas Al, Li, Na, Fe dos setores de crescimento perpendiculares a semente de corte S. As amostras analisadas representam o quartzo sintético da corrida #1652-17

Quartzo Sintético						
Semente	Direção de Crescimento		Elementos (ppm)			
			Al	Li	Na	Fe
< 11 $\bar{2}$ 1 > Corte S	< 11 $\bar{2}$ 1 > +S	(1)	22.8	11.96	10.57	7.6
		(2)	23.5	12.05	10.87	9.30
	Média		23.2	12.01	10.72	8.5
	< 11 $\bar{2}$ 1 > -S	(1)	21.9	5.97	9.32	1.52
		(2)	20.6	5.89	9.26	1.5
	Média		21.3	5.93	9.29	1.5
< 11 $\bar{2}$ 2 > Corte $\xi$	< 11 $\bar{2}$ 2 > + $\xi$	(1)				
		(2)				
	Média		-	-	-	-
	< 11 $\bar{2}$ 2 > - $\xi$	(1)				
		(2)				
Média		-	-	-	-	
< 11 $\bar{2}$ 0 > Corte X	< 11 $\bar{2}$ 0 > +X	(1)				
		(2)				
	Média		-	-	-	-
	< 11 $\bar{2}$ 0 > -X	(1)				
		(2)				
Média		-	-	-	-	
< 0001 > Corte Z	< 0001 > +Z	(1)				
		(2)				
	Média		-	-	-	-
	< 0001 > -Z	(1)				
		(2)				
Média		-	-	-	-	

(-) Amostra Inexistente

Tabela 4.12 Análise de concentração das impurezas Al, Li, Na, Fe dos setores de crescimento perpendiculares a semente de corte S. As amostras analisadas representam o quartzo sintético da corrida #1656-03

Quartzo Sintético						
Semente	Direção de Crescimento		Elementos (ppm)			
			Al	Li	Na	Fe
< 11 $\bar{2}$ 1 > Corte S	< 11 $\bar{2}$ 1 > +S	(1)				
		(2)				
	Média		-	-	-	-
	< 11 $\bar{2}$ 1 > -S	(1)				
		(2)				
	Média		-	-	-	-
< 11 $\bar{2}$ 2 > Corte $\xi$	< 11 $\bar{2}$ 2 > + $\xi$	(1)	27.8	8.03	5.56	1.6
		(2)	28.6	7.95	5.37	3.5
	Média		28.2	7.99	5.54	2.6
	< 11 $\bar{2}$ 2 > - $\xi$	(1)	21.4	5.76	7.25	5.4
		(2)	21.4	5.73	7.35	2.9
	Média		21.4	5.75	7.3	4.2
< 11 $\bar{2}$ 0 > Corte X	< 11 $\bar{2}$ 0 > +X	(1)				
		(2)				
	Média					
	< 11 $\bar{2}$ 0 > -X	(1)				
		(2)				
Média		-	-	-	-	
< 0001 > Corte Z	< 0001 > +Z	(1)				
		(2)				
	Média		-	-	-	-
	< 0001 > -Z	(1)				
		(2)				
Média		-	-	-	-	

(-) Amostra Inexistente



**Tabela 4.13** – Velocidades de crescimento nas direções perpendiculares dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de corte Z, X, S e  $\xi$ .

Semente	Direção	Número da Corrida e Velocidade de Crescimento (mm/dia)					
		1482-3	1506-15A	1506-15B	1577-13	1652-17	1656-05
Corte X	$\langle 1120 \rangle$	0.26	0.25	0.26	-	-	-
	$\langle \bar{1}\bar{1}20 \rangle$	0.12	0.12	0.11	0.11	-	-
Corte Z	$\langle 0001 \rangle$	0.32	0.29	0.29	0.32	-	-
	$\langle 000\bar{1} \rangle$	0.32	0.29	0.32	0.32	-	-
Corte $\xi$	$\langle 11\bar{2}2 \rangle$	0.32	0.32	0.33	0.35	-	0.38
	$\langle \bar{1}\bar{1}2\bar{2} \rangle$	0.34	0.33	0.34	0.35	-	0.39
Corte S	$\langle 11\bar{2}1 \rangle$	-	-	-	0.39	0.34	-
	$\langle \bar{1}\bar{1}2\bar{1} \rangle$	-	-	-	0.38	0.30	-

Corrida 1506-15:

A – Semente Maior

B – Semente Menor

(-) Amostra Inexistente

## CAPÍTULO 5

### 5.1 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos no presente estudo em cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de barra Y, cilíndrica e em sementes de diferentes orientações em torno do eixo Y, as seguintes conclusões foram obtidas:

O ângulo formado entre a face do setor S e o eixo cristalográfico Z, não corresponde ao ângulo denominado de S em mineralogia;

A morfologia do cristal de quartzo sintético depende fortemente da geometria da semente e da concentração da impureza de alumínio nas lascas;

Através de topografias de raios-X dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de corte Z, X, S e  $\xi$ , a densidade de discordâncias em cada setor de crescimento depende da área inicial de crescimento na semente. Portanto, quanto menor a área de crescimento, menor é a densidade de discordância;

Do ponto de vista tecnológico, a obtenção de setores Z com baixa densidade de discordância é de interesse. Portanto, o cristal crescido em semente de corte  $\xi$ , mesmo utilizando semente de má qualidade, apresentou baixa densidade de discordância. As discordâncias observadas foram geradas pelas inclusões sólidas incorporadas durante o crescimento. Entretanto, o cristal de quartzo sintético crescido em semente de corte  $\xi$  vêm contribuir no aprimoramento da qualidade;

O cristal de quartzo sintético crescido em semente de corte cilíndrica mostra, além dos setores de crescimento comumente observados no cristal de quartzo sintético crescido em semente de barra Y, vários outros setores S similarmente observados nos cristais crescidos em sementes de corte  $\xi$  e S;

O setor de crescimento -X com a velocidade de crescimento mais baixa apresentou larga banda de absorção infravermelho em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  em

comparação com outros setores. É suposto que neste setor ocorre absorção de moléculas de água na superfície durante o crescimento afetando assim, a velocidade de crescimento;

O volume do setor S dos cristais de quartzo sintético crescidos em sementes de barra Y é fortemente influenciado pela concentração da impureza de alumínio nas lascas;

A compensação de carga do alumínio ( $Al^{+3}$ ) no cristal de quartzo sintético foi analisada baseando-se no modelo Al-M (onde  $M = Li^+$  e/ou  $Na^+$ ). No presente estudo, conclui-se que a compensação de carga da impureza de alumínio é feita principalmente por lítio do que sódio;

Os setores S dos cristais de quartzo sintético crescidos de sementes de corte S e  $\xi$  contém a mais alta concentração da impureza de alumínio, sendo maior que a concentração nas lascas utilizadas como nutrientes. No presente estudo ainda não compreendemos o mecanismo de segregação da impureza de alumínio. No entanto, do ponto de vista tecnológico as sementes de corte S e  $\xi$  podem ser utilizadas como "esponja" para absorver a impureza de alumínio e assim diminuindo o efeito deletério nos cristais de quartzo sintético para aplicação industrial;

Em geral, a intensidade de coloração dos setores de crescimento após a irradiação- $\gamma$  varia de acordo com a concentração da impureza de alumínio.

## Referências

- [1] Ackerman, R. J. and Sorrel – Thermal expansion and the high-transformation in quartz – *J. Appl. Cryst.* 7, 461, (1974).
- [2] Adams, P. S. and Passmore, W. O. – Critical factors in the determination of the alkaline earth elements in glass by atomic absorption spectrometry – *Anal. Chem.* 38(4), 630, (1966).
- [3] Aines, R. D. and Rossman, G. – Water in minerals? A peak in the infrared – *J. Geophys. Res.* 89, 4059, (1984).
- [4] Aines, R. D. , Kirby, S. H. and Rossman, G. R. – Hydrogen speciation in synthetic quartz – *Phys. Chem. Minerals* 11 , 204, (1984).
- [5] Alter, U. and Hartwig, J. – X-ray topographic study of quartz crystals with induced growth striations – *Cryst. Res. Technol.* 20(9), 1173, (1985).
- [6] Alter, U., Cuamba, B. and Hartwig, J. – Contrast formation in plane wave topographs of quartz crystals with induced growth striations – *Cryst. Res. Technol.* 22(2), 217, (1987).
- [7] Alter, U., Hartwig, J. and Kubena, J. – Plane wave topography on crystals with step-like impurity distributions – *Czech. J. Phys. B* 35, 158, (1985).
- [8] Amelinckx, S. – The characterization of defects in crystals – *J. Crystal Growth* 24/25, 6, (1974).
- [9] Anderson, T. L., Newnham, R. E., Cross, L. E. and Laughner, J. W. – Laser induced twinning in quartz – *Phys. Stat. Sol.(a)*, 37, 235, (1976).
- [10] Armington, A. F. and Balascio, J. F. – The growth of high quality quartz in commercial autoclaves – *Proc. Annu. Freq. Control Symp.* 39, 230, (1985).
- [11] Armington, A. F. and Balascio, J. F. – The growth of high purity, low dislocation quartz – *Proc. Annu. Freq. Control Symp.* 38, 3, (1984).
- [12] Armington, A. F. and Larkin, J. J. – Purification and analysis of alpha-quartz – *J. Crystal Growth* 75, 122, (1986).

- [13] Armington, A. F. and Larkin, J. J. – The growth of high purity, low dislocation quartz – *J. Crystal Growth* 71, 799, (1985).
- [14] Armington, A. F., Bruce, J. A., Halliburton, L. E. and Markes, M. – Defects induced by seed orientation during quartz growth – *J. Crystal Growth* 49, 739, (1980).
- [15] Arnold, G. W. Jr. – Defects in natural and synthetic quartz – *J. Phys. Chem. Solids* 13, 306, (1960).
- [16] Arnold, G. W. Jr. – Color center in synthetic quartz – *J. Chem. Phys.* 22, 1259, (1954).
- [17] Asahara, J., Yasaki, 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, 211, (1975).
- [18] Augustine, F. and Hale, D. R. – Topography and etch patterns of synthetic quartz – *J. Phys. Chem. Solids* 13, 344, (1960).
- [19] Authier, A. – X-ray topography as a tool in crystal growth studies – *J. Crystal Growth* 13/14, 34, (1972).
- [20] Bahadur, H., Agnihotry, S. A. and Parshad, R. – Infrared and EPR investigation of Y bar and +5 x seed grown quartz crystals: Fundamental crystal characteristics – *J. Crystal Growth* 53, 474, (1981).
- [21] Balascio, J. F. and Armington, A. F. – Developmental results for the production of high quality quartz – *Proc. Annu. Freq. Control Symp.* 40, 70, (1986).
- [22] Balitsky, V. S. and Balitskaya, O. V. – The amethyst- citrine dichromatism in quartz and its origin – *Phys. Chem. Minerals* 13, 415, (1986).
- [23] Ballato, A., Lukaszek, T. J. and Jafrate, G. J. – Subtle effects in high stability quartz resonators – *Ferroelectrics*, 43, 25, (1982).
- [24] Ballman, A. A. – The growth and properties of colored quartz – *Am. Mineral* 46, 439, (1961).
- [25] Ballman, A. A. and Laudise, R. A. – Hydrothermal growth, p. 231, editado pelo Gilman, J. J., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

- [26] Ballman, A. A., Laudise, R. A. and Rudd, D. W. – Synthetic quartz with a mechanical Q equivalent to natural quartz – *Appl. Phys. Letters* 8(2), 53, (1966).
- [27] Ballman, A. A., Laudise, R. A. and Rudd, D. W. – Synthetic quartz with a mechanical Q equivalent to natural quartz – *Appl. Phys. Lett.* 8(2), 53, (1966).
- [28] Bambauer, H. U., Brunner, G. O. and Laves, F. – Light scattering of heat-treated quartz in relation to hydrogen-containing defects – *Am. Mineral.* 51, 718, (1969).
- [29] Bambauer, V. H. U., Brunner, G. O. and Laves, F. – Merkmale des OH- spektrums alpiner quarze (3 microm-gebiet) – *Shweis. Min., Petr. Mitt.* 43(1), 259, (1963).
- [30] Baran, Z., Fujimori, S. e Silva, R. R. – Estudo dos geminados do tipo Brasil em ametista da Bahia através da topografia de raios-X e luz polarizada – *Revista Brasileira de Geociências* 17(1), 15, (1987).
- [31] 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, 676, (1978).
- [32] Barns, R. L., Kolb, E. D., Laudise, R. A., Simpson, E. E. and Kroupa, K. M. – Production and perfection of "z"-face quartz – *J. Crystal Growth* 34, 189, (1976).
- [33] Bass, A. M. and Broida, H. P. – Sharp line absorption in silica near  $3400\text{ cm}^{-1}$  – *J. Opt. Soc. Am.* 47(2), 163, (1957).
- [34] Bernas, B. – A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry – *Anal. Chem.* 40(11), 1682, (1968).
- [35] Besson, R., Gros Lambert, J. M. and Walls, F. L. – Quartz resonators and oscillators, recent developments and future trends – *Ferroelectrics* 43, 57, (1982).
- [36] Bilello, J. C. – Quantitative high precision strain measurements by X-ray topography methods.

- [37] Bonse, U. - Elastic strain and coloration pattern in natural quartz crystals - *Z. Physik* 184, 71, (1965).
- [38] Bonse, U. K., Hart, M. and Newkirk, J. B. - X-ray diffraction topography, p.1, *Advances in x-ray analysis* vol. 10, editado por Newkirk and Mallett, G. R., Proc. 15th. Annu. Conference on Applications of X-ray Analysis, Plenum Press, 1966.
- [39] Bottom, V. E. - Dielectric Constants of quartz - *J. Appl. Phys.* 43(4), 1493, (1972).
- [40] Bottom, V. E. - Introduction to quartz crystal unit design - Editora Van Nostrand Reinhold Company, (1982).
- [41] Bowen, H. J. M. - Comparative elemental analysis of a standard plant material - *Analyst*, 92, 124, (1967).
- [42] Brice, J. C. - Crystals for quartz resonators - *Rev. Mod. Phys.* 57(1), 105, (1985).
- [43] Brice, J. C. - Quartz resonators - *Phys. Educ.* 16, 162, (1981).
- [44] Brice, J. C. - Some thermodynamic aspects of the growth of strained crystals - *J. Crystal Growth* 28, 249, (1975).
- [45] Brice, J. C. - The growth of insulating crystals - *Rep. Prog. Phys.* 40, 567, (1977).
- [46] Brice, J. C. - The lattice constants of alpha-quartz - *J. Materials Sci.* 15, 161, (1980).
- [47] Brice, J. C. - The specification of quartz piezoelectric devices - *Proc. Annu. Freq. Control Symp.* 38, 487, (1984).
- [48] Brice, J. C. and Cole, A. M. - The characterization of synthetic quartz by using infrared absorption - *Proc. Annu. Freq. Control Symp.* 32, 1, (1978).
- [49] Brice, J. C. and Cole, A. M. - Infrared absorption in alpha-quartz - *J. Phys. D: Appl. Phys.* 12, 459, (1979).
- [50] Brown, C. S. and Thomas, L. A. - The effect of impurities on the growth of synthetic quartz - *J. Phys. Chem. Solids* 13, 337, (1960).

- [51] Brown, R. N. and Kahan, A. – Optical absorption of irradiated quartz in the near I.R. – *J. Phys. Chem. Solids* 36, 467, (1975).
- [52] Campbell, D. E., Su, Yao-sin. and Williams, J. P. – Determination and effects of trace elements in high purity vitreous silica – *Phys. Chem. Glasses*, 17, 4, (1976).
- [53] Chakraborty, D. – Impurity content of synthetic quartz single crystals – *J. Crystal Growth* 36, 188, (1976).
- [54] Chakraborty, D. and Lehmann, G. – On the structure and orientations of hydrogen defects in natural and synthetic quartz crystals – *Phys. Status Sol. (a)* 34, 467, (1976).
- [55] Chakraborty, D. and Lehman, G.– On the fine structure in the infrared spectra of clear natural quartz, amethyst, citrine and synthetic quartz crystals in  $3400\text{ cm}^{-1}$  region –*Z. Naturforsch.* 33a, 290, (1978).
- [56] Chakraborty, D. and Lehmann, G.– Distribution of OH in synthetic and natural quartz crystals – *J. Sol. State Chem.* 17, 305, (1976).
- [57] Chakraborty, D. and Lehmann, G.– Infrared studies of X-ray irradiated and heat treated synthetic quartz single crystals – *N. Jb. Miner. Mh.* 7, 289, (1977).
- [58] Chentsova, L.G. and Butuzov, V.P.– Smoky Color and Thermoluminescence of X-Rayed Synthetic Quartz Containing Traces of Li, Na, and Ge – *Growth of Crystals*, 3, 366, (1962).
- [59] Chernov, A.A. Stability of faceted shapes – *J. Crystal Growth* 24/25, 11, (1974).
- [60] Chernov, A.A. and Dimitrov, V.S.– Interaction between dislocations and cellular front of crystallization – *J. Crystal Growth* 96, 304, (1989).
- [61] Chernov, A.A. and Kuznetsov, V.A.– Kinetics of the hydrothermal crystallization of mquartz in different solutions and the adsorption film hypothesis – *Sov. Phys. – Crystallogr.* 14(5), 753, (1970).
- [62] Cohen, A. and Smith, H.L.– Anisotropic Color Centers in Alpha-Quartz. II. Germanium-Doped Synthetic Quartz – *J. Chem. Phys.* 28(3), 401, (1958).



- [63] Cohen, A. J.- Anisotropic color centers in alpha quartz Part I. Smoky quartz - *J. Chem. Phys.* 25(5), 908, (1956).
- [64] Cohen, A.J. - Substitutional and interstitial aluminum impurity in quartz, structure and color center interrelationships - *J. Phys. Chem. Solids* 13, 321, (1960).
- [65] Cohen, A.J. and Summer, G.G.- Relationships among impurity contents, color centers and lattice constants in quartz - *Am. Mineral* 43, 58, (1958).
- [66] Comer, J.J. Electron microscope study of dauphiné microtwins formed in synthetic quartz - *J. Crys. Growth* 15, 179, (1972).
- [67] Demianets, L.N. and Lobachev, A.N. Current state of the art of hydrothermal crystal synthesis - p. 483, Editado por Kaldis, E., *Current Topics in Material Science* vol. 7., North-Holland Publishing Company, 1981.
- [68] Dietrich, B., Hartwig, J., Christoph, A. Holzer, G.- X-ray diffraction contrasts of section topographs by extended lattice deformations - *Phys. Stat. Sol.(a)*, 63, 511, (1981).
- [69] Dietrich, B., Hartwig, J., Holzer, G. and Kittner, R.- Curved X-ray trajectories in nonperfect crystals - *Z. Naturforsch.* 37a, 638, (1982).
- [70] Dodd, D.M. and Fraser, D.B. Infrared studies of the variation of H-bonded OH in synthetic alpha-quartz - *Am. Mineral.* 52, 149, (1967).
- [71] Dodd, D.M. and Fraser, D.B. The 3000-3900  $\text{cm}^{-1}$  absorption bands and anelasticity in crystalline alpha-quartz - *J. Phys. Chem. Solids* 26, 673, (1965)
- [72] Doherty, S.P., Martin, J.J., Armington, A.F. and Brown, R.N. - The effects of irradiation and electrodiffusion on the sodium acoustic loss peak in synthetic quartz - *J. Appl. Phys.* 51(8), 4164, (1980).
- [73] Doukhan, J.C. and Trepied, L. Plasticity of quartz: Crystallographic models and T.E.M. observations - *Bull. Mineral.* 102, 138, (1979).
- [74] Epelboin, Y. and Patel, J.R. Determination of Burgers vectors of dislocations in synthetic quartz by computer simulation - *J. Appl. Phys.* 53(1), 271, (1982).

- [75] Ernsberger, F.M. Structural effects in the chemical reactivity of silica and silicates – *J. Phys. Chem. Solids* 13, 347, (1960).
- [76] Fenner, C.N. The stability relations of silica minerals – *Am. J. Sci.* 36(4), 331, (1913).
- [77] Fisher-Hjalmars, I. and Grabe, B.– A theoretical study of the colored alkali oxides *J. Chem. Phys.* 22, 1259, (1954).
- [78] Flicstein, J. and Schieber, M. Microsegregation of impurities in hydrothermally-grown quartz crystals – *J. Crystal Growth* 24/25, 603, (1974).
- [79] Flicstein, J. and Schieber, M.– Kinetics of growth and segregation of impurities of vanadium, gallium, zinc and magnesium in hydrothermally grown quartz – *J. Crystal Growth* 8, 157, (1971).
- [80] Fraser, D.– Impurity and anelasticity in crystalline quartz, p. 59, editado por Mason, W.P., Academic Press, New York and London, 1968.
- [81] Frondel, C.– Secondary dauphiné twinning in quartz – *Am. Mineral.* 30, 447 (1945).
- [82] Frondel, C. – The system of mineralogy. Volume III. Silica Minerals, Editora Wiley & Sons, New York, NY, 1962.
- [83] Fuller, C.W.– The determination of iron and copper in high-purity silica by flameless atomic-absorption spectrometry – *Anal. Chim. Acta*, 62, 261 (1972).
- [84] Fuller, C.W. and Whitehead, J.– The determination of trace metals in high-purity sodium calcium silicate glass, sodium borosilicate glass, sodium carbonate by flameless atomic-absorption spectrometry – *Anal. Chim. Acta*, 68, 407, (1974).
- [85] Gavrilko, V.M., Safranov, G.M., Kleshchev, G.V., Siminova, L.S., Popov, V.V. and Miranova, N.A.– How the OH-group content of synthetic quartz crystals affects their turbidity annealing, p. 1437, *Hydrothermal Synthesis of Crystals.*, Editado por Lobachev, A.N., New Yorkk, 1971.
- [86] 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, 334, (1989).

- [87] Godbeer, W.C. and Wilkins, R.W.T.– The water content of a synthetic quartz – *Am. Mineral.* 62, 831, (1977).
- [88] Gordienko, L.A., Luchnikov, V.G., Samoilovich, M.I., Khadzni, V.E., Tsinober L.I. and Tsyganov, E.M. – *Crystal Growth* 7, 297, (1969).
- [89] 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), 454, (1969).
- [90] Gorid'ko, N.Ya., Maslov, V.P., Novikov, M.N. and Shvydkin, V.A.– Topography of the surface defects of quartz single crystal – *Sov. J. Opt. Technol.* 47(10), 603, (1980).
- [91] Gouhara, K., Bessho, Y., Yasuda, K. and Kato, N.– The topographic observation of coloured quartz under the high electrostatic field
- [92] Griggs, D.– A model of hydrolytic weakening in quartz – *J. Geophys. Res.* 79(11), 1653, (1974).
- [93] Griggs, D.T. and Blacic, J.D.– Quartz: Anomalous weakness of synthetic crystals – *Science*, 147, 292, (1965).
- [94] Halliburton, L.E., Chen, C.Y. and Tapp, S.D.– Radiation effects in quartz: low doses and defect production mechanisms – *Proc. Freq. Control Symp.* 39, 259, (1985).
- [95] Halliburton, L.E., Koumvakalis, M.E., Markes, M.E. and Martin, J.J.– Radiation effects in crystalline SiO<sub>2</sub>: The role of aluminum – *J. Appl. Phys.* 52(5), 3565, (1981).
- [96] Hanyu, T. Dislocation etch tunnels in quartz crystals – *J. Phys. Soc Japan* 19, 1489, (1964).
- [97] Hartman, P.– Sur la morphologie des cristaux – *Bull. Mineral* 101, 195, (1978).
- [98] Hartman, P. and Perdok, W.S. – On the Relations Between Structure and Morphology of Crystal. III – *Acta Cryst.* 8, 525, (1955).
- [99] Hartman, P. and Perdok, W.G.– On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals. II– *Acta Cryst.* 8, 521, (1955).
- [100] Hartman, P. and Perdok, W.G. – On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals. I – *Acta Cryst.* 8, 49, (1955).

- [101] Hartwig, J. and Dietz, R. – Zum Zusammenhang von Verfärbungserscheinungen und Gitterdeformationen in synthetischen Quarzeinkristallen. – *Kristall und Technik*, 11(8), (1976) (alemão).
- [102] Hartwig, J. and Lerche, V. – Anisotropic Deformation of a Crystal Plate and its Analysis with X-ray Diffraction Methods – *Phys. Sol. (a)* 109, 79 (1988).
- [103] Hartwig, J., Dietrich, B., Bottger, R. and Lubke, G. – Connection Between Lattice Deformation and Coloration Pattern in Synthetic Quartz Monocrystal – *Phys. Stat. Sol. (a)* 43, k131, (1977).
- [104] Hartwig, J. Holy, V., Kittner, R., Kubena, J. and Lerche, V. – Investigation of Quartz Crystals with Non-Homogeneous Distributions of Impurity Atoms X-ray Methods – *Phys. Stat. Sol. (a)*, 105, 62, (1988).
- [105] 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), 951, (1987).
- [106] Heaney, J.B., Stewart, K.P. and Hass, G. – Transmittance and Reflectance of Crystalline Quartz and High and Low-Water Content Fused from 2m to 1 mm. *Appl. Opt.* 22(24), 4069, (1983).
- [107] Heggie, M. and Nylén, M. – Dislocation Core Structures in Alpha Quartz Derived from a Valence Force Potential – *Phil. Mag.* 50(5), 543, (1984).
- [108] Heggie, M. and Nylén, M. – Dislocation Without Deep States in Alpha-Quartz – *Phil. Mag. Letters* 51(6), L69, (1985).
- [109] Heggie, M., Jones, R. and Nylén, M. – Electronic Structure of Alpha Quartz, the (10 $\bar{1}$ 0) Surface and Perfect Stoichiometric Dislocations – *Phil. Mag.* 51(6), 573, (1985).
- [110] Hitt, K.B. and Martin, J.J. – Radiation-Induced Mobility of Lithium and Sodium in Alpha-Quartz – *J. Appl. Phys.* 54(9), 5030, (1983).
- [111] Homma, S. and Iwata, M. – X-ray Topography and EPMA Studies of Synthetic Quartz – *J. Crystal Growth*, 19, 125, (1973).
- [112] Hosaka, M. and Taki, S. – Growth Patterns on the Rhombohedral Faces of Quartz Crystals Grown Hydrothermally in NaCl and KCl Solutions – *J. Crystal Growth* 55, 363, (1981).

- [113] Hosaka, M. and Taki, S. – Hydrothermal Growth of Quartz Crystals at Low Fillings in NaCl and KCl Solutions – *J. Crystal Growth*, 78, 413, (1981).
- [114] Hosaka, M. and Taki, S. – Hydrothermal Growth of Quartz Crystal in KC Solution – *J. Crystal Growth* 53, 542, (1981).
- [115] Hosaka, M. and Taki, S. – Hydrothermal Growth of Quartz Crystals in NaCl Solution – *J. Crystal Growth*, 52, 837, (1981).
- [116] Hosaka, M. and Taki, S. – Hydrothermal Growth of Quartz Crystals in Pure Water – *Proc. 1st. Intern. Symp. Hydrothermal Reac.* 411, (1982).
- [117] Hosaka, M. and Taki, S. – Hydrothermal Growth of Amethyst and Citrine in NaCl and KCl Solutions – *J. Crystal Growth* 64, 572, (1983).
- [118] Hosaka, M. and Taki, S. – Hydrothermal Growth of Quartz Crystals in Pure Water – *J. Crystal Growth* 51, 640, (1981).
- [119] Hosaka, M., Miyata, T. and Taki, S. – Observations of Striations on Hydrothermally Grown Prism Faces of Quartz – *J. Crystal Growth* 75, 473, (1986).
- [120] Hosaka, M., 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, 304, (1981).
- [121] Hulger G. – Choosing Quartz Crystals – *Eletronics & Wireless World* April (1985).
- [122] Hummel, D.C.A., Defeitos e Impurezas em Quartzos e Purificação por Processo de Lixiviação – *Tese de Mestrado*, 34/89 (FEC), (1989).
- [123] Hummel, D.C.A. – Estudo da Solubilidade de Quartzos Natural e Sintético – *Cerâmica*, 33(211), 173, (1987).
- [124] Hummel, D.C.A, Iwasaki, H., Iwasaki, F. e Suzuki, C.K. – Determinação de Densidade de Lascas de Quartzos – *Cerâmica* 32, (202), 269, (1986).
- [125] Hummel, D.C.A. – Caracterização de Lascas de Quartzos Natural para as Indústrias de “Alta Tecnologia”. Parte II: Estudos por Medidas de Densidade e Micrografia Óptica – *Cerâmica* 32(202), 281, (1986).

- [126] Isoya, J., J.A. and Halliburton, L.E. – EPR and ab initio SCF-MO Studies of the Si.H-Si System in the  $E_4$  Center of Alpha-Quartz – J. Chem. Phys. 74(10), 5436, (1981).
- [127] Iwasaki, F. – Hydrogen Bonded OH in Synthetic Quartz – Jpn.J. Appl. Phys. 19 (7), 1247, (1980).
- [128] Iwasaki, F. – Line defects and etch tunnels in synthetic quartz – J. Crystal Growth 39, 29s, (1977).
- [129] Iwasaki, F. – Observation of Defects in Synthetic Quartz by Etching Method. (1982), Não Publicado.
- [130] Iwasaki, F. and Kurashige, M. – Lattice Distortions and Optical Inhomogeneities in Synthetic Quartz – Jnp. J. Appl. Phys. 17(5), 817, (1978).
- [131] Iwasaki, F. and Kurashige, M. – Defects in Synthetic Quartz and their Effects on the Vibrational Characteristics – Ferroelectrics 43, 43, (1982).
- [132] Iwasaki, F., Iwasaki, H. and Suzuki, C.K. – Al Impurity Purification in Quartz Grown by the Hydrothermal Method – Jpn. J. Appl. Phys. 28(1), 68, (1989).
- [133] Iwasaki, F., Shinohara, A.H., Iwasaki, H. and Suzuki, C.K. – Effect of impurity segregation on crystal morphology of Y-bar synthetic quartz – Jpn. J. Appl. Phys., 29(6), 1139, (1990).
- [134] Iwasaki, H., Iwasaki, F., Suzuki, C.K., Oliveira, V.A.R., Hummel, D.C.A. and Shinohara, A.H. – Characterization of Brazilian Lascas from Various Regions and their Use for Synthetic Quartz Growth. Part I. Lascas Study – Proceedings of the Annu. Symp. on Frequency Control 39, (1986).
- [135] Iwasaki, H. e Oliveira, V.A.R. – tecnologia para análises de impurezas em quartzo do Brasil, prática e aplicações de técnica – AAS. (1990), não publicado.
- [136] Jain, H. and Nowick, A.S. – Electrical Conductivity of Synthetic and Natural Quartz – J. Appl. Phys. 53(1), 477, (1982).

- [137] Jani, M.G. and Halliburton, L.E. – Point Defects in Neutron-Irradiated Quartz – J. Appl. Phys. 56(4), 942, (1984).
- [138] Jani, M.G., Bossoli, R.B. and Halliburton, L.E. – Further Characterization of the  $E_1$  Center in Crystalline  $\text{SiO}_2$ . Phys. Rev. B 27(4), 2285, (1983).
- [139] Jani, M.G., Halliburton, L.E. and Kohnke, E.E. – Point Defects in Crystalline  $\text{SiO}_2$ : Thermally Stimulated Luminescence Above Room Temperature – J. Appl. Phys. 54(11), 6321, (1983).
- [140] Johnson, C.R. – Quartz Crystal Industry Structure and Demand Forecast. 7th Quartz Devices Conference and Exhibition, Eutonic Industries Association, Kansas City, MO, (1985).
- [141] Kahan, A. and Lipson, H.G. – Defects in Irradiated and Swept Quartz. Proc. Annu. Freq. Control Symp. 39, 255, (1985).
- [142] Kats, A. – Hydrogen in Alpha-Quartz – Phillips Res. Repts. 17, 133, (1962)
- [143] Kats, A. – Hydrogen in Alpha-Quartz – Philips Res. Repts. 17, 201, (1962).
- [144] Kawai, S. and Kiriyaama, R. – X-ray Double Reflection Studies on Crystal Imperfections of Natural and Synthetic Quartzes – Mem. Inst. and In. Res., Osaka Univ., 27, 89, (1970).
- [145] Khadzhi, V.E. and Lelyakova, M.V. – Effects of Temperature and Supersaturation on the Entry of Aluminum into Synthetic Quartz – Growth of Crystal, Vol. 8, editado por Sheftal, N.N., (1969).
- [146] King, J.C. – The Anelasticity of Natural and Synthetic Quartz at Low Temperatures-Abstracts – J. Phys. Chem. Solids 13, 352, (1960).
- [147] King, J.C. and Ballman, A.A. – Improvement of the Mechanical Q of Quartz by the Addition of Impurities to the Growth Solution – J. Chem. Solids 23, 1019, (1962).
- [148] Kirby, S.H. and McCormick, J.W. – Creep of Hydrolytically Weakened Synthetic Quartz Crystals Oriented to Promote (2110)  $\{0001\}$  slip: a Brief Summary of Work to Date – Bull. Mineral. 102, 124, (1979).

- [149] Kleshchev, G.V. and Bryzgalov, A.N. – Growth Conditions and the Structure of Artificial Quartz Crystals – Growth of Crystals, 10, 133, (1976).
- [150] Kleshchev, G.V., Bryzgalov, A.N., Butorin, P.P., Chernyi, V.N., Tur-lakov, A. F. and Skobeleva, L.V. – Pinacoid Growth Pyramids in Ar-tificial Quartz Crystals – Growth of Crystal, 10, 125, (1976).
- [151] Kleshchev, G.V., Bryzgalov, A.N., Cherngi, L.N., Kuznetov, A.F. and Nikitiche, P.I. – Some Trends in Shape Production for Artificial Quartz Crystals – Growth of Crystal Vol. 10, Edited by Sheftal, N.N., Institute of Crystallography. Translated by Bradley, J.E.S.
- [152] Koehler, D.R. and Martin, J.J. – Radiation – Induced Transient Acous-tic Loss in Quartz Crystals – J. Appl. Phys. 57(12), 5205 (1985).
- [153] Kohra, K. – Multiple Crystal Arrangements – International Summer School on Dynamical Theory and Topography, Limoges, France (1975).
- [154] Kohra, K., Hashizume, H. and Yoshimura, J. – X-ray diffraction topo-graphy utilizing double-crystal arragemnt of (+, +) or non-parallel (+, –) setting – Jpn. J. Appl. Phys. 9(9), 1029, (1970).
- [155] Konno, H. – On the relations between colors and trace elements of smolky quartz, amethyst and rose quartz – Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III, 9, 313, (1965).
- [156] Konno, H. – Trace elements in colorless quartz – Sci. Rep. Tohoku Univ. , ser III, 10, 349, (1969).
- [157] Kopp, O.C. and Clark, G.W. – Hydrothermal synthesis, optical per-fection, and surface topography of quartz grown in RbOH and other alkali hydroxides – J. crystal Growth 2, 308, (1968).
- [158] Kopp, O.C. and Staats, P.A. – Characterization of RbOH grown quartz by infrared and mass spectroscopy – J. Phys. Chem. Solids 31, 2469, (1970).
- [159] Koumvakalis, N. – Defects in crystalline SiO<sub>2</sub> : Optical absorption of the aluminium-associated hole center – J. Appl. Phys. 51(10), 5528, (1980).



- [160] Koumvakilis, N. and Markes, M. – Deuterization of synthetic quartz – *J. Appl. Phys.* 51(6), 3431, (1980).
- [161] Krefft, G.B. – Effects of High-Temperature Electrolysis on the Coloration Characteristics and OH-Absorption Bands in Alpha-Quartz -Radiation Effects, 26, 249, (1975).
- [162] Kuznetsov, V.A – Kinetics of hydrothermal crystallization of corundum. II Effect of solvents on crystallization – *Sov. Phys.-Crystallogr.* 12(4), (1968).
- [163] Kuznetsov, V.A. – Kinetics of the crystallization of corundum, quartz, and zincite – p.52., *Hydrothermal Synthesis of Crystal*, editado por Lobachev, A.N., Consultants Bureau, New York-London, 1971.
- [164] Kuznetsov, V.A. and Lobachev, A.N. – Hydrothermal method for the growth of crystals – *Sov. Phys. – Crystallogr.* 17(4), 775, (1973).
- [165] Lang, A.R. – Mapping dauphiné and Brazil twins in quartz by X-ray topography – *Appl. Phys. Let.* 7(6), 168, (1965).
- [166] Lang, A.R. – Some recent applications of X-ray topography, p. 91; *Advances in X-ray analysis* vol. 10, editado por Newkirk, J.B. and Mallett, G.R., Proc. 15th Ann. Conference on Applications of X-ray Analysis, Plenum Press, 1966.
- [167] Lang, A.R. and Miuscov, V.F. – Defects in natural and synthetic quartz – *Growth of Crystals*, vol. 7. Editado por Sheltal, N.N. Traduzido por Bradley, J.E.S., 112, (1960).
- [168] Lang, A.R. and Miuscov, V.F. – Dislocations and fault surfaces in synthetic quartz – *J. Appl. Phys.* 38, 2477, (1967).
- [169] Langmyhr, F.J. and Graff, P.R. – Studies in the Spectrophotometry Determination of Silicon in Materials Decomposed by Hydrofluoric Acid – *Anal. Chem. Acta.* 21, 339, (1959).
- [170] Langmyhr, F.J. and Paus, P.E. – The analysis of Inorganic Siliceous Material by atomic Absorption Spectrophotometry and Hydrofluoric acid Decomposition technique – *Anal. Chem. Acta*, 43, 397, (1968).
- [171] Langmyhr, F.J. and Sveen, S. – Decomposition in hydrofluoric Acid of the Main and Some Minor and Trace Minerals of Silicate Rocks – *Anal. Chem. Acta.* 32, 1, (1967).

- [172] Larkin, J.J., Armington, A.F., O'Connor, J.J., Lipson, H.G. and Horigan, J.A. – Growth of quartz with high aluminium concentration – *J. Crystal Growth* 60, 136, (1982).
- [173] Laudise, R.A. – Kinetics of hydrothermal quartz crystalization – *J. Am. Chem. Soc.* 81, 362, (1959).
- [174] Laudise, R.A. and Nielsen, J.W. – Hydrothermal crystal growth – p. 149., *Solid State Physics-Advanced in Research and Applications*, editado por Seitz, F. and Tunbull, D., Vol. 12, Academic Press, New York and London., 1961.
- [175] Laudise, R.A., Ballman, A.A. and King, J.C. – Impurity content of synthetic quartz and its effect upon mechanical Q – *J. Phys. Chem. Solids* 26, 1305, (1965).
- [176] Lipson, H.G. – Infrared and laser spectroscopic characterization of aluminum defects cultured quartz – *Proc. Annu. Freq. Control Symp.* 40, 63, (1986).
- [177] Lipson, H.G. and Armington, A.F. – Aluminum and hydroxide distribution in cultured quartz grown from +X seeds – *J. Crystal Growth* 80, 51, (1987).
- [178] Lipson, H.G. and Kahan, A. – Infrared characterization of aluminum and hydrogen defects centers in irradiated quartz – *J. Appl. Phys.* 58(2), 963, (1985).
- [179] Lipson, H.G., Euler, F. and Armington, A.F. – Low temperature infrared absorption of impurities in high grade quartz – *Proc. Annu. Freq. Control symp.* 32, 11, (1978).
- [180] Mackenzie, F.T. and Gees, R. – Quartz: Synthesis at Earth-surface conditions – *Science* 173(3996), 533, (1971).
- [181] Mackey, J.H.Jr. – EPR study of impurity-related color centers in germanium doped quartz – *J. Chem. Phys.* 39(1), 74, (1963).
- [182] Mamadzhyanov, F.I., Gulyamov, M. and Abdullaev, D. – Technique for determining impurities in synthetic quartz crystals with the aid of a gamma spectrometer – *Glass and Ceramics (Steklo I Keramika)* 338, (1978).

- [183] Markes, M.E. and Halliburton, L.E. – Defects in synthetic quartz: Radiation induced mobility of interstitial ions – *J. Appl. Phys.* 50(12), 8172, (1979).
- [184] Martin, J.J. – Aluminum-related acoustic loss in AT-cut quartz crystals – *J. Appl. Phys.* 56(9), 2536, (1984).
- [185] Martin, J.J. and Armington, A.F. – Effect of growth rate on quartz defects – *J. Crystal Growth* 62, 203, (1983).
- [186] Martini, M., Spinolo, G. and Vedda, A. – Defects dynamics in as-grown and electrodiffused quartz: interpretation of the predose effect – *J. Appl Phys.* 61(7), 2486, (1987).
- [187] Martini, M., Spinolo, G. and Vedda, A. – Radiation-induced conductivity of as-grown and electrodiffused quartz – *J. Appl. Phys.* 60(5), 1705, (1986)
- [188] Matsushita, R. and Koyama, M. – Impurities in high purity quartz materials determined by neutron activation analysis – Reprint from Annual Rep. of the Res. Reactor institute, Kyoto University, 12, 138, (1979).
- [189] Mattern, P.L., Lengweiler, K. and Levy, P.W. – Effects of  $^{60}\text{Co}$  Gamma-Ray Irradiation on the Optical Properties of Natural and Synthetic Quartz From 85 to 300k – *Radiation Effects*, 26, 237, (1975).
- [190] McLaren, A.C. and Payling, R. – The determination of hydrogen concentration in silicates using ion-beam spectrochemical analysis (IBSCA) – *Phys. Chem. Minerals* 5, 315, (1980).
- [191] McLaren, A.C., Cook, R.F., Hyde, S.T. and Tobin, R.C. – The mechanics of formation and growth of water bubbles and associated dislocation loops in synthetic quartz – *Phys. Chem. Minerals* 9, 79, (1983).
- [192] McLaren, A.C., Osborne, C.F. and Saunders, L.A. – X-ray topographic study of dislocations in synthetic quartz – *Phys. Stat. Sol. (a)* 4, 235, (1971).
- [193] McLaren, A.C., Retchford, 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, 631, (1967).

- [194] Michot, G., Weil, B. and George, A. – In situ observation by synchrotron X-ray topography of the evolution with temperature of fluid inclusions in synthetic quartz – *J. Crystal Growth* 69, 627, (1984).
- [195] Mitchell, E.W. and Rigden, J.D. – The effects of radiation on the near infrared absorption spectrum of alpha-quartz – *Phil. mag.* 2, 941, (1957).
- [196] Mitchell, W.J. and Paige, E.G.S. – On the formation of colour centres in quartz – *Proc. Phys. Soc.* B67, 262, (1954).
- [197] Mitchell, W.J. and Paige, E.G.S. – The anisotropic absorption of the visible bands in irradiated alpha quartz – *Phil. Mag.* 46, 1353, (1955).
- [198] Moriya, K. and Ogawa, T. – Detection of plate-like defects by light-scattering tomography – *Phil. Mag.* 44(5), 1085, (1981).
- [199] Moriya, K. and Ogawa, T. – Growth history of a synthetic quartz crystal – *J. Crystal Growth* 58, 115, (1982).
- [200] Moriya, K. and Ogawa, T. – Observation of dislocations in a synthetic quartz crystal by light scattering tomography – *Phil. Mag.* 41(2), 191, (1980).
- [201] Moriya, K. and Ogawa, T. – Observation of growth defects in synthetic quartz crystals by light-scattering tomography – *J. Crystal Growth* 44, 53, (1978).
- [202] Moriya, K. and Ogawa, T. – Plate-like defects in a synthetic quartz crystal – *J. Crystal Growth* 60, 1, (1982).
- [203] Moze, O., Hicks, T.J. and Maclaren, A.C. – Determination of the hydrogen content of synthetic quartz by neutron polarization analysis – *Phys. Chem. Minerals* 5, 309, (1980).
- [204] Nelson, C.M. and Crawford, J.H.Jr. – Optical Absorption in Irradiated Quartz and Fused Silica – *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 296, (1960).
- [205] Nielsen, J.W. and Foster, F.G. – Unusual etch pits in quartz crystals – *Am. Mineral.* 45, 299, (1960).
- [206] Nier, A.C. – On the generalization of the notation for the double crystal spectrometer – *Phys. Rev.* 52(15), 884, (1937)

- [207] Nylén, M. – Electronic structure of point defects in alpha quartz – *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, 2403, (1986).
- [208] Ocana, M., Fornes, V., Garcia-Ramos, J.V. and Serna, C.J. Polarization effects in the infrared spectra of alpha-quartz and alpha-cristobalite – *Phys. Chem. Minerals* 14, 527, (1987).
- [209] Parpia, D.Y. – A model of the boundary between the –X and Z growth sectors in synthetic quartz – *Phil. Mag.* 33(4), 715, (1976).
- [210] Parpia, D.Y. – A study of the growth boundary between the –X and Z sectors in synthetic quartz II. Fringe contrast – *Phil. Mag. A*, 37(3), 401, (1978).
- [211] Parpia, D.Y. – A study of the growth sector boundary between the -X and Z sectors in synthetic quartz I. Direct image contrast – *Phil. Mag. A*, 37 (3), 375, (1978).
- [212] Paterson, M.S. – The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials – *Bull. Minéral.* 105, 20, (1982).
- [213] Paterson, M.S. – The thermodynamics of water in quartz – *Phys. Chem. Minerals* 13, 245, (1986).
- [214] Paterson, M.S. and Kekulawala, K.R.S.S. – The role of water in quartz deformation – *Bull. Minéral.* 102, 92, (1979),
- [215] Phelan, V.J. and Powell, R.J.W. – Combined reagent purification and sample dissolution (CORPAD) applied to the trace analysis of silicon, silica and quartz – *Analyst* 109, 1269, (1984).
- [216] Phylér, E.K. – Combination frequencies of the infrared bands of quartz – *Phys. Rev.* 33, 48, (1929).
- [217] Quartz Crystal, Three "I" Publications; Ltd, Setor de Ciência e Tecnologia, Embaixada do Brasil em Tóquio, (1985).
- [218] Trace elements analysis of geological materials – Editado por Reeves, R. D. and Brooks, Editora John Wiley and Sons, Vol. 51, (1978).
- [219] Ritter, C.J. and Denney, W.H. – Blackening of natural quartz by gamma irradiation – *Am. Mineral.* 51, 220, (1966).

- [220] Saha, P. and Bandyopadhyay, T. – Alpha-quartz 2. Crystal chemistry, and distribution of impurities – Bull. Mater. Sci. 1(2), 79, (1979).
- [221] Saidov, M.S. and Shamuratov, Kh. A. – Effects of impurities on crystallization p. 47, “Crystal Growth” vol. 8, Traduzido por Bradley, J.E.S., editado por Sheftal, N.N., Acad. Sci. USSR, Moscow. (1969).
- [222] Saksena, B.D. – The optical transmission of some quartz samples in the ultraviolet and the  $3\mu\text{m}$  region – J. Phys. Chem. Solids 27, 465, (1966).
- [223] Sawyer, B. and Kinloch, D.R. – Cultured quartz of low aluminum content from production sized autoclaves – Proc. Annu. Freq. Control Symp. 38, 8, (1984).
- [224] Sebastian, M.T., Zarka, A. and Capelle, B. – A new X-ray topographic defect contrast on swept quartz crystals – J. Appl. Cryst. 21, 326, (1988).
- [225] Shinohara, A.H., Iwasaki, H., Iwasaki, F., Suzuki, C.K. e Torikai, D. – Caracterização ultrassônica Parte I: quartzo natural e sintético – Cerâmica 32(202), 289, (1986).
- [226] Shinihara, A.H., Rangel, F.O., Iwasaki, H., Hummel, D.C.A. e Suzuki, C.K. – Caracterização ultrassônica de cristais de quartzo sintético e natural – Cerâmica 32(202), 273, (1986).
- [227] Shternberg, A.A. – Crystallization process in autoclaves – p. 25, Hydrothermal Synthesis of Crystals, Editado por Lobachev, A.N., Consultants Bureau – New York, London, 1971.
- [228] Shternberg, A.A. – Heterometry: The Relation of Morphology to Cracking in Crystals Containing Impurities – Sov. Phys. Crystal., 7, (1), 92, (1962).
- [229] Sibley, W.A., Martin, J.J., Wintersgill, M.C. and Brown, J.D. – The effect of radiation on the OH infrared absorption of quartz crystals – J. Appl. Phys. 50(8), 5449, (1979).
- [230] Slavin, S., Barnett, W.B. and Kahn, H.L. – The determination of atomic absorption detection limits by direct measurement – Atomic Absorption news-letter 11(2), 37, (1972).

- [231] Spencer, W.J. and Haruta, K. – Defects in synthetic quartz – J. Appl. Phys. 37(2), 549, (1966).
- [232] Spencer, W.J. and Smith, W.L. – Defects in natural quartz – J. Appl. Phys. 37(7), (1966).
- [233] Staats, P.A. and Kopp, O.C. – Studies on the origin of the  $3400\text{cm}^{-1}$  region infrared bands of synthetic and natural alpha-quartz – J. Phys. Chem. Solids 35, 1029, (1974).
- [234] Stanley, J.M. and Theokritoff, S. – Incorporation of impurities in synthetic quartz crystals – Am. Mineral. 41, 527, (1956).
- [235] Stenina, N.G., Bazarov, L.Sh., Shcherbakova, M.Ya. and Mashkovtsev, R.I. – Structural State and Diffusion of Impurities in Natural Quartz of Different Genesis – Phys. Chem. Minerals, 10, 180, (1984).
- [236] Stenina, N.G. Sotnikov, V.I., Koorolyuk, V.N. and Kovaleva, L.T. – Microstructural features of hydrothermal vein quartz as an indicator of mineralization – Translated from Geokhimiyn, 5, 641, (1988).
- [237] Subramaniam, B., Halliburton, L.E. and Martin, J.J. – Radiation effects in crystalline  $\text{SiO}_2$ : Infrared absorption from OH related defects – J. Phys. Chem. Solids 45, 575, (1984).
- [238] Sugawara, K.F. and Sun, Yoa-Sin – Spectrophotometric determination of ultra-trace amounts of titanium, iron, vanadium and aluminum in fused silica – Anal. Chim. Acta 80, 143, (1975).
- [239] Suzuki, C.K. and Kohra, K. – Studies of quartz crystals by X-ray diffraction technique – The 1st Japan-Brazil Symp. Sci. Tech. 80, (1979).
- [240] Suzuki, C.K., Farias, C.R.L. e Iwasaki, F. – Estudo da cristalinidade de um crystal de quartzo por topografia de raios-X – Cerâmica 32(202), 297, (1986).
- [241] Suzuki, C.K., Farias, C.R.L., Takiya, S.M. e Kiss, J. – Tecnologia de sementes para quartzo sintético – Cerâmica, 32(202), 303, (1986).
- [242] Suzuki, C.K., Iwasaki, F. and Kohra, K. – Studies of micron order defects in quartz by a high angular resolved X-ray small angle scattering technique – 34th Annu. Freq. Control Symp. 14, (1980).

- [243] Suzuki, C.K., Iwasaki, F. e Iwasaki, H. – Influência da Impureza de Al na fabricação do quartzo sintético estudada por topografia e goniometria de raios-X – *Cerâmica* 32 (202), 263, (1986).
- [244] Suzuki, C.K., Iwasaki, H. and Iwasaki, F. – O Quartzo Brasileiro na Indústria Eletrônica e de Telecomunicações – 2º Encontro Sobre Materiais na Indústria Eletrônica e de Telecomunicações (EMIET), Campinas, 303, (1986).
- [245] Suzuki, C.K., Shinohara, A.H. and Oliveira, V.A.R. – Characterization of brazilian lascas from various regions and their use of synthetic quartz growth Part II: Properties correlation – *Proc. Annu. Freq. Control Symp.* 40, 47, (1986).
- [246] Suzuki, C.K., Kiss, J., Takiya, S. e Fernandes, F.R.M. – Synthetic Quartz Tecnology Part I, Growth and Characterization by X-ray – 8º CBECIMAT, Campinas, 439, (1988).
- [247] Taki, S. and Hosaka, M. – The effect of  $Al^{+3}$  impurity on the S growth sector in a synthetic quartz crystal(abstract) – 2nd International Symposium on Hydrothermal Reactions, 1985.
- [248] Taki, S. and Hosaka, M. – The effect of aluminum impurity on the growth of quartz crystals under hydrothermal conditions – *Hydrothermal* 1, 15, (1983) (Em japonês).
- [249] Tolg, G. – Extreme Trace Analysis of the Elements. I. Methods and problems of Sample Treatment, Separation and Enrichement – *Talanta Rev.* 19, 1489, (1972).
- [250] Torikai, D., Shinohara, A.H., Iwasaki, H. e Suzuki, C.K. – Estudo da Atenuação Ultrassônica em Quartzo – *Cerâmica*, 33(211), 167, (1987).
- [251] Toyocom. Analytical evaluation of toyo quartz – *Technical Bulletin C-4*, Oct. 10, 1974.
- [252] Toyocom. – Surface treatment of Toyo quartz – *Technical Bulletin C-3*, Oct 1, (1973).
- [253] Tsinober, L.I. and Kamentsev, I.E. – Effects of growth rate on the concentration of centers of smoky color and on the unit cell parameters of synthetic quartz crystals – *Sov. Phys. -Crystallogr.* 9(3), 374, (1964).



- [254] Varna, A. – Handbook of Atomic Absorption Analysis, Vol. I and II, Editora CRC Press. Inc., Boca Raton, Flórida, (1985).
- [255] Vand, V., Vedam, K. and Stewin, R. – The laser as a light source for ultramicroscopy and light scattering by imperfections in crystals. Investigation of imperfections in LiF, MgO, and Ruby – J. Appl. Phys. 37(7), 2551 (1966).
- [256] Wegner, M.W. and Christie, J.M. – Chemical etching of deformation sub-structures in quartz – Phys. Chem. Minerals 9, 67, (1983).
- [257] Weil, J.A. – A review of Electron Spin Spectroscopy and its Application to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz – Phys. Chem. Minerals, 10, 149, (1984).
- [258] Weil, J.A. – The Aluminum Centers in Alpha Quartz – Radiation effects, 26, 261, (1975).
- [259] Wilkins, R.W. and Sabine, W. – Water content of some nominally anhydrous silicates – Am. Mineral. 58, 508, (1973).
- [260] Wilson, T.M., Halliburton, L.E., M.G. and Martin, J.J. – Computer modeling of point defects in quartz – Proc. Annu. Freq. Control Symp. 40, 26, (1986).
- [261] Wood, D.L. – Infrared absorption bands in alpha-quartz – J. Chem. Phys. 27, 1438, (1957).
- [262] Wood, D.L. – Infrared absorption of defects in quartz – J. Phys. Chem. Solids 13, 326, (1960).
- [263] Wood, D.L. and Ballman, A.A. – Blue synthetic quartz – Am. Mineral. 216, 216, (1966).
- [264] Yasuda, T. and Sunagawa, I. – X-ray topographic study of quartz crystals twinned according to Japan twin law – Phys. Chem. Minerals 8, 121, (1982)
- [265] Yoshimura, J. and Kohra, K. – Studies on growth defects in synthetic quartz by X-ray topography – J. crystal Growth 33, 311, (1976).
- [266] Yoshimura, J., Koishi, Y. and Suzuki, C. – An X-ray topographic study of the growth textures of natural beryl crystals – J. Crystal Growth 73, 275, (1985).

- [267] Yoshimura, J., Miyazaki, T., Wada, T. and Kohra, K. – Measurement of local variations in spacing and orientation of lattice plane of synthetic quartz – *J. Crystal Growth* 46, 691, (1979).
- [268] Zarka, A. – Study of deformations in Y-cut plates of synthetic quartz crystals p. 487; *Applications of X-ray Topographic Methods to Materials Science*, editado por Weissmann, S., Balibar, F. and Petroff, J.F.; Plenum Press, New York, 1984.
- [269] Zarka, A. and Lin, L. – Study of local variations in spacing and orientation in a Z-cut plate of a synthetic quartz crystal by X-ray topography – *J. Crystal Growth* – 61, 397, (1983).
- [270] Zarka, A., Lin, L. and Buisson, M. – Influence de la localisation sectorielle du germe sur la qualité cristalline de quartz de synthèse – *J. Crystal Growth* 54, 398, (1981).
- [271] Zarka, A., Lin, L. et Buisson, M. – Influence du germe sur la densité de dislocations produites lors de la croissance de quartz de synthèse – *J. Crystal Growth* 57, 466, (1982).
- [272] *Ultrapurity Methods and Technique*, Editado por Zief, M. and Splights, R., Editora Marcel Dekker, Inc., New York, (1978).