

Meilleurs Vœux

Bulletin

de

BONNE ANNEE

l'A.M.I.S.

Numéro 16

4 ème trimestre 1995

LE QUARTZ : MINERAL STRATEGIQUE

Conférence de Bernard Capelle du 18 Novembre 1995

Du quartz! Pour quoi faire?

Si le quartz est un matériau connu depuis très longtemps, l'une de ses principales propriétés, la piézo-électricité, ne l'est que depuis une centaine d'années (1881) et c'est plus récemment encore que l'homme s'est mis à fabriquer des monocristaux de quartz synthétique à l'échelle industrielle. Les premiers essais de cristallisation artificielle de microcristaux de quartz remontent cependant à 1845 (Shaftault) mais ce sont les travaux de Spézia en 1905 qui sont vraiment à l'origine du principe de la synthèse hydrothermale actuelle. En fait la fabrication de quartz synthétique à l'échelle industrielle, attendra la fin de la seconde guerre mondiale pendant laquelle les difficultés d'approvisionnement en quartz naturel ont conduit à un appauvrissement des stocks considérable. Les premiers cristaux de quartz synthétique pour des applications commerciales ont été sortis des enceintes industrielles dix ans après la fin de seconde guerre mondiale.

La raison essentielle de l'importance du quartz est la piézo-électricité qui est la propriété qu'ont certain matériaux de présenter une tension électrique entre deux faces lorsqu'ils subissent une pression ou une déformation. La réciproque existe également à savoir qu'une tension appliquée peut entraîner une déformation. Dans le cas du cristal de quartz qui est un matériau anisotrope les déformations qui apparaissent peuvent être de nature très différente (flexion, élongation, torsion, cisaillement...) selon l'orientation du cristal et de la direction d'application de la tension. Il faut savoir que si le signe de la tension est inversé la déformation s'inverse, ceci est fondamental puisque cela conduit lorsqu'on applique une

tension variant de façon sinusoïdale à la naissance d'une vibration dans le cristal. Si on fait varier la fréquence de la tension appliquée on pourra mettre en évidence des fréquences de résonance du cristal de quartz. Ces fréquences de résonance sont fonction de la géométrie du cristal de quartz utilisé (orientation, forme, dimensions) et des conditions extérieures telles que la température, la pression et l'accélération.

Les cristaux de quartz sont donc taillés de façon très précise pour obtenir des fréquences de résonance bien déterminées qui pourront ensuite être utilisées dans de nombreux dispositifs. Le cristal de quartz taillé dans ce but prend alors le nom de résonateur. Il est utilisé en particulier pour fournir des bases de temps mais également comme thermomètre ou capteur de pression puisque ses fréquences sont fonction de ces paramètres. La fréquence de résonance couramment utilisée est de quelques mégahertz ($\text{MHz}=10^6\text{Hz}$) et si on tient compte du fait que l'on sait mesurer une fréquence de vibration d'un résonateur avec une grande précision (facilement le centième de hertz) on sait fabriquer des capteurs de quartz très performants. En effet, en plus de la précision de la détermination de la fréquence, celle-ci est très stable pour certaines orientations cristallines et bien entendu pour des conditions extérieures fixes. Cependant, si pour certaines orientations la fréquence est fortement dépendante de la température, on sait trouver des orientations pour lesquelles elle l'est peu ou pas, autour d'une température donnée. Un exemple d'application est le résonateur en quartz des montres qui est fabriqué pour être peu sensible aux variations de la température autour de 37°C , le corps humain servant de thermostat. C'est pourquoi il est préférable de ne jamais quitter sa montre.

Un résonateur en quartz peut se présenter sous différentes formes, l'une d'entre elles est représentée sur la figure 1. Cette forme est celle d'un disque dont le diamètre est couramment égal à 1 cm (le plus souvent entre 0,5 et 1,5 cm) et l'épaisseur $2h_0$ à quelques centaines de micromètres. Actuellement la tendance est d'utiliser des fréquences de plus en plus élevées, ce qui correspond à une diminution des dimensions des résonateurs qui peuvent avoir une épaisseur de l'ordre d'une vingtaine de micromètres ($20\ \mu\text{m}=0,02\ \text{mm}$) et un diamètre de 0,5 mm. Dans le schéma de la figure 1 le disque n'est pas plat mais plan-convexe comme une lentille utilisée en optique. Cette forme a pour but d'améliorer les performances du résonateur en obligeant la partie en vibration

du résonateur à être confinée au centre. Pour appliquer la tension, des électrodes métalliques (souvent en or) sont déposées sur les deux faces du disque mais n'en recouvrent que la partie centrale pour la même raison que précédemment. Ce type de résonateur vibre, sous l'influence d'une tension sinusoïdale, en cisaillement d'épaisseur, c'est à dire que la partie supérieure se déplace dans une direction tandis que la partie inférieure se déplace dans la direction opposée, les deux parties changeant alternativement de direction de déplacement. Il s'ensuit la naissance d'une vibration dans le résonateur à une fréquence bien définie.

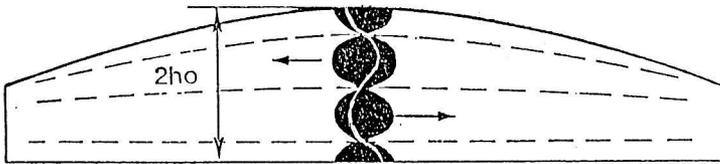


Figure 1
Schéma d'un résonateur en quartz

Le quartz synthétique

Si la piézo-électricité du quartz est une propriété très importante elle n'est cependant pas la seule présente dans ce matériau. En effet le quartz possède également des propriétés optiques remarquables (biréfringence, pouvoir rotatoire par exemple). Le quartz est donc très utile pour le monde industriel. Sa propriété de piézo-électricité, la plus exploitée, fait que l'on trouve des résonateurs dans de nombreux appareils : les montres bien sûr mais également les ordinateurs, les Minitels, tout ce qui a besoin d'une base de temps comme aussi les avions, les satellites sans oublier les radiocommunications. La demande en ce matériau est donc très importante. Cela est parfait puisque l'on trouve du quartz en grande quantité dans la nature sous forme de cristaux qui peuvent atteindre de grandes dimensions. Et pourtant l'homme en fabrique, et même il en fabrique beaucoup!!... Alors pourquoi?

Pour être utilisé par les industriels les cristaux de quartz doivent avant tout être découpés en lames. Plusieurs cristaux sont coupés simultanément par des trains de lames de scies, pour cette raison les cristaux doivent être calibrés. Ils doivent également être caractérisés au niveau du taux d'impuretés et des défauts. En particulier le matériau ne doit pas présenter de

macles ou de bandes de croissance qui correspondent à des variations du taux d'impuretés qui peuvent être brutales et se révèlent catastrophiques pour les résonateurs. L'ensemble de ces caractéristiques est beaucoup plus facile à obtenir avec des cristaux synthétiques pour différentes raisons. La plus importante est que les conditions de croissance sont connues et qu'après plusieurs études il est possible d'établir une correspondance entre les conditions de croissance et les caractéristiques du matériau obtenu.

Les cristaux de quartz synthétique sont obtenus par croissance hydrothermale à partir de germes. Bien entendu pour démarrer le processus les premiers germes sont en quartz naturel. Le quartz présentant une transition de phase (quartz α en quartz β) à 573°C le procédé de croissance ne doit pas dépasser cette température. En effet, si c'était le cas, on passerait la transition de phase dans le sens $\beta \Rightarrow \alpha$ pendant le refroidissement, passage qui entraînerait la création d'un grand nombre de macles.

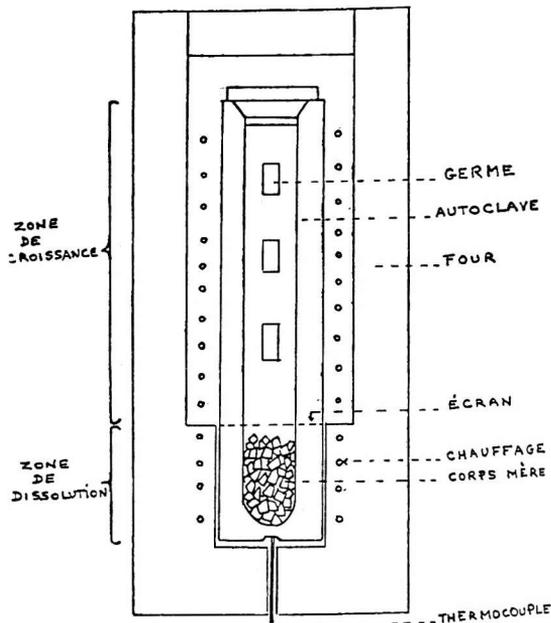


Figure 2
Principe de la croissance Hydrothermale

Le principe de la croissance hydrothermale est schématisé sur la figure 2. Cette croissance se fait dans un autoclave : récipient cylindrique très solide de plusieurs mètres de hauteur que l'on peut fermer de façon étanche, un peu comme une cocotte minute. On dispose en vrac dans la partie basse de l'autoclave du quartz naturel qui sert de "corps mère". Ce corps mère est constitué de cristaux de quartz naturel sous forme de bloc non caractérisés, seul un échantillonnage est analysé chimiquement pour avoir des informations sur le taux des impuretés dans le matériau de départ. Le récipient est rempli de liquide (soude NaOH ou carbonate de sodium Na_2CO_3 à une concentration bien déterminée). En fait le récipient n'est pas tout à fait rempli jusqu'en haut car ensuite, après fermeture, l'ensemble est chauffé, à l'aide d'un four qui entoure l'autoclave, et il faut laisser de la place pour la dilatation du liquide. Un diaphragme ou écran sépare la partie haute du récipient de la partie basse dans le but de contrôler les échanges entre les deux parties, échanges qui se font par l'intermédiaire de courants de convection. Enfin, dans la partie haute, on place un ensemble de germes accrochés sur une grille, puis on ferme l'autoclave à l'aide d'un couvercle étanche. Le chauffage amène le contenu de l'autoclave à la température de 400°C à laquelle correspond (c'est fait pour!!) une pression de 150 MPa. Évidemment ces valeurs ne sont pas choisies au hasard, elles correspondent à une bonne dissolution du quartz. Les deux paramètres température et pression, sont indispensables. En effet la dissolution du quartz dans une solution de soude à 400°C mais à pression ordinaire est quasi-nulle. Pour obtenir la pression désirée à la température désirée on ajuste le taux de remplissage de l'autoclave avant sa fermeture. La croissance, selon la qualité de quartz que l'on veut obtenir, demande de un à trois mois.

Les cristaux obtenus ont la forme représentée sur la figure 3. Si on coupe le cristal perpendiculairement à sa plus grande dimension on obtient une lame dont la forme est représentée sur la figure 4. La direction horizontale est la direction c de la maille hexagonale du quartz, la direction verticale étant a. En fait dans le domaine de la piézo-électricité les axes sont nommés autrement : c est appelé Z, a est X et la direction perpendiculaire à ces deux axes est appelé Y. Dans les cristaux de quartz naturel la direction d'allongement est en général c, ce n'est pas le cas pour les cristaux de quartz synthétique. En effet dans ces derniers on a une croissance quasi nulle dans la direction Y perpendiculaire à la lame de la figure 4. Pour cette raison les germes sont taillés sous la forme d'un

parallélépipède rectangle dont la grande dimension est suivant Y (entre 15 et 30 cm en général), la petite suivant X (1,5 cm) et l'épaisseur suivant Z (de 1 à 2 mm).

Sur la lame de la figure 4 différents secteurs de croissance sont représentés. On distingue les zones Z, les zones X et \bar{X} et les zones S. D'un point de vue cristallographique il n'y a pas à distinguer des zones Z et \bar{Z} et des zones S et \bar{S} compte tenu du fait que l'axe X est un axe binaire. Il est par contre possible, dans certains cristaux, de voir apparaître des sous secteurs, notés par exemple X_1 et X_2 sur la figure 4. Les différentes zones diffèrent par leur qualité cristalline, en effet les zones S, X et \bar{X} présentent des bandes de croissance et un taux d'impuretés supérieur à celui que présente les zones Z. C'est pourquoi seules les zones Z sont utilisées dans les cristaux de quartz synthétique même si leur taux de dislocations est plus élevé, ces défauts semblant moins gênants que les impuretés.

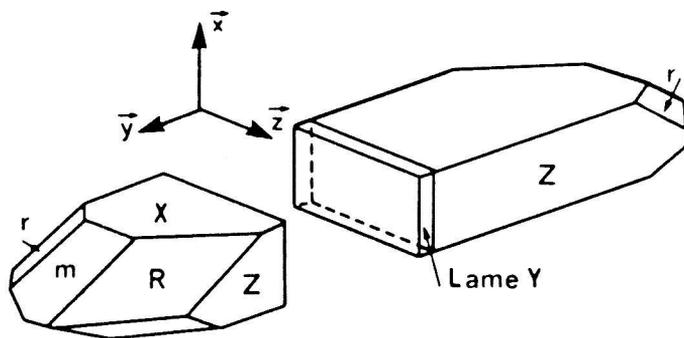


Figure 3-Forme des cristaux synthétiques

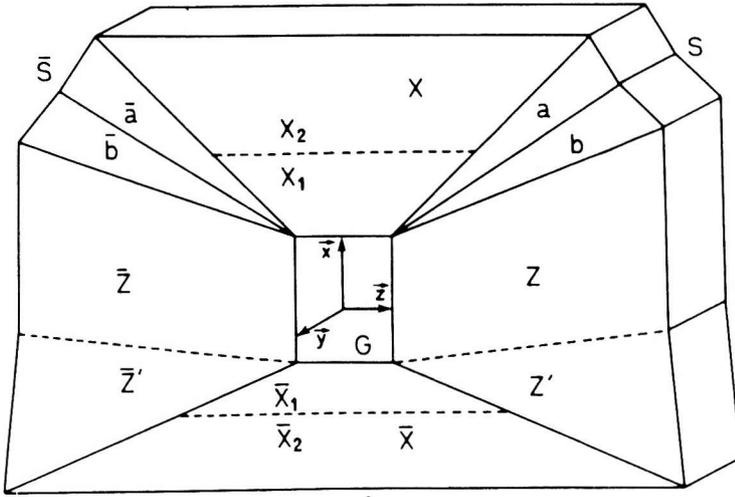


Figure 4- Schéma d'une lame Y

En résumé on peut dire que le quartz synthétique doit son existence à ses qualités cristallines (pour les zones Z) : plus pur, absence de bandes de croissance, contrôle de la qualité par le contrôle de la croissance. Cependant le quartz naturel a un important rôle à jouer. En effet pour obtenir des germes on taille certains cristaux de quartz synthétique, mais compte tenu de leur forme les germes sont de plus en plus petits en longueur, n'oublions pas que la croissance suivant la direction Y est quasi-nulle. Aussi est-il nécessaire d'utiliser épisodiquement des germes en quartz naturel pour renouveler le stock, dans ce cas l'utilisation d'un cristal de quartz naturel sans macles et sans bandes de croissance est indispensable et le trouver n'est pas très simple.

Caractérisation des résonateurs

Pour contrôler la qualité cristalline des cristaux de quartz et étudier les modes de vibration des résonateurs on utilise, entre autres, la méthode de la topographie aux rayons X. La topographie aux rayons X est une méthode d'imagerie basée sur la diffraction. Une topographie est donc une image qui correspond à une réflexion donnée d'un cristal et donc à un vecteur diffraction g bien déterminé. Les contrastes qui apparaissent sur l'image sont dus à des zones déformées du cristal (par rapport à une structure parfaite) et permettent de

visualiser et d'étudier les défauts présent dans le cristal. Cette méthode se pratique en général sur des cristaux en forme de plaquette dont les dimensions caractéristiques sont le cm^2 pour la surface et quelques centaines de micromètres pour l'épaisseur.

Nous avons appliqué cette méthode à des résonateurs en quartz qui se présentent sous la forme de disque de 15 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur. Dans ce cas les contrastes visibles seront dus, en plus de ceux liés à des défauts du cristal, à la vibration du résonateur. En effet, la zone du cristal qui vibre correspond à une zone déformée qui va donner naissance à des contrastes qui peuvent être très intenses.

Les quelques figures qui suivent illustrent la qualité cristalline des cristaux de quartz synthétique et les modes de vibration de résonateurs. Les figures 5, 6 et 7 représentent des topographies de trois résonateurs différents taillés dans des cristaux de quartz de qualités différentes. Seule une partie des résonateurs apparaît sur chaque topographie. Le résonateur de la figure 5 est réalisé avec du quartz de bonne qualité. Le taux de dislocations est moyen, elles apparaissent sous la forme de lignes noires horizontales. Le disque sombre situé au centre du résonateur correspond à la partie qui est en train de vibrer.

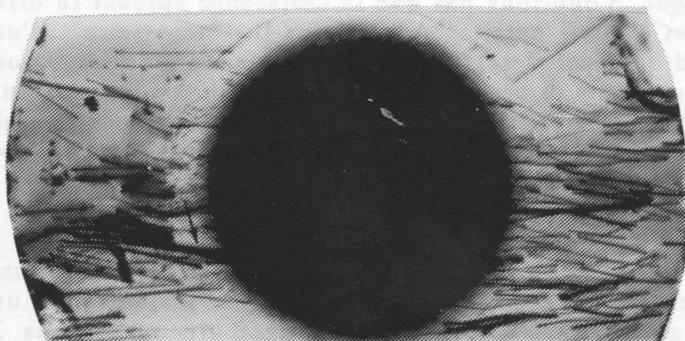
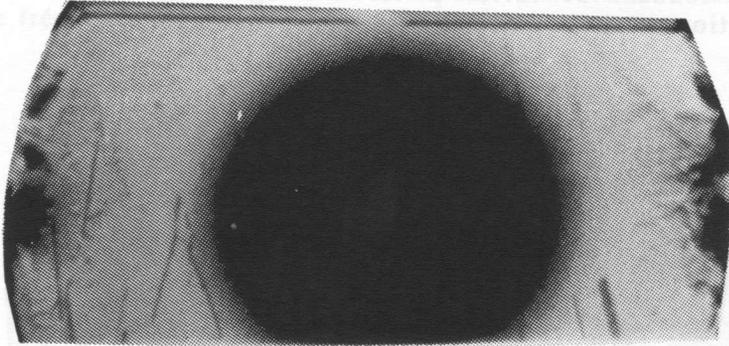
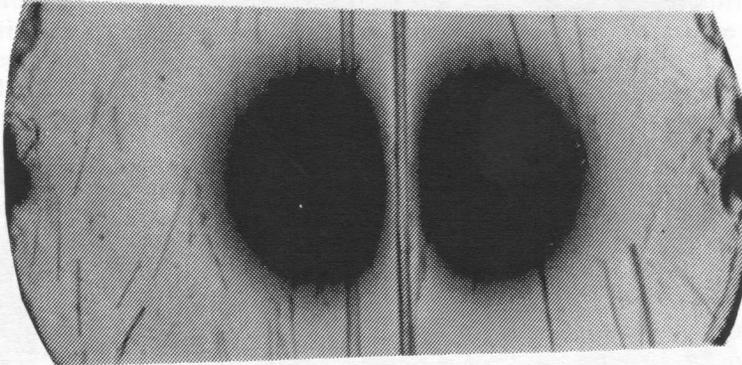


Figure 5- Topographie d'un résonateur en quartz. Le disque sombre correspond à la partie vibrante du résonateur

Les figure 6a et 6b sont deux topographies du même résonateur vibrant suivant deux modes différents. La qualité du matériau est remarquable, le taux de dislocations est faible (petites lignes noires verticales). Les deux zones noires qui apparaissent à droite et à gauche correspondent aux déformations créées par les petites pattes de fixation du résonateur.



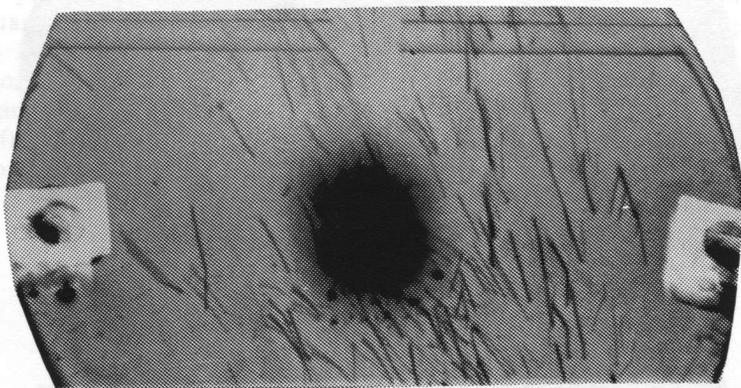
6a



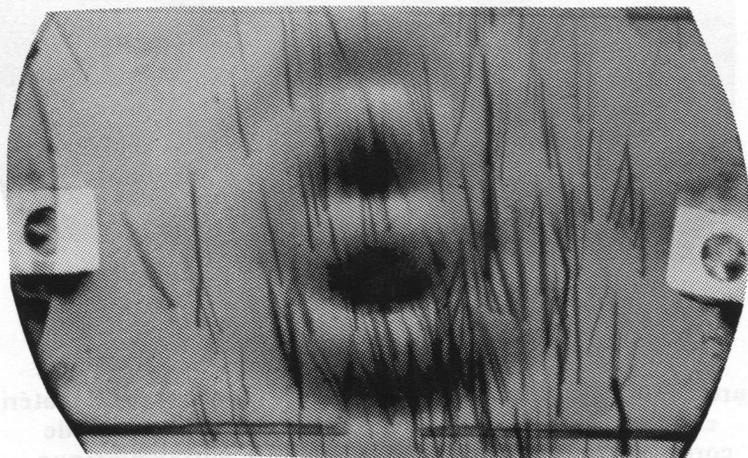
6b

Figure 6-Topographies d'un résonateur en quartz. Le matériau est de grande qualité. a-mode fondamental. b-mode correspondant au premier harmonique antisymétrique.

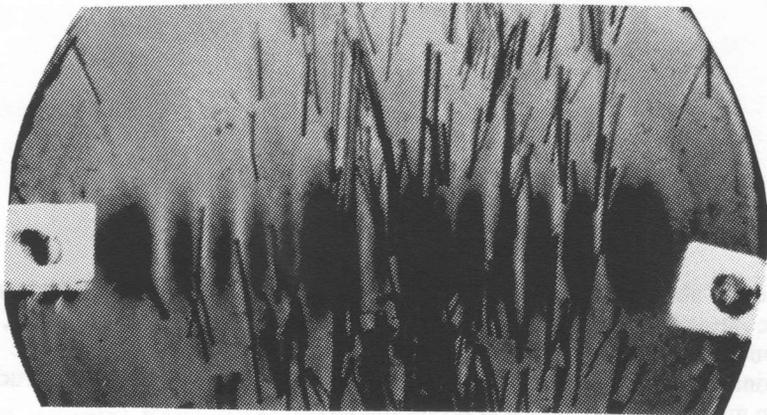
Le dernier exemple de résonateur apparaît sur les figures 7a, 7b et 7c. La qualité du matériau est bonne, les fixations de nature différente des précédentes introduisent moins de déformations. On se rend compte, avec ces trois topographies, qu'il est possible d'obtenir une grande variété de modes avec un même résonateur. Les modes correspondant aux figures 7b et 7c ne sont pas de bons modes d'utilisation pour ce résonateur. En effet dans ces deux cas les zones en vibration s'étalent jusqu'au bord du résonateur et occasionnent de fortes pertes d'énergie via les pattes de fixation



7a



7b



7c

Figure 7-Le matériau de ce résonateur est de bonne qualité. Les trois topographies correspondent à des modes très différents. Les modes qui apparaissent en b et c s'étalent jusqu'au bord du cristal et occasionnent de fortes pertes

VIE DE LA COLLECTION

Tout d'abord nous tenons à rassurer les membres de l'Association au sujet de la collection, elle n'a pas souffert des événements, en effet, les journaux, en particulier le Figaro du 1er décembre avait publié des données très équivoques sur les troubles laissant penser à une destruction du musée, il n'en est rien heureusement.

Depuis cette date la collection reste fermée et ne rouvrira ses portes qu'après la fin des grèves.

Depuis notre dernier courrier la collection s'est enrichie.

En juin dernier à la Bourse de Sainte Marie aux Mines:

- Groupe de cristaux de hyalophane de Busovaca en Bosnie, sans doute le meilleur échantillon connu.

- Groupe de cristaux de grenats d'Asbestos, Quebec, Canada.

- Groupe de cristaux d'azurite de Touissit, Maroc.

En juillet acquisition d'un spécimen d'arsenopyrite de Penasquiera, Portugal, destiné aux vitrines murales.

En octobre à la Bourse de Munich:

- Superbes cristaux de villiaumite de la Péninsule de Kola, Russie.

- Cristal d'édénite de Madagascar.

En décembre à la Bourse de Sofitel:

- Superbe échantillon d'heulandite de la région de Bombay, Indes.

- Cristaux de fluorite incolore de Dalnegorsk, Russie.

Nous remercions Monsieur Maurice Eyraud de Minerama pour le don d'un bel échantillon de cronstedtite, rare silicate de fer provenant du Pérou.

La borne inter-active offerte par C.O.G.E.M.A. a été installée pour les visiteurs au début du mois de novembre.

Pierre Bariand

Meilleurs Voeux

pour une

BONNE ANNEE

1996

A.M.I.S

**Association des Amis
de la Collection de Minéraux de la Sorbonne**

Tour 25 - Rez-de-Chaussée
4, place Jussieu
75252 PARIS Cedex 05