

В. В. Зайцева, Ю. О. Пунин

ЭЛЕКТРООЧИСТКА СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

Синтетические кварцевые элементы широко применяются в различных сферах человеческой деятельности. Они используются главным образом в радиотехнике, но также имеют важное значение для астрономии, электроники, космонавтики, навигации. С развитием оптики, механики, радиофизики возрастают и требования, предъявляемые к кварцевым генераторам и, следовательно, непосредственно к кварцевым элементам, их свойствам и стабильности. Одним из способов улучшения характеристик изготавливаемых элементов является их электроочистка [1]. Под электроочисткой понимается выдержка кварца под напряжением 2,7 кВ в течение длительного периода (10 дней) при повышенной температуре (530°C). Такой способ обработки кварца широко внедрен при производстве кварцевых резонаторов и генераторов, так как приводит к повышению добротности пьезоэлементов и увеличению стабильности их частоты. Однако процессы, происходящие в кварце при его электроочистке, не до конца понятны. Поэтому была сделана попытка изучить влияние электроочистки на свойства кварца, определяющие его электромеханические характеристики, с целью улучшения качества изготавливаемых элементов.

Методики и результаты экспериментов. Влияние электроочистки складывается из воздействия высокотемпературного отжига и воздействия самого электрического поля. Для того чтобы разделить эти два фактора, анализировались три типа образцов, полученных из сектора роста пинакоида одного кристалла: 1 – исходный неочищенный кварц, 2 – отожженный кварц, 3 – электроочищенный кварц. Кроме того, чтобы лучше понять связь исследуемых свойств с примесным составом кварца, рассматривались также образцы синтетического кварца из разных секторов роста и образцы природного кварца с дымчатой и цитриновой радиационной окраской. Они представляли собой АТ и SC [2] срезы, полированные порошком церия (III) азотнокислого 6-водного.

Процессы, происходящие при электроочистке, главным образом обуславливаются степенью совершенства структуры кварца, т.е. дефектностью. При этом главную роль играют точечные дефекты, как примесные (щелочные ионы, возможно Al), так и собственные (Е-центры).

Безусловно, наиболее показательными с учетом целей данной работы были бы прямые методы определения концентрации примесных ионов в кварце, такие как химический анализ и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Но кристаллы кварца, используемые для изготовления резонаторов, характеризуются очень низкой концентрацией примесей (в основном это Al и компенсирующие его щелочные ионы), которые не фиксируются ЭПР. Химический анализ позволяет установить такие концентрации, но для подготовки проб необходимы высокочистые реактивы и специальные условия, осуществить которые нам не удалось.

В связи с вышеизложенным были применены косвенные методы, указывающие на концентрацию и характер распределения дефектов: измерение электропроводности, γ -облучение, механические свойства, травление, оптические спектры поглощения.

Электропроводность измерялась для подтверждения миграции ионов при электроочистке и определения типа мигрирующих ионов на полированных образцах кварца круглой формы диаметром 1 см с напыленными на них электродами. Измерения проводились на постоянном токе при помощи моста Р 4060 через 10 мин после начала прохождения тока при напряжении 40 В в температурном диапазоне 20–500°C. Для нагревания исследуемых образцов использовались печи с автоматической регулировкой температуры.

В результате было показано, что с учетом разброса исходные и отожженные образцы обладают очень близкими значениями электропроводности, а очищенные образцы – существенно (до порядков) более низкими. Из зависимости логарифма удельного сопротивления от обратной температуры (рис. 1, а) следует, что для исходного и отожженного образцов тангенсы угла наклона прямых практически одинаковы и равны $0,65 \cdot 10^4$, в то время как для очищенного образца он составляет $1,14 \cdot 10^4$. Так как энергия активации $E_{\text{акт}}$ примесных носителей обычно во много раз меньше, чем для собственных носителей [3], то можно утверждать, что для всех изученных образцов проводимость является примесной. При таком типе электропроводности в температурной области, в которой относительное количество носителей зарядов не зависит от температуры, наклон прямой, описывающей зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$, дает энергию активации, необходимую для преодоления ионом потенциального барьера [4]. Величина $E_{\text{акт}}$ зависит от подвижности носителя заряда, т.е. от типа иона, а также от его структурного окружения. Сохранение угла наклона прямой $\ln \sigma - 1/T$ для образцов 1 и 2 говорит о том, что для них характерны одинаковые значения энергий активации $E_{\text{акт}} = 20 \cdot 10^{-20}$ Дж (120 кДж/моль), для электроочищенных образцов $E_{\text{акт}} = 35 \cdot 10^{-20}$ Дж (210 кДж/моль). Увеличение энергии активации после очистки почти вдвое указывает на то, что главными переносчиками заряда являются ионы, более прочно закрепленные в решетке, а количество примесей с меньшей $E_{\text{акт}}$ настолько мало, что они не могут существенно повлиять на электропроводность.

Полученные результаты по электропроводности показывают, что при электроочистке действительно происходит вынос из образцов ионов примесей, служащих главными переносчиками заряда. Ведущую роль при этом играют межузельные ионы Na^+ и Li^+ , что объясняется их малым зарядом и относительно небольшим радиусом, в результате чего энергия их закрепления в междоузлиях кристаллической решетки мала [5]. То, что проводимость кварца при высокой температуре осуществляется именно щелочными ионами (которые, естественно, выносятся), подтверждается также близостью определенных нами значений энергии активации электропроводности (для исходных и отожженных образцов) и литературных данных по энергиям активации диффузии и диэлектрической релаксации щелочных ионов [6–8]:

Следовательно, с помощью измерения электропроводности и расчета $E_{\text{акт}}$ можно контролировать, насколько полно прошел процесс выноса щелочных ионов.

О содержании неструктурной примеси можно судить по характеру поверхности травления. Кроме того, травление может приводить к выявлению линейных дефектов (дислокаций) в виде так называемых «каналов травления» [6].

Травление проводилось в перенасыщенном растворе бифторида аммония ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) в течение 17–20 ч при 53–60°C.

При помощи оптического микроскопа были получены следующие количественные данные: 13 и 10 каналов на 1 мм^2 – для пластинок кварца типа 1, 2 канала на 6 мм^2 – для одной пластинки кварца типа 2, 4,5 и 3,5 канала на 1 мм^2 – для неочищенных пластинок среза SC и отсутствие каналов травления для всех остальных пластинок. При исследовании каналов травления в образцах типов 1, 2 было также установлено, что для них характерен приблизительно одинаковый для всех каналов в пределах одной пластинки угол наклона относительно поверхности образца. Он изменяется от 25 до 47°, а его среднее значение приблизительно равно 35°. При этом, как уже говорилось выше, срез SC наклонен к оптической оси z на угол 34°. Таким образом, все каналы травления ориентированы параллельно оси z , т.е. совпадают с направлением ростовых дислокаций в секторе $\langle 0001 \rangle$ [6], что подтверждает их дислокационную природу. Протравливаемость дислокаций в исходном кварце, судя по литературным данным, обусловлена тем, что при росте они активно адсорбируют такие при-

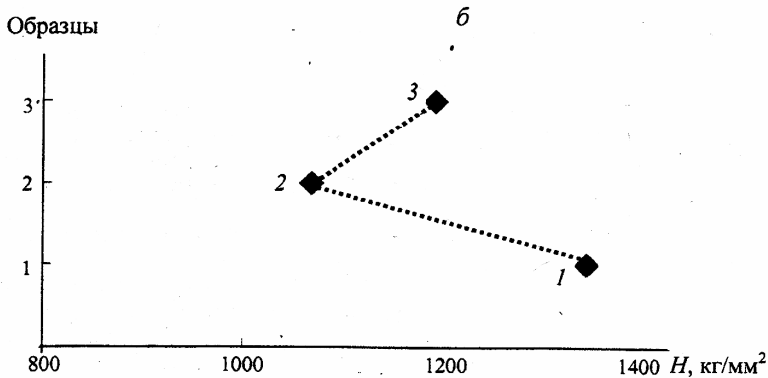
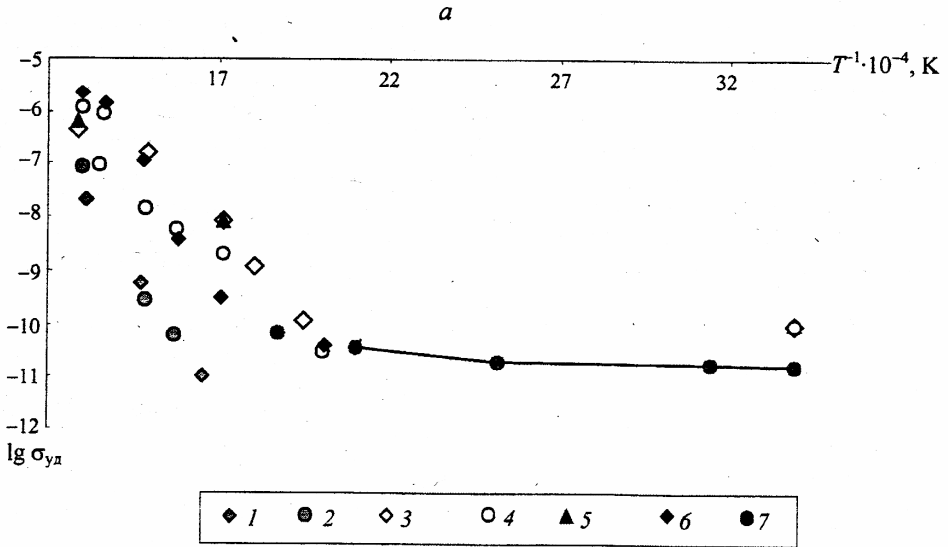


Рис. 1. Поведение электропроводности (а) и микротвердости (б) образцов синтетического кварца.

а – образцы: 1, 2 – электроочищенные, 3, 4 – отожженные, 5–7 – исходные;
 б – образцы: 1 – электроочищенный, 2 – отожженный, 3 – исходный.

меси, как щелочные ионы и воду, а это должно привести к резкому локальному повышению растворимости в области, прилегающей к ядру дислокации [6]. Тогда отсутствие каналов травления после отжига объясняется тем, что такое распределение примеси является неравновесным и должно перераспределяться при высокотемпературном отжиге. Это приводит к разблокированию дислокаций, вызывая увеличение пластичности материала и уменьшение микротвердости.

Кроме каналов травления, изучалась непосредственно поверхность травления. Было обнаружено, что для всех синтетических образцов характерно наличие большого количества ямок травления, при этом у очищенных образцов они имеют больший размер. Поверхность

природных же образцов после травления гладкая. Эти факты можно легко объяснить, если предположить, что ямки травления обусловлены присутствием в образце неструктурной примеси. Так как этот тип дефектов возникает в результате захвата коллоидных частиц, так называемой тяжелой фазы при выращивании, он свойствен только синтетическим образцам и не встречается в природных. Тогда увеличение размера ямок травления в очищенных образцах связано с воздействием высокотемпературного отжига, приводящего к сегрегации неструктурной примеси, что приводит к более интенсивному протравливанию поверхности. Действительно, в отожженных при 700°C в течение 1 ч образцах наблюдается (хотя и слабое) рассеяние лазерного луча (лазер ЛГН-105), говорящее о сегрегации неструктурной примеси.

Таким образом, с помощью избирательного травления удалось оценить относительное содержание коллоидных частиц неструктурной примеси, а также рассмотреть изменения, происходящие с линейными дефектами.

Определение механических характеристик микротвердости H (кг/мм²), микрохрупкости T , прочности на отрыв R (1/мм²) производилось на приборе ПМТ-3. Расчет проводился по формулам [9, 10]

$$H = (1,854 \cdot P) / d^2,$$

$$T = 0,61 \left(4 + \frac{l^2}{d^2} \right) \left(\frac{1 - 2\mu}{1 + 2\mu} \right),$$

$$R = 4800 \frac{P}{4d^2 + l^2} (1 + 2\mu),$$

где P – нагрузка на индентор; d – длина диагонали отпечатка пирамиды Виккерса; l – длина микротрещины от центра отпечатка до ее конца; μ – коэффициент Пуассона, который с учетом ориентировки АТ-среза пластин относительно кристаллографических осей кварца был принят равным 0,12.

Значения этих параметров не являются полностью независимыми. Между величинами H и R наблюдается четко выраженная, практически линейная корреляция, между T и H – очень слабая обратная. Такие отношения между механическими свойствами следуют из их расчетных формул. Из вышесказанного вытекает, что достаточно подробного рассмотрения поведения микротвердости при отжиге и очистке, так как поведение T и R определяется их связью с H .

Все измерения проводились на поверхностях пластин, предварительно отполированных порошком церия (III) азотнокислого 6-водного. Использовалась нагрузка 120 г.

Измерение механических характеристик природных и синтетических образцов с различной концентрацией примесей показало, что микротвердость увеличивается в ряду «природный цитрин – природный дымчатый – синтетический дымчатый – синтетический бесцветный кварц», который соответствует уменьшению количества изоморфных примесей в решетке кварца (в соответствии с химическим анализом по Li и литературными данными [11]). Если в качестве критерия содержания примесей использовать разницу между поглощением света на 450 нм и поглощением фона (900 нм), то получается достаточно хорошая обратная корреляция этих величин со значением микротвердости H . Следовательно, чем больше примесей в образце, тем меньше H .

Таким образом, результаты измерения механических свойств в ряду природных и синтетических образцов показали, что параметры H , T и R могут быть использованы как характеристики степени чистоты образцов. При этом чувствительность к содержанию примесей достаточно высока.

Рассмотрим с этих позиций изменение механических свойств синтетических образцов. Из рис. 1, б видно, что $H_3 \gg H_1 > H_2$, т.е. микротвердость немного понижается при отжиге и возрастает при очистке (по сравнению с исходным образцом). Такое поведение можно объяснить следующим образом: величина H зависит от двух параметров – прочности на отрыв (главным образом) и пластичности. При отжиге количество примесей не изменяется. Однако, как было показано выше, при отжиге исчезают каналы травления, т.е. примеси уходят с дислокаций. Следовательно, дислокации разблокируются и приобретают большую

подвижность, что определяет возрастание пластичности. Последнее приводит к уменьшению микротвердости. Возможно и другое объяснение: при отжиге происходит сегрегация неструктурной примеси, что вызывает концентрацию напряжений и, как следствие, увеличение хрупкости. Как говорилось выше, эта сегрегация подтверждается рассеиванием лазерного луча (лазер ЛГН-105) в отожженных при 700°C в течение 1 ч образцах.

Возрастание параметра H при электроочистке с учетом результатов для природных образцов можно объяснить выносом ионов примесей, происходящим при воздействии электрического поля. Отметим, что полученные абсолютные значения H для исходного и отожженного образцов ($H_{1, 60 \text{ гр}} = 934$, $H_{2, 60 \text{ гр}} = 994 \text{ кг/мм}^2$) хорошо согласуются с литературными данными для бесцветных секторов кварца (до 990 кг/мм^2 при $P = 60 \text{ г}$).

Таким образом, кроме того, что данным методом можно непосредственно контролировать механические характеристики материала (которые влияют на поведение кристаллических элементов при обработке поверхности), удалось также оценить относительное содержание Al, изоморфно замещающего кремний, и компенсирующих ионов Na и Li в образцах. Надо, однако, учесть, что эти же примеси могут быть и неструктурными.

Для определения относительной концентрации непримесных точечных дефектов E-типа и примесных ионов были сняты спектры поглощения.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях снимались на однолучевом спектрофотометре СФ-46 главным образом в диапазоне длин волн от 185 до 1100 нм, при этом от 185 до 270 нм шаг составлял 5 нм, а от 270 до 1100 – 10 нм. Источник света был неполяризованным, необходимость его использования была связана с поглощением самого поляризатора при малых длинах волн. В качестве эталонного (контрольного) образца использовался воздух. Съемка производилась при комнатной температуре. Коэффициент экстинкции K (см^{-1}) рассчитывался по формуле

$$K = D/t \sin 55^\circ,$$

где D – показание прибора при данной длине волны; t – толщина образца (см).

Для выявления природы поглощения исследовались как обычные, так и γ -облученные образцы. Две секции неочищенных кристаллов синтетического кварца, а также три пластинки синтетического кварца (1–3) были подвергнуты γ -облучению кобальтовым источником. Пластинки были облучены дозой 10^6 Р , секции кристаллов – дозой $2 \cdot 10^6 \text{ Р}$.

Пиков оптического поглощения в видимой области, обусловленных ионами-примесями, в синтетическом кварце зафиксировано не было. Однако снятые спектры характеризовались различной величиной пика в УФ-области, интенсивность которого, как известно, пропорциональна количеству E-центров. В отличие от образцов типа 1, для типов 2 и 3 характерно более сильное УФ-поглощение в необлученных образцах и значительное уменьшение поглощения в УФ-области после γ -облучения (рис. 2). И то, и другое не соответствует обычному поведению кварца. Действительно, γ -облучение должно создавать E-центры (увеличивать УФ-поглощение), а отжиг – разрушать их (уменьшать УФ-поглощение) [6]. Само существование E-центров в синтетических образцах (при отсутствии полос Al-центров) может быть объяснено их приуроченностью к дефектным областям, связанным с включениями неструктурной примеси, всегда присутствующей в синтетическом кварце в небольшом количестве. Связь E-центров с участками разупорядочений структуры кварца известна [6] и понятна: предцентрами здесь являются вакансии и дивакансии. Электроны, захватываемые этими ловушками, видимо, поставляются термическим возбуждением. Тогда большее количество E-центров в образцах типа 2 и 3 по сравнению с 1 можно объяснить сегрегацией неструктурной примеси при отжиге. Однако механизм воздействия γ -облучения на E-центры и (или) неструктурную примесь остается не ясен. Возможно, имеет место разрушение E-центров под действием γ -облучения, которое при очень малых концентрациях примеси Al превалирует под «выбиванием» электронов с атомов кислорода дефектных Al-тетраэдров. Во всяком случае, оптическое «выцветание» УФ-центров поглощения известно [12]. Кроме того, согласно [6], отжиг вызывает переход части неструктурного Al в структурный, что

приводит к увеличению количества комплексов $[AlO_4^{5-}]$, которые могут отдавать электроны для образования E-центров при облучении.

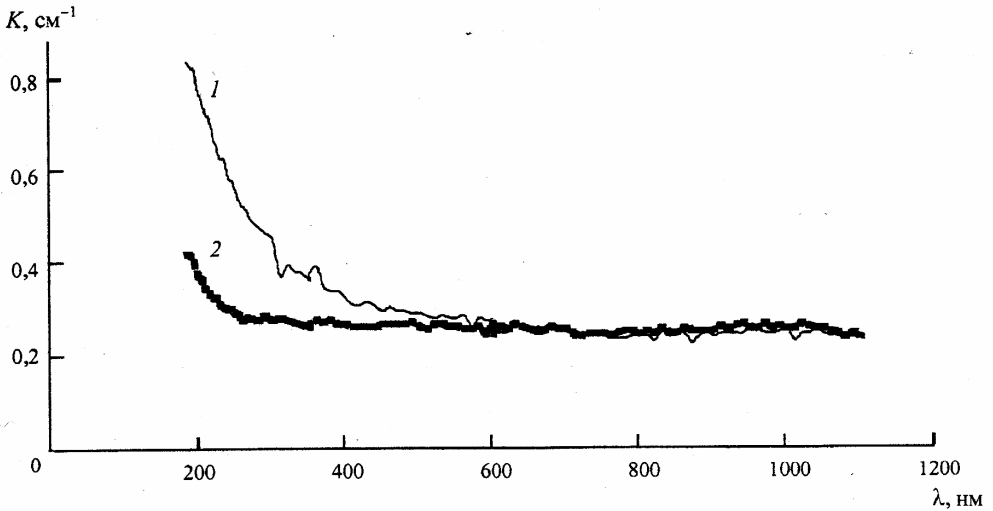


Рис. 2. Спектр оптического поглощения в ультрафиолетовой (1) и видимой (2) областях отожженного кварца.

Одновременное отжигу воздействию электрического поля вызывает уменьшение (по сравнению с отжигом без поля) содержания E-центров в образцах. Причина этого явления не ясна, как, впрочем, и сам механизм сильного возрастания концентрации E-центров в процессе отжига.

Тем не менее с помощью измерения спектров поглощения можно контролировать относительное содержание точечных дефектов непримесной природы.

На основании полученных выше результатов можно прийти к следующим выводам:

1) электроочистка представляет собой сложное явление, приводящее к структурным изменениям кварца, связанным как с точечными дефектами (примесными и собственными), так и с линейными (дислокации) и трехмерными (неструктурная примесь). Она не сводится только к выносу щелочных ионов;

2) отжиг вызывает не только исчезновение каналов травления на дислокациях (полезное воздействие), но и сегрегацию неструктурной примеси, и увеличение количества E-центров (вредное воздействие);

3) наложение электрического поля при высокой температуре приводит к удалению из кварца высокоподвижных примесей, улучшению его механических характеристик и устраняет или ослабляет некоторые вредные последствия воздействия высокотемпературного отжига.

Влияние электроочистки на характеристики кварцевых резонаторов. Рассмотрим теперь, как отразятся обсуждавшиеся выше изменения свойств и дефектности кварцевых элементов на характеристиках резонаторов. Исчезновение каналов травления под действием очистки является одним из главных полезных следствий электроочистки, так как дает возможность изготавливать очень тонкие кварцевые элементы. Кроме того, уменьшение плотности линейных дефектов повышает устойчивость температурно-частотных характеристик

при воздействии γ -облучения [2]. Однако использовать просто отжиг для этих целей нельзя. В отсутствие параллельного воздействия электрического поля при отжиге возрастает количество Е-центров и снижается микротвердость. Первое должно привести к увеличению внутреннего трения на точечных дефектах и, следовательно, к уменьшению добротности; второе – к возникновению больших механических напряжений при дальнейшей обработке кристалла. Восстановление в процессе эксплуатации изначально присущих кристаллу свойств, т.е. переход к состоянию термодинамического равновесия, вызовет систематическое изменение частоты кварцевого резонатора во времени, называемое старением [2].

Вынос щелочных ионов, происходящий под воздействием электрического поля, дает главный вклад в изменение свойств кварцевых элементов, происходящее при очистке. Прежде всего структурные примеси в кварце являются одним из важных источников потери энергии. Замена Na^+ и Li^+ на H^+ должна уменьшить диэлектрические потери в очищенном кварце, так как именно изменение положения щелочных катионов в высокочастотном электрическом поле в пределах эквивалентных позиций вызывает пики диэлектрических потерь [13]. Ионы H^+ более прочно связаны в структуре (образуя с кислородом группы OH), что снижает диэлектрические потери, связанные с миграцией примесных ионов по структурным каналам. По той же причине становятся меньше и механические потери на внутреннее трение. Обнаруженный рост прочности при электроочистке также должен уменьшать внутреннее трение. Кроме того, влияние электрического поля нивелирует некоторые отрицательные последствия отжига: оно препятствует увеличению количества Е-центров и понижению микротвердости.

Необходимо еще добавить, что структурные изменения, происходящие при диффузии примесей к дислокациям и на поверхность пьезоэлемента в процессе его работы, служат причиной старения кварцевых резонаторов. Следовательно, электроочистка должна уменьшать величину старения пьезоэлементов.

Таким образом, хотя уже при отжиге может быть достигнута одна из основных целей электроочистки – ликвидация каналов травления, воздействие электрического поля необходимо для восстановления и улучшения электромеханических характеристик кварцевых элементов, таких как добротность, низкое старение и температурный коэффициент частоты. Однако электротермическая обработка кварца приводит и к определенным нежелательным эффектам – освобождению дислокаций от примесей, сегрегации неструктурной примеси, переходу части интерстициального алюминия в решеточные позиции, увеличению количества Е-центров, что, в свою очередь, вызывает ухудшение добротности. Но, по-видимому, положительное воздействие электроочистки на технологические свойства кварцевых пьезоэлементов преобладает над отрицательным.

Исходя из полученных результатов, можно сформулировать следующие рекомендации: в качестве контроля за удалением щелочных ионов из центральной зоны кварцевого блока (а следовательно, уменьшением старения и диэлектрических потерь) может быть использовано измерение электропроводности; для контроля за механическими характеристиками достаточно измерения микротвердости, для ликвидации каналов травления – воздействия высокотемпературного отжига.

Summary

Zaitseva V. V., Punin Yu. O. Electrocleaning of synthetic quartz.

The paper is devoted to electrocleaning and to its influence on the properties of synthetic piezooptic quartz. Radiation stability, mechanical properties, absorption spectra in ultraviolet and visible regions, electroconductivity and etching in HF were investigated. It has been established that the changes in the properties resulted from annealing and electrocleaning cannot be explained only by alkali ions subtraction under the influence of an electrical field. Hence, the process of electrocleaning is of a more complicated character. The investigated properties are recommended to be used as criteria of quartz quality.

Литература

1. *Synthetic quartz crystal* – Specification and guide to the use: International Standart. Second ed. 1993.
2. Смагин А. Г. Прецизионные кварцевые резонаторы. М., 1964.
3. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. М., 1965.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела/ Пер. с англ. А. А. Гусева и А. В. Пахнева; Под ред. А. А. Гусева. М., 1978.
5. Орлинская О. В., Соболев В. В., Чернай А. В. Термоэлектрическая обработка минералов и горных пород. Днепропетровск, 1999.
6. Хаджи В. Е., Цинобер Л. И., Штеренлих Л. М. и др. Синтез минералов: В 2 т. М., 1987. Т. 1.
7. Цинзерлинг Е. В. Искусственное двойникование кварца. М., 1961.
8. Wenden H. E. Ionisdiffusion and the properties of quartz // Amer. Mineralogist. 1957. Vol. 42.
9. Ильинский Г. А. Определение микротвердости минералов методом вдавливания. Л., 1963.
10. Паномарева В. А. Исследование и разработка процессов полировки кварца абразивными суспензиями, содержащими ПАВ, для фотолитографического производства камертонных кварцевых резонаторов: Канд. дис. М., 1986.
11. Буканов В. В. Горный хрусталь приполярного Урала. Л., 1974.
12. Arnold G. W. Defects in natural and synthetic quartz // J. Phys. Chem. Solids. 1960. Vol. 13.
13. Toulouset J., Nowik A. S. Dielectrik loss of quartz crystals electrodiffused with either Na or Li // Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 46, N 11.

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2004 г.