

# Преобразование точечных дефектов при электролитических процессах в кварце

А. Б. Дубовский

---

Присутствие ассоциатов точечных дефектов с примесными ионами  $Al^{3+}$  и  $Na^+$  –  $(Al_{Si}^{\prime}, Na_i^{\bullet})^x$ , образованных в процессе роста кристаллов, существенно снижает не только их радиационную стойкость, но и долговременную стабильность электрических и оптических параметров. На основании изучения зарядовых состояний точечных дефектов и их ассоциатов выявлено, что под влиянием внешних воздействий (ионизирующие излучения, термохимическая обработка, электролиз в вакууме и воздушной среде) исходные ассоциаты  $(Al_{Si}^{\prime}, Na_i^{\bullet})^x$  в кристаллах кварца в зависимости от условий преобразуются в новые с изменением зарядовых состояний:  $(Al_{Si}^{\prime}, Na_i^{\bullet})^x \rightarrow (Al_{Si}^{\prime}, h^{\bullet})^x + (Na_i^{\bullet}, e^{\prime})^x$  (электролиз в вакууме) с образованием интенсивной дымчатой окраски и  $(Al_{Si}^{\prime}, Na_i^{\bullet})^x + H_i^{\bullet} \rightarrow (Al_{Si}^{\prime}, H_i^{\bullet})^x + Na_i^{\bullet} \rightarrow (Al_{Si}^{\prime}, H_i^{\bullet})^x$  (электролиз на воздухе) с повышением химической стойкости. Однако возникающая при электролизе (в воздушной атмосфере или в вакууме) поляризация жидких коллоидных включений формирует термоэлектрические состояния, которые снижают его эффективность. Показано, что ионизирующее облучение активирует обе схемы изменения зарядовых состояний в кварце, что приводит к уменьшению оптического пропускания, снижению долговременной стабильности и повышению хрупкости кристаллов. Установлено, что наиболее перспективным с точки зрения практического применения является высокотемпературный электролиз на воздухе, который повышает стабильность радиочастотных характеристик кварцевых резонаторов и устойчивость оптических параметров к воздействию ионизирующего излучения и таким образом приближает синтетический кварц к лучшим сортам природного кварца.

---

## Введение

Синтетические кристаллы кварца, выращенные гидротермальным методом, в основном отличаются от природных кристаллов временем, которое было затрачено на их образование. Ускорение процессов выращивания накладывает дополнительные условия, связанные с выбором температуры процесса, направлением роста кристалла и составом исходного материала переработки (природный кварц низкого качества). Выращивание происходит на пластины (заправки) типовых размеров с плоскостью, ориентированной перпендикулярно главной оси кристалла (оптическая ось — направление  $\langle 0001 \rangle$ ), а в природе кварц растет в направлении грани ромбоэдров  $\{hh0l\}$ .

В процессе роста кварц захватывает примеси алюминия, щелочных металлов (Na, Li), а также молекулы воды и OH-группы. При вхождении ионы  $Al^{3+}$  изоморфно замещают ионы  $Si^{4+}$  ( $Al_{Si}^{\prime}$ ), при этом

компенсация заряда осуществляется щелочными ионами (чаще  $Na_i^{\bullet}$ ), которые располагаются в междоузлиях, с образованием центра  $(Al_{Si}^{\prime}, Na_i^{\bullet})^x$ . Междоузельные пустоты в кварце образуют каналы диаметром более 1 Å, направленные вдоль оси  $c$ , по которым щелочные или водородные ионы могут перемещаться на большие расстояния. Многие релаксационные процессы, такие как диэлектрические и механические потери, обусловлены смещением щелочных ионов вдоль этих каналов. Стабилизация ионов в положениях равновесия позволит существенно улучшить технические параметры изделий на основе кварца (в частности, повысить долговременную стабильность кварцевых резонаторов).

Для создания высокостабильных резонаторов нового поколения необходимы кварцевые пьезоэлементы, обладающие высокими значениями добротности  $Q$  (низким механическим трением) и долговременной стабильности электрических пара-

метров [1, 2]. Этим требованиям отвечают высшие сорта природного кварца и синтетические кристаллы после процесса “старения”, в частности, после электротермического воздействия (электроочистка, электролиз) [3, 4]. Поскольку запасы природного кварца высокого качества имеют очень ограниченные объемы, то технология электротермической обработки становится определяющей при изготовлении новых видов резонаторов.

В последнее время было обнаружено, что электротермическая обработка кварца приводит к уменьшению плотности каналов травления. Поэтому электротермическая обработка — важный этап в послеростовом обогащении кварца с целью повышения его устойчивости к селективному химическому травлению [5, 6]. Дислокации в кварце приводят не только к протравливанию кварцевых пластин при химическом воздействии (ямки травления), но и к формированию внутренних механических напряжений в кристалле. При проведении электротермической обработки очень важными параметрами являются качество исходного кварца [7] и выбор оптимальных условий процесса.

Цель данной работы заключается в построении схем, описывающих изменения зарядовых состояний точечных дефектов и их взаимодействие с другими дефектами в зависимости от условий проведения электротермической обработки, способствующей повышению технических характеристик кварца путем целенаправленного изменения его свойств.

### Реальная структура кварца

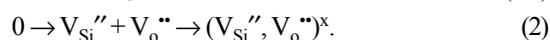
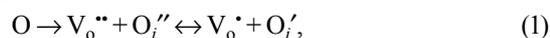
В процессе выращивания кварца отклонение термодинамических параметров от равновесных условий приводит к образованию разнообразных дефектов кристаллической структуры, определяющих его реальную структуру [8].

Методом электронной микроскопии обнаружены жидкие коллоидные включения (ростового раствора  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ) с размерами 20 – 40 нм, которые после тепловых воздействий выше 700 °С образуют крупные сегрегаты 300 – 400 нм [8]. В инфракрасных спектрах пропускания в области 3400  $\text{см}^{-1}$  они проявляются в виде широкой полосы поглощения [9 – 11]. Интенсивность данной полосы связывают со значением добротности кварца (величины механического трения, акустических потерь).

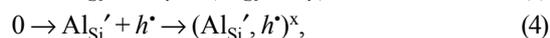
В синтетическом кварце в зависимости от качества затравки (содержание дислокаций, нарушенная поверхность, выпадение  $\text{SiO}_2$  при вводе в режим) могут присутствовать краевые и винтовые (15% от общего количества) дислокации. Их плотность

будет составлять для стандартных видов кварца порядка 300 – 600 шт./ $\text{см}^2$ . Скопления дислокаций образуют оптические неоднородности (свилы). Кроме того, дислокации, захватившие большое количество точечных дефектов, будут снижать химическую стойкость кварца и способствовать появлению каналов травления, их концентрация обычно в 5 – 7 раз меньше общей концентрации дислокаций [8].

В кварце могут образовываться разнообразные точечные дефекты и их ассоциаты [9 – 11]. По спектрам оптического пропускания и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) можно определить кислородные вакансии  $V_o^{\bullet\bullet}$ ,  $V_o^{\bullet}$  и  $V_o^x$  ( $E_1$ -центр), междоузельный кислород  $O_i''$ ,  $O_i'$  ( $E_4$ -центр), дивакансии ( $V_{Si}''$ ,  $V_o^{\bullet\bullet}$ ) $^x$  ( $E_2$ -центр). Точечные дефекты и их ассоциаты могут менять свое зарядовое состояние по реакциям:



В процессе роста происходит неконтролируемое замещение ионами  $\text{Al}^{3+}$  ионов  $\text{Si}^{4+}$  с образованием различных ассоциатов.



Ассоциаты  $(\text{Al}_{Si}', \text{Na}_i^{\bullet})^x$  при внешних воздействиях могут преобразовываться в другие виды, что отражается на температурной зависимости диэлектрических и акустических потерь и оптических спектров [9, 10].

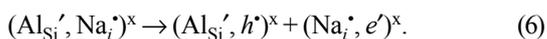
Дымчатая окраска кварца обусловлена ассоциатами  $(\text{Al}_{Si}', h^*)^x$ , что представляет собой захват “дырки” кислородом в тетраэдрическом окружении  $\text{Al}^{3+}$  по реакции (4). Эти ассоциаты образуются в кварце под воздействием ионизирующего излучения (гамма- или рентгеновское излучение) или после электролиза в вакууме. В оптических спектрах с ними связано интенсивное поглощение в области выше 40000  $\text{см}^{-1}$  (250 нм) и полосы в районе 22220  $\text{см}^{-1}$  (450 нм) и 16130  $\text{см}^{-1}$  (620 нм), которые обусловлены переходами между электронными конфигурациями  $(sp_z)^2p_z$  и  $(sp_z)p_z^2$ . В спектрах ЭПР фиксируются переходы со значениями почти аксиального g-тензора (для  $T = 78 \text{ K}$ ):  $g_{xx} = 2,0045$ ;  $g_{yy} = 2,059$ ;  $g_{zz} = 2,0036$ .

После воздействия ионизирующего излучения или электролиза на воздухе будет протекать реакция (5) с образованием ассоциатов  $(Al_{Si}', H_i')^x$ , которые фиксируются по полосам  $3310\text{ см}^{-1}$  и  $3370\text{ см}^{-1}$  в инфракрасном спектре.

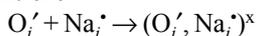
### Электротермическая обработка кристаллов кварца

Процессы твердотельной электролитической диффузии в кварце (электролиз в воздушной среде и в вакууме, термохимические превращения, радиационно-стимулированные процессы) используются в практике получения кристаллов кварца с повышенным значением добротности и радиационной устойчивости. В работах [3 – 6, 12 – 17] детально анализируется процесс твердотельной электролитической диффузии и обсуждаются причины, приводящие к снижению его эффективности.

Электролиз в вакууме ( $13 \cdot 10^{-4} - 13 \cdot 10^{-6}$  Па) при температурах  $600 - 900^\circ\text{C}$  характеризуется реакцией



Распад ассоциата  $(Al_{Si}', Na_i')^x$  приводит к образованию центра дымчатой окраски  $(Al_{Si}', h^*)^x$  и смещению  $(Na_i', e')^x$ , так как реакция  $V_o'' + O_i'' \leftrightarrow V_o' + O_i'$  нарушается за счет образования дырки по реакции (1.1) или электрона по (1.3). Тогда образуется комплекс



или



Дымчатая окраска распространяется от анода к катоду.

Изучение кинетики проводимости при электролизе в вакууме показало, что перенос зарядов носит сложный характер. В начале процесса происходит частичный вынос междуузельных заряженных ионов, обусловленных поверхностными дефектами. Глубина дымчатой окраски зависит от величины внешнего электрического поля, и понижение напряжения приводит к перераспределению электронов в прианодной части и щелочных катионов в прикатодной. С равновесным распределением носителей заряда процесс окрашивания прекращается [16]. В этом случае даже с увеличением температуры сила тока уменьшается и имеет тенденцию слабого падения во времени. Если после электролиза на кварцевые изделия дополнительно воздействовать  $\gamma$ -облучением, то повышается хрупкость, двойникование и снижается долговременная стабильность [17].

Термохимическая обработка кварца, которую проводят в автоклавах при высоких температурах

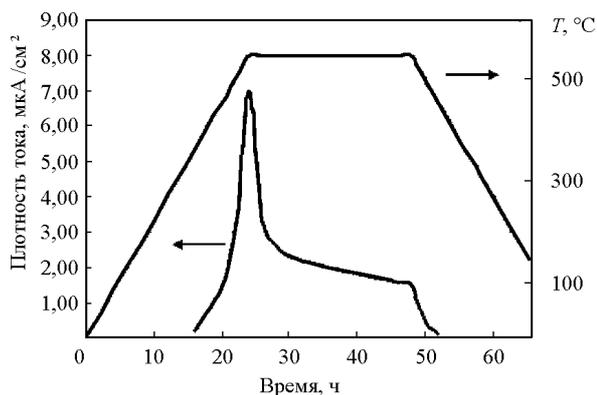


Рис. 1. Температурный режим и значение плотности тока в процессе электролиза [4].

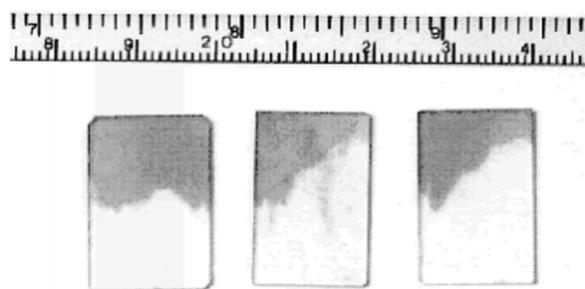
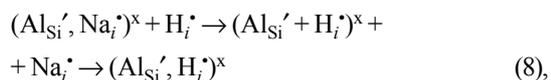


Рис. 2. Границы дымчатой окраски, выявляемые после  $\gamma$ -облучения образцов.

( $T > 830\text{ K}$ ) в водных растворах  $\text{HCl}$ , носит сложный диффузионный характер. В результате протекает реакция



и  $Na_i'$  смещается к собственным дефектам (кислородным вакансиям  $V_o'$ , реакция (7)). При этом происходит ослабление дымчатой окраски во внутренних зонах образцов. Процесс зависит от температуры и времени [17].

Процесс электролиза определяется температурным циклом при наложении постоянного электрического поля, которое при определенных температурах стимулирует диффузию щелочных ионов. Электроочистка кварцевых блоков проводится при температурах  $530 - 550^\circ\text{C}$  в постоянном электрическом поле напряженностью  $1,0 - 1,5\text{ кВ/см}$ . Продолжительность процедуры очистки контролируется по временным зависимостям тока  $I(t)$  (рис. 1), как это было предложено Вигом и Гвалтиери [4]. Эффективность процесса электродиффузии можно определять визуально по движению границы окрашенной области при  $\gamma$ -облучении контрольных образцов (рис. 2).

Постоянство значений тока электроочистки не означает законченности процесса удаления из объема кристалла щелочных ионов, ответственных за временную и радиационно-стимулированную нестабильность характеристик кварца. Причиной наблюдаемого уменьшения тока в кварце под действием электрического поля при высокой температуре является формирование макроскопической поляризации. Поляризация возникает за счет модификации точечных дефектов по реакции (8) с образованием пространственного заряда в прикатодной области в результате электродиффузии щелочных ионов от анода к катоду.

Существенное снижение плотности каналов травления — трудная задача в технологии электролиза. Влияние химического состава электродов на эффективность электролитического процесса на воздухе и уменьшение плотности каналов травления отмечалось в работах [5, 6]. Во всех вариантах имеет место реакция (8). Однако ионы Ag и Au диффундируют в пластины кварца при температурах их термической активации, в то время как ион Pt<sup>4+</sup> не может проникнуть в кварц. При использовании Pt-электродов происходит интенсивная замена щелочных ионов на ионы водорода с образованием OH-групп, которые устойчивы к воздействию кислотных травителей. Такие связи кислорода с ионом водорода возникают в ближайшем окружении Al<sup>3+</sup>, когда нарушается структурная связь двух катионов. В этом случае кислород взаимодействует с междоузельным ионом (в частности, с H<sub>i</sub><sup>+</sup>).

Образование водорода происходит при разложении молекул воды по реакции H<sub>2</sub>O(г) ⇒ 2H<sup>+</sup> +

+ 1/2 O<sub>2</sub>(г) + 2e'. Обменная диффузия H<sub>i</sub><sup>+</sup> → Na<sub>i</sub><sup>+</sup> (Li<sub>i</sub><sup>+</sup>) приводит к необратимому уменьшению плотности каналов травления в кварце. В результате процесса электроочистки с использованием платиновых электродов получают кристаллы, устойчивые к селективному травлению. По такой технологии можно уменьшить плотность каналов травления со 150–200 см<sup>-2</sup> до 0,5 см<sup>-2</sup> (табл. 1). В случае Ag и Au электродов нулевая плотность каналов травления, достигнутая при электроочистке и подтвержденная прямыми измерениями после травления в HF, сохраняется лишь до воздействия азотной, серной и других кислот, не содержащих фтористого компонента. После такого воздействия повторное травление кварцевых пластин в средах, содержащих HF, вновь проявляет каналы травления, концентрация которых возрастает при увеличении времени пребывания пластин в кислоте без фтористого компонента.

Параметры кварца, прошедшего электролиз на воздухе, определяют в соответствии с требованиями международного стандарта МЭК 758. Добротности кварца измеряют по коэффициентам ИК-поглощения (α) на нескольких волновых числах (3585, 3500 и 3410 см<sup>-1</sup>). При оптимальных электрических, температурных и временных параметрах процесса электролиза с учетом размеров кварцевых изделий и качества исходного сырья (в отдельных случаях требуется двукратная очистка) можно существенно повысить качество кварца (табл. 2). Сравнение характеристик исходного и обогащенного кварца для двух кристаллов 25 и 34 различного качества показывает значительное улучшение параметров кристалла после применения электролиза. Также электролиз на воздухе повышает технические параметры резонаторов, изготовленных по современным технологиям. Существенное влияние проводимого послерезонаторного обогащения находит свое отражение в изменении добротности и ухода частот после внешних воздействий кварцевых прецизионных термостатированных резонаторов на частоту 5 МГц (5-я мода колебаний), что показано в табл. 3.

Электролитическая обработка существенно повышает стабильность синтетического кварца к

Таблица 1

Плотность каналов травления после выдержки в кислотах		
Электроды при электроочистке	Плотность каналов травления после электроочистки (п.к.т), см <sup>-2</sup>	
	До воздействия "царской водки"	После воздействия "царской водки"
Pt	0	0
Ag	0	7
Au	0	9

Таблица 2

Технические параметры кварца по требованиям МЭК 758

№ кристалла	Коэффициент ИК-поглощения			п.к.т., см <sup>-2</sup>	Сорт по МЭК 758		
	α <sub>3585</sub>	α <sub>3500</sub>	α <sub>3410</sub>		По α	Q, 10 <sup>6</sup>	по п.к.т.
I 25	0,619	0,058	0,100	32	C	1,8	3
	0,016	0,026	0,080				
II 34	0,061	0,054	0,110	112	C	1,8	4
	0,05	0,043	0,100				

Примечание. 25, 34 — исходный образец; 25-э, 34-э — после электролиза, п.к.т. — ???

Сравнительные данные по радиационно–стимулированному изменению параметров резонаторов

Характеристика резонаторов	Добротность, $Q$ , $10^6$			Относительный уход частоты $\Delta f/f_0$ , $10^{-8}$		
	Непосредственно после изготовления (облучения)	Через 6 месяцев	Через 2,5 года	Непосредственно после изготовления (облучения)	Через 6 месяцев	Через 2,5 года
Резонаторы из синтетического кварца						
Необлученные	2,25	2,20	2,27	0	+30,0	+137,0
После облучения ( $\gamma = 10^5$ Р)	1,80	2,20	2,28	+68,5	+23,0	+6,0
Резонаторы из синтетического кварца после электролиза на воздухе						
Необлученные	2,51	2,55	2,50	+0,5	+0,8	+1,5
После облучения ( $\gamma = 10^5$ Р)	2,50	2,48	2,58	+0,6	+0,5	+1,2

внешним воздействиям и приближает его по многим параметрам к природному кварцу. Электролиз заметно повышает добротность резонаторов, снижает относительное изменение частоты во времени (долговременное старение) и радиационно-стимулированный уход частоты. Для кварцевых пластин, прошедших электролиз, этот эффект сохраняется в течение длительного времени: добротность за 2,5 года снижается примерно на 10%, значение относительного ухода частоты  $\Delta f/f_0$  увеличивается более чем в 5 раз. Повышается и устойчивость характеристик к воздействию  $\gamma$ -излучения. Наблюдаемое старение резонаторов определяется величиной их добротности до электролиза, что, вероятно, связано с влиянием поляризации жидких коллоидных включений и образованием термоэлектрических состояний. Стабильность кварца должна определяться только процессами переноса заряда, исключая процессы релаксационной поляризации, которые приводят к термоэлектрическому состоянию с большими  $\tau$ .

Таким образом, величина долговременного старения зависит от исходного качества кварца и от условий электролиза. При оптимальных режимах электролиза можно достичь полного приближения по свойствам к природным кристаллам.

### Заключение

Изучение процесса преобразования зарядовых состояний точечных дефектов и изменения строения ассоциатов показывает, что среди разнообразных методов внешнего воздействия на кварц (ионизирующие излучения, термохимическая обработка, электролиз в вакууме и в воздушной среде) наиболее важным для практического применения является высокотемпературный электролиз на воздухе. В результате этого процесса происходит частичный вынос из объема кристалла примесных щелочных ионов и их замена ионами водорода. Такая замена

приводит к существенному повышению химической стойкости, стабильности радиочастотных характеристик резонаторов и устойчивости оптических параметров к воздействию ионизирующего излучения.

### Литература

1. Brice J.C. Crystals for Quartz resonators. Rev. Mod. Phys., 1985, v. 57, no. 1, p. 105 – 146.
2. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. М.: Энергия, 1970, 488 с.
3. Martin J. J. Electrodiffusion (sweeping) of ions in quartz — a review. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. and Freq. Control., 1988, v. 35, no. 3, p. 288.
4. Gualtieri J. G., Vig J. R. Sweeping and irradiation studies in quartz. Proc. 38<sup>th</sup> ASFC, 1984, p. 42.
5. Gualtieri J. G. The influence of temperature and electric field on the etch channel density in swept cultured quartz. Proc. 39<sup>th</sup> ASFC, 1985, p. 247.
6. Asahara J., Nagai K., Hamaguchi K., Sone H., Taki S. An analytical study of electrodiffusion (sweeping) of synthetic quartz crystals. Proc. 45<sup>th</sup> ASFC, 1991, p. 9.
7. Dorogovin B. A., Doubovski A. B., Kolodieva S. V. The necessity of a search of quartz quality objective determination methods. Proc. IFCS, 1998, p. 806.
8. Самойлович М.И. Хаджи В.И., Цинобер Л.И., Гордиенко Л.А. Реальная структура синтетического кварца. Синтез минералов. Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 2000, с. 265.
9. Самойлович М.И. Хаджи В.И., Цинобер Л.И. Точечные дефекты синтетического кварца. Синтез минералов. Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 2000, с. 322.
10. Семенов К.П. Оптические, акустические и диэлектрические активные дефектные центры кристаллов кварца, синтезированных в различных условиях. Синтез минералов. Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 2000, с. 352.
11. Физические исследования кварца. М.: Недра, 1975, 65 с.
12. Дороговин Б. А., Дубовский А. Б., Колодиева С. В., Орлов О. М. Послеростовое обогащение кристаллов

- кварца. Синтез минералов. Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 2000, с. 393.
13. Kahan A., Lipson H. G. Defect centers in irradiated and swept quartz. Proc. 39<sup>th</sup> AFCS, 1985, p. 255.
  14. Gualtieri J. G., Lareaw R. T., Eskart D. W. Electrode effects in the sweeping of alpha quartz. Trans. Ultrason., Ferroelect. and Freq. Control., 1990, v. 37, no. 5, p. 393.
  15. Armington A. F., Balascio J. F. The growth of high purity, low dislocation quartz. 38<sup>th</sup> AFCS, 1984, p. 3.
  16. Колодиева С.В., Фотченков А.А., ТашкерЛ.Н., Хетчиков Л.Н. Об электролизе кристаллов природного кварца. Записки Всесоюз. минер. об-ва, 1971, т. 2, с. 216.
  17. Самойлович М.И. Хаджи В.И., Цинобер Л.И., Колодиева С.В. Диэлектрические, механические и оптические свойства синтетического кварца. Синтез минералов. Т. 1. Александров: ВНИИСИМС, 2000, с. 370.

*Дубовский Александр Борисович — Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья (г. Александров, Владимирской обл.), кандидат геолого-минералогических наук, заведующий отделом физических исследований. Специалист в области кристаллофизики, физики твердого тела, химии твердого тела.*