

УДК 538.955

**А.Б. Брик, А.Л. Лариков**

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеново НАН Украины  
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34  
E-mail: larikov@igmof.gov.ua

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОКЛАСТЕРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КВАРЦЕВОГО ПЬЕЗОСЫРЬЯ

---

Впервые описана новая методика определения качества кварцевого сырья, которое используется для изготовления кварцевых пьезорезонаторов. Методика основана на определении отклика сигналов электронного парамагнитного резонанса алюминийсодержащих нанокластеров на внешние электрополевые воздействия. Описаны результаты определения внутренних хаотически ориентированных электрических полей в кварцевых резонаторах разного качества. Показано, что средняя величина внутренних электрических полей, обусловленных дефектами кристаллической решетки кварца,  $E_{cp}$ , определенная с помощью разработанной нами методики, уменьшается по мере увеличения добротности кварцевых резонаторов. Проведена теоретическая интерпретация полученных экспериментальных результатов, а также дано объяснение причин, которые обуславливают связь величины  $E_{cp}$  и добротности кварцевых резонаторов.

**Введение.** Природный кварц, являясь одним из наиболее распространенных минералов, остается в центре внимания современных минералогических исследований. В последнее время кварцевое сырье высокой чистоты пользуется повышенным спросом для производства оптоволоконных кабелей из кварцевого стекла. Кроме того, кварцевое сырье необходимо для изготовления кремниевых элементов для солнечных батарей, применение которых стремительно увеличивается в связи с растущей потребностью в альтернативных источниках энергии. Велик также интерес к кварцу как материалу для изготовления широко применяемых в электронике изделий из пьезокварца. Кварцевые пьезорезонаторы, используемые, в частности для стабилизации частоты, являются неотъемлемой частью практически всех радиоэлектронных устройств.

В Украине, которая нуждается в кварцевом сырье, в настоящее время почти не ведется его добыча. В связи с необходимостью импорта соответствующие предприятия либо прекратили, либо сократили производство изделий, использующих такое сырье [7]. Однако

это не означает, что такого сырья в Украине нет. Наиболее известный и исследованный потенциальный источник кварцевого сырья, в том числе пьезокварца — Волыньское месторождение кварцевых пегматитов. Кроме того, имеются перспективные рудопрооявления жильного кварца, приуроченные к Северо-Западному, Среднеприднепровскому и Приазовскому районам Украинского щита, а также к Донецкой складчатой области [7].

В то время как потребность в кварцевом сырье высокой чистоты в последние годы непрерывно растет, потребление природного пьезокварцевого сырья сократилось. Это вызвано прогрессом в области синтеза кварцевых кристаллов. Современные методы позволяют синтезировать кристаллы кварца, соответствующие требованиям при производстве компьютеров, устройств мобильной связи, GPS-навигации и др. Однако методики синтеза кристаллов кварца, которые по сути копируют процессы роста в природных условиях, обладают рядом недостатков. Человек не может соперничать с Природой в длительности процессов роста кристаллов кварца, его остывания и последующего радиационного воздействия. Синтетические кристаллы уступают многим

© А.Б. БРИК, А.Л. ЛАРИКОВ, 2012

природным кристаллам в равномерности распределения примесей, концентрации дислокаций, а также в стабильности параметров при радиационных воздействиях. Природные кристаллы кварца незаменимы при изготовлении высокоточного оборудования, предназначенного для непрерывной работы длительное время и в экстремальных условиях, в том числе в космических. Иногда возникает необходимость в изготовлении изделий большого размера, что возможно только с применением природных кристаллов кварца.

В связи с жесткостью современных требований к пьезокварцевому сырью, помимо поиска и разведки месторождений кварца, особое значение приобретает разработка методов определения и контроля физических характеристик кварца. Одна из наиболее важных характеристик кварца — степень совершенства его кристаллической решетки, определяющая добротность и стабильность пьезоэлектрических резонаторов. Существуют разные способы определения степени совершенства кварца, используемого для изготовления пьезорезонаторов и установления связи различных нарушений структуры с качеством кварцевых резонаторов [4, 5]. Однако все описанные в литературе способы дают информацию на макроскопическом уровне [4, 5]. Дальнейший прогресс в этой области исследований связан с получением информации об особенностях структуры кварца на уровне наноразмерных систем, входящих в его структуру.

**Цель работы** — описание нового разработанного нами подхода к определению степени совершенства структуры кварцевого сырья. При этом зондом, с помощью которого мы получаем информацию о качестве кварца, служат алюминийсодержащие нанокластеры, которые практически всегда присутствуют во всех кристаллах природного и синтетического кварца.

**Структура и свойства алюминийсодержащих нанокластеров в кварце.** Практически во всех образцах природного и синтетического кварца имеет место изоморфное замещение  $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ . Роль компенсатора электрического заряда при таком изоморфизме играют, как правило, ионы щелочных металлов, локализуемые вблизи примесного  $[AlO_4]$ -тетраэдра. Особенности локальной структуры рассматриваемого алюминийсодержащего нанокластера представлены на рис. 1. Под действием

гамма или рентгеновского квантов происходит потеря электрона на одном из двух эквивалентных ионов кислорода  $[AlO_4]$ -тетраэдра (ионы 1 и 2 на рис. 1), имеющих несколько большую длину связи с катионом по сравнению с двумя другими ионами кислорода [8]. Свойства этого алюминийсодержащего нанокластера определяются в основном девятью ионами, представленными на рис. 1. Ион кислорода  $O^-$ , на котором локализована парамагнитная дырка, обладает магнитным дипольным моментом, спин которого  $S = 1/2$ . Соответственно, данный ион является парамагнитным центром и может быть зафиксирован методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Кроме того, рассматриваемые ион  $O^-$  и ион  $Al^{3+}$ , локализованный в центре  $[AlO_4]$ -тетраэдра (рис. 1), формируют электрический диполь  $\vec{d}$ , величина которого равна примерно 1,5 Дебай [3, 6]. Наиболее важной особенностью рассматриваемого нанокластера является то, что парамагнитная дырка может совершать туннельное движение между эквивалентными ионами кислорода 1 и 2, что соответствует реориентации электрического диполя. Таким образом, электрический диполь  $\vec{d}$ , сформированный ионами  $O^-$  и  $Al^{3+}$ , может принимать в структуре кварца две разные ориентации  $\vec{d}_1$  и  $\vec{d}_2$ , соответствующие

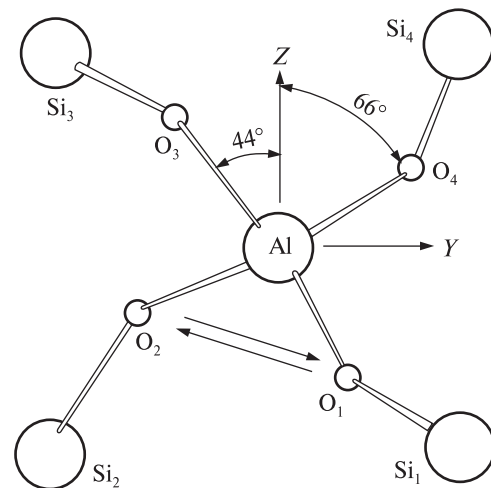


Рис. 1. Структура алюминийсодержащего нанокластера, локализованного в кристаллической решетке кварца. Стрелками показано направление туннельного движения парамагнитной дырки между ионами кислорода 1 и 2

Fig. 1. The structure of the aluminum-containing nanoclusters localized in the crystal lattice of quartz. The arrows indicate the direction of the tunneling motion of a hole between the paramagnetic oxygen ions 1 and 2

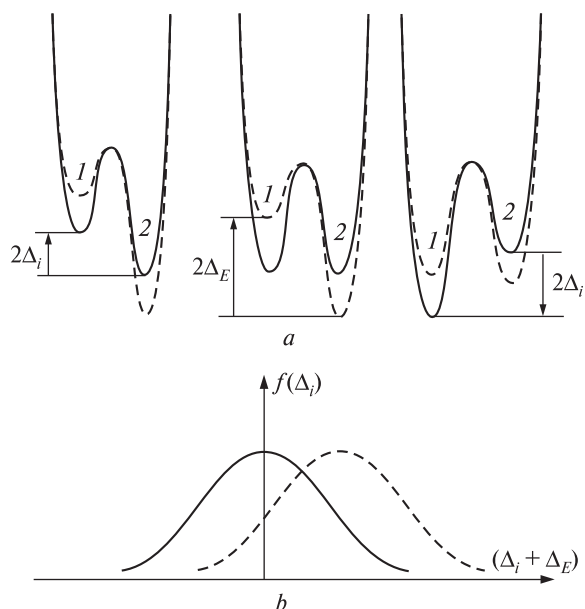


Рис. 2. Двухямные потенциалы, соответствующие локализации дырки в позициях 1 и 2 (а) и функция искажения этих потенциалов (б). Пунктирными линиями показаны двухямные потенциалы и функция распределения при наличии внешнего электрического поля

Fig. 2. Double-well potentials corresponding to the localization of holes at positions 1 and 2 (a) and the distortion function of these potentials (b). The dashed lines show double-well potentials and the distribution function in the presence of an external electric field

локализации парамагнитной дырки на ионах кислорода  $O_1$  и  $O_2$  (рис. 1). Поскольку этот нанокластер обладает одновременно как электрическим, так и магнитным дипольным моментом, то это открывает возможности для взаимосвязанного управления его свойствами как электрическим, так и магнитным полем [1–3, 6].

Благодаря уникальным свойствам алюминийсодержащего нанокластера его можно ис-

**Характеристики исследованных образцов кварцевых резонаторов**

**The characteristics of the quartz resonators samples**

| Номер образца | Качество резонатора | Ориентация внешнего поля | $\vec{E}_{\text{ср}}$ , кВ/см |
|---------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1             | Высокое             | $E \parallel L_3$        | $12 \pm 1$                    |
| 2             | "                   | $E \parallel L_2$        | $10 \pm 1$                    |
| 3             | Среднее             | $E \parallel L_3$        | $45 \pm 2$                    |
| 4             | "                   | $E \parallel L_2$        | $40 \pm 2$                    |
| 5             | Низкое              | $E \parallel L_3$        | $150 \pm 5$                   |
| 6             | "                   | $E \parallel L_2$        | $140 \pm 5$                   |

пользовать для получения информации о степени совершенства кристаллической структуры кристаллов кварца. Сущность состоит в следующем. В кварце всегда имеются внутренние хаотически ориентированные поля  $E_i$ , обусловленные различными дефектами структуры. Эти поля приводят к снятию ориентационного вырождения диполей  $\vec{d}_1$  и  $\vec{d}_2$ , при этом штарковский зазор для  $i$ -того тетраэдра  $[AlO_4]$ , на который действует поле  $E_i$ , равен  $2\Delta_i = (\vec{d}_1 - \vec{d}_2) \cdot \vec{E}_i$ . Функцию распределения этих искажений можно аппроксимировать выражением [1]:

$$f(\Delta_i) = (\sqrt{\pi}\Delta_0)^{-1} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\Delta_i}{\Delta_0}\right)^2\right]. \quad (1)$$

Ширина этой функции  $\Delta_0$  служит мерой интегральной дефектности кристаллов кварца.

При отсутствии внешнего электрического поля  $E$  благодаря симметричности искажений двухямных потенциалов, в которых может быть локализована парамагнитная дырка (рис. 2), амплитудная интенсивность сигналов ЭПР от дырок, локализованных в позициях 1 и 2 (которые обозначены  $V_1$  и  $V_2$  соответственно), будет одинаковой. Внешнее поле  $E$ , приложенное к исследуемому образцу, приводит к дополнительному штарковскому расщеплению  $2\Delta_E = (\vec{d}_1 - \vec{d}_2) \cdot \vec{E}_i$ , которое одинаково для всех  $[AlO_4]$ -тетраэдров, и к сдвигу функции искажения двухямных потенциалов (рис. 2). При этом число дырок, локализованных в позициях 1 и 2 в соответствии со статистикой Больцмана, будет не одинаковым, что ведет к перераспределению парамагнитных дырок в позициях ионов кислорода  $O_1$  и  $O_2$  (рис. 1). В результате интенсивности сигналов ЭПР от дырок, локализованных в позициях 1 и 2, будут не одинаковы —  $V_1 \neq V_2$ . Для  $V_1$  и  $V_2$  при воздействии на образец внешнего электрического поля в соответствии с [1] можно записать:

$$V_{1,2} = N \frac{thK_2}{\sqrt{\pi}\Delta_0} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-\left(\frac{\Delta_i}{\Delta_0}\right)^2\right] \exp[\pm(K_i + K_1)]}{\exp(K_i + K_1) + \exp(-K_i - K_1)} d\Delta_i, \quad (2)$$

где  $thK_2$  — гиперболический тангенс величины  $K_2$ , которая определяется соотношением зее-

мановской энергии магнитных диполей во внешнем магнитном поле  $H$  и энергии тепловых колебаний ионов, формирующих кристаллическую решетку кварца,  $K_2 = g\beta H/2kT$ . Величины  $K_i$  и  $K_1$  определяют соотношение штарковских энергий рассматриваемого нанокластера в поле дефектов и внешнего поля и энергии тепловых колебаний решетки  $K_i = \Delta_i/kT$ ,  $K_1 = \Delta_E/kT$ . Индексы ( $\pm$ ) в (2) соответствуют сигналам ЭПР  $V_1$  и  $V_2$ , которые обусловлены парамагнитными дырками, локализованными на ионах кислорода  $O_1$  и  $O_2$  (рис. 1). Как видно из выражения (2), изменение интенсивности сигналов ЭПР  $V_1$  и  $V_2$  при фиксированном внешнем поле  $E$  существенно зависит от величины  $\Delta_0$ , являющейся мерой интегральной дефектности кристаллов кварца.

**Образцы и методика измерений.** Разработанная нами методика, которая позволяет определять степень совершенства кристаллической решетки кварца, основана на влиянии внутренних хаотически ориентированных электрических полей, обусловленных дефектами структуры, на величину отклика сигналов ЭПР кварца на внешние воздействия. В качестве внешнего воздействия использовалось постоянное электрическое поле, а модельных образцов — синтетический кварц, выращенный при разных условиях [4, 5]. Однако разработанная методика позволяет исследовать и природные кристаллы кварца, обладающие более широким диапазоном значений внутренних кристаллических полей.

Изученные экспериментально образцы представляли собой пластинки кварца, используемые в промышленности для изготовления кварцевых резонаторов [4, 5]. Пластинки имели толщину 1,5, ширину 4–5 и длину 10–15 мм. Полированные боковые поверхности пластинок шлифовали корундовым абразивом 10 мкм, после чего на них наносили графитовые электроды для приложения внешнего электрического поля [6]. Некоторые сведения об исследованных образцах представлены в таблице. Предварительную оценку качества кварцевых резонаторов (таблица) проводили по методикам, описанным в [5]. По признаку добротности исследованные образцы представляют весь диапазон материалов, используемых для производства кварцевых резонаторов. Так, образцы высокого качества на основной частоте 1 МГц имеют добротность  $5\text{--}6 \cdot 10^6$ , среднего —  $2\text{--}3 \cdot 10^6$ , низкого —  $0,2\text{--}0,8 \cdot 10^6$ .

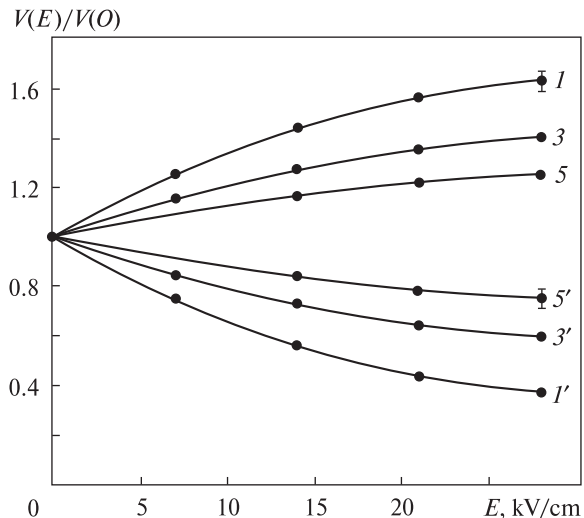


Рис. 3. Зависимости интенсивности сигналов ЭПР от напряженности внешнего электрического поля. Точки — эксперимент, сплошные линии — теория в соответствии с формулой (2). Кривые, соответствующие увеличению (1, 3, 5) и уменьшению (1', 3', 5') интенсивности сигналов ЭПР при воздействии постоянным электрическим полем, относятся к образцам 1, 3, 5 из таблицы

Fig. 3. Depending on the intensity of EPR signals from the external electric field. Points — experiment, solid lines — theory in accordance with the formula (2). Curves corresponding to the increase (1, 3, 5) and reduction (1', 3', 5') of the EPR signals by a constant electric field, are for samples 1, 3 and 5 from Table

Измерения проведены методом ЭПР при  $T = 4,2$  К. При этом регистрировали изменения интенсивности сигналов ЭПР алюминийсодержащих нанокластеров, вызванные внешним электрическим полем, прикладываемым к образцу в процессе регистрации сигналов ЭПР. Электрическое поле прикладывали либо вдоль оси третьего порядка кристалла  $E \parallel L_3$ , либо вдоль оси второго порядка (таблица, колонка 3). Нанесенные непосредственно на образец графитовые электроды с помощью прижимных контактов соединяли с высоковольтным источником (подробнее о методике см. [3, 6]).

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Результаты проведенных нами экспериментальных исследований, связанных с влиянием внешнего постоянного электрического поля на интенсивность сигналов ЭПР, приведены на рис. 3. Для большей четкости на этом рисунке приведены зависимости  $V_1$  и  $V_2$  от поля  $E$  только для образцов 1, 3, и 5. Отметим, что в наших экспериментах не было обнаружено влияние электрического поля на форму и ширину сигналов ЭПР от алюминийсодержащих

нанокластеров. Если на образец воздействовать переменным электрическим полем, то благодаря релаксационному магнитоэлектрическому эффекту [3] происходит общее повышение сигналов ЭПР  $V_1$  и  $V_2$ , которое также зависит от дефектности кристаллов кварца.

Приведенные на рис. 3 зависимости соответствуют ориентации внешнего электрического поля  $E \parallel L_3$ . Верхняя и нижняя ветви кривых для каждого образца (например, 1 и 1') соответствуют увеличению и уменьшению сигналов ЭПР от центров, находящихся в магнитоэквивалентных положениях. Однако эти центры не эквивалентны по отношению к приложенному внешнему электрическому полю. В результате, в соответствии с уравнением (2), прикладываемое внешнее электрическое поле вызывает повышение интенсивности сигнала одной группы линий и симметричное уменьшение другой группы. Аналогичные пары кривых были нами получены для обр. 2, 4, и 6 с ориентацией внешнего поля  $E \parallel L_2$ .

Сплошные кривые на рис. 3 построены, исходя из формулы (2), при разных значениях параметра  $\Delta_0$ . Этот рисунок иллюстрирует совпадение теоретических и экспериментальных результатов, что подтверждает верность рассмотренной нами модели алюминийсодержащих нанокластеров, локализованных в структуре кварца. Полагая, что  $2\Delta_0 = (\vec{d}_1 - \vec{d}_2) \cdot \vec{E}_{cp}$ , можно вычислить величину среднего электрического поля  $E_{cp}$ , порожденного дефектами решетки, для исследованных нами образцов. Как видно из таблицы, среднее поле  $E_{cp}$  увеличивается по мере уменьшения добротности кварцевых резонаторов. Обращает на себя внимание также тот факт, что при ориентации внешнего поля вдоль электрической оси второго порядка ( $E \parallel L_2$ ) эффект несколько меньше, чем при ориентации поля  $E \parallel L_3$ . Хотя указанная разница невелика, она носит систематический характер для всех образцов независимо от их качества. Зависимость рассматриваемого эффекта от ориентации электрического поля обусловлена следующим. При ориентации поля  $E \parallel L_3$  пьезоэлектрический эффект в кварце отсутствует, а при  $E \parallel L_2$ , наоборот, имеет место пьезоэлектрическая деформация кристаллической решетки кварца. Поскольку при пьезоэлектрической деформации выражение (2) становится некорректным, то для определения степени совершенства кристаллов кварца с помощью разработанной

нами методики следует прикладывать внешнее электрическое поле вдоль оси третьего порядка  $L_3$ . Вместе с тем можно отметить, что неточности в определении внутренних электрических полей, обусловленных дефектами решетки, невелики и находятся в пределах нескольких процентов. Кроме того, эти неточности уменьшаются по мере роста дефектности исследованных образцов (таблица).

**Заключение.** В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Наличие дефектов кристаллической решетки и, соответственно, внутренних электрических полей увеличивает так называемое внутреннее трение при резонансных механических колебаниях кристаллов кварца и, соответственно, уменьшает добротность кварцевых резонаторов. Величины внутренних хаотически ориентированных электрических полей в исследуемых образцах варьируют в широком диапазоне значений (10–150 кВ/см) и могут служить для количественной оценки качества пьезоэлектрического кварцевого сырья. Необходимо отметить, что описанная методика, кроме определения величины  $E_{cp}$ , открывает также новые возможности для выяснения механизмов внутреннего трения в кварце и выделения вклада различных типов дефектов в это трение, которое приводит к уменьшению добротности кварцевых резонаторов.

Для синтетических образцов кварца величина  $E_{cp}$  отражает условия синтеза и может быть использована не только для контроля качества синтезированного материала, но и для совершенствования технологий создания пьезоэлектрического сырья. Для природных образцов кварца  $E_{cp}$  характеризует не только степень совершенства кристаллической решетки, но и условия формирования (состав среды, скорость роста и т. д.) кварца. Эта информация может представлять самостоятельный интерес при решении широкого круга минералогических задач.

*Авторы выражают благодарность С.В. Колодиевой, М.И. Самойловичу и Л.И. Циноберу за предоставленные образцы и полезные дискуссии.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брик А.Б. Об определении внутренних электрических полей в кварце с помощью релаксационного магнитоэлектрического эффекта // ФТТ. — 1982. — 24, № 6. — С. 1594–1597.

2. Брик А.Б. Роль внутренних электрических полей в релаксационном магнитоэлектрическом эффекте // УФЖ. — 1982. — **28**, № 1. — С. 84—87.
3. Брик А.Б., Матяш И.В., Ищенко С.С. Об увеличении намагниченности парамагнетика переменным электрическим полем // ЖЭТФ. — 1980. — **79**, № 5. — С. 1902—1907.
4. Колодиева С.В., Фирсова М.М. К вопросу об электропроводности природного и искусственного кварца в постоянном электрическом поле // Кристаллография. — 1968. — **13**, вып. 4. — С. 636—641.
5. Колодиева С.В., Фотченков А.А. Изменение физических характеристик кристаллов кварца при электротермическом воздействии // Там же. — 1984. — **29**, вып. 1. — С. 106—110.
6. Лариков А.Л. Вплив електричних полів, радіації і температури на характеристики парамагнітних домішок в кварці : Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. — К., 2009. — 21 с.
7. Павлишин В.І., Єсипчук К.Ю. Кварцовожильна сировина // Металічні і неметалічні корисні копалини України. Т. II. Неметалічні корисні копалини / Під ред. М.П. Щербака, С.В. Гошовського. — Київ-Львів : Центр Європи, 2006. — С. 187—196.
8. Nuttal R.H.D., Weil J. The magnetic properties of the oxygen-hole centers in crystalline  $\text{SiO}_2 \cdot x[\text{AlO}_4]^-$  // Can. J. Phys. — 1981. — **59**, No 11. — P. 1696—1708.

Поступила 20.01.2012

О.Б. Брик, А.Л. Лариков

#### ВИКОРИСТАННЯ АЛЮМІНІЙВМІСНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ДЛЯ ОЦІНКИ ЯКОСТІ КВАРЦОВОЇ П'ЄЗОСИРОВИНИ

Вперше описано нову методику визначення якості кварцової сировини, яка використовується для виготовлення кварцових п'єзорезонаторів. Методика базується на визначенні відгуку сигналів електронного парамагнітного резонансу алюмінійвмісних нанокластерів на зовнішні електрополюєві дії. Описано результати визначення внутрішніх хаотично орієнтованих електричних полів у кварцових резонаторах різної якості. Показано, що середня величина внутрішніх електричних полів, зумовлених дефектами кристалічної ґратки кварцу,  $E_{cp}$ , яку визначено за допомогою

розробленої нами методики, зменшується за збільшення добротності кварцових резонаторів. Проведено теоретичну інтерпретацію отриманих експериментальних результатів, а також надано пояснення причин, що зумовлюють зв'язок величини  $E_{cp}$  і добротності кварцових резонаторів.

A.B. Brik, A.L. Larikov

#### USE ALUMINUM-CONTAINING NANOCCLUSERS FOR ASSESSING THE QUALITY OF PIEZOQUARTZ RAW MATERIALS

A new method of determining the quality of quartz raw material, which is used for the manufacture of the piezoelectric quartz resonators Firstly described. The technique is based on determining the response of the electron paramagnetic resonance signals of aluminum-containing nanoclusters on the external electric-field exposure. The most important feature of this nanocluster is that the paramagnetic hole can make tunneling motion between equivalent oxygen ions 1 and 2, which corresponds to the reorientation of the electric dipole. Thus, the electric dipole, formed by ions  $\text{O}^-$  and  $\text{Al}^{3+}$ , can take two different orientations in the structure of quartz  $\vec{d}_1$  and  $\vec{d}_2$ , which correspond to the localization of the paramagnetic hole on the oxygen ions  $\text{O}_1$  and  $\text{O}_2$ . Since this nanoclusters has simultaneously both electric and magnetic dipole moment, it opens up possibilities for interconnected control of the properties of the nanoclusters both electric and magnetic field. It is shown that the average of defect fields  $E_{av}$ , determined by the degree of influence of a constant electric field applied to the samples, decreases when the quality factor of quartz resonators increases. Values of the randomly oriented internal electric fields in the samples varied over a wide range (10—150 kV/cm) and can be used to quantify the quality of piezoelectric quartz material. It should be noted that the described method, except for determining the value of  $E_{av}$ , also opens up new possibilities for the elucidation of the mechanisms of internal friction in quartz and the contribution of different types of defects in this friction, which reduces the quality factor of quartz resonators. For natural quartz samples  $E_{av}$  value characterizes not only the degree of perfection of the crystal lattice, but also the conditions (medium composition, growth rate, etc.) of quartz formation.