

УДК 548.0 : 537.311.3

В. Г. ЗУБОВ, Т. М. ГЛУШКОВА, М. М. ФИРСОВА

## ПОВЕДЕНИЕ КВАРЦА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕННЫХ ПОЛЯХ

Проведено измерение диэлектрической проницаемости и электропроводности кристаллического и плавленого кварца в переменных электрических полях. Обнаружена дисперсия  $\epsilon$  в высокотемпературной области,  $\sigma$  — в низкотемпературной. Результаты трактуются с точки зрения модели приэлектродной поляризации и перескоковой модели проводимости.

Настоящая статья, так же как и [1—3], посвящена исследованию поведения кварца в переменных электрических полях. Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и электропроводности  $\sigma$  проведены на

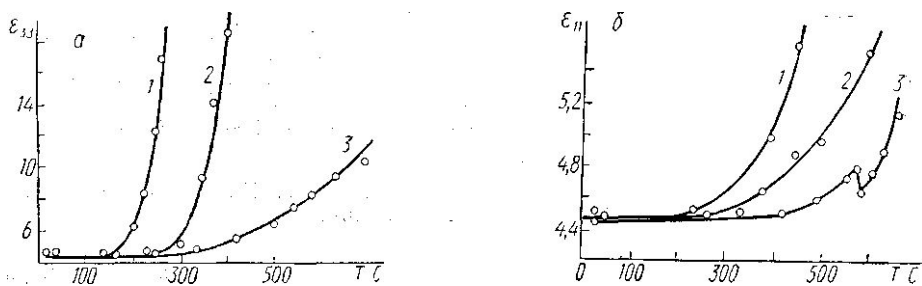


Рис. 1. а:  $\epsilon_{33}(T)$  естественного кварца на частотах: 1 —  $10^3$ , 2 —  $10^4$ , 3 —  $10^6$  Гц; б:  $\epsilon_{11}(T)$  естественного кварца на частотах: 1 —  $10^3$ , 2 —  $10^4$ , 3 —  $10^6$  Гц

образцах естественного, искусственного и плавленого кварца на частотах  $10^3$ — $10^7$  Гц в области температур  $20$ — $700^\circ\text{C}$  (для  $\sigma$  в диапазоне  $-196$ — $700^\circ\text{C}$ ). Для кристаллов  $\epsilon$  и  $\sigma$  измерения проведены в двух кристаллографических направлениях — вдоль оптической оси и перпендикулярно к ней. Методика измерений и обработка образцов изложена в [1, 3]. Результаты представляются графически в виде зависимостей  $\epsilon(T)$  и  $\ln \sigma(1/T)$  на ряде частот в пределах указанного диапазона.

На рис. 1 приведены температурные зависимости  $\epsilon_{33}$  и  $\epsilon_{11}$  естественного кварца. Видно, что для каждой частоты существует достаточно большой интервал температур, примыкающий к комнатной, в котором

значения  $\epsilon$  не зависят от  $T$ . Величина этого интервала растет вместе с частотой. Насыщения кривых  $\epsilon(T)$  ни на одной частоте не наблюдается. Диэлектрическая проницаемость в направлении, перпендикулярном оптической оси ( $\epsilon_{11}$ ), начинает возрастать при более высоких температурах. Кроме того, при измерении  $\epsilon_{11}$  на частоте  $10^6$  Гц в области фазового  $\alpha$ — $\beta$ -перехода ( $573^\circ\text{C}$ ) наблюдается скачкообразное из-

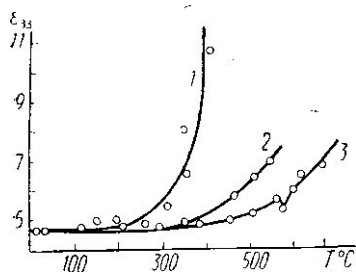


Рис. 2.  $\epsilon_{33}(T)$  искусственного кварца на частотах: 1 —  $10^3$ , 2 —  $10^4$ , 3 —  $10^6$  Гц

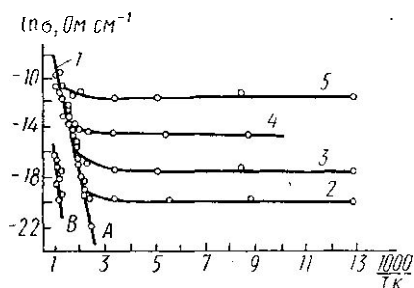


Рис. 3. Электропроводность естественного кварца вдоль (А) и перпендикулярно (В) оптической оси на частотах: 1 —  $10^3$ , 2 —  $10^4$ , 3 —  $10^5$ , 4 —  $10^6$ , 5 —  $10^7$  Гц

менение диэлектрической проницаемости с температурой. Этот факт уже отмечался в [1].

При исследовании искусственного кварца (рис. 2) в поведении  $\epsilon_{33}(T)$  зафиксированы те же особенности, что и в природных кристаллах, хотя некоторые количественные отличия, безусловно, имеют место. Аномалия в области фазового перехода наблюдается лишь при измерении  $\epsilon_{33}$ .

Электропроводность природного кварца в функции температуры и частоты приведена на рис. 3. Вся исследованная температурная область делится на два заметно отличающихся участка. При низких температурах электропроводность кварца  $\sigma_{33}$  (кривые А) имеет частотную зависимость, описываемую, в первом приближении степенной функцией  $\sigma \sim \omega^s$ , где  $1 \leq s \leq 2$ . Температурная зависимость  $\sigma$  в этой области практически отсутствует, можно заметить лишь весьма слабое (в пределах ошибок) увеличение ее с температурой. Серия почти параллельных оси температур прямых  $\ln \sigma(1/T)$ , соответствующих различным частотам, при высоких температурах переходит в наклонную прямую, одну для всех частот, что говорит о наличии экспоненциальной зависимости  $\sigma$  от температуры. Таким образом, параметры  $\omega$  и  $T$  в двух температурных интервалах играют различные и даже противоположные роли: при низких температурах  $\sigma = f(\omega)$  и практически не зависит от температуры; при высоких температурах, напротив,  $\sigma = f(T)$  и не проявляет частотной зависимости.

Кривая В рис. 3 относится к электропроводности, измеренной перпендикулярно к оптической оси.  $\sigma_{11}$  на несколько порядков ниже, чем  $\sigma_{33}$ . В низкотемпературной области (дисперсии) измерение  $\sigma_{11}$  не удалось, так как значения электропроводности были слишком малы. Наклон прямой  $\ln \sigma_{11}(1/T)$  больше, чем в случае  $\sigma_{33}$ , т.е. больше энергия активации ( $E_a$ ) процесса проводимости кварца в этом направлении. Значения  $E_a$  для разных случаев приведены в [3].

Что касается электропроводности искусственного кварца (рис. 4), то, как и в случае  $\epsilon$ , наблюдается полная аналогия с поведением кварца природного, правда, с некоторыми количественными отличиями:  $\sigma_{33}$  искусственного кварца в среднем на два порядка ниже естественного; энергия активации процесса в высокотемпературной области в синтетических кристаллах выше, чем в природных.

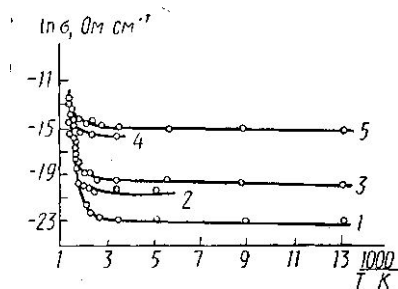


Рис. 4. Электропроводность искусственного кварца, измеренная вдоль оптической оси на частотах: 1 —  $10^5$ , 2 —  $5 \cdot 10^5$ , 3 —  $10^6$ , 4 —  $5 \cdot 10^6$ , 5 —  $10^7$  Гц

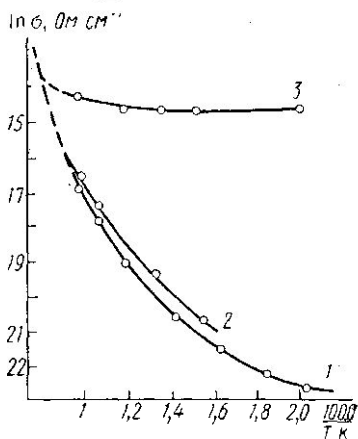


Рис. 5. Электропроводность плавленного кварца на частотах: 1 —  $10^5$ , 2 —  $10^6$ , 3 —  $10^7$  Гц

Наряду с кристаллическим нами были исследованы несколько образцов плавленного кварца. Температурная зависимость его диэлектрической проницаемости приведена в [1]; по своему характеру она не отличается от подобных зависимостей кристаллического кварца. На рис. 5 приводится температурно-частотная зависимость удельной электропроводности плавленного кварца. Ввиду чрезвычайно малых значений  $\sigma$  этого материала (одного из лучших известных изоляторов) точность определения величины его проводимости гораздо ниже, чем у кристаллических образцов.

Подводя итоги, можно сделать вывод, что в кварце действуют по крайней мере два различных механизма поляризации и электропроводности, один из которых превалирует при низких, а другой — при высоких температурах.

Большинство исследователей, работающих с кварцем, не без основания полагают, что существенную роль в электрическом поведении этого кристалла играют примесные одновалентные щелочные ионы. Сравнение экспериментальных данных, полученных нами на природных и искусственных образцах кварца, а также результаты опытов по высокотемпературной электроочистке образцов постоянным полем (см. [1, 3]) подтверждают это. Те количественные отличия, которые имеют место в электрических характеристиках синтезированного кварца по сравнению с естественным, вызваны, безусловно, ничем иным, как различием в количестве и состоянии примесей в них. Электролиз образцов кварца, вызывающий в первую очередь перераспределение слабо закрепленных примесных ионов, показал, что в процессе электропровод-

ности роль примесей является определяющей во всей исследованной температурной области (изменению в результате электрообработки подверглись оба участка зависимости  $\sigma(T)$ ), в то время как диэлектрическая проницаемость существенно зависит от примесей лишь при высоких температурах. Низкотемпературная же  $\epsilon$  кварца обусловлена только поляризацией решетки кристалла.

Проанализируем пути влияния примесей на электрические свойства кварца. Строение примесного центра в кварце [4] допускает два возможных состояния щелочного иона в зависимости от температуры: 1) щелочной ион «привязан» к примесному центру, т. е. находится в потенциальной яме вблизи примесного иона  $Al^{3+}$ , замещающего кремний в решетке кварца, и 2) щелочной ион относительно «свободен», т. е. обладает энергией теплового движения, достаточной, чтобы покинуть вышеуказанную потенциальную яму. При низких температурах ионов первого типа гораздо больше, и примесный вклад в  $\epsilon$  и  $\sigma$  должен определяться ими. С ростом температуры все больший удельный вес приобретают свободные примесные ионы, и вклад в  $\epsilon$  и  $\sigma$  от движения этих ионов становится определяющим примесным вкладом.

Характеры движения ионов, закрепленных на примесном центре и свободных, имеют принципиальные различия и приводят к весьма отличающимся и по величине, и по виду температурно-частотной зависимости вкладом в электрические характеристики кварца. «Свободные» примесные ионы, находящиеся в каналах решетки кварца, под действием электрического поля могут двигаться вдоль этих каналов, фактически совершать активированные перескоки от одного примесного центра к другому. Этот процесс протекает по существу одинаково как в постоянном, так и в переменном поле. Количественное совпадение величин  $\sigma$  и  $E_a$  для кварца по постоянному и переменному току, равно как и отсутствие дисперсии  $\sigma$ , говорят о том, что электропроводность кварца в переменном электрическом поле при высоких температурах определяется движением свободных примесных ионов щелочных металлов. Вклад в поляризацию кристалла от такого движения рассматривали Стюарт [5] и Сноу и Гиббс [6]: первый — решая уравнения движения свободных носителей в каналах кварца, вторые — используя дебаевский механизм релаксации. Практически ни одна из предложенных моделей не в состоянии объяснить всю совокупность многочисленных и часто противоречивых данных по кварцу.

Можно, однако, иначе подойти к оценке влияния примесей на свойства кварца, да и не только кварца, при высоких температурах. При наличии большой сквозной проводимости диэлектрика (т. е. как раз при больших температурах) и при отсутствии (полном или частичном) нейтрализации носителей на электродах в области контакта создаются двойные электрические слои, фактически — дополнительные конденсаторы большой емкости (из-за малой толщины слоя). Обычно используемая эквивалентная схема образца меняется. Расчеты, выполненные по этой модели, показали, что большие измеряемые величины  $\epsilon$  и дисперсия ее в области высоких температур могут полностью определяться приэлектродными эффектами. Влияние же этих эффектов на измеряемые значения  $\sigma$  значительно меньше, чем на величины емкостей. Эта модель позволяет объяснить различия в зависимостях  $\epsilon(T, \omega)$  для разных направлений в кварце; для естественных и искусственных образцов; для неочищенных и подвергнутых электролизу кристаллов. Становится понятным, что разброс экспериментальных данных у разных авторов вытекает из различий в технике изготовления образцов и нанесения электродов на них. Можно привести много примеров аналогич-

ного поведения диэлектрической проницаемости других диэлектриков (см., например, [7]).

В низкотемпературной области щелочные ионы (большая их часть) «закреплены» на примесных центрах и распределены, следуя статистике Больцмана, по энергетическим уровням внутри потенциальных ям. Мы допускаем, что такие ионы под действием переменного электрического поля могут перемещаться из одной потенциальной ямы в другую посредством туннельного эффекта. Подобного рода движение носителей тока рассматривает перескоковая модель проводимости, развитая, строго говоря, для полупроводников [8]. Отсутствие принципиального различия между последними и диэлектриками дает нам основание применить выводы этой модели к нашему случаю. В общем виде электропроводность в случае парных перескоков с распределением пар по состояниям перескока можно записать следующим образом:

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{12kT} \int_r r^2 \left( \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) dn(r), \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $r$  — размер пары,  $\omega$  — круговая частота электрического поля,  $\tau$  — время релаксации,  $n(r)$  — число пар размером  $r$ . В рассматриваемом случае мы, отвлекаясь от распределения времен релаксации по  $r$ , вводим распределение  $\tau$  по энергиям  $E_i$  (см. [9]):

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp(E_i/kT).$$

Тогда

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 r^2}{12kT} \int_{E_i} \left( \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) dn(E_i). \quad (2)$$

Максимальный вклад в проводимость вносят ионы, возбужденные на такой уровень  $E_i$ , что для них  $\omega\tau=1$ ; тогда, разделяя мнимую и действительную части, (2) можно переписать в виде

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 r^2}{12kT} \frac{\omega}{2} \Delta n_\sigma = \text{const } \omega \Delta n_\sigma, \quad (3)$$

$$\varepsilon(\omega) = \frac{e^2 r^2}{24kT} \Delta n_\varepsilon = \text{const}_\Pi \Delta n_\varepsilon, \quad (4)$$

где  $\Delta n_\sigma$  и  $\Delta n_\varepsilon$  — число частиц, вносящих вклад в  $\sigma$  и  $\varepsilon$ . Зависимость электропроводности от частоты, как следует из (3) входит явно через множитель  $\omega$  и неявно — через  $\Delta n_\sigma$  в любом случае это — степенная зависимость с показателем степени, равным или большим единицы. Диэлектрическая проницаемость (4) имеет гораздо более слабую зависимость от частоты. Температурная зависимость  $\varepsilon$  и  $\sigma$  по этой модели обусловлена изменением числа носителей, участвующих в этом процессе, с температурой. Она может иметь температурный коэффициент любого знака (в том числе и ноль), но весьма небольшой величины.

Перескоки носителей тока при низких температурах определяют, по-видимому, процесс проводимости большинства диэлектриков и полупроводников, так как закономерности, наблюдавшиеся нами в кварце, имеют место и в других диэлектрических материалах — плавном кварце, ниобате лития [10], кальците [11], не говоря уже о полупроводниках [8]. При этом наличие дисперсии  $\sigma$  того или иного вида вытекает из характера движения носителей, а весьма слабая зависи-

мость (или отсутствие таковой) от температуры — из распределения их времен релаксации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов В. Г., Фирсова М. М., Молокова (Глушкова) Т. М. «Кристаллография», 8, 112, 1963.
2. Зубов В. Г., Фирсова М. М., Глушкова Т. М. «Кристаллография», 9, 864, 1964.
3. Глушкова Т. М., Фирсова М. М. «Кристаллография», 12, 1000, 1967.
4. O'Brien M. C. M. «Proc. Roy. Soc.», (L.), A231, 404, 1955.
5. Stuart M. R. «J. Appl. Phys.», 26, 1399, 1955.
6. Snow E. H., Gibbs P. «J. Appl. Phys.», 35, 2368, 1964.
7. Jacobs P. W. M., Маусock J. N. «J. of Chem. Phys.», 39, 757, 1963; Rao K. V., Smakula A. «J. Appl. Phys.», 36, 2031, 3953, 1965; 37, 319, 1967.
8. Miller A., Abrahams E. «Phys. Rev.», 120, 745, 1960, Pollak M., Geballe T. H. «Phys. Rev.», 122, 1742, 1961; Оксман Я. А., Сизова Г. А. «Физика и техника полупроводников», 2, 1817, 1968; Авдеенко Б. К., Ксендзов Я. М. «Физика твердого тела», 12, 2923, 1970.
9. Sussman J. A. «Phys. Lett.», 25A, 227, 1967; «J. Phys. Chem. Solids.», 28, 1643, 1967.
10. Глушкова Т. М., Киселев Д. Ф., Фирсова М. М. «Физика твердого тела», 13, 2753, 1971.
11. Rao K. S., Rao K. V. «Z. Physik», 216, 300, 1968.

Поступила в редакцию  
19.12 1974 г.

Кафедра общей физики  
для физиков