

КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКИХ РЕЗОНАТОРОВ С ВЫСОКОЙ ДОБРОТНОСТЬЮ

© 2020 г. Б. С. Луни¹ *, В. М. Лопатин²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Филиал Южно-Уральского государственного университета, пр. Октября, 16, Миасс,
Челябинская обл., 456318 Россия

*e-mail: luninboris@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

После доработки 08.09.2019 г.

Принята к публикации 19.09.2019 г.

Рассмотрены вопросы, связанные с выбором материала для изготовления механических резонаторов с высокой добротностью. Показано, что лучшим материалом, сочетающим низкий уровень термоупругих потерь и малое объемное внутреннее трение, является кварцевое стекло. Учитывая высокие диссипативные характеристики и сравнительно невысокую стоимость, наиболее перспективным материалом для таких резонаторов представляется кварцевое стекло, полученное высокотемпературным гидрилизмом тетрахлорида кремния в водородно-кислородном пламени.

Ключевые слова: кварцевое стекло, диссипация, термоупругие потери, добротность

DOI: 10.31857/S0002337X20030100

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в ряде областей экспериментальной физики и приборостроения оказались востребованными высокодобротные механические резонаторы различных конструкций. Примером устройства, включающего такие резонаторы, является детектор гравитационных волн LIGO, пробные массы которого имеют добротность, близкую к 10^8 [1]. Другая область применения связана с появлением нового класса гироскопических приборов – волновых твердотельных гироскопов, основанных на движении стоячей волны в тонкостенном осесимметричном резонаторе с добротностью порядка 10^7 и выше [2]. Развитие и широкое использование в авиакосмической сфере приборов этого класса требует организации промышленного производства высокодобротных резонаторов, в связи с чем важное значение приобретает правильный подбор конструктивных материалов и технологических процессов.

Как известно, добротность механического резонатора определяется суммой вкладов всех диссипативных процессов:

$$Q^{-1} = \varepsilon_V + e_T + \varepsilon_S + \varepsilon_G + \dots, \quad (1)$$

где ε_V – объемное внутреннее трение, e_T – термоупругие потери, ε_S – потери в поверхностном слое материала, ε_G – газовое трение.

Вклады этих отдельных процессов различны и зависят от свойств материала и технических факторов – конструкции резонатора, качества обработки поверхности, давления окружающего газа и т.п. Влияние технических факторов на внутреннее трение может быть сведено к очень малым величинам, при этом фундаментальным ограничителем добротности механического резонатора выступает сумма объемного (ε_V) и термоупругого (e_T) внутреннего трения. Известно несколько материалов с низким объемным внутренним трением – сапфир, кремний, кварцевое стекло, их в большинстве случаев и используют в качестве конструктивных материалов.

Термоупругие потери в зависимости от теплофизических свойств материала и конструкции резонатора могут быть как пренебрежимо малыми, так и полностью ограничивающими его добротность. Механизм термоупругого внутреннего трения впервые был описан Зинером [3], который связал его с возникновением тепловых потоков при деформации твердого тела. Зинер предложил простые формулы, которые в рамках его модели хорошо согласуются с экспериментом и позволяют достаточно точно оценить диссипативные характеристики резонатора. В тонкостенных механических резонаторах, имеющих форму цилиндра или полусферы, термоупругие потери в кремнии и сапфире ограничивают их добротность на уровне 10^5 – 10^6 [4], что связано с достаточно высоким зна-

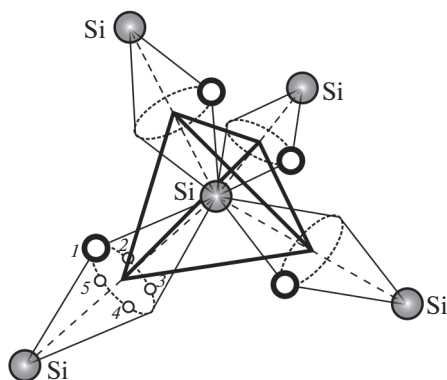


Рис. 1. Переходы атома кислорода между близкими по энергии положениями в кварцевом стекле.

чением коэффициента термического линейного расширения этих материалов. В кварцевом стекле, которое отличается малым коэффициентом термического расширения, вклад термоупругих потерь очень мал. Таким образом, кварцевое стекло — единственный материал, сочетающий низкие уровни объемного и термоупругого внутреннего трения, что позволяет изготавливать из него механические резонаторы с высокой добротностью.

На мировом рынке представлено большое количество промышленных марок кварцевых стекол, которые выпускаются из разного сырья, по различным технологиям и значительно различаются по цене и качеству. Как правило, предприятия-изготовители в технической документации не приводят сведений по добротности кварцевых стекол. Это обстоятельство затрудняет выбор конкретной марки кварцевого стекла при решении практических задач.

Цель настоящей работы состояла в рассмотрении диссипативных свойств кварцевых стекол различных типов для обоснованного выбора сорта кварцевого стекла, предназначенного для производства механических резонаторов с малой диссипацией.

АНАЛИЗ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ

Исследования внутреннего трения в кварцевых стеклах проводятся с середины 50-х гг. XX в. Усилиями Маркса, Сивертсена, Андерсона, Беммеля изучена природа основных диссипативных процессов в этом материале. В современных представлениях структура кварцевого стекла рассматривается как непрерывная, лишенная симметрии и периодичности пространственная сетка, состоящая из SiO_4 -тетраэдров, соединенных вершинами. В сетке каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния при среднем значении угла силоск-

сановой связи около 140° . В такой структуре имеют место флуктуации плотности, степени упорядоченности, углов и длин связей, что объясняет многие свойства кварцевого стекла.

Один из основных диссипативных процессов связан именно с неупорядоченной структурой кварцевого стекла. При низких температурах внутреннее трение в нем в основном определяется движением атома мостикового кислорода вокруг связи Si-O-Si [5]. В отличие от кристаллического кварца, где имеется только один потенциальный минимум для атома O, в кварцевом стекле имеется несколько положений равновесия, в которых атом кислорода может находиться с приблизительно равной вероятностью (рис. 1).

Деформация среды при колебаниях резонатора изменяет асимметрию потенциальных ям, вызывая переходы атома O между близкими по энергии положениями (на рис. 1 эти положения условно показаны как 1–5). Каждый такой переход приводит к рассеянию энергии, т.е. к внутреннему трению. Этот диссипативный процесс имеет место во всех без исключения стеклах, и, хотя его интенсивность максимальна при температуре ~ 50 К, он определяет диссипативные свойства кварцевого стекла вплоть до 100°C . Интенсивность этого вида внутреннего трения зависит от ряда факторов. В частности, наличие напряжений в кварцевом стекле расширяет температурную область протекания этого процесса и сдвигает ее в сторону более высоких температур [6]. К тем же эффектам приводит возникновение локальных неоднородностей плотности, слоистости, газовых включений.

При температуре выше 100°C определяющим становится влияние другого фундаментального диссипативного процесса — фонон-фононного взаимодействия. Теория этого явления разработана Беммелем и Дрансфельдом [7]. Деформация среды, вызываемая проходящей волной, приводит к изменению частоты фононов и нарушению равновесного распределения Планка. Процесс восстановления теплового равновесия фононного газа сопровождается рассеянием энергии волны, т.е. уменьшением добротности. С ростом температуры интенсивность фонон-фононного взаимодействия быстро увеличивается, образуя так называемый “высокотемпературный фон внутреннего трения”.

Присутствие примесей в кварцевом стекле существенно увеличивает внутреннее трение. Наибольшее внутреннее трение вызывают примеси Na, Al, Mg и других металлов. Примесные атомы, внедренные в структуру кварцевого стекла, резко искажают ближний порядок, уширяют пик внутреннего трения, связанный с движением атома мостикового кислорода вокруг связи Si-O-Si и увеличивают его интенсивность. Кроме того, внедренные атомы примеси при деформации сре-

Таблица 1. Типы кварцевых стекол и распространенные промышленные марки

Примесь	Концентрация примесей, ppm			
	I	II	III	IV
Al	15–180	10–50	0.05	0.05
Fe	0.1–5	0.5–3	0.1	0.1
Na	0.3–7	0.05–2	0.04	0.04
Cl	–	–	0–50	2–10
ОН	2–30	100–400	800–1300	~0
Марка “ТехноКварц”	КИ	КВ, КУ-2	КУ-1	КУВИ, КС4В
Heraeus	Infrasil-301, 302, 303 HOQ-310, CG HSQ-100, 300, 400, 700	Homosil, Herasil-1,2,3 HSQ-351,751	Suprasil-1,2,3, 311, 312	Suprasil-300, 3001, 3002
Corning Ohara	–	–	Corning-7940, 7980 SK-1300, 1320, 1321, 1322	Corning 7943, 7979, 8655 SK-1310
Momentive Quartz	GE-219,254	GE-124,214	–	GE-021
Tosoh Shin-etsu	–	Tosoh-N, NP –	Tosoh-ES, ESL VIOSIL-SQ	Tosoh-ED-A,C,H VIOSIL-SX
Фостек	–	Китай JGS2	JGS1	JGS3
Saint-Gobain Group	IR-Vitreosil	Великобритания ОН-Vitreosil	Spectrosil	WF-Spectrosil

ды под влиянием внешних напряжений совершают переходы в соседние потенциальные энергетические минимумы. После снятия напряжений первоначальные равновесные положения этих атомов восстанавливаются, но не мгновенно, а с некоторым запаздыванием. Процесс снятия напряжений является релаксационным и сопровождается рассеянием энергии упругих колебаний [8]. Необходимо учитывать, что атомы примеси могут встраиваться в межзеренную сетку стекла, которая образуется в процессе плавки мелкодисперсной кварцевой крупки и имеет неупорядоченную структуру, что резко увеличивает интенсивность внутреннего трения [9]. Атомы водорода в стеклообразном кремнеземе образуют концевые гидроксильные группы, которые увеличивают внутреннее трение в области низких температур (~1 К) [10]. При этом концевые ОН-группы позволяют “разомкнуть” наиболее искаженные силоксановые связи, поэтому внутреннее трение в кварцевом стекле, содержащем гидроксильные группы в достаточно большой кон-

центрации, может быть даже ниже, чем в особо чистом безгидроксильном кварцевом стекле [11].

Анализ диссипативных процессов показывает, что кварцевое стекло будет обладать низким уровнем внутреннего трения только тогда, когда оно не содержит локальных неоднородностей структуры, внутренних напряжений, а уровень примесей является незначительным. Эти характеристики определяются качеством сырья и технологией плавки.

В зависимости от производственной технологии и используемого сырья различают четыре основных типа кварцевых стекол. Эта классификация была предложена Брюкнером в 50-х гг. и носит достаточно условный характер, однако ею удобно пользоваться при выборе марки кварцевого стекла. В табл. 1, составленной по данным основных фирм-производителей, приведены сведения по наиболее распространенным маркам кварцевого стекла, отнесенного к четырем основным типам.

Кварцевые стекла типа I, полученные в вакуумной электропечи из кварцевой крупки, отличаются повышенным содержанием вакуумных и

газовых пузырей и характеризуются увеличенной концентрацией кремнекислородных дефектов, связанных с возникновением в структуре стекла примесей внедрения и замещения.

Кварцевые стекла типа II изготавливают газопламенным способом. В процессе плавки кварцевая крупка высыпается из бункера и попадает в высокотемпературную зону, где расплавляется и оказывается на поверхности слитка. Получаемое таким способом стекло имеет высокую концентрацию гидроксильных групп, слоистую структуру слитка и радиальную неоднородность показателя преломления.

Совокупное влияние примесей, газовых и жидкостных включений, а также наличие структурных дефектов в стеклах I и II типов приводит к высокому уровню внутреннего трения. Дополнительная очистка сырья существенно улучшает оптическое качество этих стекол, но незначительно уменьшает внутреннее трение. Так, резонаторы, изготовленные из высокообогащенного кварцевого концентрата, который получают путем многостадийной очистки природной кварцевой крупки, демонстрируют сравнительно невысокую добротность ($\sim 10^6$). Это свидетельствует о том, что природное сырье даже после тщательной очистки не является материалом, пригодным для создания высокочастотных резонаторов [12].

Кварцевые стекла III типа получают методом химического осаждения из газовой фазы [13], основанным на высокотемпературном гидролизе тетраоксида кремния в факеле водородно-кислородного пламени. Использование технологии высокотемпературного гидролиза в сочетании с высокоочищенным сырьем позволяет получать особо чистое высокооднородное стекло. Характерной чертой стекла этого типа является высокое содержание гидроксильных групп, что, как отмечалось выше, не влияет на внутреннее трение за исключением области низких температур.

Кварцевые стекла IV типа также относятся к категории особо чистых кварцевых стекол и характеризуются очень низким содержанием примесей и повышенной однородностью. В качестве исходного сырья также используется тетраоксид кремния высокой степени чистоты, а синтез обычно осуществляют высокотемпературным окислением тетраоксида кремния кислородом в факеле высокочастотной плазмы. К IV типу часто относят и особо чистые кварцевые стекла, полученные по комбинированным технологиям, в частности стекло КС4В [14].

Из-за повышенного содержания атомов металлов кварцевые стекла I и II типов обладают значительным внутренним трением. Кварцевые стекла III и IV типов являются наиболее перспективными конструкционными материалами высо-

кодобротных резонаторов благодаря низкой концентрации примесей и высокой однородности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Авторами измерена добротность резонаторов из кварцевых стекол различных марок: KB (тип II), КУ-1 (тип III), КУВИ, КС4В (тип IV), Suprasil-300 и 3001 (тип IV). Для измерения добротности использованы тестовые резонаторы, изготовленные из исследуемых кварцевых стекол. Тестовые резонаторы имели форму цилиндра длиной 80–150, диаметром 15–25 мм, все поверхности которого были отполированы и подвергнуты химическому травлению с целью минимизации внутреннего трения в поверхностном слое. При измерениях тестовый резонатор подвешивали в вакуумной термокамере (давление остаточного газа менее 10^{-5} мм рт. ст.) на тонкой вольфрамовой проволоке в положении равновесия (рис. 2), а вблизи его торцов располагали емкостные датчики и актюаторы. Такой способ закрепления резонатора вносит в колебательную систему очень малое внутреннее трение ($\sim 2.5 \times 10^{-9}$ [8]). В резонаторе возбуждали продольные механические колебания на частоте $f = 20\text{--}30$ кГц путем приложения к актюаторам постоянного (500–1000 В) и переменного напряжения (амплитуда 300–500 В на резонансной частоте) от источников 1 и 2. Амплитуда колебаний торцов резонатора-цилиндра составляла 0.02–0.1 мкм. Величина термоупругих потерь в таком резонаторе, рассчитанная по методике [3], не превышает $\sim 10^{-14}$. Для детектирования колебаний торца резонатора использовали высокочастотный преобразователь с независимым возбуждением от внешнего высокочастотного генератора 3 на частоте 20–25 МГц. Колебания торца резонатора приводят к изменению емкости датчиков и к амплитудной модуляции напряжения на высокочастотном колебательном контуре, образованном емкостью датчиков и индуктивностью L . Для выделения низкочастотной огибающей снимаемый с контура высокочастотный сигнал детектируется диодом Д, усиливается и измеряется селективным микровольтметром 4. Замыкание ключа S приводит к возникновению положительной обратной связи и появлению автоколебаний в тестовом резонаторе. После достижения заданной амплитуды колебаний цепь возбуждения отключают и измеряют время затухания свободных колебаний τ . Добротность резонатора определяют по формуле: $Q = \pi/\tau$. Более подробно методика измерения приведена в [8, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 3 для практически важного диапазона температур $-100\text{--}+250^\circ\text{C}$. Полученные ре-

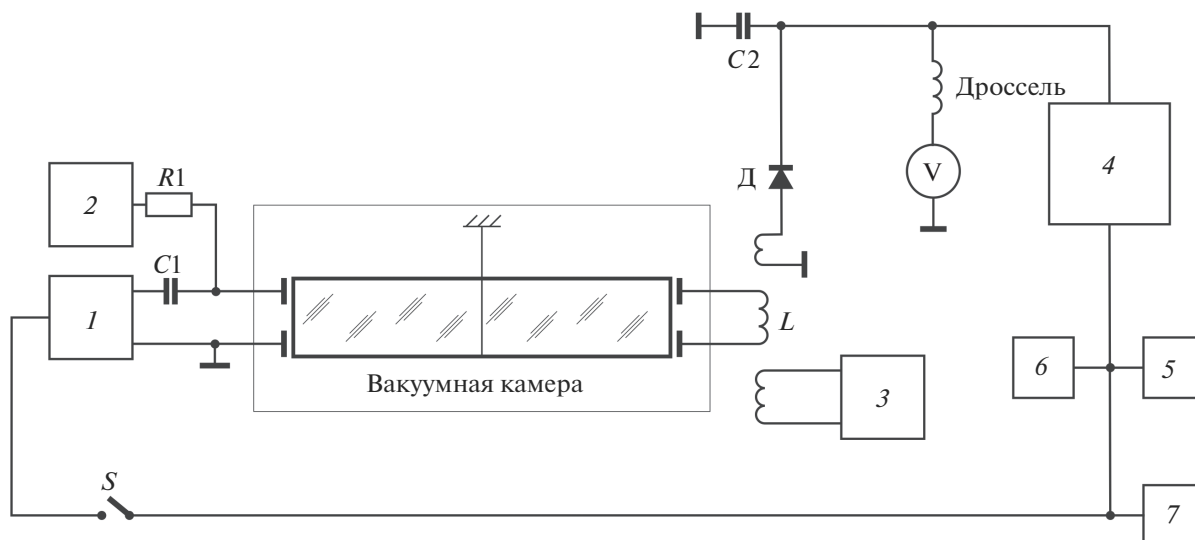


Рис. 2. Функциональная схема установки для измерения внутреннего трения: 1 – высоковольтный усилитель, 2 – источник высокого напряжения, 3 – ВЧ-генератор, 4 – микровольтметр, 5 – осциллограф, 6 – частотомер, 7 – аналого-цифровой преобразователь и компьютер.

зультаты хорошо согласуются с данными [15]. Из рис. 3 видно, что максимум добротности всех исследованных кварцевых стекол наблюдается при температуре около 100°C. Это обусловлено влиянием двух основных рассмотренных выше диссипативных процессов – внутреннего трения, вызванного движением атома О вокруг связи Si–O–Si, интенсивность которого быстро увеличивается в области низких температур, и высокотемпературного фона внутреннего трения, интенсивность которого увеличивается при температурах выше 100–200°C.

Результаты эксперимента подтверждают, что наличие металлических примесей резко уменьшает добротность. Так, максимальная добротность кварцевого стекла КВ (тип II) в десятки раз меньше по сравнению с особо чистыми стеклами. При этом очень низкая концентрация примесей сама по себе не обеспечивает высокой добротности кварцевого стекла. Так, кварцевые стекла Suprasil-300, 3001, КС4В (тип IV) с суммарным содержанием примесей менее 1 ppm демонстрируют меньшую добротность, чем КУ-1 (тип III) с высокой концентрацией ОН-групп, равной ~1300 ppm. То есть высокая чистота кварцевого стекла является необходимым, но недостаточным условием его высокой добротности.

Более высокое значение добротности кварцевого стекла III типа, возможно, связано с “низкотемпературной” структурой его кремнекислородной сетки, которая обусловлена более низкой (примерно на 100 К) температурой размягчения стекла этого типа по сравнению с безводными стеклами типа IV. Благодаря этому в кварцевом стекле

типа III концентрация напряженных кольцевых структур с малым количеством атомов кремния может быть ниже [11]. Кроме того, присутствующие в достаточно большой концентрации гидроксильные группы могут размыкать сильно деформированные силоксановые связи, которые формируются в случайной сетке стекла из-за неблагоприятной взаимной ориентации кремнекислородных тетраэдров. Уменьшение концентрации таких связей также увеличивает добротность кварцевого стекла.

Приведенные данные демонстрируют возможность использования кварцевых стекол III и IV типов в качестве конструкционного материала механических резонаторов с добротностью до 10⁸. Следует отметить, что на мировом рынке цена

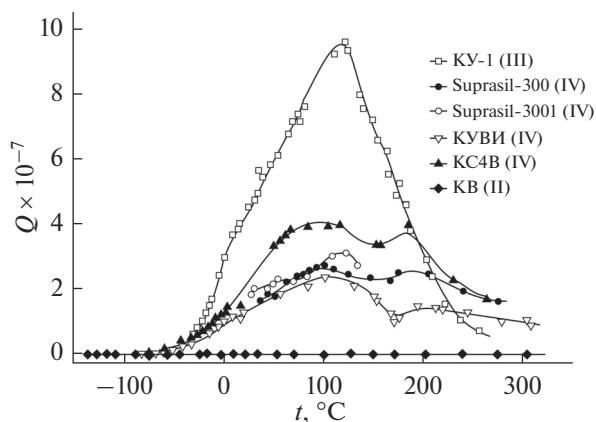


Рис. 3. Температурные зависимости добротности механических резонаторов, изготовленных из кварцевых стекол различных типов.

кварцевых стекол типа III примерно на порядок ниже, чем стекол типа IV. С учетом диссипативных характеристик и сравнительно невысокой стоимости кварцевое стекло III типа (отечественная марка КУ-1) представляется наиболее перспективным материалом высокодобротных механических резонаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кварцевое стекло – единственный материал, сочетающий низкие уровни термоупругих потерь и объемного внутреннего трения. Внутреннее трение в кварцевом стекле зависит от концентрации примесей, локальных неоднородностей структуры и внутренних напряжений. Эти характеристики определяются качеством сырья и технологией плавки. Для создания механических резонаторов различного назначения с высокой добротностью (до 10^8) можно использовать особо чистые кварцевые стекла III и IV типов, причем применение кварцевого стекла типа III, получаемого путем высокотемпературного гидролиза тетраоксида кремния, является предпочтительным благодаря его невысокой стоимости.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Р.Ш. Насырова за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aasi J., Abbott B.P., Abbott R., Abbott T., Abernathy M.R., Ackley K.* Advanced LIGO // *Class. Quantum. Gravity*. 2015. V. 32. № 7: 074001.
2. *Климов Д.М., Журавлев В.Ф., Жбанов Ю.К.* Кварцевый полусферический резонатор (волновой твердотельный гироскоп). М.: Ким Л.А., 2017. 194 с.
3. *Зинер К.* Упругость и неупругость металлов // Упругость и неупругость металлов / Под ред. Вонсовского С.В. М.: ИЛ, 1954. С. 9–168.
4. *Лунин Б.С., Юрин А.В., Басараб М.А., Чуманкин Е.А.* Термоупругие потери в конструкционных материалах резонаторов волновых твердотельных гироскопов // *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*. 2015. № 2. С. 28–39.
5. *Phillips W.A.* Two-Level States in Glasses // *Rep. Prog. Phys.* 1987. V. 50. P. 1657–1708.
6. *Санин В.Н., Скрипников В.А., Кренев Ю.Л.* Влияние деформации на низкотемпературное поглощение ультразвука в кварцевом стекле // *Физика и химия стекла*. 1989. Т. 15. № 3. С. 488–493.
7. *Bommel N.E., Dransfeld K.* Excitation and Attenuation of Hypersonic Waves in Quartz // *Phys. Rev.* 1960. V. 117. № 5. P. 1245–1252.
8. *Брагинский В.Б., Митрофанов В.П., Панов В.И.* Системы с малой диссипацией. М.: Наука, 1981. 142 с.
9. *Насыров Р.Ш., Лунин Б.С., Лопатин В.М.* Формирование зернистой неоднородности при плавке кварцевого стекла // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 12. С. 1345–1348. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18120138>
10. *Phillips W.A.* OH in Vitreous Silica. An Atomic Tunneling State // *Phil. Mag. Ser. B*. 1981. V. 43. № 5. P. 747–764.
11. *Lunin B.S., Tokmakov K.V.* Reduction in Internal Friction in Silica Glass with High OH Content // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 6. P. 3329–3340. <https://doi.org/10.1111/jace.16187>
12. *Nasyrov R.Sh., Lopatin V.M., Lunin B.S.* Optical Transmission and Internal Friction in Fused Quartz Melted from Natural Raw Materials // *Mendeleev Communications*. 2012. V. 22. P. 334–335.
13. *Немилов С.В.* Оптическое материаловедение: Оптические стекла. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2011. 175 с.
14. *Silica Glass for Fiber Optics* // *Russ. Tech. Briefs. Sep/Oct.* 1994. P. 13.
15. *Numata K., Otsuka S., Ando M., Tsubono K.* Intrinsic Losses in Various Kinds of Fused Silica // *Class. Quantum. Gravity*. 2002. V. 19. № 7. P. 1697–1702.