

Piëzo-elektrische kwarts:

een swingend mineraal

door Ernst A.J. Burke
Instituut voor Aardwetenschappen
Vrije Universiteit, Amsterdam

Inleiding

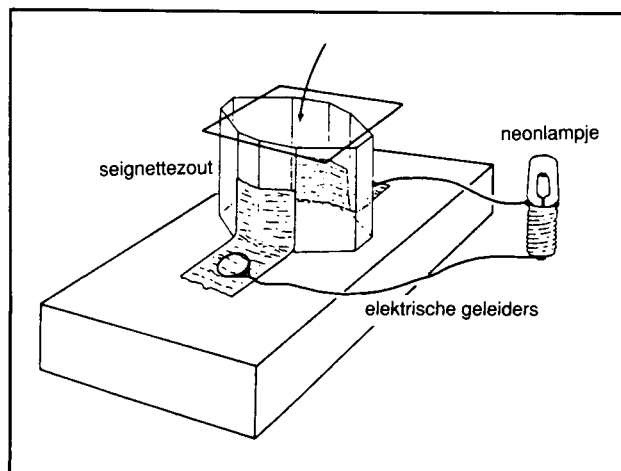
Sommige kristallen kunnen door samendrukken of uitrekken langs bepaalde richtingen elektrische ladingen op hun vlakken krijgen, waarbij tegenover elkaar liggende vlakken tegengesteld geladen worden. Deze eigenschap is door Hankel uit Leipzig piëzo-elektrische genoemd naar het Griekse woord voor drukken of persen (*piezein*). Het effect is in 1880 ontdekt aan kwarskristallen door de gebroeders Paul-Jacques Curie (1855-1941) en Pierre Curie (1859-1906). Piëzo-elektrische kan met een eenvoudige proef zichtbaar gemaakt worden.

Seignette- of Rochellezout (= kalium-natrium-tartraat-tetrahydraat) is van alle stoffen veruit het sterkst piëzo-elektrisch, 150 maal sterker dan kwarts waarvan verder veel sprake zal zijn. Van een kristal van seignettezout worden twee tegenover elkaar liggende vlakken via metaalfolie en draden met een neonlampje verbonden (afb. 1). Een tik met een hamer op het bovenzvlak van het kristal zal de zijvlakken uit elkaar doen wijken; daardoor ontstaan in het piëzo-elektrische kristal tegengestelde ladingen op de met metaalfolie beklede vlakken en door de elektrische stroom zal het lampje oplichten. Na de tik keren de vlakken in hun oorspronkelijke positie terug. Opeenvolgende hamertikken geven herhaalde lichtflitsen. Eerlijkheidshalve moet ik hier bekennen dat ik deze proef persoonlijk nooit heb mogen aanschouwen; als u hem zelf wilt uitvoeren, moet u wel rekening houden met de grote brosheid van seignettezout!

Piëzo-elektrische werkt ook omgekeerd. Lippman uit Parijs voorspelde al in 1881 dat het aanbrengen van een elektrisch veld op geschikte vlakken een piëzo-elektrisch kristal van afmetingen zou doen veranderen. De gebroeders Curie bevestigden dit, en toonden aan dat de veranderingen in lengte en breedte van het kristal evenredig zijn met de sterkte van het elektrische veld.

Niet-centrosymmetrische kristallen

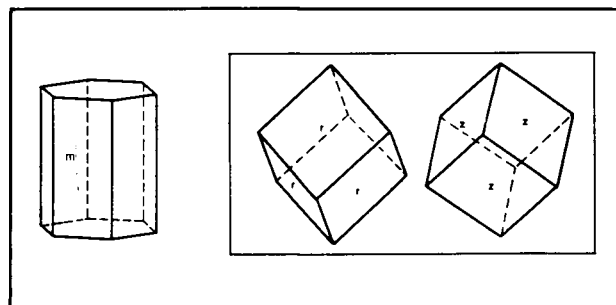
Piëzo-elektrische kan alleen voorkomen in kristallen zonder symmetriecentrum, want met zo een centrum kunnen immers nooit tegengestelde ladingen in een kristal ontstaan (zie verder).



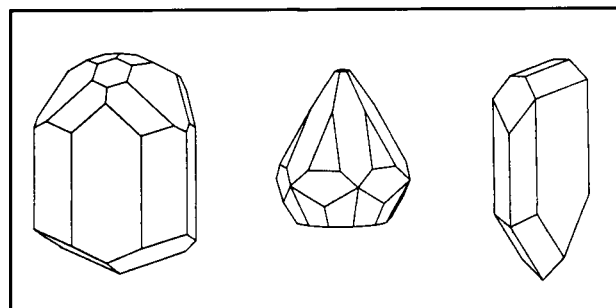
Afb. 1. Een kristal van seignettezout, dat door elektrische geleiders met een neonlampje verbonden is, zal bij plotselinge druk (pij) een lichtflits doen ontstaan.

De aanwezigheid van een symmetriecentrum in een kristal is macroscopisch vast te stellen als alle vlakken in evenwijdige stellen voorkomen (afb. 2); daarbij kan echter door het ontbreken van specifieke vormen het kristal schijnbaar een hogere symmetrie hebben (zie verder bij kwarts). Het ontbreken van een symmetriecentrum leidt in bepaalde gevallen (kristallen met één enkele symmetrie-as) tot hemimorfie: die kristallen hebben aan hun uiteinden verschillende vlakkencombinaties (afb. 3). De niet-centrosymmetrische macroscopische begrenzing van kristallen vindt uiteraard zijn oorzaak in de inwendige structuur, de verdeling van atomen en/of ionen in een driedimensionaal rooster.

Van de 32 kristalklassen zijn er 21 zonder symmetriecentrum. De kubische klasse 432 heeft echter een te hoge symmetrie voor piëzo-elektrische, en daarom komt het verschijnsel maar in 20 klassen voor. Dat lijkt heel wat, maar meestal is piëzo-elektrische zo zwak dat de effecten niet gemeten kunnen worden. Slechts weinig mineralen hebben tamelijk sterke piëzo-elektrische eigenschappen: kwarts, toermalijn, boraciet en sfaleriet zijn de meest bekende. Voor de vele toepassingen van piëzo-elektrische gebruikt men veelal synthetische materialen: seignettezout (maar dat is broos en bovendien wordt het snel door water aangetast), ammonium-dihydrogeen-fosfaat (ADP), kalium-dihydrogeen-fosfaat (KDP), barium-titanaat, lithium-niobaat, wijnsteenzuur, rietsuiker, en vooral ... synthetische kwarts.

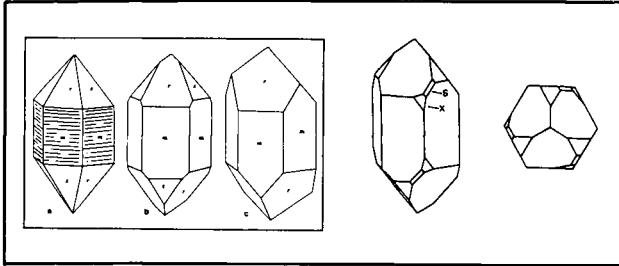


Afb. 2. Kristallen met een symmetriecentrum. Links: hexagonaal prisma *m*; midden en rechts: positieve en negatieve rhomboëders *r* en *z*. Tegenover ieder vlak bevindt zich een ander evenwijdig vlak.



Afb. 3. Kristallen zonder symmetriecentrum: daardoor hebben kristallen met slechts één symmetrie-as verschillende vlakken aan boven- en onderkant (hemimorfie). Links: toermalijn; midden: zinkiet; rechts: hemimorfiet, het mineraal dat genoemd is naar dit verschijnsel.

Afb. 4. Kwarts kristallen. De eenvoudige kristallen *a*, *b* en *c* zijn combinaties van de vormen prisma *m*, en de rhomboëders *r* en *z* (vergelijk met afb. 2); de symmetrie van kristal *a* is schijnbaar $6/m\ 2/m\ 2/m$, en die van *b* en *c* is schijnbaar $3\ 2/m$. Kristal *d* (met bovenaanzicht *e*) heeft ook vlakjes van de vormen *s* (trigonale dipyramide) en *x* (trapezoëder), waardoor de ware symmetrie van kwarts herkend kan worden, namelijk 32.



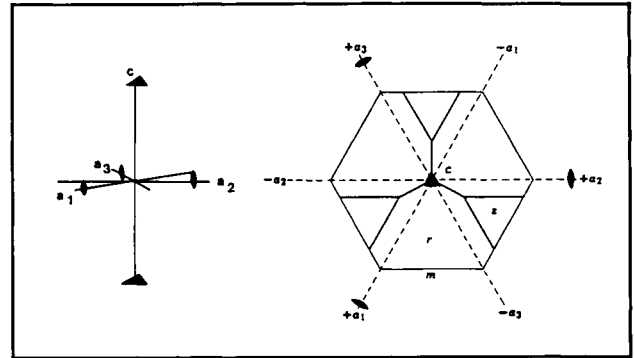
Kwarts kristallen

De afwezigheid van een symmetriecentrum is bij de meeste kwarts kristallen niet eenvoudig vast te stellen (afb. 4); vlakjes van zeer bepaalde kristalvormen (zoals van de trigonale dipyramide *s* of van de trapezoëder *x*) moeten aanwezig zijn om te kunnen zien dat kwarts tot de centrumloze symmetrieklasse 32 behoort. De morfologie van kwarts is eerder uitgebreid behandeld in Gea (1984, Vol. 17, pp. 48-52), daarom volgt hier alleen maar een korte samenvatting. Kwarts heeft geen symmetrievlakken en ook geen symmetriecentrum; als symmetrie-elementen zijn enkel assen aanwezig (afb. 5): één 3-tallige *c*-as, en loodrecht daarop drie 2-tallige *a*-assen waarvan de positieve uiteinden 120° uit elkaar liggen. Door het ontbreken van een symmetriecentrum zijn de drie *a*-assen polair: hun uiteinden zijn verschillend. Macroscopisch kan men dit zien door de aanwezigheid aan slechts één uiteinde van de *a*-assen van de fameuze *s*- en *x*-vlakjes, die dus aan het andere uiteinde ontbreken (afb. 4). Door de werking van de 2-tallige assen is de 3-tallige *c*-as niet-polair: de uiteinden van die as zijn gelijk. In kwarts kan piëzo-elektriciteit daarom alleen maar in de richtingen van de *a*-assen opgewekt worden.

In toermalijn (afb. 3) is slechts één symmetrie-as aanwezig: de verticale 3-tallige *c*-as; door het ontbreken van horizontale assen is deze as wel polair, zoals men in afb. 3 ook makkelijk kan zien. De morfologie van een kristal is slechts de uitwendige uitdrukking van de symmetrie in de inwendige structuur. De structuur van kwarts (afb. 6) bestaat uit een ordelijke rangschikking van kleine positief geladen silicium-ionen en van grote negatief geladen zuurstof-ionen, en wel in de verhouding 1:2 in overeenstemming met de chemische formule SiO_2 . In afb. 6 is één eenheidscel van de structuur weergegeven met de ligging van de *a*-assen (vergelijk ook met afb. 5). In de cel zijn drie silicium-ionen getekend, en omwille van de duidelijkheid slechts drie van de zes aanwezige zuurstof-ionen, en wel telkens op de gemiddelde plaats van twee boven elkaar liggende ionen, het ene namelijk iets boven het vlak van het papier en het andere iets eronder.

Men ziet dat in de richtingen van de drie polaire *a*-assen positieve en negatieve ionen tegenover elkaar staan: de uiteinden van de assen zijn niet gelijk; aanwezigheid van een centrum in het kristal zou omwille van de symmetrie gelijkheid aan de beide uiteinden van de assen vereisen. Drukt men nu de cel in de richting van een *a*-as in elkaar, dan ontstaan door verschuivingen in de structuur positieve en negatieve ladingen aan de uiteinden van die as (afb. 6); bij rek in dezelfde richting zullen de ladingen omgekeerd zijn. Aanbrengen van een elektrische gelijkspanning in de richting van die as zal leiden tot het omgekeerde effect: uitzetting of inkrimping, afhankelijk van de plaats van positieve en negatieve polen. Het gebruik van wisselspanning op dergelijke kristallen heeft dan een makkelijk te voorspellen gevolg: ze gaan wisselend uitzetten en inkrimpen, ze gaan trillen.

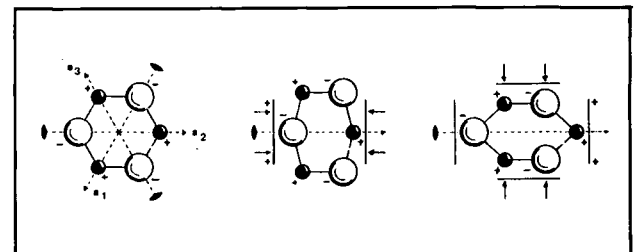
Afb. 5. De symmetrie-elementen van kwarts. Links: de verticale 3-tallige *c*-as en de drie horizontale 2-tallige assen; rechts: bovenaanzicht van het kwarts kristal uit afb. 4b met de ligging van de symmetrie-assen.



Toepassingen

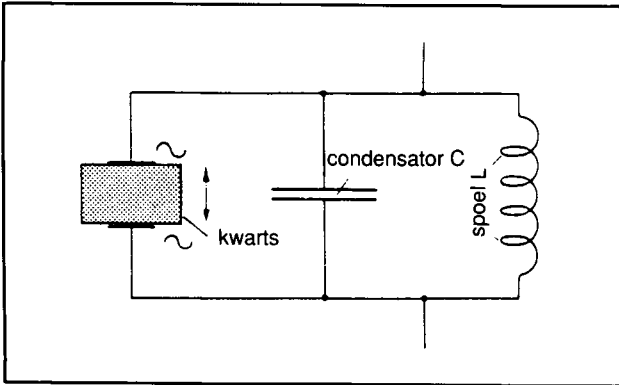
Na de ontdekkingen in 1880 van het piëzo-elektrisch effect en in 1881 van het omgekeerde effect werden ze tot in 1917 slechts als een laboratoriumcuriosum beschouwd. In dat jaar vond men onder druk van de omstandigheden in de 1e Wereldoorlog bij de Franse en de Amerikaanse marines toepassingen voor het uitzenden en ontdekken van geluidsgolven onder water: de onderzeebootbestrijding was geboren. De Amerikaan Cady ontdekte tijdens dat werk dat het vaak willekeurige elektrische gedrag van natuurlijke kristallen van kwarts en toermalijn door versnijden ook in goede banen geleid en nuttig gebruikt kon worden. In 1922 nam hij patenten op de toepassing van gezaagde trillende kwartsplaten bij het meten en het stabiliseren van frequenties van radio-uitzendingen.

Een kwartsplaat die in een bepaalde richting met piëzo-elektrische eigenschappen uit een kristal gesneden is, zal door de inwerking van wisselspanning gaan trillen, oscilleren. Deze trillingen zijn meestal zeer zwak, maar men kan de frequentie van de wisselspanning veranderen tot resonantie optreedt: een kwartsplaat met een bepaalde richting en een bepaalde dikte heeft altijd één frequentie waarbij de trilling zeer sterk wordt. Deze resonantiefrequentie is uiterst scherp gedefinieerd (hoogstens een paar delen in een miljoen), en daarom is een kwartsplaat zeer geschikt voor het controleren van een oscillerende stroomkring (afb. 7). De weg naar thans veel bekende en ook minder bekende toepassingen ligt daarmee open: met piëzo-elektrische platen uit kristallen worden mechanische trillingen omgezet in elektrische trillingen, en omgekeerd. Kwartsplaten en -plaatjes worden dus bv. gebruikt in microfoons, luidsprekers, grammofoons, ultrasoon-generatoren, radiozenders, telefooncentrales, radar en sonar. Kwarts-oscillatoren worden verder in alle mogelijke elektronische schakelingen gebruikt, bv. in calculators, computers, elektronische tellers, oscilloscopen. In 1945 werden de schokgolven van



Afb. 6. Verband tussen structuur en piëzo-elektriciteit in kwarts. Links: eenheidscel van kwarts met positieve silicium-ionen (kleine zwarte cirkels) en negatieve zuurstof-ionen (grote open cirkels), en de ligging van de 2-tallige assen; midden en rechts: vervorming (indrukken en uitrekken) via een 2-tallige as leidt tot tegengestelde ladingen aan de uiteinden van de as.

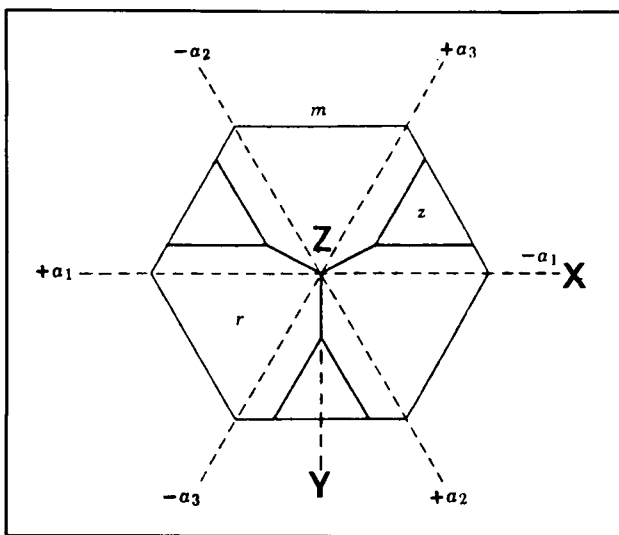
Afb. 7. De elektrische trillingen van een afgestelde stroomkring LC veroorzaken mechanische trillingen in een kwartskristal Q; de aldus in het kristal ontstane elektrische ladingen reageren met het LC circuit en houden dit op de trillfrequentie van de kwartsplaat.



de eerste atoombomontploffingen met plaatjes uit toermalijnkristallen geregistreerd; dergelijke platen worden ook nu nog voor het grovere werk gebruikt, bv. voor het meten van de kracht van golven tegen dammen of dijken. De meest bekende alledaagse toepassingen van piëzo-elektriciteit zijn wel de gasaansteker en het kwartshorloge. In een (piëzo-elektrische) gasaansteker ontstaat door druk op een kwartskristalletje een elektrisch spanningsverschil, dat verdwijnt door het overslaan van een vonk die het gas doet ontbranden. De frequentie van een met batterijtjes aan het trillen gebracht miniem kwartsplaatje kan via digitale schakelingen omgezet worden tot bv. één puls per seconde; het optellen van die pulsen is niets minder dan een horloge dat veel preciezer loopt dan een horloge met een mechanische balans.

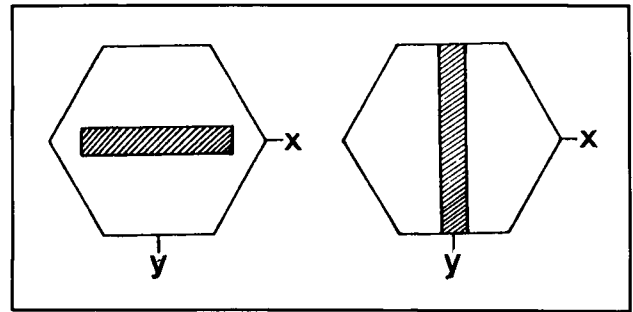
Oriëntatie van kwartspaten

De frequentie van een trillende plaat hangt af van de oriëntatie waarmee de plaat uit een kwartskristal gesneden wordt, en van de dikte van de plaat: hoe dunner de plaat, des te hoger is de frequentie. In bepaalde sneden van een kwartskristal verandert de frequentie met wijzigingen in de temperatuur. Men zal dit probleem waar nodig uiteraard proberen te omzeilen door oriëntaties van platen te nemen met zo laag mogelijke temperatuurcoëfficiënten in de elektrische constanten. Het is niet mogelijk om op deze plaats meer uitgebreid op deze materie in te gaan. Voor liefheb-

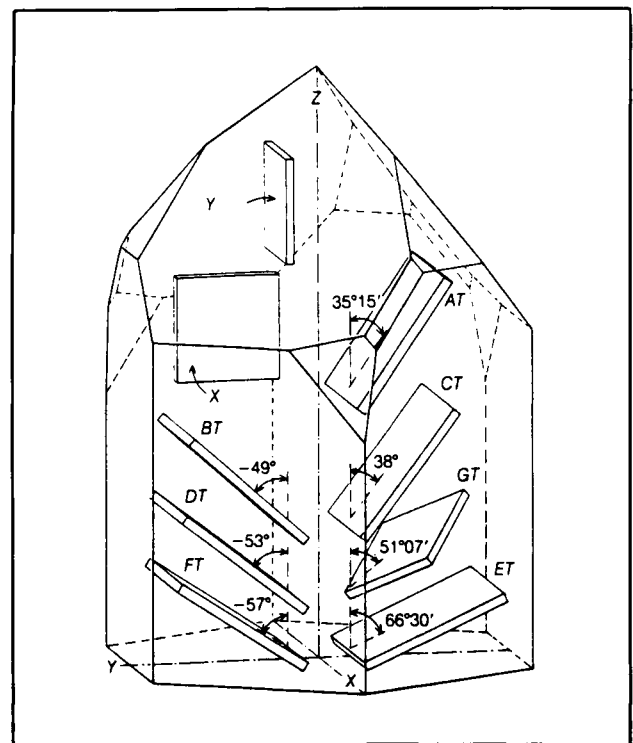


Afb. 8. Oriëntatie van de piëzo-elektrische assen in kwarts, vergelijk met afb. 5.

Afb. 9. Oriëntatie van de X- en Y-sneden in piëzo-elektrische kwartskristallen, vergelijk met de afb. 8 en 5.



bers is er het enorme verslag van het "Symposium on Quartz Oscillator-Plates" in de American Mineralogist (1945, Vol. 30, pp. 205-468), de eerste openbaring na zes jaar geheimzinnig oorlogsgedoe, en ook nu nog uiterst leesbaar. Hier volgen alleen wat mineralogische opmerkingen. De terminologie voor de oriëntatie van trilplaten in kwartskristallen is een andere dan de kristallografische: de piëzo-elektrische in afb. 8 kan men met die van afb. 5 vergelijken. X is dus de richting van de *a*-as, Z is de richting van de *c*-as, en Y staat loodrecht op zowel X als Z, en dus ook loodrecht op een prismavlak, zie afb. 8. De meest gebruikte (en ook eenvoudig uit te voeren) sneden zijn de X- en de Y-sneden (afb. 9), respectievelijk loodrecht op de X- en de Y-richtingen, en evenwijdig aan de twee andere richtingen. Deze sneden zijn echter nogal temperatuurgevoelig, en daarom gebruikt men voor meer nauwkeurige toepassingen sneden met de namen AT, BT, CT, DT, ET, FT en GT (afb. 10), alsmede nog een tiental andere, waarvoor ook zeer precieze hoeken met de X-, Y- en Z-richtingen gelden. Zorgvuldig gesneden AT-snede platen zijn stabiel tot op 1 deel in 10⁸ per maand, wat neerkomt op 2-3 delen in 10¹¹ per dag! Aan de oriën-



Afb. 10. De verschillende richtingen en hoeken van piëzo-elektrische platen in een kwartskristal. Vergelijk de X- en Y-sneden in afb. 9; alle platen AT t/m FT zijn rechthoeken die evenwijdig aan de X-as lopen, en verschillende hoeken met de Y-as en Z-as maken; plaat GT heeft een aparte oriëntatie.

tatie van de verschillende sneden worden hoge eisen gesteld, die eigenlijk alleen met röntgenmethoden uitgevoerd kunnen worden. Na hun oriëntatie worden de kristallen met diamantzagen in plakjes gezaagd; om de uiteindelijke snede te bereiken is een ingewikkeld schema van bewerkingen opgesteld (afb. 11). Kwartskristallen die gebruikt worden voor piëzo-elektrische onderdelen mogen overigens absoluut niet vertweelind zijn: door de werking van de tweelingsymmetrie worden tegengestelde ladingen immers opgeheven.

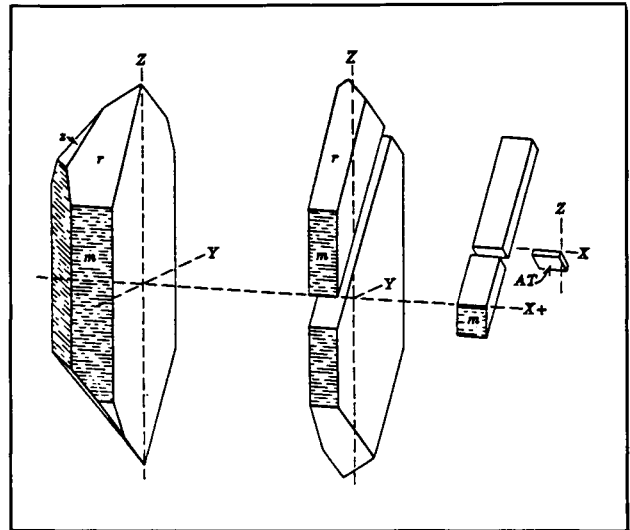
Productie

Tijdens de 2e Wereldoorlog ontstond een zeer grote behoefte aan piëzo-elektrische kwartsplaten. Zo had bv. iedere tank ongeveer 50 verschillende platen van elk zowat 150 gram aan boord: die moesten in een bepaalde volgorde op vooraf vastgestelde tijden in het radiocircuit gezet worden om het voor de vijand onmogelijk te maken de frequentiewisselingen in het radioverkeer te volgen. Van 1939 tot 1945 zijn in de USA niet minder dan 80 miljoen oscillatorplaten gemaakt voor de toenmalige waarde van 500 miljoen dollar. Daarvoor is meer dan 10.000 ton aan grote kwartskristallen uit Brazilië naar de USA geëxporteerd. Daarbij moet men bedenken dat grote onvertweelinge kwartskristallen relatief zeldzaam zijn! In de beste afzettingen van bergkristal in Brazilië heeft slechts 0,01 % van alle gevonden kwarts piëzo-elektrische eigenschappen. De vraag in de oorlog is later ver overtroffen door de elektronische industrie.

Geschikte natuurlijke kristallen moeten minimaal 150-250 gram wegen, en tenminste één kristalvlak hebben waarop de richtingen van zowel de draaiing van het kristal (links of rechts) als van de polariteit van de X-as (positief of negatief) vastgesteld moeten worden. De betere kristallen wegen 300-2.000 gram, en zijn voor tenminste 60 % zonder fouten. Tot op heden houden de USA strategische voorraden aan van piëzo-elektrische kwarts uit Brazilië, in de jaren 1970 ter grootte van circa 2.500 ton, in 1987 nog altijd 1.000 ton.

Aan de enorme vraag van de moderne elektronische industrie kan al lang niet meer met natuurlijke kristallen voldaan worden: tegen-

Afb. 11. Schema voor het zagen van een AT-plaatje uit een kwartskristal. Het kristal is t.o.v. afb. 10 in spiegelbeeld getekend.



woordig wordt de overgrote meerderheid van piëzo-elektrische kwarts synthetisch gemaakt. Tot halverwege de jaren 1970 importeerden de USA jaarlijks nog zo'n 100 ton grote kristallen uit Brazilië; dat kostte toendertijd \$ 6 tot \$ 100 per kilo, afhankelijk van de grootte van de kwartsbrokken. Dat is echter verleden tijd: men importeert nu slechts kleine stukjes die als kiem dienen om grotere kristallen te laten groeien via hydrothermale synthese. Dat de elektronische industrie enorme hoeveelheden nodig heeft, moge blijken uit het feit dat de USA alleen al in 1987 ongeveer 500 ton kleine piëzo-elektrische kwartsstukjes uit Brazilië geïmporteerd hebben! Van oudsher produceert Brazilië 99 % van alle piëzo-elektrische kwarts; het restant komt uit Madagascar, Engeland, Argentinië en West-Duitsland.

GESTEENTEN

deel I: Kennis van gesteenten vroeger en nu

door M. M. van Tooren *)

*"Red hills in sunshine
heathered slopes, brackens
hide an ancient history:
generations of folds, faults,
dolomite, diabase,
breccia, basalt.*

*Deep silence
but frozen
a voice ready to sing....."*

*) Drs. Maaïke M. van Tooren is docente kristallografie, mineralogie en petrologie aan de Faculteit der Mijnbouwkunde en Petroleumwinning van de T.U. Delft.

Iedereen die tijdens een vakantie in de bergen wel eens vol verbazing naar de merkwaardig gekronkelde gesteentelagen in zelfs de hoogste toppen heeft gekeken, iedereen die zich aan het Nederlandse strand wel eens heeft afgevraagd hoe die miljarden kleine zandkorreltjes daar gekomen zijn, iedereen die met regelmaat in dit blad

leest, zal aanvoelen dat het begrijpen van de geschiedenis van deze aardbol waarop wij leven geen eenvoudige zaak is. Toch, wat weten wij al veel! De laatste twee eeuwen zijn gekenmerkt door grote geologische ontdekkingen, mijlpalen in de geschiedenis van de geologie.

Bijbel-interpretaties

Ruim tweehonderd jaar geleden was er nog slechts sprake van één mijlpaal: de schepping van de aarde door de Heilige Drieëenheid in het jaar 4004 voor Christus. James Ussher, een Ierse aartsbisschop, kwam tot dit jaartal na uitgebreide studie van de Bijbel, met name van het boek Genesis. Door alle generaties te vervolgen en leeftijden bij elkaar op te tellen kwam hij tot het jaar 4004 voor Christus als scheppingsjaar. Een geleerde van de Universiteit van Cambridge ging opnieuw rekenen en kwam spoedig hierna met een meer precieze datum: de schepping van de aarde vond inderdaad plaats in 4004 voor Christus en wel op 26 oktober om 9 uur 's ochtends.

Het was voor die tijd niet verwonderlijk dat de geologie werd aangepast aan de Bijbel. Een belangrijke gebeurtenis in de Bijbel