

《中日文化交流丛书》第五辑

● 仲维卓 著

● 科学出版社

人工水晶

第二版

砂川一郎



《中日文化交流丛书》第五辑

人 工 水 晶

(第 二 版)

仲维卓 著

科 学 出 版 社

1 9 9 4

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书系统地叙述压电水晶、彩色水晶、抗辐射水晶和具有特殊用途水晶的生长物理、化学条件、籽晶取向及生长工艺等,着重介绍水晶的结构、晶体的结晶习性与缺陷、双晶及水晶的形成机制、品质鉴定、物理性能、切割定向和器件制造等。书中论述了水晶生长基元与形成机制及影响形貌的各种因素;分析了籽晶取向与晶体生长速率以及生长速率与晶体质量之间的关系等。从晶体结晶习性角度出发,讨论了缺陷的形成规律,提出了减少和消除缺陷的具体措施,使晶体的生长、缺陷和品质鉴定三者有机地结合起来。最后一章介绍了作者在热液条件下、对晶体生长基元理论的实验验证和纳米级粉体材料的制备与形成机理的研究等方面所作的工作。此外,作者还把热液条件下生长基元理论引入到晶体生长理论之中,并列举了 AB_2 型和 A_2B_3 型的氧化物晶体和硅酸盐矿物实例。

本书可供从事晶体生长、晶体测试和器件制造的科技人员参考,并可作为大专院校有关专业的教学用书。

《中日文化交流丛书》第五辑

人 工 水 晶

(第 二 版)

仲维卓 著

责任编辑 李义发

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1983年4月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1994年10月第 二 版 印张:19 3/8

1994年10月第二次印刷 插页:1

印数:1071—2070 字数:502 000

ISBN 7-03-003952-1/O·689

定价: 25.00 元

《中日文化交流丛书》

编辑委员会 顾问 黄华 韩天石 孙平化

《中日文化交流丛书》编辑委员会指导委员

(以姓氏笔划为序)

小川平四郎〔日〕	山田浩之〔日〕	山根幸夫〔日〕
王元	王佛松	王家福
王梦奎	中川久定〔日〕	冈松庆久〔日〕
水原渭江〔日〕	北川善太郎〔日〕	厉以宁
刘海年	刘又宁	刘国光
沈宗灵	竹内实〔日〕	吴敬琏
李启欣	张岱年	张政烺
李步云	周一良	季羨林
岛田正郎〔日〕	赵忠贤	谈德麟
梅原郁〔日〕	葛庭燧	游仲勳〔日〕
滋贺秀三〔日〕	滕文生	

主 编	杨一凡
常务副主编	甘功仁
本辑副主编	李义发

《中日文化交流丛书》编辑委员会

主 编 杨一凡
常务副主编 甘功仁
编 委 (以姓氏笔划为序)

马小红	马心丹	王 娟	王振锁
甘功仁	乔丛启	曲英杰	刘恒煊
刘嘉善	刘翠霄	池曦朝	杨一凡
杜刚建	李 泽	李毅多	李义发
宋国范	郑剑豪	贲永中	胡华强
钟朋荣	高鸿斌	晋 人	

对日联络部

主 任 高鸿斌(东京地区)
李毅多(大阪、京都地区)

00003/16

第 二 版 序

我们面临着一个知识不断更新,高技术迅速发展,新型产业不断涌现的时代,这是一个充满了挑战、充满了机遇的时代。显而易见,当代科学技术正经历着新的飞跃,作为新技术革命支柱的新材料科学也在飞速发展。现在,我在这里高兴地向广大读者推荐一部关于材料科学的优秀著作:《人工水晶》第二版。

水晶俗称石英晶体,是一种重要的压电材料,自 1880 年发现其压电效应以来,压电石英技术得到迅猛发展,利用水晶(特别是人造水晶)制造的器件获得广泛应用,为适应我国广大科技人员对人造水晶知识的需求,科学出版社于 1983 年出版了本书的第一版。第一版问世之后,在国内外引起了很大的反响,得到日本、美国和前苏联等国家的同行专家的高度重视,日本砂川一郎教授在日本结晶成长学会志上对该书的第一版进行了逐章的介绍和剖析,我国的著名专家钱临照教授、冯端教授和张克从教授等认为此书具有独创性,是理论联系实际的良好范例,一些科研和生产部门的科研和技术人员一致认为该书对科研和生产有实实在在的指导作用。

随着电子技术的日益发展,对人工压电水晶的质量和数量不断提出新的要求,当前我国人工水晶事业如雨后春笋般飞速发展,从事人工水晶科研和生产的技术人员对水晶基础知识的需求也空前迫切,因此,许多专业技术人员多次敦促压电行业协会向科学出版社提出对人工水晶一书再版的要求。

《人工水晶》一书是中国科学院上海硅酸盐研究所 30 多年来关于人工水晶研究成果的系统总结。书中还介绍了国内外有关的研究成果和新进展。目前,国内外尚未见到类似的专著。该书的作者长期从事晶体生长的研究和实践,他从结晶化学的角度出发,

对不同温度下晶体结构的变化进行了深入系统的探讨,对人工水晶结晶习性与生长机制的研究具有独创性,提出了水晶的生长基元是负离子配位多面体 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 为基本单元的新理论,并通过电泳实验得到了验证。根据这一理论设计出了水晶YZ片籽晶新切型,指导了彩色水晶的研制和茶色水晶的工业化生产,并成功地研制出适用于制造光泽度标准板的黑色茶晶,取得了明显的经济效益和社会效益,这些成果曾分别获国家新产品一等奖、国家自然科学三等奖、中国科学院科技进步一等奖,并获国家专利等。

我国科学家对水晶的压电性能的研究历史悠久,早在20年代,我国著名的物理学家严济慈教授和钱临照教授就对水晶的反向效应和扭转模式振动进行过研究,潘承浩先生率先用油浸法识别压电水晶的正、负面。水晶是一种理想的压电材料,应用面很广,需要量亦大,是无线电和有线通信中稳频和控频的理想材料。水晶主要用于制造谐振器和滤波器及计时、计频元件。近年来不断开拓出新的用途,如制造各种敏感元件(热敏、气敏、光敏和化学敏等器件),在激光打靶中的光偏转片和超声全息中的换能片,除此之外,还可用来制造光泽度标准板等。当前,世界上人工水晶年产量超过2000t(吨),我国的人工水晶年产量继日本和美国之后,已跃居世界第三位。

《人工水晶》第二版一书的最突出特点是作者抛开了长期以来人们研究晶体生长机制所惯用的晶格动力学理论,开创了从晶体结晶习性与缺陷入手来研究晶体生长机制的新思路,提出了晶体生长基元为负离子配位多面体的新理论和新观点,把晶体生长,缺陷和品质鉴定三者有机地结合起来,并经历了从实验室、中间试验、直至工业化生产阶段的考验与证实,取得了成功,从而得到了国内外同行专家的赞许和肯定。因此,我深信,该书第二版的问世对我国人工水晶事业发展将起很大的促进作用,并对丰富晶体生长理论作出具有历史性的贡献。我殷切地希望该书及早问世,以谢世人对该书的厚爱。

严东生

目 录

封面书名题字·····	砂川一郎[日]
第二版序·····	严东生 i
第一章 二氧化硅的多型性·····	1
§ 1.1 α 石英·····	5
§ 1.2 β 石英·····	5
1.2.1 晶体结构 ·····	5
1.2.2 晶胞 ·····	7
1.2.3 晶体的结晶形貌 ·····	8
1.2.4 β 石英的水热合成·····	10
1.2.5 β 石英中的双晶·····	11
1.2.6 β 石英的物理性质·····	11
§ 1.3 鳞石英·····	12
1.3.1 α 鳞石英结构·····	13
1.3.2 β 鳞石英·····	15
1.3.3 γ 鳞石英·····	15
§ 1.4 方英石·····	20
1.4.1 α 方英石结构·····	20
1.4.2 β 方英石·····	23
1.4.3 人工合成方英石 ·····	25
§ 1.5 重石英·····	26
§ 1.6 柯石英·····	27
1.6.1 柯石英的晶体结构 ·····	28
1.6.2 柯石英的结晶形貌 ·····	29
1.6.3 柯石英的物理性质 ·····	30
1.6.4 人工合成柯石英 ·····	31
§ 1.7 斯石英·····	31

1.7.1 斯石英的晶体结构	32
1.7.2 斯石英的物理性质	33
1.7.3 人工合成斯石英	34
参考文献	34
第二章 水晶的几何结晶学	35
§ 2.1 水晶的结晶形貌	35
§ 2.2 水晶的左、右形	39
§ 2.3 水晶中的单形	41
§ 2.4 水晶的对称与面角	43
2.4.1 水晶的对称	43
2.4.2 水晶的面角	43
§ 2.5 水晶的坐标系	44
2.5.1 三方坐标系	45
2.5.2 六方坐标系	47
§ 2.6 晶面符号与晶带符号	48
2.6.1 晶面符号	48
2.6.2 晶面与晶带(晶棱)的符号关系	50
参考文献	52
第三章 水晶结构	53
§ 3.1 左、右旋结构	54
§ 3.2 共轭螺旋结构	56
§ 3.3 褶皱螺旋环结构	56
§ 3.4 Si-O_4 四面体链状结构	56
§ 3.5 Si-O_4 四面体在各族晶面上的显露	57
3.5.1 Si-O_4 四面体在 $c(0001)$ 和 $m\{10\bar{1}0\}$ 面显露	57
3.5.2 Si-O_4 四面体在 $R\{10\bar{1}1\}$ 和 $r\{10\bar{1}1\}$ 面上显露	58
3.5.3 Si-O_4 四面体在 $+x\{11\bar{2}0\}$, $-x\{11\bar{2}0\}$ 面上的显露	59
§ 3.6 晶胞参数	60
§ 3.7 水晶的相变	61
参考文献	69
第四章 溶剂、温度、压力对水晶的溶解与生长的影响	70

§ 4.1 溶剂对水晶的溶解与生长的影响	70
4.1.1 溶剂的种类	70
4.1.2 溶剂浓度与溶液中 SiO_2 含量的关系	74
4.1.3 溶液中 SiO_2 含量与晶体生长速率	76
4.1.4 溶剂浓度与晶体生长速率	77
§ 4.2 温度、压力对石英溶解度的影响	80
§ 4.3 溶液中的相态分析	84
§ 4.4 物理、化学条件对结晶形貌的影响	87
4.4.1 温度对结晶形貌的影响	87
4.4.2 压力和溶液中 SiO_2 过饱和度对高指数晶面发育的影响	83
4.4.3 液流对晶面发育的影响	88
4.4.4 杂质对大小菱面 (R, r) 发育的影响	90
参考文献	91
第五章 影响水晶生长速率和质量的各种因素	92
§ 5.1 影响水晶生长速率的各种因素	92
5.1.1 籽晶取向	92
5.1.2 充填度	95
5.1.3 温度梯度	95
5.1.4 结晶温度	98
5.1.5 溶剂浓度	99
5.1.6 籽晶面积与水晶生长速率	99
5.1.7 挡板开孔率	100
§ 5.2 与 Z 轴平行和斜交的裂纹	101
5.2.1 溶剂浓度	101
5.2.2 充填度	102
5.2.3 溶质 (SiO_2) 的供应	102
§ 5.3 晶体的开裂	105
5.3.1 沿三棱锥面和沟槽的开裂	105
5.3.2 沿边齿的开裂	106
5.3.3 沿籽晶的开裂	107
5.3.4 与包裹体有关的开裂	108

5.3.5 砸裂	109
§ 5.4 影响水晶质量的一些因素	110
5.4.1 籽晶取向	110
5.4.2 籽晶质量	110
5.4.3 高压釜容积	111
5.4.4 温度波动	112
5.4.5 固体包裹体	112
§ 5.5 溶液中掺锂盐提高水晶的质量	113
参考文献	113
第六章 水晶的结晶习性	114
§ 6.1 水晶的表面结构	114
6.1.1 $c(0001)$ 面结构	115
6.1.2 大菱面 $R\{10\bar{1}1\}$ 表面结构	119
6.1.3 小菱面 $r\{01\bar{1}0\}$ 表面结构	120
6.1.4 柱面 $m_1\{10\bar{1}0\}, m_2\{1\bar{1}00\}$ 表面结构	124
6.1.5 三方柱面 $+x\{\bar{1}120\}$ 和 $-x\{11\bar{2}0\}$ 面的表面结构	127
6.1.6 三方偏方面体	128
6.1.7 三方双锥 $s_1\{\bar{1}122\}$ 和 $s_2\{55109\}$ 的表面结构	129
§ 6.2 人工水晶和天然水晶表面结构的比较	130
6.2.1 天然水晶底面 $c(0001)$ 的表面结构	130
6.2.2 天然水晶大菱面 $R\{10\bar{1}1\}$ 和小菱面 $r\{1\bar{1}01\}$ 的 表面结构	131
6.2.3 天然水晶柱面 $m_1\{10\bar{1}0\}, m_2\{1\bar{1}00\}$ 的表面结构	134
6.2.4 天然水晶三方双锥面 $s\{11\bar{2}1\}$ 的表面结构	135
§ 6.3 三方偏方面体单形在各族晶面上的显露	136
§ 6.4 各族晶面的发育	140
6.4.1 籽晶取向绕 X 轴转动时各族晶面的生长速率	140
6.4.2 籽晶取向绕 Y 轴转动时各族晶面的生长速率	141
6.4.3 各族晶面生长速率与生长周期、籽晶形状的关系	142
§ 6.5 异型籽晶的生长	142
6.5.1 沿底面 $c\{0001\}$ 切籽晶的造型实验	143
6.5.2 沿大菱面 $R\{10\bar{1}1\}$ 、小菱面 $r\{1\bar{1}01\}$ 切籽晶的造	

型实验	150
6.5.3 沿柱面 $m\{10\bar{1}0\}$ 切籽晶的造型实验	150
6.5.4 沿 $\pi\{11\bar{2}0\}$ 面切籽晶的造型实验	153
§ 6.6 水晶生长机制的讨论	156
6.6.1 关于水晶生长各向异性的解释	161
6.6.2 六联环 $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}$ 生长基元	164
6.6.3 五联分子 $\text{Si}_5\text{O}_5(\text{OH})_{12}$ 生长基元	167
参考文献	171
第七章 三方偏方面体的结晶习性	173
§ 7.1 自然界水晶中三方偏方面体的显露	173
§ 7.2 三方偏方面体的正、负形	173
§ 7.3 三方偏方面体显露与晶体形貌	174
§ 7.4 溶液过饱和度对三方偏方面体单形发育的影响	176
§ 7.5 温度、压力对三方偏方面体在 $c(0001)$ 面上形 态的影响	177
§ 7.6 杂质对三方偏方面体形貌的影响	178
§ 7.7 三方偏方面体单形的发育与晶体缺陷	179
§ 7.8 三方偏方面体的结构	181
§ 7.9 正、负三方偏方面体在柱面 $m\{10\bar{1}0\}$ 上的显露	183
参考文献	186
第八章 人工水晶中的缺陷	187
§ 8.1 X 射线形貌术	187
8.1.1 形貌相机简介	187
8.1.2 投影形貌术的实验方法	189
8.1.3 X 射线形貌衬度与消光	189
8.1.4 柏氏矢量的测定	190
8.1.5 水晶中的位错观察	190
8.1.6 水晶的结晶习性与缺陷	194
8.1.7 缺陷的消光规律	207
§ 8.2 腐蚀像	209
8.2.1 氢氟酸 (HF) 腐蚀像	209

8.2.2 碱溶液腐蚀像	213
§ 8.3 激光干涉图和阴影图	216
8.3.1 $c(0001)$ 面上三方丘和三棱锥晶体中的缺陷	217
8.3.2 晶体中的生长层	219
8.3.3 籽晶上的蚀坑与缺陷	222
8.3.4 籽晶上的双晶	224
8.3.5 籽晶中的裂纹	226
8.3.6 包裹体	227
8.3.7 γ 棒晶体中的干涉图和阴影图	228
§ 8.4 缺陷形成机理与缺陷模型	229
8.4.1 缺陷与晶体结晶习性的关系	229
8.4.2 三方偏方面体的结晶方位与缺陷消光	231
8.4.3 缺陷模型	232
参考文献	240
第九章 水晶中的双晶	241
§ 9.1 双晶的定义与种类	241
9.1.1 双晶的对称要素与双晶结合面	241
9.1.2 双晶的种类	242
§ 9.2 水晶中的双晶	244
9.2.1 电学双晶	245
9.2.2 光学双晶	250
9.2.3 接触双晶	252
§ 9.3 人工水晶 $-x(11\bar{2}0)$ 面上的光学双晶	253
9.3.1 $-x$ 面上双晶结晶形貌	255
9.3.2 $-x$ 面上光学双晶腐蚀像	258
9.3.3 $-x$ 面上双晶的形成与生长条件	259
9.3.4 双晶的形成机理	261
9.3.5 $-x$ 面双晶的抑制	263
§ 9.4 双晶成核动力学探讨	264
9.4.1 双晶的形成机制	264
9.4.2 双晶成核动力学	265
9.4.3 形成生长双晶的结构条件	269

参考文献	271
第十章 水晶中的杂质	272
§ 10.1 水晶中的杂质	272
§ 10.2 杂质在晶体结构中的位置	274
§ 10.3 杂质在水晶中的存在形式	276
10.3.1 C 轴是 Si-O ₄ 四面体的共轭螺旋孔道	276
10.3.2 X 轴方向的褶皱螺旋环	278
10.3.3 Si-O ₄ 四面体链的弯曲度	279
10.3.4 Al ³⁺ 杂质在柱面 $m\{10\bar{1}0\}$ 上的分布	281
§ 10.4 Al ³⁺ , H ⁺ 在水晶中的分布	282
10.4.1 Al ³⁺ 代 Si ⁴⁺ 后, H ⁺ 以补偿离子的形式存在	282
10.4.2 H ⁺ 以 OH ⁻ 形式存在于气-液包裹体中	282
10.4.3 H ⁺ 以 OH ⁻ 态形式存在于晶体生长层中	283
§ 10.5 生长物理、化学条件对杂质进入晶体的影响	283
10.5.1 生长速率对杂质进入晶体的影响	283
10.5.2 溶液的性质对杂质进入晶体的影响	284
10.5.3 籽晶取向对杂质进入晶体的影响	285
10.5.4 压力对杂质进入晶体的影响	285
§ 10.6 杂质对水晶结晶习性的影响	287
10.6.1 杂质对 $c(0001)$ 表面结构的影响	288
10.6.2 杂质对 $-x\{11\bar{2}0\}$, $+x\{\bar{1}120\}$ 表面结构的影响	288
10.6.3 杂质对菱面族 $R\{10\bar{1}1\}$ 和 $r\{1011\}$ 表面结构的影响	289
10.6.4 杂质对 Y 棒晶体形貌的影响	292
§ 10.7 水晶中杂质对红外吸收的影响	294
§ 10.8 电解实验	298
10.8.1 H ⁺ 替换碱金属离子的电解实验	298
§ 10.9 水晶中 Al ³⁺ 杂质对晶体结构的影响	300
参考文献	303
第十一章 人工彩色水晶	304
§ 11.1 人工生长烟色水晶	306
11.1.1 色心型烟色水晶的形成机理	306

11.1.2	人工烟色水晶的生长	311
11.1.3	烟色水晶的 X 射线形貌	312
11.1.4	烟色水晶腐蚀像	320
11.1.5	烟色水晶的激光阴影图	326
11.1.6	烟色水晶的红外吸收谱	328
11.1.7	烟色水晶的热释光效应	335
11.1.8	烟色水晶的热稳定性	340
§ 11.2	离子型烟色水晶	340
11.2.1	着色离子在晶体中的存在状态	340
11.2.2	$c(0001)$ 面结构	341
11.2.3	离子型烟色水晶的生长	343
§ 11.3	紫色水晶生长	343
11.3.1	掺 Fe 化合物种类	344
11.3.2	紫色水晶生长籽晶取向	345
11.3.3	紫色水晶生长	345
§ 11.4	黄色水晶生长	348
§ 11.5	离子型彩色水晶生长	350
	参考文献	351
第十二章	抗辐射人工水晶	353
§ 12.1	射线对石英谐振器性能的影响	353
§ 12.2	自然界中的射线	354
12.2.1	太阳宇宙线和宇宙射线	354
12.2.2	天然辐射带	354
12.2.3	地球内部放射性物质的影响	354
12.2.4	核武器爆炸的辐射	355
12.2.5	辐射线对石英器件性能的影响	355
§ 12.3	抗辐射高纯水晶生长的物理、化学条件	358
12.3.1	营养料	358
12.3.2	高压釜加内衬套	360
12.3.3	生长过程中温度的稳定性	360
12.3.4	籽晶的质量和取向	361
12.3.5	压力、生长速率对晶体质量的影响	362

§ 12.4 水晶的电清洗	363
12.4.1 电清洗技术	363
12.4.2 电清洗与水晶质量	366
参考文献	368
第十三章 水晶的质量检查与测试	370
§ 13.1 水晶的结晶光学	370
§ 13.2 用光干涉法测试水晶的均匀性	373
13.2.1 试样制备	374
13.2.2 测试原理和光路图	374
13.2.3 样品测试	376
§ 13.3 准直光照射阴影图	382
§ 13.4 红外吸收测试	384
13.4.1 水晶在红外波段的吸收光谱	384
13.4.2 据红外波段吸收测算水晶的 Q 值	387
§ 13.5 水晶的缺陷与品质	292
§ 13.6 水晶中包裹体的形成与检测	397
13.6.1 包裹体的种类	398
13.6.2 包裹体的检测方法	400
参考文献	400
第十四章 水晶的物理性能	402
§ 14.1 水晶的光学性能	402
14.1.1 透过率	402
14.1.2 旋光性	405
§ 14.2 水晶的热学性质	412
14.2.1 热膨胀	412
14.2.2 温度对结晶形态的影响	413
14.2.3 导热性	415
14.2.4 似热电现象	415
§ 14.3 水晶的弹性	416
§ 14.4 水晶的导电性与介电性	417
14.4.1 水晶的导电性	417

14.4.2 水晶的介电性	418
§ 14.5 水晶的压电性	419
§ 14.6 温度对水晶物理性能的影响	421
§ 14.7 水晶谐振器的频率、温度特性	423
14.7.1 频率-温度曲线	425
14.7.2 频率-温度系数	425
14.7.3 频率-温度系数与温度和切角的关系	425
§ 14.8 水晶表面波器件特性	425
§ 14.9 水晶在声学中的应用	430
14.9.1 声体波器件	430
14.9.2 声表面波器件	430
14.9.3 声传播介质	431
参考文献	432
第十五章 水晶的切割定向	433
§ 15.1 水晶片切型与符号	433
15.1.1 晶片在直角坐标系中的方位	437
15.1.2 晶片定向参考面的选择	441
§ 15.2 水晶定向	446
15.2.1 手标本定向	446
15.2.2 星芒图定向	448
15.2.3 X射线定向	448
参考文献	456
第十六章 人工水晶生长工艺	457
§ 16.1 水晶生长工艺流程	457
§ 16.2 溶剂的配制	457
§ 16.3 充填度与营养料	458
16.3.1 充填度	458
16.3.2 熔炼石英(营养料)	459
§ 16.4 籽晶	464
16.4.1 籽晶取向	464
16.4.2 籽晶片尺寸	465