



A. A. 丘里巴諾夫著

石英片制造工艺



國防工業出版社

石 英 片 制 造 工 艺

A. A. 丘里巴諾夫 著

李杰萃、夏紹良 譯



國防工業出版社

1959

出版者的話

本书叙述了无綫电器材中应用的石英片的制造工艺。开头先介紹石英的結構、形态和物理性能等必要的知識，然后着重介紹了現代的石英加工方法及当前的石英生产問題。

本书可供从事石英生产的工程技術人員和高等学院无綫电专业的师生閱讀。由于它介紹了一系列的基本問題，故也可在培养有关专业的熟練工人时作参考。

苏联 А. А. Тюльпанов 著 ‘Технология производства кварцевых пластин’ (Госэнергиздат 1955 年第一版)

*

国防工业出版社

北京市書刊出版业營業許可証出字第 074 号
机械工业出版社印刷厂印刷 新华書店發行

*

787×1092¹/₂₅ 印張 7¹¹/₂₅ 146 千字

1959 年 11 月第一版

1959 年 11 月第一次印刷

印数: 0,001— 2,450 册 定价: (11) 1.15 元

NO. 2669

目 录

序言	6
第一章 压电石英原料概論	7
第一节 二氧化硅的多形变体	7
第二节 石英晶体的对称	9
第三节 石英晶体的形态	11
第四节 石英晶体的结构	14
第五节 石英晶体的晶軸	16
第六节 石英晶体的平射投影	17
第七节 石英晶体的晶面符号	18
第八节 石英的物理性能	20
第九节 石英晶体的缺点	27
第十节 人造石英晶体	41
第二章 生产工艺系統及厂房的組織	40
第一节 总論	46
第二节 厂房的设计	48
第三节 厂房的組織	50
第四节 标准工艺过程	55
第五节 石英原料的切割准备	56
第三章 石英晶体的定向方法	59
第一节 石英片的典型切型	59
第二节 石英晶体的定向方法	62
第三节 石英的腐蚀定向	66
第四节 根据星芒图像对石英晶軸方向定向的仪器	70
第五节 对任意形状的石英碎块定向的仪器	78
第六节 双晶所引起的作用	83
第七节 切割角度的极性檢驗	85
第四章 石英晶体和石英片的倫琴射綫測角定向方法	87
第一节 物理学基础	87
第二节 用倫琴射綫确定石英方向的方法	89

第三节	为确定切面方位原子面的选择	92
第四节	倫琴射綫測角器	98
第五节	标准原子面与标准切片	101
第六节	标准切片的測量	106
第七节	倫琴射綫測角器的可能用途	110
第八节	用倫琴射綫測角器檢查定向的精确度	111
第五章	石英原料的鋸切方法	115
第一节	Z 截块切法	115
第二节	Z 截块截成片	116
第三节	具有晶面的石英晶体的切割法	117
第四节	沒有晶面的石英碎块的切割法	120
第五节	石英晶体切成 $+5^\circ$ 和 $-18^\circ 30'$ 切型晶片的切割法	122
第六章	切割石英晶体的划綫与裝置	124
第一节	概論	124
第二节	标划 Z 截块成 X 截条	125
第三节	标划 X 截条成截片	126
第四节	标划 Z 截块成截片	128
第五节	标划 X 截块成截片	128
第六节	截片分成石英片毛坯的标划	134
第七节	用粘贴法裝置晶体和半成品	137
第八节	裝置石英使用的机械	138
第七章	石英的切割方法与切割設備	139
第一节	石英晶体的切割方法	139
第二节	金剛石鋸及其鑲上法	141
第三节	切片时鋸刀和石英的冷却法	143
第四节	鋸床类型	146
第五节	将截片切割成石英片毛坯	149
第八章	用磨床加工石英片	152
第一节	研磨程序与研磨設備	152
第二节	研磨材料	154
第三节	研磨工具与測量仪器	156
第四节	在水平轉动磨盘上研磨晶片	157
第五节	研磨工序机械化	159

第九章 石英片频率的调整	163
第一节 石英片的振荡形式	163
第二节 石英片装置的方法	164
第三节 获得单独振动形式的方法	166
第四节 石英片频率调整的方法	170
第五节 石英片的老化	173
第六节 石英片的被金属	174
第七节 引线焊接和金属层的划开	177
第八节 石英片的频率和参数的测量	181
参考文献	185

序 言

一八八〇年畢耶尔和札克居里二兄弟发现了压电效应。现在，压电学说已是一门非常发达的科学，压电原料已获得广泛的应用，可以这样说：压电技术是新的技术领域。

在历史上，石英是最早发现有压电效应的原料。由于它具有良好的物理机械性能，在技术上广泛地利用石英晶体来制造压电谐振器。近十五年来，石英谐振器供稳定和过滤无线电频率的使用范围大大地扩大了，现在石英片已像电阻和电容器一样，被认为是电路中不可缺少的一种元件。

很显然，像过去那样利用简陋设备，使用手工生产方法，已不能满足现代对石英谐振器的需要。随着石英谐振器产量的增长，其制造工艺日趋完善，并培养出了熟练的干部。以头等设备装配的大车间已经建成，这些车间正成批地生产各种不同的石英谐振器。

在发展石英谐振器的生产事业中，苏联学者和工程师 A. B. 舒布尼科夫院士、П. П. 古洛夫斯基、Ф. М. 依里英、И. Г. 瓦辛、Г. Г. 列姆列依、Н. А. 依凡诺夫、Е. Е. 弗林特、В. Н. 契尔诺娃、А. П. 维诺库尔、В. И. 阿尔哈洛夫等占有显著的地位。

最近，发表了很多关于石英压电效应的著作，可是在这些著作中对工艺的实际问题却注意得不够。到目前为止，在石英谐振器的制造方面，尚无一本有系统的手册。本书在某种程度上具有填补这空白点的目的。

作者并不认为他能完满地完成任务，而仅是作为尝试。这本书篇幅较少，对如此广泛而又复杂的问题加以详细的叙述是不可能的，因而，对个别问题作了很大的压缩并且叙述得不够完整。对指出本书缺点的读者，作者预先致以谢意。

作者深深感谢审阅手稿并提出宝贵意见的 Н. П. 波哥洛奇茨基和 Б. К. 献姆培尔，以及校对手稿并作了不少工作的 Ф. Е. 耶夫捷也夫。

作者对给本书绘制插图的 А. М. 布里金娜表示谢意。

对本书的批评和意见请寄苏联动力出版社，地址是：Москва, Шлюзовая, Наб., 10。

作者

第一章 压电石英原料概論

第一节 二氧化硅的多形变体

硅与氧化合成各种不同的氧化物。在这些化合物中，无水二氧化硅(SiO_2)最为稳定。在自然界中，这种二氧化硅以无数的同素异形体出现。二氧化硅各元素的重量是：Si占46.7%，O占53.3%；化合物的分子量等于60.06。

无色透明如水的石英晶体称为水晶(图1)。结晶石英是地壳中分布最广的二氧化硅化合物的同素多形体中的一种。

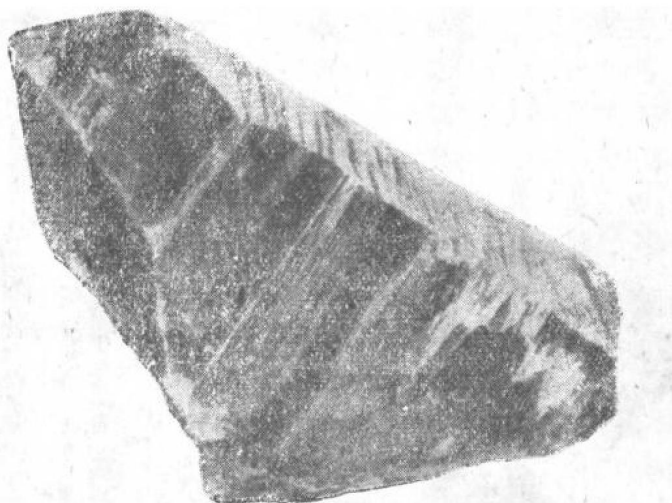


图1 石英晶体

二氧化硅多形变体的几个主要形态各有自己独自的名称，例如：石英、鳞石英、方石英。这些基本形式的变体通常在“石英”前加上希腊字母 α 和 β 来表示。用 β -石英表示二氧化硅的低温变体。

在正常的气压下，溫度在 573°C 以下时，这变体是稳定的，若高于此溫度，由于多形現象的轉变， β -石英則变为 α -石英。至于 β -石英稳定性的下限还不清楚。

在正常的溫度和压力下， α -石英不是二氧化硅的稳定变体。在自然界中， β -石英是 α -石英的同质异像。所以，用作制造石英片的石英都可看成是 β -石英。这本书只叙述二氧化硅的低溫变体 β -石英的性质和加工工艺，因此，为了簡便起见，在大多数情况下，我們將略去 β 这个字。

石英属于最硬的矿物之列，并且在有水和大气压力的情况下，具有抵抗周圍坚硬物质磨擦作用的良好性能。在岩石破坏的过程中，石英聚集在一定的地方（如在河床内），成为礫石（图2），在酸性火成岩中，石英呈不規則的粒状，常形成隐晶质异形体的致密集合体——石英岩。結晶良好的石英晶体很少見，因而造成压电石英价值昂貴和奇缺。

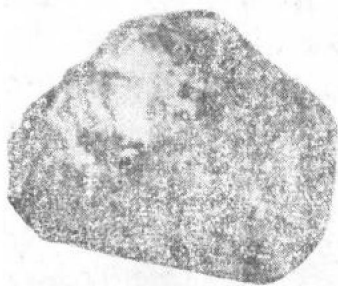


图2 石英礫石

在自然界中有很多种石英宜于制造石英片。

1. 水晶——透明如水的无色石英，呈結晶和礫石的状态。《水晶》（хрусталь）一詞系来源于希腊語《кристаллос》，古希腊人把石英晶体称做《кристаллос》。他們認為石英晶体是由冰硬化而成。一直到今天都是用这个術語来称呼在凝固时具有規則的多面体形状的固体物质——晶体。

2. 烟色石英——亦称烟色黄晶。后面这个名称是由于烟色石英和黄晶的顏色相同而采用的，但实际上它們却没有絲毫共同之处。

烟色石英的着色是由于有极微小的（原子那么大小）杂质存在，或者是由于受放射性輻射作用的影响。如将烟色石英慢慢加热至 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 它即褪色。經加热褪色的晶体或其制品可用倫

琴射綫使其重新着色。

3. 黑色石英或墨晶——烟色石英不透明的深色异形体，断口上呈靛青黑色。按断口的光澤和黑色程度可鑒別原料的质量。墨晶不易褪色，要想使其褪色，需要加較高的溫度和保持較长期的溫度循环。

4. 紫水晶——带有紫色的水晶异形体，顏色在晶体內分布得不均匀，并組成无色与紫色的石英聚会层。不同种的紫水晶，其聚会层的排列方位不同，每种排列方位都具有一定的紫色色調，表示个别矿床的特征。紫水晶主要用来制成裝飾品。

5. 茶晶——檸檬黃色的透明晶体。茶晶也可用人工方法使烟色石英和紫水晶不完全褪色而获得。

除上述这些結晶石英变形体外，其他还发现許多各种名称的变形体，大多数都是含有杂质的二氧化硅隱晶异形体。这些变体主要用作鋪面材料和制成裝飾品。这些异形体中的一部分形成矿物中独特的一种类型——玉髓或瑪瑙，碧石及其他等等。

在苏联到处都产石英。最大的石英矿位于烏拉尔、烏克蘭、中亞細亞和雅庫梯苏維埃社会主义自治共和国。在外貝加尔湖和高加索也发现有石英矿。

在国外具有工业价值的石英矿位于蒙古、巴西、日本、瑞士、澳洲、美国和馬达加斯加島。其中以巴西（米那斯-格拉斯、拜雅等地）的石英矿最大。

第二节 石英晶体的对称

石英結晶成六方晶系对称的三方偏方面体。

β -石英晶体的对称要素是一个对主軸为三次对称軸和三个垂直于它的二次对称軸(图3)。二次对称軸为极軸，它們正向間的夹角为 120° 。

根据 A.B. 舒布尼科夫院士所提出的对称要素表示方法来看， β -石英晶体的对称属于 3:2 这一类。

石英理想晶体的形状如图4所示。石英晶体的外形有五种结晶学上相等的晶面：六个柱面 m ，正(主)菱面 R ，负菱面 r ，三方双锥 s ，和三方偏方面 x 。

石英晶体最主要的可能的晶面是，轴面或底面 O 、右三方柱面 n 和左三方柱面 l 。

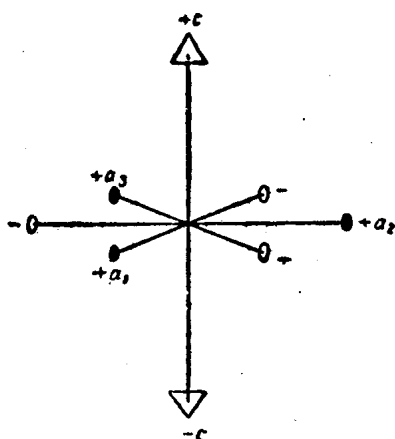


图3 石英晶体的对称要素

实际上，天然石英晶体的外形是没有这些晶面的，它们在晶体中只是以结晶格子平面(面网——译者注)的形式存在。将石英切截成截板或块段时，就恢复成人工平面 XY 和 YZ 。

既然石英晶体中没有对称面 and 对称中心，那便可能有石英晶体的左旋和右旋，彼此互成镜像相等(左右对称形)。

在自然界中有两种石英晶体的左右对称形的变体——左旋和右旋。石英属于哪种变形体是根据小晶面 s 和 x 来决定。因此， s 和 x 晶面便叫做变形晶面。

在右旋石英晶体中偏方面体 x 在柱面 m 的棱上， R 面的右边(图4a)，在左旋石英晶体中， x 则在 R 面的左边(图4b)。

温度在 573°C 时，由于同素多形转变(полиморфное превращение)的结果， β -石英转变为 α -石英。此时， β -石英的三次旋转对称轴便变为六次，第二对称轴增加了一倍。 α -石英晶体的对称属于6:2这一类。

在结构上， α -石英晶体没有 R 面和 r 面的区别，它们结成一个单形——双锥体。温度高于 573°C 时， β -石英晶体的外形并不改变，显然，这与它的内部结构是不符合的。这时， β -石英晶体便成为 α -石英的同质异像。

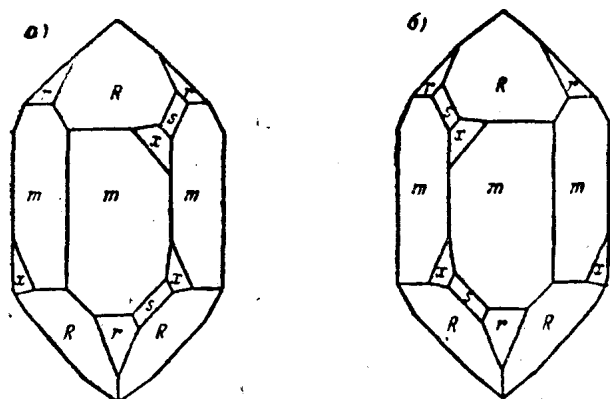


图4 石英晶体的形状:

a—右旋; b—左旋。

同样, 在 573°C 以上的高温下生长起来的石英晶体 (α -石英), 在常温常压下, α -石英是 β -石英的同质异像, 因为, 当温度低于 573°C 时, α -石英是不稳定的。

β - α 同素多形转变并不改变晶体旋转的标志。 β -右旋石英转变为 α -右旋石英, 左旋的转变也相类似。同样, α -石英也是左右对称形的, 它只有一个六次对称轴和六个两次对称轴。 α -石英与 β -石英不同, 它的两次对称轴不是极轴。

石英晶体通过 β - α 转变点可以转变无数次。每次转变时, 在转变点以下它们都具有三方晶系的特性, 在转变点以上则具有六方晶系的特性。

必须指出, 在 β - α 转变点上一瞬间便会发生 0.86% 的体积变化。因此, 在晶体中便产生很大的机械应力, 它能引起裂缝和双晶现象。

第三节 石英晶体的形态

自然界中见到的天然石英晶体不是理想的多面体, 它们的形状和结构常常是不完整的。因为, 在天然条件下总有应变存在, 它使晶体外形发生变化, 有时还会使晶体的内部结构发生变化。

晶体外形的变化可能很大甚至简单地测量还不能确定晶体的对称程度。通常，天然晶体外形的对称程度较低。

天然石英晶体的形状极其繁多。最普通的是六方柱面(六角)和大小不同的菱面(锥面)所构成的聚形。柱面通常伸长，向晶体底部扩展，表面上有由交替的柱面和狭小菱面所构成的水平条纹。

石英晶体的外形虽然呈六方晶系，但还可能有很多相当于第二个晶体形状的附加晶面。石英晶体中，由单形组成的聚形是多种多样的，它表明了形成晶体时的地球化学条件和热力学条件，并使各个矿床有其独特类型的晶体。根据晶体的外形往往可以确定晶体在自然界中的形成条件。

在石英晶体外形上说明很多因素：晶体在生长期的重力方向，相邻的其他晶体，涡流方向等。根据石英晶体的外形，常常可以判断晶体在成长过程中的情形。

主軸为垂直方向的晶体，其头部的晶面发展均匀，主菱面体的大晶面和次菱面体的小晶面互相交替。主軸傾斜，或在水平方向的晶体中，其向下的晶面比较发展。晶体的位置亦可由它的晶面来说明； s 和 x 面大都是在晶体成长过程中朝下的那一面形成的。

自然晶体的晶面永远不是理想的平面。自然晶体的同名晶面，其形状大小各不相同，甚至在同一个晶体上也是如此。通常，晶面发暗，摸起来感到粗糙。这是由于有風化产物（粘土、鉄氧化物、碳酸盐类等）机械掺入晶面以及其中夹有綠泥石小晶体的緣故。这些掺入物往往被再生石英层所复盖。朝下生长的晶面含杂质较少，但还远不是完全的平面。

观察晶面时，只要把晶面稍加放大就可在表面上发现規則与不规则形状的凹陷和突起，一般称为晶面刻蝕。尚有弯曲的晶面，因而，也有弯曲的晶棱。在石英晶体的各晶面中，柱面（图1）最不平整。在这种晶面上有与底面（0001）平行、由阶梯形组成的条纹。次菱面（01 $\bar{1}$ 1）下面的柱面有较密的条纹。柱面的不平整性

往往是石英晶体上有螺紋的原因。

由于晶面很不平整，天然晶体的晶面角变化极大。 $mR = m_1r$ 面角相差最大。在天然条件下它們沒有任何規律性。 $OR = Or$ 面角例外，在絕大多數情況下，其角度大小与理論值 ($51^\circ 47'$) 相差极小。

天然晶体与理想形状的差別不仅表现在晶面的不同发展程度、和晶面的不平整。天然晶体，在多数情況下，仅在晶体的一头具有菱面体晶面。这是因为晶体靠洞壁生长，只能往旁和向上生长，洞壁妨碍其朝下生长。

当天然石英晶体（不是晶体碎块，也不是礫石）的外形具有晶面时，呈主对称軸伸长的形状。晶体从基底向头部逐漸縮小，这是由于溶液中有渦流存在的緣故。

在靜止的結晶介质中，晶体从与其毗連的溶液层內夺取剩余的二氧化硅。在与晶体接近的邊緣帶中溶液的濃度逐漸稀薄，形成向溶液表面上升的細流。溶液密度从下往上逐漸减小，晶体的底部处在极好的供养条件中。大家知道，具有三方晶系結構的非常均匀的石英晶体是在过饱和程度不大的溶液中发展起来的。这就很清楚說明，为什么缺点从晶体基底到头部逐漸减少。

大多数石英晶体的特征是：

具有明显的立方結構，主菱面 (R) 和次菱面 (r) 互相交替，沒有 s 和 x 面。 s 和 x 面在天然晶体的外形上极为罕見。这两种晶面的生长速度比柱面和菱面快，在結晶过程中已經生长起来。总的說来，这样的晶体（图 5 a ）是在低于 573°C (β -石英) 的溫度时形成的。

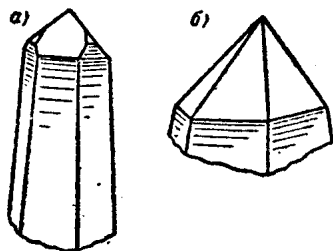


图 5 石英晶体的典型形状

六方形的石英晶体比立方形的晶体少見。通常，这种晶体的柱面极短，这表明它們是在高于 573°C (α -石英) 的溫度下生

成的。因而，在正常的条件下 β -石英为 α -石英的同质异像（图56）。

也会遇到部分被溶解过的晶体，它的晶面突出，晶棱弯曲。还会遇到很完整的连晶，每个轴的方向互相平行。很显然，连晶是在生长初期互相接触而生长起来的一种晶体。

第四节 石英晶体的结构

β -石英结晶格子在底面上的轴线投影如图6，a所示。

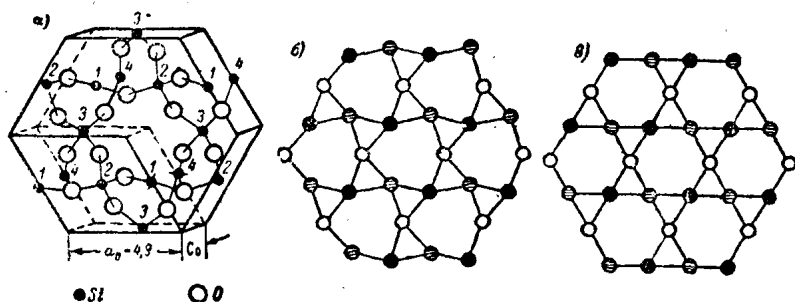


图6 石英结构:

a— β -石英的结晶格子；b—左旋 β -石英；c— α -石英。

硅原子用黑色的圆点表示，它们组成三个平行的层位。其相对高度的位置用数目字表示。氧原子用白色的圆圈表示，它们位于硅原子层中，同时与四面体中心的硅原子形成四面体组。

从一个柱面转移到另一个柱面时，可以看到四面体的中心位置逐渐下降。例如，原子1排列在柱面顶部的晶棱的中间。原子2在离柱面上部约 $1.8\text{\AA}$ 的位置上。原子3在约 $3.6\text{\AA}$ 的距离，而原子4则已位于下部的晶棱上。

由硅原子中心到与它相联的氧原子中心之间的距离几乎相等（ $1.61; 1.62; 1.60$ 和 $1.62\text{\AA}$ ），这亦说明氧原子中心之间的相对距离（ $2.62; 2.64; 2.67$ 和 $2.64\text{\AA}$ ）。所以把四氧化硅（ SiO_4 ）四面体

看作最規則的四面体。

六方安置上之 β -石英結晶格架的标軸（軸的单位）受单位晶胞内部原子的分布所約束，这可借助于倫琴射綫来确定。

Z 軸上各軸的单位 c （晶胞高度）和 a （底面）相等（图 6 a）。

$$c_0 = 5.393 \text{ \AA}, a_0 = 4.903 \text{ \AA}$$

硅原子沿主对称軸（Z 軸）在底面投影时（图 6 b），石英晶体的結構便可看得比較清楚。氧原子在图上沒有表示出来，硅原子的相对高位用带有綫条的不同圓圈表示。

白色的圓圈相当于图面上的一层原子层。带綫条的圓圈为离图面 $1/3c_0$ 处的原子层。黑圓点表示最上一层，它离图面刚好为 $2/3c_0$ 。

图中，上部和下部的原子层是等价原子，层次排列平行。前后两个原子层的距离恰为 $1/3c_0$ 。

硅原子像螺旋一样排列在穿过三角形中心的三次对称軸的周圍。各原子沿着螺旋軸旋轉便可互相轉換。黑色圓点轉移到带綫条的圓圈上，带綫条的圓圈轉移到白色的圓圈上，而白色的圓圈則轉移到低于圈面的下一层的黑色圓点上。

虽然 α -石英与 β -石英的物理性质和結晶对称均有所不同，但其結晶构造彼此却沒有多大的差异。

当 α 轉变为 β 时，硅氧四面体的中心移动了一下， α -石英的六方格架（图 6 a）轉变为 β -石英的三方格架（图 6 b）。各原子移动的距离約为 $0.3 \text{ \AA}$ ，这与硅（Si）原子中的三角形在图面上旋轉約 8° 相适应。晶格对称降低，二次軸便逐漸变成极軸。 β -石英結晶格架的特征为硅原子与氧原子的堆积很紧密。这就說明了在二氧化硅的各个变种中， β -石英所具的比重最小（溫度 0°C 时为 0.377 ）。

第五节 石英晶体的晶軸

关于石英晶体的晶軸首先必須記住，它們只有某些方向的物理性质是相同的。

通常，晶体的軸向是采用平行晶棱，且相交在一点上。这些方向称为結晶軸。

結晶体的空間格子是三向形成的。只要用三个晶軸的座标系便足以說明这一点。但石英晶体却往往都用适用于六方安置的四个晶軸的座标系来表示。

取直綫 a_1, a_2, a_3 和 Z (图 7) 作为石英晶体的四个座标軸。前面的三个晶軸是对称相同的方向，位于一个水平面上，彼此之間成 60° 角。这便是石英三次对称軸。

在六方安置中，石英的主軸方向平行于两个不平行的柱面 m 和 m_1 交叉的方向。二次軸 a_1, a_2 和 a_3 的方向是平行于不平行的柱面間所成夹角的三条二等分綫的方向。

a_1, a_2 和 a_3 軸为极軸。它們的正向彼此成 120° 角。严格地說来，左旋和右旋石英的 a_1, a_2 和 a_3 軸的次序应是相反的。但在許多情況下，两个左右对称的变体可以遵照一种安置。

石英晶体的物理性能最好是利用直角座标 X, Y, Z 來說明。直角座标軸系的石英晶体的主軸为：垂直三次对称軸—— Z 軸，二

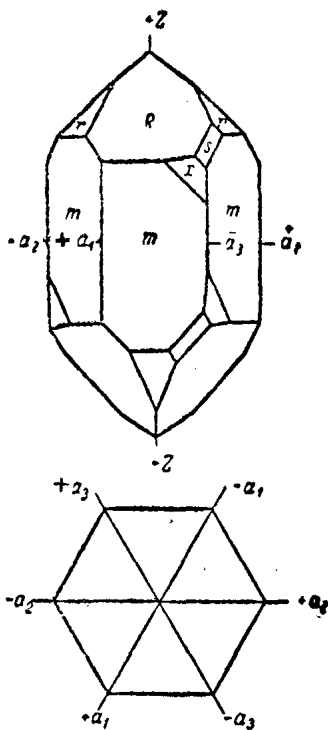


图 7 六方安置的石英晶体座标軸