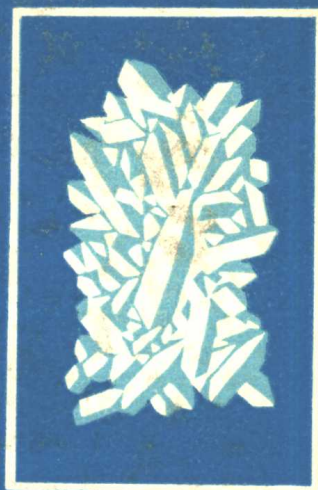
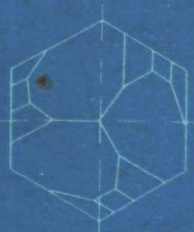




仲维卓 等著

人工水晶

科学出版社

人 工 水 晶

仲 维 卓 等 著

内 容 简 介

本书系统地叙述水热法合成水晶的物理、化学条件、生长工艺和高压设备等,并着重介绍水晶的结构、结晶习性、缺陷、品质鉴定、物理性能与切割定向以及器件制造等。

书中阐述了水晶的结晶习性与生长的物理、化学条件的关系,探讨了水晶的形成机制,通过对水晶缺陷形成机理的探讨,提出了减少和消除缺陷的措施,并且对影响水晶质量和生长速率的一些因素进行了分析,从而使晶体生长、性能测试和使用三方面得到了有机联系。

本书可供从事晶体生长、晶体测试和器件研制的科技人员及大专院校有关专业师生参考。

人 工 水 晶

仲维卓 等著

责任编辑 李义发

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

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:787×1092 1/4

1983年4月第一次印刷 印张:13 1/4

插页:精3平1

印数:平1—1,070 字数:298,000

平1—950

统一书号:13031·2120

本社书号:2891·13—3

布脊精装2.70元
定价:平 装2.10元

序 言

水晶俗称石英，是一种有实用价值的压电晶体，是制造无线电元件、有线电话多路通讯滤波元件以及雷达、声纳发射元件的理想材料，因此在近代科学技术上具有重要意义。

随着科学技术的发展，水晶用量与日俱增。由于天然水晶资源比较缺乏，不能满足需要，故迫切要求用人工方法合成水晶。1905年，意大利学者斯卑西亚（Spezia）首次用水热法合成了水晶。只是到了第二次世界大战前后，由于电子技术迅速发展，人工合成水晶的实验工作才突飞猛进。五十年代，水晶器件的设计和制造有了较大进展。六十年代初期，人工合成水晶进入工业化生产阶段。近年来发现的零温度系数和零应力系数的双转角 SC 新切型以及受热冲击引起温度漂移较小的 TS 新切型，在声表面波技术方面得到了广泛的应用。由于水晶在国防和新技术发展中起着重要作用，世界各国均将它列为战略物资。至于水晶在民用方面（如用于对讲机、彩色电视、石英手表等）的应用也日益广泛。

水晶不仅是重要的压电材料，而且是理想的光学材料，可以用于制造光谱仪棱镜、透镜和单色仪棱镜及检波片等。现代科学技术的发展，对水晶的质量和产量不断提出新的要求，促使生长水晶的高压釜不断向大型化发展，内径由 $\phi 250$ 毫米发展到 $\phi 300$ 毫米、 $\phi 400$ 毫米，有的甚至达到 $\phi 600$ 毫米。在温度控制方面也采用了电子计算机。此外，还开展了用石英岩、燧石、脉石英、伟晶花岗岩以及纯度较高的石英砂岩做原料的研究，在质量和性能方面还进行了高 Q 值和抗辐射水

晶的培育。可以预期，随着现代科学技术的迅猛发展，人工水晶的研究和生产必将出现崭新的前景。

本书主要是根据中国科学院上海硅酸盐研究所人工水晶组从事人工水晶研究的成果和实践经验写成。全书汇集了从实验室到中间试验以及进入工业化生产的全部成果，并着重介绍了晶体的结晶习性与生长物理、化学条件的关系，讨论了晶体生长与缺陷的关系，缺陷对晶体质量的影响以及水晶的形成机制，并根据对缺陷形成机理的研究，提出了一些减少和消除缺陷的途径，其中有些论点已在实践中得到了验证。此外，本书还对晶体结构与性能的关系进行了讨论，并结合应用介绍了器件对材料的要求以及切割定向等内容。书中列举了一些水晶的物理参数及X射线衍射资料，供读者查阅。

本书编写分工如下：华素坤编写第九、十、十二章，并对其它各章进行了整理和补充。其它各章均由仲维卓编写的。章元龙教授、张绶庆教授认真审阅了全部书稿，提出了许多修改意见。本书在编写过程中，还得到杨先觉、经和贞、马笑山、张乐漭等同志的许多帮助；水晶组的同志对初稿也提出了不少宝贵意见；杨宗庆同志参加了整理和校对工作，在此一并致以衷心谢意。

由于著者水平有限，书中缺点和错误在所难免，请读者批评指正。

著者

目 录

第一章 生长人工水晶的设备简介	1
§ 1.1 高压釜及其辅助设备	1
1.1.1 高压釜的结构	1
1.1.2 高压釜的密封	4
1.1.3 高压釜胴体堵底	6
1.1.4 高压釜材料的选择	7
1.1.5 高压釜强度计算	11
§ 1.2 测温与测压设备	12
1.2.1 测压系统	12
1.2.2 内部测温系统	13
§ 1.3 加温与测温	14
1.3.1 加温与保温	14
1.3.2 测温与控温点的选择	16
1.3.3 高压釜内测温与外测温的比较	17
1.3.4 控温	18
§ 1.4 辅助设备	20
1.4.1 防爆装置	20
1.4.2 套螺	21
1.4.3 拔塞盘	21
第二章 水晶生长的物理、化学条件	23
§ 2.1 温度、压力对石英溶解度的影响	25

§ 2.2 溶剂对石英溶解度的影响	30
2.2.1 溶剂的种类	30
2.2.2 溶剂的浓度	36
2.2.3 溶液中 SiO_2 含量与溶剂浓度的关系	40
2.2.4 溶液中 SiO_2 含量与晶体生长速率的关系	41
§ 2.3 溶液中的相态分析	42
§ 2.4 物理、化学条件对水晶结晶习性的影响	45
2.4.1 温度对结晶形态的影响	46
2.4.2 压力和溶液中 SiO_2 过饱和度对高指数晶面发育的影响	46
2.4.3 液流对晶面发育的影响	47
2.4.4 杂质对大、小菱面 (R, r) 结晶习性的影响	49
第三章 水晶生长工艺	51
§ 3.1 溶液的配制	52
§ 3.2 充填度	53
§ 3.3 熔炼石英 (营养料)	53
§ 3.4 籽晶	58
3.4.1 籽晶取向	59
3.4.2 籽晶片尺寸	60
3.4.3 籽晶切型、晶体生长尺寸与应用	60
3.4.4 籽晶切割	64
3.4.5 籽晶厚度与平整度	64
3.4.6 籽晶的打孔与清洗	65
3.4.7 籽晶面积的计算	66
§ 3.5 挡板与籽晶架	66
3.5.1 挡板	66

3.5.2 籽晶架与支撑架	68
§ 3.6 高压釜和籽晶架的清洗	69
§ 3.7 高压釜的装卸	70
3.7.1 高压釜的安装	70
3.7.2 开釜	71
§ 3.8 高压设备部件的检查与维护	72
第四章 影响水晶生长速率、开裂和质量的若干因素	73
§ 4.1 影响水晶生长速率的几个因素	74
4.1.1 籽晶取向	74
4.1.2 充填度	76
4.1.3 温差	77
4.1.4 结晶温度	78
4.1.5 溶剂浓度	79
4.1.6 籽晶面积与水晶生长速率的关系	80
4.1.7 挡板开孔率	80
§ 4.2 与 Z 轴平行和斜交的裂纹	82
4.2.1 溶剂浓度	82
4.2.2 充填度	83
4.2.3 溶质 (SiO_2) 的供应	83
§ 4.3 晶体的开裂	85
4.3.1 沿三棱锥面沟槽的开裂	86
4.3.2 沿边齿的开裂	87
4.3.3 沿籽晶的开裂	87
4.3.4 与包裹体有关的开裂	89
4.3.5 砸裂	90
§ 4.4 影响水晶质量的一些因素	91

4.4.1 籽晶取向	91
4.4.2 籽晶质量	91
4.4.3 高压釜容积	92
4.4.4 温度波动	93
4.4.5 固体包裹体	93
第五章 水晶的几何结晶学	95
§ 5.1 水晶的结晶形态	95
§ 5.2 水晶的左右形与单形	99
§ 5.3 三方偏方面体单形	102
§ 5.4 水晶的对称与面角	104
5.4.1 水晶的对称	104
5.4.2 水晶的面角	104
§ 5.5 水晶的坐标系	105
5.5.1 三方坐标系	105
5.5.2 六方坐标系	107
§ 5.6 晶面与晶带符号	109
5.6.1 晶面符号	109
5.6.2 晶面与晶带(晶棱)的符号关系	111
§ 5.7 双晶	114
5.7.1 电学双晶	114
5.7.2 光学双晶	117
5.7.3 接触双晶	122
第六章 水晶结构	123
§ 6.1 左右旋结构	125
§ 6.2 晶胞参数	126

§ 6.3 水晶的相变化	127
--------------	-----

第七章 水晶的结晶习性	139
-------------	-----

§ 7.1 人工水晶的表面结构	139
-----------------	-----

7.1.1 底面 $c\{0001\}$ 表面结构	140
---------------------------	-----

7.1.2 大菱面 $R\{10\bar{1}1\}$ 表面结构	144
----------------------------------	-----

7.1.3 小菱面 $r\{1\bar{1}01\}$ 表面结构	146
----------------------------------	-----

7.1.4 柱面 $m_1\{10\bar{1}0\}$, $m_2\{1\bar{1}00\}$ 表面结构	149
---	-----

7.1.5 三方柱面 $+x\{\bar{1}1\bar{2}0\}$, $-x\{11\bar{2}0\}$ 表面结构	152
---	-----

7.1.6 三方偏方面体 (x) 表面结构	154
---------------------------	-----

7.1.7 三方双锥面 $s_1\{\bar{1}1\bar{2}2\}$, $s_2\{5\bar{5}109\}$ 表面结构	155
---	-----

§ 7.2 人工水晶和天然水晶表面结构的比较	156
------------------------	-----

7.2.1 天然水晶底面 $c\{0001\}$ 表面结构	156
-------------------------------	-----

7.2.2 天然水晶大菱面 $R\{10\bar{1}1\}$, 小菱面 $r\{1\bar{1}01\}$ 表面结构	157
---	-----

7.2.3 天然水晶柱面 $m_1\{10\bar{1}0\}$, $m_2\{1\bar{1}00\}$ 表 面结构	161
---	-----

7.2.4 天然水晶三方双锥面 $s\{11\bar{2}1\}$ 表面结构	163
--	-----

§ 7.3 三方偏方面体单形的结晶习性	164
---------------------	-----

§ 7.4 各族晶面的发育	169
---------------	-----

7.4.1 籽晶取向绕 X 轴转动时各族晶面的生长速率	169
-------------------------------	-----

7.4.2 籽晶取向绕晶轴 Y 转动时各族晶面的生长 速率	170
------------------------------------	-----

7.4.3 各族晶面生长速率与生长周期、籽晶形状 关系	171
--------------------------------	-----

§ 7.5 异型籽晶生长	172
--------------	-----

7.5.1 沿底面 $c\{0001\}$ 切籽晶的造型实验	173
--------------------------------	-----

7.5.2	沿大菱面 $R \{10\bar{1}1\}$, 小菱面 $r \{11\bar{0}1\}$ 切籽晶的造型实验	181
7.5.3	沿柱面 $m \{10\bar{1}0\}$ 切籽晶的造型实验	182
7.5.4	沿 $+x \{1\bar{1}20\}$ 切籽晶的造型实验	185
§ 7.6	水晶生长机制的讨论	189
7.6.1	关于水晶生长各向异性的解释	189
7.6.2	六联环 $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}$ 生长基元 ⁽⁴⁹⁾	192
7.6.3	五联分子 $\text{Si}_5\text{O}_4(\text{OH})_{12}$ 生长基元	197
第八章	人工水晶的缺陷	203
§ 8.1	X 射线貌相术	203
8.1.1	形貌相机简介	203
8.1.2	投影形貌术实验方法	205
8.1.3	X 射线形貌衬度与消光	206
8.1.4	柏氏矢量的测定	206
8.1.5	水晶中的位错观察	207
8.1.6	水晶的结晶习性与缺陷	211
8.1.7	缺陷的消光规律	224
§ 8.2	腐蚀像	227
8.2.1	氢氟酸(HF)蚀像	227
8.2.2	碱溶液蚀像	232
§ 8.3	激光干涉图和阴影图	235
8.3.1	$c \{0001\}$ 面上三方丘和三棱锥晶体中的缺陷 ...	236
8.3.2	籽晶上的蚀坑与缺陷	239
8.3.3	籽晶上的双晶	241
8.3.4	籽晶中的裂纹	242
8.3.5	包裹体	243
8.3.6	Y 棒晶体中的干涉图和阴影图	244

§ 8.4 缺陷形成机理与缺陷模型	245
8.4.1 缺陷与晶体结晶习性的关系	246
8.4.2 三方偏方面体的结晶方位与缺陷消光	248
8.4.3 缺陷模型	250
第九章 水晶质量的检查与测试	258
§ 9.1 水晶的结晶光学	258
§ 9.2 用光干涉法测试水晶均匀性	262
9.2.1 试样制备	262
9.2.2 测试原理和光路图	263
9.2.3 样品测试	265
§ 9.3 准直光照射阴影图	271
§ 9.4 红外吸收测试	274
9.4.1 水晶对红外光谱的吸收	274
9.4.2 红外光谱测定水晶 Q 值	279
§ 9.5 水晶的品质与缺陷	285
§ 9.6 水晶中包裹体的形成与检测	290
9.6.1 包裹体的种类	290
9.6.2 包裹体的检测方法	293
§ 9.7 水晶中杂质的测试	293
§ 9.8 水晶的抗辐射性	296
第十章 水晶的物理性能	297
§ 10.1 水晶的光学性能	297
10.1.1 透过率	297
10.1.2 旋光性	301

§ 10.2 水晶的热学性质	309
10.2.1 热膨胀	309
10.2.2 温度对结晶形态的影响	309
10.2.3 导热性	311
10.2.4 似热电现象	312
§ 10.3 水晶的弹性	313
§ 10.4 水晶的导电性与介电性	314
10.4.1 水晶的导电性	314
10.4.2 水晶的介电性	315
§ 10.5 水晶压电性	316
§ 10.6 温度对水晶物理性能的影响	319
§ 10.7 水晶谐振器的频率温度特性	321
10.7.1 频率温度曲线	322
10.7.2 频率温度系数	322
10.7.3 频率温度系数与温度和切角的关系	324
§ 10.8 水晶表面波器件特性	326
 第十一章 水晶切割定向	 329
§ 11.1 水晶晶片切型与符号	329
11.1.1 晶片在直角坐标系中的方位	334
11.1.2 晶片定向参考面的选择	339
§ 11.2 水晶定向	342
11.2.1 手标本定向	342
11.2.2 星芒图定向	344
11.2.3 X射线定向	346
 第十二章 自然界水晶矿床形成机制的探讨	 356

§ 12.1	自然界水晶矿床形成的物理、化学条件	356
12.1.1	温度、压力与水晶成矿的作用	357
12.1.2	气相对 SiO_2 的溶解和输运	357
§ 12.2	水晶结晶习性与成矿条件的关系	359
12.2.1	温度、压力对晶面发育的影响	360
12.2.2	液流对晶面发育的影响	361
12.2.3	三方偏方面体发育的物理、化学条件	362
§ 12.3	自然界水晶中的包裹体	364
§ 12.4	某地水晶矿床实例	365
12.4.1	石英脉的产状和结构	366
12.4.2	晶洞	368
12.4.3	水晶的形态特征	367
12.4.4	包裹体	369
§ 12.5	讨论	371
12.5.1	水晶晶洞的形成	371
12.5.2	水晶的结晶习性与成矿温度、压力的关系	373
附录 I	水晶角表	375
附录 II	水晶的物理参数 ⁽⁷⁴⁾	383
附录 III	水晶各族晶面 X 射线衍射角 ⁽²⁶⁾	389
附录 IV	器件部分切型参数	402
参考文献		404
人名索引		408

第一章 生长人工水晶的设备简介

温差法生长水晶是在立式高压釜内进行的，因此高压设备的设计是一项很重要的研究课题。除了选择适合制造高压釜的材料之外，还需要注意密封结构的设计，因为它直接影响到高压釜的密封性能和开启的难易。

§ 1.1 高压釜及其辅助设备

人工生长水晶所使用的高压釜需要长期处于较高的温度（350—400℃）和压力（1000—2000大气压左右）作用下，而且在高压釜内还装有高浓度的碱溶液，故在设计高压釜时要求做到如下几点：

（1）选择能耐 400℃ 高温并有足够强度与韧性、而且还要有一定抗腐蚀能力的材料。

（2）在水晶生长过程中，要使高压釜上部（生长区）和下部（溶解区）保持一定的温差，利用釜内对流作用将溶解区的 SiO_2 及时输运至生长区，所以高压釜长度和内径必须保持适当的比例（一般采用1:10~18）

（3）高压釜的强度，主要应考虑张应力和剪切应力的影响，所以必须根据选取的安全系数来确定胴体的内径和外径的比例，一般内外径的比值为1.8—2.5。

1.1.1 高压釜的结构

(1) 法兰盘式结构 这种结构加工简单，操作方便，适用于口径为 $\phi 100$ 毫米以下的高压釜，其结构形式如图1.1所示。当高压釜口径增大时，法兰盘的直径和厚度也相应增大，但重量太大后给操作带来许多不便，故在大口径的高压釜中，一般不使用这种结构形式。

(2) 内螺纹式结构 这种结构适用于水晶工业生产，它是大口径高压釜常用的结构形式（见图1.2）。在釜体上车有内螺纹，用套螺通过垫圈和密封环压住密封塞，结构简单，开釜时用压机将密封塞和套螺压下，使密封塞、垫圈、套螺与釜壁螺纹之间脱开即可。

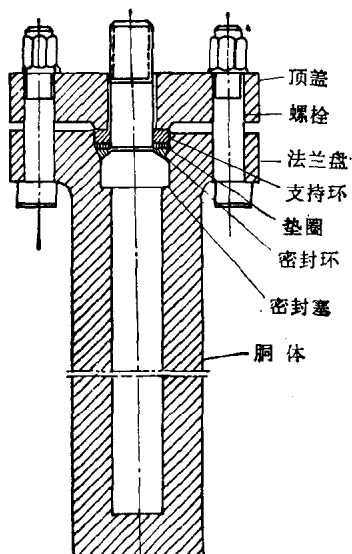


图1.1 法兰式高压釜。

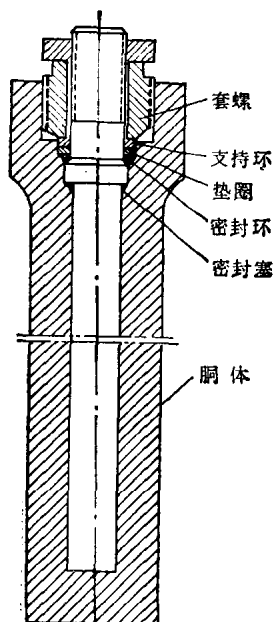


图1.2 内螺纹式高压釜。

(3) 卡箍式结构 这种结构的密封环及顶盖与釜体紧密相接的情况如图 1.3 所示。用三块并合卡箍使密封环达到预紧密封。当高压釜内压力升高时，顶盖向上移动，使密封环受轴向压力而径向扩展，从而达到密封的目的。该种结构形式适用于大口径高压釜。

(4) 双层胴结构形式 为了能在较高的温度和压力下快速生长晶体，1973年美国西方电气公司与贝尔电话实验室研究了高速率生长人工水晶的工艺条件^[1]，使用的是双层胴结构的高压釜（见图1.4）。

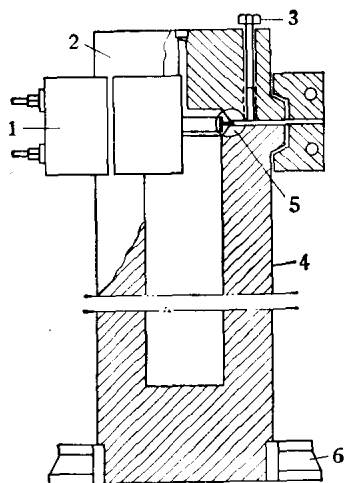


图1.3 卡箍式高压釜密封结构。1.卡箍；2.上盖；3.支头螺丝；4.釜体；5.密封环；6.底座。

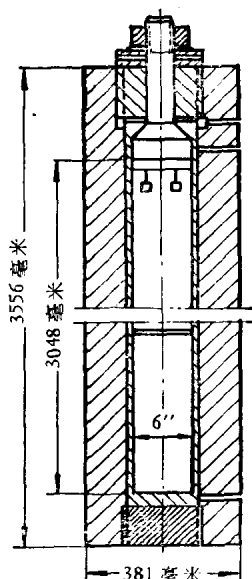


图1.4 双层胴结构的高压釜。