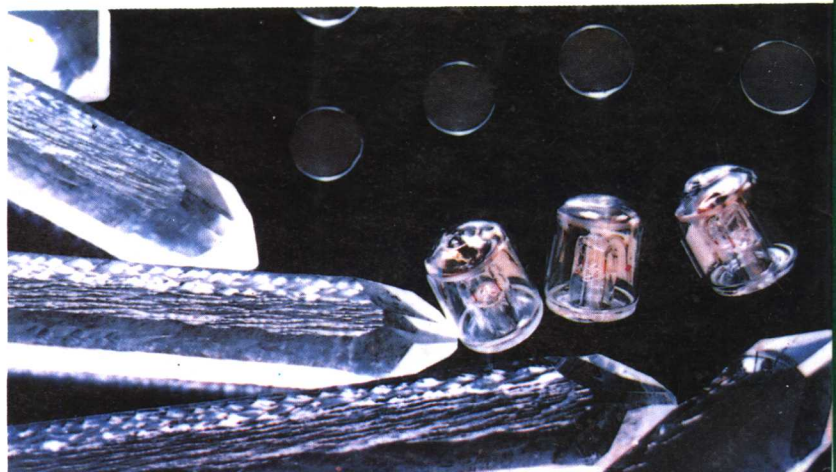
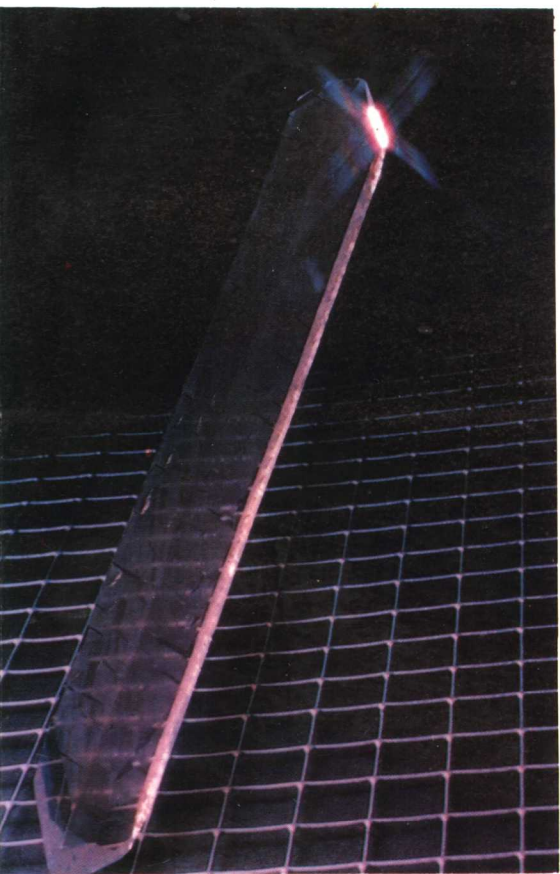


人造石英晶体技术

经和贞 刘承钧 编著



(京)新登字 092 号

内 容 简 介

人造石英晶体材料广泛地应用于压电技术和光学领域,彩色人造石英晶体还是人们喜爱的工艺宝石。对人造石英晶体的研究和介绍,在现代化建设中将越来越显示其作用。

本书共两篇。第一篇较系统地介绍人造石英晶体生长技术,包括石英晶体的结构、性能;用水热法生长人造石英晶体的基本原理及与之相关的热力学与动力学基础知识;人造石英晶体生长的关键工艺和晶体的质量要求、检验技术。为了适应当前航空航天事业发展的需要和制作工艺宝石的需要,本篇还对耐辐射人造石英晶体与彩色人造石英晶体作了介绍。

第二篇介绍国内、外有关人造石英晶体的一些标准,其中有国际电工委员会的标准,以及发达国家,如美、日等国的标准。这些标准对提高我国人造石英晶体的质量,发展人造石英晶体事业具有重要的参考价值。

本书可供从事人造石英晶体研究、生产与应用的科技人员参考,书中提供的人造石英晶体的标准可作为对外贸易人员进行人造石英晶体进出口谈判的技术依据。

人 造 石 英 晶 体 技 术

经和贞 刘承钧 编著

责任编辑 唐正必

一 等 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

北京市怀柔县黄坎印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1992 年 10 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1992 年 10 月 第一次印刷 印张: 14 1/4

印数: 1—2 030 字数: 323 000

ISBN 7-03-003223-3/TB·103

定价: 18.50 元 2 • 0 8

序

人造石英晶体材料是晶体材料中极为重要的功能材料。它具有优良的压电性能和光学性能，被广泛用于电子元器件和光学设备。近年来，人造石英晶体在尖端空间技术和精密仪器方面的应用获得了成功。

人造石英晶体的研究始于本世纪初。第二次世界大战期间，西方一些国家加速了这方面的研究。50年代，一些发达国家相继研制成功人造石英晶体，并开始投入生产。今天，美国、日本的人造石英晶体年产量均已达千吨，居世界领先地位。

我国于60年代初首次研制成功人造石英晶体，迄今30年来，我国生产的人造石英晶体，无论在数量、品种上还是质量上，都有了很大的发展和提高。1991年的年产量仅次于美国和日本，居世界第三位。

由于高技术的发展，人们对人造石英晶体的数量、质量和品种提出了越来越高的要求，这促使广大科技工作者采用各种先进技术生长出自然界中奇缺的新的石英晶体，以满足高、精、尖技术的要求。因此，人造石英晶体的研究和制造不仅面临着艰巨的任务，而且有着广阔的前景。

本书作者经和贞、刘承钧同志长期从事人造石英晶体的研究工作，他们在自己科研工作基础上撰写的《人造石英晶体技术》一书正适应了这种新形势的需要。希望本书的出版能对人造石英晶体技术的发展起积极的推动作用。

林元芳

前 言

石英晶体具有优越的压电性能,可用于制造具有稳频、选频和传感功能的元器件,一直为军用电子设备和装置所利用。天然石英晶体由于资源匮乏,一直被作为战略物资受到各个国家的控制。

在第二次世界大战中,各国加速了对人造石英晶体的研究,德、美、日等国于50年代相继研制成功。1960年美国建立了第一座人造石英晶体工厂。

我国长期使用天然石英晶体,但因天然石英晶体开采困难,耗资巨大,遂于50年代末开展了人造石英晶体的研究。1978年,我国所有电子元器件中用的天然石英已全部被人造石英所代替。此后,人造石英晶体的研制向高指标奋进。1982年,我国颁发了人造石英晶体的国家标准 GB3351—3352-82,其技术指标完全等效于国际电工委员会的 IEC-758 (1983) 标准。

目前,人造石英晶体不仅应用于压电技术,还应用于光学技术和工艺宝石制造等方面。在压电技术应用方面,由于航空航天技术的发展,要求石英晶体元器件具有更高的稳定性与选择性,并能在相应的空间条件及现代战争的环境下具有抗振动、抗热冲击、抗辐射和抗磁性的能力。这就要求晶体材料具有高 Q 值、高纯度、低铝含量及低腐蚀隧道密度等特性。另外,民用电子工业产品,包括移动通讯设备、微计算机、彩色电视机、电子手表及计测仪器等也都需要大量的石英晶体元器件。在光学应用方面,制作光学仪器的棱镜、透镜、滤波片和偏振片等用的人造石英晶体,要求具有高度的光学均匀性与光透过率,以及无应力、无包裹体等特性。在工艺宝石应用方面,则要求彩色人造石英晶体的色泽鲜艳、纯正,具有多色效应。由此可见,随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,对于人造石英晶体,无论在质量、品种及数量等方面均提出了新的要求。

我国现有生产人造石英晶体的厂家五十多家,年生产能力接近500吨。几年来,人造石英晶体的产量有了很大提高,但在进一步提高晶体的质量方面,在研究与开发新产品方面甚感技术力量不足。尤其是一些新建单位,迫切需要这方面的专业人员和专业技术知识。解决这方面的问题是编著本书的目的。

本书共分两篇。第一篇介绍人造石英晶体生长技术,主要内容是晶体生长的基本理论与关键工艺技术。第二篇介绍国内外人造石英晶体的标准,其中包括国际电工委员会等的标准。我们把这部分内容介绍给读者,目的是使读者在获得人造石英晶体生长知识的基础上,掌握国内外的晶体标准,为提高我国的晶体生产技术,提高晶体的质量,推广晶体的应用与促进出口贸易创造条件。考虑到标准的严肃性,我们在引用这些标准时,在书写和表达上基本保持了它们原来的形式。

本书承机电部微电子与基础产品司有关领导和同志们的大力支持,并请林元芳、张小玉、袁桐、蔡德录等同志审阅了全部资料,在此向他们表示感谢。

目 录

序 前言

第一篇 人造石英晶体技术

第一章 石英晶体的形态与结构	(2)
1.1 石英晶体的形态	(2)
1.2 石英晶体的几何结晶	(4)
第二章 石英晶体的性能	(11)
2.1 石英晶体的一般物理化学性能	(11)
2.2 石英晶体的弹性性质	(11)
2.3 石英晶体的导电性与介电性	(11)
2.4 石英晶体的压电性	(12)
2.5 石英晶体的光学性能	(13)
2.6 石英晶体的热学性质	(15)
第三章 石英晶体的缺陷	(18)
3.1 双晶	(18)
3.2 包裹体	(23)
3.3 杂质	(25)
3.4 位错与腐蚀隧道	(29)
3.5 生长扇形、亚结构及生长条纹.....	(34)
第四章 人造石英晶体生长的热力学与动力学基础	(36)
4.1 人造石英晶体的水热结晶热力学	(36)
4.2 人造石英晶体生长动力学	(43)
第五章 人造石英晶体生长技术	(51)
5.1 人造石英晶体主要技术条件	(51)
5.2 人造石英晶体生长工艺	(53)
5.3 人造石英晶体的质量检查	(63)

第六章 耐辐射人造石英晶体	(66)
6.1 辐射来源	(66)
6.2 人造石英晶体的缺陷与石英元器件频率变化的关系	(67)
6.3 石英晶体的辐射效应	(67)
6.4 耐辐射石英晶体质量的测量方法	(72)
6.5 提高人造石英晶体耐辐射性能的措施	(78)
第七章 彩色石英晶体	(87)
7.1 彩色石英晶体的来源	(87)
7.2 彩色石英晶体着色的机理	(88)
7.3 天然彩色石英晶体中的痕迹元素	(89)
7.4 色心	(90)
7.5 彩色石英晶体的人工合成	(92)
7.6 典型彩色石英晶体的生长	(95)
7.7 天然及彩色人造石英晶体的鉴别	(99)
附录 石英晶体的物理化学数据	(102)
参考文献	(107)

第二篇 人造石英晶体标准

国际电工委员会标准 758 (1983)	(113)
前言	(113)
序	(114)
第一部分 人造石英晶体的规格	(115)
第二部分 人造石英晶体使用指南	(119)
第三部分 人造石英晶体棒材规格	(127)
中华人民共和国国家标准	(129)
GB3351-82 人造石英晶体的型号命名	(129)
GB3352-82 人造石英晶体	(130)
GB3353-82 人造石英晶体使用指南	(137)
GB6627-86 人造石英晶体棒材型号命名方法	(143)
GB6628-86 人造石英晶体棒材	(144)
GB7895-87 人造光学石英晶体	(147)
GB7896-87 人造光学石英晶体试验方法	(151)
GB11113-89 人造石英晶体中杂质的分析方法	(156)
GB11114-89 人造石英晶体位错的X射线形貌检测方法	(161)

台湾标准 人工石英原晶	(165)
美国国家标准	(173)
EIA RS-477-1981 人造石英晶体	(173)
EIA477-1-1985 石英晶体的测试方法	(180)
日本工业标准	(185)
JIS C 6704-1981 人造石英晶体	(185)
JIS C 6704-1981 人造石英晶体解说	(193)
日本东洋通讯机株式会社标准 石英晶体和晶片	(204)
Y 棒棒材石英	(204)
纯 Z 棒棒材石英	(205)
生成态 Y 棒石英	(206)
日本人造石英循环测试结果报告 红外吸收法测量 α 值	(209)
红外吸收 α 测量循环试验的结果 ($3\,500\text{cm}^{-1}$ VS $3\,800\text{cm}^{-1}$)	(210)
红外吸收 α 测量循环试验的结果 ($3\,585\text{cm}^{-1}$ VS $3\,800\text{cm}^{-1}$)	(211)
在不同测量仪器和波数条件下 α 值的对比	(212)
日本国家委员会关于分析循环试验数据的说明	(213)

第一篇 人造石英晶体技术

人造石英晶体用水热温差法生成，这个生成过程是在高温高压下石英晶体的溶解与再结晶过程。压电用人造石英为 α 石英，但它在 573°C 下会产生相变，由 α 石英变为 β 石英。

石英晶体具有稳定的物理和化学性能，在常温常压下不溶于水。只有在高温高压下和在碱性溶液中才有一定的溶解度，而且溶解度还与它的一系列物理化学参数，如温度、压力、溶液的体积等有关。因此，用水热法生长人造石英晶体，首先要解决的是溶解反应的 P, V, T 关系，即在一定的 P, V, T 条件下石英的溶解度及其系数。这些属于晶体生长的热力学基础。从结晶过程来说，影响晶体生长速率的因素除温度与压力外，还有籽晶切型、温差、溶液浓度及挡板开孔率等。这些属于结晶动力学方面的参数。参数的匹配影响着晶体的生长速率与质量。

水热法晶体生长技术中的关键工艺装置是超高压容器。这种超高压容器，即高压釜一般由耐热合金钢、优质铬镍钼钒钢制成。设计温度为 400°C ，设计压力为 1470 MPa 。高压釜除了要保证工艺条件的实施外，还应有温度监控系统与安全防护系统。晶体的生产工序是由高压釜的技术规格决定的。生产工序包括原料的准备，溶液配制，籽晶制备，生产参数的设定等。

随着我国国民经济与科学技术的发展，人造石英晶体在民用工业上的需要量越来越大；在军事工业上，对它的质量要求越来越高。因此，对如何在高 Q 值的水平上限制晶体中的铝含量，减少晶体中的腐蚀隧道密度已成为当前提高人造石英晶体质量的主攻目标。本篇将对晶体的结构、缺陷及质量鉴定等方面进行详细的阐述。

第一章 石英晶体的形态与结构

1.1 石英晶体的形态

石英晶体是一种同质、多象、变体较多的晶体，它具有 12 种晶态^[1]。自然界中存

在较多的有石英、鳞石英、方石英等品种。图 1.1 为这 3 种石英晶体的相分析图^[2]。石英晶体主要的形态为 α 石英（或称低温石英）和 β 石英（或称高温石英）。 α 石英属三方晶系，在低于 573℃ 的温度下结构稳定，而在 573℃ 时形成 β 石英，属六方晶系。当 α 石英晶体加热至 573℃ 时，晶体的内部结构，即硅氧四面体之间结合的角度便发生变化，以致形成 β 石英。制造压电石英元器件用的大多是 α 石英，当温度达到 870℃ 以上时形成 γ 鳞石英；在 1470℃ 以上形成 β 方石英。其反应过程如下：

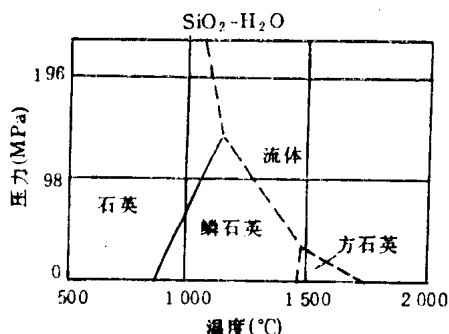


图 1.1 石英晶体的相分析图

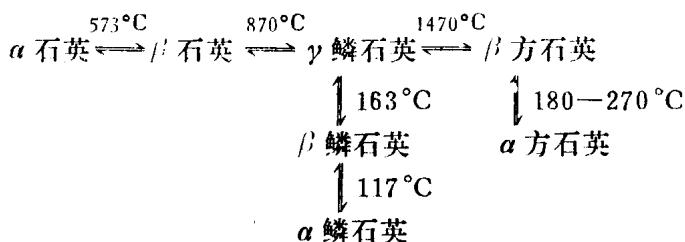


图 1.2 为在不同温度、不同压力下 SiO_2 的不同形态图^[3]。横坐标代表温度，纵坐标为压力。

表 1.1^[1]为石英的 12 种晶体及 3 种无定形形态的说明。15 种形态从高温至低温排列。蒸气状态的 SiO_2 是不稳定的，会分解为 O 及 SiO。在 1200—1400℃ 温度之间晶体为菱形 SiO_2 结构。这种形态的密度较低 ($\rho = 1.98 \text{ g/cm}^3$)。硅氧四面体不从角上连接，而是在边上彼此相接，在 1420℃ 熔融形成正常的无定形 SiO_2 。它在 33×10^3 大气压下有很大的体积变化，但不稳定，当压力不起作用时又恢复到原来正常的无定形

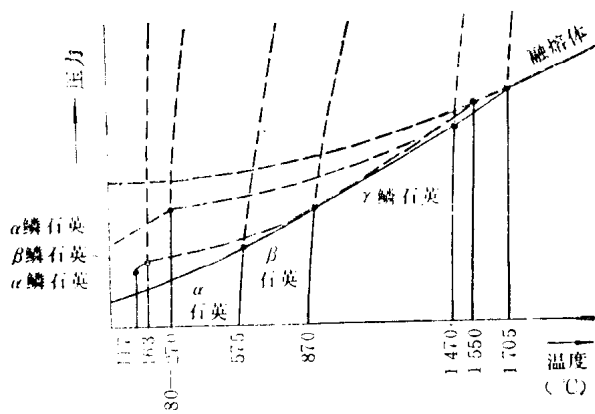
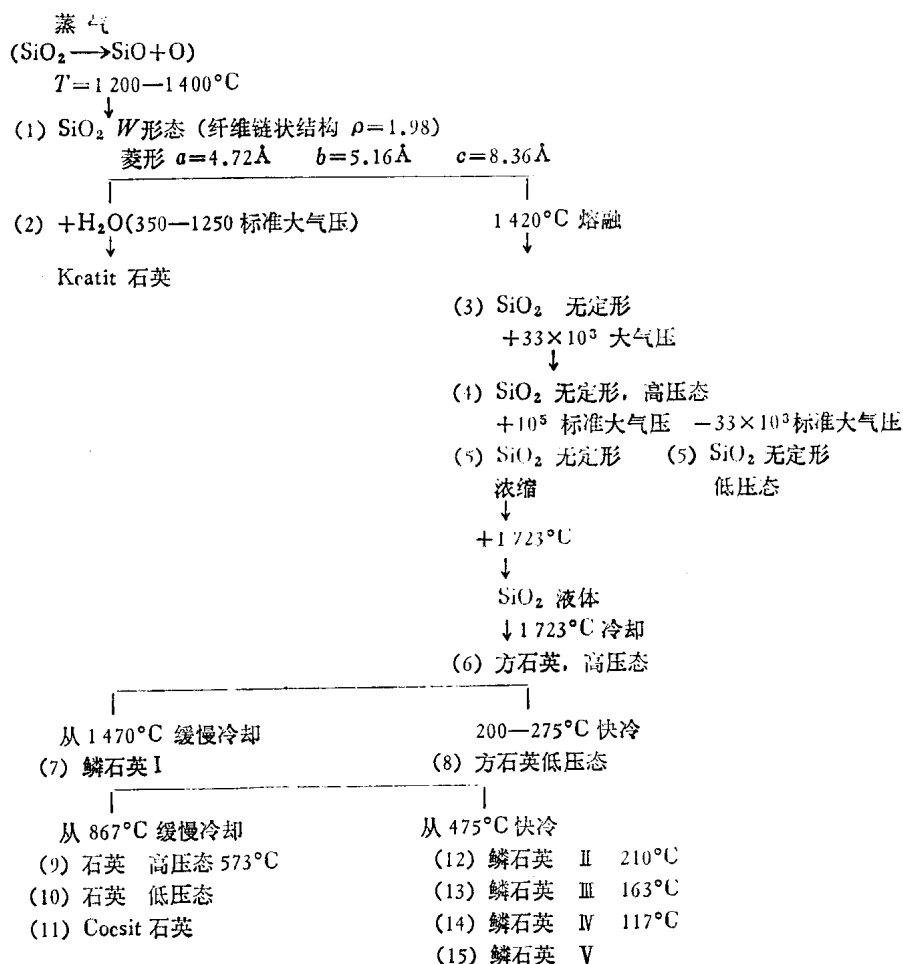


图 1.2 不同温度、不同压力下 SiO_2 的不同形态

态. 只有压力达到 90×10^3 大气压时才形成稳定的高压形态, 硅氧四面体的密度 ρ 为 2.61g/cm^3 , 几乎达到石英的密度. 高压状态下的无定形 SiO_2 在 1723°C 熔化, 在一定的条件下冷却形成 H 方石英. H 方石英为立方晶体, 点阵常数为 $7.01 \text{\AA}$. 快速冷却 H 方石英, 在 $200-275^\circ\text{C}$ 则转变为低压态的方石英, 它是四面体, 晶格参数 $a = 4.96 \text{\AA}$, $c = 6.92 \text{\AA}$. 另外, H 方石英如果从 1470°C 缓慢冷却, 则变为鳞石英 I, 它是六面体, 晶格参数 $a = 5.03 \text{\AA}$, $c = 8.22 \text{\AA}$; 密度 $\rho = 2.26 \text{g/cm}^3$. 如果进一步快速冷却, 鳞石英 I 在 475°C 便转换为鳞石英 II, 在 210°C 转为鳞石英 III, 在 163°C 转为鳞石英 IV, 最后在 117°C 转为鳞石英 V. 在鳞石英族中, 所有的转换都是可逆的, 晶格的变化也是缓慢的.

表 1.1 SiO_2 固相



鳞石英 I 从 867°C 缓慢冷却变为六面体高温石英, 晶格参数 a 轴从 $5.03 \text{\AA}$ 变为 $5.01 \text{\AA}$, c 轴从 $8.22 \text{\AA}$ 变为 $5.47 \text{\AA}$. 最后变为低温石英, a 轴进一步缩小为 $4.91 \text{\AA}$, c 轴为 $5.40 \text{\AA}$, 密度最高达到 2.64845g/cm^3 , 转换是可逆的. 当进行缓慢转换时, 晶体保持不受损坏.

K 氏 (Keatit) 晶体是另一种新形态石英晶体. 它是在微碱性溶液中, 在 $380-385^\circ\text{C}$ 及 $340-1200$ 大气压下从无定形 SiO_2 结晶得到的, 为四面体, 晶格参数为 $a = 7.46 \text{\AA}$,

$c = 8.59 \text{ \AA}$, $n_o = 1.522$, $n_e = 1.513$. 它的热传导在 c 轴方向是正的, 在 a 轴方向是负的.

C 氏 (Coesit) 晶体是用偏硅酸钠溶液及磷酸二铵作矿化剂, 在 750°C 和 35 000 标准大气压下合成的. 这是一种单斜晶体, 晶格参数 $a = 1.72 \text{ \AA}$, $b = 12.52 \text{ \AA}$; 密度为 3.01 g/cm^3 , 比一般的 α 石英高 14%, 硬度也高 50%.

1.2 石英晶体的几何结晶

1.2.1 α 石英晶体的外形

α 石英晶体属于三方晶系, 32 点群, 具有左右旋结构的特征, 它的理想外形有 30 个晶面. 图 1.3 为石英晶体的理想外形示意图, 图 (a) 为左旋晶体, 图 (b) 为右旋晶体.

这种晶体有 6 个 m 面 (或称柱面), 6 个大 R 面 (或称大菱面), 6 个小 r 面 (或称小菱面), 还有 6 个 s 面 (三方双锥) 及 6 个 x 面 (三方偏方面体). 左旋石英与右旋石英为镜象对称晶体. 实际上, 天然石英晶体的晶面一般不会全部出现, 尤其是 s 面及 x 面更少出现.

α 石英晶体有一个 3 次对称轴和 3 个 2 次对称轴. 图 1.4 为石英晶体沿 z , x 轴的对称示意图. 晶体沿 z 轴转 120° 形成相同的三方对称; 沿 x 轴转 180° 形成相同的二方对称; 沿 y 轴转 180° , 正好是图 1.3 所示的左、右旋的镜象对称.

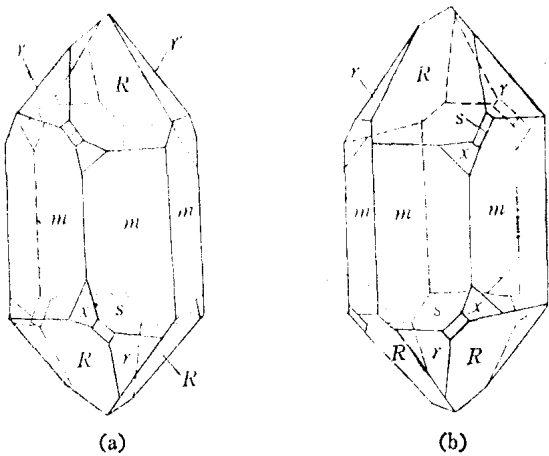


图 1.3 α 石英晶体的理想外形示意图

(a) 左旋晶体; (b) 右旋晶体

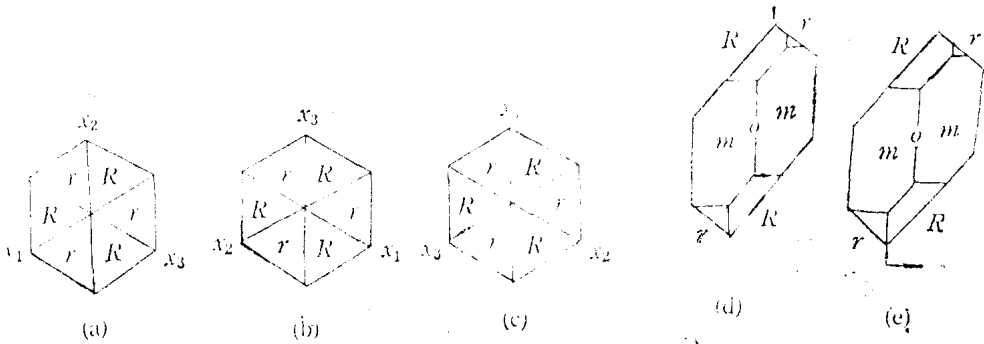


图 1.4 α 石英晶体沿 z 轴、 x 轴的对称示意图

(a), (b), (c) 为沿 z 轴转 120° 得到的三方对称图; (d), (e) 为沿 x 轴转 180° 得到的二方对称图

1.2.2 人造石英晶体生长的外形特征

人造石英晶体由于其籽晶的切向不同, 生长晶体的外形也不同. 图 1.5 为 Y 棒, Z

块, r 块及 SC 棒晶体的生长外形和晶面示意图。

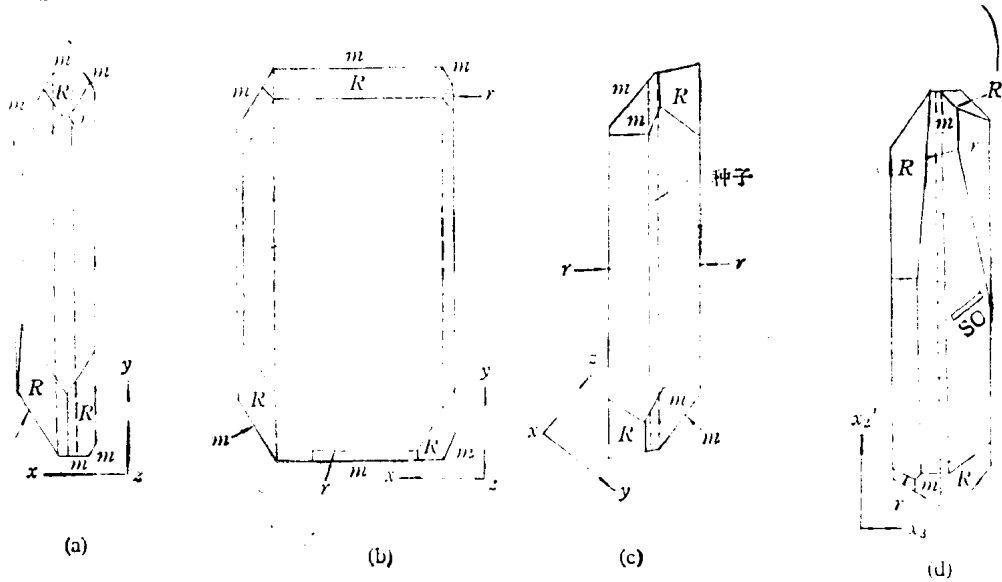


图 1.5 人造石英晶体的生长外形图

(a) Y 棒人造石英晶体; (b) Z 块人造石英晶体;
(c) r 块人造石英晶体; (d) SC 棒人造石英晶体

不同籽晶生长的人造石英晶体的实际外形虽有所不同,但是两个晶面之间的夹角保持恒定不变。石英晶体各晶面法线之间的数值见表 1.2^[4]。

在人造石英晶体中, Y 棒的用量最大,因此,我们需要更清楚地了解其外形特征。图 1.6 为 Y 棒晶体的外形特征及晶面的明细图,其中 (a), (b), (c) 为左旋 Y 棒晶体的外形图, (d), (e), (f) 为右旋 Y 棒晶体的外形图。其中的 (a), (d) 为 +x 端图, (b), (e) 为 (0001) 面俯视图 (c), (f) 为 -x 端图。

表 1.2 石英晶体各晶面之间夹角的计算值和测量值

晶面夹角	计算值	测量值	晶面夹角	计算值	测量值
mm	60°0′	60°0′	Rx	54°51′	
mR	38°13′	38°13′	Rr	46°16′	46°18′
mr	38°13′	38°13′	sR	28°54′	28°58′
ms	37°58′	37°55′	sr	28°54′	28°58′
mx	12°1′	12°1′	sx	25°27′	25°54′

在 Y 棒晶体上出现的单形有 2 个三方柱面, 6 个六方柱面, 6 个大菱面体, 4 个小菱面体, 2 个三方偏方面体, 4 个三方双锥和 2 个 (0001) 基面。

三方柱面 ($\bar{1}\bar{1}20$) 及 ($11\bar{2}0$) 位于 x 轴的正负端, +x 端的生长丘为粗糙斜纹状, -x 端生长丘平滑, 斜纹隐约可见。从 +x 端看, ($\bar{1}\bar{1}20$) 面上的粗斜纹从右向左下方倾斜的为左旋晶体, 从左向右下方倾斜的为右旋晶体; 在 -x 端 ($11\bar{2}0$) 面上的斜纹方向正好与其相反。

六方柱面 在 Y 棒晶体上, 6 个六方柱面只有 +x 端的 ($\bar{1}010$) 和 ($0\bar{1}10$) 发育最

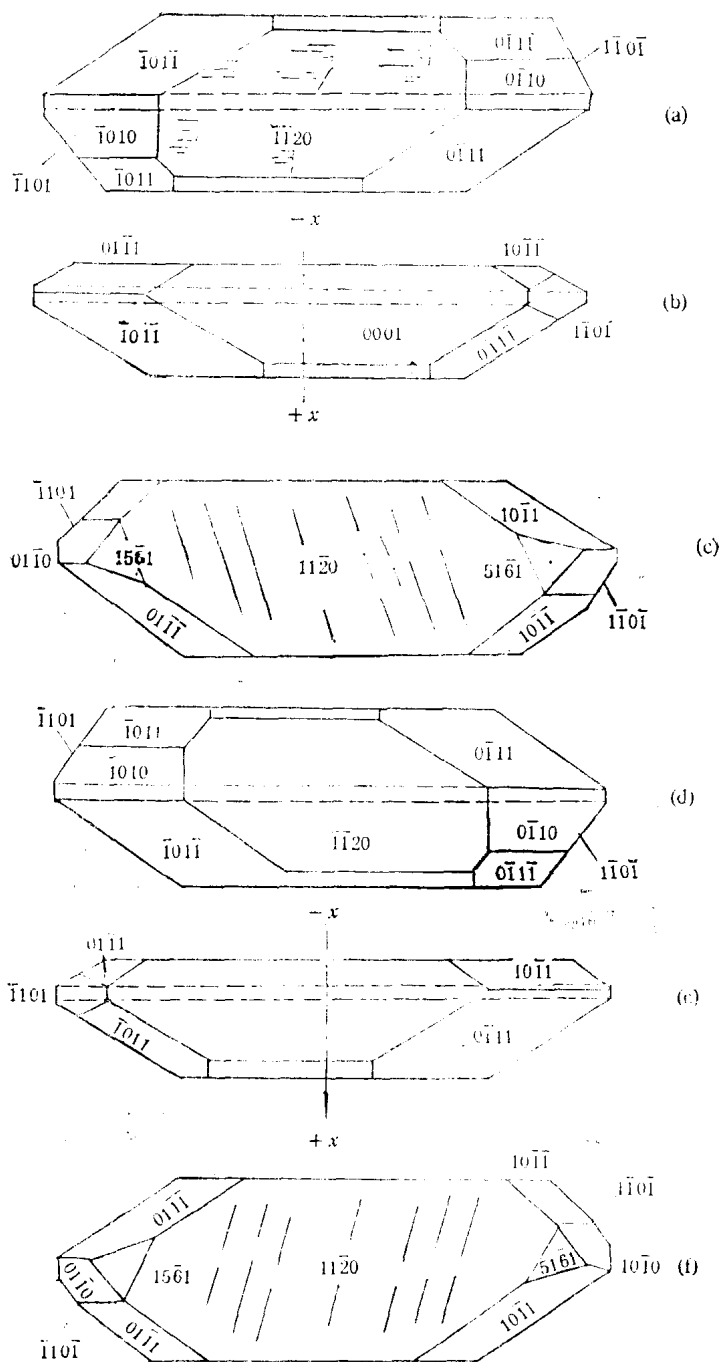


图 1.6 Y 棒石英晶体的外形图

(a), (d) +x 端; (b), (e) {0001} 俯视图; (c), (f) -x 端

大, $(01\bar{1}0)$ 和 $(10\bar{1}0)$ 次之, $(1\bar{1}00)$ 和 $(\bar{1}100)$ 发育最小。

大菱面体 在 Y 棒晶体上 6 个大菱面全部出现。如果面对 +x 端, 在左旋晶体的右上方有大菱面 $(1\bar{1}0\bar{1})$, 左下方有大菱面 $(\bar{1}101)$; 在右旋晶体上则可看到左上方的 $(\bar{1}101)$ 和右下方的 $(1\bar{1}0\bar{1})$ 大菱面。

小菱面体 在Y棒晶体上只出现4个小菱面体, $(\bar{1}101)$ 和 $(1\bar{1}0\bar{1})$ 不出现。

三方偏方面体(x) 出现在 $-x$ 侧的 $(51\bar{6}1)$, $(15\bar{6}1)$ 两个晶面上。

三方双锥(s) 出现在正 x 端, 分 s_1 及 s_2 面。 s_1 面与 (0001) 面的交角约 65° , s_2 面与 (0001) 面的交角约 47° 。 s_1 面指数为 $(\bar{1}122)$, s_2 面指数为 $(\bar{5}5109)$ 。

基面 (0001) 面 这是人造石英晶体在生长过程中的主要 z 面。晶面上有三方结构的生长丘, 正的3条棱线分别指向 $-x$ 端。

1.2.3 石英晶体的结晶轴

在结晶学中, 以 a, b, c, d 4个晶轴来表示石英晶体的结晶轴。与柱面平行的为 c 轴, 与 c 轴垂直并交叉 120° 的为 a, b, d 轴。在压电晶体的应用中采用直角坐标系。通常选用石英晶体的 z 轴与 c 轴平行, x 轴与 a 轴(或 b, c 轴)平行, y 轴垂直于 x 轴和 z 轴。图1.7为石英晶体的直角坐标系表示法。IRE规定右旋及左旋石英晶体都采用右手坐标系表示法, 即姆指指 z 轴, 食指指 y 轴, 中指指 x 轴。

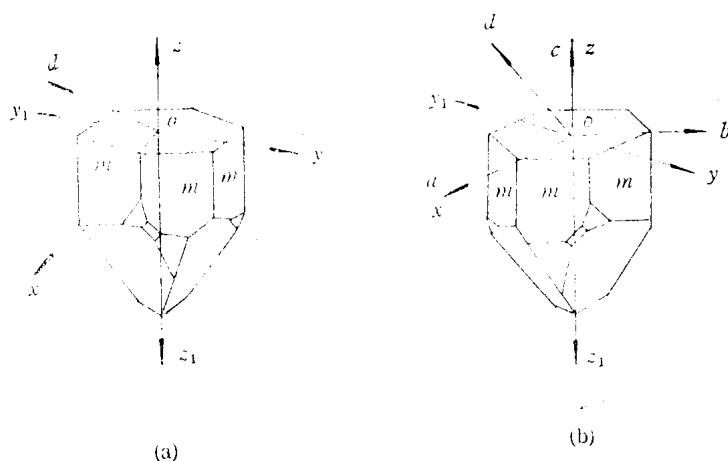


图1.7 石英晶体直角坐标系表示法
(a) 左旋晶体; (b) 右旋晶体

z 轴是光轴, 因此这个方向的晶体没有压电特性, 而且晶体是单光性, 即只有一个折射率。在光轴方向的电导率远远超过其他方向的电导率。

x 轴又称电轴。沿 x 轴方向或 y 轴方向施加压力(或拉力)时, 在晶体的 x 面上能引起最强的束缚电荷。每个电轴的两端所激励起的电荷是异性的。左、右旋晶体电轴的极性不同, 例如在伸长时, 对右旋石英而言, x 轴的正端带负电荷; 对左旋石英, x 轴的正端却带正电荷。

y 轴又称机械轴。沿 y 轴方向或沿 x 轴方向施加压力(或拉力)时, 在 y 轴方向不产生压电效应, 只产生形变。

1.2.4 石英晶体的晶面与晶带符号

晶面符号是指晶面在坐标系中所选坐标轴截距比的倒数, 有布拉维符号或米勒符号两种表示法。布拉维符号选用六方坐标系 (x_1, x_2, x_3, z) , 其指数为 $(h k i l)$ 。米

勒符号则采用三方米勒定向法，其指数为 (h', k', l') 。两者之间的换算关系为

$$h':k':l' = (h-i+l):(k-h+l):(i-k+l)$$

$$h:k:i:l = (h'-k'):(k'-l'):(l'-h'):(h'+k'+l')$$

图 1.8 为右旋石英晶体各晶面的布拉维指数标志。

从这些原子面指数中可以看出这样的规律：

(1) $h+k+i=0$ ，只要知道其中两个指数便可确定第三个。

(2) 通过对 (h, k, i, l) 原子面前三个指数 h, k, i 的全排列，可得 6 个原子面。如通过柱面 $(10\bar{1}0)$ 前三个指数的全排列，可得另 5 个原子面的柱面 (m 面)：

$(\bar{1}100), (0\bar{1}10), (1\bar{1}00), (01\bar{1}0), (\bar{1}010)$

这 6 个石英晶体的柱面与 z 轴平行， x 射线的反射角 θ 相同，其他物理性质也相同。

(3) 通过对 (h, k, i, l) 原子面前三个指数的全排列，以及将第四个指数 l 变号后再全排，可得 12 个原子面。例如大菱面 $(10\bar{1}1)$ 原子面，按此规律排列后可得到如下 6 个大菱面 (R 面) 的原子面及 6 个小菱面 (r 面) 的原子面：

6 个 R 面： $(10\bar{1}1), (\bar{1}101), (0\bar{1}11), (\bar{1}\bar{1}0\bar{1}), (01\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}01\bar{1})$ 。

6 个 r 面： $(1\bar{1}01), (01\bar{1}0), (\bar{1}011), (10\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 。

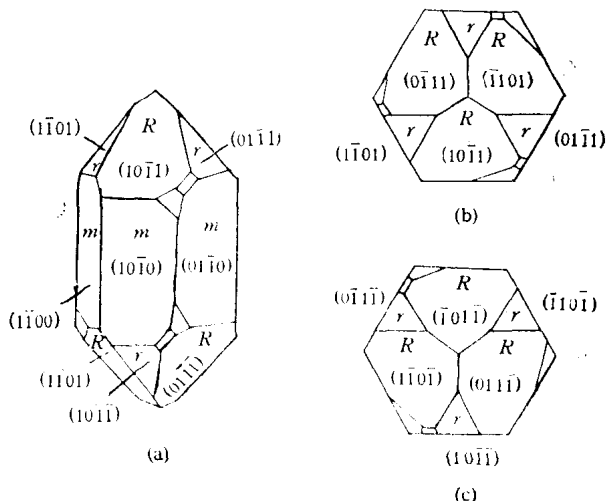


图 1.8 右旋石英晶体各晶面的布拉维指数标志

1.2.5 石英晶体的内部结构

石英晶体的基本结构单元是硅氧四面体，见图 1.9 [5]。硅在硅氧四面体的中心，氧

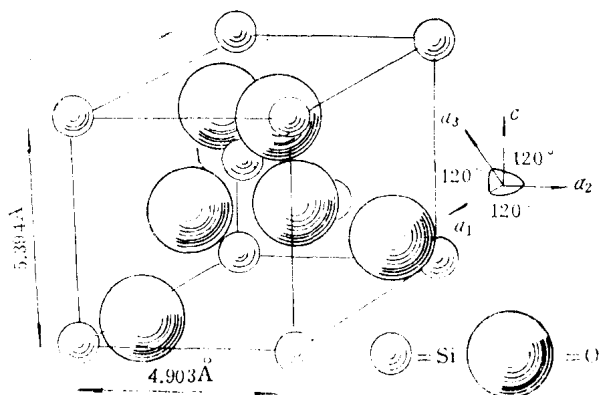


图 1.9 右旋石英晶体单个晶胞的三维示意图

位于 4 个顶角。硅离子 Si^{4+} 的半径 $r_+ = 0.39 \text{ \AA}$ ，氧离子 O^{2-} 的半径 $r_- = 1.34 \text{ \AA}$ ，两者间的半径比为 $r_+/r_- = 0.291$ 。硅和氧原子靠化学键结合起来，硅氧间距离约 $1.6 \text{ \AA}$ 。联系硅原子和氧原子的化学键是一种混合键，其中 50% 属离子键，50% 属共价键。键与键之间有一定的角度与方向性，在严格地服从其方向性及键角的情况下，晶体的化学稳定性最好，如稍有变化，其稳定性将受到破坏。硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 相互以顶角相连。在 β

石英中 Si-O-Si 之间的角度为 160° ，而 α 石英的 Si-O-Si 之间的角度为 144° 。所以 α 转变为 β 并不需要将原有的硅氧骨架拆散，而仅仅在原有骨架的基础上将硅氧四面体稍稍扭转就成。

石英的原子结构是相当复杂的，其单个晶胞有 3 个硅离子和 6 个氧离子。在垂直方向，硅离子与氧离子成螺旋状安排。在与光轴平行的方向，在螺旋之间有敞开的隧道。右旋石英及左旋石英的命名是基于其偏振面的旋转方向的光学性能。右旋石英的氧离子位于 c 轴隧道处光轴方向顺时针的螺旋线上^[6]。图 1.10 为 α 石英晶体中的离子位置在不同方向的投影。图 1.10 (a) 为右旋石英单个晶胞在与 (0001) 面垂直的方向上的投影，用虚线表示。很明显，每个晶胞有一 c 轴的隧道。隧道由 A, B, C 及 D 表示。在平行于 a 轴处也有隧道，即每一晶胞有 3 个 a 轴的隧道。图 1.10 (b) 所示的就是其中之一的隧道，它表示了右旋 α 石英在 a 轴柱面上，单位晶胞内的及周围硅及氧离子的位置投影。在 a_1 方向隧道的投影以 E, F, G, H 表示。在图 1.10 中的 1, 2, 3, 4, 5

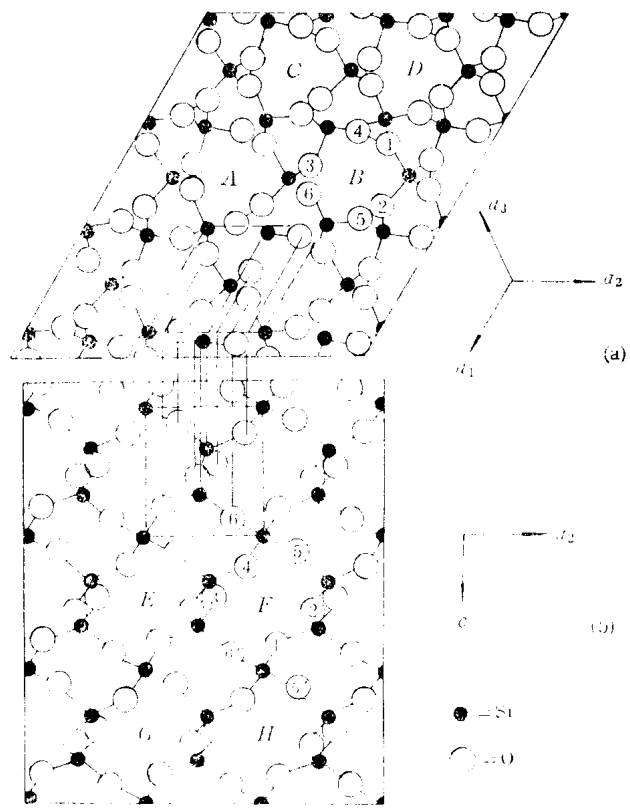


图 1.10 α 石英中的离子位置在不同方向的投影
(a) 在垂直 (0001) 面方向 α 石英 (右旋) 的单位晶胞内的及周围离子的位置投影；(b) 在柱面 a 轴方向 α 石英 (右旋) 的单位晶胞内的及周围离子的位置投影

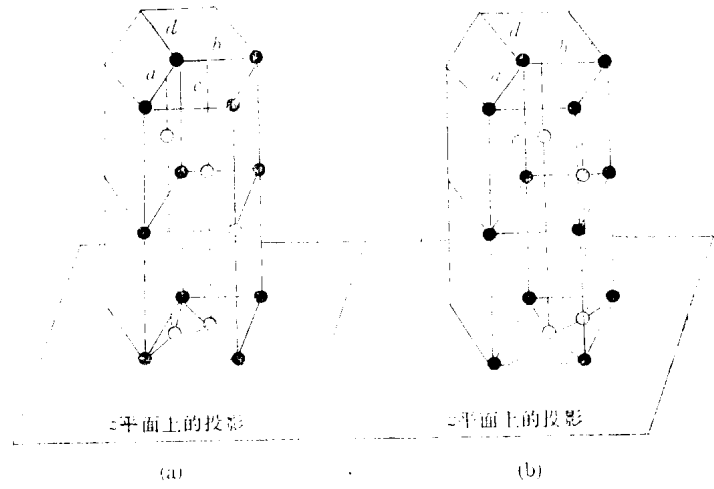


图 1.11 由六角晶胞表示的 α 石英晶体的 Si 离子在 z 平面上的投影
(a) 左旋石英；(b) 右旋石英

及 6 表示在 c 轴隧道螺旋线上的六个氧离子。从 c 轴方向的六个离子 6, 5, 4, 3, 2, 1 的位置看来, 很清楚是右旋螺旋, 即在光轴方向顺时针转向。

由于石英晶体属于三方晶系, 其晶胞夹角 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, 使用时很不方便, 因此通常采用六角晶胞来描写。整个晶体由六角晶胞堆成, 如图 1.11 所示。六角晶胞含有三个单胞, 每个单胞含有 3 SiO_2 。图中圆圈为硅离子在 z 平面上的投影。晶胞常数为 $c = 5.394 \text{ \AA}$, $a_1 = a_2 = a_3 = 4.904 \text{ \AA}$ 。○表示硅离子位于上部 $2c/3$ 位置; ⊗表示硅离子位于中部 $c/3$ 位置; ●表示硅离子位于下部高度为零的位置。