

人工水晶结晶习性与生长机理 成果的应用

上海硅酸盐研究所中试基地水晶组

人工水晶的研制,在国外是从第二次世界大战时开始得到重视的。当时由于军事工业急需,美国、苏联和日本等国都发展很快。我国于 1958 年开始研制,起步虽晚,发展较快。30 年来,我们完成了人工水晶结晶习性与生长机理的实验室研究、中间试验直至工业化生产的全过程。

晶体的结晶习性是指在一定生长条件下晶体的形态特征而言的,可以根据其特征反馈出最佳的生长条件,了解了这一互相制约的关系,给人工晶体生长指出较好的研究途径。晶体中的缺陷与晶种的内在质量和生长条件密切相关。摸透晶体的结晶习性则可以因势利导,控制生长条件,为生长优质晶体服务。我们首先从水晶的内部结构入手,研究水晶形貌与生长条件之间的关系。为了了解水晶生长态下的真实结构,测定了不同温度条件下硅-氧(Si-O)四面体结晶方位的变化,制作出一个可以直接显示从低温(α)相到高温(β)相的活动模型,它可以表演水晶在不同温度下结构连续变化的全过程。我们根据实际生长条件下水晶的结构特征,提出水晶生长是以(Si-O)四面体五联分子为生长基元的论点,同时指出:在水晶生长过程中三方偏方面体单型是起着重要作用的。它的发育程度直接影响到晶体的质量。该单型是由 Si-O 四面体沿晶轴 c 构成的共轭螺旋所组成,所以其结晶习性特征异常明显。这样就把 Si-O 原子通过单型结构与晶体外貌有机地联系起来,使晶体表面结构与内部结构得到了由表及里的统一,也就是说可以通过表面结构特征来了解晶体的内部结构。据此,可以简便、迅速地对晶体进行定向,确定水晶的左、右形和双晶等,大大地提高了工效。据此理论设计了 YZ 片籽晶新切型,取得了较好的经济效益和社会效益。另外,根据水晶的结晶习性结合晶体使用,要求选取最佳的籽晶取向和籽晶在高压釜内紧密排挂的极限值,充分利用高压釜的有效空间,尽量提高晶体台产量和提高晶体的利用率。该理论还指导了彩色水晶的研制迅速取得成功,并取得显著的经济效益和社会效益。现将该项理论成果在实际中的应用情况简述如下:

一、利用水晶结晶习性理论,指导优质水晶生长

晶体生长工作主要是考虑如何多快好省地生长出优质晶体,在保证质量的前提下,尽可能提高生长速率,增加每台高压釜的台产量。

我们于 1958 年 10 月开始从事人工水晶的研制,是国内较早的研制单位之一(当时还在中国科学院地质研究所内)。在生长初期,常出现沿晶轴 c 方向的裂纹,严重影响了晶体的质量。经过对晶体结晶习性的剖析,发现晶体沿轴向开裂是沿着三方面体锥面形成的,该单型的发育与晶体的质量密切相关。由于该单型是沿 Si-O 四面体共轭螺旋发育的,故它的发育

发育,沿晶体轴向的裂纹就迅速得到消除,晶体质量大幅度提高。1960年初,我们所生长的人工水晶已能满足制造中、高频谐振器的要求,于1961年开始小批量中试生产。此项成果于1964年获国家科委、经委、计委颁发的新技术一等奖。由于我们抓住三方偏方面体单型这一主要矛盾,对水晶表面结构的形成机理得出统一认识,解决了过去的一些遗留问题,对自然界水晶表面结构出现的一些异常现象得到了合理的解释,使晶体的表面结构与内部结构达到由表及里的统一。

二、根据生长机理论点设计了 YZ 片籽晶新切型

1975年3月我们首次提出YZ片籽晶新切型,并试验成功。1983年才见到美国有这种切型专利的报导。

1975年上海光机所因制造激光打靶用的检波片,急需大直径(>100 毫米)YZ片;上海实验生物所急需 $\phi 100$ 毫米大面积超声全息换能片,原来这些材料因天然水晶短缺,很难满足需要,只能依赖进口。而人工生长则因当时高压釜口径较小,按常规的生长方法无法达到要求。为适应新技术发展的急需,我们根据水晶的结晶习性和五联分子为生长基元的论点,设计了YZ片籽晶新切型,在 $\phi 100$ 毫米的高压釜内,用半个月的时间长出了完全合格的大面积晶片材料,满足了制造检波片和超声全息换能片的急需,填补了国家的空白,提高工效数十倍。当时如果按常规的生长方法,则需要进口大直径的高压釜,生长周期需一年以上,而且要求稳定持续供电,这是十分困难的。由于YZ片的迅速研制成功,推动了其他科学的发展。此消息在《人民日报》发表后,许多研究所、高等院校实验室纷纷前来订货,获得了明显的经济效益。更重要的是不依赖进口,自力更生地解决了新技术发展燃眉之需。

三、利用晶体的形貌特征,迅速、简便地鉴定晶体

利用晶体的表面结构与内部结构的统一性,可以准确提供生长优质晶体的物理、化学条件。当晶体表面结构上偏三方结构发育较突出时,往往出现沿着偏三方结构界面形成的缺陷,晶体的品质因子 Q 则下降,晶体质量差;三方偏方面体的发育得到控制时,晶体中的缺陷就明显减少, Q 值相应大幅度提高。所以可以通过人为地改变生长时的物理、化学条件,有效地控制三方偏方面体单型的发育程度,从而保证了晶体的质量。

水晶既是一种压电材料,也是一种理想的光学材料,使用晶体时需要准确测定其结晶方位及左、右形结构。通常的方法是将晶体切割、研磨、抛光而后用氢氟酸腐蚀,再在显微镜下用星芒图定出左、右形,用X射线定向仪定向……等繁琐工序。这样做既要破坏晶体的完整性又费时费力,而且常用氢氟酸和X射线对工人健康不利。我们采用表面结构形貌分析方法,可在不破坏晶体的前提下用1—2分钟的时间,既可准确、简便地定出晶体的左右型、双晶和大小菱面的方位,大大提高了工效。该方法已列入国家人造光学石英标准中,在一些水晶厂应用后得到好评。我国水晶厂家不下30余个,制造水晶器件的生产线也有30条以上,每年水晶用量近百吨。用表面结构定向,定左、右形和双晶的方法所产生的经济、社会效益是不可估量的。

四、在水晶结晶习性理论指导下,研制成功彩色水晶

根据水晶的结构和结晶习性特征,选取有利的籽晶取向,在Si-O四面体五联分子为生长

基元的论点支持下,迅速确定了籽晶取向及掺杂的种类和含量,使彩色水晶顺利研制成功。1984 年开始研制,1985 年实验室研制成功并进行了中试,1987 年 5 月通过院和江苏省科委联合组织的鉴定,并申请了专利,还获得在日内瓦召开的第 10 届国际发明与新技术展览会的银牌奖。现已推广到两个工厂进行生产。由于工艺稳定,成品率高,色度均匀,赢得了用户的信任与好评,年产量已达 4—5 吨,目前尚供不应求。由于这两个茶色水晶生产厂的崛起,许多企业家纷纷上马,至今已有 7—8 个厂家转产茶色水晶,估计年产量可达 10—15 吨,产值可达 800—1000 万元,利润 500 万元以上。

我们根据水晶的结构特征,有效地选择了掺质的离子,利用其结晶习性特征选取有利的取向,进行双掺和三掺,使所掺的离子在晶格内互相制约,增强色度和均匀性,使产品能满足特殊用途。用黑色茶晶做高光泽度标准板,性能极好,远远超过国际上通用的彩色玻璃。美国国家标准局(NBS)凯斯拉先生认为,美国当前尚未研制出这种好晶体。目前我国黑茶色水晶制造的光泽度标准板属国际领先水平,预计在 1989 年 5 月份进行鉴定。它投产后,不仅在国内会有较好的市场,同时具有开拓国际市场的潜力。在产生较大经济效益的同时,还可解决轻工业产品质量检查的标准问题,使轻工业产品的光泽度指标得到保证,其社会效益相当可观。

水晶作为压电材料广泛用于制造谐振器和滤波器,是一种控频、稳频的理想材料,在计频、计时广播通讯、精密仪器 and 导航设备等方面都有广泛用途。在民用类电子产品中也是不可缺少的材料,如微机、录相机、石英钟、按钮电话、电子玩具等。水晶还是制造光学仪器的重要材料,如光谱仪棱镜、透镜等,应用于工艺品方面也初露头角,彩色水晶为人们所喜爱,茶色水晶眼镜则被视为钟爱的珍品。随着电子工业的发展,水晶用量会与日俱增,高技术的进步要求高纯度的抗辐射水晶,所以水晶工作必将推动工业前进。目前世界水晶产量已达到 2000 吨,主要生产大国是日本和美国,日本的年产量占世界总产量的一半以上。但日本原料紧缺,劳动力昂贵,生产的发展受到了限制。我国资源丰富,劳动力条件优越,生产水晶的高压釜我国能自行设计和制造。目前自制高压釜口径已达 $\phi 300$ 毫米,水晶生长工艺成熟,生长理论方面也有自己的见解,所以具备了得天独厚的有利条件。水晶是一种使用量大、应用面广的晶体,发展速度惊人,1980 年世界水晶年产量仅为 1000 吨,到 1987 年已翻了一番,猛增至 2000 吨。我国要大力发展人工水晶,一方面藉以满足电子工业迅猛发展的要求,一方面要将质量往高里提,适应高技术发展的需求,还要大力发展外向型经济,使我国的人工水晶事业蒸蒸日上。

人工水晶结晶习性和生长机理的研究不仅在理论上提出了独到的见解,而且在实际上取得了明显的经济效益和社会效益。30 年来汇集了全部资料,写出论文 42 篇及专著两本:即《人造压电光学水晶》(国家科委,1964 年出版),《人工水晶》(科学出版社,1983 年出版)。该研究得到国内外同行专家的好评。钱临照教授建议把人工水晶的研究成果再延伸到其他晶体,写出一本晶体的结晶习性与缺陷的书,编入凝聚态物理丛书之中。这一建议已被科学出版社采纳,列入了出版计划。吴乾章教授认为,研究水晶的思路可借鉴于研究其他晶体的结晶习性,这样可以使晶体生长、品质鉴定和应用三方面有机的结合起来。张克从教授认为,人工水晶结晶习性和生长机理的研究是晶体生长研究的一种新的思路,具有创造性。日本晶体学家砂川一郎教授在 1983 年日本结晶学会志上,对科学出版社《人工水晶》一书作了逐章的介绍,并且说:日本和美国学者从事人工水晶的研究起步较早,但有些问题并未彻底解决。而《人工水晶》一书对一些问题阐述清楚了,这是对日本和美国的同行敲了一次警钟。