

저결함 압전수정의 성장과 결함분석

이영국 · 박로학
한국화학연구소

Growth of Low Defect Piezo-quartz and Defect Analysis

Young Kuk Lee and Ro Hak Bak
Korea Research Institute of Chemical Technology

요약

수열법을 이용하여 압전수정을 성장하고 각종 성장결함을 분석하였다. 4 중량퍼센트 NaOH, 성장온도 340-360°C, 온도구배 20-40°C의 성장조건에서 (0001)방향의 ZY 종자결정, 합성수정을 원료로 하였을 경우 성장속도는 0.25-0.65 mm/day였다. 원료로써 합성수정을 사용하고 저전위 종자결정 위에서 수평 종자결정 배치법으로 성장된 압전수정의 전위밀도는 20.0개/cm², 에치채널 밀도는 5.0개/cm², 10 μ 이상의 함유물 농도는 2.4개/cm³, 알파값은 0.019였으며, IEC 758규격¹⁾에 의한 등급분류는 에치채널 밀도 1등급, 함유물 농도 Ia등급, 알파값 A등급 이었다.

Abstract

Quartz single crystals were grown hydrothermally and growth defects such as dislocations, etch channels and impurities were examined. Growth rates were 0.25-0.65 mm/day under the growth conditions of following. 1. Mineralizer: 4 wt. % NaOH. 2. Growth temperature: 340-360°C. 3. Temperature gradient: 20-40°C. 4. Seed: ZY plate. 5. Nutrient: synthetic quartz. Defects of the quartz which was grown with optical grade synthetic nutrient, low dislocation density seed and horizontal seed setting technique were as follows. 1. Dislocation density: 20.0 each/cm². 2. Etch channel density: 5.0 each/cm² (1st grade by IEC 758 standard). 3. Impurity (larger than 10 μ) concentration: 2.4 each/cm³ (Ia grade by IEC 758 standard). 4. Alpha value: 0.019 (A grade by IEC 758 standard).

1. 서 론

수정은 점군 32로 천연에서 P3₁21의 좌수정과 P3₂121의 우수정으로 존재하며 격자상수는 $a=4.9123\text{\AA}$, $c=5.5404\text{\AA}$ 로 보고되어 있다.¹⁷⁾ 점군에 나타나듯이 수정은 압전성을 가지며 19세기 말 수정의 압전성이 발견된 이후 여러 연구자들에 의해 수정 단결정을 인공적으로 성장하려는 연구와 전자 소자로의 응용연구가 계속 이루어져 왔다.²⁻¹⁶⁾ 수정이 전자 및 통신소자 분야에 응용되기 시작한 것은 통신의 중요성이 인식되기 시작한 1차대전 이후이며 특히 제네랄 일렉트릭스사에 의해 상업용 합성

수정이 시판되기 시작한 1960년 이후 급속한 성장을 하였다. 현재 상업용 합성 압전수정은 세계적으로 연간 500톤 정도가 생산되며 전동자, 고주파필터, 광학용필터 등에 응용되고 있다. 그런데 통신기기의 사용주파수가 수·수십 MHz에서 수백 MHz·수 GHz대로 높아지고, 이동통신용 단말기의 보급확대에 따른 높은 온도 안정성(온도변화에 따른 중심주파수 변화계수, $\Delta f/f_0/\text{^{\circ}C}$)을 가지는 수정 소자의 필요성, 통신부품의 SMD(Surface Mounting Device)화에 따라 향상된 열적, 기계적 특성 등이 요구되면서 1990년대 초반부터 고품위 압전수정의 수요가 크게 증가하기 시작하였다.^{3,4)}

산업적으로 저결합 압전수정을 제조하기 위한 선결과제는 수정의 등급화이다. 수정의 등급화와 관련된 작업은 IEC(International Electrotechnical Commission)에서 주도하고 있다. IEC는 범세계적인 표준화 설정을 위한 조직이며, IEC의 목적은 전기 및 전자분야의 표준화와 관련된 제반 문제점들에 대해 국제적 협력을 증진시키는 것이다. 이 목적과 기타의 활동을 위해서 IEC의 기술위원회는 국제 규격을 발간하고 있으며 압전수정과 관련된 IEC 규격은 IEC 758이다. 이 규격은 IEC 기술위원회 49분과(주파수제어와 선별을 위한 압전 및 유전체 소자 관련위원회)에 의해서 제정되었으며 1983년 IEC 758의 초판, 1993년에 2판이 발행되었다. IEC에서는 압전수정을 생산하는 모든 공장에서 이 규격에 따라 생산된 수정을 등급화하여 판매하도록 권장하고 있으며 미국의 Sawyer사, P. R. Hoffman사, 일본의 Toyocom사, Nihon Dempa사 등 세계 유명 압전수정 생산업체에서는 이 규격으로 생산된 압전수정을 등급화하고 있다.

그런데 한국 표준규격인 KS에는 압전수정에 대한 규격이 없어 국내 압전수정 생산업체는 생산된 수정의 등급화를 하지 않고 판매하고 있으며, 진동자 제조업체에서는 등급을 사실상 무시한 채 압전수정을 가공하고 있기 때문에 수정소자의 고급화가 어렵고 국제적인 공인도 받지 못하고 있다.

본 연구에서는 IEC 758에 의한 품질평가법을 제시하고 결합의 등급이 IEC 758의 최상등급에 해당되는 인공수정을 성장함으로써 고급 수정소자에 응용 가능한 저결합 수정의 성장조건을 규명하고자 한다.

2. 실험

2-1. 결정성장 장비

고온고압용 수열 autoclave를 이용하여 압전수정을 성장하였다. Autoclave의 내압은 약 1500 kg/cm²이고, 규격은 내경 50 mm, 깊이 600 mm와 내경 120 mm, 깊이 2000 mm이다. Autoclave의 내벽을 육성전에 acmite처리를 하여 autoclave를 알칼리로 부터 보호하였다. 내부는 하단의 원료 용해부와 상단의 결정육성부로 구분되며 온도구배의 유지

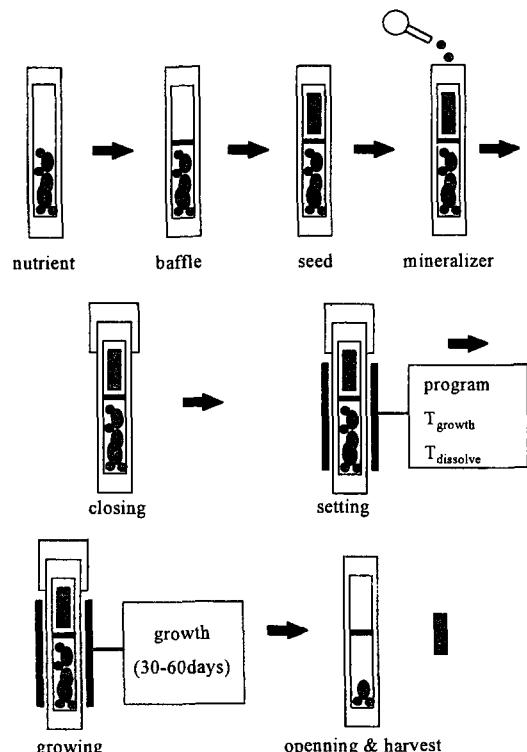


Fig. 1. Hydrothermal process of growing quartz.

를 위하여 개공도 8%의 원판형 baffle을 설치하였다. 열선은 칸탈선 매몰히터로 하였으며 상단부와 하단부 두 곳에서 가열하였다. Autoclave의 상단부와 하단부의 외부에서 온도를 측정하여 SCR방식으로 제어하였다.

2-2. 성장 공정

Fig. 1에 성장공정도를 나타내었다.

1. 천연수정을 3-5 cm 크기로 분쇄한 후 중류수로 세척하였다. 세척한 원료의 무게를 측정한 후バス켓에 80% 정도 채워 autoclave의 하단부에 설치하였다.

2.バス켓 윗부분에 앞에서 언급한 개공도 8% 정도의 원판을 설치하였다.

3. 인공수정을 (0001)면에 평행하게 절단하여 적당한 크기로 가공하여 종자결정 홀더에 1-2개 매단 후 autoclave 상단에 설치하였다. 종자결정의 위치는 잘 알려진 수직 배열법과 본 연구에서 개발한 수평배열법의 두가지로 하였다.

Table 1. Inclusion grade of synthetic quartz

size range (μm)	Densities per cm^3				
	Grade	10-30	30-70	70-100	>100
Ia	2	1	0	0	
Ib	3	2	1	1	
I	6	4	2	2	
II	9	5	4	3	
III	12	8	6	4	

4. 먼저 autoclave 내부 부피를 측정하고 내부에 투입된 여러 장치 및 원료 등의 총부피를 측정하여 내부 부피를 구한다. 다음, 압력-충진율-온도 자료를 참고하여 충진율을 결정하고 이 충진율에 해당되는 만큼의 광화제 용액을 투입하였다.

5. 충전이 끝난 autoclave를 밀봉한 후 가열로에 넣고 육성온도까지 승온한 후 일정한 온도구배를 유지하여 결정을 성장하였다.

6. 성장이 끝난 후 $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 냉각속도로 상온까지 서냉한 후 결정을 회수하였다.

2-3. IEC 758 규격¹⁾

IEC 758규격은 압전수정의 등급화를 위한 국제 표준규격이다. 주요 품질지표는 함유물의 밀도, 적외선 흡수계수(알파측정값) 및 에치채널 밀도 등 세 가지이다.

2-3-1. 함유물의 밀도(Table 1 참조)

2-3-2. 적외선 흡수에 의한 품질지수(Q factor)

알파값은 압전수정의 품질을 표시하는 지표로 주파수 3410 cm^{-1} (혹은 3500 cm^{-1} , 3585 cm^{-1})에서 얻은 적외선 흡수도와 3800 cm^{-1} 에서의 흡수도와의 차이를 시편의 두께로 나눈 값이다. Fraser¹⁸⁾ 등

Table 2. Alpha grade of synthetic quartz

Grade	Maxima			$Q \times 10^6 \text{ units}^*$ (pre 1987)
	α_{3500}	α_{3585}	α_{3410}	
Aa	0.026	0.015	0.075	3.8
A	0.033	0.024	0.082	3.0
B	0.045	0.050	0.100	2.4
C	0.060	0.069	0.114	1.8
D	0.080	0.100	0.145	1.4
E	0.120	0.160	0.190	1.0

*These Q-values were obtained from α -measurements and empirical correlation, and were in common usage prior to 1987.

Table 3. Etch channel grade of synthetic quartz

Grade	Maximum number per cm^2
1	10
2	30
3	100
4	300
5	600

은 압전수정의 Q (internal friction의 역수)이 알파값과 관계가 있음을 실험적으로 확인하였고, 이 알파값은 3410 , 3500 , 3585 cm^{-1} 에서의 적외선 흡수량에 의해 결정된다고 보고한 바 있다. 1987년 이전에는 압전수정의 품질지표로 5 MHz 공진자의 5th overtone mode의 internal friction을 사용하였으나 소자를 제조하는 공정이 너무 복잡하여 1987년 이후에는 알파값으로 대체되었다. internal friction(acoustic loss, Q^{-1})은 다음의 식으로 표시된다.

$$Q^{-1} = R / 2\pi f L \quad (1)$$

f: resonant frequency

L: inductance

R: resistence

2-3-3. 에치 채널 밀도(Etch channel density)
(Table 3 참조)

2-4. 결합분석용 시편준비 및 분석

2-4-1. 함유물(inclusion) 밀도측정

함유물은 20-40배율의 쌍안 현미경을 사용하여 측정하였다. 단위는 cm^3 당 개수이며 현미경은 함유물의 크기를 육안으로 쉽게 판별하기 위하여 할로겐램프와 같은 강한 램프가 장착되어 있고 0.01 mm 정도의 눈금이 붙어있는 것이며 바닥은 검은색의 매트를 사용하였다. 측정부위의 개수는 통계학적인 신뢰도를 위해 최소 6지점 이상을 선택하였다. 1개의 bar내에 측정부위들의 위치는 함유물의 밀도가 X, Y, Z축에 따른 변화특성을 가지도록 하였다. 눈금이 그어져 있는 원형(혹은 사각형)의 관찰구(viewer)로 수정 결정의 X축을 따라 렌즈를 이동시키며 관찰하였다. 시작은 -X 면 표면의 약간 내부에서 하며(표면에 있는 함유물은 세지 않음) 모든 관찰 가능한 함유물을 측정하여 표시된 눈금을 이용

하여 측정한 함유물의 크기를 10-30 μ, 30-70 μ, 70-100 μ, 100 μ 이상의 4등급으로 분류하여 기록하였다.

2-4-2. 알파값 측정

가공후 5-10 mm가 되게 Y bar를 자른다. 알파값이 높은 경우 5 mm가 적당하고 알파값이 낮은 경우 10mm가 적당하다. 자른 Y bar를 경면연마 하였다. 처음은 25 μ 연마제로 하고 나중은 3 μ 연마제로 연마하였다. 준비된 시편을 IR spectrometer를 이용하여 3800 cm⁻¹의 기본주파수와 3410 cm⁻¹(혹은 3500 cm⁻¹, 3585 cm⁻¹)의 측정주파수에서의 투과율을 측정한 후 아래의 변환식 (2)를 이용하여 알파값을 구하였다.

$$\alpha = (A^{**} - A^*) / \text{thickness of specimen in cm} \quad (2)$$

A*: 3800 cm⁻¹에서의 흡수율

A**: 3410 cm⁻¹, 3500 cm⁻¹, 3585 cm⁻¹ 중 선택
한 값

A값은 특정 주파수에서 입사된 빛의 투과분율을 10을 대수로 하는 로그값

2-4-3. 에치 채널 밀도 측정

수정을 AT-cut 각도(35.25°±1°)로 두께 6.4 mm±0.5 mm가 되게 절단하였다. 슬라이스는 종자 결정을 완전히 포함해야 하며 다이아몬드 펜으로 -

X 면위에 시편번호를 기재하였다. 절단과 시편번호 표시가 끝난 후 양면을 경면연마 하였다. 처음은 25 μ의 연마제로, 그 다음은 3 μ의 연마제로 하며 1차(25 μ)연마에서는 최소 0.25 mm, 2차 연마(3 μ)에서는 최소 0.10 mm가 연마되도록 하였다. 연마된 시편을 75°C±2°C의 온도에서 탈이온화수에 포화된 NH₄HF₂ 용액에서 에칭하였다. 에칭시간은 4시간이고 이 시간은 용액의 교반, 슬라이스 시편의 개수와 관계있으며 총 에칭두께(양면)는 0.10-0.12 mm가 되게 하였다. 에칭이 끝난 후 슬라이스들을 꺼낸 후 더운 물(85°C)과 아세톤으로 세척하였다.

처리된 시편 표면에 0.25 cm×0.25 cm 크기의 사각형 눈금을 측정하고자 하는 부위에 표시하였다. 시편은 -X축 방향으로 부터 강한 빛을 비추면서 30배율의 쌍안 현미경으로 관찰하였고, 현미경의 초점을 시편의 위쪽 표면에 정확하게 맞추어 아래쪽 표면과 만나는 에치채널을 이중으로 세지 않도록 하였다. 각 정방형의 눈금내에 있는 에치채널을 모두 센 후 그들의 평균을 내고 cm²당의 개수로 환산하였다.

2-4-4. 전위밀도 측정

전위밀도는 수열에칭법을 이용하여 측정하였다. 성장실험이 종료된 후 autoclave를 열기 전에 성장부의 온도를 용해부의 온도보다 30°C 높게하고 4-8시간 유지하여 성장된 단결정의 표면 일부가 용해

Table 4. Experimental data of piezo-quartz growth

No	nutrient	seed	seed	T _{growth}	temp.	P	growth rate
1	lasca ^b	(0001)	ZY-	340	40	980	0.60
2	synthetic	IX ^c	"	"	"	980	0.61
3	"	"	"	360	"	1100	0.65
4	"	"	"	"	30	1120	0.47
5	"	"	"	"	20	1130	0.35
6	"	(0001)	ZY-	horizontal	"	1130	0.28
7	"	III	"	340	40	990	0.59
8	"	"	vertical	360	20	1130	0.30
9	"	"	horizontal	"	"	1130	0.29
10	"	(+X)	Z ^d	"	"	1130	0.28
11	"	"	"	"	"	1100	0.29
12	synthetic-II ^e	(0001)	ZY-	"	"	1130	0.25

a: filling ratio

b: natural quartz from Brazil

c: roman letter indicates etch pit density of seed: IX (>1000 each/cm²), III (100-1000 each/cm²), II (20-100 each/cm²), I (<20 each/cm²)

d: (0001) ZY seed sliced from the +X sector of as grown quartz

e: commercial quartz of optical grade (Al content below 0.1 ppm)

Table 5. Etch pit and etch channel density of commercial and as grown quartz

No	etch pit density of seed(P_s)	etch pit density of grown crystal(P_g)	P_g/P_s	etch channel density of grown	K($=C_g/P_g$)	Grade by IEC 758
1	2.3×10^3	2.4×10^3	1.043	1.1×10^3	0.458	below 5th
5	6.5×10^2	7.0×10^2	1.077	2.9×10^2	0.414	4th
9	3.0×10^1	3.5×10^1	1.167	1.5×10^1	0.429	2nd
10	7.0×10^1	1.0×10^2	1.429	4.1×10^1	0.410	3rd
12	1.4×10^1	2.0×10^1	1.429	5.0	0.250	1st
A-96*	-	3.0×10^3	-	1.4×10^3	0.467	below 5th
S-96**	-	2.7×10^3	-	1.3×10^3	0.481	"

*: commercial quartz produced at domestic company in 1996

**: commercial quartz produced at USA company in 1996

Table 6. Alpha measurement and estimated Q value of as grown quartz

No	Absorbance at 3585 cm ⁻¹	Absorbance at 3800 cm ⁻¹	thickness of specimen	alpha	growth rate(mm/day)	Grade by IEC 758
3	0.1019	0.0454	1.06	0.053	0.65	D
5	0.0805	0.0383	1.15	0.037	0.29	C
6	0.0689	0.0373	1.32	0.024	0.28	B
7	0.1043	0.0436	1.21	0.050	0.59	D
8	0.0673	0.0363	1.02	0.030	0.30	B
12	0.0570	0.0363	1.07	0.019	0.25	A

되면서 etch pit가 생성되도록 하였다. 종자결정이나 성장이 이미 완료된 수정의 경우는 3 중량퍼센트의 NaOH용액에서 온도구배 없이 autoclave의 온도를 350°C에서 24시간 유지하여 etch pit를 생성하였다. etch pit의 측정은 30배율의 쌍안 현미경을 사용하여 1개 측정 부위의 범위는 0.5 cm × 0.5 cm로 하였고 전체 측정대상 면적의 약 10-20%를 임의 선택하여 측정한 후 평균치를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 4는 본 실험의 성장조건이다.

3-1. 전위밀도 및 에치채널밀도

진동자 제조용으로 시판되는 압전수정과 본 실험에서 성장된 압전수정의 일부를 택하여 전위밀도를 측정, 비교한 결과를 Table 5에 나타내었다. P_g/P_s 는 성장된 수정의 전위밀도에 대한 종자결정의 전위밀도의 비이다. 표에 나타나듯이 전위 밀도가 높은 종자결정(저품위 종자결정)으로 성장한 경우 추가로 발생하는 성장전위의 비가 낮지만 전위밀도가

낮은 종자결정(고품위 종자결정)으로 성장한 경우는 1.5배에 가까운 전위의 증가를 관찰할 수 있었다. K($=C_g/P_g$, 성장된 수정의 에치채널밀도에 대한 전위밀도의 비)값은 종자결정의 전위밀도와는 무관하였다.

3-2. 품질계수(알파값)

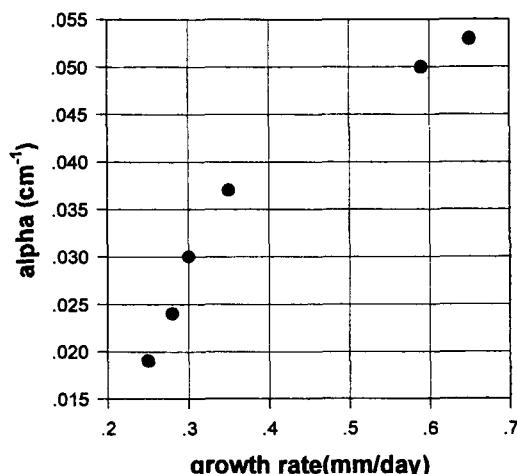


Fig. 2. Alpha value as a function of growth rate.

Table 7. Inclusion density of as grown quartz

No	10-30 μ (each/cm ³)	30-70 μ (each/cm ³)	70-100 μ (each/cm ³)	>100 μ (each/cm ³)	total # of inclusions	Grade by IEC 758	seed setting
5	12.3	5.5	4.5	3.0	25.3	III	vertical
6	6.2	3.0	2.1	1.5	12.8	I	horizontal
8	11.5	5.1	4.4	3.5	24.5	III	vertical
9	6.0	2.7	2.1	1.3	12.1	I	horizontal
12	1.2	0.8	0.4	-	2.4	Ia	"

20-24 regions (volume of each region is 0.65-0.75 cm³) of each sample were examined. Experimental data of No. 5 and No. 6 are same except kind of seed setting. Same as the case of No. 8 and No. 9.

상업용으로 시판되는 압전수정과 본 실험에서 성장된 압전수정의 일부를 택하여 적외선 흡수를 측정하고, 이로부터 알파값을 계산하여 비교한 결과를 Table 6에 나타내었다.

Fig. 2는 성장속도에 대한 알파값의 분포로써 성장속도가 증가함에 따라 알파값이 직선적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. Fraser¹⁸⁾ 등은 압전수정의 품질계수(Q factor)는 알파값과 관계가 있음을 실험적으로 확인하였고, 이 알파값은 3410, 3500, 3585 cm⁻¹에서의 적외선 흡수량에 의해 결정된다고 보고한 바 있다. 위의 3개 주파수대에서 적외선 흡수는 수정내 불순물로 함입된 H⁺로부터 생성된 OH⁻ 분자(H_{interstitial}-O_{lattice})의 진동에 의한 흡수이므로 알파값은 수정내 OH⁻ 양에 의해 결정된다. 그런데 OH⁻는 다른 불순물(Al, Mg, Ca)와는 달리 원료나 종자결정으로부터 파생되는 것이 아니라 성장매체(H₂O)로부터 발생하기 때문에 이를 제어하는 방법으로는 감소시킬 수가 없다.

H⁺는 수정내에서 c 채널(c축 방향으로 배열된 4A 크기의 구조채널)에 존재하며 Fig. 2로 부터 성장속도가 증가하면 함입되는 H⁺의 양도 증가한다고 해석할 수 있다.

3-3. 함유물

Table 7은 본 실험에서 성장된 수정의 함유물 농도측정 결과이다. 성장온도, 성장속도 등 다른 성장 변수를 고정시키고 종자결정의 배열(수평 또는 수직)만을 달리하며 성장한 수정내에 존재하는 함유물의 농도는 종자결정의 배열에 큰 영향을 받음을 확인하였다. 5, 6회에서 성장된 수정의 경우, 종자결정을 수평으로 배열했을 경우 수직배열에 비해

함유물의 농도가 49%가 감소하였다. 또한 8, 9회에서 성장된 수정의 경우 51%가 감소하였다. 그런데 같은 원료를 사용한 6, 9회를 비교하면 12.8개/cm³과 12.1개/cm³로 별 차이가 없었다.

동일한 성장조건에서 원료만을 달리하여 성장한 9, 12회 실험의 경우 원료내 함유물의 농도는 성장된 결정내의 함유물 농도와 관계가 있었으며 함유물의 농도가 낮은 수정을 성장하기 위해서는 종자결정을 수평으로 배치하고 함유물의 농도가 낮은 원료를 사용해야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

4 중량퍼센트 NaOH, 성장온도 340-360°C, 온도구배 20-40°C의 성장조건에서 (0001)면 방향의 종자결정으로 압전수정을 성장하였다. 원료로써 광학용 등급으로 판매되는 합성수정을 사용하고 전위밀도가 14개/cm²인 종자결정 위에서 수평 종자결정 배치법으로 성장하였을 경우 전위밀도 20개/cm², 에치채널 밀도 5.0개/cm², 10 이상의 함유물 농도 2.4개/cm³, 알파값은 0.019였으며, 이 압전수정의 IEC 758규격에 의한 등급분류는 에치채널 밀도 1등급, 함유물 농도 Ia등급, 알파값 A등급 이었다.

수열법으로 성장된 압전수정의 품질은 전위밀도, 에치채널밀도, 알파값 및 불순물농도로 나타낼 수 있다. 전위밀도와 에치채널밀도는 종자결정에 존재하는 전위밀도와 관계가 있는데 P_g/P_s(성장된 수정의 전위밀도에 대한 종자결정의 전위밀도의 비)값은 전위 밀도가 높은 종자결정으로 성장한 경우 추가로 발생하는 성장전위의 비가 낮지만 전위밀도가 낮은 종자결정으로 성장한 경우는 1.5배에 가까운

전위의 증가를 관찰할 수 있었다. 알파값은 성장속도에 직선적으로 비례하였고 함유물의 농도는 종자 결정의 배치법 및 원료내 함유물의 농도와 관계가 있었다.

참고문헌

- 1) IEC 758 standard, 2nd edition (1993).
- 2) Iwasaki, F. et al., "Effect of impurity segregation on crystal morphology of Y-bar synthetic quartz", *Japanese J. Appl. Phys.*, **29**(6) pp. 1139-1142 (1990).
- 3) Armington, A. F., "Recent advantages in the growth of high quality quartz", *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **21**, pp. 97-111 (1990).
- 4) Laudise, R. A. et al., "High performance quartz", in Proc. of the 42nd Annual Freq. Cont. Symp., pp. 116-126 (1988).
- 5) Hanyu, T., "Dislocation etch tunnels in quartz crystals", *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, pp. 1489 (1964).
- 6) Armington, A. F. et al., "A study of dislocations and inclusions in alpha quartz", in Proc. of the 41st Annual Freq. Cont. Symp., pp. 213-215 (1987).
- 7) Lang, A. R., "Studies of Individual dislocations in crystals by X-ray diffraction microradiography", *J. Appl. Phys.*, **30**, pp. 1748-1755 (1959).
- 8) Johnson, G. R. et al., "A parametric study of the variables involved in quartz growth", in Proc. of the 44th Annual Freq. Cont. Symp., pp. 216-221 (1990).
- 9) Croxall, D. F. et al., "Growth and characterization of high purity quartz", in Proc. of the 36th Annual Freq. Cont. Symp., pp. 62-65 (1982).
- 10) Naney, C. N. et al., "Defects in quartz crystals initiated during their hydrothermal growth", *Cryst. Res. Technol.*, **25**(5) pp. 531-540 (1990).
- 11) Iwasaki, F. et al., "Al impurity purification in quartz grown by the hydrothermal method", *Japanese J. Appl. Phys.*, **28**(1) pp. 68-72 (1989).
- 12) Johnson, G. R. et al., "Etch channels in single crystal cultured quartz", in Proc. of the 41st Annual Freq. Cont. Symp., pp. 175-182 (1987).
- 13) Armington, A. F. et al., "The growth of high purity, low dislocation quartz", in Proc. of the 38th Annual Freq. Cont. Symp., pp. 3-7 (1984).
- 14) Voigt, D. E. et al., "Inclusions in synthetic quartz", *J. Cryst. Growth* 113 pp. 527-539 (1991).
- 15) Baughman, R. J., "Quartz crystal growth", *J. Cryst. Growth*, **112**, pp. 753-757 (1991).
- 16) Jacob, I. D. et al., "Correlation of Fe⁴⁺ optical anisotropy, Brazil twinning and channels in the basal plane of amethyst quartz", *Appl. Geochim.*, **1**, pp. 153-160 (1986).
- 17) Gibbs, G. V. et al., Silica: Reviews in mineralogy Vol. 29, pp. 6-19, 433-462 (1994).
- 18) Fraser, D. B. and Rudd, D. W., "Method of testing the internal friction of synthetic quartz crystal by the use of two different frequencies of the infrared", U. S. Pat. 3,351,757, Feb 18, 1965.