

石英及其应用

A. B. 舒布尼柯夫教授著



国防工业出版社

73.174
639

石英及其应用

A.B.舒布尼柯夫教授著

孙 小 洪 译

3002060



1963.5.10

1963

內 容 簡 介

本书专门叙述无线电工业上使用的石英及其性能。书的第一部分叙述一些二氧化硅的变体；接着便详细地谈到石英晶体的各种形态和结构，后一部分对石英的物理性能、压电性能、导热性、光学性能，以及这些性能在技术上的应用作了极其详尽的叙述。

本书不仅供石英工作者、无线电工作人员研究时参考，而且也供与石英及无线电有关的研究人员和工作者参考。

苏联 A. B. Шубников 著 ‘Кварц и его применение’ (Издательство академии наук СССР 1940 年第一版)

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第 074 号

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168 $1/32$ 印张 $7^{13}/_{16}$ 201 千字

1963 年 2 月第一版

1963 年 2 月第一次印刷

印数：0,001—2,600 册 定价：(10-4) 1.35 元

统一书号：15034·639

序 言

实际使用单晶薄片的范围近几十年来获得了很大的发展。出现了各种工厂，有的专门培植各色刚玉（红玉、青玉）和尖晶石晶体，有的将刚玉晶体加工成数亿个精密测量仪器用的轴承、止推轴承和表钻，有的生产拾音器、扬声器等（它们是利用酒石酸钾钠的特有性能），有些光学工厂用冰洲石切制尼科耳棱镜以及偏光显微镜、偏振光镜、双折射补偿器等。扩大了磨棱金钢钻石的技术使用范围。对萤石、氟钾盐、云母、石膏、重晶石、钙铝蛋白明矾、钠硝石、金属等晶体的需要也不断地在增长着。

技术上应用的自然和人造晶体的各品种中，石英晶体具有颇大的作用。石英被广泛地使用于实用光学、无线电学、机械学、超声学以及其他学科上。用石英可以切制摄谱仪的棱镜，超紫外光学用的薄片和透镜、偏光显微镜的楔、无线电中用的稳定器和谐振器，获取水底信号技术中采用的超声波，测海深器，金属探伤器和化学分析用的薄片及镶嵌幕。石英还用于切制压力计用的薄片，利用它们可以测量发动机汽缸和武器筒内爆发时的压力、大气压力、车床车刀上的负荷、记录机械振动和电振荡。

与使用晶体的技术发展同时，还积极地进行着这方面的科学研究工作。几百个地质员和矿物学者在从事着符合制件要求的石英矿床的研究工作；结晶学者研究石英的形态和缺点，并与物理化学者一起寻找人工培植石英晶体的新途径；结晶物理学者研究石英晶体的机械和电气性能；无线电学者和超声专家研究石英片的振荡性能；光学专家研究石英的吸光性；人们还大力地在研究石英加工的新方法。

具备专业水平（专业种类很多，有地质学、结晶学、结晶物理学、无线电和电工学、超声波和研磨方面的），从事石英工作的

专门技术干部正在不断增长。为了提高这些干部的专业水平，最初根据研究所个别同志的創議，然后是工业部門的建議开始了关于压电石英的課程。近些年来，提高工程技术人员专业水平的学院和一些高等技术学院都对压电石英課程感到了兴趣。

尽管使用石英的范围获得了快速的发展，也可能正因为这样快的发展，除了那极簡短、已陈旧的“压电石英片加工指南”，作者編輯的讲义大綱及阿尔孟-捷-格拉孟（Арман-Де-Грамон）的小册子譯文外，我們根本沒有一本关于石英的书籍。国外在这方面的情况也不太佳。

作者认为本书在一定程度上能够满足出版的迫切需要，它能帮助剛从事石英工作的工作人员和在自己的工作中需要使用石英的工作者全面熟悉这个牽涉面广并与本身专业知识无关（例如：結晶学和无綫电技术）的复杂問題。我們认为，本书将有助于无綫电学者，又有助于物理学者，尤其是本书內的結晶部分；同时，也有助于結晶学者、矿物学者和地质員的是本书內的物理和无綫电技术部分。

根据上面所述情况，我們力求将本书各章节写得淺显扼要，着重指出石英本身的現象，而不是描述将石英作为組成部分的仪器和设备；所以我們根本沒提及到：如石英穩定器的恒溫器、石英钟、石英振蕩器、頻率标准仪、超声探伤器、回声測探器、研究石英的X射綫装置、石英光学设备、加工石英的机器等复杂綫路图。用一定量的篇幅来讲述这些問題，又要将这些名堂众多的內容写得每个讀者都能領会，作者无能做到这一点，这非得要許多专家集体創作才行。就是作者为自己提出的比較簡易的任务完成起来也远不是那么容易，故本书中缺点一定不少，悬請讀者提出宝贵意見，作者表示衷心的感謝。

編写本书时，除了參閱杂志、情报資料和目录文献外，还参考了下列各书：

1. W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik Berlin 1928.

2. R. Sosman. The properties of silica. New York. 1927.
 3. P. Vigoureux. Quartz resonators and oscillators. London. 1931.
 4. Арман де Грамон 研究石英的压电性能。莫斯科, 1938 (译自法文)。
 5. A. Scheibe Psiezoelektrizität des Quarzes Dröden und Leipzig, 1938.
 6. W. Wooster. A text book on crystal physics. Cambridge. 1938.
- 关于石英的书刊介绍可参阅 Sosman 和 Scherbe 的著作。

A. B. 舒布尼柯夫

目 次

序言.....	4
第一章 石英系二氧化硅的一种变体.....	7
第二章 石英晶体的形态及其结构.....	19
第三章 石英的热学和光学性能.....	91
第四章 石英的弹性.....	127
第五章 石英的电气性能.....	156
第六章 压电石英片的振荡.....	183

73.174
639

石英及其应用

A. B. 舒布尼柯夫教授著

孙 小 洪 译

3002060



中国科学院出版社

1963

內 容 簡 介

本书专门叙述无线电工业上使用的石英及其性能。书的第一部分叙述一些二氧化硅的变体；接着便详细地谈到石英晶体的各种形态和结构，后一部分对石英的物理性能、压电性能、导热性、光学性能，以及这些性能在技术上的应用作了极其详尽的叙述。

本书不仅供石英工作者、无线电工作人员研究时参考，而且也供与石英及无线电有关的研究人员和工作参考。

苏联 A. B. Шубников 著 ‘Кварц и его применение’ (Издательство академии наук СССР 1940 年第一版)

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第 074 号

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168 $1/32$ 印张 $7^{13}/_{16}$ 201 千字

1963 年 2 月第一版

1963 年 2 月第一次印刷

印数：0,001—2,600 册 定价：(10-4) 1.35 元

统一书号：15034·639

目 次

序言.....	4
第一章 石英系二氧化硅的一种变体.....	7
第二章 石英晶体的形态及其结构.....	19
第三章 石英的热学和光学性能.....	91
第四章 石英的弹性.....	127
第五章 石英的电气性能.....	156
第六章 压电石英片的振荡.....	183

序 言

实际使用单晶薄片的范围近几十年来获得了很大的发展。出现了各种工厂，有的专门培植各色刚玉（红玉、青玉）和尖晶石晶体，有的将刚玉晶体加工成数亿个精密测量仪器用的轴承、止推轴承和表钻，有的生产拾音器、扬声器等（它们是利用酒石酸钾钠的特有性能），有些光学工厂用冰洲石切制尼科耳棱镜以及偏光显微镜、偏振光镜、双折射补偿器等。扩大了磨棱金钢钻石的技术使用范围。对萤石、氟钾盐、云母、石膏、重晶石、钙铝蛋白明矾、钠硝石、金属等晶体的需要也不断地在增长着。

技术上应用的自然和人造晶体的各品种中，石英晶体具有颇大的作用。石英被广泛地使用于实用光学、无线电学、机械学、超声学以及其他学科上。用石英可以切制摄谱仪的棱镜，超紫外光学用的薄片和透镜、偏光显微镜的楔、无线电中用的稳定器和谐振器，获取水底信号技术中采用的超声波，测海深器，金属探伤器和化学分析用的薄片及镶嵌幕。石英还用于切制压力计用的薄片，利用它们可以测量发动机汽缸和武器筒内爆发时的压力、大气压力、车床车刀上的负荷、记录机械振动和电振荡。

与使用晶体的技术发展同时，还积极地进行着这方面的科学研究工作。几百个地质员和矿物学者在从事着符合制件要求的石英矿床的研究工作；结晶学者研究石英的形态和缺点，并与物理化学者一起寻找人工培植石英晶体的新途径；结晶物理学者研究石英晶体的机械和电气性能；无线电学者和超声专家研究石英片的振荡性能；光学专家研究石英的吸光性；人们还大力地在研究石英加工的新方法。

具备专业水平（专业种类很多，有地质学、结晶学、结晶物理学、无线电和电工学、超声波和研磨方面的），从事石英工作的

专门技术干部正在不断增长。为了提高这些干部的专业水平，最初根据研究所个别同志的創議，然后是工业部門的建議开始了关于压电石英的課程。近些年来，提高工程技术人员专业水平的学院和一些高等技术学院都对压电石英課程感到了兴趣。

尽管使用石英的范围获得了快速的发展，也可能正因为这样快的发展，除了那极簡短、已陈旧的“压电石英片加工指南”，作者編輯的讲义大綱及阿尔孟-捷-格拉孟（Арман-Де-Грамон）的小册子譯文外，我們根本沒有一本关于石英的书籍。国外在这方面的情况也不太佳。

作者认为本书在一定程度上能够满足出版的迫切需要，它能帮助剛从事石英工作的工作人员和在自己的工作中需要使用石英的工作者全面熟悉这个牵涉面广并与本身专业知识无关（例如：結晶学和无綫电技术）的复杂問題。我們认为，本书将有助于无綫电学者，又有助于物理学者，尤其是本书內的結晶部分；同时，也有助于結晶学者、矿物学者和地质員的是本书內的物理和无綫电技术部分。

根据上面所述情况，我們力求将本书各章节写得淺显扼要，着重指出石英本身的現象，而不是描述将石英作为組成部分的仪器和设备；所以我們根本沒提及到：如石英穩定器的恒溫器、石英钟、石英振蕩器、頻率标准仪、超声探伤器、回声測探器、研究石英的X射綫装置、石英光学设备、加工石英的机器等复杂綫路图。用一定量的篇幅来讲述这些問題，又要将这些名堂众多的內容写得每个讀者都能領会，作者无能做到这一点，这非得要許多专家集体創作才行。就是作者为自己提出的比較簡易的任务完成起来也远不是那么容易，故本书中缺点一定不少，悬請讀者提出宝贵意見，作者表示衷心的感謝。

編写本书时，除了參閱杂志、情报資料和目录文献外，还参考了下列各书：

1. W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik Berlin 1928.

2. R. Sosman. The properties of silica. New York. 1927.
 3. P. Vigoureux. Quartz resonators and oscillators. London. 1931.
 4. Арман де Грамон 研究石英的压电性能。莫斯科, 1938 (译自法文)。
 5. A. Scheibe Psiezoelektrizität des Quarzes Dröden und Leipzig, 1938.
 6. W. Wooster. A text book on crystal physics. Cambridge. 1938.
- 关于石英的书刊介绍可参阅 Sosman 和 Scherbe 的著作。

A. B. 舒布尼柯夫

第一章 石英系二氧化硅的一种变体

1 二氧化硅的化学成分

二氧化硅的化学成分是 SiO_2 ，分子量为 60.06，各元素的重量：Si——46.72%，O——53.28%。

上述的二氧化硅百分比成分是根据硅和氧的平均原子量而获得的，Si之原子量=28.06，O之原子量=16.00。

现在已知硅有三个同位素，氧有三个同位素，它们的原子量如下：

Si	28	29	30
O	16	17	18

SiO_2 之重量成分依据那些同位素组成并波动于以下的极限理论范围内：

Si	48.39%~43.75%
O ₂	51.61%~56.25%

2 二氧化硅于地壳中的分布情况

根据现有的资料能推断，地壳的75%是由氧(49%)和硅(26%)组成。硅或是掺入石英类矿物组成，其中包括石英本身；或是成为大量硅化矿物的一部分——硅酸盐。自然中，在火成岩（如花崗岩）中，在变质岩中（如片麻岩、頁岩、石英岩），同样在沉积岩中（如砂岩）都能见到石英，它是地面上分布最广的造岩矿物之一。石英的普通形状——细小无规则颗粒。大的，发育完整的均一晶体较为稀有，因为它为了自己的形成还要求一系列特定的有利条件。

3 二氧化硅的多形变体

目前已知道有下列几种二氧化硅变体:

1) 普通石英或 β -石英 这种二氧化硅变体的透明晶体称之为水晶。描述其性能及使用为本书的主要任务。温度低于 573°C ，压力正常的环境下普通石英是稳定的。关于下界限的问题还有待解决。

2) 加热超过 573°C 时，普通石英转变为 α -石英。其稳定范围界于 573°C 和 870°C 之间。

3) 温度 $870\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 时稳定的为二氧化硅第三种变体——鳞石英。

4) 最后，稳定于 1470°C 和 1710°C 温度间的二氧化硅变体为方石英。

5) 温度高于 1710°C 时，石英开始溶解。溶解的二氧化硅在温度达室温的条件下能冷凝成结晶不明显的熔体。这种石英称为熔炼石英、非晶质石英或石英玻璃。上述的变体可列于表 1 内。

除了上述的五种变体，四种结晶的和一种非晶质的，在正常压力下都有着一定的稳定温度范围外，还存在二种不稳定的鳞石英变体 (β , γ) 和一种不稳定的方石英变体 (β)，这些我们准备去详细地进行研究。

表 1 二氧化硅的稳定变体

稳定的温度范围($^{\circ}\text{C}$)	二氧化硅的变体
低于 573°	β -石英
$573\sim 870^{\circ}$	α -石英
$870\sim 1470^{\circ}$	α -鳞石英
$1470\sim 1710^{\circ}$	α -方石英
高于 1710°	熔体二氧化硅

纯二氧化硅各种变体相互转变的最可靠示意图如下(图 1); 如有杂质(成矿剂)存在, 则再结晶的顺序可能与此不同。

图 2 上的相态转变符合于实验获得的二氧化硅各变体相互转变的情况。

图之横轴表示温度(比例没严格遵守); 纵轴上为假定的二氧

化硅飽和蒸氣壓力（此值極微小，故從沒測得過）。由 0 走到 1 的這一段曲線是表示加熱 β -石英。在 1 點上必定發生 β -石英到 α -石英的轉變，因為 0~1 曲線在 1 點處有一轉變點，且它並沒有平穩地繼續下去。曲線 1~2 的運動符合於加熱 α -石英。在點 2 中 α -石英或是轉變成 α -磷石英，這時，下一次的加熱以曲線由 2 到 3 來說明；或是處於 α -石英的不穩定狀態，這時繼續加熱與曲線上 2~6 的情況相適應。點 6 上 α -石英開始溶解；點 3 上為 α -磷石英或轉變為 α -方英石，或處於不穩定狀態。不穩定 α -磷石英於點 5

開始溶解；繼續加熱時，於點 4 時 α -方英石溶解。熔煉石英冷卻時，點 4 上或是發生 α -方英石結晶；或是呈過冷卻狀態。繼續冷卻，點 5 上或形成 α -磷石英；或又保留過冷卻狀態，逐漸變濃，結成非晶質體（熔煉石英，石英玻璃）。繼續冷卻時在點 6 上或形成 α -石英晶體，或仍處於過冷卻狀態。如上所述，虛線與不穩定相態相適應。點 7 上，不穩定的 α -方英石在冷卻時轉變為不穩定的 β -方英石。點 8，不穩定的 α -磷石英在冷卻下轉變為不穩定的 β -磷石英。點 9，不穩定的 β -磷石英轉變成不穩定的 γ -磷石英。不久以前，斯捷恩維爾（Штейнвер）發現， α -和 β -變體之間的第四度範圍內還有兩種石英變體。

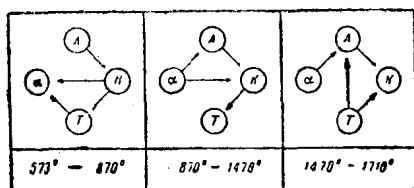


圖 1 二氧化硅各變體相互轉變的示意圖。

A—非晶質二氧化硅；K—方英石；
T—磷石英； α — α -石英。

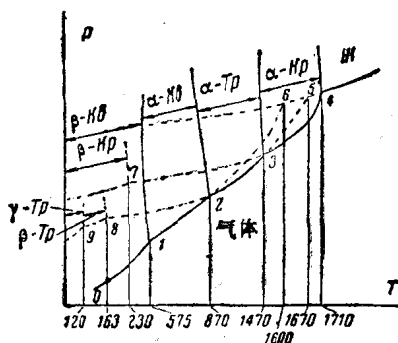


圖 2 二氧化硅各變體的平衡及相態轉變的基本原理圖。

4 β -石英之变态

适于制件的石英，在自然界中，是呈水晶、烟晶、墨晶、黄晶、紫晶、蔷薇石英、石英岩、玛瑙、碧石及其他变态出现。

水晶或无色石英呈发育完整的结晶多面体(图3)，或是呈砾石状(图4)，后者是因晶体给水搬运于河床中或是类似条件下经自然磨损所致。水晶晶体的尺寸往往可达一米；然而，过大的晶体，常因本身不均一，极少能用于制造精密的工业制品和薄片，只能制造一些粗糙的装饰品(图5)。

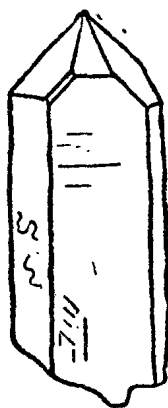


图3 自然形态的石英晶体。

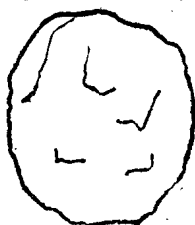


图4 石英砾石。

烟晶与水晶的区别在于本身的顏色。其顏色往往是从晶体底部起，越往顶端越濃，而如裂隙、包裹体及烟晶的其他一些缺陷却从底部起，越往顶端越少。

极薄的一片不带有裂隙和包裹体的烟晶经白光透过时，就如染上褐色的一样。这种顏色只要将晶体放置于电炉内細心加热到約 350°C 后就能完全退掉。退色后，烟晶和水晶一样，能透过所有可見的光綫。由此可认为，石



图5 大的(20~25厘米)不均一烟晶晶体。