

石英的 人工双晶化

[苏联] E. B. 泰泽尔林格 著



国防工业出版社

石英的人工双晶化

[苏联] E. B. 泰泽尔林格 著

周越群、閻凤宸 译

赵其渊 校



国际原子能机构

1965

内 容 简 介

本书阐述了石英的形态，物理和机械性能；研究了石英人工双晶化的规律和利用双晶晶体变为压电石英的退双晶过程。

本书可供物理学、矿物学、结晶学、岩石学以及培育石英方面的工作者参考。

ИСКУССТВЕННОЕ ДВОЙНИКОВАНИЕ КВАРЦА

〔苏联〕Е. В. Цинзерлинг

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН СССР

石英的人工双晶化

周越群、閻凤宸 译

赵其渊 校

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

787×1092 1/16 印张 8³/₈ 191 千字

1965 年 10 月第一版 1965 年 10 月第一次印刷 印数：001—940 册

统一书号：15034·1004 定价：（科七）1.20 元

序 言

随着技术的发展，石英被广泛地应用在光学、机械、无线电技术、超声及其他有关方面。

单晶体石英在自然界中很少，且由于它具有较高的压电效应，因而价值高于黄金。尽管目前在压电工业中有很多石英的代用原料，但与它完全相当的原料却还没有。因此才在培养人造石英和研究把自然界中常见的不合格的双晶石英变成单晶石英^(55,76)的加工方法上花费了这样多的力量。

本书主要阐述石英的人工双晶化的研究。这些研究是采用物理方法进行的，并考虑到了实际晶体固有的结晶学规律性和特点。在多年研究双晶化过程的基础上，本书作者最先弄清了石英晶体许多新的特性，其中应首先指出的是“塑性”^(51,88,253,293)，并且证明了，在相同因素的作用下，各种石英表现都不同，而且显然具有各种不同的物理化学性质。

石英的“塑性”与其他矿物如盐或方解石的塑性的区别，是在石英中产生残留形变而不改变其体积。自我们 1931 年在石英晶体中获得残留的机械双晶^(54,253)以后，早已存在的关于这些晶体的绝对脆性的看法彻底地被推翻了。在试验室条件下（在机械作用下）石英双晶的形成使得可以假设，在自然条件下石英按着道芬律形成双晶，有时是由于地壳作用的结果。

由于一系列的研究，我们也发现了石英中的“记忆”现象⁽⁷²⁾，即原生双晶还原的现象，弄清了电场对双晶的形成，解理⁽⁶⁰⁾和晶格稳定⁽⁷³⁾的影响。

由按道芬律形成双晶的石英中获得单晶是我们早已解决了的问题之一（见图26）。关于双晶石英转变为单晶的想法是舒布尼柯夫早在 1928 年根据从高温单晶可以转变为低温单晶的理论提出来的。我们发现，在局部内应力存在的条件下，可以将具有新方位的晶胚局限在一处，可以控制双晶化过程和在和 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变时获得一定形状的双晶⁽⁷⁰⁾或者将原来双晶石英退成单晶^(55,76,90)。

在我们的著作中首先提出了用人工方法在固体相中得到石英双晶图形⁽⁷⁹⁾的问题。在研究相对无杂质石英中明显表现出来的双晶轮廓图形的基础上，弄清了产生双晶的规律性。图形的异同处取决于这种或那种因素对石英的作用：加热温度，加外力的方法，外力的大小、方向和它对石英的作用时间，以及电场的影响等。不论采用哪一种双晶化方法，都表现出双晶生长速度的各向异性，它决定于石英构造的各向异性。

石英的双晶化可以作为显示石英内部形态——镶嵌和带状-扇形构造、裂隙、断口和产生内应力的其他宏观缺点以及存在杂质——的细微标志。

研究退火对单晶和双晶（天然的和用不同方法获得的）的影响证明，由于消除了内应力，退火往往有助于石英片双晶化和消除双晶的过程。

在发现并不是所有的石英都同样容易接受双晶化以后，我们开始研究不同矿床的晶体退除双晶的能力。1938年我们曾证明，形成双晶和消除双晶⁽⁵⁶⁾的不同能力是石英所固有的，它与晶体的成因有关。

产生双晶的能力不同的原因可以用石英混染有成原子分散状态的很难发现的杂质来解释。石英中存在杂质的間接証明是：当晶体用 x 射綫和其他射綫照射时呈不同程度的着色，有不同的显微硬度和显微脆度^[67]以及其他物理常数与平均值的偏差。这与不同双晶化能力的資料是一致的。

对石英物理常数的研究表明，石英晶体就其物理特性而言都是极不均匀的（在产生双晶能力方面每个晶体在其所有部分都是相同的），因此应该讲的不是一种石英，而是各种石英，結果由于产地不同石英具有多种多样性也得到了証实。人工培育石英晶体的試驗可作为石英不均匀性更有力的証明。

所有的石英都可以分成两个基本的类别：一类是相对沒有杂质的；另一类混有外来的物质。

带状-扇形结构石英的例子可証明这些結論的正确性^[72,74,77]。在这些晶体中，或者是同时兼有两种极端类型的石英——含杂质的和相对沒有杂质的，或者可看到含杂质程度不同的一系列过渡类型的石英。石英的不均匀性表现在产生双晶的过程中，这个过程在晶体不同部分相差很大，正好以次生双晶描繪出个别的带状或扇形。

在研究相对不含杂质和含杂质石英的“可塑”性能的同时，本书引証了关于石英破坏的資料，即强度极限（抗扭）^[75]的确定，打像和压像的宏观和显微裂隙^[66,67]的描述。

为了弄清石英中某些与双晶化和其伴生过程相联系的现象，我們采取了对普通玻璃中的类似现象进行同时研究的办法。我們曾同时对石英和玻璃中的内应力^[68]、裂隙的生长^[66]、显微脆度和显微硬度^[67,69]以及打像和压像进行了研究^[88,61]。

产自沃倫，烏拉尔，帕米尔和外貝加尔等許多矿床的含节瘤和不含节瘤的无色和着色晶体都曾作为研究的标本。而石英样品在退色， x 射綫照射，直流电場作用等各种加工方法加工前后都曾进行这种对比研究。在所有情况下，都观察到了不同类型石英机械性能的差别，发现了数值差数及或多或少表现出的各向异性。

我們試驗的某些結果对压电石英工业很有意义。1951年我們曾叙述了研究出来的由双晶石英获得单晶片（扭轉形变）的工艺过程^[76]。由于发现了加固（用电淨化的方法）墨晶做的片子^[73]的单晶性的可能性，因而提高了这一方法的价值。很早以前，我們曾研究出了 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉变方法，用来由不合格的双晶石英大量获得单晶部分很大的石英片^[64]。采用简单方法^[63]迅速测定石英純度（根据已裂开的試驗片上的裂隙和次生双晶图），簡化了适用于后一方法的石英原料的选取。在1939年研究出来并在工业中采用的合理的石英退色方法以示意方式列举出来（見21頁）。

在所有的研究中首先須要考虑的是，我們研究的是什么石英。石英混杂质的程度在研究其任一物理性能中都具有根本的意义，并明显地反映在产生双晶过程中。根据这个原則，本书有关双晶化的内容可以分成三部分：

- I. 相对沒有杂质石英双晶的产生（第二章）。
- II. 含杂质石英双晶的产生（第三章）。
- III. 带状和扇形结构石英双晶的产生（第四章）。

目 录

序言	5
第一章 石英晶体及有关双晶形成的一般知識	7
§ 1. 关于石英和用石英做的切片的簡要結晶学知識	7
§ 2. 石英結構对双晶化的意义	9
§ 3. 石英“塑性”問題的历史	11
§ 4. 石英的双晶化	13
§ 5. 影响石英双晶化过程的因素	18
§ 6. 石英道芬双晶的研究方法	20
§ 7. 在石英中存在巴西双晶的情况下石英的人工双晶化	22
§ 8. 在石英片中产生的裂隙形态	26
第二章 相对不含杂质石英的双晶化(容易产生双晶的石英)	30
§ 1. 在 $\beta \rightarrow \alpha$ 轉变溫度以下加热石英之溫度梯度法	30
§ 2. 关于石英的 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉变	31
§ 3. 用 $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ 轉变方法使双晶石英单晶化	34
§ 4. 在 $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ 轉变时所得到的石英双晶图的形态学	38
§ 5. 轉变双晶生长的各向异性	42
§ 6. 裂隙及近裂隙双晶形状与其形成的溫度关系	45
§ 7. 轉变双晶是在什么地方和什么溫度下形成的	46
§ 8. 石英的 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉变方法在生产中的应用(双晶石英的单晶化)	51
§ 9. 研究石英的 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉变对地质学者的意义	53
第三章 含杂质石英的双晶化(难被双晶化的石英)	57
§ 1. 石英中的杂质及其对晶体物理性能的影响	57
§ 2. 杂质对石英同质多像轉变 ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) 的影响	59
§ 3. 石英的双晶化、顏色及杂质之間的关系	63
§ 4. 在多次 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 轉变情况下石英双晶的退除	68
§ 5. 石英的扭轉形变	70
§ 6. 在弯曲形变下石英双晶化的方法	83
§ 7. 在收縮形变下的集中負載方法	83
§ 8. 石英晶体的“記性”	89
§ 9. 电場对石英的作用	90
第四章 非均匀結構石英的双晶化	105
§ 1. 鑲嵌結構石英及其双晶化	105
§ 2. 带状-扇形結構	111
参考文献	122

石英的人工双晶化

[苏联] E. B. 泰泽尔林格 著

周越群、閻凤宸 译

赵其渊 校



国际原子能机构

1965

内 容 简 介

本书阐述了石英的形态，物理和机械性能；研究了石英人工双晶化的规律和利用双晶晶体变为压电石英的退双晶过程。

本书可供物理学、矿物学、结晶学、岩石学以及培育石英方面的工作者参考。

ИСКУССТВЕННОЕ ДВОЙНИКОВАНИЕ КВАРЦА

〔苏联〕Е. В. Цинзерлинг

ИЗДАТЕЛЬСТВО АН СССР

石英的人工双晶化

周越群、閻凤宸 译

赵其渊 校

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

787×1092 1/16 印张 8³/8 191 千字

1965 年 10 月第一版 1965 年 10 月第一次印刷 印数：001—940 册

统一书号：15034·1004 定价：（科七）1.20 元

目 录

序言	5
第一章 石英晶体及有关双晶形成的一般知識	7
§ 1. 关于石英和用石英做的切片的簡要結晶学知識	7
§ 2. 石英結構对双晶化的意义	9
§ 3. 石英“塑性”問題的历史	11
§ 4. 石英的双晶化	13
§ 5. 影响石英双晶化过程的因素	18
§ 6. 石英道芬双晶的研究方法	20
§ 7. 在石英中存在巴西双晶的情况下石英的人工双晶化	22
§ 8. 在石英片中产生的裂隙形态	26
第二章 相对不含杂质石英的双晶化(容易产生双晶的石英)	30
§ 1. 在 $\beta \rightarrow \alpha$ 轉变溫度以下加热石英之溫度梯度法	30
§ 2. 关于石英的 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉变	31
§ 3. 用 $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ 轉变方法使双晶石英单晶化	34
§ 4. 在 $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ 轉变时所得到的石英双晶图的形态学	38
§ 5. 轉变双晶生长的各向异性	42
§ 6. 裂隙及近裂隙双晶形状与其形成的溫度关系	45
§ 7. 轉变双晶是在什么地方和什么溫度下形成的	46
§ 8. 石英的 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉变方法在生产中的应用(双晶石英的单晶化)	51
§ 9. 研究石英的 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉变对地质学者的意义	53
第三章 含杂质石英的双晶化(难被双晶化的石英)	57
§ 1. 石英中的杂质及其对晶体物理性能的影响	57
§ 2. 杂质对石英同质多像轉变 ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) 的影响	59
§ 3. 石英的双晶化、顏色及杂质之間的关系	63
§ 4. 在多次 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 轉变情况下石英双晶的退除	68
§ 5. 石英的扭轉形变	70
§ 6. 在弯曲形变下石英双晶化的方法	83
§ 7. 在收縮形变下的集中負載方法	83
§ 8. 石英晶体的“記性”	89
§ 9. 电場对石英的作用	90
第四章 非均匀結構石英的双晶化	105
§ 1. 鑲嵌結構石英及其双晶化	105
§ 2. 带状-扇形結構	111
参考文献	122

序 言

随着技术的发展，石英被广泛地应用在光学、机械、无线电技术、超声及其他有关方面。

单晶体石英在自然界中很少，且由于它具有较高的压电效应，因而价值高于黄金。尽管目前在压电工业中有很多石英的代用原料，但与它完全相当的原料却还没有。因此才在培养人造石英和研究把自然界中常见的不合格的双晶石英变成单晶石英^(55,76)的加工方法上花费了这样多的力量。

本书主要阐述石英的人工双晶化的研究。这些研究是采用物理方法进行的，并考虑到了实际晶体固有的结晶学规律性和特点。在多年研究双晶化过程的基础上，本书作者最先弄清了石英晶体许多新的特性，其中应首先指出的是“塑性”^(51,88,253,293)，并且证明了，在相同因素的作用下，各种石英表现都不同，而且显然具有各种不同的物理化学性质。

石英的“塑性”与其他矿物如盐或方解石的塑性的区别，是在石英中产生残留形变而不改变其体积。自我们 1931 年在石英晶体中获得残留的机械双晶^(54,253)以后，早已存在的关于这些晶体的绝对脆性的看法彻底地被推翻了。在试验室条件下（在机械作用下）石英双晶的形成使得可以假设，在自然条件下石英按着道芬律形成双晶，有时是由于地壳作用的结果。

由于一系列的研究，我们也发现了石英中的“记忆”现象⁽⁷²⁾，即原生双晶还原的现象，弄清了电场对双晶的形成，解理⁽⁶⁰⁾和晶格稳定⁽⁷³⁾的影响。

由按道芬律形成双晶的石英中获得单晶是我们早已解决了的问题之一（见图26）。关于双晶石英转变为单晶的想法是舒布尼柯夫早在 1928 年根据从高温单晶可以转变为低温单晶的理论提出来的。我们发现，在局部内应力存在的条件下，可以将具有新方位的晶胚局限在一处，可以控制双晶化过程和在 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变时获得一定形状的双晶⁽⁷⁰⁾或者将原来双晶石英退成单晶^(55,76,90)。

在我们的著作中首先提出了用人工方法在固体相中得到石英双晶图形⁽⁷⁹⁾的问题。在研究相对无杂质石英中明显表现出来的双晶轮廓图形的基础上，弄清了产生双晶的规律性。图形的异同处取决于这种或那种因素对石英的作用：加热温度，加外力的方法，外力的大小、方向和它对石英的作用时间，以及电场的影响等。不论采用哪一种双晶化方法，都表现出双晶生长速度的各向异性，它决定于石英构造的各向异性。

石英的双晶化可以作为显示石英内部形态——镶嵌和带状-扇形构造、裂隙、断口和产生内应力的其他宏观缺点以及存在杂质——的细微标志。

研究退火对单晶和双晶（天然的和用不同方法获得的）的影响证明，由于消除了内应力，退火往往有助于石英片双晶化和消除双晶的过程。

在发现并不是所有的石英都同样容易接受双晶化以后，我们开始研究不同矿床的晶体退除双晶的能力。1938年我们曾证明，形成双晶和消除双晶⁽⁵⁶⁾的不同能力是石英所固有的，它与晶体的成因有关。

产生双晶的能力不同的原因可以用石英混染有成原子分散状态的很难发现的杂质来解释。石英中存在杂质的間接証明是：当晶体用 x 射綫和其他射綫照射时呈不同程度的着色，有不同的显微硬度和显微脆度^[67]以及其他物理常数与平均值的偏差。这与不同双晶化能力的資料是一致的。

对石英物理常数的研究表明，石英晶体就其物理特性而言都是极不均匀的（在产生双晶能力方面每个晶体在其所有部分都是相同的），因此应该讲的不是一种石英，而是各种石英，結果由于产地不同石英具有多种多样性也得到了証实。人工培育石英晶体的試驗可作为石英不均匀性更有力的証明。

所有的石英都可以分成两个基本的类别：一类是相对沒有杂质的；另一类混有外来的物质。

带状-扇形结构石英的例子可証明这些結論的正确性^[72,74,77]。在这些晶体中，或者是同时兼有两种极端类型的石英——含杂质的和相对沒有杂质的，或者可看到含杂质程度不同的一系列过渡类型的石英。石英的不均匀性表现在产生双晶的过程中，这个过程在晶体不同部分相差很大，正好以次生双晶描繪出个别的带状或扇形。

在研究相对不含杂质和含杂质石英的“可塑”性能的同时，本书引証了关于石英破坏的資料，即强度极限（抗扭）^[75]的确定，打像和压像的宏观和显微裂隙^[66,67]的描述。

为了弄清石英中某些与双晶化和其伴生过程相联系的现象，我們采取了对普通玻璃中的类似现象进行同时研究的办法。我們曾同时对石英和玻璃中的内应力^[68]、裂隙的生长^[66]、显微脆度和显微硬度^[67,69]以及打像和压像进行了研究^[88,61]。

产自沃倫，烏拉尔，帕米尔和外貝加尔等許多矿床的含节瘤和不含节瘤的无色和着色晶体都曾作为研究的标本。而石英样品在退色， x 射綫照射，直流电場作用等各种加工方法加工前后都曾进行这种对比研究。在所有情况下，都观察到了不同类型石英机械性能的差别，发现了数值差数及或多或少表现出的各向异性。

我們試驗的某些結果对压电石英工业很有意义。1951年我們曾叙述了研究出来的由双晶石英获得单晶片（扭轉形变）的工艺过程^[76]。由于发现了加固（用电淨化的方法）墨晶做的片子^[73]的单晶性的可能性，因而提高了这一方法的价值。很早以前，我們曾研究出了 $\alpha \rightarrow \beta$ 轉变方法，用来由不合格的双晶石英大量获得单晶部分很大的石英片^[64]。采用简单方法^[63]迅速测定石英純度（根据已裂开的試驗片上的裂隙和次生双晶图），簡化了适用于后一方法的石英原料的选取。在1939年研究出来并在工业中采用的合理的石英退色方法以示意方式列举出来（見21頁）。

在所有的研究中首先須要考虑的是，我們研究的是什么石英。石英混杂质的程度在研究其任一物理性能中都具有根本的意义，并明显地反映在产生双晶过程中。根据这个原則，本书有关双晶化的内容可以分成三部分：

- I. 相对沒有杂质石英双晶的产生（第二章）。
- II. 含杂质石英双晶的产生（第三章）。
- III. 带状和扇形结构石英双晶的产生（第四章）。

第一章

石英晶体及有关双晶形成的一般知識

§1 关于石英和用石英做的切片的簡要結晶学知識

石英早在埃及、印度、中国、希腊的古代文化中就已作为裝飾用宝石的矿物吸引了人們的注意。考古发掘工作中常常发现石英珠子。关于石英晶体的概念,用普里宁的話來說,在古希腊人^[272]看来,曾把它与作为“凝結冰块的异种”之石头的概念相联系起来。还有阿里士多捷尔的学生捷欧弗拉斯特,他在关于石头一书中把石英叫做“晶体”—— $\kappa\rho\upsilon\sigma\tau\alpha\lambda\omicron\varsigma$, 这个词由 $\kappa\rho\upsilon\sigma$ 和 $\sigma\tau\epsilon\lambda\lambda\epsilon\iota\nu$ 构成, 翻譯过来的意思是: “类似于冷冰”。

普里宁說: “quare sexangulis nascatur lateribus, non facile ratio inveniri potest”, 翻譯出来的意思是: “为何生成六角柱形, 是难以理解的”。关于“凝固冷冰”的說法只是在 17 世紀, 在施依里最先发现石英液体包裹体, 闡述了石英的錐状习性, 并确定了石英的比重^[200]之后才被彻底地推翻了。

可分出下列几种在不同溫度下存在的石英变体。

- 1) 在 -183.5°C 下存在的 δ 变体^[228];
- 2) 低于 $+573^{\circ}\text{C}$ 的 β 变体——低温石英[●];
- 3) 从 $+573^{\circ}\text{C}$ 到 $+870^{\circ}\text{C}$ 之間的 α 变体——高温石英;

- 4) 在 $+847^{\circ}\text{C}$ 下的 γ 变体^[229]●。

我們的所有試驗都是用具有压电效应的低温 β 石英进行的。我們之所以給予高温 α 石英以重視, 只是由于我們曾經研究了 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变。

低温变体石英晶体属于三方晶系的三方偏方面体晶类 L_33L_2 (按舒布尼科夫的表示法为 $3:2$, 按圣佛里斯的表示法为 D_3 , 而格尔曼-摩根的表示法为 32)。 β 石英最低限度的对称要素是: 一个三次对称軸 (主軸——光軸), 它在文献中有三种不同的代号: Z, c, L_3 , 以及三个与它垂直的二次对称軸 (电軸) X, a, L_2 。二次极性軸的正方向之間构成 120° 的角度 (图 1 a)。軸单位之比 $c:a$ 随溫度而变化 (見表 2)。

在 β 石英最低限度的对称形状中沒有对称面 and 对称中心, 这决定了是鏡像相等或左右对称的右形和左形存在的可能性。右旋和左旋石英不仅在外表結晶习性上 (就三方偏方面

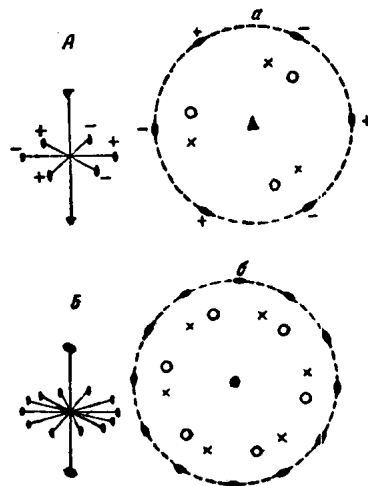


图 1 3:2(A) 和 6:2(B) 对称型在空間和极射赤平投影中之对称要素
a—低温 β 石英; b—高温 α 石英。

● 在文献中有些作者把低温石英叫做 α 石英, 而把高温石英叫做 β 石英。

● 索斯曼^[265]列举出 15 种氧化硅变体, 其中有七种新的, 即在他的作品发表前都不知道变体。但是在他所列举的变体当中沒有奧斯捷尔别尔克所提出的 δ 石英和 γ 石英。

体和三方双锥体晶面[●]的位置而言,图2a, 6)相互有区别,而且在某些物理特性上,如偏光面旋转方向(在右旋晶体为顺时针,在左旋晶体为反时针)、极性轴方向相反、腐蚀图象、微斜面、星芒图、晶面(1120)上的打击像等方面也有区别;若在一个晶体中有两个单体结合在一起形成巴西律双晶,则就双晶缝的图像来说也都有区别。所有这些区别标志在我们的研究都具有极重要的意义。按热学、机械、电气和光学(除偏光面的旋转之外)性能的常数而言,左旋和右旋石英相互都没有区别。

β 石英转变成高温 α 变体时, 偏光面旋转符号不变(右旋石英还是右旋, 而左旋石英还是左旋), 但电轴不再是极性轴。

在转变温度(约573°C)下, 由于多形转变的结果, β 石英以微小的轴单位变化转变为 α 石英。所有在573°C以上的温度下形成的天然石英是 β 石英的似 α 石英的副像。高温 α 石英属于六方晶系—六方偏方面体晶类 L_66L_2 , 这个晶类根据舒布里科夫的表示法为 6:2, 根据圣佛里斯的表示法为 D_3 , 而根据格尔曼-摩根的表示法为 62。石英的对称由于 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变而发生变化。三次对称轴转变成

六次对称轴, 而二次对称轴数目增加一倍。 α 石英最起码的对称和道芬双晶的对称相同, 并属于 (6:2) 对称型(见图16)。二次轴丧失其极性。

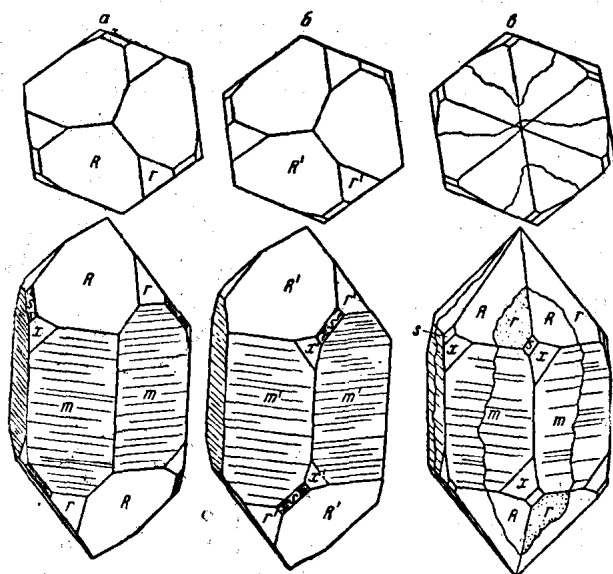


图2 石英晶体之左, 右旋形状和单形符号

a—左旋石英; b—右旋石英; 这两种石英的对称相同(3:2);
B—左旋石英按道芬双晶律形成的双晶; R—正的主菱面体 {1011} 或 {100}; r—负菱面体 {1101} 或 {212}; m—六方柱 {1010} 或 {211}; a—左旋三方柱 {2110} 或 {110}; a'—右旋三方柱 {2110} 或 {110}; s—左旋三方偏方面体 {6151} 或 {421}; s'—右旋三方偏方面体 {5161} 或 {412}; s—左三方双锥 {2111} 或 {421}; s—右旋三方双锥 {1121} 或 {412}; c—轴面或基面 {0001} 或 {111}。

在试验中, 我们所利用的一些试样都是平行晶体某些晶面或者无理平面而切成的。单形的晶面和“切型”的边——我们准备作试验的石英片就是根据它们来定向的——在这里根据它们在我们试验中利用的情况加以列举。例如, 其晶面与小片或条片面积最大的平面相重合的简单形状(见图2)有: 二种菱面体——正的或基本的, 或大的 {1011} 和负的或

● 三方偏方面体晶面 s 和三方双锥晶面 s , 当主菱面 R 的方位向着观测者时, 位于柱面的右上方或左上方。

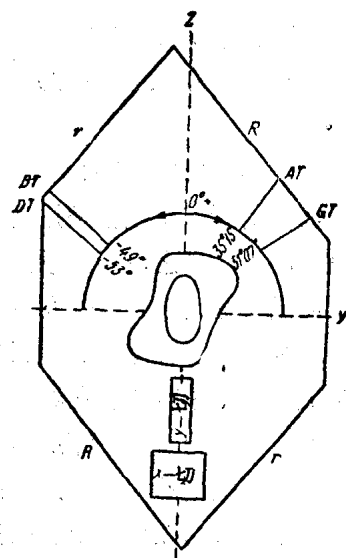


图3 石英晶体平行于Z轴的剖面, 并标出切型符号

小的 $\{1\bar{1}01\}$ ，其符号为 R 和 r 或者 r 和 z ；三方柱 $\{11\bar{2}0\}$ 为 a ；六方柱 $\{10\bar{1}0\}$ 为 m ；軸面或基面 $\{0001\}$ 为 c 。在各种人工的“切型”中我們曾广泛地利用过在压电技术中采用的，就其平面对三次軸的傾斜角大小而言接近晶面 $(10\bar{1}1)$ 的切型 BT 和 DT 以及傾斜于晶面 $(1\bar{1}01)$ 的切型 AT 和 GT 。

石英片对石英晶体結晶軸 Z, X, Y （光軸，电軸和机械軸）座标系統的方位是用 θ, φ 和 ψ 角度来确定的（图3），这些角度的数值和符号按不同切型作相应改变。 θ 角代表 Z 軸和其在切片平面上的投影 Z' 之間的角度。若切片平面接近 R 面时，則角度为正值，而若切片是向 r 面傾斜时，則角度为負值。 φ 是切片平面和 X 軸方向之間的角度，而石英片长棱和 Y 軸之間的角度用字母 ψ 表示。 BT, AT, DT 和 GT 切型叫做“斜切型”。属于“直切型”的有下列切型：居里切型或 X 切型，它是平行于晶面 $(11\bar{2}0)$ 切割的和 Y 切型——平行于 $(10\bar{1}0)$ 切割。下面列出上述切型的 φ, θ, ψ 的角度值（表1）。

表1 石英直切型和斜切型的角度值^[43]

切 型	方 位 角			頻率系数(千赫/毫米)
	φ	θ	ψ	
X	90°	0°	0°	2870
Y	0°	0°	0°	1954
BT	0°	$+49^\circ$	0°	2580
AT	0°	$-35^\circ 15'$	0°	1700
GT	0°	$-51^\circ 07'$	$+45^\circ$	3293
DT	0°	$+52^\circ$	0°	2060

§2 石英結構对双晶化的意义

石英的結構特点是：軸单位的各向异性、在主軸方向上硅氧四面体作螺旋形排列、在不同結晶方向上鍵力不同、平行于 Z 軸形成原子間的空隙和构造孔道。

硅和氧原子在石英結構中是这样分布的，每个硅原子位于四面体的中心，其頂端被氧原子所占据^[3]。从硅原子中心到离它最近的氧原子中心之距离即 $Si-O$ 的距离几乎相等（1.61, 1.62, 1.60, 1.62 Å）； $O-O$ 之間的距离也一样，等于2.62, 2.64, 2.67, 2.64 Å，因此四面体差不多可以认为是規則四面体。 $Si-O$ 四面体的二次对称軸平行于整个結構的三次对称軸。四面体沿晶体垂直的螺旋軸 Z 分布。在同一个方向互相旋轉——順时針或反时針（右旋和左旋石英），内部构成直径 $d=2\text{Å}$ 的构造孔道（每20 Å横断面一个）（图4）。单位晶胞包含 $3SiO_2$ 。石英結構可用示意图（图5）表示，在該图中氧原子以小圓圈表示，而硅原子以大圓圈表示。

对某些平面的面网間距是●：

(0001)	5.393 Å
(10 $\bar{1}0$)	4.247 Å ⁽⁵⁾
(10 $\bar{1}1$)	3.336 Å
(11 $\bar{2}0$)	2.451 Å
(13 $\bar{4}0$)	1.174 Å

● 麦仲的数据略有不同（见图5）。

在一层硅氧四面体非对称分布 $(10\bar{1}1)$ 的结构模型中 (图 6)^[36], 可看出原子間空隙的各向异性, 这决定了在研究石英的某些物理性能时一个结晶学方向对其他方向的优越性。在石英的晶面 (0001) 、 $(10\bar{1}0)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}1)$ 和 $(21\bar{3}1)$ 上原子的分布和网孔参数的大小明显表现出它们的细微结构各向异性的图象。根据这些数据, H. 赛弗尔特 和 K. 赛弗尔特二人与布尔^[258]一起算出了这些晶面为不同物质杂质原子填充的密度, 后者位于可能的吸收位置。

对于石英中的一系列现象来说, 两个基本的结晶学方向平行和垂直于晶体主軸 Z 的方向具有重大意义, 其中第一个表现的比第二个突出。某些试验者^[173] 在自己的加热和加压力试验中曾指出过石英沿三次軸的断口。

石英晶体的各向异性明显地表现在它所有的晶体-物理向量性能上, 不仅表现在结构上, 而且也表现在热学、电学、光学和机械性能上。

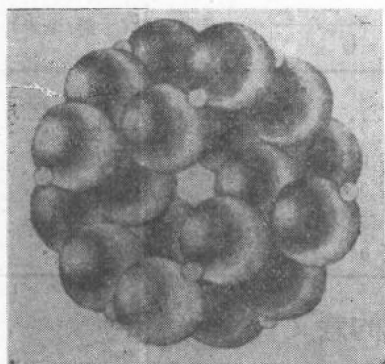


图 4 平行于 Z 轴分布的石英结构中的孔道。图面 (0001) (Г. Г. 列姆列依)

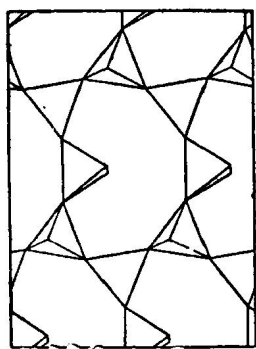


图 6 β -石英结构模型在 $(01\bar{1}1)$ 面上的投影 (列姆列依), 它由一层硅氧四面体构成

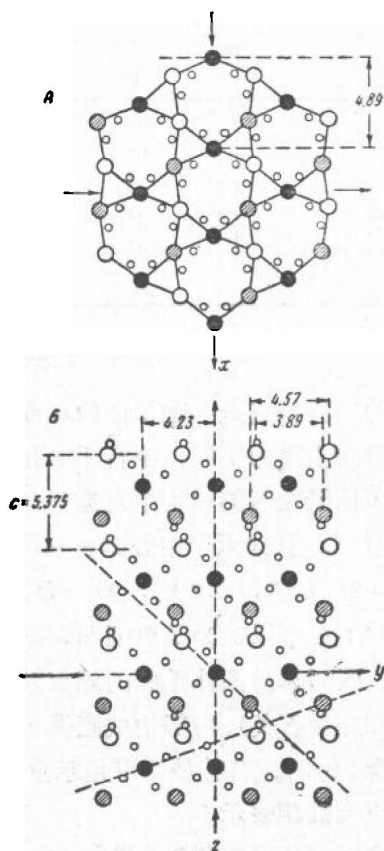


图 5 在基面 (0001) 上垂直于 Z 轴的石英结构 (A) 和在柱面 $(11\bar{2}0)$ 上平行 Z 轴的石英结构 (B) 位于图面上的硅原子用白圈表示; 位于平行平面上但与图面 (基面) 相距 $1.80\text{\AA}$ 的原子用灰圈表示; 离图面二倍距离, 即 $3.60\text{\AA}$ 的原子用黑圈表示。

由于 Z 轴方向上存在着较牢固的特殊的结构骨架, 为了用压缩、伸长、弯曲力破坏石英, 要求在平行 Z 轴方向施加的应力比在垂直于 Z 轴方向上要大。显然, 由于同样的原因,

在热作用下, 石英在硅氧原子⁽²⁸⁶⁾作螺旋分布的方向上, 即在平行于Z的方向上的膨胀和收缩比在垂直于Z轴的方向上为弱。晶轴单位之比 $c:a$ 在不同的温度下⁽⁸⁷⁾是变化的 (表2); 随温度上升它从 -250°C 时的 1.1015 不断降低到 1000°C 下的 1.0915。

表2 轴位比 $c:a$ 的温度关系

$t^{\circ}\text{C}$	$c:a$	$t^{\circ}\text{C}$	$c:a$	$t^{\circ}\text{C}$	$c:a$
-250	1.1015	300	1.0979	573	1.0922
					(α -石英)
-200	1.1014	400	1.0969	600	1.0921
0	1.1003	500	1.0956	800	1.0916
100	1.0996	550	1.0946	1000	1.0915
200	1.0988	573	1.0940	1200	1.0916
			(β -石英)		

在石英晶体的导电性和导热性 (当 0°C 时)、折射率和极限强度, 如从表征石英各向异性的表3上的数据中所看到那样, 在平行于Z轴方向上比在垂直于Z轴方向上大。

表3 石英某些性能的各向异性

物理性质	平行于Z轴	垂直于Z轴
轴单位大小($\text{\AA}$)	5.39	4.90
导电性(欧姆 $\cdot\text{米}^{-1}$)	2.500	0.16
在 20°C 下的比电阻(欧姆 $\cdot\text{厘米}$)	1.1014	2.10 ¹⁶
在 0°C 下的导热性(卡/厘米 $\cdot\text{秒}\cdot\text{度}$)	0.0325	1.0173
线收缩系数	7.81 $\cdot 10^{-6}$	14.19 $\cdot 10^{-6}$
对 $\lambda_{\text{D}}589.29$ 毫微米的折射率强度极限(公斤/厘米 ²);	1.553	1.544
抗缩力	28020	27380
抗张力	1210	930
抗弯力	1790	1180
硬度(达因/厘米 ²)	22.5 $\cdot 10^9$	30.2 $\cdot 10^9$

石英不同, 晶面的溶解速度也不同, 并在氢氟酸 HF 作用下可表示为如下的比例关系⁽²²⁰⁾: $(0001):(01\bar{1}1):(10\bar{1}1):(10\bar{1}0)=0.46:0.11:0.028:0.003$ 。

基面溶解速度大约为柱面的 150 倍。石英生长速度则沿晶体主轴 Z 为最大。

双晶化的各向异性也与石英结构的各向异性有关。为实现双晶状态, 在不同晶面 and 不同方向的原子位移要求消耗不同的能量。在不同方向上双晶化过程的效果也不同。

§3 石英“塑性”问题的历史

多数作者都认为石英是脆性矿物。但许多岩石学家早就提出一系列与石英塑性性能有明显联系的, 并在力学作用影响下在自然界中所表现出来的现象。由于发现了所谓波状消光和别莫夫量线, 大约早在70年前(1883)就提出了关于石英塑性变形可能性的问题⁽¹¹⁴⁾。1888年约德⁽¹⁹²⁾研究烟色石英晶体时, 曾在石英中发现平行于 $(10\bar{1}1)$ 和 $(1\bar{1}01)$ 的“滑移带”系统。他把这种“塑性结构”作为机械作用的结果来解释。1892年貝克⁽¹¹⁰⁾观察石英中的波形消光时发现了几乎是直线 (对主轴略成 $10\sim 30^{\circ}$ 的弯曲) 的晕线和二轴性的光性异常。