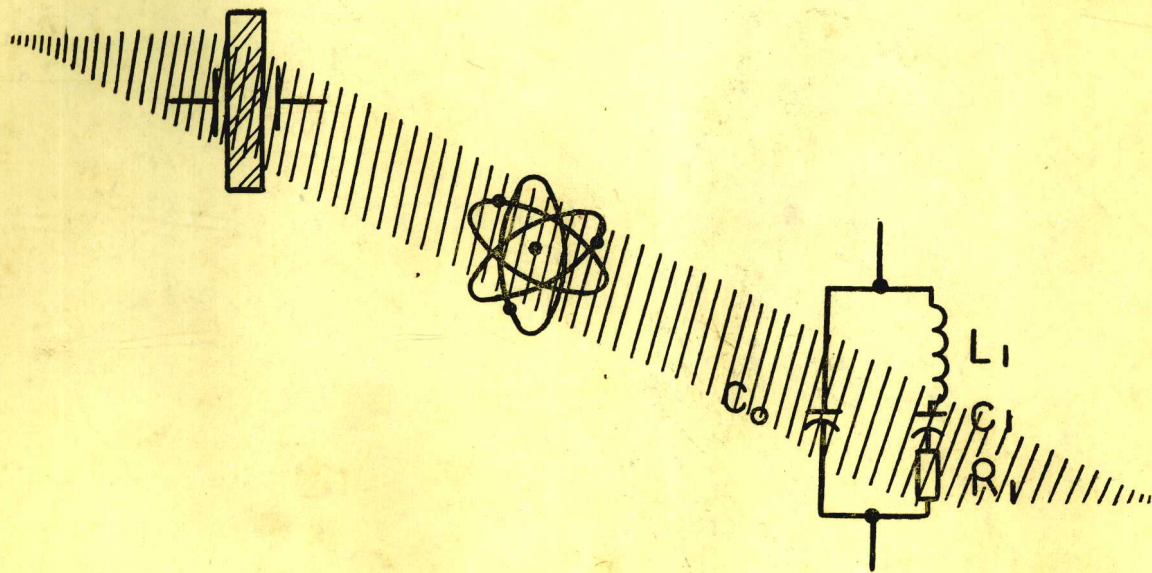


压电晶体及其应用

美国第37届频率控制年会论文选集

《压电晶体技术》编辑部主编



压电晶体专业科技情报网出版

前 言

美国频率控制年会“Proceedings of the Annual Symposium on Frequency Control”是世界上唯一的有关频率控制和精密计时的学术讨论会。会议每年召开一次，并出版论文集一册。其内容涉及面很广，有压电晶体基础理论；压电晶体器件制造的先进技术；压电晶体谐振器、滤波器和振荡器的最新研究成果；最新的声表面波器件和精密计时频标成果等等。

论文集比较集中地反映了上述领域的最新成果和进展，很有参考价值。我们曾编译出版了第28、29、30、32、35和36届频控年会论文集《压电晶体及其应用》，向全国各地发行。1982年该书获得了电子工业部科技情报成果一等奖。

为了满足广大读者需要，我们又从第37届频控年会论文集中选取了部份文章编译出版，供广大科技人员学习参考。该论文选集的内容包括：石英、晶体的特性，晶体谐振器理论、设计和加工工艺，晶体谐振器的测量，其它谐振器，滤波器和晶体振荡器等。

参加译校工作的有：电子工业部七〇七厂、六〇七厂、第一〇一〇研究所、第二十七研究所、邮电部第一研究所、山东大学和航天部二院计量站的三十多位同志。

本论文选集由谢蔚文任责任编辑并承担译文的校订工作。王之兴对大部译文进行了技术审阅。

由于水平有限，错误之处，请读者批评指正。

《压电晶体技术》编辑部

一九八五年十二月

目 录

石英、晶体特性

人造石英中无规则电双晶的无损观察.....	(1)
碱离子对石英晶体导电性和介质损耗的影响.....	(5)
石英晶体中辐照引起的瞬时声损耗.....	(10)
四硼酸锂的体声波特性.....	(15)
$H_2O-NaOH-SiO_2$ 系统中压力—容积—温度特性及其与石英水热生长的关系.....	(23)
测定水热生长石英质量的标准鉴定方法.....	(28)
电荷补偿离子在 α 石英中的电扩散.....	(35)
籽晶的处理对水晶位错的影响.....	(40)
真空扫描石英中的铝和氢氧化物缺陷中心.....	(43)

晶体谐振器理论、设计和加工工艺

石英谐振器的应力-频率系数.....	(50)
由石英片的频率-温度特性推导弹性刚度常数的温度导数.....	(55)
在AT和SC切石英能陷谐振器中瞬时热引起的频率偏移.....	(65)
石英晶体谐振器的过量噪声.....	(77)
被有圆电极的圆形AT切石英片的厚度模式.....	(82)
声耦合谐振器：滤波器和压力传感器.....	(88)
力传感器用双端音叉石英晶体.....	(98)
小型石英谐振器力传感器的实际考虑.....	(104)
高频石英片的化学抛光.....	(109)

晶体谐振器的测量

双转角石英晶体切角自动测量仪.....	(114)
晶体测量系统述评.....	(123)
一种测量压电谐振器频率的新方法.....	(130)
晶体振荡电路等效串联电容和负阻的测量方法.....	(133)
准确测量频率达2GHz的体波石英谐振器的S.Y.参数法.....	(137)

其它谐振器

- 小型X切条形钽酸锂谐振器.....(146)
小型条形钽酸锂谐振器.....(152)

滤波器

- 数字滤波器述评.....(158)
带状线滤波器综述.....(167)

晶体振荡器

- BVA石英晶体谐振器和振荡器产品的统计述评.....(173)
采用电容开关阵的新型数字式温度补偿晶体振荡器(TCXO)电路.....(179)
一种有改进的晶体振荡器温度补偿方法.....(185)
一种新的振荡器频率温度补偿方法.....(189)
信标用超稳定晶体振荡器.....(194)
现代石英晶体振子的军用技术条件.....(198)

人造石英中无规则电双晶的无损观察

H. Merigoux, J. F. Darces, P. Zecchini

摘要 众所周知, 在人造石英棒上我们能够观察到在籽晶周围以Z、+X、-X……表示的不同生长区。这些区既可以用X射线形貌, 也可以用X射线辐照来描述。采用红外光谱仪, 我们就能够识别出这些生长区。由于它们的红外光谱所捕获的杂质的不同, 所以, 根据其光谱很容易鉴别出各生长区。有时候, 在辐照过的石英坯料中, 我们注意到, 在正常的-X区内侧可以看到+X区发黑的特征。红外光谱也证实了这两个区不均匀性的存在。考虑到晶体的对称性, 我们就可以对这些观察结果加以说明。现提出一种新补充的两次轴。该轴支配着电双晶的形成。参照IEEE条例, 这种双晶仅仅改变谐振器的 θ 和 ϕ 角的符号。使用Besacon提出的X射线衍射法, 我们知道如何测定带有符号的 θ 和 ϕ 角度。对这些无规律区的测试表明, 在具有压电作用的所有经典切型中也许都存在电双晶规律, 而不是复合规律。我们之所以能够取得上述结果, 是因为能够用测角仪同时测量两块相连晶体的方位。

一、引言

似乎都认为, 在人造石英中不可能发现双晶晶体这样的偶然事件。的确, 在生产石英时, 放在压力容器里的是检查过没有双晶的石英籽晶。在生长过程中, 假定沉积的新石英晶体具有与籽晶相同的构造, 也就是说有相同的旋向和相同的电轴方位。因此在切割坯料时, 我们对人造石英的质量是有把握的。然而, 我们有时发现有些谐振器会显示出不希望有的频率特性。当时如果从谐振器上取出石英, 并用X射线重新对其定向, 便将发现用传统方法, 其方位是很好的, 或者仅有某些小的变化。这不能说明所观测的谐振器有异常运动。这样我们就必须将注意力集中于石英本身上和使用别的方法来鉴定石英的质量。使用 γ 辐照和红外光谱技术之后, 我们找到了这个问题的关键, 并能解释谐振器的正确X射线定向与特性不好之间的矛盾。在坯料加工成谐振器之前, 我们能查出它的缺陷。

二、生长区的红外观察

人造石英是用Z切方向和接近Z切方向的籽晶, 在高压溶液里通过沉积生长出来的。在生长期间, 沉积速率稍有各向异性。观察到的最高速率是在两个Z方向上, 而最低的速率是在-X方向上。这样我们就可以把整块晶体看做在籽晶周围几乎是独立生长的几块晶体的并列。这种差别是由其生长方位造成的。这些晶体中的每一部份晶体被称为Z生长区或 $\pm X$ 生长区。借助于X射线形貌^[1, 2]可以观察到这些生长区。但如果用 γ 射线辐照Y切晶体, 也能直接在石英上看到这些生长区。由于生长区的不同, 发黑程度看来有深有浅

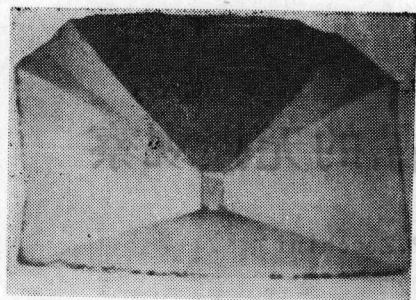


图1. γ 辐照后的Y切人造石英

(图1)。

两个Z生长区的颜色没有变化，但+X区比-X区的颜色要黑些。在+X区和两个Z区之间观察到的区域称为S区，它又分为S₁和S₂两个亚区。这些生长区按其物理化学性能也有差别，它们的发黑程度跟它们捕获杂质的电子变化有关。知道了生长区的准确位置，我们就可以借助于掩模记录它们的红外光谱。不是观察辐照后Y切毛坯的邻近晶片，就是观察加热后的同一晶片。晶体杂质的初始电子能级此时得到恢复。两种方法均可得到相同的结果。所有的红外光谱都是用580B Perkin Elmer红外光谱仪在液氮温度下及在3800至3100 cm^{-1} 之间测得的。

如图2所示，我们测得了6个区的红外光谱。使用的石英是中等质量的，其红外实测Q₁约为 1.2×10^6 。每个生长区是用黑色标记涂在其部位上来加以区别的。关于石英的双重轴在两个Z区是相同的。该轴位于所观察的Y切晶体的表面上。

我们看到了在3200至3300 cm^{-1} 上的SiO吸收带和4个OH“S”带。+X区相似于Z区。OH带稍微强些。在-X区上，详细的光谱是隐藏在非常宽的带里面。最后的两个S区，其光谱与+X区所观察到的十分相似，碱杂质比较浓。

我们看到了在3200至3300 cm^{-1} 上的SiO吸收带和4个OH“S”带。+X区相似于Z区。OH带稍微强些。在-X区上，详细的光谱是隐藏在非常宽的带里面。最后的两个S区，其光谱与+X区所观察到的十分相似，碱杂质比较浓。

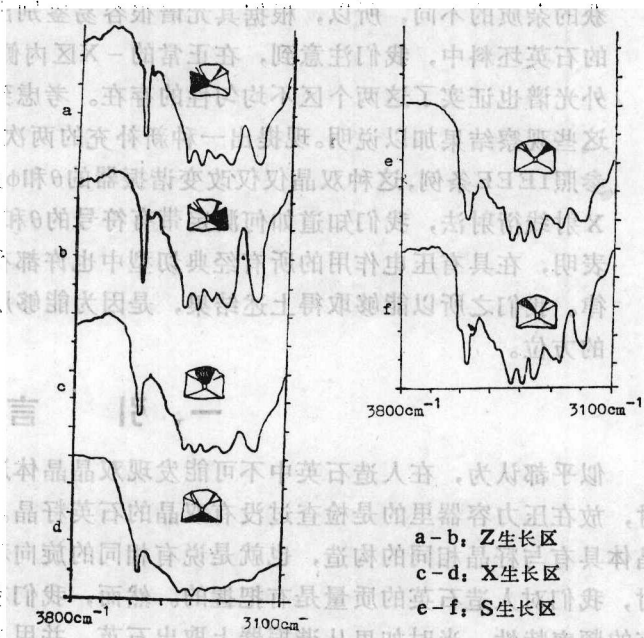


图2 在液氮温度下的红外光谱

三、外部缺陷的观察

曾经在近似平坦的人造石英-X表面上，我们观察到了如图3所示的一个小丘。

具有这种缺陷的Y切晶体经过辐照之后，我们看到在小丘附近的-X生长区有异常发黑现象。红外光谱图4a-b-c证实了在-X区有一小面积的+X区，见图4.b；从图4.c上再次看到了一对SiO吸收带。

由此说明，我们在晶体上发现了双晶形成的偶然事件。然而不清楚这一现象是否服从电双晶形成规律，或者复合双晶形成规律。

四、石英双晶的形成

石英对称性是 $3\bar{2}$ ($A_3, 3A_2$)，即石英晶格对称性的第四部份为 $6/\text{mm mm}$ ($\frac{A6}{M}, \frac{3A'_2}{3M^2}$)，

$\frac{3A''}{3M''}$, C)。因此, 在石英晶格中放置晶体的方式有好几种。我们可以用最一般的例子来简要地加以说明。例如, 我们在盒内放火柴, 就有两种放法。可将有磷的头放在这一端, 也可以放在那一端。这两种可能性

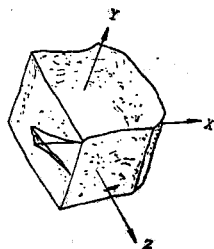
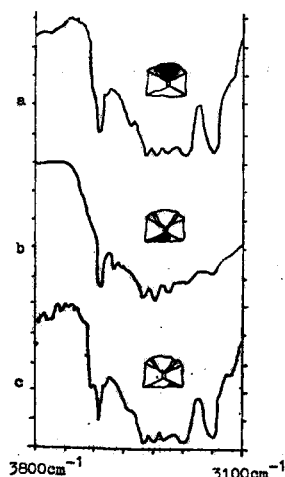


图3 -X表面上的小丘



a: +X生长区
b: -X生长区
c: 小丘附近

图4 在液氮温度下的Y切晶体

取决于空火柴盒的对称要素。就石英而言, 这种情况是相当复杂的, 因为有很多不同的对称要素能使晶体在石英格内翻转。这样如果我们能把不出现在晶体上的晶格对称要素区分开来, 并考虑到它们对翻转的作用, 则可以得到三组要素:

$A_6, 3A''_2$: 它们与参考轴的特殊转动有关, 因而导致电双晶形成规律。

$M, 3M''$: 它们与只改变晶体的旋向的假转动有关, 因而导致光双晶形成规律。

$C, 3M'$: 它们与旋向和参考轴方向的变化有关, 因而产生复合双晶形成规律。

五、双晶石英的X射线观察

在“石英晶格”方面, 任一方向 $[hkl]$ 都由于对称要素而重复24次。在“石英晶体”方面, 只重复6次。这样在24次当中只有6个等效平面有相同的X射线反射能力。我们得到了4个组, 而每一组为6个平面。其中三个组是通过三种双晶形成规律之一从第四组得来的。探索双晶的形成原理是以各组平面对X射线反射能力的观测为基础的。在理论和观察之间的偏差可以确定双晶形成规律的类型。但是还有一种称为“异常散射”的附加现象。对于中心不对称的晶体, 例如石英, 与晶格中心相连的两个平面的反射能力几乎是相同的。在压电测角仪上要区分异常散射所引起的变化是不容易的。按第一种近似法来看, 我们可以说在用压电测角仪进行观察时, X射线给石英增加了一个对称中心。如果测角仪观察增加了中心, 则隐存着包括复合双晶形成规律在内的中心的影响。同样, 在上述测量中, 兼有光双晶和电双晶的形成规律。

我们看到的不是4个组, 而只是两个组, 每组12个平面。在第一组中有由无双晶晶体形成的平面和按复合规律形成的双晶部份。在第二组中, 即使有, 也是由电的或光的双晶规律形成的平面。

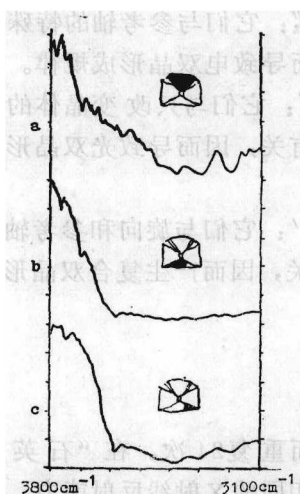
六、实验和X射线衍射仪

在用压电测角仪测量石英片的方位后, 我们就能计算出用来观察两组平面所需的角度位置。这些平面被选择在改变两组平面时反射能力有很大变化的两平面之间。最有用的平

面是由(052)和(124)两个族形成的,因为几乎所有的传统切型都可以使用这些平面。在观察平面时,晶体被放在压电测角仪标准金属平面上做平移,而不做旋转。正因为晶体在仪器上不做旋转运动,我们观察到的才是相同的晶格平面。这样我们必需做的是记录反射束强度的变化。在工作中我们使用的压电测角仪可以确定任意石英片的方位。由于我们能够观察到任意的晶格平面,所以需校准X射线检测器的布拉格角度和探索兼有两个旋转运动的反射束〔7〕。根据测角仪的角度位置读数,在已知石英旋向符号的情况下,我们就能计算出 θ 和 ϕ 角。研究双晶所需的唯一专用设备是在样品架上能做平移运动。

七、讨论和结论

X射线测角法和红外光谱测定法是观察双晶石英晶体的两种互为补充的方法。使用第一种方法,我们能看出晶体在石英晶格上的方位误差。只有双晶晶体出现在石英坯料表面上,才能做到这一点。使用第二种方法,我们能观察到样品体内的实际缺陷。因在X区捕获的杂质差别很大,因而这种测定只有在X区才能做到。图5表示的是用人造石英按双旋转切型在室温下所能测到的红外光谱。在图5.a上我们看到了实际的+X生长区。在图5.b上,看到的是实际的-X生长区。在图5.c中我们看到的不是预计的-X光谱,而是+X生长区的两个SiO吸收带。这种光谱



a: +X生长区
b: -X生长区
c: 双晶形成区

图5 在室温下的双转角切型

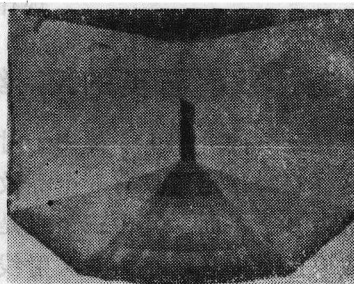


图6 在X和Z两个生长区上切下的晶体籽晶

比在液氮温度下测得的精度要差一些,但是两个X区之间的差异仍然可以看清楚。

检测石英晶体上双晶的形成是非常重要的问题,因双晶作用会改变晶体方位。例如,在电双晶形成规律下,我们得到的

是 $(-\theta, -\phi)$ 角度,而不是所需的 (θ, ϕ) 角度(IEEE规定)。由此表明,双晶化人造石英晶体给制造谐振器带来很多困难。

看来用红外光谱仪观察到的缺陷与籽晶并无关系,因为我们也也许把它认为是偶然的双晶化。这种缺陷对于谐振器来说是不很重要的,因为我们不使用-X生长区。但是,如果把这种晶体用作籽晶,则在新的石英晶体上就会长出局部双晶,此种机制如图6所示。它是辐照过的Y切石英晶体。我们可以辨认出晶体和籽晶边上的生长区。

如果籽晶本身带有局部双晶,那么新的晶体即使在Z区也会生长出双晶来。这种机制若不消除,则会损害整个人造石英生产。

参考文献(略)

谢贤振 译
经和贞 校
谢蔚文

碱离子对石英晶体导电性和介质损耗的影响

J. Toulouse, E. R. Green, A. S. Nowick

摘要 由于碱离子与石英谐振器的频率稳定度密切相关,我们对多种Li离子扫描的和Na离子扫描的石英晶体(天然的和人造的)的电气特性进行了研究。这些特性包括两个方面:特别是低温时的介质损耗的测量和温度在100°C和400°C之间的导电性的测量。就介质测量来说,我们研究了二个众所周知的由于Al—Na离子对所造成的介质损耗峰并建立了一个对较低温度的介质损耗峰的校正方法($\tan\delta_{\text{max}}$ 为 1.5×10^{-5} ,对应于1 ppm的Al—Na离子对)。首先发现,高质量的人造晶体和天然晶体,在生长状态Li离子对Al离子的补偿。没有Al—Li离子峰会由于Li离子存在于被束缚在 AlO_4 四面体的双重对称轴上。经辐照后,我们发现在8.4K温度时Na离子扫描的晶体和在6.85K温度时Li离子扫描的晶体有大的损耗峰。这些损耗峰对于表征石英晶体的特性是有用的。

在同一晶体中,Na和Li离子的导电性是不同的,这对人造晶体和天然晶体也是不相同的。导电性是受自由离子 M^+ 移动能和Al—M离子对的结合能控制的。

一、引言

已经充分证实石英谐振器的频率不稳定性(尤其是经过辐照后)与晶体中的杂质有关^[1-4]。最重要的杂质也许是 Al^{3+} 取代 Si^{4+} (由于它的原子价较低),这就需要对附加的晶体缺陷进行电荷补偿。后者是最普通的填隙单价离子(M^+)特别是碱离子 Li^+ 、 Na^+ 或氢。由于 M^+ 和 Al^{3+} 之间(有一个有效电荷-1)的库仑引力,在低到中等温度, M^+ 填隙子通常位于 Al^{3+} 离子附近。

上述两种电特性给我们提供了观察碱离子效应的有效方法。这些特性就是介质损耗和导电性。Stevens和Volger^[5]最早的文章指出,在低温时观察到的介质损耗(或“介质张弛”)呈现出许多波峰,其中二个可能归因于Al—Na离子对。后来的文章^[6、7]指出,一个Na离子能占有二对等量的晶格位置(总共为四个晶格位置),这可以看作是nn和nnn位置在一个给定的 AlO_4 四边形周围。等量空穴对之间产生的优先重新定向使电场引起介质损耗。低温损耗峰是由于nn的重新定向引起的,而高温损耗峰则是由于nnn重新定向引起的。我们也知道类似的声损耗峰(或“滞弹张弛”)。

一个重要的问题是Al—Li离子对是否会产生相同的损耗峰。Stevens和Volger^[5]曾要求出现在60K上(频率为32KHz)。由于此峰能为表征石英晶体的Li含量提供一种重要方法,因此很有必要对这个要求加以证实。

感兴趣的第二个特性是导电性。由于结晶石英的带隙大($>8\text{eV}$),所以这样的导电性是全离子导电性,并且是由于碱离子因离解平衡而脱离Al—M离子对形成的。Jain和

Nowick [9] 的详细研究证明了天然晶体和人造晶体之间有明显的差别（特别是在天然晶体的激活能较低时）。

两者的电特性完全取决于可用辐照法进行修正的碱离子的缺陷形态。因此，我们也已开始研究X辐照对介质损耗和导电性的影响。

为了更好地研究有关碱离子的这些电特性，最好能得到只有一个碱离子补充的含有Al的晶体。这个目标可以用电扩散（或“扫描”）的方法来达到，也就是运用平行于Z轴的电场把所需要的填隙离子引入晶格来置换所增加的离子。这个方法是以前由Kats [11] 和King [1] 提出的，而现在已成为比较标准的方法。除了碱离子以外， H^+ 也能掺入晶体。通过对Li、Na和H扫描过的晶体电特性的研究，我们希望得到比过去对各种生成态晶体测量所取得的这些特性有更好的了解。

二、实验结果

所研究的主要人造晶体都是取自Z生长区：如Toyo最优Q（SQ—A棒）和Sawyer优Q（PQ—E棒）。天然晶体是来自阿肯色州的无色晶体。

J. Martin博士在俄克拉何马州立大学进行了电子扩散试验（方法见参考资料 [12]）。介质损耗（ $\tan\delta$ ）和离子的导电性都是用一台通用1620A电容电桥装置在频率为20Hz到100KHz范围内进行测量的。利用对复阻抗的分析得到了体电导[9]。使用的样品是表面面积为 1 cm^2 的电极和厚度为 $1.0\sim 1.5\text{ mm}$ 溅镀银电极的晶片。大多数样品都切割成电场在平行于Z轴方向，但有些切割成正交取向。样品导电率测量室已在以前介绍过[9]。为了测量介质损耗，将样品插入Janis Superveritemp低温恒温器内。测量是在2.9和300K温度范围内进行的。电桥与样品电极的引线是用同轴线的

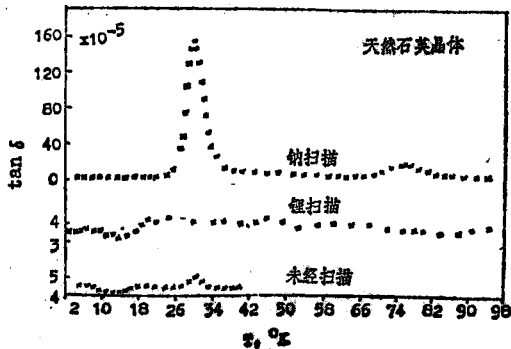


图1 未扫描的天然石英晶体和经Li扫描的，Na扫描的天然石英晶体的介质损耗。注意下面两根曲线的标度比上面一根曲线的大20倍

屏蔽层接到电桥的地端加以屏蔽的。

在室温情况下，用一个普通钨丝灯泡在40KV和20mA进行四小时X辐照。非常柔和的X射线是通过被用作电极的溅镀银层进行过滤的。

三、介质张弛的研究

1. Al—Na波峰

在几种含有Na离子的样品中，我们观察了以前由Stevens和volger[5]和Park[7]所报道的因Al—Na离子对所引起的波峰对。在频率为1KHz时，这些波峰出现在温度30K和75K上。图1给出的例子将未经扫描的和经Li扫描的和经Na扫描的天然晶体的介质损耗($\tan\delta$)进行了比较。两个波峰明显地出现在经Na扫描的样品中，在未经扫描的样品中波峰

很小，而经Na扫描的样品中不存在波峰。温度为30K的波峰特别有意义，因为对Al—Na含量的非常灵敏测量和温度为50K的滞弹性波峰完全一样（频率为5MHz）[8,13]。实际上，将1KHz频率时的介质波峰的温度位置与5MHz频率时滞弹性波峰的温度位置加以比较，我们得到 $H = 0.052 \text{ eV}$ （作为波峰的激活热含量）。图2所示为更加详细的波峰形状，它将天然晶体和Toyo人造晶体归一化数据进行了比较。很明显，尽管这两种晶体产地有很大的不同，它们的形状却几乎完全相同，天然晶体的波峰高度高出七倍以上。从图2的波峰宽度可以获得视在激活能为 0.05 eV ，这表明该波峰比很好的Debye波峰仅宽4% [14]。这个张弛波峰归因于Al—Na离子对的两个等量的nn结构之间的重新定向。温度为75K时，天然晶体和人造晶体的波峰形状很相似，这归因于nnnAl—Na离子对。

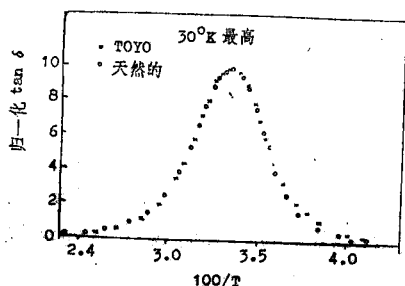


图2 天然晶体(O)和Toyo SQ-A晶体(X)在30K时的介质损耗峰归一化曲线(天然晶体的绝对波峰高度比Toyo晶体的高7倍)

对Toyo最优质SQ—A样品加以研究，就可以对30K温度时的波峰进行校正。Halliburton等[15,11]研究出了一种石英晶体中Al离子含量的测定方法，即通过适当的辐照把全部Al离子改变成Al—空穴(Al—h⁺)中心；通过电子自旋共振测量，就可以检测出这些中心并测定其浓度。在此方法中，他们发现，对于从同一棒材切取的SQ—A样品（如我们的样品），Al的数值为14.4ppma。如果我们假定经Na扫描的SQ—A晶体样品含有相同的Al离子含量，而经Na扫描将所有的Al离子转变成Al—Na离子对的缺陷，那么我们的波峰高度 $\tan \delta_{max} = 22.1 \times 10^{-5}$ 必然相当于14.4ppm的Al—Na缺陷。因此，这个结果得出的校正正常数为 $1.5 \times 10^{-5} / \text{ppm}$ 。

我们可以借助以前的理论来阐明这个校正正常数。已经证明平行于Z轴时介质常数 ϵ_{11} 的张弛强度 $\delta\epsilon_{11}/\epsilon_{11}$ 可以表示为

$$\frac{\delta\epsilon_{11}}{\epsilon_{11}} = 2 \tan \delta_{max} = \frac{n_d \mu_s^2}{KT} \quad (1)$$

式中， $\tan \delta_{max}$ 是实测波峰高度， n_d 是每单位体积偶极(Al—Na)离子对的数量， μ_s 为平行于Z轴的偶极矩的分量，KT为通常的含义。以上校正正常数得到的数值为 $\mu_s \sim 5 \times 10^{-30} \text{ C-m}$ ，或相当于电荷间隙为 $r_s \sim 0.3 \text{ \AA}$ 。

表1为我们所研究的各种样品在温度为30K波峰时的测试结果摘要（全部测量平行于Z轴）。在表的最后一栏中，这个校正正常数用来把波峰高度换算为Al—Na离子对的浓度。有趣的是在矿化剂中与Li⁺生长在一起的这些高质量人造晶体(SQ—A和PQ—E)证明在生长状态仅含有很少量的Na离子。例如，PQ—E晶体Al的总含量为 $\sim 18 \text{ ppm}^{[10]}$ ；因此，在生成状态只有4%的Al³⁺离子与

表1

样品	Pe 最大高度;ht $\tan \delta_{max} \times 10^5$	ppma Na
SQ-A 未扫描	3.2	2.1
SQ-A Na扫描	22.1	14.4
PQ-E 未扫描	1	0.7
NQ 未扫描	1	0.7
NQ Na扫描	151	100

Na离子结合在一起。同样，在Toyo SQ—A晶体中只有15%的Al—Na离子对。剩余的几乎肯定是Al—Li离子对，因为在这些晶体中没有由于Al—OH离子中心产生红外线的迹象^[16]。

四、对Al—Li波峰的研究

为了寻找由于Al—Li离子对引起的一个或更多的介质损耗峰，我们对几个未扫描的和Li扫描的样品进行了试验。两者都平行和垂直于Z轴，温度范围为2.9—290K。与波峰在60K (32KHz时)的Stevens和volger的要求相反，在上述这些试验中未发现明显的波峰。图1中间一条曲线表示经Li扫描的天然晶体的最好例子。在Al含量为100ppm (见表1)时，没有发现波峰有高达 $\tan \delta_{max} = 1 \times 10^{-5}$ 的迹象。(甚至在图1中可能隐藏着极小波峰的微小波动；后来通过测量也证明并不是波峰)。因此，利用公式(1)，若平行于Z轴测量存在Al—Li峰，则这个峰必然相当于 μ_2 的数值，至少比Al—Na的小一个数量级。同样，用于基部平面电场测量的 ϵ 相应张弛强度方程式为^[6]

$$\delta\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\perp} = 2 \tan \delta_{max} = n_d \mu_2^2 / 2KT \quad (2)$$

式中， μ_2 是晶体y方向的偶极矩的分量。假定 μ_2 也极小，并得出负的结果。值得注意的是包括和 ϵ 一样的张弛模^[6]在相同温度范围内经Li扫描的晶体也不存在滞弹性张弛现象^[13]。

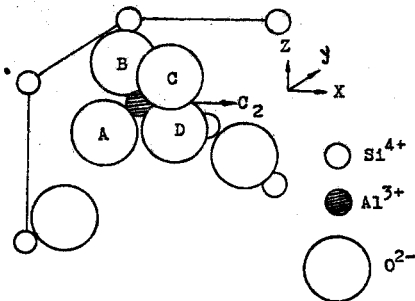


图8 含有一个替代 Al^{3+} 的石英单位晶胞形成畸变的 AlO_4 四边形示意图。还示出了平行于X轴的双重对称轴 C_2

由此可以得出结论，Al—Li离子对沿X轴的取向非常相似，即在晶体双重对称轴的方向，如图8所示。由于Li本身位于这个轴上，所以引起Na离子重新定向的二个等量晶格分裂为单一晶格，因此，重新定向即介质张弛的可能性不再存在。〔这一最新论点仅是对物理术语重新阐述，其中包括用公式(1)和(2)从数学上加以解释的内容〕沿 C_2 轴的Al—Li离子对重新定向的可能解释也许与Li离子很少有关，这就使它能够在 AlO_4 四面体的二个氧离子之间。另一方面，认为Na离子更容易与四面体的四个氧离子之一形成二个O—Na型键。进一步测定缺陷结构的一个

方法是用HADES II型程序由计算机模拟^[17]。上述方法可以深入地了解各种离子晶体中不同的缺陷簇的最小能量构形，同时在目前也是有用的。

五、辐照峰

在非常低的温度下，X射线辐照会产生一个大的峰，并在峰下面有一个高丘。图4所示为经过Li和Na以及H离子扫描的Toyo最优SQ—A样品的试验结果。在Na扫描的情况下，在温度30K ($100/T = 3.3$)的Al—Na离子对峰大大减小，并且被含有一低温小丘的在8.4K温度点的巨大波峰所代替。对于Li扫描的情况也出现了一个相似的波峰，但是在较低的温度点上(6.85K)。另一方面，对于经H扫描的和Na扫描的样品来说，或许可以解释为残留波峰的合成。

把这些由辐照引起的波峰或者归因于 $Al-H^+$ 中心 或者归因于含有碱离子中心都是合理的。不同的碱离子有不同的温度波峰，而经H扫描的样品呈现出一个较低的、不很清晰的波峰这个事实表明可能有一个碱离子中心。由于具有一个电子的这样一个中心应当显示出强的电子自旋共振 (ESR) 谱，而在经辐照的样品中还未发现有中心，因此也未必有简单的 $M-e$ 中心^[18]。也许包含有更为复杂的碱离子中心，例如，它可能含有二个电子空位和一个氧离子空位。显然，需要做更多的工作来进一步探索这些辐照引起的波峰，以及随之而产生的极低温小丘效应。

六、导电性的研究

我们对未扫描的和经扫描的Toyo SQ-A人造晶体和天然晶体进行了导电性测量。所有测量都是在电场平行于Z轴的情况下进行的。这两种石英晶体的测量结果有所不同，如图5所示。对于天然晶体而言，经Li扫描的晶体显示出较高的导电性和稍低的激活能(见表2)。另一方面，对于Toyo人造晶体，其导电性非常接近，而经Li扫描的晶体有较高的激活能。经H扫描的Toyo晶体的测量结果也示于图5中。在图中，它的导电性下降了二个数量级，然而激活能不亚于碱离子扫描的晶体。为此，有理由认为经H扫描的晶体样品的导电性不是由于H离子的移动，而是由于扫描后留有少量残余碱离子所造成的。

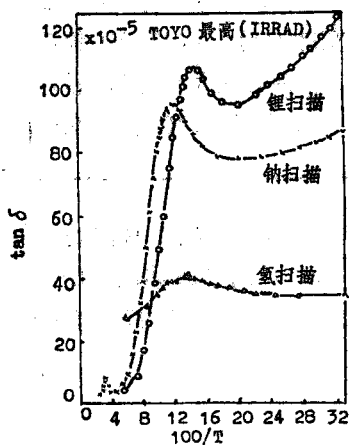


图4 三种不同扫描的Toyo SQ-A样品在X射线辐照后的介质损耗
表2

晶体	扫描	E(eV)
天然 NQ	Li	1.09
天然 NQ	Na	1.11
Toyo SQA	Li	1.44
Toyo SQA	Na	1.31
Toyo SQA	H	1.43

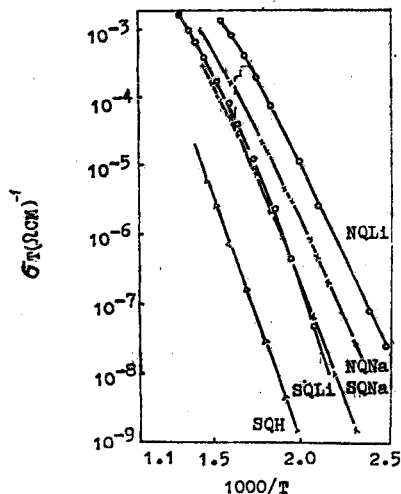


图5 经Li和Na扫描的天然晶体样品(NQ)和三种不同的经扫描的人造晶体样品(Toyo SQ-A)的导电性曲线(Log sigma_T与1/T的关系，其中sigma_T是导电性)。相应的激活能列于表2中

表2还说明天然晶体的激活能低于人造晶体的激活能，像Jain已经观察到的那样^[9]。这些差别可用以下关系式加以说明：

$$E = E_m + \beta E_A$$

式中， E_m 是一个自由的碱离子移动的激活能， E_A 是 $Al-M$ 离子对的结合能， β 为在人造晶体每单位数值的 $1/2$ 和1之间，其中缺陷的密度是

石英晶体中辐照引起的瞬时声损耗

D.R.Koehler, J.J.Martin

摘要 晶体振荡器受到脉冲电离辐照时,可能呈现出瞬时声损耗(Q^{-1} ,电阻)增大和瞬时频率偏移。虽然在未扫描石英中往往观察到瞬时电阻的增大,但在经过扫描处理的石英中也观察到电阻的变化和瞬时频率偏移。扫描材料的瞬时频率偏移是由于辐照使Al-OH中心转变成Al空穴中心和动态热效应所引起的。Al-OH转变过程的衰变是由于质子沿Z轴沟道反扩散而造成的。

有可能使振荡器停振的瞬时损耗的增大必然与未扫描材料中对替代铝起电荷补偿作用的碱离子运动有关。我们直接测量了人造晶体和天然晶体的瞬时声损耗。用未扫描的TOYO最优Q值晶体条制作了四块5MHz三次泛音AT切晶片。一块晶体是未扫描的,一块为锂扫描,一块为钠扫描,而另一块为氢扫描。然后将晶片装在陶瓷扁平壳内。Brazilian天然石英晶体为5MHz五次泛音晶体,安装在可以在110K—400K温度范围进行测量的可调低温箱内。用大功率电子聚束器(Sandia实验室的一种X射线闪光装置)的70nsX射线宽脉冲对晶体进行了辐照试验。典型脉冲的剂量为6000rad(si)。用一个呈对数衰减的系统大约每0.5秒对声损耗进行一次取样。在辐照脉冲之前几秒钟开始取样,并持续大约50秒。在辐

如此的小,以致可能出现附加的未结合的Al离子。在任何情况下, E_A 项对E都处于支配地位,所以 Li^+ 离子高于 Na^+ 离子的值并非意味着较大的(Na^+)离子能够比小的 Li^+ 离子更快地使晶体的空隙沟道向下移动。倒不如说由于 Li^+ 离子小,Al-Li的 E_A 值比Al-Na的 E_A 值更高是可能的。

五、结 论

Li^+ 和 Na^+ 离子对(I)介质损耗、辐照后的(I)介质损耗和(II)导电性的影响是大不相同的。这些特性中的第一种特性包括被束缚的Al-M离子对;这一研究证明两种碱离子的位置是大不相同的。第二种特性告诉我们至今还未能用其他方法揭示的在辐照过程中碱离子的情况。第三种特性就是用离子对离解所产生的自由 M^+ 离子进行控制,这包括移动能和结合能。在每一种特性中,了解 Li^+ 离子和 Na^+ 离子之间的差别都有助于我们更好地表征石英晶体的特性和了解产生频率不稳定的原因。

参考文献(略)

史济恒 译
谢蔚文 校

照脉冲之后，一般可立即观察到声损耗大约增大了四十倍。在氢扫描的晶体中未观察到瞬时损耗。

经过很快的起始瞬变后，在20至50秒时间间隔内，温度低于340K时，声损耗的增大呈 $t^{-1/2}$ 减小。温度较高时，起初呈 $t^{-1/2}$ 减小，然后，以较快速率呈 t^{-1} 减小。 $t^{-1/2}$ 关系是一维扩散的特征。经X射线脉冲辐照后一秒钟相对于温度的瞬时损耗曲线所显示的宽的本底，与人造的和天然样品晶体的很近似。这样宽的瞬时损耗很像碱金属沿Z轴沟道漂移所产生的弛豫损耗。预计这一运动的低激活能会与宽的损耗相一致。已在宽的本底的顶部观察到两个尖峰，一个是以未扫描人造样品晶体360K为中心，另一个是以碱扫描人造样品晶体380K为中心。在天然石英样品晶体中，当温度超过350K（在400K最高温度以上某处可能有一峰值）时，瞬时损耗迅速增大。这些瞬时峰值也许是瞬时捕获碱离子的不稳定缺陷所造成的。

一、引言

石英振荡器的晶体受到离子辐照作用时，常常呈现出瞬态和稳态频率，以及Q的改变^[1-8]。杂质引起的频率偏移起源于弹性模数的变化，这种变化是与用辐照改变点缺陷相关的。这就是在低于晶体工作温度的温度上声损耗最大的原因^[9]。在很纯的扫描晶体中，频率变化是由晶体谐振器的动态热效应和支架结构引起的^[6-8]。在接近晶体的工作温度时，Q值或晶体电阻的变化与辐照引起的声损耗峰有关^[11]。

生成态人造石英含有各种点缺陷^[10,11]。这些缺陷一般分为两类：（1）与填隙碱金属结合的替代铝 $Al-M^+$ ，（2）由质子构成的 OH^- 分子，这些分子被捕集在晶格中靠近 OH^- 同类缺陷的氧上。离子化辐照在晶体中产生与上述缺陷相互制约的流动电子和空穴。在200K以上的温度上，当某一空穴达到相邻的氧，然后沿Z轴沟道离开，直到它被捕集在无名位置上时，碱金属就从铝中逸出，同时也逸出由 OH^- 同类缺陷所形成的质子（在任何温度上），并捕集在靠近铝位置的氧上。因此，各 $Al-M^+$ 中心都变成 $Al-OH^-$ 和铝空穴中心的混合。在靠近50K时，经预辐照的 $Al-Na^+$ 中心使声损耗最大。上述辐照过程导致在200K以上的温度上峰值的偏移^[12]。这一过程产生了大的稳态频率偏移。King提出的电扩散法在工业上用来以形成 $Al-OH^-$ 中心的质子替代填隙碱金属离子。大量研究证明，用电扩散或扫描处理，大大地提高了振荡器的辐照强度。由于 $Al-M^+$ 中心在空气中经扫描处理而已经变成 $Al-OH^-$ 中心，因此大部分稳态频率偏移已被消除。

上述扫描石英受到离子化辐照脉冲作用时，瞬时频率偏移呈 $t^{-1/2}$ 减小。King和Sander^[1-3]尚未观察到扫描石英中电阻的变化，并指出瞬时频率效应是由Al中心引起的。辐照感应空穴使质子不再形成Al空穴中心的 $Al-OH^-$ 中心，这样的中心在25K、100K和135K^[2,15]上具有最大的声损耗，因此改变了弹性模数。质子沿Z轴沟道进行一维扩散，直到它达到能重新复合的Al格点为止。Sosin指出，呈 $t^{-1/2}$ 的关系是一维扩散的特点。

由于铝是由一个碱金属离子得到电荷补偿的，因此生成态人造石英和天然石英的瞬时响应特性更为复杂。除了瞬时频率偏移外，还观察到晶体电阻的增大（Q值降低）。这种电阻的增加是很大的，足以引起停振。辐照可以使 M^+ 离子处于上述铝格点位置。在晶体工

作温度上观察到的声损耗或电阻的增大看来是 M^+ 离子沿Z轴沟道漂移造成的。Hughes^[17]已经观察到未扫描石英经辐照脉冲作用后瞬时导电现象持续了若干秒钟。他认为这种导电现象是碱离子沿Z轴沟道运动的结果。Nowick和Jain^[18]最近也观察到未扫描石英中辐照引起的长时间导电现象,这可能是由于样品致冷在 0°C 以下而被“冻结”的缘故。因此由于这也是一维问题,可以预计瞬时损耗呈 $t^{-1/2}$ 关系。然而,据King和Sander^[1]报道,他们观察到更为复杂的衰落曲线。Hughe对辐照引起的瞬时导电的测量还未显示出简单的时间关系。

本文介绍用 Li^+ 、 Na^+ 和 H^+ 进行电扩散处理的一组晶体中辐照引起的瞬时声损耗(电阻)的研究情况。所有晶体都是用同一高质量人造石英棒制作的。还介绍了天然石英晶体的研究结果。大多数测量都是在280—400K范围内进行的,以便研究与温度的函数关系。曾在低温下进行了一些附加测量。

二、试验步骤

大多数测量都是用四个为一组的人造石英晶体和一对Brazilian天然石英晶体进行的。四块直径为14mm的5MHz三次泛音AT切晶片是从一未扫描的Toyo最优Q石英棒切取的。俄克拉何马州大学对这一未扫描石英棒的研究表明,该石英棒含有约10ppm的铝和相当少的有关H的缺陷^[19]。采用Martin等介绍的电扩散处理方法^[20]对一块晶片进行锂扫描,一块进行钠扫描,而另一块进行氢扫描。剩下的一块晶片不进行扫描处理。安装在陶瓷扁平盒中后,这些晶体的命名为:未扫描5S40,氢扫描5S38,锂扫描5S37和钠扫描5S39。Brazilian天然石英晶体是定名为266和474的5.12MHz五次泛音晶体。分别对经过氢和锂扫描处理的5MHz五次泛音晶片PQ—ER6和PQ—ER9进行了一些附加测量。这些晶片是用俄克拉何马州大学定名为PQ—E的Sawyer优质Q晶体棒制作的。

曾将几对晶体垂直地安装在一可变低温箱的铜指形冷冻器上。此低温箱允许在110K—400K温度范围内进行测量。然后用大功率电子聚束器(REBA,在Sandia国家实验室的一种闪光X射线装置)射出的70ns宽的X射线脉冲在要求的温度上对晶体进行辐照。每个脉冲的辐照剂量均用一TLD剂量计测量,该剂量计分接在低温箱的铝片辐照窗上。典型脉冲的剂量为6000rad(硅)。晶体谐振器的实际剂量将比剂量计记录稍小一点,因为X射线通过了低温箱的辐照窗和零件。

用一计算机控制的对数衰减系统推导出了声损耗(Q^{-1})与每个辐照脉冲的时间关系。每一晶体都被激励在其串联谐振频率上约40ms,然后就自由衰减。这样就可以用一个超外差接收机对晶体信号加以放大和检波。衰减时间是用检波器呈指数衰减的输出信号来控制定时器进行测量的。计算机在两个晶体之间来回地接通或断开系统,使得能够用每个辐照脉冲测量两个样品的 Q^{-1} 与时间的关系。大约每0.5秒对每个晶体取样一次。在辐照脉冲之前开始取样几秒钟,然后在该脉冲之后连续取样到大约50秒钟。由于大功率电子聚束器(REBA)与测量时间无关,因此在大部份运行期间辐照脉冲的 t_0 误差为0.05—0.1秒钟。对经过钠扫描和氢扫描的成对样品的试验误差约为0.1—0.15秒钟。

三、结果和讨论

图1所示为用TOYO最优Q石英制作的未扫描和经过氢扫描的晶体的声损耗与“真

实”时间的关系。辐照脉冲发生在图1所示 t_0 时刻。与King和Sander^[1]的意见一致，在氢扫描晶体中未观察到瞬时损耗的变化。在280K—400K温度范围内，未扫描（5S40）、锂扫描（5S37）、钠扫描（5S39）和氢扫描（5S38）晶体的瞬时声损耗是随温度而变的。呈 $t^{-1/2}$ 关系是一维扩散的二阶动力学特征^[16]。King和Sander曾观察到瞬时频率偏移呈多阶 $t^{-1/2}$ 减小。由于瞬时声损耗包含有碱离子沿Z轴沟道的漂移， $t^{-1/2}$ 的关系看来是有道理的。然而，正如图2的389.8K曲线所示，情况要更复杂一些，因为在这种情况下声损耗的增加更接近于呈 t^{-1} 衰减。在图2中示出了未扫描晶体（5S40）每单位剂量损耗的增大与时间的关系。305.7K曲线开始比 $t^{-1/2}$ 稍快，而389.8K曲线在较长时间内衰减得比 $t^{-1/2}$ 更快。人造晶体瞬时损耗的时间关系可以归纳如下：在低温时（ $T < 340\text{K}$ ），它们大致遵循 $t^{-1/2}$ 曲线，在高温时， t^{-1} 关系变得很明显，而在最高温度时，几乎全呈 t^{-1} 减小。

图3所示为在309.1K和395.0K上天然石英晶体经脉冲辐照后每单位剂量声损耗的增大与时间的关系。395K曲线遵循 $t^{-1/2}$ 关系约10秒钟，然后偏移 to 接近于 t^{-1} 关系。第266号天然石英晶体也观察到相似特性。对天然石英晶体，在温度超过340—350K时，较快（约 t^{-1} ）的时间关系就开始出现。然而，这种较快的时间关系并不支配整个曲线，因为它仅在衰变较慢的20秒钟以后才显示出来。

分别对装在单独盒中的锂扫描和氢扫描晶片PQ—ER9和PQ—ER6在低温下进行了几次测量。大功率电子束器起动时产生的机械振动引起晶片对某一辐照脉冲的反射，从而

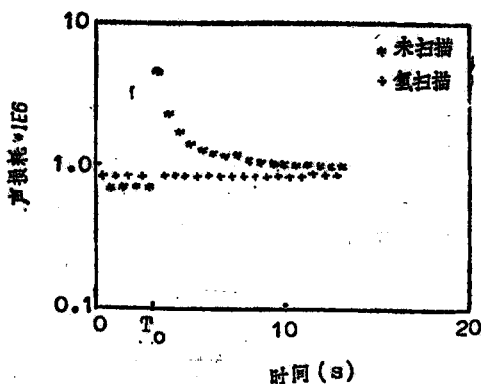


图1 未扫描人造石英谐振器辐照引起的瞬时声损耗

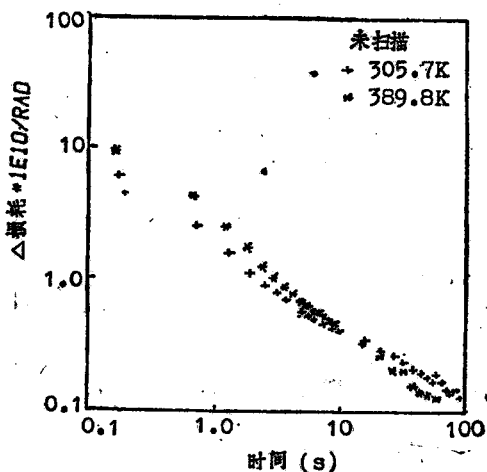


图2 未扫描晶体每单位剂量的瞬时损耗的增加。仅在时间较长时，在305.7K观察到 $t^{1/2}$ 的关系。高温下降更接近 t^{-1}

造成数据的损失。然而在200K以下温度上，锂扫描晶片中的瞬时声损耗消失。在低于200K时，不再从铝位置释放出碱金属离子^[10,12]。在低于150K时，在氢扫描晶片中观察到了一很小的长时间的瞬时损耗。因此，损耗可能是 $\text{Al}-\text{OH}^-$ 中心变成Al空穴中心和填隙 H^0 原子所造成的。Al空穴中心是造成在25K、100K和135K声损耗最大的原因^[2,15]。在大约120K左右， H^0 原子在5分钟内退火^[21]。

图4为未扫描的和经钠扫描的人造晶体谐振器受到脉冲辐照后一秒钟内每单位剂量声