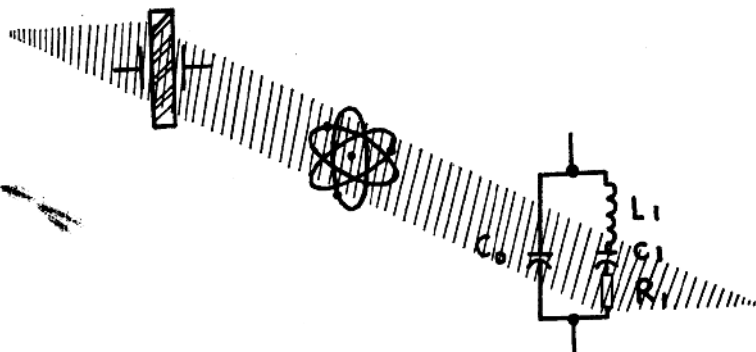


压电晶体及其应用

美国第 32 届频率控制年会论文选集

《压电晶体技术》编辑部主编



1:32

本

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 32nd Annual Symposium on Frequency Control 1978”是关于频率控制和精密计时领域内世界上唯一的学术讨论会，每年召开一次，出版论文集一册。其内容涉及很广。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。

论文集比较集中的反映了该领域内的最新成果和进展，很有参考价值。我们曾编译出版了第 28、29 和 30 届频率年会，由全国新华书店发行。1982 年《压电晶体及其应用》一书获得了电子工业部科技情报成果一等奖。

为满足广大读者需要，我们从 32 届频率年会论文集中选取了部分文章编译出版，供读者学习参考。

参加译校工作的单位有：国营北川无线电器材厂、天津实验工厂、国营晨星无线电器材厂、电子工业部一〇一〇所、电子工业部一〇二七所、航天部计量站、邮电部第一研究所、电子工业部一九一九所。

由于水平有限，谬误之处，望读者批评指正。

《压电晶体技术》编辑部

一九八三年三月

目 录

人造石英

用红外吸收测定人造石英的性能	1
----------------	---

石英谐振器

稳态辐照对精密石英谐振器的影响	8
AT 切晶体有限元分析	19
石英晶体元件金属封装的基本研究	28
在矩形 AT 切谐振器中的能陷耦合模	33
4.19MHz 倒角的小型长方形 AT 切石英谐振器	40
用以改进晶片上镀膜均匀性的简易装置	53
双旋转石英片切角的角度测量	58
全自动压电晶体测角计 (晶体自动分类机)	66

晶体滤波器

采用罗得斯特移函数的多片晶体滤波器	71
晶体滤波器 AM-PM 转换测量	79

声表面波器件及其应用

深度腐蚀的表面声波 (SAW) 谐振器中改进的长期老化	86
具有抛物线状温度系数的晶体温度补偿	90

石英晶体测量

用零相位 π 形网络测量压电石英的负载谐振特性	99
-----------------------------	----

晶体振荡器

湿度和应力补偿晶体的双模运用	108
具有差动限幅器的超稳定低噪声 100MHz 晶体振荡器的数学分析和设计及其在频率标准中应用的可能性	116
信号源自身相位噪声测量技术	129
高稳定的振荡器系统	134

用红外吸收测定人造石英的性能

摘要 研究了几年来从12个供应者得到的一些石英样品,发现氢是主要杂质。经红外测量表明由于氢在3585、3500、3410和3200 cm^{-1} 处造成的吸收之间有线形关系。鉴于内在的考虑及采用每个吸收峰的实际问题,提出采用3410 cm^{-1} 处的吸收较好,并提出了样品Q值和相应的消光系数之间有简单的倒数关系。

在一块晶体中不同部位红外Q值的测量表明,只有在Z方向测量样品的位置改变时才产生明显地变化。当平均Q值下降时,这种变化增大。同样,从同一炉晶体的平均Q值进行比较表明均存在偏差;这炉平均值增高与另一炉平均值下降。同时表明位错密度与Q值之间存在倒数关系。

引言

石英晶体的机电Q对不同的应用都是一种有效地适用指南。因为高Q材料必须生长很慢^[1,2],由于价格昂贵不应使用在不必要的地方,Q值的直接测量很难做到,因此需要有一种简单的间接测试方法。多德和弗雷泽^[3]曾指出机电Q和红外吸收之间有很好的相线性,而且现在这种方法在此领域内已被大多数工作者所采用。索耶尔^[6]指出其关系服从下式

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} + A\alpha + B\alpha^2 \quad (1)$$

式中 α 为消光系数;严格说, α 的定义为光透过一块两面平行厚度为 t 的样品的相对强度。厚度 t 为:

$$t = \frac{(1-R)^2 10^{-at}}{1-R^2 10^{-2at}} \quad (2)$$

式中 R 是样品表面的反射系数,并考虑到多次固有反射的效应,对于在近红外区域的石英, R 为4%左右,以致 $R^2 10^{-2at}$ 项具有小于 2×10^{-2} 的最大值,因此可以忽略。然而对 α 的可靠评价还需要测量不同厚度的样品。利亚斯等人^[5]和其他一些作者^[6-10]都曾在两个波数上进行过比较测量,其中之一经挑选有可忽略的吸收,但作为主频率基本上具有相同的反射系数。因此

$$\alpha = [\log_{10}(T_{ref}/T_s)]/t \quad (3)$$

式中 T_{ref} 是在参考波数时(一般为3800或3900 cm^{-1})的透过强度, T_s 是在主波数时的透过强度。表1摘要的列出了在文献中方程(1)系数项的数据。利亚斯等人^[5]给出了有关

表1 方程 $10^6/Q = 10/Q_0 + A\alpha + B\alpha^2$ 里的系数

作者	频率 ν (cm^{-1})	$Q_0 \times 10^{-6}$	A (cm)	B (cm^2)
多德和弗雷泽	3500	3.51	7.63	-0.45
索耶尔	3500	8.77	7.47	-0.59
利亚斯等人	3500	5.5	6.83	—
东洋	3585	5.95	7.44	0.04

α 和 OH 含量的数据。在 3500cm^{-1} 时他们发现 $\alpha = 1\text{cm}^{-1}$ 相当于 $4800\text{ppm}\cdot\text{H}$ (相对于硅的测量), 索耶尔^[6] 提出每 cm^{-1} 为 6000ppm 的值。

本文比较了对 OH 的存在很敏感的不同的波数下所获得的结果, 并指出由于与 OH 含量无关的有限吸收, 而有很显著地效果。仪器参数 (分辨率和偏振化) 可以明显地改变获得的结果。由所得到的结果还表明, 在一块晶体内及同一炉内不同晶体之间 Q 值的变化均因 Q 值下降而增加, 看来在 Q 值与位错密度之间有一倒数关系。

实验

样品切自在六年期间由 12 个供应者所提供的在 Y 棒或 Y 片种籽上生长的晶体 (美国 3 块, 欧洲 4 块, 日本 2 块, 俄国、中国和南美各一块)。从每个供应者我们都尽可能得到很多等级的材料, 因此样品有代表性的选择出由不同原料在生长参数的合理范围内生长出的材料。表 2 列出了所发现的杂质含量, 并表明在原子基数上的氢总是主要杂质。看到的另一明显趋势是高 Q 晶体所有的杂质都低于低 Q 晶体 (上部四分之一的数据是 Q 值在 1×10^5 左右的晶体类型, 而下部四分之一的数据是 Q 值为 2×10^6 的样品类型)。也注意到矿化剂对碳含量的影响。

表 2 在石英样品中发现的杂质 (相对硅的百万分之一原子)

元 素	四分之一以下	中 间 值	四分之一以上
H*	100	400	900
Li**	2	20	30
C*	6	12	20
Na**	1	3	10
Al	1	3	10
S	0.6	1	2
F	0.5	1	2
Cl	0.5	1	1
Ca	0.3	0.5	0.6
K**	0.1	0.3	0.6
Br	0.1	0.1	0.15
Zn	0.1	0.1	0.1
Fe	<0.03	0.1	0.3
Co	0.03	0.06	0.1

除这里表明的资料外, 这些数据均从固体源质谱仪获得。

* 由红外测定的。

+ 由火焰光度计测定的。

• 以氢氧化钙为介质的生长中间值为 8 ppm, 以碳酸盐为介质的生长中间值为 50 ppm。

•• 火焰光度计的结果指出, 这些值可能大大低于 2 的系数。

红外测试样品采用具有 X 轴和 Z 轴片子, 辐照是平行于 Y 轴传播的。这些样品用赛托恩 (Syton) 抛光剂抛光, 而对某些样品我们使用赛艾奥格 (Cerioug) 抛光。如果这些样品都在赛托恩上再抛光, 经光学上的检查没有明显的差别, 但双晶体反射形貌表明经赛艾奥格抛光后的样品尚遗留某些表面应力。

测量是在室温 ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) 下进行的, 通常使用 Perkin-Elmer 337 型双光束分光光度计。光束直径被限制在 5 mm, 由于使用反射光学系统辐射被偏振了, 因此电矢量的 70%

位于水平面上。我们测量了以光轴成水平和垂直方向的晶体，并导出相应的 $\alpha_{//}$ 和 $\alpha_{\perp}$ 值，后面进行了讨论。符号 α 是用来表示这些测量的平均值。同样 T 的含意是表示两种透过强度的平均值。用三种别的光光度计在同样数样品上进行的测量，和我们的结果进行的比较表明，在一般情况下 T 值一致在 $\pm 0.5\%$ 之内，其结果重复性约为 0.2% 。因此我们认为我们测量的 αl 的积（方程 3）精确到 ± 0.005 ，即对于 10mm 厚的样品我们可以测量出 α 到 $\pm 0.005\text{cm}^{-1}$ ，不过 α_{3585} 的测量除外。我们发现对于这个参数，仪器的分辨率是很重要的，用 4cm^{-1} 左右分辨率的另一些分光光度计和我们得出的结果一样，但用分辨较好的仪器（小于 1.5cm^{-1} ）得出的数值平均高出 15% ，因此对于这种系列仪器分辨率是重要的。另一些作者也发现了同样的影响，因此由于分辨率的变化在参考文献 9 和 10 中校正曲线的差为系数 2。

我们测量的片子厚度在 $1\sim 20\text{mm}$ 之间，但去掉了厚度小于 7mm 片子的数据，除非为了绝对吸收的测量，我们还去掉了经反射形貌表现有高度应力的晶体的测量数据。这些晶体可能具有的 $\alpha_{//}:\alpha_{\perp}$ 值完全不同平均值如表 3。

注意力集中在 Z 生长区，在下一节讨论的只有这些结果，在 +X 区域的 α 值通常比 Z 区域大，这想必希望来自较大的分离系数（对于这一讨论见参考文献 11）。

结果与讨论

图 1 表明一块典型样品光谱透率的一般特征，这两条曲线是在同一面积上，但是上面的曲线为 $T_{\perp}$ 下面的曲线为 $T_{//}$ 。凯兹^[12]也观察到对偏振光有类似的灵敏度。他在 78K 温度与 100% 偏振时得到的结果比我们在 300K 与 70% 偏振时得到的结果有较大的比例，见表 3，这表明偏振影响可能是很大的。

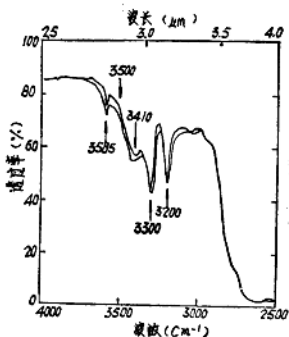


图 1 一块 20mm 厚样品的光谱透率，上面的曲线是电矢量的主要部分平行 Z 得到的结果，下面的是用围绕 Y 轴旋转 90° 的样品得到的结果。

表 3 偏振效应： $\alpha_{//}/\alpha_{\perp}$ 比值

波 数	平均和标准偏差
3585	1.16 ± 0.10
3500	1.15 ± 0.12
3410	1.08 ± 0.06
3300	1.06 ± 0.05
3200	1.05 ± 0.06

这里表现出 $\alpha_{//}/\alpha_{\perp}$ 随 α 增大的趋势，因为对 3585cm^{-1} 来说平均值对 $\alpha \approx 0.06\text{cm}^{-1}$ 大约为 1.05 ，而对于 $\alpha \approx 0.12\text{cm}^{-1}$ 大约为 1.25 ，这种效应可能是由于应变引起的。不均匀性增加使 Q 降低（见图 6），注意，每 ppm 氢使晶格常数都增加 $1 \times 10^{-6}\text{\AA}$ 左右。

很多作者都采用 3500cm^{-1} 吸收作为晶体质量的测定，凯兹^[12]指出在近红外吸收的很大一部分是由于氢引起的。因此在 3517 、 3510 和 3485cm^{-1} 的谱线仅与氢有关，而 3513 、

3510 和 3500 cm^{-1} 谱线是分别与氢和Na, Li 和 Ag 有关。图 1 表明吸收随此范围内的波数急骤变化。一般波数每变化 1cm^{-1} α 变化 1%, 极少数光谱仪的重复性精度大于数 cm^{-1} , 即采用这一吸收可能引起的误差只有百分之几。因为希望有一自定位线, 但是在上一节已表明在 3585 cm^{-1} 的谱线那么窄, 使所得结果在很大程度上取决于仪器的分辨率。凯兹^[12]指出这谱线是仅与H或H+K有关, 在 3410、3300 和 3200 cm^{-1} 处吸收同样是与氢有关。可能有些成分与氢加Na、Ag、Li和Cu有关。凯兹^[12]还指出, 在 3396、3300、3220 和 2204 cm^{-1} 处有晶格吸收, 而且这些吸收的半宽度一般为 20 cm^{-1} , 因而能看到结合的H与晶格效应。然而在3410、3300 和 3200 cm^{-1} 的谱线容易定位, 而在 3410 的谱线很宽, 所以也容易定位, 可以用任意一种分光光度计测量。

图 2 给出了用已发表的数据^[1,13]对比了 α_{3410} 与 α_{3500} 的数据, 似乎与氢含量成线性比例关系 (α_{3396} 值与OH含量同样成线性关系^[13])。分布在图 2 上的平均数据约为谱线的 $\pm 7\%$ 左右。

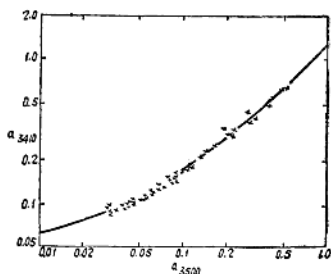


图 2 α_{3410} 与 α_{3500} 的比较

$$\alpha_{3410} = 0.050 + 1.25\alpha_{3500} \quad (4)$$

对于实验误差的基准来说这种数据的分布是所希望的。同样我们发现展宽 $\pm 8\%$ 别的相对消光系数 (方程 3) 可以通过下式得到

$$\alpha_{3300} = 0.125 + 0.80\alpha_{3500} \quad (5)$$

和

$$\alpha_{3200} = 0.110 + 0.60\alpha_{3500} \quad (6)$$

我们测量出的 $\alpha_{3500} \pm \alpha_{3500}$ 其平均值为 1.03 ± 0.08 , 可能这一比值少许依赖于 α 。我们发现 $\alpha < 0.1\text{cm}^{-1}$ 比值为 0.97 ± 0.05 , 而 $\alpha > 0.1\text{cm}^{-1}$ 时比值为 1.07 ± 0.05 。这种差异很可能是由早已讨论过的分辨率的影响。在所有例子里, 不精确的引证都是数据点的分散, 在平均值中不精确是极少的。

在一般情况下, 我们的资料表明任何一块无应变样品在 4000 到 3760 cm^{-1} 范围内透过的变化很小 (在此范围内严重应变样品表现了重复性的变化)。因此我们观察到 T 值随厚度的变化从 83% 到 94%。图 3 曲线是平均值作为样品厚度的函数。在这个图上线的斜率指明在此波数范围内固有的消光系数为 0.025 ± 0.002 。凯兹^[12]认为可能有晶格吸收, 如果是这种情况, 那么相对消光系数 (方程 3) 将小于绝对消光系数 (方程 2), 而且由相对值转换到绝对值我们必须加 0.025cm^{-1} 。这样, 方程 (4) 到 (6) 变为

$$\alpha_{3400} = 0.044 + 1.25\alpha_{3500} \quad (7)$$

$$\alpha_{3300} = 0.130 + 0.80\alpha_{3500} \quad (8)$$

$$\alpha_{3200} = 0.120 + 0.60\alpha_{3500} \quad (9)$$

因此在这些频率下固有的晶格吸收相当于 0.44、0.120 和 0.110 cm^{-1} 的绝对消光系数。为

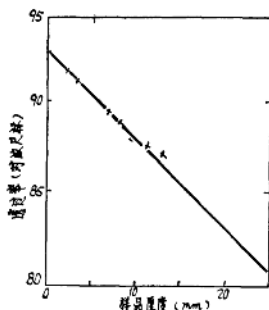


图3 在3800到3900 cm^{-1} 范围内平均速率与样品厚度的函数关系

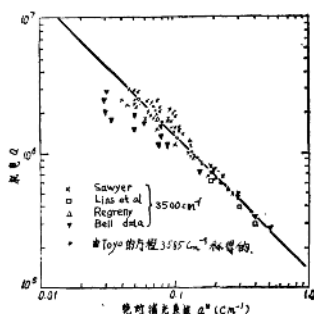


图4 已发表过的Q与 α^* 的函数关系

了得到与OH所对应的消光系数。从比较来说我们必须使这些吸收及其固有吸收均在参考频率下，因此我们在3500和3585 cm^{-1} 时加0.025 cm^{-1} 而在3410、3300和3200 cm^{-1} 时分别减去0.019、0.105和0.095 cm^{-1} 。经这样处理过的值以 α^* 表示。

图4为用已公布的资料绘出的Q对 α^* 的曲线，可以看到对3500 cm^{-1} 来说其数据相当于下式

$$Q = C \times 10^5 / \alpha_{3500}^* \quad (10)$$

式中 $C=1.35$ ，分散的点可能发生于试验误差。东洋（ToYo）对于3585 cm^{-1} 数据似乎是用同样的方程表示的，但从我们的测量我们希望 $C_{3585}=1.39$ ，或者用一种分辨率比1.5 cm^{-1} 好一些的分光光度计， C_{3585} 能达到1.60。同样在别的波数时，我们由方程(7)到(9)导出的C值为 $C_{3410}=1.69$ ， $C_{3300}=1.08$ 和 $C_{3200}=0.81$ 。在实际应用上，只有3410 cm^{-1} 处的吸收具有明显地优越性，因此我们建议采用此线，其关系为

$$= 1.69 \times 10^5 / \alpha_{3410}^* \quad (11)$$

看来很少疑问的是方程(10)或(11)至少可以相同的信任程度用来如表1中的任何一种关系那样。

现在我们测量的特征技术仍有取样问题：Q值的一次测量不能表明一块晶体，而对一块晶体的测量不能确定同时、同一斧中生长晶体的特征。首先我们注意到一块晶体里的变化，我们发现在X方向移动光束 α 没有多大改变，亚晶界除外（图5）。这样的部位将得到大的偏振效果： $\alpha_{//}:\alpha_{\perp}$ 比为1.5甚至于2的比值。同样地，如果我们测量相同晶体的另一片，而且我们的测量距籽晶相同的距离，对于Q为 1.0×10^6 其变化仅仅大到15%，对于Q为 1.5×10^6 变化为10%，对于Q为 2.5×10^6 变化大概为5%。然而当光束平行于Z轴移动时，便出现了很大的变化。图6表明通过在Z方向移动直径为5mm的光束5mm所得到的平均变化 $\Delta\alpha^*$ 。向外移动时使 α 值减少一个 $\Delta\alpha^*$ 量。此图给出 $\Delta\alpha^*$ 的平均值作为 α^* 两次测量平均值的函数。对大多数用途来说 $\Delta\alpha^*$ 和 α^* 值足够鉴定晶体的质量，如果我们现



图5 双反射X-射线照片, 说明在B区域里的一种“亚边界”

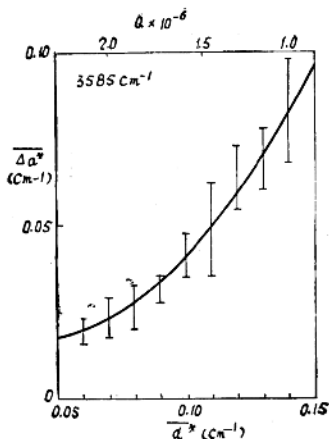


图6 在Z轴方向光束移动5 mm时, α^* 的变化与 α^* 平均值的函数关系

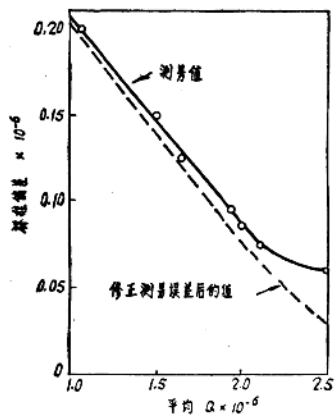


图7 每护Q值的标准偏差与不同平均Q值的曲线

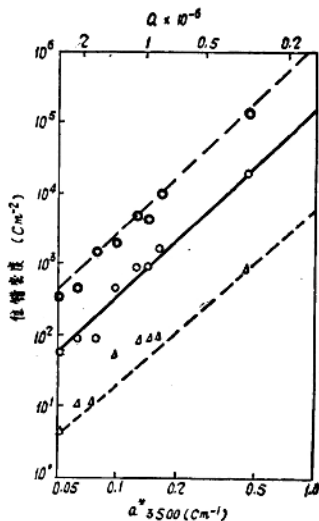


图8 位错密度与 α^* 的关系, 实线是中间值, 虚线代表观察到的最大值和最小值

在研究由 $\bar{\alpha}^*$ 导出的一炉内 Q 的变化, 我们获得在图 7 上的关系。对各炉用相同的平均 Q 得到的值是想像不到的恒定。标准偏差的标准误差只有 20% 左右, 因此我们可以用图 7 对一炉比较小的晶体样品进行测量以获得可信任的范围。

因为我们有已知 Q 值晶体样品的形貌图, 因此我们可以得出图 8 上的位错密度与 Q 的关系曲线, 这个图上的数据是在对比 8~12 个样品中获得的, 白圈是中间值, 粗黑圈和三角分别表示最大值和最小值, 因此看出 Q 值的特性也限定了位错密度的可能范围。

格里格斯^[14]提出的模型, 推出了位错密度和 Q 或 α 值之间的关系。他指出, 位错是被一种 OH 离子云所包围, 艾恩修和阿什贝^[15]提出位错移动必须有 OH 离子 (位错的产生需要有位错的移动)。

结论

本文表明红外测量可以用来表征石英特征。为了获得合理地精度, 必须研究相当厚的样品; 测量高 Q 的样品必须使用 10mm 或更厚一些的样品, 必须拿偏振效应和固有的吸收来说明。如果处理得正确, 则可从简单的倒数关系给出 Q 值。更明确地建议, 用不同的仪器需要获得一致的结果时, 应该采用 3410cm^{-1} 处吸收。此波数的吸收有下列优点:

- (a) 对 OH 浓度表现出最大的灵敏度。
- (b) 谱线容易固定。
- (c) 谱线很宽因此对分辨率或仪器的校正来说都没有困难。
- (d) 对于所考虑到任一条曲线, 由于 OH 的原因要将相对消光系数转换为绝对消光系数的修正值都是最小的。

- (e) 偏振效应是很小的。

相对晶体的位置, 测量必须多于一个部位, 如果所有这些因素都拿来进入计算, 那么通过有关的少数试样的测量可以表征一炉的特征。偏振效应可以用于测定应变晶体。 Q 的测量, 能确定位错密度的范围。

参考文献 (略)

稳态辐照对精密石英谐振器的影响*

摘要 本文评价了辐照对5MHz、5次泛音，AT切和SC切谐振器的影响。比较了材料变化，电清洗程序，和谐振器的制造工艺。测量了辐照所引起的振荡器频率的变化，并把稳态频移确定为从200拉德到1兆拉德累积电子剂量的函数。在4~420K之间测得了辐照前和辐照后谐振器的声损耗。所研究的材料，在工作温度下，都可制成Q大于 2.2×10^6 的谐振器，而由辐照引起的频移，却表现出极大差别。在累积剂量超过10千拉德时，对于经过电清洗的石英谐振器可以发现有两种类型的辐照响应。当剂量接近1兆拉德时这两类辐照响应的稳态频移相差一个数量级。频移大的那一类响应在50~70K之间表现为一个小的但能引起声损耗减少的辐照。由同一根石英棒制造的谐振器表现出类似的辐照响应。

关键词：

石英，石英谐振器，电扩散，电清洗，声损耗，振荡器，辐射影响，老化。

前言

在本文中，讨论了辐照对高精密晶体谐振器和振荡器的影响。以前的一些研究表明，可以通过适当的设计和对每个系统所规定的元件选择程序，把辐照对振荡器电性能和炉控的影响减到最小。假定谐振器的装配结构，封装形式和工业加工不同，基本上不影响辐照下器件的性能。因此，高精密振荡器的耐辐照问题被简化为石英材料的选择和处理。与此同时，这些研究揭示了辐照影响的复杂性，并指出了一些不一致性和不能重复的结果。

已发表的许多文章证明，谐振器声损耗中的特性峰，作为温度函数 $Q^{-1}(T)$ 与石英中的杂质和缺陷有关。这些发现，Fraser已作过评论。损耗峰可用来表征生长、电清洗（电扩散）和谐振器制造的过程，并且常常通过辐照加以改进。

近几年来，石英技术已达到高质量合成材料市面上可以买到，且能满足大多数工业和军事要求的程度。军事技术指标包括：空间辐照影响、在敌对核环境中系统运转、长寿命、高可靠性、低老化率、抗冲击和抗震。其他的军事指标，要求快速预热，在极高的加速度下工作和战场部署。与较高质量材料发展的同时，军事装备的技术指标变得更加严格。而材料的质量也超过民用范围的要求。在某些军事应用方面，就像在卫星上使用的石英谐振器一样严格。因此，确定晶体突出的生长，加工处理，器件制造，和研究辐照引起频率变化用的系统工作准则，以及用于军事系统的时间标准都具有新的推动。

为了保证大批生产具备一致的，可再生产的，高质量的石英产品来满足这些严格的军事要求，我们制定了一项计划，以便测定、提供资料和鉴定石英晶体的生长，电清洗和对器件辐照响应的影响比较大的谐振器制造参数。本文中我们总结了振荡器受辐照的结果，

* 图中术语“扫描”、“扫掠”及“电清洗”译法不一，应均改为“电清洗”较为确切——编者。

并描述了作为本计划一部分的第一批15~20个谐振器的声耗谱。为了弄清楚这些数据与石英生长、晶体电清洗以及谐振器的制造工艺上可能存在的相互关系，我们追踪了每个谐振器的来历包括高压釜、电清洗试验和谐振器的制造序号。本文所强调的对辐照前和辐照后 $Q^{-1}(T)$ 的测定作为材料特性技术是有价值的，也可以阐明有关造成可观察到的辐照引起频移的机理。

材料和谐振器

在这篇论文中，报导了市场上可以买到的高 Q^* 和电子级人造石英的结果。比较了用 Na_2CO_3 和 NaOH 溶液的，用天然的和人工原料作培养基的以及掺锂或不掺锂生长的石英晶体。电子级材料是从BLiley电气公司和Motorole公司得到的。高 Q 型石英晶体是由Sawyer公司生长的，这种晶体是以 Na_2CO_3 为溶液采用人工培养基掺锂生长的。

为使材料在辐照环境中，有良好的性能，必须对人工培育的石英材料进行电清洗。电清洗过程的细节，如电极材料和应用、环境、温度、电场强度，和持续时间都没有达到最佳条件。文中我们报导了如下电清洗处理的资料

来源	说明
SARP	I
Bliley	J. C. King专利
Sandia实验室	空气中电清洗
	真空中电清洗
RADC/ES	惰性气体环境中

由SARP和Bliley方法电清洗的材料市场上可以买到。SARP I 工艺规程最近已由SARP I 工艺规程所代替。在以前的文章中，对RADC/ES I 工艺规程已经作过简述。为比较起见，我们还测试了由同一高压釜同一次试验中生长的晶体或者同一块晶体中未经电清洗的材料。从这些生长和经过电清洗的晶体品种中，Bliley电气公司和频率电子公司(FEI)制造了高精度的5 MHz、五次泛音，AT切纯Z-生长的石英谐振器。这两家制造商的制造工艺，在某些方面有所不同，而这些不同在辐射环境下可能影响器件的性能。两种类型的谐振器，广泛地用在带恒温槽的高精密晶振中。少数的谐振器工作在5.115MHz。我们还测试了天然石英制造的一个5 MHz五次泛音SC切谐振器。

下表归纳了本文中报导的AT切谐振器的来历

SARP高Q材料:

谐振器:

系列/号	B	E	F	24334	24343	I	G
来源	FEI	FEI	FEI	...bliley...		FEI	FEI
生长:							
高压釜	A6	A14	A14	A14	A6	A14	D14
试验序号	24	27	27	23	21	27	45
晶体	—	α	μ	—	—	β	39
电清洗:							
来源	SARP	Sandia	SARP	SARP	—	—	

工艺 I 空气、真空 I I — —

次数/棒号 A41 — — — C7C 35d —

电子级材料:

谐振器:

系列/号 25565 25566 J

来源 Bliley Bliley FEL

生长:

来源 Bliley Bliley Motorola

高压釜 A12 A2 176

试验序号 35 33 16

生长液 Na_2CO_3 Na_2CO_3 NaOH

培养基 天然的 人工培养的 天然的

添加剂 未掺杂的 掺锂的 掺锂的

晶体 QNU-1 QCL-1 MH1

电清洗:

来源 Bliley Bliley RADC/ES

实验程序

谐振器测试, $Q^{-1}(T)$

$Q^{-1}(T)$ 是由在 4.5 到 420K 的温度范围测量串联谐振电阻 R_1 作为 T 的函数而得到的。在室温下测定了晶体等效电路中串联分支的参数 C_1 和 L_1 , 并认为与温度 T 无关。测量装置的方块图如图 1 所示。温度在 300K 以上时, 四个谐振器是放在铅块中, 然后放在电炉里, 而 R_1 是在稳定的 T 下, 以 2K 或小于 2K 的间隔测量。温度在 300K 以下时, 把一只谐振器放置在 Janes 温度可变的杜瓦瓶中, 以每分钟约 1K 的速率降温进行测量。我们估计 T 的误差在变化过程中为 $\pm 7\text{K}$, 而在稳态工作中为 $\pm 2\text{K}$ 。该电路是用一系列的替代电阻 R_n 标定。杜瓦瓶中的长引线引起的引线电感需要通过一个和 R_n 串联的可变电容器进行补偿并进行校正。估计 R_1 的相对误差为 $\pm 10\%$ 。经过测试的高质量石英谐振器辐照前, 或辐照后的 $Q^{-1}(T)$ 曲线, 在大部分温度范围内, 与所列举的误差范围相符。为了揭示出

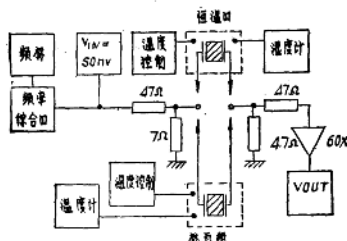


图1 Q 值测量系统的方块图。输出电压的噪声电平为 0.015mV 。

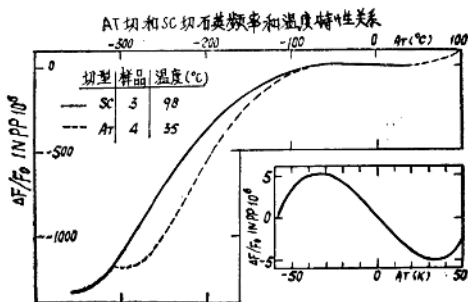


图2 AT切和SC切石英振荡器的频率温度特性曲线: $\Delta F = F - F_0$,
 $F_0 = 5\text{MHz}$, $\Delta T = T - T_0$, T_0 = 拐点温度。

弱辐照在有限的温度间隔内所引起的Q值的变化,许多图中所示出的重叠曲线偏移到最大重合。

图2表示AT切和SC切石英振荡频率变化和温度变化的关系曲线。对这些特殊的谐振器来讲,这两条曲线在两个转折点之间重合,但在低温区,彼此是不同的。被测的AT切晶体的上转折点随着 θ 角的不同在62和85°C之间变化

振荡器的辐照实验

我们采用频率电子公司2037B型恒温控制晶振作为谐振器试验用振荡器。改造了内槽结构,使准直的电子辐照垂直地照在石英片上,而使其他的振荡器和温控元件受到最少的照射量。振荡器用一块挡板屏蔽,而电子束通过2.7厘米直径的孔打到谐振器上。在RADCE/ES直线加速器装置上,用10兆电子伏特能量电子,4.5微秒的脉冲宽度、500毫安的束流和每秒20次最大脉冲速率,对振荡器进行了照射。我们也在IRT公司的Linac装置上用30兆电子伏特电子照射并得到了类似的结果。

把振荡器安放在距加速器窗口不同距离的位置上,就可获得所需要的剂量。一个硅剂量仪安装在恒温槽内谐振器的前面^[14],而石英片的剂量是由一个安装在空的谐振器盒子内的同样的剂量仪测得的。石英片上最大一次剂量是5000拉德。每个谐振器受到200拉德的1兆拉德的累积剂量辐照,剂量的精确度在 $\pm 15\%$ 以内。

图3示出振荡器的频率和振幅测量系统的方块图。在每次照射之后,用从1毫秒到100秒的采样时间连续对振荡器频率进行测量。然后测量继续进行到测定稳态频率所需的时间。根据采用大约1KHz束频的系统噪声相对频率的起伏,是由 $1.6 \times 10^{-13}/\tau$ 产生的, τ 为采样时间(单位为秒)。一个带照像机的示波器是用来记录辐照时振荡器的输出电压。此外,内槽和外槽的电源是连续监控的。

以阿伦方差表征的振荡器频率稳定度,在辐照前,辐照后,以典型的闪变本底电平,1秒采样时间内测量,其范围在1.5和 3×10^{-12} 之间。我们观察到在辐照前和辐照后的值之间没有差别。我们还记录了辐照前20到30天和辐照后30到60天之间的频率漂移。对

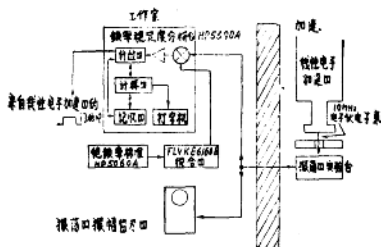


图3 振荡器频率和加速测量系统的方框图，用于电子组照实验。

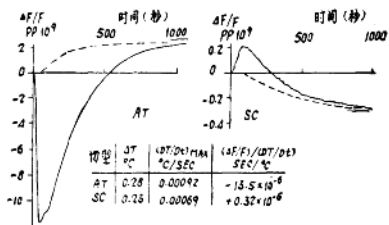


图4 对于给定的振荡器温度升高，AT切和SC切石英谐振器的动态和静态的相对频率响应。 ΔT 是 $t=1$ 小时测得的温度的升高；实线表示测得的 $\Delta f/f$ ；虚线表示计算得的静态响应。

振荡器的所有这些测量都是在转折点温度进行的。

振荡器频率的瞬态辐照响应，决定于杂质和热效应^[15]。因此，根据已知温度变化，确定动态频率响应是有意义的。图4示出了AT切和SC切石英谐振器相对频率随时间的变化。这种特别的SC切晶体的单位温度变化率 dT/dt 的变化 $(\Delta f/f)$ ，比AT切晶体约小40倍。因而，在辐照环境中应用SC切谐振器，在辐照引起的瞬态频率变化中由温度引起的这部分大大减小。

结果和讨论

高Q级

图5. 示出由同一个经过电清洗的石英精制成的三个谐振器 B_1 , B_7 , B_{16} 得到的累积相对频移 γ_s 和累积剂量 D_a 的关系曲线。另外三个谐振器 B_3 , B_4 , B_5 也给出了相似的结果，为了清楚起见没有把这三个谐振器的数据画在图中。在500~3000拉德剂量以下，频移比较低，并且表明几乎与剂量无关。对于较大的剂量频移急剧增加，当接近1兆拉德时达到 $300 \sim 400 \times 10^{-6}$ 的很高的负频移。图5. 示出放大了坐标尺寸的低剂量区，指出了在这些样品中，相对来说比较大的 γ_s 变化。在图5., 比较了这些谐振器，在辐照前，辐照后， $Q^{-1}(T)$ 的数据。这些曲线表明没有较大的杂质峰值。不同的样品较小的杂质峰值各不相同，但是

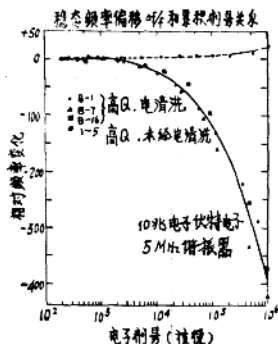


图 5a

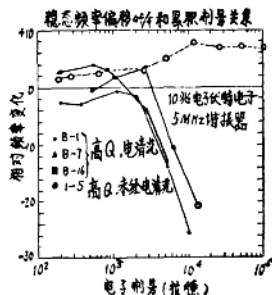


图 5b

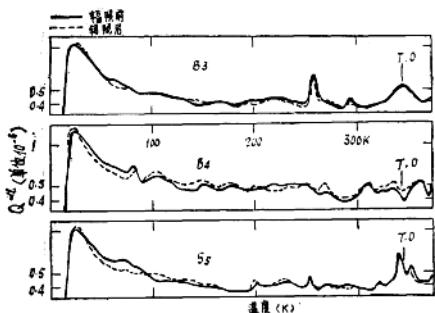


图 5c

图 5 高 Q 石英谐振器的数据。所有 B 组的谐振器都是从 SARP 1 号电清洗石英原料制出。B₃、B₄ 和 B₅ 号谐振器都是由相邻的片子制出。(a) 是全剂量范围内由辐照引起的稳态频率偏移。(b) 是低剂量范围内的。(c) 是辐照前后的声耗谱。注意在 50°~70°K 之间有小的但确实存在由辐照引起的 Q 值变化。

与辐照前后的曲线对比，在大部分温度范围内与估计的实验精确度是一致的。然而注意到三个谐振器在 50~70 K 之间的声损耗都稍有减小，而且是一致的减小。

图 6, 表示由 Sandia 实验室用了两种不同的方法电清洗的高 Q 石英制做的两个谐振器的 $Y_s(D_s)$ 曲线。它们的高剂量的辐射响应比 B 类谐振器小一个数量级。这种稳态漂移, 由 E 和 F 系列中经测试的两个附加谐振器所证实。图 6, 表示出相应的 $Q^{-1}(T)$ 的数据, 基本特性, 没有大的杂质峰, 在同一石英棒的样品中, 较小的峰有所不同, 辐照前, 辐照后

曲线是一致的，同时也是和B类相同的。然而，却没有因为辐照而使50~70 K的声损耗降低。

谐振器E1示出，在280 K~340 K之间，有一个由辐射引起的中等强度的损耗峰，这个损耗峰可以用150°C或低于150°C退火消除。曾经用电子共振自旋法观察了在这个温度范围内退火的SARP生长的电子级石英中辐照引起的缺陷。

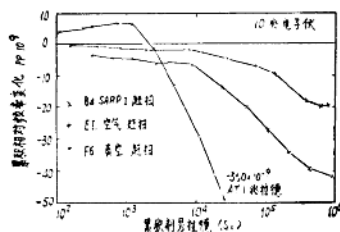


图 6a

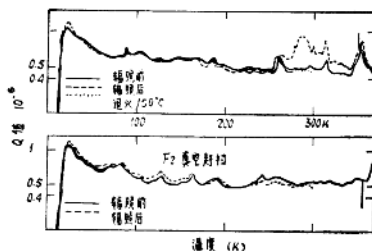


图 6b

图6 经过电清洗的高Q石英谐振器的数据。(a)辐照引起的稳态累积相对频率偏移；不同剂量响应的类型和不同的电清洗过程相对应。(b)辐照后的声损耗，注意谐振器F2表示能够退火消除的辐照引起的变化。

为了阐明前两段中所叙述的高D₀的两种辐照响应，可能与电清洗过程中的差异有关。我们又测试了两个由SARP1的电清洗的高质量Q值石英制成的谐振器。图7表示稳态响应Y₀(D₀)和辐照前后的Q⁻¹(T)。这些数据表明24334号谐振器显示了高的辐照响应偏移，而24343号谐振器显示了低的辐照响应偏移。本文作者之一(T.M.Flanagan)在另一个课题中，曾经单独地以高达10千拉德的剂量照射两个由同一棒制造谐振器。我们的Y₀(D₀)数据证实了他的结果。这些谐振器由同一家制造商，用同样的工艺培育和电清洗过的材料制成的，尽管用不同的高压釜和不同的电清洗批次。令人费解的是这些试验批次之间没有明显的故意引进的差别，而在辐照响应上却都产生巨大的差别。这些数据也指出，有