

天然有色水晶的壓電振盪性能*

劉 民 治

(中國科學院應用物理研究所)

提 要

本文的目的在於研究天然有色水晶在當作壓電共振器用時它的壓電振盪性能，並與無色水晶在這方面的性能上作一比較，以推斷有色水晶是否可以應用到實際的控制電路振盪的工作中去。我們的工作分四方面進行：(一) 有色水晶壓電振盪的頻率常數，(二) 有色水晶壓電振盪的穩定性，(三) 有色水晶壓電振盪的選擇性及活動性，(四) 有色水晶壓電振盪的頻率——溫度係數。並且把有色水晶在用熱處理方法去色後的這四方面實驗結果與去色前的作一比較。實驗的結果證明有色水晶是可以被激發壓電振盪的，和無色水晶一樣可以作控制電路振盪之用。有色水晶的 Y-截法的頻率常數比無色水晶的約低 2%。至於兩種水晶的其餘兩種 X-截法及 AT-截法的頻率常數基本上無差別。熱處理能使兩種水晶的三種截法的壓電振盪頻率有增高的傾向，這效應在有色水晶中更為顯著。同樣，熱處理對於兩種水晶三種截法的壓電振盪的選擇性及活動性，在統計數字上看來是有益處的。最後，就以上測量的結果，推算了並討論了有色水晶和無色水晶的若干勁度係數異同之點。

引 言

自 P. Curie 與 J. Curie 兄弟二人在 1880 年發現了水晶的壓電現象以來，至今已七十餘年。在第一次世界大戰中，P. Langevin 曾首先利用水晶的壓電現象，作成超聲頻波的發生器和接收器，企圖以此作偵察海底潛水艇之用，實開拓日後壓電共振器及壓電振盪器在電訊工程中的廣闊應用。而其中尤以壓電共振器之天然頻率與電路振盪頻率相近時，壓電共振器可作為穩定電路振盪的用途最為重要。壓電晶體在適當情形下，振盪情況能異常穩定，可達到 $\pm 5 \times 10^{-9}$ 週/秒；又在適當條件下，壓電晶體的振盪頻率範圍，能自 50 至 3×10^8 週/秒。壓電晶體振盪器作為穩定電路振盪的用途，在壓電晶體應用中數量上佔據極大的

*1954 年 9 月 4 日收到。

比率。因此每年壓電晶體材料，用於穩定電路振盪的為量殊巨。目前所發現的晶體不論人工的或天然的，能用作壓電材料的雖然很多，如電氣石、水晶、酒石酸鉀鈉、磷酸二氫氨、酒石酸化乙二胺及鈦酸鋇等，但為了穩定電路振盪的用途，從各方面來考慮，特別是穩定高頻率和超高頻率，以水晶為最合適。由於無線電訊工業的不斷發展，天然水晶被採用為壓電材料日廣，它的消耗量是巨大的。到現在人們已經感覺到天然水晶資源在地球上已有日漸枯竭之虞。因此，人們開始注意開闢壓電水晶材料的來源，例如利用高溫高壓人工製造晶體水晶，消除水晶孿晶以增加利用率。但佔據天然水晶中一定數量而一向不被採用為壓電材料的有色水晶，尚很少為人注意如何去利用為壓電材料。C. Frondel^[1] 曾做過一些關於有色水晶的壓電振盪工作，但沒有普遍注意其振盪性能，因此根據 Frondel 所得的結果，尚不足以證明或否定有色水晶能被正式採用為壓電材料。

我國出產水晶的地方很多，其中有色水晶佔據不小的比重。如果能把以往不被用作壓電材料的有色水晶，肯定它能直接(或經過處理後)用作壓電材料，同樣用來穩定無線電電路的振盪頻率，那麼我國的壓電材料的資源，將會增加不小的數量。

本文的目的即在於研究有色水晶的壓電振盪現象，及逐一測定其壓電振盪的各方面的性能，以決定有色水晶(熱處理過的及未熱處理過的)是否適用於穩定電路振盪的用途。這項工作分四方面來進行。(1) 有色水晶壓電振盪的頻率常數，(2) 有色水晶壓電振盪的穩定性，(3) 有色水晶壓電振盪的選擇性及活動性，以及(4) 它的振盪頻率的溫度係數。並把有色水晶振盪片在去色前後這四方面作一比較。因為這四方面的壓電振盪性能是鑑別壓電振盪片能用與否的首要判據。

晶體的去色，一般是採用熱處理的方法，遵照下列手續進行的：

將試品放在電爐中，電爐的溫度由室溫逐漸升高至 450°C 左右^[2]，在此溫度下持續約六小時之久，然後再將電爐溫度緩緩下降至室溫。將試品取出，晶體的顏色即已除去。

實驗的方法與結果

我們所用的試品是從五塊天然有色水晶原材料，按照無色水晶一般製作壓電振盪片的方法，截割及琢磨而成。從同一塊原材料截下來的試品編為一組。例如

第 5 Y 3 號晶片，表示有色水晶第五塊原材料 Y-截法的第三塊晶片。餘此類推。凡用羅馬字開始編號的都是天然無色水晶。在試驗過程中所有的試品只有長寬不改變，厚度則隨實驗需要而改變。因此雖然同一編號的試品，前後實驗所用的厚度可以略有不同，頻率也隨之而改變。

今將各組試品的詳細狀況列表如下：

表 I. 有色水晶試品的截法，大小，及其顏色的情況

原材料塊	截 法	試 品 編 號	長 度 (毫米)	寬 度 (毫米)	厚 度 (毫米)	顏 色 的 情 況
1	Y-截法	1Y1, 1Y2, 1Y3, 1Y4.	20.3	17.9	<2.5	顏色均勻 吸收係數 0.140 每毫米
2	X-截法	2X1, 2X2, 2X3, 2X4, 2X5	17	17	<3.0	顏色不均勻 吸收係數=0.371→0.598每毫米
4	Y-截法	4Y1, 4Y2, 4Y3.	22.5	17.5	<3.0	顏色均勻 吸收係數=0.198 每毫米
5	Y-截法	5Y1, 5Y2, 5Y3 5Y4, 5Y5, 5Y6 5Y7, 5Y8.	20.4	15.5	<1.5	顏色均勻 吸收係數=0.193 每毫米
		5Y9, 5Y10, 5Y11.	16.0	16.0	<0.7	
6	X-截法	6X1, 6X2, 6X3, 6X4, 6X5, 6X6.	22.5	17.5	<3.0	顏色均勻 吸收係數=0.053 每毫米
	AT-截法	6AT1, 6AT2, 6AT3 6AT4, 6AT5, 6AT6 6AT7, 6AT8, 6AT9	22.5	17.5	<2.0	

表 II. 無色水晶試品的截法及其大小

原材料塊	截 法	試 品 編 號	長度(毫米)	寬度(毫米)	厚度(毫米)
I	X-截法	I X1, I X2, I X3, I X4.	20.5	18.0	<3.0
II	X-截法	II X1, II X2, II X3, II X4.	17.0	17.0	<3.0
IV	Y-截法	IV Y1, IV Y2, IV Y3, IV Y4.	22.5	17.5	<3.0
V	Y-截法	V Y1, V Y2, V Y3, V Y4, V Y5, V Y6.	20.5	17.5	<2.0
VI	X-截法	VI X1, VI X2, VI X3, VI X4, VI X5, VI X6, VI X7, VI X8, VI X9, VI X10, VI X11, VI X12, VI X13, VI X14, VI X15, VI X16, VI X17, VI X18, VI X19, VI X20, VI X21.	20.0	20.0	<2.0
VI	AT-截法	VI AT1, VI AT2, VI AT3, VI AT4, VI AT5, VI AT6.	22.5	17.5	<2.0

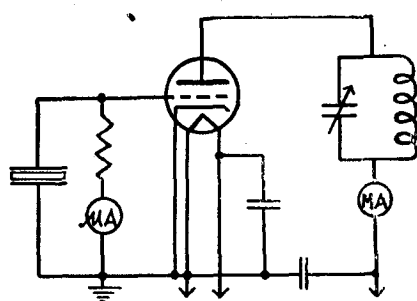


圖 1. 晶片的振盪線路

(1) 我們在測定有色水晶片的振盪頻率常數工作中,所採用的振盪線路,就是一般常用的晶片振盪線路(圖 1)。當晶片振盪時毫安培計所指示的屏流就比晶片不振盪時減小。微安計 (μA) 上所指示的讀數,係表示晶片振盪時的相對活動性。然後用他拍頻率計測得晶片的振盪頻率。因晶片的厚度已由千分尺量得,故可用下列公式

計算出晶片的振盪頻率常數。

$$f(\text{千週}) \times d(\text{毫米}) = K(\text{千週毫米})$$

K 值的實驗結果見表 III。

表 III. 有色水晶片和無色水晶水片的頻率常數。(室溫 $18^\circ C$)。

截 法	有 色 水 晶 片			無 色 水 晶 片			參考文獻中無色水晶片的頻率常數(千週毫米)
	編 號	頻 率 範 圍 (千 週)	頻 率 常 數 (千週毫米)	編 號	頻 率 範 圍 (千 週)	常 數 頻 率 (千週毫米)	
X-截法	2 X1	2050 → 2150	2874 ± 11	I X1	2750 → 2850	2875 ± 10	2870 ^[3]
	2 X2	2050 → 2150	2871 ± 8	I X2	2750 → 2850	2870 ± 8	
	2 X3	2050 → 2150	2869 ± 7	I X3	2750 → 2850	2870 ± 8	
	2 X4	2210	2873	I X4	2750 → 2850	2870 ± 10	
	2 X5	2209.72	2873	II X1	2050 → 2150	2876 ± 8	
	6 X1	990 → 1010	2857 ± 7	II X2	2050 → 2150	2866 ± 6	
	6 X2	990 → 1010	2858 ± 6	II X3	2050 → 2150	2868 ± 4	
	6 X3	990 → 1010	2857 ± 1	II X4	2050 → 2150	2870 ± 2	
Y-截法	1 Y1	1950 → 2050	1898 ± 12	IV Y1	870 → 930	1950 ± 2	1954 ^[3] 1950 ^[4]
	1 Y2	1950 → 2050	1895 ± 9	IV Y2	870 → 930	1950 ± 3	
	1 Y3	1950 → 2050	1902 ± 14	IV Y3	870 → 930	1950 ± 2	
	1 Y4	1950 → 2050	1891 ± 4	V Y1	1253.47	1955	
	5 Y1	1424	1901	V Y2	1397.6	1957	
	5 Y2	1423	1907	V Y3	1121.26	1951	
	5 Y3	1422	1905				
	5 Y4	1415	1896				
	5 Y5	1410	1897				
	5 Y6	1409	1901				
	5 Y7	1417	1898				

AT-截法	6 AT1	990 → 1010	1673 ± 1	VI AT1	990 → 1010	1672 ± 2	1662 ^[3]
	6 AT2	990 → 1010	1674 ± 1	VI AT2	990 → 1010	1673 ± 1	1670 ^[4]
	6 AT3	990 → 1010	1672 ± 2	VI AT3	990 → 1010	1672 ± 2	

表中有若干編號的水晶振盪頻率常數，是從同一編號之水晶片逐漸磨薄其厚度，在其相對應的頻率變化範圍內所測得的頻率常數並取其平均值。

從表 III 中可以看出，在無色水晶方面，三種截法的頻率常數和前人一般所得的結果，基本上是符合的。在有色水晶方面，我們首先可以看出三種截法的頻率常數是很穩定的。在 AT-截法中，它的頻率常數事實上和無色水晶的是一致的。在 X-截法中，自編號 2 X 1 至 2 X 5 它的頻率常數，也是和無色水晶的一致。但自編號 6 X 1 至 6 X 3 它的頻率常數約比前者平均小 0.5%。這樣大的差別若把測定頻率常數中的誤差範圍考慮在內，還很勉強地說是實驗過程中偶然的誤差。在無色水晶 X-截法的例子中，我們有時也能遇見頻率常數有 0.5% 的差別，一般認為這是由於某一塊水晶原料有偶然性的不同而起的。在這裏我們似乎也可以把這個理由，來解釋上面從兩塊不同的有色水晶材料上所得頻率常數的 0.5% 的差別。另一個可能性，就是這兩組試品的振盪頻率範圍也有甚大的區別。在某幾種特殊情況下，頻率常數的變化可能和頻率的大小有若干關係的。總之，我們可以把表 III 中有色水晶 X-截法的頻率常數有 0.5% 的變化，看成是偶然性的。最後，在有色水晶的 Y-截法的例子中，它的頻率常數沒有例外的都比無色水晶的為小，約小 2%。顯然，在此事例中，我們不能把它說成是偶然的了。從固體的振盪頻率由於它的彈性模數來決定的論點說來，有色水晶的某一個或幾個彈性模數，是可能和無色水晶的不相同的。這一點在下文中還要討論到。

將有色水晶壓電晶片用熱處理法去色後，測定其頻率變化。為比較起見，我們也將一部分的有色和無色水晶壓電晶片經過用同樣的熱處理法後，測定其頻率變化。其結果見表 IV：

表 IV. 有色水晶和無色水晶壓電振盪片經熱處理後, 頻率的變化。

試品編號	熱處理前的頻率(千週)	熱處理後的頻率(千週)	熱處理前後頻率之改變(千週)	改變百分數
1 Y3	2041.60 $\pm$ 0.20	2042.00 $\pm$ 0.50	+0.40	+0.02%
2 X1	2722.18 $\pm$ 0.14	2722.36 $\pm$ 0.18	+0.18	+0.005%
2 X5	2549.29	2549.38	+0.09	
4 Y1	1164.00 $\pm$ 0.00	1164.02 $\pm$ 0.00	+0.02	+0.002%
5 Y4	2022.92 $\pm$ 0.04	2023.04 $\pm$ 0.04	+0.12	+0.006%
5 Y5	2023.56 $\pm$ 0.08	2023.70 $\pm$ 0.06	+0.14	
5 Y6	2003.71 $\pm$ 0.07	2003.82 $\pm$ 0.11	+0.11	
5 Y7	2003.09 $\pm$ 0.15	2003.21 $\pm$ 0.06	+0.12	
5 Y9	3038.82 $\pm$ 0.18	3040.00 $\pm$ 0.27	+1.18	+0.041%
5 Y10	3038.73 $\pm$ 0.27	3039.68 $\pm$ 0.23	+0.95	
5 Y11	3040.91 $\pm$ 0.09	3042.55 $\pm$ 0.09	+1.64	
6 X4	2999.96 $\pm$ 0.00	2999.97 $\pm$ 0.01	+0.01	+0.003%
6 X5	3000.98 $\pm$ 0.02	3001.14 $\pm$ 0.05	+0.16	
6 X6	3002.55 $\pm$ 0.05	3002.64 $\pm$ 0.05	+0.09	
6 AT4	3003.86 $\pm$ 0.24	3003.91 $\pm$ 0.24	+0.05	+0.009%
6 AT5	3005.24 $\pm$ 0.1	3005.71 $\pm$ 0.14	+0.47	
6 AT6	3007.43 $\pm$ 0.05	3007.71 $\pm$ 0.05	+0.28	
6 AT7	3741.77 $\pm$ 0.09	3741.96 $\pm$ 0.14	+0.19	+0.006%
6 AT8	3742.52 $\pm$ 0.35	3742.78 $\pm$ 0.22	+0.26	
6 AT9	3742.30 $\pm$ 0.13	3742.48 $\pm$ 0.09	+0.18	
V Y4	3038.36 $\pm$ 0.09	3038.68 $\pm$ 0.14	+0.32	+0.007%
V Y5	3040.32 $\pm$ 0.14	3040.55 $\pm$ 0.18	+0.23	
V Y6	3041.77 $\pm$ 0.09	3041.82 $\pm$ 0.09	+0.05	
VI AT4	3766.22 $\pm$ 0.09	3766.22 $\pm$ 0.09	0	+0.003%
VI AT5	3797.39 $\pm$ 0.26	3797.39 $\pm$ 0.26	0	
VI AT6	3836.26 $\pm$ 0.13	3836.30 $\pm$ 0.04	+0.40	

從上表看來, 一般晶片振盪頻率在熱處理前後的變化, 與其頻率測定的不準確程度是同一數量級, 因此我們從個別的例子看來, 似乎可以說晶體經過熱處理後的頻率變化是不可確定的。但從全盤測定的數值看來, 不論有色和無色水晶,

經熱處理後，頻率沒有例外地都增加了一些，只有無色的兩個試品的頻率沒有增加。但它的反面經熱處理後能使頻率減小的例子是沒有的。因此我們可以肯定地說，壓電水晶片經過熱處理後，振盪頻率是有增加的傾向，而其中有色水晶在此效應上較無色的更為顯著些。

(2) 測量有色水晶片的穩定性，我們採用的儀器裝置如圖 2。我們曾把有色水晶片和無色水晶片，分別放入兩個恆溫水槽中（約 17°C ），各連續振盪 8 至 10 小時，都用一片 AT-截法的無色水晶片做拍頻的比較，用該拍頻法測得的頻率變化，誤差不會超過每秒一週。恆溫水槽的靈敏度在 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ 以內，所得結果如圖 3, 4, 5。圖中實線為無色水晶片某種截法的穩定性曲線，虛線為

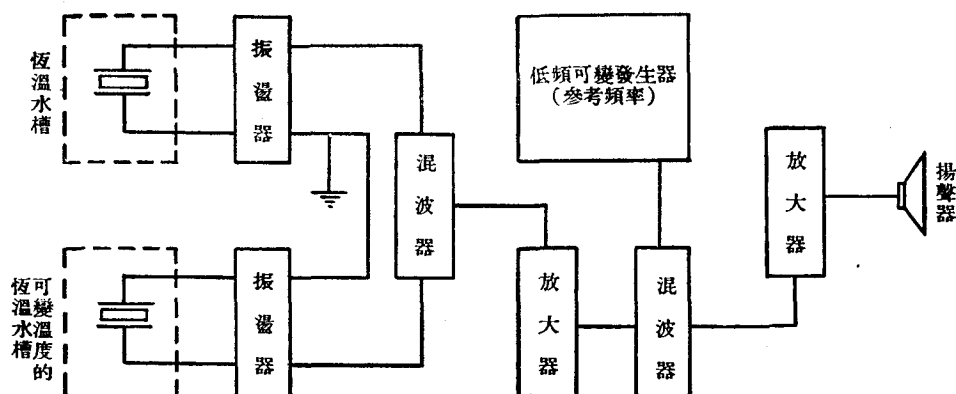


圖 2. 測量壓電晶片穩定性及振盪頻率的溫度係數的裝置略圖

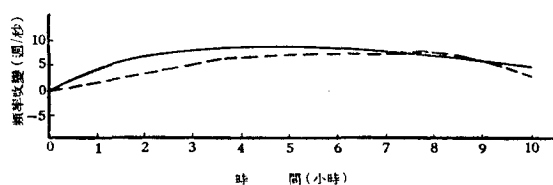


圖 3. 850 千週 Y-截法的有色水晶壓電晶片和無色水晶的穩定性曲線的比較。

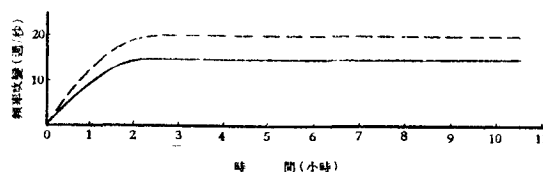


圖 4. 2040 千週 Y-截法的有色水晶壓電晶片和無色水晶片的穩定性曲線的比較

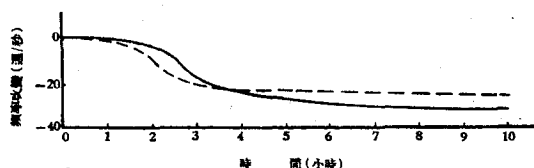


圖 5. 1009 千週 X-截法的有色水晶壓電晶片
和無色水晶片的穩定性曲線的比較

有色水晶片同樣截法、同樣大小、相同頻率的穩定性曲線。晶片經過二至三小時振盪後，振盪穩定，頻率基本上無甚變化。這說明有色水晶壓電振盪的穩定性和無色水晶的一樣好。為什麼要待晶片起振後二至三小時後頻率才穩定呢？這可從 X-截法或 Y-截法兩種晶片的穩定曲線不同方向的彎曲而得到結論。我們知道 X-截法晶片的振盪頻率的溫度係數是負的，而 Y-截法晶片的是正的，即前者的頻率是隨溫度增加而減少，後者的却隨溫度增加而增加。從圖3、4 知道 Y-截法的晶片在起振後，頻率逐漸增加，而從圖 5 知 X-截法的晶片起振後，頻率則逐漸減小，約二至三小時後，頻率趨於穩定。這說明晶片起振後，晶片本身的溫度逐漸昇至一定數值後，再產生的熱量與放散的熱量相等，故頻率不復再改變。

我們在這個實驗過程中，曾注意到浸在恆溫水槽中裝着壓電晶片的空氣匣，在晶片起振之後，匣中空氣的溫度逐漸升高，常較控制水槽的溫度高 $0.3-0.4^{\circ}\text{C}$ 。這說明晶片在振盪過程中確實放出巨量的熱來。

至於有色水晶片去色後的穩定性，我們也同樣做過實驗，所得結果基本上與未去色的穩定性沒有區別。

(3) 作為控制電路振盪之用的壓電晶體，我們還要檢查它在振盪時的選擇性和活動性。選擇性通常是以每週振盪波幅的對數減縮量的倒數 (Q) 來量它的。活動性呢，依照 A. J. Biggs 和 G. M. Wells^[5] 的建議，應當以晶片在反諧振時的阻抗 (R_p) 來量它。爲了要測定壓電晶片這兩個重要數值，我們必須先測定晶片的等值電路中的各項數值。它的實驗佈置如圖 6。圖 6 中使用的可變振盪器，輸出要求要大而穩定，這樣才可以使在測量水晶片諧振與反諧振時的頻率、電流、電壓不受到因輸出不穩定而引起誤差。同時可變頻率的改變能愈小愈好，這可保證諧振與反諧振指示的電流穩定而正確。我們所用的自動控制放大可變振盪器，係用 T. S. Howard 所設計的線路^[6]。測量時，通常還要

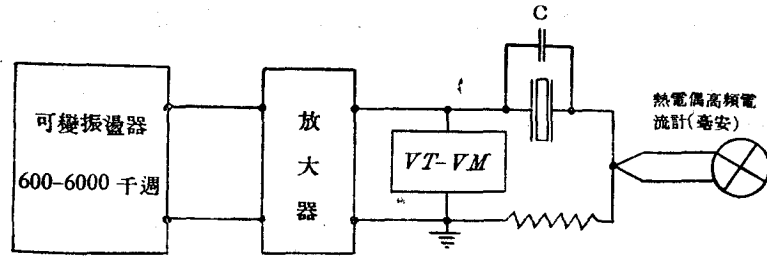


圖 6. 測量水晶片等值電路的線路略圖

加一配定電容器 C 與水晶片並聯。其目的使反諧振的電流減小，使曲線(圖 7)的下部更尖峭，即是幫助我們容易調整反諧振的最低點(B 點)。否則，只能調整到圖 7 中虛線 C 點，這樣測得的反諧振的頻率範圍較寬，計算出的 Q 值和 R_p 的誤差較大。配定電容器 C 的電容量，我們用的是 $10\mu\text{mf}$ 。

由圖 6 的裝置，我們可以測得在電壓 V 下壓電晶片的最大諧振電流 I_R ，與最小反諧振電流 I_A ，以及用他拍頻率計量得相當於 I_R 及 I_A 時的諧振頻率 f_R 和反諧振率 f_A 。再由這些數據可以計算出水晶片的等效電阻 R_1 ，等效電感 L_1 ，振動時的等效電容 C_1 及不振動時的等效電容 C_0 。最後，選擇性 Q 及活動性 R_p 就可以求出。這些數值的關係式抄錄如下^[7]：

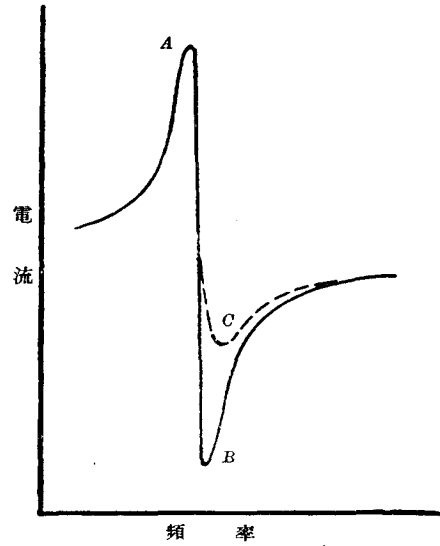


圖 7. 水晶片諧振與反諧振時，頻率與電流的曲線圖

$$R_1 = \frac{V}{I_R - I_A},$$

$$W_0 = 2\pi\sqrt{f_R f_A},$$

$$Q = \frac{\sqrt{f_R f_A}}{f_A - f_R} \cdot \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{I_R}{I_A}} + \sqrt{\frac{I_A}{I_R}} \right),$$

$$C_0 = \frac{\sqrt{I_R I_A}}{V W_0},$$

$$C_1 = \frac{1}{Q R_1 W_0},$$

$$L_1 = \frac{1}{W_0^2 C_1},$$

$$R_p = \frac{Q C_1}{C_0^2 W_0}.$$

壓電晶片振盪時的選擇性與活動性,不但和晶片本身的物理性質有關,也和晶面的光潔度、電極形狀、以及晶片持架等有關。在我們測定過程中,晶片的表面琢磨得都很細緻均勻的,晶面不塗銀(除非特別註明),電極是兩塊平正的銅塊。底面的一塊電極較厚,重 130 克,放在膠木墊子上;上面的一塊電極重 60 克,自由地蓋在晶片上面,晶片與電極之間是沒有故意做成的空氣隙的。

現在把有色水晶和無色水晶的三種截法壓電晶片在熱處理前和熱處理後,測得的選擇性 Q 和活動性 R 之比較,列成表 V 及表 VI。

表 V. 有色水晶壓電振盪片熱處理前後(即去色前後) Q 及 R_p 兩值的變化。

編 號	選 擇 性 $Q (\times 10^3)$			活 動 性 R_p (千 歐 姆)		
	熱處理前	熱處理後	增減百分數	熱處理前	熱處理後	增減百分數
1 Y3	5.5	8.2	+ 49%	20.6	36.4	+ 77%
2 X1	8	9.7	+ 21%	4.6	5.1	+ 11%
2 X5	5.6	6.8	+ 21%	4.5	4.8	+ 7%
5 Y1*	4.2	3.0	- 29%	2.4	19.9	+ 730%
5 Y2*	2.0	5.2	+160%	2.9	18.5	+ 540%
5 Y3*	8.8	20.3	+130%	1.7	53.8	+3100%
5 Y4	9.2	5.9	- 36%	72.0	73.5	+ 2%
5 Y5	7.0	9.6	+ 23%	71.5	75.0	+ 5%
5 Y6	6	5.5	- 8%	69.0	73.0	+ 6%
5 Y7	1.1	1.1	0	74.0	73.0	- 1%
6 X1*	12.9	15.1	+ 17%	15.4	63.9	+ 310%
6 X2*	12.2	10.4	- 15%	12.1	87.4	+ 630%
6 X3*	12.6	20	+ 63%	19.3	29.3	+ 52%
6 X4	2.7	5.1	+ 89%	6.5	16.4	+ 152%
6 X5	1.4	1.8	+ 29%	7.3	11.8	+ 62%
6 X6	2.5	6	+140%	5.1	4.9	- 2%
6 AT1	11.5	24.8	+116%	27.8	80.6	+ 190%
6 AT2	18.9	28.6	+ 51%	59.8	81.4	+ 36%
6 AT3	42.2	30	- 29%	30.2	87.3	+ 190%
6 AT4	6.7	6.2	- 7%	34.4	34.8	+ 1%
6 AT5	5.8	6.6	+ 14%	30.7	31.1	+ 1%
6 AT6	6.2	9.8	+ 58%	34.4	33.7	- 2%

* 塗銀測量然後熱處理。

表 VI. 無色水晶壓電振盪片熱處理前後 Q 及 R_p 兩值的變化。

編 號	選 擇 性 Q ($\times 10^3$)			活 動 性 R_p (千 歐 姆)		
	熱處理前	熱處理後	增減百分數	熱處理前	熱處理後	增減百分數
VI X4	9.3	29.3	+215%	2.6	11	+323%
VI X5	15.7	17.4	+ 11%	3.8	8.2	+116%
VI X6	5.2	17.5	+236%	21.3	3.3	- 84%
VI X7	7.2	15.1	+110%	33.0	57	+ 73%
VI X8	4.5	6.6	+ 47%	7.2	57	+692%
VI X9	4.5	18.9	+320%	7.2	25	+404%
VI X10	4.7	6.5	+ 37%	33.7	57	+ 69%
VI X11	9.3	6.9	- 26%	30.7	14.2	- 54%
VI X12	6.1	6.3	+ 3%	31.3	24.6	- 19%
VI X13	4.3	3.0	- 30%	17	10.4	- 39%
VI X14	2.8	3.6	+ 29%	8.6	10	+ 16%
VI X15	4.7	14.4	+210%	5.3	22.5	+343%
VI X16	6.1	4.9	- 20%	19.3	3.5	- 82%
VI X17	3.7	8.5	+130%	18.4	14.0	- 24%
VI X18	17.7	21.4	+ 21%	5.6	4.7	- 16%
VI X19	18.0	18.6	+ 3%	36.0	26.8	- 26%
VI X20	19.6	12.4	- 37%	21.0	25.4	+ 21%
VI X21	10.3	10.2	- 1%	5.3	36.6	+590%
VI AT1	10.5	21.4	+102%	24.9	86.2	+244%
VI AT2	6.5	10.2	+ 11%	11.3	86.5	+663%

從上面的兩張表看來，無色和有色水晶的壓電晶片，不論它的截法為 X 、為 Y 、或為 AT ，經熱處理後都有增加 Q 值及 R_p 值的趨勢。個別的也有減少的。但用統計的眼光來看，經熱處理後兩值的增加是肯定的，尤其是有色壓電晶片去色後的活動性普遍增加，是很明顯的。表 VII 就是表示這些統計的數字。

(4) 我們測量溫度係數的儀器裝置如圖 2。因為我們所用的壓電水晶片的頻率相當高，常在 800 千週/秒至 6000 千週/秒之間，不能直接讀到幾週每秒的變化，所以使用兩塊頻率有少許差別（1000 週左右）的晶片產生拍頻後來測量。我們以一塊與試品相差約 1000 週左右的無色 AT -截法的水晶片，放在一恆溫水槽中使其頻率不變化，作為拍頻的參考標準。要測量的晶片試品，也放在另一恆溫水槽中（靈敏度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ）。當要測量的試品的溫度有變化，其頻率也

表 VII. 有色水晶的壓電振盪片和無色水晶的壓電振盪片熱處理前後 Q 及 R_p 兩值變化的統計

$Q(\times 10^3)$	有色水晶(22 塊)		無色水晶(20 塊)		R_p 千歐姆	有色水晶(22 塊)		無色水晶(20 塊)	
	熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後		熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後
> 1	21	21	20	20	> 4	19	22	18	18
> 2	19	20	20	20	> 5	17	20	18	17
> 3	17	19	19	20	> 7	15	19	15	17
> 4			18	18	> 12	14	18	11	13
> 5	16	19	13	17	> 15	13	18	11	11
> 6	12	14	12	17	> 20	11	15	8	11
> 7	9	11	9	13	> 30	9	14	5	6
> 8	8	11	8	12	> 40	5	10	0	5
> 9	7	9	8	11	> 50	5	10	0	5
> 10	6	6	6	11	> 60	4	9	0	2
> 12	5	6	4	10	> 70	3	8	0	2
> 15	2	6	4	8	> 80	0	4	0	2
> 17	2	5	3	5					
> 20	1	4	0	3					

隨之改變。我們於是就能作出頻率改變百分比和溫度關係的曲線來。圖 8 爲用有色水晶 X-截法、Y-截法與 AT-截法的壓電晶片在熱處理前和後所測定的溫度——頻率改變百分比的曲線。從許多實驗的結果，我們得出它們各個的頻率溫度係數 α_f (溫度每 $^{\circ}\text{C}$ 頻率每百萬週的頻率改變數)，和無色水晶的比較如下：

截 法	有色水晶壓電晶片的 α_f ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		無色水晶壓電晶片的 α_f ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
	熱處理前	熱處理後	
X-截 法	-20 → -23	-20 → -23	-20 → -22 ⁽⁸⁾
Y-截 法	42 → 47	42 → 47	60 → 90 ⁽⁸⁾
AT-截 法	-2.8	-2	→ 0 ⁽⁸⁾

從上表我們看出，在 X-截法的晶片有色水晶和無色水晶的頻率溫度係數 α_f ，事實上是相等的。AT-截法的水晶，有色的也接近於零。換言之，爲了有色水晶的 AT-截法，我們用 Y-截法繞 X-軸轉 $35^{\circ}15'$ 的截制方法，還可得到接近於零值的頻率溫度係數的。惟有在 Y-截法中，有色水晶的 α_f 和無色的相差比較大。

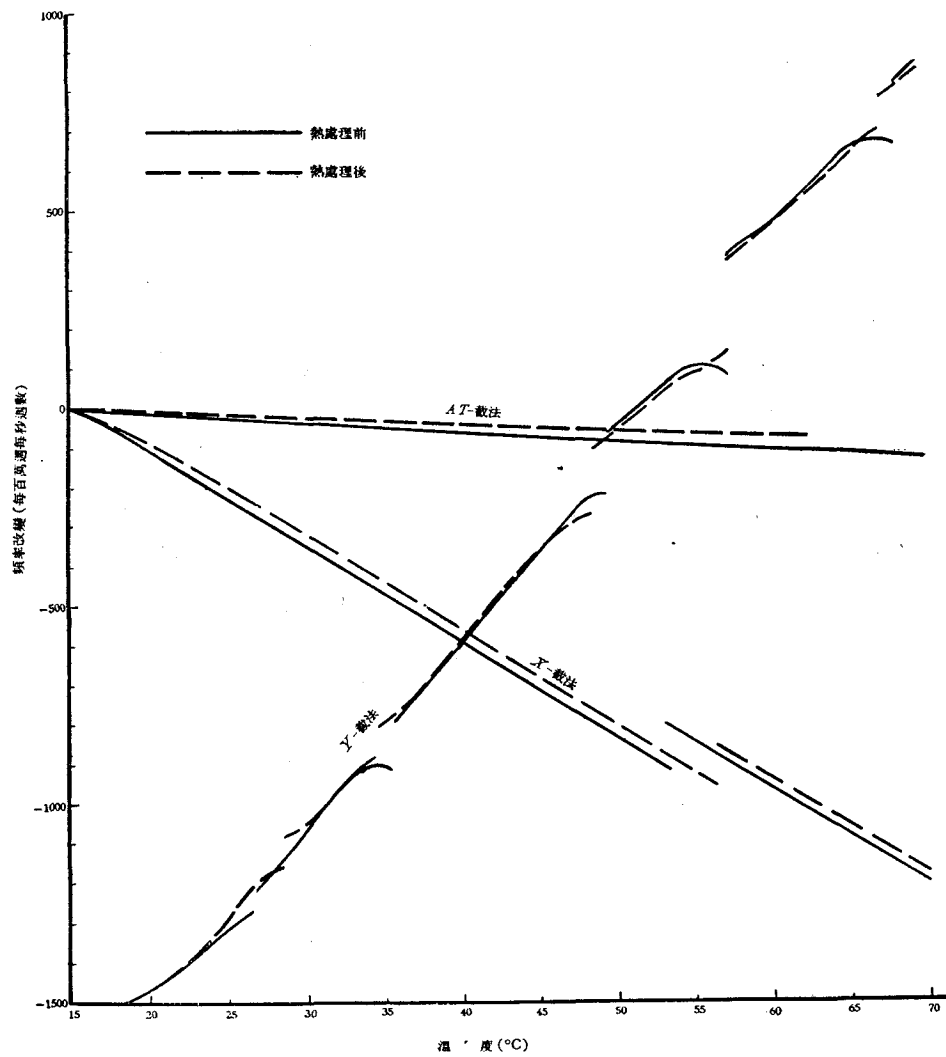


圖 8. 有色水晶壓電振盪片 X-, Y-, AT- 截法在去色前與去色後的溫度—頻率改變曲線

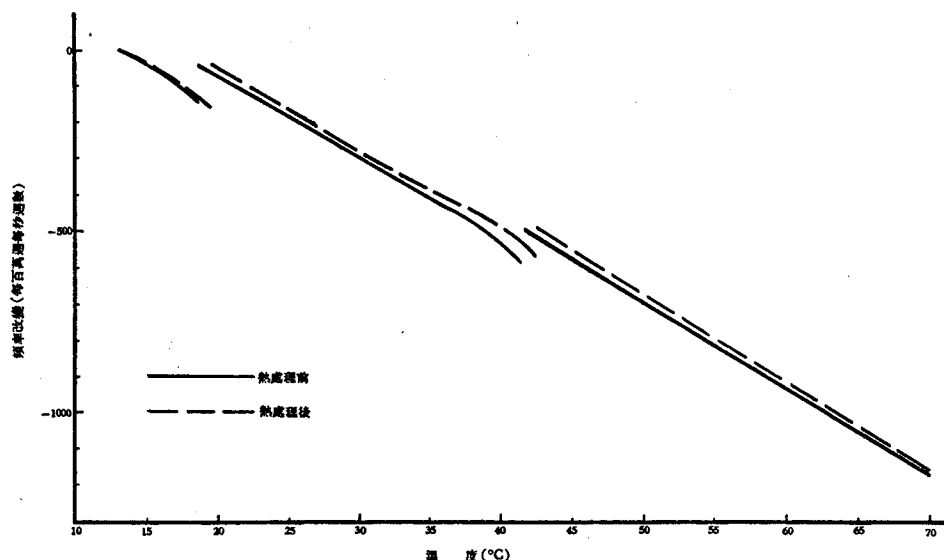


圖 9. 無色水晶壓電振盪片 X- 截法的溫度—頻率改變曲線

圖 8 中 Y-截法與 X-截法的兩組曲線，不論在熱處理之前或之後，都表現出溫度達到某一程度時，頻率有躍進的現象，在曲線上就表現出斷點來。這種斷點現象的出現，在無色水晶這兩種截法的晶片振盪中，是早已知道的；並且一般認為是由於晶片的主要頻率振盪與晶片其他型式低頻振盪的泛音相耦合而成。有色水晶中也有此現象是意料中的事。無色水晶 Y-截法壓電晶片的溫度與頻率改變曲線的斷點現象，一般講壓電學的書上^[10]已有示例。圖 9 是我們實驗所得無色水晶 X-截法的溫度與頻率改變曲線，它清楚地表示出，在熱處理前後二點斷點幾乎是在同一溫度的地方。

討 論

水晶有七個不同勁度係數， c_{11} ， c_{33} ， c_{44} ， c_{12} ， c_{13} ， c_{14} ，和 c_{66} 。無色水晶的這七個常數的測定的工作，包括靜態和動態的兩種方法，前人已做得很多。但有色水晶的這七個常數是否和無色的相同呢？從我們這個工作中可以得出一部分的答覆。

在測定有色和無色水晶各種截法壓電振盪片的頻率常數時，我們發現有色水晶 Y-截法壓電晶片的頻率常數，較無色水晶的要小約 2%。兩種水晶的 X-截法或 AT-截法的頻率常數，則無甚差別。我們實地測量過有色和無色兩種水晶

的密度 ρ 都是 2.65。那麼，我們首先可以說有色水晶和無色水晶的 c_{11} ，是沒有區別的。一般承認的無色水晶的 $c_{11}=87.5 \times 10^{10}$ (達因/厘米²)。與我們由 X-截法晶片的頻率常數求得有色水晶的 $c_{11}=87.3 \times 10^{10}$ (達因/厘米²) 差不多。

其次，我們知道水晶的勁度係數 c_{66} 與 Y-截法晶片的頻率常數的平方成正比。若從我們上述的實驗中，取無色與有色水晶的 Y-截法晶片頻率常數，各為 1950 (千週毫米) 和 1900 (千週毫米)，那麼，無色和有色水晶的 c_{66} 各為 40.3×10^{10} (達因/厘米²) 與 38.3×10^{10} (達因/厘米²)，一般公認無色水晶的 $c_{66}=39.9 \times 10^{10}$ (達因/厘米²)。

因為 $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$ ，有色水晶和無色水晶的 c_{12} 也不應相同。應用上面的數字，計算出無色水晶的 $c_{12}=7.6 \times 10^{10}$ (達因/厘米²)，公認的無色水晶 $c_{12}=6.9 \times 10^{10}$ (達因/厘米²)，而有色水晶的 $c_{12}=10.9 \times 10^{10}$ (達因/厘米²)。

因為有色水晶和無色水晶的零值溫度係數的 AT-截法，由實驗證明都為習慣的 Y-截法繞 X-軸轉 $\theta=35^\circ 15'$ ，而且實驗證明兩種水晶的 AT-截法晶片振盪頻率常數相等，那麼，在他們的厚度方向的勁度係數 c'_{66} 都應相等，而 c'_{66} 可由 AT-截法的頻率常數 1672 (千週毫米) 中求出，得 29.6×10^{10} (達因/厘米²)。令有色水晶的勁度係數 c_{44} ， c_{14} ， c_{66} 各相當於無色水晶的勁度係數 c_{44} ， c_{14} ， c_{66} ，則

$$\begin{aligned} c'_{66} &= c_{44} \sin^2 \theta + c_{66} \cos^2 \theta - 2 c_{14} \sin \theta \cos \theta \\ &= c_{44} \sin^2 \theta + c_{66} \cos^2 \theta - 2 c_{14} \sin \theta \cos \theta \end{aligned}$$

我們從上式只可得出 c_{44} 與 c_{14} 的關係來，或得出 c_{44} ， c_{14} ， c_{44} 及 c_{14} 四值的關係

$$1.87(c_{44} + c_{44}) - 2.73(c_{14} + c_{14}) = 263 \times 10^{10} \text{ (達因/厘米}^2\text{)}$$

而不能求出有色水晶這兩個常數的各別數值來。

有色水晶和無色水晶的勁度係數是否有差別，從我們壓電振盪的實驗結果看來有如上述。但測定晶體的彈性係數，以靜態的測定實驗工作最為可靠，我們用動態的測定方法所得的結果應當和靜態測定的相比較，這方面的工作我們尚不知道前人是否做過，而應為我們以後發展工作的方向之一。有色水晶 Y-截法壓電晶片在去色之前與去色之後，其頻率常數是沒有變化的，那就是說有色水晶的勁度係數之一 c_{66} ，和無色水晶的 c_{66} 不同，並不在於色之有無。能影響水晶的 c_{66} 改變的因素，可能是水晶顏色以外的而隨水晶顏色俱來的一個或若干個因素。晶體中的色素，據現在一般的瞭解，是微小的雜質粒子(包括放射性的粒

子和在游離狀態的其他元素),填在晶體點陣缺陷之中,這種點陣的缺陷在某幾種方式之下,達到某種程度之後,可能影響它的力學性質。有色水晶的某幾個彈性係數和無色水晶的不同,這意味着在有色水晶中,點陣缺陷是有晶向性的。實驗找到有色水晶中的顏色分佈,是在一定的晶面和晶向上的^[11]。

總 結

通過上面四項測定,我們對有色水晶 X-截法、Y-截法、AT-截法的壓電振盪性能可以得出下面一些結論來:

- (一) 有色水晶是可以被激發生壓電振盪的。
- (二) 有色水晶和無色水晶一樣,它的振盪穩定性是很好的。
- (三) 有色水晶的 X-截法、AT-截法的頻率常數和無色水晶這兩種截法的頻率常數基本上無差別。但有色水晶 Y-截法的頻率常數比無色水晶的要低約 2%。
- (四) 熱處理對有色水晶和無色水晶這三種截法有一定性的增高頻率的傾向。尤以有色水晶更為顯著。
- (五) 有色水晶這三種截法的振盪選擇性 Q 與振盪活動性 R_p , 和無色水晶的相比較一般說來是相同的。熱處理對這兩種水晶的壓電振盪的選擇性與活動性,在統計數字上看來是有益處的,特別是有色水晶經熱處理後,它的活動性之增加是普遍的。

最後,錢臨照教授在這個整個工作過程中曾給與我以殷切的指導,本文中的一些重要論點也是屬於他的啓發。作者謹向他表示衷心的感謝。

參 考 文 獻

- [1] Frondel, C., *Phys. Rev.*, **69** (1946), 543.
- [2] Choog, S. P. (鍾盛標), *Proc. Phys. Soc., Lond.*, **57** (1945), 49.
- [3] Cady, W. G., *Piezoelectricity* (McGraw-Hill Book Company, 1946), p. 459.
- [4] Vigoureux, P. and Booth, C. F., *Quartz Vibrators and their applications* (London: His Majesty's Stationery office), p. 126, Table 11.
- [5] Biggs, A. J. and Wells, G. M., *J. Instn. Elect. Engrs.*, Part III, **93** (1946), 29.
- [6] Howard, T. S., *Electronics*, May (1945), 210.
- [7] Vigoureux, P. *Proc. Phys. Soc., London.*, **59** (1947), 19.
- [8] Cady, W. G., 同 [3], p. 444.
- [9] 同 [4], p. 126, Table 11.
- [10] Lack, F. R., Willard, G. W., and Fair, I. E., *Bell. Syst. Tech. J.* **13** (1934), 453.
- [11] Леммлейн, Г. Г., *Труды Института Кристаллографии, А. Н. СССР.*, Выпуск 6 (1951), 255.

THE CHARACTERISTICS OF PIEZO-ELECTRIC OSCILLATIONS OF NATURAL COLOURED QUARTZ

LIU MIN-CHICH

(Institute of Applied Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The object of the present work is to investigate the characteristics of piezo-electric resonators which are cut from the natural coloured quartz, and compare the results with those obtained from those plates cut from the ordinary clear quartz in order to see if coloured quartz might be used as piezo-electric material in practice. In this work four points were stressed, they are: (1) the frequency constants of piezo-electric oscillation, (2) its stability, (3) its selectivity and activity and (4) its frequency-temperature coefficient curves. Further more a comparison of the characteristics of oscillations before and after the heat-treatment of the material was made. By the results of these experiments it concludes that the natural coloured quartz plates can be excited into piezo-electric oscillation and serve as piezo-electric resonators. The frequency constant of a Y-cut plate from coloured quartz is about 2% lower than that of same type cut plate from clear quartz, while the frequency constants of the X-cut plate and the AT-cut plate from the coloured and clear quartz are practically the same. The heat-treatment to the three types cut plates of both kinds of quartz has a definite influence on their frequency. This effect is more pronounced to the coloured quartz plates. Likewise, heat-treatment improves, from the point-view of statistics, the selectivity and activity of oscillation of both kinds of quartz. Finally, the values of some coefficients of stiffness of the coloured and clear quartz were discussed.