

片状铌酸锂单晶的生长及其特性*

超声研究室超声压电材料组¹⁾

(中国科学院物理研究所)

提 要

采用润湿导模技术生长出大块的片状铌酸锂单晶,尺寸可达200mm长、20mm宽、3mm厚。经测试,性能与柱状单晶相同。为了做好此项工作,我们测定了铌酸锂熔体的密度 ρ_m 与表面张力 α 等物理常数,得出在1270°C时 $\rho_m = 3.57 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\alpha = 204 \text{ dyne/cm}$; 在1300°C时 $\rho_m = 3.42 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\alpha = 192 \text{ dyne/cm}$ 。

一、引 言

声表面波技术里用的片状铌酸锂单晶,目前通常是从柱(块)状晶体通过切割取得的,这样既费工又费料。至于作长延迟器件用的长晶体片,由于加工设备及技术的限制,要割取往往是很困难的。例如要做一个 $100\mu\text{s}$ 的铌酸锂延迟线,晶体长度约为220mm,这样长的柱状晶体虽可获得^[1],但要切割成这样长的晶片目前还缺乏合适的内圆切割机,而外圆切割机又不能用。所以直接生长出长而薄的片状晶体的首要意义就在于它较好地解决了加工长晶体片的困难。其次生长片状晶体可降低成本。一般地说,单晶体的原料较昂贵,要制作有用器件,需对晶棒进行多次加工,这样损耗大,成品率低,价格高昂。直接生长片状单晶还有利于生长出优质晶体,例如,因为片状单晶的生长速度快,生长界面稳定,这样在生长过程中组份不易变化,所生长出的晶体均匀稳定。

1975年报道过铌酸锂片状单晶的生长,长度为40mm^[2,3]。我们采用润湿导模技术研究大型的片状铌酸锂单晶的生长,成功地生长出若干根长达200mm的片状铌酸锂单晶。经测试,性能正常。为了做好此项工作,我们测量了铌酸锂熔体的一些基本物理常数,包括在两种不同生长温度下的熔体密度、表面张力和毛细常数。这些基本物理常数不但是生长片状单晶时所必须的,对于采用导模技术生长其它形状的晶体也是必不可少的,而且也为铌酸锂材料增添了几个物理常数。

二、铌酸锂片状单晶的生长

1. 原理和装置

片状单晶的生长技术是采用边界限制的生长方法,即令晶体在生长过程中固液界面

* 1978年8月14日收到。

1) 现已划归中国科学院声学研究所。

受到边界外形的限制。措施是使用一个模子,这个模子因润湿把熔体引导至模口,熔体在

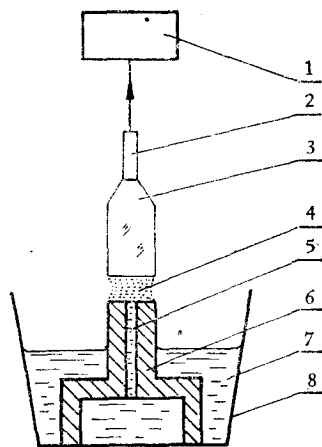


图1 生长装置原理图

- 1——提拉装置; 2——籽晶;
3——片状单晶; 4——固液界面;
5——毛细部位; 6——支座;
7——熔体; 8——坩埚

模口接触晶种而结成晶体,模口的截面形状支配了所生长的晶体截面,这样的方法我们称它为润湿导模技术。国外类似的方法称为 EFG 技术或 Stepanov 法(非润湿)。它和一般提拉法的区别在于坩埚中增设一个导模,导模的模口要伸出熔体液面,否则起不到限制作用,导模又要能把坩埚中的熔体引导至模口,给正在生长的晶体喂料,这个功能由设在导模中的毛细部位利用其毛细作用来完成。装置要点如图 1 所示。

2. 铌酸锂熔体的密度和表面张力的测定

为了合理设计导模和控制模口离开熔体表面的高度,需要知道铌酸锂熔体的密度 ρ_m 和表面张力 α 。为此,我们对这些物理常数进行了测定,测定是在 1270°C 和 1300°C 下进行的,这两点之间的温区是适宜片状单晶生长的。测定 ρ_m 的装置如图 2(a) 所示。密度的测定是在已知容积和形状的铂坩中,投入已知重量的结晶铌酸锂后,测定化成熔体的体积。体积是通过测量液位换算的,液位的测量是采用带有游标读数的铂探针,探针直径为 0.5mm ,当铂探针与熔体接触,清楚地显示出接触光圈,液面位置可从游标尺读出。所投放的结晶铌酸锂的重量是预先用精密天平测定的。由于测定的是体积增量与重量增量,而且整个操作是在同一个高温下进行的,这就避免了一系列系统误差。测量结果示于表 1 中。

表面张力的测定是利用平行狭缝的毛细理论,即已知缝距为 d 的平行板,当它放在润

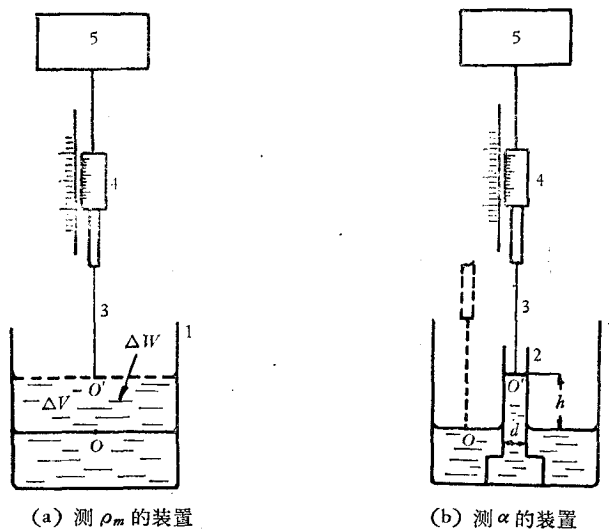


图 2

- 1——铂坩; 2——铂平行狭缝; 3——铂探针; 4——游标读数装置; 5——拉机

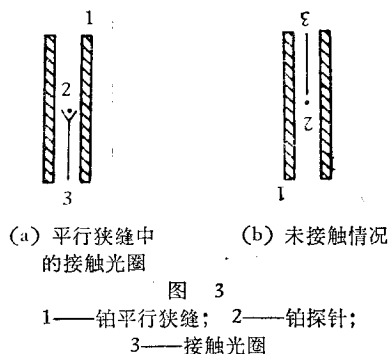
表 1 铌酸锂 (LiNbO_3) 熔体的密度与表面张力

温 度 $T(^{\circ}\text{C})$	熔体密度 $\rho_m(10^3 \text{ kg/m}^3)$	表面张力 $\alpha(\text{dyne/cm})$	毛细常数 $a^2(\text{mm}^2)$
1270	3.57	204	11.7
1300	3.42	194	11.5

湿的液体中, 则缝内液面升高, 上升高度 h 由下式给出:

$$h = \frac{2 \cos \theta \cdot \alpha}{d \rho_m g}, \quad (1)$$

其中 θ 为接触角, α 为表面张力, ρ_m 为液体的密度, g 为重力加速度. 为了利用 (1) 式测定表面张力, 假定铌酸锂熔体与铂是全润湿的, 于是接触角为 0° . 用铂制作一个平行狭缝, 测定缝距, 放入铂坩中, 加入适量的铌酸锂. 熔后采用图 2(b) 所示装置, 测其高差 h , 两个液位的测定采用和测 ρ_m 一样的装置和方法. 特别要指出的是, 铂探针接触狭缝中熔体时的接触光圈呈 Y 形, 这是一般拉晶时所少见的, 如图 3 所示. 利用接触光圈确定液位方便准确, 重复性高. 但如不便目视, 也可利用接通电路的方法. α 的测定结果亦示于表 1 中.



3. 导模的设计

对于片状单晶的生长, 是利用平行板狭缝的导模. 为此, 我们定义一个熔体对平行狭缝的毛细常数

$$a^2 = d \cdot h. \quad (2)$$

这里 d 是缝距, h 是毛细上升高度. 利用已测得的 ρ_m 及 α , 便可以从 (1) 式求得 a^2 值, 其结果亦示于表 1 中. 进而还可求得如图 4 所示的铌酸锂的毛细曲线, 这就便于导模的设计了. 导模的用材, 一般是采用和坩埚一样的材质制作的, 放在坩埚的热中心. 二者若牢固焊接, 则有利于机械的稳定性, 但若采用搁放的办法, 有利于二者的单独清洗与整形, 我们采用搁放的办法. 导模由三个部位构成, 一是模口, 它的几何外轮廓决定于所需生长晶体的规格, 表面光滑. 其几何内轮廓则要方便于籽晶与熔体的接触. 二是毛细部位, 它要把坩埚中的熔体引导至模口, 供给正在生长的晶体. 从图 4 可见, 缝距愈小则引升高度愈高, 这就有利于把坩埚中的料尽量用尽, 当坩埚的几何尺寸固定后, 便需考虑缝距, 以确保所需晶体大小相应的补给料. 狭缝要尽可能地

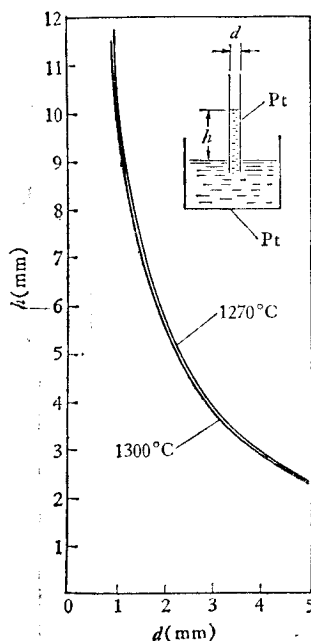


图 4 铌酸锂的毛细曲线

窄,但是在下种时,为了防止籽晶与模口相碰,狭缝要比籽晶宽大些,综合这些要求,模口与毛细部位要联合考虑,一般宜采用变截面的设计方案,如图 5(b) 所示。但为加工方便,利用图 4 曲线,也可采用等截面的设计,如图 5(a) 所示。三是支座,它起支撑作用,除要求机械上牢固外,还要使模口水平搁放。

导模一例如图 6 所示。

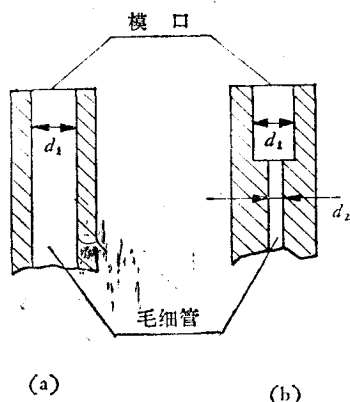


图 5 导模的关键部位

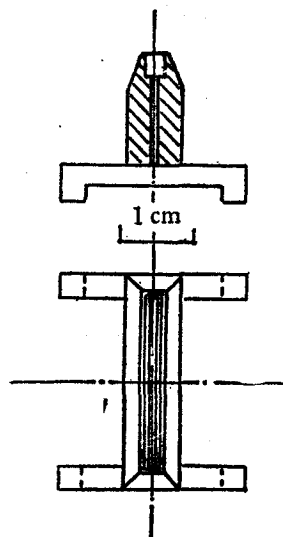


图 6 导模一例

4. 籽晶

生长片状单晶的一个优点是减少晶体切割工序,这就要求生长出来的单晶片具有一定的取向精度。为此,除要求籽晶具有足够的取向精度外,还要求安装上的正确,以保证运动时的精度,以及与模口相适应的尺寸,即只要便于籽晶进出模口,则尺寸尽可能取大些,这样可减少下种时的视差。生长片状单晶时采用三个观察窗。

5. 料位

拉一般柱状单晶时,不论投入原料多少,都可进行生长。而在导模法生长技术中,由于坩埚与导模已经确定,料多淹没导模,导模失去作用,料少则因毛细作用不够,不能有效生长,因此导模模口伸出熔体液面的高度,称为料位,需仔细考虑。由于采用润湿导模,熔体亦能顺着导模的外侧往上爬,上爬的高度称为临界高度,它与材质、温度、导模外侧的光洁度等因素有关,对于抛光过的铂制导模与铌酸锂熔体,在 1300°C 时,临界高度经测试约为 5mm。

6. 温场与控温

生长片状单晶的固液界面温度梯度以 $50\text{--}80^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 为宜,而理想的径向温场最好有相同于模口形状的等温线分布。若能使导模置于炉子的热中心,生长即可行;否则易产生宽度的一端过热,晶体长得饱满,或另一端过冷,晶体与模子冻结在一起。

下种后仍可观察到一般提拉法所能观察到的光圈,等扩肩到与模口截面一样后即可等温生长,获得等截面生长。在生长甚长的片状单晶时,一方面由于熔体料位的降低,另

一方面由于已生长出的长片状单晶易于散热,固液界面易产生过冷,因此宜采用逐渐升温的控温程序来生长长的片状单晶。我们生长截面为 $20 \times 3 \text{ (mm}^2\text{)}$, 长为 200mm 的片状铌酸锂,拉速为 20—40mm/hr。

7. 提拉机构

一般而言,任何提拉机构都可以采用,但由于下种时有一个籽晶与模口方位对准问题,而导模的几何中心又难以保证处于炉子的热中心,各种部件的热变形和有必要熔掉生长得不够理想的晶体以便进行重拉等等原因,希望籽晶杆不但能上下运动,而且能在水平方位的一定范围内运动,为此用了我们创制的浮力提拉单晶炉^[4],这种机构在生长片状单晶等导模技术中是十分方便的。

三、结 果

1. 生长出长达 200mm 的 yz 取向片状铌酸锂单晶

在声表面波技术里,常用 yz 取向的片状单晶,即长度方向为 z 轴,板的法线为 y 轴。我们采用如下条件:

- (1) 原料配比 $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}_2\text{O} = 51.4:48.6$;
- (2) 导模 模口宽 20mm, 厚 3mm, 等截面狭缝, 缝距 2mm, 模高 30mm, 铂制;
- (3) 坩埚 直径 60mm, 高 40mm, 铂制;
- (4) 籽晶 yz 取向, 宽 5mm, 厚 1mm, 定向精度 $1/3^\circ$;
- (5) 拉速 20—40mm/hr;
- (6) 温度梯度 50—80°C/cm;
- (7) 起始料位 5mm;
- (8) 生长点温度 $1280^\circ \pm 1^\circ\text{C}$;
- (9) 降温速度 1000°C 以上为 100°C/hr, 1000°C 以下自然冷却;
- (10) 提拉机构 浮力提拉单晶炉。

成功地生长了 200mm 长的片状铌酸锂单晶,实物照片如图 7 所示(见图版 II),透明不裂,直度和平度为 $\pm 0.1\text{mm}$ 。

2. 均匀性

我们对所生长的铌酸锂长片状单晶的均匀性进行了抽样分析,取其三个部位,即连接

表 2 200mm 长片状铌酸锂单晶的均匀性

分 析 量	头 部	中 部	尾 部
$\rho \text{ (} 10^3 \text{kg/m}^3 \text{)}$	4.63	4.65	4.65
$\epsilon_{11}^T / \epsilon_0$	81	82	82
$c_{55}^E \text{ (} 10^{11} \text{N/m}^2 \text{)}$	0.78	0.80	0.79
氧化锂(%)	9.5	9.6	9.6

籽晶处的头部,片状晶的中部,和接近拉脱的尾部,分析其密度、组份、介电常数和弹性常数。测试的结果列于表2,表中数据的微小偏差均在测试误差范围之内。

进而又拍劳厄像,观察其微观结构的可能变化和生长取向的控制质量,结果如图8所示。从图8(图版I)可见,结果是满意的。

3. 57° 开裂

生长 yz 取向片状铌酸锂单晶时,常产生斜开裂,斜角约为 57° ,如图9(见图版II)所示。我们知道,铌酸锂晶体的 $(10\bar{2})$ 面内原子密度大,面间结合力小,是一个易解理的晶面,而 $(10\bar{2})$ 面正与 (001) 面交成 57° 角。我们认为,在导模法生长技术中,固液界面的组份容易产生过冷,容易发生锂、铌的浓缩,致使产生内应力。当我们调整适当的温度梯度和在生长过程中不断升温的措施后,开裂的现象基本上可以克服,保证了片状单晶的正常生长。这种 57° 开裂也可能是因为产生孪生核所致,铌酸锂的 $(10\bar{2})$ 面常是孪生界面,而铌酸锂的孪生核常发生于特性脊上, yz 取向的片状铌酸锂单晶的宽度方向的两个侧边正是特性脊的所在处。在采取的一系列克服措施中,我们认为,防止那怕是微小的机械振动干扰也是十分重要的。

4. yz 取向片状铌酸锂单晶的基本压电参数

我们研究片状铌酸锂单晶生长的目的在于声表面波技术的应用,因此必须尽可能地对所生长的晶片进行基本压电参数的测试。测试的依据及结果如下。

设有一块自由的无限薄的 $0^\circ y$ 切铌酸锂单晶片,在其厚度方向即 y 方向加一电场,则可激发一系列体波,其波动方程为

$$\begin{aligned}\rho \ddot{u}_1 &= c_{66}^E \frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2}, \\ \rho \ddot{u}_2 &= \left(c_{11}^E + \frac{e_{22}^2}{\epsilon_{11}^s} \right) \frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2} - \left(c_{14}^E - \frac{e_{22}e_{15}}{\epsilon_{11}^s} \right) \frac{\partial^2 u_3}{\partial y^2}, \\ \rho \ddot{u}_3 &= \left(c_{44}^E + \frac{e_{15}^2}{\epsilon_{11}^s} \right) \frac{\partial^2 u_3}{\partial y^2} - \left(c_{14}^E - \frac{e_{22}e_{15}}{\epsilon_{11}^s} \right) \frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2},\end{aligned}\quad (3)$$

其中 u_1 , u_2 和 u_3 分别为在 x , y 和 z 三个坐标方向上的位移, ρ 为密度, c_{ij}^E 为弹性劲度系数, e_{ij} 为压电常数, ϵ_{11}^s 为受夹介电常数。如果(3)式的解为简谐的,则有

$$\begin{vmatrix} c_{66}^E - c & 0 & 0 \\ 0 & c_{11}^E + \frac{e_{22}^2}{\epsilon_{11}^s} - c & -\left(c_{14}^E - \frac{e_{22}e_{15}}{\epsilon_{11}^s} \right) \\ 0 & -\left(c_{14}^E - \frac{e_{22}e_{15}}{\epsilon_{11}^s} \right) & c_{44}^E + \frac{e_{15}^2}{\epsilon_{11}^s} - c \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

从这里可求得三个根:

$$\begin{aligned}c_{y_1} &= c_{66}^E, \\ c_{y_2}, c_{y_3} &= \frac{c_{11}^E + c_{44}^E \pm \sqrt{(c_{11}^E - c_{44}^E)^2 + 4 \left(c_{14}^E - \frac{e_{22}e_{15}}{\epsilon_{11}^s} \right)^2}}{2}.\end{aligned}\quad (5)$$

这里 $\overline{c_{11}^D} = c_{11}^E + \left(\frac{e_{22}^2}{\epsilon_{11}^E}\right)$, $c_{44}^D = c_{44}^E + \left(\frac{e_{15}^2}{\epsilon_{11}^E}\right)$. 可知, 利用垂直场可以通过压电耦合激发两个加强模, 它们是厚度伸缩与厚度切变的耦合模, 分别对应于两个有效弹性常数 c_{y_2} 和 c_{y_3} . 经推算它们与反共振频率的关系为

$$f_{an}^{y_2} = \frac{n}{2t} \sqrt{\frac{c_{y_2}}{\rho}}, \quad f_{an}^{y_3} = \frac{n}{2t} \sqrt{\frac{c_{y_3}}{\rho}} \quad n = 1, 3, 5 \dots \quad (6)$$

另外, 利用平行场可以激发一个非加强纯厚度切变模, 其共振频率为

$$f_{rn}^1 = \frac{n}{2t} \sqrt{\frac{c_{66}^E}{\rho}} \quad n = 1, 3, 5 \dots \quad (7)$$

以上 t 是单晶片的厚度.

因为铌酸锂是 $3m$ 点群晶体, 所以其介电常数为

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}.$$

故可利用垂直场样品, 通过测试低频和高频电容, 由 $\epsilon = Ct/S$ 求得 ϵ_{11}^T 和 ϵ_{11}^S , 其中 C 是电容, S 为面积.

基于以上分析, 首先对生长出的片状单晶进行极化, 然后加工成矩形薄片, 厚度的平行度为 $\pm 0.003\text{mm}$, 定向误差 $< 5'$, 垂直场和平行场激发用样品的长、宽、厚分别为: 16, 14, 1.5 和 19, 5, 1.5mm. 做上银电极, 即可激发出如图 10 (见图版 II) 所示体波模式. 利用垂直场样品分别测出加强厚度伸缩与厚度切变耦合模的反共振频率, 由(6)式求得有效弹性劲度常数 c_{y_2} 和 c_{y_3} . 利用平行场样品测出非加强厚度切变模的共振频率, 由(7)式求得弹性劲度常数 c_{66}^E . 总的测试结果列于表 3. 可见片状单晶与柱状单晶相比, 性能是正常的.

表 3 片状铌酸锂单晶的基本压电物理性能

性 能	直接生长的片状单晶	由常规柱状晶切取的	Warner 等 ^[5]
$\rho(10^3\text{kg/m}^3)$	4.64	4.64	4.64
$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	82	84	84
$\epsilon_{11}^S/\epsilon_0$	46	43	44
$c_{66}^E(10^{11}\text{N/m}^2)$	0.80	0.78	0.75
$c_{y_2}(10^{11}\text{N/m}^2)$	0.95	0.94	0.93
$c_{y_3}(10^{11}\text{N/m}^2)$	2.35	2.19	2.18

在这项工作的基础上, 我们还开展了管状和柱状的铌酸锂单晶的润湿导模技术生长研究工作, 其结果以后将发表.

这项工作是在应崇福同志指导下完成的, 吴乾章同志亦给予帮助. 工作中得到本所工厂及二、四、六室的大力协助.

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所超声压电材料组, 物理, **3** (1974), 331.
- [2] T. Fukuda, H. Hirono, *Mater. Res. Bull.*, **10** (1975), 801.
- [3] B. Cockayne, *J. C. G.*, **42**(1977), 413.
- [4] 中国科学院物理研究所超声压电材料组, 物理, **3** (1974), 17.
- [5] A. W. Warner, M. Onoe, G. A. Coquin, *J. A. S. A.*, **42** (1967), 1223.

GROWTH AND CHARACTERISTICS OF LITHIUM NIOBATE PLATE CRYSTALS

ULTRASONIC PIEZOELECTRIC MATERIALS GROUP,

ULTRASONIC LABORATORY

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Growth of lithium niobate large plate crystals was achieved by using the Wetted-Die Technique. Their dimensions were about 200 mm long, 20 mm in width and 3 mm thick. Their properties was found to be the same as those of cylindrical crystals. We measured the density ρ_m of the melt of lithium niobate and its surface tension α . The results are: $\rho_m = 3.57 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\alpha = 204 \text{ dyne/cm}$ at 1270°C , and $\rho_m = 3.42 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\alpha = 192 \text{ dyne/cm}$ at 1300°C .