

铌酸锂大单晶的生长及其性能

刘金龙 李惠章 施仲坚 杨银兰 翁文生

(中国科学院声学研究所)

1982 年 4 月 14 日收到

提 要

用直拉法沿 $[0001]$ 方向和 $(10\bar{1}4)$ 晶面法线方向从熔体中提拉生长成功直径 100 毫米,高 50 毫米的铌酸锂单晶,测试表明,大单晶的压弹介性能与通常的铌酸锂一样,并具有较好的均匀性.

一、引 言

铌酸锂单晶是一种压电铁电单晶^[1,2],点群 $3m$,空间群 $R3c$.它具有很高的机电耦合系数, $k_t = 0.49$, $k_r = 0.68$,居里点达 1200°C ,机械品质因数为 10^5 ,是一种优良的高频高温压电换能材料,同时也是一种良好的光学材料.它被广泛地应用于声学、电子学、激光、核反应堆及航天技术里.

随着声表面波技术的发展,铌酸锂晶片被制作成中频滤波器已大量地应用于彩色电视机中.它不但性能稳定可靠,而且体积小,无需调试,便于和集成电路相匹配,在汽车电话中也有广泛应用的前景.近年来铌酸锂单晶的生长直径逐渐在增大.显然,这是提高生产效率,降低生产成本的很有效的途径;此外,选择合适的提拉方向也是达此目的的一种途径.例如,在声表面波技术中, $(10\bar{1}4)$ 晶片用量极大,如果沿 $(10\bar{1}4)$ 晶面法线方向提拉生长,则可提高切割晶体的工作效率和材料利用率.这就给铌酸锂晶体生长工作提出了进一步的研究课题.为此,我们开展了大直径铌酸锂单晶的生长研究工作,长成了直径大于 100 毫米,高度达到 50 毫米的铌酸锂单晶,提拉方向有 $[0001]$ 方向和 $(10\bar{1}4)$ 晶面法线方向两种,并且通过一系列性能测量,对大单晶的品质作了检验.

二、生长实验

铌酸锂大单晶的生长是在原来铌酸锂长单晶的生长^[3]基础上经过发展而成的.采用浮力提拉单晶炉^[4]生长,炉体结构作了扩展与改进.硅碳棒加热的电阻炉配合国产的控温仪控制温度,具有炉温稳定,温度梯度小并易于调节,消耗电量少等特点,长期的实用证明它适宜作生长铌酸锂单晶用.

为了降低成本,大单晶的生长采用了国产原料. Nb_2O_5 ¹⁾的纯度为 99.95%, Li_2CO_3 ²⁾的

1) 由上海跃龙化工厂提供.

2) 由新疆冶金研究所提供.

纯度为 99.9%。干燥后的原料按同成份点配料,即 Nb_2O_5 与 Li_2CO_3 的克分子比为 51.4:48.6。配好的料放在烧杯中用玻璃棒搅拌均匀,加入少量蒸馏水再搅匀,然后压成直径 60 毫米,高 40 毫米的圆柱,烘干后一次放入坩埚中熔化。采用这样的工艺可以防止组份失配和杂质混入。铂坩埚直径约 180 毫米,高 80 毫米。生长时所用籽晶有两种取向,其长度方向分别平行于 $[0001]$ 方向和 $(10\bar{1}4)$ 晶面法线方向。籽晶尺寸有 $3\times 3\times 40$, $4\times 4\times 40$, $6\times 6\times 50$ (单位为毫米)三种。提拉速率每小时 2—5 毫米,晶转速率每分钟 8—15 转。晶体长到预定的高度后拉脱,以每小时 60°C 的速率降温。待炉温冷到室温以后取出晶体。长出的晶体无色透明(有时微带黄色),直径大于 100 毫米,高度达 50 毫米。最大的晶体直径达 125 毫米。图 1 是从 $[0001]$ 方向提拉的铌酸锂大晶体照片,图 2 是从 $(10\bar{1}4)$ 晶面法线方向提拉的铌酸锂大晶体照片。

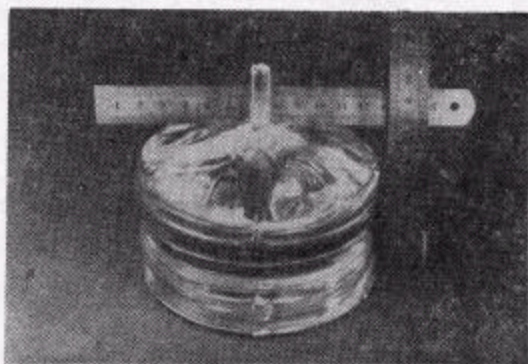


图 1

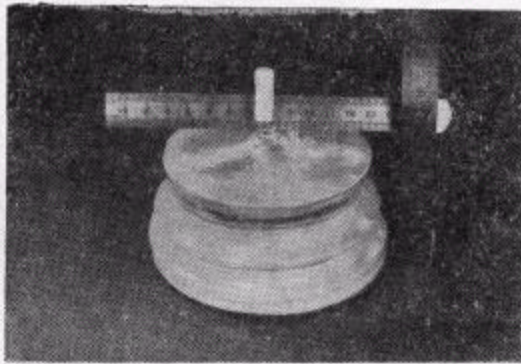


图 2

把晶体放入退火炉中,在 1200°C 下保温 10 小时进行退火处理。退火以后,切去晶体头尾,再放入炉中在约 1200°C 下通以不大于 5 毫安/平方厘米的电流 15 分钟作单畴化处理。通电流以后再以相当于退火时的降温速率慢慢降温。经过这样处理的铌酸锂大单晶可以切成直径大于 100 毫米,厚度小于 1 毫米的晶片,这是声表面波器件所需的基片。切片以后,可以进行性能测量。图 3 是铌酸锂 (0001) 大晶片的照片。图 4 是铌酸锂 $(10\bar{1}4)$ 大晶片的照片。两种晶片都是垂直提拉轴从相应的晶体上切下的。



图 3

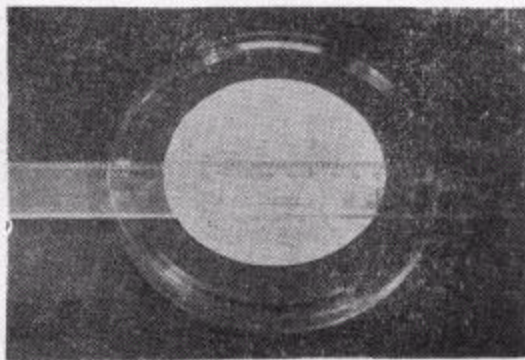


图 4

三、有关生长的几个问题

1. 温度场

设置一个合适的温度场是长成大铈酸锂单晶的首要条件。要以比较大的提拉速率提拉晶体而不出现组份过冷现象,在坩埚轴向上必须有大的温度梯度;为了减小晶体中的内应力并避免温度振荡,坩埚轴向上的温度梯度又要求小些。对径向温度梯度的大小同样也需要进行折中的考虑。温度梯度的大小主要由实验决定。在我们的条件下,熔体液面上的轴向温度梯度约为 $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$,实验证明这一温度梯度较为合适。调节温度梯度大小的方法主要是:(1)改变坩埚所处位置的高度;(2)改变后热器的形状和隔热效力;(3)改变坩埚支座的形状;(4)改变后热罩中心开孔的大小。由于后热罩较大,观察孔相对较小,温场的圆对称性较好。后热罩是用氧化铝材料做成的,它在铈酸锂大晶体的生长过程中起着重要作用。由于大坩埚上下的散热很大,为了降低功率消耗,坩埚下面应有良好的保温以避免负梯度出现。在坩埚上面一定距离处必须放置有充分隔热作用的后热罩,其厚度要使熔体液面附近以及后热罩下空腔内的温度梯度的大小合适。后热罩下的空腔要有足够的容积以便拉成后的晶体在此处降温并使晶体上下的温差较小,以减小开裂的可能性。

2. 提拉速率

在用提拉法生长晶体时,虽然人们总希望以尽可能大的提拉速率来生长晶体以便提高效率,但为了减小晶体的内应力,避免组份过冷和开裂,得到质量较好的单晶,提拉速率必然受到限制。在我们的条件下,当晶体直径扩展到 100 毫米以后,即以每小时 2 至 3 毫米的速率生长。这样的生长速率是和温场相适应的。晶体的品质鉴定表明,这样的生长速率是合适的。除了晶体轴向上的生长率外,在扩肩过程中,晶体在径向上的生长率也是至关重要的。实践证明,当扩肩速率太大时,晶体开裂几乎是不可避免的,也出现组份过冷现象。因此,从下籽晶到扩肩完成的整个过程中,晶体半径的增长速率必须大小适中而且均匀。

3. 晶转与界面形状

控制界面形状是从熔体中提拉生长高质量晶体的重要问题之一。在生长的初期采用凸界面生长有利于排除位错;而在生长的主要阶段(等径生长阶段)采用平界面生长有利于提高晶体的均匀性,减小晶体的内应力。界面形状决定于熔体中对流的形式,而后者又是通过晶转来控制的。晶转引起的强迫对流是用雷诺数 Re 来描写的, $Re = \frac{\pi}{2} \omega d^2 / \nu (\omega$ 为转动角速度; d 为晶体直径; ν 为熔体的运动粘滞系数)。扩肩过程中,随着晶体直径的增大,雷诺数增加得很快。为了避免强迫对流占优势出现凹界面以及因雷诺数过大而出现温度振荡,随着晶体直径的增大,可相应地减小晶转的速率,以使雷诺数增加得慢一些。到扩肩完成即晶体直径达到 100 毫米时,转速达到最小值,约每分钟 8—10 转。这时可以达到接近平界面(略凸向熔体)生长,而在扩肩过程中是凸界面生长。

4. 晶体的开裂与变形

晶体开裂是生长铈酸锂大单晶过程中最常遇到的问题。开裂大多发生在晶体肩部。常见的开裂主要由两种原因造成：一种是由生长过速引起；一种是由于出现多晶引起。生长过速引起组份过冷及过高的内应力因而导致开裂；这种开裂的可能性对于从 $[0001]$ 方向提拉的晶体和对于从 $(10\bar{1}4)$ 晶面法线方向提拉的晶体，都是同样存在的。对于从 $[0001]$ 方向提拉的晶体，这种开裂多为炸裂，没有明显的规律；对于从 $(10\bar{1}4)$ 法线方向生长的晶体，这种开裂多为一单裂纹，裂纹走向与晶体肩部一条晶脊垂直，与晶体的对称面平行。晶体在扩肩过程中有两个阶段极易出现生长过速现象。一是下籽晶之初，如果熔体温度稍为偏低就容易产生这种情况。当晶体拉成后，开裂就出现在籽晶“根”部。所以对于生长铈酸锂大晶体，准确地掌握好下晶温度是极为重要的。二是晶体直径长到约 20 毫米以后。这时，由于导热率增加，导致肩部面积随时间按指数率增加。在这种情况下，即使控制炉温不变，扩肩的过程也自发地急速地进行着。这时进行升温操作企图抑制住扩肩过速已来不及。在晶体拉成后的降温过程中或甚至在晶体从炉中取出之后，开裂往往在距籽晶 20 至 40 毫米处发生。为了防止这种情况，当晶体扩肩到一定大小之后，就应该预先进行必要的升温操作。只有这样，才能控制住扩肩速度，使晶体均匀生长，避免开裂。

多晶导致的开裂主要发生在从 $(10\bar{1}4)$ 法线方向提拉的晶体上。对于这种晶体，在扩肩时， $\{01\bar{1}2\}$ 面族的晶面由于具有较小的自由能很容易显露并充分发育。因为显露晶面主要沿它的切线方向生长，所以由于它的显露，这个方向上半径的增长速度就小于其它方向上半径的增长速度，扩肩在各个方向上不再是均衡的，本来近似呈圆锥形的晶体这时就像一边被斜切去了一块。这样，晶体不处在一条等温线上。显露面的前沿因靠近中心处在较低的温度之下，具有较大的过冷度。但在扩肩初期是施行降温操作的，即系统是在降温过程中，当显露面前沿的过冷度足够大时，沿着显露面前沿就产生多晶而急剧生长。经过一段时间后，晶体周沿恢复到近似圆形的状态，但是晶体拉完以后不久，在降温过程中，沿着多晶产生的部位，晶体就开裂了。避免多晶出现的方法是：(1) 以接近 180° 角的扩肩角扩肩，使 $\{01\bar{1}2\}$ 面族的晶面完全被“埋没”而不显露；(2) 当显露面出现时，适当减小转速，使显露面前沿过冷熔体能被排开。

对于从 $(10\bar{1}4)$ 法线方向提拉的铈酸锂晶体，晶体在生长过程中还存在变形的问題，即晶体越长越歪致使生长无法继续进行。这无疑是由晶体的结晶习性决定的。因为提拉轴不是晶体的旋转对称轴，晶体外形不可能相对于提拉方向是轴对称的，或多或少总要表现出“歪”或“偏”的形态。由于提拉轴处在晶体的对称面之内，因而“歪”总是在对称面内发生。避免晶体严重长歪的方法是：(1) 适当增加温度梯度，抑制晶体表现其自然结晶习性；(2) 改善温场，使尽可能达到圆对称；(3) 改善晶体旋转时的同心度；(4) 在温场的对称中心下晶。

四、铈酸锂大单晶的性能及其均匀性

按照已经报道的关于铈酸锂单晶全套压弹介常数的测量方法^[5]，测量了铈酸锂大单

晶的压电介电弹性性能。利用化学分析方法测得了单晶的组份比例。利用四圆衍射仪测得单晶的晶格常数。利用称重法精确地测定了单晶的密度。利用腐蚀法观察了单晶的位错,即把磨平抛光的小晶片放入一份盐酸和二份硝酸的混合液中煮沸 10—15 分钟,取出后用水冲洗干净,在显微镜下观察,可以看到三角形的位错露头点。图 5 所示即为(0001)晶片的腐蚀显微照相。由此可以估计出晶片的位错密度约为每平方厘米 10^4 个。

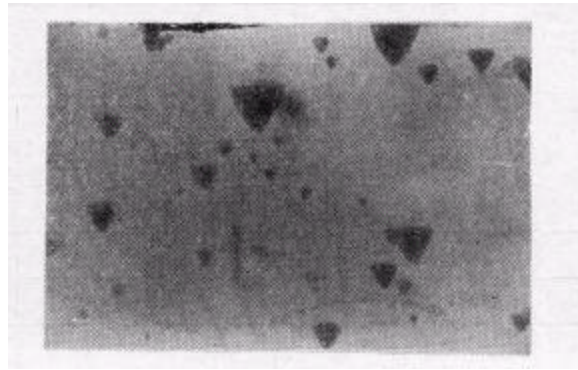


图 5

为了检验大单晶的均匀性,对测试样品的取样方式作了特别的考虑。测量样品有三种取样,这三种取样方式是:

1) 横向取样 这是垂直于晶体提拉轴把晶体切割成大而薄的晶片。对于从 $[0001]$ 方向提拉的晶体,晶片主表面就是(0001)晶面。对于从 $(10\bar{1}4)$ 法线方向提拉的晶体,晶体的主表面就是 $(10\bar{1}4)$ 晶面。然后在大晶片上,按图 6 所示的编号在晶片中心,四周,半径中心等部位取样。

2) 纵向取样 这是在同一晶锭上不同高度切取出(0001)大晶片或 $(10\bar{1}4)$ 大晶片,然后沿大晶片的同一方位的一条半径,在半径中心和两端取样,取样编号如图 7 所示。

3) 一般取样 这是在不同晶锭相应部位上取样,取样编号按照图 6。

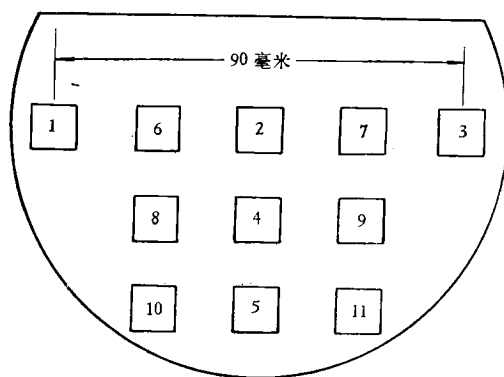


图 6

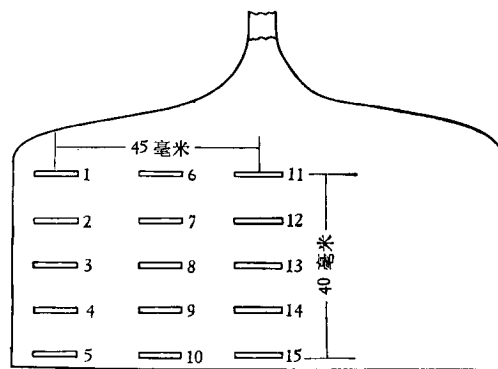


图 7

按照这样方法选取样品,进行上述方法的测量,结果如下:

1. 从[0001]方向提拉的铌酸锂晶体性能及其均匀性

从[0001]方向提拉的晶体上切下的(0001)晶片按图6进行的横向取样测量结果示于表1. 表1中(以及以下各表中)样品一栏, 字母代表切割样品的晶锭, 数字代表取样

表1 横向取样的(0001)晶片的性能

| 样 品 | | A1 | A3 | A7 | A8 | A11 | 标准值 |
|------------------------------------|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------|
| 三方 晶胞 | a_R (埃) | 5.503 | 5.489 | 5.496 | 5.501 | 5.499 | 5.494 |
| | α_R | 55°53' | 55°53' | 55°52' | 55°51' | 55°52' | 55°52' |
| 六方 晶胞 | a_H (埃) | 5.155 | 5.144 | 5.150 | 5.152 | 5.151 | 5.148 |
| | c_H (埃) | 13.882 | 13.848 | 13.868 | 13.880 | 13.875 | 13.863 |
| Li ₂ O(重量百分数) | | 9.5 | 9.6 | 9.5 | 9.6 | 9.6 | 9.6 |
| 密度(克/厘米 ³) | | 4.67 | 4.69 | 4.69 | 4.66 | 4.68 | 4.7 |
| 位错密度 | | <10 ⁴ | <10 ⁴ | <10 ⁴ | <10 ⁴ | <10 ⁴ | — |
| ϵ_{33}^T (相对) | | 29.5 | 29.9 | 30.1 | 30.7 | 29.7 | 30 |
| N_i (兆赫·毫米) | | 3.74 | 3.66 | 3.77 | 3.77 | 3.65 | 3.66 |
| d_{33} (10 ⁻¹² 库仑/牛顿) | | 7.5 | 8.0 | 9.0 | 8.5 | 8.0 | 6—9 |

号. 为了对比,表中同时列出了各特性的标准值,它们实际上是一些在文献资料上常见的关于铌酸锂晶体性能的代表性数据^[1,2,6-8]. 表2列出同样晶体纵向取样的测试结果. 由表1和表2可见,晶体不同部位之组份、密度、晶格常数以及介电、弹性、压电特性与标准值

表2 纵向取样的(0001)晶片的性能

| 样 品 | B1 | B2 | B4 | B8 | B11 | B14 | 标准值 |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| d_{33} (10 ⁻¹² 库仑/牛顿) | 7.5 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 6—9 |

是一致的,其偏差都在这些参数通常的起伏范围和测量误差范围之内. 这说明从[0001]方向提拉的铌酸锂晶体在横向和纵向上是均匀的.

2. 从(10 $\bar{1}$ 4)法线方向提拉的铌酸锂晶体的性能及其均匀性

表3列出从(10 $\bar{1}$ 4)法线方向提拉的铌酸锂晶体横向取样的测试结果; 表4列出同样晶体纵向取样的测试结果. 由表3和表4可见,此种晶体的性能与相应的标准值一致,说明从(10 $\bar{1}$ 4)法线方向提拉的铌酸锂大晶体在横向和纵向上也是均匀的.

3. 不同晶锭性能的一致性

表5列出了四块从(10 $\bar{1}$ 4)法线方向提拉的铌酸锂晶体的测试数据. 每个样品都是(10 $\bar{1}$ 4)晶片,取样编号按照图6. 由表5可以看出,不同晶锭之间,性能差异很小,说明在不同时间长成的晶体,性能具有一致性.

表 3 横向取样的(10 $\bar{1}$ 4)晶片的性能

| 样 品 | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | 标准值 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| ϵ_{33}^T ' (相对) | 49 | 49 | 50 | 49 | 49 | 50 |
| N_i (兆赫·毫米) | 3.55 | 3.58 | 3.50 | 3.58 | 3.53 | 3.51 |

表 4 纵向取样的(10 $\bar{1}$ 4)晶片的性能

| 样 品 | D1 | D2 | D3 | D6 | D7 | D8 | 标准值 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ϵ_{33}^T ' (相对) | 49 | 49 | 50 | 48 | 49 | 49 | 50 |
| N_i (兆赫·毫米) | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |

表 5 不同晶锭横向取样的(10 $\bar{1}$ 4)晶片的性能

| 样 品 | E1 | F1 | F2 | G1 | G2 | H1 | H2 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| ϵ_{33}^T ' (相对) | 51 | 49 | 49 | 50 | 50 | 49 | 51 |
| N_i (兆赫·毫米) | 3.45 | 3.52 | 3.43 | 3.47 | 3.49 | 3.45 | 3.46 |

五、结 束 语

从[0001]方向和(10 $\bar{1}$ 4)晶面法线方向都已提拉生长成功直径大于 100 毫米, 高度达到 50 毫米的铌酸锂单晶. 最大的铌酸锂单晶直径达到 125 毫米. 晶体的组份均匀性和声电性能均较好, 并已切割成厚度小于一毫米的大晶片, 提供制备表面波器件, 使用效果良好. 有关从(10 $\bar{1}$ 4)法线方向提拉铌酸锂大晶体的某些问题, 有待进一步研究.

工作中得到生物物理研究所窦士琪、伍伯牧同志, 物理研究所张干南同志和北京无线电元件六厂的黄钟、韩江同志以及本所同志们的帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] O. E. 马蒂阿脱编, 超声换能器材料, 科学出版社, 第二章(1979).
- [2] 许煜寰等, 铁电与压电材料, 科学出版社, 第七章(1978).
- [3] 中国科学院物理研究所超声压电材料组, 物理, **3**(1974), 331.
- [4] 中国科学院物理研究所超声压电材料组, 物理, **3**(1974), 17.
- [5] 刘鸿举等, 声学学报, **2**(1980), 134.
- [6] S. C. Abrahams *et al.*, *J. Phys. Chem. Solida.*, **27**(1966), 997.
- [7] A. W. Warner *et al.*, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **42** (1967), 1223.
- [8] Н. Н. Хромова, А. Н. Известия, *Неорганические материалы*, **11** (1975), 1449.

GROWTH AND PROPERTIES OF LARGE LiNbO_3 CRYSTALS

Liu Jin-long Li Hui-zhang Shi Zhong-jian
Yang Yin-lan Weng Wen-sheng

(Institute of Acoustics, Academia Sinica)

ABSTRACT

With pulling direction along $[0001]$ axis and normal of $(10\bar{1}4)$ plane, respectively, growth of large LiNbO_3 single crystals was achieved by using Czochraski technique. The dimension of the crystals was 100 mm in diameter and 50 mm long. Measurements of various properties were made. The quality of these crystals was found to be uniform. Their piezo-elastic-dielectric properties were the same as ordinary LiNbO_3 single crystals.