

铌酸锂和锆酸铋单晶的生长*

超声压电材料组

(中国科学院物理研究所)

一、铌酸锂单晶的生长

铌酸锂单晶是采用提拉法生长的人工单晶,它属于三方晶系 $3m$ 点群的晶体,是铁电、压电和电光材料。它具有高机电耦合系数、高机械品质因子和高居里点等特点。易于生长成大块单晶,能用作微声器件、高频高温超声换能器、激光的调制和倍频以及无线电的高频宽带滤波器等,是一种多用途的材料。

1. 生长工艺

采用国产原料,其中 Nb_2O_5 的纯度有高纯99.99%和低纯冶金级二种, Li_2CO_3 为 AR 纯,配料点采用固液同成分点和克分子比 1:1 配制,称好的料放入橡皮衬垫的球磨罐中,加入适量的玛瑙球和蒸馏水,球磨 4 小时,磨完后出浆烘干,然后干压成直径为 40 毫米高度为 20 毫米的圆片,垫以铂片在 $1100^\circ C$ 下预烧 3 小时,取出铌酸锂多晶块放于铂坩埚中熔化提拉。为了避免球磨操作中杂质的混入,也采用不球磨的混合方法,把料称好后放入烧杯中用有机玻璃棒搅拌,然后过 25 目的筛子二遍,加 4% 的蒸馏水,搅匀后进行成形。籽晶取向为 $[001]$ 方向,拉机是浮力提拉单晶炉^[1],并用可控硅控温设备,提拉速度 5—8 毫米/小时,籽晶杆转速 14—30 转/分,具有重复性的典型控温曲线如图 1 所

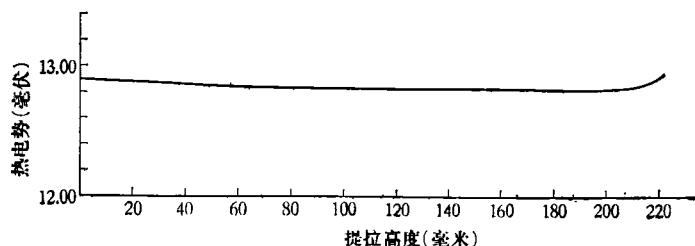


图 1 铌酸锂单晶控制时的控温曲线

示,炉子结构如图 2 所示。炉膛是用三块特制的积木式耐火砖组成,它包括上盖、炉腔和下盖。炉膛安装于具有水冷装置的金壳体内,壳体的外径为 400 毫米,高 600 毫米。炉膛内均匀分布着 8 根硅碳棒作为发热体,碳棒的规格为 $\phi 8 \times 180 \times 180$ (单位为毫米),用保

温砖和氧化铝粉填满炉膛与金属壳体之间的空隙。炉壳上面设有金属壳体制成的水冷罩。这样的水冷系统不但能使操作者便于观察生长时的情况,而且能适当地调节温度梯度,经测试液面上 1 毫米处至 11 毫米处

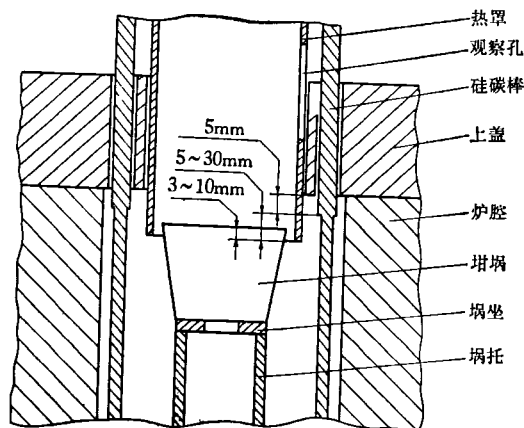


图 2 炉子结构图

的温差可达 $60^\circ C$ — $100^\circ C$ 。这样炉体结构装置经试用证明适宜于提拉铌酸锂和锆酸铋一类的晶体。晶体拉完后以 $100^\circ C$ /小时速度降温,到室温时取出。拉制出的晶体颜色为透明无色(高纯原料)或带色(低纯料或掺杂),晶体肩上均匀分布六条脊,身上均匀分布三条脊,截面为圆形。按照图 1 控温曲线拉出的晶体实物照片如图 3 所示,其直径为 20 毫米,全长为 250 毫米。

2. 掺杂对铌酸锂单晶压电性能的影响

最近看到有关掺杂改性的报导^[2,3],但目的是为了改善光学性能。我们着眼于改善压电性能,进行了掺杂改性的试验。在进行掺杂之前我们生长了低纯原料的铌酸锂单晶,采用冶金级纯的 Nb_2O_5 原料,其中含有 Ni、Cr、Fe 和 Ta 等杂质,含量在 0.01—0.1% 重量比之间,生长工艺和高纯料一样,生长出的晶体经测试压电性能比高纯料晶体有所提高。

* 1974 年 6 月 22 日收到。

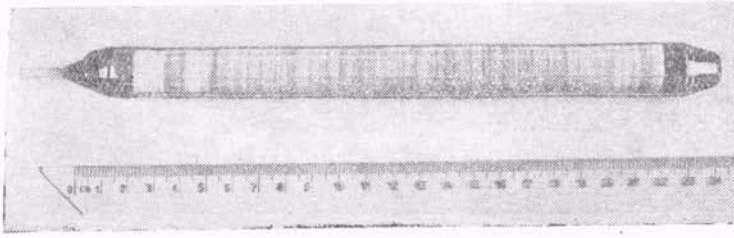


图3 铌酸锂单晶

进行掺杂用的基料是高纯料,不论是 Nb_2O_5 或 Li_2CO_3 , 其杂质最高含量均小于 0.01% 重量比,掺进的杂质是金属氧化物,如 Ni_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 和 Ta_2O_5 ,掺进量为 0.01—0.1% 重量比。掺进的方法是将高纯料和金属氧化物在室温下放于铂坩锅中,共同进入炉中熔化提拉。对提拉出的晶体进行极化,极化温度为 $1200^\circ C$,极化时通过晶体的电流密度为 5 毫安/厘米²,极化时间为半小时。经测试掺杂改性的结果如下:

1. 分别掺进 0.01—0.1% 重量比的 Ni_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 和 Ta_2O_5 的 $LiNbO_3$, 都易生长成大块透明不裂的晶体。

2. 不同掺杂的 $LiNbO_3$ 晶体颜色不同,掺镍的变成黄色;掺铬的变成绿色;掺锰的变成红色;掺钽的仍透明无色,甚至更加透明。颜色的深浅随杂质含量的增加而变深,颜色分辨鲜明,着色均匀,重复性好。

3. 掺杂 $LiNbO_3$ 晶体的压电性能普遍提高,一些结果如表 1 所示。关于掺杂改善压电性能的机理还在

研究之中,掺杂后晶体的其他性能还将继续测试,这里仅是报导一些初步结果。

二、锆酸铋单晶的生长

锆酸铋($Bi_{12}GeO_{20}$)单晶属于等轴晶系 23 点群的晶体,它易于用提拉法生长成大块的晶体。由于它具有低声速、低机械损耗、高对称性和较高的耦合因子,因此很适宜于作微声表面波延迟线。同时用 (110) 板可作厚度切变模超声换能器;用 (111) 板可作厚度模超声换能器,其振动模式单纯。它不但是一种较好的超声压电换能材料,又是一种较好的电光材料。

1. 生长工艺

采用国产原料,其中 Bi_2O_3 的纯度为 99.999%, GeO_2 的纯度为 99.9999%。按六比一的克分子比称料,称好的料放入玛瑙研钵中稍行研磨混合,过筛混匀即入铂坩锅中以备拉晶,籽晶取向为 [100] 方向,拉机亦是浮力提拉单晶炉,并用可控硅控温设备。提拉速度 6—8 毫米/小时,晶转速度在等径生长时为 40—52 转/分,较成功,而有重复性的典型控温曲线如图 4 所示。铂坩锅为截头圆锥形,上部直径为 70 毫米,下部直径为 50 毫米,高为 50 毫米,壁厚为 0.6 毫米,容积为 143 厘米³。为了拉出较大块晶体,采用二次装料,

表 1 各种类型 $LiNbO_3$ 单晶的性能

晶体类型	极化情况	密度 10^3 KG/m^3	频率常数 ($0^\circ Z$ 切) KC. mm	弹性常数 10^{10} N/M^2	介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	耦合系数 ($0^\circ Z$ 切)	压电常数 $d_{33} \times 10^{-12} \text{ C/N}$
国外 ^[4]	—	4.61	3660	$C_{33}^D = 24.5$	30	0.17	6
高纯 $LiNbO_3$	极化前	4.68	3650	$C_{33}^D = 25.7$	30	0.17	6
	极化后		3700	$= 25.5$	31	0.17	6
含杂 $LiNbO_3$	极化前	4.61	3680	$= 25.4$	32	0.20	7.5
	极化后		3720	$= 25.1$	32	0.22	10
掺 0.01 Wt % Cr_2O_3	极化前	4.65	3650	$C_{33}^D = 23.7$	28	0.22	10
	极化后		3660	$= 23.8$	28	0.23	11
掺 0.01 Wt % MnO_2	极化前	4.65	3670	$= 24.2$	27	0.18	8.5
	极化后		3670	$= 24.5$	29	0.19	9
掺 0.1 Wt % Ta_2O_5	极化前	4.65	3610	$= 22.8$	27	0.22	9
	极化后		3730	$= 24.9$	28	0.22	9
掺 0.03 Wt % Ni_2O_3	极化前	4.65	3640	$= 23.0$	27	0.25	10
	极化后		3690	$= 23.5$	28	0.27	10.5

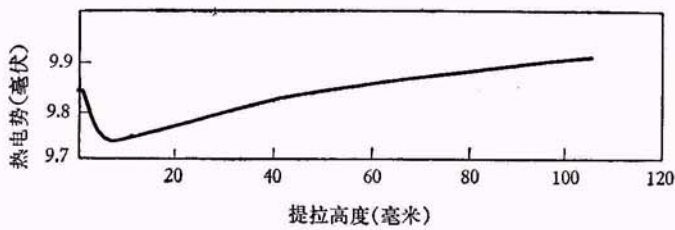


图4 锗酸铋单晶控制时的控温曲线

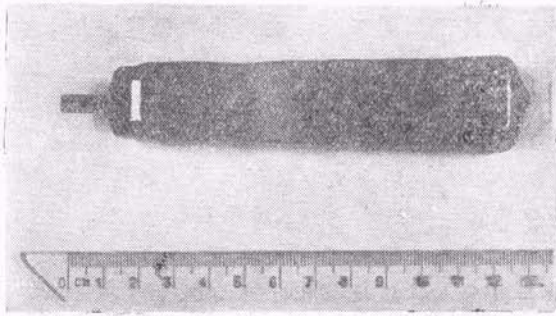


图5 锗酸铋单晶

第一次装满后先烧化,再装第二次。按图4控温曲线拉出的晶体的实物照片如图5所示,截面呈四角形,尺寸为 25×25 毫米²,长度为120毫米,重量超过半公斤,晶体的重量为投料的80%。剩下的坩埚底料又加入新料,这样拉二、三炉后去除坩埚底料再全部换新料。加热设备及坩埚安置方式与拉制铌酸锂相同,坩埚离炉腔口约5毫米,这样安置能获得较大的轴向温度梯度,经

表2 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 的全部压电、弹性、介电系数

系数	代号及单位	样品取向	测试方法	结果	国外指标 ^[5]
介电系数	$\epsilon_{11}^r/\epsilon_0$ (相对)	(100)板	高频Q表	38.6	38.6
弹性系数	C_{11} 10^{11} N/M ²	(100)柱	脉冲回波法	1.29	1.28
"	C_{12} "	(110)板	传输法	0.390	0.305
"	C_{14}^E "	(100)板	"	0.254	0.255
压电系数	e_{14} C/M ²	(110)板	"	1.14	0.99

(上接368页)

继电器没有经过挑选,更换更好的继电器也是本仪器需改进的地方。

信号发生器的输出稳定也是重复测量的条件之一。

2. 感应电压测量精度可达0.01毫伏。本仪器使用的继电器机械臂动作时间为0.8毫秒,配套仪器交直流变换器的弛豫时间为0.3秒,这样,样品退磁后的感应电压 V' 经过几百毫秒后才开始记录下来,即对测量时间的确定方面带来约0.4秒的误差。因此,加快

测试热电偶离液面1毫米处至11毫米处的温差可达 80°C — 100°C 。由于提拉生长时看到有挥发物,因此在炉体籽晶杆出口处有时采用水封头。晶体拉完后以 $100^\circ\text{C}/\text{小时}$ 速度降温,到室温时取出。拉制出的晶体颜色为茶色,截面呈四角形或八角形两种。

2. 性能测试

晶体生长后进行物理性能测试。测得该晶体的密度为 9.20 克/厘米³,其介电、压电和弹性系数如表2所示。

3. 结论

采用国产的原料,按所述的生长工艺能拉出较大较好的锗酸铋单晶。锗酸铋单晶在提拉生长中形状控制比较困难,通过实践我们的体会是:以较低的晶转速度(如32转/分)及较高的温度(籽晶略熔)下晶,逐渐降温至籽晶周围有结晶现象(约比籽晶大1毫米),此时开始提拉并逐渐增加晶转速度至52转/分,在此期间晶体从圆形过渡到四角形或八角形,此后立即以较快的速度降温,以获得所需的尺寸,继续提拉后晶体自动收肩并能等径生长一定的长度,然后缓慢升温完成等径拉身工作,最后快速拉脱收尾。当然,这样的操作工艺是针对我们的种种具体情况而言的。

晶体生长过程中,学习了上海硅酸盐所和广字803部队等兄弟单位的宝贵经验。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所超声压电材料组,《物理》,3-1(1974),17.
- [2] A. Ishida 等, *Appl. phys. Letters*, 21-5 (1972), 192.
- [3] P. M. Bridenbaugh 等, *J. Crystal Growth*, 19-1 (1973), 45.
- [4] A. W. Warner 等, *J. A. S. A.*, 42-6 (1967), 1223.
- [5] A. J. Slobodnik 等, *J. Appl. Phys.*, 43-1 (1972), 247.

配套仪器的速度和选择动作时间更短的继电器也可提高测量的准确度。

3. 除配套仪器外,其它部分都装入屏蔽盒内,引出线均采用屏蔽线,外界噪声电平一般仍有200微伏—400微伏,给测量结果带来一定的相对误差。所以考虑在屏蔽室内进行测量,以消除环境带来的影响。

参 考 文 献

- [1] U. Enz, *Physica*, 24 (1958), 609.
- [2] 上海市业余工业大学,《晶体管开关电路》,26.
- [3] IEC Publication, 367-1 (1971).