

硅酸铋单晶的生长及其性能*

超声压电材料组

(中国科学院物理研究所)

一、引言

在某些微声表面波器件里,希望有一种低声速的材料,同时要求它具有一定的压电性能,例如锗酸铋($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$,简称BG)单晶就是这样的材料。能否获得这方面性能比锗酸铋更好的材料呢?这是我们关心的课题。

我们在生长锗酸铋单晶的基础上,考虑到硅(Si)与锗(Ge)同是IVA族元素,都有+4价的氧化物,其离子半径相近(锗为0.55埃,硅为0.40埃),它们的配位数都具有4,6两种可能的数值,因此我们就用硅代替锗生长了硅酸铋(即 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$,简称BS)单晶体,并研究其性能。

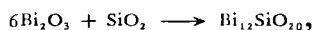
在进行这项工作的过程中,我们看到了国外一些有关的报导。如利文(Levin)等报导了BS的相图^[1];奥尔德里奇(Aldrich)等报导了BS的电光性能^[2];柴山乾夫^[3]、施韦普(Schweppé)等^[4]报导了BS的压电、弹性和介电三系数。然而关于BS单晶的具体生长工艺和实物形象,至今我们还未见到有报导。

我们采用提拉法生长成功BS单晶体。经X光分析确定,它与BG结构相同。随后又测试了BS单晶的全部压电、弹性和介电系数。从结果可看出,BS与BG的性能很相近,但压电系数BS比BG大,声速低,可望它在微声、超声领域中获得应用,并且它还是一种新的电光晶体。在成功地生长BS单晶之后,我们正在探索一种新的晶系——锗硅酸铋(BGS)。

二、生长

1. 工艺

我们按下面的化学反应式进行配料:



即克分子比是 $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 6:1$,在这个配比下进行提拉生长。

采用国产的原料,其中氧化铋(Bi_2O_3)的纯度为99.999%,氧化硅(SiO_2)的纯度为99.5%。按配方

算好料后放在烧杯中进行搅拌混合,把混好的料装入铂坩埚中以备提拉。提拉设备是我们自制的浮力提拉单晶炉^[5],即利用水的浮力完成提拉动作的提拉单晶炉。炉内发热元件是硅碳棒。控温设备是国产DWK-702型精密温度自动控制器。坩埚在炉中的安置情况与生长BG相近^[6]。主要的生长工艺如下:

- (1) 籽晶 采用BG和BS两种籽晶,取向均为[001]。
- (2) 提拉速度 3—12毫米/小时。
- (3) 晶转速度 40—56转/分。
- (4) 温度梯度 40—80°C/厘米。
- (5) 坩埚 铂坩埚。
- (6) 气氛 空气中。

一个生长例子的控温曲线如图1所示。图中的横坐标是提拉的高度,纵坐标是控温热电偶的毫伏数。在这个例子中采用BS籽晶;拉速为6毫米/小时;晶转为52转/分;铂坩埚的形状为截头圆锥形,上面的直径为60毫米,下面的直径为40毫米,高为50毫米。按这样的条件拉出的晶体实物照片如图2所示,晶体的尺寸约为 20×20 毫米²的截面,总长80毫米。晶体透明,颜色为红茶色,截面呈矩形。

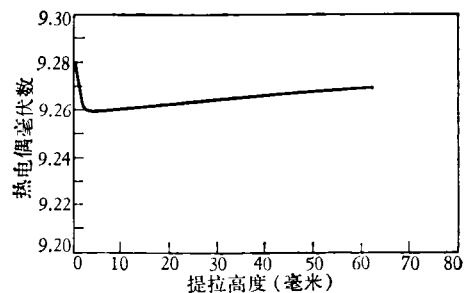


图1 生长硅酸铋单晶的控温曲线

这里首先要说明的是籽晶的问题。由于BS的熔点约为900°C,比BG(约为930°C)低,因此在初次生长的时候,我们试用BG籽晶,并采用缩脖技术成功地

* 1975年6月13日收到。

生长出第一代 BS 单晶, 然后获得 BS 籽晶。后来实践证明, 如果提拉速度变慢, 为 3 毫米/小时, 不用缩脖技术亦能一次用 BG 籽晶生长出 BS 单晶, 长出的晶体仍透明, 至多是扩肩部分略有雾团。

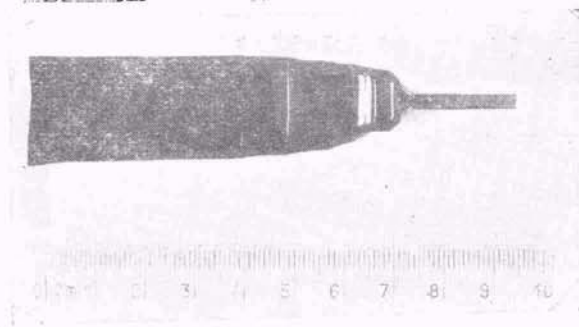


图 2 硅酸铈单晶

2. 缺陷

在生长 BS 单晶的过程中容易出现的一些宏观缺陷如下。

(1) 在生长过程中, 当温度升高, 晶体截面变小, 此时容易出现不透明现象, 肉眼可明显地看出有雾团, 并且在表面出现“烂皮”现象, “烂皮”的形状如水流的痕迹一样, 逐渐扩大。

(2) 如果生长工艺条件搭配不当, 或材料纯度太低、存在有害杂质, 拉出的晶体只有外表一层是单晶, 层厚约 1 毫米, 我们称为单晶“蒙皮”, 在“蒙皮”的里面是不透明的混浊物多晶。

(3) 当生长工艺不合适, 尽管拉出的晶体是等径的, 但出现明显的分层现象, 分层面垂直于生长方向, 层厚为 1—2 毫米, 一层透明间一层不透明, 延续下去。

(4) 配好的材料应充分混合、缓慢升温以防挥发, 在提拉生长过程中, 发现少量黄色挥发物氧化铈, 使用太久的料, 拉出的晶体容易出现分层与雾团等缺陷。

以上这些宏观缺陷大多出现在温度梯度太大 (如 100°C/厘米以上), 提拉速度太快 (如 10 毫米/小时以上) 和晶转太快 (如 50 转/分以上) 的生长条件下。在这种情况下, 固液界面向晶体里凹进太厉害, 这样一方面容易夹杂, 另一方面在同一个垂直于生长方向的晶层里是外表层先结晶, 因而估计是产生以上宏观缺陷的原因。

三、性能

从生长出来的 BS 单晶看, 形貌很类似于 BG 单晶, 截面一般呈四角形, 略为矩形。晶体的颜色比 BG 略为深红。X 光劳厄像的分析结构与 BG 一样。晶体块的密度为 $9.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。采用测试 BG 一样的方法测定它的全部压电、弹性和介电系数, 结果如表 1

所示。在进行测弹性常数 c_{11} 时, 我们采用 (001) 柱, 利用 5 兆周/秒的脉冲纵波的多次回波, 测得声速为 3.7×10^3 米/秒。用同样的方法测得 BG 的声速也是这个值, 可见 BS 是象 BG 一样的一种低声速材料。我们又对同一块 BS 柱, 采用连续波激励共振, 用拾振器测振的方法, 测得棒中声速为 3.6×10^3 米/秒。从以上这些测试结果看, BS 单晶和 BG 单晶是一对很相似的晶体, 无论是结构、生长工艺和声速以及压电、弹性、介电性能各方面都是如此。不过 BS 单晶的压电系数比 BG 单晶大些 (BG 单晶的压电系数 $e_{14} = 0.99$ 库仑/米²), 这当然是很受欢迎的, 因而可期待 BS 单晶能在超声和微声表面波技术里获得广泛的应用。当然, 二者的机械加工性能仍有待于进一步详细比较, 这点对于使用者是一个现实的问题。

表 1 硅酸铈单晶的压电弹性和介电系数

系数	所用样品	测试方法	我们的	国外的 ^[4]
e_{11}^s (相对值)	(100) 板	高频 Q 表 (50兆周/秒)	41.2	42
e_{11}^T (相对值)	(100) 板	电容电桥 (1千周/秒)	46.5	47
c_{11} 10^{11} 牛顿/米 ²	(100) 柱	脉冲回波法 (5兆周/秒)	1.3	1.28
c_{12} 10^{11} 牛顿/米 ²	(110) 板	传输法	0.34	0.28
c_{44} 10^{11} 牛顿/米 ²	(100) 板	传输法	0.256	0.25
e_{14} 库仑/米 ²	(110) 板	传输法	1.1	1.0

四、关于 BGS 系统的探索

BS 单晶和 BG 单晶都是低声速材料, 二者具有极

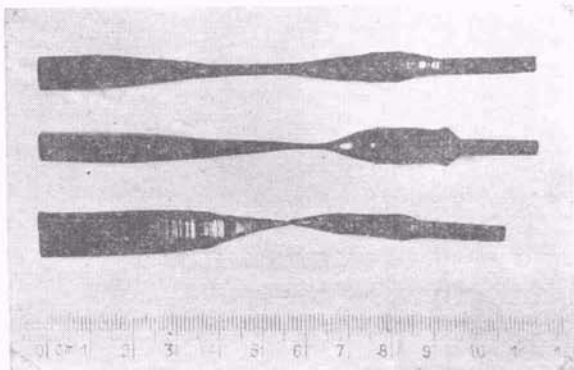


图 3 BGS 单晶实物照片

(下转第 130 页)

科学的理论问题,根本不许百家争鸣,歪曲利用列宁的话,用“九分无用,一分歪曲”的棍子把自然科学的基础理论打掉;或者扣上“资产阶级唯心主义”的帽子,予以全盘否定。姚文元支持对热力学第二定律的批判就是一个突出的例子。他挥笔批道:“书籍刊物上肯定热力学第二定律的论述不少,应允许发表不同意见,特别是热寂说。”他公然把经过大量生产实践和科学实验所证实的热力学第二定律与资产阶级唯心主义者对这一定律所做的错误的哲学结论混为一谈,这是多么荒谬而又无知。他们甚至还要找“不怕丢脸的人”出来搞永动机,既违反了物质不灭、能量守恒和转化定律,也违背了辩证唯物主义的基本原理。他们用哲学代替自然科学的种种做法,完全背离了《实践论》的根本原则:实践—理论—实践。科学上的是非问题,要用自由讨论,主要是由科学实践去解决。自然科学是实验的科学,自然科学的理论不是“资产阶级编造出来的”,而是从生产斗争和科学实验出发,用概念、判断、推理的思维方法,整理从生产斗争和科学实验中获得的感性材料,上升到理论,再回到科学实践中去检验。毛主席说:“许多自然科学理论之所以被称为真理,不但在于自然科学家们创立这些学说的时候,而且在于为尔后的科学实践所证实的时候。”^[1]

“代替论”者否认自然科学的独立性,主张用哲学代替科学的研究,这必然导致取消自然科学的研究,破坏我国科学技术的发展,阻碍我国实现四个现代化的宏伟规划,破坏无产阶级专政的物质基础,这就暴露了姚文元一伙鼓吹“代替论”的极右实质。如果没有对自然科学的具体研究,就不可能有对自然规律的认识和概括,辩证唯物主义也就失去了自然科学基础,既无法从自然科学中吸取新材料来丰富、发展自己,也无法在自然科学中检验辩证唯物主义。在“代替论”者看来,推动哲学发展的似乎是一种纯粹思维的力量,而不是

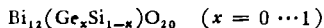
阶级斗争、生产斗争和科学实验,把哲学看成是没有来源、无需检验的主观臆想。所以,“代替论”实质上是一种唯心论的先验论。

“代替论”者妄图用哲学代替自然科学,取消自然科学研究,实际上是代替不了,也取消不了的,自然科学有其自身的发展规律,它的发展是不以人的主观意志为转移的。随着自然科学的急剧发展,必然会产生一些大大小小的反动哲学流派,歪曲利用自然科学的新成果,向马克思主义发动进攻。如果我们上了假马克思主义政治骗子姚文元的当,放弃自然科学这块阵地,就无法击败资产阶级、修正主义的进攻,捍卫马克思主义。让形而上学、唯心论占领自然科学阵地。所以“代替论”是反对马克思主义哲学指导自然科学研究,占领自然科学阵地的一种反动理论。“代替论”不仅拱手让出自然科学阵地,而且和反动哲学同流合污。新实证主义歪曲利用相对论、量子力学、控制论等现代自然科学成果,宣扬唯心主义、形而上学,反对马克思主义,鼓吹科学就是哲学;而“代替论”者则说,哲学就是科学。他们从两个不同的极端反对马克思主义对自然科学的指导。

姚文元鼓吹的“代替论”这种唯心论的先验论,并不是什么新货色,而是从老机会主义者杜林那里抄袭来的。杜林的世界模式论认为:哲学原则是一些“简单的成分,由这些成分可以构成各种各样的知识”。姚文元一伙只不过把“各种各样的知识”改为“各门科学”,再用马克思主义哲学的词句伪装起来,自以为是什么新东西。实际上,姚文元比杜林更露骨地反对马克思主义,杜林鼓吹哲学凌驾于其他科学之上,姚文元则干脆用哲学代替科学,可谓后来居上,完全暴露他对马克思主义的背叛。

[1] 毛泽东,《实践论》,《毛泽东选集》1至4卷本,第269页。

(上接第132页)相近的性能。如果把它们组合起来,可否得到性能改善?这是我们继生长BS单晶后想探索的一个内容。所谓组合,我们是指



这么一个系统,简称为BGS系统。关于要生长BGS系统,一个办法是先作出其相图,但是在生长BS单晶时我们采用BG籽晶已成功地生长了BS单晶,因而估计是形成连续固熔体,不妨先试生长。我们取 $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ 和 1 五个点。其中 $x = 0$ 即是BS, $x = 1$ 即是BG。因此主要是对中间的两个配料点进行试验。BG的熔点为 930°C ,而BS的熔点为 900°C 。实验得知,BGS的熔点 T_m 为 $900^\circ\text{C} \leq T_m \leq 930^\circ\text{C}$ 。于是采用BG籽晶作为初籽晶进行试拉,并采用一次缩脖技术便可生长成透明的BGS单晶。初次生长成功的实物照片如图3所示。提拉速度为 $2-3$ 毫米/小时,

坩埚容积为 30 毫米³,采用较大一些的坩埚可生长出截面大于 10 毫米²,长度到 80 毫米的BGS晶体。经初步测试,它们都具有压电性能,详细的一系列性能正在测试之中,并探求理想的配料点。

参 考 文 献

- [1] Levin, E. M, et al., *J. Res Natl Bur. Stad*, **68A-2** (1964), 197.
- [2] Aldrich, R. E, et al., *J. A. P.*, **42-1** (1971), 493.
- [3] 柴山乾夫等,《日本音响学会研究发表会讲演论文集》, (1972).
- [4] Schweppe, H, et al., *IEEE Trans on Su*, **su-21-1** (1974), 56.
- [5] 中国科学院物理研究所超声压电材料组,《物理》, **3-1** (1974), 17.
- [6] 中国科学院物理研究所超声压电材料组,《物理》, **3-6** (1974), 331.