

导模法生长铌酸锶钠锂单晶并验证相图*

薛荣坚 谢才清 赵宗源 王连忠 毕建清

(中国科学院物理研究所)

引言

铌酸锶钠锂(简称 SNL)单晶是 $5+1$ 型的钨青铜结构的铁电体^[1], 由于它具有半波电压低、温度系数小的特性^[2], 近年来一直受到人们的重视。已经用提拉法生长了这种晶体^[3], 并测试了它的物理特性^[4], 证明温度系数对晶体中的锂含量是敏感的, 增加晶体中的锂含量可使温度系数在较宽的温度范围内近似为零。用提拉法生长时, 锂的分凝系数远小于 1^[5], 而用导模法生长时能改善分凝系数^[5], 使晶体中的锂含量比用提拉法生长时有显著增加, 从而可进一步改善晶体的温度系数。另外, 采用导模法生长时固液界面高度是不变的, 晶体不转动, 因而熔体热对流的影响可以忽略。当晶体的拉速很小时, 较接近平衡相图的实验条件, 而且也容易重复这些条件, 这就为应用这种方法验证相图提供了方便。

一、单晶生长

原料的制备和生长时的加热控温方式与参考文献[3]介绍的相同, 这里首先是要设计合适的导模。

1. 导模的设计

采用导模法生长单晶, 已有过不少报道^[6], 但未看见过有人用此法来生长 SNL 单晶。这种工艺常常把导模设计成管状、片状等。至于导模做成什么形状, 完全由晶体生长所需的外形来决定, 但要求制作导模的材料与生长晶体

的熔体是浸润的, 而且要与熔体不发生化学反应。

本实验是用纯铂金制作坩埚和导模。导模的外形如图 1 所示, 下端留 $6 \times 6\text{mm}^2$ 的方孔, 熔体由此进入导模。导模口是一狭缝, 晶体横截面的几何尺寸很接近于导模口截面的几何尺寸, 生长的单晶体是片状的。我们设计了导模口长度为 10 mm、宽度为 0.4 到 1.0 mm 的一组导模进行实验。

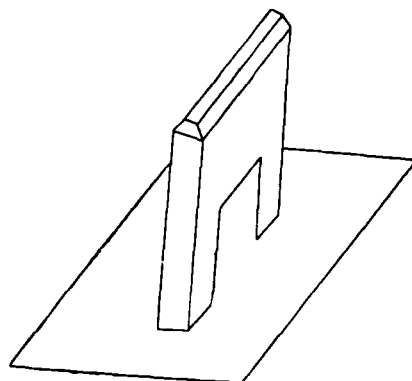


图 1 导模的形状

2. 温度梯度的选择

由于铌酸锶钠锂单晶存在共析相分解和组分过冷等现象, 因此从熔体中生长晶体时必须采取大温度梯度^[7], 最佳的温度梯度值须通过实验确定。调节温度梯度的大小, 除采用提拉法中改变反射屏的形状和调节坩埚与感应圈的相对位置之外, 导模法中还增加了一个调节变

*1979 年 6 月 30 日收到。

量,那就是改变导模的狭缝宽度 d 。表 1 列出了未加反射屏时不同 d 值下熔体上升的高度 h 和相对应的界面温度梯度。

表 1 用不同 d 值的导模测得气、液界面的温度梯度和熔体上升的高度(未加反射屏)

导模的 d 值 (mm)	0.4	0.6	0.8	1.0
熔体上升高度(mm)	12.5	10.6	7.8	5.0
界面温度梯度($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)	300	260	200	160

通过选用合适的温度梯度和生长工艺,长出了最大尺寸为 $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ 透明的片状单晶(图 2)。

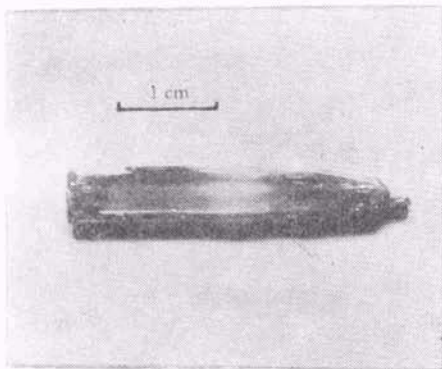


图 2 导模法生长的 SNL 片状单晶

二、 SrNb_2O_6 - NaNbO_3 赝二元相图的验证

铌酸锶锂是以 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (以下简称

S_2N) 为基加入少量锂而形成的固溶体^[7]。许多作者都相继报道过 SrNb_2O_6 - NaNbO_3 赝二元系的平衡相图^[7-9],但是他们所报道的相图形态有明显的差异。众所周知,晶体生长应该用已知相图来指导,反过来通过生长晶体也可以验证已知的相图,有的作者已有过这方面的报道^[10,11]。但是,通过导模法生长晶体在较宽的组分范围内验证相图的报道尚未看到,这里也只是初步的尝试。

1. 实验

采用导模法在空气中生长了 10 个不同成分的晶体,其化学配比为含 SrNb_2O_6 54—100 mol%,拉晶速率固定为每小时 1 mm,晶体不转,每次所用的导模和坩埚相同,装置不变。当晶体扩展到充满整个导模口时,寻找适当的生

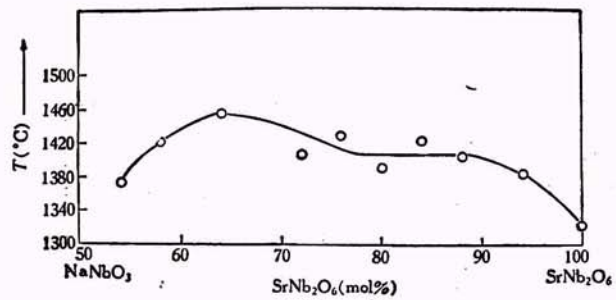


图 3 结晶温度随组分的变化关系

表 2 化学和物相分析结果

序 号	配料成分 mol%		晶体成分 mol%		晶体物相	结晶温度($^{\circ}\text{C}$)
	SrNb_2O_6	NaNbO_3	SrNb_2O_6	NaNbO_3		
1	54.00	46.00	67.93	32.07	$\text{S}_2\text{N} + \text{SN}_3$	1372
2	58.00	42.00	68.81	31.19	S_2N	1425
3	64.00	36.00	73.75	26.25	S_2N	1456
4	72.00	28.00	72.67	27.33	S_2N	1406
5	76.00	24.00	76.41	23.59	S_2N	1430
6	80.00	20.00	81.30	18.70	S_2N	1389
7	84.00	16.00	84.86	15.14	S_2N	1424
8	88.00	12.00	87.83	12.17	S_2N	1405
9	94.00	6.00	93.10	6.90	S_2N	1383
10	100	0			S	1320

长温度,恒温生长 10 小时,生长结束后,快速降温,使熔体凝固,然后以 40°C/hr 的速率自动降到室温。取出晶体后,其它条件不变,再次升温到恒温生长晶体时的参考温度。自动恒温平衡一段时间后,在子晶夹头处装上铂、铑热电偶,使电偶热端在导模口刚好接触液面,电偶冷端放在冰水混合物中,同时用 UJ-31 电位差计测定液面温度,用这个温度值来代表结晶温度 T_g 。

在导模法生长晶体中,因液面的高度不随结晶过程而变化,同时界面温度也几乎不受熔体对流的影响,这样可以使测得的温度接近于真实的结晶温度。不同配比成分的熔体中测得的结晶温度 T_g 随原料配比的变化曲线如图 3 所示。取每个配料第一次恒温生长的晶体作试样,一部分作化学分析以确定组分¹⁾,另一部分作 X 射线粉末照相以确定物相²⁾。将以上测试结果列于表 2 中。

2. 与相图的比较

根据表 2 所列数据和作相图的一般规则作图,外推得到的相图形态如图 4 所示,它和唐棣生等人报道的相图中富 SrNb_2O_6 一侧的相图形态大致相符。图中经过 3 号点的水平线(虚线)与唐棣生等人相图的包晶线相对应,该点测得结晶温度与文献 [7] 中的包晶反应温度十分接

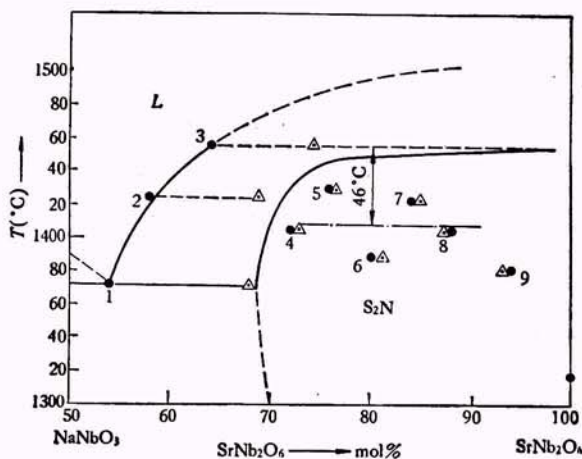


图 4 由相关系外推得到的相图形态

●——配料成分; △——对应的晶体成分。

近。

图 4 中水平线段(用点划线表示)代表 4—8 点的平均温度,可以看出它和包晶线平行,比包晶线低 46°C。这就是说,在包晶线之上配料生长晶体时,对于富 SrNb_2O_6 一侧的二元系来讲,结晶是在远低于包晶线的温度下进行的,而且清楚地表明,随着 SrNb_2O_6 含量的增加,结晶温度 T_g 降低,在很大的过冷度下结晶,由平衡相图表达的组分偏析看不见了,得到的晶体成分和配料成分十分接近。实验中发现在这一区域生长晶体更容易得到较大的片状晶体(图 5)。在所得的晶体试样中,7 号配料生长出的晶体尺寸最大为 $11 \times 11 \times 1.5 \text{mm}^3$ 。这大概是因为没有组分偏析容易生长的缘故。

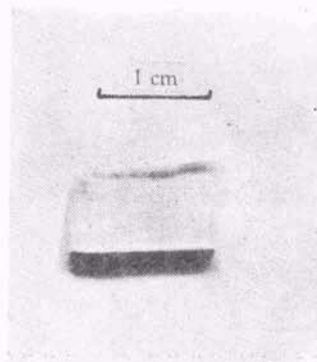


图 5 导模法生长的片状 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_2\text{O}_{11}$ 单晶
(已切下部分作化学和物相分析)

三、结果和讨论

我们通过导模法生长晶体的实验,获得生长 SNL 和 S_2N 晶体的较佳条件。用同一配比成分(即 $\text{Sr}_4\text{NaLiNb}_{10}\text{O}_{30}$)的配料,采用导模法和提拉法生长的晶体,其化学分析结果表明,导模法生长的 SNL 单晶中的锂含量比提拉法的有显著增加(表 3),因而温度系数会有所改善。在恒温生长阶段的晶体,在氦氛激光束下无光散射,用维克显微镜未看见生长条纹。此外,中国科学院上海技术物理研究所帮助我们测试了导模法生长的 SNL 单晶的热电性能,器件的探测度 D^* 为 $1.2 \times 10^7 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$,与提拉法

1) 化学分析由张干南、郭照斌、王喜红同志完成。

2) 物相分析由刘宏斌同志完成。

表3 导模法与提拉法生长晶体成分的比较

样品编号		配料成分			晶体成分		
		SrNb ₂ O ₆	NaNbO ₃	LiNbO ₃	SrNb ₂ O ₆	NaNbO ₃	LiNbO ₃
导模法	34	66.67	16.66	16.67	79.04	15.38	5.58
提拉法	7-16 (上)	66.67	16.66	16.67	81.70	14.70	3.60
	7-16 (下)	66.67	16.66	16.67	80.00	15.60	4.40

生长晶体的热电性能相接近^[4]。

通过导模法生长晶体来验证 SrNb₂O₆-NaNbO₃ 赧二元系中富 SrNb₂O₆ 一侧的相图,还存在一些值得商榷之处,例如,结晶温度不易确定(每次换料时生长条件的微小差异,固、液界面的形状变化,都会影响结晶温度 T_g)。而且晶体生长是一个非平衡的过程,与相图的平衡态存在着显而易见的差异,真实相平衡温度无法确定,因此不能简单地用这种方法来做相图。但是我们认为通过晶体生长来验证已知相图是完全可行的,对应用相图来指导实际工作具有一定的意义。当遇到欲生长无相图资料的新晶体时,可以采用上述方法在局部感兴趣的组分范围内,一面试长晶体寻找合适的组分,一面分析晶体试样以估计相图的形态,从而为晶体生

长和相图积累必要的资料。

参 考 文 献

- [1] T. Ohta et al., *J. Appl. Phys.*, 9(1970), 721.
- [2] T. Yano et al., *J. Appl. Phys.*, 9(1970), 1008.
- [3] 中国科学院物理研究所晶体学室铌酸盐晶体研究组, *物理学报*, 28(1979), 229.
- [4] 朱 镛、张道范, *物理学报*, 28(1979), 234.
- [5] J. C. Swarfz et al., *J. Electronic Materials*, 4(1975), 225.
- [6] T. Fukuda et al., *J. Crystal Growth*, 35(1976), 127.
- [7] 唐棣生等, *物理学报*, 28(1979), 62.
- [8] P. Appendino, M. Montorsi, *La Chimical, E. L'industria*, 57(1975), 223.
- [9] С. В. Алчангян и др., *Неорг. Материалы*, 13(1977), 1647.
- [10] J. Eckstein et al., *J. Crystal Growth*, 30(1975), 276.
- [11] D. S. Robertson et al., *J. Phys. D*, 9(1976), 1257.

(上接第 517 页)

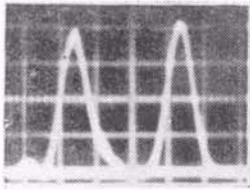


图7 快速窄脉冲

右为输入信号; 左为输出信号;
y = 0.5V/格 x = 200ns/格

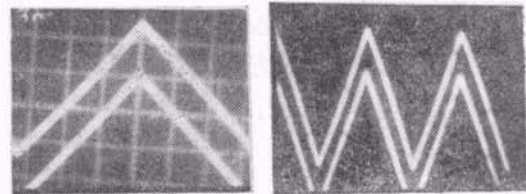


图8 三角波测试

(a), (b) 为频率不同的情况;
上为输入信号; 下为输出信号

不妥之处,请批评指正。

参 考 文 献

- [1] 电子式模拟-数字转换翻译组, *电子式模拟-数字转换*, 国防工业出版社, (1976).
- [2] T. W. Henry, *IEEE*, VS-20 (1973) 52.
- [3] J. Naylor, *IEEE*, CAS-25-7, (1978).

下输入输出应一样,并上升下降边都能分辨出 2⁷ - 1 = 127 台阶。实测结果见图 8。以上照片均用 485 型示波器测量拍照的,由于对 A/D 的动态特性测试较复杂,我们经验不足,难免有