

铌酸镓镧压电晶体生长及性能研究

石自彬,李和新,龙 勇,王 佳,漆 婷,胡少勤

(中国电子科技集团公司第二十六研究所,重庆 400060)

摘 要:该文报道了 $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ 压电晶体的生长及其压电性能。采用提拉法成功生长了 $\varnothing 55\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 的晶体,晶体透明、无包裹体。采用 LCR 电桥、谐振-反谐振法测量了晶体的相对介电常数和压电应变常数,并研究了头尾之间性能差异性。测试结果表明头尾之间的差异性在 3% 以内,表明晶体存在良好的性能均匀性。

关键词: $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ 晶体;提拉法;压电性能

中图分类号: TN304;O73 **文献标识码:** A

Growth and Characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ Single Crystals

SHI Zhibin, LI Hexin, LONG Yong, WANG Jia, QI Ting, HU Shaoqin

(26th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China)

Abstract: The growth and piezoelectric property of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystal were reported. By using Czochralski method, $\varnothing 55\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ crystal boule has been successfully grown, which is transparent, inclusions-free. The relative dielectric constants and the piezoelectric strain constants have been determined by an electric bridge and resonant-anti-resonant method. The diversity between the top and the bottom has been determined less than 3%, which shows the excellent uniformity of the crystal.

Key words: $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystal; Czochralski method; piezoelectric property

0 引言

$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) 是新型的压电晶体材料,与石英同属 32 点群。该晶体不仅具有较大的机电耦合系数,且具有零温度系数切型及较高的温度稳定性,在声表面波 (SAW) 和声体波 (BAW) 方面具有极大的应用价值,引起了国内、外科学家的研究兴趣。

目前,已有多个课题组对 LGN 晶体的性能进行了报道,并进行了器件应用研究^[1-6]。研究结果表明,LGN 晶体是性能优良的压电具体晶体材料,但也发现不同厂家或不同批次材料性能有较大差异,甚至同一根晶体不同部位的性能也存在差异。这主要是由于 LGN 晶体熔点高,而晶体生长时占据主要含量的 Ga_2O_3 易挥发,造成晶体的成分发生偏离,从而使质量均匀性好的大尺寸单晶的生长有一定难度,而这也是影响该晶体产业化的重要原因之一。

中国电科二十六所先后成功研制 LGS 和 LGT 晶体,并进行了相关报道^[7-8]。本文通过优化原料配方设计,生长气氛控制、温场结构设计、工艺参数控制等措施,使用提拉法生长出了 $\varnothing 55\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 晶体,采用 LCR 电路、谐振-反谐振法测试了晶体的介电常数和压电常数,并研究了头尾部性能的一致性。

1 试验

1.1 晶体生长

LGN 是一致熔融化合物,且室温至熔点间无相变,适合采用提拉法进行晶体生长。选用纯度为 99.99% 的 Ga_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 原料,为了保持组分一致性,配料时在化学计量比的基础上,将 Ga_2O_3 过量 0.5%~1.0% 配料。经过 8 h 混合均匀后,在 1200 °C 下固相反应 12 h,合成多晶料。将多晶料放入 $\varnothing 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 铌坩埚中,在中频感应下熔化。多晶料全部熔化后,过热 50~100 °C,并恒温

收稿日期:2014-08-22

基金项目:总装备部预研项目

作者简介:石自彬(1983-),男,山东菏泽人,工程师,硕士,主要从事晶体生长及性能的研究。

0.5 h, 使多晶料在自然对流的作用下充分混合均匀, 并反应完全, 消除多晶粒。为了防止 Ir 坩埚氧化并抑制 Ga₂O₃ 的挥发, 晶体生长气氛为氮气混合 1% 体积的氧气。采用上称重自动控制系统, 电子称精度 0.01 g, 使用的温场结构如图 1 所示。经过收颈、放肩、等径、收尾等工艺后, 完成晶体的整个生长过程。将晶体提离熔体, 以 30~50 °C/h 的降温速率降至室温。生长过程中提拉速度 0.8~1.5 mm/h, 旋转速度 9~12 r/min。

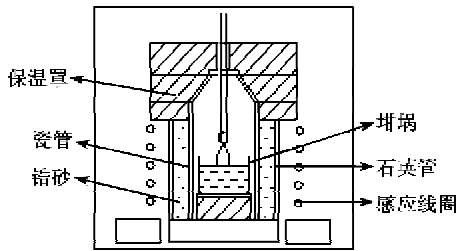


图 1 晶体生长温场示意图

采用 *c* 方向 [0001] 籽晶成功地生长出无色透明、无气泡、无包裹体, 尺寸为 ∅55 × 150 mm 的 LGN 晶体, 晶体照片如图 2 所示。

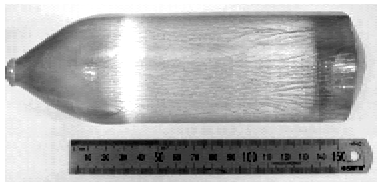


图 2 原生晶体照片

1.2 压电性能测试

LGN 晶体的理论密度可通过计算晶胞质量与晶胞体积的比值来计算:

$$\rho_{\text{theory}} = MZ / (N_A V) \quad (1)$$

式中: *M* 为 LGN 晶体的化学方程式质量; *Z* = 1 为每个晶胞中含有的 LGN 数量; *N_A* 为阿伏伽德罗常量; *V* 为晶胞体积; 根据 LGN 的晶格结构, 其晶胞体积:

$$V = a^2 c \sin 60^\circ \quad (2)$$

式中 *a*、*c* 为 LGN 晶体的晶格常数, 其中 *a* = 0.823 3 nm, *c* = 0.512 9 nm^[1]。计算 LGN 晶体理论密度为 5.905 g/cm³。

采用浮力法测量晶体 LGN 晶体密度为 5.898 g/cm³, 与理论密度 0.12%, 反映了晶体结构较致密完整。

LGN 晶体属于 32 点群, 受对称性影响, 该晶体只有 2 个独立的介电常数 ε₁₁ 和 ε₃₃, 两个独立的压电应变常数 *d*₁₁ 和 *d*₁₄。介电常数通过 HP4294A 型阻

抗分析仪来测定, 样品为 *x*、*z* 方向的 8 mm × 8 mm × 1.6 mm 方片。使用 d₃₃ 准静态测试仪直接测定 *d*₁₁ 的大小, 采用谐振-反谐振法测定 *d*₁₄, 样品尺寸为 12 mm × 4 mm × 1.6 mm。测试晶片样品主平面均匀涂覆银导电胶, 并风干。

2 结果及讨论

采用 LCR 电桥分别测量 *x*、*z* 片的电容, 相对介电常数为

$$\epsilon / \epsilon_0 = C \cdot t / (A \cdot \epsilon_0) \quad (3)$$

式中: *A* 为晶片的面积; *t* 为晶片的厚度; *C* 为晶片的电容; ε₀ = 8.85 pF/m 为真空中的介电常数。

采用 (yztwl)/45°/0°/0° 切型, 测量压电常数 *d*₁₄, 所用公式如下:

$$s = 1 / [4\rho(lf_r)^2] \quad (4)$$

$$\frac{k^2}{k^2 - 1} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a}{f_r} \cdot \cot\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a}{f_r}\right) \quad (5)$$

$$d = k \sqrt{\epsilon s} \quad (6)$$

式中: ρ 为晶体的密度; *l* 为样品的长度; *f_r* 为谐振频率; *f_a* 为反谐振频率。

介电常数和压电应变常数测试结果如表 1 所示。

表 1 LGN 晶体介电和压电常数比较

	文献[2]	文献[9]	文献[10]	头部	尾部
ε ₁₁	20.70 ± 0.50	21.00	19.07	19.83	19.92
ε ₃₃	79.00 ± 1.00	80.00	79.06	76.61	76.76
<i>d</i> ₁₁	7.41 ± 0.20	6.40	7.00	7.10	7.15
<i>d</i> ₁₄	-6.16 ± 0.50	-3.86	-5.60	-5.46	-5.38

至今, 许多学者对 LGN 晶体进行了研究, 但不同课题组报道的晶体性能存在差异。我们认为这是由于原料配比、生长气氛等不同的晶体生长工艺引起的。J. Bohm 等采用化学计量比配料, 在 N₂ 气氛下生长了 LGN 晶体^[1], Hiroaki Takeda 等采用 La_xGa_yNb_zO₁₄ (*x* ≤ 3, *y* < 0.5, *z* > 5.5) 的组成, 在 Ar 混合 5% 体积 O₂ 气氛下, 采用提拉法获得了无缺陷 LGN 晶体。F. P. Yu 课题组采用 Ga₂O₃ 过量 1%~1.5% 的原料配比, 在 N₂ 混合少量 O₂ 下生长了完整无宏观缺陷的 LGN 晶体^[10]。

3 结束语

使用提拉法生长出了透明、无包裹体的优质晶体, 晶体尺寸 ∅55 mm × 150 mm。采用 LCR 电桥和谐振-反谐振法测量了晶体头尾部的介电常数和压电常数。通过对比发现, 晶体头尾部介电、压电性

能数据误差均在3%以内,表明晶体质量存在良好的均匀性。LGN晶体的器件应用性能研究正在进行中。

参考文献:

- [1] BOHM J, HEIMANN R B, HENGST M, et al. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure; $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT) Part I [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 204:128-136.
 - [2] BOHM J, CHILLA E, FLANNERY C, et al. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure; $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT) II. Piezoelectric and elastic properties [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 216:293-298.
 - [3] MALOCHA D C, CUNHA M P Da, ADLER E, et al. Recent measurements of material constants versus temperature for langatate, langanite and langasite [J]. *IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition*, 2000:200-205.
 - [4] STADE J, BOHATY L, HENGST M, et al. Electro-optic, piezoelectric and dielectric properties of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), langanite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$) and langataite ($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) [J]. *Crystal Research and Technolog*, 2002, 37:1113-1120.
 - [5] PUCCIO D, MALOCHA D C, SALDANHA N, et al. SAW parameters on Y-cut langasite structured materials [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2007, 54:1873-1881.
 - [6] YU Fapeng, YUAN Duorong, ZHAO Xian, et al. Investigation of langanite and langatate single crystals for high temperature sensing [J]. *IEEE Piezoelectricity, Acoustic Waves and Device Applications*, 2010:564-569.
 - [7] 蒋春健, 胡少勤, 吴兆刚, 等. $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ 晶体生长研究 [J]. *压电与声光*, 2003, 25(2):133-135.
 - JIANG Chunjian, HU Shaoqin, WU Zhaogang, et al. Study on the growth of langasite crystals [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2003, 25(2):133-135.
 - [8] 漆婷, 吴兆刚, 莫彦伟, 等. $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ 晶体的生长及性能研究 [J]. *压电与声光*, 2009, 31(1):97-99.
 - QI Ting, WU Zhaogang, MO Yanyi, et al. Growth and characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystal [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2009, 31(1):97-99.
 - [9] TAKEDA H, KUZE T, NISHIDA T, et al. Effect of starting melt composition on crystal growth of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ [J]. *Materials research Bulletin*, 2008, 43:1731-1736.
 - [10] YU F P, YUAN D R, YIN X, et al. Czochralski growth and characterization of the piezoelectric single crystal $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ [J]. *Solid State Communications*, 2009, 149:1278-1281.
-
- (上接第 273 页)
- 参考文献:
- [1] 童建喜. 中介电常数低温共烧微波介质陶瓷及其器件研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
 - [2] 杨辉, 张启龙. 低温共烧陶瓷及其器件的研究进展 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
 - [3] LEE W J, WAKAHARA A, KIM B H. Decreasing of CaZrO_3 sintering temperature with glass frit addition [J]. *Ceramics International*, 2005, 31:521-524.
 - [4] KIM B H, LEE W J, LEE G Y, et al. Dielectric properties of $(1-x)\text{CaZrO}_3-0.1\text{SrTiO}_3-x\text{TiO}_2$ system with addition of glass frit [J]. *Jpn J of Appl Phys*, 2004, 43(11A):7583-7586.
 - [5] BARRANCO A P. Advances in ferroelectrics [M]. S. I., InTech, 2012, 127-162.
 - [6] 李栋, 李谦, 黄金亮, 等. $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 掺杂对锆酸钙基陶瓷介电性能的影响 [J]. *压电与声光*, 2013, 32(9):5-8.
 - LI Dong, LI Qian, HUANG Jinliang, et al. Effect of $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass doping on dielectric properties of CaZrO_3 microwave dielectric ceramics [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2013, 32(9):5-8.
 - [7] GUO Dong, LING Zhiyuan, HU Xing. Low temperature sintering and dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{18}$ ceramics for silver co-sintering application [J]. *J Mater Sci*, 2009, 20:582-586.
 - [8] 程吉霖, 余洪滔, 张文博, 等. $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃对硅酸锆陶瓷结构与微波介电性能的影响 [J]. *人工晶体学报*, 2011, 40(5):1219-1223.
 - CHENG Jilin, YU Hongtao, ZHANG Wenbo, et al. Effect of $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass on structure and microwave dielectric properties of zinc silicate ceramics [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, 40(5):1219-1223.
 - [9] 熊钢, 周东祥, 龚树萍. $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃对 $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.95}\text{Zr}_{0.15}]_{\text{O}_{3+\delta}}$ 陶瓷微波介电性能的影响 [J]. *中国陶瓷*, 2008, 44(4):12-14.
 - XIONG Gang, ZHOU Dongxiang, GONG Shuping. Effect of $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass on microwave dielectric properties of $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.95}\text{Zr}_{0.15}]_{\text{O}_{3+\delta}}$ ceramics [J]. *China Ceramics*, 2008, 44(4):12-14.