

大尺寸 LGT、LGN 晶体生长及性能研究

石自彬,李和新,龙 勇,付昌禄,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:报道了 $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT) 和 $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) 压电晶体的生长及其性能研究。采用提拉法成功生长了 $\varnothing 80\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ 的晶体。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,并测试了电阻率随温度的变化。测试结果表明晶体存在良好的压电性能,在高温传感器领域具有巨大的应用价值。

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

中图分类号: TN384; O73 **文献标识码:** A

Growth and Characterization of LGT and LGN Crystals with Large Size

SHI Zhibin, LI Hexin, LONG Yong, FU Changlu, HU Shaoqin

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

Abstract: The crystal growth and property of LGT and LGN piezoelectric crystals were presented in this paper. By using Czochralski method, $\varnothing 80\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ crystal boules have been successfully grown. The relative dielectric constants and the piezoelectric strain constants have been determined by LCR electric bridge and resonant-anti-resonant method. The resistivity depending on temperature has also been demonstrated. The result indicates that both of the crystal have excellent piezoelectric properties and potential use for high temperature sensing.

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

0 引言

自发现压电效应以来,压电材料获得了快速发展,现已制作成滤波器、谐振器、换能器、声表面波器件和传感器等压电器件,广泛应用于通讯、导航、自动控制、计量检测、传感技术等领域。

高温传感器是高温传感系统中的关键组成部分。压电式传感器是一种自发电式传感器,具有频带宽、灵敏度高、信噪比高、结构简单、工作可靠和质量小等优点。压电材料是压电式传感器的敏感元件,为了能在高温下使用,需要综合考虑压电材料的性能^[1-3],包括:

1) 相变。相变的存在使材料性能随温度的变化不稳定或不可逆。

2) 电阻率。电阻率的高低干扰由压电效应产生的表面电荷的迁移。

3) 机电性能的温度稳定性。

4) 高温下声波的衰减和介电损耗。

5) 化学稳定性,如高温环境下组分的分解及晶格缺陷的形成等。如传感器的下限频率与材料的电阻和电容成反比,低于该频率值,传感器中的感应电荷在被检测到之前迅速消失。为了拓展传感器器件在低频范围内使用,要求材料具有较高的电阻率和介电常数^[4]。

目前得到广泛应用的压电材料是 α -石英,其频率温度稳定性好。但由于该晶体在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 产生双晶, $573\text{ }^\circ\text{C}$ 附近产生 $\alpha\beta$ 相变,严重影响晶体的整体性能,使晶体的使用温度范围降低。硅酸镓镧系列(分子式 $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$) 晶体是性能优异的新型高温压电晶体材料,机电耦合系数(约 16%)为石英的 2~3 倍,具有零温度系数切型,在声体波(BAW)和声表面波(SAW)器件方面有着光明的应用前景^[5-7]。该系列晶体声表面波的传播速度较低,有利于压电器件小型化;同时,该系列晶体室温至熔点(约 $1450\text{ }^\circ\text{C}$) 不存在相变,使其在高温应用领域成为可能。

收稿日期:2015-08-20

基金项目:总装预研基金资助项目(513120605);总装技术推动基金资助项目(1407XM0800)

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。

本研究中使用提拉法获得了 $\varnothing 80\text{ mm}\times 90\text{ mm}$ 的LGT和LGN晶体,采用LCR电路、谐振-反谐振法测试了介电常数和压电常数,并测试了室温~600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内电阻率随温度的变化。

1 实验

1.1 晶体生长

镓镧系列(LGX)是一致熔融化合物,且室温至熔点之间无相变,适合采用提拉法进行晶体生长。原料选用纯度99.99%以上的 Ga_2O_3 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 ,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8h混合均匀后,在1200 $^{\circ}\text{C}$ 下固相反应12h,合成多晶料。将多晶料放入 $\varnothing 125\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 钨坩埚中,在中频感应下熔化。多晶料全部熔化后,过热50~100 $^{\circ}\text{C}$,并恒温0.5h,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。为防止Ir坩埚氧化并抑制 Ga_2O_3 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0.01g,使用的温场结构如图1所示。经收颈、放肩、等径、收尾等工艺后,完成晶体的整个生长过程。将晶体提高熔体,以30~50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降至室温。生长过程中提拉速度0.8~1.5mm/h,旋转速度9~12r/min。

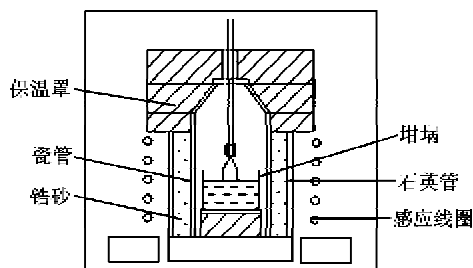


图1 晶体生长温场示意图

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 $\varnothing 80\text{ mm}\times 90\text{ mm}$ 的LGT和LGN晶体,晶体照片如图2所示。

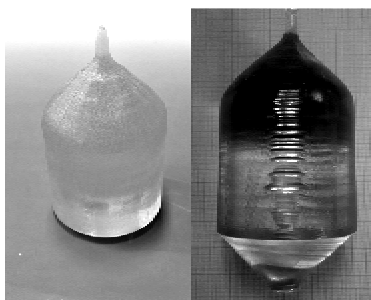


图2 原生LGT和LGN晶体照片

1.2 晶体退火

由于晶体是在温度梯度较大的温场中生长的,所以在晶体中会产生较大的热应力,为了消除这些热应力,需要对晶体进行退火处理。其退火过程如下:晶体从单晶炉中取出后,置于退火炉中,在空气中经过24h从室温升温到1250 $^{\circ}\text{C}$,保温12h,然后以速度30~50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 降至室温。

1.3 压电性能测试

采用浮力法测得LGT晶体、LGN晶体密度为6.145 $\text{ g}/\text{cm}^3$ 、5.898 $\text{ g}/\text{cm}^3$ 。LGN晶体属于32点群,受对称性影响,该晶体只有两个独立的介电常数 ϵ_{11} 和 ϵ_{33} ,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8mm \times 8mm \times 1.6mm方片。使用 d_{33} 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2mm \times 4mm \times 1.6mm。测试晶片样品表面均匀涂覆银电极。

1.4 绝缘电阻测试

判断压电材料能否应用于高温传感领域,需要测试该材料高温下是否具有较高的电阻率。将12mm \times 6mm \times 1mm试样主平面涂覆电极后,置于退火炉中,同一水平线温度误差2 $^{\circ}\text{C}$ 以内,用过欧陆表进行温度控制。采用TH2683型绝缘电阻测试仪,测试试样绝缘电阻随温度的变化,电阻率 ρ 为

$$\rho = RS/L \quad (1)$$

式中: R 为试样的电阻; S 为通电有效面积; L 为试样厚度。

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

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C \times t}{A \times \epsilon_0} \quad (2)$$

式中: A 为晶片的面积; t 为晶片的厚度; C 为晶片的电容; $\epsilon_0 = 8.854\text{ pF}/\text{m}$ 为真空中的介电常数。

采用 $(yztwD)/45^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$ 切型测得压电常数 d_{14} ,则有

$$s = \frac{1}{4\rho(lf_r)^2} \quad (3)$$

$$\frac{k^2}{k^2 - 1} = \frac{\pi f_n}{2 f_r} \cot\left(\frac{\pi f_n}{2 f_r}\right) \quad (4)$$

$$d = \sqrt{\epsilon s} \quad (5)$$

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 LGT、LGN 晶体介电和压电常数

| | ϵ_{11} | ϵ_{33} | $d_{11}/(\text{pC/N})$ | $d_{14}/(\text{pC/N})$ |
|-----|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| LGT | 21.76 | 80.95 | 7.0 | -5.34 |
| LGN | 20.02 | 76.76 | 7.1 | -5.56 |

根据报道,LGT、LGN 晶体 y 方向为传感器使用切型,测试了室温~600 °C 范围内 y 方向电阻率随温度的变化,结果如图 3 所示。

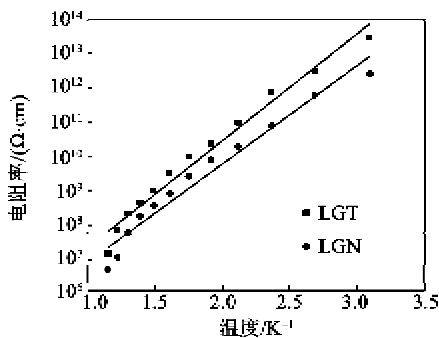


图 3 电阻率随温度变化

电阻率随温度的变化可用 Arrhenius 公式表示:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T) \tag{6}$$

式中: ρ_0 为无限高温时的电阻率; E_a 为激活能; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。由图 3 可看出,电阻率随温度的变化接近线性,与理论符合。

3 结束语

使用提拉法生长出了透明、无包裹体的 LGT 和 LGN 优质晶体,晶体尺寸 $\varnothing 80 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ 。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,并测试了绝缘电阻率随温度

的变化。由于 LGT、LGN 不仅具有较大的介电常数和绝缘电阻率,而且具有良好的温度稳定性,表明在高温传感器领域具有极大的应用价值。

参考文献:

- [1] ZHANG Shunjun, YU Fapeng. Piezoelectric materials for high temperature sensors[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(10):3153-3170.
- [2] SHROUT T R, EITEL R, RANDALL C A. Piezoelectric materials in devices[M]. Switzerland: EPFL Swiss Federal Institute of Technology, 2002.
- [3] SCHULZ M J, SUNDARESAN M J, MCMICHAEL J, et al. Piezoelectric materials at elevated temperature [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2003, 14: 693-705.
- [4] ZHANG S, LUO J, SNYDER D W, et al. High performance, high temperature piezoelectric crystals[M]. England: Woodhead Publishing Ltd, 2008.
- [5] 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 $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ II. Piezoelectric and elastic properties[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 216:293-298.
- [6] DEREK P, DONALD M C, NANCY S, et al. SAW parameters on Y-cut langasite structured materials[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2007, 54:1873-1881.
- [7] 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.