



# 新型压电晶体 四硼酸锂和 SAW 器件

· 范世骏 ·



## 编者按:

这里介绍的压电晶体四硼酸锂 ( $\text{Li}_4\text{B}_4\text{O}_7$ , 缩写为 LBO), 是 80 年代发现的新型压电材料. 由中科院上海硅酸盐所范世骏研究员领导的研究组, 屏弃国际上一直沿用的提拉法, 独创了硼酸盐单晶坩埚下降法生长技术, 成功地生长出大尺寸 LBO 单晶 ( $\phi 78 \times 100\text{mm}$ ). 1989 年 8 月, 被第九届国际晶体生长会议公认为国际领先水平. 1990 年 7 月, 通过中科院组织的专家鉴定.

压电晶体材料作为压电功能器件的物质基础, 成为电子工业一大材料支柱. 但令人遗憾的是, 迄今为止, 在数百种具有压电效应的物质中才筛选出数十种有用材料. 由于材料科学和材料经济学的各种因素, 而进入工业应用的却仅有水晶、铌酸锂 (LN)、钽酸锂 (LT)、氧化铯等数种压电晶体, 足

见材料科学发展之艰辛. 同时, 人们也发现最主要的材料水晶和 LN 又具有严重的缺点, 不能适应高频、高稳定性和小型化器件的技术要求. 因此, 近十年来, 科学家在努力寻找能够兼具高机电耦合系数和低 TCD 的新型压电晶体及其制备方法, 以期满足现代科学技术发展的需要.

## 新型压电晶体原理的探索

晶体的性能决定着晶体器件的功能, 又取决于它自身的组成和结构, 这是晶体物理学的基本结论之一. 早在 1894 年, Voigt 已经指出, 七种晶系的三十二种点群中, 只有二十种非中心对称点群的晶体才可能具有压电效应. 属于这二十种点群的具有极轴的异极对称型晶体又应是离子型晶体才可能维持晶体中的力矩和电矩而产生压电效应, 而且也表现出强烈的各向异性. 然而, 依靠结构上的这种区分, 尚难于确定材料的具体性能. 由于缺乏晶体组成—结构—压电性能关系的理论和各种不同功能的器件要求材料具有不同的性能, 目前人们仍然需要从测量各种晶体的宏观物理性质入手来判定

新压电晶体, 从而增加了新材料探索的艰巨性. 当然, 长期的科学积累也阐明了一些材料性质与器件性能的关系. 这对于探索新型压电晶体无疑是很有意义的.

## (1) 与器件中心频率有关的晶体物性参数:

在一个压电晶体基片表面被上 IDT 电极, 在电极上施加交变电场时, 压电基片表面就产生交变的机械应变, 从而发射声表面波 (如图 1). 如果 IDT 电极具有周期性  $p$ , 则基片中应变也将显示出同样的周期性. 设定应用的交变电场频率为  $f$ , 当  $f = f_0 = V_s/p$  时, 电、机能量的转换将是最大值. 这里可见, 声波速率  $V_s$  和 IDT 的周期  $p$  决定了器件的中心频率  $f_0$ . 一个特定的材料的  $V_s$  由其密度  $\rho$  和有效弹性常数  $\bar{C}$  决定:  $V_s = (\bar{C}/\rho)^{1/2}$ ,  $\bar{C}$  是材料的弹性刚度系数和压电张量的很复杂的函数, 取决于晶体的对称性和晶片取向. 但是许多材料的  $\bar{C}$  与切变系数  $C_{44}$ 、 $C_{55}$  和  $C_{66}$  具有相似的数量级, 故可以估计  $V_s$  的大小. 高  $V_s$  可以获得高  $f_0$ . 高  $V_s$  材料一般应该具有高硬度和低密度. 当然, 低  $V_s$  材料可用于低  $f_0$  器件, 并可以获得较大的延迟时间和较小尺寸, 因此, 高密度、低刚度的材料对一些特殊应用也是需要的.

## (2) 与 TCD 有关的晶体物性参数:

$V_s$  的温度系数决定着器件  $f_0$  的稳定性, 与材料的热膨胀系数有关, 可表示为:

$$\tau_{f_0} = \frac{1}{f_0} \frac{df_0}{dT} = \frac{1}{2} (\tau_T + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - 2\alpha).$$

式中  $\tau_T$  是有效弹性系数的温度系数,  $\alpha_1$  是主热膨胀系数,  $\alpha$  为声波传播方向的热膨胀系数. 为获得  $f_0$  的温度系数为零 (即 TCD = 0), 可以选择  $\tau_T$  (通常为负) 与热膨胀系数 (通常为正值) 抵消的晶片方向.  $\tau_T$  主要取决于弹性刚度系数的温度系数 ( $\tau_{Cij}$ ). 一个或多个  $\tau_{Cij}$  的不规则 (正) 值将可能允许选择一个或多个晶片方向使  $\tau_T \approx -\alpha$ . 这样 TCD 便是零.

## (3) 与机电耦合系数 $k_t^2$ 有关的晶体物性参数:

压电材料的机电耦合系数表示声波发生的效率, 无疑是一个重要参数. 对 SAW 而言, 机电耦合系数  $k_t^2$  被定义为当声波通过短路和开路状态金属化表面时出现的 SAW 速度的变化, 简化后下式成立:  $k_t^2 \approx 2 \cdot \Delta V/V_m$ . 式中  $V_m$  是在开路金属化表面上的 SAW 速度. 器件带宽与 IDT 叉指对的数目和  $k_t^2$  有关. 高  $k_t^2$  将获得大的最大带宽.  $k_t^2$  主要取决于晶片切向和 SAW 传播的方向. 至今尚无简单方法预示什么材料具有高  $k_t^2$ .

## (4) 材料的工艺性能与制备:

压电晶体能否成材, 它的冷加工性能, 工艺性能和制备的

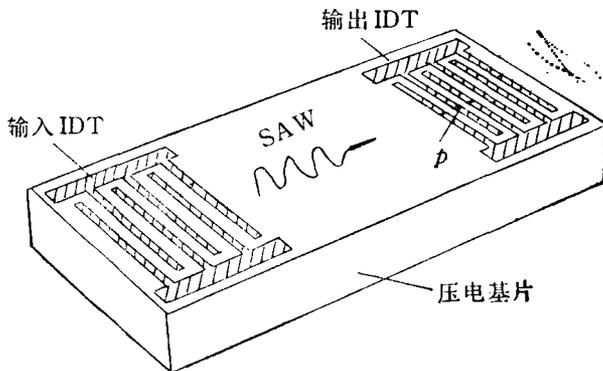


图 1 声表面波延迟线示意图 (在输入 IDT 上加交变电场, 产生声表面波, 从输出 IDT 上输出交变电场)

重要性不亚于它的物理性质。材料表面须易抛光而不产生损伤，否则器件性能的重复性和老化性能将很差。基片应符合光刻平面工艺程序的要求。常常成为关键的是晶体应能生长成一定尺寸、一定形状和高质量，这样压电晶体才可能成为真正有用的压电材料。否则，如果人们必须通过高昂的代价才能制备材料的话，这种材料则是很难进入工业应用的。

### 新型压电晶体四硼酸锂的发现和生长

八十年代初，R. W. Whatmore 发现了四硼酸锂 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ，缩写为 LBO) 晶体兼有较大的  $k_t^2$  和  $\text{TCD} = 0$  的切向，并预示 LBO 是一种理想的温度补偿型新压电晶体材料，从而推动了 LBO 晶体的研究。整整八十年代的十年中，由于日本电子工业迅速发展的推动，系统的 LBO 晶体生长、性质和应用研究从英国转移到日本，在京都大学，东芝公

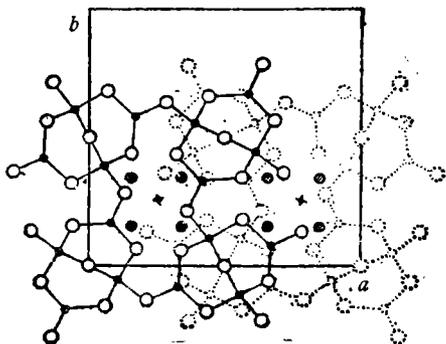


图2 LBO 晶体结构沿C轴的投影  
(●硼；⊙锂；○氧)

司，住友电气，富士通，日本矿业，三菱矿业等单位展开。据1983—1988年不完全统计，有关 LBO 的日本专利已有十多项。LBO 晶体基片和用它制造的 SAW 器件在日本已开始商品化。

四硼酸锂晶体是  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ，二元相图中的一个化学计

表1 LBO 晶体的物性常数及其温度系数

	$x$ (25°C)		归一化温度系数	
			一次 $(1/x)(\partial x/\partial T)$	二次 $(1/2x)(\partial^2 x/\partial T^2)$
弹性常数 $C_{ij}$	$C_{11}$	$1.35 \times 10^{11} \text{N/m}^2$	$-0.811 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$	$-0.44 \times 10^{-6}/(^\circ\text{C})^2$
	$C_{12}$	0.357	33.7	-17.4
	$C_{13}$	0.335	4.65	-2.3
	$C_{33}$	0.568	3.64	-1.8
	$C_{44}$	0.585	-0.181	0.50
	$C_{66}$	0.467	-2.72	-0.45
压电常数 $e_{ij}$	$e_{15}$	$0.472 \times \text{C/m}^2$	$-10.5 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$	$-0.90 \times 10^{-6}/(^\circ\text{C})^2$
	$e_{31}$	0.290	-5.73	-6.91
	$e_{33}$	0.928	-6.00	-6.5
比介电率 $\epsilon_{ij}^s$	$\epsilon_{11}$	8.90	$0.971 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$	$2.8 \times 10^{-6}/(^\circ\text{C})^2$
	$\epsilon_{33}$	8.07	5.45	2.9
密度	$\rho$	$2.451 \text{kg/m}^3$	$-0.201 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$	$-0.0318 \times 10^{-6}/(^\circ\text{C})^2$
热膨胀 $d_{ij}$	$\alpha_{11}$		$11.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$0.56 \times 10^{-8}/(^\circ\text{C})^2$
	$\alpha_{33}$		-3.74	2.10

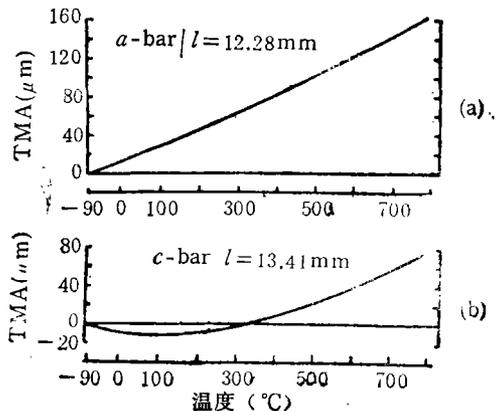


图3 LBO 晶体 a 和 c 棒的热膨胀曲线

量化合物，属四方晶系，4 mm 点群，熔点  $917^\circ\text{C}$ ，一致熔融组成，析晶冷却过程无相变，为非铁电电压电晶体。晶体结构特征是硼氧四配位和硼氧三配位连组组成强键网络，锂离子填充在二套这样的网络之间，其结构在 C 轴方向的投影如图 2 所示。LBO 比重  $2.45 \text{g/cm}^3$ ，硬度 7 (Mohs)，不同切向基片的声速从  $3056 \text{m/s}$  到  $4230 \text{m/s}$ 。热膨胀系数沿 a 轴线性

表2 各种基片材料的频率稳定性和耦合系数 (0—25°C)

	LBO 45°X-Z	水晶 ST	LT X-112°Y	LN 128°Y-X
$\Delta f/f$ (ppm)	160	20	800	3700
$k^2$ (%)	0.8	0.1	0.8	5.5

变化，沿 C 轴呈抛物线变化，在约  $300^\circ\text{C}$  附近反向，如图 3 所示。LBO 的弹性、压电、介电常数等及其归一化温度系数列于表 1。随着基片切向的变化，LBO 的 TCD 从 -9 至  $200 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ ， $k_t^2$  从 0 至 1.6%，超过 1% 的切向范围很广。与石英、LN、LT 相比，LBO 的 (110) 基片具有优越的综合性能，如表 2 所示。

由于晶体具有非常规则的微观结构，晶体材料的制备一直是通过“晶体生长”来实现的。对从一致熔融组成的熔体生长晶体来说，晶体生长是一个固液相变过程。LBO 的生长，国际上一直采用切克劳斯基法，即将籽晶从上插入 LBO 熔体中，经过缩颈、扩肩、等径等工序，缓慢向上提拉，沿籽晶将 LBO 熔体生长成晶体，故又称提拉法。由于 LBO 熔体粘度很大，约为水的 247 倍，晶体的热导率低，热膨胀各向异性强烈，这给 LBO 晶体生长带来很大困难。采用高纯 (4N) 原料，对直径 20—60mm 的晶体来说，转速 0.5—20r.p.m.，提拉速度 0.3—2.0 mm/hr 才有可能生长出质量较好的晶体。同时，提拉生长中在晶体中心区域，常难以避免不透明白色

芯区的出现(被称为“成芯”),对非对称轴方向(非C轴,生长的LBO而言,由于热膨胀各向异性 and 晶体内的温度梯度而形成的应力致使LBO容易开裂破碎。LBO熔体的粘度过大决定了晶体生长速度很慢,生长过程中开放性的环境会引起LBO熔体的非化学计量挥发而改变熔体组成,熔体组成偏离后又引起组份过冷,加剧成芯和生长条纹的产生,破坏LBO的宏观完整性。尤其是大直径LBO的生长则更为困难。因此,提拉法单机单产,生产效率很低,大大阻碍了LBO的产业化生产和应用。

中国科学院上海硅酸盐研究所LBO课题组的研究人员仔细分析了LBO晶体生长的特点和提拉法所遇到的技术障碍,结合自己的坩埚下降法晶体生长理论和经验,从研制一开始就另辟蹊径,发展新的LBO生长技术,在国际上独创了LBO的布里曼法。该技术的原理是通过安放在熔体下部的籽晶与熔体形成稳定的固液界面,然后固液体系以一定速度下降使液相经过转变温度生长晶体来实现固液相变的。该技术的主要工序分为下列几步:原料制备和成型、晶种定向及切割,铂坩埚加工,晶种、原料和坩埚装配,晶体生长,晶体出炉。图4为LBO Bridgman法生长的示意图。由于这种

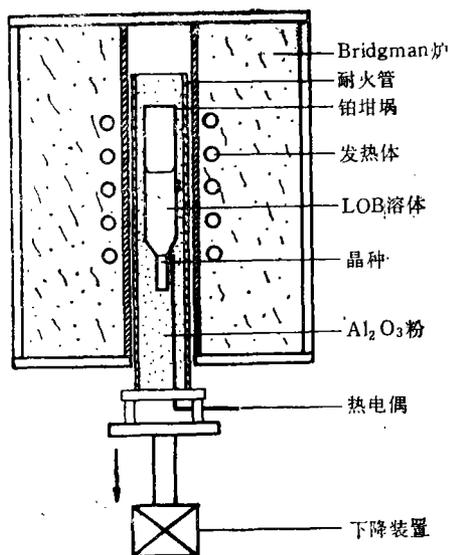


图4 LBO晶体Bridgman法生长示意图

晶体生长方法可以对晶体生长中的重要因素——固液界面形态和运动作精细准确的观察,从而在理论上和实验上阐明了LBO宏观完整生长的最大障碍——成芯的机理。我们发现,在固液界面为平面或凸面(凸向熔体)生长时,芯区缺陷消失,而当固液界面为凹面(凹向晶体)生长时,芯区总是产生,其芯区位置随着凹面底部位置的变化而变化。在由凹面向凸面转变时,芯区会消失,反之,芯区出现。随着凹面曲率的增加,芯区也扩大和加重。芯区缺陷实质上是胞状组织、组份过冷包裹和枝蔓晶的混合区,这是界面形态和界面稳定性破坏后形成的宏观晶体缺陷。成芯机理的阐明,是LBO宏观完整生长理论的突破。依此为指导,在熔化温度950—1100℃下,生长速度不大于0.3 mm/hr,已成功地生长出直径50—82 mm,长度50—100 mm,〈100〉,〈001〉或〈110〉等各种取向的大尺寸、无芯区、无开裂、无条纹、无散射的宏观完整LBO晶体。从而在晶体尺寸和质量控制上,LBO的Bridgman生长超过了CZ生长。该技术单机多产,生产过程自动化程度高,成品率高,能耗低,无环境污染,原材料丰富价廉。显然,LBO产业化生产的技术基础已充分具备。

### LBO的应用

国际SAW器件的大量应用和生产始于七十年代中期,我国大约始于八十年代中。SAW器件的制造主要用LN和LT两种晶体基片。与SAW器件相关的工业产品主要有两类:电视系统和电讯系统。彩色和黑白TV的IF滤波器和录相机RF转换器即是这类SAW器件。高清晰度电视机及CATV系统的飞速发展,需要新的高频SAW器件。国际移动通讯在九十年代将迅速普及,寻呼机,无绳电话,汽车电话,袖珍便携电话,可视电话,卫星联网通讯等工业,将成为九十年代的明星产业。日本预计,至1995年,移动通信行业产值将达267亿美元。由于电讯产品要求高频、低插入损耗、大带宽、高稳定性和小型化的SAW器件,而LBO晶体是合适的基片材料。日本已研制并小量生产中心频率280—380 MHz,插损1.7 dB,带宽2 MHz的LBO SAW器件。对LBO晶体的需要急剧上升,近五年将增至每年数百万美元的产值。SAW器件产业化生产需要大于φ3"的基片,这就要求晶体生长的直径必须大于80 mm。使用LBO的Bridgman技术,不仅LBO质量完全符合器件生产的要求,大于80 mm直径的大尺寸LBO的生长也较CZ法容易实现。因此,LBO在SAW器件工业上已进入产业化实用阶段。由于LBO的综合优良性能,也适于设计体波压电器件,如宽带带压控振荡器等,器件性能将大大优于石英器件。

## 理论物理所专题讲座 (Colloquium) 简况

### · 童述 ·

理论物理所第二次专题讲座于2月22日举行。郝柏林研究员作了题为《浑沌现象》的报告。

“浑沌热”始于1975年,在1980—1985年达到高潮。郝柏林的报告共分如下九题:

- 一、什么是浑沌——从法拉第实验谈起;
- 二、两条历史线索——两个层次、两类系统的浑沌;
- 三、简单数学模型中的浑沌;
- 四、浑沌的刻画:分维、熵、指数、不稳定周期;
- 五、浑沌的严格定义;
- 六、相空间重构术——由时间序列提取特征量;

- 七、实验室里的浑沌;
- 八、自然界里的浑沌;
- 九、没有解决的问题。

在郝柏林列出的没有解决的问题清单中有:量子浑沌;时空浑沌和发达湍流;暂态浑沌;它们的数学基础;判据问题和非双曲系统的性质;基本问题:有限性原理的表述和非平衡定态的分类。

### · 简讯 · 河北物理学会订阅本刊1500份

中国物理学会河北分会为了及时向广大会员介绍国内外物理动态,由省学会理事长殷学谦、省学会秘书长陈志中提议,决定自今年起订阅1500份《现代物理知识》杂志,受到了该会会员普遍欢迎。(一静)