

WPŁYW WARUNKÓW KRYSTALIZACJI NA POWSTAWANIE DEFEKTÓW W KRYSTAŁACH CZTEROBORANU LITU

Jarosław Kisielewski¹, Marek Świrkowicz¹, Zbigniew Gałązka¹,
Włodzimierz Szyrski¹

Zbadano wpływ warunków krystalizacji na zdefektowanie kryształów czteroboranu litu. Przeprowadzono badania optyczne uzyskanych monokryształów oraz oszacowano w nich naprężenia. Ustalono wymagania, które muszą być spełnione, aby monokryształy odpowiadały jakości materiałowi podłożowemu dla akustycznych fal powierzchniowych.

1. WSTĘP

Czteroboran litu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - (LBO) jest materiałem piezoelektrycznym, którego sieć krystalograficzna należy do tetragonalnej grupy punktowej 4 mm i grupy przestrzennej $I4_1cd$. Stałe sieci wynoszą $a = 9,479\text{Å}$, $c = 10,280\text{Å}$. LBO charakteryzuje się wysoką twardością - 6 w skali Mohs'a [1]. Stałe dielektryczne wynoszą: $\epsilon_{11} = 8,662$ i $\epsilon_{33} = 7,893$ i są niższe niż w przypadku LiTaO_3 . Szybkości propagacji fal powierzchniowych są stosunkowo wysokie i w zależności od orientacji i kierunku zmieniają się w granicach 3056 - 4230 m/s, a temperaturowe współczynniki czasu opóźnienia wynoszą od 9 do 200 ppm/°C, współczynniki sprzężenia elektromechanicznego są rzędu $K^2 \sim 1,6\%$. Właściwości cieplne i parametry wzrostu kryształów LBO zestawiono w Tab. 1.

Czteroboran litu jest dobrym materiałem podłożowym na filtry i inne elementy z akustycznymi falami powierzchniowymi, pracującym przy wysokich częstotliwościach, posiada bowiem niskie wartości stałych dielektrycznych, wysokie wartości prędkości propagacji fal i stosunkowo wysokie wartości współczynników sprzężenia elektromechanicznego przy niskich temperaturowych współczynnikach opóźnienia.

Właściwości cieplne i parametry wzrostu kryształów LBO zestawiono w Tab. 1.

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

2. KRYSZTALIZACJA CZTEROBORANU LITU

Jak wynika z danych przedstawionych w Tab. 1 czteroboran litu topi się kongruentnie w niskiej temperaturze $\sim 917^{\circ}\text{C}$. Od temperatury pokojowej do punktu topienia nie obserwuje się przejść fazowych. Umożliwia to zastosowanie metody Czochralskiego lub Bridgmana do otrzymywania monokryształów tego związku [2].

Tabela 1. Właściwości cieplne i parametry wzrostu kryształów LBO.

Table 1. Thermal system for single crystal growth of LBO.

Parametr	Jednostka	Wartość
Gęstość	g/cm^3	2,431
Ciepło właściwe	$\text{J}/(\text{g K})$	1,48
Przewodność cieplna (średnia)	$\text{W}/(\text{cm K})$	0,022
Dyfuzyjność cieplna (średnia)	cm^2/s	0,00515
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej	$1/\text{K} * 10^{-5}$	1,1 - oś X 0,37 - oś Z
Temperatura topnienia	$^{\circ}\text{C}$	917
Współczynnik transportu ciepła	$\text{W}/(\text{cm}^2 \text{K})$	0,0566
Promień kryształu	cm	1,5
Długość kryształu	cm	3,5
Szybkość wzrostu	mm/h	1
Średnia temperatura oto- czenia kryształu	$^{\circ}\text{C}$	700

Podstawową trudnością związaną ze wzrostem monokryształów metodą Czochralskiego jest pęknięcie kryształów po ich otrzymaniu oraz obecność wtrąceń w postaci rdzenia, tworzącego się w środkowej części kryształu i ciągnącego się przez całą jego długość. Wtrącenia powstają w wyniku gromadzenia się na froncie krystalizacji zanieczyszczeń oraz pary wodnej, które następnie wbudowują się w strukturę materiału.

Duża wartość współczynnika lepkości stopionego czteroboranu litu utrudnia transport masy i ciepła. Konieczne staje się tu stosowanie bardzo małych szybkości wzrostu. Niewielkie wahania temperatury mogą prowadzić do wystąpienia lokalnych stanów przechłodzenia. Sprzyja to powstawaniu struktury komórkowej i wspomnianemu wyżej wbudowywaniu się zanieczyszczeń.

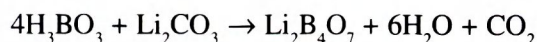
Stosowanie dużego osiowego gradientu temperatury, ułatwiającego mieszanie i wymianę ciepła, zapobiega stanowi przechłodzenia sprzyjającemu tworzeniu się znacznych niekiedy naprężeń.

Wzrost monokryształów $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ przeznaczonych na podłoża dla akustycznych fal powierzchniowych prowadzi się zwykle w kierunku krystalograficznym [110]. W kryształach tym występuje płaszczyzna łupliwości prostopadła do kierunku $\langle 112 \rangle$ i występuje łatwe uleganie pęknięciom.

Pęknięcia mogą powstawać we wszystkich fazach tworzenia się kryształu [3]. Najczęściej pojawiają się podczas formowania stożka, w pobliżu nieprawidłowo rozwiniętych krawędzi krystalograficznych wzrostu [4]. Pęknięcia tworzą się także po osiągnięciu stałej średnicy. Powodem tego jest tzw. "melt-back" tzn. chwilowe topienie się powstałego już monokryształu, prowadzące do zmiany kształtu powierzchni międzyfazowej ciała stałego - cieczy, od wypukłego w kierunku cieczy do wklęsłego. Efekt ten wywołany jest gromadzeniem się na powierzchni rozdziału faz ciepła krystalizacji, które w zaistniałych warunkach nie może być dostatecznie szybko odprowadzone.

W naszych wcześniejszych doświadczeniach jako materiały wyjściowe do krystalizacji stosowano kwas borowy H_3BO_3 i węglan litu Li_2CO_3 o czystości 4N.

Syntezę $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ wg reakcji:



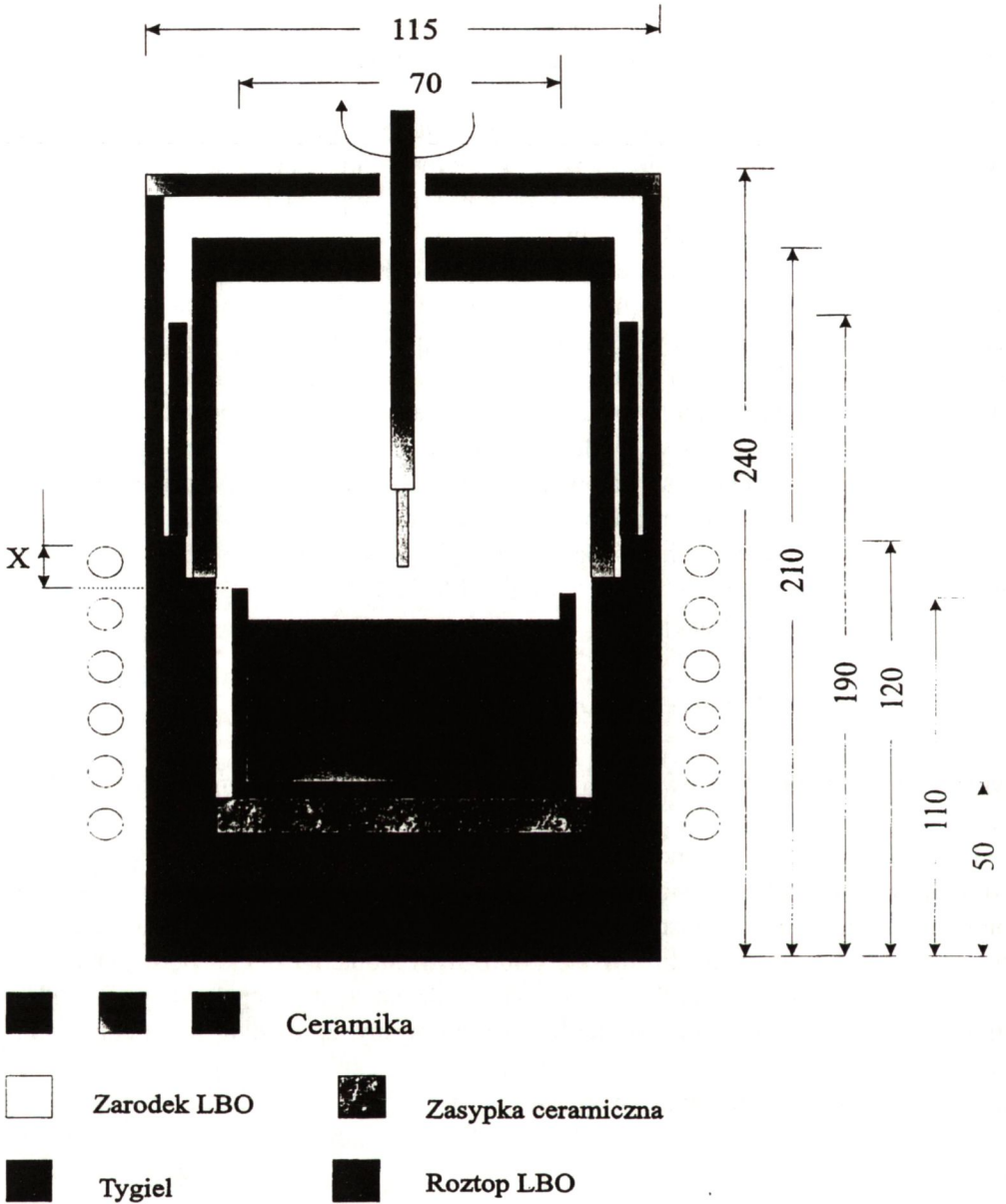
wykonywano w tyglu platynowym ogrzewanym indukcyjnie w aparaturze do krystalizacji.

Po zważeniu tygla topiono w nim kolejne partie kwasu borowego. Po stopieniu przewidzianej ilości H_3BO_3 i odparowaniu całej ilości wody, tygiel schładzano i ważono ponownie, ustalając rzeczywistą zawartość B_2O_3 . Do wyznaczonej ilości B_2O_3 odważano odpowiednią ilość węglanu litu. Po ponownym stopieniu tlenku boru, dodawano małymi porcjami węglan litu. W procesie tym wydziela się dwutlenek węgla. Po całkowitym stopieniu węglanu litu materiał był przygotowany do krystalizacji. Podany sposób nie gwarantował otrzymania materiału najwyższej czystości. W procesach wzrostu uzyskano monokryształy z wtrąceniami.

Jako materiał wysokiej czystości do krystalizacji wykorzystano popękane kryształy czteroboranu litu otrzymane wcześniej. Materiał wsadowy, który stanowiły potłuczone i umyte w płuczce ultradźwiękowej kryształy, był topiony w tyglu platynowym. Do wsadu nie dodawano tlenku boru w nadmiarze.

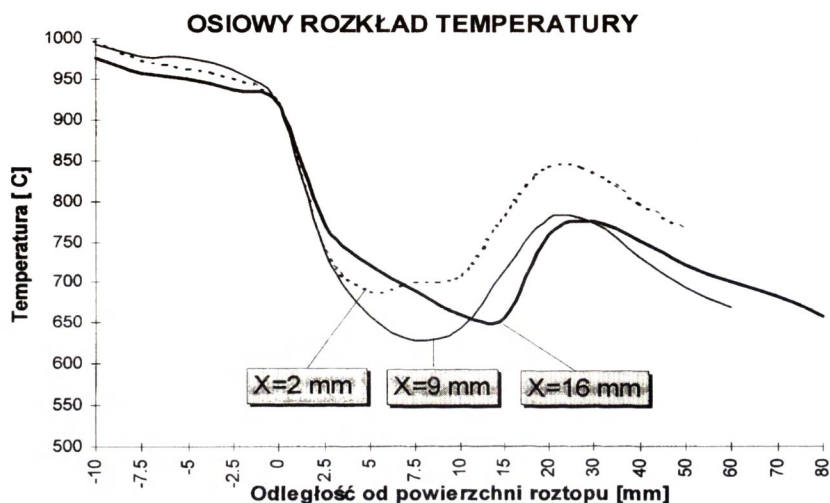
Do prób krystalizacji stosowano tygiel (wykonany z czystej platyny) o średnicy wewnętrznej ϕ_w i zewnętrznej ϕ_{zew} równej odpowiednio 70 mm i 73 mm oraz o wysokości 70 mm (3N).

Zastosowany układ doświadczalny przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Zestaw cieplny do monokryształizacji LBO.
 Fig. 1. Thermal system for LBO crystal growth.

Przed krystalizacją wykonano pomiary osiowego rozkładu temperatury w układzie dla trzech różnych położzeń tygla względem nieruchomego wzbudnika indukcyjnego (Rys. 2).



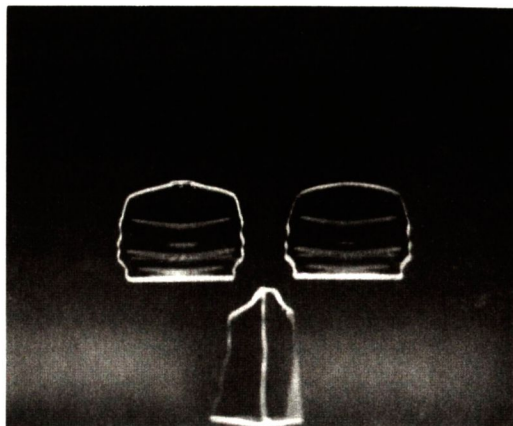
Rys. 2. Osiowy rozkład temperatury w układzie do monokrystalizacji LBO przy różnych położeniach tygla względem wzbudnika.

Fig. 2. The axial temperature distribution in the LBO growth system for different crucible position in respect to r.t.coil.

Do krystalizacji zastosowano układ, w którym górna krawędź tygla znajdowała się 16 mm poniżej górnej krawędzi wzbudnika ($x=16$ mm, Rys. 1-2). Zapewniał on osiowy gradient temperatury nad powierzchnią cieczy $\sim 230^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, zaś w obszarze w którym kryształ stygnie do $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

Otrzymane kryształy o orientacji (110) miały prawidłowe, proste rysy wzrostu, co może wskazywać, że gradient temperatury przy froncie krystalizacji był dobrany prawidłowo.

W kryształach o większych wymiarach ($\phi 1,25$) w miejscach, w których na skutek niewielkich wahań temperatury występowały zmiany średnicy, obserwowano defekty w postaci wtrąceń i utraty przezroczystości materiału. W celu zbadania defektów otrzymanych kryształów, wycinano płaskorównoległe płytki równoległe do osi kryształów (kierunek wyciągania). Płytki były obustronnie polerowane. Na Rys. 3 pokazano obszary zdefektowane, widoczne w postaci nieprzezroczystych, mlecznych warstw, których miejsca występowania, jak wspomniano wcześniej, można powiązać z widocznymi na fotografii zmianami średnicy kryształu. Kształt warstw odwzorowuje wypukły front krystalizacji.



Rys. 3. Fotografia płytek, wyciętych podłużnie z kryształów LBO, ilustrująca kształt frontu krystalizacji.

Fig. 3. Polished wafers cut off along LBO single crystals with clearly seen interface shape.

Badania mikroskopowe ujawniły liczne drobne pęcherze w miejscach zdefektowanych, tworzone najprawdopodobniej przez parę wodną [8].

Otrzymane kryształy nie posiadały rdzenia.

Za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego oraz konoskopu optycznego stwierdzono, że jakość optyczna kryształów $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ poza ww. obszarami zaburzeń była zadowalająca lub dobra (kontrast od 80 do 185 w zależności od miejsca kryształu).

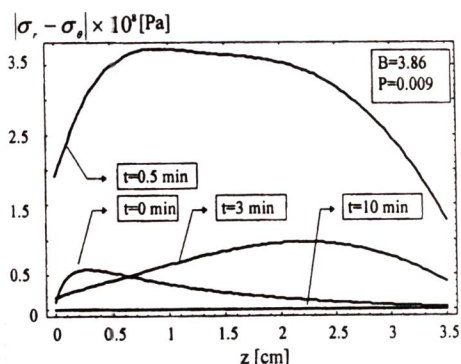
Powodem obserwowanych defektów są wahania warunków cieplnych na froncie krystalizacji, wywołane niewielkimi zmianami poziomu mocy, przekazywanej z generatora.

Krytycznym przejściem dla kryształu otrzymywanego metodą Czochralskiego jest moment zakończenia krystalizacji i oderwanie kryształu od roztopu. Łączy się to zawsze z gwałtownym obniżeniem temperatury kryształu (w przypadku $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ może wynieść $\sim 200^\circ\text{C}$). Dalsze chłodzenie wymaga starannego doboru szybkości obniżania temperatury.

Przykładowe zmiany naprężeń cieplnych podczas szybkiego oderwania kryształu od cieczy, w porównaniu z naprężeniami tuż przed oderwaniem od cieczy, dla warunków stosowanych w prezentowanej pracy, są przedstawione na Rys. 4. Do obliczeń użyte zostały parametry wzrostu oraz właściwości termofizyczne przedstawione w Tab. 1.

Z Rys. 4 wynika, że zaraz po oderwaniu kryształu od roztopu ($t = 0,5$ min) naprężenia cieplne wzrastają blisko siedmiokrotnie w stosunku do naprężeń podczas wzrostu ($t = 0$ min) i w ciągu następnych kilku minut ulegają relaksacji ($t = 10$ min).

Dodatkowe źródła naprężeń jak wytrącenia, struktura komórkowa i inne, podnoszą ogólną wartość naprężeń, co sprawia, że otrzymanie dobrych kryształów czteroboranu litu jest przedsięwzięciem trudnym.



Rys. 4. Rozkład różnicy naprężeń głównych w kryształach LBO.

Fig. 4. The distribution of main strains difference in LBO single crystals.

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Stosując układ cieplny z tygłem z platyny o średnicy 70 mm oraz materiał wsadowy w postaci uzyskanych wcześniej kryształów, otrzymano monokryształy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ o średnicy ~ 20 mm bez rdzenia, pęknięć, wtrąceń i innych defektów makroskopowych.

Otrzymanie dobrej jakości kryształów czteroboranu litu o większej średnicy jest zagadnieniem znacznie trudniejszym. Przy niewielkich nawet wahaniach cieplnych konwekcyjny ruch roztopu w tyglu staje się ze wzrostem masy kryształu trudniej kontrolowany.

Uzyskanie dużych kryształów odpowiednich do zastosowania jako materiał podłożowy dla fal akustycznych wiąże się ze spełnieniem dwóch podstawowych warunków:

- zastosowania czystych materiałów wyjściowych
- prowadzenia krystalizacji w odpowiednio dobranych i wysoce stabilnych warunkach wzrostu.

Pierwszy z wymienionych warunków wynika z niskich wartości współczynników rozdziału dla domieszek, co powoduje gromadzenie się zanieczyszczeń na froncie krystalizacji. Stwarza to niebezpieczeństwo wystąpienia zjawiska przechłodzenia stężeniowego i pojawienia się struktury komórkowej. Zmusza to do stosowania znacznie wyższych gradientów temperatury będących z kolei źródłem znacznych naprężeń termicznych prowadzących do pęknięcia otrzymanych kryształów.

Drugi warunek dotyczy zapewnienia odpowiednich rozkładów temperatury w obszarze wzrostu tj. dużego gradientu na froncie krystalizacji i jednocześnie małego gradientu w strefie chłodzenia kryształu do temperatury pokojowej.

Oddzielnym problemem jest utrzymanie wysokiej stabilności warunków wzrostu. Stosowane obecnie układy sterowania oparte są na ciągłym pomiarze ubytku masy w tyglu, przeliczonym na przyrost masy kryształu. Proces wzrostu biegnie wg założonego programu, wpisanego do pamięci komputera, połączonego z generatorem indukcyjnym. Odstępstwo od założonych parametrów korygowane jest automatycznie zmianą poziomu mocy przekazywaną z generatora indukcyjnego do układu krystalizacji. W przypadku kryształu o

średnicy 25,4 mm (1 cal) przy szybkości wzrostu 0,7 mm/godz. przyrost masy wynosi 0,014 g/min. Wahania warunków cieplnych powodujące zmiany przyrostu masy $\pm 10\%$ co stanowi 0,0014 g/min., mogą w pewnych obszarach kryształu wprowadzać defekty w postaci wydzieleni. Czułość wagi jako źródło sygnału sterującego winna zapewniać rejestrację zmian w podanym zakresie. Stosowanie bardzo czystych materiałów zwiększa stopień bezpieczeństwa, dopuszczając nieco większe wahania warunków cieplnych bez możliwości wystąpienia stanu przechłodzenia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gualtieri J.G., Kosiński J.A., Ballato A.: Piezoelectric materials for acoustic wave applications. *IEEE Trans on Ultr, Ferr. and Freq. Control*, 41, 1994, 53-58
- [2] Shi-Ji Fan: Properties, production and application of new piezoelectric crystal lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *IEEE Inter. Freq. Control Symposium 1993*, 353-358
- [3] Komatsu R., Sugihara T., Uda S.: Growth of crack-free 3-inch-diameter lithium tetraborate single crystals by Czochralski method. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 1994, 5533-5535
- [4] Sugawara T., Komatsu R., Sugihara T.: Growth of 3-inch-diameter $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal using the resistance heating furnace. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 1994, 5525-5528
- [5] Matsumura S., Omi T., Yamaji N., Ebata Y.: A 45°X cut $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal substrate for SAW resonators. *IEEE Ultrasonics Symposium*, 1987, 247-252
- [6] Komatsu R., Uda S., Hikita K.: Growth of crack free 3-inch-diameter lithium tetraborate single crystals by Czochralski method. *IEEE Inter. Freq. Contr. Symposium*, 1994, 72-77
- [7] Anzai Y., Terashima K., Kimura A.: Physical properties of molten lithium tetraborate. *J.Cryst. Growth* 134, 1993, 235-239
- [8] Fukuta K., Ushizawa J., Suzuki H.: Growth and properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals for SAW device applications. *Jpn.J.Appl.Phys.* 22, Suppl. 22-2, 1983, 140-142

A DEPENDENCE OF DEFECTIVE STRUCTURE OF LITHIUM TETRABORATE CRYSTALS ON GROWTH CONDITIONS

SUMMARY

Thermal system with 70 mm diameter platinum crucible was constructed and the optimal growth conditions for LBO were found. Lithium tetraborate single crystals obtained earlier were used as a charge material. Core-free single crystals also free of other macroscopic defects were obtained in case of diameter not higher than 20 mm. Optical measurements were undertaken and also trains were estimated.