

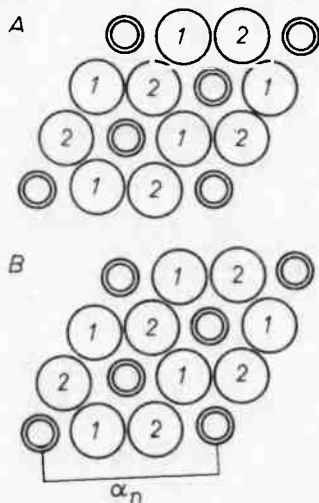
Otrzymywanie monokryształów niobianu litu LiNbO_3 metodą Czochralskiego

Na przestrzeni ostatniego dziesięciolecia niobian litu jest, obok granatu itrowo-aluminiowego i niobianu barowo-sodowego, najbardziej chyba interesującym materiałem w dziedzinie technologii monokryształów tlenkowych. Decyduje o tym bardzo rzadki zespół własności piezoelektrycznych, akustycznych, ferroelektrycznych i elektrooptycznych cechujących ten kryształ. Stąd też wynikają różnorodne zastosowania niobianu litu i niestąbnące zainteresowanie badaczy.

LiNbO_3 krystalizuje w układzie romboedrycznym /trygonalnym/; grupa przestrzenna $R3C/C_{3v}^2$. Komórkę elementarną stanowi romboedr o boku $a = 5,4944\text{Å}$ i kącie $\alpha C = 55^\circ 52'$, co dla równoważnej sieci heksagonalnej daje $a_H = 5,1483\text{Å}$ i $c_H = 13,863\text{Å}$ / $c/a = 2,693$ [1 - 3]. Sieć krystaliczną niobianu litu często przedstawia się graficznie w wersji heksagonalnej. W ten sposób ujęto ją również na rys. 1. Podano tam rozkład atomów w płaszczyznach prostopadłych do osi c_H . Liczby w kółkach oznaczają współrzędną jonu w kierunku równoległym do osi c_H wyrażoną w ułamkach stałej c_H .

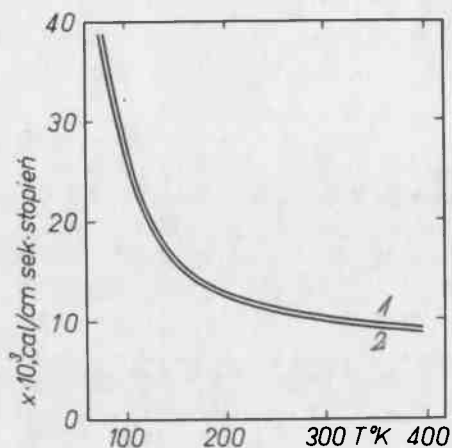
Niobian litu jest kryształem półprzezroczystym o jasnoślimkowym zabarwieniu, gęstości $4,6\text{ g/cm}^3$, twardości 5,0 w skali Mohsa, współczynnika pochłaniania 0,5 /przy 0,8 μm / i współczynnikach załamania $n_o = 2,2967$ i $n_e = 2,2082$ odpowiednio dla promieni zwyczajnego i nadzwyczajnego; jest więc kryształem optycznie ujemnym / $n_e - n_o = -0,0885$ [4]. Przewodnictwo elektryczne LiNbO_3 maleje ze wzrostem temperatury od wartości $5 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ przy 673 K do wartości $140 \Omega \cdot \text{cm}$ przy 1473 K /w kierunku równoległym do osi c [5].

Interesujące są własności termiczne tego materiału. Jego punkt topnienia wynosi 1526 K, jak to wynika z wykresu fazowego Reimana i Holtzberga [6]. Nassau i współpracownicy otrzymali dla tego punktu temperaturę 1533 K [4]. Intrygująca jest mała anizotropia współczynnika przewodnictwa cieplnego w tym jednoosiowym kryształcie. Z pomiarów Zdanowej i in. [7], rys. 2, wynika, że anizotropia ta w ca-

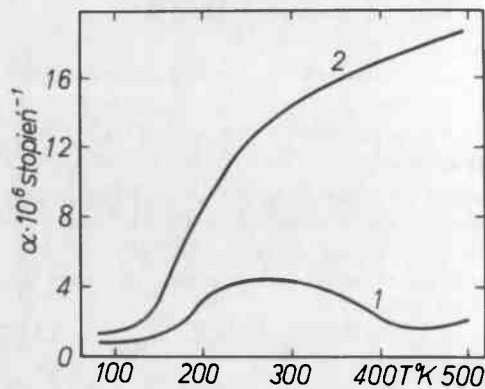


Rys. 1. Struktura krystalograficzna LiNbO_3
Rozkład jonów podano w płaszczyznach prostopadłych do osi c_H .
Współrzędne z dla jonów są:
 a/O_1^{2-} /duże kółka/ 0,000 i 0,333; O_2^{2-} - 0,167 i 0,500;
Nb /kółka średniej wielkości/ - 0,102; Li^+ /małe kółka/ - 0,386; b/O_1^{2-} - 0,667; O_2^{2-} - 0,833; Nb^{+5} - 0,602; Li^+ - 0,884

łym mierzonym zakresie zależności temperaturowej nie przekracza 5%. Z drugiej strony występuje tu duża anizotropia współczynnika rozszerzalności termicznej /rys. 3/. Dane te zaczerpnięto również z pracy [7].



Rys. 2. Temperaturowo zależność współczynnika przewodnictwa cieplnego monokrystalicznego niobianu litu: krzywa 1 - równoległe do osi c_h ; krzywa 2 - prostopadłe do osi c_h



Rys. 3. Współczynnik rozszerzalności cieplnej w funkcji temperatury: krzywa 1 - w kierunku równoległym do osi trójkrrotnej; krzywa 2 - prostopadłe do tej osi

O mechanicznych własnościach niobianu litu pisał już kilku autorów [8, 9]. Niżej podajemy wyniki otrzymane przez Smitha i Welsha [8].

$C_{11}^e = 2,030 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$	$S_{11}^e = 5,831 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyna}$
$C_{12}^e = 0,573 \text{ - " -}$	$S_{12}^e = -1,150 \text{ - " -}$
$C_{13}^e = 0,752 \text{ - " -}$	$S_{13}^e = -1,452 \text{ - " -}$
$C_{14}^e = 0,085 \text{ - " -}$	$S_{14}^e = -1,000 \text{ - " -}$
$C_{33}^e = 2,424 \text{ - " -}$	$S_{33}^e = 5,026 \text{ - " -}$
$C_{44}^e = 0,595 \text{ - " -}$	$S_{44}^e = 17,10 \text{ - " -}$
$C_{66}^e = 0,728 \text{ - " -}$	$S_{66}^e = 13,96 \text{ - " -}$

LiNbO_3 jest szeroko znany jako kryształ piezoelektryczny. Wynika to z faktu, iż ma on jedno z największych stałych piezoelektrycznych. Dla porównania podajemy je w tabelce na str. 9 w zestawieniu ze stałymi piezoelektrycznymi dla kwarcu.

STAŁE PIEZOELEKTRYCZNE NIOBIANU LITU I KWARCU

LiNbO ₃ [8]	SiO ₂ [10]
$d_{15} = 2,076 \cdot 10^{-6}$ j.elst. nab/dyna	$d_{11} = -6,76 \cdot 10^{-9}$ j.elst. nab/dyna
$d_{22} = 0,624 \cdot 10^{-6}$ - " - - " -	$d_{14} = 2,56 \cdot 10^{-8}$ - " - - " -
$d_{31} = 0,026 \cdot 10^{-6}$ - " - - " -	
$d_{33} = 0,180 \cdot 10^{-6}$ - " - - " -	
$e_{15} = 11,28 \cdot 10^5$ j.elst. nab/cm ²	$e_{11} = -5,01 \cdot 10^4$ j.elst. nab/cm ²
$e_{22} = 7,28 \cdot 10^5$ - " - - " -	$e_{14} = -0,97 \cdot 10^4$ - " - - " -
$e_{31} = 0,69 \cdot 10^5$ - " - - " -	
$e_{33} = 3,99 \cdot 10^5$ - " - - " -	

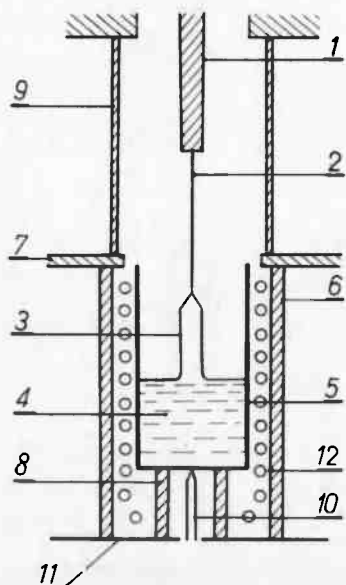
Niobian litu stosuje się we wszelkiego rodzaju przetwornikach elektromechanicznych, szczególnie w zakresie dużych częstotliwości, gdzie wypiera kwarc ze względu na dużo mniejsze straty. Przez to ma szansę stać się drugim, obok kwarcu, "klasycznym" materiałem w piezotronice. W elektronice kwantowej używa się go jako rezonatora w urządzeniach laserowych: domieszkowany neodymem w ilości 1,0 - 1,5% at. emituje fale o długości 1,0932 μm , holmem w ilości 0,25 - 1,0% at. fale o długości 2,0786 μm i tulem w ilości 0,25 - 1,0% at. fale o długości 1,8532 i 0,9266 μm . [11 - 14]. Urządzenia takie pracują przy temperaturach ciekłego azotu w reżimie impulsowym. Moc progowa jest bardzo niewielka /kilka watów/. Kryształ ten jest też dobrym modulatorem. Spośród wielu innych zastosowań warto jeszcze wymienić linie opóźniające.

OTRZYMYWANIE MONOKRYSTAŁÓW LiNbO₃

Spośród różnorodnych metod otrzymywania monokryształów materiałów tlenkowych jedynie technika Czochralskiego znalazła zastosowanie do krystalizacji niobianu litu [4, 15 - 18]. Przyczyniły się do tego zarówno względy techniczne, jak i ekonomiczne. LiNbO₃ znajduje obecnie szerokie zastosowanie w technice, co stymuluje rozwój efektywnych i opłacalnych ekonomicznie metod jego otrzymywania. Również i niniejsza praca poświęcona jest próbom krystalizacji tego materiału w sposób wyżej wspomniany.

Odczynnikami wyjściowymi były węgiel litu Li₂CO₃, produkcji firmy Serva lub Schucharda /obie NRF/, o czystości 3N i pięciotlenek niobu Nb₂O₅, z firmy BDH Chemicals Ltd., o czystości 99,8%. Ścisłe stechiometryczne naważki obu odczynników starannie mieszano mechanicznie i prasowano w pigułki o średnicy 20 mm i grubościach 5 i 10 mm. Następnie wygrzewano je w powietrzu przy 1370 K odpowiednio przez 5 i 9 godzin. W trakcie wygrzewania zachodził rozkład węglanu litu, po czym następowała reakcja syntezy i w wyniku tworzył się LiNbO₃. Stopień

przereagowania szacowano wstępnie z ubytku wagi pastylek, następnie, dokładniej, z wyników rentgenowskiej analizy fazowej. Badania te wykazały, iż po takiej obróbce termicznej niobian litu stanowił 95% masy pigulek [19]. Przedłużenie okresu wygrzewania nie zmieniało zasadniczo składu surowców i dlatego też zostało zaniechane. W trakcie dalszych prac zadowalające wyniki otrzymaliśmy przeprowadzając syntezę w tyglu bezpośrednio przed procesem krystalizacji.



Rys. 4. Szkic stanowiska Czochralskiego do wyciągania monokryształów LiNbO_3 : 1 - uchwyt zarodki; 2 - drut Pt; 3 - monokryształ; 4 - faza ciekła; 5 - platynowy tygiel; 6 - osłona ceramiczna; 7 - płyta ceramiczna; 8 - ceramiczna podstawka; 9 - rura kwarcowa; 10 - termopara Pt/PtRh10%; 11 - urządzenie podgrzewające; 12 - element grzejny

w tej fazie prac jako zarodki służyły druty platynowe, na których niobian litu zarodkuje bardzo dobrze. Kryształy wyciągano z prędkościami od 6 do 12 mm/godz. Po zakończeniu procesu wzrostu monokryształu lokowano go w górnej strefie pieca i chłodzono do temperatury pokojowej z prędkością początkowo $12^\circ\text{C}/\text{godz.}$, którą następnie podnoszono do $24^\circ\text{C}/\text{godz.}$, a w końcowej fazie do $50^\circ\text{C}/\text{godz.}$ W wyniku tych prac otrzymaliśmy niepopękane monokryształy niobianu litu o długości do 40 mm i średnicy do 20 mm. Miały one jasnośomkowe zabarwienie, co świadczy o nieznacznej tylko redukcji. Próbki uzyskane w tych samych warunkach, ale na zarodkach z drutu rodowego były jasnobrązowe, przypuszczalnie na skutek "wchodzenia" rodu do sieci niobianu litu; odpowiednie badania są w toku.

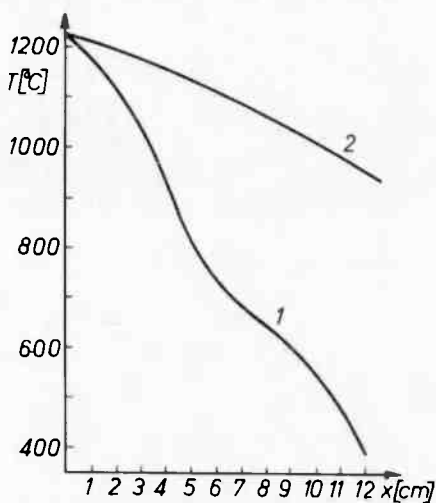
Kryształy badano metodami rentgenowskimi w Zakładzie Badań Strukturalnych ONPMP oraz metodami optycznymi w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN. Egzemplarze hodowane na zarodkach platynowych miały orientację w granicach od 6 do 12° . W przeważającej większości przypadków kierunkiem wzrostu był

Proces wyciągania monokryształów przeprowadzano na stanowisku Czochralskiego, którego szkic przedstawiono na rys. 4. Cały układ termiczny składa się z dwóch stref, grzanych elektrycznie oporowo przy pomocy kantalowych elementów grzejnych. Dolna strefa zawierająca tygiel z wsadem miała średnicę 60 mm i wysokość 100 mm; można w niej uzyskać temperaturę $1300 \pm 2^\circ\text{C}$ /b na rys. 4/. Strefa górna /11/ o temperaturze znamionowej $900 \pm 2^\circ\text{C}$ i programowym chłodzeniu służyła do odprężania kryształu bezpośrednio po zakończeniu procesu wzrostu.

Wsad w postaci pigulek niobianu litu lub mieszaniny poszczególnych składników umieszczaliśmy w tyglu platynowym o średnicy zewnętrznej 50 mm, wysokości 80 mm i grubości ścianki 2 mm. Tygiel usytuowano w komorze krystalizacyjnej, podgrzewano do 1500 K i trzymano w tej temperaturze przez kilka godzin. Następnie temperaturę podnoszono i topiono materiał. W początko-

kierunek $[11\cdot4]$ [20]. Wyniki te zostały potwierdzone w drodze badań optycznych [21]. Bardzo często tworzą się kryształy bliźniacze, szczególnie w próbkach o średnicy powyżej 15 mm. Płaszczyzna zbliźniaczenia jest równoległa do osi "gruszki" dla orientacji samoistnej. Kąt dezorientacji dochodzi w tych przypadkach do kilku stopni.

Wypełnienie tygla nie przekraczało 50%. Dzięki temu wykorzystaliśmy promieniowanie termiczne ścianek tygla do podgrzewania fazy stałej, zmniejszając w ten sposób gradient temperatury w obszarze frontu krystalizacji do kilkudziesięciu $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Na rys. 5 podano rozkład temperatury wzdłuż rosnącego kryształu bez włączonego górnego pieca /krzywa 1/ i z włączonym górnym piecem podgrzewającym /krzywa 2/. Gradient temperatury ma istotny wpływ na sam proces wzrostu. Lepkość ciekłego niobianu litu wykazuje zależność [22] zarówno czasową, jak i temperaturową. Zmiany lepkości powodują częste urywanie się kryształu. Wiadomo, że między fazą stałą i fazą ciekłą znajduje się podczas wyciągania warstwa przechłodzonej cieczy [23], utrzymywanej poprzez napięcie powierzchniowe cieczy. W wyniku wahań temperatury wielkością zmieniającą się najszybciej jest napięcie powierzchniowe, które nie jest w stanie utrzymać ciężaru słupka. Z naszych obserwacji wynika, że przegrzanie fazy ciekłej o kilkadziesiąt stopni powyżej punktu topnienia jest tu bardzo pomocne. Najbardziej stabilnie rosną kryształy wówczas, gdy gradient temperatury w obszarze frontu krystalizacji ustali się na 50 do $90^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

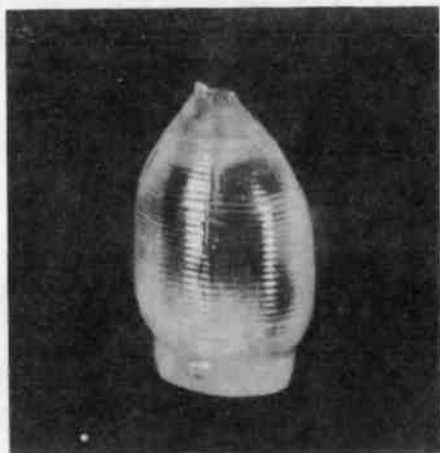


Rys. 5. Rozkład temperatury wzdłuż rosnącego kryształu: krzywa 1 - bez włączonego pieca podgrzewającego; krzywa 2 - z włączonym urządzeniem podgrzewającym

Znane są trzy sposoby otrzymywania monodomenowych monokryształów LiNbO_3 : a/ dodawanie do fazy ciekłej trójtlenku molibdenu MoO_3 w ilości około 0,5% at.; b/ wyciąganie monokryształu pod napięciem; c/ monodomenizacja kryształu polegająca na wygrzewaniu go pod napięciem w temperaturze 1250 K. W trakcie naszych prac zdecydowaliśmy się na wariant b, który jednakże nie przyniósł nam zadowolających rezultatów. Kryształy miały wyraźnie zaznaczoną największą domenę, nie były natomiast monodomenowe. Otóż, przyczyna tego stanu rzeczy leży w termodynamice procesu. Istotnie, podczas wzrostu do kryształu przyłożone jest stałe napięcie elektryczne, jeden biegun do kryształu, drugi zaś - do tygla/. W momencie oderwania się kryształu obwód się przerywa i dalsze studzenie odbywa się bez przepływu prądu. Zanim kryształ osiągnie temperaturę 1250 K, będącą temperaturą monodomenizacji, upływa kilkanaście godzin, w trakcie których termiczne drgania sieci krystalicznej mogą znacznie pogorszyć monodomenowość. Problem ten nie został jeszcze technicznie rozwiązany.

Drugim ważnym aspektem sprawy jest często występujące zapęcherzenie kryształów, szczególnie tych o średnicy powyżej 10 mm. Zastosowaliśmy tu konwencjonal-

ny wybieg, polegający na zwiększeniu obrotów zarodki. Maksymalna częstotliwość obrotów wynosiła w naszym przypadku 50 obr/min. Przykład takiego zapęcherzonego egzemplarza podano na rys. 6. Przedstawiono tam kryształ o średnicy 21 mm i długości ok. 30 mm. Niedoskonałości te układają się w dolnej części kryształu, wzdłuż jego osi geometrycznej. Są one wynikiem słabego mieszania fazy ciekłej w procesie wzrostu.



Rys. 6. Przykład zapęcherzonego monokryształu LiNbO_3

W niniejszej pracy uczestniczyli również koledzy i koleżanki z Pracowni Monokryształacji Materiałów Tlenkowych ONPMP: Krystyna Gnotówno, Zofia Najberg, Waldemar Tywonek oraz Wiesław Wojtun, dając cenną pomoc zarówno podczas przeprowadzania prac, jak i w trakcie dyskusji. Autorzy niniejszej publikacji pragną wyrazić im tą drogą swoją wdzięczność.

WNIOSKI

Monokryształy niobianu litu otrzymywane metodą Czochralskiego należy wyciągać z prędkościami od 6 do 12 mm/godz, przy obrotach zarodki do 50 min⁻¹. Gradient temperatury w procesie wzrostu w obszarze frontu krystalizacji powinien wynosić 50 - 90°C/cm.

Wyciąganie należy przeprowadzać z tygli platynowych. Rodowe tygle lub zarodzie powodują zmianę barwy LiNbO_3 na skutek wchodzenia rodu do sieci krystalicznej niobianu litu.

Zarodkowane na drutach platynowych monokryształy miały orientacje od 6 do 12°/oś symetrii kryształu tworzyła z osią c kąt 6 - 12°/.

Literatura

1. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L.: J.Phys.Chem.Solids 27, 997, 1966.
2. Abrahams S.C., Hamilton W.C., Reddy J.M.: J.Phys.Chem.Solids 27, 1013, 1966.
3. Abrahams S.C., Levinstein H.J., Reddy J.M.: J.Phys.Chem.Solids 27, 1019, 1966.
4. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M.: J.Phys.Chem. Solids 27, 989, 1966.
5. Ивлева Л.И., Кузминов Я.С., Осико В.В.: Неорганические материалы 7, 1377, 1971
6. Reisman A., Holtzberg F.: J.Amer.Chem.Soc., 80, 6503, 1958
7. Жданова В.В., Клуев В.П., Леманов В.В., Смирнов Ю.А., Тихонов В.В. ФТТ, 10, 1725, 1968

8. Smith R.T., Welsh F.S.: J.Appl.Phys., 42, 2219, 1971/
9. Wamer A.W., Onoe M., Caguin G.A.: J.Acoust.Soc.Amer., 42, 1223, 1967.
10. Heising R.A.: Quartz Crystals for Electrical Circuits, D. Van Nostrand Company, Inc., New York 1946.
- II. Ювланова Н.Ф., Корниенко Л.С., Рашкович Л.Н., Рыбалтовски А.О.: ЭТФ 53, 1921, 1967.
12. Burns G., O'Kane D.F., Title R.S.: Phys.Rev., 167, 314, 1968.
- I3. Ивлева Л.Л., Каминский А.А., Кузминов Ю.С., Шпаков В.Н.: ДАН СССР I83, I068, I968
14. Johnson L.F., Ballman A.A.: J.Appl.Phys., 40, 297, 1969.
15. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M.: J.Phys. Chem. Solids, 27, 983, 1966.
16. Niizeki N., Yamada T., Toyoda H.: Japan. J.Appl. Phys., 5, 318, 1967.
- I7. Клуев В.П., Толчинская Р.М., Фаштеноликер В.Л.: Кристаллография I3, 53I, I968
- I8. Захарова Н.Я., Кузминов Я.С.: Неорганические материалы 5, I086, I969
19. Sass J.: Badania nie opublikowane.
20. Mazdyniewicz M.: Informacja prywatna
21. Rajewski W.: Informacja prywatna
22. Большаков С.А., Клуев В.П., Лапушкин Н.Н., Лубимов А.П., Федулов С.А.: Неорганические материалы 5, 969, I969
23. Pohl R.G.: J.Appl.Phys., 25, 668, 1954.