

新型压电晶体 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的性能、生长和应用*

徐家跃 范世骅

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文详细介绍了我们在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体坩埚下降法生长方面的研究进展,报道了 $\phi 3''$ 、 $\phi 4''$ 无芯区、无孪晶、无云层、无开裂和无散射的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体的生长条件与缺陷消除,包括高纯原料的制备与成型、缓慢的生长速率、微凸和平的固液界面形状和适当的自退火工序.同时还简要介绍了该晶体的基本性能,综述了近年来的研究进展以及该晶体在 SAW 器件方面的应用.

关键词 四硼酸锂晶体 (LBO), 性能, 生长, 应用

1 引言

压电材料是电子技术领域不可或缺的基本材料之一,广泛应用于制作谐振器、滤波器、换能器等电子器件.压电材料主要有三大类:压电晶体、压电陶瓷和压电薄膜.尽管压电陶瓷和压电薄膜种类繁多,制备方便,成本较低,但就材料的稳定性以及工业化生产和器件小型化而言,压电晶体仍是电子元器件的主要材料.人们已经成功地研制了多种压电晶体,如钙钛矿结构的 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 、 KTaO_3 , 铌青铜结构的铌酸铋钽 (SBN)、铌酸钽钠 (BNN), 以及层状结构的硅酸铋 (BSO)、锗酸铋 (BGO)、钛酸铋 (BTO) 等.虽然目前发现的、具有压电效应的材料有近千种,但真正进入工业应用的压电晶体只有石英、铌酸锂、钽酸锂等少数几种.随着电子器件越来越广泛的应用,人们仍在不断寻找新的压电晶体.四硼酸锂晶体 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; LBO) 异军突起,从发现其在声表面波 (SAW) 器件方面的应用到工业化生长的成功,仅用了十年的时间,并实现了晶体和器件的产业化生产.

1959年,美国 Sastry 等人研究了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系统的相图^[1].1962年,瑞典 Krogh-Moe 报道合成了 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 晶体,并首次测定了晶体结构^[2].1977年,加拿大 Garrett 等报道用提拉法生长了该晶体,当时是想通过红外光谱研究 B-O 键振动的力常数^[3].1981年,英国 Whatmore 等人首次报道了四硼酸锂单晶的 SAW 特性,认为该晶体是一种新兴的温度补偿型 SAW 基片材料^[4].从此,四硼酸锂晶体及其 SAW 器件研究引起了广泛的关注.

与目前工业化应用的铌酸锂、钽酸锂、石英晶体以及 ZnO 薄膜等压电材料相比,四硼酸锂晶体被认为是综合性能优良的声表面波 (SAW) 基片材料,在移动通讯、卫星通讯等领域有广泛的应用前景,特别适合于甚高频或超高频、小型化 SAW 器件的设计和制造.该晶体比重轻,原料来源丰富,价格适宜,晶体生长和加工中无环境污染.它是一致共融的稳定化合物,可以用提拉法、坩埚下降法、水平布里奇曼法等多种方法生长^[5~7].由于该晶体化学结构的特殊性,熔体粘度大,晶体热导差,容易开裂,国际上普遍采用的提拉法生长工艺常常遇到成芯、云层、开裂等技术难题.中国科学院上海硅酸盐研究所 LBO 研究小组,首创坩埚下降法生长技术,已生长出直径 82mm、无宏观缺陷的大尺寸完整晶体,并成功地实现了该晶体的批量生产.晶体被日本等国电子器件公司采用,开发出性能优越的 SAW 器件

* 1996年9月4日收到

并投放市场. 本文简要介绍了 LBO 晶体的基本性能, 综述了该晶体近年来的研究进展, 重点报道了坩埚下降法生长 LBO 的进展情况.

2 LBO 晶体的性能

LBO 晶体属四方晶系, $4mm$ 点群, $I4_1cd$ 空间群. 热分析表明, 该晶体在室温至熔点之间没有相变迹象. 但在 $80\sim 260\text{K}$ 之间, 已发现该晶体存在无公度相变^[8]. Paul 等人研究了 LBO 晶体的 Raman 光谱^[9], 发现在低温区存在反常弹性行为, 但没有给出解释. LBO 晶胞参数 $a=9.47\text{\AA}$, $c=10.28\text{\AA}$. 其基本结构单元可以看作是由两个硼氧四面体和两个硼氧三角体组成的扭曲的双环. 该晶体属于顺电体, 但具有很强的压电性, 用作 SAW 基片材料时无需极化. LBO 为无色透明晶体, 折射率分别为 $n_o=1.6232$ 和 $n_e=1.5649$, 在 $200\sim 2200\text{nm}$ 波段沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的透过率高达 80% 以上. LBO 熔点 917°C , 莫氏硬度 $6\sim 7$ (随结晶学方向而变), 密度为 2.45g/cm^3 , $20\sim 35^\circ\text{C}$ 之间的平均线膨胀系数 $\alpha_{11}=11\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{33}=3.7\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. 由于 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 是强碱弱酸盐, 该晶体易溶于酸, 微溶于温水或碱溶液, 不溶于有机溶剂. Abe 等^[10] 研究了 LBO 在各种溶剂中的溶解情况, 指出在剥离工艺中使用 $\text{pH}=11$ 的碱溶液清洗剂, 可以控制溶解速率在 $10\text{\AA}/\text{min}$ 以下. 目前, LBO 晶体的加工工艺中通常采用有机溶剂. LBO 晶体的物理性能已广泛研究, 表 1 给出了 LBO 晶体的电学、光学、热学、力学等性能, 主要来源于本实验室坩埚下降法生长的 LBO 晶体, 个别数据引自国外文献.

表 1 LBO 晶体的物理性能^[11~14]

Table 1 Physical properties of LBO crystals

Piezoelectric strain const./ $10^{-12}\text{C}\cdot\text{N}^{-1}$:	$d_{13}=8.19$	$d_{31}=2.63$	$d_{33}=19.5$
Piezoelectric stress const./ $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$:	$e_{13}=0.46$	$e_{31}=0.23$	$e_{33}=0.91$
Elastic stiffness const./ $10^{10}\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$:	$C_{11}^E=12.84$	$C_{12}^E=0.46$	$C_{13}^E=2.97$
	$C_{33}^E=5.42$	$C_{44}^E=5.78$	$C_{66}^E=4.75$
Elastic compliance const./ $10^{-12}\text{m}^2\cdot\text{N}^{-1}$:	$S_{11}^E=8.82$	$S_{12}^E=1.0$	$C_{13}^E=-5.5$
	$S_{33}^E=24.3$	$S_{44}^E=17.3$	$C_{66}^E=21.1$
Dielectric const. : $\epsilon_{11}^T/\epsilon_0=9.33$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=10.1$	$\epsilon_{11}^S/\epsilon_0=8.91$	$\epsilon_{33}^S/\epsilon_0=8.07$
Thermoelectric const./ $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$:	$P_T=-30(25^\circ\text{C})$	$P_T=-120(-150^\circ\text{C})$	
Electro-optic coefficient/ $10^{-12}\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$:	$\gamma_{13}=2.64$	$\gamma_{33}=2.55$	$\gamma_{51}=-1.24$
Acousto-optic coefficient/ $10^{-18}\text{S}^3\cdot\text{g}^{-1}$:	$M_{13}=0.23$	$M_{33}=0.28$	
Compressive strength/ $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$:	$2878(//\langle 100 \rangle)$	$5750(//\langle 001 \rangle)$	$4496(//\langle 110 \rangle)$
Bending strength/ $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$:	$1946(\perp\langle 100 \rangle)$	$950(\perp\langle 001 \rangle)$	$1886(\perp\langle 110 \rangle)$

3 LBO 晶体生长

3.1 大块晶体生长技术

3.1.1 提拉法

LBO 晶体最早是由提拉法获得的. 早期采用高纯 Li_2CO_3 和 B_2O_3 原料按化学计量比配料. 目前大多改用纯度在 99.9% 以上的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 多晶粉料, 也有人使用富 B_2O_3 原料, 提拉法可以直接观察生长情况, 生长速率较快, 设备成熟, 易于操作. 但晶体形状不易控制, 固液界面温度梯度较大, 晶体开裂和成芯等问题还没有得到解决, 尽管如此, 目前仍有不少学者使用提拉法研究 LBO 晶体的生长.

3.1.2 布里奇曼法

在布里奇曼法生长中, 熔体中的自然对流很小, 温场相对稳定. 界面处的温度梯度(包括径向和轴向温度分布)小, 这对于控制晶体开裂很有帮助. 布里奇曼生长技术有水平法和

垂直法两种。垂直布里奇曼法又称坩埚下降法，利用改进了的坩埚下降法生长技术，范世聪等已成功地实现了高质量、大尺寸、无宏观缺陷 LBO 晶体的批量生产^[6]。Katsumata 等^[15]设计了一个两温区水平布里奇曼生长炉，使用 SiC 棒电阻加热。石墨舟坩埚置于石英管内，管中充满 Ar 惰性气体以阻止石墨坩埚被氧化。使用高纯 (4N) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 玻璃原料，选用 $\langle 001 \rangle$ 方向的晶种进行定向生长获得成功。他们还研究了原料和晶体中的湿度及其对晶体生长的影响。玻璃原料中的水分从 703~55ppm 不等，主要取决于原料制备条件。晶体中水含量在 70~26ppm 之间，与生长速率、生长方向和原料中的水含量等生长条件有关。水在熔体和晶体中的溶解极限分别为 700、70ppm。在水平布里奇曼法生长的 LBO 晶体中存在与提拉法类似的孔隙缺陷，孔隙密度随生长速率的降低而降低。孔隙的形成被认为是水在熔体和晶体中溶解度的巨大差异所致。

3.2 压电 LBO 薄膜制备技术

3.2.1 Sol-Gel 法

Sol-Gel 是低温薄膜制备技术。Yamashita 等使用 Sol-Gel 法在硅片上制备了 LBO 定向薄膜^[16]。在 0~2°C 下将金属锂放到甲醇中形成 LiOCH_3 溶液。 $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 在 20°C 以 10mL/min 的速度加入上述溶液，所得混合溶液在 40°C 搅拌至透明，然后用甲醇稀释成 0.4M LiOCH_3 和 0.8M $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 。上述所有工艺都是在干燥的氮气氛下完成的。然后在上述溶液中加入水和不定量的乙酸或盐酸。硅基片以不变的速度浸入胶体溶液，并以相同的速度取出。这一过程也要在干燥的氮气氛下完成。涂层在 200°C 的空气中烘干 10min。重复上述步骤 8~15 次，可以获得不同厚度的薄膜。所得薄膜在 600°C 下热处理 30min 或更长时间。控制适当条件和工艺可以获得一定取向的 LBO 薄膜。

3.2.2 气相沉积法

LBO 在真空条件下、Pt 坩埚中加热到其熔点 (917°C) 以上将发生分解，但使用 50Pa 的 Ar 气压可以有效地抑制分解，并利用气相沉积方法获得具有压电效应的 LBO 薄膜^[17]。c 轴定向薄膜被沉积在 480°C 的熔石英或 (100) 硅片上。沉积速率取决于气压、坩埚温度、坩埚与基片的距离、熔体表面等因素。

3.2.3 激光烧蚀沉积法

Gualtieri 等发明了这种制备 LBO 薄膜的新方法^[18]。LBO 原料在高达 3400atm 下压制成型，并在 700°C 下烧结 12h 用作靶材料。高能激光脉冲打到靶上，使靶材料迅速产生 LBO 等离子体，并沉积在已经加热到 800°C 的 (100) 硅基片上。沉积后氧压被提高到 32kPa，基片在 30min 左右冷却到室温。分析表明，薄膜成分富锂，这可能是它沉积于热基片上时 B_2O_3 的挥发所致。薄膜表现出一定的压电性能。

3.3 坩埚下降法生长与生产

中国科学院上海硅酸盐所 1987 年开始研究 LBO 晶体的坩埚下降法生长技术，1989 年 $\phi 3''$ 无宏观缺陷 LBO 晶体生长获得成功^[6]。近几年来 LBO 晶体下降法研究不断深入。下降法的技术特点如下。

3.3.1 高纯 LBO 多晶原料

下降法生长 LBO 使用精确按化学计量比合成的多晶原料，原料纯度在 99.9% 以上，有害杂质 (包括 Fe、Ca、Al、Ba、Mg 等) 被严格控制在 ppm 量级。原料经过 9.8MPa 压制成型，密度达到 0.9~1.4g/cm³，以便尽可能减少融化时气泡的存在。 Li_2O 与 B_2O_3 重量比的理论值为 0.2146，原料的化学比在 0.2146~0.2125 范围内是该晶体生长可以允许的。芯区和包裹物的成分分析表明，原料富锂比富硼对生长更为有害。

3.3.2 缓慢的生长速率

LBO 熔体粘度很大，熔体达到热力学平衡需要很长时间，比如，在 1223K 时至少需要 15h 才能达到平衡^[19]，而且杂质在界面扩散层中的扩散速度小，导致 LBO 晶体生长速率缓慢。

慢. 我们控制生长速率 $<0.3\text{mm/h}$, 固液界面处温度梯度一般控制在 $10\sim 20^\circ\text{C/cm}$.

3.3.3 微凸或平的固液界面

一般认为芯的形成与生长速率、组份偏离、熔体中的水分等因素有关, 但固液界面处的组份过冷是芯生成的直接原因. 范世聪等最早提出, LBO 晶体中芯的形成与固液界面的形状有关^[6]. 由于 LBO 熔体粘度大, 下降法生长中熔体内又缺少强迫对流, 杂质在固液界面附近容易形成一定厚度的扩散层, 温场的微小波动就可能造成组份过冷, 在界面底部形成芯或组份过冷包裹. 通过控制微凸或平的固液界面, 可以完全消除芯缺陷.

3.3.4 自退火消除热应力开裂

由于 LBO 晶体热膨胀系数强烈的各向异性, 晶体冷却过程中热应力引起的开裂时有发生. 不同晶向表现出不同的开裂行为, 不容易开裂的顺序依次为 $<100>$ 、 $<110>$ 、 $<001>$ 生长方向. 如果晶体尾部存在多晶急冷区域或偏离化学比的玻璃状析出物, 就更容易引起开裂. 采取适当的自退火工艺, 让晶体在炉内低温梯区域保温一段时间, 然后以 $20\sim 30^\circ\text{C/h}$ 的速率缓慢降温, 可以有效控制热应力引起的开裂. 下降法在控制开裂方面比提拉法具有明显的优势.

3.3.5 $\phi 3''$ 晶体的产业化生产

通过对下降法上述生长条件的优化, 设计了工业规模的 LBO 坩埚下降法生长炉. 最佳生长条件为: 炉温控制在 $950\sim 1050^\circ\text{C}$, 生长速率小于 0.3mm/h , 可以根据 SAW 器件需要生长不同方向的、无芯区、无包裹、不开裂的、直径 82mm 宏观完整的 LBO 晶体. 成品率高, 晶体质量稳定, 已实现了批量生产, 并成功地应用于国内外 SAW 器件的制作^[6,20].

3.3.6 $\phi 3''$ 标准基片的制造

由于采取了自退火措施, 晶体可以直接进行切、磨、抛等加工工艺, 没有发现因热应力而导致晶体开裂或基片破碎. 基片加工和清洗过程中要避免接触酸性溶液. 所得基片表面的平均粗糙度不超过 11\AA , 弯曲度 $<20\mu\text{m}$, 划痕深度 $<300\text{\AA}$, 已成功地用于 SAW 器件制作^[21].

3.3.7 ACRT 技术

加速坩埚旋转技术 (ACRT) 是 70 年代发展起来的一种晶体生长技术, 它在生长过程中通过坩埚旋转引入强迫对流, 有效地减薄扩散层厚度, 提高生长速率, 改善晶体的均匀性. 徐一斌等将 ACRT 技术应用于 LBO 晶体的坩埚下降法生长, 获得了直径 52mm 、长 60mm 的宏观完整晶体^[22,23]. ACRT 技术可以将 LBO 晶体生长速率提高 $1.5\sim 2$ 倍, 并增强了生长系统对固液界面处温度波动的抵抗能力. 当然, 对于高粘度的 LBO 熔体, ACRT 技术造成的强迫对流相对而言还比较弱, 没有对固液界面的形状产生明显的影响.

3.3.8 $\phi 4''$ LBO 晶体的生长

在实现了 $\phi 3''$ LBO 晶体完整生长之后, 范世聪等进一步研究了更大尺寸完整晶体的生长工艺, 已成功地生长出长 50mm 、直径四英寸的 LBO 大晶体, 同时还研究了该晶体生长的最佳条件与晶体尺寸的关系. 生长速率与晶体直径的关系曲线的拟合方程可以用下式表达:

$$V=(0.4+0.34D)^{-1}$$

式中, V 代表生长速率, D 代表晶体的直径^[24].

3.3.9 适应器件需要的不同方向的 LBO 生长

SAW 器件需要不同方向的 LBO 基片, 不同方向的 LBO 晶体, 如 $<100>$ 、 $<001>$ 、 $<110>$ 等已经生长. 近年来, LBO 基片的漏波器件引起广泛关注, 新器件需要 $<011>$ 方向生长的 LBO 晶体. 应用坩埚下降法, 我们已经获得 $\phi 3'' <011>$ LBO 晶体, 并发现 LBO $<011>$ 生长易出现聚片孪晶^[20].

3.4 缺陷研究

缺陷研究既是晶体质量评估的依据和器件制备的参考, 又是改进晶体生长工艺必不可

少的技术反馈。LBO 晶体无色透明，其宏观缺陷很容易用肉眼观察。串芯、云层、包裹物等是该晶体生长中经常遇到的宏观缺陷。成分分析表明，芯等宏观缺陷中存在较高浓度的杂质，组成的化学计量比偏离和水分的存在也是芯形成的重要原因。孪晶、亚晶界和位错通常需腐蚀才能显示。一般将晶体表面置于 25% 的醋酸溶液中，在 25℃ 下腐蚀 1h 左右，即可清晰地观察缺陷。

开裂是 LBO 晶体的宏观缺陷之一。开裂行为与晶体的生长方向、原料成分以及温场分布等有关。以 $\langle 110 \rangle$ 方向生长为例，LBO 晶体生长具有很强的排杂能力，晶体顶部总会有一定的杂质或偏离化学计量的组份排出。晶体生长结束后，晶体顶部急冷区域往往聚集了大量的应力，从而引发晶体顶部开裂^[25]。

徐一斌等通过 X 射线形貌术观察了下降法和加速坩埚旋转的下降法生长的 LBO 晶体中的缺陷，重点研究了晶体中的亚晶界和位错。亚晶界的产生有明显的倾向性。那些面间距较大、键强度较弱的面族，在组份过冷、界面温度或杂质扰动等缺陷诱发下，亚晶界倾向于在这些晶面上取向。LBO 晶体中亚晶界是主要的面缺陷，下降法生长的 LBO 晶体中亚晶界大多是从籽晶中延伸的次生缺陷。选择完整性好的晶种、优化生长条件、控制宏观缺陷的产生，可以有效地减少亚晶界和位错^[26]。

孙仁英等首次报道在 LBO 晶体中观察到聚片孪晶^[27]。聚片孪晶分布在沿着 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 方向，它们的孪晶面分别为 (010) 和 (100)。孪晶的形成主要发生在晶种生长扩展直径的区域，这可能与坩埚颈部的热应力和机械应力的分布有关。晶体中的次生孪晶主要来源于晶种中的原生孪晶缺陷。LBO 晶体中位错在云层或芯区的蚀坑密度可以高达 10^5cm^{-2} 以上，而宏观完整区域的位错密度一般为 10^3cm^{-2} ^[28]。

4 SAW、LASW 和 BAW 性能与应用

Fukuta 等^[29] 计算了 LBO 晶体不同旋转角度的 SAW 性能参数，得到 SAW 性能的变化范围是：延迟温度系数 (TCD): $-9\sim+20\text{ppm}$; 机电耦合系数 k^2 : $0\sim1.6\%$; SAW 传播速度 v : $3056\sim4230\text{m/s}$ 。

表 2 LBO 晶体的声表面波性能
Table 2 The SAW properties of LBO crystal

Device orientation	Calculated			Measured			Ref.
	$v/\text{m}\cdot\text{s}$	k^2	$\text{TCD}\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$v/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	k^2	$\text{TCD}\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	
Z-cut, X-propagation	3860 ± 20	0.008 ± 0.001	46	3873 ± 21	0.009	52	[4]
Z-cut, Z-propagation	3510 ± 30	0.008 ± 0.001	parabolic	3510 ± 6	0.012	parabolic	[4]
Z-cut, [110]propagation	3690 ± 30	0.007 ± 0.001	57	3710 ± 30	0.011	76	[4]
X-Z(90,90,90)	3500	1.1%	-9	3512	0.7%	parabolic	[29]
Z-X(0,0,0)	3831	1.2%	46	3814	1.1%	48	[29]
Z-X(0,0,0)	3950	1.64%	49.1	3870	1.63%	32.8	[30]
45° X-Z				3401	0.8%	0	[31]
Z-cut, X-propagation				3864 ± 15	1.1%	51	[32]
Z-cut, [110]propagation				3712 ± 15	1.1%	77	[32]
X-cut, Z-propagation				3512 ± 20	0.7%	parabolic	[32]
(110-cut, Z-propagation)				3402 ± 15	0.7%	parabolic	[32]

从表 2 的数据看出，LBO 晶体的温度延迟系数很小，有的切向接近零，机电耦合系数较高。Ebata 等研制了频率在 250~900MHz 范围内 45° X 切、Z 方向传输的 SAW 谐振器和滤波器^[33]。四硼酸锂基片 SAW 器件的铝条带反射效率至少高于铌酸锂、钽酸锂和石英 5 倍，非常有利于器件的小型化。Abe 等研制了频率范围在 250~380MHz 的滤波器，其插入

损耗只有 1.6dB. 四硼酸锂基片 SAW 器件的中心频率稳定, 在 $-10\sim 55^{\circ}\text{C}$ 温度变化范围内, 测得 900MHz 器件的中心频率变化为 350ppm^[10].

与瑞利波相比, 漏表面波具有更高的机电耦合系数、稳定的温度特性和更快的相速度, 因此被广泛用于 2GHz 以下的高频 SAW 器件. 随着近年来 SAW 移动通讯器件向高频化的发展, 人们正在寻找新的漏波材料. Adachi 等报道了 LBO 晶体的漏波特性和 Sato 等报道了 LBO 晶体的纵漏波特性和^[35], 他们还利用 LBO 的这些性能分别研制了新的器件. 表 3 给出了 LBO 晶体典型切向和传播方向的瑞利波、漏表面波和纵漏表面波性能.

Ballato 等比较全面地研究了 LBO 晶体的 BAW 性能后指出, 鉴于 LBO 晶体具有高 Q 值、大的耦合系数(近似为石英的三倍)和零温度系数, 它在某些应用方面比石英具有潜在的优势^[36]. Emin 等研究了 LBO 晶体的体波特性和^[37], 指出其 C_o/C_e 值远小于 AT-石英, 最大带宽是 AT-石英的 5~12 倍^[37]. 王继林研制出一种 LBO 压控振荡器^[38]. 其中心频率为 6.4MHz, 在 $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内频率变化为 $\pm 150\text{ppm}$, 压控范围: $\Delta f=19.965\text{kHz}$, 可调性 $\Delta f/f=0.31\%$ (未加展宽), 比相应的石英压控振荡器可调性好很多.

表 3 LBO 晶体瑞利波、漏表面波和纵漏表面波的传播特性
Table 3 Propagation properties of Rayleigh, leaky surface and longitude leaky surface waves of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ substrate

Mode	Substrate	Phase velocity/m.s	$k^2\%$	TCD/ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$	Propagation loss/dB. λ^{-1}	Note
Rayleigh	$45^{\circ} X-Z$	3330~3401	0.8~1.0	0		Ref.[31]
Leaky surface wave	(45,90,70)	3680	2.3	0		Ref.[34]
Longitude leaky surface wave	(0,47,3,90)	6789.533	1.2	-3	0.000501	Calculated[35]
		6676	2.8	10	-0.45	Measured

目前仍不断有新的 SAW 器件报道, 这些器件正在逐渐应用于移动通信和卫星定位系统等. 国外 LBO 基片 SAW 器件已形成一定的规模生产. LBO 晶体将成为具有相当竞争力的新型压电材料.

参 考 文 献

1 Sastry B S R, et al. *J. American Ceramic Society*, 1959, 42: 216.
2 Krogh-Moe J. *Acta Cryst.*, 1962, 15: 190.
3 Garrett J D, Iyer M N, et al. *J. Crystal Growth*, 1977, 41: 226.
4 Whatmore R W, Shorrocks N M, et al. *Electronic Letters*, 1981, 17: 11.
5 Adachi M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, 24 (Suppl.24-1): 72.
6 Fan Shiji, et al. *J. Crystal Growth*, 1990, 99: 811.
7 Katsumata T, Ohshima K, et al. *J. Crystal Growth*, 1992, 125: 270.
8 Zaretskii V V, et al. *Materials Science Forum*, 1990, 62~64: 11.
9 Paul G L, Taylor W. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982, 15: 1753.
10 Abe H, Saitou H, et al. *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, 1987. 91.
11 Fan Shiji, et al. *Frontiers of Materials Research: Electronic and Optical Materials*, Elsevier Science Publishers, 1991. 575.
12 Fan Shiji. *Proc. IEEE Frequency Control Symp.* 1993. 353.
13 徐家跃, 徐一斌, 范世駉, 王 文. 无机材料学报, 1993, 8 (4): 417.
14 Bhalla A S, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, 24(Suppl. 24-2): 727.
15 Katsumata T, et al. *J. Crystal Growth*, 1992, 121: 737.
16 Yamashita H, et al. *J. Amer. Cera. Soc.*, 1991, 74 (7): 1668.
17 Uno T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, 27(Suppl. 27-1): 120.
18 Gualtieri J G, et al. *Proc. IEEE Freq. Control Symp.*, 1992. 724.

- 19 Anzai Y, Terashima K, Kimura S. *J. Crystal Growth*, 1993, 134: 235.
- 20 Fan Shiji, et al. *Proc. IEEE Frequency Control Symp.*, 1996.
- 21 Fan Shiji, et al. *Proc. of Inter. Confer. on Electronic Components and Mater.*, 1992. 206.
- 22 Xu Yibing, Fan Shiji. *J. Crystal Growth*, 1993, 133: 95.
- 23 徐一斌, 范世骥. 人工晶体学报, 1993, 22 (4): 316.
- 24 Fan Shiji, et al. *Proc. IEEE Frequency Control Symp.*, 1995. 667.
- 25 Xu Jiayue, Fan Shiji, et al. to be published.
- 26 徐一斌, 范世骥. 人工晶体学报, 1994, 23 (1): 67.
- 27 Sun Renying, et al. *Proc. IEEE Frequency Control Symp.*, 1992. 132.
- 28 Fan Shiji, et al. *Proc. IEEE Frequency Control Symp.*, 1994. 78.
- 29 Fukuta K, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, 22(Suppl.22-2): 140.
- 30 Shiosaki T, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, 24(Suppl. 24-1): 25.
- 31 清水康敬. 电子情报通信学会论文志 (日文), 1993, 76: 129.
- 32 《新型压电晶体四硼酸锂科技成果鉴定会》资料, 中国科学院上海硅酸盐所, 1990.
- 33 Ebata Y, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, 26(Suppl.26-1): 123.
- 34 Adachi M, et al. *1994 IEEE Inter. Freq. Control Symp.*, 1996. 296.
- 35 Sato T, Abe H. *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1994. 287.
- 36 Ballato A, et al. *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1991. 459.
- 37 Emin C, et al. *Proc. 37th Annual Freq. Control Symp.*, 1983. 136.
- 38 王继林. 超声电子学器件与应用论文集, 1990, 68.

Growth, Properties and Application of New Piezoelectric Crystal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

XU Jiayue FAN Shiji

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Research progress on $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals grown by modified Bridgman technique (Fan's process) in our lab are introduced in detail. The features of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ growth such as (1) the critical requirement of stoichiometric purity for raw material, (2) very low growth rate, (3) a convex or plane solid-liquid interface and (4) a suitable procedure of self-annealing are discussed. ϕ 3" and ϕ 4" $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ boules with core-free, twin-free, no striation, no crack and no scattering particle have been grown stably by the BR technique. Properties of the crystal and its application in SAW devices are also reviewed.

Key words lithium tetraborate crystal, property, growth, application