



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 393 182 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2983/87

(51) Int.Cl.⁵ : **H01L 41/18**
H01L 41/22

(22) Anmeldetag: 11.11.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1991

(45) Ausgabetag: 26. 8.1991

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 370523 AT-PS 378627 EP-B1 0069112
ULTRASONIC TRANSDUCER MATERIALS EDITED BY O.E.
MATTIAT; S. 141-154 PLENUM PRESS; NEW YORK-LONDON;
1971

(73) Patentinhaber:

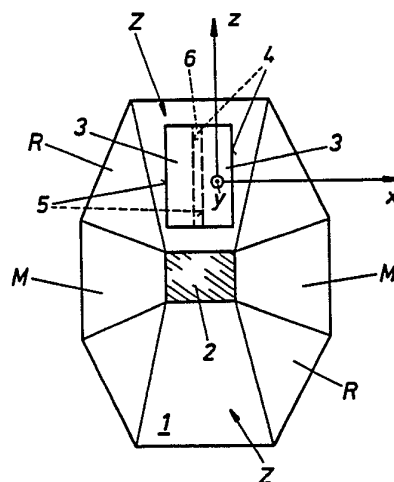
AVL GESELLSCHAFT FÜR VERBRENNUNGSKRAFTMASCHINEN
UND MESSTECHNIK MBH. PROF.DR.DR.H.C. HANS LIST
A-8020 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

ENGEL GÜNTER F. DIPL.ING. DR.
LEITRING, STEIERMARK (AT).
KREML PETER W. DR.
GRAZ/RAGNITZ, STEIERMARK (AT).
LIST HELMUT DIPL.ING.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) PIEZOELEKTRISCHES KRISTALLELEMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) Zur Verbesserung der Eigenschaften piezoelektrischer Kristallelemente aus GaPO_4 -Kristallen, vor allem für Meßwertaufnehmer, wird vorgeschlagen, daß jedes Kristallelement zur Gänze aus einer einheitlichen Wachstumszone eines GaPO_4 -Rohkristallbarrens stammt und frei von Zonengrenzen ist. Durch diese Maßnahme weisen die einzelnen Kristallelemente höhere Isolationswerte, ein besseres Isolationsverhalten bei höheren Temperaturen, sowie eine geringere Temperaturschockempfindlichkeit auf und sind weitestgehend unempfindlich gegenüber Störeinflüssen.



AT 393 182 B

Die Erfindung betrifft ein piezoelektrisches Kristallelement mit zwei gegenüberliegenden, zur Anbringung von Elektroden vorgesehenen Seitenflächen aus einem GaPO_4 -Kristall, vorzugsweise für Meßwertaufnehmer.

Die Kristallelemente herkömmlicher Meßwertaufnehmer werden meist unter Vermeidung des Keimlings aus dem GaPO_4 -Rohkristallbarren geschnitten, geformt, geschliffen, gereinigt sowie mit Elektroden versehen und in das Gehäuse des Meßwertaufnehmers eingebaut. Entsprechende piezoelektrische Kristallelemente sowie deren Elektroden sind beispielsweise aus der AT-PS 378 627 bekannt geworden.

Viele Eigenschaften eines Meßwertaufnehmers wurden bisher fast ausschließlich den Eigenschaften und der Bauart des Aufnehmergehäuses oder der mit der zu messenden Größe in Kontakt stehenden Membran zugeschrieben. Tatsächlich weisen jedoch Meßwertaufnehmer gleicher Bauart, ausgestattet mit den gleichen Kristallelementen, Unterschiede im Isolationsverhalten, in der Temperaturschockbelastbarkeit, der maximalen Druckbelastung und der Linearität auf, sowie kleine, aber meßbare Abweichungen in wichtigen Eigenschaften wie Elastizität und piezoelektrische Empfindlichkeit.

Ausgangspunkt für die vorliegende Erfindung ist nun einerseits das Abgehen von der Überbewertung des Einflusses von Gehäuse- und Membraneigenschaften im Verhältnis zum Einfluß des eigentlichen Kristallelementes und andererseits die Überwindung der bisherigen Meinung, den Rohkristall als eine streng homogene Substanz anzusehen.

Aufgabe der Erfindung ist es somit, piezoelektrische Kristallelemente aus GaPO_4 vor allem für Meßwertaufnehmer vorzuschlagen, welche höhere Isolationswerte, besseres Isolationsverhalten bei höheren Temperaturen, sowie höhere Temperaturschockbelastbarkeit aufweisen und weitestgehend unempfindlich gegenüber Störeinflüssen reagieren. Zusätzlich sollen die Werte für alle wichtigen physikalischen Parameter, wie Elastizität und piezoelektrische Empfindlichkeit, nur geringste Streuungen aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß jedes Kristallelement zur Gänze aus einer einheitlichen Wachstumszone eines GaPO_4 -Rohkristallbarrens geschnitten wurde und frei von Zonengrenzen ist. Beim Wachstum von synthetischen GaPO_4 -Kristallen entwickeln sich typische Wachstumszonen, welche mit M, Z und R bezeichnet werden, wie in der unten noch ausführlicher beschriebenen Fig. 1 dargestellt. R-Zonen zeichnen sich dadurch aus, daß die Wachstumsfläche dieser Wachstumszonen eine Rhomboederfläche ist. Kristallmaterial, welches auf Flächen senkrecht zur z-Achse gewachsen ist, stammt aus der Z-Zone. Sichtbar gemacht werden diese Zonen mittels Hitzebehandlung, Bestrahlung mit harter Röntgenstrahlung oder mittels Röntgentopographie.

Mit der letztgenannten Methode sieht man auch, daß die Grenzen zwischen den einzelnen Wachstumszonen eine erhöhte Versetzungsliniendichte besitzen. Diese Kristalldefekte sind insbesondere in Meßwertaufnehmern mit vergleichsweise hoher thermischer und mechanischer Belastung der Kristallelemente Ausgangspunkte für Bruch oder Rißbildung. Die Vermeidung von Zonengrenzen in den einzelnen Kristallelementen eines Meßelementes führt somit zu den eingangs geforderten Verbesserungen.

In einer Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, daß das Kristallelement aus einer der Wachstumszonen Z, welche auf die z-Achse normal stehende Begrenzungsflächen aufweisen, oder einer der eine Rhomboederfläche als Wachstumsfläche aufweisenden R-Zonen eines GaPO_4 -Rohkristallbarrens geschnitten wurde. Aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsbedingungen der einzelnen Zonen sind bei GaPO_4 vor allem die R- und die Z-Zonen von Interesse, wobei letztere aufgrund ihrer größeren Wachstumsrate im allgemeinen größere Abmessungen aufweisen als die R-Zonen und bevorzugt zur Erzeugung von Kristallelementen herangezogen werden.

Als weiteres Kriterium bei der Auswahl von geeigneten Kristallelementen wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß das Kristallelement bei einer Wellenlänge im Bereich von $2,9 \mu\text{m}$ einen Infrarot-Absorptionskoeffizient $\alpha < 1,5 \text{ cm}^{-1}$, vorzugsweise $\alpha < 0,8 \text{ cm}^{-1}$, mit

$$\alpha = (\log(I_0/I))/d$$

I_0 . . . Intensität der Primärstrahlung

I . . . Intensität der Transmissionsstrahlung

d . . . Dicke des Kristallelementes

aufweist, welcher kleiner ist als der Infrarot-Absorptionskoeffizient des GaPO_4 -Rohkristallbarrens bei gleicher Wellenlänge. Dadurch kann der Wassergehalt der Kristallelemente vorteilhafterweise gering gehalten werden.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes aus dem Infrarot-Spektrum einer kristallinen Probe genügt - bei bekannter Intensität I_0 der Primärstrahlung und bekannter Dicke d des Kristallelementes - an sich die Bestimmung der Transmission I an einer Stelle, beispielsweise bei ca. $2,9 \mu\text{m}$ (entspricht einer Wellenzahl von ca. 3.400 cm^{-1}). Für genaue Messungen kann auch zusätzlich bei einer Referenzwellenzahl gemessen werden, bei welcher nur Absorptionen des Kristallgitters wirksam sind, bzw. bei einer Wellenzahl von 3.400 cm^{-1} eines wasserfreien Kristalls. Wasserfreie Kristalle im Sinne eines Verschwindens des durch O-H-Schwingungen

verursachten Wasserpeaks bei 3.400 cm^{-1} können relativ einfach aus deuterierten Zuchtlösungen (Wasser wird größtenteils durch schwereres Wasser D_2O ersetzt) gezüchtet werden, wobei ein Deuterierungsgrad von 99,7 % ausreicht, um den Restgehalt an Wasser unberücksichtigt zu lassen. Durch die Deuterierung wird der Schwerwasserpeak, welcher durch die O-D-Schwingungen verursacht wird, in den Bereich unter ca. 2.600 cm^{-1} verschoben, sodaß bei 3.400 cm^{-1} nur Absorptionen des Kristallgitters auftreten.

Vorteilhafterweise erfolgt die Überprüfung des Infrarot-Absorptionskoeffizienten α noch beim weitgehend unbearbeiteten Rohmaterial, da ein späteres Ausscheiden von Material nach bereits erfolgten Weiterbearbeitungsschritten erhöhte Kosten verursachen würde, da bei $\alpha > 1,5\text{ cm}^{-1}$ für GaPO_4 eine erhöhte Ausschußrate durch sämtliche Produktionsschritte bis zum fertigen Meßwertaufnehmer zu erwarten ist. Häufige Ausfallursachen sind Temperaturschocks. Solche Temperaturschocks können bei allen Bearbeitungsstufen, insbesondere beim Sägen und Schleifen der Kristallelemente, beim Anbringen von Ableitelektroden, beim Verschweißen von Meßelementen, beim Verschweißen von Meßwertaufnehmergehäusen und schließlich beim Einsatz des Meßwertaufnehmers auftreten.

Zusätzlich zu individuellen Eigenschaften des Rohkristallbarrens, wie die Festlegung von definierten Absorptionskoeffizienten und die Zonenreinheit der Kristallelemente wurde gefunden, daß sich auch spezielle Bearbeitungsprozeduren und Herstellungsverfahren der Kristallelemente auf Eigenschaften wie Langlebigkeit und Linearität eines aus Kristallelementen zusammengesetzten Meßwertaufnehmers auswirken, Eigenschaften, deren erzielbare Grenz- und Maximalwerte bisher weitgehend dem Einfluß des Aufnehmergehäuses, der Membran und der Wirkung verschiedenster Einschraubadapter auf das Kristallelement zugeschrieben wurden.

Bisher sind Verfahren zur Herstellung von Kristallelementen vor allem im Zusammenhang mit Quarz bekannt geworden, welche folgende Schritte umfassen: Schneiden des Rohkristallbarrens auf der Drahtsäge, Ausstechen von Rundplättchen, Feinschliff der Plättchen, sowie Nachbearbeitung der Seitenkanten.

Da für die Hauptseitenflächen der Kristallplättchen im Meßwertaufnehmer die Planheit ein wichtiges Kriterium ist, muß jeweils jener optimale Körnungsdurchmesser des Schleifmaterials ermittelt werden, welcher einerseits den Anforderungen der Haftung für die Elektrodenschicht genügt und andererseits das Element genügend plan beläßt. Insbesondere die polierten Kristallelemente herkömmlicher Bearbeitung sind jedoch leicht wellig, sodaß aufgedampfte Goldschichten zum Abblättern neigen. Speziell auf GaPO_4 abgestimmte Verfahrensschritte mußten erst erarbeitet werden.

Ein Verfahren zur Herstellung eines piezoelektrischen Kristallelementes nach der Erfindung sieht demnach vor, daß jedes Kristallelement aus einer einheitlichen Wachstumszone eines GaPO_4 -Rohkristallbarrens geschnitten wird, daß zumindest zwei gegenüberliegende Flächen des Kristallelementes mit einem Schleifmittel mit einer mittleren Körnung $\leq 3\text{ }\mu\text{m}$ geschliffen und/oder poliert werden, sowie daß die gegenüberliegenden Flächen anschließend durch Ätzen tiefengereinigt werden, sodaß die gegenüberliegenden Flächen eine Rauhtiefe von weniger als $0,1\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Die Anzahl der Risse pro Flächeneinheit der Kristallelemente nach der Ätzbehandlung kann durch vorangehendes Feinschleifen bzw. Polieren vermindert werden. So sind bei den nichtpolierten Proben bereits bei 6000-facher Vergrößerung im Elektronenmikroskop deutlich Texturen und Risse sichtbar, während bei polierten Oberflächen auch bei 12000-facher Vergrößerung nichts dgl. sichtbar ist.

Nach dem Schleifen bzw. Polieren werden die Kristallelemente aus GaPO_4 beispielsweise 0,5 - 3 Minuten in 6 bis 15-molarer Phosphorsäure (H_3PO_4) bei $30 - 80^\circ\text{C}$ geätzt und so tiefengereinigt und von den restlichen mechanischen Oberflächenspannungen befreit. Damit erhält man Kristallelemente, deren Seitenflächen eine Rauhtiefe von weniger als $0,1\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

Erfindungsgemäß können die durch Ätzen tiefengereinigten Flächen vor dem Anbringen der Elektroden mit Chrom bekeimt werden. Die Aufbringung der Elektroden erfolgt derart, daß z. B. ein Zehntel der gewünschten Gesamtschichtdicke aus Chrom und die weiteren neun Zehntel aus Gold bestehen, wodurch eine ausreichende Haftung der Elektroden erzielt wird.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens kann auch vorgesehen sein, daß die Kristallelemente nach dem Ätzen in an sich bekannter Weise einer Elektrodifusionsbehandlung unterzogen werden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Elektrodifusionsbehandlung auch für Kristallelemente in Meßwertaufnehmern von Vorteil ist. Der α -Wert kann sich bei einer Elektrodifusionsbehandlung ändern und zwar in beide Richtungen. Im Vakuum sinkt α gewöhnlich ab, während bei Verwendung einer Wasserstoffatmosphäre ein Ansteigen des α -Wertes zu beobachten ist. In letzterem Fall steigt jedoch der Isolationswert auf die bestmöglichen Werte an.

Bekanntgeworden ist die Elektrodifusionsbehandlung, bei welcher ein hohes elektrisches Feld in einer Fremdgasatmosphäre an den Kristall angelegt wird, in einem anderen Zusammenhang, nämlich um die "Strahlungshärte" von Quarzresonatoren unter radioaktiver Strahlenbelastung zu verbessern.

Vergleicht man die Anzahl der Risse pro Flächeneinheit in den nichtpolierten Kristallelementen, so ergibt sich einerseits eine Präferenz für das elektrodifundierte Material, andererseits für Material mit $\alpha < 0,8\text{ cm}^{-1}$, welches mit einer mittleren Körnung von $3\text{ }\mu\text{m}$ geschliffen wurde.

Die mit derartigen Kristallelementen gefertigten Aufnehmer weisen deutlich bessere Eigenschaften als herkömmliche auf. So sinkt beispielsweise der Linearitätsfehler bis nahe an die Nachweisgrenze.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen: Fig. 1 und 2 die Anordnung der Wachstumszonen bei GaPO_4 , sowie Fig. 3 bis 5 Infrarot-Spektren von GaPO_4 -Kristallen.

Der in Fig. 1 schematisch dargestellte, in der x-z-Ebene geschnittene Rohkristallbarren (1) aus GaPO_4 , weist im Zentrum einen Keimling (2) auf, von dessen Seitenflächen und Kanten sich mit unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeit die einzelnen Wachstumszonen Z und R sowie die Mantelzonen M bilden. Die beiden in der Wachstumszone Z dargestellten Kristallelemente (3) sind zur Gänze aus einer Zone geschnitten und somit frei von Zonengrenzen. Der strichliert eingegrenzte Bereich (6) stellt die Schnittzone zwischen den Kristallelementen (3) dar. Die kristallographischen Achsen der Kristallelemente (3) sind mit (x), (y) und (z) bezeichnet. Da die Zonen mit Z-Wachstum um einiges schneller wachsen als jene mit R-Wachstum, sind die Z-Zonen leichter herstellbar und damit vorzuziehen, obwohl beispielsweise R-Zonen zur Fertigung von Meßelementen in Meßwertaufnehmern gleichermaßen geeignet sind. Mindestens zwei gegenüberliegende Seitenflächen (4), (5) des Kristallelementes (3) werden vor dem Aufbringen der hier nicht dargestellten Elektroden geschliffen und/oder poliert.

Fig. 2 zeigt den Rohkristallbarren in einer dreidimensionalen Darstellung mit einem prismatischen Keimling (2). Die Mantelzonen M sind im Bereich der x-y-Ebene angeordnet, die R-Zonen zwischen den Z-Zonen und den Mantelzonen M.

In den Fig. 3 bis 5, bei welchen auf der Ordinate die Transmission in % und auf der Abszisse die Wellenzahl in cm^{-1} aufgetragen ist, sind Infrarot-Spektren eines GaPO_4 -Kristallbarrens dargestellt, welcher in Fig. 3 in deuterierter Phosphorsäure hergestellt wurde ($\alpha = 0,66 \text{ cm}^{-1}$), in Fig. 4 die Bedingung $\alpha < 1,5 \text{ cm}^{-1}$ für den Infrarot-Absorptionskoeffizienten erfüllt ($\alpha = 0,7 \text{ cm}^{-1}$) und in Fig. 5 diese Bedingung nicht erfüllt ($\alpha = 6,4 \text{ cm}^{-1}$).

Das Spektrum in Fig. 3 zeigt, daß die Infrarotabsorption in GaPO_4 auch bei Wellenlängen über ca. $2,8 \mu\text{m}$ überraschend hoch ist, was möglicherweise auf Gitterabsorptionen in diesem Wellenlängenbereich hinweist, da in dem in deuterierter Phosphorsäure hergestellten Kristall Wasser in Form von H_2O praktisch nicht anzutreffen ist und als Verursacher ausfällt, sowie die Schwerwasserabsorption erst bei Wellenzahlen unter 2600 cm^{-1} einsetzt (wie auch in Fig. 3 sehr gut erkennbar ist). Es konnte empirisch gefunden werden, daß für GaPO_4 -Kristalle mit $\alpha < 1,5 \text{ cm}^{-1}$ angenommen werden kann, daß bei Einhalten üblicher Verarbeitungsregeln alle Bearbeitungsschritte der Kristallelemente schadlos überstanden werden, genügend hohe Isolationswerte in Meßwertaufnehmern erzielt werden und ein fehlerfreies Funktionieren des entsprechenden Meßwertaufnehmers gegeben ist. Aus Fig. 4 ist bei Verwendung einer normalen, nicht deuterierten Zuchtlösung deutlich eine Verschiebung des Anstieges der Absorption zu Wellenlängenzahlen unter 2500 cm^{-1} ersichtlich.

Im Fall von $\alpha > 1,5 \text{ cm}^{-1}$, insbesondere bei Werten zwischen 10 und 20 cm^{-1} - wie in Fig. 5 für $\alpha = 6,4$ dargestellt - sind die Kristallelemente aufgrund größerer Sprödigkeit entsprechend schwer zu bearbeiten, zerspringen bei geringerer Druckbelastung als jene mit $\alpha < 1,5 \text{ cm}^{-1}$ und weisen zudem geringere Isolationswerte auf.

PATENTANSPRÜCHE

45

1. Piezoelektrisches Kristallelement mit zwei gegenüberliegenden, zur Anbringung von Elektroden vorgesehenen Seitenflächen aus einem GaPO_4 -Kristall, vorzugsweise für Meßwertaufnehmer, **dadurch gekennzeichnet**, daß jedes Kristallelement (3) zur Gänze aus einer einheitlichen Wachstumszone eines GaPO_4 -Rohkristallbarrens (1) geschnitten wurde und frei von Zonengrenzen ist.

2. Kristallelement nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kristallelement (3) aus einer der Wachstumszonen Z, welche auf die z-Achse normal stehende Begrenzungsflächen aufweisen, oder einer der eine Rhomboederfläche als Wachstumsfläche aufweisenden R-Zonen eines GaPO_4 -Rohkristallbarrens (1) geschnitten wurde.

3. Kristallelement nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kristallelement (3) bei einer Wellenlänge im Bereich von $2,9\text{ }\mu\text{m}$ einen Infrarot-Koeffizienten $\alpha < 1,5\text{ cm}^{-1}$, vorzugsweise $< 0,8\text{ cm}^{-1}$, mit

$$\alpha = (\log(I_0/I))/d$$

5

I_0 . . . Intensität der Primärstrahlung
 I . . . Intensität der Transmissionsstrahlung
 d . . . Dicke des Kristallelementes

10 aufweist, welcher kleiner ist als der Infrarot-Absorptionskoeffizient des GaPO_4 -Rohkristallbarrens (1) bei gleicher Wellenlänge.

15 4. Verfahren zur Herstellung eines piezoelektrischen Kristallelementes nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Kristallelement aus einem GaPO_4 -Rohkristallbarren geschnitten, sowie anschließend geschliffen und durch Ätzen tiefengereinigt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß jedes Kristallelement aus einer einheitlichen Wachstumszone geschnitten wird, daß zumindest zwei gegenüberliegende Flächen des Kristallelementes mit einem Schleifmittel mit einer mittleren Körnung $\leq 3\text{ }\mu\text{m}$ geschliffen und/oder poliert werden, sowie daß die gegenüberliegenden Flächen anschließend durch Ätzen tiefengereinigt werden, sodaß die gegenüberliegenden Flächen eine Rauhtiefe von weniger als $0,1\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

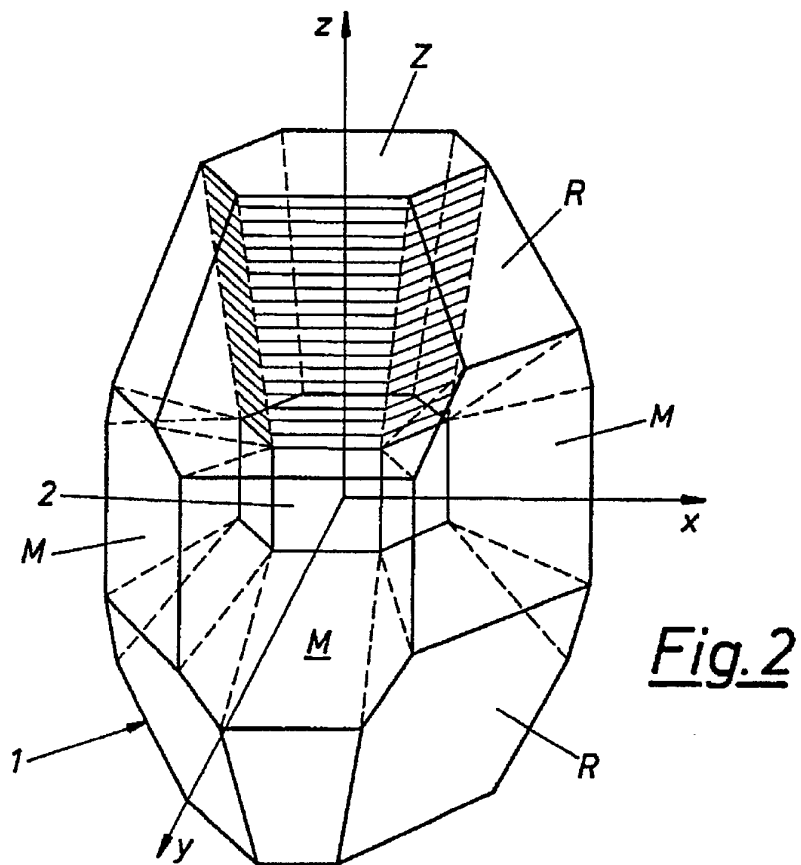
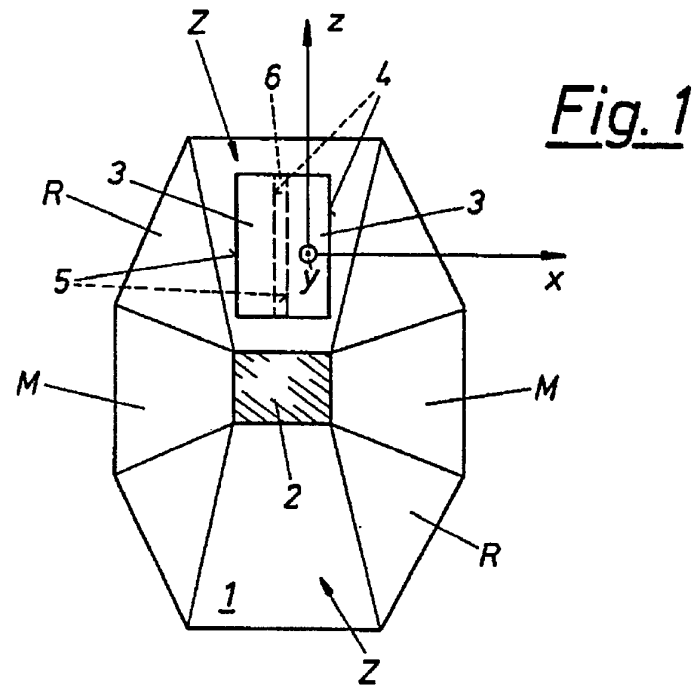
20

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kristallelemente nach dem Ätzen in an sich bekannter Weise einer Elektrodifusionsbehandlung unterzogen werden.

25 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die durch Ätzen tiefengereinigten Flächen vor dem Anbringen der Elektroden in an sich bekannter Weise mit Chrom bekeimt werden.

30

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen



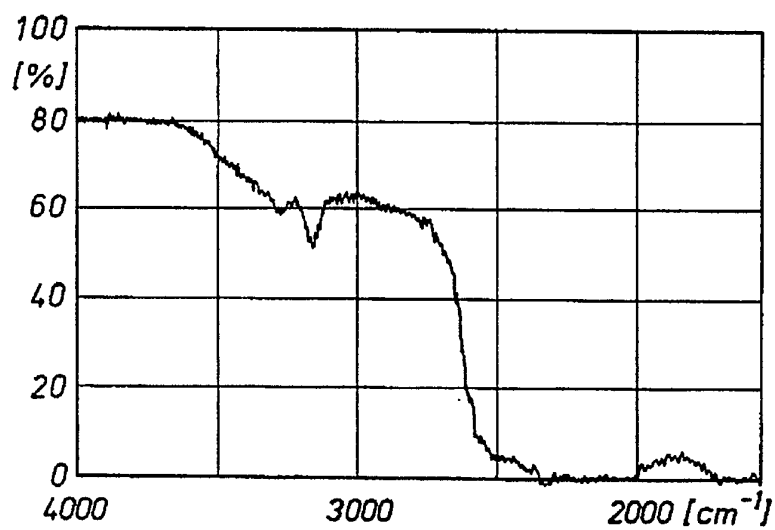


Fig. 3

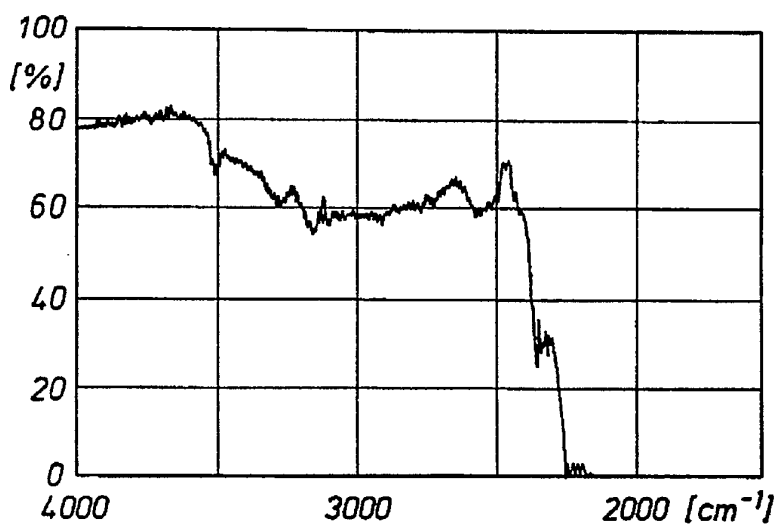


Fig. 4

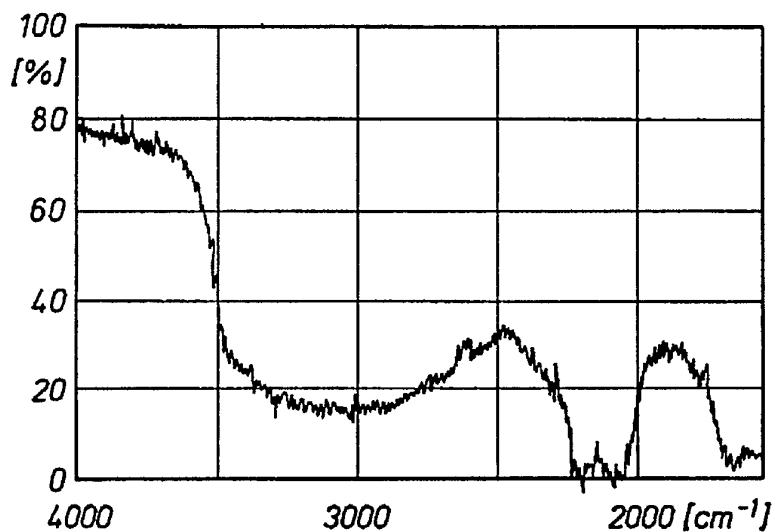


Fig. 5