

一种大尺寸钽酸锂晶体的制备方法

技术领域

本发明涉及压电晶体领域，具体领域为一种钽酸锂晶体的制备方法。

背景技术

近年来，由于高频段、多频段通信在以手机为代表的无线通信上的广泛使用，对于声表面波滤波器（SAW）的需求大幅增加，其质量要求也更高。随着声表面波技术的不断发展，声表面波器件的应用领域不断扩大，市场前景越来越广阔，仅声表面波滤波器就可以看到其广阔的市场前景。从 20 世纪 90 年代开始，声表面波滤波器在手机上的应用增长非常迅速，每部智能手机需要声表面波器件至少 6 个。

2016 年全球手机市场对声表面波滤波器年需求在 84 亿只以上，而且还在高速增长。随着互联网的迅猛发展，全球上网的用户愈来愈多，高性能的声表面波滤波器在基于有线电视网的宽带多媒体数据广播系统（如 VOD 等）方面的应用也迅速发展起来。另外，在汽车电子市场、无线 LAN 及数字电视的传输系统中，也需要大量的中频声表面波滤波器。而多频段的使用则增加了单个设备中 SAW 器件的数量，增加了 SAW 器件的市场需求。同时，通讯器材的小型化，要求各个部件制作更为精密，使 SAW 同样趋于小型化。

在大尺寸钽酸锂晶体生长过程中，由于钽酸锂原料的松装比，使原料无法一次性填入坩埚内，需进行两次升降温操作，对原料的纯度和元素的均一性影响较大，而且大尺寸钽酸锂晶体内部电荷活跃性高，容易自发放电，造成晶体开裂。

发明内容

本发明的目的在于提供一种大尺寸钽酸锂晶体的制备方法。

为实现上述目的，本发明提供如下技术方案：

一种大尺寸钽酸锂晶体的制备方法，包括以下步骤：

a) 将配制好的钽酸锂原料通过等静压压机成型为尺寸 $\Phi 220*50\text{mm}$ 的圆饼；

b) 将成型好的钽酸锂原料放入坩埚内，升温速率控制在 $300-400^{\circ}\text{C/h}$ ，加热至 $1450\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 使钽酸锂原料熔化形成熔融液；

c) 将籽晶下降到与熔融液接触, 转数控制在 10-12rpm/min, 籽晶缩颈至 2-3mm, 进入自动生长;

d) 晶体的降温速率控制在 50-60°C/h, 在晶体降温至 100°C时, 通过除静电装置对晶体进行除静电处理。

其中, 步骤 a) 中, 按照摩尔比 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Ta}_2\text{O}_5=48.45:52.65$ 的比例配成原料后通过等静压机成型原料。等静压力要求 300Mpa。成型使用的容器为乳胶材质。

其中, 步骤 b) 中, 坩埚采用 Lr 作为坩埚胚体, Pt 镀于坩埚胚体上。Lr 胚体坩埚厚度要求 2mm, Pt 镀膜厚度要求 0.2mm。

其中, 步骤 c) 中, 晶体生长过程在大气中生长, 晶体生长环境温度要求 30-35°C, 湿度要求 50-60%RH, 晶体降温环境温度要求 35-40°C, 湿度要求 60-80%RH。

其中, 步骤 d) 中, 除静电时, 静电消除器产生的气流通过空心籽晶杆作用于晶体表面, 风量大小要求 1.0~2.0m³/min。

与现有技术相比, 本发明的有益效果是:

(1) 本工艺通过等静压机提升原料密度, 解决了原料松装比较低需要进行 2 次升温化料的问题, 减小了 Li 的挥发, 使晶体的居里温度一致性更高, 晶体更接近化学计量比;

(2) 采用 Lr 镀 Pt 坩埚, 在增强坩埚强度的同时, 减少了 Lr 元素高温氧化对晶体的影响, 使晶体更接近光学晶体;

(3) 对温湿度控制和低温除静电操作, 有效的解决了压电晶体自发放电的开裂情况。

具体实施方式

下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述, 显然, 所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例, 而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本发明保护的范围。

实施例 1

原料成型：按照摩尔比 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 48.45 : 52.65$ 的比例配制钽酸锂多晶料，将多晶料放入乳胶袋内，乳胶袋需放于振动机上振动以减小原料间隙，振动频率为 50HZ，采用不锈钢盖封口，然后放于等静压腔体内压制，压制压力要求 300Mpa，压制液体采用超纯水。原料成型密度 0.047g/mm^3 。

晶体的生长：

(1) 将成型的钽酸锂原料投入到 Lr 镀 Pt 合金坩埚内，采用中频感应电源对 Lr 镀 Pt 合金坩埚进行加热，在 4~6 小时合金坩埚内温度到 1450°C 以上，压电晶体原料融化为熔汤；

(2) 引晶：调整感应加热输出功率，液面温度在 $1260^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ ，形成稳定的热对流。保持恒定感应加热输出功率 4 小时以上，使原料熔汤处于热稳定状态，转数控制在 10-12rpm/min。从对流中心正上方放入籽晶，使籽晶和液面接触。微调整感应加热输出功率在 10~80W 以内，使浸入液面的籽晶缩颈至 2-3mm。

(3) 放肩：以 0.16mm/h 的速度缓慢提拉籽晶，以 10~50W/h 的速率降低感应加热输出功率，晶体重量均匀增加；

(4) 等径生长：等晶体的外径生长至 105mm 左右，进入程序自动控制阶段。程序通过测量晶体重量的变化计算晶体的外径尺寸，自动调节输出功率，使晶体进入等径生长。晶体在大气中生长，生长环境温度要求 $30\sim 35^\circ\text{C}$ ，湿度要求 50-60%RH；

(5) 切离：晶体重量达到设定目标后，以 10m/min 的速度提拉晶体 20~30mm，使晶体和熔液完全脱离；维持感应线圈的输出功率 0.2~0.5h，然后以 $50\sim 60^\circ\text{C/h}$ 的速率降低感应加热输出功率。晶体降温环境温度要求 $35\sim 40^\circ\text{C}$ ，湿度要求 60-80%RH。

除静电处理：在温度降至 100°C 以内时，开启除静电装置对晶体进行除静电处理，静电装置风量大小： $1.0\sim 2.0\text{m}^3/\text{min}$ ，气流面积： $250*250\text{mm}$ 。

本实施例生长出的压电晶体，外观检验晶体未开裂，呈淡绿色，通透性较好，通过锥光图检验发现晶体干涉环均匀、规整、中心黑十字无交叉变形，晶体接近光学晶体。用激光笔检验发现晶体内部无闪射，气泡。晶体头部居里温度 605° ，尾部 605.5° 一致性好，

晶体使用显微镜拉曼分析，组分 $[Li]/[Li+Ta]=49.5\%$ ，接近化学计量比晶体。

为突出本发明的有益效果，还进行了以下对比例实验。

对比例 1

原料成型：按照摩尔比 $Li_2CO_3 : Ta_2O_5 = 48.45 : 52.65$ 的比例配制钽酸锂多晶料，使用普通油压机压制原料，原料成型密度 $0.016g/mm^3$ 。

晶体的生长：

(1) 将钽酸锂原料投入到 Lr 镀 Pt 合金坩埚内，计划投料 20kg，实际投料 14.5kg，剩余 5.5kg，采用中频感应电源对 Lr 镀 Pt 合金坩埚进行加热，4~6 小时升温到 $1450^\circ C$ 以上，把原料融化；待原料溶解后以 $150^\circ C/h$ 降温至常温；填入剩余的 5.5kg 钽酸锂原料，再以 4~6 小时升温至 $1450^\circ C$ 以上，使压电晶体原料再次融化为熔汤；

(2) 引晶：调整感应加热输出功率，液面温度在 $1260^\circ C \sim 1650^\circ C$ ，形成稳定的热对流。保持恒定感应加热输出功率 4 小时以上，使原料熔汤处于热稳定状态，转数控制在 10-12rpm/min。从对流中心正上方放入籽晶，使籽晶和液面接触。微调整感应加热输出功率在 10~80W 以内，使浸入液面的籽晶缩颈至 2-3mm。

(3) 放肩：以 0.16mm/h 的速度缓慢提拉籽晶，以 10~50W/h 的速率降低感应加热输出功率，晶体重量均匀增加；

(4) 等径生长：等晶体的外径生长至 105mm 左右，进入程序自动控制阶段。程序通过测量晶体重量的变化计算晶体的外径尺寸，自动调节输出功率，使晶体进入等径生长。晶体在大气中生长，生长环境温度要求 $30-35^\circ C$ ，湿度要求 50-60%RH；

(5) 切离：晶体重量达到设定目标后，以 10m/min 的速度提拉晶体 20~30mm，使晶体和熔液完全脱离；维持感应线圈的输出功率 0.2~0.5h，然后以 $50-60^\circ C/h$ 的速率降低感应加热输出功率。晶体降温环境温度要求 $35-40^\circ C$ ，湿度要求 60-80%RH。

除静电处理：在温度降至 $100^\circ C$ 以内时，开启除静电装置对晶体进行除静电处理，静电装置风量大小：1.0~2.0m³/min，气流面积：250*250mm。

本对比例生长出的压电晶体,使用激光笔检验发现无缺陷。晶体使用热差分析仪测居里温度检验得出晶体的头部居里温度为 600° , 尾部居里温度为 610° 度, 头尾差异 10° 度。晶体使用显微镜拉曼分析, 组分 $[\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Ta}]=48.5\%$, 非化学计量比晶体。分析原因为晶体两次升降温化料后导致 Li 离子挥发, 造成组分偏移较大。

对比例 2

原料成型: 按照摩尔比 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Ta}_2\text{O}_5=48.45 : 52.65$ 的比例配制钽酸锂多晶料, 将多晶料放入乳胶袋内, 乳胶袋需放于振动机上振动以减小原料间隙, 振动频率为 50Hz , 采用不锈钢盖封口, 然后放于等静压腔体内压制, 压制压力要求 300Mpa , 压制液体采用超纯水。原料成型密度 0.047g/mm^3 。

晶体的生长:

(1) 将成型的钽酸锂原料投入到钽金坩埚内, 采用中频感应电源对钽金坩埚进行加热, 在 4~6 小时合金坩埚内温度到 1450°C 以上, 压电晶体原料融化为熔汤;

(2) 引晶: 调整感应加热输出功率, 液面温度在 $1260^{\circ}\text{C} \sim 1650^{\circ}\text{C}$, 形成稳定的热对流。保持恒定感应加热输出功率 4 小时以上, 使原料熔汤处于热稳定状态, 转数控制在 $10\sim 12\text{rpm/min}$ 。从对流中心正上方放入籽晶, 使籽晶和液面接触。微调整感应加热输出功率在 $10\sim 80\text{W}$ 以内, 使浸入液面的籽晶缩颈至 $2\sim 3\text{mm}$ 。

(3) 放肩: 以 0.16mm/h 的速度缓慢提拉籽晶, 以 $10\sim 50\text{W/h}$ 的速率降低感应加热输出功率, 晶体重量均匀增加;

(4) 等径生长: 等晶体的外径生长至 105mm 左右, 进入程序自动控制阶段。程序通过测量晶体重量的变化计算晶体的外径尺寸, 自动调节输出功率, 使晶体进入等径生长。晶体生长环境要求在密闭炉腔内, 按 $500: 20$ 充入氮氧混合气体。

(5) 切离: 晶体重量达到设定目标后, 以 10m/min 的速度提拉晶体 $20\sim 30\text{mm}$, 使晶体和熔液完全脱离; 维持感应线圈的输出功率 $0.2\sim 0.5\text{h}$, 然后以 $50\sim 60^{\circ}\text{C/h}$ 的速率降低感应加热输出功率。

除静电处理：在温度降至 100℃以内时，开启除静电装置对晶体进行除静电处理，静电装置风量大小：1.0~2.0m³/min，气流面积：250*250mm。

本对比例生长出的压电晶体，外观检验呈深黄色，通透性较差，通过锥光图检验发现晶体干涉环非均匀、不规整、中心黑十字交叉变形。用激光笔检验发现晶体内部存在闪射，分析原因为晶体氧空位及铌金氧化造成。

对比例 3

原料成型：按照摩尔比 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 48.45 : 52.65$ 的比例配制钽酸锂多晶料，将多晶料放入乳胶袋内，乳胶袋需放于振动机上振动以减小原料间隙，振动频率为 50HZ，采用不锈钢盖封口，然后放于等静压腔体内压制，压制压力要求 300Mpa，压制液体采用超纯水。原料成型密度 0.047g/mm³。

晶体的生长：

(1) 将成型的钽酸锂原料投入到 Lr 镀 Pt 合金坩埚内，采用中频感应电源对 Lr 镀 Pt 合金坩埚进行加热，在 4~6 小时时合金坩埚内温度到 1450℃以上，压电晶体原料融化为熔汤；

(2) 引晶：调整感应加热输出功率，液面温度在 1260℃~1650℃，形成稳定的热对流。保持恒定感应加热输出功率 4 小时以上，使原料熔汤处于热稳定状态，转数控制在 10-12rpm/min。从对流中心正上方放入籽晶，使籽晶和液面接触。微调整感应加热输出功率在 10~80W 以内，使浸入液面的籽晶缩颈至 2-3mm。

(3) 放肩：以 0.16mm/h 的速度缓慢提拉籽晶，以 10~50W/h 的速率降低感应加热输出功率，晶体重量均匀增加；

(4) 等径生长：等晶体的外径生长至 105mm 左右，进入程序自动控制阶段。程序通过测量晶体重量的变化计算晶体的外径尺寸，自动调节输出功率，使晶体进入等径生长。晶体在大气中生长。

(5) 切离：晶体重量达到设定目标后，以 10m/min 的速度提拉晶体 20~30mm，使晶

体和熔液完全脱离；维持感应线圈的输出功率 0.2~0.5h，然后以 50-60℃/h 的速率降低感应加热输出功率。

（6）降温：降温至输出功率为零，再经过 24 小时的自然降温。然后拆开热场，取出晶体。

本对比例生长出的压电晶体，经检验发现出现内裂异常，分析原因为晶体放电所致。

尽管已经示出和描述了本发明的实施例，对于本领域的普通技术人员而言，可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。