

# 锌粉还原制备低热释电钽酸锂晶体

张学锋, 梁 斌, 周文泰

(宁夏东方钽业股份有限公司, 宁夏石嘴山 753000)



张学锋

**摘 要:** 利用锌粉和硅粉的混合粉末的还原性能, 在 400 °C 真空的情况下对同成分 LT 晶体进行还原处理, 还原后的晶体呈棕红色。经检测晶体的电阻率为  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , 相对未还原样品降低了 4 个数量级, 其导电性能有了非常大的提高; 晶体在 325 nm 的光下的透过率为未还原样品的 35%, 晶体的压电性能没发生大的变化, 这些性能的改变在声表面波器件的制作过程中避免了电荷的富集, 提高了电极线条的精度, 对制作声表面器件非常有利。

**关键词:** 钽酸锂晶体; 锌粉; 电阻率

中图分类号: TN304 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)01-0058-03

## Production of Free-Pyro $\text{LiTaO}_3$ by Zinc Powder Reduction

ZHANG Xuefeng, LIANG Bin, ZHOU Wentai

(Ningxia Orient Tantalum Industry Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

**Abstract:** Under 400 °C and vacuum conditions, reduction treatment is adopted to  $\text{LiTaO}_3$  (LT) crystals employing mixing powder of zinc and silicon as reducing agent. After such transaction, the color of LT crystals is red brown, and its electrical resistivity is  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , which is 4 orders of magnitude lower than that of the original one. The conductivity of the crystals is enhanced and the light transmission rate is 35% of the original one under 325 nm laser, yet the piezoelectricity does not change. All of these changed performances are much more profitable in manufacturing acoustic surface wave (SAW) devices.

**Key words:**  $\text{LiTaO}_3$  crystals; zinc power; resistivity

## 1 前 言

钽酸锂 ( $\text{LiTaO}_3$ , LT) 晶体具有优异的压电、热电、光电等性能, 是十分重要的多功能晶体材料。特别是作为压电晶片材料, 其主要用途是作为移动电话中的信号滤波器材料。由于移动电话的高频化以及各种电子无线设备中 LAN 的蓝牙 (Bluetooth, 2.45 GHz) 的普及, 需要大批 2 GHz 附近的滤波器。对于上述滤波器, 通常是通过镀膜、光刻工艺在 LT 晶片的表面形成一系列的梳状图形。为了应对更高频率的要求, 必须将上述图形做的更细更薄, 相对于目前主流的 800 MHz 的滤波器, 2 GHz 附近滤波器要求线条之间的距离缩短 1/3, 达到 0.3 ~ 0.4  $\mu\text{m}$ , 厚度减薄到 1/5, 达到 200 nm 及以下的程度。

钽酸锂 (LT) 晶体通常是利用直拉法在空气或者缺氧状态下生长而成, 呈无色或者淡黄色, 其电阻率通常

在  $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  范围内。LT 晶体由于具有强的热电性, 在制作滤波器的过程中需要加热, 从而引起电荷在基片表面的聚集而产生火花, 引起表面图形的变化, 更进一步会造成表面的微裂纹, 导致成品率的降低。另外, 由于 LT 晶体高的光透过率, 在光刻过程中, 光在基片背部反射, 产生图形分辨率降低的问题。

针对滤波器制作中出现的问题, 滤波器器件对 LT 晶体提出了新的要求, 即降低热释电效应和光透过率。国外报道<sup>[1-2]</sup>用了  $\text{H}_2$  还原 LT 的方法, 生产黑色的 LT 基片, 达到消除热释电效应和降低光透过率的目的。国内报道了用同样的方法生产低静电黑色 LT 基片, 但重复其试验过程效果不明显。本实验对采用锌粉和硅粉混合还原生产低静电 LT 的工艺进行了探索, 取得了良好的效果。

## 2 实验过程

试验所用 LT 基片由铂金坩埚生长而成的同成分钽酸锂晶体切割而成, 其规格为  $\phi 100 \times 10 \text{ mm}$ , 晶体的取向

为 Z 方向；所用锌粉的纯度为 99%，粒度为 -120 目；所用硅粉为海绵硅，经过破碎、研磨、-120 目过筛而成，纯度为 99.999 9。将样品分为 3 组，a 组样品用锌粉和硅粉的混合物充分掩埋进行还原处理，b 组样品进行热处理时不作任何的掩埋，c 组样品不作任何处理。还原炉为自制还原炉，真空度可达  $10^{-2}$  Pa，炉膛尺寸为  $\phi 600 \times 600$  mm。保温期间，内部温差不超过 6℃。

将准备好的锌粉和硅粉按质量比为 4:1 的比例放入 V 型混料机中充分混合 4 h，然后将 a 组样品放入刚玉

管中，并用锌粉和硅粉的混合物充分掩埋，将 b 组样品放入相同的刚玉管中，不做任何的掩埋。将这两组样品同时放入还原炉中，启动真空泵使真空达到  $10^{-2}$  Pa，以 100℃/h 的速率逐渐升温到 400℃，保温 30 h，再以同样的速度降到室温。然后将处理后的 a、b 组样品以及未处理的 c 组样品用线切割机切成厚度为 0.5 mm 的样品，并进行研磨、抛光供分析使用。图 1 为三组样品的外观图，a 组样品已经变为棕红色，b 组样品有一点浅黄色，c 组为无色。

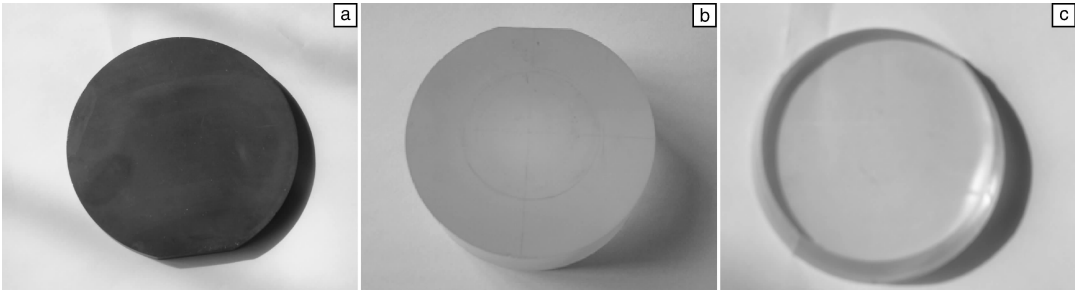


图 1 还原及未还原样品外观图：(a) 铝粉和硅粉还原，(b) 经过热处理但未还原，(c) 未经过任何处理  
Fig. 1 Sample appearances with and without reduction: (a) reduced by Zn and Si mixture, (b) heat treatment but not reduction, and (c) original sample

3 结果与讨论

3.1 电阻率测量

利用 ZC36 型  $10^{17} \Omega$  超高电阻测试仪采用三电极法测得 3 组晶片的电阻，根据公式  $\rho = RS/L$  求得电阻率。式中， $\rho$  为体积电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )， $R$  为电阻值， $S$  为触头面积 ( $25 \text{ cm}^2$ )， $L$  为晶片厚度 (cm)。表 1 为三组晶片电阻率的测量计算值。

表 1 三组晶片电阻率测量值 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

Table 1 Resistivity measurements of three groups of wafer ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

a	b	c
$2.83 \times 10^{10}$	$4.28 \times 10^{14}$	$5.28 \times 10^{14}$

从测试的结果看，a 组样品比 b、c 组样品的电阻率降低了 4 个数量级。Chea Soo. Byong 等<sup>[3]</sup>在其专利中指出，同成分 LT 的电阻率大体在  $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ，还原之后电阻率一般小于  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。从表 1 数据可以看出，经过还原处理的晶片电阻率与文献[3]说法基本一致。

晶体的导电机制主要有 2 种，一种是晶体结构决定其本身存在一定的离子空位，在外加电场的影响下，电子(或显负性的极性离子)从一个空位连续不断地运动到另一个空位产生了电流；另一种情况是晶体结构本身没有空位，由于阳离子偏离了本来的位置，形成了空位，在外加电场作用下别处的阳离子补充空位形成电

流<sup>[4]</sup>。LT 体系的材料导电机制目前还没有统一的观点，但从上面的实验可以明显看出，氧空位的增加明显提高了晶片的电导率。我们认为，在还原气氛下，晶体表面 Ta 离子的化合价从 +5 降成 +4，但由于钽酸锂晶体的离子结合性较强，因此空位的扩散速度比较慢，所以在保证锌粉不熔化的状态下，有必要将晶体在还原环境中保持比较长的时间，另外，扩散速度还非常依赖温度。经过还原处理后的晶体内载流子的浓度大幅增加，电导率明显提高。

3.2 压电常数的测量

利用准静态压电常数  $d_{33}$  测量仪对 3 组样品进行了  $d_{33}$  压电常数测量。表 2 为样品  $d_{33}$  压电常数测量值。

表 2  $d_{33}$  压电常数测量值 ( $\text{C} \cdot \text{N}^{-1}$ )

Table 2 Piezoelectric constant measurements of three groups of wafer ( $\text{C} \cdot \text{N}^{-1}$ )

a	b	c
$14.2 \times 10^{-12}$	$15.6 \times 10^{-12}$	$15.8 \times 10^{-12}$

从测试结果可以看出，还原后 LT 晶体的压电常数有所降低，这意味着缺氧使 LT 晶体的压电效应有所减弱，晶体还原影响压电效应滤波器的性能，这也是还原过程中必须考虑的因素，还原过程必须控制在合理范围内。

3.3 光透过率的测量

经过研磨、抛光的还原 LT 晶体呈现的颜色为棕红

色,用UV1901型分光光度计测量3组晶体的光透过率,使用的光波长为325 nm,且将c组样品的透过率定为100%。表3为样品的光透过率测量值。

表 3 光透过率测量值(%)

Table 3 Light transmissivity measurements of three groups of wafer(%)

a	b	c
35	94	100

从测量结果可以看出,经过还原的晶体光透过率降到未还原晶体的35%,这在基片光刻时,对减弱光在基片背面的反射提高线条的精度有非常好的作用。

3.4 居里温度的测量

LT晶体的居里温度是铁电相向顺电相转变时的温度。在这个温度下,材料的介电常数会发生突变,通常这个温度与晶体中Li/Ta比有关,影响机械波在晶体中的波速。图2为3组样品的介电常数温谱曲线,介电常数的测量采用HP4284A,温度及数据采集系统采用自制的计算机控制系统。

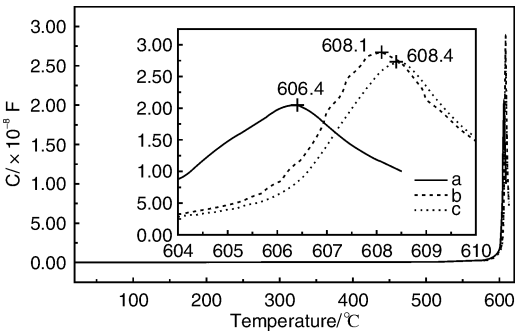


图 2 不同处理状态下的居里温度测试图:(a)经过还原处理,(b)经过真空热处理但未还原,(c)未经过任何处理

Fig. 2 Curie temperature under different treatment state: (a) reduction, (b) heat treatment but not reduction, and (c) original sample

从测试结果可以看出,b,c组的居里温度几乎没有变化,但a组的居里温度下降了2℃,这与以往的结果有明显的差别,一般认为居里温度与Li在材料中的含量有关。从测试结果还可以看出,氧含量对居里温度也有非常大的影响。

4 结 论

利用锌粉对LT晶体进行还原,致使晶体部分失氧而成棕红色。还原使LT晶体的电阻率降低了4个数量级,光透过率降低为未还原晶体的35%,这对制作声表面波器件非常有利。但还原同样降低了晶体的压电效应和居里温度,这对利用压电效应制作声表面波等器件来说是一个不利影响,要求在还原过程中寻求一个最佳的匹配值。

参考文献 References

[1] Standifer E M, Jundt D H, Norwood R G, et al. Chemically Reduced Lithium Niobate Single Crystals; Processing, Properties and Improvements in SAW Device Fabrication and Performance [C]//Proceedings of the Annual IEEE International Frequency Control Symposium. Pasadena, USA: [s. n.], 1998, 470.

[2] Bordui P F, Jundt D H, Standifer E M, et al. Chemically Reduced Lithium Niobate Single Crystals: Processing, Properties and Improved Surface Acoustic Wave Device Fabrication and Performance[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(7): 3766.

[3] Chea Soo Byong, Kim Yoon Seong, Kim Hnn Gyan, et al. Method of Producing Lithium Tantalite Substrate for Surface Acoustic Wave Element; US WO/2004/030047[P]. 2004.

[4] Yin Yansheng(尹衍升), Lu Yao(卢瑶), Chen Shougang(陈守刚). 非金属材料的导电机理与电导率的测量[J]. Shandong Ceramics(山东陶瓷), 2004, 27(4): 11-13.

书 · 讯

书 名	编 者	价 格/元
《走进材料科学》(翻译版)	[英]罗伯特 W. 康	59
《材料科学与工程基础》(第五版)(英文影印版)	William D. Callister, Jr	58
《冶金学与工业材料概论》(第六版)(英文影印版)	[美]尼里, 贝汤	68
《微观组织的热力学》(翻译版)	[日]西泽泰二	45
《固体物理导论》(原著第八版)(翻译版)	[美]C. 基泰尔(CHARLES KITTEL)	58
《分子材料设计——超分子工程分子材料设计——超分子工程》(翻译版)	[法]雅克·西蒙, 皮埃尔·巴苏尔	75
《水泥的结构与性能》(翻译版)	[英]J. 本斯迪德等	80
《碱-激发水泥和混凝土》(翻译版)	[加]史才军等	58
《金属二元系相图手册》	[俄]梁基谢夫等	280