

电清洗人造石英晶体技术的研究

漆婷,李和新,谢克诚,李建芝,石自彬,蒋春健

(中国电子科技集团公司第26研究所,重庆400060)

摘要:该文采用电清洗技术研制出高稳定性,高可靠性,低腐蚀隧道密度的人造石英晶体。通过对电清洗工艺技术的研究,可将腐蚀隧道密度 ≤ 100 条/cm²、Na⁺质量分数为 2.33×10^{-6} 的石英晶体腐蚀隧道密度降低到 ≤ 10 条/cm²,Na⁺质量分数减少到 0.3×10^{-6} 。采用电清洗石英晶体技术研制出了腐蚀隧道密度 ≤ 3 条/cm²,抗辐射性能提高2个数量级。

关键词:电清洗;石英晶体;低腐蚀隧道密度;Na⁺含量;抗辐射性能

中图分类号:TN384 **文献标识码:**A

Sweeping Quartz Crystals

QI Ting, LI Hexin, XIE Kecheng, LI Jianzhi, SHI Zibin, JIANG Chunjian

(26th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China)

Abstract: We have acquired high stable, high dependable, low etch-channel density quartz crystals through the sweeping technique in this work. The sweeping process can reduce Na⁺ impurities from 2.33×10^{-6} to 0.3×10^{-6} , reduce etch-channel density from $\leq 100/\text{cm}^2$ to $\leq 10/\text{cm}^2$. By using the proposed sweeping process, the quartz crystals with etch-channel density $\leq 3/\text{cm}^2$ have been prepared, and the anti-radiation excellent has been improved by 2 order of magnitudes.

Key words: sweeping; quartz crystals; low etch-channel density; Na⁺ impurities; anti-radiation excellent

0 引言

目前,国际上不少单位热衷于耐辐射及低腐蚀隧道密度的人造石英的研究和生长。美空军 Rome 空军发展中心、美军电子研究及发展司令部研究石英晶体受辐照后的性能和与电清洗有关的杂质:西方电气公司、Sawger 公司高 Q 值的石英晶体产品的频率偏移为 4×10^{-6} ,经电清洗后的人造石英频率偏移仅 0.02×10^{-6} 。电清洗石英晶体受到射线辐照引起的频率变化量是未电清洗石英的 1%。我所采用电清洗石英晶体技术研制出了腐蚀隧道密度 ≤ 3 条/cm²,辐照剂量达到 10^6 rad 条件下频率变化达到 10^{-8} 量级的石英晶体,抗辐射性能提高了 2 个数量级。

1 电清洗工艺原理和过程

1.1 电清洗工艺原理

近年来,电清洗技术是能有选择的改变人造石

英中电荷补偿的状态以提高石英晶体材料耐辐射性能的方法。补偿的 Na⁺、Li⁺在热电场下能从被捕获的位置释放出来并沿 Z 轴隧道移动。因此,当电场加在 Z 方向时,Na⁺、Li⁺可以被清洗出来,由周围的质子替代。由于氢离子的激活能为 1.5~1.9 eV,而碱金属离子的激活能为 0.76~1.24 eV,氢离子的激活能远大于碱金属离子的激活能,所以经电清洗后人造石英晶体中的缺陷形态由 Al—Na⁺、Al—Li⁺转变成 Al—OH⁻,Al—OH⁻很稳定,从而可提高石英晶体谐振器的抗辐射性能,也可降低其腐蚀隧道密度,满足日益发展的电子产品对高稳定性、可靠性及低腐蚀隧道密度人造石英晶体的需求^[1]。

图 1 为电清洗工艺原理图。电清洗过程是将晶体放入高温炉中沿 Z 轴加直流电场进行的。样品为矩形,在电场的作用下,由 Al³⁺俘获的 Na⁺、Li⁺等离子被激活,成为可移动的离子,向负电极移动,

收稿日期:2012-07-10

作者简介:漆婷(1982-),女,江西高安人,工程师,硕士,主要从事晶体生长与极化工作的研究。

同时由 H^+ 取代 Na^+ 、 Li^+ 等位置。当流过晶体的电流密度逐渐减小到恒定值时,表明 Na^+ 、 Li^+ 的迁移基本完成^[2]。

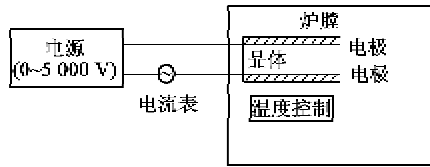


图1 电清洗工艺原理图

1.2 电清洗工艺过程

将购买的石英晶体加工成矩形晶块,并于晶块±Z面抛光后蒸镀电极 Au,将蒸镀好电极的晶块置于空气中,加电场,温度以 $20\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的速度上升到最高温度,一直保持,直至电流密度降至某一恒定值,再以 $20\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的速度降至室温,最后关闭电源,整个过程完毕。晶块±Z面分别磨去 0.2 mm 即可。

2 电清洗工艺参数对腐蚀隧道密度的影响

采用腐蚀隧道密度为 168 条/cm^2 的石英晶体作实验,温度为 $500\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$,电场为 $500\sim 2000\text{ V/cm}$,保温 20 h ,电清洗实验完成后将晶块加工成 AT 切型 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的晶片,将晶片置于 $(75\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 的氟化氢氨的饱和水溶液中腐蚀 4 h ,然后在放大 50 倍的显微镜下观察并计算出晶片的腐蚀隧道密度。表 1 为腐蚀隧道密度的比较。

表 1 腐蚀隧道密度比较

温度/ $^\circ\text{C}$	隧道密度/(条/ cm^2)		
	500 V/cm	1 000 V/cm	2 000 V/cm
500	136	105	
530	110	78	65
540	68		
550			43

实验结果表明,在 $500\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 温度内,电场为 $500\sim 2000\text{ V/cm}$ 时,温度越高,腐蚀隧道密度减少越大,电场越大,腐蚀隧道密度减少越大。

(上接第 914 页)

- [7] 范素华,王培吉,黄世峰,等. Ta 掺杂对钛酸钡陶瓷介电性能影响的研究[J]. 硅酸盐通报,2002,21(4): 36-39.
FAN Suhua, WANG Peiji, HUANG Shifeng, et al. Effect of tantalum dopant on dielectric properties of barium titanate ceramics [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2002, 21(4): 36-39.

3 电清洗工艺对石英晶体性能的提高

通过对电清洗工艺实验的研究,采用工艺参数为温度 $568\text{ }^\circ\text{C}$,电场 1800 V/cm ,保温 24 h ,我们将 Q 值为 3×10^5 万,包裹体为 I 类, Al^{3-} 含量 $\leq 2\times 10^{-6}$,腐蚀隧道密度 $\leq 100\text{ 条/cm}^2$, Na^+ 含量为 2.33×10^{-6} ,辐照剂量达到 10^5 rad 条件下,频率变化达到 10^{-6} 量级的石英晶体腐蚀隧道密度减少到 $\leq 10\text{ 条/cm}^2$, Na^+ 含量减少到 0.3×10^{-6} ^[3],辐照剂量达到 10^6 rad 条件下,频率变化达到 10^{-8} 量级,耐辐射性能提高 2 个数量级。表 2 为电清洗前后性能的对比。

表 2 电清洗前后性能的对比

性能指标	电清洗前	电清洗后
Q 值	3×10^5	3×10^6
腐蚀隧道密度/(条/ cm^2)	≤ 100	≤ 10
包裹体	I 类	I 类
Na^+ 含量	2.33×10^{-6}	0.3×10^{-6}
频率变化(辐照剂量 10^6 rad)	10^{-6}	10^{-8}

4 结论

本课题研究了电清洗工艺参数对石英晶体腐蚀隧道密度的影响,以及电清洗工艺技术对石英晶体性能的改善。得出结论:

1) 在 $500\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间,电场范围为 $500\sim 2000\text{ V/cm}$ 内,温度越高,腐蚀隧道密度减少越多,电场越大,腐蚀隧道密度减少越大。

2) 电清洗工艺能减少晶体中的 Na^+ 含量和腐蚀隧道密度,提高石英晶体的抗辐照性能。

参考文献:

- [1] 经和贞.耐辐射人造石英晶体的研究[J].压电晶体技术,1991,2:1-23.
[2] GUALTIERI J G. Sweeping quartz crystals[C]//S. I.: 1989 IEEE Ultrasonics Symposium,1989:381-391.
[3] 马勇,孙建华.高纯度水晶的电清洗与耐辐照性能[J].压电晶体技术,1991,3:1-23.
[8] 邓贞奇,高峰,刘亮亮,等. Li-Ta 改性 KNN 基无铅压电陶瓷结构与性能[J].压电与声光,2010,32(6): 1021-1023.
DENG Zhenqi, GAO Feng, LIU Liangliang. Structures and properties of Li-Ta-modified KNN lead-free piezoelectric ceramics[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics,2010,32(6):1021-1023.