



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104163454 B

(45) 授权公告日 2016.01.20

(21) 申请号 201410312827.6

分.

(22) 申请日 2014.09.01

(73) 专利权人 中山大学

地址 510006 广东省广州市番禺区大学城外
环东路 132 号

(72) 发明人 王彪 朱允中 马德才

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 任重

(51) Int. Cl.

C01G 35/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1754014 A, 2006.03.29, 全文.

CN 103787415 A, 2014.05.14, 全文.

CN 103833079 A, 2014.06.04, 全文.

贾宝申等. “近化学计量比钽酸锂晶体生长及其周期极化”. 《光学学报》. 2010, 第 30 卷 (第 11 期), 第 3249 页摘要、第 3250 页左栏第 2.1 部

宋凤兰. “红色长余辉发光材料的低温固相合成及其发光性能研究”. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑》. 2009, B014-3, 正文第 27 页.

审查员 畅敏杰

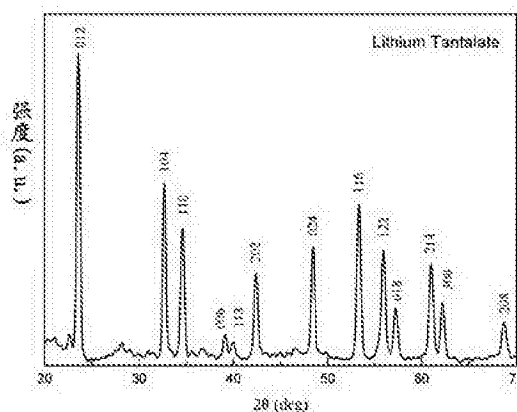
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种钽酸锂晶体的制备方法

(57) 摘要

本发明首先提供一种脲素在制备钽酸锂晶体中的应用。另外再公开一种钽酸锂晶体的制备方法。本发明利用脲素在低温分解(约 120℃), 使得碳酸锂和五氧化二钽在液态的脲素中进一步混合, 在温度继续升高的时候, 脲素分解释放大量热, 可瞬时达到 1200℃, 为基料反应提供能量。脲素不断分解同时释放大量小分子, 如 NH_3 , H_2O , CO_2 , NO_x , 小分子渗透进入五氧化二钽和碳酸锂中, 可大幅降低生成钽酸锂的反应温度。本发明通过脲素大幅降低钽酸锂的反应温度, 减少钽酸锂的反应时间, 既缩短了周期, 又降低了反应温度, 使得钽酸锂的合成取得了重大的进步。



1. 一种钽酸锂晶体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤
 - S1. 研磨脲素、碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂;
 - S2. 烘干碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂;
 - S3. 将 S1 所得的脲素和 S2 所得的碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂混合,其中脲素占总重量的 20 ~ 30% ;
 - S4. 晃料;
 - S5. 将 S4 所得的混合料升温至 700℃ ~ 800℃,并维持 3 ~ 5 小时,即得,
S4 所述的晃料的时间为 20 ~ 30 小时,
S5 所述的升温所用的时间为 3 ~ 4 小时。

一种钽酸锂晶体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光学材料领域,更具体地,涉及一种钽酸锂晶体的制备方法。

背景技术

[0002] 钽酸锂 (Lithium Tantalate, LiTaO_3 , LT) 晶体是一种重要的具有多功能压电、铁电和电光、声光、非线性、光折变及激光活性等特点的晶体材料,是一种光学性能多、综合指标好的人工晶体。

[0003] 伴随着激光技术的迅猛发展,钽酸锂晶体在电光调制器、二次谐波发生器、Q 开关、声表面滤波器及集成光学等方面得到了广泛的应用。作为压电材料,其突出优点是延迟时间温度系数低,器件的热稳定性好,是制作声表面波彩色电视机中频滤波器的优良材料,是优秀的热释电红外探测器材料,可用于薄型小口径高灵敏度传感器和监控激光能量的透射型传感器。

[0004] 钽酸锂单晶使用提拉法生长,制备多晶料是生长单晶必不可少的准备工作。掺杂光学级和近化学计量比钽酸锂单晶的多晶原料制备多用固相反应。首先将生长钽酸锂晶体的原料碳酸锂 (Li_2CO_3)、五氧化二钽 (Ta_2O_5) 粉末和掺杂剂 (金属氧化物固体粉末) 按比例均匀混合后进行烧结。原料的摩尔比由生长的晶体类型决定,如化学计量比,近化学计量比或一定量的掺杂都能影响原料的比例。烧结过程分为两步,在 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ 烧结 $3 \sim 5$ 小时使碳酸锂分解二氧化碳 (CO_2),然后升温至 $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$ 恒温 $8 \sim 12$ 小时,使五氧化二钽 (Ta_2O_5) 与氧化锂 (Li_2O) 充分进行固相反应生成钽酸锂,基本反应流程如下:

[0005]

常温常压 $\xrightarrow[升温]{3h}$ 650°C $\xrightarrow[保温]{3h}$ 650°C $\xrightarrow[升温]{3h}$ 1250°C $\xrightarrow[保温]{8h}$ 1250°C $\xrightarrow[降温]{随炉冷}$ 室温

[0006] 这一反应流程存在掺杂物混合不均匀,易形成团簇;混合物反应不够充分,产物易产生浓度梯度;高温烧结时间难以合理控制,如烧结时间短则反应不充分,烧结时间过长则氧化锂 (Li_2O) 挥发过多,导致原料组分偏析。多晶料不均匀会直接影响晶体质量甚至导致晶体开裂。这一问题的通常补救办法是在钽酸锂晶体生长前的熔料过程中,在高于熔点温度约 50°C 处 (约 1700°C) 恒温 3 小时以上,以确保熔体反应均匀,但仍易导致组分偏析,晶体产生生长缺陷。目前已公开的解决办法虽然产物纯度高,反应均匀,其工艺流程往往极为复杂且耗时长,耗能高,造成人力物力消耗,不适于工业生产。如何改进工艺解决固相反应制备多晶料的种种问题,高效快捷的制备钽酸锂多晶料,是晶体行业内的长期难题。

发明内容

[0007] 本发明的目的之一是克服钽酸锂晶体制备时的高耗能问题。

[0008] 首先提供一种脲素在制备钽酸锂晶体中的应用。

[0009] 所述的脲素的质量占原料的 $20 \sim 30\%$ 。

[0010] 根据需求提供一种钽酸锂晶体的制备方法,包括以下步骤

[0011] S1. 研磨脲素、碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂（常规的掺杂剂，在本领域中多为金属氧化物固体粉末），

[0012] S2. 烘干碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂；

[0013] S3. 将步骤1所得的脲素和步骤S2所得的碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂混合，其中脲素占总重量的20～30%；碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂的配比是根据生产者的需求所决定，即为需要生产什么晶型就选择现有的配方。

[0014] S4. 晃料；

[0015] S5. 将步骤S4所得的混合料升温至700℃，并维持3～5小时，即得。

[0016] S4所述的晃料的时间为20～30小时，

[0017] S5所述的升温所用的时间为3～4小时。

[0018] 本发明的原理是：混合均匀的基料在加热过程中，脲素首先分解（约120℃），碳酸锂和五氧化二钽在液态的脲素中进一步混合。温度继续升高，脲素分解释放大量热，可瞬时达到1200℃，为基料反应提供能量。脲素不断分解同时释放大量小分子，如 NH_3 ， H_2O ， CO_2 ， NO_x 。小分子渗透进入五氧化二钽和碳酸锂中，可大幅降低生成钽酸锂的反应温度。分解放热被化合反应不断吸收，反应完成后释放出小分子，也会带走部分热量。恒温过程中，反应完成的钽酸锂发生相变。

[0019] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow (\text{CO})_2\text{NH}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_3$ (1)

[0020] $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$ (2)

[0021] $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{LiTaO}_3$ (3)

[0022] 本发明具有以下优点

[0023] 1. 工艺流程操作简单：本发明公开的化学反应流程操作十分简单，只有一个操作“3小时升温至700℃并恒温3小时”，比现有公开的制备方法都简单易行得多，控温流程无需人工监控，节省了人力。

[0024] 2. 反应时间短：相比已公开的钽酸锂多晶料制备方法，本专利公开方法的化学反应时间最短，整个流程包含升温、恒温、降温三步骤仅需6小时。节约制备时间意味着缩短了生产周期，降低生产成本。

[0025] 3. 反应温度低：钽酸锂多晶的固相反应方法需在1200℃以上恒温约12小时，本专利公开的方法只需升温至700℃。

[0026] 4. 节约能量：本专利公开的方法，具有反应时间短，反应温度低的特点。相比于传统工艺，总加热时间从约20小时缩短至6小时，反应温度从1250℃降低至700℃。综合以上优点，本方法节约大量能量，烧结过程耗能约为传统工艺的1/16。

[0027] 5. 节约化学试剂：本发明的方法中，除必须的反应物碳酸锂、五氧化二钽和掺杂物外，仅需原料质量3倍的纯脲素。相比于已公开的方法，无需使用强酸、强碱，无需调节pH，无需水浴，结晶，过滤等操作，产物纯净且干燥可直接用于晶体生长或多晶研究。

附图说明

[0028] 图1为实施例1制得的钽酸锂晶体的X射线衍射图谱。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和具体实施例进一步详细说明本发明。除非特别说明,本发明采用的试剂、设备和方法为本技术领域常规市购的试剂、设备和常规使用的方法。

[0030] 实施例 1 化学计量比钽酸锂晶体的制备

[0031] 本发明所述的钽酸锂晶体的合成方法包括以下步骤:

[0032] S1. 研磨原料:分别研磨脲素、碳酸锂、五氧化二钽

[0033] S2. 烘干原料:将碳酸锂和五氧化二钽、分别置于干燥箱中充分烘干去水;

[0034] S3. 将步骤 1 所得的脲素和步骤 S2 所得的碳酸锂、五氧化二钽混合,其中脲素占总重量的 75%;碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂的摩尔比为 50:50。

[0035] S4. 混料:将 S3 中称得原料混合,晃料约 24 小时;

[0036] S5. 烧结:匀浆后的混合物置于三氧化二铝舟中,从常温升温至 800℃,恒温 3 后随炉降至室温,即得。

[0037] 通过 X 衍射证明本发明生成了钽酸锂晶体,结果如图 1 所示。

[0038] 实施例 2 同成分钽酸锂晶体的制备

[0039] 本发明所述的钽酸锂晶体的合成方法包括以下步骤:

[0040] S1. 研磨原料:分别研磨脲素、碳酸锂、五氧化二钽;

[0041] S2. 烘干原料:将碳酸锂、五氧化二钽和掺杂物分别置于干燥箱中充分烘干去水;

[0042] S3. 将步骤 1 所得的脲素和步骤 S2 所得的碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂混合,其中脲素占总重量的 75%;碳酸锂、五氧化二钽的摩尔比为 48.61:51.39。

[0043] S4. 混料:将 S3 中称得原料混合,晃料约 20 小时;

[0044] S5. 烧结:匀浆后的混合物置于石英烧杯中,从常温升温至 700℃,恒温 4 后随炉降至室温,即得。

[0045] 实施例 3 镁掺杂钽酸锂晶体的制备

[0046] 本发明所述的钽酸锂晶体的合成方法包括以下步骤:

[0047] S1. 研磨原料:分别研磨脲素、碳酸锂、五氧化二钽和掺杂物,所述的掺杂物为氧化镁;

[0048] S2. 烘干原料:将碳酸锂、五氧化二钽和掺杂物分别置于干燥箱中充分烘干去水;

[0049] S3. 将步骤 1 所得的脲素和步骤 S2 所得的碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂混合,其中脲素占总重量的 20%;碳酸锂、五氧化二钽和掺杂剂的质量比为 48.13:50.87:1。

[0050] S4. 混料:将 S3 中称得原料混合,晃料约 30 小时;

[0051] S5. 烧结:匀浆后的混合物置于石英烧杯中,从常温升温至 700℃,恒温 3 后随炉降至室温,即得。

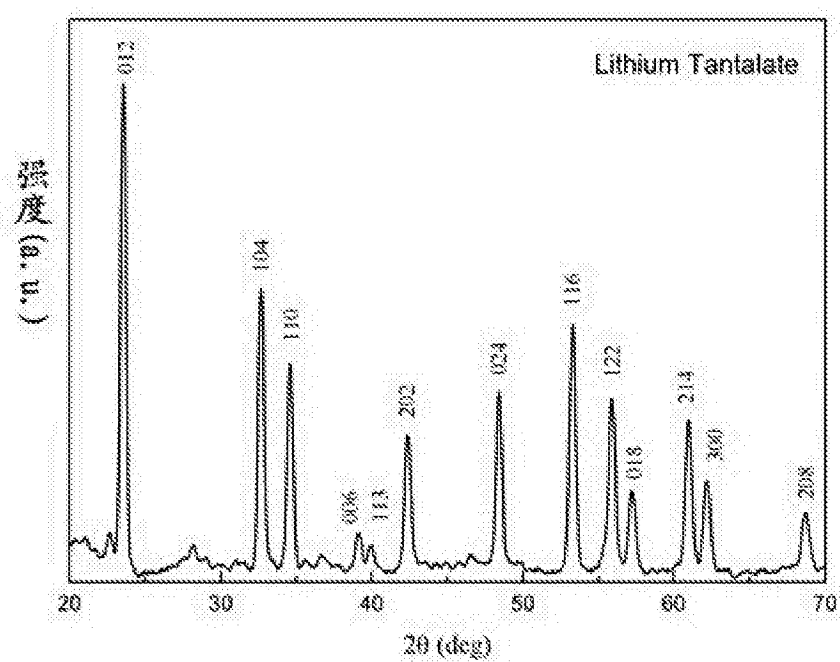


图 1