

文章编号: 1000-2278(2007)04-0321-09

$(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4(\text{ZST})$ 微波介质陶瓷制备技术及其应用的研究进展

高朋召¹ 李玉平¹ 邱玉婷¹ 陈功田²

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙: 410082; 2. 高斯伟业集团微波陶瓷事业部, 郴州: 423025)

摘 要

本文介绍了 ZST 微波介质陶瓷的性能、微观结构, 总结了近年来有关 ZST 微波介质陶瓷制备技术及其应用的研究进展, 主要包括粉末制备、烧结、后处理以及性能预测等方面, 指出了 ZST 介质陶瓷的发展方向。

关键词 微波介质陶瓷, 制备技术, 发展方向

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

1 前 言

微波介质陶瓷是近几十年发展起来的一种新型功能陶瓷材料, 是指应用于微波频率 (主要是 300MHz ~ 30GHz 频段) 电路中作为介质材料并具有一种或多种功能的陶瓷材料。它具有介电常数高、介电损耗和温度系数小等优良性能, 是制造滤波器、谐振器、振荡器、移项器等微波元件的关键材料, 能满足微波电路小型化、集成化、高可靠性和低成本的要求。随着移动通信、卫星通信、全球卫星定位系统(GPS)、蓝牙技术以及无线局域网(WLAN)等现代通信的飞速发展, 微波介质陶瓷已成为了高技术陶瓷研究的重点项目之一。

早在 1939 年, 在微波传输理论中就提出了介质陶瓷材料的应用, 奠定了其发展的基础, 上世纪 60 年代后, 微波陶瓷进入了实用化发展阶段, 美国、日本等分别研制出了不同体系的介质材料。我国在该领域的研究始于上世纪 80 年代, 以跟踪国外的研究工作为主。上世纪 90 年代后, 微波介质陶瓷的研究得到了国家的重视, 其研究项目被列入国家 863 计划, 在产业化方面有所突破, 部分微波介质陶瓷已经实现了产业化。

与一般的陶瓷材料相比, 微波介质陶瓷具有如下性能特征^[1]: (1) 在微波频段下, 有较高的且稳定的介电常数 ϵ_r , 以实现器件体积微小化; (2) 尽可能高的品质因数 Q, 以保证其介质损耗尽可能的小; (3) 低的谐振频率温度系数 τ_f , 以保证材料的频率稳定性。不同使用频率对介质陶瓷的性能参数有不同要求, 依据应用频段, 介质陶瓷大致可分为高端(8 ~ 18GHz), 中端(4 ~ 8GHz)和低端(0.8 ~ 4GHz)。

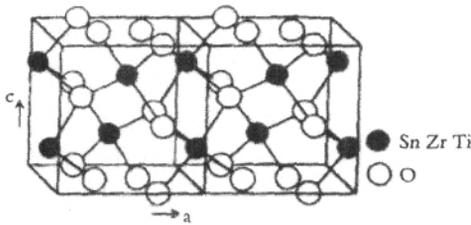
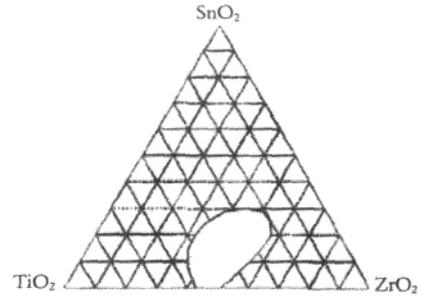
$(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4(\text{ZST})$ 是钛酸盐陶瓷中性能优异、应用较广的一类材料。上世纪 70 年代后期, 日本首先研制出介电常数 ϵ_r 为 36.8-38.9 的 $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$ 系 R-04c 介质材料, 它在 7GHz 下无载 Q 值大于 6300, 温度系数 τ_f 约为 0, 这是当时介质材料领域的一个重大突破^[2]。ZST 材料主要用于 4-8GHz 的中档微波范围, 它原料来源广, 介电常数适中, Q 值高, 温度稳定性好, 其问世解决了窄带谐振器的频率漂移问题, 后来更广泛用于各种介质谐振器和滤波器中, 并不断有新的研究进展。

2 ZST 介质陶瓷材料的晶体结构和固溶体相图

$(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$ 系统始于对 ZrTiO_4 陶瓷的改性研

收稿日期: 2007-03-16

通讯联系人: 高朋召, 男, E-mail: gaopengzhao7602@hnu.cn

图1 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 的晶体结构Fig.1 Structure of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ crystalline图2 $ZrO_2-TiO_2-SnO_2$ 系统固溶体形成范围Fig.2 Range of $ZrO_2-TiO_2-SnO_2$ solid solution formation

究。1966年, Newnham 等人^[3]研究了 $ZrTiO_4$ 的晶体结构, 指出其具有 $\alpha-PbO_2$ 的斜方晶系结构, 属空间群 $D_{2h}^{14}=Pbnc$, $a=0.4806\text{nm}$, $b=0.5447\text{nm}$, $c=0.5032\text{nm}$, Zr、Ti 离子在可能的阳离子位置上随机分布。

$(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ 是由 Sn 添加到 $ZrTiO_4$ 中形成固溶体, 其晶体结构与 $ZrTiO_4$ 相同, 掺杂的 Sn^{4+} 取代了 Zr^{4+} 的位置, 如图 1 所示。三种阳离子 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 和 Ti^{4+} 随机分布在空间群 $Pbnc$ 的 $4c2$ 位置上。由于这三种阳离子半径差别较大 (Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 半径分别为 0.072nm 、 0.069nm 、 0.061nm)^[4-5], 氧八面体有很大的变形, 可以有效地抑制其相转变, 从而获得了性能较好的高温结构。同时氧八面体空隙中分布的 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 使系统具有了较高的介电常数, 而 Sn^{4+} 的引入可以调整 Q 值并具有接近 0 的频率温度系数。

$ZrO_2-TiO_2-SnO_2$ 三元系统相图如图 2 所示^[6-7]。其中, 空白范围内表示单相 $Zr_xSn_yTi_zO_4$ ($x+y+z=2$) 的存在范围, 阴影外随位置不同存在 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 等相。在 $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ ($x=0-0.2$) 中, 随着 Sn 离子对 Zr 离子的取代, Q 值逐渐增大, 在 1-10GHz 下, $x=0$ 时, Q 值为 2000-5000; $x=0.20$ 时, Q 值为 6000-10000。此外, 由于 $ZrTiO_4$ 和 $SnTiO_4$ 分别具有正、负温度系数(它们的 τ_f 分别为 55×10^{-6} 和 -250×10^{-8}), 形成的固溶体 τ_f 值可以调至 0。

3 ZST 微波介质陶瓷的制备工艺

早期的 $(Zr, Sn)TiO_4$ 系陶瓷通过固相反应, 由 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 在约 1700 的高温下烧成。随着移

动通讯和信息技术的飞速发展, 低温烧制日益成为微波介质陶瓷材料研究的一个重要方向。从新型元器件和组装技术来看, 微波元器件的片式化、集成化是必然的趋势。这就要求微波介质材料能与高电导率的金属如 Pt、Pd、Au、Cu、Ag 等共烧, 从经济和环保角度考虑, 使用熔点较低的 Ag(961) 或 Cu(1064) 等金属作为电极材料最为理想。因此必须实现介质陶瓷的低温烧制^[8-9]。微波介质陶瓷材料的低温烧制可归纳为三个方面:

(1) 改进粉体工艺方法, 采用新的湿化学合成方法, 如溶胶-凝胶法、共沉淀法和水热合成法等; 还可使用超细粉体作为起始原料, 以增大烧制动力, 促进活性烧制, 从而降低烧制温度。

(2) 添加低熔点氧化物或玻璃等烧制助剂, 实现液相烧制;

(3) 选择自身烧制温度低的陶瓷材料体系。

对于 ZST 系微波介质陶瓷而言, 问题主要集中在采用怎样的手段来降低烧制温度并保证 ϵ_r 、 Q_f 、 τ_f 值满足介质材料的应用要求。

3.1 粉末制备工艺

3.1.1 固相反应法

该法是生产微波介质陶瓷粉末常用的方法, 使用高纯度的 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 原料 (组成为 wt%, $TiO_2=28-43\%$, $ZrO_2=28-43\%$, $SnO_2=28-43\%$) 为主要成分, 添加 ZnO、CuO 等添加剂, 按设定组成配比, 湿磨混料、烘干脱水制得混合粉料, 1050 预烧, 即可得粉料。

王国庆等^[10]研究了预烧工艺对 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 系统陶瓷材料介电性能的影响, 发现预烧温度对介电

常数 ϵ_r 影响不大, 但预烧温度过高或过低会使介电损耗 $\tan\delta$ 增大。XRD 分析表明。在 1100 预烧, 1150 烧结的该系统主晶相是 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$, 该系统具有优良的介电性能 (1 MHz): $\epsilon = 38$, $\tan\delta \leq 10^{-4}$, 体电阻率 $\rho_v = 10^{13} \cdot \text{cm}$, 温度系数 $\tau_f = 0 \pm 30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。文献[11]则讨论了粉体的合成温度对 ZST 陶瓷烧结体晶相的影响。

3.1.2 溶胶 - 凝胶(Sol- Gel)法

Sol- Gel 法是一种以金属醇盐或无机盐为前驱体, 通过水解制备粉体材料的新方法。所合成的粉末与传统的制备方法相比, 具有纯度高、分布均匀、粒径可控等优点, 可广泛应用于制备薄膜、超细粉体、纤维、玻璃等材料。

吴毅强^[12]选用 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 、 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 等做原料, 乙醇为溶剂, HNO_3 作为分散剂和稳定剂, 乙基纤维素乙醇溶液作粘合剂, 构成 Zr- Ti- Sn 的溶胶体系, 在适当温度溶胶逐渐转化为凝胶, 凝胶充分干燥后于 500- 700 煅烧, 得到的陶瓷粉料颗粒细小而均匀, 再经成型、烧制成陶瓷介质体。与传统固相反应法相比, 该方法制备的介质陶瓷烧结温度较低、密度高、Q 值高, τ_f 也有所改进^[13]。但制备过程较复杂, 制备过程中对溶胶浓度、pH 值、 H_2O 含量、温度等因素要综合控制, 才能获得最佳性能。

3.1.3 共沉淀法

文献[14]先将 $ZrOC1_2 \cdot 8H_2O$ 和 $TiCl_3$ 按比例配成一定浓度的水溶液, 与稀 NH_4OH 溶液同时滴入到 pH 值为 9 的 SnO_2 悬浮液中, 边滴边搅拌, 形成共沉淀。静置后抽滤、脱水, 用蒸馏水洗涤数次, 烘干, 在 900 下煅烧。该法制备的粉料具有组成均匀、纯度高、颗粒细、合成温度低等优点, 但同样存在制备周期长、操作复杂、pH 值不易控制等问题。

3.1.4 水热合成法

水热法制得的粉料具有团聚少、结晶好等特点, 可得到粒度为几到几十纳米的晶粒。文献[15]在 N_2 气氛中, 按 $Zr+Sn = Ti=1$ 的摩尔比将 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 的醇盐溶解于无水 2- 甲酸(MOE)中, 再加入等摩尔量的乙酰丙酮形成橙色溶液, 搅拌 0.5 小时后回流, 直到金属离子浓度达到 $0.14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 冷却到室温后, 按体积比 4 : 1 加入 MOE 与水的混合物形成溶胶。在真空中 60 左右干燥, 形成干凝胶。研磨后粉

末加入去离子水中混合搅拌形成悬浮液, 通过 NaOH 调 pH 值后装入高压釜中, 在 N_2 气氛中, 升温到预定值并保温一段时间, 使水热反应完成。冷却后洗涤, 得到的陶瓷粉末在 200MPa 压力下成型, 在约 1300 的温度烧结。水热法制备陶瓷粉末, 直接从 200 左右的水介质中得到结晶化合物, 无需烧结助剂, 避免了高温煅烧工艺, 所得粉体粒子尺寸分布范围窄, 介电常数、Q 值也有改善。Xiong 等^[16]用该方法获得的微波介质陶瓷材料的介电特性是 $\epsilon_r = 30-45$, $Q_f = 10,000-25,000 \text{ GHz}$ 。Bao 等^[17]研究了水热条件对 ZST 陶瓷粉体性能的影响。

3.2 低温烧结工艺

利用添加烧结助剂来实现微波介质陶瓷的低温烧结, 是目前使用最为广泛, 也最有效、最经济的方法。烧结过程由颗粒重排, 气孔填充和晶粒长大组成。在烧结过程中烧结助剂在颗粒之间形成液相, 加速了传质, 促进了烧成。烧结过程中液相参与的传质的方式有两种: 一是粘性流动传质, 颗粒的初始粒径、粘度和表面张力是决定烧结速率的主要参数。加入液相粘度较低的烧结助剂可改善坯体烧结速率; 二是溶解沉淀传质。这种传质方式的条件是: (1) 烧结体系中有适量的液相; (2) 液相与粉末体之间有良好的润湿关系; (3) 固相在液相中有一定的溶解度。在烧结过程中, 液相中分布的固体颗粒在毛细管力作用下发生颗粒相对移动, 重新排列, 堆积更紧密。颗粒接触点之间的高局部应力促进其进一步重排。颗粒接触点及小颗粒的溶解, 通过液相传质, 在大颗粒表面沉积, 晶粒长大。由于液相的参与, 流动传质比一般的固相扩散传质快, 因而液相烧结的致密化速率高, 而且可以在更低的温度下获得致密的烧结体。

液相烧结的理论模型主要有三个: 双球模型、Kingery 模型和 LSW 模型。液相烧结的控制因素为烧结助剂液相和粉体之间的润湿关系, 其中包含: 烧结温度、粉末的几何特征、液 / 固比率、润湿程度、液相流动性等。当然, 要强调的是, 选择微波介质陶瓷烧结助剂要注意低熔点液相物质不能与陶瓷粉料发生降低性能的化学反应, 同时添加烧结助剂后, 材料内部存在界面的偏析、扩散和润湿性, 会对微波介电性能产生影响^[18-19]。经常用作烧结助剂的氧化物有低熔点玻璃和氧化物 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 CuO 、 PbO 、 Fe_2O_3 以及几

表1 目前国内外采用玻璃添加后微波介质陶瓷材料的相关性能

Tab.1 Properties of microwave dielectric ceramic materials with glass additives home and abroad

Glass material	Amount (wt.%)	Sintering temperature/	ϵ_r	$\tan\delta$	τ_f	ρ
SiO ₂	5.0	1200	19	24300		
B ₂ O ₃	2.0	1260	38.1	6100	- 3	
ZnO- BaO- SiO ₂ - LiO ₂ - CuO	10	1050	26.0	1000	0.5	4.2
BaO- B ₂ O ₃ - SiO ₂ - Li ₂ O- CuO	10	1050	30.0	30500	- 1.8	4.7
BaO- SiO ₂ - TiO ₂ - CuO*	10	1050	18.2	4500	7	3.2
ZnO- SiO ₂ - B ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - CaO	20- 30	920	22- 27	4100- 4900	- 2.4- 129.2	
G2*	2.0	1320	38.5	5200		4.87

* 固定掺杂 1%的 ZnO

种稀土氧化物等。

3.2.1 玻璃添加剂

在降低烧结温度和成本方面, 玻璃是最为有效的添加剂。在研究(Zr,Sn)TiO₄系的低温烧结中, 1998年 Takada 采用玻璃助熔剂将其烧结温度降到 1200 , 但密度小于理论密度的 70%, ϵ_r 也下降到 20^[20]。表 1 给出了目前国内外采用玻璃添加后微波介质陶瓷材料的相关性能^[20-24]。

低熔点的玻璃相物质掺入到微波介质陶瓷中烧结有很好的助烧作用, 但是玻璃相物质加入量过多(摩尔分数 10- 20%)会影响到陶瓷的性能。因此研究玻璃相物质的介电性能有助于烧结助剂的选用。文献[25]中给出的 ZnO- B₂O₃- SiO₂、BaO- B₂O₃- SiO₂ 和 PbO- B₂O₃- SiO₂ 玻璃微波介电性能的系统研究结果表明: 各种成分的变形温度 T_d 都低于 720 , 能满足微波介质陶瓷在低温形成液相的要求, 频率温度系数 τ_f 都为负值。研究还发现: ZnO- B₂O₃- SiO₂ 的介电性能取决于 Zn²⁺ 的极化率; PbO- B₂O₃- SiO₂ 的介电性能取决于 Pb²⁺ 的极化率。由此推之, 玻璃在微波频段下的介电常数取决于网络中的改性离子的极化率。由于改性离子在各自的填隙位子的迁移或振动, 会导致整体微波介电损耗的增大, 品质因素降低。因此在选用掺杂的时候应当考虑玻璃相的影响^[19]。

3.2.2 氧化物添加剂

玻璃添加剂能显著降低烧结温度, 但往往带来 ZST 材料性能的显著下降, 而实际使用的 ZST 陶瓷

需要添加剂来提高烧结稳定性而不导致材料介电性能的下降, 许多非玻璃相的氧化物被添加到 ZST 陶瓷中。常见的添加物分为单元氧化物、二元以及多元氧化物。

(1) 单元氧化物

常见的单元氧化物主要包括 Bi₂O₃、CuO、V₂O₅、Sb₂O₅ 等, 上述氧化物一般熔点较低, 可以作为液相助熔剂, 从而来实现 ZST 陶瓷的低温烧结。

吴坚强^[26]用传统固相法, 以 Bi₂O₃ 为添加剂, 制备 ZST 系微波陶瓷, 研究了 ZST 系微波陶瓷的组成对介电性能的影响。结果表明: 掺少量 Bi₂O₃ 的 ZST 系陶瓷材料可把烧结温度降低至 1260 , 微波介电性能较好; 掺入量大于 2%(质量分数)时, ZST 系微波陶瓷在晶界偏析形成了 Bi₂Ti₂O₇ 新相, 微波性能下降。最佳配方的性能指标为 $\epsilon_r=38.5$, $Q > 6000(7\text{GHz})$, τ_f 为 $-10 \sim +10(1 \times 10^{-6})$ 。

Huang 等^[27]研究了 CuO 添加剂对 ZST 陶瓷微观结构和微波介电性能的影响。这种液相烧结效果主要是通过形成 CuO- Cu₂O- TiO₂ 共晶来产生。当添加剂的量满足 ZnO (1 wt.%)和 CuO (1 wt.%)时, 1220 烧结的密度可以达到理论密度的 96.5%, 在如此低的烧结温度下, $Q_f(7\text{GHz})= 50000$ 。ZST 陶瓷介电损失的减少主要是因为 CuO 添加物主要分布在晶界, ϵ_r 的数值变化不大, 为 38, τ_f 为 3×10^{-6} 。

文献[28]研究了 Sb₂O₅ 掺杂的 ZrO₂- SnO₂- TiO₂ 微波陶瓷的结构和性能。结果表明, 材料的微波介电

性能为 Sb_2O_5 的掺杂量的函数, 随 Sb_2O_5 (摩尔比) 添加量的增加 (0-0.5%), 晶体结构中 Sb^{5+} 对 Ti^{4+} 的取代, 可以降低烧结温度, 增加质量因子, 这是由于减少了氧空位。当添加量超过 0.5% 时, 由于电子浓度的增加, Q 减少。当系统掺杂 0.5% Sb_2O_5 , 在 1150 °C 烧结 6h 后, 在 6 GHz 测得相关性能数据为相对介电常数 ϵ_r 、 Q_f 和 τ_f 分别为 38.46, 44500GHz, 20.0ppm/°C。

Huang 等^[29]研究了 V_2O_5 的添加对 ZST 陶瓷介电性能的影响。结果表明低掺杂 ZnO (1 wt.%) 和 V_2O_5 (增加到 2wt.%) 可明显提高 ZST 陶瓷的烧结致密化作用和介电常数。合适的 ZnO 和 V_2O_5 添加量可以使 ZST 陶瓷 1300 °C 达到理论密度的 95%, 这应当归因于 V_2O_5 添加剂的液相效应, 介电常数 ϵ_r 随烧结温度的增加而增加, 在 1300 °C 达到饱和。 τ_f 数值变化不大, 随 V_2O_5 添加量的增加品质因子 Q 增加。ZST 陶瓷具有 1 wt.% V_2O_5 添加剂在 1300 °C, 数值为 37.3, Q_f (7 GHz) 数值为 51500, τ_f 数值为 -/2.1 ppm/°C。还有文献研究了 V_2O_5 ^[29]、 WO_3 ^[30]、 Nb_2O_5 ^[31]、 NiO ^[32] 等添加对 ZST 材料微观结构和微波介电性能的影响。

(2) 二元及多元氧化物

二元及多元氧化物的添加主要是利用添加物能在一定的温度下形成共晶, 而且这种共晶与 ZST 陶瓷具有较好的界面浸润性, 从而有利于 ZST 材料的低温烧结。

BaCuO_2 -CuO 在 926 °C 形成一种共晶 $\text{BaCuO}_2+\text{CuO}$ (定义为 BCC), 而且它与 ZST 陶瓷具有浸润性, 文献 [33] 研究了 BBC 对 ZST 陶瓷微波介电性能和致密化性能的影响, 结果表明当 BBC 添加量为 2.5-5 wt.% 时, ZST 陶瓷能在 1000 °C 实现致密化, 这比烧结纯的 ZST 陶瓷低了 300-400 °C, 添加量继续增加, 致密化的温度增加的不太明显。当 BBC 含量一定的时间, 颗粒尺寸增大, 不利于致密化过程减慢。这是由于烧结发生了一个化学反应, ZST 溶解在 BCC 中, 形成了 ZrO_2 , SnO_2 , CuO 和 $\text{BaTi}_8\text{O}_{16}$ 相, 这些相减少了液相烧结过程 BBC 的量。结晶动力学与致密化动力学相比, 对该过程的影响更大, 随 BBC 量和晶体尺寸的增加, 当 BBC 添加量为 2.5-5 wt.% 时, ZST 陶瓷的介电常数为 35-38, Q_f (7 GHz) 为 2800-5000。

Zhang 等^[34-35]采用传统的固相反应法, 以 La_2O_3 -BaO 作为添加剂, 研究了 ZST 陶瓷材料的烧结行为和介

电特性。结果表明, 在添加剂存在的情况下, 烧结温度能明显得到降低, 材料的介电常数强烈依赖与 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ 材料的添加量。当 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ 添加量从 0.5 到 2.0 wt.% 时, ZST 烧结体的介电常数随着密度和 ϵ_r 的增加而平稳从 +1.3 增加到 $+18.3 \times 10^{-6}$ 。品质因子 Q 先增加, 当添加剂的含量为 1.0 wt.% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ 到达一个最大值, 随后减少。当添加量为 1.0 wt.% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ 时, ZST 微波陶瓷的烧结温度为 1350 °C, 4 h。介电常数的最佳值为 $\epsilon_r = 38$; $\epsilon_r = +5.6 \times 10^{-6}$; $Q = 11575$ (1.8 GHz)。在添加剂添加量的所有范围内, 材料中没有新相产生。当添加量达到 3.0 wt.% 时, 在以 ZST 陶瓷为主的相中, 主要形成了三种新的小相: (1): $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_{28}$, 一个 TiO_2 基固溶体, (2) 斜方晶系的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 含 3.4 at.% 的 Ba; (3) 斜方晶系的 Ba_2TiO_4 包含 2.2 at.% Zr 和 2.8 at.% Sn。

另有文献研究了 ZST-BNT 复合体系的性能^[36]。该复合体系可在 1200-1260 °C 范围内烧结出致密的微波介质陶瓷材料, 其相组成由 $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 及未知新相组成; 复合体系的介电常数、介电损耗、频率温度系数同复合系统各相的配比有关, 其中介电常数、频率温度系数基本符合理论计算值而介电损耗则高于理论值; 复合系统中出现未知相具有高介电常数、高介电损耗的特征。还有文献研究了复合添加添加 ZnO-MoO₃^[37]、 La_2O_3 -ZnO^[38] 以及 BaO-WO₃ 和 MnO-WO₄^[39] 的研究报道。

3.2.3 金属添加剂

1984 年 K.Wakino 和 K.Minal^[40]研究了 Fe 和 Ni 添加对 (Zn, Sn)TiO₄ 的影响, 认为 Fe³⁺ 离子进入晶粒中, 造成的晶格畸变导致介电性能急剧下降, 而 Ni 离子通过抑制晶粒生长及 Fe³⁺ 离子进入晶粒, 有利于提高 Q 值。Sreemoolanadhan 等在 1997 研究了 H_f 添加对 (Zn, Sn)TiO₄ 的影响, H_f 的存在导致 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})(\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{O}_4$ 晶型结构发生转变, 随 H_f 含量的增加, ϵ_r 减小。

3.3 ZST 薄膜材料的制备

由于传统固相烧结法制备块体材料时高的烧结温度阻碍了其作为介电共振腔来实现微波电路的小型化应用, 同时 $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ 具有非常突出的介电性能 ($\epsilon_r=38$, $\tau_f = 0 \times 10^{-6}$, $\tan \delta = 1 \times 10^{-4}$), 在集成

MIM 和 MIS 方面具有广泛的用途。Cheng^[42]等采用射频磁控溅射制备了 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 薄膜材料, 制备条件为基体温度 350 , 溅射温度为 650 , 通过快速冷却, 可以得到(111)面高取向的薄膜, 这显著低于 ZST 块体材料的烧结温度。介电常数和分散因子在 100 kHz 分别为 36.5 和 0.0062, 温度系数为 $80.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (测量范围为 25- 125), 漏电密度低于 $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 。ZST 薄膜高的介电常数、低的介电损失、高的温度稳定性可以满足微波通讯以及集成电路的主要要求。

Viticoli 等^[43]通过脉冲激光沉积法在 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/$ (100)Si 基体层表面制备了 $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ 薄膜, 通过优化工艺, 得到了微观结构、界面粗糙度、化学组分最为合适的介电材料, 当激光通量为 $J = 4.5 \text{ J}/\text{cm}^2$, 基体温度为 $T_s = 550-600$, 氧分压为 $5 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, 可以得到高取向和晶体结构的薄膜。ZST 薄膜的相关参数分别见表 2

3.4 后处理

对烧结体进行热处理, 可以进一步地改进材料的显微组织结构, 提高材料的介电性能。David

表 2 脉冲激光沉积法制备的 ZST 薄膜

Tab.2 ZST membrane prepared by pulsed laser deposition

T_s ()	ϵ_r	$\tan\delta$
550	51 ± 1	1.7×10^{-2}
600	38 ± 1	5.5×10^{-3}

Houivet 等研究了 $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ 在 1370 下保温 20h 得到的 $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ 烧结体, 其介电常数 ϵ_r 为 37.1, Q_f 值为 41500 GHz。对其在不同温度下进行退火处理后发现, 退火处理对材料的介电常数基本上没有影响, 但使材料的 Q_f 值发生了较大的变化。经 1250 退火后, 材料的 Q_f 值达到 50000GHz, 增幅几乎达到 25%^[44]。

对经 1250 退火的试样进行了分析, 发现退火前后材料表面的组织结构有很大的差别。退火前, 材料表面的晶粒和晶界都较清晰, 退火后, 主相晶粒似乎埋入到了第二相之中。通过能谱进一步分析发现,

材料表面的成分与内部的成分差别较大, 表面的 Si、La、Ni 含量几乎都是内部的 2 倍以上, 并且发现表面区域中成分接近于 $\text{Ti}_{0.7}\text{Si}_{0.2}\text{La}_{0.19}\text{Ni}_{0.09}\text{Zr}_{0.1}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{1.8}$ 的相的含量比内部高得多。

3.5 ZST 微波介质陶瓷性能的预测

微波介质陶瓷材料性能优良, 应用广泛, 但其生产工艺十分复杂, 影响介电性能的因素很多, 配方中的各变量对介电性能极为敏感, 而且还存在复杂的交互作用, 因此介电陶瓷材料的研制周期很长, 工作量非常大。如何运用化学计量学方法, 建立实验数据中的各类隐含规律, 如介电性能与配方之间的定量关系, 进而指导高性能电子陶瓷材料的配方优化工作, 非常有意义。

王国庆等^[45]通过对 $(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{TiO}_4$ 陶瓷材料介电性能和工艺参数的回归分析, 确定了二者之间的定量关系, 即: $\epsilon = 10.9731 - 1.4559 x_1 + 9.9154 x_2 + 1.9776 x_3 - 3.3160 x_{22} - 0.2286 x_{32} - 200.1697 x_{42} - 161.9102 x_{52} + 375.1160 x_4 x_5$; $\lg(\tan\delta) = -38.5876 - 0.6452 x_2 + 0.1235 x_3 + 31.2221 x_4 + 30.3861 x_5 + 0.1100 x_{21} + 0.2077 x_{22} - 0.006 x_{32} - 27.4317 x_4 x_5$ 。利用这一回归方程, 对于给定的工艺参数, 可以正向预测材料的介电性能; 对于预期的介电性能, 可以反向推算, 求得工艺参数的最佳取值。

而翟文华等^[46]则分析比较了支持向量回归、人工神经网络和多元线性回归对 $(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{TiO}_4$ 介电陶瓷性能的预报能力, 用留一法分别计算了 3 种数学模型的 MRE 值, 并比较了其预报值和实验值之间的相关系数。支持向量回归既可以处理非线性问题又能抑制过拟合现象, 支持向量回归算法引入到微波介质陶瓷 $(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{TiO}_4$ 配方性能分析中, 所建立的数学模型将更可靠。

4 研究和应用前景

$(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$ 材料除了具有 ϵ_r 适中、 Q 值高外, 还具有在电场作用下三次谐波失真度小, 良好的温度稳定性, 在高功率下使用交扰调制小的优点, 目前广泛应用于高频头, 特别是国内的 C 频段高频头和 Ku 频段高频头^[47-48], 同时采用 ZST 陶瓷制作的 X- 波段的滤波器也已经有研究报道^[49]。

但是该体系尚存在以下局限性：烧结温度比较高、介电性能对原料纯度非常敏感、原料价格相对较贵，同时介电常数偏低，而提高介电常数后，会造成 Q_f 值大幅度下降，目前研究方向主要集中在以下方面：

(1) 低温烧结虽然取得了一定的成果，但是烧结助剂的选择还没有成熟的理论基础，低温烧结动力学分析以及相组成、微观结构与介电性能之间的内在规律的分析研究还不深入，材料研究与器件设计、工艺和工业生产不能有效的结合。在今后低温烧结研究中，应主要围绕这几个方面展开：寻找新的烧结助剂；探索烧结助剂与基体材料的相溶性和低温烧结机理；在降低温度的同时如何协调 ϵ_r 、 Q_f 、 τ_f 之间的关系，揭示三者之间相互制约、影响的物理机理；从器件设计、制备工艺相结合的角度出发，研究低温烧结微波介质陶瓷材料，促进材料的实用化。

(2) 提高 ϵ_r 和 Q_f 值。由于 $(Zr, Sn)TiO_4$ 的 ϵ_r 值适中，可通过与一些高介电系统复合提高介电常数，获得理想的介电性能。为提高介电常数和 Q_f 值，制备出性能优良的微波介质陶瓷，除了在组份上进行优化外，还可以对工艺方法进行改进，如采用热压烧结法、微波烧结、放电等离子烧结等；采用湿化学法来制备原料，以提高原料的均匀性和减小粒度，降低陶瓷烧结温度，提高性能，由于粒度越小，介电常数越小，介电损耗也越小，因此有的文章提出不同的粒度配比可使性能提高；还有的文章提出在氮气气氛中退火，以提高 Q_f 值；在预烧之后再在酸中浸析以溶解出富相，也可提高 Q_f 值，减小裂纹^[50]；

微波介质材料已广泛应用于卫星通信、移动通信、广播电视、雷达制导等领域，随着微波集成化和应用范围的继续扩大，对其需求还会越来越高。“十五”863计划提出了促进产业化的要求，我国微波通讯事业的迅速发展也迫切需要建立完善的介质材料体系。在进一步的开发应用中， $(Zr, Sn)TiO_4$ 陶瓷将有强大的生命力和广阔的前景。

参考文献

1 吴坚强, 付江盛, 李燕荪等. ZST 微波陶瓷在介质振荡器上的应用研究. 压电与声光, 2006, 28(6): 683-685

- 2 K. Wakino. Dielectric Materials for Dielectric Resonators. 1976 Joint Convention Record of Four Institute of Electrical Engineers. Japan, No.235
- 3 R. E. Newham. Crystal Structure of $ZrTiO_4$. J. Am. Ceram. Soc., 1967, 50(4): 216-230
- 4 Wakino K, Minai K, Tamurah H. Microwave characteristics of $(Zr, Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ dielectric resonators. J. Am. Ceram. Soc., 1984, 67(4): 278-281
- 5 Kudesia R., Snyder R L., Condrate R A. et al. Structure study of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$. Phys. Chem. Solids, 1993, 54(6): 671-684
- 6 Wolfam G., Gobel H E. Existence range, structural and dielectric properties of $Zr_xTi_ySn_zO_4$ ceramics ($x+y+z=2$). Mat. Res. Bul1., 1981, 16(11), 1455-1463
- 7 Anna E., Mchale, Roberts. Roth. Investigation of the Phase Transition in $ZrTiO_4$ and $ZrTiO_4-SnO_2$ Solid Solutions. J. Am. Ceram. Soc., 1983, C-18
- 8 尹雪帆, 喻佑华, 周川钧等. 微波介质陶瓷材料发展综述. 中国陶瓷, 2006, 42(4): 3-7
- 9 赵梅瑜, 王依琳. 低温烧结微波介质陶瓷. 电子元件与材料, 2002, 21(2): 31-34, 39
- 10 王国庆, 吴顺华, 颜海洋. $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 陶瓷预烧和烧结工艺研究. 压电与声光, 2003, 25(4): 321-324
- 11 王依琳, 赵梅瑜, 吴文骏等. 低温烧结 $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ 陶瓷的晶相组成与微波介电性能. 无机材料学报, 2005, 20(3): 613-617
- 12 吴毅强. Sol-gel 法制备微波介质陶瓷材料. 电子元件与材料, 1999, 2: 5-71
- 13 Ho Yung-Shou, Weng Min-Hung, Dai Bun-Ton, et al. Nano powder and microwave dielectric properties of sol-gel-derived $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2005, 44(8): 6152-6155
- 14 K. R. Han, J. W. Jang. Preparation of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ Dielectric Powders by Coprecipitation of (Z^{4+}, Ti^{2+}) -Hydroxides in the presence of SnO_2 Particles. J. Korean Ceram. Soc., 1994, 31(11): 1293-98
- 15 D. Chen, X. Jiao, M. Zhang. Hydrothermal synthesis and characterization of $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ ($x=0.05-0.20$) powders. Mater. Res. Bul1., 2000, 35: 2102-2108
- 16 Z. X. Xiong, J. R. Huang, C. Fang, et al. Hydrothermal synthesis of $(Zr, Sn)TiO_4$ nano-powders for microwave ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 2515-2518
- 17 Bao D.Y., Xiong Z. X. Influence of hydrothermal conditions

- on ZST powders for microwave ceramics. *Key Engineering Materials*, 2007, 336- 338: 269- 271
- 18 雷文,郑勇,汪胜祥.微波介质陶瓷的界面特性及其对介电性能的影响. *中国陶瓷工业*, 2005, 12(3): 16- 20
- 19 顾永军,孙道明,李谦等.微波介质陶瓷的助烧与掺杂改性. *硅酸盐通报*, 2005, 04: 80- 84
- 20 Takada Takahiro, Wang Sea Fue, Yoshikawa Shoko, et al. Effects of glass additions on $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ for microwave applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(9): 2485- 2488
- 21 Wang Yuh - Ruey, Wang Sea - Fue, Wen Chung- Kai. Low- fire of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ with glass additives. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 426(1- 2): 143- 146
- 22 王依琳,赵梅瑜,吴文骏等.低温烧结 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 陶瓷的晶相组成与微波介电性能. *无机材料学报*, 2005, 20(3): 613- 617
- 23 吴坚强,李亚萍,黄正初等.复合添加剂对 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 介质材料介电性能的影响. *中国陶瓷*, 2006, 42(3): 19- 22
- 24 Wu jenming, Huang Hoglin. Microwave properties of Zinc barium and borosilicate glass. *Journal of non- crystalline solids*, 1999, 260: 116- 124
- 25 Huang Cheng - Liang, Weng Ming - Hung. Liquid phase sintering of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ microwave dielectric ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2000, 35(11): 1881- 1888
- 26 Chen Liying, Wu Shunhua Structure and Dielectric Properties of Sb_2O_5 - Doped ZrO_2 - SnO_2 - TiO_2 Microwave Ceramics. *Transactions of Tianjin University*, 2006, 12(6): 438- 441
- 27 Huang C. - L, Weng, M. - H., Wu, C. - C., et al. Microwave dielectric properties and microstructures of V_2O_5 - modified $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2001, 40(20A): 698- 702
- 28 Tseng Ching- Fang, Hsu Cheng- Hsing, Huang Cheng- Liang, et al. Microwave dielectric characteristics of $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ ceramics with WO_3 additives. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2006, 45(4): 2680- 2682
- 29 Park Yong H., Shin Moo Y., Kim Hyung H., et al. Mechanism of quality factor compensation by Nb_2O_5 addition for dielectric properties of low- T sintered ZST microwave ceramics. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 2001, 658: 3141- 3146
- 30 A. Ioachim, M. G. Banciu, M. I. Toacsan, et al. Nickel- doped $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ for microwave and millimeter- wave applications. *Materials Science and Engineering B*, 2005, 118: 205- 209
- 31 Jean Jau- Ho, Lin Shih- Chun. Low- fire processing of ZrO_2 - SnO_2 - TiO_2 ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(6): 1417- 1422
- 32 S. X. Zhang, J. B. Li, H. Z. Zhai, et al. Low temperature sintering and dielectric properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ microwave ceramics using $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ additives. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 77: 470- 475
- 33 Shu- XiaZhang, Jian- BaoLi, Hua- ZhangZhai, et al. Synthesis and characterization of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ - doped $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ microwave ceramics. *Ceramics International*, 2002, 28: 407- 411
- 34 刘相果,刘光聪,彭晓东等. $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ - $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 复合系统微波介质材料的研究. *压电与声光*, 2006, 28(6): 686- 689
- 35 石勇,靳正国,程志捷等. $\text{ZnO} \cdot \text{MoO}_3$ 添加 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 微波陶瓷的介电性能. *天津大学学报*, 2004, 37(2): 130- 134
- 36 Kudesia Rajiv, McHale Anna E., Snyder, Robert L. Effects of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ additives on microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(12): 3215- 3220
- 37 Yoon Ki Hyun, Lee Chi Hoon, Kim Woo Sup, et al. Effects of BaWO_4 and MnWO_4 on the microwave dielectric properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics. *Source. Integrated Ferroelectrics*, 1996, 13(1- 3): 25- 33
- 38 K. wakino, KMinai, Tamura. Microwave Characteristics of $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$ and $\text{BaO} \cdot \text{PbO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ Dielectric Resonators. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, 67(4): 278- 281
- 39 Sreemoolanadhan H., Ratheesh R., Sebastian M. T., et al. Synthesis, characterization and properties of Hf- substituted $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ dielectric ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1997, 30(12): 1809- 1814
- 40 W. X. Cheng, A. L. Ding, P. S. Qiu, et al. Properties of preferential $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering for microwave application. *Microelectronic Engineering* 2003, 66: 648- 653
- 41 M. Viticoli, G. Padeletti, S. Kaciulis, et al. Structural and dielectric properties of ZrTiO_4 and $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ deposited by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering B*, 2005, 118: 87- 91
- 42 David H, Jaefar E.F., Bernadette, et al. Effect of annealing on the microwave properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics. *J. Eur. Ceramic Society*, 2001, 21: 1727
- 43 王国庆,吴顺华,赵玉双等. $(\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})\text{TiO}_4$ 陶瓷介电性

- 能与工艺参数关系的回归分析. 无机材料学报, 2003, 18(4): 892- 898
- 44 翟文华, 陆文聪, 刘旭等. $(Zr_{0.7}Sn_{0.3})TiO_4$ 陶瓷性能预报的支持向量回归模型. 应用科学学报, 2005, 23(6): 648- 653
- 45 陈功田, 刘潭爱, 游宗杰等. Ku 波段用环保微波介质陶瓷. CN1974478, 2007.06.06
- 46 陈功田. C 波段用微波介质陶瓷及其制造方法. CN1778765, 2006.05.31
- 47 Ioachim A., Banciu M.G., Toacsan M.I., et al. X- band filter manufactured with ZST dielectric resonators. Proceedings of the International Semiconductor Conference, CAS, v 1, Proceedings - 2005 International Semiconductor Conference, CAS2005, 2005, 99- 102
- 48 郑兴华, 周小红, 陈清洁等. 高频头用微波介质陶瓷的研究进展. 材料导报, 2006, 20(6): 71- 73

RESEARCH DEVELOPMENT OF PREPARATION TECHNOLOGY AND APPLICATION OF $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ (ZST) MICROWAVE DIELECTRIC CERAMICS

Gao Pengzhao¹ Li yuping¹ Qiu Yuting¹ Chen Gongtian²

(1 College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

(2 Department of microwave ceramic of Gosswell Group Hunan Chenzhou, 423025)

Abstract

In this paper, the properties, microstructure of $(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ (ZST) microwave dielectric ceramics were introduced. The recent preparation technology and application, including powder preparation, low temperature firing, post treatment and properties prediction, of the ceramics recent were summarized. And also, the research and application trends of the ceramics are also indicated.

Keywords microwave dielectric ceramics, preparation technology, research and application trends