

铌钽酸盐 微波介质陶瓷材料

张迎春 著

 科学出版社
www.sciencep.com

铌钽酸盐微波介质陶瓷材料

张迎春 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统地介绍了微波介质陶瓷材料的特性、结构、分类、制备方法、表征手段及其应用,在此基础上,重点论述了铌钽酸盐微波介质陶瓷材料的结构与性能。全书共分8章:第一章为绪论,介绍了微波介质陶瓷材料的研究背景、特性、结构、分类、制备方法、表征手段及其应用;第二章介绍了铌酸锌微波介质陶瓷的固相法制备技术及其结构与性能的关系;第三章和第四章详细介绍了单一氟化物掺杂和多种氧化物联合掺杂对铌酸锌陶瓷低温烧结的作用机理以及对其微波介电性能的影响;第五章和第六章介绍了不同晶位离子取代对铌酸锌陶瓷结构与性能的影响以及材料介电性能的调控方法;第七章介绍了铌酸锌和钽酸锌两相复合陶瓷的结构与性能;第八章介绍了关于铌钽酸盐微波介质陶瓷材料的重要结论和对21世纪微波介质陶瓷材料的展望。本书内容丰富,学术思想新颖,叙述系统,是国内第一本系统介绍微波介质陶瓷材料的专著。

本书可供从事材料科学与工程的研究院所的研究人员、高等学校教师与研究生,以及从事电子材料、通信及电子元器件等领域相关企业研发的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

铌钽酸盐微波介质陶瓷材料/张迎春著. —北京:科学出版社,2005
ISBN-7-03-014960-2

I. 铌… II. 张… III. 铌钽矿物-陶瓷-工程材料-制备 IV. TQ174.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第008192号

责任编辑:童安齐 何舒民 / 责任校对:柏连海
责任印制:吕春珉 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年2月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2005年2月第一次印刷 印张:10

印数:1—1 500 字数 190 000

定价:25.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

(销售部电话:010-62136131 编辑部电话:010-62137026)

前 言

微波介质陶瓷是近 20 多年来迅速发展起来的一种新型功能陶瓷。它不仅可以用作微波电路中的绝缘基片材料,也是制造微波介质滤波器和谐振器的关键材料。

早在 1939 年,R. D. Richtmyer 就曾尝试将电介质材料应用于微波技术,并从理论上证明了电介质在微波电路中用作为介质谐振器的可能性,但是直到最近一二十年电介质材料才得到广泛使用,其发展推动力主要源于微波移动通信的发展需求。在 20 世纪后期,信息处理技术与电子信息数字化技术获得了惊人的成就和发展,这两者的结合将通信系统推上了一个前所未有的高峰。通信的终极目的是要能“在任何时间、任何地点与任何人联系”。这一要求必然要将移动通信推上极重要的发展地位,从而要求通信机的可移动性、便携性、小型化和微型化。同时,为了扩大用户容量,就必须提高载波频率,这样,就将移动通信推上了微波频段。为此需要开发一系列适合于微波范围内具有高性能、高可靠工作特性的电子材料与元器件。微波介质陶瓷正是在这一背景下迅速发展起来的适合这一要求的最佳电介质材料,它具有低微波损耗、高介电常数、频率温度系数小等特点。此外,与金属空腔谐振器相比,它还具有体积小、质量轻、温度稳定性好、价格便宜等优点。目前,微波介质陶瓷材料已广泛用于制作各种微波器件,如稳频振荡器、滤波器等各种介质谐振器以及介质基片、天线和片式电容器,能够满足现代微波通信、移动通信、卫星通信、广播电视、雷达、电子对抗、制导等技术对微波电路集成化、微型化、高可靠性和低成本的要求。

随着现代通信技术的不断发展,尤其是移动通信向着高可靠和小尺寸方向发展,对微波介质材料提出了更高的要求,微波介质陶瓷已成为近年来功能陶瓷最活跃的研究领域之一,成为世界性的研究热点。最明显的例子就是在众多的有关材料科学的国际和国内会议上,有关微波介质陶瓷的文章和报告比例在逐年增加,而且许多国际会议也都专门设立了微波陶瓷专题分会,如美国陶瓷学会年会,另外自 2000 年开始每两年举行一次微波陶瓷国际会议。所有这些都显示微波介质陶瓷时代已经来临。

根据美国英特尔公司估计,2002 年亚洲手机的产量为 3.5 亿部,每部手机按使用两只谐振器计算,需要 7 亿只谐振器,这个数量还有增加的趋势,目前供不应求。另据统计,我国是移动通信使用微波介质谐振器的最大市场。目前在国内,生产移动通信手机的工厂有摩托罗拉、爱立信、厦华、康佳、诺基亚、西门子等近 50 家企业,手机的年产量超过 1 亿部。微波介质谐振器、滤波器是手机整机产品的重要

组成元器件。预计每年我国对微波介质谐振器、滤波器的需求将超过两亿只,目前基本依赖进口。因此,研制拥有自主知识产权的微波介质陶瓷新材料,开发微波介质元件的结构设计、加工技术以及快速检测技术,促进我国微波介质陶瓷高技术产业的形成与发展,成为事关国家长远发展和国家安全的战略性、前沿性和前瞻性的高技术问题。

近十多年来,由于微波技术设备向小型化与集成化,尤其是向民用产品的大产量、低价格方向的快速发展,使得微波介质陶瓷的研制工作在全世界范围内迅速发展。目前,日本在这一领域已超过美国,韩国、印度等其他亚洲国家也在积极进行广泛的研究,尤其近几年,韩国在这方面的研究已取得了显著成果。

我国对微波介质陶瓷的相关研究已有较长历史,尽管目前也有部分微波陶瓷产品上市,但无论是生产技术,还是研发水平都与国外存在较大差距。目前,国家已提出 2005 年电子基础产品发展规划设想,预计微波介质器件新增产量 5000 万只,拟投资 2 亿元,并且把高频器件(表面波器件和微波介质器件)作为重点发展目标之一,希望在该领域缩小与发达国家的差距。而且,近两年微波介质陶瓷已经分别被列为国家“863”和“973”及国家自然科学基金等重大项目中,并已取得一定的应用成果。这对于提高我国电子信息领域国际竞争能力具有重要的战略意义。

本书从研究背景、发展现状、基本特征、制备技术以及介电性能测试表征等方面对微波介质陶瓷材料进行了系统地论述。在此基础上,以新型铌钽酸盐微波介质陶瓷材料为主要研究对象,系统深入地论述了包括材料制备、低温烧结、低烧瓷料与内电极金属 Ag 的共烧行为、不同晶位的离子取代和两相复合对材料性能与结构的影响以及对材料微波介电性能的调控等在内的一系列基础及技术问题;提出了改善和调控微波介质陶瓷材料介电性能的有效途径,为今后微波介质陶瓷的理论与开发提供了宝贵经验。

本书的主要内容是在李龙土教授和岳振星博士的指导下完成的,在此谨向他们致以最诚挚的谢意。全书的章节构思及撰写工作由张迎春博士完成,杨秀红博士参与了第一章部分内容的撰写工作。赵飞、王瑾和朱晓东参加了部分校对工作。刘广耀博士绘制了部分图件。本书的编写过程中还得到了桂治轮教授、周济教授、王晓慧研究员和齐健全博士的关怀和指导,并得到了赵国刚教授和景海河教授的鼎力支持。赵国刚教授主审了全书。作者的研究工作得到了国家“863”计划项目“新型微波介质陶瓷材料与元件的研制(No. 2001AA325100)”的资助,在此一并表示衷心的感谢。由于作者水平有限,书中不足之处在所难免,恳请专家、学者不吝批评和赐教。

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.1.1 微波介质陶瓷的概念	1
1.1.2 微波介质陶瓷的产生背景和意义	2
1.2 微波介质陶瓷材料的基本特征	3
1.3 国内外研究现状及进展	7
1.3.1 微波介质陶瓷材料的发展历史	7
1.3.2 微波介质陶瓷材料的研究现状	8
1.4 微波介质陶瓷的制备方法	12
1.5 微波介质陶瓷介电性能的测试	15
1.5.1 材料介电性能测试方法概述	15
1.5.2 两端短路型介质谐振器法(Hakki-Coleman 法)	17
1.6 微波介质陶瓷的应用	24
1.7 低温烧结微波介质陶瓷	26
1.8 铌钽酸盐微波介质陶瓷	29
1.8.1 铌钽酸盐微波介质陶瓷的主要体系	29
1.8.2 铌钽酸盐 AB_2O_6 型微波介质陶瓷	31
1.9 本书的主要研究内容	34
第二章 固相法合成 $ZnNb_2O_6$ 微波介质陶瓷的结构与性能	36
2.1 实验方法	36
2.1.1 试样制备	36
2.1.2 性能测试	36
2.2 铌酸锌陶瓷的结构与性能	37
2.2.1 制备工艺对烧结性能的影响	37
2.2.2 相结构分析	38
2.2.3 显微形貌特征	40
2.2.4 微波介电性能	43
2.3 本章小结	47
第三章 CaF_2 掺杂低温烧结 $ZnNb_2O_6$ 微波介质陶瓷结构与性能	49
3.1 实验方法	49

3.1.1 试样制备	49
3.1.2 性能测试	49
3.2 低温烧结铌酸锌陶瓷的结构与性能	50
3.2.1 烧结行为研究	50
3.2.2 相结构分析	50
3.2.3 显微形貌特征	54
3.2.4 低温烧结机理	57
3.2.5 微波介电特性	59
3.3 本章小结	62
第四章 CuO-V₂O₅-Bi₂O₃ 掺杂低温烧结 ZnNb₂O₆ 微波介质陶瓷结构与性能...	63
4.1 实验方法	63
4.1.1 试样制备	63
4.1.2 性能测试	64
4.2 低温烧结铌酸锌陶瓷的结构与性能	64
4.2.1 烧结行为研究	64
4.2.2 相结构分析	65
4.2.3 显微形貌特征分析	66
4.2.4 HRTEM 研究	71
4.2.5 低温烧结机理	74
4.2.6 低温烧结 ZnNb ₂ O ₆ 陶瓷的微波介电性能研究	79
4.2.7 优化制备工艺后低温烧结 ZnNb ₂ O ₆ 陶瓷的微波介电性能	83
4.3 铌酸锌陶瓷与 Ag 电极共烧界面研究	84
4.4 本章小结	88
第五章 A 位离子取代对 ZnNb₂O₆ 微波介质陶瓷结构与性能的影响	90
5.1 实验方法	90
5.1.1 试样制备	90
5.1.2 性能测试	91
5.2 (Zn _{1-x} Mg _x)Nb ₂ O ₆ 陶瓷的结构与性能	91
5.2.1 烧结行为研究	91
5.2.2 相结构分析	92
5.2.3 显微结构分析	93
5.2.4 微波介电性能分析	95
5.3 本章小结	99
第六章 B 位离子取代对 ZnNb₂O₆ 微波介质陶瓷结构与性能的影响	101
6.1 Ti ⁴⁺ 取代 Nb ⁵⁺ 对 ZnNb ₂ O ₆ 陶瓷结构与微波介电性能的影响	101
6.1.1 试样制备	102

6.1.2 性能测试	103
6.1.3 $\text{ZnNb}_{2(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{(6-3x)}$ 的结构与性能	103
6.2 Ta^{5+} 取代 Nb^{5+} 对 ZnNb_2O_6 陶瓷结构与微波介电性能的影响	111
6.2.1 试样制备	112
6.2.2 性能测试	112
6.2.3 $\text{Zn}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_6$ 的结构与性能	112
6.3 本章小结	123
第七章 $(1-x)\text{ZnNb}_2\text{O}_6-x\text{ZnTa}_2\text{O}_6$ 系复合微波介质陶瓷结构与性能	125
7.1 实验方法	125
7.1.1 试样制备	125
7.1.2 性能测试	125
7.2 $(1-x)\text{ZnNb}_2\text{O}_6-x\text{ZnTa}_2\text{O}_6$ 复相陶瓷的结构与性能	126
7.2.1 烧结行为研究	126
7.2.2 相结构分析	127
7.2.3 显微结构分析	128
7.2.4 微波介电特性	132
7.3 本章小结	138
第八章 结论及展望	139
8.1 关于铌钽酸盐微波介质陶瓷的一些重要结论	139
8.1.1 低温烧结高性能铌酸锌微波介质陶瓷材料的研究	139
8.1.2 离子取代对铌酸锌微波介质陶瓷材料结构与性能的影响	140
8.1.3 两相复合对铌酸锌微波介质陶瓷材料结构与性能的影响	140
8.2 微波介质陶瓷材料的发展趋势展望	141
参考文献	143

第一章 绪 论

1.1 概 述

1.1.1 微波介质陶瓷的概念

微波介质陶瓷是指应用于微波频段(300MHz~3000GHz)电路中作为介质材料并完成一种或多种功能的陶瓷。它不仅可以用作微波电路中的绝缘基片材料,也是制造微波介质滤波器和谐振器的关键材料^[1~4]。微波介质陶瓷是近 20 年来迅速发展起来的一类新型功能陶瓷,它具有低微波损耗、高介电常数和小的谐振频率温度系数等特点,已广泛应用于微波和移动通信领域。近年来,微波介质陶瓷的研究十分活跃,已成为目前功能陶瓷领域研究的热点之一。

微波介质陶瓷所应用的微波频段是指介于无线电波谱中的超短波和红外波之间的电磁波(图 1-1),其频率范围从 300MHz~3000GHz,其波长从 1m~0.1mm,一般又可划分为如图所示的四个分波段。微波的波长很短、方向性极强,很适合于雷达等用来发现和跟踪目标;微波的频率高、信息容量大,在其 300MHz~3000GHz 范围内所包含的可使用波段数是 0~300MHz 的长、中、短波范围内所包含的可使用波段数的 1000 倍,有利于用来进行微波通信。此外,微波能穿透高空的电离层,因而特别适用于卫星通信。过去,微波技术主要应用于雷达、通信等特殊场合,但近年来,微波在工业及民用产品中的应用正在迅速增加,例如汽车电话、个人便携式移动通信机、卫星直播电视、微波医用诊断仪等都在向民用产品方向迅速发展。

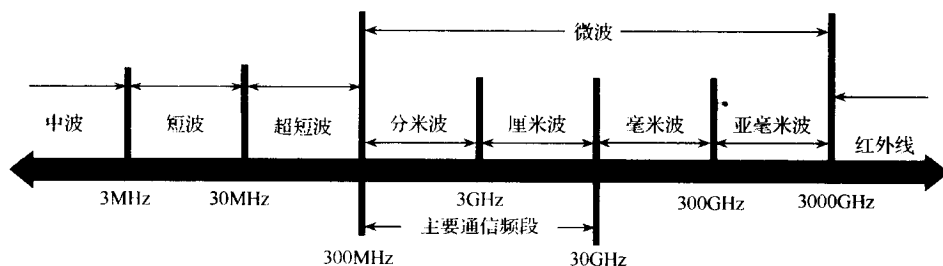


图 1-1 电磁波谱

1.1.2 微波介质陶瓷的产生背景和意义

自从 1939 年 R. D. Richtmyer 尝试将电介质材料用于微波技术,人们对微波介质材料的研究历史已有 60 多年了,但是它的迅速发展却是出现于 20 世纪 80 年代末期^[1~8]。它的发展推动力主要源于微波移动通信的发展需求。众所周知,20 世纪后期,信息处理技术与电子信息数字化技术获得了惊人的成就和发展,这两者的结合将通信系统推上了一个前所未有的高峰。通信的终极目的是要能“在任何时间、任何地点与任何人联系”。这一要求必然要将移动通信推上极重要的发展地位,从而促使通信机的可移动性、便携性、小型化和微型化。同时,为了扩大用户容量,就必须提高载波频率,这样就将移动通信推上了微波频段。为此需要开发一系列适合于微波范围内具有高性能,高可靠工作特性的电子材料与元器件^[9,10]。微波介质陶瓷正是在这一背景下迅速发展起来的适合这一要求的最佳电介质材料,它具有低微波损耗、高介电常数、频率温度系数小等特点。此外,与金属空腔谐振器相比,它还具有体积小、质量轻、温度稳定性好、价格便宜等优点。目前,微波介质陶瓷材料已广泛用于制作各种微波器件,如稳频振荡器、滤波器等各种介质谐振器以及介质基片、天线和片式电容器,能够满足现代微波通信、移动通信、卫星通信、广播电视、雷达、电子对抗、制导等技术对微波电路集成化、微型化、高可靠性和低成本的要求^[1~11]。

近年来,在高技术陶瓷领域,微波介质陶瓷材料已成为世界范围内的研究热点之一。从已经实用化和正在研发的材料体系看,中端材料(4~8G)的技术与工艺已相当成熟,而高端(>8G)和低端材料(0.8~4G),则无论材料类型还是工艺技术,均正处于发展之中。其中,低端材料主要用于民用移动通信系统,高端材料主要用于卫星直播等微波通信系统^[5]。随着卫星移动通信向高频方向的发展,高 Q 值材料将是微波介质陶瓷材料发展的一个重要趋势。与此同时,微波器件的小型化、片式化和集成化也是未来发展的方向和趋势。因此,作为主要元件之一,高频或微波用介质元件也需要实现轻量化和小型化。除了进一步提高陶瓷材料的性能之外,独石型结构是实现上述要求的一个重要途径。在独石型结构中,要求微波介质陶瓷材料能够在低于 900℃ 或更低的温度下烧结,以保证层间银或铜电极能与陶瓷层共同烧结(银的熔点 961℃,铜的熔点 1064℃)^[12~23]。然而,目前,高 Q 值微波材料主要集中于复合钙钛矿结构体系,例如 BMT、BZT、BMN、BZN 等,它们的 Q 值极高,一般大于 10 000,但它们的烧结却非常困难,即烧结温度要在 1500℃ 以上^[24~34]。这些材料用于制造多层结构(独石型)电容器时,对内置电极要求很高,一般用 Pt-Pd-Au 合金或高 Pd 电极,价格昂贵^[35,36]。为了减低成本,同时又要满足微波电路的高度集成化、小型化的要求,开发研制新型低烧高 Q 值微波介质材料已经成为国内外研发的热点^[37]。

微波介质陶瓷主要是用于制作微波介质谐振器,而目前的微波介质谐振器的主要应用市场在移动通信领域。根据美国英特尔公司估计,2002年亚洲手机的产量为3.5亿部,每部手机按使用2只谐振器计算,需要7亿只谐振器,这个数量还有增加的趋势,目前供不应求。另据统计,我国是移动通信用微波介质谐振器的最大市场。在中国,生产移动通信手机的工厂有摩托罗拉、爱立信、厦华、康佳、诺基亚、西门子等近50家企业,手机的年产量超过6000万部;另有厦新等公司生产2.4GHz的无绳电话等相关产品。微波介质谐振器、滤波器是此类整机产品的重要组成部分。预计每年我国对微波介质谐振器、滤波器的需求将超过两亿只,目前基本依赖进口,按每只价格0.5~0.9美元计算,国家将花去2亿美元以上的外汇(进口价),既花费大量外汇、又不利于自主技术进步。因此,研制拥有自主知识产权的微波介质陶瓷新材料,开发微波元件的结构设计、加工技术以及快速检测技术,促进我国微波介质陶瓷高技术产业的形成与发展,成为事关国家长远发展和国家安全的战略性、前沿性和前瞻性高技术问题。

本书以高Q值铌钽酸盐微波介质陶瓷为主要研究内容,通过XRD、SEM、EDS、TEM等手段,系统地研究了不同掺杂剂对铌钽酸盐陶瓷的低温烧结作用、烧结机理及其对微波介电性能的影响,详细探讨了不同晶位离子取代及两相复合对铌钽酸盐陶瓷性能改善机理,并成功开发出多种低温烧结及具有零温度系数高Q值微波介质瓷料,提出了微波频率下介电常数的计算参数及模型。书中所研究的材料低温烧结控制方法及材料改性的调控方法对今后开发新型低烧高性能微波介质陶瓷具有重要的实践指导意义和理论参考价值。

1.2 微波介质陶瓷材料的基本特征

评价微波介质陶瓷介电性能的主要参数和普通电介质材料一样,主要包括介电常数(ϵ_r),介质损耗($\tan\delta$)和谐振频率温度系数(τ_f)。但由于其使用频率是在微波频率下,因而具有一些特殊性。从电介质物理可知,所有时间常数较大的极化与损耗机制,对微波介质材料的介电性质是不会有贡献的。因此,就离子型晶体结构多晶材料的微波介质陶瓷而言,它们的 ϵ_r 主要是由电子位移极化和离子位移极化决定的,而电子位移极化所产生的 ϵ_e (它不随 ω 而变化)对 ϵ_r 的贡献很小,可以忽略不计。因此,微波下的介电特性主要由离子位移极化决定。根据晶体点阵振动的一维模型理论,在频率 ω 下由离子位移极化所决定的复介电常数 $\epsilon(\omega)$ 可用下式表示^[4,5]:

$$\epsilon(\omega) - \epsilon(\infty) = \frac{(ze)^2/mV\epsilon_0}{\omega_p^2 - \omega^2 - j\gamma\omega} = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (1-1)$$

而

$$m\omega_T^2 = \beta - \frac{(ze)^2}{3V\epsilon_0} \quad (1-2)$$

上述式中: ω_r —— 色散角频率;

V —— 单元晶胞的体积;

$m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ —— 离子的换算质量(m_1 和 m_2 分别为正、负离子的质量);

γ —— 衰减常数;

ω_T —— 点阵振动模向光学模的角频率;

$\epsilon(\infty)$ —— 由电子式极化所引起的介质常数(≈ 1);

ϵ_0 —— 在 ω 远比微波频率为低时的静介质常数;

z —— 离子价。

式(1-2)中右边第一项 β 是相邻离子间的力常数;第二项是由长程劳伦茨场所产生的力。

在离子晶体中,由于 ω_T 的值在 $10^{12} \sim 10^{13}$ Hz 的远红外区,故在一般的微波范围内 $\omega_T^2 \gg \omega^2$,从而可近似解得

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{(ze)^2 / mV\epsilon_0}{\omega_T^2} \quad (1-3)$$

上式说明在微波范围内,离子晶体的 $\epsilon'(\omega)$ 不会因频率而变化,即在微波下保持恒定,这不同于低频下介电常数与频率的关系,目前所发现的实际材料的性能已证实了这一点,所以微波介质陶瓷的介电常数主要取决于材料结构中的晶相和制备工艺,与使用频率基本无关。对于微波介质陶瓷,要想获得较高的 ϵ_r 值,从陶瓷工程学的角度看,除了从组成上考虑微观的晶相类型和组合外,在工艺上使晶粒生长充分,结构致密也是提高 ϵ_r 值的有效途径。

品质因数 Q 主要受介质损耗($\tan\delta_d$)、欧姆损耗($\tan\delta_c$)和辐射损耗($\tan\delta_a$)等三个因素影响,它们之间的关系如下:

$$Q^{-1} = \tan\delta_d + \tan\delta_c + \tan\delta_a \quad (1-4)$$

早在 1969 年, Hakki 曾研究了各种谐振模式的传输特点,认为材料的 Q 值主要由介质损耗决定。对于微波介质材料, $\tan\delta_c$ 与 $\tan\delta_a$ 可忽略, Q 约与 $\tan\delta_d$ 成反比关系,与 $\sqrt{\epsilon_r}$ 也成反比关系:

$$Q \approx Q_d = \lambda_0 / (\tan\delta_d \cdot \sqrt{\epsilon_r}) \approx \lambda_0 / \tan\delta_d \approx (\tan\delta_d)^{-1} \quad (1-5)$$

式中: Q —— 介质品质因数。

从上式可以看出,实测时可由 $\tan\delta_d$ 估测 Q 值。现在所有微波介质材料的 Q 值均取 $\tan\delta_d$ 的倒数。由于微波介质谐振腔要求 $\tan\delta_d$ 小于 10^{-4} 量级才有实用价值,所

以材料研究中如何提高 Q 值是一个重要课题。

在微波频段范围内,品质因数 Q 值与微波频率 f 有关:

$$Q = \frac{1}{\tan\delta} = \frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon''(\omega)} \approx \frac{\omega_T^2}{\gamma\omega} = \frac{\omega_T^2}{\gamma \cdot 2\pi f} \quad (1-6)$$

式中: $\epsilon'(\omega)$ ——有功介电常数;

$\epsilon''(\omega)$ ——无功介电常数;

ω_T ——材料固有角频率,单位为 rad/s;

γ ——材料衰减系数;

ω ——微波频率为 f 时的角频率,单位为 rad/s;

从式(1-6)可见, Q 与 γ 成反比,为了减小材料的 $\tan\delta$ 或增大 Q 值,必须使衰减常数 γ 尽可能小。在完整的晶体中, γ 取决于点阵振动的非谐和项;在多晶陶瓷中,晶粒间界、杂质和缺陷成为 γ 增大的主要原因。因此,在微波介质陶瓷的制造中必须尽可能使用高纯原料,并尽力控制工艺以制出杂质少、缺陷少且晶粒均匀分布的陶瓷。

此外,从式(1-6)可得

$$Qf = f/\tan\delta = \omega_T^2/2\pi \cdot \gamma = \text{const.} \quad (1-7)$$

这些结果在大多数微波介质陶瓷材料中都得到了较好的实验证实。即在微波范围内,微波介质陶瓷的 ϵ_r 和 Qf 乘积基本保持不变。由此也可见,对于同一材料,为了得到较高的 Q 值,在较低的微波频率下使用是更为有利的。此外,也可以看出,不同的测试频率有不同的 Q 值。因此,在比较同一系列材料的 Q 值时,必须换算成同一个频率才有可比性。

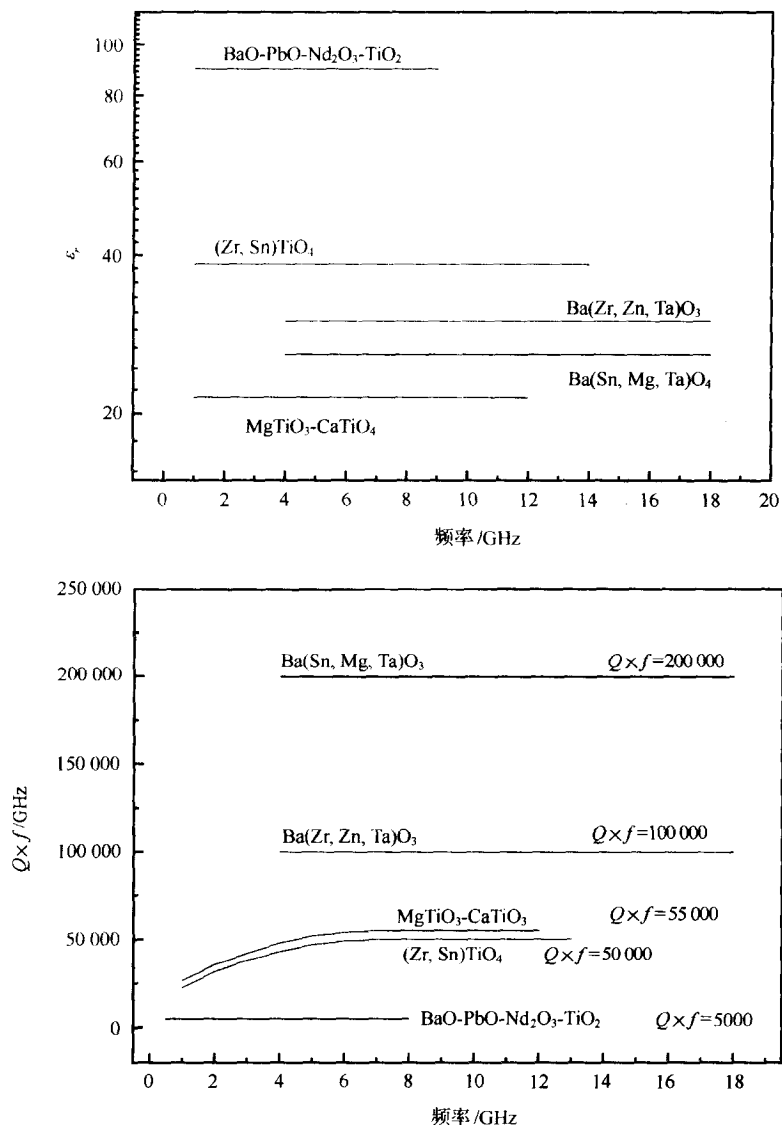
图 1-2 表示出了几种微波介质陶瓷的 ϵ_r 、 Q 与微波频率 f 的关系^[3]。

微波介质陶瓷介电特性的温度稳定性也极为重要。一般来说,温度升高,材料的 Q 值会下降,从而使器件的工作品质下降。如果在器件设计时;对所用陶瓷材料的 Q 值预选值较高,并且考虑器件一般在常温附近工作,温度变化不大,则 Q 值随温度的变化就不会对器件的工作造成大的影响。但是,微波器件的设计一般对所用材料的 ϵ_r 是不容许留有任何余量的,而 ϵ_r 的变化将严重影响其谐振频率,从而严重影响器件(如滤波器、振荡器)的选频特性。 ϵ_r 的温度特性一般用介电常数的温度系数 τ_ϵ 来表示为

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} \quad (1-8)$$

微波介质陶瓷的 τ_ϵ 要与陶瓷自身的热膨胀系数 α 相互匹配补偿,方可保证介质谐振器件谐振频率 f_0 的高度稳定性。 f_0 的温度系数 τ_f 在一定的条件下与 τ_ϵ 和 α 有如下关系:

$$\tau_f = \frac{1}{f} \frac{df_0}{dT} = - \left(\alpha + \frac{1}{2} \tau_\epsilon \right) \quad (1-9)$$

图 1-2 几种微波介质陶瓷材料 ϵ_r 和 $Q \times f$ 与 f 的关系

一般要求介质谐振器件的 $\tau_f = 0$, 而陶瓷的线热膨胀系数 α 为正, 其值在 $\alpha = (6 \sim 9) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 左右, 因此微波介质陶瓷材料的 τ_ϵ 应为负值, 其值应在 $\tau_\epsilon \approx 2\alpha$ 左右。为了满足高 ϵ_r 、高 Q , 同时又满足 $\tau_\epsilon = 2\alpha$, 给微波介质陶瓷的研制造成了很大的困难^[4,5]。

综上所述, 微波介质陶瓷材料除了要求必备的机械强度、化学稳定性等, 还要

求它具有不同于一般电子陶瓷的特殊性能,一般认为微波介质陶瓷要的三个主要性能指标应满足以下一些基本要求^[38~51]:

(1) 在微波频率下,相对介电常数 ϵ_r 要大,一般要大于 10。在介电常数为 ϵ_r 的介质中,电磁波的波长与 $1/\sqrt{\epsilon_r}$ 成正比,而在同样谐振频率 f_0 下,介质谐振器的形状与尺寸又取决于电磁波的波长,即

$$\lambda_{\text{介}} = \lambda_{\text{空}} / \sqrt{\epsilon_r} \quad (1-10)$$

式中: $\lambda_{\text{介}}$ —— 电磁波在介质中的波长;

$\lambda_{\text{空}}$ —— 电磁波在空气中的波长;

ϵ_r —— 介质材料的相对介电常数。

因此,在同样的谐振频率 f_0 下, ϵ_r 越大,介质谐振器的尺寸就越小,电磁能量也越集中于介质体内,受周围环境的影响也越小。这既有利于介质谐振器件的小型化,也有利于其高品质化,目前国际上实用化高介微波介质陶瓷的 ϵ_r 已超过 100。

(2) 在微波频率下,介质损耗 $\tan\delta$ 要小,或者品质因数 Q ($Q=1/\tan\delta$) 应很高,一般要求 $Q>1000$ 。目前,国际上也有人用 $Q \times f$ 值来代表这一参数,在微波范围内 $Q \times f$ 的乘积基本保持不变,它只与微波范围内的频率有关。高的品质因数 ($Q \times f$ 值) 可以保证优良的选频特性。

(3) 谐振频率温度系数 τ_f 应很小,一般要求 τ_f 范围在 $(-10 \sim +10) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。谐振频率温度系数 τ_f 主要由材料的线膨胀系数 (α_1) 和介电常数决定,三者有如下关系:

$$\tau_f = - \left(\alpha_1 + \frac{1}{2} \epsilon_r \right) \quad (1-11)$$

目前,国际上已实用化的微波介质陶瓷的 τ_f 都接近于零。

1.3 国内外研究现状及进展

1.3.1 微波介质陶瓷材料的发展历史

微波介质陶瓷是指应用于微波频段(主要是 UHF、SHF 频段)电路中作为介质材料并完成一种或多种功能的陶瓷。它不仅可以用作微波电路中的绝缘基片材料,也是制造微波介质滤波器和谐振器的关键材料。早在 1939 年, R. D. Richtmyer 就曾尝试将电介质材料应用于微波技术,并从理论上证明了电介质在微波电路中用作为介质谐振器的可能性。但当时的陶瓷介质尚未发展到能满足微波电路需求的程度。1960 年, A. Okaya 开始试用 TiO_2 单晶来制作小型化的微波介质谐振器,其 ϵ_r 较大, Q 值高,但其热稳定性(谐振频率温度系数)远不能满足要求^[4,7]。同期, Kakki 等人开发了评价材料性能参数的方法^[2,4]。1968 年, S. B. Cohn 等人又用

TiO₂ 陶瓷试作了微波滤波器,其 $\epsilon_r = 100$, $Q \gg 10\,000$,但也因 τ_f 过高而未实用化^[2,4]。

进入 20 世纪 70 年代,微波介质陶瓷的开发和研制受到了广泛的关注,其中日本和美国最早进行这项工作。美国最先研制出 BaO-TiO₂ 系陶瓷,使微波介质陶瓷材料达到了实用化阶段;日本在 80 年代也提出了 R-04C, R-09C 等不同类型材料的微波性能^[5,8]。此后,其他国家也相继开展了这方面研究。

近十多年来,由于微波技术设备向小型化与集成化,尤其是向民用产品的大产量、低价格方向的快速发展,使得微波介质陶瓷的研制工作在全世界范围内迅速发展。目前,日本在这一领域已处于领先地位,村田、松下、NGK 等公司都有其各具特色的微波介质材料体系^[5]。韩国、印度等其他亚洲国家也在积极进行广泛的研究,尤其近几年,韩国在这方面的研究已取得了显著成果。

我国对微波介质陶瓷的研究工作起步较晚,20 世纪 80 年代初才开始在微波介质陶瓷及谐振器、振荡器上开展研究,而且一般研究的体系属介电常数和品质因数偏低材料系统,其水平与规模同国外相比都存在着相当大的差距,主要是跟踪国外微波介质陶瓷的研究。20 世纪 90 年代,开始追踪国外的 BZT、BMT、BST、BLT 等体系,例如华南理工大学的 BMT-BZT 系材料,上海科技大学的 BST 系材料,799 厂和 999 厂的 Ba₂Ti₉O₂₀ 材料,天津大学与电子科技大学的 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 材料,中国科学院硅酸盐研究所及西安交通大学的 BiNbO₃ 系材料,浙江大学的钨青铜新体系及改性铅基复合钙钛矿体系等。90 年代后期,原电子部和国家科委加强了对微波介质陶瓷材料的研究工作的投入,已把微波介质陶瓷的研制列入“八五”、“九五”攻关的重要课题,例如上海大学胡昂等研制的 9500 系列高 Q 值微波介质陶瓷已通过“863”项目验收,其成果已被航天部采用。目前,国家已提出 2005 年电子基础产品发展规划设想,预计微波介质器件新增产量 5000 万只,拟投资 2 亿元,并且把高频器件(表面波器件和微波介质器件)作为重点发展目标之一,希望在该领域缩小与发达国家的差距^[37]。而且,近两年微波介质陶瓷已经分别被列为国家“863”和“973”及国家自然科学基金重大项目中,可见开发研制拥有自主知识产权的微波介质陶瓷新材料及新型微波元器件对于提高我国电子信息领域国际竞争能力具有重要的战略意义。

1.3.2 微波介质陶瓷材料的研究现状

迄今为止,已经研究过且在微波电路中已实用的微波介质陶瓷材料已很多,表 1-1 列出了部分典型材料及其介电性能^[4]。

微波介质陶瓷材料可以按其组成系统、介质特性及应用领域加以分类。目前普遍采用的分类是按其 ϵ_r 的大小来分类^[6,9]。

按陶瓷材料的 ϵ_r 大小,可将其分为三类:

(1) 低 ϵ_r 高 Q 值材料。

其主要是具有复合钙钛矿结构的 $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 系列材料,这类材料在很高的微波频率下具有极低的介质损耗,其中 B' 可以是 Mg、Ni、Co、Mn、Zn、Ca 等, B'' 为 Ta 或 Nb,典型材料是 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT)、 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT) 及 $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 及它们之间的复合系统微波介质陶瓷材料^[4,7,25~34]。其 $\epsilon_r = 25 \sim 30$, $Q = (1 \sim 3) \times 10^4$ (在 $f > 10\text{GHz}$), $\tau_f \approx 0$ 。例如, R. Ratheesh 等制备的 BMT 陶瓷,在 13GHz,其 Q 值达到 25 000,而 Mitsuru Furuya 研究了 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ - $A(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ ($A = Ba, Sr, Ca$) 复合陶瓷,其 Q 值在 10GHz 达到的最大值为 40 000。H. Takahashih 等研究了 $Ba(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ - $BaTiO_3$ 复合材料体系,其 $Q \times f$ 值为 107 000GHz。此外,最近的研究表明, $ZnNb_2O_6$ 和 $MgNb_2O_6$ 陶瓷在微波频率下也具有非常高的 Q 值^[52~54],韩国 Hyo-Jong Lee 等采用固相法合成的 $ZnNb_2O_6$ 和 $MgNb_2O_6$,在 10GHz 下,其 $Q \times f$ 值分别为 83 700GHz 和 93 800GHz,烧结温度分别为 1150℃ 和 1300℃,这两种陶瓷极有可能成为低烧高 Q 值材料。此外, $ZnTa_2O_6$ 和 $MgTa_2O_6$ 也具有较高的 Q 值,分别为 6520 和 5960^[53,55]。高 Q 值材料主要用于 $f \geq 10\text{GHz}$ 的卫星直播等微波通信机中作为介质谐振器件。这一系列材料虽然具有优异的微波性能,但是材料的烧成有一定的困难,烧成温度较高。近年许多研究者采用微量添加物或者采用化学工艺合成粉体的方法,降低其烧结温度。Shingo Katayama 等采用化学法合成 BMT 粉体,1400℃ 烧结的陶瓷,其密度可达理论密度的 94%~98%^[56]。Olivier Renoult 等采用溶胶-凝胶工艺合成 BMT 粉末,最终陶瓷的烧结温度也为 1400℃^[57]。而 Kazuyuki Kakegwa 等用化学共沉淀法合成 BMT,烧结温度仅为 1300℃^[58]。可见,高 Q 值材料的低烧将是微波介质陶瓷材料发展的一个重要趋势。

(2) 中等 ϵ_r 和 Q 值材料。

其主要是以 $BaTi_4O_9$ ^[1,59], $Ba_2Ti_9O_{20}$ ^[59~62] 和 $(Zr, Sn)TiO_4$ ^[63~65] 等为基的微波介质材料。其 $\epsilon_r \approx 40$, $Q = (6 \sim 8) \times 10^3$ (在 f 为 3~4 GHz 时), $\tau_f \approx 0$ 。它们主要用于微波军用雷达及微波通信中作为介质谐振器件。

BaO - TiO_2 体系中含有多种化合物,其中具有优异微波介电性能的主要有 $BaTi_4O_9$ 和 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 。 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 具有比 $BaTi_4O_9$ 更好的介电性能,目前已被用作制造微波介质谐振器材料,并得到了广泛的应用。

$Ba_2Ti_9O_{20}$ 和 $BaTi_4O_9$ 系微波陶瓷在 20 世纪 70 年代和 80 年代初曾被广泛研究,但在过去十几年中又曾经被忽视,尤其是 $BaTi_4O_9$ 系。主要原因是该系统 Q 值低且无法控制, τ_f 又不易调整,最近,由于 BaO - TiO_2 体系微波陶瓷体系简单、价格便宜等因素又重新得到重视。其新配方性能好,通过 BT_4/B_2T_9 比例的变动,该体系在整个微波频段范围内都可应用。于是,人们又开始注意用于蜂窝式移动通信系统滤波器的钛酸钡盐新一代材料的发展。