

$\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷微波介电性能研究

刘庆林, 唐 斌, 李 皓, 张树人

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘 要:采用传统固相法制备 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35$) 微波陶瓷。研究了 Sn 取代 Ti 对 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 微波介质陶瓷的物相结构与介电性能的影响。XRD 研究表明, $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷主晶相为 $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$, 有极少杂相 $\text{Zn}_{0.17}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.33}\text{O}_2$ 存在; 随着 Sn 含量的增加, 陶瓷晶格常数增大, 晶胞体积变大, 陶瓷密度增大; 电子扫描显微镜(SEM)显示随着 Sn 含量增加陶瓷结构致密; 相对介电常数 ϵ_r 逐渐变小, 温度系数 τ_f 逐渐变小, $Q \times f$ 值逐渐增大; 当 Sn 含量为 0.35 时, 烧结温度为 1 080 °C, $\epsilon_r=30.5$, $Q \times f=46\,973\text{ GHz}$, $\tau_f=-45.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关键词: SnO_2 取代; $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷; 微结构; 介电性能; $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$

中图分类号: TN04 **文献标识码:** A

Study on Microwave Dielectric Properties of $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ Ceramics

LIU Qinglin, TANG Bin, LI Hao, ZHANG Shuren

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35$) microwave ceramics were prepared by traditional solid-state reaction method. The influences of Sn substituted for Ti on the phase constitution crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics were also discussed. The XRD patterns revealed the main phase of $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ and little substitution content of $\text{Zn}_{0.17}\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.33}\text{O}_2$. With further substitution of Sn, the lattice constant, volume and density of the ceramics increased, the ceramics structure also became tight showed by SEM. Tremendous improvement of $Q \times f$ value while a declining trend of ϵ_r and τ_f were obtained with increasing x value. Appropriate substitution value ($x=0.35$) would conduct excellent microwave dielectric properties ($\epsilon_r=30.5$, $Q \times f=46\,973\text{ GHz}$, $\tau_f=-45.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) sintered at 1 080 °C.

Key words: SnO_2 substitution; $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics; microstructure; dielectric properties; $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$

0 引言

随着电子信息技术的发展,特别是在移动通信与卫星通信领域的发展,高频温度稳定性微波介质陶瓷被广泛使用。近一个世纪,微波介质陶瓷作为制造微波介质滤波器、谐振器的关键材料受到人们的重视^[1]。与传统金属腔体滤波器相比,介质腔体滤波器具有低成本和高可靠性的优点,更适用于制造各类微波元器件^[2]。 AB_2O_6 ($A=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}; B=\text{Nb}, \text{Ta}$) 化合物因其优异的性能而备受关注^[3]。 ZnNb_2O_6 具有高品质因数 ($Q \times f=83\,700\text{ GHz}$), 但相对介电常数小 ($\epsilon_r=25$), 频率温度系数大 ($\tau_f=-56 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。而 TiO_2 有较

高的 ϵ_r ($\epsilon_r=100$) 和正 τ_f ($\tau_f=400 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[1]。Kim 等^[4]将 TiO_2 - ZnNb_2O_6 复合, 制备出 $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ 微波介质陶瓷, 其 $\epsilon_r=34.3$, $Q \times f=43\,500\text{ GHz}$, $\tau_f=-52 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。Liao 等^[5]通过取代 Nb, 制备出 $\text{ZnTi}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_8$ ($x=0.05$), $\epsilon_r=34.05$, $Q \times f=40\,000\text{ GHz}$, $\tau_f=-66.07 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。Zheng 等^[6]取代 Zn, 制备出 $(\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3})\text{TiNb}_2\text{O}_8$ ($x=0.3$), $\epsilon_r=35.93$, $Q \times f=35\,125\text{ GHz}$, $\tau_f=0$ 。Liao 等^[7]通过取代 Ti, 制备出 $\text{Zn}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ ($x=0.20$), $\epsilon_r=30.88$, $Q \times f=43\,500\text{ GHz}$, $\tau_f=-54.32 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。但未见将二者同时取代的文献报道。

收稿日期: 2014-05-29

基金项目: 总装十二五预研基金资助项目 (51312050401)

作者简介: 刘庆林(1989-), 男, 四川广安人, 硕士生, 主要从事铌钛微波介质陶瓷的研究。E-mail: lql597@126.com。唐斌(1981-), 男, 贵州遵义人, 副教授, 博士, 主要从事功能陶瓷材料及器件的研究。E-mail: tangbin@uestc.edu.cn。

本实验以 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 为研究对象,通过添加 Sn^{4+} 部分取代 Ti^{4+} 。研究了 Sn 取代量分别为 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35 时,对陶瓷物相组成、微观结构及介电性能的影响。

1 实验

1.1 试样制备

本实验以 ZnO , Nb_2O_5 , TiO_2 , Co_2O_3 , SnO_2 (纯度 $\geq 99.9\%$) 分析纯为原料,采用传统固相法制备,按 $0.7\text{ZnO}-0.15\text{Co}_2\text{O}_3-y\text{SnO}_2-(1-y)\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($y=0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35$) 化学式配料,以去离子水为助磨剂,氧化铝球磨 6 h 后烘干过筛,在 950°C 预烧 3 h,将预烧合成的粉体二次球磨 4 h,加入 5% 的聚乙烯醇(PVA)造粒,在 20 MPa 压力下压制直径为 $\varnothing 14.5\text{ mm}$ 、厚 5~6 mm 的试样,在 1080°C 烧结 4 h。分析测试其介电性能及物相组成。

1.2 性能测试分析

利用阿基米德原理测试陶瓷的密度。采用 X 线衍射(XRD)仪对烧结后所得陶瓷样品进行物相分析,并利用与之配套的 X'pert Highscore 软件分析样品的物相组成。用 FEI Inspect F 型电子扫描显微镜(SEM)观察陶瓷样品的微观形貌。采用 HP83752A 矢量网络分析仪结合电子科大微波中心自制夹具测量其微波介电性能(Hakki-Coleman 法),谐振模式为 TE₀₁₁,测量范围为 1~8 GHz。

2 结果与讨论

2.1 样品物相分析

实验室分别制备 $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ 与 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35})\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷,将两者的 XRD 图谱进行对比如图 1 所示。由图可知, $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35})\text{Nb}_2\text{O}_8$ 的主晶相为 $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$,由此表明离子取代后能形成连续固溶体。其原因是离子半径接近, Co^{3+} ($r_{\text{Co}^{3+}}=0.745$) 可取代进入 Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}^{2+}}=$

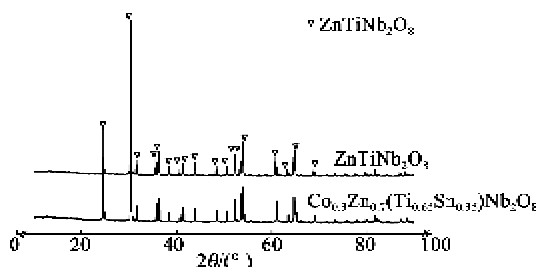


图1 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35})\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷与 $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ 陶瓷 XRD 对比图

0.74) 的位置, Sn^{4+} ($r_{\text{Sn}^{4+}}=0.069$) 可进入 Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}}=0.061$) 的位置。

图 2 为不同 x 值 ($x=0.1\sim 0.35$) 制备而成的 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷在 1080°C 下烧结保温 4 h 所对应陶瓷的 XRD 图。由图可知,该系列陶瓷主晶相为锰钽矿结构的 $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$,不同比例样品均存在极少量的杂相。

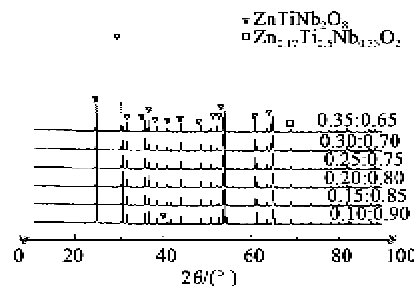


图2 1080°C 烧成 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷 XRD 图

根据图 2 中衍射峰的位置,由布喇格方程根据最小二乘法计算出不同 x 值对应锰钽矿结构 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ ($x=0.1\sim 0.35$) 陶瓷晶格参数,其结果规律如图 3 所示。由图可知, a, b, c 都随着取代量 x 的增大而增大。其主要原因是 Sn^{4+} 取代 Ti^{4+} 位进入晶格,且 Sn^{4+} 半径大于 Ti^{4+} 半径。同时进一步证明形成了连续固溶体。

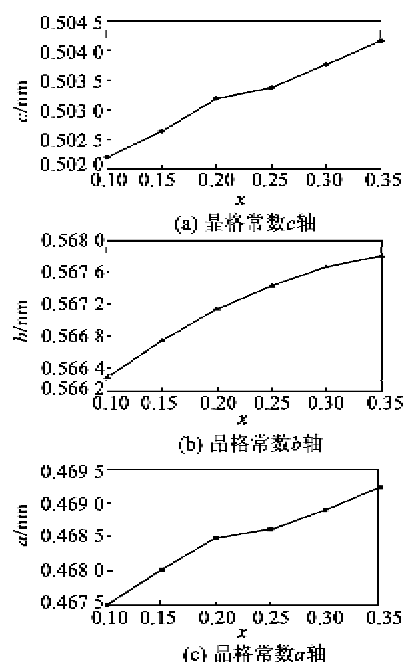


图3 1080°C 烧成 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷晶胞参数

图 4 为不同取代量对应陶瓷晶胞体积变化曲

线。由图可看出,陶瓷晶胞体积随着取代量增加而递增,说明大半径 Sn^{4+} 取代 Ti^{4+} 导致氧八面体发生畸变,体积变大。陶瓷越致密,密度越增大,其性能逐渐优异。

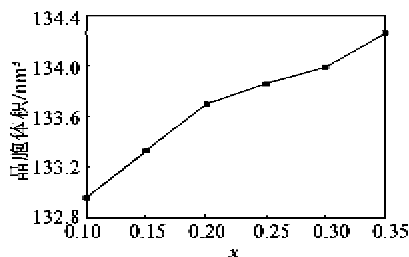


图4 1 080 °C 烧成 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷晶胞体积

2.2 微波介电性能

不同 x 值的 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 微波陶瓷的密度与 ϵ_r 变化规律如图 5 所示。由图可看出,随着 Sn^{4+} 含量的增加,陶瓷的密度逐渐增大,陶瓷的 ϵ_r 逐渐降低。当 $x=0.35$ 时,陶瓷在 1 080 °C 烧结密度致密。其原因是 Sn^{4+} 取代 Ti^{4+} 位,使晶胞体积变大,使 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 锰钽矿结构堆积更紧密,因而陶瓷样品更致密,其品质因数增加。

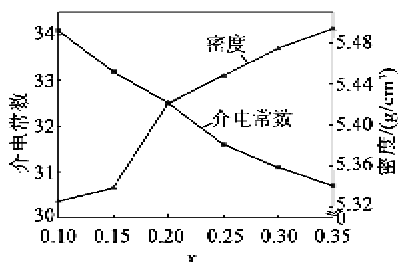


图5 1 080 °C 烧成 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷密度与 ϵ_r 变化规律

由图 5 还可知, $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷的 ϵ_r 随着 Sn^{4+} 含量的增加而降低。 ϵ_r 与离子极化率有关,锰钽矿 $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ 晶体结构为氧八面体层状密堆积结构,因此在微波频率下对介电常数产生贡献的是电子-离子耦合极化作用^[8-9]。因为 Ti^{4+} 半径小于 Sn^{4+} 半径,且 Sn^{4+} 与 O^{2-} 的结合能力弱于 Ti^{4+} 与 O^{2-} 的结合能力^[1]。使在外场的作用下 Sn^{4+} 在氧八面体中的可移动空间减小,导致阴、阳离子构成的内电场减弱,耦合极化作用减弱,因此极化率减小,由固体介电常数公式可得

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi \sum_{i=1}^n n_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^n n_i \alpha_i} \quad (1)$$

式中: n_i 为单位体积中各原子的数目; α_i 为其极化率。极化率减小,介电常数减小;由于随着 Sn 含量的增加,杂相 $\text{Zn}_{3.17}\text{Ti}_{3.5}\text{Nb}_{0.33}\text{O}_8$ 含量减少,杂相具备高介电常数,从而使陶瓷介电常数降低。

不同 x 值的 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 微波陶瓷的 $Q \times f$ 值及 τ_f 变化规律如图 6 所示。

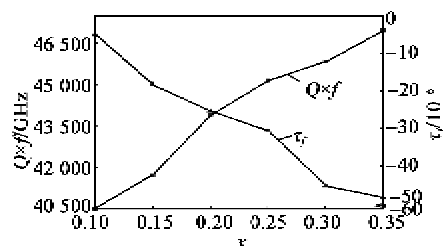


图6 1 080 °C 烧成 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷 $Q \times f$ 与 τ_f 变化规律

由图 6 可看出,随着 Sn^{4+} 含量的增加,陶瓷的 $Q \times f$ 逐渐增大而 τ_f 逐渐变小,其原因是:

1) $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷结构为阳离子与氧形成的氧八面体在 x, y 轴以共顶,在 z 轴以共棱连接形成层状结构^[10]。随着 Sn^{4+} 含量的增加, Sn^{4+} 所形成氧八面体畸变。 B 位缺陷的六方层状密堆积结构中的氧八面体厚度的改变对 τ_f 有一定影响^[3-9],由于 Sn^{4+} 半径大于 Ti^{4+} 半径,使 Sn^{4+} 所形成氧八面体结构厚度发生变化。

2) 因为 Sn^{4+} 含量的增加,晶胞体积增大,陶瓷密度逐渐增加,致密度加大,通过 XRD 看出陶瓷第二相逐渐减少,因此 $Q \times f$ 逐渐增大。

3) 因为 Sn^{4+} 半径大,导致其 B 位氧八面体离子极化率降低, $\text{Sn}-\text{O}$ 离子键强度降低,增加了晶格振动恢复所需热能^[7],因此陶瓷的温度系数向负方向逐渐变小。

图 7 为不同 x 值的 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 微波陶瓷的 SEM 形貌。由图可知,陶瓷晶粒存在大、小两种,且为颗粒状。取代量较少时,晶粒较大,分布规则整齐,但晶粒间结合不紧密,降低了陶瓷致密度;随着 Sn^{4+} 含量的增加,陶瓷的微观结构变致密,粒界变得更清晰;晶粒粒径减小,晶粒尺寸均匀,因此介电常数降低;晶粒间结合越来越紧密,大晶粒减小,小晶粒长大,缝隙减少,陶瓷密度增加,因此,陶瓷的品质因数变大。SEM 图谱显示其

致密度变化与密度测量结果相稳合。

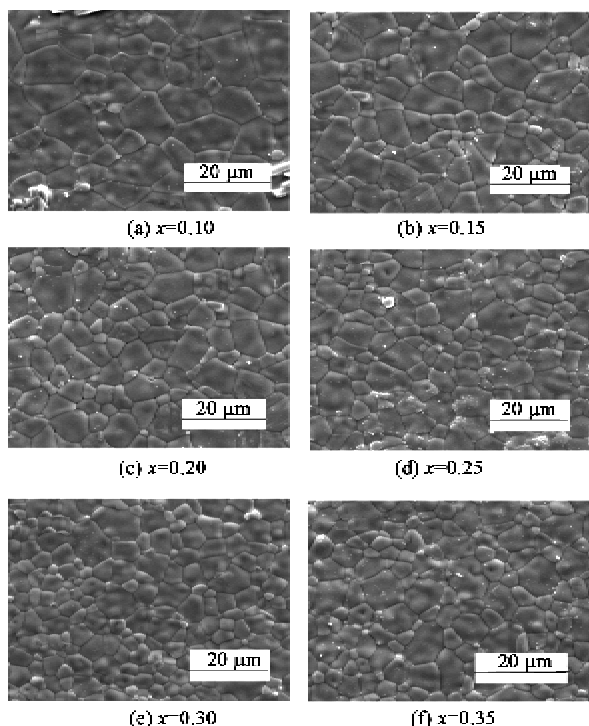


图7 1080 °C烧成 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷微观形貌

3 结论

通过对 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 微波介质陶瓷的物相成分、微观形貌及介电性能等的研究可得结论:

1) 由固相反应法制备合成的 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 复合体系微波陶瓷主晶相为六方晶系锰钽矿结构, 锰钽矿为铌铁矿的一种无序结构^[10]。氧八面体在 x, y 轴以共顶, 在 z 轴以共棱连接形成层状结构; 存在极少第二相。当 $x=0.35$ 时, 陶瓷晶粒大小约为 $10\text{ }\mu\text{m}$; 随着 x 增大, 陶瓷密度增大, 陶瓷晶界清晰, 晶格常数 a, b, c 增大, 晶胞体积增大。

2) 随着 x 值增大, $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 陶瓷密度, 品质因数逐渐增大; 谐振温度系数及介电常数逐渐减小。

3) 在 $x=0.35$ 时, 陶瓷具备优良微波介电性能, $\epsilon_r=30.5$, $Q \times f=46\ 973\text{ GHz}$, $\tau_f=-45.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ 体系具备优良的介电特性。

参考文献:

- [1] 王焕平, 张启龙, 杨辉, 等. SnO_2 掺杂 $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 微波介质陶瓷[J]. 电子元件与材料, 2004, 7(4): 4-6.
WANG Huanping, ZHANG Qilong, YANG Hui, et al. Study on $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ microwave dielectric ceramics doped with SnO_2 [J]. Electronic Components & Materials, 2004, 7(4): 4-6.
- [2] 刘林, 方有维, 邓新峰, 等. $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x=0.8\sim0.95$) 陶瓷的显微结构及微波介电性能研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(3): 281-284.
LIU Lin, FANG Youwei, DENG Xinfeng, et al. Crystal structures and microwave dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($x=0.8\sim0.95$) ceramics [J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(3): 281-284.
- [3] PARK J H, CHOI Y J, NAHM S, et al. Crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{ZnTi}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_8$ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 21(3): 6809-6912.
- [4] KIM D W, KIM D Y, HONG K S. Phase relations and microwave dielectric properties of $\text{ZrNb}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ [J]. Mater Res, 2000, 15(6): 1331-1335.
- [5] LIAO Qingwei, LI Lingxia, ZHANG Ping, et al. Correlation of crystal structure and microwave dielectric properties for $\text{ZnTi}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_8$ ceramics [J]. Solid State Sciences, 2011, 13(5): 1201-1204.
- [6] HUAN Zhengli, SUN Qingchi, MA Weibing, et al. Crystal structure and microwave dielectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{TiNb}_2\text{O}_8$ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 2(25): 630-635.
- [7] LIAO Qingwei, LI Lingxia. Correlation of crystal structure and microwave dielectric properties for $\text{Zn}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics [J]. Materials Science and Engineering, 2011, 1(15): 41-44.
- [8] NENASHEVA E, KARTENKO N. High dielectric constant microwave ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(15): 2697-2701.
- [9] 吕文中, 王红玲. 高 ϵ_r 微波介质陶瓷的结构、介电性质及其研究进展 [J]. 功能材料, 2000, 31(6): 572-576.
LV Wenzhong, WANG Hongling. Research progress on structure and dielectric properties of high ϵ_r microwave dielectric ceramics [J]. Journal of Functional Materials, 2000, 31(6): 572-576.
- [10] 廖肇玮. 超低损耗 $\text{AB}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_8$ 型微波介质陶瓷结构与性能的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2012.