

# 钛酸锆固溶体微波介电瓷的制备与性能

## Preparation and Properties of Zirconium Titanate Microwave Dielectrics

张淑霞, 李建保, 曹 俊, 翟华璋, 张 波

(清华大学材料科学与工程系 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

ZHANG Shu-xia, LI Jian-bao, CAO Jun, ZHAI Hua-zhang, ZHANG Bo

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing,

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**摘要:** 用共沉淀的方法制备了一系列  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ) 纳米粉, XRD 物相分析为  $ZrTiO_4$  固溶体, TEM 观察粒子粒径为  $20 \sim 30$  nm。通过制陶实验对该系列固溶体的烧结特性、形貌及介电性能进行了研究。结果表明,  $TiO_2$  含量影响固溶体的最佳烧结温度, 在相同的烧结温度下,  $TiO_2$  含量越高, 瓷体的相对密度越低, 晶粒越大。该材料有很好的频率、温度稳定性, 其介电性能与组成和瓷体的相对密度有关。介电常数和品质因数随瓷体相对密度增大而增大。当材料的相对密度高于 90% 时, 随着  $TiO_2$  含量增加, 其介电常数增大, 而品质因数降低。

**关键词:** 固溶体; 制备; 介电性能

中图分类号: O611.4; TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 01-0029-03

**Abstract:** A series of  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ) nanometer powders were prepared by means of co-precipitation. XRD proved that the powders were of  $ZrTiO_4$  solid solutions. The average size of the powders was around  $20 \sim 30$  nm. The relative densities, structures and dielectric properties of sintered bodies were also investigated. The results indicated that the increase of  $TiO_2$  content leads to larger grain size and higher optimum sintering temperature.  $ZrTiO_4$  ceramics have good stabilities to frequency and temperature. The composition and the relative density affect the dielectric properties of sintered bodies. As the relative densities increase, both the dielectric constants and the quality factors increase. When the relative densities are greater than 90% theoretical, with the increase of  $TiO_2$  content, the dielectric constant increase, while the quality factor decrease.

**Key words:** solid solution; preparation; dielectric properties

通讯技术的迅猛发展使微波通讯成为一种极为重要的通讯手段。微波技术的发展要求微波电路小型化、集成化, 这就促进了微波介质瓷的发展。对于微波介质瓷, 除要求介电常数  $\epsilon$  较高外, 介电常数温度系数  $TK\epsilon$  要接近零, 且在 GHz 频率范围内的品质因数  $Q$  要高, 介电损耗  $\tan\delta$  要小 ( $\tan\delta = 1/Q$ )。 $ZrTiO_4$  材料具有极低的介电损耗、较高的介电常数和品质因数以及良好的频率、温度稳定性<sup>[1]</sup>, 在微波介质陶瓷领域中越来越受到重视。一方面是  $ZrTiO_4$  的基础研究, 包括  $ZrTiO_4$  的有序-无序相变、晶格类型等<sup>[2-5]</sup>; 另一方面, 通过掺杂引入碱土、稀土元素, 研究掺杂对  $ZrTiO_4$  晶体结构及介电性能影响<sup>[6-8]</sup>。但在  $ZrO_2$ - $TiO_2$  二元体系中, 有关  $ZrTiO_4$  固溶体存在的范围及其组成与性能的关系未见文献报道。

本工作采用共沉淀方法合成了一系列  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ) 纳米粉体, 对  $ZrTiO_4$  固溶体存在的范

围及组成对烧结性能和介电性能的影响进行了研究。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂和仪器

$Ti(SO_4)_2$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3 \cdot H_2O$  等均国产分析纯试剂, 实验用水为去离子水。D/MaX-IIIB X 射线衍射仪 (XRD); JEM-200CX 透射电子显微镜 (TEM); JSM-6310F 扫描电子显微镜 (SEM); HP 4192A 频谱测试仪; HP 4291B 阻抗分析仪。

### 1.2 $Zr_xTi_{1-x}O_4$ 纳米粉的合成

按照  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ( $x = 0.60, 0.55, 0.50, 0.45, 0.40$ ) 的配比, 以  $Ti(SO_4)_2$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  为原料, 分别配制  $0.5$  mol/L 水溶液, 两溶液混合均匀后, 缓慢滴加到  $pH = 9$  的基液中, 搅拌, 用稀  $HCl$  和  $NH_3 \cdot H_2O$  调  $pH$  值, 滴定过程中保持基液的  $pH$  值不变。滴

加完毕后继续搅拌 2h, 过滤, 水洗, 醇洗, 80 °C 干燥, 800 °C 煅烧后可制得一系列纳米粉。

### 1.3 $Zr_xTi_{1-x}O_4$ 纳米粉的烧结

将上述合成的一系列纳米粉在 100MPa 下干压成直径为 10mm, 厚度为 2~3mm 的坯体, 分别在 1400, 1450, 1500, 1550, 1600 °C 空气气氛中烧结 4h。

### 1.4 性能测试

用 XRD 分析粉体及烧结体的物相组成; 用 TEM, SEM 观察粉体及烧结体的形貌; 用频谱测试仪和阻抗分析仪测定烧结体的介电性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米粉的形貌及物相分析

制备的一系列粉体经 80 °C 干燥后为无定形的白色粉末, 800 °C 煅烧后, XRD 谱图与纯相  $ZrTiO_4$  是完全一致的, 如图 1 所示。由图 1 可见, 所合成的纳米粉都能形成  $ZrTiO_4$  固溶体。从图 1 还可以看出, 随着  $TiO_2$  含量的增加, 最强峰峰位向较大的  $2\theta$  角有所偏移。TEM 观察煅烧后粉体的形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出粉体几乎无团聚, 粒子为球形且粒径分布均匀, 平均粒径为 20~30nm。

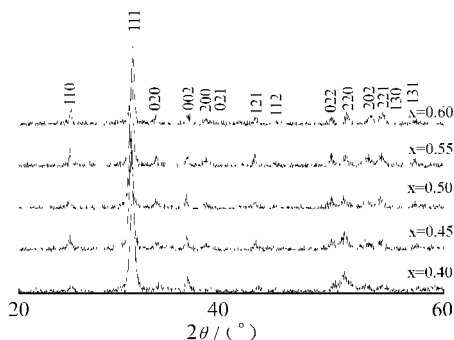


图 1  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  纳米粉的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  powders

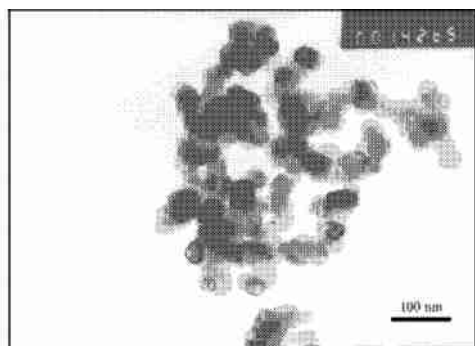


图 2  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  纳米粉的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photo of  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  powders ( $x = 0.50$ )

### 2.2 瓷体的形貌及致密化分析

坯体烧结后, 除  $x = 0.60$  的样品在各个烧结温度下都能形成收缩率较大、致密度较高的瓷体外, 其它样品在 1400 °C 烧结后均得到收缩较小、表面翘曲、没有光泽、吸水的白色瓷体, 烧结温度升高后, 收缩率增大。随着  $TiO_2$  含量的增加, 较致密瓷体的颜色由淡黄色加深到黄褐色。

用排水法测定瓷体的密度并计算相对密度, 相对密度随烧结温度的变化如图 3 所示。从图中可以看出,  $x = 0.40 \sim 0.55$  时, 对于相同成分的样品, 烧结温度增加, 相对密度增加, 但  $x = 0.60$  时, 1450 °C 相对密度达到最大值后, 随着烧结温度升高, 相对密度却缓慢降低。从图中还可以看出, 在相同的烧结温度下, 不同成分瓷体的相对密度随  $TiO_2$  含量的增加而降低。

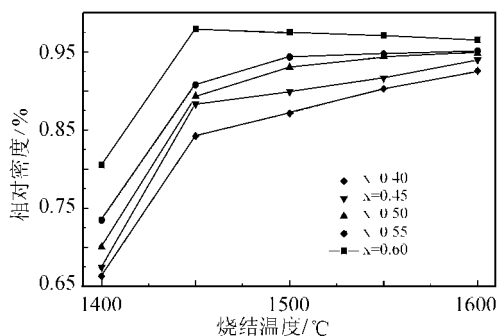


图 3  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  瓷体的相对密度与烧结温度关系图

Fig. 3 Relative density of  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ceramics as a function of sintering temperature

对于难以形成高致密度的体系来说, 传质机理主要为气相传质和表面扩散。气相传质通过蒸发-凝聚过程来实现, 其进行程度决定于烧结物质的蒸气压。由于无机氧化物的蒸气压较低, 只有在接近其熔点时, 气相传质才是主要的传质方式。在  $ZrO_2-TiO_2$  体系中, 由于  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  低的挥发性<sup>[9]</sup>, 烧结时传质方式主要是表面扩散。 $TiO_2$  能提高材料的表面扩散系数, 抑制致密化, 使材料的相对密度降低<sup>[10]</sup>。因此, 在相同的烧结温度下,  $TiO_2$  含量越高, 材料越不易烧结, 其相对密度越低, 晶粒越易长大。

SEM 观察致密度较高瓷体的自然表面, 发现形成了多面体晶粒密堆结构, 晶粒间有明显的晶界, 无明显的气孔和第二相析出物。烧结温度提高, 晶粒明显增大, 表明随着烧结温度的提高, 晶粒生长速率加快。如上所述,  $TiO_2$  能抑制材料致密化, 使晶粒长大。因此, 在相同的烧结温度下, 不同成分瓷体的晶粒尺寸随着  $TiO_2$  含量增加而增大。典型 SEM 照片见图 4。

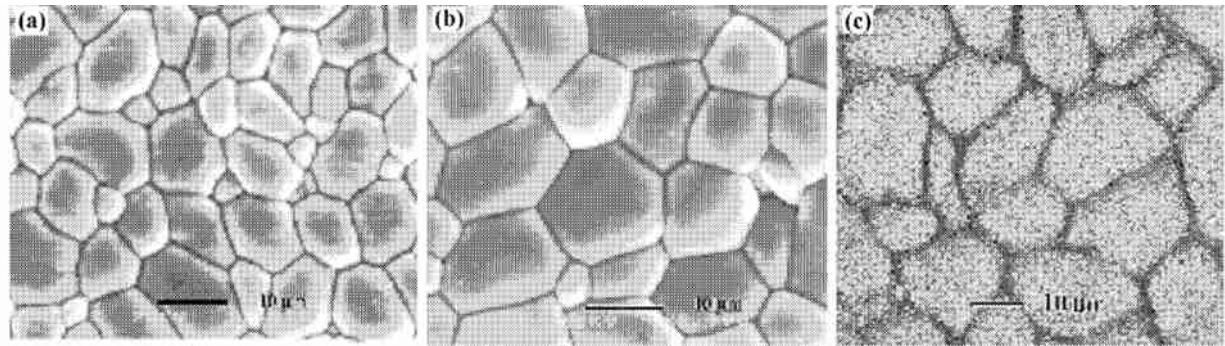


图 4  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  瓷体的 SEM 照片 (a)  $x = 0.60$ ; (b)  $x = 0.50$ ; (c)  $x = 0.40$   
Fig. 4 SEM micrographs of  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ceramics sintered at 1600 /4 h

2.3 瓷体的介电性能

致密瓷体表面涂银电极后, 测定其介电性能。在 1MHz ~ 1.8GHz 范围内, 该材料的介电常数和介电损耗随频率的增加基本不变, 具有很好的频率稳定性。在 1MHz 下, 30 ~ 130 范围内测定了该材料的介温曲线, 介温曲线近似一条直线, 表明材料的介电常数和介电损耗随温度的升高基本不变, 具有良好的温度稳定性。

在固定频率下, 成分相同的材料的介电性能随烧结温度的变化规律与其相对密度随烧结温度的变化规律是一致的, 相对密度越低, 相应介电性能越差, 表明材料的致密度对其介电性能影响较大。图 5、图 6 分

电性能的影响占主导作用, 图 5 中样品 1600 烧结后, 介电常数异常变化正是由于这个原因。

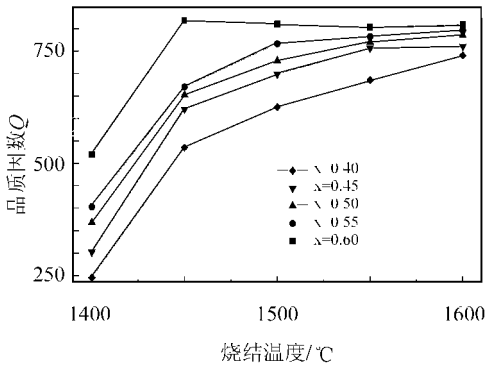


图 6  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  瓷体的品质因数与烧结温度的关系  
Fig. 6 Quality factor (  $Q$  ) of  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ceramics as a function of sintering temperature ( at 1.8GHz )

图 7 为 1.8GHz 下材料的介电常数和品质因数组成变化关系, 可以看出随着  $TiO_2$  含量增加, 介电常数增加, 而品质因数降低, 这是由于  $TiO_2$  具有较高的介电常数和较低的品质因数。

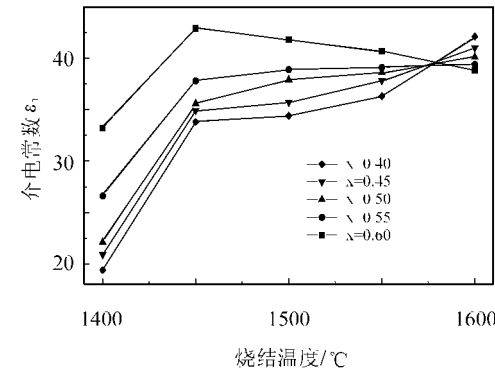


图 5  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  瓷体的介电常数与烧结温度的关系  
Fig. 5 Dielectric constant (  $\epsilon_r$  ) of  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ceramics as a function of sintering temperature ( at 1.8GHz )

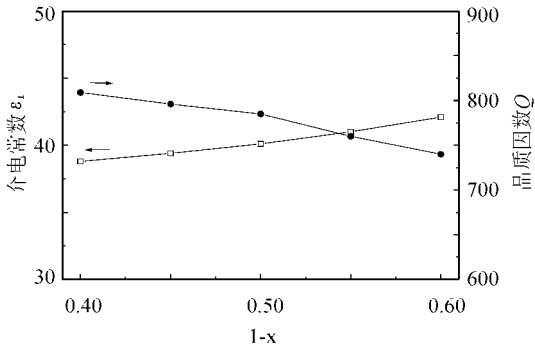


图 7  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  瓷体的微波介电性能随  $1-x$  变化关系图  
Fig. 7 Microwave dielectric properties of  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ceramics as a function of  $1-x$  (sintered at 1600 /4h, at 1.8GHz)

别为材料的介电常数、品质因数随烧结温度变化关系。随着烧结温度的升高, 材料的介电常数和品质因数增大, 这是由于烧结温度提高, 相对密度增大, 气孔率下降, 材料的损耗在很大程度上是气孔引起的电离损耗, 减少气孔意味着降低介电损耗, 提高品质因数。但材料的相对密度达到 90% 以上时, 气孔率对其介电性能的影响降低到可以忽略的程度, 组成对其介

3 结论

在制备的 ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 固溶体中, 采用原位选择性氮化的新工艺制备 t-ZrO<sub>2</sub>-TiN 的复合粉料。经过热力学计算表明了体系的选择性氮化反应可在 1180 ~ 1619 温度区间进行, 实验研究确立了优化的反应温度为 1500 , 反应时间为 1.5h。氮化反应将固溶在四方氧化锆中的 Ti<sup>4+</sup> 脱溶出来, 反应生成氮化钛, 同时保持氧化锆组成和结构不变。因此, 粉料中氮化钛与四方氧化锆在显微结构的层次上均匀混合。氮化后晶粒的平均尺寸范围在 300 ~ 400nm。

我们相信在固溶体系中的采用选择性反应的制备方法可以提高多相体系的均匀性, 并将有效地应用在材料的显微结构设计上。

参考文献

[ 1 ] 李建保, 谢志鹏, 黄勇. 材料导报, 1995, 9 ( 1): 33—38.  
[ 2 ] N Claussen. Science and Technology of Zirconia II [ C ] . edited by N Claussen and A H Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984, 325—351.  
[ 3 ] 刘继富, 李建保, 王厚亮. 硅酸盐学报, 1999, 27 ( 3): 342—345.  
[ 4 ] E barbier and F Thevenot. J Eur Ceram Soc, 1991, 8, 263—269.

\* \* \* \* \*

( 上接第 31 页 )

3 结论

( 1 ) 用共沉淀的方法制备了一系列 Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> ( 0.4 ≤ x ≤ 0.6 ) 纳米粉, 该粉末为 ZrTiO<sub>4</sub> 固溶体, 粉体无团聚, 粒子为球形, 粒径分布均匀, 平均粒径为 20 ~ 30nm。

( 2 ) 对于相同成分的样品, 烧结温度增加, 相对密度和晶粒增大。在相同的烧结温度下, 不同成分的瓷体, 随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, 相对密度降低, 晶粒增大。

( 3 ) ZrTiO<sub>4</sub> 固溶体材料有很好的频率、温度稳定性。材料的相对密度和成分对介电性能有影响。相对密度越低, 相应介电常数和品质因数也越低; TiO<sub>2</sub> 含量增加, 材料的介电常数增加, 但品质因数降低。

参考文献

[ 1 ] G Wolfram and E Gobel. Mat Res Bull, 1981, 16: 1455—1463.  
[ 2 ] ANNA E McHale, Robert S. J Am Ceram Soc, 1986, 69 ( 11): 827—832.

[ 5 ] Jef Vleugels and Omer Van der Biest. J Am Ceram Soc, 1999, 82 ( 10): 2717—2720.  
[ 6 ] M Boumerzoug, Z Pang, M Boudreau et al. Appl Phys Lett, 1995, 66: 302.  
[ 7 ] M Boumerzoug, P Mascher and J G Simmons. Appl Phys Lett, 1995, 66: 2664.  
[ 8 ] Y Yaroshenko, N Orlovskaya, M Einarsrud et al. Key Eng Mater, 1997, 132—136: 2017.  
[ 9 ] Z S Rak and J Czechowski, Key Eng Mater, 1997, 132—136: 2048.  
[ 10 ] Yan Deng, Jianbao Li and Zhenduo Guan. Proceedings of the First China International Conference on High-Performance Ceramics (October, 1998, Beijing): 465—467.  
[ 11 ] G Brauer. Handbook Preparation Inorg Chem, 1965, 2: 1233.  
[ 12 ] B Vaidyanathan and K J Rao, Chem Mater, 1997, 9: 1196—1200.  
[ 13 ] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学资料手册. 东北大学出版社, 1993.  
[ 14 ] M L Ernest, R R Carl and F M Howard. Phase Diagrams for Ceramics. OH: Am Ceram Soc, 1964, 143.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 ( 5943206 ); 清华大学 985 项目 ( ZA02 )  
收稿日期: 2001-02-19  
作者简介: 霍华峰 ( 1973- ), 男, 博士研究生, 材料学专业, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系 ( 100084 )。

[ 3 ] R E Newnham. J Am Ceram Soc, 1967, 50 ( 4): 216.  
[ 4 ] Osamu Yamaguchi, Hiroshi Mogi. J Am Ceram Soc, 1989, 72 ( 6): 1065—1066.  
[ 5 ] Roy Christoffersen, Peter K Davies. J Am Ceram Soc, 1992, 75 ( 3): 563.  
[ 6 ] Woo Sup Kim, Tae Hong Kim, Eung Soo Kim, et al. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: 5367—5371.  
[ 7 ] D Houivet, J El Fallah and J M Haussonne. J Eur Ceram Soc, 1999, 19: 1095—1099.  
[ 8 ] Duk-Jun Kim, Jin-woo Halm, Gee-Pyeong, et al. J Am Ceram Soc, 2000, 83 ( 4): 1010—1012.  
[ 9 ] M S Chandrasekharaiiah. The Characterization of High Temperature Vapours. U SA: Wiley Interscience, 1976, 495.  
[ 10 ] V C Pandolfelli and J A Rodrigues. J Mat Sci, 1991, 26: 5327—5334 .

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 ( 59972104 ); 清华大学实验室开放基金  
收稿日期: 2000-10-31  
作者简介: 张淑霞 ( 1971- ), 女, 博士研究生, 研究方向为微波介电陶瓷的制备与性能. 联系地址: 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 ( 100084 )。