

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本 科 生 毕 业 论 文（设 计）

(1-x) Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O_{4-x}TiO₂ 系微波介质陶瓷制 备工艺及其介电性能的研究

**Study on the Preparation Process and Dielectric Properties of the
(1-x)Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O_{4-x}TiO₂ Microwave Dielectric Ceramics**

学 号： 201030451338

姓 名： 洪 倩

所 在 系： 工 程 系

专业班级： 无 非 3 班

指导教师： 李月明教授

完成日期： 2014-5-20

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

毕业设计（论文）任务书

2014 年 3 月 24 日

专 业	无 非	班 级	2010 级 3 班
学 生 姓 名	洪 倩	指 导 教 师	李 月 明
题 目	(1-x) Zn _{0.99} Cu _{0.01} Al ₂ O ₄ --xTiO ₂ 陶瓷制备工艺及其介电性能		
课题研究主要内容和设计技术参数： 1.熟悉功能陶瓷材料配制、预烧、粉碎、成型和烧结的方法 2.熟悉微波介质陶瓷的烧结性能及介电性能等 3.材料性能指标 频率温度系数 ±10×10 ⁻⁶ /℃ 介电常数 10 品质因数 6000 GHz			
基本要求： 熟悉功能陶瓷的制备工艺，熟练掌握固相反应法制备（1-x）Zn _{0.99} Cu _{0.01} Al ₂ O ₄ --xTiO ₂ 系陶瓷，详细了解 TiO ₂ 添加量对 Zn _{0.99} Cu _{0.01} Al ₂ O ₄ 系陶瓷的显微结构，烧结特性及介电性能的影响或改善。熟练掌握介电性能的测试，并在分析讨论后制备出具有最佳的介电性能的微波介质陶瓷试样。			
工作进度： 1～3 周 资料查阅，工作场地与用具的准备 4～5 周 确定试验方案，撰写文献综述 6～8 周 初步试验，性能等测量 9～10 周 优化实验 11～13 周 重复实验 14～18 周 论文撰写			

摘 要

ZnAl_2O_4 基陶瓷材料是近年来研究报道的一种新型高品质因素微波介质陶瓷材料，它具有高的热导率和较小的热膨胀系数，是一种具有广阔应用前景的新型微波介质陶瓷材料。然而 ZnAl_2O_4 存在谐振频率温度为负、烧结温度过高等问题，限制了它的应用。本论文在前期研究的 Cu^{2+} 离子对 ZnAl_2O_4 进行改性的基础上，进一步添加 TiO_2 来调节 $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4$ 的谐振频率温度系数，采用固相反应法制备 $(1-x)\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ ($x=0, 0.20, 0.23, 0.25, 0.27$) 系微波介质陶瓷，利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和网络分析仪等测试分析仪器研究了该体系微波介质陶瓷的烧结工艺、相成分、微观组织结构和微波介电性能等之间的关系。研究表明：在所研究的组成范围内 $(1-x)\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 并未形成固溶体，而是以 ZnAl_2O_4 为主晶相， TiO_2 为次晶相。 TiO_2 能有效地改善材料的烧结性能和调节材料的谐振频率温度系数。当 $x=0.25$ 时 $0.75\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-0.25\text{TiO}_2$ 陶瓷具有近零的谐振频率温度系数。此时该组成具有最佳的综合微波介电性能，分别为： $\epsilon_r = 11$ 、 $Q \times f = 7102 \text{ GHz}$ 、 $\tau_f = 0.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

关键词： ZnAl_2O_4 基陶瓷 微波介电性能 谐振频率温度系数 高品质因数

Abstract

ZnAl₂O₄ based ceramic material is reported in a recent study of new high quality factor microwave dielectric ceramics. It has a high thermal conductivity and a small thermal expansion coefficient and it's a new kind of microwave dielectric ceramic materials research has broad prospects. However, the resonance frequency temperature of ZnAl₂O₄ is still negative, the sintering temperature is too high and so on, which limits the application of ZnAl₂O₄. In this paper, the basis of preliminary studies of Cu²⁺ ions on the modification of ZnAl₂O₄, Further adding TiO₂ to regulate the temperature coefficient of resonant frequency of Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄, (1-x) Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄-xTiO₂ (x = 0, 0.20, 0.23, 0.25, 0.27) microwave dielectric ceramics prepared by solid state reaction, using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and network analyzer test and other analysis instruments to study the relationship between the sintering process, phase composition, relationship between microstructure and microwave dielectric properties of the system microwave dielectric ceramics.

The results show that (1-x) Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄-xTiO₂ not form a solid solution in the composition range studied, ZnAl₂O₄ main crystal phase and TiO₂ for the second crystalline phase. TiO₂ can effectively improve the sintering properties of the material and adjusting the temperature coefficient of the resonant frequency of the material. When x=0.25, 0.75Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄-0.25TiO₂ ceramics has near-zero temperature coefficient of resonant frequency. And on this basis to determine the optimum parameters of microwave dielectric properties, They are $\epsilon_r = 11$ 、 $Q \times f = 7102$ GHz、 $\tau_f = 0.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.

Keywords: ZnAl₂O₄ based ceramics; Microwave dielectric properties; Temperature coefficient of resonant frequency; High quality factor

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
目 录	III
1 前 言	1
2 文献综述	3
2.1 微波介质陶瓷的发展史和发展趋势	3
2.1.1 微波介质陶瓷的发展历史	3
2.1.2 微波介质陶瓷的现今发展趋势	4
2.2 微波介质陶瓷的基本性能参数	4
2.2.1 介电常数	4
2.2.2 品质因数	7
2.2.3 谐振频率温度系数	8
2.3 微波介质陶瓷材料的特点以及应用前景	10
2.3.1 微波介质陶瓷材料的特点	10
2.3.2 微波介质陶瓷材料的应用前景	10
2.4 高品质因数微波介质陶瓷材料的研究进展	11
2.4.1 Al_2O_3 陶瓷体系	11
2.4.2 MgAl_2O_4 尖晶石陶瓷	12
2.4.3 Mg_2SiO_4 橄榄石陶瓷	12
2.4.4 MgTiO_3 陶瓷	12
2.5 ZnAl_2O_4 基陶瓷的研究意义、目的及内容	12
3 实验内容	14
3.1 样品的制备	14
3.1.1 实验原料	14
3.1.2 实验仪器与设备	15
3.1.3 实验的工艺流程	15
3.1.4 实验流程图	17
3.2 样品的测试和表征	19
3.2.1 样品的微波介电性能测试	19
3.2.2 样品的体积密度测试	19
3.2.3 物相组成分析	20
3.2.4 显微结构分析	20

4	结果分析与讨论	21
4.1	(1-x) $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4\text{--}x\text{TiO}_2$ 样品晶体结构分析	21
4.2	(1-x) $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4\text{--}x\text{TiO}_2$ 陶瓷显微结构的分析	22
4.3	(1-x) $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4\text{--}x\text{TiO}_2$ 陶瓷烧结性能研究	22
4.4	(1-x) $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4\text{--}x\text{TiO}_2$ 陶瓷微波介电性能的研究	23
4.4.1	频率温度系数的影响	23
4.4.2	介电常数的影响	25
4.4.3	品质因数的影响	26
5	结 论	28
6	经济分析	29
6.1	实验原料	29
6.2	能耗、水电与制备折旧费	29
6.3	税收与利润	30
6.4	经济效益分析	31
6.5	社会效益分析	31
7	致 谢	32
8	参考文献	33

1 前 言

微波是一种频段在无线电波谱中的超短波和红外波之间的电磁波, 它的频率范围在 300 MHz 至 3000 GHz 之间。因为微波的波段频率高、传播的方向性好、又可以穿透一定的电离层, 而且它可使用频段范围比较宽广, 因而较其他的波段更适用于微波通讯之中^[1]。而且微波通讯在 20 世纪后期信息处理技术与电子信息数字化技术也获得了惊人的成果和发展, 所以在现代社会中微波介质陶瓷已成为电介质材料研究的一个新动向。

微波介质陶瓷(Microwave Dielectric Ceramics, 简称 MWDC)是指应用于微波频段(主要是 UHF、SHF 频段)电路当中作为介质材料, 并且完成一种或多种功能的陶瓷^[2-3]。微波介质陶瓷材料主要以微波集成电路基片、介质谐振器、元件、介质波导、介质天线、输出窗、衰减器、匹配终端、行波管夹持棒等微波器件的形式应用于微波电路中。

然而随着通信设备运行频率的不断提高, 信号延迟现象会变得更加明显, 系统损耗和发热量也会随之增大, 系统稳定性会逐渐变差^[4-5]。为了克服频率拓宽带来的众多问题, 必须首先改善通信设备中关键微波器件的高频特性。这些微波器件包括微波滤波器、微波集成电路基片、介质波导、介质天线、输出窗、衰减器、匹配终端等^[6], 其主体部分由微波介质陶瓷材料制成。因此, 研究开发新型的高性能微波介质陶瓷材料是未来通信事业发展的必然趋势和要求, 也是提供通信品质和服务的重要保证。

微波介质陶瓷应满足如下介电性能要求: (1)在微波频率下具有满足实用要求的介电常数 ϵ_r ; (2)较高的品质因子 $Q \times f$ 值; (3)在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的频率温度系数 τ_f 要尽量接近于零, 以保证器件工作的稳定性^[7]。随着现代通信技术的不断进步, 微波频段电路小型化、集成化和高可靠性已经成为必然的发展趋势, 这就要求微波介质材料具有更高的介电常数 ϵ_r 、更高的品质因数 $Q \times f$ 以及近零频率温度系数 τ_f 。然而表征微波介质材料性能的三参数之间是有相互联系的。大量的研究都表明^[8], 介电常数大的材料, 往往也具有大的损耗和高的 τ_f 值。由此, 根据微波介质材料性能的差异, 在研究以及实际应用过程中将其分为三类: 低 Q 值, 高 ϵ 材料、中 Q 值, 中 ϵ 材料以及高 Q 值, 低 ϵ 材料。其中第三类材料具有较小的谐振频率温度系数, 可满足元件工作的温度稳定性的要求, 同时具有很高的 Q 值, 从而对信号的吸收作用很小, 具有良好的选频特性。

本课题采用传统固相反应法合成 $(1-x)\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 系微

波介质陶瓷，研究和分析加入不同量的 TiO_2 对 $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4$ 基陶瓷样品的烧结性能、显微结构以及介电性能等的影响。并找出具有最佳介电性能参数的微波介质陶瓷样品。

2 文献综述

2.1 微波介质陶瓷的发展史和发展趋势

2.1.1 微波介质陶瓷的发展历史

微波介质陶瓷的发展历史可分为六个阶段，分别为：30 年代、60 年代、70 年代、80 年代、90 年代和现在。1939 年，B.Q.Richtmyer^[9]从理论上分析了介质谐振器，提出了设计高性能微波介质谐振器的设想，也证明了电介质在微波电路中用作介质谐振器的可能性，为之后的微波介质发展提供了方向，但是由于当时没有找到性能符合要求的微波介质材料体系，因此限制了微波介质材料的发展。到了二十世纪 40 年代，由于雷达等微波通讯技术在军事上显示了重大作用。而在微波通讯技术的带动下，微波介质材料的研究开发受到新的重视^[10]。60 年代时，B.W.Hakki^[11]等对其测量方法进行了研究，开发了评价材料性能参数的方法。并利用 TiO_2 和 SrTiO_3 材料验证了介质谐振器理论，而后 Okaya^[12]发现 TiO_2 具有高的介电常数和品质因数，开始对 TiO_2 材料体系进行研究，制备了微波滤波器，但由于 TiO_2 的温度系数偏大，导致滤波器的温度稳定性较差，而未能有实际的应用。

70 年代则以 BaO-TiO_2 系的应用为标志，微波介质材料的实用化取得了突破性进展，例如美国研发的 K38 系列和 BaTi_4O_9 体系陶瓷都具有高 Q 值、低损耗和稳定性好等良好特性。随后美国 Bell 实验室^[13]研究出性能更加优越的 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 系列陶瓷^[14]。到了 80 年代初，新的陶瓷材料体系不断被发现，日本在这方面引导了研发新的微波陶瓷材料体系的潮流，研发出了 R-04C、R-09C 等不同类型的微波材料^[15]，都具有高 Q 值以及极好的温度稳定性。之后，世界各国相继研发了一系列用于不同频率范围内的具有良好温度稳定性的微波介质陶瓷材料，以用于满足微波谐振器的各类要求，使介质谐振器得到广泛运用。这些陶瓷材料体系的出现，使得电介质谐振器真正进入了大规模的商业化生产时代^[16]。进入 90 年代后，随着微波理论的进一步拓展和完善，新技术和新材料不断出现。

而我国的微波介质陶瓷的研究开始于 80 年代，最初主要的研究是在重复国外的介质材料的研究，并且不断的改进和创新，这种研究方法使我国在陶瓷材料方面有了一定的发展。随着工艺水平和测试条件的不断完善，随后又进一步系统地研究了 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 和

BaO-R₂O₃-TiO₂ 等体系的微波介质陶瓷材料，并取得了一定成果。但目前我国总体研究水平还不高，研发能力还不能满足国内微波通信技术发展的需要。

2.1.2 微波介质陶瓷的现今发展趋势

现今，移动通信、卫星通信、全球卫星定位系统(GPS)、蓝牙技术及无线局域网(WLAN)等现代通信得到了飞速发展，这种飞速发展极大的带动了微波谐振器、滤波器、振荡器、移相器、微波电容器以及微波基板等微波元器件的需求。所以当今世界对微波介质陶瓷材料的主要研究方向归纳为以下三点：其一，对已有的陶瓷材料体系进行改性研究；其二，寻找新的高品质因数和高介电常数的陶瓷材料体系；其三，研发超高品质因数和超低介电常数的陶瓷材料体系。

2.2 微波介质陶瓷的基本性能参数

作为微波通讯应用的基础材料，微波介质陶瓷不同于一般的电子陶瓷，它是用于微波频率下的电介质，因而又具备一些特殊的性能，其性能主要是指它的微波介电性能，常用介电常数 ϵ_r 、损耗角正切值 $\tan\delta$ （或 $Q \times f$ 值， $Q=1/\tan\delta$ ， τ_f 为谐振频率）和谐振频率温度系数 τ_f ^[17] 三个参数来表示。

2.2.1 介电常数

（1）介电常数基本概念

介电常数是衡量电介质材料在电场作用下的极化行为或存储电荷能力的参数，通常又叫电容率，是材料的特征参数以及表征电介质极化能力的物理量，本质上是物质内部微观极化率(Polarization)的宏观表现。宏观上，电介质的介电常数可表示为^[16]：

(2-1)

$$\epsilon_r = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_d} \right)^2 \xrightarrow{\text{光频}} n^2$$

式中， λ_0 和 λ_d 分别为电磁波在真空中和电介质中的波长，当电磁波的频率在光谱范围内时，电介质的介电常数等于其折射率 n 的平方。

微观上，电介质的介电常数与离子极化、空间电荷极化、电子极化和取向极化等因素有关^[18]。

离子极化是正负离子在库仑力的作用下发生相对位移而产生感应偶

极矩的现象，分为离子松弛极化和离子位移极化两种。离子松弛极化是介质中某些弱联系离子沿电场方向跃迁运动而引起的极化方式，建立和消失的时间约为 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ s。离子位移极化存在于离子晶体中，建立和消失的时间很短，与离子的晶格振动周期相近，约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ s。当外电场频率高于 109 Hz 时，离子极化存在滞后现象，介电常数随频率的升高而减小。当温度升高时，晶格发生膨胀，单位体积内偶极子数量减少，极化率降低，同时，离子间的弹性作用减弱，导致极化率增大，两者的作用共同决定了离子极化率的温度特性。

空间电荷极化是非均匀介质或存在缺陷的晶体介质所表现出的主要极化形式之一。在电场的作用下，介质中的载流子容易在界面堆积或者被缺陷捕获，形成电荷积累，使电荷分布不均匀，从而形成电偶极矩。空间电荷极化建立时间很长，一般为几秒甚至几十分钟，只能在直流或低频电场中产生。当温度升高时，离子热运动加剧，在缺陷处聚集的电荷容易从陷阱中脱离出来，从而削弱了空间电场的不均匀性，导致空间电荷极化率降低。

电子极化是由于电子云发生畸变引起负电荷中心位移而产生感应偶极矩的现象。它普遍存在于各种电介质中，建立和消失时间极短，约为 $10^{-15} \sim 10^{-16}$ s。电子极化的响应频率高，几乎不产生能量损耗，其极化率与温度无关。

取向极化是基团或极性分子在外电场的作用下发生转动而产生出沿外电场方向分布的宏观偶极矩。取向极化属于慢极化，其建立和消失的时间较长，约为 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ s，极化过程中能量损耗较大，铁电体中自发极化方向的反转是一种特殊的取向极化。

（2）单相体系的介电常数

根据静电场中关于电介质极化的说明，在各向同性的线性介质中，各点极化强度 \mathbf{P} 与宏观电场强度 \mathbf{E} 成正比，即：

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \mathbf{E} \quad (2-2)$$

式中， ε_0 和 ε_r 分别为真空的介电常数和电介质的介电常数。电介质中，总的极化强度 \mathbf{P} 可以表示为：

$$\mathbf{P} = N \alpha \mathbf{E}_i \quad (2-3)$$

式中， N 为电介质单位体积内的分子数， α 为分子极化率， \mathbf{E}_i 为作用在分子上的有效内电场。将式(2-3)代入(2-2)中，可得克劳修斯(Clausius)方程

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{N\alpha}{\varepsilon_0} \frac{E_i}{E} \quad (2-4)$$

式(2-4)建立了宏观参数 ε_r 与微观参数 N 、 α 和 E_i 之间的关系。对于非极性液体介质和非极性固体介质而言，由洛仑兹模型可以得：

$$E_i = \frac{E}{3}(\varepsilon_r + 2) \quad (2-5)$$

将式(2-5)代入式(2-4)中，可得：

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} \quad (2-6)$$

式(2-6)是研究电介质极化的一个基本关系式，称为克劳修斯—莫索缔方程。对于单相电介质材料体系，根据式(2-6)可将介电常数 ε_r 、总极化率 α_D 和摩尔体积 V_m 之间的关系表达为：

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{4\pi\alpha_D}{3V_m} \quad (2-7)$$

根据分子极化率的附加法则，复杂化合物的总极化率可分解成简单分子组分的极化率之和，可表达为：

$$\alpha_D(M_2M'M_4) = 2\alpha_D(MX) + \alpha_D(M'X_2) \quad (2-8)$$

甚至还可分解为不同离子极化率之和，表达式如下：

$$\alpha_D(M_2M'X_4) = 2\alpha(M^{2+}) + \alpha(M'^{4+}) + 4\alpha(X^{2-}) \quad (2-9)$$

在以前的研究成果基础上，Shannon^[19]进一步对式(2-7)的适用范围进行了评价和验证，发现利用离子或简单化合物的极化率能有效地评价和计算氧化物和氟化物的介电常数。影响计算结果准确性的因素包括：简单化合物介电常数的精确度、离子或电子电导、 H_2O 或 CO_2 、异常大或小的离子极化率和(或)偶极子杂质。

(3) 复相体系的介电常数

对于复相体系，其介电常数可表示为^[18]：

$$\varepsilon_r^k = V_1\varepsilon_{r1}^k + V_2\varepsilon_{r2}^k \quad (2-10)$$

式中 ε_{r1} 和 ε_{r2} 分别为两相的介电常数， v_1 和 v_2 分别为两相的体积百分数。当两相并联时 $k=1$ ，串联时 $k=-1$ ，均匀分布时 $k \rightarrow 0$ 。

当两相均匀分布时，对式(2-10)求 ε_r 的全微分可得：

$$\frac{d\varepsilon_r}{\varepsilon_r} = V_1 \frac{d\varepsilon_{r1}}{\varepsilon_{r1}} + V_2 \frac{d\varepsilon_{r2}}{\varepsilon_{r2}} \quad (2-11)$$

再对式(2-11)积分得：

$$\ln \varepsilon_r = V_1 \ln \varepsilon_{r1} + V_2 \ln \varepsilon_{r2} \quad (2-12)$$

（4）影响因素

综上所述，当单位体积内偶极子数增多和离子极化率增大时，材料的介电常数随之增大。此外，介电常数还与阴阳离子尺寸、晶格点阵结构、电荷大小以及相成分和致密度等因素有关。一般情况下，阳离子尺寸越小且电荷越大或阴离子尺寸越大且电荷越小的材料的介电常数就越大。当体系中出现气孔或介电常数比基体相小的杂相时，其介电常数将减小。

2.2.2 品质因数

（1）品质因数基本概念

品质因数(Quality Factor, Q)是描述电场中材料介质损耗(Dielectric Loss, $\tan\delta$)的物理量，是微波系统能量损耗的一个度量标准^[17]。品质因数和介质损耗互为倒数关系，即 $Q=1/\tan\delta$ 。在微波通讯系统中， Q 能直观地表征谐振频率 f_0 除以 $\pm 3\text{dB}$ 位置带宽(两频率的差值 Δf_0)的结果。由于材料的品质因数 Q 会随中心频率 f 发生变化，但两者的乘积($Q \times f$)为一定值，仅与材料体系有关，因此，常用 $Q \times f$ 值来评价材料的品质因数。

介质损耗可分为内部损耗(Intrinsic Loss)和外部损耗(Extrinsic Loss)。内部损耗与材料晶格结构有关，是在交变电场作用下，声子相互作用而产生的能量消耗。外部损耗与晶体结构中的缺陷有关，这些缺陷包括杂相、气孔、晶界、微裂纹、晶粒取向等。

因为介质的内部损耗可表示为^[1]：

$$\tan\delta = \frac{1}{Q} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \approx \left(\frac{\gamma}{\omega_T^2} \right) \omega \quad (2-13)$$

式中， $\varepsilon'(\omega)$ 和 $\varepsilon''(\omega)$ 分别为复介电常数的实部和虚部， ω 和 ω_T 分别为外电场角频率和点阵振动的横向光学模的角频率 γ 为衰减常数。所以，

$$Q \times f = \frac{\omega_T^2}{2\pi\gamma} \quad (2-14)$$

讲式（2-14）带入（2-15）中

$$Q \times f = \frac{\beta - \frac{(ze)^2}{3V\varepsilon_0}}{2\pi\gamma m} \quad (2-15)$$

可得：

$$\omega_T^2 = \frac{\beta - \frac{(ze)^2}{3V\epsilon_0}}{m} \quad (2-16)$$

由上式可知，离子电价 z 越低、晶胞体积 V 越大、离子换算质量 m 和衰减系数 γ 越小，材料的品质因数越大。

(2) 影响因素

材料的介电损耗与材料的致密度、晶格扭曲变形能力、离子排列有序度、相结构和内应力都有关，有关研究证明：随着材料致密度的增加，其介电损耗急剧减小，那么品质因数迅速增大。而且随着晶格扭曲变形减小，材料的品质因数和谐振频率温度系数也随之增大。又例如，在 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 中，B 位 Mg^{2+} 和 Ta^{2+} 离子排列从无序转变为 1:2 有序状态时，晶格结构发生相变，从立方晶系转变为三角晶系，材料的介电损耗也随之明显降低。在 $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (R 为稀土元素) 中， R^{3+} 和 Ba^{2+} 离子分别在四面体空位和五面体空位中有序排列时，不仅可减少 d 空间晶格振动，还能减小晶格内应力，从而使材料的介电损耗降低。

除此之外，材料的介电损耗与晶格中的空位、杂质和离子的化合价态有关。当晶格结构中的空位或杂质含量增加时，偶极子数量增加，声子非谐振振动也随之增加，导致介电损耗增大。若材料中存在化合价态容易改变的离子时，比如常见的 Ti^{4+} 离子，其容易在高温下变为 Ti^{3+} 或 Ti^{2+} 离子，并伴随氧空位的出现，使介电损耗急剧增大。

综上所述，提高材料品质因数的主要措施有：(1)适当延长保温时间，可以提高晶粒结晶性并且增加离子有序度；(2)对材料进行回火后处理，促进有序化相变或消除杂相；(3)采用适当的烧结温度和升温速率，可以抑制离子化合价改变和挥发；(4)掺入能与基体固溶的受主离子，或采用保护气氛烧结，可以抑制离子空位的产生；(5)掺入合适的添加剂，诱导晶格结构发生有序化相变。

2.2.3 谐振频率温度系数

(1) 谐振频率温度系数基本概念

谐振频率温度系数(Temperature Coefficient of Resonant Frequency, τ_f)是指材料谐振频率随着温度变化的漂移程度，其表达式为：

$$\tau_f = \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial T} \approx \frac{f(T_1) - f(T_0)}{f(T_0)(T_1 - T_0)} \quad (2-17)$$

式中， $f(T_1)$ 和 $f(T_0)$ 分别指在 T_1 和 T_0 温度下的谐振频率。

因为谐振频率 f 与材料的介电常数 ϵ_r 和体积 V 有关，而介电常数

又与材料的电容 C 有关，所以 τ_f 也可用介电常数温度系数 τ_ε 和电容温度系数 τ_C 等参数表达：

$$\tau_f = -\left(\alpha_L + \frac{1}{2}\tau_\varepsilon\right) \quad (2-18)$$

$$\tau_f = -\frac{1}{2}(\alpha_L + \tau_C) \quad (2-19)$$

$$\tau_C = \tau_\varepsilon + \alpha_L \quad (2-20)$$

上式中， α_L 为材料的线膨胀系数，无机电介质材料约为 $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。
对式(1-7)两边微分可得：

$$\tau_\varepsilon = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{\varepsilon_r}(A + B + C) \quad (2-21)$$

$$A = -\frac{1}{3V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right) \quad (2-22)$$

$$B = \frac{1}{3\alpha_D} \left(\frac{\partial \alpha_D}{\partial V_m} \right) \frac{\partial V_m}{\partial T} \quad (2-23)$$

$$C = \frac{1}{3\alpha_D} \left(\frac{\partial \alpha_D}{\partial T} \right) \quad (2-24)$$

式中， $A = -\alpha_L$ ， B 表示离子数目一定时，由于温度影响导致材料体积变化，最终导致极化率发生变化， C 表示体积一定时，由温度变化导致的极化率变化。

(2) 影响因素

Cockbain 等认为当 $2.5 < \varepsilon_r < 10$ 时，电子极化率与离子极化率大小相当，随着介电常数的增大， τ_C 呈现出从负值（由电子极化率决定）向正值（由离子极化率决定）方向微弱变化的趋势，那么 τ_f 值向负值方向略有增大。当 $\varepsilon_r \geq 10$ 时，随着介电常数的增大， τ_C 具有向负值方向变化的趋势，那么 τ_f 值具有向正值方向变化的趋势。

对于复相体系材料，在式(2-12)两边对温度微分后，将式 (2-18) 代入其中可得材料的谐振频率温度系数与各相的谐振频率温度系数之间

的关系式：

$$\tau_f = V_1\tau_{f1} + V_2\tau_{f2} \quad (2-25)$$

式中， v_1 和 v_2 分别为两相的体积百分含量， τ_{f1} 和 τ_{f2} 分别为两相的谐振频率温度系数。通常根据关系式（2-25），掺入具有相反符号的谐振频率温度系数的添加剂，可有效地将体系的谐振频率温度系数调节至近零。

目前，在调控材料谐振频率温度系数的过程中，还主要是利用两相混合法则（见式（2-25））对其进行计算。但对于单相结构谐振频率温度系数的评价体系还是建立在试验的基础上，无法从理论上计算得到。近年来，材料谐振频率温度系数与晶体结构之间的内在关系已逐渐成为研究热点，主要集中在复合钙钛矿结构领域，而且许多观点仍存在争议，还无法形成一个完整的理论体系被广泛接受和认可^[20]。

2.3 微波介质陶瓷材料的特点以及应用前景

2.3.1 微波介质陶瓷材料的特点

微波介质陶瓷材料要求具有以下几个特点：（1）高的品质因数 Q 值（即低的介电损耗），以保证材料的优良选频性；（2）高的介电常数 ϵ_r ，以减小谐振器的尺寸，并且保证电磁能量可以被完全控制在谐振器内；（3）低的谐振频率温度系数 τ_f （即尽可能地接近 $0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）等^[21]。然而探索高介电常数 ϵ_r 、高的品质因数 Q （即低的介电损耗）、接近于零温度系数的介质材料是材料科学领域中的重要课题之一。

2.3.2 微波介质陶瓷材料的应用前景

在微波电路以及微波通讯设备中，微波介质陶瓷材料主要应用在以下几个方面^[22]：(1)用作微波电路的介质基片，起着电路元器件及线路的承载、支撑和绝缘的作用；(2)用作微波电路的电容器，起着电路或元件之间的耦合及储能作用；(3)用作微波电路的介质天线，起着集中吸收储存电磁波能量的作用；(4)用作微波电路的介质波导，起着导引电磁波沿一定方向传播的作用；(5)用作为微波电路的介质谐振器件，起着类似于一般电子电路中 LC 谐振电路的作用。而微波介质陶瓷最主要的应用市场是在移动通信领域。

微波介质陶瓷材料的具体应用与其介电常数高低有关。一般来说，低介电常数($\epsilon_r < 20$)类材料主要应用于微波基板、天线以及高端或高频微波元件，中介电常数($20 \leq \epsilon_r \leq 70$)类材料主要应用于卫星通信系统和移动通信基站等通信设备，高介电常数($\epsilon_r > 70$)类材料主要应用于移动电话中的微波介质谐振器^[21]，而微波介质谐振器又可以制造滤波器、Gunm 振荡器等，是

微波集成电路的重要器件。

根据初步估计,我国对微波介质陶瓷材料制造的用于移动通信的微波介质谐振器、滤波器等是供不应求。预计每年我国对微波介质谐振器、滤波器等微波通信设备的需求将超过两亿只,目前基本依赖进口,若按每只价格 0.5~0.9 美元计算,国家将花去 2 亿美元以上的外汇,既花费了大量的外汇、又不利于自主技术的研发和进步。因此,研发拥有自主知识产权的微波介质陶瓷材料,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新技术产业的形成与发展,成为事关国家安全和国家长远发展的前沿性、战略性和前瞻性的高技术问题。

2.4 高品质因数微波介质陶瓷材料的研究进展

微波介质陶瓷是目前广泛使用的谐振器、介质基片、滤波器等微波元器件的关键材料。现代通信技术的迅速发展,必然带动微波介质陶瓷元器件的迅猛发展,如今微波介质陶瓷已被广泛应用于全球卫星定位系统、移动电话、汽车电话、无线局域接入、电视卫星接受器及各种雷达等系统中,利用的频率也随之越来越高,传输的信息量也越来越大。因此对具有高品质因数 Q 中介微波介质材料的需求也迅猛发展。目前被广泛研究的典型高品质因数 Q 材料体系包括以下几种: Al_2O_3 陶瓷体系、 MgAl_2O_4 尖晶石陶瓷体系、 Mg_2SiO_4 橄榄石陶瓷体系以及 MgTiO_3 陶瓷体系。

2.4.1 Al_2O_3 陶瓷体系

Al_2O_3 陶瓷体系^[22]即为刚玉结构,铝原子位于氧八面体的中心,氧原子位于八面体的顶角,氧八面体通过共棱链接。它属于斜方晶系,具有低的介电损耗($\tan\delta < 10^{-5}$),是一种重要的高品质因素微波介质陶瓷,它一般用在 10-300 GHz 微波亚毫米波的频率范围内作为通信介质谐振器、以及时钟的超稳定振荡器上和电路基板上^[25]。虽然 Al_2O_3 陶瓷具有高的品质因素,但是其相对介电常数太低($\epsilon_r = 10$)且该陶瓷的烧结温度太高,一般在 1600~1800 °C 之间。另外, Al_2O_3 陶瓷存在一个较大的问题就是通过多相复合的方法难以调节其较大的负谐振频率温度系($\tau_f = -60 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)。通过 TiO_2 调节谐振频率温度系数过程中,容易出现第二相 Al_2TiO_5 ,会降低材料的介电常数和品质因素,同时材料的 τ_f 值向负值移动,此必须抑制 Al_2TiO_5 出现^[23]。Tzou 等,在 $0.88\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0.12TiO_2 陶瓷中添加了 2 wt% MgO - CaO - SiO_2 - Al_2O_3 (MCAS) 玻璃,陶瓷在 1250 °C 烧结条件,微波介电性能 $\epsilon_r=8.63$, $Q \times f=9587 \text{ GHz}$, $\tau_f = +5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

2.4.2 MgAl_2O_4 尖晶石陶瓷

MgAl_2O_4 是正尖晶石结构，属于立方晶系，在 12.3 GHz 下具有优良的微波介电性能： $Q \times f = 68900 \text{ GHz}$ ， $\varepsilon_r = 8.75$ ， $\tau_f = -75 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。且具有良好的高温机械、热化学性能和低的膨胀系数。Surendran 等，研究了 $(1-x)\text{MgAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷， $x=0.25$ 时，在 7.5 GHz 测得微波介电性能为： $Q \times f = 105400 \text{ GHz}$ ， $\tau_f = -12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，当 $x=0.7\sim 0.8$ 时， $Q \times f = 69000 \text{ GHz} \sim 49000 \text{ GHz}$ ， TiO_2 的添加改善了 MgAl_2O_4 的微波性能。

2.4.3 Mg_2SiO_4 橄榄石陶瓷

Mg_2SiO_4 又称为镁橄榄石，属于正交晶系，是由 Mg-O 八面体以及 Si-O 四面体通过共顶角和共棱构架而成的 Si-O 四面体相互不连接的孤立岛状的硅酸盐化合物，且具有优良的微波介电性能： $Q \times f = 240000 \text{ GHz}$ ， $\varepsilon_r = 6-7$ ， $\tau_f = -60 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ， Mg_2SiO_4 陶瓷经常在亚毫米波-毫米波上作为介质材料，而且它的原料较为丰富，成本较低，是目前低介电常数研究的热点。但是在 Mg_2SiO_4 陶瓷的制备研究过程中都存在一个关键的问题没有解决，就是中间相 MgSiO_3 的消除问题。而且其频率温度系数难以调控， MgSiO_3 本身具有较大的负 τ_f 值，通过 Mn 和 Ca 等替代 Mg 调控晶体结构均不能改善它的 τ_f 值。

2.4.4 MgTiO_3 陶瓷

MgTiO_3 陶瓷是一种具有钛铁矿结构的晶体，属于六方晶系，具有优良的微波介电性能： $Q \times f = 200000 \text{ GHz}$ ， $\varepsilon_r = 17$ ， $\tau_f = -55 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ， MgTiO_3 陶瓷作为微波通信雷达系统中的谐振器以及滤波器获得了广泛的应用。较 Al_2O_3 而言 MgTiO_3 陶瓷具有更低的烧结温度大概在 1450°C 。且原料丰富便宜，同时它的频率温度系数较 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ^[26] 陶瓷及 Mg_2SiO_4 橄榄石陶瓷更易于调整。但遗憾的是，该体系陶瓷综合性能还不够理想，其烧结温度偏高，介电常数偏低 $\varepsilon_r = 17$ ，频率温度系数为负 $\tau_f = -55 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

2.5 ZnAl_2O_4 基陶瓷的研究意义、目的及内容

ZnAl_2O_4 尖晶石材料是一种具有广阔应用前景的低介电常数微波介质陶瓷材料。但 ZnAl_2O_4 尖晶石材料的谐振频率温度系数具有较大负值 ($\tau_f < -60 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)，而且其烧结温度很高，经 1650°C 保温 3 h 后才能烧结成致密度较高的烧结体。因此，需利用添加剂来降低 ZnAl_2O_4 材料的烧结温度并调节其谐振频率温度系数至近零 ($-10 \leq \tau_f \leq +10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)。

TiO_2 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 等都具有较大的正谐振频率温度系数，常常被

用来调节符号与之相反的微波介质材料的谐振频率温度系数。而其中， TiO_2 ($\tau_f = +398 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 具有较大的正谐振频率温度系数，所以，本实验中采用添加 TiO_2 来调节 ZnAl_2O_4 尖晶石材料的谐振频率温度系数。

在本实验中，选用分析纯的 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 CuO 为原料，按照化学计量配料，采用固相法制备组成为 $(1-x) \text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ (简称 ZCAT，其中 $x=0, 0.20, 0.23, 0.25, 0.27\text{mol}$) 的复合微波陶瓷，烧结温度为 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ - $1520\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h。研究不同添加量的 TiO_2 对 $(1-x) \text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 晶体结构、微观结构以及微波介电性能的影响规律。

3 实验内容

3.1 样品的制备

本实验主要研究 $(1-x)\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ （简称 ZCAT）高品质因数微波介质陶瓷，其中 $x=0、0.20、0.23、0.25、0.27\text{ mol}$ 。

3.1.1 实验原料

本研究所用原料种类见表 3-1。

表 3-1 实验所用原料

Table 3-1 Raw materials and reagents in experiment

试剂名称	化学式	纯度	生产厂家
氧化锌	ZnO	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氧化铜	CuO	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氧化铝	Al ₂ O ₃	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二氧化钛	TiO ₂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

3.1.2 实验仪器与设备

实验中制样设备以及仪器如表 3-2 所示：

表 3-2 实验设备

Table 3-2 The apparatuses for the experiment

设备名称	设备型号	设备来源
电子天平	JA2003N	上海精密科学仪器有限公司
行星式球磨机	QM-3SP2	南京大学仪器厂
粉末压片机	769YP-24B	天津市科器高新技术公司
鼓风电热恒温干燥箱	101A-2 型	上海实验仪器厂有限公司
箱式高温烧结炉	KSL-1700X	合肥科晶材料技术有限公司
电阻炉	RX3 系	江苏宜兴市万鑫电炉厂
网络分析仪	HP8720B 型	惠普科技有限公司
XRD 衍射仪	D8-Advance	德国 Bruker 公司
场发射扫描电镜	JSM-6700F	日本 JEOL 公司

3.1.3 实验的工艺流程

（1）配料:以 ZnO 、 CuO 、 Al_2O_3 为原料按照化学计量比计算所需要的原料质量， 然后根据计算出来的数据在 JA2003N 型电子天平（精确到 0.0001 g）进行称量。在称量原料的同时应把球磨罐装水空磨 2 h 左右，避免因磨球带来的杂质引入，空磨后用蒸馏水洗净备用即可。

每次实验配料，根据所需的料在 JA2003 型天平（精确到 0.0001 g）分别称量。称量时应注意：尽量避免空气的流动；仪器使用前要调零；

称量时应将同种样品称量完后再开始称量另一种样品，这样就可以避免在称量过程中引入杂质；球磨罐最好放置在离称量处较近的地方，以便称量完毕后即可将料放入，避免传送途中的损失。

（2）一次球磨：将称量好的实验原料放入尼龙磨罐中，并事先编好对应的号码以区别不同的配方。用酒精和 ZrO_2 球为球磨介质，按照料：球磨子：酒精=1:1.5:2 的比例，在 QM-3SP2 型行星式球磨机上以 400r/min 的转速球磨 12 h。

球磨完成后，拿编好号的烧杯放在桌面上，把一个 20 目的筛子放在烧杯上面，将球磨罐中的原料和球磨子一起倒入筛中，待原料流入烧杯后再用蒸馏水多次冲洗球磨子，并使原料与水一起流入烧杯内，直到球磨子被冲洗干净为止，然后把球磨子放回原来的罐中，再用蒸馏水冲洗干净球磨罐和球磨子以便下次使用。再把装有原料的烧杯放入烘箱中，把湿料烘干。

（3）预烧合成：原料预烧可以改变其结晶形态和物理性能，便于原料的加工处理以及纯化，使之更加符合工艺要求，以提高制品的品质。将烘干的粉料压制成直径为 20 mm 的大片，装入 Al_2O_3 坩埚中放入 RX3 系电阻炉中进行预烧合成反应，合成主晶相。

（4）二次球磨：将经过预烧合成的粉料和称量好的 TiO_2 放入已经编好号的尼龙磨罐中，用酒精和 ZrO_2 球为球磨介质，按照料：球磨子：酒精=1:1.5:2 的比例，在 QM-3SP2 型行星式球磨机上以 400 r/min 的转速球磨 12 h。

球磨后，取对应号的烧杯，把 120 目筛放置于烧杯上，将料和球磨子一起倒入筛中，待原料流入烧杯后再用蒸馏水多次冲洗球磨子，并使原料与水一起流入烧杯内，直到球磨子被冲洗干净为止，然后把球磨子放回原来的罐中，再用蒸馏水冲洗干净球磨罐和球磨子以便下次使用。

（5）烘干：将装有原料的烧杯放入 101A-2 型鼓风电热恒温干燥箱中，在温度为 75 °C 的条件下对浆料烘干 12 h。

（6）造粒：造粒就是在很细的粉料中加入一定量的塑化剂，制成粒度较粗并且具有一定的颗粒级配、流动性好的。造粒方法目前常用的有三种，即普通造粒法、加压造粒法和喷雾干燥法。在此次研究中采用的为普通造粒法。在粉料中加入 15 wt% 的浓度为 5% PVA（聚乙烯乙醇）粘结剂，在研钵中混合均匀后，进行手工造粒，造粒后的料过 60 目筛。

（7）成型：本实验采用的是干压成型，干压成型是将造粒后的粉料通过成型压机和模具把粉料压制成具有一定几何尺寸的坯体，其生产过程简单，坯收缩小，致密度高，产品尺寸精确，而且对坯料的可塑性要求不高。称量一定质量的粉料放入磨具中，用 769YP-24B 型粉末压片机压制成

$\Phi 12\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的标准圆柱体。放入透明袋中备用。

（8）排塑：由于成型后的样品含有大量的 PVA 粘结剂，在烧成前必须将粘结剂全部排除，否则由于粘结剂的挥发和软化，导致样品的严重变形，而且使样品中出现大量气泡，或炭化而破坏烧结性能，降低成品的最终性能。排塑的过程中需缓慢升温，升温速率需保持在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ，并在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时保温 2 h。

（9）烧结：将排塑之后的样品放在铺满 ZrO_2 粉末垫板上，再将其按编好的序号顺序放入 KSL-1700X 型箱式高温烧结炉中烧结，烧结的升温速率一般保持在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ，在烧结温度时保温 4 h，之后再随炉温自然冷却。

（10）表面处理：烧结好的样品表面一般会有一定的缺陷，例如轻微变形、表面有麻坑以及气孔等等，因此需要用砂纸或抛光机对样品的表面进行处理，尽量减少样品表面产生的缺陷，使样品表面尽量达到光滑平行。

（11）样品的性能测试：将处理好的样品进行的体积密度、物相组成、显微结构以及微波介电性等性能的测试。

3.1.4 实验流程图

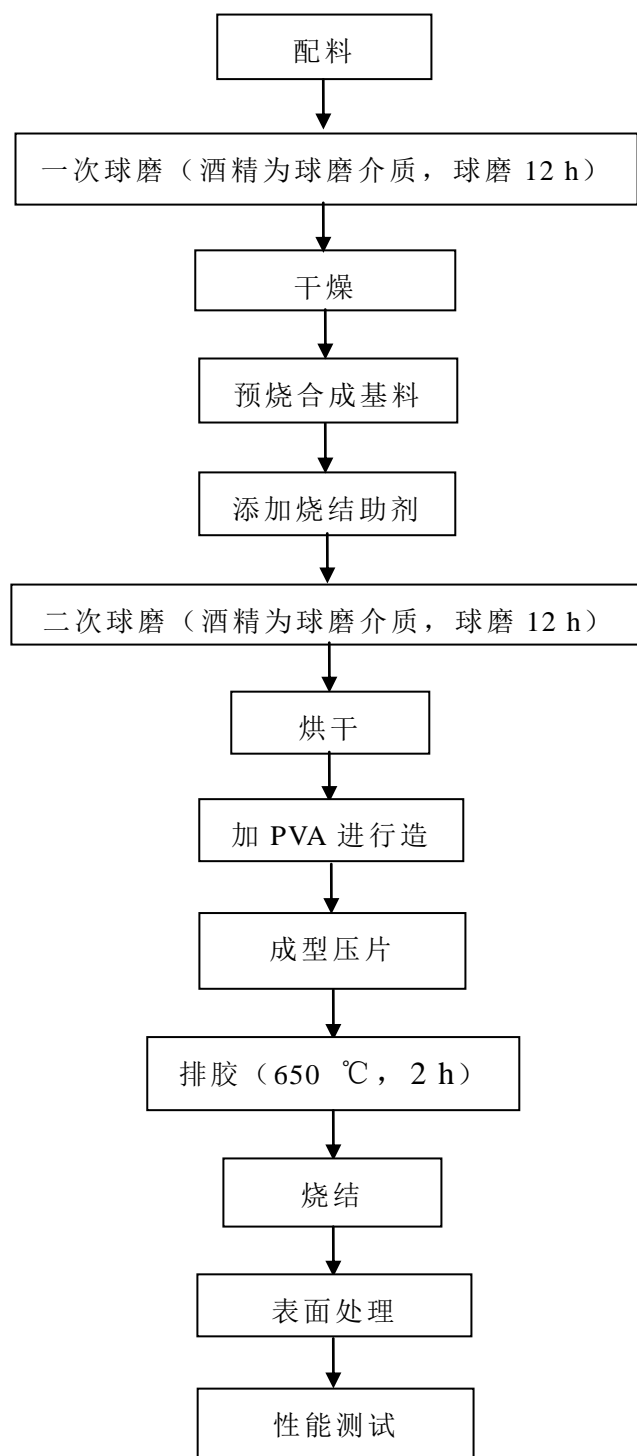


图 3-3 样品制备工艺流程图

Fig.3-3 Schematic illustration of the preparation procedure of specimen

3.2 样品的测试和表征

3.2.1 样品的微波介电性能测试

（1）介电常数和品质因数的测量

介电常数是表征物质极化能力的物理量。其测量方法主要有：介质谐振器法、空腔谐振法、微扰法和反射波法^[28]，而此处采用介质谐振器法（即平行板谐振法）来测试样品的介电常数和品质因数 Q 值。

样品测试前的处理：将样品在磨盘上抛光后，采用 KQ-500B 型超声清洗器超声振荡 10-15 min，清洗干净后放入烘干箱中烘干 8 h。

利用 HP8720B 型网络分析仪测试样品：采用平行板谐振法，将烘干并冷却至室温的柱体放置于两块平行银板中间，开始测试，并逐步调整谐振峰的形状（微波介电陶瓷的性能测试一般选择 TE_{011} 模式，因为这种模式的频率最低，最容易读出数据），之后读出中心频率和有载品质因数 Q 值，再用游标卡尺精确测出样品的直径和高度，计算出左右频，并在 Resonate 软件中计算出样品的介电常数和无载品质因数 Q 值。

注意：在测试过程中要注意耦合天线一定不能与样品或银板接触。

（2）谐振频率温度系数 τ_f 值的测量

谐振频率温度系数是反映陶瓷样品的中心频率随温度变化的程度，即温度稳定性。其测试过程为：将样品放置在加热箱中，利用 HP8720B 型网络分析仪记录不同温度下的中心频率数据，之后再利用公式计算出 τ_f ：

$$\tau_f = \frac{1}{f(T_0)} \frac{[f(T_1) - f(T_0)]}{T_1 - T_0} \quad (3-1)$$

式中 T_0 和 T_1 为初始和截止时的测量温度，一般温度范围选择在 25 °C ~ 75 °C 或 30 °C ~ 80 °C，本次实验选择 30 °C ~ 80 °C 的温度范围，对应的谐振频率分别为 $f(T_0)$ 和 $f(T_1)$ 。

3.2.2 样品的体积密度测试

本实验采用阿基米德原理测量样品的体积密度，把处理后的样品清洗干净，在烘干箱中进行干燥，冷却至室温后，再利用钟罩式电子天平称出样品在空气中的质量 m_1 ，然后将样品用细丝系好，一端固定在钟罩上，另一端（即样品端）悬盛有蒸馏水的烧杯中，试样必须全部浸入水中而且不能与四周和底部接触，称出样品在水中的质量 m_2 ，从水中取出样品，用饱和了液体的毛巾，擦去样品表面多余的液滴，迅速称量饱和样品在空气中的质量 m_3 ，最后根据下面公式^[26]计算出样品的密度 ρ 。

$$\rho = \frac{m_1 \rho_{\text{水}}}{m_3 - m_2} \quad (3-2)$$

式中： m_1 干燥试样的质量，g；
 m_2 饱和试样的表观质量，g；
 m_3 饱和试样在空气中的质量，g。

体积密度的测量的具体步骤如下：

1.刷净试样表面灰尘，放入电烘箱中于 105-110 °C 下烘干 2 h 至恒重。并于干燥器中自然冷却至室温。称量试样的质量 m_1 ，精确至 0.0001 g。

2.试样的浸渍：将试样放入容器中煮沸 2 h 以排除试样内部的空气，让试样内部的气孔被液体充分占据。

3.饱和试样表观质量测定：将饱和试样迅速移至带溢流管容器的浸液中，当浸液完全淹没试样后，将试样吊在天平的挂钩上称量，得饱和试样的表观质量 m_2 ，精确至 0.0001 g。表观质量是指饱和试样的质量减去被排除的液体的质量，即相当于饱和试样悬挂在液体的质量。

4.饱和试样质量测定：从浸液中取出试样，用饱和了液体的湿毛巾，小心的擦去试样表面的液滴（但不能把气孔中的液体吸出）。迅速称量饱和试样在空气中质量 m_3 精确至 0.0001 g。

3.2.3 物相组成分析

X 射线衍射 (X-ray diffraction XRD)技术是鉴定物质晶相，研究晶体结构快速而有效的方法。本研究采用德国 Bruker 公司的 D8-Advance 型 XRD 分析仪对物相进行分析。实验条件为：Cu、 $K\alpha$ 辐射，波长 1.5418 Å，石墨单色器，40 KV、30 mA，扫描速率:2 °/min、步长为 0.02 °。

3.2.4 显微结构分析

样品的微观结构是通过采用日本 JEOL 的 JSM-6700F 型场扫描电镜来观察样品的晶体尺寸和形状等微观结构。

4 结果分析与讨论

4.1 $(1-x)\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 样品晶体结构分析

图 4-1 为 ZCAT 陶瓷在 1500°C 烧结 4 h 的各组分 XRD 图谱，由图谱可以看出 ZnAl_2O_4 - TiO_2 并未形成固溶体，而是以 ZnAl_2O_4 为主晶相， TiO_2 为次晶相，这是由于 ZnAl_2O_4 是尖晶石结构，其中 Zn^{2+} 占据四面体空隙， Al^{3+} 占据八面体空隙。而金红石型的 TiO_2 是四方晶系，其中的氧八面体主要通过顶角相连接，只有两条共用棱，因此金红石型的 TiO_2 具有较高的稳定性。综上所述， ZnAl_2O_4 和 TiO_2 是属于两种不同的晶型，结构相差很大，因此 ZnAl_2O_4 - TiO_2 不会形成固溶体。

图 4-1 $(1-x)\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷在 1500°C 下保温 4 h 烧结后的 XRD 图谱

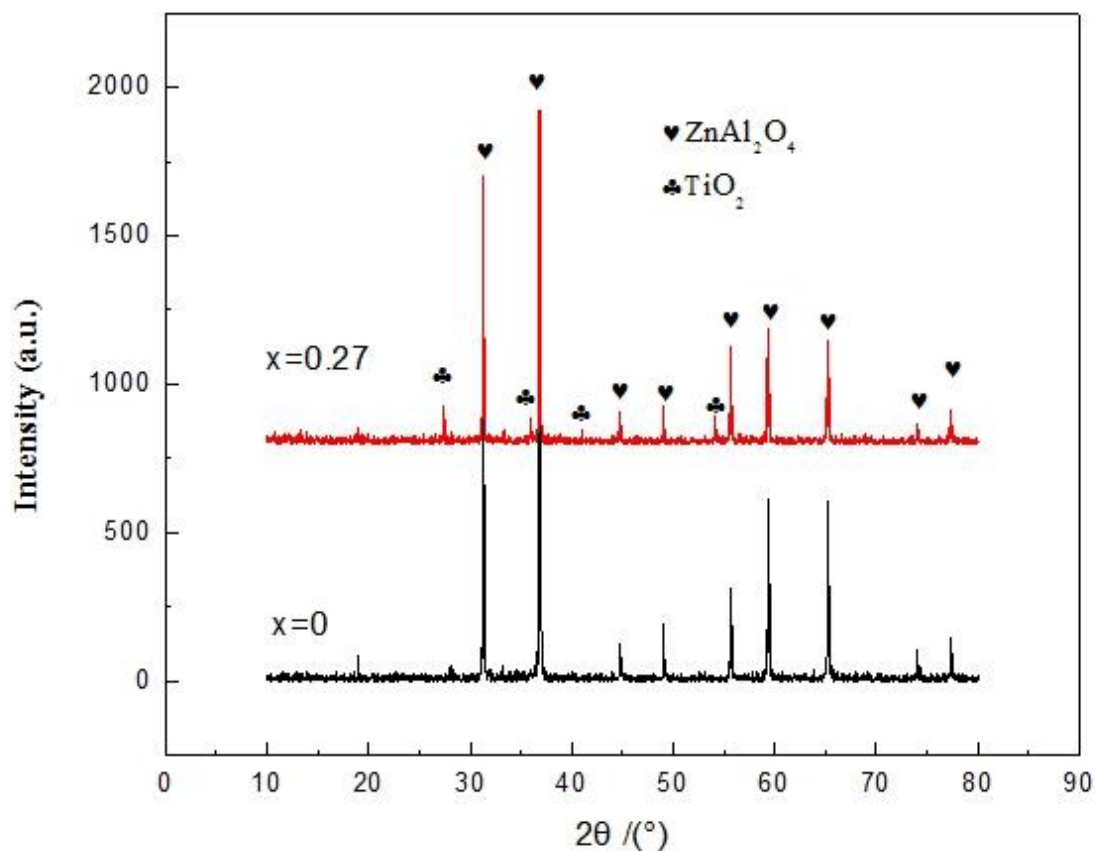


Fig.4-1 XRD patterns of the $(1-x)\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ system sintered at 1500°C for 4 h

4.2 （1-x）Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄--xTiO₂ 陶瓷显微结构的分析

图 4-2 中为（1-x）Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄--xTiO₂ 陶瓷在 1500 ℃ 下烧结样品的扫描电镜图，由图可以看出，ZnAl₂O₄ 和 TiO₂ 没有形成固溶体，而是作为独立颗粒存在的，这与 XRD 结果相符。同时可以从图中看出（1-x）Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄--xTiO₂（x=0.27）陶瓷微观组织由小晶粒“a”和大晶粒“b”组成的。由于 TiO₂ 的添加量较少，晶粒大小分布不均匀，晶粒间的结合也不够紧密。

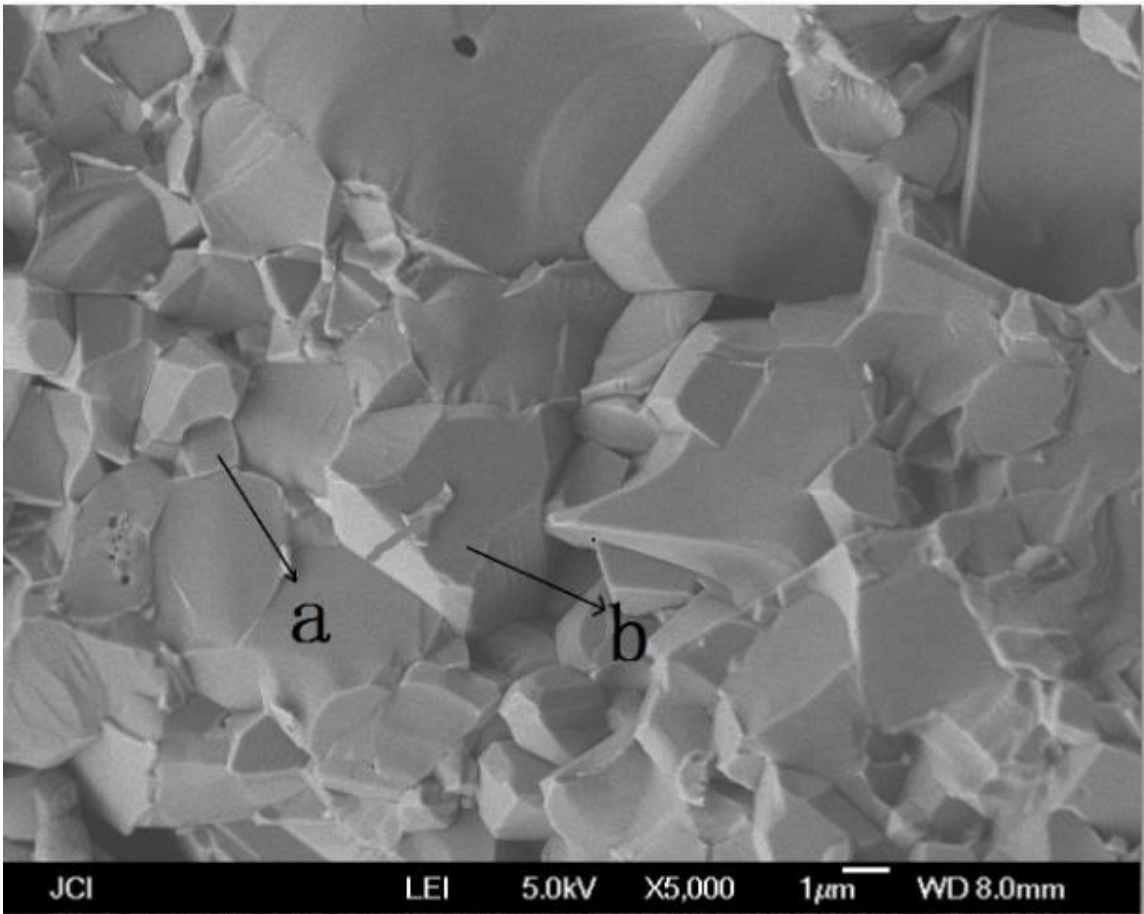


图 4-2 0.73Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄-0.27TiO₂ 陶瓷 1500 ℃ 保温 4 h 的扫描电镜图
Fig.4-2 SEM images of 0.73Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄-0.27TiO₂ ceramic sintered at 1500 ℃ for 4 h

4.3 （1-x）Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄--xTiO₂ 陶瓷烧结性能研究

图 4-3 显示了 ZCAT 体系陶瓷的体积密度随烧结温度以及添加量的变化情况，从图中可以看出当 TiO₂ 添加量一定时，在 x=0 时，ZCAT 陶瓷随着烧结温度的升高体积密度呈现一直增大的趋势，当 x=0.2~0.27 时，ZCAT 陶瓷随着烧结温度的升高，体积密度呈现上升达到最大值后又稍有

下降的趋势，并在 1500 °C 时达到最大值。这是由于 TiO_2 的添加降低了 ZCAT 陶瓷的烧结温度，提高了其致密化程度，使其由原来的 1650 °C 的烧结温度降低至 1500 °C。

而当烧结温度一定时，ZCAT 陶瓷的体积密度随着 TiO_2 的添加量的增大而降低，这是由于 TiO_2 的理论密度值 (4.26 g/cm^3) 小于 $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4$ 的理论密度值 (4.60 g/cm^3)，因此随着 TiO_2 含量的增加直接导致了陶瓷材料体积密度的减小。

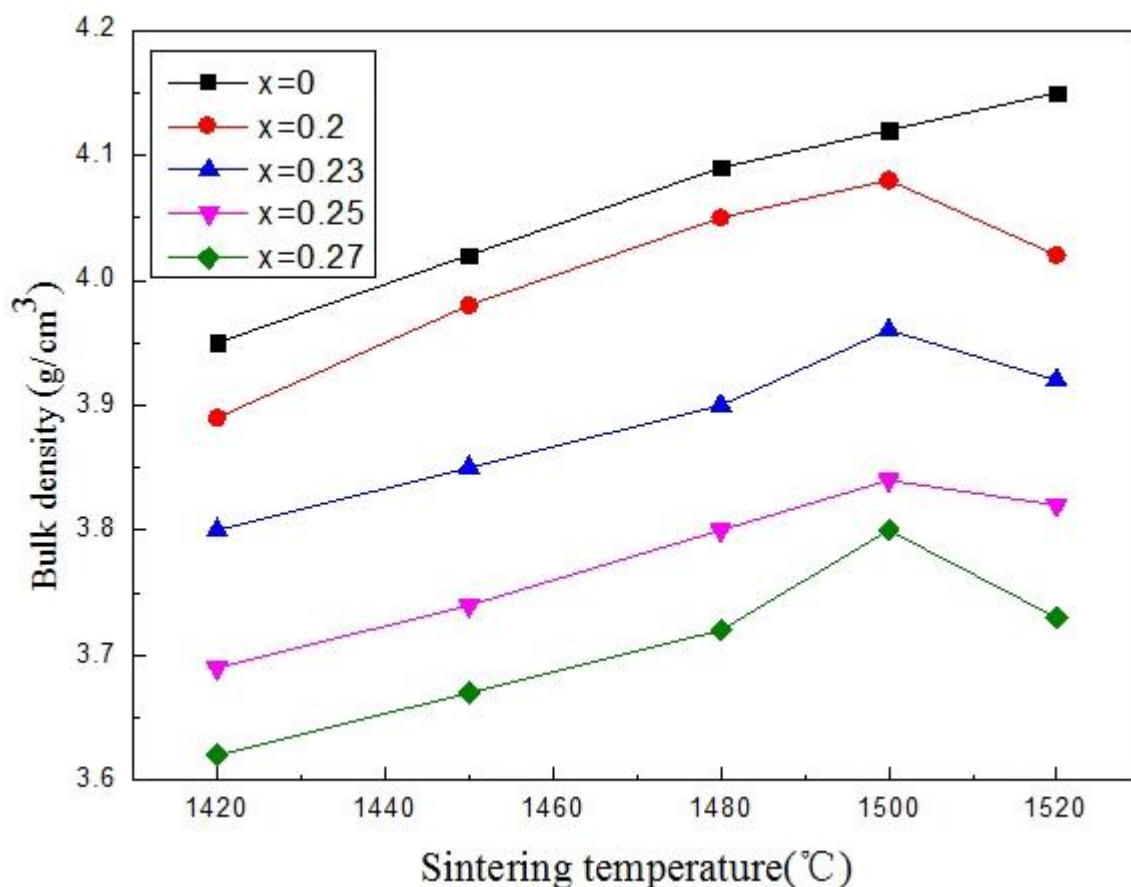


图 4-3 $(1-x) \text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4--x\text{TiO}_2$ 陶瓷的体积密度随烧成温度的变化

Fig.4-3 The bulk density of $(1-x) \text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4--x\text{TiO}_2$ specimens as a function of sintering temperature

4.4 $(1-x) \text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4--x\text{TiO}_2$ 陶瓷微波介电性能的研究

4.4.1 频率温度系数的影响

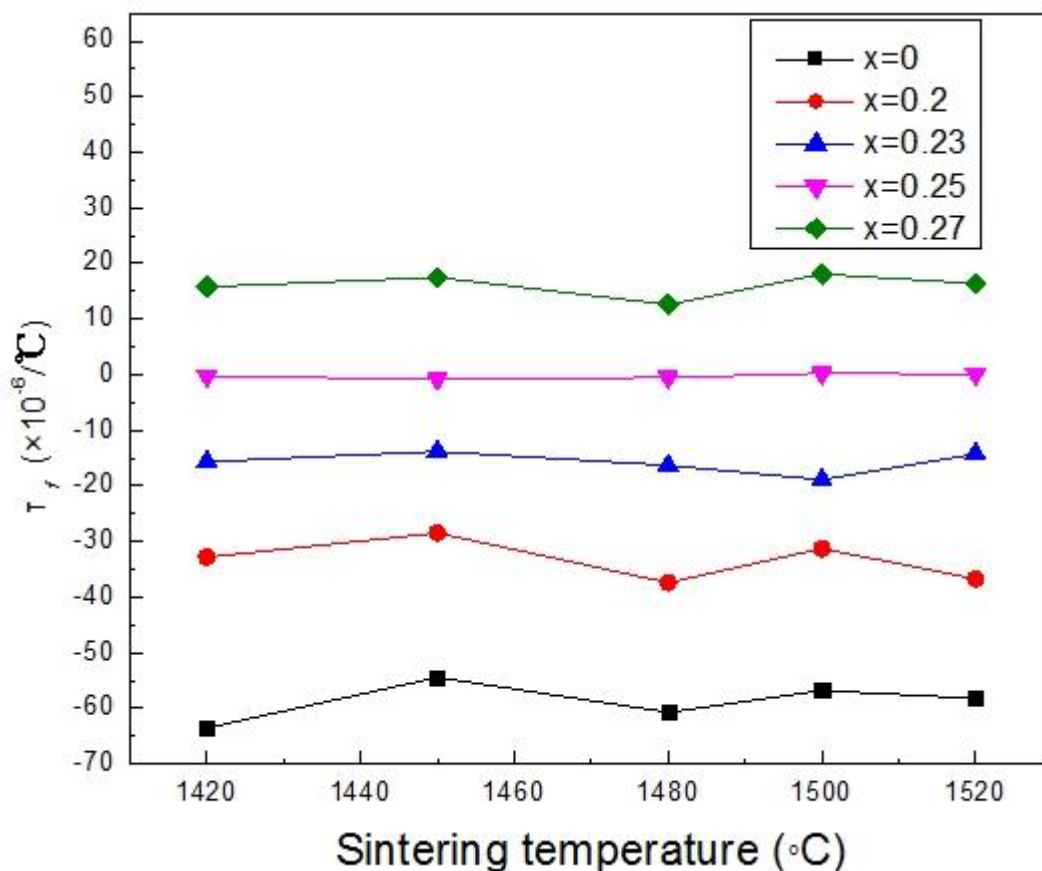
图 4-4 显示的是烧结温度和 TiO_2 含量对 ZCAT 陶瓷材料频率温度系数的影响，由图可知，在 x 含量一定的条件下，随着烧结温度的升高，ZCAT

陶瓷材料的频率温度系数出现小幅的波动。当 $x=0\sim 0.2$ 时，随着烧结温度的升高，ZCAT 陶瓷的频率温度系数出现明显的先增加后降低再增加波动趋势，当烧结温度为 1450 °C 和 1500 °C 时均出现峰值，且烧结温度为 1450 °C 时达到最大值。而当 $x=0.23\sim 0.27$ 时，ZCAT 陶瓷的频率温度系数随着烧结温度升高仍然是先增加后降低再增加的趋势，但波动幅度趋于平稳，在 1480 °C 烧结条件下达到最小值。

图 4-4 $(1-x)\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷的频率温度系数随烧成温度的变化

Fig.4-4 Temperature coefficient of the resonant frequency of $(1-x)$

$\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ specimens as a function of sintering temperature



由图还知，同一烧结温度条件下，ZCAT 陶瓷的频率温度系数随着 TiO_2 添加量的增加呈上升趋势。由此可知 ZCAT 陶瓷的频率温度系数与 TiO_2 的添加量有关，这是因为对于多相陶瓷而言，频率温度系数 τ_f 主要和物相组成有关，并满足对数混合法则：

$$\tau_f = v_1 \tau_{f1} + v_2 \tau_{f2} + \cdots + v_n \tau_{fn} \quad (4-1)$$

$$v_1 + v_2 + \cdots + v_n = 1 \quad (4-2)$$

其中 v_n 、 τ_{fn} 分别代表第 n 相的体积分数和频率温度系数。而本研究使用的 TiO_2 的 $\tau_f = +398.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ， ZnAl_2O_4 的 $\tau_f = -79.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，再将公式结合图可以得出 $x=0.25$ 时，ZCAT 体系的陶瓷可以获得近零的频率温度系数。

4.4.2 介电常数的影响

图 4-5 为 ZCAT 陶瓷的介电常数随 TiO_2 含量以及烧结温度的变化规律。可以看出，各组成的介电常数变化规律相似，随着烧结温度的升高先增大到一定值之后再减小，这是因为随着烧结温度的升高材料致密度提高，气孔量降低，电介质密度增加，从而单位体积内极化粒子数增加，导致介电常数增大。随着烧结温度的继续升高，陶瓷的气孔增多，致密度下降，介电常数开始下降。

另外，同一烧结温度下介电常数随着 TiO_2 含量的增加而增大，不同组成达到最大介电常数时所需温度不同， $x=0$ 的组成在 1520°C 时介电常数达到最大。 $x=0.2\sim 0.27$ 的组成在 1500°C 时具有最大介电常数 ε_r 。由于 ZnAl_2O_4 是一种低介电常数材料， TiO_2 的介电常数较高，两相复合后其介电常数的变化趋势可用对混合法则来解释，对数混合法则的公式如下：

$$\ln \varepsilon_r = X_1 \ln \varepsilon_1 + X_2 \ln \varepsilon_2 + \cdots + X_n \ln \varepsilon_n \quad (4-3)$$

$$X_1 + X_2 + \cdots + X_n = 1 \quad (4-4)$$

其中： ε_r 为复合材料的相对介电常数； ε_n 和 X_n 分别为各组成的介电常数及各组成的体积浓度，由于 TiO_2 具有较高的介电常数，因此随着其含量的增加导致了陶瓷介电常数增大。另一方面，材料的介电常数取决于材料的密度，随着 TiO_2 的加入可填补 ZnAl_2O_4 晶体之间的缝隙从而改善 ZCAT 陶瓷的致密性，提高陶瓷的体积密度，减小由于空隙所导致的缺陷如气孔、空位等，从而导致材料的电常数随着 TiO_2 添加量的增加呈上升趋势，这与 ZCAT 陶瓷材料的体积密度的变化曲线一致。

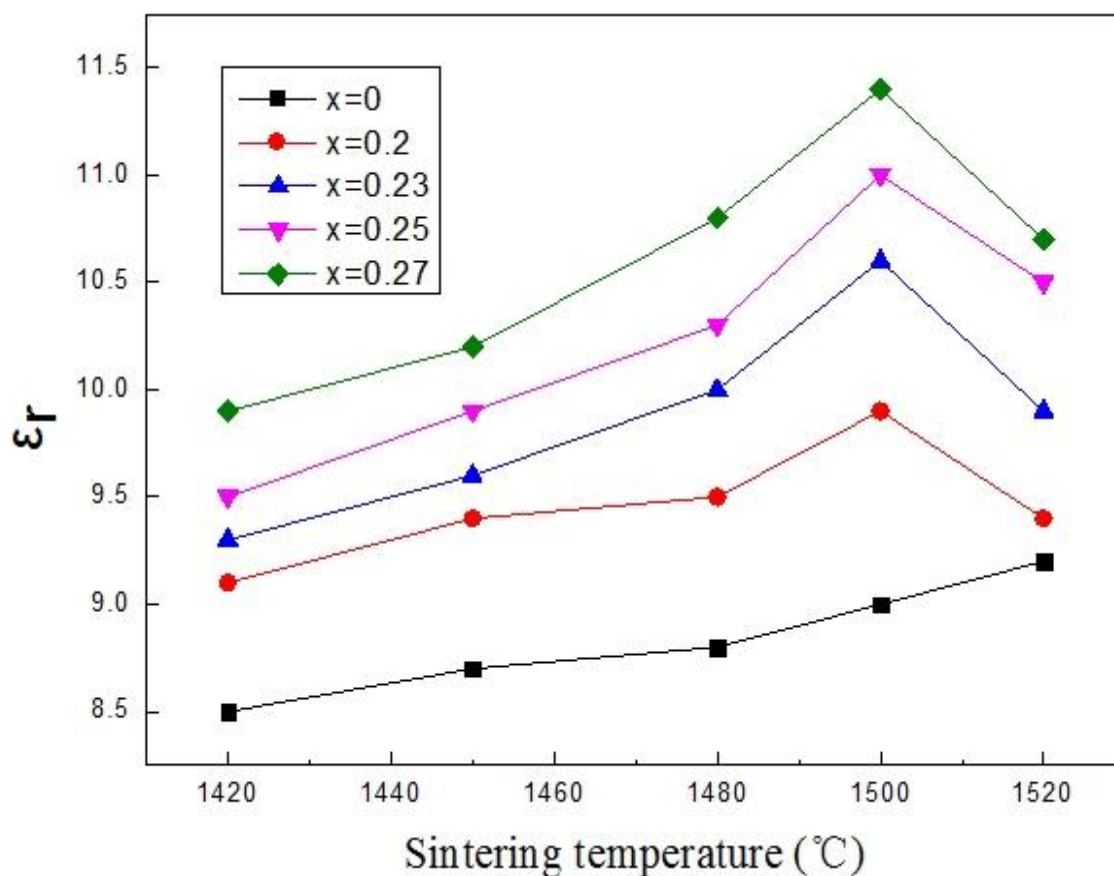


图 4-5 $(1-x) \text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷的介电常数随烧结温度的变化

Fig.4-5 The dielectric constant of $(1-x) \text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ specimens as a function of sintering temperature

4.4.3 品质因数的影响

图4-6显示了 ZCAT 陶瓷的品质因数 $Q \times f$ 值随烧结温度及 TiO_2 含量的变化规律，从图中我们可以看出，各组成的品质因素随烧结温度的变化规律相似，随着烧结温度的升高，气体排出，陶瓷的致密度提高，材料的 $Q \times f$ 值增加，并在一定的烧结温度下趋于饱和，当温度超过饱和烧结温度之后， $Q \times f$ 值开始下降。不同组成达到最大品质因素时所需温度不同， $x=0$ 的组成在 1520°C 时品质因素达到最大。 $x=0.2\sim 0.27$ 的组成在 1500°C 时具有最大品质因素 $Q \times f$ ，这与材料的体积密度变化趋势一致。

同时，同一烧结温度下材料的品质因数 $Q \times f$ 随 TiO_2 的添加量的增加而降低。添加 TiO_2 导致陶瓷的 $Q \times f$ 值下降的原因主要有两种：一是晶粒尺寸的影响，二是晶界第二相的影响。一般而言，材料的 Q 值与 $\tan \delta$ 成反比， $\tan \delta$ 取决于样品的损耗，而陶瓷材料的损耗分为本征损耗和非本征损耗，本征损耗是由晶体的晶格震动所引起的，非本征损耗取决于样品中存在的缺陷，比如，杂质、晶界、晶粒尺寸、微裂纹等。由4-2的 SEM 图可知，随着 TiO_2 的增加， ZnAl_2O_4 晶粒的尺寸减少，晶界的数量增加，由晶界导致的缺陷如气孔、空位、杂相等增加，晶界处引起的介电损耗增加，导致样品的非本征损耗增加，从而 ZCAT 材料的品质因素 $Q \times f$ 下降。

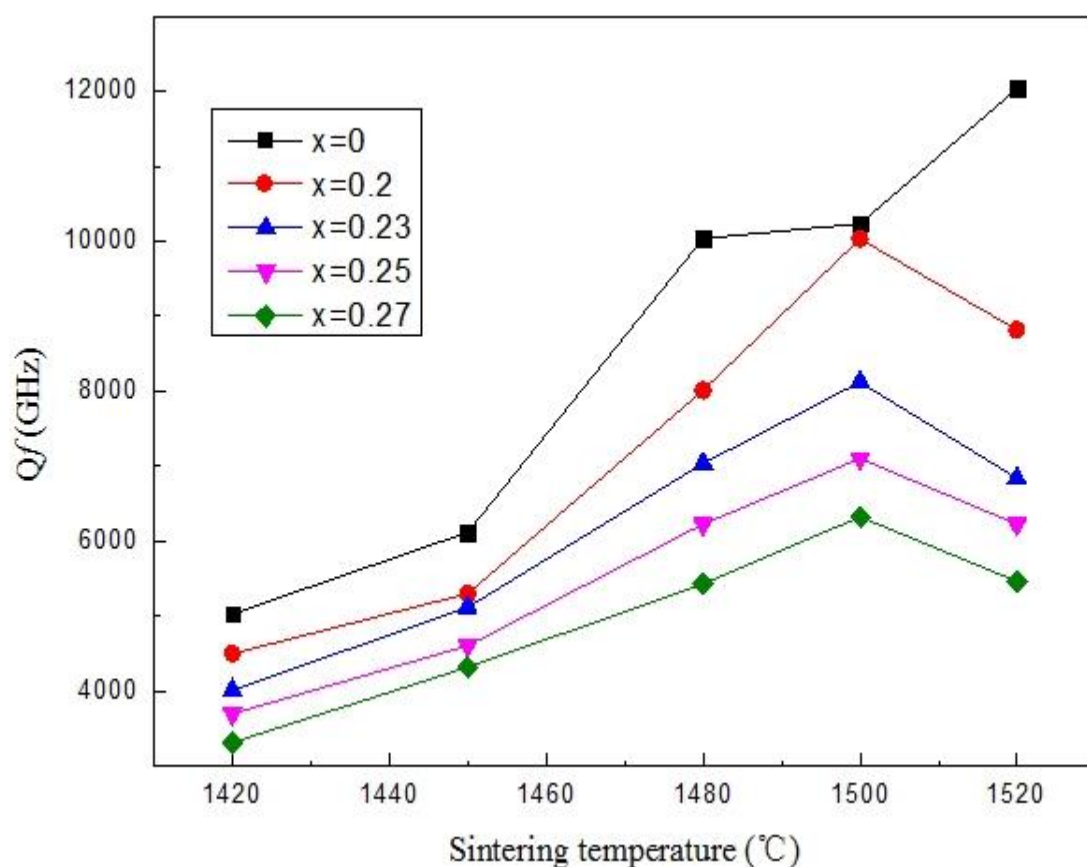


图 4-6 $(1-x) \text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷品质因素随烧结温度的变化

Fig4-6. Quality factor $Q \times f$ value of $(1-x) \text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ specimens as a function of sintering temperatures

5 结 论

通过对 ZCAT 系列微波介质陶瓷材料的组成、烧结性能和微波介电性能的研究，得出以下结论：

（1）ZCAT 陶瓷不能形成单一的固溶体，而是以 ZnAl_2O_4 为主晶相， TiO_2 为次晶相；

（2） Ti^{2+} 离子的加入能有效的促进 ZCAT 陶瓷的烧结，降低陶瓷的致密化温度；

（3）随着 TiO_2 添加量的增加，ZCAT 陶瓷的介电常数增大，品质因素降低，同时，材料的频率温度系数由负值转为正值；

（4）添加 0.25 mol TiO_2 的 ZCAT 陶瓷，在 1500 °C 烧结 4 h 时，可以获得近零的频率温度系数： $\tau_f = 0.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、高的品质因素： $Q \times f = 7102 \text{ GHz}$ 、介电常数： $\varepsilon_r = 11$ 。

6 经济分析

6.1 实验原料

实验所用原料有：ZnO、CuO、Al₂O₃、TiO₂，原料价格如表 6-1 所示：

表 6-1 原料价格

Table 6-1 the price of raw materials

原料	纯度	产地	原料价格（元/Kg）
二氧化钛	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	35
氧化锌	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	250
氧化铜	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	35
氧化铝	分析纯	国药集团化学试剂有限公司	200

以此次实验中最佳配方用料为基准，总用料为 30 g，其中 ZnO 需 13.2512 g，Al₂O₃ 需 16.6837 g，CuO 需 0.0651 g。合成到（1-x）Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄--xTiO₂ 中后，原料总量为 28 g，其中 Zn_{0.99}Cu_{0.01}Al₂O₄ 为 25g，TiO₂ 为 3 g。

合成一吨该原料的成本：

$$3 \times 35 + 13.2512 \times 250 + 0.0651 \times 35 + 16.6837 \times 200 = 6756.8185 \text{ (元)}$$

假设其工艺损耗系数为 0.13，则其原料成本为 =6756.8185 × 1.13=7635.2 （元）

为了方便计算，合成 1 吨该原料的的成本取为 7636 元。

6.2 能耗、水电与制备折旧费

能耗、水电设备折旧等成本见表 6-2 所示：

表 6-2 材料成本表

Table 6-2 The cost of the material

名 称	成本（元）	备 注
年原料费	7636	每吨原料 76.36 元
年水电费	500000	每吨水电费 0.5 万元
年包装费	200000	每吨 0.2 万元
年工资福利费	900000	按 30 名工人计算
年固定资产折旧费	180000	按每年 6% 计算
年管理费	150000	每吨管理费 0.15 万元
年销售费用	400000	每吨销售费用 0.4 万元

6.3 税收与利润

市场销售价格为 20 万元/吨，税率为 18%、另外教育附加费为 5%。

年总销售额=年产量×市场销售价格

$$=100 \times 20$$

$$=2000 \text{（万元）}$$

年总成本费用=年原材料费+年水电费+提包装费+年工资福利费+年固定资产折旧费+年管理费+年销售费用

$$=0.7636+50+20+90+18+15+40$$

$$=233.7636 \text{（万元）}$$

税收=年总销售额×（税收+教育附加费）

$$=2000 \times (18\%+5\%)$$

$$=460 \text{（万元）}$$

利润=年总销售额-年总成本费用-税收

$$=2000-234-460$$

$$=1306 \text{ (万元)}$$

本实验虽然有些的原料比较贵，但制备工艺简单，如果能找到更好的添加剂使该体系的介电性能和烧结性能得到更好的改善，而且能获得更近于零的频率温度系数的话是有望打开市场并能取得较好的利润。该体系材料应用广、市场前景广阔，销售量也会比较大，将具有更强的市场竞争力，必定会受到国内外市场的欢迎！

6.4 经济效益分析

本项目技术含量高，为国内创新产品，根据与国内同类产品比较，介质损耗小，热稳定性好，能耗低，但价格和同类产品相当，市场竞争能力很强，销售前景很好。

低损耗陶瓷产品是无线通讯理想产品，随着我国现代化建设的逐步实施，信息化建设会不断加强，通信产品的需求量也会越来越大，因此产品性价比优势突出，市场需求也处于上升阶段，具有一定的优势。本项目投入小，见效快，具有较高的利润空间，经济效益非常显著。

6.5 社会效益分析

本实验制造的是近零频率温度系数和低介质损耗陶瓷材料。随着我国现代化建设的逐步实施，国家对经济建设的可持续化发展越来越重视，信息化建设会不断加强，与之配套的微波器件需求量也会越来越大。随着微波集成电路发展的迫切需要，微波介质陶瓷的研究将越来越重要，所以开发具有高性能、高可靠性工作特性的系微波介质陶瓷将成为陶瓷材料新领域的焦点，同时具有很高的社会效益。

7 致 谢

本实验是在李月明老师以及王竹梅老师的精心指导下完成的。通过本实验，我对微波介质陶瓷材料的制备以及性能都有了比较清晰的了解，因此我在实验中的一切收获，都离不开实验室里的老师和师兄师姐的指导和及时的帮助。

在本次实验中，我完成的是通过加入适量的 TiO_2 来调节 $\text{Zn}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_2\text{O}_4$ 基陶瓷的谐振频率温度系数，使其性能能够达到我们所需要的标准。通过此次实验，我较系统的掌握了微波介质陶瓷的制备工艺及其性能的测量。与此同时，我查阅相关的资料和进行实验的过程中还了解到不同添加剂的加入量对该 ZCAT 陶瓷材料介电性能、烧结性能以及烧结温度的影响，例如，还可以加入适当的 SrTiO_3 来调节其性能。同时我也掌握了实验仪器的使用方法及其一些注意事项。

在此，我衷心地感谢李月明老师和王竹梅老师对我的指导以及给我诸多帮助的师兄。同时我也非常惭愧，老师们教给我的知识，由于我自身知识水平的限制，并没有在短时间内完全的、全面的、细致的掌握。但是，这次实验对我来说最重要的是培养了我的动手实践能力和独立思考的能力，我相信这无论是对我的研究生生涯还是在今后的工作生活中都会有很大的帮助。

8 参考文献

- [1] 李标荣, 王筱珍, 张绪礼. 无机电介质[M]. (第一版). 武汉: 华中理工大学出版社, 1995.
- [2] 宋英, 王福平, 周玉. 微波介质陶瓷的研究进展[J]. 材料科学与工艺, 1998, (2): 59-64.
- [3] 田中青, 陈维玲, 崔丽丽. 固有烧结温度低的微波介质陶瓷[J]. 山东陶瓷, 2008, 31(2): 17-21.
- [4] Guo Y. P., Ohsato H., Kakimoto K. I. Characterization ceramics at millimeter-wave frequency[J]. Eur. Ceram. Soc., 2006, 26(10-11): 1827-1830.
- [5] Ohsato H., Tsunooka T., Sugiyama T., *et al.* Forsterite ceramics for millimeterwave dielectrics[J]. Electroceram., 2006, 17(2-4): 445-450.
- [6] 贡长生, 张克立. 新型功能材料[M]. (第一版). 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [7] 咎建华. 微波介电陶瓷 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 发展状况及探索[J]. 盐湖研究, 2003, 11 (3): 36-39.
- [8] 吴坚强, 朱玉君等. BaO-TiO₂-Nd₂O₃ 微波陶瓷材料介电性能的改善研究[J]. 陶瓷学报, 2003, 24(3): 139-143.
- [9] Richtmeyer, R.D. Dielectric resonators[J]. Appl. Phys., 1939, 15: 391-398.
- [10] Xinye Yang, Xiaohui Wang, Huiling Gong, Longtu li Materials Research Bulletin 50 (2014) 254-258
- [11] 童建喜, 张启龙, 杨辉等. 掺 Li₂O-B₂O₃-SiO₂ 玻璃低温烧结 MgTiO₃-CaTiO₃ 陶瓷及其微波介电性能 [J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1335-1340.
- [12] Okaya, A. The rutile microwave resonator. Proc. IRE, 1960, 48: 1921
- [13] J. K. Plourde, D.F.L., H. M. O'Bryan, *et al.* Ba₂Ti₉O₂₀ as a microwave resonator[J]. Am. Ceram. Soc., 1975, 58: 418-420.
- [14] Ying Cheng, Ruzhong Zuon, YangLv PRChina Received 21 March 2013; received in revised form 9 April 2013, accepted 12 April 2013
- [15] 何进. 微波陶瓷材料. 电子元件与材料[J], 1995, 14(2): 7-13.
- [16] 李标容, 李标荣, 王筱珍, 张绪礼, 无机电介质[M], 1995. 武汉: 华中理工大学.

- [17] 李翰如. 电介质物理导论. 成都: 成都科技大学出版社. 1990: 127-130.
- [18] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. (第一版). 北京: 清华大学出版社, 1992.
- [19] Shannon R. D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. Appl. Phys., 1993, 73(1): 348-366.
- [20] 雷文, ZnAl_2O_4 基低介电常数微波介电陶瓷的结构与性能: [D]. 华中科技大学博士论文, 2008.
- [21] 吴毅强, Sol-gel 法制备微波介质陶瓷材料[J]. 电子元件与材料, 1999, 2: 5-71.
- [22] 李标荣, 王筱珍, 张绪礼. 无机电介质[M]. (第一版). 武汉: 华中理工大学出版社, 1995.
- [23] 秦霓. $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ln}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 基微波介质陶瓷的改性及若干基础问题: [D]. 浙江大学博士学位论文, 2006.
- [24] 谢道华, 李智华, 张水祥, 等, 中温 $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系陶瓷的结构和介电性质研究[J]. 硅酸盐学报, 1993, 21(2): 129-135.
- [25] 吴霞宛, 石新月, 尹萍, 等, 中温烧结 $\text{BaO-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 体系陶瓷的组成与介电性能关系研究[J]. 硅酸盐学报, 1995, 23(3): 259-265.
- [26] Wenrui Yang, Chin-cheng Pan, Cheng-liang Huang Journal of Alloys and Compounds 581(2013) 257-262
- [27] 川岛. 在微波频率下介质损耗低 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷[J]. 电子元件与材料, 1985, (3): 60-62.
- [28] 唐宗熙, 张其勋. 微波介质谐振器介电参数的测量 [J]. 计量学报. 1996, 17(4): 297-309.
- [29] Nenasheva E A, Kartenko Artenko N F. High dielectric constant microwave ceramics [J]. J Eur Ceram Soc. 2001, 21(15): 2697-2701.