

文章编号: 1000-324X(2002)05-0915-10

微波介质陶瓷的中低温烧结

王 宁, 赵梅瑜, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所功能陶瓷工程研究中心, 上海 200050)

摘 要: 综述了近年来微波介质陶瓷在低温烧结方面的研究进展. 为降低微波介质陶瓷的烧结温度, 传统的方法是添加氧化物或低熔点玻璃作为烧结助剂、采用化学合成方法和使用超细粉体作为起始原料. 另外, 发展具有低烧结温度的新的微波介质陶瓷材料体系也是一种有效的方法.

关 键 词: 微波介质陶瓷; 低温烧结; 掺加; 化学合成

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

微波介质陶瓷是指应用于微波频段(主要是 300MHz~30GHz 频段)电路中作为介质材料并完成一种或多种功能的陶瓷, 在现代通信中被用作谐振器、滤波器、介质基片、介质天线、介质波导回路等. 早在 1939 年, R.D.Richtmyer^[1]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介质谐振器件的可能性. 进入 70 年代, 由于微波技术设备向小型化、集成化及民用方向发展, 国际上开始了大规模的对介质陶瓷材料的研究工作^[2]. 迄今为止, 已开发和报道的微波介质陶瓷材料主要有 BaO-TiO₂ 系^[3,4]、BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 系^[5~7]、复合钙钛矿系 $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ ^[8~10]、铅基复合钙钛矿系^[11,12]、CaO-Li₂O-Ln₂O₃-TiO₂ 系^[13]、(Zr,Sn)TiO₄ 系^[14,15]、Bi₂O₃-Nb₂O₅ 系等几大类. 由微波介质陶瓷制成的谐振器与金属空腔谐振器相比, 具有体积小、质量轻、温度稳定性好等优点, 在便携式移动电话、汽车电话、无绳电话、电视卫星接收器、军用雷达等方面已获得广泛应用.

现代移动通信经过近 30 年的发展, 已在全球范围内日益普及, 并朝着小型化、集成化、高可靠性和低成本方向发展. 互联网技术的加入, 使移动通信的信息容量更加成指数增长, 因此移动通信必然朝更高频段迈进, 对以微波介质陶瓷为基础的微波电路元器件也提出更高的要求. 为满足移动通信终端便携化、微型化的需要, 最初的努力在于减小谐振电路的尺寸, 因此寻找高 ϵ_r 高 Q 和低的 τ_f 的微波介质材料是人们研究的热点. 为实现移动通信终端更进一步小型化的目的, 采用微波频率下的多层整合电路技术 (MLIC) 逐渐得到发展, 人们关注的方向也慢慢转向微波元器件在 MLIC 中的安装, 而多层片式元件(包括片式微波介质谐振器、滤波器、微波介质天线及具有优良的高频使用性能的片式陶瓷电容器等)是实现这一目的的唯一途径. 微波元器件的片式化, 需要微波介质材料能与高电导率的金属电极如 Pt、Pd、Au、Cu、Ag 等共烧. 从经济性和环境角度考虑, 使用熔点较低的 Ag(961°C)

收稿日期: 2001-09-12, 收到修改稿日期: 2001-11-05

作者简介: 王 宁 (1976-), 男, 博士研究生.

或 Cu(1064°C) 等贱金属作为电极材料最为理想。因此, 能够同 Ag 或 Cu 共烧的低烧结温度的微波介质陶瓷材料将是今后发展的必然方向。

2 低温液相烧结的机制

低温液相烧结是一种以助烧剂作为过渡液相的烧结方法。由于烧结时助烧剂产生的液相加速了颗粒或晶粒的重排, 从而大大降低了烧结温度。活性液相烧结主要由于颗粒之间的液相产生了巨大的毛细管力, 使得颗粒发生滑移和重排。液相所产生的毛细管力同时也会引起固相颗粒的溶解-淀析过程, 使较小的颗粒溶解, 较大的颗粒长大。在颗粒接触点, 巨大的毛细管力使固相溶解度增高, 物质便由高溶解度区迁移至低溶解度区, 从而使接触区的颗粒渐趋平坦而互相靠近, 使坯体收缩而达致密化。另外在此过程中, 还常伴有固-液相间的化学反应, 更加速了物质的扩散。

通常液相烧结需要满足几个条件, 即液相要有一定的量, 应充分润湿固相颗粒, 固相对液相有一定的溶解度, 液相粘度系数小, 固相原子在液相中容易移动等。液相烧结过程中的主要影响因素为粒子的几何特性、液相量、润湿度、液相高温粘度等, 其动力学研究对于助烧剂的选用有一定指导意义。但是目前由于固相在液相中的溶解度、扩散系数以及液相对固相的润湿性等方面的研究还不多, 因此助烧剂掺杂微波介质陶瓷的液相烧结的理论研究还有待于进一步的完善和发展。

3 微波介质陶瓷材料低温烧结的途径

为降低微波介质陶瓷材料的烧结温度, 传统的方法是掺加适当的氧化物或低熔点玻璃等烧结助剂、采用化学合成方法和使用超细粉体作起始原料。下面将近年来微波介质陶瓷材料中、低温烧结的研究进展作一简要介绍。

3.1 氧化物或低熔点玻璃的掺加

利用掺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、最经济的一种方法。 $(Zr_xSn_y)Ti_zO_4(x+y+z=2)$ 陶瓷以其优良的微波介电性能早已在微波器件中作为谐振元件获得广泛的应用^[16], 但用传统的固相反应方法即使在 1600°C 的高温下也很难得到致密的陶瓷^[17], 因此必须加入 ZnO、NiO、Fe₂O₃、La₂O₃、Nb₂O₅、V₂O₅ 等氧化物作为烧结助剂^[14,17~24]。即便如此, ZST 的烧结温度仍在 1200~1400°C 之间, 不适合用作多层陶瓷器件材料。单相 Ba₂Ti₉O₂₀ 陶瓷用固相反应法需在 1300~1400°C 才能获得, 而在 1400°C 的高温下烧结时, 还会因为 Ti⁴⁺ 离子被还原为 Ti³⁺ 离子而造成成分和结构的波动, 使样品的微波介电性能损坏^[25]。为了能在较低温度下获得各项性能均较佳的微波介质陶瓷, 许多学者分别以不同的低熔点玻璃或氧化物对各种常用微波陶瓷材料体系进行了掺加研究^[26~34], 结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 不同微波介质陶瓷系统通过掺加低熔点玻璃或氧化物, 其烧结温度显著降低, 但同时材料的微波介电性能也有不同程度的下降, 其主要原因有两个方面:

- (1) 材料主晶相与玻璃相之间有化学反应发生, 使主晶相含量减少, 或有杂质相产生;
- (2) 材料内部有玻璃相存在, 使其非本征损耗(主要是玻璃相的谐振型振动损耗)增大。

3.2 化学合成方法

通常由固相反应法合成的微波介质陶瓷粉体粒径较大, 粒度分布宽, 组分不均匀; 而采

用化学方法合成时, 由于是通过溶液来合成粉体, 产物组分含量可精确控制, 可实现分子/原子尺度水平上的混合, 制得的粉体粒度分布窄, 形貌规整, 可在一定程度上降低陶瓷材料的烧结温度. 常用的湿化学方法包括溶胶-凝胶法、共沉淀法和水热法等.

表 1 低熔点玻璃或氧化物掺加微波介质陶瓷主要介电性能

Table 1 Microwave dielectric properties of ceramics doped with low-melting point glasses or oxides

Ceramics	Sintering aids	Amount of S.A	Sintering temperature	ϵ_r	$Q \times f$ /GHz	τ_f /ppm $\cdot^\circ\text{C}^{-1}$
$(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$	$\text{BaCO}_3 + \text{CuO}$	2.5~5.0wt%	1000 $^\circ\text{C}$	35~38	19600~	
					35000	
$\text{BaO-TiO}_2\text{-WO}_3$	SiO_2	5wt%	1200 $^\circ\text{C}$	19	24300	
	B_2O_3	5wt%	1200 $^\circ\text{C}$	34	70550	
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	$\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	5wt%	1200 $^\circ\text{C}$	37.2	9800	9
					40200	38
	CeO_2	0.3mol%	1160 $^\circ\text{C}$		40000	
$\text{BaO}\cdot\text{La}_2\text{O}_3\cdot 4.7\text{TiO}_2$	$\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	20wt%	900~1000 $^\circ\text{C}$	≥ 64	≥ 3630	≤ 15.3
$(\text{Mg,Ca})\text{TiO}_3$	B_2O_3	5mol%	1200 $^\circ\text{C}$	19.6	86000	-2.99
	V_2O_5	5mol%	1000 $^\circ\text{C}$	16.6	13700	49.9

Hirano 等人^[35]将 n- 丙氧基锆、异丙氧基钛和异丙氧基锡溶于 1- 丁醇, 合成的 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 是非晶粉末, 其结晶温度在 690 $^\circ\text{C}$ 附近. 将该陶瓷粉末在 1600 $^\circ\text{C}$ 烧结, 几乎可达理论密度, 样品的微波介电性能与常规法合成的 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 陶瓷性能相当. 吴毅强^[36]以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分别作为 TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 的前驱物, 以乙醇为溶剂, HNO_3 为分散剂和稳定剂, 制得的溶胶在 550~600 $^\circ\text{C}$ 煅烧, 可得到 Zr-Ti-Sn 微波介质陶瓷微粉, 以该微粉烧结所得的陶瓷样品 Q 值 >10000(7GHz), 比用常规法制得的样品有明显的改善. 尽管用 sol-gel 法可在较低温度下合成 ZST 系微波介质陶瓷微粉, 但没有烧结助剂其烧结温度仍很高. Kudesin 等人^[18]以 La_2O_3 、ZnO 作为助烧剂, 将 Sn 金属, La_2O_3 、ZnO 溶于硝酸并与硝酸锆混合, 再缓慢加入异丙氧基钛溶液, 用 NH_4OH 控制溶液 pH 值在 7~9 之间, 形成溶胶状沉淀, 将此沉淀清洗, 干燥后在 800 $^\circ\text{C}$ 煅烧, 制得 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 微粉成型后在 1290 $^\circ\text{C}$ 烧结, 当 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 加入量仅为 0.3wt% 时样品 $Q=10600(4.2\text{GHz})$, $\tau_f=-3.20\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 与固相反应法相比, 助烧剂添加量减少且样品性能仍保持较佳水平. Han 等人^[37]同样用共沉淀法, 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 作为助烧剂, 在 1200 $^\circ\text{C}$ 烧结即得到相对密度高达 98.6% 的 $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ 陶瓷. 他们将 ZrOCl_2 和 TiCl_4 的混合溶液与稀 NH_4OH 溶液一起加入 SnO 的料浆中, pH 值保持在 9 ± 0.1 , 形成了 Zr-Ti 的氢氧化物包裹 SnO 粒子的共沉淀物, 经清洗干燥后在 900 $^\circ\text{C}$ 煅烧, 煅烧粉末加入 3mol% 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 一起在乙醇溶液中球磨混合, 混合后的 ZST 料浆以搅拌干燥法干燥. 以此方法制得的 ZST 微粉在 1250 $^\circ\text{C}$ 烧结 2h, 样品的相对密度高达 99%, $\epsilon_r=40.9$, $Q \times f=49000\text{GHz}$, $\tau_f=-2\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 的湿化学合成也引起许多研究者的注意. Ritter 等^[38]通过在乙醇溶液中水解 Ba 和 Ti 的醇盐的方法, 只有在 1100 $^\circ\text{C}$ 长时间处理 (534h) 才能得到单相的 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. Lu 等人^[39]先将乙氧基钛水解, 将得到的钛溶胶与钡的乙氧基盐在甲醇的溶液中混合得到

凝胶前驱体, 前驱体在 1200°C 预烧 110h, 才能得到单相的 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. Pfaff^[40] 以 BaCl_2 和 TiCl_4 为原料, 在双氧水和氨水存在条件下利用共沉淀法在 900°C 得到了单相的 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. Xu 等人^[41] 以钛酸四丁酯和 BaCO_3 为原料, 以乙二胺四丁酯 (EDTA) 为络合剂, 乙二醇为酯化剂, 利用液相混合法合成 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, 在 1200°C 预烧 2h 即得到 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 单相. Choy 等人^[42] 则研究了通过柠檬酸盐制得的 BaTi_4O_9 和 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 陶瓷的微波介电性能. 他们将一定量的柠檬酸盐分别加入到 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 TiCl_4 溶液中, 再将两者按比例混合, 以氨水调节 pH 值为 6, 获得稳定的柠檬酸盐混合物, 加热得到的凝胶在 700°C 预烧 1h. 制得的 BaTi_4O_9 和 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 微粉分别在 1250 和 1500°C 保温 10 和 2h, BaTi_4O_9 陶瓷的相对密度达 96%, $\epsilon_r=36$, $Q \times f=50500(10.3\text{GHz})$, $\tau_f=16\text{ppm}/^\circ\text{C}$; $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 陶瓷相对密度达到 95%, $\epsilon_r=37$, $Q \times f=57000(10.7\text{GHz})$, $\tau_f=-6\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 与传统的方法相比烧结温度都略有降低, 重要的是样品的 Q 值有很大提高.

Takahashi 等人^[43,44] 采用改进的共沉淀法合成了单相的三元系 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 陶瓷, 当采用 Ba, Nd 和 Ti 的含水盐酸盐为原料, 以 $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂时, 一步沉淀很难得到单相三元系化合物, 故改用以 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}(\text{L}_4\text{T}_9)$ 或 $\text{BaTiO}_3(\text{BT})$ 为原料之一将它们的溶液充分分散后, 与其他离子 (L_4T_9 路线时为 Ba^{2+} 和 La^{3+} , BT 路线时为 Ti^{4+} 和 La^{3+}) 的盐酸溶液混合后再沉淀方法. L_4T_9 是将沉淀物在 800~1000°C 预烧获得的. 采用 BT 和 L_4T_9 路线, 分别在 1000 和 1150°C 合成了单相的 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-4TiO}_2$. 采用 BT 路线, 他们还合成了单相的 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-3TiO}_2(\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm})$, 但合成温度没有详细说明.

通式为 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 的复合钙钛矿型材料在微波频率下具有很高的品质因素, 但该系材料的烧结性能很差, 要在 1600°C 以上高温中才能烧结^[9,10,45]. Renoult 等人^[46] 用金属 Mg 与乙氧基钽 $[\text{Ta}(\text{OEt})_5]_2$ 在乙醇溶液中反应生成双金属醇盐 $\text{Ta}_2\text{Mg}(\text{OEt})_{12}$, 然后再与 $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 反应生成凝胶, 将制得凝胶在 600°C 预烧得到完全结晶的纯立方钙钛矿相 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. 将 BMT 粉末在 1400°C 烧结 2h(氧气氛下), 相对密度可达 98.5%, 且 B 位的 Mg、Ta 离子已完全有序, 但其微波介电性能较差, 7.7GHz 下, $\epsilon_r=24.2$, $Q=6750$, $Q \times f$ 值仅有常规法制备的 BMT 陶瓷的 1/5~1/4. Fukui 等人^[47] 采用与 Renoult 等人完全相同的路线合成了 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷, 用 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 代替 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$, 在 80°C 得到了立方相的 BMN 粉末, 1350°C 烧结 2h 得的陶瓷在 11.8GHz 下, $\epsilon_r=32$, $Q=13000$, $\tau_f=23.9\text{ppm}/^\circ\text{C}$. Katayama 等人^[48~50] 将制得的 $\text{Ta}_2\text{Mg}(\text{OEt})_{12}$ (制备方式见参考文献 [52]) 与制得的 $\text{Ba}(\text{OEt})_2$ (金属 Ba 与乙醇反应) 在乙醇溶液中混合, 生成 Ba-Mg-Ta 三金属醇盐, 其中 Ba-Mg-Ta 由烷氧基相互连接在一起. 当 $\text{H}_2\text{O}/\text{OR}$ 之比 (mol 比) > 3 时, 在 100°C 加热或在室温下搅拌即可得到钙钛矿结构的 BMT 粉末, 将该粉末在 100°C 预烧, 1400°C 烧结时, BMT 陶瓷相对密度达 94~98%, 但其微波介电性能也很差, 10GHz 下, $\epsilon_r=24.3$, $Q \times f=35100$. 卞建江等人^[51] 以 Ba、Mg、Ta 的柠檬酸盐为原料, 用氨水调节 pH 值, 得到澄清透明的钽镁钽柠檬酸盐复合体, 经加热缩水聚合形成凝胶, 在 600°C 预烧可合成单相 BMT 微粉. 但用此法合成的微粉易团聚, 低温合成的优势难以发挥. 顾峰等^[52] 以 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 溶于过量氢氟酸溶液中, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶于蒸馏水中, 将两者混合, 同样加入含 8-羟基喹啉的稀氨水溶液形成土黄色沉淀, 沉淀物在 800°C 预烧后与 BaCO_3 球磨混合得到 BMT 粉体, 在 1400°C 烧结得到致密陶瓷, 相对密度达 96%, $\epsilon_r=23\sim 25$, $Q \times f=68000\text{GHz}$, $\tau_f=0\sim 3\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

3.3 使用超细粉体作为起始原料

利用高纯原料, 降低粉料粒径, 制备比表面积大、活性高的纯超细粉末, 可以增大烧结

动力, 促进活性烧结, 从而降低烧结温度.

Tolmer 和 Desgardin^[53] 通过控制粉料的粒径分布, 可以在 1450°C 的较低温度下获得相对密度达 96% 的 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷. 他们分别采用直径为 1cm 的玛瑙球和尺寸为 1.5mm 的氧化锆球作为研磨介质, 比较了不同研磨条件下所获得的不同粒度分布的粉料对 BZT 烧结性能的影响, 结果表明对应于 10g 的混合氧化物粉料, 使用 60cm^3 的 ZrO_2 球, 30cm^3 水, 研磨 2h, 得到粒度分布峰尖锐, D50 为 $0.51\mu\text{m}$ 的粉体, 该粉体在 1300°C 预烧 2h, 以同样条件进行二次研磨, D50 变为 $0.51\mu\text{m}$, 在氧气氛下 1450°C 烧结 2h, 获得的 BZT 陶瓷晶粒尺寸在 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$, 显微结构均匀. 样品的微波介电性能还与使用的氧化物原料性质有关, 当使用的 ZnO 和 Ta_2O_5 纯度较高, 粒度较小时, 烧结样品的 Q 值也高, 这与样品中存在的缺陷数量有关. 但无论采用何种原料, 在 1450°C 保温 2h 烧结的 BZT 陶瓷, 其微波介电性能均较以固相反应法在 1600°C 下烧结得到的样品差, 原因主要是在较低烧结温度下样品的有序度较差.

Kim 等人^[54] 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料配制成硝酸盐混合溶液, 将 TiO_2 纳米粉体 (纯度 >99.9%, D50 \approx 30nm) 与硝酸盐溶液高速混合并一起干燥, 经热处理后用 1.0mm 的 ZrO_2 球对合成的粉体进行细磨, 最终得到细的 (D50 \approx 80nm) 且分散良好的 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$ 粉体. 精细调节组成中的 x 值, 在 950°C 下烧结 4h, 可得到 $\varepsilon_r=25\sim 28$, $Q \times f > 20000\text{GHz}$, $\tau_f \approx 0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ($x \approx 0.03$) 的 (Zn, Mg) TiO_3 微波介质陶瓷.

3.4 选用低烧结温度的材料体系

尽管氧化物或低熔点玻璃的掺加可以有效的降低陶瓷材料的烧结温度, 但同时它们也会对材料的微波介电性能带来不同程度的损坏; 采用化学合成方法则需要复杂的处理步骤, 会大大增加微波介质元器件的生产成本和时间. 而且采用上述方法制得的微波介质陶瓷, 其烧结温度仍旧偏高 (1100°C 以上), 不能满足与高电导的 Ag 或 Cu 等贱金属或其合金共烧的要求, 因此寻找使用本身具有低烧结温度的微波介质陶瓷材料体系引起了各国研究人员的极大兴趣.

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (BZN) 基陶瓷是由我国首创的一类低温烧结的无铅高频 I 类多层陶瓷电容器 (MLC) 瓷料, 它具有烧结温度低、介电常数高、介电温度系数调整范围宽等特点, 可与低 Pd 含量的 Pd-Ag 电极浆料甚至纯 Ag 电极浆料共烧^[55]. 80 年代后, 国际上一些材料研究者对该系材料作了较系统研究^[56~59]. Kagata 等人^[60] 在 1992 年首次发表了 Bi 基介质陶瓷的微波介电性能, 发现该系材料可以作为一种中介电常数的微波介质陶瓷材料.

BiNbO_4 有低温型 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ ^[61] 和高温型 $\beta\text{-BiNbO}_4$ ^[62] 两种晶体结构. $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 属于斜方晶系 ($a = 5.673, b = 11.714, c = 4.978$), Pnna 空间群, Bi 和 Nb 都与氧形成畸变的八面体, NbO_6 八面体通过四个边角相连, 整个结构可看作是由被 Bi^{3+} 离子所分隔开的多层 $[\text{NbO}_4]^{3-}$ 单元群所组成, 如图 1、2 所示. $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 的结构与低温型 $\alpha\text{-SnWO}_4$ 的结构完全相同. $\beta\text{-BiNbO}_4$ 属于三斜晶系 ($a = 7.611, b = 5.536, c = 7.919$), P1 空间群. 它的结构由通式为 $[\text{NbO}_4]_\infty$ 的许多的层所组成, 每一层内 NbO_6 八面体通过四个顶角相连, 另外两个自由的顶角相互毗邻. Bi 原子将各个层联结在一起, 与八个氧原子结合形成一个畸变的方形反棱柱形式, 如图 3、4 所示. $\beta\text{-BiNbO}_4$ 的结构使它具有反铁电特性和铁弹性. $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 在 1020°C 下可以稳定存在, 当超过这一温度时就会发生相变生成 $\beta\text{-BiNbO}_4$, 且这一相变过程是不可逆的.

Kagata 等人^[60] 以 CuO 和 V_2O_5 作为烧结助剂, 在 1000°C 下烧结得到致密的 BiNbO_4

陶瓷. 当掺加 0.065wt%CuO 时, 烧结温度 T_S 为 975°C, 样品的 $\epsilon_r=44$, $Q=2240(4.3\text{GHz})$, $\tau_{f1}(-25\sim 20^\circ\text{C})=21\text{ppm}/^\circ\text{C}$, $\tau_{fH}(20\sim 85^\circ\text{C})=-21\text{ppm}/^\circ\text{C}$; 掺加 0.074wt% V_2O_5 , $T_S = 925^\circ\text{C}$, $\epsilon_r=44$, $Q=2750(4.3\text{GHz})$, $\tau_{f1}=39\text{ppm}/^\circ\text{C}$, $\tau_{fH}=4\text{ppm}/^\circ\text{C}$; 混合掺加 0.043wt%CuO+0.050wt% V_2O_5 , $T_S = 875^\circ\text{C}$, $\epsilon_r=43$, $Q=4260(4.3\text{GHz})$, $\tau_{f1}=38\text{ppm}/^\circ\text{C}$, $\tau_{fH}=3\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 此时不仅烧结温度降低

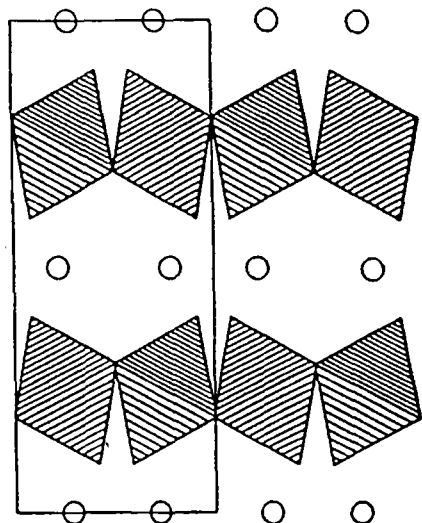


图 1 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 在 ab 面结构示意图
Fig. 1 Structure of $\alpha\text{-BiNbO}_4$ showing the sheets of NbO_6 octahedra separated by Bi atoms(a -across and b -vertical)

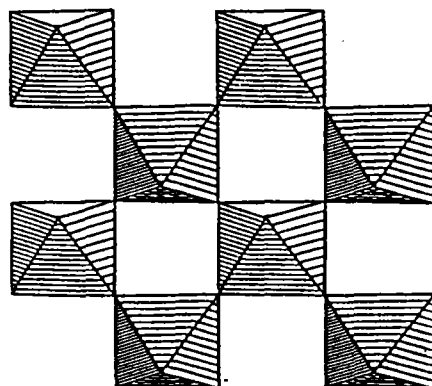


图 2 NbO_6 八面体网络沿 ac 平面示意图
Fig. 2 Niobium-oxygen octahedral network along ac -plane

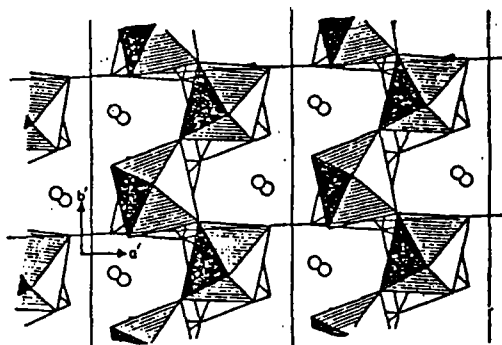


图 3 $\beta\text{-BiNbO}_4$ 在 ab 面 ($[001]$) 结构示意图
Fig. 3 $\beta\text{-BiNbO}_4$: $[001]$ view of the structure showing puckered $[\text{NbO}_4]_\infty$ sheets and bismuth atoms

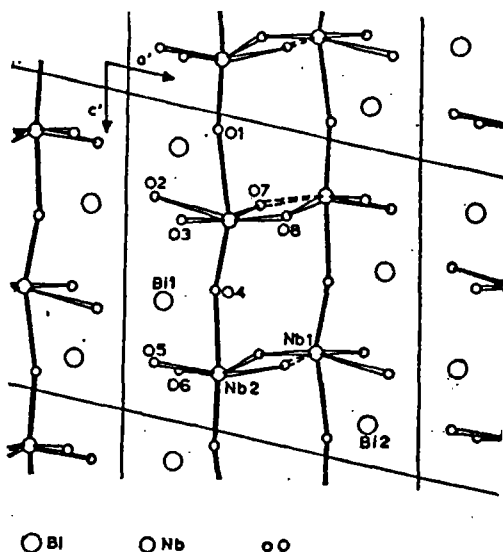


图 4 $\beta\text{-BiNbO}_4$ [010] 方向投影图
Fig. 4 $\beta\text{-BiNbO}_4$: $[010]$ projection

最大, Q 值也升高很多, 说明混合掺加 CuO 和 V_2O_5 对样品烧结更有利. 但无论使用何种助烧剂, τ_{f1} 与 τ_{fH} 相差都很大, 谐振频率温度系数呈非线性变化, 则使该材料制成的器件中心频率将会因温度的变化而产生大的漂移, 从而不能稳定工作. 他们还研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-Nb}_2\text{O}_5$

系统和 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ 系统的微波介电性能, 结果表明, 组成为 $\text{Bi}_{18}\text{Ca}_8\text{Nb}_{12}\text{O}_{65}$ 的陶瓷在 950°C 烧结时, $\epsilon_r=59$, $Q=610(3.7\text{GHz})$, $\tau_f=24\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 但此时 τ_{f1} 与 τ_{fH} 值相近, 说明 CaO 的加入使材料的 τ_f 值接近线性关系; 组成为 $45.75\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}21.75(\text{Ca}_{0.725}\text{Zn}_{0.275})\text{O}\text{-}32.5\text{NbO}_{5/2}$ 的陶瓷烧结温度为 925°C , 此时样品具有很高的介电常数和极低的谐振频率温度系数, $\epsilon_r=79$, $Q=360(3.2\text{GHz})$, $\tau_f=1\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 且 τ_f 值完全呈线性关系。

Cheng 等人^[63] 和 Tzou 等人^[64] 分别研究了 CuO 掺加和 V_2O_5 掺加对 BiNbO_4 陶瓷烧结及微波介电性能的影响, 发现无论 CuO 还是 V_2O_5 都显著改善了 BiNbO_4 的烧结性能, 不同量掺加时, 在 960°C 以下都获得了单相的 $\alpha\text{-BiNbO}_4$ 相, 且随掺加量的增多 ($0\sim 1\text{wt}\%$), 样品达到致密化的温度降低; 对相对介电常数的影响与对密度的影响相似, 不管掺加量的多少, ϵ_r 值随烧结温度的升高而增大, 直至达到一个饱和值 ($43\sim 44$), 达到饱和值的温度与样品完全致密的温度相同. 掺加不同量 V_2O_5 时, 样品的 Q 值均随烧结温度的升高而逐渐增大, 但各不同掺加量对应的最大 Q 值不同; 在 V_2O_5 掺加量 $< 0.5\text{wt}\%$ 时, 随 V_2O_5 量的增加, Q 值升高; V_2O_5 掺加量 $> 0.5\text{wt}\%$ 时, 随 V_2O_5 量的增加, Q 值反而降低, 其原因可能与掺加不同量 V_2O_5 对烧结样品的晶粒尺寸及产生的晶界相和晶格缺陷有不同影响有关. CuO 的掺加对样品 Q 值的影响与 V_2O_5 基本相同. CuO 和 V_2O_5 掺加对 τ_f 值的影响则截然相反, 随着 CuO 掺加量从 $0.125\text{wt}\%$ 增至 $1.500\text{wt}\%$, 样品的 τ_f 值 ($0\sim 85^\circ\text{C}$) 从 $-6.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 变为 $-31.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$; 当 V_2O_5 掺加量从 $0.125\text{wt}\%$ 增至 $1.000\text{wt}\%$, 样品的 τ_f 值 ($0\sim 85^\circ\text{C}$) 则从 $2.9\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 升至 $19.5\text{ppm}/^\circ\text{C}$. $0.5\text{wt}\%\text{CuO}$ 掺加的 BiNbO_4 在 920°C 烧结时, 样品的微波介电性能较佳, $\epsilon_r=43.6$, $Q \times f=10070\text{GHz}$, $\tau_f=-20.8\text{ppm}/^\circ\text{C}$; 同样 V_2O_5 掺加量为 $0.5\text{wt}\%$ 时, BiNbO_4 在 960°C 烧结获得的样品有较佳微波介电性能, $\epsilon_r=43.6$, $Q=3410(6\text{GHz}$ 左右), $\tau_f=13.8\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

Yang^[65] 用 $0.5\text{wt}\%$ 的 $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$ ($\text{CuO}:\text{V}_2\text{O}_5$ 比例不同) 作为 BiNbO_4 的助烧剂, 发现样品在 880°C 时已基本致密, 致密后样品的 ϵ_r 值都饱和于 43.3 左右. 但样品的饱和 Q 值却与 CuO 与 V_2O_5 的比值有关, 随着 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ 比值的增大, Q 值也升高, τ_f 值则从 $0.5\text{wt}\%\text{CuO}$ 时的 $-20.8\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 逐渐变成 $0.5\text{wt}\%\text{V}_2\text{O}_5$ 时的 $13.8\text{ppm}/^\circ\text{C}$. 故而可以预测在此区间精确调整 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ 比值, 可以得到 τ_f 值近于零的 BiNbO_4 陶瓷.

由于 Ta 的化合价 ($+5$) 和化学性质与 Nb 相似, Huang 等人^[66~68] 较详细研究了以 Ta^{5+} 离子置换 BiNbO_4 中的 Nb^{5+} 离子对样品烧结及微波介电性能的影响. 研究表明, 以 $0.5\text{wt}\%\text{CuO}$ 作为助烧剂时, 随着 Ta^{5+} 置换量的增多, $\text{Bi}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_4$ 样品的致密化温度升高, 但烧结样品的 XRD 分析表明样品中形成了单一的晶相, 说明 BiNbO_4 和 BiTaO_4 形成了完全固溶体. 无论 Ta^{5+} 离子置换量为多少, 烧结致密样品的 ϵ_r 值都饱和于 $44\sim 45$ 之间, 但 $Q \times f$ 值却先随 x 值 ($0\rightarrow 0.6$) 升高而逐渐增加 (最大值为 21000GHz), 而后又随 x 值 ($0.6\rightarrow 1$) 升高而急剧降低至 9000GHz 左右. 值得注意的是 $Q \times f$ 值在某一特定温度 (因 Ta 含量不同而不同) 达最大值后, 烧结温度再升高, $Q \times f$ 值降低, 这可能是由于样品显微结构的不均一发展造成的. $\text{Bi}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_4$ 陶瓷中 x 由 $0\sim 1$ 变化时, 样品的 τ_f 值由 $15\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 变为 $-50\text{ppm}/^\circ\text{C}$. 当 $x=0.12$, $\tau_f=-0.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 说明仔细调整 Ta^{5+} 离子置换量也可获得 τ_f 值近于零的陶瓷组成.

Choi 和 Kim^[69] 及 Huang 等人^[70] 分别以 Nd^{3+} 离子 (0.099nm) 和 La^{3+} 离子 (0.106nm) 置换 BiNbO_4 中的 Bi^{3+} 离子 (0.102nm), 研究了 A 位置置换对该陶瓷烧结及微波介电性能的影响, 发现 $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NbO}_4$ 中随 x 值的升高, 样品的表观密度下降; 当 $x < 0.05$ 时, 随烧结

温度的升高, 样品密度升至一饱和值并基本保持不变, $x \geq 0.05$ 时样品密度先升至一最大值(在 960°C 出现), 温度再升高, 密度值急剧下降, 这与样品内部晶粒形状变化有关, 样品 ϵ_r 值变化趋势与密度的变化趋势类似; 而以 La^{3+} 离子置换 Bi^{3+} 离子, 虽然样品密度也随 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4$ 中 x 的增大而下降, 但 ϵ_r 反而上升, 这是由于 La^{3+} 离子半径 $> \text{Bi}^{3+}$ 离子半径的缘故. Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{La}$) 离子置换后的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NbO}_4$ 烧结样品中已不是单一晶相, 而是斜方晶相与三斜晶相两相共存, 且随 Ln^{3+} 离子含量的增多和烧结温度的升高, 样品中三斜晶相衍射峰的强度增大, 说明 Ln^{3+} 离子置换降低了 BiNbO_4 的相变温度, 这是因为 Ln^{3+} 离子半径与 Bi^{3+} 离子半径不同, 发生置换后导致晶格畸变造成的; La^{3+} 离子与 Bi^{3+} 离子之间的半径差比 Nd^{3+} 离子与 Bi^{3+} 离子之间的半径差更大, 造成的晶格畸变也更大, 因而使 BiNbO_4 陶瓷的相变温度降低也更多. $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NbO}_4$ 烧结样品的 $Q \times f$ 值与样品中各晶相的含量有关, 当样品中三斜晶相含量在 30%~60% 时 $Q \times f$ 值较大. 但 920°C 烧结的 $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{NbO}_4$ 陶瓷其三斜晶相含量为 54%, $Q \times f$ 值却很小 (9000GHz), 与此结论不符, 此时造成 $Q \times f$ 值低的原因是样品内晶粒尺寸偏小, 晶界面积增大. 所以即使样品中各相含量相近时, $Q \times f$ 值还要受到晶粒尺寸的影响. $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NbO}_4$ 样品的 τ_f 值与 x 值及烧结温度有关, 随 x 值的增大及烧结温度的升高 ($< 950^\circ\text{C}$), τ_f 值逐渐增大, 当烧结温度 $> 950^\circ\text{C}$ 时, τ_f 值随 x 值的增大及烧结温度的升高而急剧减小, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_4$ 样品的 τ_f 值则总是随 x 值的增大和烧结温度的升高而急剧下降, 这也与样品内斜方至三斜的相变有关, 说明 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NbO}_4$ 的 τ_f 值与其结构密切相关. 组成为 $\text{Bi}_{0.975}\text{Nd}_{0.025}\text{NbO}_4$ 的样品在 940°C 烧结, $\epsilon_r=43.7$, $Q \times f=11046\text{GHz}$, $\tau_f=-1.82\text{ppm}/^\circ\text{C}$; 组成为 $\text{Bi}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{NbO}_4$ 的陶瓷在 920°C 烧结获得的微波介电性能较佳, $\epsilon_r=43.36$, $Q \times f=10600\text{GHz}$, $\tau_f=-2\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

铁电材料 $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFW-PFN) 也具有较低的烧结温度, 且可以用 Ca 置换 PFN 中的部分 Pb 形成 PCFN, 使材料在室温下表现为顺电相, 单相的 $(\text{Pb}, \text{Ca})(\text{W}, \text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_3$ 具有较优的微波介电性能, 因此 PFW-PCFN 也可作为一种低温烧结的微波介质陶瓷材料. 只是单相的 PCWFN 很难获得, Nakuno 等人^[71] 用两步合成的方法对该系材料的合成、烧结行为及微波介电性能作了较详细的研究. 结果表明, PFW 在 850°C , PCFN 在 1150°C 先分别合成, 合成后的粉料按比例混合后在 900°C 进行第二次合成, 可以获得 PCWFN 单相, 且在 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 烧结后的样品同样为 PCWFN 单相. PCWFN 单相的获得还与材料的化学组成密切相关, 组成通式 $y[\text{PFN}]- (1-y)[\text{PCFN}]$ 中 y 值较小, $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 中的 x 较小, 单相才易形成. x 值增大使得 PCFN 和 PFW 之间的晶格常数差异变大, 导致单相难以形成. 组成为 $0.1\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $0.9(\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的陶瓷在 1000°C 时, $\epsilon_r=95.7$, $Q \times f=3839\text{GHz}$, $\tau_f=9.6\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

4 结束语

实际上, 实现微波介质陶瓷材料的低温烧结不是仅采用某种单一途径就能实现的, 而需要上述各种手段综合使用, 相互调节, 互相补充, 取长补短, 才能达到最终目的.

参考文献

- [1] Richtmyer R D. J. Appl. Phys., 1939, 10: 391-398.
- [2] 何进, 杨传仁. 电子元件与材料, 1995, 14(2): 7-13.
- [3] Masse D J, et al. Proc. IEEE, 1971, 59(11): 1628-1629.

- [4] Plourde J K, Ren C L. *IEEE Trans. on MTT*, 1981, **MTT-29(8)**: 754-770.
- [5] Kolar D, Gaberscek S, Volavsek B. *J. Solid State Chem.*, 1981, **38(2)**: 158-164.
- [6] Razgon E S, Gens A M, Varfolomeev M B, et al. *J. Inorg. Chem.*, 1980, **25**: 2298-2301.
- [7] Durand J M, Boilot J P. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1987, **6(2)**: 134-136.
- [8] Pellegrin J L. *IEEE Trans. on MTT*, 1969, **MTT-17**: 764-768.
- [9] Syunichivo Kamashima, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66(6)**: 421-423.
- [10] Nomura S. *Ferroelectrics*, 1983, **49(1-4)**: 61-67.
- [11] Kato J, Kagata H, Nishimoto K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 1991, **30(9B)**: 2343.
- [12] Kato J, Kagata H, Nishimoto K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 1992, **31(9B)**: 3144-3147.
- [13] Ezaki K, Baba Y, Takahashi H, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 1993, **32(9B)**: 4319-4322.
- [14] Wakino K, Minai K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67(4)**: 278-281.
- [15] Wolfram G, Gobel H E. *Mater. Res. Bull.*, 1981, **16(11)**: 1455-1463.
- [16] Katsube M, Ishikawa Y, Tamura H, et al. U.S.Pat.No.4102696,1978.
- [17] Heiao Y C, Wu L, Wei C C. *Mat. Res. Bull.*, 1988, **23**: 1687-1692.
- [18] Kudesia R, McHale A E, Snyder R L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77(12)**: 3215-3220.
- [19] Yoon K H, Kim Y S, Kim E S. *J. Mater. Res.*, 1995, **10(8)**: 2085-2090.
- [20] Iddles D M, Bell A J, Monlson A J. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**: 6303-6310.
- [21] Michiura N, Tatekawa T, Higuchi Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78(3)**: 793-796.
- [22] Houivet D, Fallak J E, Haussonne J M. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 1095-1099.
- [23] Kim D J, Hahn J W, Han C P, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83(4)**: 1010-1012.
- [24] Huang C L, Weng M H, Chen H L. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **71**: 17-22.
- [25] O'Bryan H M, Thomson J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, **57(10)**: 450-453.
- [26] Jean J H, Lin S C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83(6)**: 1417-1422.
- [27] Takada T, Wang S F, Yoshikawa S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77(9)**: 2485-2488.
- [28] Takada T, Wang S F, Yoshikawa S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77(7)**: 1909-1916.
- [29] Weng M H, Huang C L. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 2000, **39**: 3528-3529.
- [30] Huang C L, Weng M H, Lion C T, et al. *Mat. Res. Bull.*, 2000, **35**: 2445-2456.
- [31] Koga A, Tsukiyama Y, Shibagaki S. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1995, **103(7)**: 685-689.
- [32] Lee C C, Lin P. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 1998, **37**: 6048-6054.
- [33] Yamamoto H, Koga A, Shibagaki S, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1998, **106(3)**: 339-343.
- [34] Ichinose N, Yamamoto H. *Ferroelectrics*, 1997, **201**: 255-262.
- [35] Hirano S, Hayashi T, Hattori A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74(6)**: 1320-1324.
- [36] 吴毅强. 电子元件与材料, 1999, **18(1)**: 5-7.
- [37] Han K R, Jang J W, Cho S Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81(5)**: 1209-1214.
- [38] Ritter J J, Roth R S, Blendell J E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69(2)**: 155-162.
- [39] Lu H C, Burkhart L E, Schrader. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74(5)**: 968-972.
- [40] Pfaff G. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, **12(1)**: 32-34.
- [41] Xu Y B, He Y Y, Wang L B. *J. Mater. Res.*, 2001, **16(4)**: 1195-1199.
- [42] Choy J H, Han Y S, Sohn J H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78(5)**: 1169-1172.
- [43] Takahashi T, Ikegami T, Kageyama K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74(8)**: 1868-1872.
- [44] Takahashi T, Ikegami T, Kageyama K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74(8)**: 1873-1879.
- [45] Nomura S, Toyama K, Kaneta K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 1982, **21(10)**: L624-L626.
- [46] Renoult O, Boilot J P, Chaput F, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75(12)**: 3337-3340.
- [47] Fukui T, Saurai C, Okuyama M. *J. Mater. Res.*, 1992, **7(7)**: 1883-1887.

- [48] Katayama S, Yoshinaga I, Yamada N, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79(8)**: 2059–2064.
- [49] Katayama S, Yoshinaga I, Nagai T, *et al.* *Ceram. Trans.*, 1995, **51**: 69–73.
- [50] Katayama S, Sekine M. *J. Mater. Chem.*, 1992, **2(8)**: 889–890.
- [51] 卞建江, 赵梅瑜, 殷之文 (Bian Jian-jiang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13(1)**: 43–47.
- [52] 顾峰, 沈悦, 王树棠, 等. 电子元件与材料, 1999, **18(5)**: 9–10.
- [53] Tolmer V, Desgardin G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(8)**: 1981–1991.
- [54] Kim H T, Nahm S, Byun J D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82(12)**: 3476–3480.
- [55] 李标荣, 莫以豪, 王筱珍. 无机电介质, 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 163–168.
- [56] Ling H C, Yan M F, Rhodes W W. *J. Mater. Res.*, 1990, **5(8)**: 1752–1762.
- [57] Yan M F, Ling H C, Rhodes W W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73(4)**: 1106–1107.
- [58] Liu D H, Liu Y, Huang S Q, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76(8)**: 2129–2132.
- [59] Wang H, Wang X L, Yao X. *Ferroelectrics*, 1997, **195**: 19.
- [60] Kagata H, Inone T, Kato J, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 1992, **31(9B)**: 3152–3155.
- [61] Subramanian M A, Calabrese J C. *Mater. Res. Bull.*, 1993, **28**: 523–529.
- [62] Keve E T, Skapski A C. *Journal of Solid State Chemistry*, 1973, **8**: 159–165.
- [63] Cheng C M, Lo S H, Yang C F. *Ceramics International*, 2000, **26**: 113–117.
- [64] Tzou W C, Yang C F, Chen Y C, *et al.* *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 991–996.
- [65] Yang C F. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 1999, **38(12A)**: 6797–6800.
- [66] Huang C L, Weng M H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 1999, **38(10)**: 5949–5952.
- [67] Huang C L, Weng M H. *Mater. Lett.*, 2000, **43**: 32–35.
- [68] Huang C L, Weng M H, Wu C C. *Ceramics International*, 2001, **27**: 343–350.
- [69] Choi W, Kim K Y. *J. Mater. Res.*, 1998, **13(10)**: 2945–2949.
- [70] Huang C L, Weng M H, Wu C C. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 2000, **39(6A)**: 3506–3510.
- [71] Nakano M, Suzuki K, Miura T, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part I, 1993, **32(9B)**: 4314–4318.

Low-Temperature Firing in Microwave Dielectric Ceramics

WANG Ning, ZHAO Mei-Yu, YIN Zhi-Wen

(Research and Development Center of Functional Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: This paper reviewed the recent progress on the studies of low-temperature firing in microwave dielectric ceramics. Oxides or low melting glass additions, chemical processing, and small particle sizes of the starting materials are three methods normally used to reduce the sintering temperature of dielectric ceramics. In addition, it is an effective method to develop new microwave dielectric materials with low-firing temperature.

Key words microwave dielectric ceramics; low-temperature firing; addition; chemical processing