

國立交通大學

材料科學與工程學系

博士論文

添加二價鉛離子對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 微波介電陶瓷特性影響之研究

Effects of Pb^{2+} addition on $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ microwave dielectric ceramics



研究生：劉元文

指導教授：林 鵬 博士

中華民國九十四年十一月

添加二價鉛離子對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 微波介電陶瓷特性影響之研究
Effects of Pb^{2+} addition on $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ microwave dielectric ceramics

研究生: 劉元文

Student: Yuan-Wen Liu

指導教授: 林 鵬 博士

Advisor: Dr. Pang Lin

國立交通大學

材料科學與工程學系



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
In partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of
Doctor of Philosophy
in

Materials Science and Engineering
November 2005
Hsinchu, Taiwan, ROC

中華民國九十四年十一月

添加二價鉛離子對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 微波介電陶瓷特性影響之研究

學生: 劉元文

指導教授: 林鵬 博士

國立交通大學材料科學與工程學系博士班

摘 要

本研究重點主要針對 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷反應生成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 鈣鈦礦斜方晶相之機制與特性作一深入的分析與探討。整個架構區分為三個主要部分:

首先, 以巨觀的方式觀察 PbO 與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體介面的反應現象; 利用 X-ray 繞射分析以及掃描式電子顯微鏡來觀察不同的熱處理溫度以及不同的持溫時間所製作的樣品, 研究結果發現, Pb^{2+} 離子會滲入到 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷內, 同時在 Pb^{2+} 離子所滲入的區域內會產生新的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 鈣鈦礦斜方晶相; 藉由量測不同溫度與時間之樣品, 其因 Pb^{2+} 離子滲入而產生之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相層厚度之關係, 符合反應式擴散 (Reactive diffusion) 機制中 $x^2 = kt$ 之關係式 (其中 x : 擴散層厚度; k : 反應速率常數; t : 反應時間); 進一步將不同實驗條件所得到之反應速率常數值代入 *Arrhenius* 方程式 ($\ln(k) = -E_a/RT + A$, 其中 E_a : 活化能; T : 絕對溫度; R : 氣體反應常數; A : 常數), 可以求得 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷發生反應式擴散所需之活化能為 607 ± 60 kJ/mol.

第二部分則是以微觀的方式來解析 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷以及 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相晶格之間的關係; 利用化學共沉法來合成不同 Pb^{2+} 離子添加量的 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷起始粉體, 再以 $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ 的條件熱處理; 藉由選區電子繞射圖譜以及 X-ray 繞射分析所生成之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相結構; 結果顯示 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type

相之結晶結構為斜方晶之鈣鈦礦結構，符合空間群 $Ibmm$ (No. 74)的對稱性。進一步利用 The Rietveld method 分析 XRD 的資料，可以解析所生成之 $La_{2/3}TiO_3$ -type 相晶格參數為 $a = 0.55371 \text{ nm}$, $b = 0.55064 \text{ nm}$ 以及 $c = 0.77825 \text{ nm}$ 。

最後則是藉由添加含 Pb^{2+} 離子與不含 Pb^{2+} 離子之低熔點玻璃粉，與 $La_4Ti_9O_{24}$ 陶瓷粉體合成低溫共燒陶瓷材料的特性分析；由於含 Pb^{2+} 離子玻璃粉體當中的 Pb^{2+} 離子會在燒結過程中擴散進入到 $La_4Ti_9O_{24}$ 陶瓷體內，進而發生相轉換產生 $La_{2/3}TiO_3$ -type 相，也因此造成低溫共燒陶瓷體本身之微波介電特性產生變化；因此，藉由調整玻璃粉的添加種類及比例，可以在 $950 - 1000^\circ\text{C}/4\text{h}$ 的燒結條件下可以得到理論密度 95% 以上的緻密性，來合成出微波介電特性範圍介於(3 GHz): ϵ_r 值約 20—80, Q 值約 1600—1000 以及 TCF 值從 0—190 的低溫共燒微波介電陶瓷材料。



Effects of Pb^{2+} addition on $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ microwave dielectric ceramics

Student: Yuan-Wen Liu

Advisor: Dr. Pang Lin

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this study, it was performed a systematic investigation of $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ceramics with various Pb^{2+} doping and further discussed the correlation with the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type phase. The main structure of this study includes three parts:

In the first part, it was investigated the interaction between Pb^{2+} and $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ceramic bulk. The result shows that a significant Pb^{2+} diffusion into $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ceramic bulk and a significant crystallization of the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type phase is clearly observed in the Pb^{2+} diffusion layer. The reacted zone consists of the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type phase exhibits the linear dependence of the square of the thickness, x , on the heat-treated time, t , in excellent agreement with the parabolic law $x^2 = kt$, where k is the growth rate coefficient. The kinetic study thus indicates that the $\text{Pb}^{2+}/\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ interaction strictly obeys the theory of the reactive diffusion. Furthermore, the experimental k values were used to determine the associated activation energy, E_a , for the formation of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type phase using the Arrhenius plot and the following least-square equation, $\ln(k) = -E_a/RT + A$, where T is the annealing temperature, R is the universal gas constant, and A is a constant, resulting in $E_a \sim 607 \pm 60$ kJ/mol.

The second part reveals the crystalline structure of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type phase with Pb^{2+} doped. From the results of electron diffraction and Rietveld analysis of the X-ray

powder diffraction patterns, we find that the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type phase crystallizes in the orthorhombic space group $Ibmm$ (No. 74) with $a = 0.55371$ nm, $b = 0.55064$ nm, and $c = 0.77825$ nm

In the third part, we investigated the influence of lead and/or zinc containing borosilicate glass addition on the sintering temperature and the microwave dielectric property of $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ceramics. With the glass addition above 20 vol%, $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ceramics with >95% of the theoretical density can be achieved at ≤ 1000 °C. The crystalline intensity of the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type phase increases significantly with the increase of lead containing borosilicate glass addition due to the Pb^{2+} -induced phase transition. The change in the crystalline phase has appreciable effects on the microwave dielectric property (at 3 GHz), $\epsilon_r \sim 20\text{--}80$, $Q \sim 1600\text{--}1000$, and $TCF \sim 0\text{--}190$.



誌 謝

感謝造物主所給予人類如此多樣的世界以及自由心志來學習探索萬物的奧秘。在這充滿濃厚科技氛圍的新竹交通大學修讀學位的過程中，特別感謝指導老師林鵬教授的用心與包容，給予學生諸多協助與指導，才能順利的完成學位。

特別感謝口試委員台北科技大學材料資源系主任王錫福博士、交通大學材料系教授陳三元博士、嘉義大學應用物理系助理教授余昌峰博士以及工研院電子所副組長李正中博士在口試期間所提供寶貴的建議與指導。在交大的這段日子裡，受到所上蔡欣瑩小姐、麥威方先生、張麗娟小姐、余蕙馨小姐多方面的協助；學長李正中博士、朱聰明博士；同學黃昆平博士、王怡凱博士以及學弟妹朱明文博士、蔡明典、游世仲、陳光中、李仁豪、林昆霖、饒瑞珠、盧俊安、商家豪、辛毓真等人在實驗資料收集與分析的幫忙，才能讓論文的撰寫能順利完成。也感謝在台達電子以及翰立光電的多位長官以及同事的支持與打氣，讓我能在此如此優異的工作環境中提昇個人的視野學習成長。

最重要的是感謝這些年來默默陪伴在我身旁的賢內助雅芳，父母、岳父母的全力支持，多位親朋好友的鼓勵，以及愛子耀庭所帶來諸多的喜悅，來渡過這一段在人生中特別的日子。此時此刻，也不禁讓我想起陳之藩先生所寫的“謝天”一文中提及“.....無論什麼事，得之於人者太多，出之於己者太少。因為需要感謝的人太多了，就感謝天罷.....”。以此心獻給過程中諸多的貴人，感謝您。

目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝.....	V
目錄.....	VI
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
符號說明.....	XIII
第一章 前言.....	1
第二章 前人研究.....	6
2-1 微波介電陶瓷.....	6
2-2 La ₂ O ₃ - TiO ₂ 陶瓷系統.....	7
2-3 La _{2/3} TiO ₃ 陶瓷.....	8
2-4 低溫共燒陶瓷.....	10
第三章 實驗步驟及分析方法.....	24
實驗步驟.....	24
3-1 Pb ²⁺ 離子與 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷反應擴散實驗.....	24
3-1-1 起始原料.....	24
3-1-2 實驗流程.....	24
3-2 化學共沉粉末合成實驗.....	25
3-2-1 起始原料.....	25
3-2-2 實驗流程.....	25
3-3 高溫燒結陶瓷塊材製作.....	26
3-3-1 起始原料.....	26
3-3-2 實驗流程.....	26
3-4 低溫燒結陶瓷塊材製作.....	26

3-4-1 起始原料.....	27
3-4-2 實驗流程.....	27
3-5 低溫燒結陶瓷基板製作.....	27
3-5-1 起始原料.....	27
3-5-2 實驗流程.....	28
分析方法.....	28
3-6 材料分析.....	28
3-6-1 X-ray 繞射.....	29
3-6-2 掃描式電子顯微鏡 (SEM).....	29
3-6-3 能量散射光譜儀 (EDS).....	29
3-6-4 波長散射光譜儀 (WDS).....	29
3-6-5 穿透式電子顯微鏡 (TEM).....	30
3-6-6 粒徑分析.....	30
3-6-7 比表面積分析.....	30
3-6-8 熱分析.....	31
3-6-9 密度量測.....	31
3-6-10 微波介電特性量測.....	31
第四章 Pb ²⁺ 離子與 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷反應特性研究.....	36
結果與討論.....	36
4-1 Pb ²⁺ 離子與 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷介面反應分析.....	36
4-2 Pb ²⁺ 離子與 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷反應擴散分析.....	38
結論.....	40
第五章 添加 Pb ²⁺ 離子對 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷影響之研究.....	50
結果與討論.....	50
5-1 不同 Pb ²⁺ 離子含量之 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷化學共沉粉末特性分析.....	50
5-2 含 Pb ²⁺ 離子之 La _{2/3} TiO ₃ -type 相晶格結構分析.....	51

5-2-1 電子繞射分析.....	51
5-2-2 X 光繞射分析.....	52
5-3 添加 Pb ²⁺ 離子對 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷微波特性之研究.....	53
結論.....	55
第六章 添加玻璃低溫助燒結劑對 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷影響之研究.....	65
結果與討論.....	65
6-1 添加玻璃之 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷體低溫燒結特性分析.....	65
6-2 含鉛玻璃對 La ₄ Ti ₉ O ₂₄ 陶瓷影響分析.....	66
6-3 低溫共燒陶瓷體之微波特性分析.....	66
6-4 低溫共燒陶瓷體基板製作與特性分析.....	67
結論.....	69
第七章 未來研究方向.....	83
參考文獻.....	88
附錄 I- 反應擴散實驗理論推導.....	94
附錄 II- The Rietveld Method 理論介紹.....	97
附錄 III- 微波介電量測理論介紹.....	99
作者簡介.....	102
發表期刊.....	103

表 目 錄

表 1-1 常見的微波陶瓷系統及其微波特性	4
表 2-1 不同製程參數於 1350 條件下合成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 陶瓷之晶格參數變化.....	12
表 2-2 $\text{La}_{1.33-x}\text{Na}_{3x}\text{Ti}_2\text{O}_6$ ($x=0.16, 0.28$)晶格原子位置以及溫度係數精細化之結果.....	13
表 4-1 SEM-WDX 分析 Pb^{2+} 滲透進入產生之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相區域之結果.....	41
表 4-2 不同溫度條件下之反應速率常數值.....	42
表 5-1 共沉粉末化學計量表示.....	56
表 5-2 利用 The Rietveld 方法解析 $\text{La}_{0.44}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$ 晶格結果.....	57
表 6-1 商用低溫燒結玻璃粉末特性表.....	70
表 6-2 合成之玻璃材料特性表.....	71



圖 目 錄

圖 1-1 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系統二元相圖.....	5
圖 2-1 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系統二元相圖.....	14
圖 2-2 (a) $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 單晶([001] 方向, 其中原子鍵結以及 TiO_6 network 未顯示). (b) 如圖(a)二層 La(3)-centered polyhedra 中間區域之晶格圖([001] direction, 只顯示 TiO_6 network). (c) 如圖(b)的相同區域之晶格圖([010]方向).....	15
圖 2-3 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 晶格結構圖.....	16
圖 2-4 不同 x 值的範圍條件, 所合成之 $\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶格結構範圍.....	17
圖 2-5 不同 x 值的範圍條件, 所合成之 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 晶格結構範圍.....	18
圖 2-6 (a) $\text{La}_{1.05}\text{Na}_{0.84}\text{Ti}_2\text{O}_6$ 以及 (b) $\text{La}_{1.17}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}_2\text{O}_6$...之電子繞射圖譜以及高解析影像([-110] zone axis).....	19
圖 2-7 (a) $\text{La}_{1.05}\text{Na}_{0.84}\text{Ti}_2\text{O}_6$ 以及 (b) $\text{La}_{1.17}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}_2\text{O}_6$...中子繞射圖譜與解析(計算值(線) 以及 量測值(點)).....	20
圖 2-8 $(1-x)\text{CaTiO}_3 - x\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 陶瓷系統為波介電特性.....	21
圖 2-9 液相燒結過程三階段.....	22
圖 2-10 玻璃網狀結構與修飾劑間的關係.....	23
圖 3-1 垂直爐.....	32
圖 3-2 La-Pb-Ti-O 共沉粉體合成之流程圖.....	33
圖 3-3 刮刀製程設備機構圖.....	34
圖 3-4 微波量測設備.....	35
圖 4-1 $\text{Pb}^{2+}/\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 截面之 SEM 影像以及 EDX line scan 之結果. (圖中 S 表示陶瓷體之表面區域).....	43
圖 4-2 $\text{ZrO}_2/\text{Pb}^{2+}/\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 截面之 SEM 影像. (圖中 I: Layer I, II: Layer II)...	44
圖 4-3 如圖 4-1 中所顯示區域之 XRD 圖譜.....	45
圖 4-4 $\text{PbO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 三元相圖.....	46

圖 4-5 (a) $Pb^{2+}/La_4Ti_9O_{24}$ 介面之 TEM 影像, (b) SAED 圖譜.....	47
圖 4-6 不同溫度條件下擴散區距離的平方與擴散時間之關係.....	48
圖 4-7 反應擴散係數利用 Arrhenius 方程式所繪製之關係圖.....	49
圖 5-1 不同 Pb^{2+} 含量之 $(La_{0.44}Pb_x)TiO_3$ 共沉粉末於 $900^\circ C / 1h$ 空氣氣氛下煨 燒後 XRD 圖譜.....	58
圖 5-2 $(La_{0.44} Pb_{0.33})TiO_3$ 共沉粉末於不同熱處理溫度下之 BET 比表面積值.....	59
圖 5-3 $(La_{0.44} Pb_{0.33})TiO_3$ 共沉粉末於 $900^\circ C / 1h$ 空氣氣氛下煨燒後之 TEM 影 像(明視野).....	60
圖 5-4 $(La_{0.44} Pb_{0.33})TiO_3$ 共沉粉末 DSC/TGA 熱分析結果.....	61
圖 5-5 The of $(La_{0.44}Pb_{0.33})TiO_3$ 之 SAED 圖譜. $([-110]_p$ -zone pattern, 下標符號 'o' 表示 orthorhombic 結晶結構).....	62
圖 5-6 $(La_{0.44}Pb_{0.33})TiO_3$ 之 XRD 圖譜. (圖中計算值 (線), 量測值 (點)以及二 者間之差異圖譜).....	63
圖 5-7 不同 Pb^{2+} 濃度添加於 $La_4Ti_9O_{24}$ 陶瓷之 (a) 介電常數 ϵ_r , (b) 品質因子 Q , 以及 (c) 溫度係數 TCF 關係圖(at 3 GHz). (圖中 x 為依照 $La_{0.44}Pb_xTiO_3$ 之化學計量).....	64
圖 6-1(a) 不同玻璃粉添加之條件, 與 $La_4Ti_9O_{24}$ 陶瓷粉體混合後於 $950^\circ C /$ $4h$ 空氣氣氛下燒結後之密度.....	72
圖 6-1(b) 不同玻璃粉添加之條件, 與 $La_4Ti_9O_{24}$ 陶瓷粉體混合後於 $1000^\circ C /$ $4h$ 空氣氣氛下燒結後之密度.....	73
圖 6-2 $La_4Ti_9O_{24}$ 陶瓷添加 30 vol%玻璃粉, 於 $950^\circ C / 4h$ 空氣氣氛下燒結 後之 SEM 影像. 圖(a) 0/100, (b) 40/60, (c) 80/20, (d) 100/0 分別表示不 同 GA9/GP032 之體積比.....	74
圖 6-3(a) 不同 GA9/GP032 之體積比於 30 vol%玻璃粉添加總量之條件下, 於 $950^\circ C / 4h$ 空氣氣氛下燒結後之 XRD 圖譜.....	75
圖 6-3(b) 不同 GA9/GP032 之體積比於 30 vol%玻璃粉添加總量之條件下, 於 $1000^\circ C / 4h$ 空氣氣氛下燒結後之 XRD 圖譜.....	76

圖 6-4 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}/\text{GA-9}$ 截面之 SEM/EDX 分析.....	77
圖 6-5 不同玻璃量添加於 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷, 經 $950^\circ\text{C} / 4\text{h}$ 空氣氣氛下燒結後之 (a) 介電常數 ϵ_r , (b) 品質因子 Q , 以及 (c) 溫度係數 TCF 關係圖(at 3 GHz).....	78
圖 6-6 不同玻璃量添加於 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷, 經 $1000^\circ\text{C} / 4\text{h}$ 空氣氣氛下燒結後之 (a) 介電常數 ϵ_r , (b) 品質因子 Q , 以及 (c) 溫度係數 TCF 關係圖(at 3 GHz).....	79
圖 6-7 Vinyl Alcohol 單體分子結構圖.....	80
圖 6-8 生胚之 TGA 分析結果.....	81
圖 6-9 生胚 TMA 分析結果.....	82
圖 7-1 不同 Ba^{2+} 添加濃度之 $(\text{La}_{0.44}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ 共沉粉體於 $900^\circ\text{C} / 1\text{h}$ 空氣氣氛下煅燒後之 XRD 圖譜.....	85
圖 7-2 不同 Sr^{2+} 添加濃度之 $(\text{La}_{0.44}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 共沉粉體於 $900^\circ\text{C} / 1\text{h}$ 空氣氣氛下煅燒後之 XRD 圖譜.....	86
圖 7-3 不同 Ca^{2+} 添加濃度之 $(\text{La}_{0.44}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 共沉粉體於 $900^\circ\text{C} / 1\text{h}$ 空氣氣氛下煅燒後之 XRD 圖譜.....	87
圖 A-1 介電共振之不同電磁波分佈型態.....	103

符 號 說 明

x : thickness of diffusion layer

k : reactive rate constant

t : time

E_a : activation energy

ϵ_r : dielectric constant

Q : quality factor

TCF : temperature coefficient of resonant frequency

γ : surface energy



第一章 前言

1-1 研究背景

由於無線行動通訊應用技術的普及化，所帶來前所未有的便利性徹底改變了人類的生活方式；因為相關技術不斷地提昇以及製造成本相對地下滑，造就了無線通訊產品幾乎成為個人之生活必需品，其所涵蓋的層面也愈形擴大。

因為無線通訊技術所帶來的便利性提高，人們對該項產品之依賴性也就愈大，也因此行動通訊產品之整合性以及資料傳輸量之要求也愈高；產品開發業者對於產品之設計理念必須依照“輕、薄、短、小”的設計框架下，不斷地提昇產品的附加功能；以行動電話為例，輕巧的外型已不再是消費者青睞的唯一焦點，所附加之數位攝影、MP3、RADIO、PDA、GPS、WLAN、藍芽、醫療儀器(例如：血壓機、血糖機)或甚至一部微小化的個人 PC 都可能被整合於一個小小的話機當中，更進一步與 OA 系統、數位家電或是安全系統達到整合的目的。有鑑於此，縮小、整合各元件的設計開發也就重未間斷地持續進行中，以跟上通訊產品不斷地推陳出新的開發步調。

近年來，藉由積層陶瓷共燒技術(Multilayer ceramics co-fired technology)來整合各式微波被動元件，例如將震盪器(Oscillator)、天線(Antenna)、濾波器(Filters)...等元件整合為一陶瓷複合元件模組(Ceramic multicomponent module)來實現體積所小化的設計；進而更進一步結合多晶片模組技術(Multichip module, MCM)來結合主動微波元件，將原本所需數個元件的空間縮小成為一個模組元件，因此可以大大地降低產品設計之大小，同時增加附加功能所需的空間。

欲縮小微波陶瓷元件之尺寸大小與陶瓷材料本身之微波介電常數值有很大的關聯，也因此開發高介電常數(Permittivity, ϵ_r)同時具有高品質因子(Quality factor, Q)以及低溫度變異係數(Temperature coefficient of the resonance frequency, τ_f)

TCF)的微波介電陶瓷材料為一重要的技術指標. 表 1-1 中列出常見的微波陶瓷材料成分以及特性, 其中具有高介電常數($\epsilon_r \approx 80$)的微波陶瓷材料多為 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln 為 La, Nd 以及 Sm)系列之陶瓷系統[1,2]. 近年來, 有部分研究針對 La₂O₃-TiO₂ 系統中, 將常溫下無法生成之 La_{2/3}TiO₃ 相陶瓷結構, 藉由添加具有鈣鈦礦結構之氧化物使二者形成固容體的方式 (例如: La_{2/3}TiO₃ - MTiO₃, 系統, 其中 M = Ba²⁺、Sr²⁺、Ca²⁺以及 Pb²⁺)[3-13]將 La_{2/3}TiO₃ 相陶瓷結構穩定化(圖 1-1); I.S. Kim 等人[5]更進一步量測添加 Ca²⁺離子所穩定化之 La_{2/3}TiO₃ 陶瓷, 其微波介電特性為 $\epsilon_r = 90$, $Q = 2700$, and $TCF = 190$ ppm/k (at 10 GHz), 具有相當的開發潛力. 仔細研究由 J.B. Macchesney 等人[14]所製作之 La₂O₃-TiO₂ 系統二元相圖 (圖 1-1)可以發現, 依照 La_{2/3}TiO₃ 相的化學成分比例合成, 會生成 La₄Ti₉O₂₄ 以及 La₂Ti₂O₇ 陶瓷相[14,15], 然而前人有關於 La_{2/3}TiO₃ 陶瓷相的研究中[3-13], 大多以 La_{2/3}TiO₃ 相與具有鈣鈦礦結構之氧化物二者混合形成固溶體的方式將 La_{2/3}TiO₃ 相穩定化, 並未進一步探討 La_{2/3}TiO₃ 相穩定化的可能機制. 因此由圖 1-1 之相圖結果可以假設 La_{2/3}TiO₃ 相與 La₄Ti₉O₂₄ 以及 La₂Ti₂O₇ 陶瓷相三者間應該具有一定的關係, 因此本研究先利用活性較高的 Pb²⁺離子各別與 La₄Ti₉O₂₄ 以及 La₂Ti₂O₇ 陶瓷相混合反應, 結果發現 Pb²⁺離子與 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷相明顯反應生成 La_{2/3}TiO₃ 相, 而 Pb²⁺離子與 La₂Ti₂O₇ 陶瓷相間的反應不顯著, 因此提供我們一個可能的研究方向來探索 La_{2/3}TiO₃ 陶瓷相的生成機制.

1-2 研究目的

初步從 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷與 Pb^{2+} 離子反應生成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 陶瓷相的反應結果，來進行本研究之目的與方向：

1. 先利用 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體表面與 PbO 粉末之介面反應，來觀察二者之間所產生之中間物質($\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 陶瓷相)的結晶相、化學成分比例以及擴散反應機制。
2. 利用化學共沉法來合成不同 Pb^{2+} 離子添加量之 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 共沉粉體，觀察 Pb^{2+} 離子含量對 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 陶瓷相的生成；並進一步利用 X-ray 繞射以及電子束繞射技術來解析所生成之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 陶瓷相的結晶結構。
3. 利用添加含鉛與不含鉛玻璃粉作為低溫燒結之助熔劑，來合成低溫共燒陶瓷材料，同時觀察玻璃中所含之 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷間的反應關係。
4. 藉由微波介電特性的量測技術，來分析不同 Pb^{2+} 離子添加量之 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體的微波介電特性，與 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 陶瓷相生成的關係；並進一步探討 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷與含鉛玻璃粉合成之低溫共燒陶瓷體的微波特性，以及可能之應用方向。

表 1-1：常見的微波陶瓷系統及其微波特性.

材料系統	ϵ_r	Q (f GHz)	TCF (ppm/°C)
(Mg,Ca)TiO ₃	21	16000(3)	0
Ba(Mg,Ta)O ₃	20	35000(10)	4.4
BaTi ₄ O ₉	38	9000(4)	15~20
Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀	39	9000(4)	2
BaO-TiO ₂ -WO ₃	35	8400(6)	0
Ba(Zn,Ta)O ₃	29	15000(12)	0
Ba(Zn,Nb)O ₃	41	9150(9.5)	31
Sr(Zr,Nb)O ₃	40	4000(9.2)	-39
Ba(Mg,Ta)O ₃	25	16800(10.5)	4.4
Ba(Zn,Nb)O ₃ -Ba(Zn,Ta)O ₃	30~40	9200~15000(12)	0~28
Ba(Zn,Nb)O ₃ -Sr(Zn,Nb)O ₃	40	3500(9)	0
(Zr,Sn)TiO ₄	38	7000(7)	0
(Ca,Sr,Ba)ZrO ₃	29-32	2000~3000(11)	0.4
BaO-Sm ₂ O ₃ -TiO ₂	75~92	2300~3790(2.2)	-17~21
(Ba,Sr)O-Sm ₂ O ₃ -TiO ₂	80	3700(3)	0
BaO-Bi ₂ O ₃ -Nd ₂ O ₃ -TiO ₂	78	3000(3)	0

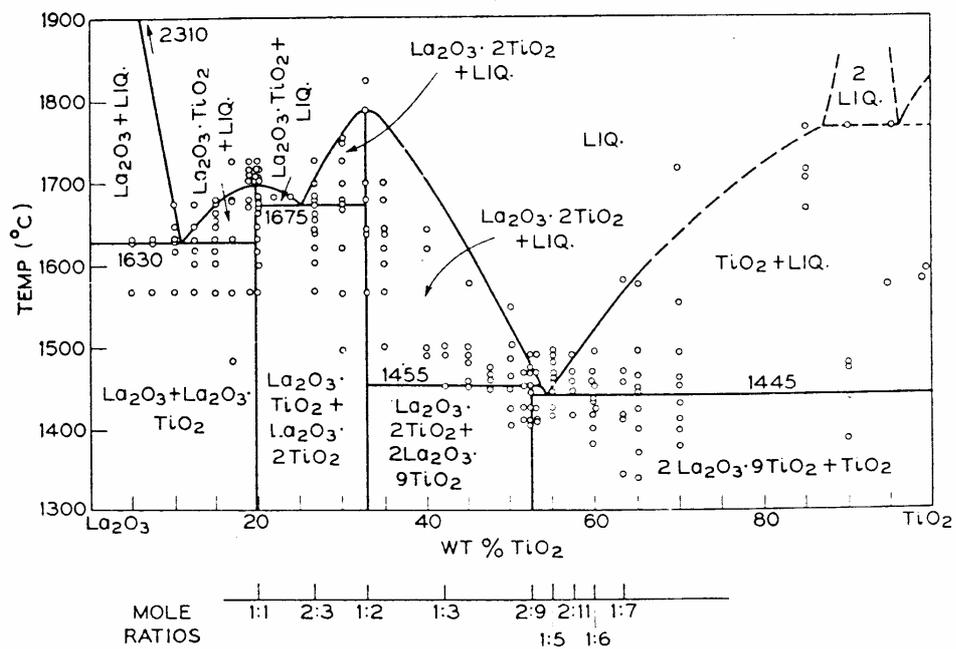


圖 1-1 La_2O_3 - TiO_2 系統二元相圖[14]

第二章 前人研究

2-1 微波介電陶瓷

早在 1920 年代, 就有多位知名的學者(例如: Lord Rayleigh, Sommerfeld, Bose 以及 Debye)[16]研究發現介電結構能夠應用於微波領域中電磁波之波導; Stanford 大學的 Richtmyer 於 1939 年的研究中[17]第一次提出”介電共振器”(Dielectric resonator, DR)一詞, 並明確的指出非金屬介電材料可作為微波共振器之使用, 然而他的研究理論並未立即受到重視; 一直到 1960 年代早期, Columbia 大學的研究員 Okaya 以及 Barash[18,19], 利用單晶金紅石(Rutile)結構的 TiO_2 作為 DR 的材料, 首次分析研究關於微波介電共振器的設計理論; 因為 TiO_2 雖然具有極高的介電常數值以及品質參數, 但是由於本身對溫度的穩定性不足, 因此仍無法實際應用. 經過約十年左右的時間, Raytheon[20]的研究結果提出了高溫度穩定性以及高品質參數的 Ba-Ti 系列的微波介電陶瓷材料. 緊接著各種藉由正負溫度係數材料混合或者微量元素添加於 Ba-Ti 陶瓷系統的研究不斷提出 [21,22], 大大地提昇實用的可能性. 因此在不到十年的時間內, 日本的村田製作所(Murata manufacturing company)開發出藉由成分調變方式的(Zr-Sn) TiO_4 陶瓷系統, 得到溫度係數介於 $-12 \sim +10 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 的微波介電材料[23,24]; 也因為相關的研究成果不斷地發表, 加速了微波介電陶瓷材料商品化的步調.

一般商用的微波介電陶瓷材料的特性需符合以下三點要求:

(1) 高介電常數 (ϵ_r): 由於圓柱形 DR 的直徑正比於 $\lambda_0 \times 1 / \epsilon_r$, 因此選擇高原子極化 (atomic polarization) 及離子極化 (ionic polarization) 的高介電常數微波陶瓷材料可以有效地降低 DR 的尺寸.

(2) 高品質因子(Q): 為了降低信號的雜訊以及低插置損失, DR 所使用的微波介電材料需具有較高的品質($Q > 1500$). 由於微波陶瓷的介電損失, 通常來自於

非和諧的晶格力 (anharmonic lattice forces)、晶格缺陷 (defects) 及非均質介面 (heterogeneous interfaces), 因此在製程以及材料選擇上應避免上述介電損失的產生.

(3) 低共振頻率溫度係數 (TCF): 若是 DR 所使用的介電材料對操作的環境溫度穩定性不足時, 造成元件的共振頻率產生偏移, 易使得訊號辨識發生錯誤.

表 1-1 列出目前常見之微波介電陶瓷材料之成分以及特性.

2-2 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 陶瓷系統

由於 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 陶瓷系統在微波介電特性以及光電特性上具有相當的潛力 [25-27], 相關的研究成果也不斷地發表. MacChesney 等人[14]在 1962 年發表的文獻中所繪製完成的相圖(圖 1-1)可以看出三個主相, 分別是 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 以及 La_2TiO_5 ; 之後 Ismailzade 等人[28]提出第四個合成相 $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [29,30]. 近年來, Škapin 等人[15]針對 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 陶瓷系統中穩定性低的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相作完整的分析, 並重新繪製 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 陶瓷系統的二元相圖(圖 2-1), 將 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 以及 $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相明確地標示於相圖中.

從 Škapin 等人所繪製的 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 陶瓷系統相圖中可以發現 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 以及 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相的生成應該具有一定關聯; 其中 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶格結構 [31]為單斜晶(Monoclinic), 空間群(Space group)為 $P2_1$, 晶格參數 $a=13.015 \text{ \AA}$ $b=5.5456 \text{ \AA}$ $c=7.817 \text{ \AA}$, $\beta=98.6412^\circ$ $\alpha=\gamma=90^\circ$; 至於 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 相, 由 Morries 等人 [32]的分析結果, 該相屬於斜方晶(Orthorhombic), 空間群為 $Fddd$, 晶格參數 $a=14.1458 \text{ \AA}$ $b=35.5267 \text{ \AA}$ $c=14.5794 \text{ \AA}$, 其內部之結晶結構可視為 TiO_6 八面體利用共角及共邊的方式結合成一複雜扭曲的網狀結構, La 原子則位於所構成網狀結構之空隙中, 整個 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 晶格利用 Morries 等人[32]的研究結果重新繪製於圖 2-2 中. Takahashi 等人[33,34]針對上述二相量測其微波介電特性, 其結果分

別為 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相: $\epsilon_r = 44$, $Q = 3300$, $\text{TCF} = 17 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$; $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 相: $\epsilon_r = 40$, $Q = 3060$ (8.1GHz), $\text{TCF} = 15 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$, 具有相當的應用開發價值. 至於 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相的相關文獻部分, 將依序整理於下節中.

2-3 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 陶瓷

近年來, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相陶瓷的相關研究主要是針對其獨特的光電特性[35]以及微波介電特性[5,36]; 由於 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相的晶格結構(圖 2-3)具有相當多的 A 位置空缺, 造成該相的穩定性不佳, 不易藉由一般的固態反應法來合成. Abe 等人[37]利用還原氣氛燒結的方式, 刻意控制晶格中氧原子不足的量($\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$), 間接造成 Ti^{4+} 還原為 Ti^{3+} , 由於 Ti^{3+} 的離子半徑較 Ti^{4+} 來得大, 使得 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相的晶格結構可以因此穩定下來; 當氧原子不足的量(λ 值)較小時, 所合成之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相的晶格為斜方晶結構, 晶格參數為 $a=3.869 \text{ \AA}$, $b=3.882 \text{ \AA}$, $c=7.782 \text{ \AA}$; 當 λ 值逐漸增加, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相的晶格結構則逐漸轉換為立方結構(Cubic), 晶格參數為 $a=b=c=3.889 \text{ \AA}$ (表 2-1). 之後 Yokoyama 等人[38]利用熔融長晶法的方式來合成出 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 相單晶微粒, 他們利用 $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作為熔融系統, 當長晶時的環境溫度大於 1000°C 時, 所合成出來的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相單晶微粒呈現暗綠色, 同時其晶為立方晶結構, 晶格參數為 $a=b=c=3.880 \text{ \AA}$; 當系統環境溫度低於 950°C 時, 則所合成之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相單晶外觀為淡綠色微粒, 鑑定其結晶結構為正方晶(Tetragonal), 晶格參數為 $a=b=1/2c=3.881 \text{ \AA}$; Yokoyama 等人[38]亦將該微晶量測其低頻之介電常數值, 發現在室溫下 1MHz 條件下, 立方晶型之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相單晶其介電常數約為 1000, 正方晶型之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相單晶其介電常數值約為 130. 近年來亦有 Zheng 等人[39]利用水熱法合成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 相微粒, 所合成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 相之粒徑大小約為 300 nm.

之後 MacEachern 等人[40]利用中子繞射分析的技術, 進一步將 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相

晶格中 A 位置空缺數量與晶格結構間的關係作一完整的分析研究, 圖 2-4 為分析後所得到的結果, 可以發現在 $\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 且 $0.0 < x < 0.33$ 的範圍中, 當 $0.0 < x < 0.20$ 時, 其晶格空間群屬於 $P6mm$; $0.20 < x < 0.25$ 時, 空間群為 $Ibmm$; 當 $0.25 < x < 0.33$ 時, 其結構之空間群屬於 $P63m$. 從 MacEachern 等人[40]所做的研究結果可以明確的描述 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相的晶格結構空間群為 $P63m$, 同時該研究也量測其晶格參數為 $a = 5.461(1) \text{ \AA}$, $b = 5.482(1) \text{ \AA}$, $c = 7.759(3) \text{ \AA}$; 該斜方晶之晶格參數恰巧具有以下之關係: $a \sim \sqrt{2}a_c$, $b \sim \sqrt{2} a_c$ 以及 $c \sim 2 a_c$, 其中 a_c 為理想的立方晶鈣鈦礦晶格參數 $a_c = 3.8 \text{ \AA}$.

另外有相當多的研究藉由添加不同離子進入到 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 晶格結構中的 A 位置空缺來達到穩定化的效果, 所添加的離子有鹼金族離子[41]以及利用 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 與鐵電型鈣鈦礦結構(Ferroelectric perovskite)形成固溶體的實驗方式[3-13], 藉由所添加二價或三價陽離子進入晶格內填補 A 位置空缺來將 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 晶格穩定化, 文獻中常見的離子為 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 以及 Al^{3+} ; Sunstrom IV 等人[42,43]曾鑑定 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 晶格中 Sr^{2+} 添加量對晶格結構影響(圖 2-5), 近年來, Ruiz 等人[44]利用電子繞射分析以及中子繞射分析技術, 鑑定添加 Na^+ 離子的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 晶格結構, 圖 2-6 以及圖 2-7 分別為電子繞射以及中子繞射分析的結果, 發現 $\text{La}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\text{TiO}_3$ ($x = 0.28, 0.16$) 的電子繞射圖譜中皆具有多出來的繞射點, 顯示該結構為一超晶格結構(Superstructure), 進一步對照中子繞射的結果(表 2-2), 可以驗證其為斜方晶晶格結構, 空間群為 $Ibmm$, 且其晶格參數皆符合 $a \sim 2a_c$, $b \sim 2 a_c$ 以及 $c \sim 2 a_c$ (其中 a_c 為理想的立方晶鈣鈦礦晶格參數 $a_c = 3.8 \text{ \AA}$) 的關係.

Kim 等人[5]利用添加不同含量 Ca^{2+} 離子($(1-x) \text{CaTiO}_3 - x \text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ($0.1 < x < 0.96$)), 量測該陶瓷體之微波特性, 結果如圖 2-8 所示, 研究中發現當 $x = 0.96$ 時, 整個化合物為一斜方晶之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 晶格結構, 對照圖 2-8 的結果, 可以推測出當 $x = 0.96$ 時, 再 10GHz 的量測條件下, 其微波介電特性為 $\epsilon_r = 90$, $Q = 2700$, $\text{TCF} = 200 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$. 之後 Suvorov 等人[6]利用添加 4 mol% LaAlO_3 的方式得到單一相的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結構, 在 4.5GHz 的條件下量測得到的微波介電特性為 $\epsilon_r = 72$, Q

= 5300, TCF = 123 ppm/ .

2-4 低溫共燒陶瓷

欲降低微波介電陶瓷的燒結溫度，常見的方法有三種[45]: a. 添加低熔點的玻璃材料, b. 降低陶瓷粉體的粒徑大小, c. 利用化學處理方式; 這三種方式當中, 利用添加低熔點玻璃粉體, 於陶瓷燒結過程中產生液相的方式來提前促進燒結緻密化的方式, 是效果最為顯著而且所需的製造成本最為低廉.

添加低熔點玻璃於燒結過程中產生玻璃液態相 (liquid-phase), 以達到促進液相燒結緻密化的效果. 基本上液相燒結法 (liquid phase sintering) 的燒結機制分為三個步驟 (圖 2-9)[46]:

(1) 微波陶瓷粉體的重新排列 (rearrangement). 利用公式(2-1) :

$$\Delta P = (2 \gamma_{LV} \cos\theta)/d \dots \dots \dots (2-1)$$

其中 γ_{LV} 為液態與氣態間的表面能 (surface energy), θ 為接觸角 (contact angle), d 為粉體間距. 如果玻璃在陶瓷粉體間熔融形成液相, 且與陶瓷粉體間的接觸角 θ 小於 90° , 粉體間將產生壓力差 ΔP , 使得粉體因毛細力 (capillary force) 而相互吸引移動及堆疊。

(2) 溶解及再析出 (solution-precipitation). 晶粒的大小將影響陶瓷溶入玻璃液態相的程度, 其中晶粒越小溶解度越大, 因此在玻璃液態中將形成陶瓷成份的濃度梯度 (concentration gradient), 使得大晶粒成長而小晶粒逐漸消失.

(3) 微結構的粗化 (microstructure coarsening). 固體與液體間的微結構將達到最低能量狀態。

對於添加玻璃的低溫共燒微波介電陶瓷而言, 為了獲得良好的微波介電特性, 純微波介電陶瓷通常先經過高溫煅燒後, 再混合低熔點玻璃粉末於低於950溫度下燒結. 然而在玻璃與陶瓷的混合系統燒結的過程中, 由於前段所敘述之

第(2)、(3)液相燒結機制的影響，可能使得玻璃與陶瓷介面間產生反應，造成燒結後的微波特性發生變化，因此對於玻璃添加劑的選擇，除了利用玻璃液相與粉體間能充分達到堆疊緻密化（機制 (1)）的目的外，也需要考量陶瓷與玻璃間所產生之化學變化對微波介電特性的影響。

除了上述液相燒結機制外，在選擇低熔點玻璃助燒結劑時，亦需考慮所選擇玻璃本身的微波特性，因為玻璃的介電常數 (ϵ) 及品質因數 (Q)，一般而言均比陶瓷材料來得低，使得低溫共燒陶瓷體的微波介電性質改變。

整體而言，介電常數遵循經驗公式(2-2) [47]:

$$\ln \epsilon_r = \sum v_i \ln \epsilon_i \dots \dots \dots (2-2)$$

若玻璃材料本身的介電常數太低，將導致整體低溫共燒陶瓷體的介電常數下降，因此要保持元件高介電常數，需選擇介電常數較高的玻璃助燒結劑；由文獻得知含 PbO 的玻璃系統通常具有高的介電常數 [48]。除了介電常數大小的考量之外，玻璃材料應用在高頻微波中之介電損失，亦是選擇玻璃材料之重要依據。玻璃的介電損失機制可分為以下4種 [49]：(1) 由電子跳躍傳導 (electron hopping) 引起之傳導損失 (conduction loss)；(2) 因鹼金族離子 (Na^+) 在玻璃網狀結構中移動所造成之移動損失 (migration loss)；(3) 氧化物玻璃 (SiO_2 及 B_2O_3) 因為化學鍵在電場作用下發生偏移所引起之變形損失 (deformation loss) 以及 (4) 玻璃中的離子因熱振動 (thermal vibration) 吸收微波能量所引起之振動損失 (vibration loss)。

在室溫及微波頻率範圍 (~1GHz) 的應用條件下，介電損失主要來自於形變損失及振動損失；其中又以振動損失的影響最大。由文獻得知 [50]在所有的玻璃系統中，二氧化矽玻璃通常具有較低的介電損失，其中熔融石英在 $1 \times 10^2 - 2.5 \times 10^{10}$ Hz 頻率範圍中，其 $\tan \delta$ 均小於 0.001。然而二氧化矽玻璃卻因為其熔點過高，並不適用於低溫液相燒結用之助燒結劑，因此可利用添加修飾劑 (modifier, 一般多為 Na^+ 、 Pb^{2+} 或 Zn^{2+}) 藉以打斷部分 SiO_4 鍵結以降低本身之熔點(圖 2-10)，但是也由於修飾劑的添加使得玻璃本身的介電損失增高 [48,51]。

表 2-1 不同製程參數於 1350 條件下合成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\lambda}$ 陶瓷之晶格參數變化

[37]

Formula	Oxygen deficiency λ (± 0.002)	Lattice constant (* (± 0.0006 A)	Crystal symmetry	Order parameter σ (± 0.08)	Mixed gas ratio r CO_2/H_2
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.993}$	0.007	a = 3.869 (= a') b = 3.882 (= b') c = 7.782 (= 2c')	orthorhombic	0.91	2.0
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.984}$	0.016	a = 3.872 (= a') b = 3.882 (= b') c = 7.772 (= 2c')	orthorhombic	0.86	1.0
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.976}$	0.024	a = 3.874 (= a') b = 3.883 (= c') c = 7.766 (= 2c')	orthorhombic	0.83	0.3
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.954}$	0.046	a = 3.883 (= a') c = 7.766 (= 2a')	tetragonal	0.62	0.1
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.923}$	0.077	a = 3.889	cubic	0	0.01
$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.921}$	0.079	a = 3.890	cubic	0	0.0



表 2-2 $\text{La}_{1.33-x}\text{Na}_{3x}\text{Ti}_2\text{O}_6$ ($x=0.16, 0.28$)晶格原子位置以及溫度係數精細化之結果 [44]

S.G.	$x = 0.16$		$x = 0.28$	
	<i>Ibmm</i>		<i>Ibmm</i>	
La/Na	<i>x</i>	0.0030(4)	0.0019(1)	
	<i>y</i>	0.0000	0.0000	
	<i>z</i>	0.2500	0.2500	
	β	0.25(3)	0.97(4)	
Ti	<i>x</i>	0.0000	0.0000	
	<i>y</i>	0.5000	0.5000	
	<i>z</i>	0.0000	0.0000	
	β	0.66(4)	0.82(8)	
O1	<i>x</i>	0.0385(2)	0.0452(2)	
	<i>y</i>	0.5000	0.5000	
	<i>z</i>	0.2500	0.2500	
	β	1.21(2)	1.52(1)	
O2	<i>x</i>	0.7500	0.7500	
	<i>y</i>	0.2500	0.2500	
	<i>z</i>	0.0009(4)	0.0238(5)	
	β	0.94(2)	1.38(7)	
<i>a</i>		5.4859(7)	5.4798(2)	
<i>b</i>		5.4841(1)	5.4753(4)	
<i>c</i>		7.7352(1)	7.7432(5)	
R_B		4.89	5.29	
R_p		9.03	6.20	
R_{wp}		12.1	7.82	
$d(\text{La/Na-O1})$		2.515(2)	2.482(5)	
		2.750(8) ($\times 2$)	2.748(1) ($\times 2$)	
		2.971(1)	2.998(3)	
$d(\text{La/Na-O2})$		2.667(5) ($\times 4$)	2.617(3) ($\times 4$)	
		2.814(1) ($\times 4$)	2.866(8) ($\times 4$)	
Mean		2.742	2.742	
Shannon		2.77	2.77	
$d(\text{Ti-O1})$		1.945(8) ($\times 2$)	1.952(2) ($\times 2$)	
$d(\text{Ti-O2})$		1.944(2) ($\times 4$)	1.945(6) ($\times 4$)	
Mean		1.944	1.947	
Shannon		2.00	2.00	

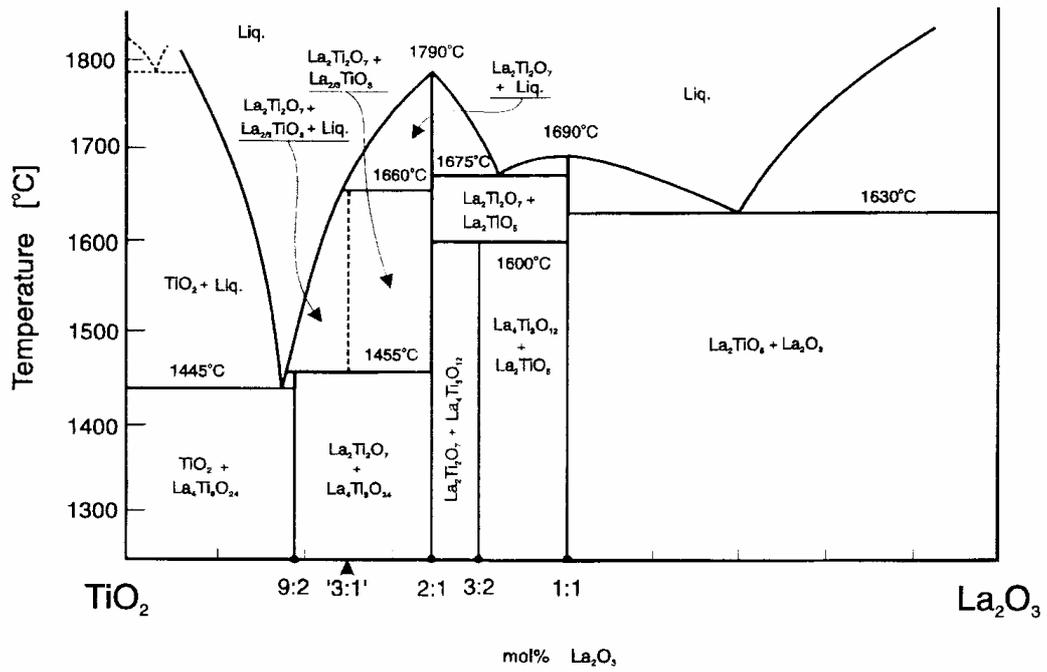


圖 2-1 La_2O_3 - TiO_2 系統二元相圖 [15]



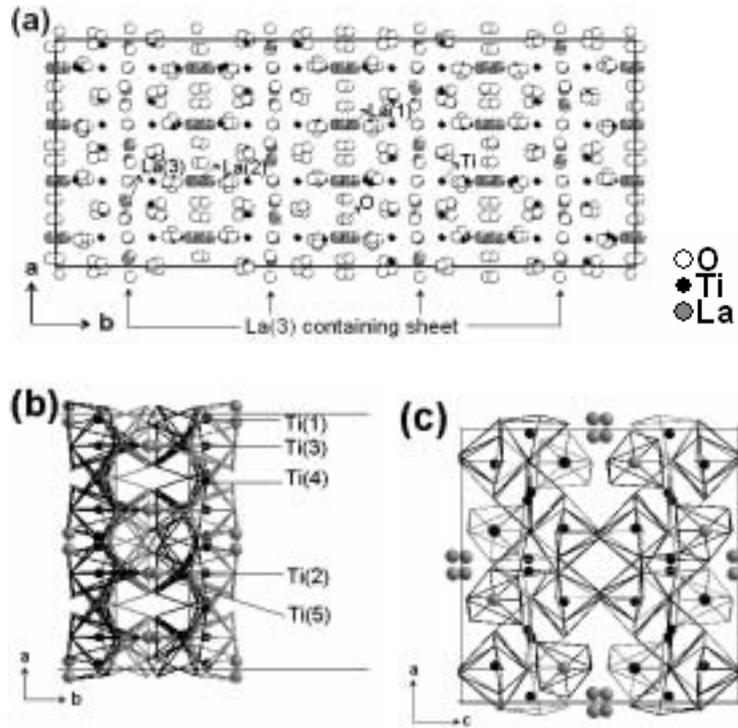


圖 2-2 (a) $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 單晶([001] 方向, 其中原子鍵結以及 TiO_6 network 未顯示).
 (b) 如圖(a)二層 $\text{La}(3)$ -centered polyhedra 中間區域之晶格圖([001] direction, 只顯示 TiO_6 network). (c) 如圖(b)的相同區域之晶格圖([010]方向)

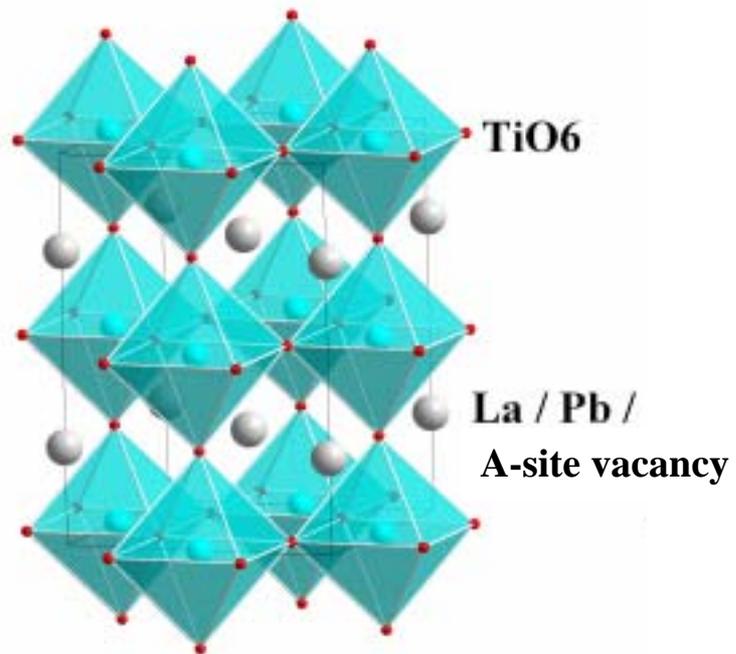


圖 2-3 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 晶格結構圖

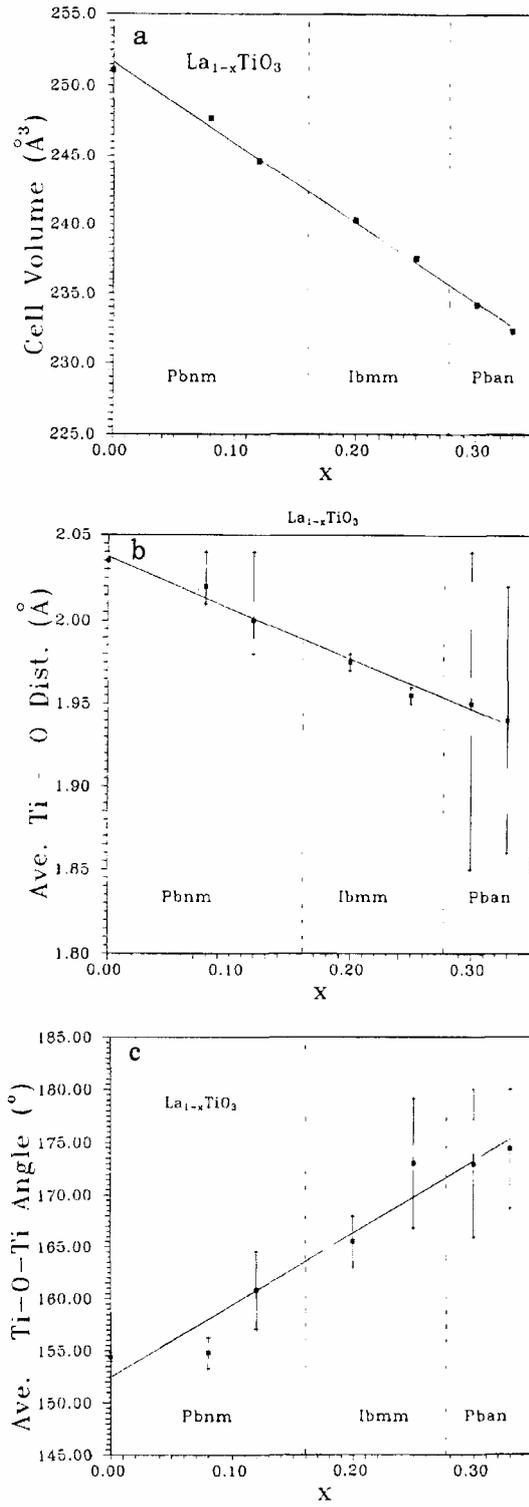


圖 2-4 不同 x 值的範圍條件，所合成之 $\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶格結構範圍 [40]

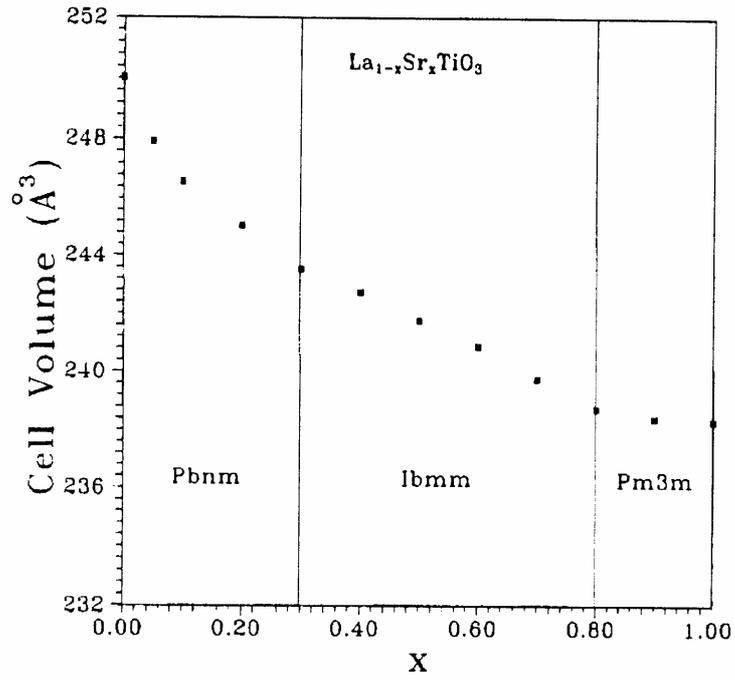


圖 2-5 不同 x 值的範圍條件，所合成之 La_{1-x}Sr_xTiO₃ 晶格結構範圍 [40]



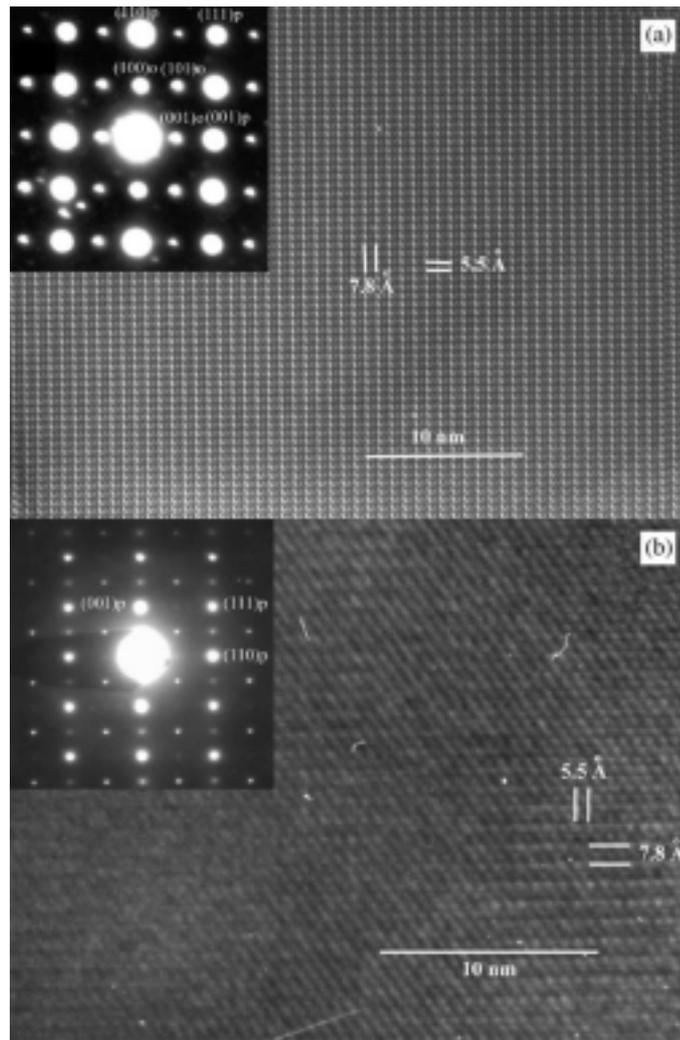


圖 2-6 (a) $\text{La}_{1.05}\text{Na}_{0.84}\text{Ti}_2\text{O}_6$ 以及 (b) $\text{La}_{1.17}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}_2\text{O}_6$...之電子繞射圖譜以及高解析影像($[-110]$ zone axis) [44]

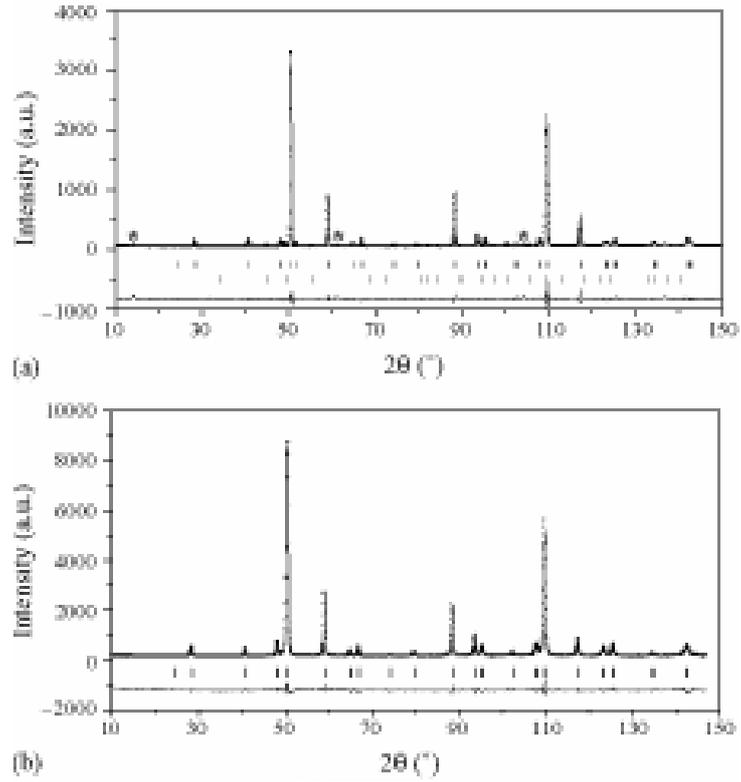


圖 2-7 (a) $\text{La}_{1.05}\text{Na}_{0.84}\text{Ti}_2\text{O}_6$ 以及 (b) $\text{La}_{1.17}\text{Na}_{0.48}\text{Ti}_2\text{O}_6$... 中子繞射圖譜與解析(計算值(線) 以及 量測值(點)) [44]

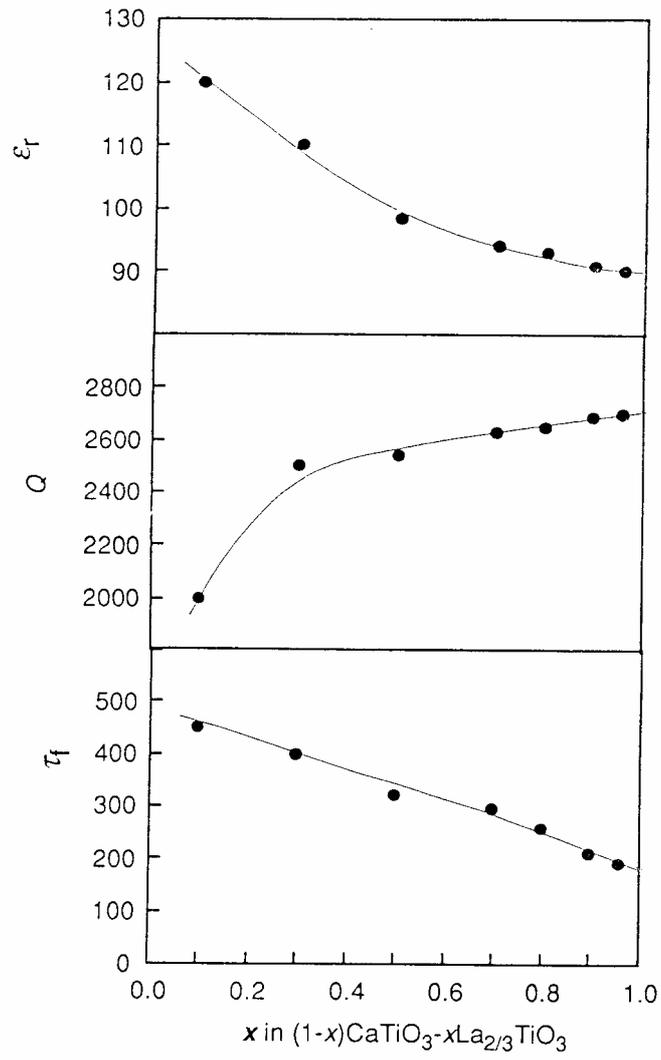


圖 2-8 (1-x)CaTiO₃ - xLa_{2/3}TiO₃ 陶瓷系統為波介電特性 [5]

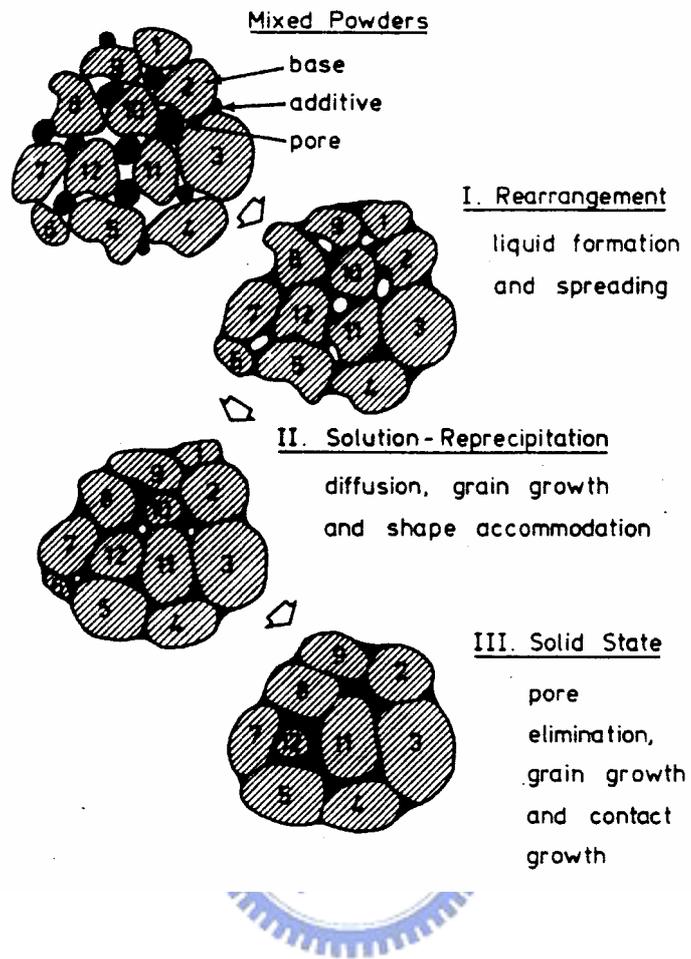


圖 2-9 液相燒結過程三階段 [46]

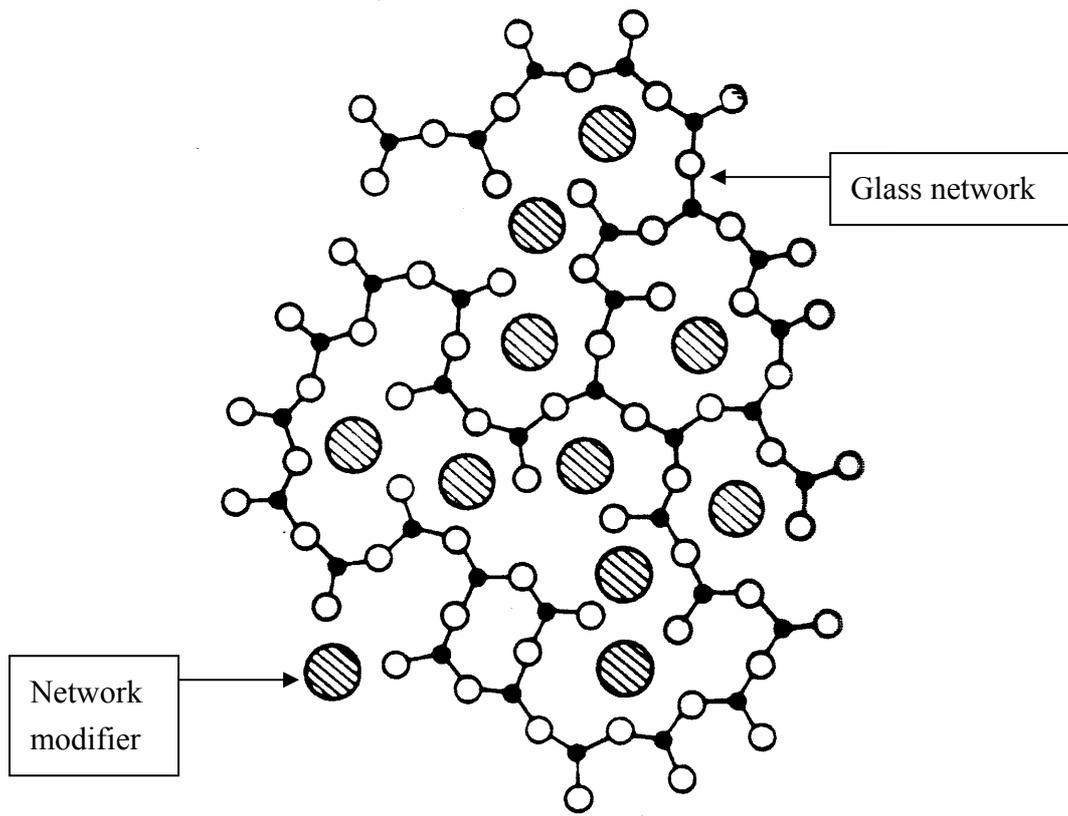


圖 2-10 玻璃網狀結構與修飾劑間的關係 [73]

第三章 實驗步驟及分析方法

實驗步驟

3-1 Pb²⁺離子與 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷介面反應擴散實驗

3-1-1 起始原料

本實驗利用試藥級氧化物 La₂O₃ (Aldrich, 99.9%)以及 TiO₂ (Merck, 99.9%)作為合成 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷體的起始原料; 反應過程中的 Pb²⁺離子來源則是利用試藥級的 PbO 粉末(Aldrich, 99.9%).

3-1-2 實驗流程



先依照化學計量秤取 La₂O₃ 及 TiO₂ 粉末蹈入球磨筒中, 加入 D.I. water 後, 以 YTZ 氧化鋯球混合 24 小時, 隨後取出置於 150 °C 烘箱 24 小時後, 再研磨過篩 (100 mesh); 之後以 900 °C 熱處理一小時後, 再經過研磨過篩(100 mesh)後, 利用 150Mpa 的壓力製成直徑 9mm, 厚度 2mm 的圓柱型生胚, 之後將該生胚置於高溫爐中, 以每分鐘 10 °C 的升溫速率, 加熱至 1350 °C, 並持溫四小時後降至室溫. 所得到的 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷體再利用研磨拋光的方式來將陶瓷體表面鏡面化處理.

將 PbO 粉末倒入乙醇溶劑中(重量比約為 1 : 20), 再以超音波以及攪拌的方式均勻分散 PbO 粉體, 之後再以滴管抽取 PbO 漿料並將其滴置於 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷體之拋光面上, 之後將樣品放置於 70 °C 的烘箱中烘乾, 再取出後重複上述的方式, 來回約 4 – 5 次後並在 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷體表面上累積一定厚度之均勻堆疊的 PbO 粉體.

之後將上述均勻披附 PbO 粉體的 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷體樣品, 置於白金坩堝中, 在樣品的周圍並添加適量的 PbO 粉末, 並附上外蓋; 之後利用垂直爐(圖 3-1)進

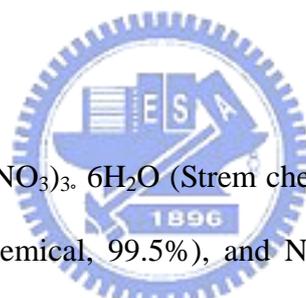
行擴散實驗，實驗溫度分別為 750、775、800、825、850、875 以及 900 ，持溫時間則由 0.5 – 14 小時不等；為降低樣品實驗溫度的誤差，所有樣品皆是等到爐體本身達到設定的溫度後，再迅速地將樣品置入爐體中，待所設定的反應時間完成，除了迅速關閉爐體本身之加熱器外，同時將樣品降離爐體，並利用風扇強制降溫。

隨後利用研磨拋光方式將樣品的截面作處理，再以掃描式電子顯微鏡量測所產生之中間層($\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 相)厚度，並利用附錄 I 所描述的理论方法来解析整個反應擴散的機制。

3-2 化學共沉粉末合成實驗

3-2-1 起始原料

本實驗利用試藥級 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem chemicals, >99.9%), TiCl_4 (Merck, >99%), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Showa chemical, 99.5%), and NH_4OH (TEDIA company, ACS grade) 作為合成不同微量添加 Pb^{2+} 離子的 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷共沉起始粉末的原料。



3-2-2 實驗流程

整個實驗的流程如圖 3-2 所示，在開始化學共沉實驗前，因為高純度的 TiCl_4 溶液極不穩定，因此需要先將其稀釋後才能使用，方法如下：

首先將 TiCl_4 冷卻以避免水解，然後取 50 ml 置於燒杯中，加入 150 ml 的 D.I. water 中混合攪拌，直到溶液澄清，如此反覆數次，將每次所得到的 TiCl_4 水溶液混合後，置於冰箱中冷藏；經重量法測定，此 TiCl_4 水溶液中的 Ti^{4+} 離子濃度為 1.5 mole/kg，並以此作為接下來化學共沉法合成實驗之起始原料。

之後，以 500 ml 的 D.I. water 作為溶劑，依序將計量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、

TiCl₄、Pb(NO₃)₂ 倒入溶劑中並以攪拌子均勻混合至澄清透明後，置入酸鹼值測試儀(pH meter); 混合 30 分鐘後，再利用蠕動磊浦，以一滴滴的方式將 NH₄OH 液體滴入溶液中，一直持續到整個溶液之 PH 值保持在 9.0 +/- 0.1 的範圍，整個溶液再混合 60 分鐘。隨後利用抽氣過濾系統以及利用 D.I. water 水洗三次後，將共沉下來的起始粉體置於 150 的烘箱 24 小時後，取出研磨過篩(100 mesh)。隨後利用高溫爐熱處理後進行觀察分析。

3-3 高溫燒結陶瓷塊材製作

3-3-1 起始原料

本實驗利用試藥級氧化物 La₂O₃ (Aldrich, 99.9%)以及 TiO₂ (Merck, 99.9%)作為合成 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷體的起始原料; 實驗中並會添加計量的 PbO 粉末(Aldrich, 99.9%)。



3-3-2 實驗流程

先依照化學計量秤取 La₂O₃、TiO₂ 以及 PbO 粉末倒入球磨筒中，加入 D.I. water 後，以 YTZ 氧化鋯球混合 24 小時，隨後取出置於 150 烘箱 24 小時後，再研磨過篩(100 mesh); 之後以 900 熱處理一小時後，再經過研磨過篩(100 mesh)後，添加適量的 PVA 溶液作為黏結劑，利用 150Mpa 的壓力製成直徑 9mm，厚度 8mm 的圓柱型生胚，之後將該生胚置於高溫爐中，以每分鐘 2 的升溫速率，加熱至 1350 ，並持溫四小時後降至室溫。

3-4 低溫燒結陶瓷塊材製作

3-4-1 起始原料

使用試藥級的氧化物 La_2O_3 (Aldrich, 99.9%)以及 TiO_2 (Merck, 99.9%)作為合成 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體的起始原料；低溫燒結之助燒結劑是以 NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.所生產之 GA-9 ($\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)以及 GP-032 ($\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)二種型號之玻璃粉。

3-4-2 實驗流程

首先利用固態反應法製作 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體：依照化學計量秤取 La_2O_3 及 TiO_2 粉末蹈入球磨筒中，加入 D.I. water 後，以 YTZ 氧化鋯球混合 24 小時，隨後取出置於 150 烘箱 24 小時後，再研磨過篩(100 mesh)；之後以 1300 熱處理一小時後，再經過研磨過篩(100 mesh)後即可。

在混合玻璃粉之前，需先將玻璃粉本身的粒徑大小降低至一定範圍，所以利用攪拌式研磨機(Attritor, UNION PROCESS)將玻璃粉研磨一個小時(以 D.I. water 作為溶劑，YZT 氧化鋯材質磨球)後，再將前述熱處理過後之 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體秤取一定量後緩緩加入，整體再混合 30 分鐘。之後將混合漿料取出，置於 150 烘箱 24 小時後，再經過研磨過篩(100 mesh)後，添加適量的 PVA 溶液作為黏結劑，利用 150Mpa 的壓力製成直徑 9mm，厚度 8mm 的圓柱型生胚，之後將該生胚置於高溫爐中，以每分鐘 2 的升溫速率，加熱至 900 - 950 ，並持溫四小時後降至室溫。

3-5 低溫燒結陶瓷基板製作

3-5-1 起始原料

使用試藥級的氧化物 La_2O_3 (Aldrich, 99.9%)以及 TiO_2 (Merck, 99.9%)作為合

成 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體的起始原料；低溫燒結之助燒結劑是以 NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.所生產之 GA-9 ($\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)以及 GP-032 ($\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)二種型號之玻璃粉。

製作水系漿料時所添加的試劑為：黏結劑為 Polyvinyl alcohol (PVA, C.N.=1400, 東京化成公司), 塑化劑為 Polyethylene glycol (PEG, M.W.=400, Fisher scientific), 分散劑為 Polyacrylic acid (PAA, M.W.=5000, Aldrich Co.).

3-5-2 實驗流程

先利用攪拌式研磨機(Attritor, UNION PROCESS)將計量的玻璃粉研磨一小時(以 D.I. water 作為溶劑, YTZ 氧化鋯材質磨球)後, 再加入定量之 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體以及分散劑 PAA, 整體再混合 30 分鐘後, 將混合好的漿料取出置於利用隔水加熱系統的燒杯中, 並使用攪拌機混合; 待整個系統達到平衡溫度 80 , 開始適量地加入黏結劑 PVA 以及塑化劑 PEG.

整體混合至適當黏度時, 利用真空抽氣系統除氣泡 10 分鐘, 再以 200 mesh 之 nylon 濾網過濾漿料後, 倒入刮刀(Doctor-blade)厚膜成型機(圖 3-3)中, 控制刮刀高度約 900 μm 、mylar 承載膜的移動速率約 15 – 20 cm/min 來成型, 經過乾燥後, 可以得到厚度約為 200 μm 左右之厚膜生胚, 將厚膜生胚適當裁切, 再取數片生胚以熱壓機在 90 MPa 及 100 $^{\circ}\text{C}$ 的條件下疊壓 30 分鐘後, 得到厚度約為 500-700 μm 之生胚薄片, 最後將此生胚薄片於空氣氣氛中, 以 950 – 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的燒結溫度持溫 4 小時, 可以得到厚度為 300-500 μm 之低溫燒結陶瓷基板。

分析方法

3-6 材料分析

3-6-1 X-ray 繞射

使用 Siemens D5000 XRD 分析儀來測定所合成陶瓷粉體之 2θ 角度以及相對強度；儀器之操作條件為：Cu 靶、電壓 40 kV、電流 30 mA、掃描角度範圍 $2\theta = 20^\circ-60^\circ$ 。

為了進一步鑑定陶瓷粉體之晶格參數，本研究利用 LHPM-Rietica Rietveld[52]軟體來進行分析，所根據之理論基礎介紹於附錄 II 中；由於進行分析所需之 XRD 分析資料強度需達到 10,000 以上，且所使用之 X-ray 為單一波長之 $K_{\alpha 1}$ ，因此本實驗所使用之 XRD 分析儀為 Material Analysis and Characterization Science M18XHF 型，操作條件為：Cu 靶、電壓 50 kV、電流 200 mA、掃描角度範圍 $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ 。



3-6-2 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

試片之表片及截面的微觀結構觀察，是以 Hitachi S2500 型 SEM 在 20 KV 加速電壓之操作條件下進行分析。

3-6-3 能量散射光譜儀 (EDS)

利用 OXFORD Link system 來分析樣品成分元素之定性分析，操作條件為：電子加速電壓 30 kV, Working Distance = 35 mm。

3-6-4 波長散射光譜儀 (WDS)

樣品之成份定量分析是以 Microspec-3pc WDS 在 30 kV 之電子加速電壓下進

行；若欲確定成分元素之化學組成比例，則分別利用標準試片以及待測樣品之 X-ray 訊號後，以定量分析軟體推算。

3-6-5 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

利用 JOEL 2000 FX 型 STEM 之電子繞射圖譜 (diffraction pattern)，進一步鑑定陶瓷體截面之微觀結構以及所合成陶瓷粉體生成相之結晶結構。陶瓷體截面分析試片利用研磨、拋光、離子減薄機 (ion miller) 將厚度減薄至適當範圍後，將樣品黏附於銅環並利用鍍上一層碳膜後即可；陶瓷粉體試片則是利用含碳膜之銅網，直接浸入以酒精為分散溶劑之陶瓷漿料中撈起後，以 70 °C 的烘箱烘乾即完成。儀器之操作條件為 200 kV 之電子加速電壓下進行分析。



3-6-6 粒徑分析

使用 Honeywell 所製造之 UPA150 型力徑分析儀，量測範圍從 3 – 3000 nm，量測原理是利用雷射光偵測粉體在分散溶劑中之布朗運動，以都卜勒原理運算分析樣品之粒徑分佈關係。

3-6-7 比表面積分析

使用 Micromeritics Gemini 2360 型之 BET 比表面積測定儀分析粉體樣品之比表面積，並利用(3-1)關係式[71]推算粉體之 BET 粒徑。

$$d = 6 / (A) \dots\dots\dots 3-1$$

d: 粒徑 (μm)

: 粉體密度 (g/cm^3)

A: BET 比表面積值 (m^2/g)

3-6-8 熱分析

使用 TA SDT 2960 型 DSC/TG 熱分析儀，來分析化學共沉粉體在加熱過程中之熱行為以及重量的變化關係。

3-6-9 密度量測

陶瓷體密度是根據阿基米德法來計算；首先將陶瓷體置於煮沸的燒杯中，連續煮沸 4 小時後靜置冷卻，經過 24 小時後分別量測陶瓷體之溼重以及浮重後，再將樣品置於 150°C 的烘箱中 24 小時，再量測樣品之乾重。然後代入(3-2)式中：

$$d = W_d / (W_w - W_b) \dots\dots\dots 3-2$$

d: 密度 (g/cm³)

W_d: 乾重 (g)

W_w: 溼重 (g)

W_b: 浮重 (g)



3-6-10 微波介電特性量測

圓柱形微波介電陶瓷體之量測夾具是由 Damaskos 公司所設計製作[66]；量測方式是將共振腔體連接 HP8722D 網路分析儀及電腦(圖 3-4)，經由 Damaskos 公司所提供之軟體讀取並分析數據後獲得量測結果。相關理論基礎介紹於附錄 III 中。

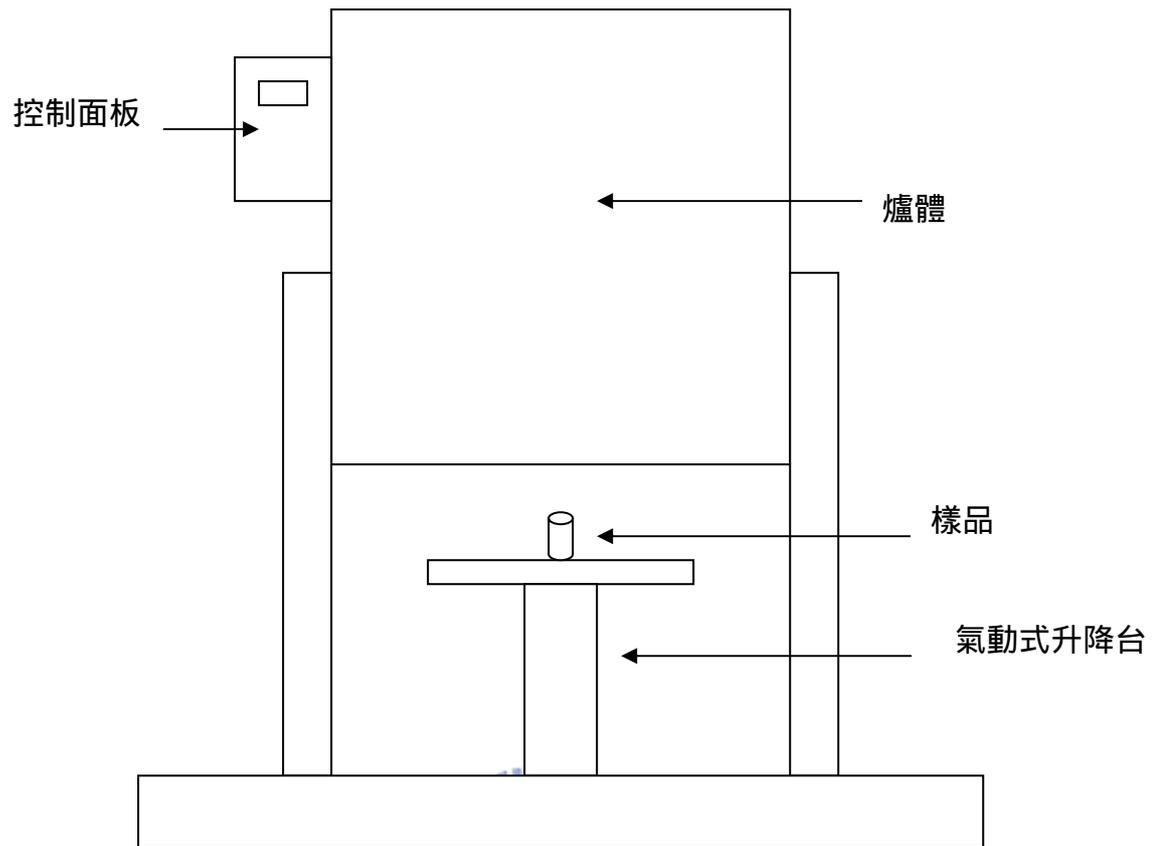


圖 3-1 垂直爐

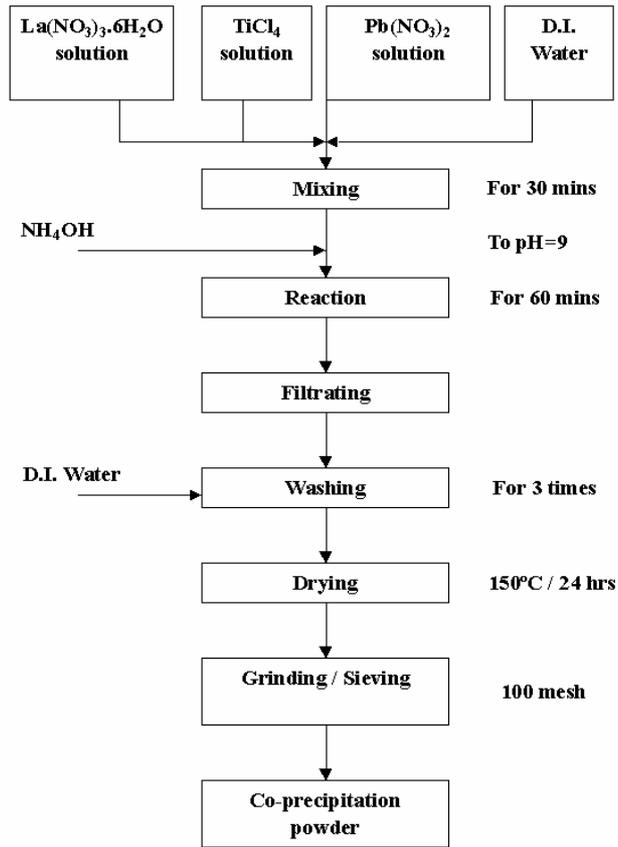


圖 3-2 La-Pb-Ti-O 共沉粉體合成之流程圖

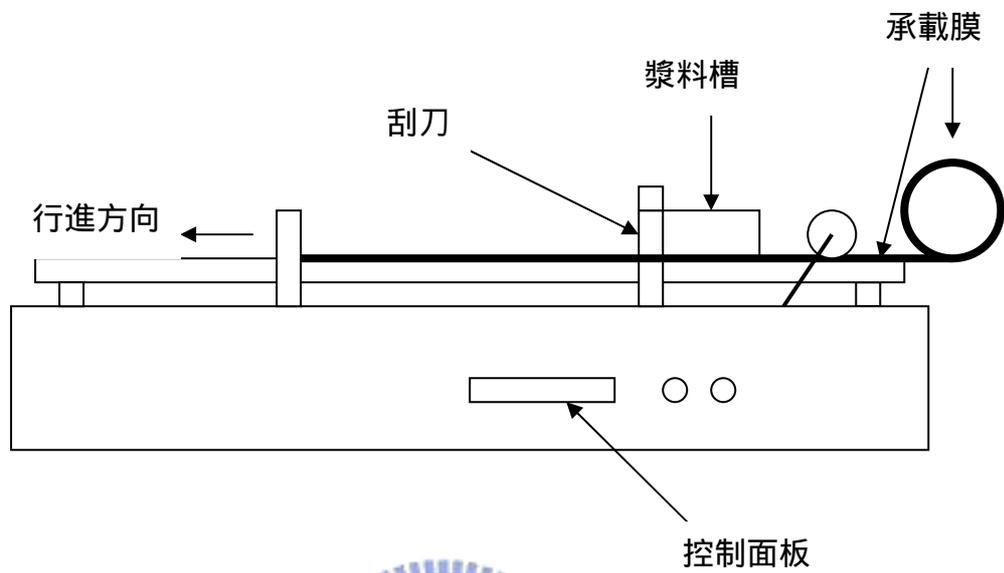


圖 3-3 刮刀製程設備機構圖



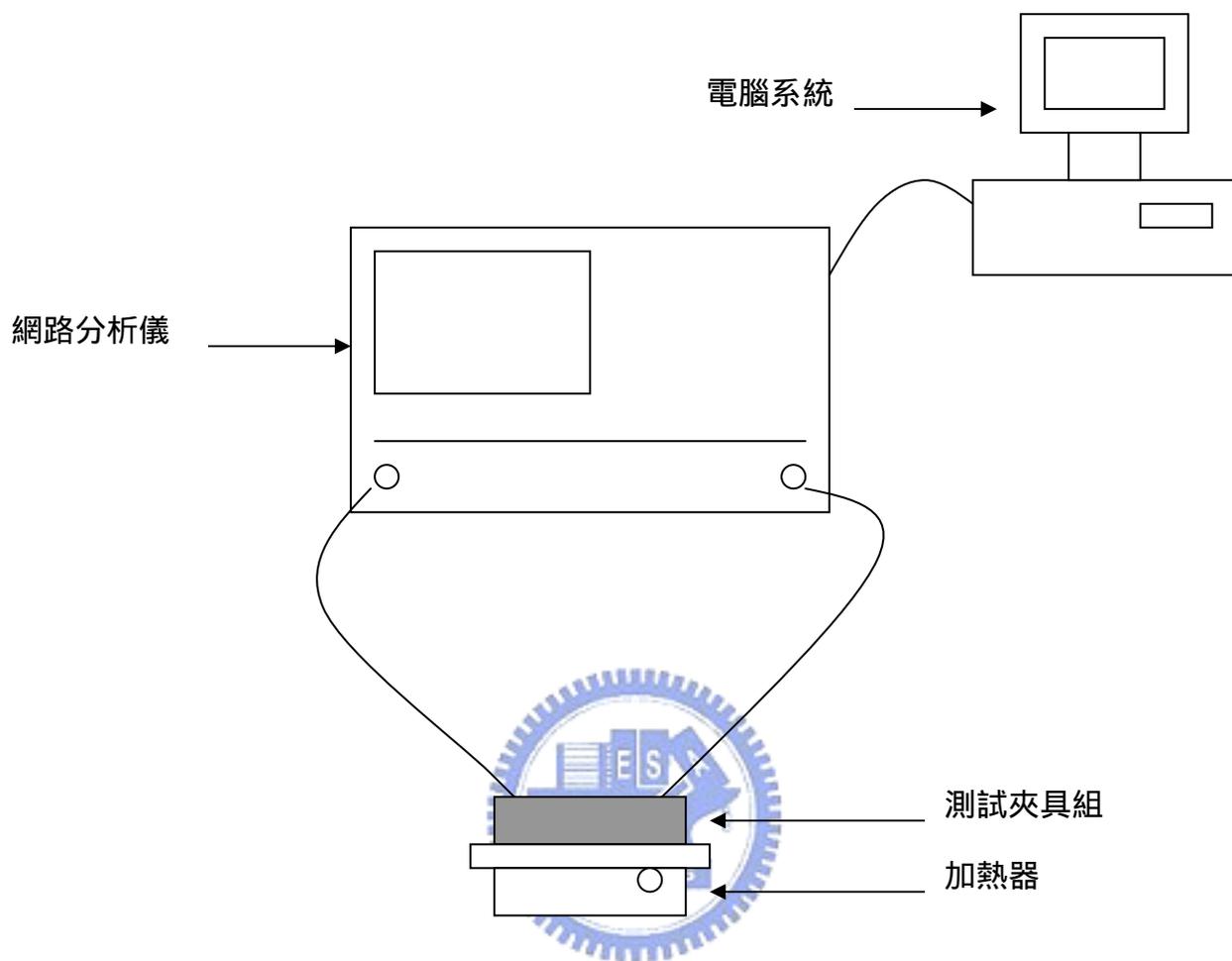


圖 3-4 微波量測設備

第四章 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷反應特性研究

4-1 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷介面反應分析

為了瞭解 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷間的反應關係，我們利用 PbO 粉末混合酒精溶劑所合成的漿料，均勻地塗佈在 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體表面上，該陶瓷體先經過 $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$ 空氣氣氛燒結條件之前處理，降至室溫後再經過表面研磨拋光程序。之後將均勻塗佈 PbO 漿料的樣品在空氣氣氛下以 $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ 的條件作熱處理，再利用 SEM/EDX, WDX 以及 XRD 來分析 PbO 與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體介面的反應現象。

PbO 與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體介面的剖面分析如圖 4-1 所示，由 EDX 的分析結果可以明顯看出 Pb^{2+} 離子從原先的交介面處滲入 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體內；為驗證“layer I”的形成確實是由 Pb^{2+} 離子往 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體方向滲入，我們利用 ZrO_2 粉末作為 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體表面所在位置之標記，先將適量的 ZrO_2 粉末塗佈在 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體表面，以 $1200^\circ\text{C}/1\text{h}$ 的條件作熱處理，使得 ZrO_2 粉末能與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體表面有足夠的黏附力；之後再將 PbO 漿料塗佈其上，依照前述的條件作熱處理後觀察樣品的剖面結構，其結果如圖 4-2 所示； ZrO_2 顆粒所在的位置即為原先 PbO 與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體的介面，實驗結果可以明顯辨識出反應是由 Pb^{2+} 離子往 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體方向滲入，而不是 La^{3+} , Ti^{4+} 離子從 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體內往 PbO 層方向滲入。

進一步利用 XRD 來分析反應過程中結晶相的變化；依循圖 4-1 所顯示各層間的相對位置關係，將熱處理後的樣品，依序從 PbO 與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體介面逐層往陶瓷體內部研磨，同時利用 XRD 記錄各層的 X 光繞射圖譜，其結果如圖 4-3 所示；從 PbO 與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體介面的 X 光繞射圖譜可以發現，除了部份殘留的 PbO 結晶相之外，有一部分明顯的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 的結晶相產生；更往陶瓷體內部分分析到“Layer I”層，幾乎形成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 的單一相，該層同時也是 Pb^{2+} 離

子滲入 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體的範圍；緊接著從”Layer II”層的繞射圖譜資料可看出該區域為 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 結晶相。由以上的結果可推斷 Pb^{2+} 離子滲入到 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體中，與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷產生特定反應生成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 的結晶相。

針對 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 結晶相之”Layer I”層(圖 4-1)，以 SEM/WDX 來分析該層之元素成分比例，隨機取樣 15 點之結果整理於表 4-1 中；將各點之成分比例對應於 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{PbO}$ 三元相圖中(如圖 4-4 所示)，可以看出各點之分佈大致上接近 $\text{PbO} - \text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 之”Alkemade line”與 $\text{PbTiO}_3 - \text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ “tie line”的交點(該點之化學成分比例為 $\text{La}_2\text{O}_3 : 14.3 \text{ mol}\%$, $\text{TiO}_2 : 64.3 \text{ mol}\%$, 以及 $\text{PbO} : 21.4 \text{ mol}\%$, nominal composition 為 $\text{La}_{0.44}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$)，此分析結果可作為之後探討與合成該結晶相的基礎。

利用 TEM 分析圖 4-1 中”Layer I”與”Layer II”二層間界面的微結構，其結果如圖 4-5 所示；圖 4-5(a)為交界面的亮視野(Bright field)影像，圖片中的反白區即為前述之”Layer I”層(XRD 分析結果為 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 的結晶相)，因為該層的結構脆性較高，因此所分析樣品僅剩局部接近 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 層(Layer II)的範圍可作分析。再利用選區電子繞射(Selected-area electron diffraction, SAED)分析”Layer I”層的結晶結構，所得到的電子繞射圖譜如圖 4-5(b)所示；可以發現該區域的結晶結構為許多微晶(polycrystalline)所構成，也因此所得到的電子繞射圖譜為環型圖樣(Ring patterns)；進一步來分析各環型圖譜的實際間距，來推導計算出該結晶晶格各晶面的間距(d spacing)，然後標示於圖 4-5(b)中，由最內圈的電子繞射圖譜計算得到的 $d = 0.28 \text{ nm}$ ，可以推測該結晶結構可能為 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 的鈣鈦礦(Perovskite)結構。參考關於 MacEachern[40]等人所發表關於 $\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.33$)鈣鈦礦結構的研究結果，不同的 A-site 的原子數量會影響晶格結構的對稱性(a. $0 \leq x \leq 0.2$ 時, S.G. = $Pbnm$ (No. 62); b. $0.2 < x \leq 0.25$ 時, S.G. = $Ibmm$ (No. 74) 以及 c. $0.25 < x \leq 0.33$ 時, S.G. = $Pban$ (No. 50))，同時上述的三個範圍所得到的晶格結構皆為斜方晶(Orthorhombic)的鈣鈦礦結構，其晶格參數(Crystal parameter)皆為 $a \quad b \quad \sqrt{2} a_p$ 以及 $c \quad 2a_p$ ($a_p = 0.38 \text{ nm}$ 為理想的立方晶

鈣鈦礦晶格參數)。對照前述之 WDX 分析結果, “Layer I”層的可能之晶相” $\text{La}_{0.44}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$ ”之 A-site 原子數量介於 $0.2 < x \leq 0.25$ 的範圍, 因此該晶相極可能為斜方晶 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 的鈣鈦礦結構, 詳細的晶格分析會在稍後的章節中討論。

4-2 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷反應擴散分析

從 4-1 節的研究結果得知, 當 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷接觸時, Pb^{2+} 離子除了會往 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷內部滲入之外, 同時也會發生反應產生新的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 鈣鈦礦斜方晶相; 這個反應過程與文獻 [53—56] 所描述關於”反應式擴散”(Reactive diffusion) 的理論很類似, 對照 4-1 節的研究結果, Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷所發生的反應式擴散機制, 僅由 Pb^{2+} 離子往 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷單方向擴散, 且 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷反應僅產生一個新的化合物相 ($\text{La}_{0.44}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$), 因此, 由 Dybkov [54—56] 所推導該類型的理論架構, 符合拋物線定律 (Parabolic law):

$$x^2 = kt \quad (4-1)$$

其中 x : 擴散層厚度; k : 反應速率常數; t : 反應時間;

接下來將不同溫度以及不同反應持溫時間的樣品, 利用 SEM 觀察 Pb^{2+} 離子反應擴散所產生 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 鈣鈦礦斜方晶相層的厚度, 每一個樣品量測五個數值後取平均值, 再代入(4-1)公式, 繪出不同反應持溫溫度之反應層厚度平方與反應時間之關係圖(圖 4-6); 從圖 4-6 中各溫度反應擴散的結果分布顯示, 本研究中 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷反應擴散實驗的機制大致上符合拋物線定律, 因此, 再利用線性回歸的方式來計算出各個反應溫度下的反應速率常數值, 計算結果整理於表 4-2 中; 可以看出隨著溫度的提昇, 反應速率常數也隨之增加。之後, 再將反應溫度以及反應速率常數值導入 Arrhenius 方程式中:

$$\ln(k) = -E_a/RT + A \quad (4-2)$$

其中 E_a : 活化能(Activation energy); T : 絕對溫度; R : 氣體反應常數; A : 常數
並將結果標示於圖 4-7 中, 再利用線性迴歸來得出圖 4-7 中的直線, 求得該直線的斜率值後對應 *Arrhenius* 方程式, 可計算出 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷反應擴散之活化能約為 $607 \pm 60 \text{ kJ/mol}$.

因此, 由以上的研究結果可以看出, Pb^{2+} 離子的添加會造成 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷相結晶結構發生變化, 產生新的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 鈣鈦礦斜方晶相; 至於 Pb^{2+} 離子添加量的多寡對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷結晶結構的影響機制, 以及反應所產生之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 鈣鈦礦斜方晶相的結晶結構鑑定, 都會在隨後之章節中加以討論.



結 論

本研究中針對 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷反應擴散進行分析，可歸納以下三點結論：

1. 當 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷接觸時，隨著溫度的提昇至一定條件， Pb^{2+} 離子會滲入到 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷內，同時產生新的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 鈣鈦礦斜方晶相。
2. Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷所發生之反應式擴散實驗結果，反應層厚度與反應時間符合 Dybkov⁵⁴⁻⁵⁶ 所推導之拋物線定律關係(4-1 式)。
3. Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷所發生之反應式擴散實驗結果中，將反應速率常數以及反應溫度導入 *Arrhenius* 方程式(4-2 式)，可以得出整個反應所需之活化能為 $607 \pm 60 \text{ kJ/mol}$ 。



表 4-1 SEM-WDX 分析 Pb^{2+} 滲透進入產生之 $La_{2/3}TiO_3$ 相區域之結果

Test points	PbO (mol %)	La_2O_3 (mol %)	TiO_2 (mol %)
1	21.4	14.3	64.3
2	23.1	14.0	62.9
3	26.5	13.4	60.1
4	20.8	14.4	64.8
5	21.5	14.1	64.4
6	25.2	13.6	61.2
7	22.6	14.1	63.3
8	26.2	13.5	60.3
9	25.2	13.6	61.2
10	20.8	14.4	64.8
11	25.5	13.5	61.0
12	23.1	13.9	63.0
13	21.4	14.3	64.3
14	23.7	13.9	62.4
15	25.8	13.5	60.7
Average	23.5	13.9	62.6

表 4-2 不同溫度條件下之反應速率常數值

Temp. (°C)	750	775	800	825	850	875	900
k ($\times 10^{-15}$)	0.05	0.20	0.33	4.10	5.21	110.13	512.62
$[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$							



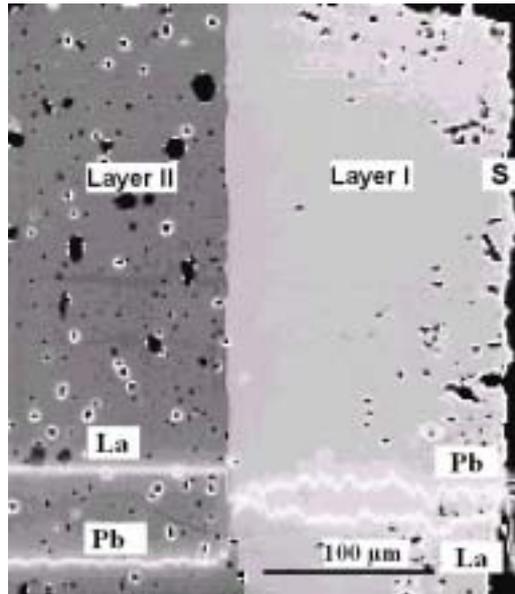


圖 4-1 $Pb^{2+}/La_4Ti_9O_{24}$ 截面之 SEM 影像以及 EDX line scan 之結果。(圖中 S 表示陶瓷體之表面區域)



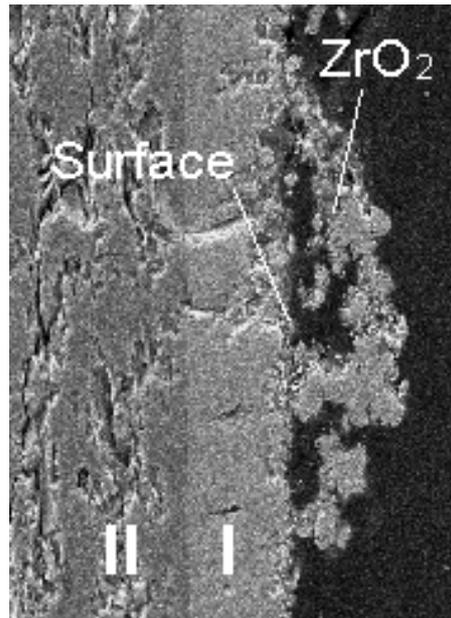


圖 4-2 $\text{ZrO}_2/\text{Pb}^{2+}/\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 截面之 SEM 影像. (圖中 **I**: Layer I, **II**: Layer II)



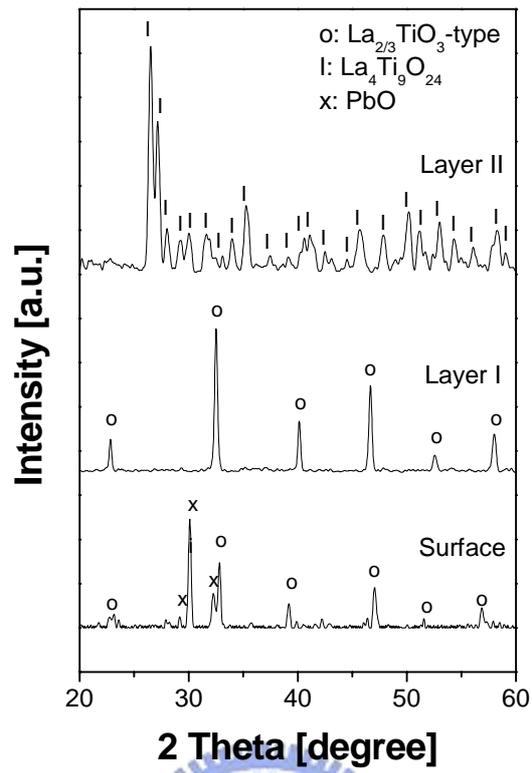


圖 4-3 如圖 4-1 中所顯示區域之 XRD 圖譜

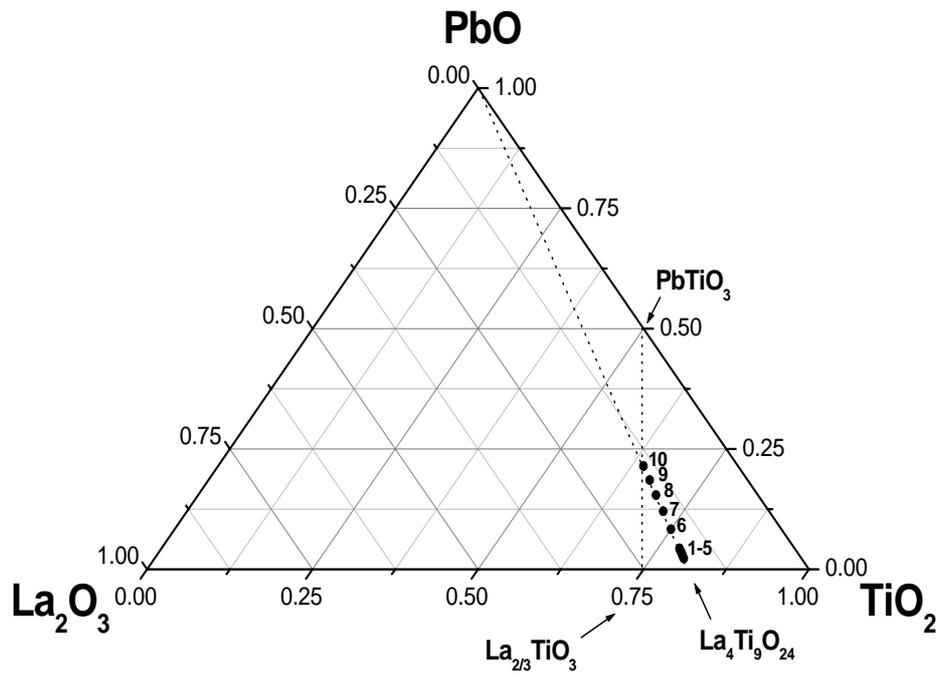
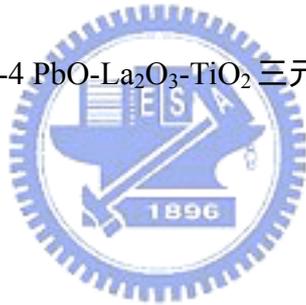


圖 4-4 $\text{PbO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 三元相圖



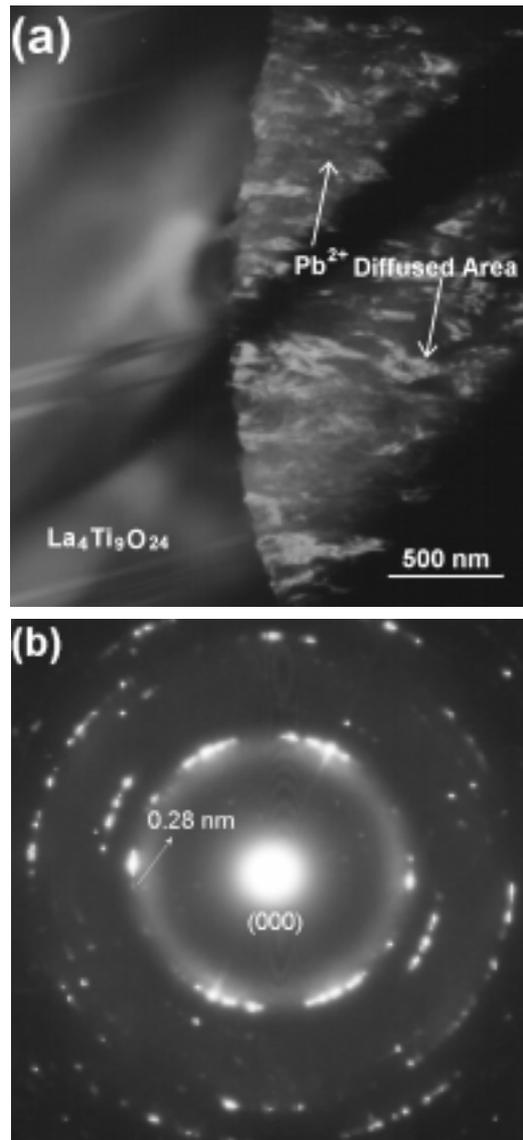


圖 4-5 (a) $\text{Pb}^{2+}/\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 介面之 TEM 影像, (b) SAED 圖譜

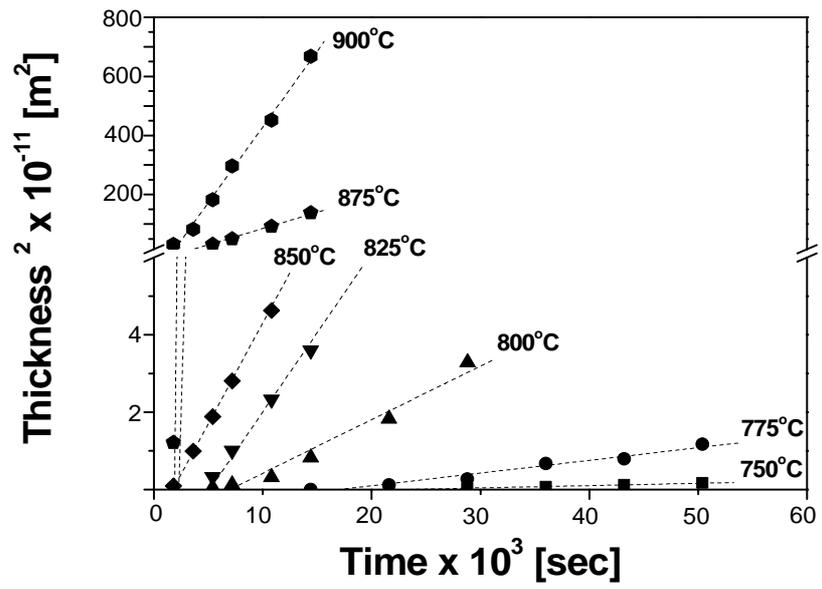


圖 4-6 不同溫度條件下擴散區距離的平方與擴散時間之關係



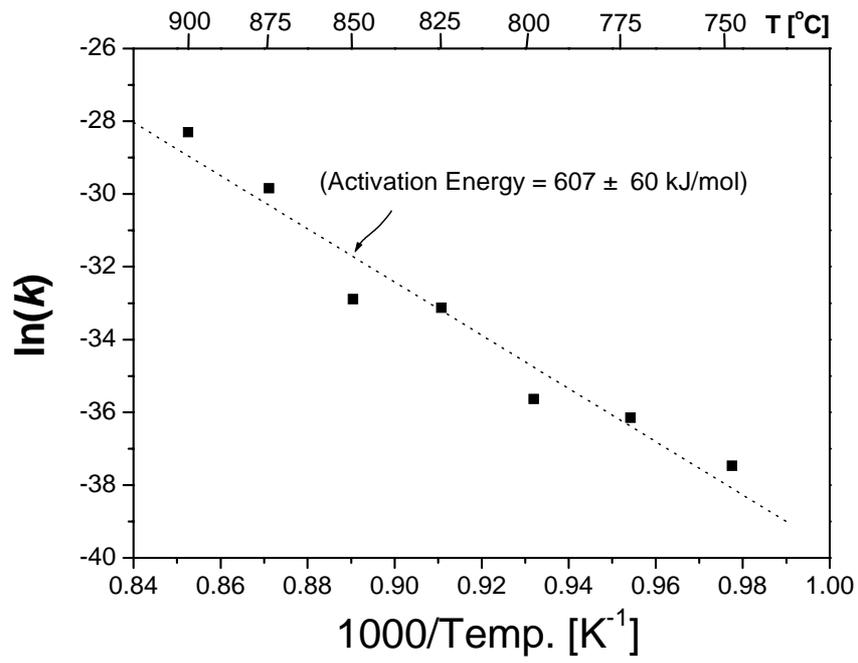


圖 4-7 反應擴散係數利用 Arrhenius 方程式所繪製之關係圖



第五章 添加 Pb^{2+} 離子對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷微結構影響之研究

5-1 不同 Pb^{2+} 離子含量之 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷化學共沉粉末特性分析

由之前章節的研究結果得知, Pb^{2+} 離子會擴散進入 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷同時發生反應生成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 鈣鈦礦斜方晶相; 從表 4-1 中所示該 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相之 WDX 成分元素比例, 大致上接近 PbO - $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 之”Alkemade line”與 PbTiO_3 - $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ “tie line”的交點(如圖 4-4 所示); 為進一步瞭解 Pb^{2+} 離子添加量與 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相之間的關係, 本研究利用化學共沉法(Chemical co-precipitation method)原子級均勻混合的特性, 來合成不同 Pb^{2+} 離子含量(表 5-1)之 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷共沉粉體(實驗流程如圖 3-2 所示); 再將不同 Pb^{2+} 離子含量的共沉粉體以 900 /1h 的熱處理條件煅燒後, 利用 X-ray 繞射儀分析各樣品之結晶相, 所得到之 XRD 圖譜整理於圖 5-1 中.

從圖 5-1 的結果顯示, 隨著 Pb^{2+} 離子添加量的增加, 原本的 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 相逐漸減少, 伴隨而來的 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相則逐漸增加; 當 1 莫耳 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 中加入 3 莫耳 Pb^{2+} 離子(該成分比例即為 PbO - $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 之”Alkemade line”與 PbTiO_3 - $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ “tie line”的交點, 也就是表 5-1 中所示編號第 10 號樣品, 化學計量式為 $(\text{La}_{0.44} \text{Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$, 幾乎所有的 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 相都轉換成為 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相; 由此結果可以推斷 Pb^{2+} 離子的添加對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 相轉換成為 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相具有相當程度的影響.

將樣品編號第 10 的共沉粉末利用 BET 比表面積測定儀來量測粉體的表面積值, 結果如圖 5-2 所示, 可看出當煅燒溫度大於 500 時, 粉體顆粒開始明顯成長, 當熱處理溫度達到 900 時, 將比表面積值換算為粉體之粒徑大小約為 197 nm; 再利用穿透式電子顯微鏡(TEM)來觀察粉體的外觀大小(如圖 5-3 所示), 也可以明顯看出粉體的粒徑大小與 BET 比表面積儀所量測得到之數值相當接近.

圖 5-4 為共沈粉末之熱分析結果；可以看出 DSC 曲線在 800 - 1400 之間有一明顯的吸熱峰，該溫度區段應是相生成的主要範圍；對照樣品之 TGA 曲線，主要可分出五個階段：第一階段為室溫至 250 ，主要是粉體間表面吸附水以及結晶水之脫附作用造成之熱重損失（約 15%）；第二階段發生在 250-400 間，由於 $C_2O_4^{2-}$ 以及 OH^- 熱分解造成，重量損失約 6% 左右；第三階段是從 400-800 ，重量損失約為 2%，主要成因是 CO_3^{2-} 分解造成；第四階段從 800 之後發生，但是重量不減反升，增加幅度約 0.1-2% 左右，主要原因應是空氣中的氧原子進入至 La-Ti 結構中造成；第五階段的溫度範圍約在 1100-1330 左右，重量明顯的減少 0.1-0.7%，推斷其發生原因應該是由於 Pb^{2+} 離子在高溫/空氣氣氛條件下揮發造成之重量損失。

5-2 含 Pb^{2+} 離子之 $La_{2/3}TiO_3$ -type 相晶格結構分析

從 5-1 節的研究結果可以發現，當 1 莫耳 $La_4Ti_9O_{24}$ 中加入 3 莫耳 Pb^{2+} 離子（該成分比例即為 $PbO-La_4Ti_9O_{24}$ 之 “Alkemade line” 與 $PbTiO_3-La_{2/3}TiO_3$ “tie line” 的交點，也就是表 5-1 中所示編號第 10 號樣品，化學計量式為 $(La_{0.44}Pb_{0.33})TiO_3$ ，幾乎所有的 $La_4Ti_9O_{24}$ 相都轉換成為 $La_{2/3}TiO_3$ -type 相；因此本研究利用 TEM 以及 XRD 分析技術，來解析含 Pb^{2+} 離子之 $La_{2/3}TiO_3$ -type 相的晶格結構，並探討 $La_{2/3}TiO_3$ -type 相的可能之產生原因。

5-2-1 電子繞射分析

圖 5-5 為樣品編號第 10 的選區電子繞射圖譜 (Selected-Area Electron Diffraction, SAED)，該圖所顯示的為 $[-110]_p$ -zone 方向的晶格繞射點（其中符號 “p” 表示為理想的立方晶鈣鈦礦結構）；由電子繞射圖譜中可以明顯發現具有一些額外微弱的繞射點（如圖 5-4 中的 $(001)_o$ 以及 $(101)_o$ ），經過計算，這些額外微

弱的繞射點顯示編號第 10 的樣品((La_{0.44} Pb_{0.33})TiO₃)具有斜方晶之超晶格結構(orthorhombic superlattice), 其晶格參數約為 $a \sim b \sim 0.55 \text{ nm} \sim \sqrt{2}a_p$ 以及 $c \sim 0.77 \text{ nm} \sim 2a_p$. 而且該晶格結構符合空間群 *Ibmm*(No. 74)的對稱性. 對照 MacEachern[40]等人所發表關於 La_{1-x}TiO₃ ($0 \leq x \leq 0.33$)鈣鈦礦結構的研究結果, 不同的 A-site 的原子數量會影響晶格結構的對稱性(a. $0 \leq x \leq 0.2$ 時, S.G. = *Pbnm* (No. 62); b. $0.2 < x \leq 0.25$ 時, S.G. = *Ibmm* (No. 74) 以及 c. $0.25 < x \leq 0.33$ 時, S.G. = *Pban* (No. 50)), 本研究中樣品編號第 10 的成分比例((La_{0.44} Pb_{0.33})TiO₃)介於 $0.2 < x \leq 0.25$ 的範圍, 建議之空間群亦為 *Ibmm* (No. 74); 同時上述的三個範圍所得到的晶格結構皆為斜方晶(Orthorhombic)的鈣鈦礦結構, 其晶格參數(Crystal parameter)皆為 $a \quad b \quad \sqrt{2} a_p$ 以及 $c \quad 2a_p$ ($a_p = 0.38 \text{ nm}$ 為理想的立方晶鈣鈦礦晶格參數), 也與本研究所得到的結果一致.

5-2-2 X 光繞射分析



進一步將樣品編號第 10 的 X 光繞射結果利用 RIETICA software[52], 以 Rietveld method 進行精細化(refinement)的分析, 結果如圖 5-6 所示. 圖 5-6 中所顯示的符號“+”表示 X 光繞射的原始資料, 紅色圖線表示經過計算後的 X 光繞射線的圖譜, 綠色線表示實際值與計算值間二者的差異. 經過實際資料與計算結果的分析, 樣品編號第 10(成分計量式為(La_{0.44} Pb_{0.33})TiO₃)之晶格分析結果如表 5-2 所示, 與前述利用 TEM 電子繞射分析該晶格結構的結果一致.

由於 Pb 原子本身屬於重元素, 對 X 光之吸收效應大, 因此對於更進一步分析定義出各原子在晶格中的位置會造成較大的誤差[57], 所以本研究僅針對 (La_{0.44}Pb_{0.33})TiO₃ 之晶格作分析, 而未再進一步解析各原子之相對位置.

由分析結果可以明顯看出, 當一定數量的 Pb²⁺離子進入到 La₄Ti₉O₂₄ 晶格內時, 晶格會由原本 La₄Ti₉O₂₄ 的結構轉變為斜方晶鈣鈦礦 La_{2/3}TiO₃ 的結晶結構; 推測其可能之發生原因, 應該與 Pb²⁺離子的半徑比 La³⁺離子大(Pb²⁺: $r = 0.129 \text{ nm}$,

配位數 = 8, 以及 La^{3+} : $r = 0.118 \text{ nm}$, 配位數 = 8), 以及 Pb^{2+} 離子本身所具有之 $6s^2$ 孤電子(lone-pair electron)結構有關; 前者會造成 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 晶格內部的應力增加, 而後者則會使得 Pb-O 鍵產生彎曲[58], 進而影響到周圍原子的排列. 因此, 當 Pb^{2+} 離子進入到 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 晶格內部, 所產生的內應力逐漸升高, 利用晶格內部的 TiO_6 八面體結構(octahedral)稍作旋轉或移動來降低此能量, 將原本為面共有(face-shared)或邊共有(edge-shared)的 TiO_6 八面體結構展開為角共有(corner-shared)的網狀 TiO_6 八面體結構. 此晶格結構上的轉變也改變了原本 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 晶格的對稱性, 進而產生 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 的結晶結構.

類似因應力而形成之 LnBO_3 (其中 Ln: Trivalent lanthanides 以及 B: First period transition metal cations)斜方晶鈣鈦礦結構也曾於文獻上[59]探討過, 主要原因也是由於 BO_6 八面體結構為了釋放內應力而產生移動或轉動的現象, 來使晶格穩定成為斜方晶鈣鈦礦結構.

5-3 添加 Pb^{2+} 離子對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷微波特性之研究

由上述的研究結果可知當 Pb^{2+} 離子進入到 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 晶格內時, 會造成結構上的轉變而形成 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 的結晶結構. 藉由添加不同比例之 Pb^{2+} 離子於 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷內, 觀察陶瓷體微波特性的變化. 並藉此量測 $(\text{La}_{0.44} \text{Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$ 斜方晶鈣鈦礦 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相之微波特性.

圖 5-7 為不同 Pb^{2+} 離子添加量之陶瓷體 (燒結後的樣品密度皆控制在 98%理論密度以上) 於 3GHz 左右之共振頻率下所量測之微波特性, 可以明顯看出 Pb^{2+} 離子的添加對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷的微波特性的影響, 對照 5-1 節的研究結果(圖 5-1), 隨著 Pb^{2+} 離子添加量的增加, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相的生成量也逐步升高, 因此推斷影響陶瓷體本身微波特性的主要因素與 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相的生成有很大的關聯.

圖 5-7(a)(c)分別表示相對介電常數(relative dielectric constant, ϵ_r)以及共振頻率之溫度係數(temperature coefficient of resonant frequency, TCF)與不同 Pb^{2+} 離子

添加量的關係；可以明顯看出隨著 Pb^{2+} 離子添加量的增加, ϵ_r 以及 TCF 都明顯的提高, 當 Pb^{2+} 離子添加量達到 3 mole(對應表 5-1 所示之樣品編號第 10 之成份比例), 幾乎所有的 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 相都轉換成為 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相時, 所量測得到的 ϵ_r 約為 130, 而 TCF 約為 $320 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. 對照 In-Seon Kim[5]等人利用添加 Ca^{2+} 離子所得到穩定之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 陶瓷相的微波特性量測結果($\epsilon_r = 90$, $Q = 2700$, 以及 $TCF = 190 \text{ ppm/k}$ at 10 GHz), 可以看出 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 陶瓷具有高 ϵ_r 以及 TCF 值.

不同 Pb^{2+} 離子添加量對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷的品質因子(quality factor, Q)的影響如圖 5-7(b)所示; 隨著 Pb^{2+} 離子添加量的增加, Q 值逐漸降低, 當 Pb^{2+} 離子添加量達到 3 mole(對應表 5-1 所示之樣品編號第 10 之成份比例), Q 值約為 1700; 此現象可能與添加 Pb^{2+} 離子所造成晶格中空缺的數量增加有關.

由以上的量測結果可以得知, $(\text{La}_{0.44} \text{Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$ 斜方晶鈣鈦礦 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相之微波特性為 $\epsilon_r = 130$, $Q = 1700$, 以及 $TCF = 320 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ (3 GHz).



結 論

本研究中針對 Pb^{2+} 離子與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷結晶結構以及微波特性之分析結果，可歸納以下四點結論：

1. 利用化學共沉法所合成之不同 Pb^{2+} 離子含量的 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷共沉粉體，經 $900\text{ }^\circ\text{C}$ /1h 煅燒後，利用 XRD 分析之結果發現當 Pb^{2+} 離子添加量達到 3 mole(化學成分比例為 $(\text{La}_{0.44}\text{ Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$)，幾乎所有的 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 相都轉換為 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相。
2. 利用選區電子繞射圖譜分析 $(\text{La}_{0.44}\text{ Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$ 相的結晶結構，可以確認該結晶相為斜方晶之鈣鈦礦結構，符合空間群 $Ibmm(\text{No. } 74)$ 的對稱性。
3. 藉由 Rietveld method 進行 $(\text{La}_{0.44}\text{ Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$ XRD 圖譜之精細化分析，可以定義出 $(\text{La}_{0.44}\text{ Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$ 之晶格參數為 $a = 0.55371\text{ nm}$, $b = 0.55064\text{ nm}$ 以及 $c = 0.77825\text{ nm}$ 的斜方晶鈣鈦礦結構，空間群為 $Ibmm(\text{No. } 74)$ 的對稱性。
4. $(\text{La}_{0.44}\text{ Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$ 陶瓷體之微波特性為 $\epsilon_r = 130$, $Q = 1700$ ，以及 $\text{TCF} = 320\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ (3 GHz)。

表 5-1 共沉粉末化學計量表示 (δ 表示氧空缺)

Specimen no.	Nominal composition	Composition (mole)		
		La ³⁺	Ti ⁴⁺	Pb ²⁺
1	(La _{0.44} Pb _{0.03})TiO _{3-δ}	4.00	9.00	0.30
2	(La _{0.44} Pb _{0.038})TiO _{3-δ}	4.00	9.00	0.35
3	(La _{0.44} Pb _{0.044})TiO _{3-δ}	4.00	9.00	0.40
4	(La _{0.44} Pb _{0.05})TiO _{3-δ}	4.00	9.00	0.45
5	(La _{0.44} Pb _{0.06})TiO _{3-δ}	4.00	9.00	0.50
6	(La _{0.44} Pb _{0.11})TiO _{3-δ}	4.00	9.00	1.00
7	(La _{0.44} Pb _{0.17})TiO _{3-δ}	4.00	9.00	1.50
8	(La _{0.44} Pb _{0.22})TiO _{3-δ}	4.00	9.00	2.00
9	(La _{0.44} Pb _{0.28})TiO _{3-δ}	4.00	9.00	2.50
10	(La _{0.44} Pb _{0.33})TiO ₃	4.00	9.00	3.00



表 5-2 利用 The Rietveld 方法解析 $\text{La}_{0.44}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$ 晶格結果

	$\text{La}_{0.44}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$
2 theta range	20 – 80°
Step size	0.02°
Step time	0.5 s
Crystal class	Orthorhombic
Space group	<i>Ibmm</i> (No.74)
<i>a</i>	0.55371 nm
<i>b</i>	0.55064 nm
<i>c</i>	0.77825 nm
V	0.23728 nm ³
Calculated density	6.018 g/cm ³



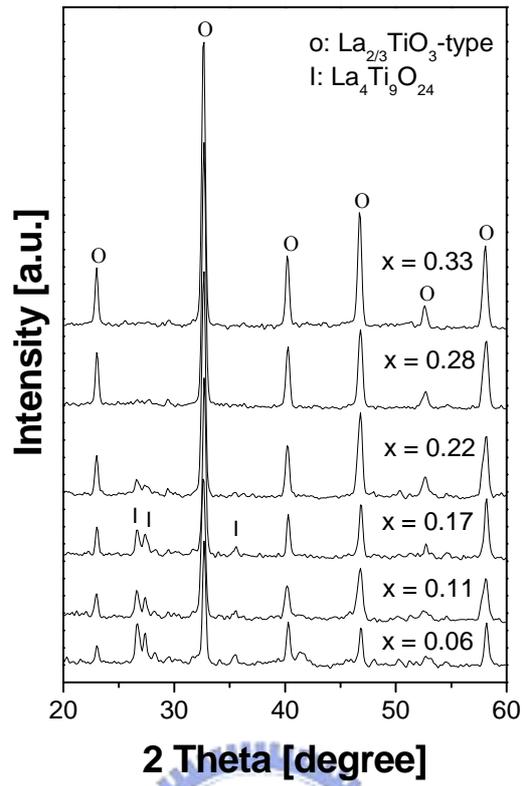


圖 5-1 不同 Pb^{2+} 含量之 $(\text{La}_{0.44}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ 共沉粉末於 900°C / 1h 空氣氣氛下煅燒後

XRD 圖譜

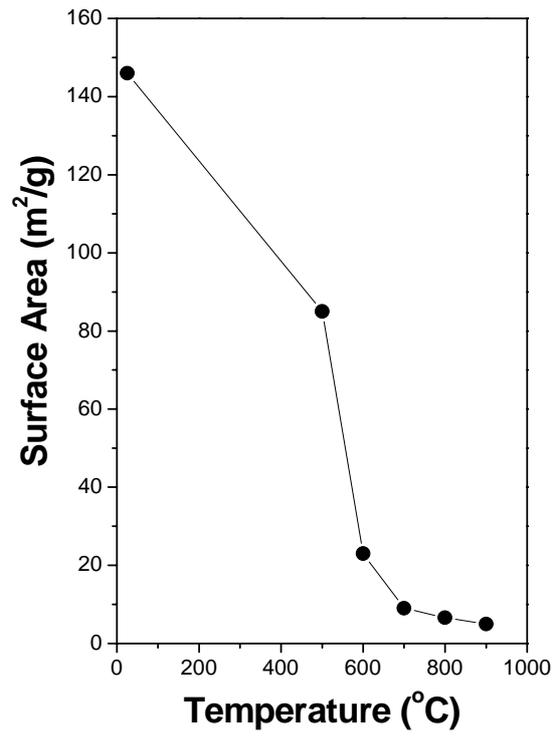


圖 5-2 (La_{0.44}Pb_{0.33})TiO₃ 共沉粉末於不同熱處理溫度下之 BET 比表面積值



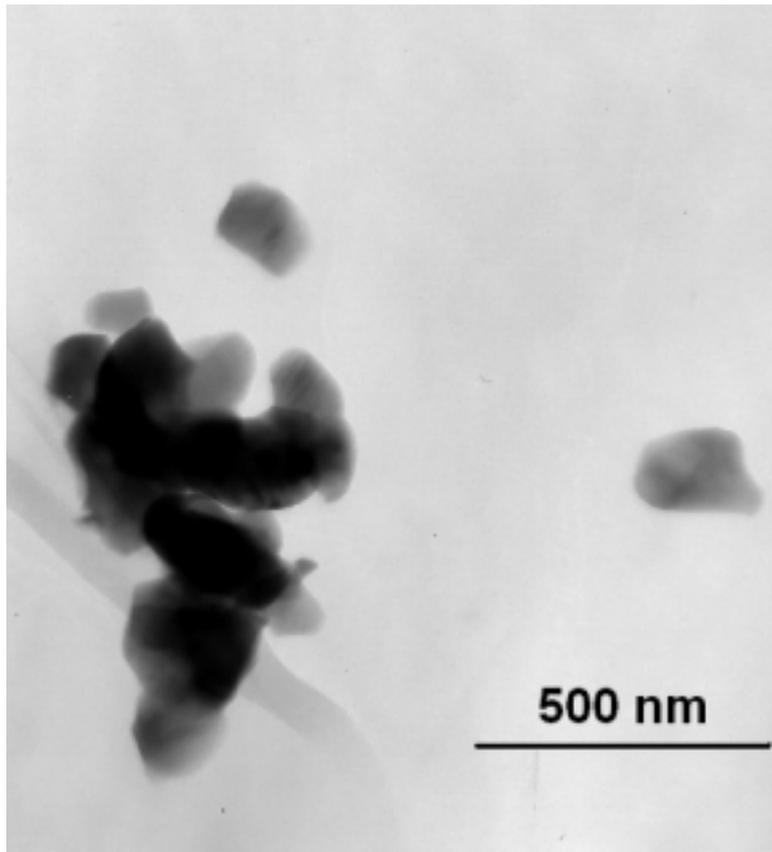


圖 5-3 $(\text{La}_{0.44} \text{Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$ 共沉粉末於 $900^\circ\text{C} / 1\text{h}$ 空氣氣氛下煅燒後之 TEM 影像
(明視野)

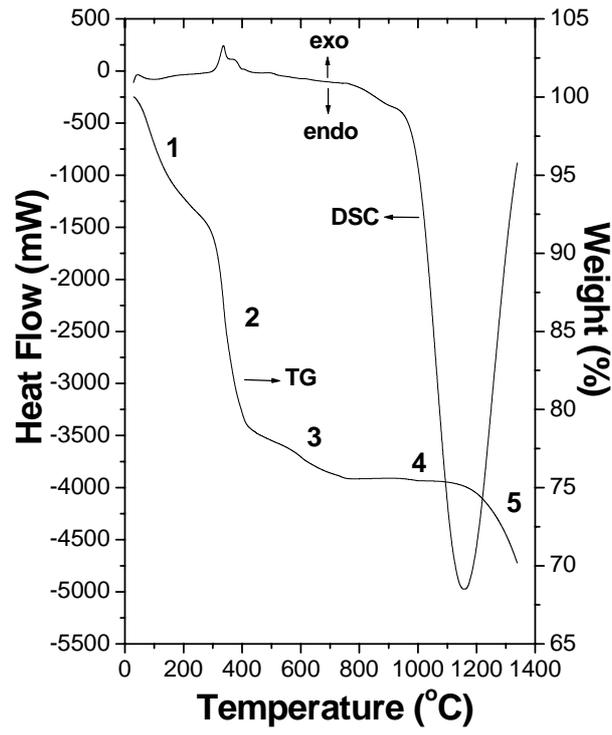


圖 5-4 $(La_{0.44}Pb_{0.33})TiO_3$ 共沉粉末 DSC/TGA 熱分析結果



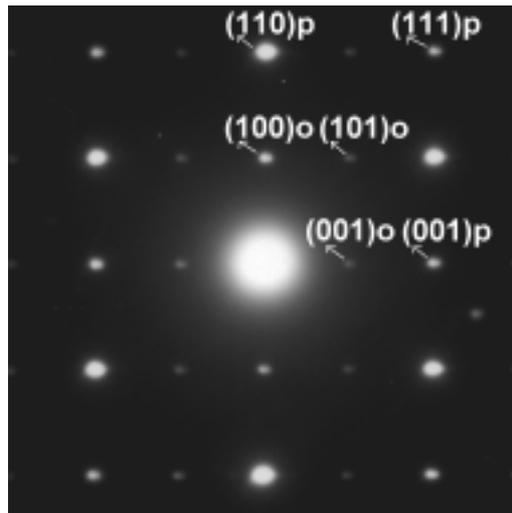


圖 5-5 The of $(\text{La}_{0.44}\text{Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$ 之 SAED 圖譜. ($[-110]_p$ -zone pattern, 下標符號 'o' 表示 orthorhombic 結晶結構)



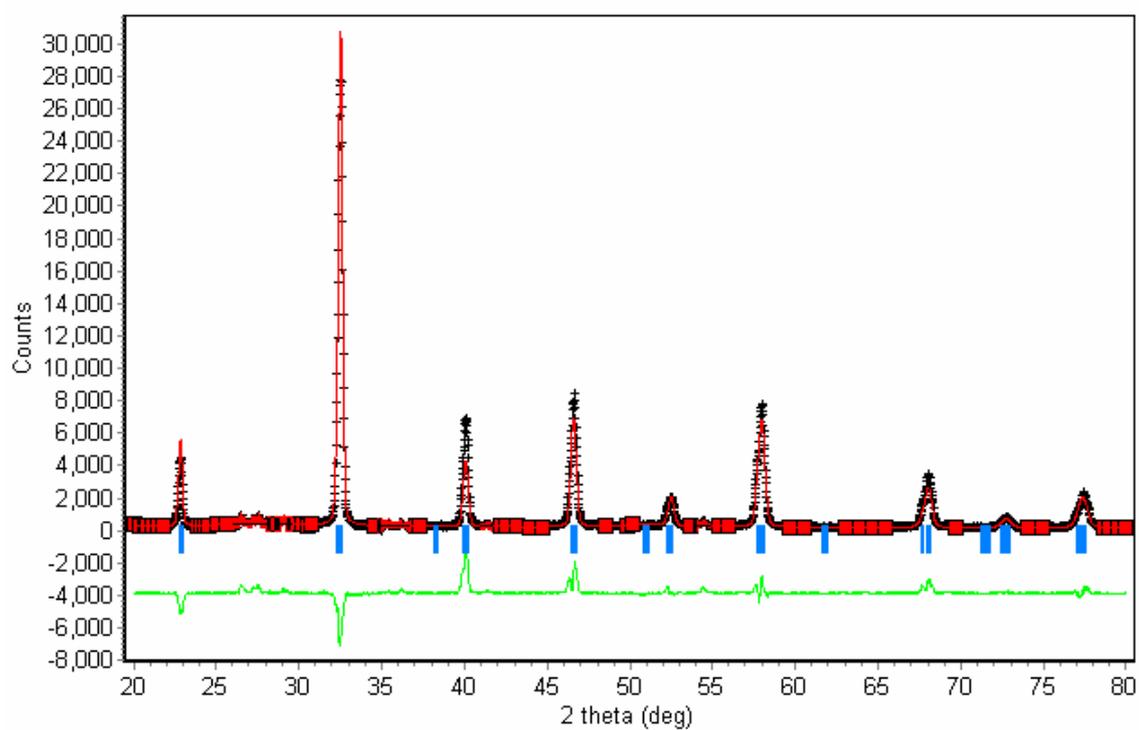


圖 5-6 $(\text{La}_{0.44}\text{Pb}_{0.33})\text{TiO}_3$ 之 XRD 圖譜. (圖中計算值 (線), 量測值 (點)以及二者間之差異圖譜)

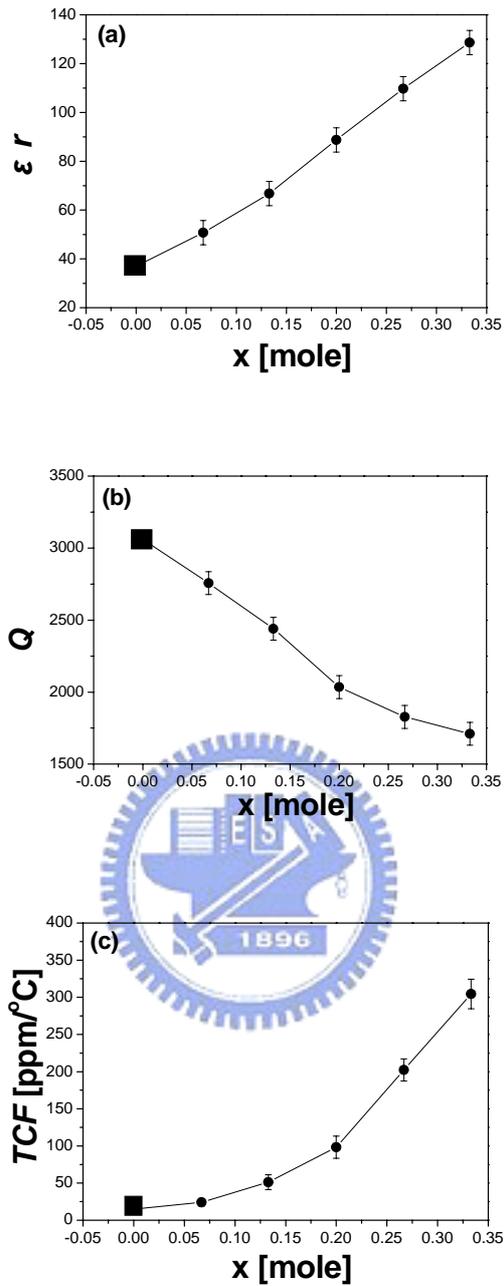


圖 5-7 不同 Pb^{2+} 濃度添加於 $La_4Ti_9O_{24}$ 陶瓷之 (a) 介電常數 ϵ_r , (b) 品質因子 Q , 以及 (c) 溫度係數 TCF 關係圖(at 3 GHz). (圖中 x 為依照 $La_{0.44}Pb_xTiO_3$ 之化學計量). 實心方塊符號表示 $La_4Ti_9O_{24}$ 陶瓷體之微波介電特性 [33].

第六章 添加玻璃低溫助燒結劑對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷影響之研究

6-1 添加玻璃之 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體低溫燒結特性分析

本研究藉由添加鉛-硼-矽(商用型號為 GA-9)以及鋅-硼-矽(商用型號為 GP-032)系列之商用玻璃粉末(見表 6-1)作為 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷低溫共燒實驗之助燒結劑; 經過 950° 以及 $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$ 空氣氣氛下的熱處理條件燒結後, 利用阿基米德法量測不同條件之樣品體密度(bulk density), 其結果整理於圖 6-1; 從圖 6-1(a)的結果可以看出, 當玻璃與陶瓷的體積比大於 30 vol% 的比例時, 在 $950^\circ/4\text{h}$ 的燒結條件下所得到燒結體密度明顯地比只添加 10 以及 20 vol% 玻璃粉的樣品之密度高; 若是將燒結溫度提升到 1000°C , 則添加 10 以及 20 vol% 玻璃粉的樣品體密度可以明顯提昇至 95% 的理論密度以上, 顯示添加的玻璃在燒結過程中所產生的液相對於促進陶瓷體低溫燒結的功能顯著。

進一步探討二種型號之玻璃粉對於低溫助燒結性的差異, 由圖 6-1 的實驗結果來看, 隨著所添加玻璃粉體中 GA-9/GP-032 的體積比例越高, 所得到之燒結體密度也越大。由表 6-1 的資料顯示, GA-9 本身的熔點溫度比 GP-032 玻璃熔點溫度低了約 180°C 左右, 以致於在燒結前中期之過程中, GA-9 玻璃能提供較多量的液相來促使 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體的移動重組進而達到燒結緻密化的效果。另外一個可能的因素是 GA-9 與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體間的介面潤濕(Wetting)效果較佳, 或是二者之間的介面發生溶解析出等化學反應。

圖 6-2 顯示添加 30 vol% 玻璃粉樣品, 經過 $950^\circ/4\text{h}$ 的燒結條件所得到之燒結體斷面的電子顯微鏡(SEM)影像, 從照片中可以明顯看出添加玻璃粉在燒結過程中所產生的液相能夠均勻地分佈在陶瓷體顆粒之周圍, 顯示玻璃液相與陶瓷表面間的接觸角不大, 能夠有效地在燒結過程中扮演適當之低溫助燒結劑來促使

La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷體達到緻密化。

6-2 含鉛玻璃對 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷影響分析

圖 6-3 為利用 XRD 觀察添加 30 vol% 玻璃粉之 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷燒結體之結晶相圖譜，可以明顯看出隨著 GA-9/GP-032 的比例升高，陶瓷體之結晶相由原本 La₄Ti₉O₂₄ 逐漸轉化成為 La_{2/3}TiO₃ 相；當所添加的玻璃粉皆為 GA-9，則幾乎所有的 La₄Ti₉O₂₄ 都轉化成為 La_{2/3}TiO₃ 相。

進一步觀察 GA-9 玻璃粉與 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷二者之間所發生的變化，藉由 SEM/EDX 分析反應後 GA-9 與 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷交界面的成分變化(如圖 6-4 所示)，可以明顯發現原本存在於 GA-9 玻璃內的 Pb²⁺ 離子，在反應過後越過玻璃/陶瓷的介面，進入到 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷體內部。該現象與本研究第四章所觀察得到 PbO 與 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷介面反應的結果(圖 4-1)相似，顯示含鉛玻璃當中的 Pb²⁺ 離子會在燒結過程中進入到 La₄Ti₉O₂₄ 晶格內部，所產生的內應力會促使 La₄Ti₉O₂₄ 晶格結構轉換成為斜方晶鈣鈦礦的 La_{2/3}TiO₃ 結構。也因此當 GA-9 玻璃粉的添加比例升高，所得到之陶瓷體中 La_{2/3}TiO₃ 相也隨之增加。此現象是否也是間接促進 GA-9 玻璃降低 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷燒結溫度的效果比 GP-032 型玻璃粉來得顯著的原因之一。

6-3 低溫共燒陶瓷體之微波特性分析

圖 6-5 及圖 6-6 分別表示不同玻璃添加條件在 950° 以及 1000°C/4h 空氣氣氛下的熱處理條件燒結後之樣品微波特性；圖 6-5(a)及 6-6(a)為樣品 ϵ_r 值與不同玻璃添加條件之關係圖，大致上，隨著玻璃添加量以及 GA-9 玻璃體積比例的增加， ϵ_r 值明顯的提升，對照圖 6-1 所示之燒結體密度與玻璃添加比例之關係，可以確認玻璃添加量越高，所得到之燒結體密度越大，則樣品內所含的空孔越少，因此

量測得到之 ϵ_r 值也越高; 另外一方面, 當含鉛的 GA-9 玻璃的添加比例升高, 由 6-2 節的研究結果可以得知, Pb^{2+} 離子會從 GA-9 進入到 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體內而產生 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相; 由 5-3 節的研究結果顯示含 Pb^{2+} 離子之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相的微波特性具有相當高的 ϵ_r 值(約為 130), 也因此使得低溫共燒的陶瓷體 ϵ_r 值可以達到 80 左右.

樣品的 Q 值與不同玻璃粉添加條件之關係如圖 6-5(b)及 6-6(b)所示; 由於所添加的玻璃本身之 Q 值皆不高(見表 6-1), 當玻璃的添加量增加, 樣品所量測得到之 Q 值也愈低. 另外一方面, 因為含 Pb^{2+} 離子之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相的 Q 值僅約為 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷的一半左右, 也因此當所添加之 GA-9 玻璃粉比例愈高, 所伴隨產生之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相愈多, 則樣品之 Q 值也就越低.

再比較圖 6-5(c)及 6-6(c)中樣品之 TCF 值與不同玻璃添加條件之關係, 若針對只添加 GP-032 玻璃粉的樣品來比較, 則不同體積比之玻璃添加量所量測得到之 TCF 值都相當低, 這是因為所選取之玻璃添加劑本身之 TCF 值皆為負值(如表 6-1 所示), 而 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷本身之 TCF 值僅為 $15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, 所以二者經過低溫共燒所得到樣品之 TCF 值較低. 然而由 5-3 節所量測得到含 Pb^{2+} 離子之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相的 TCF 值高達 $320 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, 所以樣品中 GA-9 玻璃之添加量愈高, 相對的也促使低溫共燒陶瓷體本身之 TCF 值顯著地升高.

綜合以上的研究結果, 利用控制含鉛玻璃的添加量, 來合成出不同比例之三相($\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ / $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type / 玻璃相)低溫共燒陶瓷, 得到一特定範圍之微波介電特性: ϵ_r 值約 20—80, Q 值約 1600—1000 以及 TCF 值從 0—190. 其中若要進一步來促使 TCF 值趨近零, 可以藉由選取 TCF 值負值更大的含鉛及不含鉛玻璃低溫添加劑(表 6-2)來合成低溫共燒為波介電陶瓷體.

6-4 低溫共燒陶瓷基板製作與特性分析

將上述不同種類玻璃含量之樣品依照 3-5 節低溫共燒陶瓷基板刮刀製程之混

合方式先合成漿料；實驗中發現添加 GA-9 型($\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)玻璃粉之樣品，在添加 PVA 黏結劑之過程中，會逐漸形成凝膠聚團，破壞漿料本身之均勻性，但是只添加 GP-032 型($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)之玻璃粉則不具有上述現象。仔細分析此一現象，由於 PVA 分子單體結構(圖 6-7)中具有一 OH 官能基以及氧原子上未共用之孤對電子，因此當添加物本身與 PVA 分子本身之孤對電子反應時，即會造成 PVA 分子的交聯(Cross-linking)。GA-9 型玻璃粉中主要關鍵成分含有 Pb^{2+} 以及 B^{3+} 離子，而 GP-032 型玻璃粉則含有 B^{3+} 離子，因為 B^{3+} 離子本身在不同化合物中所形之原子軌域不同(有 SP^2 及 SP^3 型)，其中 SP^3 混成軌域較完整，並無法提供空軌域來與 PVA 分子中之孤對電子發生反應而產生交聯，若是 B^{3+} 離子所形成之原子軌域為 SP^2 形，則會產生一個未鍵結的空軌域來與 PVA 分子當中的孤對電子產生反應造成凝膠；因此推斷 GA-9 玻璃當中的 Pb^{2+} 離子，因本身具有 6S^2 孤對電子，可能影響結構當中部分的 B^{3+} 離子形成 SP^2 原子軌域而造成 PVA 凝膠的現象，而 GP-032 玻璃結構當中的 B^{3+} 離子則完全為 SP^3 軌域，在製程中並不會與 PVA 分子產生反應而形成凝膠。因此，先利用 0.1M 的 HCl 溶液浸泡 GA-9 玻璃粉末，放置 24 小時，將部份的 B^{3+} 離子溶解出來後，以清水浸泡洗淨，再以 150°C 的烘箱烘乾後即可。

根據前述的研究結果，嘗試利用 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體添加 20 vol% 之 GA-9 玻璃粉來製作低溫共燒陶瓷基板；各成份之重量比例如表 所示，依照 3-5 節所述之製作流程，可以得到厚度約 $200\ \mu\text{m}$ 左右之厚膜生胚，將所得到之生胚以熱重分析儀(TGA)觀察樣品在加熱過程中之重量變化(圖 6-8)，藉以判斷所添加有機物質之裂解溫度；為得到適當之燒結溫度曲線，將疊壓五層生胚薄片之樣品利用熱機械分析儀(TMA)來觀察樣品之收縮率與加熱溫度間之關係(如圖 6-9)，可依據此一數據調整設定樣品之升溫曲線，並可藉此找出製作元件時適合搭配之內部線路金屬漿料的條件。

結 論

本研究中針對不同條件的玻璃低溫助燒結劑的添加，對於 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷低溫共燒之燒結特性，微結構以及微波特性之分析結果，可歸納以下四點結論：

1. 所添加之 GA-9 及 GP-032 型號之商用玻璃粉末，對於促進 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體低溫燒結都具有顯著地功效；因 GA-9 的熔點較 GP-032 低，使得添加 30 vol% GA-9 的樣品在 $950^\circ\text{C}/4\text{h}$ 的燒結條件下可以得到理論密度 95% 以上的緻密性。
2. 含鉛玻璃(GA-9)中的 Pb^{2+} 離子在燒結過程中會擴散進入到 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷體內，進而發生相轉換產生含 Pb^{2+} 離子之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type 相。
3. 利用控制含鉛玻璃的添加量，來合成出不同比例之三相 ($\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ / $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -type / 玻璃相)低溫共燒陶瓷，得到一特定範圍之微波介電特性： ϵ_r 值約 20—80, Q 值約 1600—1000 以及 TCF 值從 0—190。
4. 藉由 0.1M 的 HCl 溶液將 GA-9 當中部分的 B^{3+} 離子溶解出來後，即可避免 B^{3+} 離子與 PVA 黏結劑分子發生凝膠的現象，進而利用適當的水系漿料配比製作出低溫共燒陶瓷基板。

表 6-1 商用低溫燒結玻璃粉末特性表 [60]

Specimen	Composition	Melting point (°C)	Density (g/cm ³)	ϵ_r	Q	TCF (ppm/°C)
GA-9 glass	PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	480	5.77	13	645	-34.2
GP-032 glass	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	660	3.95	7	456	-58.9



表 6-2 合成之玻璃材料特性表 [61]

Sample	BaO (mol%)	ZnO (mol%)	PbO (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	SiO ₂ (mol%)	T _d (°C)	Fr (GHz)	K	Q	Frequency Constant (GHz)	TCF (ppm/°C)
Ba30B20Si50	30	0	0	20	50	717.6	14.82	7.28	124	1837	-62
Ba30B40Si30	30	0	0	40	30	677.4	15.35	7.31	176	2701	-34
Ba30B60Si10	30	0	0	60	10	627.2	14.93	7.31	227	3388	-25
Ba50B20Si30	50	0	0	20	30	595.1	14.3	9.61	92	1315	-114
Ba50B30Si20	50	0	0	30	20	586.2	13.5	9.52	93	1256	95
Ba50B40Si10	50	0	0	40	10	577	13.13	9.15	93	1221	
Zn50B30Si20	0	50	0	30	20	614.2	15.97	7.08	105	1677	-43
Zn50B40Si10	0	50	0	40	10	611.4	15.8	6.91	105	1717	-21
Zn50B50Si0	0	50	0	50	0	604.3	16.36	6.88	106	1733	-10
Zn60B20Si20	0	60	0	20	20	604.3	15.35	7.51	92	1412	-84
Zn60B30Si10	0	60	0	30	10	581.6	15.48	7.56	93	1439	-21
Zn60B40Si0	0	60	0	40	0		15.13	7.51	95	1437	-3
Pb30B60Si10	0	0	30	60	10	496.2	13.51	9.06	126	1702	-15
Pb40B20Si40	0	0	40	20	40	442.4	11.74	12.11	121	1420	-31
Pb40B40Si20	0	0	40	40	20	448.8	12.09	12.74	141	1704	-69
Pb40B60Si0	0	0	40	60	0	468.8	12.22	11.11	108	1320	-43
Pb50B40Si10	0	0	50	40	10	408.5	10.72	13.78	82	878	-98
Pb60B20Si20	0	0	60	20	20	348.1	11.72	15.32	55	650	-124
Pb70B20Si10	0	0	70	20	10	312.3	10.32	19.57	49	505	-155

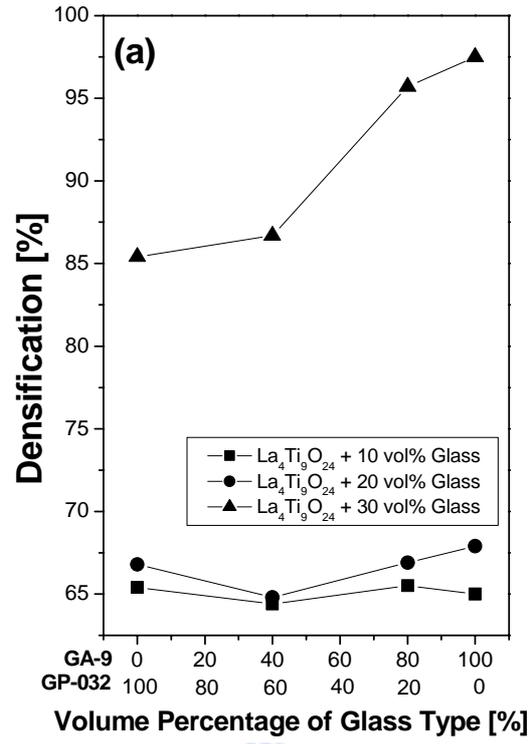


圖 6-1(a) 不同玻璃粉添加之條件，與 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體混合後於 $950^\circ\text{C} / 4\text{h}$ 空氣氣氛下燒結後之密度

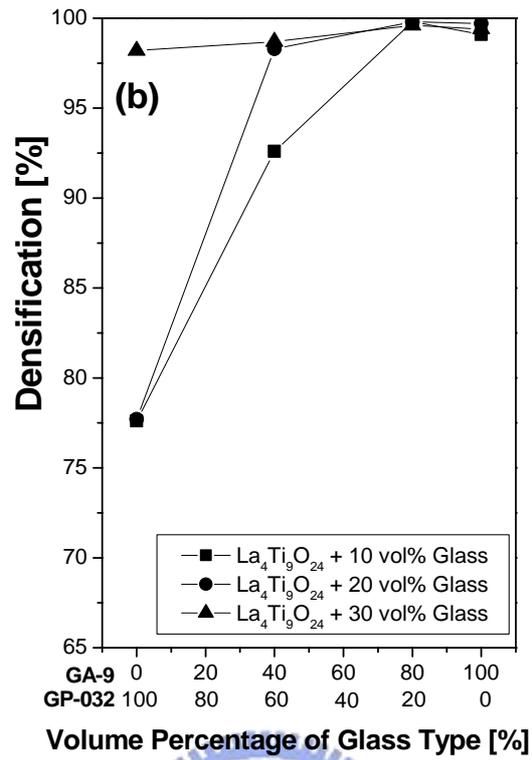


圖 6-1(b) 不同玻璃粉添加之條件，與 La₄Ti₉O₂₄ 陶瓷粉體混合後於 1000 °C / 4h 空氣氣氛下燒結後之密度

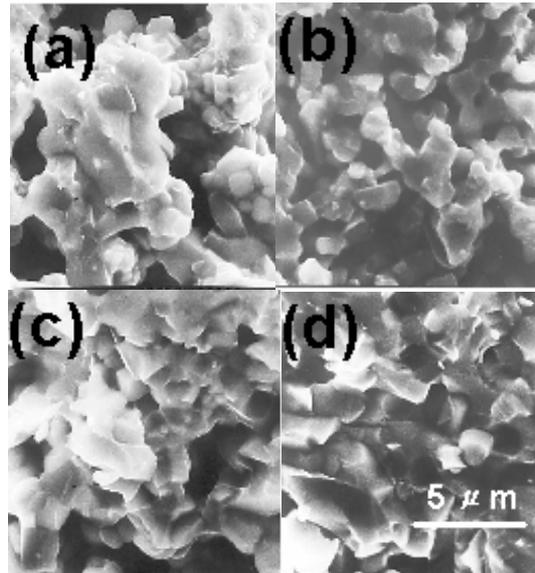


圖 6-2 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷添加 30 vol% 玻璃粉，於 $950\text{ }^\circ\text{C}$ / 4h 空氣氣氛下燒結後之 SEM 影像。圖(a) 0/100, (b) 40/60, (c) 80/20, (d) 100/0 分別表示不同 GA9/GP032 之體積比



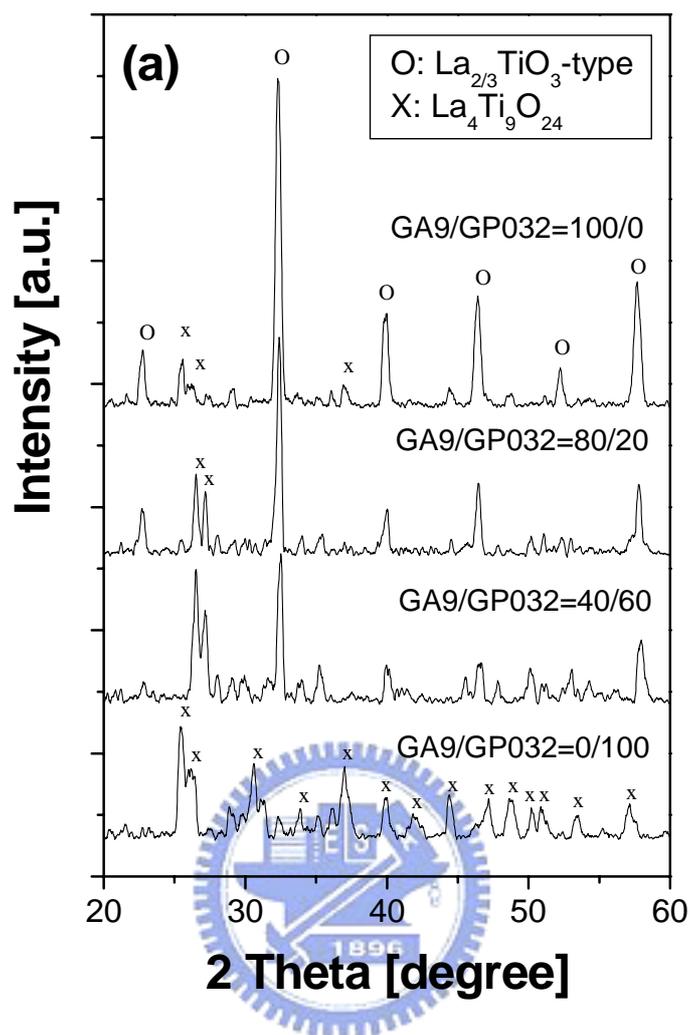


圖 6-3(a) 不同 GA9/GP032 之體積比於 30 vol% 玻璃粉添加總量之條件下，於 950 °C / 4h 空氣氣氛下燒結後之 XRD 圖譜

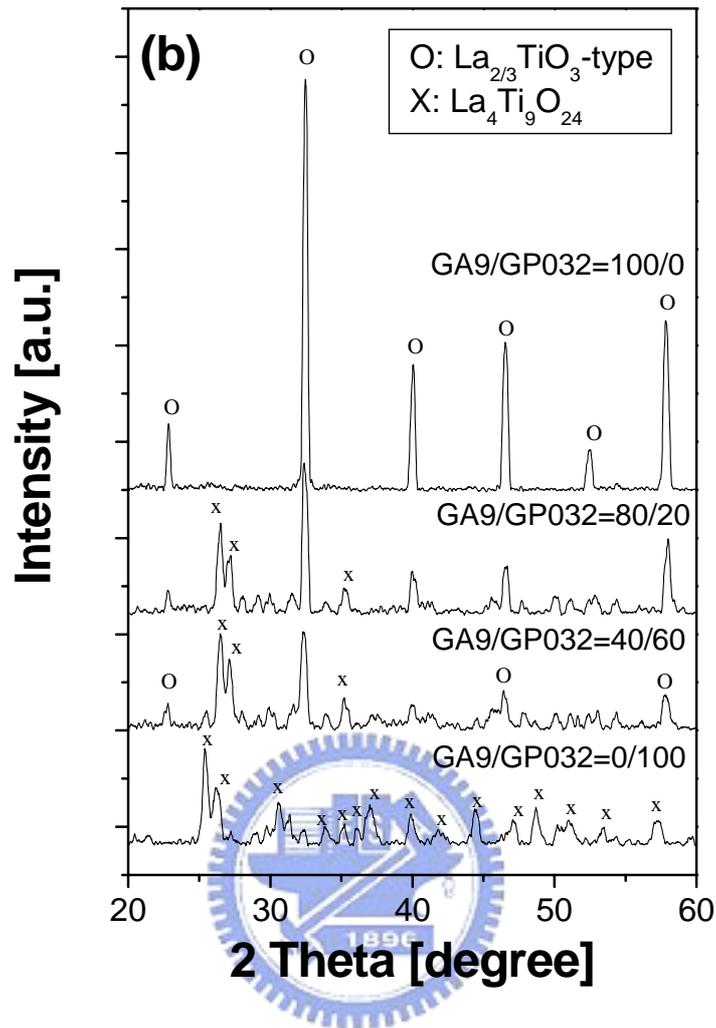


圖 6-3(b) 不同 GA9/GP032 之體積比於 30 vol%玻璃粉添加總量之條件下，於 1000 °C / 4h 空氣氣氛下燒結後之 XRD 圖譜

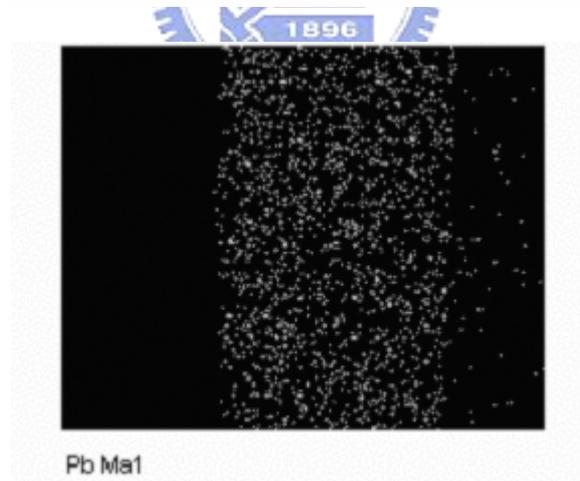
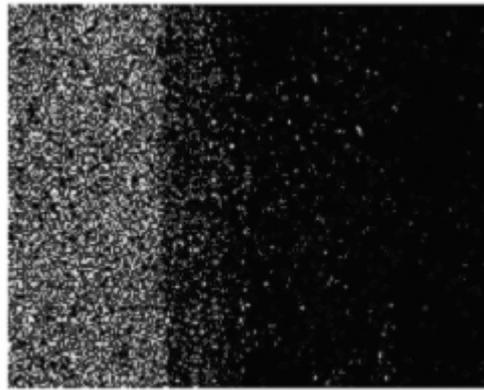
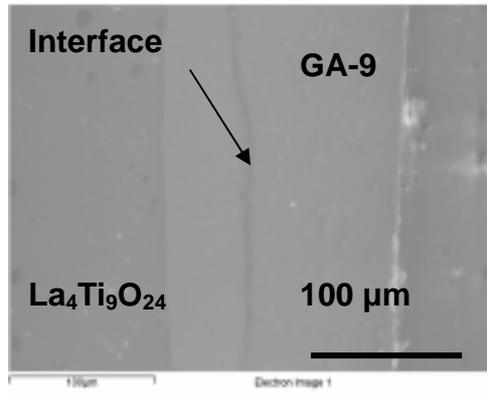


圖 6-4 La₄Ti₉O₂₄/GA-9 截面之 SEM/EDX 分析

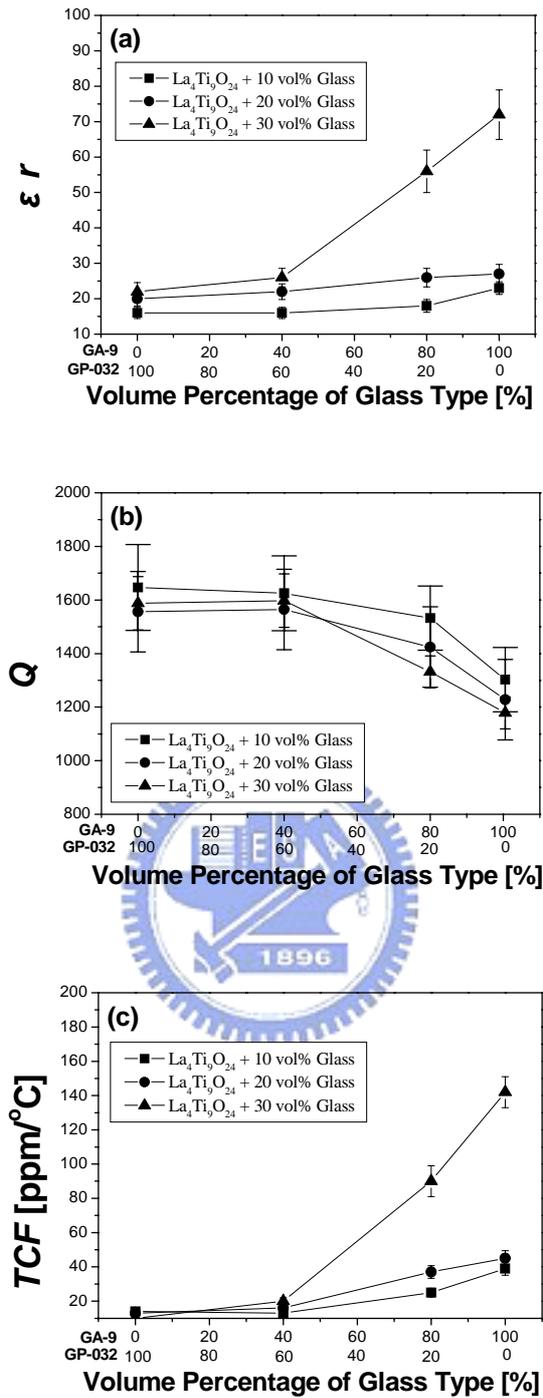


圖 6-5 不同玻璃量添加於 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷，經 $950^\circ\text{C} / 4\text{h}$ 空氣氣氛下燒結後之 (a) 介電常數 ϵ_r , (b) 品質因子 Q , 以及 (c) 溫度係數 TCF 關係圖 (at 3 GHz)

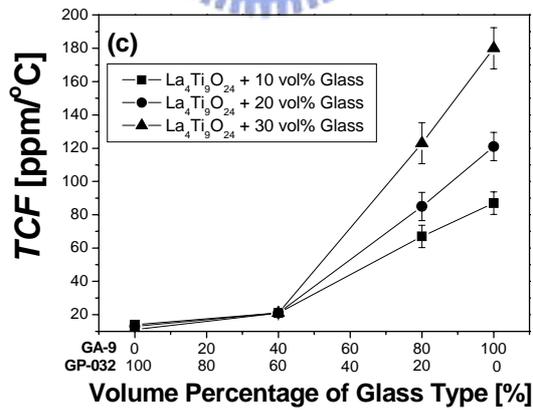
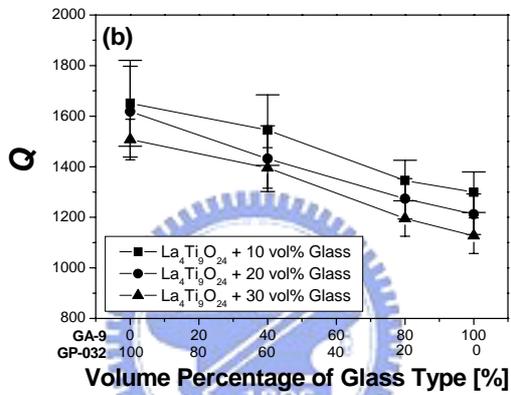
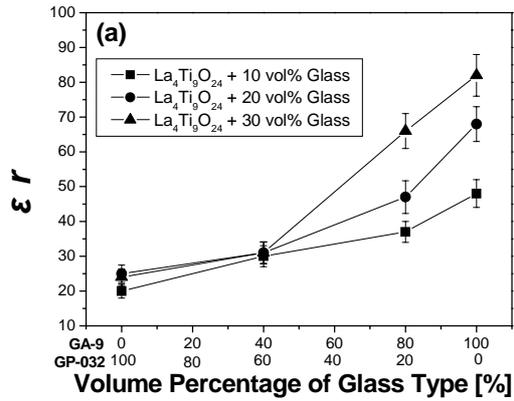


圖 6-6 不同玻璃量添加於 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷，經 $1000^\circ\text{C} / 4\text{h}$ 空氣氣氛下燒結後之

(a) 介電常數 ϵ_r , (b) 品質因子 Q , 以及 (c) 溫度係數 TCF 關係圖(at 3 GHz)

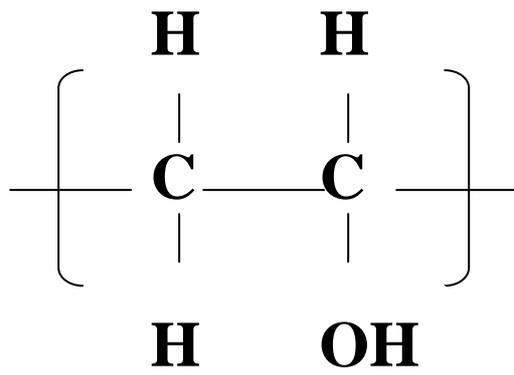


圖 6-7 Vinyl Alcohol 單體分子結構圖



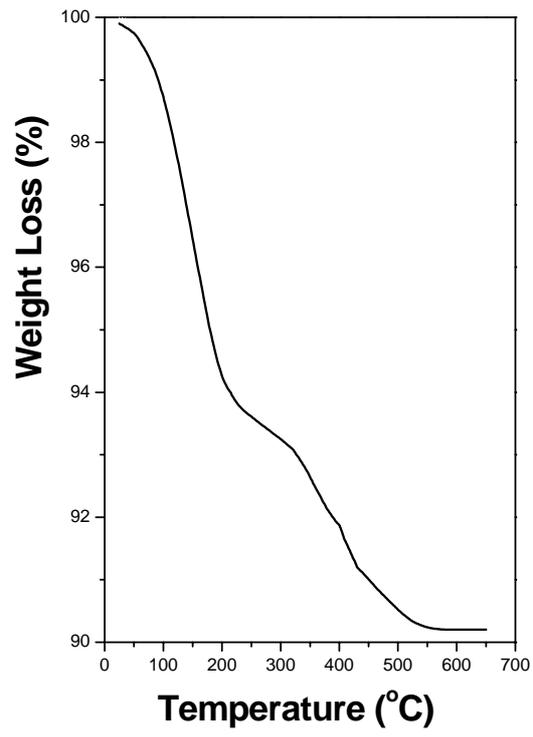


圖 6-8 生胚之 TGA 分析結果



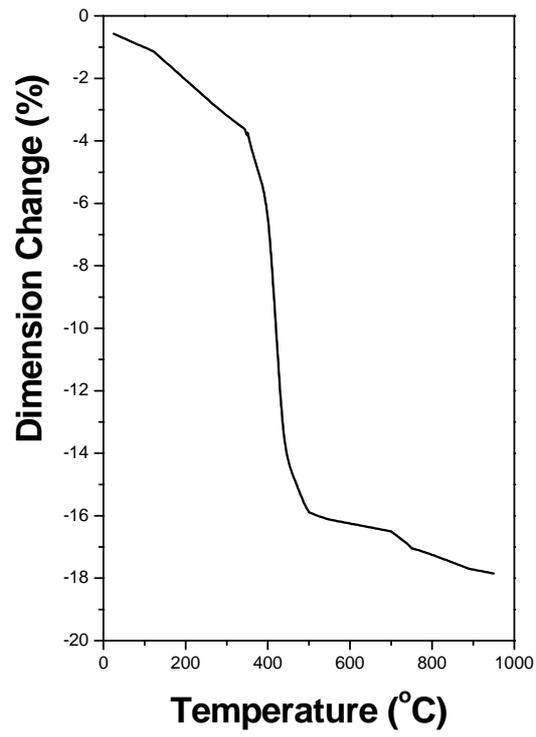


圖 6-9 生胚 TMA 分析結果



第七章 未來研究方向

針對前面章節的研究結果，分析研究關於 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷與 Pb^{2+} 離子間的反應機制與特性，並對不同 Pb^{2+} 離子含量的低溫共燒陶瓷製程與微波介電特性有完整的探討。因此，欲將此微波介電材料應用於元件設計上，仍有下列研究方向值得探討：

1. 因 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷與含 Pb^{2+} 離子玻璃合成，可以得到高介電常數之低溫共燒微波介電陶瓷材料，因為材料中形成之 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 陶瓷相具有相當高的 TCF 值，為進一步提昇材料微波介電特性，可以藉由嘗試添加高負溫度係數之含 Pb^{2+} 離子玻璃作為低溫助燒結劑(如表 6-2 所示)，來合成出 TCF 值趨近零之低溫共燒高介電微波陶瓷材料。
2. 藉由不同 Pb^{2+} 離子含量玻璃低溫助燒結劑的混合，可以得到不同介電常數值的低溫共燒陶瓷，利用積層陶瓷(Multilayer ceramic)製程方法，可以藉由本研究所開發的材料，設計出高低介電常數混合或漸進之層狀結構(Graded structure)型微波元件[62,69,70,72]，應用於微波天線或是 MCM-C 元件之設計應用。
3. 因為目前全球強調綠色環保意識，對於有毒或污染性高的物質逐漸藉由回收的方式，轉換到由製造設計端開始就屏除這些有害的物質；因此，找出取代 Pb^{2+} 離子的材料，來達到具有前述效果之微波介電陶瓷，也是相當重要的開發方向。因此我們也利用化學共沉法合成出不同 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 及 Ca^{2+} 離子含量之 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷粉體，熱處理後以 XRD 觀察結晶相的變化(圖 7-1, 7-2, 7-3)，從繞射圖譜的結果可以發現添加 Sr^{2+} 離子的樣品，合成出 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 陶瓷相結構的效果最佳；因此，除了可以探討不同離子的添加對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷晶格的影響機制外，也可以進一步探討微波特性上的差異性；另外針對 $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ 陶瓷

體與含 Sr^{2+} 離子玻璃的反應效果、低溫助燒結化的功能以及所合成出來之低溫共燒微波介電陶瓷體之微波特性上的差異, 都是值得持續探討研究的方向.



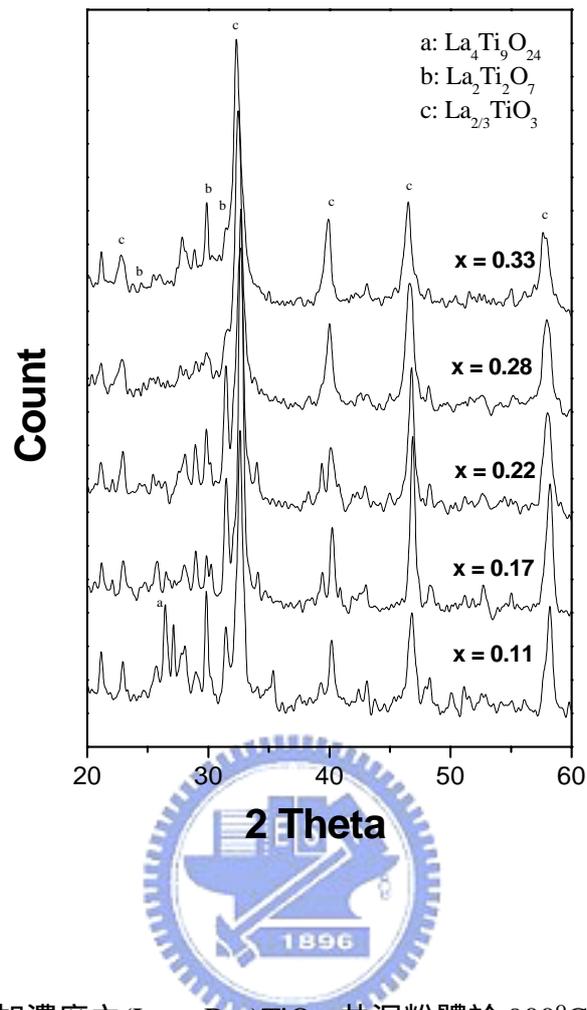


圖 7-1 不同 Ba^{2+} 添加濃度之 $(\text{La}_{0.44}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ 共沉粉體於 $900^\circ\text{C} / 1\text{h}$ 空氣氣氛下煨燒後之 XRD 圖譜

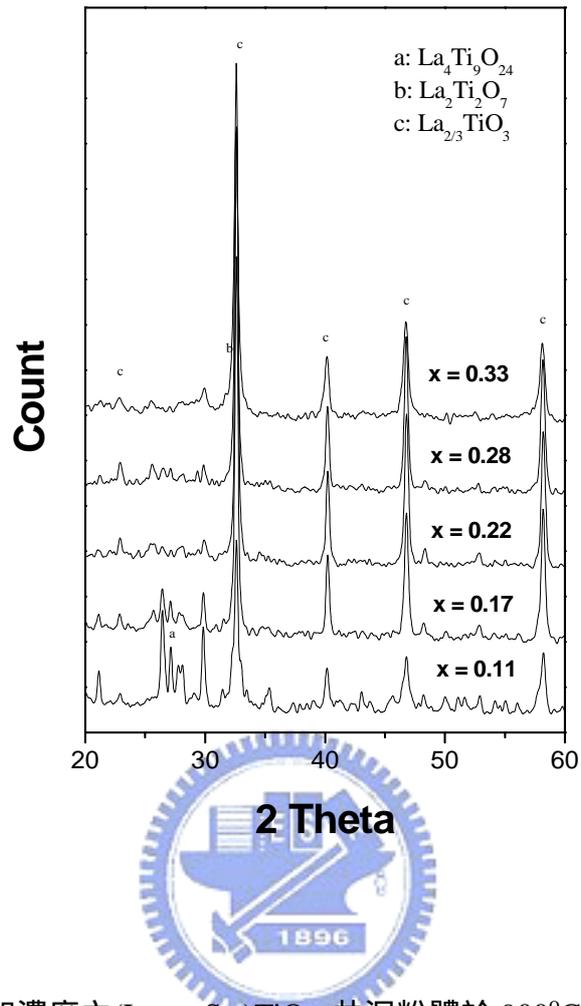


圖 7-2 不同 Sr^{2+} 添加濃度之 $(\text{La}_{0.44}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 共沉粉體於 $900^\circ\text{C} / 1\text{h}$ 空氣氣氛下煨燒後之 XRD 圖譜

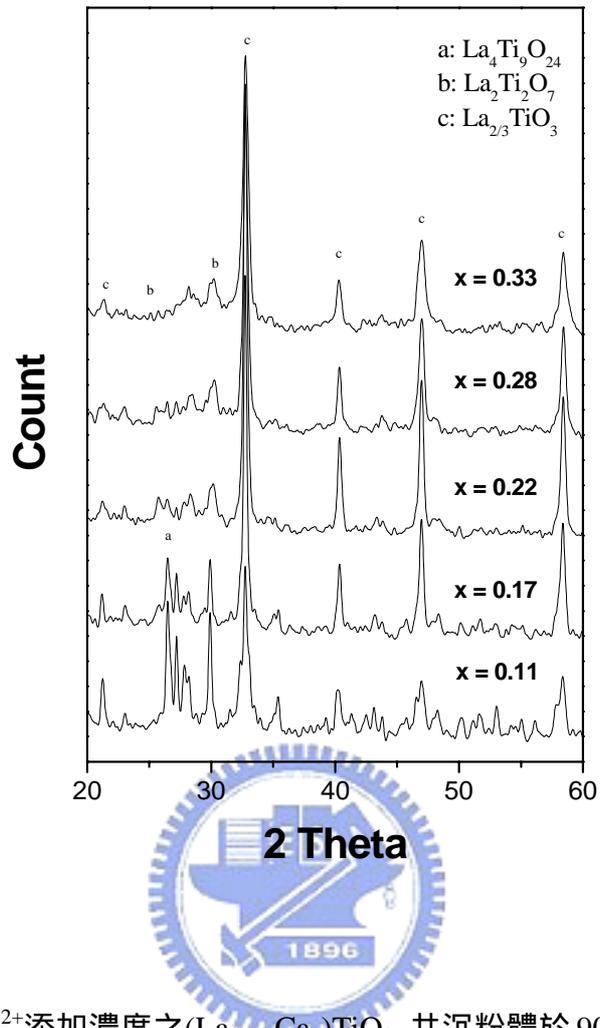


圖 7-3 不同 Ca^{2+} 添加濃度之 $(\text{La}_{0.44}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 共沉粉體於 $900^\circ\text{C} / 1\text{h}$ 空氣氣氛下煅燒後之 XRD 圖譜

參 考 文 獻

1. Kolar, D., Stadler, Z., Gaberscek, S. and Suvorov, D., Ceramic and Dielectric Properties of Selected Compositions in the BaO-TiO₂-Nd₂O₃ System, Ber. Dt. Keram. Ges., 1978, **55** (7), 346-48.
2. Kolar, D., Gaberscek, S., Volvasek, B., Parker, H.S. and Roth, R.S., Synthesis and Crystal Chemistry of BaNd₂Ti₃O₁₀, BaNd₂Ti₅O₁₄ and Nd₄Ti₉O₂₄, J. Solid State Chem., 1981, **38**, 158-64.
3. Yoshioka, H. and Kikkawa, S., Oxide ion conduction in A-site deficient La-Ti-Al-O perovskite. J. Mater. Chem., 1998, **8**(8), 1821-1826.
4. Yoshioka, H., Unusual dielectric behavior of La-Ti-Al-O ceramics with perovskite structure. Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **33**, L945-L948.
5. Kim, I. S., Jung, W. H., Inaguma, Y., Nakamura, T. and Itoh, M., Dielectric properties of A-site deficient perovskite-type Lanthanum-calcium-titanium oxide solid solution system. Mat. Res. Bull., 1995, **30**(3), 307-316.
6. Suvorov, D., Valant, M., Škapin, S. and Kolar, D., Microwave dielectric properties of ceramics with compositions along the La_{2/3}TiO₃(STAB)-LaAlO₃ tie line. J. Mater. Sci., 1998, **33**, 85-89.
7. Sasaki, H. and Matsuo, Y., Enhanced bulk diffusion of oxygen in the defect structure Ba_{0.9}La_{0.067} 0.033TiO₃. J. Am. Ceram. Soc., 1965, **48**(8), 434-435.
8. Sasaki, H., and Matsuo, Y., Oxidation-reduction phenomena in the PbTiO₃-La_{2/3}TiO₃ system. Ceram. Bull., 1972, **51**(2), 164-166.
9. Tien, T. Y. and Hummel, F.A., Solid Solution in the System SrTiO₃-(La₂O₃:3TiO₂). Trans. Brit. Ceram. Soc., 1967, **66**(5), 233-245.
10. Yoshioka, H., X-ray diffraction analysis for thin films of PbTiO₃-La_{2/3}TiO₃ prepared by the sol-gel method. J. Mater. Res., 1994, **9**(8), 2133-2137.
11. Škapin, S., Kolar, D. and Suvorov, D., X-ray diffraction and microstructural investigation of the Al₂O₃-La₂O₃-TiO₂ system. J. Am. Ceram. Soc., 1993, **76**(9), 2359-2362.
12. Hanžel, D., Hanžel, D., Meisel W. and Kraševc, V., Mössbauer and TEM studies of the perovskite system (1-y)La_{2/3} 1/3TiO₃• yLaFeO₃. Hyperfine Interactions, 1994, **92**, 1019-1025.
13. Lee, H. J., Park, H. M. and Cho, Y. K., Microstructure characterization of the (1-x)La_{2/3}TiO₃• xLaAlO₃ system. J. Am. Ceram. Soc., 2003, **86**(8), 1395-1400.

14. Macchesney, J.B., Sauer, H.A., The system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ phase equilibria and electrical properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45**(9), 416-422.
15. Škapin, S., Kolar, D. and Suvorov, D., Phase stability and equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 1179-1185.
16. Packard, K.S., The origin of waveguides: A case of multiple rediscovery. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 1984, **MTT-32**, 961-969.
17. Richtmyer, R.D., Dielectric resonators. *J. Appl. Phys.*, 1939, **15**, 391-398.
18. Okaya, A., The rutile microwave resonator. *Proc. IRE*, 1960, **48**, 1921.
19. Okaya, A. and Barash, L.F., The dielectric microwave resonator. *Proc. IRE*, 1962, **50**, 2081-2092.
20. Masse, D.J., A new low loss high-k temperature compensated dielectric for microwave applications. *Proc. IEEE*, 1971, **59**, 1628-1629.
21. Konishi, Y., Microwave dielectric resonator. (in Japanese), Nippon Hoso Kyokai, Tokyo, Japan, Tech. Rep., 1971.
22. Plourde, J.K., Linn, D.F., O'Bryan, H.M., Jr. and Thompson, J., Jr., $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ as a microwave dielectric resonator. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1975, **58**, 418-420.
23. Wakino, K., Katsube, M., Tamura, H., Nishikawa, T. and Ishikawa, Y., Microwave dielectric materials. (in Japanese), in *IEE Four Joint Conv. Rec.*, 1977, 235.
24. Wakino, K., Nishikawa, T., Tamura, S. and Ishikawa, Y., Microwave bandpass filters containing dielectric resonator with improved temperature stability and spurious response. In *IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig.*, 1975, 63-65.
25. Ouchi, H. and kawashima, S., Dielectric ceramics for microwave application. *Jpn. J. App. Phys. Suppl.*, 1985, **24**, 60-64.
26. Fuiercr P.A. and Newnham, R.E., $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(11), 2876-2881.
27. Zhong, Y.J., Azough, F. and Freer, R., The effect of $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ second phase on the microstructure and dielectric properties of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**, 225-263.
28. Ismailzade, I.G. and Mirishli, F.A., Nekatorie voprosi kristalohimii segnetolek. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 1969, **33**, 1138.
29. German, M. and Kovba, M., Geksagonalnie perovskitnie fazi v sistemah $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MO}$ (MO= Mg, Ca, Sr, Ba). *Zh. Neorg. Khim.*, 1983, **28**(9), 2377-2379.
30. Saltikova, V.A., Meljnikova, O.V., Leonova, N.V. and Fedorov, N.F., Sistema

- La₄Ti₃O₁₂-BaTiO₃. Zh. Neorg. Khim., 1985, **30**(1), 190-193.
31. Milanova, M., Kakihana, M., Arima, M., Yashima, M. and Yoshimura, M., A simple solution route to the synthesis of pure La₂Ti₂O₇ and Nd₂Ti₂O₇ at 700-800 °C by polymerized method. J. of Alloys and Compounds, 1996, **242**, 6-10.
 32. Morris, R. E., Owen, J. J. and Cheetham, A. K., The structure of La₄Ti₉O₂₄ from synchrotron X-ray powder diffraction. J. Phys. Chem. Solids, 1995, **56**, 1297-1303.
 33. Takahashi, J., Kageyama, K. and Kodaira, K., Microwave dielectric properties of lanthanide titanate ceramics. Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**, 4327-4331.
 34. Takahashi, J., Kageyama, K. and Kodaira, K., Dielectric properties of double-oxide ceramics in the system Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La, Nd and Sm). Jpn. J. Appl. Phys., 1991, **30**, 2354-2358.
 35. Park, J.K., Kim, C.H., Choi, K.J. and Park, H.D., Photoluminescence behavior of Al³⁺, Pr³⁺ doped perovskite La_{2/3}TiO₃ and pyrochlore La₂Ti₂O₇. J. Mater. Res., 2001, **16**(9), 2568-2571.
 36. Houivet, D., El Fallah, J., Bernard, J., Roulland, F. and Haussonne, J.M., Microwave properties and microstructures of La_{2/3}TiO₃ stabilized with NiO. J. Eur. Ceram. Soc., 2001, **21**, 1715-1718.
 37. Abe, M. and Uchino, K., X-ray study of the deficient perovskite La_{2/3}TiO₃. Mat. Res. Bull., 1974, **9**, 147-156.
 38. Yokoyama, M., Ota, T., Yamai, I. and Takahashi, J., Flux growth of perovskite-type La_{2/3}TiO_{3-x} crystals. J. of Crystal Growth, 1989, **96**, 490-496.
 39. Zheng, W., Pang, W., Hydrothermal synthesis and characterization of La_{0.66}TiO_{2.993}. Materials Letters, 1997, **33**, 231-235.
 40. MacEachern, M. J., Dabkowska, H., Garrett, J. D., Amow, G., Gong, W., Liu, G. and Greedan, J. E., Metal-Insulator transitions in La_{1-x}TiO₃, 0.0 < x < 0.33, structure-property correlations. Chem. Mater., 1994, **6**, 2092-2102.
 41. Belous, G., Gavrilova, L.G., Polianetckaya, S.V., Ya, Z. and Makarova, V.P., Chaliy, Stabilizacia perovskitnoi strukturi titanata lantana. Ukr. Chim. Zhurnal., 1984, **50**(5), 460-461.
 42. Sunstrom IV, J.E., Kauzlarich, S.M. and Klavins, P., Synthesis, structure, and properties of La_{1-x}Sr_xTiO₃ (0<x<1). Chem. Mater., 1992, **4**(2), 346-353.
 43. Sunstrom IV, J.E., Kauzlarich, S.M. and Klavins, P., Synthesis, magnetism, and

- electrical properties of lanthanum barium titanate ($\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$) ($0.0 < x < 0.5$). Chem. Mater., 1993, **5**(10), 1539-1544.
44. Ruiz, A. I., López, M. L., Pico, C. and Veiga, M. L., New $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ derivatives: Structure and impedance spectroscopy. J. Solid State Chem., 2002, **163**, 472-478.
45. Mhaisalkar, S.G., Lee, W.E. and Readey, D.W., Processing and characterization of BaTi_4O_9 . J. Am. Ceram. Soc., 1989, **72**, 2154--2158.
46. German, R.M., Liquid Phase Sintering. Plenum Press, pp.65-151, New York, 1985.
47. Paladino, A.E., Temperature-compensated $\text{MgTi}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ dielectrics. J. Am. Ceram. Soc., 1971, **54**, 168-169.
48. Navias, L. and Green, R. L., Dielectric Properties of Glasses at Ultra-High Frequencies and Their Relation to Composition. J. Am. Ceram. Soc., 1946, **29**(10), 267-276.
49. Israd, J.O., A study of the Migration Loss in Glass and a Generalized Method of Calculating the Rise of Dielectric Loss with Temperature. Int. Conf. Com. Mater. Electron. Eng., IEE paper, 1961, 3636.
50. A.R. von Hippel (ed.), Dielectric Materials and Applications. Technology Press of M.I.T., Cambridge, MA, and John Wiley & Sons, New York, 1954.
51. Kinser, D.L., Electrical Conduction in Glass and Glass Ceramics. pp.523-37 in Physics of Electronic Ceramics, Part A. Edited by L.L. Hench and D.B. Dove. Marcel Dekker, New York, 1971.
52. Hunter, B., LHPM-Rietica Rietveld, ANSTO, Australia, 2000.
53. Philibert, J. Reactive diffusion. Defect and Diffusion Forum, 1989, **66-69**, 995-1014.
54. Dybkov, V. I., Reaction diffusion in heterogeneous binary system; Part I: Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances: one compound layer. J. Mater. Sci., 1986, **21**, 3078-3084.
55. Dybkov, V.I., Reaction diffusion in heterogeneous binary system; Part II: Growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances: two compound layers", J. Mater. Sci., 1986, **21**, 3085-3090.
56. Dybkov, V.I., Reaction diffusion in heterogeneous binary system; Part III: Multiphase growth of the chemical compound layers at the interface between two elementary substances", J. Mater. Sci., 1987, **22**, 4233-4239.
57. Noheda, B., Cox, D.E., Shirane, G., Gonzalo, J.A., Cross, L.E. and Park, S-E., A

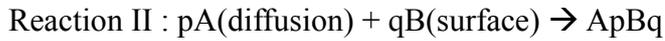
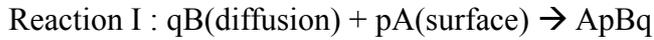
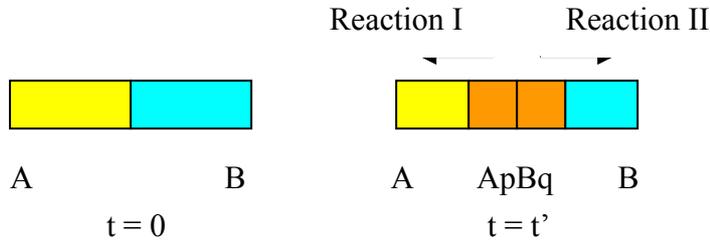
- monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(14), 2059-2061.
58. Goodenough, J.B. and Longo, J.M., *Magnetic and other properties of oxides and related compounds*, Landolt-Börnstein, New Series, Springer-Verlag, Berlin, 1978, p. 126
 59. Mitchell, R. H., *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press, Thunder Bay, Ontario, Canada, 2002, p. 322.
 60. Lee, C.C. and Lin, P., Effect of glass addition on microwave properties of $\text{BaO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4.7\text{TiO}_2$. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(11), 6048-6054.
 61. Wu, J.M. and Huang, H.L., Microwave properties of zinc, barium and lead borosilicate glasses. *J. of non-crystalline solids*, 1999, **260**, 116-124.
 62. Fiedziuszko, S.J., Hunter, I.C., Itoh, T., Kobayashi, Y., Nishikawa, T., Stitzer, S.N. and Wakino, K., Dielectric materials, devices, and circuits. *IEEE Trans. On Microwave Theory and Techniques*, 2002, **50**(3), 706-720.
 63. Young, R.A., *The rietveld method*, Oxford university press, New York, 2002.
 64. Rietveld, H.M., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.*, 1967, **22**, 151-152.
 65. Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65-71.
 66. Damaskos, N., Kelsall, B.J., Measuring dielectric-constants of low-loss materials using a broad-band cavity technique. *Microwave J.*, 1995, **38**(9), 140.
 67. Kajfez, D. and Guillon (ed.), P., *Dielectric Resonators*. pp.34, Dedham, Ma Artech House, (1986).
 68. Damaskos, N. and Kelsall, B.J., Measuring Dielectric-Constants of Low-Loss Materials Using a Broad-Band Cavity Technique. *J. Microwave*, 1995, **38**(9), 140.
 69. Wersing, W., Microwave ceramics for resonators and filters. *Solid State & Materials Science*, 1996, **1**, 715—731.
 70. Nenasheva, E.A., Kartenko, N.F., High dielectric constant microwave ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 2697—2701.
 71. Reed, J.S., *Introduction to the principles of ceramic processing*, John Wiley & Sons, Inc., 1989.
 72. Kniajer, G., Dechant, K. and Apte, Low loss, low temperature cofired ceramics with higher dielectric constants for multichip modules (MCM). *International Conference on Multichip Modules*, 1997.

73. Vogel, W., *Chemistry of glass*, The American Ceramic Society, Inc., 1985, p. 35.



附錄 I – 反應擴散實驗理論推導[53—56]

一. 理論假設:



當擴散原子穿越中間的反應層，同時在 A 與 B 物質間發生化學反應的過程，即可稱這樣的過程為反應擴散 (Reactive diffusion) 或是化學擴散 (Chemical diffusion).

該過程之基本假設如下:

1. 在中間反應層 $ApBq$ 內之濃度變化隨距離之關係為線性.
2. 當中間反應層成長過程中，不論是在邊界的濃度或是中間層內線性的濃度變化均保持不變.

至於應用在本研究中，可以作以下之假設:

A : $La_4Ti_9O_{24}$;

B : Pb;

$ApBq$: $La_{2/3}TiO_3$ -type phase

Reaction I \gg Reaction II

因為在本研究實驗過程中發現，反應方向由 Pb 往 $La_4Ti_9O_{24}$ 陶瓷體方向擴散

的速率遠大於 La 以及 Ti 原子往 PbO 層擴散的速率大小。

二. 理論推導:

$$\text{growth layer rate} = (dx/dt) = k_{0BI} \dots\dots\dots(1)$$

x: thickness of the ApBq layer (m)

t: time (sec)

K_{0BI} :
 0: 無擴散層成長.
 B: 擴散原子.
 I: 反應方向 I.

由 Fick's law : $j_B = -D_B(\partial C_B/\partial x) \dots\dots\dots(2)$

因為濃度變化與距離為線性關係,

所以: $-\partial C_B/\partial x = (C_{B2}-C_{B1})/x$ 代回(2)式得:

$$j_B = -D_B[(C_{B2}-C_{B1})/x] \dots\dots\dots(3)$$



若是 A 與 B 原子的化學反應生成 ApBq 層的速率很快, 則中間反應層的厚度增加與 B 原子擴散穿越 ApBq 層的流量(Flux) j_B 有關, 因此 j_B 可表示為:

$$j_B = C_{B1}(dx/dt) \quad \text{diffusion regime} \dots\dots\dots(4)$$

將式子(3)以及(4)結合後, 整理如下:

$$(dx/dt) \text{ diffusion regime} = [D_B(C_{B2}-C_{B1})] / (C_{B1}x) \dots\dots\dots(5)$$

K_{1BI} :
 1: 往 1 方向成長.
 B: 擴散原子.
 I: 反應方向 I.

令 $k_{1BI} = D_B(C_{B2}-C_{B1}) / C_{B1} \dots\dots\dots(6)$

取式子(1)以及(5):

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 \, d_{x1} = k_{1BI} \, dt \\ d_{x2} = k_{0BI} \, dt \end{array} \right.$$

所以 $1/(dx/dt) = 1/(dx_1/dt) + 1/(dx_2/dt) = 1/(k_{1BI}/x) + 1/k_{0BI} = x/k_{1BI} + 1/k_{0BI}$
 $= (k_{1BI} + k_{0BI}x) / (k_{1BI}k_{0BI})$

$\Rightarrow dx/dt = (k_{1BI}k_{0BI}) / (k_{1BI} + k_{0BI}x)$

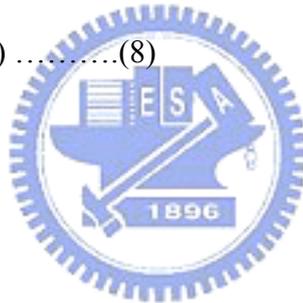
$\Rightarrow dx/dt = k_{0BI} / [1 + (k_{0BI}x / k_{1BI})] \dots\dots\dots(7)$

取積分 : $[1 + (k_{0BI}x / k_{1BI})]dx = k_{0BI} dt$

$\Rightarrow x + (k_{0BI} / k_{1BI}) (x^2/2) = k_{0BI} t + C$

當 $t=0, x=0$, the $C=0$

$\Rightarrow t = (x / k_{0BI}) + (x^2 / 2k_{1BI}) \dots\dots\dots(8)$



可以得到以下結論:

1. When x is small: ($k_{0BI} \ll k_{1BI}$)

$X = k_{0BI} t$

2. When x is large: ($k_{0BI} \gg k_{1BI}$)

$X^2 = 2 k_{1BI} t$

附 錄 II – The Rietveld Method 理論介紹[63]

應用於 X-ray 或是 neutrons 繞射分析來作為晶格結構解析(Crystal structure refinement)的理論基礎, 主要是以 Hugo M. Rietveld 於 1960 年代所提出的理論—The Rietveld Method[64,65]. 該理論架構主要是利用最小平方法(The method of least squares)來解析由 X-ray 或是 neutrons 繞射分析得到的資料與利用假設計算的方式所得到的結果, 二者之間利用數學方式來做計算比對, 進而得到該結晶結構的資料. 整個 Rietveld model 可以(A-1)式來表示:

$$M(S_i, X) = b(S_i, X_b) + \sum_k I_k(X_s) (S_i - S_{k, X_p}) \dots \dots \dots (A-1)$$

其中, X_b , X_s 以及 X_p 分別表示背景(Background), 結構(Structure)以及波形(Peak-shape)參數; $S_i = 2\sin \theta_i / \lambda$.

(A-1)式子當中的 $b(S_i, X_b)$ 表示背景函數, $I_k(X_s)$ 表示第 k 層布拉格反射(Bragg reflection)之強度(Integrated intensity), 而 $(S_i - S_{k, X_p})$ 表示繞射分析結果之波形函數. 其中 $I_k(X_s)$ 函數包含了晶格結構當中幾個重要參數, 例如: 晶格參數(Crystallographic parameter), 原子位置 (Atom position), 熱位移 (Thermal displacements)以及空間佔有性(Site occupancies)等晶格結構中重要的定量參數.

實際上的晶格結構 Refinement 步驟, 主要是利用 Rietveld 模型來建立待解析晶格結構, 運用最小平方法的數學運算方式來計算理論與實際量測得到的 X-ray 或是 neutrons 繞射資料作比對, 由於所需處理的資料龐大, 需要藉由電腦運算程式輔助, 常用的運算軟體有 (1) GSAS – General Structure Analysis System; (2) DBWS; (3) RIETAN; (4) ‘XRS-82; 以及本研究所使用之 (5) LHPM-Rietica Rietveld – by Hunter, B., ANSTO, Australia, 2000. 在運算過程中, 若是所假設的晶格模型與實際值接進時, 運算過程會快速地收斂到一穩定最小值, 反之則會造成運算時間冗長而得不到合理的結果. 至於如何判斷運算得到結果之合理性, 可藉由計算以下之參數來作判斷:

$$R_{wp} = \{ w_i[y_i - M_i(x^*)]^2 / w_i y_i^2 \}^{1/2} \dots\dots\dots(A-2)$$

$$R_e = \{(n-p) / w_i y_i^2\} \dots\dots\dots(A-3)$$

其中 R_{wp} 表示量測與預測值之間，經過權重計算後的指標(Weighted pattern R index); 而 R_e 表示期望值指標(Expected R index); 接下來定義 Goodness of fit, factor, 為:

$$= R_{wp} / R_e \dots\dots\dots(A-4)$$

當 factor 運算結果值大於 1.5 時, 表示所假設之晶格結構與實際有很大的差距, 一般而言, factor 值小於 1 是合理的; 當然, 所得到的運算結果還是需要藉由科學的判斷為準.



附 錄 III – 微波介電量測理論介紹

圓柱型共振腔內以 TM_{0n0} ($n \geq 1$) 模式產生共振後, 再經電磁波理論公式推算出結果; 在圓柱座標系中(cylindrical coordinate) TM_{0n0} 模式之電場方向(E)為軸心方向(z-axis)磁場方向(H)為圓周方向(ϕ -direction), 而且兩者之強度分佈只與 radial coordinate (ρ) 有關[67] (TM_{010} 之電場及磁場如圖 A-1 所示); 假設共振腔直徑為 $2a$, 圓柱形微波陶瓷體直徑及高度分別為 $2b$ 及 h , 因此利用下列之 Helmholtz 方程式分析陶瓷體的 ϵ_r 及 Q [68]:

$$d^2E_z/d\rho^2 + 1/\rho(dE_z/d\rho) + \beta^2 E_z = 0 \dots\dots\dots (A-5)$$

$$H_\phi = 1/j\omega\mu(dE_z/d\rho) \dots\dots\dots (A-6)$$

為了避免在 $\rho=0$ 時產生奇異點, 因此只有實數部分之 associated Hankel function 可存在. 所以 (3)、(4) 式之解為:

對 $0 \leq \rho \leq b$ 而言	$E_z = C_0 J_0(\beta\rho)$
	$H_\phi = (jC_0/\eta) J_1(\beta\rho)$
對 $b \leq \rho \leq a$ 而言	$E_z = C_1 H_0^{(1)}(\beta_0\rho) + C_2 H_0^{(2)}(\beta_0\rho)$
	$H_\phi = (j/\eta_0) C_1 H_1^{(1)}(\beta_0\rho)$

其中 $\beta_0 = 2\pi/\lambda = \omega/c$ 為真空中之傳播常數, $\eta_0 = (\mu_0/\epsilon_0)^{1/2}$ 為真空中之特性阻抗, $\beta = \beta_0(\epsilon_r)^{1/2}$ 為材料中之傳播常數, $\eta = \eta_0(\epsilon_r)^{1/2}$ 為材料中之特性阻抗. 由於介電陶瓷材料之磁導率 $\mu=1$, 而且由邊界條件得知; 在 $\rho=b$ 時 E_z 及 H_ϕ 具連續性及在 $\rho=a$ 時 $E_z=0$. 所以

$$\begin{bmatrix} 0 & H_0^{(1)}(\beta_0 a) & H_0^{(2)}(\beta_0 a) \\ -J_0(\beta b) & H_0^{(1)}(\beta_0 b) & H_0^{(2)}(\beta_0 b) \\ -jJ_1(\beta b)/\eta & H_1^{(1)}(\beta_0 b)/\eta_0 & H_1^{(2)}(\beta_0 b)/\eta_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

由於為了得到方程式之 nontrivial 解, 上述矩陣之行列式需為 0. 所以

$$0 = J_0(\beta_0 b(\epsilon_r)^{1/2}) [J_0(\beta_0 a) Y_1(\beta_0 b) - J_1(\beta_0 b) Y_0(\beta_0 a)] - (\epsilon_r)^{1/2} J_1(\beta_0 b(\epsilon_r)^{1/2}) [J_0(\beta_0 a) Y_0(\beta_0 b) - J_0(\beta_0 b) Y_0(\beta_0 a)]$$

則特性方程式 $C_3 J_0(\beta_0 b(\epsilon_r)^{1/2}) = C_4 (\epsilon_r)^{1/2} J_1(\beta_0 b(\epsilon_r)^{1/2}) \dots \dots \dots (A-7)$

而 $C_3 = J_0(\beta_0 a) Y_1(\beta_0 b) - J_1(\beta_0 b) Y_0(\beta_0 a)$ 及

$$C_4 = J_0(\beta_0 a) Y_0(\beta_0 b) - J_0(\beta_0 b) Y_0(\beta_0 a)$$

由於已知下列之關係式:

$$\beta_0 = (\omega_0/c) [1 + (j/2Q)] \quad (\omega_0 = \text{共振頻率}) \dots \dots \dots (A-8)$$

$$Q = Q_d = \omega_0 / \Delta\omega_0 \quad (d \text{ 表示陶瓷體, } \Delta\omega_0 \text{ 為共振峰之半高寬}) \dots \dots \dots (A-9)$$

所以由網路分析儀中讀取 ω_0 及 $\Delta\omega_0$ 值, 代入(A-9)式中可先算出 Q, 再將 Q 及 ω_0 代入(A-8)式中可算出 β_0 , 最後將算出之 β_0 及已知之 a b 值代入(A-7)式中即可推算出 ϵ_r ;

至於 TCF 之量測, 則是改變共振腔溫度及量測變溫前後之共振頻率, 再將測得的共振頻率值代入下式中:

$$TCF = (f_T - f_{25}) / f_{25} (T - 25^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (A-10)$$

其中 f_T 為某溫度時之共振頻率, f_{25} 為 25°C 之共振頻率, T 為 25°C 到 85°C .



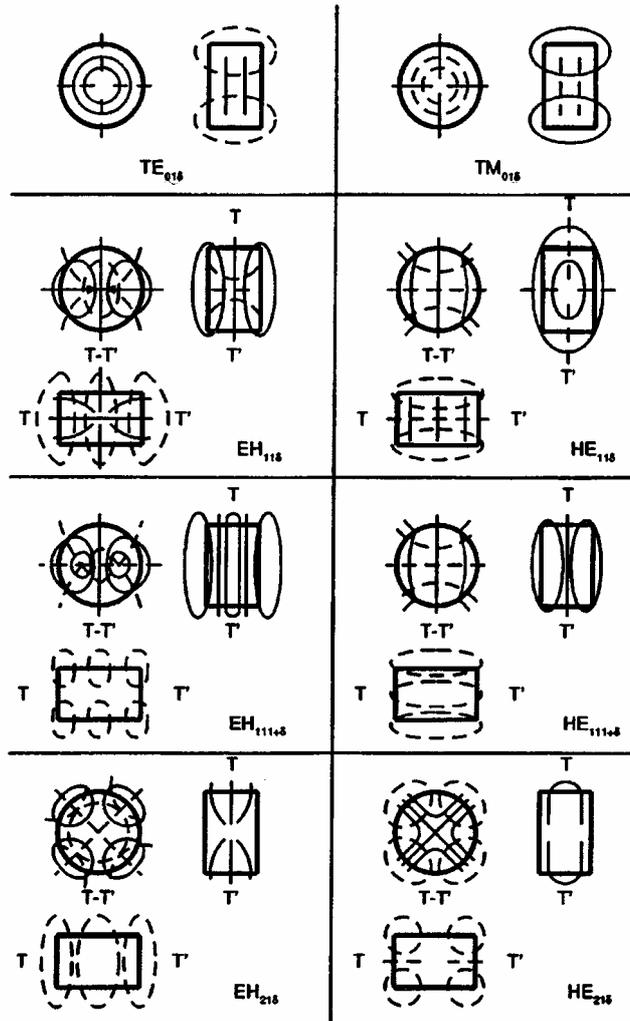


圖 A-1 介電共振之不同電磁波分佈型態

作者簡介

姓名: 劉元文

性別: 男

生日: 民國 60. 3. 12.

出生地: 台灣省 台南市

學歷簡介:

國立交通大學 材料科學與工程研究所 (博士班) (1997/9 – 2005/11)

國立成功大學 資源工程研究所 (直升碩士班) (1994/9 – 1996/6)

國立成功大學 資源工程學系 (1990/9 – 1994/6)



經歷簡介:

翰立光電 品保部 經理 (2005/7 – 迄今)

研發處 經理 (2005/1 – 2005/6)

市場行銷處 經理 (2002/7 – 2004/12)

市場行銷處 課長 (2001/1 – 2002/6)

市場行銷處 專員 (2000/8 – 2000/12)

美磊科技 研發工程師 (1996/8 – 1997/10)

發表期刊與著作

1. Liu, Y. W., and Lin, P., Effects of glass additions on microwave dielectric properties of $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **92**, 98-103.(SCI)
2. Liu, Y. W., Lin P., and Chu, M. W., Effects of Pb^{2+} doping on $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ceramics, *J. Mater. Sci.* **Accept.**(SCI)
3. Liu, Y. W., and Lin, P., Phase formation and microwave dielectric properties of Pb^{2+} and Sr^{2+} doped $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ ceramics., **submitted for publication.**
4. 劉元文, ”不同製備方法所得之 Boehmite-ZTA 膠體合成 ZTA 微粉之特性”, 碩士論文, 1996.
5. 劉元文, 顏富士, “非晶質二氧化矽對 SiCw/ZTA 粉末性質的影響”, 國立成功大學第五屆全校論文比賽(中國工程師學會主辦) 生化科學組作品 甲等獎, 1994.
6. 羅慧珊, 劉元文, 顏富士, ”研磨對 $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相轉換與其對 ZTA 陶瓷燒結特性之影響”, 中國礦冶學會年會論文集, 1998.