

計劃名稱：Ku 頻帶微波低損耗、高穿透陶瓷材料研製

Low loss, high transmittance Ku band ceramic dielectrics

主持人：邱碧秀

BI-SHIOU CHIOU

計劃編號：NSC 90-2623-7-009-010

謝誌

在提及本文前，作者首先要感謝中科院對本計劃提供之經費，中科院王永激博士在各方面的協調及配合，及飛元科技公司蔡文忠先生在量測上之協助，使本計劃得以順利進行。在研究過程中，交大電子所江文松同學、張麗君同學及交大電信所楊榮傑同學在實驗上的幫忙，也要在此表達謝意。

最後，要對本校半導體中心同仁楊月嬌小姐，一年來處理計劃開支帳目上的辛勞，表示感激。

目錄

謝誌.....	I
目錄.....	II
圖目錄.....	V
表目錄.....	VIII
第一章、前言.....	1
第二章、微波介電材料.....	3
2-1 BiNbO ₄ system.....	4
2-2 Perovskite.....	7
2-3 Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ system.....	10
2-4 (Mg,Ca)TiO ₃ system.....	14
2-5 其他材料.....	15
2-6 介電係數.....	17
2-6-1 極化機制.....	17
2-6-2 頻率相依性.....	19
第三章、實驗步驟及量測技術.....	23
3-1 試片製備.....	23
3-2 阻抗分析.....	24

3-3 微波量測.....	24
3-3-1 量測理論.....	24
3-3-2 介電常數 ϵ_r 的計算.....	26
3-3-3 介電損耗參數 $\tan \delta$ 的計算.....	27
3-3-4 測量系統.....	28
3-3-5 待測試片尺寸規格.....	30
3-3-6 測量步驟.....	31
3-3-7 穿透率與反射率之計算.....	34
第四章、結果與討論.....	35
4-1 BZT 之頻譜分析.....	35
4-1-1 不同燒結時間之頻率響應.....	35
4-1-2 不同燒結溫度之頻率響應.....	39
4-2 BZT 之微波性質.....	42
4-2-1 頻率溫度係數.....	42
4-2-2 不同燒結時間之微波性質.....	44
4-2-3 不同燒結溫度之微波性質.....	48
4-3 添加 1%CuO 之 BZT 特性.....	53
4-3-1 頻率響應.....	53
4-3-2 微波性質.....	57

第五章、 結論與建議.....	61
第六章、 參考資料.....	65

圖目錄

圖 2.1	不同燒結溫度下，摻雜 0.5wt.% CuO 的 Bi(Nb _{1-x} Ta _x)O ₄ 之密度	5
圖 2.2	不同燒結溫度下，摻雜 0.5wt.% CuO 的 Bi(Nb _{1-x} Ta _x)O ₄ 介電常數	6
圖 2.3	不同燒結溫度下，摻雜 0.5wt.% CuO 的 Bi(Nb _{1-x} Ta _x)O ₄ 之 Qxf 值	6
圖 2.4	ABO ₃ 型 Perovskite 結構示意圖	8
圖 2.5	(a)燒結 2 小時，BZT 的 Q 值、晶粒大小、密度對 燒結溫度的關係	11
	(b)在 1350°C 下燒結，BZT 的 Q 值、晶粒大小、密 度對燒結時間的關係。	11
圖 2.6	BZT 的(226)和(422)的反射量與燒結時間(1350°C) 的關係圖	13
圖 2.7	極化機制示意圖	22
圖 2.8	極化機制和頻率的關係	22
圖 3.1	圓柱狀介電質共振器於兩大平行金屬板之間	26
圖 3.2	微波介電質共振器介電特性量測系統	29

圖 3.3	Courtney holder	29
圖 4.1	1500°C 下燒結(a)3 小時；(b)50 小時之試片 SEM 圖	36
圖 4.2	1500°C 下燒結時間對密度的關係圖	38
圖 4.3	1500°C 下不同燒結時間，介電常數對頻率的關係圖	38
圖 4.4	不同溫度下燒結 12 小時對密度的關係圖	41
圖 4.5	不同溫度下燒結 12 小時，介電常數對頻率的關係圖	41
圖 4.6	(a)1500°C 下不同燒結時間，(b)不同溫度燒結 12 小時對頻率溫度係數的關係圖	43
圖 4.7	由 Courtney method 在共振頻率下量測，1500°C 下不同燒結時間對介電常數的關係	45
圖 4.8	由 Courtney method 在共振頻率下量測，1500°C 下不同燒結時間對 Q 值的關係	45
圖 4.9	1500°C 下燒結 3、6、12 小時的 XRD 圖	47
圖 4.10	由 Courtney method 在共振頻率下量測，不同溫度燒結 12 小時對介電常數的關係	50

- 圖 4.11 由 Courtney method 在共振頻率下量測，不同溫度
燒結 12 小時對 Q_{xf} 的關係 50
- 圖 4.12 (a)1400°C，(b)1550°C 下燒結 12 小時之 XRD 圖
51
- 圖 4.13 添加 1wt.%CuO 不同溫度燒結 12 小時對介電係數
的關係 54
- 圖 4.14 有無添加 CuO 在 5MHz 的介電係數對燒結溫度的
關係 54
- 圖 4.15 添加 1wt.%CuO 在 1300°C 下燒結時間對介電係數
的關係 56
- 圖 4.16 有無添加 CuO 在 5MHz 的介電係數對燒結時間的
關係 56
- 圖 4.17 由 Courtney method 量測，有無添加 CuO 的 Q_{xf}
對燒結溫度的關係 59
- 圖 4.18 由 Courtney method 量測，有無添加 CuO 的 Q_{xf}
對燒結時間的關係 59

表目錄

表 2.1	添加 CuO 在不同燒結溫度下的 BiNbO ₄ 介電特性	4
表 2.2	容忍度不同對電性的關係	10
表 2.3	各種介電共振器的微波性質	16
表 4.1	1500°C 不同燒結時間下之密度與晶粒大小	34
表 4.2	不同溫度下燒結 12 小時之密度與晶粒大小	39
表 4.3	由 Courtney method 在共振頻率下量測，1500°C 下 不同燒結時間對穿透率與反射率的關係。	47
表 4.4	由 Courtney method 在共振頻率下量測，不同燒結 溫度下燒結 12 小時對穿透率與反射率的關係。	52
表 4.5	添加了 1wt% CuO 後，在各條件下燒結之 sample， 使用 Courtney method 量測到的數據	57
表 4.6	添加了 1wt% CuO 後，在各條件下燒結之 sample， 使用 Courtney method 量測到的穿透率與反射率。	60

第一章、前言

微波技術是國防科技上極為重要的一環，其涵蓋的領域包括通訊、電達系統、微波儀器、微波量測系統和工業上的微波元件等。而且目前於行動通訊之普及化，人手一機，微波通訊在日常生活益形重要。

微波材料之研究開發主要分兩個方向進行，而兩者之間互有關聯，一為軍事上研究低損耗、高穿透之微波材料，作為例如靶機之雷達反射鏡等使用。另一為針對工業上微波元件應用的需求而從事的材料方面的研究。例如：近年來，由於衛星通訊射頻系統有很大的進步，加上行動通訊系統需求量的快速成長，而且其應用頻率乃介於微波的範圍(500MHz 到約 12GHz)，相對的電磁波波長為 0.6m 到 25mm。所以利用陶瓷的介電特性製程的通訊元件如介電共振器、陶瓷電容、微帶線路等等，其在高頻微波波段內的應用，自然日趨重要。此外高頻通信線路中，經常以介電質共振器來決定並穩定振盪電路的振盪頻率及濾波器的中心頻率，多層平面陶瓷基板結構中，傳輸線特性及集成元件參數值也都是由陶瓷材料介電特性來決定。因此，為求

能準確地合成及設計微波線路，發展陶瓷材料在微波波段內的優良介電特性乃迫不容緩。

本計劃的目的是研製在 2GHz 到 18GHz 微波範圍內，具有低損耗、高穿透的陶瓷材。目前軍事上所使用的此方面材料，以石英為主，但石英的介電係數太小，是以有另覓他種材料系統的必要。根據物質的極化機制來考量，由於在微波頻率範圍內，電偶極極化已跟不上電場的變化率，故傳統之鐵電性高介電係數材料，由於失去電偶極極化率，在介電係數上可能已不具有優勢。於是需要能符合需求的微波材料。本計劃原擬以 $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 為起始材料，研究其在微波損耗及穿透特性。由於在計劃進行過程，發現 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (簡稱 BZT) 為更合適的材料，於是改以 BZT 為研究材料。而關於 $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ 系統的研究，於是在本計劃尚在洽談階段，即已開始作先期的探討，故將該部份的結論放在第二章微波材料的文獻資料中，研究細節可參閱參考文獻[17]，主持人所指導的碩士生的畢業論文。

第二章、微波介電材料

近年來，由於多層積體電路的應用日廣，低溫共燒陶瓷亦隨之日趨發展。很多商用微波介電材料有很高的品質因子(Q factor)及介電係數，但燒結溫度太高，以致於無法和銅、銀電極共燒。為因應多層結構之技術，燒結溫度低於銀、銅熔點的介電材料成為焦點。雖然有些用在 MLCC 上的陶瓷材料能有低燒結溫度，但在微波頻段卻有很大的介電損耗[1,2]。很多人開始尋找適合的低溫燒結介電材料，然後再修正其電性，以符合所需的高介電常數及低介電損耗。添加低熔點玻璃或化學反應生成是常用的兩種降低陶瓷燒結溫度的方法。添加玻璃對於降低燒結溫度相當有效率，但亦會帶來介電特性的嚴重衰減[3]。化學反應生成的製程繁複，花費的成本及時間皆高，不符經濟效益[4]。

在常用的介電陶瓷材料中，Bi-based 材料有較低燒結材料，而 perovskite 結構之材料則有較低之介電損耗。以下將對各種介電陶瓷材料做詳細之介紹。

2-1 BiNbO₄ system

在 C.L. Huang 等人所做的實驗中，樣品粉末由傳統固態反應技術製備。起始材料為高純度(>99.9%)的 Bi₂O₃、Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅。依反應劑量混合後溼磨 10 小時，乾燥後 800°C 煅燒 3 小時，再溼磨、乾燥過篩後，在 860~1010°C 燒結 3-16 小時。其後並酌以不同的 CuO 添加量(0.125, 0.25, 0.5, 1 & 2wt.%)以尋求最佳化[5]。

表 2.1 添加 CuO 在不同燒結溫度下的 BiNbO₄ 介電特性[5]。

The amount of CuO (wt.%)	Sintering temperature(°C)	ϵ_r	Qxf(GHz) At 6.3GHz
0.25	880	42.6	5200
	900	43.2	8600
	920	43.0	9800
	940	43.0	9200
0.5	880	42.9	8800
	900	43.3	13000
	920	42.9	12500
	940	43.0	12200
1.0	880	42.7	8600
	900	42.8	7700
	920	42.6	6200
	940	43.1	5200

由表 2.1 可看出，添加 0.5wt.% CuO 的 BiNbO₄ 有較高的品質因子。於是又針對添加 0.5wt.% CuO 做更進一步的研究，粉末依 Bi(Nb_{1-x}Ta_x)O₄(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 & 1.0)之化學反應劑量調配。重新做實驗後，摻雜 0.5wt.% CuO 的 Bi(Nb_{1-x}Ta_x)O₄ 依不同燒結溫度下量測之密度、介電常數及 Qxf 值，得到如圖 2.1、圖 2.2 及圖 2.3，介電常數和密度有相同趨勢，但不論 CuO 的添加量或 Ta 的含量多寡，介電常數會在 44-45 間飽和。而當 x 小於 0.6 時，Qxf 值從 9000 增至 21000(GHz)。

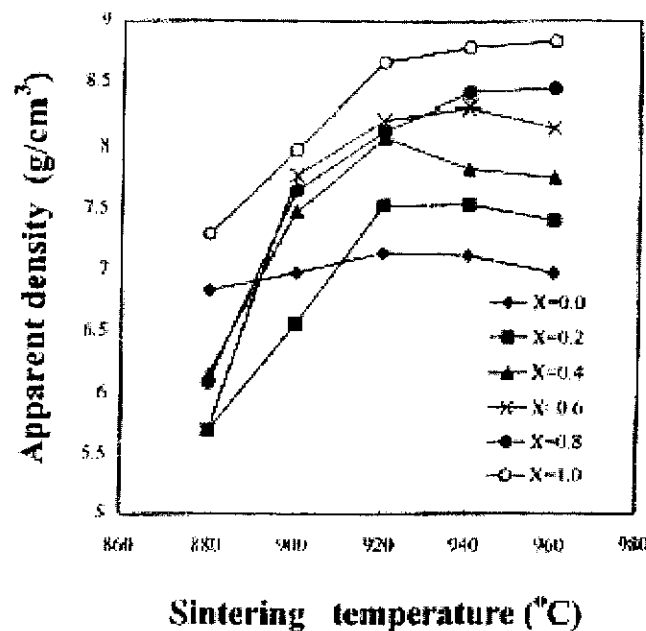


圖 2.1 不同燒結溫度下，摻雜 0.5wt.% CuO 的 Bi(Nb_{1-x}Ta_x)O₄ 之密度[5]。

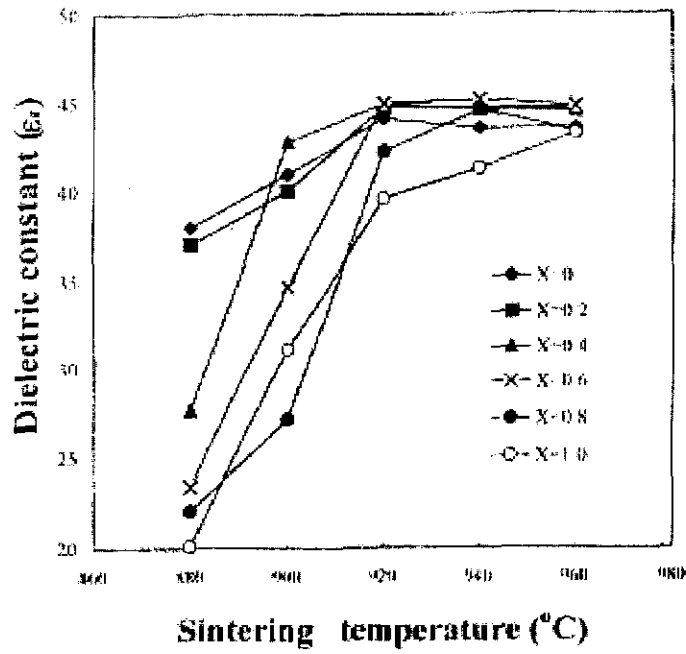


圖 2.2 不同燒結溫度下，摻雜 0.5wt.% CuO 的 $\text{Bi}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_4$ 介電常數[5]。

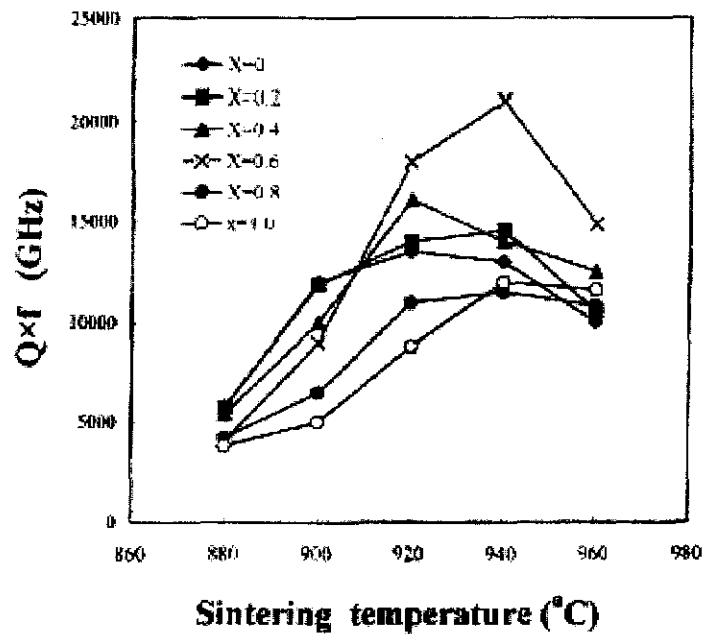


圖 2.3 不同燒結溫度下，摻雜 0.5wt.% CuO 的 $\text{Bi}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_4$ 之 Qxf 值[5]。

2-2 Perovskites

介電共振器(Dielectric Resonator, DR)因為體積小、易於和微波積體電路 matching，因此在微波電路中佔有重要地位。要當做介電共振器使用的材料，必需要有高介電常數($\epsilon_r > 25$)，高品質因子($Q > 3000$ at 10GHz)及很低的頻率溫度係數($\tau_f < \pm 10 \text{ppm}^\circ\text{C}^{-1}$)。 ABO_3 型和 $\text{A}(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$ 型的 Perovskite 結構的材料已被廣泛應用在介電共振器上。圖 2.4 為 ABO_3 型的 Perovskite 結構示意圖。一般而言，頻率溫度係數和介電常數的溫度係數有下列的關係式：

$$\tau_f = -\left(\frac{\tau_\epsilon}{2} + \alpha\right) \quad (2-1)$$

其中 α 是線性熱膨脹係數，對於 Perovskite 材料而言， α 的值介於 $10-12 \times 10^{-6} \text{ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ [6,7]。因此頻率溫度係數幾乎取決於介電常數的溫度係數。對於 Perovskite 結構的介電材料，影響微波介電特性的因素之一為容忍度(tolerance factor)，這是由單位晶格的離子集結度算出，如(2-2)式。

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{R_A + R_O}{R_B + R_O} \right) \quad (2-2)$$

其中 R_A 、 R_B 和 R_O 各是 A、B 和 O 位置的離子半徑。理想的立方結構 $t = 1$ ；若 $t > 1$ ，則 B 位置的離子太小，而較多的空間使 B 位置離子不穩定；若 $t < 1$ ，則 A 位置離子太小

而不能占住所有可用空間，所以在固定溫度下，為了減少 A 和 O 間的空隙，八面體會旋轉[8]。Glazer 對八面體的架構有一描述，Perovskite 的化合物會對主要的軸偏斜(tilt)一小角度[9,10]。因在一特定溫度下的最小能量組態，在一平面上的八面體可能會和其他平面的八面體偏斜同向或反向。偏斜的程度會隨容忍度下降而提高。Colla 等人亦指出，介電常數的溫度係數和容忍度有關，且八面體的偏斜亦間接的影響離子微觀的極化能力[11,12]。

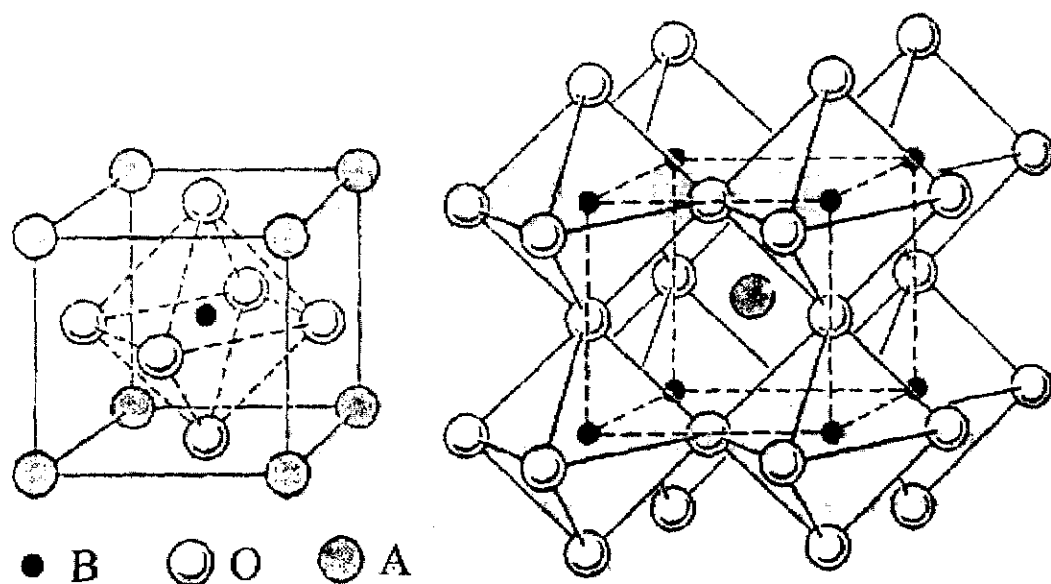


圖 2.4 ABO₃ 型 Perovskite 結構示意圖

$(\text{Sr},\text{Ba})(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 的系統中，Sr 和 Ba 的離子半徑不同，且增加 Ba 則會增加正頻率溫度係數，而增加 Sr 則是增加負頻率溫度係數[13]。Venkatesh 等人便做一實驗，以 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$)，去比較容忍度對電性的關係，如表 2.2 所示，從表 2.2 可看出， Q_{xf} 的值會隨 Ba 的含量增加而提升，而容忍度在最接近 1 時($x=0.5$)，介電常數和頻率溫度係數皆到達最大值。Perovskite 化合物的振動分析(vibration analysis)已由幾位作者提出，其中顯示了 A-BO_6 振動與最低光學振動模態相符合，且主導了介電係數的實部和虛部。隨著化合物中 Sr 的含量增加，和振動相關連的不和諧性(anharmonicity)亦隨振動的振幅而提昇，進而降低了 Q 值，這些數據可以和 Hiroshima Tamura 等人所報告的 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - BaZrO_3 - SrTiO_3 比較，他們發現，當 B 位置由較大的離子取代，如 Zr^{4+} ，將會造成 Q 值上升；若 B 位置是 Ti^{4+} ，A 位置是 Sr^{2+} ，將會造成 Q 值下降。這和表 2.2 有相同的趨勢。

表 2.2 容忍度不同對電性的關係[8]。

Sample	Tolerance factor ^a	ϵ	τ_r (ppm °C ⁻¹)	$Q \times f$ (GHz)
Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	1.027	30.0	3.05	60000
Ba _{0.7} Sr _{0.3} (Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	1.009	34.4	104.30	24040
Ba _{0.5} Sr _{0.5} (Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	0.998	35.0	127.00	23500
Ba _{0.3} Sr _{0.7} (Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	0.985	32.2	-3.16	17000
Sr(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	0.969	29.4	-64.00	2000

2-3 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ system

由表 2.2 可看出，Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (簡稱 BZT) 有最高的 Qxf 值，亦即有最低的介電損耗。一般而言，Q 值會隨頻率增加而下降，因介電損耗(tan δ)恰正比於頻率，而 Q 值恰為介電損耗之倒數。因此不同材料間會以 Qxf 做比較。而高達 60000 的 Qxf 值是相當少見的，於是有很多人便著手研究 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃。

Kawashima 等人在實驗中發現，在不同的溫度下燒結兩小時，隨溫度提高，晶粒大小(grain size)會隨著增大。而當燒結時間延長，晶粒大小亦會隨之增加，而 Q 值和晶粒大小有相同的成長趨勢。但晶粒大小對 Q 值的直接影響卻不大。Kawashima 等人所做的結果如圖 2.5(a)、(b)所示[14]。

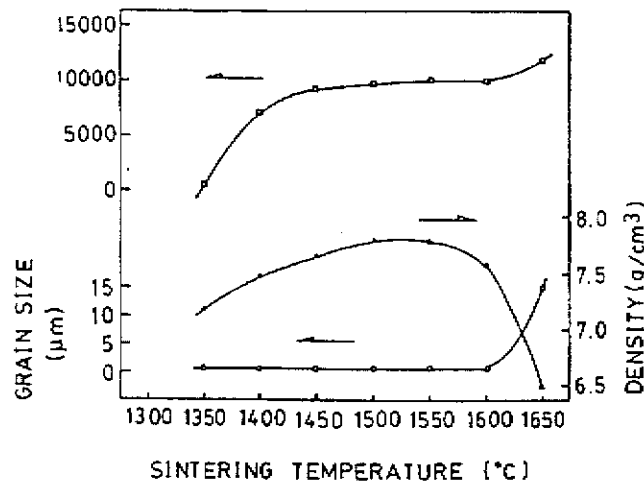


圖 2.5(a) 燒結 2 小時，BZT 的 Q 值、晶粒大小、密度對燒結溫度的關係[14]。

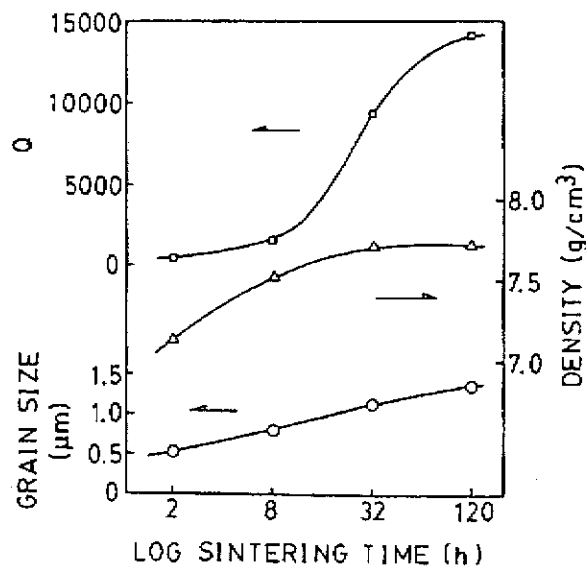


圖 2.5(b) 在 1350°C 下燒結，BZT 的 Q 值、晶粒大小、密度對燒結時間的關係[14]。

燒結後的 BZT 晶體結構可由 XRD(X-ray diffraction)分析得出。Galasso 和 Pyle 指出[15]，當 Zn 和 Ta 是 1:2 的整齊排列在 B 位置時，BZT 是 hexagonal perovskite 結構。排列整齊的 BZT 會沿著原本 perovskite 單位晶的 $\langle 111 \rangle$ 方向逐層排列。Zn 和 Ta 的排列會拉長 $\langle 111 \rangle$ 方向晶格間距，並縮小垂直 $\langle 111 \rangle$ 方向間距，因此晶格的 c/a 值會比 $\sqrt{3/2}$ (=1.2247) 大。如果 Zn 和 Ta 的排列失序，那 BZT 是 cubic perovskite 結構。Jacobson 等人做了更進一步的研究[16]，他們發現 Zn 和 Ta 的排列秩序和燒結溫度有關。較低溫燒結的 BZT 是 cubic perovskite 結構，而 Zn 和 Ta 排列失序。Kawashima 等人從 XRD 分析歸納出晶體結構和介電損耗的關係。完整排列的結構是由以下的步驟產生的：

- (1) Perovskite 結構形成，但 Zn 和 Ta 排列失序；
- (2) Zn 和 Ta 部份排列整齊；
- (3) Zn 和 Ta 完整的排列，晶格扭曲。而晶格的扭曲可由 XRD 的(422)和(266)來看，若這兩個反射角度分開，即為晶格扭曲。圖 2.6 為(226)和(422)的反射量與燒結時間(1350°C)的關係圖。與圖 2.5(b)比較，可發現晶格扭曲恰與 Q 值的上升速率重合。

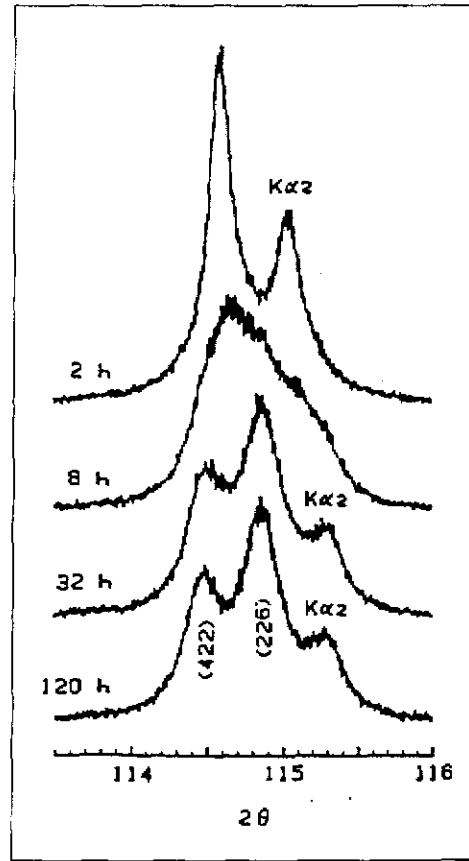


圖 2.6 BZT 的(226)和(422)的反射量與燒結時間
(1350°C)的關係圖[14]。

2-4 (Mg,Ca)TiO₃ system[17]

在這部份的研究中，是選擇由 Kyorix 公司所出品的 (Mg,Ca)TiO₃ 粉末當做主材料，因其有良好的微波介電特性及較低的燒結溫度。(Mg,Ca)TiO₃ 擁有以下這些微波特性：在 1267°C 燒結時， $Q_{xf}=51275$ ，在 4.9GHz 時介電常數 $\epsilon=21.42$ 。為了減低此材料的燒結溫度至 1100°C 以下，幾種玻璃被添加在主材料中，包括 B₂O₃、ZnO-B₂O₃ 系統、MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系統及 B₂O₃-SiO₂ 系統。

添加 5wt.% MgO-Al₂O₃-SiO₂ 的 (Mg,Ca)TiO₃ 燒結溫度可降至 1100°C，且其微波介電特性良好：在 9.39GHz 時，介電常數 19.97， $Q_{xf}=62407.4$ ，較無添加物在 1267°C 時燒結的 Q 值表現更佳。添加 10wt.% ZnO-B₂O₃ 的 (Mg,Ca)TiO₃ 亦能降低燒結溫度至 1100°C 以下，微波介電特性亦尚可接受：在 8.98GHz 時，介電常數 20.76， $Q_{xf}=48833.4$ 。

添加這些玻璃的 (Mg,Ca)TiO₃ 介電常數明顯和其密度有關，對於那些添加 B₂O₃、ZnO-B₂O₃ 及 B₂O₃-SiO₂ 系統的試片，在主體內有孔洞存在，而這會造成 1200°C 下燒結時降低相對密度。孔洞的存在可能是由於玻璃的蒸發，而造成在較高溫度時 porosity 和晶粒同成長。而添加 10wt.% 的

B_2O_3 及 $B_2O_3-SiO_2$ 系統的試片， $(Mg,Ca)TiO_3$ 中的 $MgTiO_3$ 的相被抑制，而被 $MgTi_2O_5$ 的相所取代。因 $MgTi_2O_5$ 的介電常數約為 18 較 $MgTiO_3$ 低，試片的微波特性便因 $MgTi_2O_5$ 的相存在而衰減。而添加 $ZnO-B_2O_3$ 的試片， $MgTiO_3$ 的相則較不被抑制。

CuO 可幫助進一步的降低燒結溫度。添加 10wt.% $ZnO-B_2O_3$ 及 0.25wt.% CuO 的試片，燒結溫度降至降至 $1050^\circ C$ 。它有以下的微波介電特性：在 8.88GHz 時，介電常數 20.02， $Qxf=47611.6$ 。因其燒結溫度較銅的熔點 $1083^\circ C$ 低，使得在 MLCC 的應用中可用 $(Mg,Ca)TiO_3$ 與銅共燒。

2-5 其他材料

除了前述之外，還有許多種微波材料，如表 2.3 所示，為各種介電共振器的微波性質。從在表中， Qxf 能達到 50000 以上者只有三種材料，其中 $(Mg,Zn)TiO_3$ 的 τ_f 為 $-47\text{ppm}/^\circ C$ ，共振頻率易隨溫度改變； $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 的介電常數只有 25，低於 BZT。於是整體而言，BZT 都有不錯的特性，於是我們選定 BZT 為研究材料。

表 2.3 各種介電共振器的微波性質[18]。

Material	k	Q	τ_f (ppm/°C)	f(GHz)
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	39.8	10000	± 2	4
BaTi_4O_9	38	10000	+12	4
$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	25	10000	+2.7	10
$(\text{SrSn})\text{TiO}_4$	34-47	10000	± 20	4
$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	30-40	7000	± 2	11-12
$(\text{SrCa})[(\text{Li},\text{Nb})\text{Ti}]\text{O}_3$	38-46	3500	-70 ± 30	9
$(\text{MgZn})\text{TiO}_3$	19	16000	-47	4
$(\text{MgCa})\text{TiO}_3$	20	12000	± 2	4
$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{ZrO}_3$	29-32	3000	n.a.*	11

*not available

2-6 介電係數

2-6-1 極化機制

當一介電質外加一電場後，介電質內部便會因正負電荷分離而生成感應電偶(dipole)，且各自的感應電偶都有一個偶極矩 (dipole moment)：

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (2.1)$$

其中 q 是單位電荷的電量，而 d 是正負電荷中心間的距離。因此，極化被定義為在單位體積中所有偶極矩的總和，描述如下：

$$\vec{P} \equiv \sum \vec{p} \quad (2.2)$$

因極化而產生的電荷稱為極化電荷 (polarization charge)，被極化的介電質產生的電場強度相等於極化電荷所產生的電場強度。表面極化電荷密度和體積極化電荷密度由以下方程式表示：

$$\sigma_p = \vec{P} \cdot \hat{n} \quad (2.3)$$

$$\rho_p = -\nabla \cdot \vec{P} \quad (2.4)$$

其中 \hat{n} 為垂直表面向外之單位向量。當此介電質為線性且等向性時，極化向量與總電場正比 (巨觀電場)，而此正比係數與電場方向無關，如下：

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.5)$$

其中此正比係數 χ_e 為無單位純量，稱為磁化率 (electric susceptibility)。電通密度 (electric flux density) 定義如下：

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (2.6)$$

其中 ϵ 為絕對介電係數 (absolute permittivity)，因此，介電常數 (dielectric constant) 被定義如下：

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e \quad (2.7)$$

換言之，感應電偶的偶極矩正比於它的電場 (亦即作用於一原子上的電場)：

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{local} \quad (2.8)$$

其中 α 為電子之極化率 (polarizability)，此為原子之特性。根據 Lorentz relation，作用於一電子上的全部的電場為：

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.9)$$

因此極化向量可表為：

$$\vec{P} = \sum p_j = \sum N_j \alpha_j \vec{E}_{local} = \sum N_j \alpha_j \left(\vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right) \quad (2.10)$$

其中 N_j 和 α_j 各為第 j 個原子的濃度和極化率。重新整理上述方程式，對於 χ_e 我們可重寫成：

$$\chi_e = \frac{\bar{p}}{\epsilon_0 \bar{E}} = \frac{\frac{1}{\epsilon_0} \sum N_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_j \alpha_j} \quad (2.11)$$

因此，介電常數可以表為：

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = 1 + \frac{\frac{1}{\epsilon_0} \sum N_j \alpha_j}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_j \alpha_j} \quad (2.12)$$

我們可以再重新排列上述等式，可得：

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_j \alpha_j \quad (2.13)$$

此方程式稱為 Clausius-Mossotti relation，它將介電常數和電子極化率聯繫在一起。值得注意的是，(2.13) 只有符合 Lozentz relation 的晶體結構才有效。

2-6-2 頻率相依性

所有的極化現象通常可分成三部分：電子、離子和電偶極化。電子造成的影響，會因相對於電子核的電子屏蔽效應的位移而提昇；離子造成的影響，則來自於一帶電離子相對於其他離子的位移；電偶極化率會因帶有永久偶極矩的分子，在所加的電場中改變定向而提升。在由不同成份組成的材料中，通常還有界面間的極化，起因於結構界面間電荷的累積，因此亦稱為空間電荷極化。圖 2.7 展示了

這些極化機制的示意圖。而圖 2.8 則為極化機制和頻率的關係。

根據古典發散理論，帶電粒子在電場中的行為符合以下方程式：

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{q}{m} \bar{E}_0 e^{j\omega t} \quad (2.14)$$

其中 m 為粒子質量， q 為粒子的電量， x 為位移， γ 為阻尼係數， ω_0 是光學模態 (optical mode) 晶格振動的共振頻率， $q\bar{E}_0 e^{j\omega t}$ 是作用於帶電粒子上的力。方程式(2.14)的解為：

$$x(t) = \frac{q}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j\omega\gamma} \bar{E}_0 e^{j\omega t} \quad (2.15)$$

因此，極化為：

$$P(t) = N \cdot \frac{q^2}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j\omega\gamma} \bar{E}_0 e^{j\omega t} \quad (2.16)$$

介電材料的高頻介電常數由以下的方程式給定：

$$\epsilon_\infty = 1 + 4\pi \frac{P}{E_0} \quad (2.17)$$

將(2.104)式代入(2.105)，我們能得到

$$\epsilon_\infty \equiv \epsilon' - j\epsilon'' = 1 + 4\pi N \cdot \frac{q^2}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j\omega\gamma} \quad (2.18)$$

而介電常數的實部和虛部分別為：

$$\epsilon' = 1 + 4\pi N \cdot \frac{q^2}{m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad (2.19)$$

$$\varepsilon'' = 4\pi N \cdot \frac{q^2}{m} \cdot \frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (2.20)$$

因此，在微波頻率的範圍內，介電常數和頻率無關，而介電質的正切損耗（tangent loss）和頻率成正比。

$$\tan \delta \equiv \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \approx \left(\frac{\gamma}{\omega_0^2} \right) \cdot \omega \quad (2.21)$$

圖 2.8 展示極化性的頻率相依性。

決定一個材料的正切損耗或品質因子（quality factor）有兩個主要因子，第一個因子是阻尼常數 γ ，主要由一對原子分開的位能的不和諧項所引起的效應，因此晶格結構是決定正切損耗的主要因子。第二個增加正切損耗的因子來自於晶格的缺陷。很多實驗結果證明了粉末的精鍊、選擇適當的添加物和燒結條件，對於降低介電損耗相當有效。

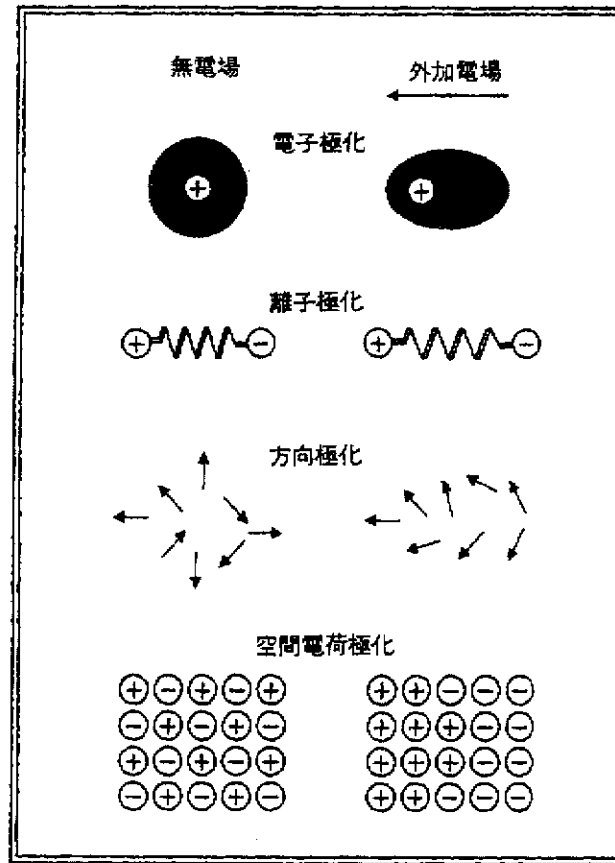


圖 2.7 極化機制示意圖。

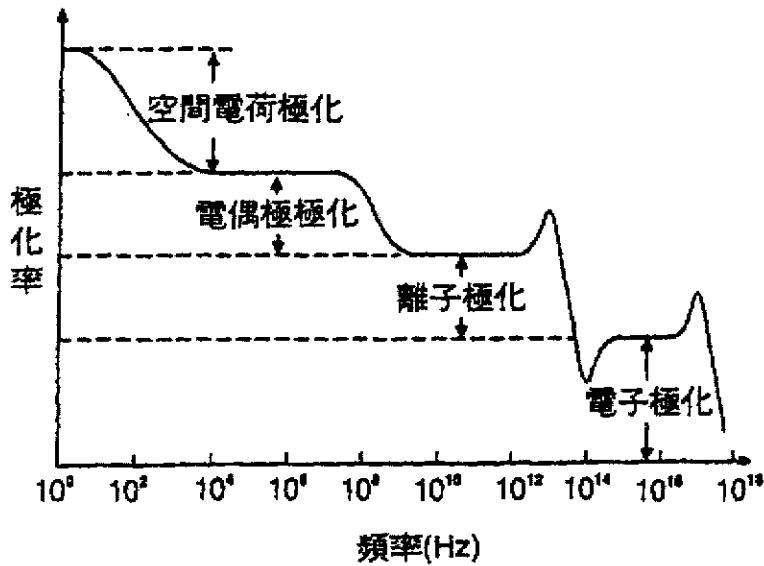


圖 2.8 極化機制和頻率的關係。

第三章、實驗步驟及量測技術

3-1 試片製備

1. 將 Ta_2O_5 、 BaO 、 ZnO 依反應劑量稱重，因 ZnO 高於 $1200^\circ C$ 時會揮發，故稱重時多加入 5wt%。
2. 加入等量的去離子水(D.I.water)，以氧化鋯球溼磨 20 小時。
3. 球磨完畢，倒入燒杯中，置於 Hot plate 上，並同時以 IR 照射，以快速乾燥，乾燥之粉末以乳鉢研磨之。
4. 將研磨之粉末放入氧化鋁坩鍋中，在 $1100^\circ C$ 高溫爐中煅燒 12 小時。
5. 重覆 2.3.兩步驟，並以 80mesh 之篩網過篩。
6. 以模具壓塊，為直徑 10mm、高 5mm 之圓柱體。
7. 在不同條件下燒結。

為了找出最佳化的製程條件，製作的試片以改變燒結時間及改變燒結溫度為控制變因，以比較各條件之不同。首先，以固定燒結溫度 $1500^\circ C$ 下，改變燒結時間，各為 3、6、12、25、50 小時；接著再以固定燒結時間 12 小時下，改變燒結溫度，各為 1400、1450、1500、 $1550^\circ C$ 。

試片之尺寸大小，為符合高為直徑之一半，壓塊時便製成高 5mm，直徑 10mm 之大小。而燒結後，高約為 4.3mm，直徑約為 8.6mm，隨燒結時間與溫度而略有出入。

3-2 阻抗分析

採用 HP4194A(Hewlett Packard, USA)量測薄板狀電容其阻抗之頻譜，而其容電率 $\epsilon(\omega)$ 可由量測之阻抗 $Z_{in}(\omega)$ 計算得知，如(3-1)所示。

$$\epsilon(\omega) = C(\omega) \frac{d}{A} = -\frac{1}{\omega \cdot Z_{in} \sin \theta} \cdot \frac{d}{A} \quad (3-1)$$

3-3 微波量測

3-3-1 量測理論

平行金屬板介電質儀是由 Hakki 和 Coleman 於 1960 年首先提出，因此稱為 Hakki-Coleman method，十年後（1970 年）Courtney 加入了誤差的分析及溫度效應的研究，所以有時也稱為 Courtney method，當時無法對平行金屬板的表面電阻 R_s （或介電質以外的損耗）作精確的量測。一直到 1985 年，Kobayashi 和 Katoh 提出了精確的等效金屬表面電阻測

量理論後，平行金屬板介電質儀量測的理論，才算完整。

平行金屬板介質儀是由一圓柱狀介質共振器（介電常數為 ϵ_r ）夾於二片可視為無窮大的金屬平行板之間所組成，如圖 3.1 所示，此結構相當於將介電質圓柱波導兩端短路而形成共振器。由電磁波的邊界條件：電場在金屬導體表面的切線分量為零，介質儀上下平行金屬板和介電質界面間電場的徑向分量和 ϕ 方向分量必須為零，這便構成了駐波形成的條件，而產生共振。因此，並非所有頻率的電磁波都可以存在於平行金屬板共振器，電磁波要存在於共振器內，必須滿足駐波條件：共振器高度 L 恰為電磁波半波長的整數倍。所以只有特定頻率的電磁波可以形成共振，存在於共振器內，並且對應於不同的共振模態 (Resonant mode)。

以平行金屬板介質儀來測量陶瓷材料的微波介電特性時，最常利用的共振模態為 TE_{011} mode，主要是因為 TE_{011} mode 對於由介電質共振器粗糙表面與金屬平板間所形成的氣隙效應忍受力大，故對氣隙所造成之誤差將可忽略。另外在實際的測量上， TE_{011} mode 可以輕易的藉由調整上金屬板的高度並同時觀察其共振頻率的變而辨識出來。

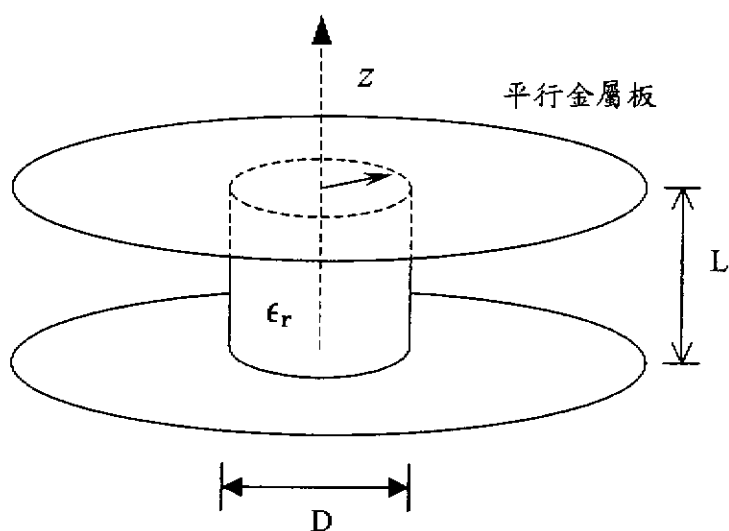


圖 3.1 圓柱狀介電質共振器於兩大平行金屬板之間

3-3-2 介電常數 ϵ_r 的計算

已知存在於平行金屬板介質儀中，形成共振的 TE_{011} mode，會滿足如下的特徵方程式：

$$\frac{J_0(x)}{J_1(x)} + \frac{y}{x} \cdot \frac{K_0(y)}{K_1(y)} = 0 \quad (3-2)$$

其中， $J_m(x)$ 為 m 階之 Bessel 函數； $K_m(y)$ 為 m 階 modified Bessel function of the second kind。(3-2) 中之 y 值可以由量測 TE_{011} mode 共振頻率 f 而求得，如下：

$$y = \frac{\pi D}{\lambda_0} \sqrt{\left(\frac{\lambda_0}{2L}\right)^2 - 1} ; \lambda_0 = \frac{c}{f}, c \text{ 為光速} \quad (3-3)$$

將 y 代入(3-2)， x 便可以藉助二分法從(3-2)中求得；而介電常數和 x 、 y 的關係如下：

$$\varepsilon_r = \left(\frac{\lambda_0}{\pi D} \right)^2 (x^2 + y^2) + 1 \quad (3-4)$$

因此，陶瓷材料的介電常數便可以間接由 TE₀₁₁ mode 共振頻率的測量而決定。

3-3-3 介電損耗參數 $\tan \delta$ 的計算

陶瓷材料的介電損耗參數 $\tan \delta$ 可以進一步借由測量 TE₀₁₁ mode 的無負載品質因素 (unloaded quality factor) Q_u 而求得，公式如下：

$$\tan \delta = \frac{A}{Q_u} - BR_s \quad (3-5)$$

其中 R_s 為金屬的表面阻抗；

$$A = 1 + \frac{W}{\varepsilon_r}, \quad B = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^3 \cdot \frac{1+W}{30\pi^2 \varepsilon_r p}, \quad W = \frac{J_1^2(x)}{K_1^2(y)} \cdot \frac{K_0(y)K_2(y) - K_1^2(y)}{J_1^2(x) - J_0(x)J_2(x)}$$

對於 TE₀₁₁ mode, $p = 1$ ，對於 TE₀₁₂ mode 則 $p = 2$ ； $\lambda_g = \frac{2L}{p}$ 。

Kobayashi 和 Katoh 告訴我們，透過測量兩個不同高度，相同材料的介電共振器的無負載品質因素，便可以決定材料的 $\tan \delta$ ，而無需透過 R_s 值的量測。考慮兩個共振器，由相同的材料做成，具有相同的直徑，一個高度為 L_1 ，一

個高度為 L_2 ，且 $L_2 = 2L_1$ ；對於 L_1 共振器，其 TE_{011} mode 之無負載品質因素為 Q_{u1} ；而對於 L_2 共振器，其 TE_{012} mode 之無負載品質因素為 Q_{u2} ，則 $\tan \delta$ 便可以由下式求得：

$$\tan \delta = \frac{C_1}{C_1 - C_2} \cdot \left(\frac{A_2}{Q_{u2}} - \frac{C_2 A_1}{C_1 Q_{u1}} \right) \quad (3-6)$$

$$\text{其中 } A_1 = 1 + \frac{W_1}{\epsilon_{r1}}, \quad A_2 = 1 + \frac{W_2}{\epsilon_{r2}},$$

$$C_1 = \left(\frac{\lambda_1}{2L_1} \right)^2 \cdot \frac{1+W_1}{30\pi^2 \epsilon_{r1}}, \quad C_2 = \left(\frac{\lambda_2}{2L_2} \right)^2 \cdot \frac{1+W_2}{60\pi^2 \epsilon_{r2}} \cdot \sqrt{\frac{f_2}{f_1}},$$

$$W_1 = \frac{J_0^2(x_{011}) \cdot [K_0(y_1)K_2(y_1) - K_1^2(y_1)]}{K_1^2(y_1) \cdot [J_1^2(x_{011}) - J_0(x_{011})J_2(x_{011})]}$$

$$W_2 = \frac{J_0^2(x_{012}) \cdot [K_0(y_2)K_2(y_2) - K_1^2(y_2)]}{K_1^2(y_2) \cdot [J_1^2(x_{012}) - J_0(x_{012})J_2(x_{012})]}$$

3-3-4 測量系統

完整的平行金屬板介質儀量測系統，其組成包括：(1) 平行金屬板介質儀及耦合線路；(2) 網路分析儀及測試主機 (Test set)；(3) 運算電腦；(4) 恆溫箱。其連結如圖 3.2 所示。圖 3.3 則為平行板金屬板介質儀，也稱為 Courtney Holder。

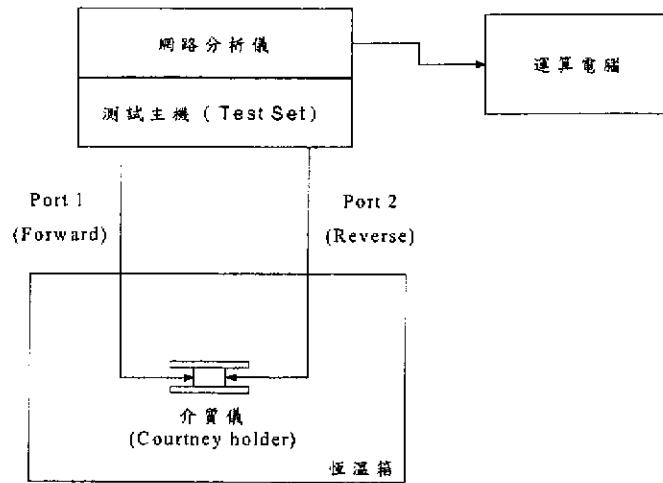


圖 3.2 微波介電質共振器介電特性量測系統

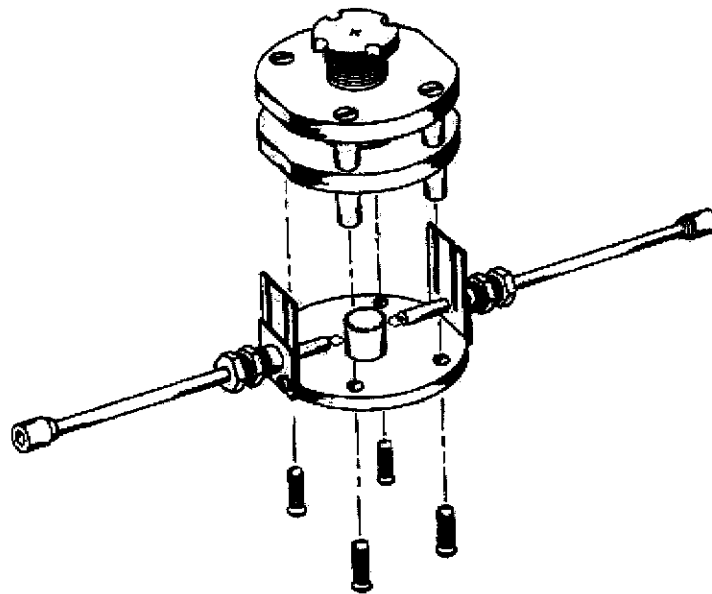


圖 3.3 Courtney holder

3-3-5 待測試片尺寸規格

要利用平行金屬板介質儀來測量材料的微波介電特性，必須制作大小相同的圓柱試片兩個，其直徑為 D ，高度為 L 。由於平行金屬板介質儀介電特性量測理論是建立在介電質共振處於共振狀態的前題假設下，電磁波都集中在介電質共振器內，稱為 Trapped state。為了要滿足 Trapped state，介電質共振器（試片）的 $\frac{D}{L}$ 值必須限制如下：

$$\frac{D}{L} > X_c, \text{ 其中 } X_c = \frac{2x_{01}}{p\pi\sqrt{\epsilon_r - 1}}, J_0(x_{01}) = 0 \quad (3-7)$$

X_c 為 TE_{01p} mode 截止時相應的 $\frac{D}{L}$ 值。假如 $\frac{D}{L} < X_c$ ，則電磁波的能量將不會集中在共振器中，而是輻射散失到四周的空氣中，此時的共振模態為 Leaky state，此與測量理論的前提假設相違背，故不能進行測量。當共振發生時，除了 TE_{011} mode 或 TE_{012} mode 外，尚有其他的共振模態存在於共振器中，因此試片尺寸的選擇也必須避免讓不同的共振頻率太過於接近，造成干擾，以至無法辨識出各別的共振模態。

一般而言，對於介電常數介於 10 到 100 之間的材料，試片尺寸的 $\frac{D}{L}$ 值選擇在 2.035~2.245 之間，是非常恰當的。

3-3-6 測量步驟

1. 測量前，必須先對網路分析儀作 S_{21} 參數的校正，使同軸線的損耗不至影響到插入損耗(insertion loss)的測量；
2. 用同軸線連接介質儀和測試主機，完成測試設備的組裝，如圖 3.2 所示。
3. 將一個高度為 L_1 的圓柱試片夾置於介質儀兩金屬板間，選擇 S_{21} measurement，並辨識 TE_{011} mode 的共振頻率， TE_{011} mode 遵守以下規則：(1)一般對均勻且各向同性的物質而言， TE_{011} mode 為第二支 peak；(2) TE_{011} mode 的 peak 會隨著金屬板的上提而往低頻的方向移動；(3) TE_{011} mode peak 的強度會隨著線圈探針方向旋轉垂直而減弱消失。
4. 調整網路分析儀面板上的參數，便可以讀取高度 L_1 介電質共振器試片 TE_{011} mode 的數據：(1)共振頻率 f_1 ；(2)插入損耗 insertion loss IL_1 ；(3) -3dB 頻寬 BW_1 。

5. 將兩個圓柱試片疊起來，形成一個高度為 $L_2 = 2L_1$ 的介電質共振器，夾置於介質儀兩金屬板間，選擇 S_{21} measurement，並辨識其 TE_{012} mode 的共振頻率， TE_{012} mode 遵守以下規則： L_2 共振器的 TE_{012} mode 的共振頻率與步驟(3)中 L_1 共振器 TE_{011} mode 的共振頻率相同(位置相同)。

6. 調整網路分析儀面板上的參數，便可以讀取高度 L_2 介電質共振器試片 TE_{012} mode 的數據：(1)共振頻率 f_2 ；(2)插入損耗 insertion loss IL_2 ；(3) -3dB 頻寬 BW_2 ；

7. 計算介電常數：

$$\epsilon_r = \left(\frac{c}{Df_0} \right)^2$$

8. 計算負載品質因子 Q_{L1} ， Q_{L2} ：

$$Q_L = \frac{f_0}{BW}$$

9. 計算無負載品質因子 Q_{u1} , Q_{u2} :

$$Q_u = \frac{Q_L}{1-\kappa} = \frac{Q_L}{1-10^{-\frac{15.1\beta B_i}{20}}}$$

10. 計算 Loss tangent :

$$\tan \delta = \frac{C_1}{C_1 - C_2} \left(\frac{A_2}{Q_{u2}} - \frac{C_2}{C_1} \frac{A_1}{Q_{u1}} \right)$$

$$C_i = B_i \sqrt{\frac{f_{0i}}{f_0}} \quad , \quad A_i = 1 + \frac{1}{\epsilon_r}$$

$$\tan \delta = \frac{A}{Q_0} - B$$

$$A = 1 + \frac{1}{\epsilon_r} F(\alpha)G(\beta)$$

$$B = \frac{l^2 R_s}{2\pi f^3 \mu^2 \epsilon_r \epsilon_0 L^3} [1 + F(\alpha)G(\beta)]$$

$$F(\alpha) = \frac{J_1^2(\alpha_n)}{[J_1^2(\alpha_n) - J_0(\alpha_n)J_2(\alpha_n)]}$$

$$G(\beta) = \frac{[K_0(\beta_l)K_2(\beta_l) - K_1^2(\beta_l)]}{K_1^2(\beta_l)}$$

$$\alpha_n = ak_{n(\text{region I})} \quad , \quad \beta_l = ak_{l(\text{region II})}$$

$$k_{n(\text{region I})} = \sqrt{\omega^2 \mu \epsilon_r - \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2} \quad , \quad k_{l(\text{region II})} = \sqrt{\omega^2 \mu \epsilon_0 - \left(\frac{l\pi}{L}\right)^2} \quad n, l = 1, 2, 3, \dots$$

11. 計算介電共振器的品質因子 :

$$Q_d = \frac{1}{\tan \delta}$$

3-3-7 穿透率與反射率之計算

此次之實驗，重點在於找出作出低損耗、高穿透的製程，故以量測介電常數 ϵ_r 與品質因子 Q 為重點，並以得到的數據換算成反射率 Γ 與穿透率 T 。

其中，穿透率與反射率之計算如下：

$$S_{11} = \frac{\Gamma(1-T^2)}{1-\Gamma^2 T^2} \quad (3-8)$$

$$S_{21} = \frac{T(1-\Gamma^2)}{1-\Gamma^2 T^2} \quad (3-9)$$

由(3-8)和(3-9)式聯立，可算得穿透率 T 及反射率 Γ 。

$$\Gamma = \frac{1 + S_{11}^i - S_{21}^i - \sqrt{-4 S_{21}^i + (-1 + S_{11}^i - S_{21}^i)^2}}{2 S_{11}^i}$$
$$T = \frac{1 - S_{11}^i + S_{21}^i - \sqrt{-4 S_{21}^i + (-1 + S_{11}^i - S_{21}^i)^2}}{2 S_{21}^i}$$

第四章、結果與討論

4-1 BZT 之頻譜分析

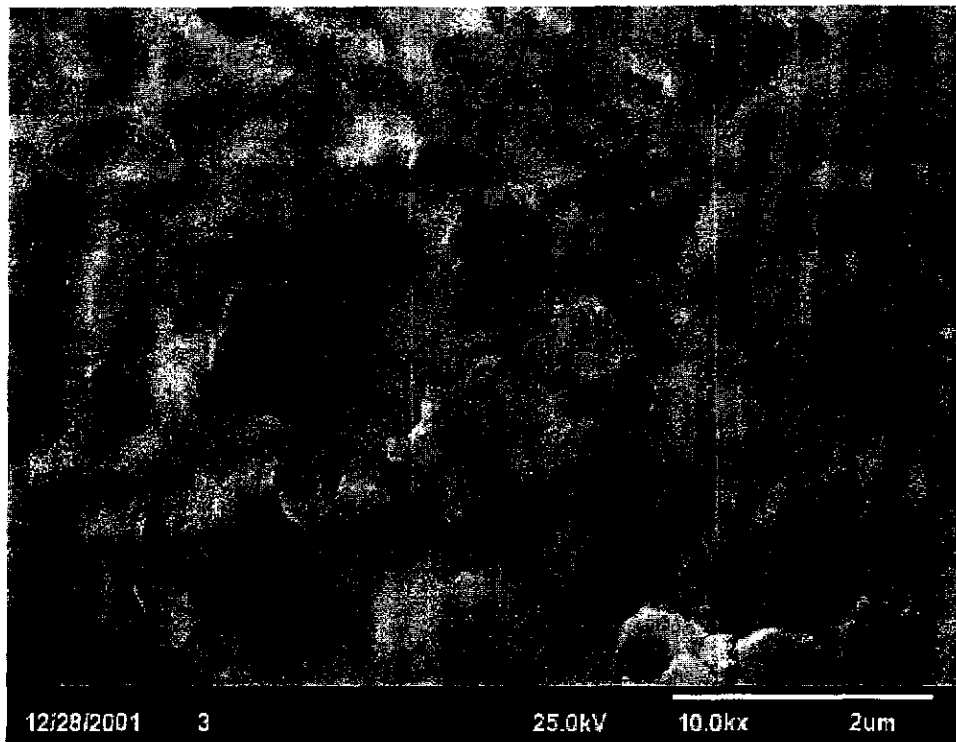
4-1-1 不同燒結時間之頻率響應

如圖 4.1(a)、(b)所示，各為 1500°C 下燒結 3 小時及 50 小時之 SEM 圖。從圖中可看出，燒結 3 小時之晶粒大小較平均。當燒結了 50 小時後，晶粒成長，但每個晶粒的成長會對相鄰的晶粒產生推擠之應力，而造成有部份晶粒成長較慢，於是大小不均，有大至 3.2 μm 者，亦有小於 1 μm 。將晶粒大小與密度整理如表 4.1。

表 4.1 1500°C 不同燒結時間下之密度與晶粒大小。

Time (hr)	Average grain size(μm)	Density (g/cm^3)	%TD*
3	0.82	7.33	92.6
6	1.16	7.38	93.2
12	1.52	7.48	94.5
25	1.81	7.55	95.3
50	2.13	7.81	98.6

*Theoretical density: 7.92 g/cm^3 .



(a)



(b)

圖 4.1 1500°C下燒結(a)3 小時;(b)50 小時之試片 SEM 圖。

從表 4.1 可看出，密度隨著燒結時間的增加而提高，同時晶粒亦隨燒結時間而成長。影響密度的因素有兩個，其一為原子結構，另一為 porosity 多寡。hexagonal perovskite 結構之緻密度會高於 cubic perovskite 結構，因此樣品中若 hexagonal perovskite 結構佔較多數，則介電常數較高，且晶界處為非晶化，結構更為鬆散，若晶粒越大則晶界越少，而密度亦會增加；其二為 porosity，porosity 越少則密度越大。

圖 4.2 為燒結時間與密度的關係，而圖 4.3 為不同的燒結時間，介電係數對頻率的關係。比較這兩圖，可發現密度與介電係數隨燒結時間延長而提高，若再對照表 4.1 可更清楚發現，這是因為密度高者晶粒較大，亦即晶界少，晶界結構鬆散，介電常數亦低，因此晶粒大者介電常數較高。再者，密度越高表 porosity 越少，而 porosity 可視為介電常數為 1，因此 porosity 含量越少，則介電係數越高。綜合這兩點，則密度越高者介電係數越高。

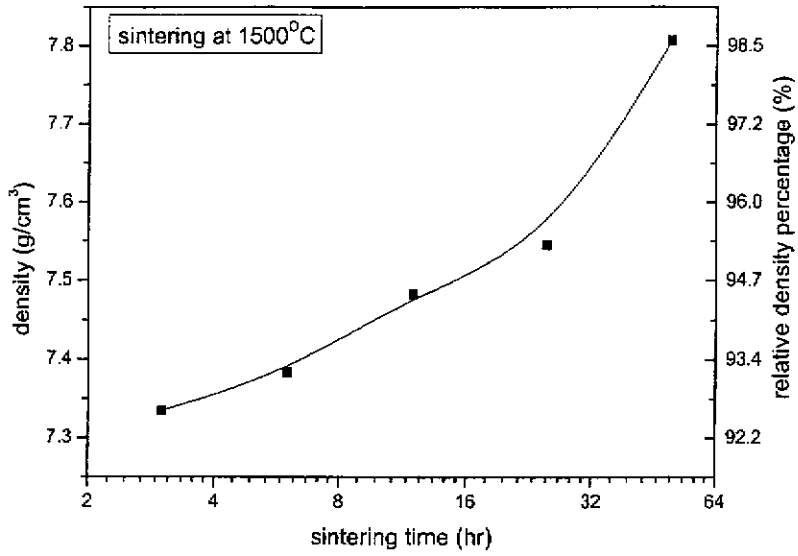


圖 4.2 1500°C 下燒結時間對密度的關係圖。

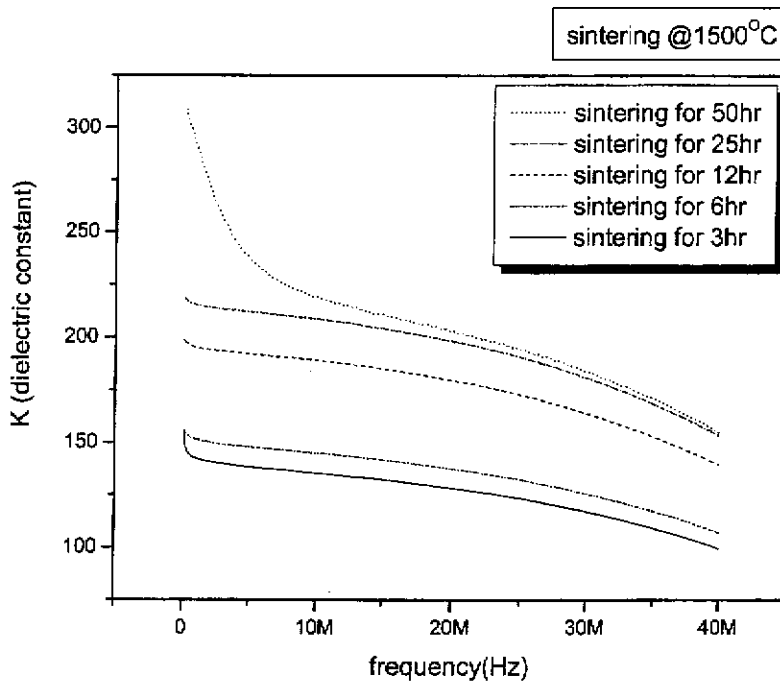


圖 4.3 1500°C 下不同燒結時間，介電常數對頻率的關係圖。

4-1-2 不同燒結溫度之頻率響應

在 2-3 有提到，Jacobson 等人做了更進一步的研究，他們發現 Zn 和 Ta 的排列秩序和燒結溫度有關。較低溫燒結的 BZT 是 cubic perovskite 結構，而 Zn 和 Ta 排列失序[16]。表 4.2 為不同溫度下燒結 12 小時之密度與晶粒大小的關係。我們可以比較 1400°C 燒結 12 小時，與表 4.1 之 1500°C 燒結 3 小時，前者晶粒大小為 1.25 μm ，但密度只有 7.09 g/cm^3 ，後者晶粒大小為 0.82 μm ，密度卻有 7.33 g/cm^3 。這是因為較低溫燒結的 BZT 會偏向 cubic perovskite 結構，而較高溫則會偏向 hexagonal perovskite 結構，而後者的原子堆積密度較前者高，是以雖晶粒較小，但密度卻較高。

表 4.2 不同溫度下燒結 12 小時之密度與晶粒大小。

Temp.(°C)	Average grain size(μm)	Density (g/cm^3)	*TD
1400	1.25	7.09	89.5
1450	1.38	7.34	92.7
1500	1.52	7.48	94.4
1550	1.84	7.55	95.3

圖 4.4 為不同溫度下燒結 12 小時對密度的關係圖。可以發現同樣是燒結 12 小時，但 1400°C 與 1450°C 的密度差卻遠大於 1500°C 與 1550°C 的密度差。這是因為前者恰好在形成 cubic perovskite 與 hexagonal perovskite 結構的分界上，因此有明顯落差，而後者則是晶粒大小的影響主導。

圖 4.5 為不同溫度下燒結 12 小時，介電常數對頻率的關係圖。從前述的討論得知，密度高者晶粒較大，亦即晶界少，晶界結構鬆散，介電常數亦低，因此晶粒大者介電常數較高。再者，密度越高表 porosity 越少，而 porosity 可視為介電常數為 1，因此 porosity 含量越少，則介電係數越高。綜合這兩點，則密度越高者介電係數越高。比較圖 4.4 與圖 4.5，亦可印證此論點。

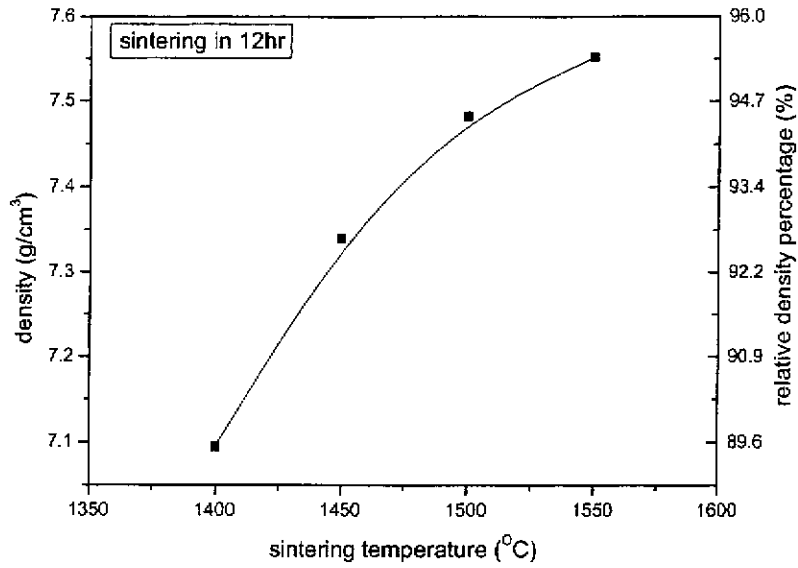


圖 4.4 不同溫度下燒結 12 小時對密度的關係圖。

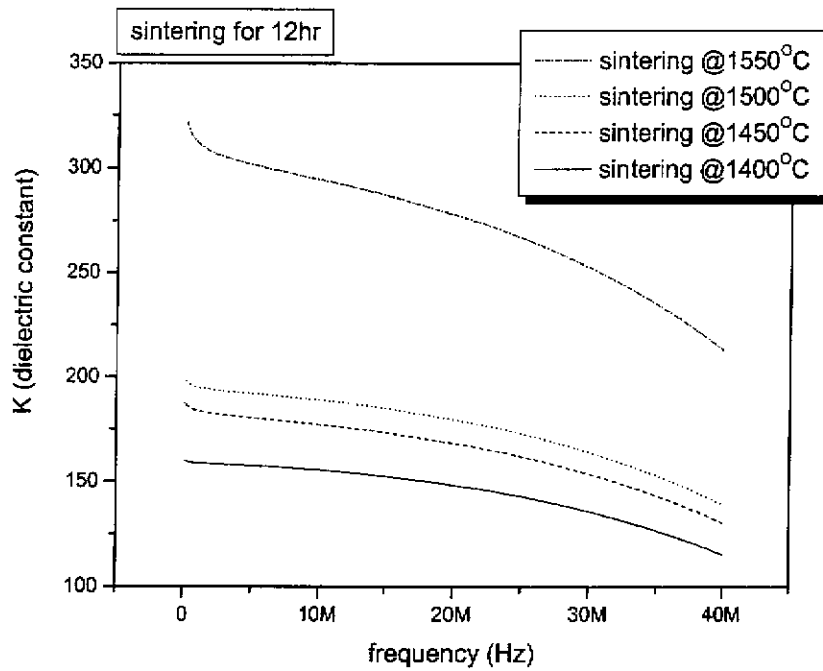


圖 4.5 不同溫度下燒結 12 小時，介電常數對頻率的關係圖。

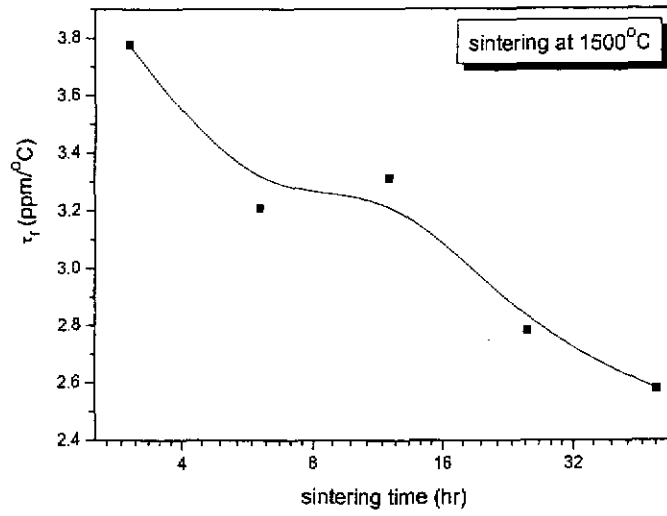
4-2 BZT 之微波性質

4-2-1 頻率溫度係數

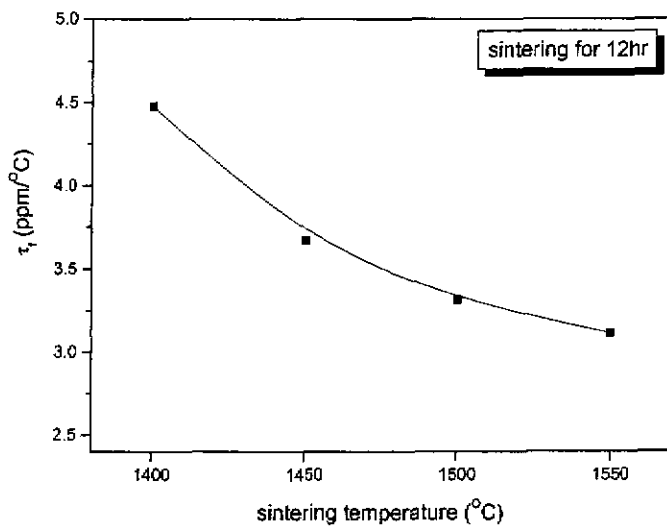
頻率溫度係數(τ_f)的定義為：每增加 1°C ，共振頻率偏移的量與共振頻率之比值，亦即如式(4-1)。

$$\tau_f = \frac{\Delta f}{f_0} \cdot \frac{1}{T - T_0} \quad (4-1)$$

其中 f_0 為溫度為 T_0 時之共振頻率， Δf 為溫度至 T 時共振頻率偏移的量。圖 4.6 為不同燒結條件與頻率溫度係數的關係圖。表 2.3 之資料中，理想 BZT 之頻率溫度係數為 $\pm 2.0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。在圖 4.6(a)中，頻率溫度係數隨燒結時間而降低，這是因為燒結時間拉長，則 BZT 之結構會越趨理想的 hexagonal perovskite 結構，且 Zn 與 Ta 的排列越整齊。在測量時有一小問題，因儀器顯示為數位並非類比，例如若看 $8.5\text{GHz} \sim 9.5\text{GHz}$ ，取樣為 201 點，則點距為 2MHz 。若頻率範圍更小，雖然點距變小，但即使溫度不變，共振頻率也會跳動，而每一次跳動便是相差幾個點距，相對於共振頻率便會造成造差。是以在圖 4.6(a)中，燒結 12 小時部分有一異常突起，可視為量測誤差。圖 4.6(b)則說明了 hexagonal perovskite 結構會較 cubic perovskite 結構有較低的頻率溫度係數。



(a)



(b)

圖 4.6 (a)1500°C 下不同燒結時間，(b)不同溫度燒結 12 小時對頻率溫度係數的關係圖。

4-2-2 不同燒結時間之微波性質

從圖2.8可以看出，在我們使用 Courtney method 的共振頻率(約9.2GHz)，界面間的空間電荷極化、電偶極極化已跟不上頻率，故只剩離子極化與電子極化的影響。由離子極化的古典發散理論得知，介電係數在微波頻段為常數，而介電損耗會正比於頻率。而Q值恰好為介電損耗的倒數，於是Q值與共振頻率的乘積會是定值，為材料本身的特性，與幾何參數無關，亦與頻率無關，因此在不同的材料間要比較微波特性，會用 Qxf 而不是用Q值，而通常稱 Qxf 為頻率因子(frequency factor)。圖4.7為固定溫度1500°C下，由 Courtney method 在高頻下量測，得到不同的燒結時間條件對介電常數所做的圖形。由圖4.7可看出，3-12小時這期間，介電常數隨燒結時間延長而提升，這是因為在這段期間，Hexagonal Perovskite結構逐漸成形；在25小時有突然的下降，因Zn和Ta要重新的整齊排列，這會使晶格扭曲，而使介電常數驟降，而到50小時期間，排列已趨完整，而使介電常數又逐漸提高。

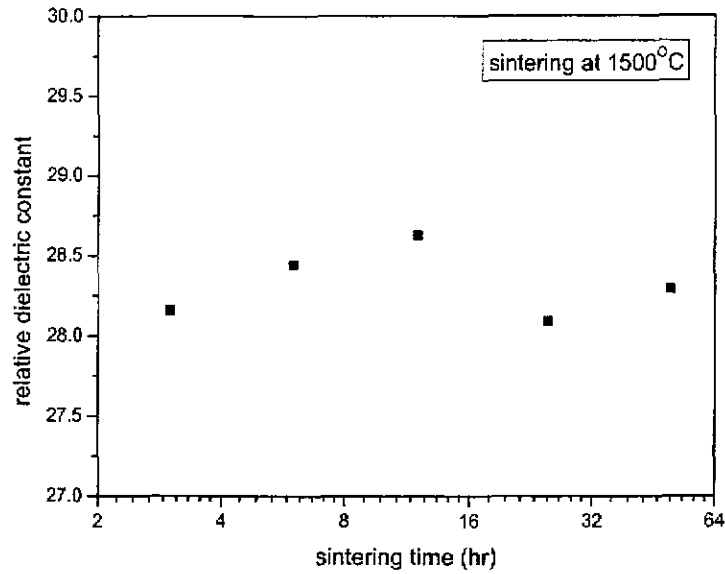


圖 4.7 由 Courtney method 在共振頻率下量測，1500°C 下不同燒結時間對介電常數的關係。

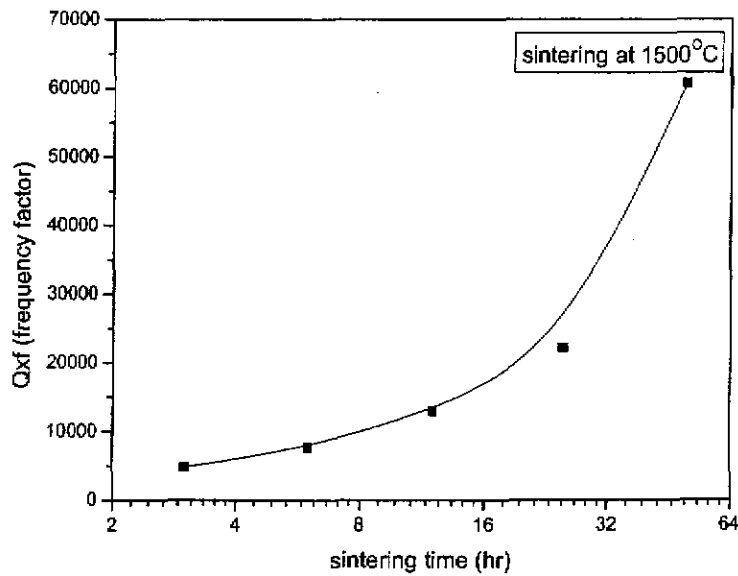


圖4.8 由 Courtney method 在共振頻率下量測，1500°C 下不同燒結時間對 Qxf 的關係。

圖4.8為固定溫度1500°C下，不同的燒結時間條件對頻率因子所做的圖形。由圖4.8可看出，頻率因子隨燒結時間增加而明顯升高。從2-3的討論可以知道，完整排列的結構是由以下的步驟產生的：(1)Perovskite結構形成，但Zn和Ta排列失序；(2)Zn和Ta部份排列整齊；(3)Zn和Ta完整的排列，晶格扭曲。若將之與圖4.7比較，可以發現，3-12小時期間，為Hexagonal Perovskite結構逐漸成形，因此介電質和Q值皆緩慢上升，而25小時以後，結構完成而Zn和Ta會慢慢重新排列，而Q值增加速度高出許多。

由於燒結時間太短，除了所得Q值很低，sample外觀亦與燒結時間12小時以上者略有不同：燒結3、6小時者，顏色呈淺鵝黃色；而12小時以上者，則呈淺棕色。於是令人想到一點：是否因燒結時間不夠，而沒成長出 $\text{Ba}(\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ 的相？為了驗證這樣的想法為對為錯，於是將3、6、12小時的sample之XRD圖做一比較。圖4.9為1500°C的燒結溫度下，3、6、12小時的XRD圖。

由圖4.9可看出，3、6、12小時燒結長成的相，並無太大差異。可見雖然有長成需要的相，但因燒結時間不夠而密度低，而使porosity含量高而Q值低。

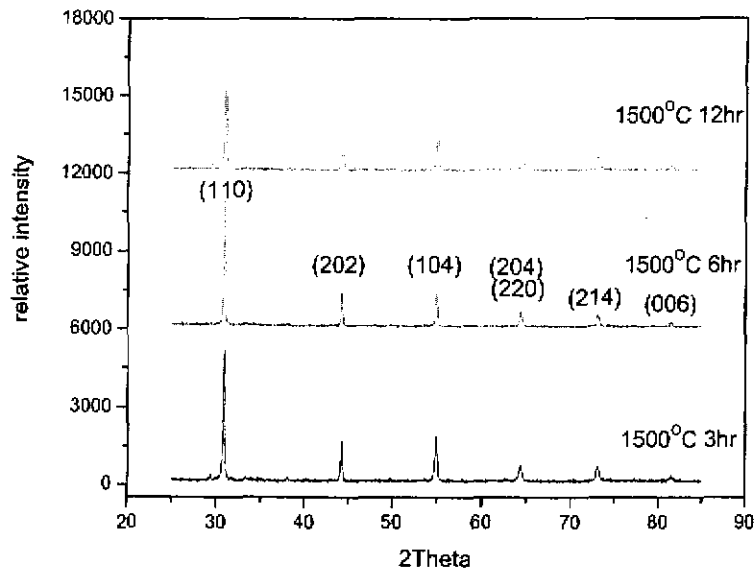


圖4.9 1500°C下燒結3、6、12小時的XRD圖。

表 4.3 由 Courtney method 在共振頻率下量測，1500°C下
不同燒結時間對穿透率與反射率的關係。

Sintering Time (hr)	Transmission coefficient	Reflection coefficient
3	0.851	0.821
6	0.517	0.279
12	0.658	0.257
25	0.758	0.367
50	0.862	0.694

表 4.3 為由 Courtney method 在共振頻率下量測，1500 °C 下不同燒結時間對穿透率與反射率的關係。燒結 12 小時的試片有最低的反射率 0.257，而燒結 50 小時的試片則有最高的穿透率 0.862。

4-2-3 不同燒結溫度之微波性質

在 2-3 有提到，Jacobson 等人發現 Zn 和 Ta 的排列秩序和燒結溫度有關。較低溫燒結的 BZT 是 cubic perovskite 結構，而 Zn 和 Ta 排列失序，較高溫才能燒結出 hexagonal perovskite 結構[16]。圖 4.10 為由 Courtney method 量測，在不同溫度下燒結 12 小時對介電係數的關係圖。因在微波頻段，為離子極化主導，與晶粒大小無關，但與晶體結構有很大關連。因 hexagonal perovskite 之原子堆積密度較 cubic perovskite 結構大，因此在 1400-1500°C 間，介電係數隨溫度提高而增加，但因這兩者之結構密度相差不大，於是介電係數的差異也很少。在 1550°C 時，溫度更高，結構形成更快，而 Zn 及 Ta 開始要排列而使晶格扭曲，但時間又不够長，因此只有細微的降低。

不同的 perovskite 結構對介電係數影響不大，但對 Q

值卻影響甚鉅。圖 4.11 為由 Courtney method 量測，在不同溫度下燒結 12 小時，Qxf 對頻率的關係圖。可以很明顯的看出，在低溫燒結出的 cubic perovskite 結構明顯較高溫燒出的 hexagonal perovskite 結構低許多，但因燒結時間不夠長，無法像燒結 50 小時一樣，讓 Zn 與 Ta 能排列完整，而使 Q 值更加提昇。

圖 4.12(a)、(b)各為 1400°C、1550°C 下燒結 12 小時之 BZT 的 XRD 圖，比較兩圖可發現，除了(b)之 intensity 較(a)高之外，在 $2\theta=29.4^\circ$ 和 43.0° 各有一 peak。

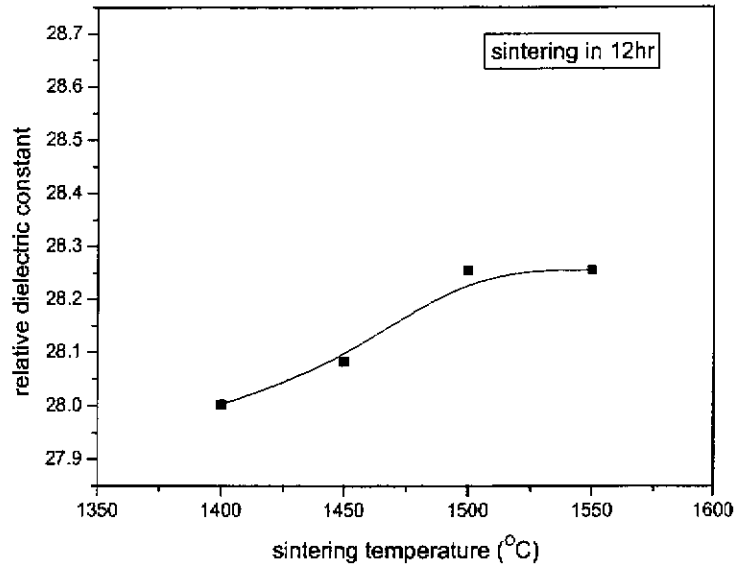


圖 4.10 由 Courtney method 在共振頻率下量測，不同溫度燒結 12 小時對介電常數的關係。

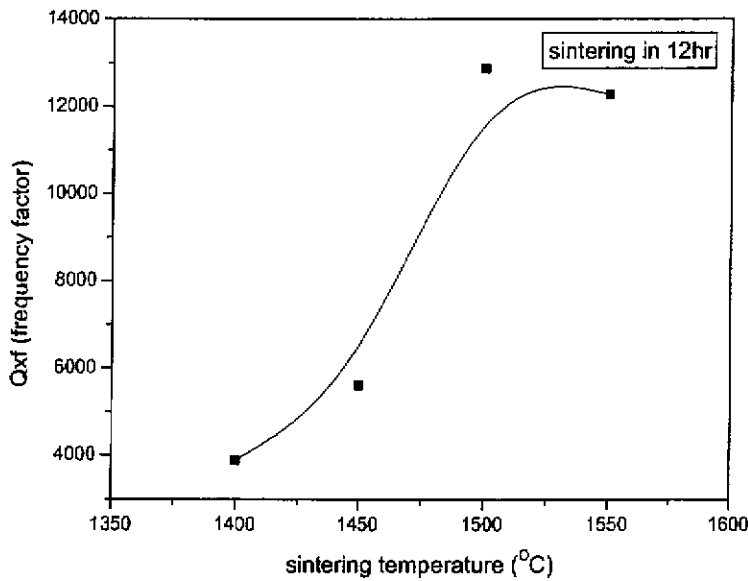
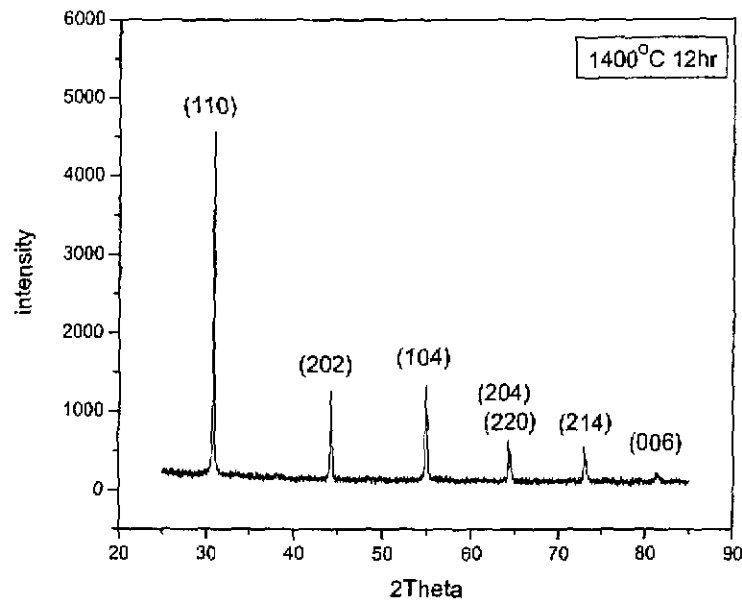
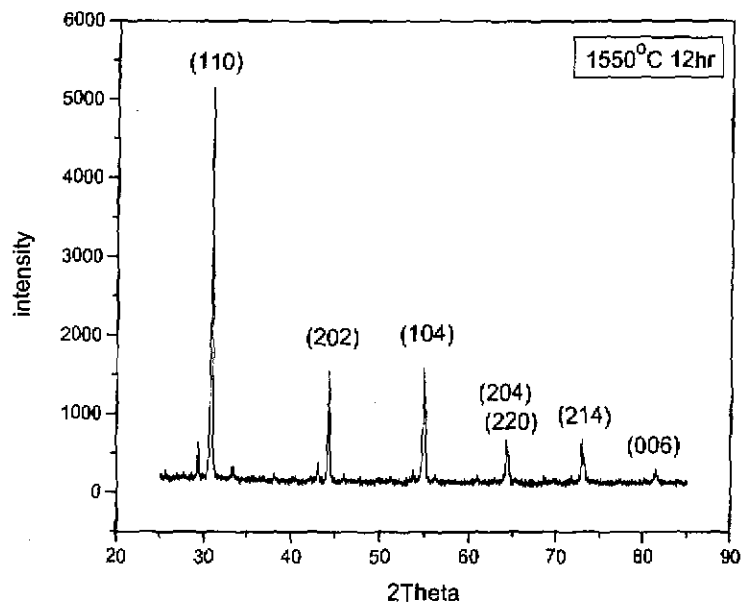


圖 4.11 由 Courtney method 在共振頻率下量測，不同溫度燒結 12 小時對 Qxf 的關係。



(a)



(b)

圖 4.12 (a)1400°C , (b)1550°C 下燒結 12 小時之 XRD 圖。

表 4.4 為由 Courtney method 在共振頻率下量測，不同燒結溫度下燒結 12 小時對穿透率與反射率的關係。1500°C 時有最低反射率 0.257，而 1550°C 時則有最高穿透率 0.685。

表 4.4 由 Courtney method 在共振頻率下量測，不同燒結溫度下燒結 12 小時對穿透率與反射率的關係。

Sintering temperature (°C)	Transmission coefficient	Reflection coefficient
1400	0.503	0.563
1450	0.634	0.485
1500	0.658	0.257
1550	0.685	0.716

4-3 CuO 添加之影響

4-3-1 頻率響應

在 2-1 提到， BiNbO_4 系統摻雜了 CuO 後，降低了燒結溫度，也提高了 Q 值，但摻雜的量並非越多越好，0.5wt.% 的 CuO 為其最佳化。

為了試驗摻雜 CuO 對 BZT 是否有用，於是在 3-1 的試片製備步驟 4，亦即煅燒後添加 1wt.% 的 CuO 到粉末中，之後步驟相同。一開始選定的燒結條件為固定燒結 12 小，以 1400°C 開始，若燒結成功，則逐次減少 50°C 。初步判斷燒結成功與否，在於看燒結後之試片外觀。在純 BZT 的製備中，若燒結溫度小於 1300°C ，試片不會緻密化，亦即尺寸無明顯縮小，且相當鬆散易裂，在約 20cm 的高度掉落，整個試片便會碎裂。而添加了 1wt.% CuO 之後的試片，到 1300°C 都仍能保持緻密化。圖 4.13 即為添加 1wt.% CuO 在不同溫度燒結 12 小時對介電係數的關係，可發現與無添加之 BZT 有相同趨勢，介電係數會隨燒結溫度增加而提升。圖 4.13 和 4.5 各為有無添加 CuO 之介電常數對頻率關係，可看出兩圖在 1-10MHz 較平緩，於是我們可比較兩者在 5MHz 的介電係數，如圖 4.14。

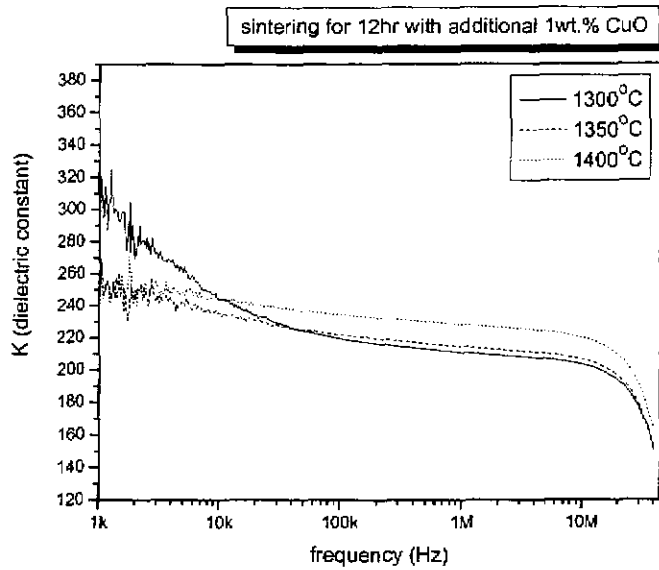


圖 4.13 添加 1wt.%CuO 不同溫度燒結 12 小時對介電係數的關係。

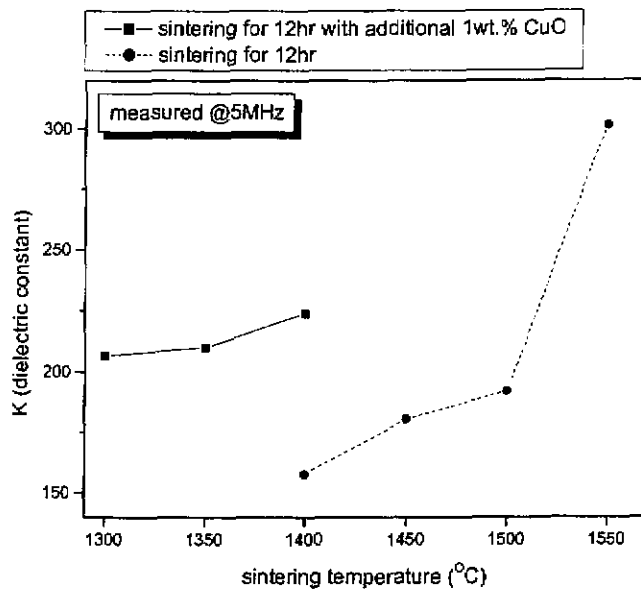


圖 4.14 有無添加 CuO 在 5MHz 的介電係數對燒結溫度的關係。

在圖 4.14 中，若比較添加了 1wt.%CuO 的 1300-1400 °C 及原本的 1400-1500°C，則可以發現，添加後的介電係數較未添加者高出許多，且燒結溫度降低了 100°C。可見 CuO 的添加對於 BZT 也有作用。

圖 4.15 為添加 1wt.% CuO 在 1300°C 下燒結時間對介電係數的關係，和圖 4.3 比較，發現兩者有相同的趨勢，皆是介電係數隨燒結時間延長而增加。在此，我們亦可比較兩者在 5MHz 的介電係數，如圖 4.16。在圖 4.16 中，若我們只比較 3-12 小時的部分，我們可發現添加 1wt.% CuO 者介電係數整體皆比未添加者高，但差距隨燒結時間延長而縮小。特別要注意到一點，就是兩者的燒結溫度相差了 200°C。

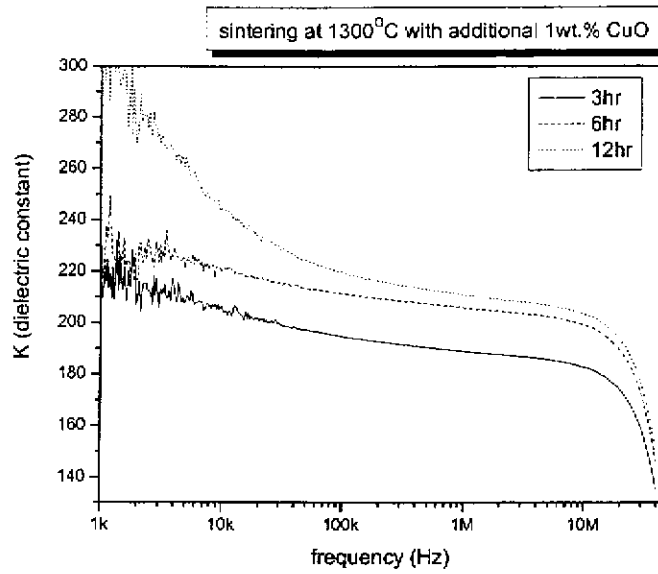


圖 4.15 添加 1wt.%CuO 在 1300°C 下燒結時間對介電係數的關係。

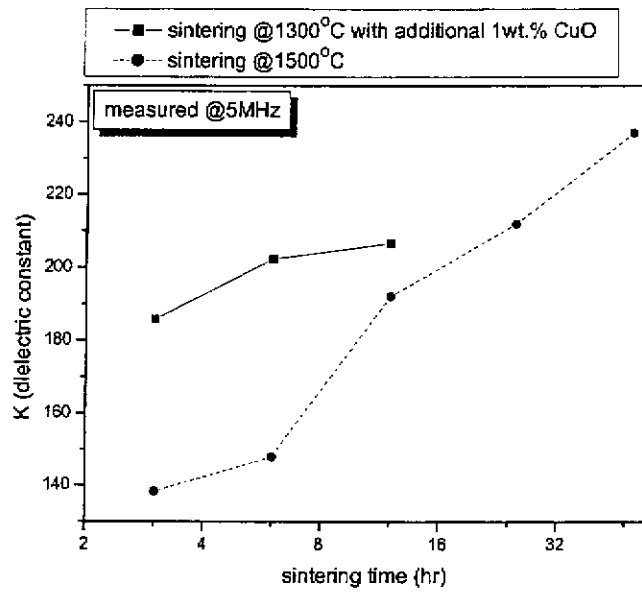


圖 4.16 有無添加 CuO 在 5MHz 的介電係數對燒結時間的關係。

4-3-2 微波性質

由4-3-1的比較可看出，在低頻段時，添加了1wt.% CuO者，即使燒結時間減少200°C，但介電係數仍較未添加者高。但我們的重點在於微波特性，添加CuO是否使特性更好，這才是我們關切的重點。表4.3為添加了1wt% CuO後，在各條件下燒結之sample，使用Courtney method量測到的數據。

表4.5 添加了1wt% CuO後，在各條件下燒結之sample，使用Courtney method量測到的數據。

Sintering temperature(°C)	Sintering time(hr)	Resonant frequency f_0 (GHz)	Dielectric constant at f_0	Quality factor at f_0	$Q \times f_0$ (GHz)
1300	3	9.198	29.58	1597	14689
1300	6	9.195	29.56	3269	30058
1300	12	9.140	29.42	5853	53496
1350	12	9.250	28.95	7868	72779
1400	12	9.200	29.07	9684	89092

在表4.5中，首先我們看到介電係數一欄，發現添加了CuO後，與未添加者的未到29相較，皆高了些許，而介電係數變高，使得電磁波在介電質中傳導時，波長變短(因在介電質中之波長正比於 $\sqrt{\epsilon_r}$)，反應在共振頻率上，即為共振頻率的上升(未添加CuO前為9GHz左右)。

圖4.17為同是燒結12小時，有添加1wt% CuO的BZT和無添加之Qxf比較。從圖4.17可以很明顯看出，添加1wt% CuO的BZT明顯有較好的表現，甚至添加1wt% CuO的BZT在1400°C下燒結12小時，頻率因子更高至89092，比無添加的BZT在1550°C下燒結12小時的12273.5高了數倍。

圖4.18為其與固定燒結溫度1500°C無添加的BZT之比較。從圖4.18可以很明顯看出，添加1wt% CuO的BZT明顯有較好的表現，甚至添加1wt% CuO的BZT在1300°C下燒結3小時，頻率因子便達14689，還比無添加的BZT在1500°C下燒結12小時的12273.5高。而此圖亦透露，添加1wt.% CuO後，即使燒結溫度減少200°C，仍能有較佳的Qxf值。

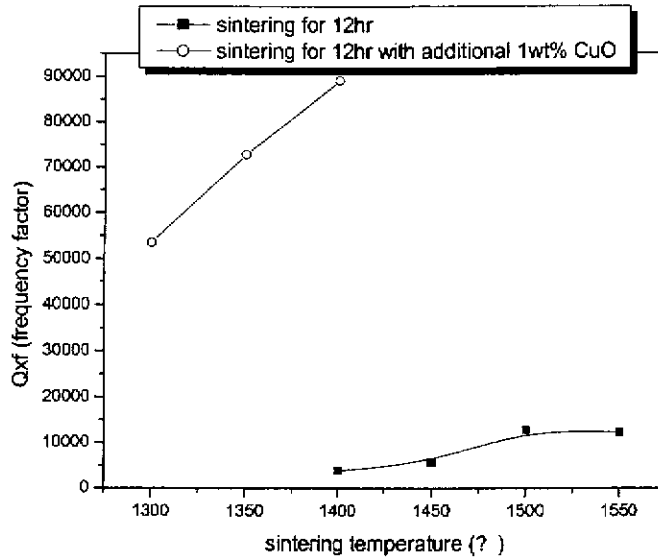


圖4.17 由Courtney method量測，有無添加CuO的Qxf對燒結溫度的關係。

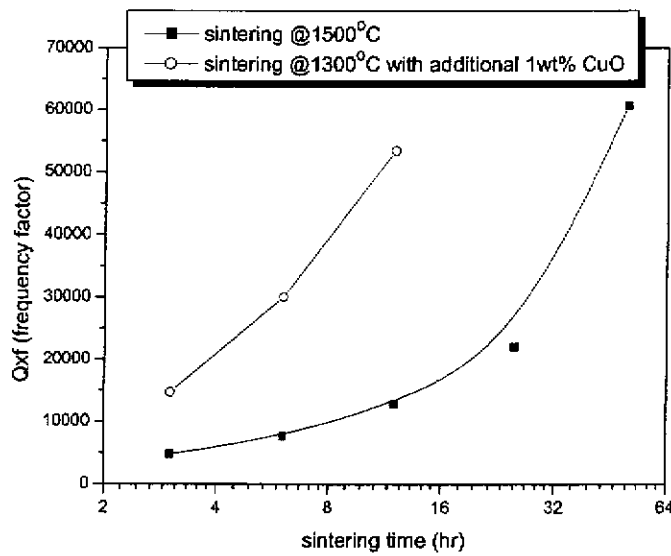


圖4.18 由Courtney method量測，有無添加CuO的Qxf對燒結時間的關係。

表4.6 添加了1wt% CuO後，在各條件下燒結之sample，使用Courtney method量測到的穿透率與反射率。

Sintering temperature(°C)	Sintering time(hr)	Resonant frequency f_0 (GHz)	Transmission coefficient	Reflection coefficient
1300	3	9.198	0.192	0.358
1300	6	9.195	0.205	0.340
1300	12	9.140	0.207	0.288
1350	12	9.250	0.253	0.245
1400	12	9.200	0.226	0.303

表4.6為添加了1wt% CuO後，在各條件下燒結之sample，使用Courtney method量測到的穿透率與反射率。若將表4.5與之前的表4.3和4.4比較，可以發現添加了1wt.% CuO之後，穿透率明顯下降，在1300°C燒結3小時，甚至穿透率只有0.192。而1350°C下燒結12小時，則有較好表現，穿透率為0.253，反射率為0.245。

第五章、結論與建議

本計劃預期完成的工作項目有四項，即

- 一、建立 BZT 之製造技術。
- 二、建立 BZT 之微觀結構、介電性質等之測量、分析技術。
- 三、材料之微波損耗和介電性質之探討。
- 四、相關資料的收集及整理。

其中關於 BZT 之製造技術，目前的結論如下：

- (1) 本計劃中高密度的 BZT 粉末燒製條件為，以每分鐘 5°C 升溫至 1500°C 持溫 50 小時，而後以 $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至室溫，在此燒結條件下可得 98.6% 理論密度的試片。
- (2) 添加 1wt.% CuO 時，可減低燒結溫度及縮短燒結時間，燒結溫度可減至 1300°C ，且在此溫度下可縮短燒結時間至 3 小時。
- (3) 延長燒結時間較提高燒結溫度能得到較好的 Q 值，燒結 50 小時，可得 $Q_{xf} = 60669.6$ 。

關於 BZT 之微觀結構、介電性質等之測量、分析技術，目前的結論如下：

- (1) 當燒結時間越長，則晶粒越大，1500°C燒結 50 小時可至 2.13 μm ；而燒結溫度越高，晶粒亦會越大，1550°C燒結 12 小時可至 1.84 μm 。這是因為熱能使晶粒成長。
- (2) 晶粒大小及 porosity 會影響密度。晶粒越小，則晶界越多，亦即非晶化的地方越多，則密度變小，1500°C燒結 3 小時，晶粒大小為 0.82 μm ，密度為 92.6%理論密度；porosity 越多密度越小，1400°C燒結 12 小時，晶粒大小為 1.25 μm ，而密度只有 89.5%理論密度。Porosity 的影響比晶粒大小更明顯。
- (3) 介電常數與晶界和 porosity 的多寡有關，因此會與密度有正相關，
- (4) 本計劃使用 Courtney method 來測量微波介電特性，包括介電常數、Q 值及頻率溫度係數。

而關於材料之微波損耗和介電性質之探討，目前的結論如下：

- (1) 要得到較好的 Q 值，必須讓 Zn 和 Ta 整齊排列，可由延長燒結時間達成此目標。
- (2) 低溫燒結成 Cubic Perovskite 結構，高溫才能燒結成

Hexagonal Perovskite 結構。

- (3) 晶體結構與微波特性有關，hexagonal perovskite 比 cubic perovskite 有較低的頻率溫度係數、較高介電常數及較低介電損耗。
- (4) 添加 1wt.% CuO 可大幅降低燒結溫度及縮短燒結時間，且能提升 Q 值。若以同樣的燒結時間，添加 1wt.% CuO 者降低了 200°C 的燒結溫度，仍能比未添加者有較高的 Q 值。
- (5) 在無添加物之 BZT，在 1500°C 下燒結 12 小時的試片有最低的反射率 0.257，而燒結 50 小時的試片則有最高的穿透率 0.862。
- (6) 添加添加了 1wt.% CuO 之後，穿透率明顯下降，在 1300°C 燒結 3 小時，甚至穿透率只有 0.192。而 1350°C 下燒結 12 小時，則有較好表現，穿透率為 0.253，反射率為 0.245。

而關於相關資料的收集及整理，目前的結論如下：

- (1) Bi-based 材料燒結溫度較低，例如 BiNbO₄ 的燒結溫度只有 860°C ~ 1010°C，若再添加 0.5wt.% CuO，在 900°C 燒結能得到最佳表現，但 Q_{xf} 只有 13000，與

其他材料相比仍略遜一籌。

- (2) Perovskite 結構的材料有佳表現，包括高介電常數、高 Q 值及高穩定度(頻率溫度係數趨近 0)。而其表現和晶體結構有相當大關連，包括晶體偏斜角度、原子排列秩序及晶格扭曲等。
- (3) BZT 因其良好微波特性而有許多人研究，研究中發現其 Q 值和 Zn 及 Ta 的原子排列秩序有關，而從排列失序發展至排列整齊，這過程會使晶格扭曲，而扭曲的程度可從 XRD 觀察之。
- (4) 添加 10wt.% ZnO-B₂O₃ 及 0.25wt.% CuO 的 (Mg,Ca)TiO₃ 試片，燒結溫度降至降至 1050°C。它有以下的微波介電特性：在 8.88GHz 時，介電常數 20.02，Qxf=47611.6。因其燒結溫度較銅的熔點 1083°C 低，使得在 MLCC 的應用中可用(Mg,Ca)TiO₃ 與銅共燒。

第六章、參考資料

- [1] S.I. Hirno, Takashi, Hayashi, A. Hattori, J. Am. Ceram. Soc.
73 (1990) p.1320.
- [2] H.C. Ling, M.F. Yan, W.W. Rhodesm, J. Am. Ceram. Soc.
73 (1990) p.1106.
- [3] T. Takada, S.F. Wang, Syoshikawa, S.T. Jang, R.E.
Newnham, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1990) p.1106.
- [4] J.H. Choy, Y.S. Han, J.H. Sohn, M. Itoh, J. Am. Ceram. Soc.
78 (1995) p.1169.
- [5] C.L. Huang, M.H. Weng, C.C. Yu, Ceram. Int. 27 (2001)
pp.343-350.
- [6] M. Onada, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama, S. Nomura,
Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) p.1707.
- [7] A.J. Bosman, E.E. Havinga, Phys. Rev. 129 (1963) p.1593.
- [8] J. Venkatesh, V.R.K. Murthy, Mat. Chem. And Phys. 58
(1999) pp.276-279.
- [9] A. M. Glazer, Acta Crystallogr. B28 (1972) p.3384.
- [10] A. M. Glazer, Acta Crystallogr. A31 (1975) p.756.

- [11] E.L. colla, I.M. Reaney, N. Setter, J. Appl. Phys. 74 (1993) p.3414.
- [12] I. M. Reaney, E.L. Colla, N. Setter, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) p.3984.
- [13] S. Masaaki, N. Toru, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) p.4360.
- [14] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda and H. Ouchi, J. Am. Ceram. Soc. 66 [6] (1983) pp.421-423.
- [15] F. Galasso and J. Pyle. "Ordering in Compounds of the $A(B'_{0.33}Ta_{0.67})O_3$ Type." Inorg. Chem., 2 [3] pp.482-484 (1963)
- [16] A.J. Jacobson, B.M. Collins, and B.E.F. Fender, "A Powder Neutron and Perovskite Phases in the System Barium-Tantalum-Zinc-Oxygen and the Preparation of $Ba_2TaCdO_{5.5}$ and $Ba_2CeInO_{5.5}$." Acta Crystallogr., Sect. B. 32 [4] pp.1083-1087 (1976).
- [17] 蔡文忠, "The Effect of Glass additions on the Microwave Dielectric Properties of $(Mg,Ca)TiO_3$ Ceramic." 2000 年國立交通大學電子研究所碩士班碩士論文, 136-137 頁.

[18] S.B. Desu and H.M. O'bryan, J. Am. Ceram. Soc.,
68[10]546-51(1985)

[19] 吳朗，"電子陶瓷介電"，全欣資訊圖書股份有限公司
出版，1994年初版，156-160頁。