

文章编号: 1000-324X(2008)04-0691-04

溶胶 - 凝胶制备 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ 陶瓷及其微波介电性能

王焕平¹, 徐时清¹, 张启龙², 杨 辉²

(1. 中国计量学院 材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学 材料与化学工程学院, 杭州 310027)

摘 要: 以硝酸钙、硝酸镁、正硅酸乙酯为先驱体, 利用溶胶 - 凝胶法合成了 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ 陶瓷粉体, 研究了不同物相和粒径粉体的烧结特性以及陶瓷的微波介电性能. 结果表明: 干凝胶的煅烧温度低于 800°C 时, 所得粉体主要为无定型态, 煅烧温度超过 900°C 后, 晶相大量形成; 当以无定型粉体或 900°C 煅烧获得的细小粒径粉体为原料时, 均难以获得致密结构的陶瓷; 形成完整的粉体原料晶相以及粒径的增大, 有利于陶瓷体的致密烧结和微波介电性能的提高. 粒径分别为 $50\sim 100\text{nm}$ 以及 $90\sim 300\text{nm}$ 的陶瓷粉体, 在 1320°C 烧结后均获得良好的微波介电性能, 介电常数 ε_r 分别为 6.62、6.71, 品质因数 $Q \times f$ 值分别为 36962、41842GHz, 谐振频率温度系数 τ_f 分别为 $-48.32 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $-49.63 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

关 键 词: 溶胶 - 凝胶; $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$; 晶粒大小; 微波介电性能

中图分类号: TQ174, TM28 **文献标识码:** A

Synthesis and Microwave Dielectric Properties of $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ Ceramic by Sol-Gel Process

WANG Huan-Ping¹, XU Shi-Qing¹, ZHANG Qi-Long², YANG Hui²

(1. College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China; 2. College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Using $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ as precursors, $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ powders were prepared by sol-gel method. The crystalline phase, microstructure, sintering characteristic and microwave dielectric properties of $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ powders calcined at different temperatures were studied. The results show that the powders calcined at 800°C are almost amorphous and a large amount of crystalline phases are occurred when the calcination temperature increases to 900°C . The dielectric ceramics made from amorphous powders or fine powders (calcined at 900°C) can't achieve compact structure, and the sintering characteristic and microwave dielectric properties can be enhanced by increasing the size of grains. Using $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ powders with grain sizes of $50\sim 100\text{nm}$ and $90\sim 300\text{nm}$ as raw materials, the ceramics sintered at 1320°C possess good microwave dielectric properties: $\varepsilon_r=6.62$, $Q \times f=36962\text{GHz}$, $\tau_f = -48.32 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ and $\varepsilon_r=6.71$, $Q \times f=41842\text{GHz}$, $\tau_f = -49.63 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, respectively.

Key words: sol-gel; $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$; grain size; microwave dielectric properties

1 引言

微波介质陶瓷是指应用于微波频段电路中作为介质材料并完成一种或多种功能的陶瓷, 是现代通讯中广泛使用的谐振器、滤波器、电容器、介质导波回路等微波元器件的关键材料; 随着移动通信、

无线局域网、卫星定位系统等的迅速发展, 微波介质陶瓷得到了日益广泛的应用. 由于在较高的频率下使用, 容易导致元器件发热并损坏, 因而提高微波介质陶瓷的品质因数、减少介质损耗, 对延长器件使用寿命与提高器件质量均具有重要意义.

为提高微波介质陶瓷的品质因数, 除了选择低

收稿日期: 2007-09-03, 收到修改稿日期: 2007-10-23

基金项目: 浙江省重大科技攻关计划 (2006C1119)

作者简介: 王焕平 (1976-), 男, 博士. E-mail: wanghuanping@cjlue.edu.cn

损耗的介质陶瓷材料体系外,采用湿化学合成法,提高原材料纯度、细化粉体粒径,均能在一定程度上提高介质陶瓷的品质因数。例如, Xu 等^[1]采用改进的 Pechini 法合成了粒径在 100nm 左右的 BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 粉体,与常规固相反应法相比,烧结后陶瓷的微波介电性能有所提高;张启龙等^[2]采用溶胶-凝胶法合成了粒径在 60~70nm 的单相 CaTiO₃ 粉体,在烧结后与常规固相反应法相比,品质因数 $Q \times f$ 值提高了 20%;Cho 等^[3]用 Pechini 法合成了 Ba[(Ni_{0.6}Zn_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}]₂O₃ 固溶体,采用此粉体所烧结的陶瓷与固相法相比,品质因数有较大的提高。此外, (Zr, Sn)TiO₄^[4-6]、Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃^[7,8]、BaTi₄O₉^[9]、Ba₂Ti₉O₂₀^[10,11] 等材料体系的湿化学法合成以及微波介电性能都进行了研究,但从上述文献中了解到,并不是所有的湿化学法合成陶瓷后都能提高其品质因数,例如: Hirano 等^[6]合成的粒径在 300nm 的 (Zr, Sn)TiO₄ 粉体,在 1600°C 烧结后几乎可达理论密度,但介电性能与常规合成的陶瓷性能相当;Katayama 等^[7,8]采用溶胶-凝胶法合成了一次粒径 10~20nm、二次粒径 50~100nm 的 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 陶瓷粉体,在 1400°C 烧结后达到理论密度的 94%~98%,但微波介电性能很差。陶瓷性能与原始粉体的粒径大小及物相组成息息相关,但上述研究并未将不同粒径或物相的粉体制备成陶瓷后进行对比,亦未提出改善湿化学法制备微波介质陶瓷品质因数的方法。

硅灰石 (CaSiO₃) 是一种具有良好介电性能的陶瓷材料^[12]。然而,硅灰石的烧结温度非常窄,而且在烧结后难以致密^[13]。实验通过利用 Mg²⁺ 对 CaSiO₃ 中 Ca²⁺ 的取代,发现 (Ca_{0.7}Mg_{0.3})SiO₃ 陶瓷具有良好的微波介电性能^[14,15];随后又详细探讨了 Mg/CaSiO₃ 溶胶体系的凝胶化机理,并建立了相应的晶相形成与晶粒长大模型^[16]。本工作在前期工作基础上,采用溶胶-凝胶法合成了 (Ca_{0.7}Mg_{0.3})SiO₃ 陶瓷材料,通过研究不同煅烧温度下陶瓷粉体的烧结特性与介电性能,探讨了在湿化学法制备陶瓷材料过程中,粉体物相与粒径分布对陶瓷烧结特性及微波介电性能的影响规律,为优化微波介质陶瓷的品质因数提供方法指导。

2 实验部分

将 0.7mol 硝酸钙与 0.3mol 硝酸镁溶于 500mL 无水乙醇中,将 1mol 正硅酸乙酯溶于 200mL 无水乙醇中。将上述溶液混合后加入 50mL 乙酸搅拌均匀,然后缓慢滴入 6g 浓度为 65%~68% 的浓 HNO₃ 将混合溶液的 pH 值调至 2~3,向混合溶液中加入 20g 油酸作为分散剂、加入 4mol 去离子水促进正

硅酸乙酯的水解。将上述混合溶液搅拌均匀后置于 60°C 的水浴中静置成胶。将凝胶置于 90°C 的烘箱中烘 24h,得到干凝胶;干凝胶在 700~1200°C 下煅烧得到陶瓷粉体。将上述煅烧得到的粉体球磨烘干后加入质量分数为 5% 的 PVA 水溶液造粒,在 135MPa 下压成 $\phi 18\text{mm} \times 9\text{mm}$ 的圆块。以 3°C·min⁻¹ 的升温速率将圆块在 1260~1320°C 保温 2h 对陶瓷进行烧结(样品在 1340°C 烧结开始出现局部熔融)。

利用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/Max-RA) 对不同温度下煅烧得到的 (Ca_{0.7}Mg_{0.3})SiO₃ 粉体进行物相分析。采用排水法测定烧结试样的体积密度。用扫描电镜 (SEM, FEI SIRION-100) 观察不同温度下煅烧粉体及陶瓷烧结体的微观形貌。采用 Agilent 8719ET (50MHz-13.5GHz) 网络分析仪,根据 Hakki-Coleman 方法测定陶瓷的介电常数 ϵ_r 及品质因数 $Q \times f$ 值;谐振频率温度系数 τ_f 在 25~80°C 下测定,由下列公式来计算: $\tau_f = (f_{80} - f_{25}) / (f_{25} \times 55)$, 其中 f_{80} 和 f_{25} 分别为 80 和 25°C 下的谐振中心频率。

3 结果和讨论

3.1 粉体的物相与形貌表征

图 1 示出了 (Ca_{0.7}Mg_{0.3})SiO₃ 干凝胶在不同温度煅烧后获得粉体的 XRD 图谱。从图中可以观察到, 700 与 800°C 煅烧后形成的衍射峰较小,基本为非晶态物质;干凝胶经 900°C 煅烧后,生成了大量 Ca₃Mg(SiO₄)₂ 相,同时存在较多 CaMgSi₂O₆ 相;此后,随着煅烧温度的升高, CaMgSi₂O₆ 与 Ca₂MgSi₂O₇ 相逐渐增多、而 Ca₃Mg(SiO₄)₂ 相减少,出现了由 Ca₃Mg(SiO₄)₂ 相向 CaMgSi₂O₆、Ca₂MgSi₂O₇ 相的转变。

图 2 示出了 (Ca_{0.7}Mg_{0.3})SiO₃ 干凝胶在不同温度下煅烧后粉体的扫描电镜照片。从图 (a) 中观察到,干凝胶经过 700°C 煅烧,得到大量粒径在 80~100nm 的颗粒,部分颗粒相连形成长度 200~300nm 的棒状,同时还伴随有少量 20~30nm 的球形颗粒生成。干凝胶在 800°C 煅烧后颗粒直径进一步缩小,平均粒径在 40~60nm 左右, XRD 分析表明基本为无定型态。图 (c) 示出了干凝胶在 1000°C 煅烧后的粉体形貌,此温度下形成大量直径为 50~100nm 的球形颗粒,结合 XRD 分析表明该类粒子主要是 CaMgSi₂O₆ 和 Ca₂MgSi₂O₇ 相,同时从 SEM 图像上可以观察到团聚现象明显,不少粒子团聚成 150~200nm 的球状。当煅烧温度升高到 1200°C 时,从图 (d) 中观察到,粒子的最小直径达到 90nm 左右,部分长大到 200~300nm,并呈方形的烧结状。

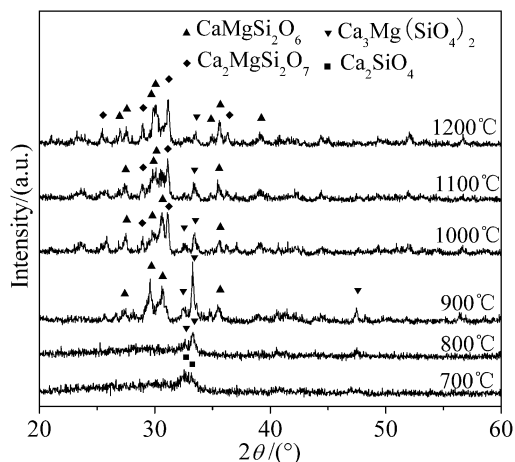


图 1 不同温度煅烧后获得粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ powders calcined at different temperatures

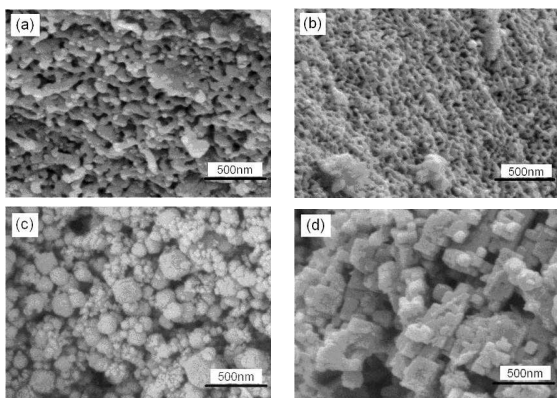


图 2 不同温度煅烧后获得粉体的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ powders calcined at different temperatures

(a) 700°C; (b) 800°C; (c) 1000°C; (d) 1200°C

结合前期研究^[16]可知, 当干凝胶的煅烧温度从 700°C 上升到 1200°C 时, 粉体粒径经历了先变小后增大的过程, 其粒径的极小值出现在 800°C 左右; 煅烧温度低于 800°C 时, 粉体大多处于无定型态, 随着温度的升高, 凝胶网络逐渐断裂, 粒子直径随之减小; 煅烧温度超过 900°C 后, 晶相大量形成, 晶粒随着煅烧温度的升高逐渐长大。

3.2 陶瓷的烧结性能及微观结构

图 3 示出了不同粉体煅烧温度下获得陶瓷体积密度随烧结温度的变化曲线。从图中可观察到, 干凝胶在 700~900°C 煅烧后得到的粉体烧结性能很差, 当煅烧温度超过 1000°C 后, 所得粉体均有良好的烧结性能。干凝胶在 700、800°C 煅烧后, 凝胶网络断裂得到的粉体颗粒主要为无定型态, 在烧结过程中发生向晶态的转变而致使体积产生收缩, 导致陶瓷晶粒间留下大量气孔。干凝胶在 900°C 煅烧后, 虽然有大量晶相形成, 但粉体粒径细小, 细小粒径的粉体在压制成型后, 因高的比表面积导致粉体

颗粒间接触界面增多, 难以得到较高的素坯密度, 从而致使烧结体在常规烧结后残存大量气孔, 影响陶瓷体致密性。干凝胶在 1000~1200°C 煅烧后, 所得粉体晶相形成完整, 而且粒径有一定程度长大, 故在烧结后能得到相对致密的陶瓷结构。

图 4 示出了不同温度煅烧的样品经 1320°C 烧结后的扫描电镜照片。扫描电镜的观察结果与体积密度的变化规律基本一致, 粉体煅烧温度为 700、900°C 的陶瓷疏松多孔, 气孔直径较大; 而粉体煅烧温度为 1000、1200°C 的陶瓷相对致密, 气孔少且孔径小。从上述分析可知, 当采用常规的陶瓷成型与烧结方法时, 以无定型的粉体或粒径太细的粉体为原料均难以获得致密结构的陶瓷, 细小粒径的纳米粉体并未因高的比表面能而促进陶瓷体的致密烧结; 粉体原料的晶相形成完整以及粒径的增大, 有利于陶瓷体的致密烧结。

3.3 陶瓷的微波介电性能

图 5 与图 6 分别示出了不同温度煅烧的 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ 粉体压成圆块, 在不同温度烧结

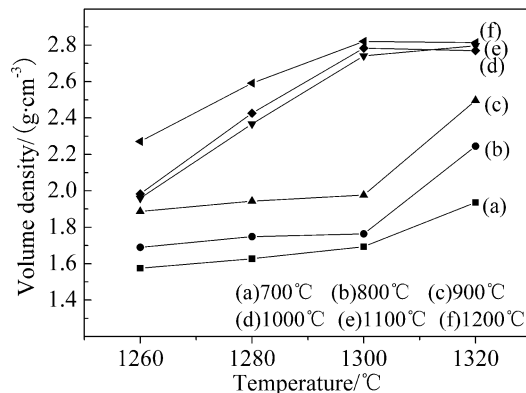


图 3 不同温度煅烧的 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ 样品经不同温度烧结后的体积密度

Fig. 3 Bulk densities of $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ ceramics as a function of sintering temperature

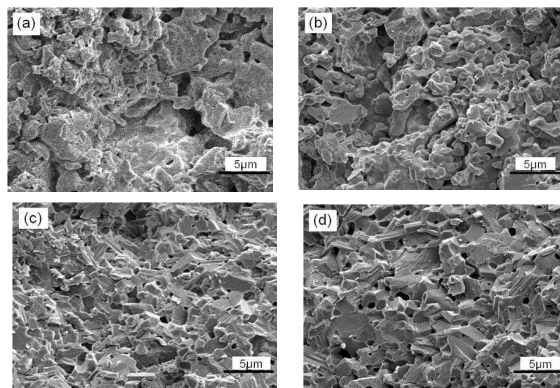


图 4 不同温度煅烧的样品经 1320°C 烧结的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of ceramics sintered at 1320°C made from powders calcined at different temperatures
(a) 700°C; (b) 900°C; (c) 1000°C; (d) 1200°C

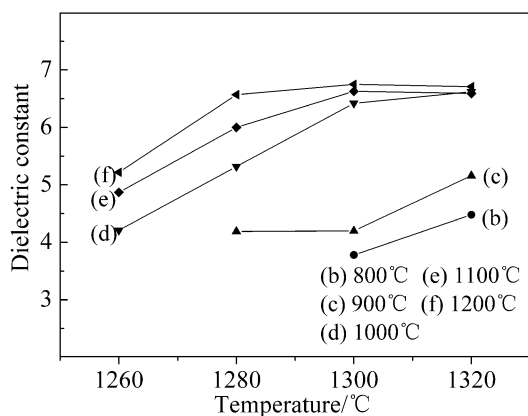


图 5 不同温度煅烧的 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ 样品经不同温度烧结后的介电常数

Fig. 5 Dielectric constant of $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ ceramics as a function of sintering temperature

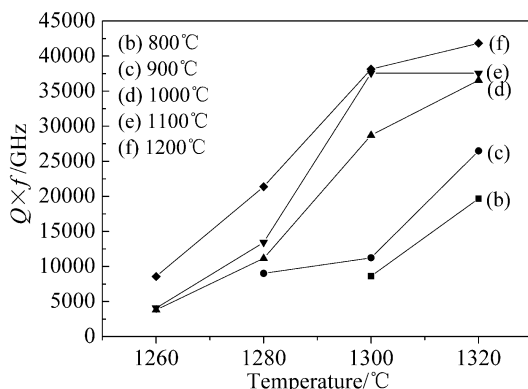


图 6 不同温度煅烧的 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ 样品经不同温度烧结后的 $Q \times f$ 值

Fig. 6 $Q \times f$ values of $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ ceramics as a function of sintering temperature

后的介电常数 ϵ_r 与品质因数 $Q \times f$ 值。陶瓷的微波介电性能与体积密度的变化规律基本一致, 随着陶瓷体积密度的增大, 介电常数与 $Q \times f$ 值均呈现上升的趋势。煅烧温度在 900°C 以下的粉体, 烧结后陶瓷的微波介电性能都很差; 煅烧温度超过 1000°C 的粉体, 烧结后均获得良好的微波介电性能。由此可见, 粉体原料的晶相形成完整以及粒径的长大, 有利于提高烧结后陶瓷体的微波介电性能。 1000°C 煅烧获得的 $50\sim 100\text{nm}$ 的粉体, 压成圆块后在 1320°C 烧结, ϵ_r 为 6.62, $Q \times f$ 值为 36962GHz; 1200°C 煅烧获得的 $90\sim 300\text{nm}$ 的粉体, 压成圆块后在 1320°C 烧结, ϵ_r 为 6.71, $Q \times f$ 值达到 41842GHz。测试其谐振频率温度系数, 可得 τ_f 分别为 -48.32×10^{-6} 、 $-49.63 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

4 结论

采用溶胶 - 凝胶法合成了 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ 陶

瓷粉体, 干凝胶的煅烧温度低于 800°C 时, 所得粉体主要为无定型态, 煅烧温度为 900°C 时, 晶相开始大量形成, 超过 900°C 以后, 粉体粒径随着煅烧温度的升高逐渐长大。

在 $(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{SiO}_3$ 陶瓷制备过程中, 当以无定型粉体为原料时, 因烧结过程中的晶相形成致使体积产生收缩, 恶化陶瓷的烧结性能与微波介电性能; 当以 900°C 煅烧得到的细小粒径粉体为原料时, 细小粒径的粉体导致颗粒间接触界面增多, 致使烧结体在常规烧结后残存大量气孔, 影响陶瓷体致密性; 粉体晶相形成的完整及粒径的增大, 有利于陶瓷体的致密烧结和微波介电性能的提高。粉体粒径分别为 $50\sim 100\text{nm}$ 与 $90\sim 300\text{nm}$ 的陶瓷粉体在 1320°C 烧结后均获得了良好的微波介电性能: $\epsilon_r=6.62$, $Q \times f=36962\text{GHz}$, $\tau_f = -48.32 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$; $\epsilon_r=6.71$, $Q \times f=41842\text{GHz}$, $\tau_f = -49.63 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

参考文献

- [1] Xu Y B. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83** (11): 2893-2897.
- [2] 张启龙, 王焕平, 杨 辉 (ZHANG Qi-Long, et al). 无机化学学报 (Chin. J. Inorg. Chem.), 2006, **22** (9): 1657-1662.
- [3] Cho S Y, Youn H J, Hong K S, et al. *Journal of Materials Research*, 1997, **12** (6): 1558-1562.
- [4] Ho Y S, Weng M H, Dai B T, et al. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, **44** (8): 6152-6156.
- [5] Xiong Z X, Huang J R, Fang C, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**(14): 2515-2519.
- [6] Hirano S, Hayashi T, Hattori A. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74** (6): 1320-1324.
- [7] Katayama S, Sekine M. *Journal of Materials Chemistry*, 1992, **2** (8): 889-894.
- [8] Katayama S, Yoshinaga I, Yamada N, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79** (8): 2059-2063.
- [9] Cernea M, Chirtop E, Neacsu D, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85** (2): 499-504.
- [10] Huang J R, Xiong Z X, Fang C, et al. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **99** (1-3): 226-229.
- [11] Chu L W, Hsiue G H, Lin I N. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26** (10-11): 2081-2085.
- [12] 蔡 伟, 江 涛, 谭小球, 等. 电子元件与材料, 2002, **21** (2): 16-18.
- [13] Sreekanth C R P, Nagabhushana B M, Chandrappa G T, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, **95** (1): 169-175.
- [14] Sun H P, Zhang Q L, Yang H, et al. *Materials Science and Engineering B*, 2007, **138** (1): 46-50.
- [15] 王焕平, 张启龙, 杨 辉, 等. 物理化学学报, 2007, **23** (4): 609-613.
- [16] 王焕平, 张启龙, 杨 辉. 化工学报, 2007, **58** (10): 2652-2657.