

文章编号: 1000-324X(2008)06-1293-05

$\text{Ca}_{0.3}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.7}\text{TiO}_3$ 微波介质陶瓷的低温烧结研究

李月明¹, 宋婷婷¹, 尤 源², 胡元云², 刘维良¹, 唐春宝¹

(1. 景德镇陶瓷学院, 景德镇 333001; 2. 浙江正原电气股份有限公司, 嘉兴 314003)

摘 要: 采用传统陶瓷制备工艺, 制备了掺杂 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (NCB) 氧化物的 $\text{Ca}_{0.3}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.7}\text{TiO}_3$ (CLST) 陶瓷, 研究了 NCB 掺杂量与晶相组成、显微结构、烧结性能及微波介电性能的关系。研究表明: 复合氧化物 NCB 掺杂量在 1wt%~15wt% 范围内没有杂相生成, 晶相仍呈斜方钙钛矿结构。随着 NCB 添加量的增加, 陶瓷致密化温度和饱和体积密度降低, 介电常数 ε_r 、无载品质因数与谐振频率乘积 Qf 值也呈下降趋势, 频率温度系数 τ_f 向正方向增大。NCB 氧化物掺杂能有效地将 CLST 陶瓷的烧结温度由 1300°C 降低至 900°C。添加 12.5wt% NCB 的 CLST 陶瓷在低温 900°C 烧结 5h 仍具有良好的微波介电性能: $\varepsilon_r=73.7$, $Qf=1583\text{GHz}$, $\tau_f=140.1\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 满足高介多层微波器件的设计要求。

关 键 词: $\text{Ca}_{0.3}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.7}\text{TiO}_3$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$; 低温烧结; 微波介质陶瓷

中图分类号: TM227 **文献标识码:** A

Research on Low-temperature Sintering of $\text{Ca}_{0.3}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.7}\text{TiO}_3$ Microwave Dielectric Ceramics

LI Yue-Ming¹, SONG Ting-Ting¹, YOU Yuan², HU Yuan-Yun², LIU Wei-Liang¹, TANG Chun-Bao¹

(1. Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China; 2. Zhejiang Zhenyuan Electric Co. Ltd., Jiaxing 314003, China)

Abstract: The NCB($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$)-doped $\text{Ca}_{0.3}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.7}\text{TiO}_3$ (CLST) ceramics were fabricated *via* the traditional ceramic process. The relation between NCB dopant contents and the crystal structure, microstructure, sintering behavior, and dielectric properties of CLST ceramics were investigated systematically. The results indicate that the second phases are not found when NCB dopant contents are in the range from 1wt% to 15wt% and the major phase of CLST ceramics is still orthorhombic perovskite. With the increase of NCB content, the densification temperature and bulk density of CLST ceramics decrease, the dielectric constant ε_r and the product of quality factor and resonance frequency Qf value also decrease, and the temperature coefficient of resonant frequency τ_f increases to positive. NCB can effectively decrease the sintering temperature of CLST from 1300 °C to 900°C. The sample of CLST with 12.5wt% NCB sintered at 900°C for 5h still has excellent dielectric properties: $\varepsilon_r=73.7$, $Qf=1583\text{GHz}$, $\tau_f=140.1\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, which satisfies the design demand of high dielectric constant and multilayer microwave components.

Key words: $\text{Ca}_{0.3}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.7}\text{TiO}_3$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$; low-temperature sintering; microwave dielectric ceramic

1 引言

近年来随着通讯技术的迅猛发展, 移动通信设

备和便携式终端正趋向小型化、轻量化、集成化、高可靠性和低成本方向发展, 这对以微波介质陶瓷

收稿日期: 2008-02-27, 收到修改稿日期: 2008-04-25

基金项目: 江西省教育厅科研项目 (GJJ08312)

作者简介: 李月明 (1965-), 男, 博士, 教授。E-mail: lym6329@163.com

为基础的微波电路元器件提出了更高的要求^[1]. 因此, 发展具有高介电常数 ϵ_r 、高品质因数 Qf 和低频温度系数 τ_f 的微波介质材料具有重要意义. 为实现移动通信终端更进一步小型化的目的, 采用低温共烧陶瓷技术 (low temperature co-fired ceramics, LTCC) 制造多层片式元件和多层模块是实现上述要求的最有效途径^[2]. LTCC 需要微波介质材料能与高电导率的金属电极 (如 Pt、Pd、Au、Cu、Ag 等) 共烧. 从经济性和环境角度考虑, 使用熔点较低的 Ag(960°C) 或 Cu(1064°C) 等贱金属作为电极材料最为理想. 因此, 开发能够与 Ag 或 Cu 低温共烧的高介电常数微波介质陶瓷材料将是今后发展的必然方向.

目前, 对高介电常数微波介质材料的低温化研究主要集中在 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 体系^[3-5] (其中 Ln 为镧系稀土元素, 如 Nd、Sm) 和 Li₂O-Nb₂O₅-TiO₂ 体系^[6-8], 一般采用引入低熔点氧化物和玻璃料等烧结助剂的方法降低烧结温度. Dernovsek 等^[4] 研究了在 BaNd₂Ti₄O₁₂ (+1wt% ZnO) 中添加 10vol% B₂O₃-Bi₂O₃-SiO₂-ZnO 玻璃料作为烧结助熔剂, 在 900°C 烧结, 体系的介电性能为: $\epsilon_r=67$, $Qf>1000\text{GHz}(6\text{GHz})$, $\tau_f=4\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Cho 等^[5] 在 BaSm₂Ti₄O₁₂ 中加入 10.0mol%B₂O₃ 和 20.0mol% CuO 可使烧结温度由 1350°C 降低到 870°C, 得到其微波介电性能为: $\epsilon_r=61.47$, $Qf=4256\text{GHz}$, $\tau_f=-9.25\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. 管恩祥等^[8] 以 B₂O₃-ZnO-La₂O₃ 玻璃为烧结助剂对 Li_{1.0}Nb_{0.6}Ti_{0.5}O₃ 陶瓷进行低温烧结研究, 900°C 烧结, 得到陶瓷的微波介电性能为: $\epsilon_r\approx 58$, $Qf\approx 4800\text{GHz}$, $\tau_f\approx 11\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

具有高介电常数的微波介质材料还有 (1-x)CaTiO₃-x(Li_{1/2}Sm_{1/2})TiO₃ 体系, x=0.7 时, $\epsilon_r=116.5$, $Qf=3254\text{GHz}$, $\tau_f=42.43\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[9]. 但到目前为止, 还没有对 CaO-Li₂O-Sm₂O₃-TiO₂ 体系进行低温烧结的研究. 因此, 为实现高介微波介质材料与 Ag 或 Cu 的低温共烧, 本研究选用 Ca_{0.3}(Li_{1/2}Sm_{1/2})_{0.7}TiO₃ (简称为 CLST) 为基体材料, 掺杂具有低熔点的 Na₂O-CaO-B₂O₃ 氧化物, 降低陶瓷的烧结温度, 以期得到性能优良并能与银电极共烧的微波介质陶瓷.

2 实验内容

以分析纯 CaCO₃、Li₂CO₃、Sm₂O₃、TiO₂、Na₂CO₃、H₃BO₃ 为原料, 按基料 Ca_{0.3}(Li_{1/2}Sm_{1/2})_{0.7}TiO₃ 和烧结助剂 Na₂O-CaO-

B₂O₃(NCB) 的化学计量配料, 以乙醇和氧化锆球磨子为介质, 球磨 24h, 干燥后, 基料原料在 1100°C 下预烧, 保温 3h, 合成 Ca_{0.3}(Li_{1/2}Sm_{1/2})_{0.7}TiO₃ 粉料. 烧结助剂原料在 750°C 下预烧, 保温 5h, 合成复合氧化物 NCB.

将预烧好的基料与一定比例的 NCB 混合, 再次球磨, 干燥, 加入适量的 5wt% 的 PVA 作粘结剂, 造粒, 干压成型, 制成 $\phi 25\text{mm}\times 12\text{mm}$ 的标准圆柱体, 在 850~1200°C 下烧成, 保温 5h 后缓慢冷却至室温.

样品的密度采用阿基米德法测量, 晶相组成采用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析, 样品的晶胞参数及晶胞体积根据 XRD 衍射数据由最小二乘法计算得到. 显微结构形貌观察采用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜. 烧结助剂 NCB 的热重-差热分析采用 STA449C 型热重-差热分析仪. 用 Hakki-Coleman 介质柱谐振法测量样品的介电常数 ϵ_r 及 Qf 值, 所用仪器为 Agilent 8719ET(500MHz~13.5GHz) 网络分析仪, 谐振模式为 TE₀₁₁, 频率测量范围为 1~4GHz. 在 25~80°C 温度范围内采用空腔法测量谐振频率温度系数 τ_f , 并用 25°C 时的谐振频率 $f(25)$ 为标准频率, 其计算公式为

$$\tau_f = \frac{1}{f(25)} \times \frac{f(80) - f(25)}{(80 - 25)}$$

其中: $f(80)$ 为 80°C 的谐振频率.

3 结果和讨论

3.1 烧结助剂 NCB 的 TG-DTA 分析

图 1 为氧化物 NCB 合成过程的 TG-DTA 曲线. 可以看出, 121.1°C 和 191.4°C 处存在微小的吸热峰, 对应的 TG 曲线上出现失重, 这是由于合成 NCB 的原料中残留的水分的蒸发和 H₃BO₃ 分解所

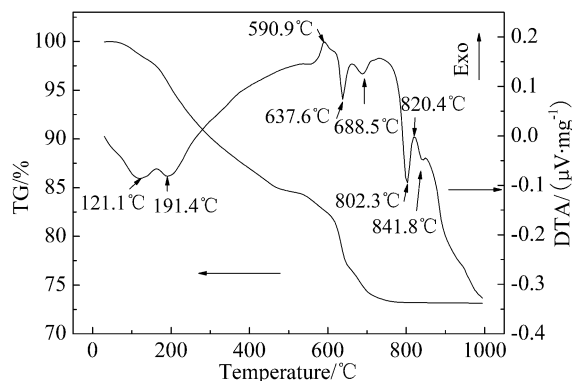


图 1 NCB 的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 Thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) curves of NCB

引起的. 590~690°C 之间的放热峰、吸热峰以及与之对应的失重是由于 CaCO_3 、 Na_2CO_3 生成复盐 $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ 并分解放出 CO_2 的反应所致. 大的吸热峰在 802°C 附近, 为 NCB 低共熔时产生的吸热峰.

3.2 样品的物相组成

图 2 为经 900°C 烧结后 NCB 掺杂 CLST 陶瓷的 XRD 图谱. 由图可以看出, 其主晶相为斜方钙钛矿, 没有发现明显杂相. 在 XRD 图谱中, 未发现掺杂 NCB 的相关相成分. 这一方面是由于掺杂的 NCB 烧结助剂主要以玻璃相的形式存在; 另一方面, 由于 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 $(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})^{2+}$ 的离子半径接近, 分别为 1.1200Å、1.0200Å、0.9995Å^[10], NCB 中的 Na^{+} 、 Ca^{2+} 容易固溶到 CLST 的晶格中, 形成完全固溶体. 利用 XRD 数据计算出的该体系样品的晶格常数及晶胞体积如表 1 所示, 可见, 随着 Ca^{2+} 、 Na^{+} 的取代量的增加, 固溶体晶胞体积逐

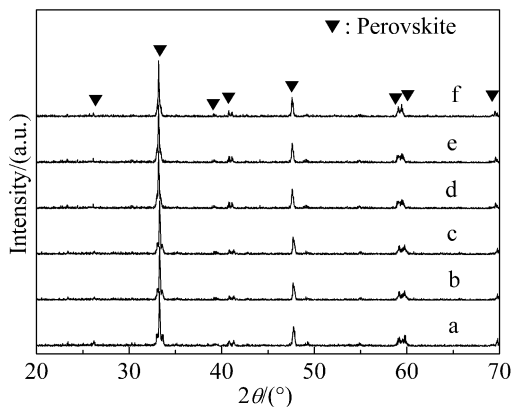


图 2 经 900°C 烧结后 NCB 掺杂 CLST 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of CLST ceramics sintered at 900°C with different NCB dopant contents

a: 1.0wt%; b: 2.5wt%; c: 5.0wt%; d: 10wt%; e: 12.5wt%; f: 15wt%

表 1 CLST+xNCB 陶瓷的晶胞参数和晶胞体积

Table 1 Lattice parameter and unit-cell volume of CLST+xNCB ceramics

$x/\text{wt}\%$	Lattice parameter/Å			Unit-cell volume/Å ³
	a	b	c	
1.0	5.4223	7.6267	5.3345	220.61
2.5	5.4241	7.6235	5.3386	220.76
5.0	5.4246	7.6261	5.3535	221.46
10.0	5.4282	7.6289	5.3680	222.30
12.5	5.4234	7.6349	5.3696	222.34
15.0	5.4150	7.6476	5.3716	222.45

渐增大. 这是由于 Na^{+} 的离子半径 (1.0200Å) 大于 $(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})^{2+}$ 的平均离子半径 (0.9995Å), 它的引入导致了晶胞体积的增大.

3.3 样品的显微结构分析

图 3 为掺杂 10wt% NCB 的 CLST 陶瓷在不同烧结温度下的显微结构图像. 可以看出, 在 900°C 烧结的陶瓷体中存在大量气孔, 随着烧结温度的升高, 气孔逐渐减少, 950、1000°C 烧结, 陶瓷的致密度较高, 这与体积密度变化曲线相一致. 晶粒形貌随烧结温度升高发生明显变化, 陶瓷在 900°C 烧结时, 晶粒发育不完全, 晶粒较小; 50、1000°C 烧结时, 晶粒长大, 陶瓷晶粒表面被玻璃相包裹; 1050°C 烧结的样品中, 存在个别异常长大的晶粒.

3.4 样品的烧结性能

NCB 掺杂 CLST 陶瓷的体积密度随烧结温度的变化如图 4 所示. 可以看出, 随着烧结温度的升高, CLST 陶瓷的体积密度增大, 并在一定的烧结温度趋于饱和. 对于不同 NCB 掺杂量的陶瓷, 密度达到饱和时的烧结温度不同, 随着掺杂量的增加, 达到饱和时的烧结温度逐渐降低. 未掺杂的 CLST 陶瓷的烧结温度高达 1300°C^[9], 掺杂 12.5wt%、15.0wt% NCB 后, 陶瓷均可在 900°C 时烧结致密, 密度达到饱和. 由此可知, NCB 的掺杂可以促进 CLST 陶瓷的致密化, 显著降低烧结温度.

由于 NCB 的熔点 (802°C) 较低, 低温烧结时产生液相, 液相的存在加快了陶瓷的烧结速度, 从而使陶瓷能在低温下烧结. 低温烧结时产生的液相润湿固体颗粒, 使颗粒间的间隙形成毛细管, 在毛细管压力的作用下, 颗粒发生重排, 填实并排除部分气孔, 促进了陶瓷的致密化, 同时巨大的毛细管力的作用, 粉粒之间相互接触处的突出部分将承受巨大的压应力, 颗粒间的这种接触压力增加了颗粒接触点处固体化学位或者活度, 加速了溶解和淀析过程, 使较小的颗粒溶解, 较大的颗粒长大, 从而促进了晶粒的生长, 降低烧结温度. 随着 NCB 掺杂量的增加, 液相量增加, 接触处活度增大, 烧结推动力增加, 致密化温度逐渐下降.

3.5 陶瓷的微波介电性能

图 5 为 NCB 掺杂 CLST 陶瓷的介电常数随烧结温度的变化. 随着烧结温度的升高, CLST 陶瓷的介电常数 ϵ_r 增大, 并在一定烧结温度下达到最大值; 随着 NCB 掺杂量的增加, 介电常数达到最大值的烧结温度逐渐降低, 且陶瓷的最大介电常数逐渐降低, 掺杂量为 12.5wt%、15wt% 的陶瓷介电

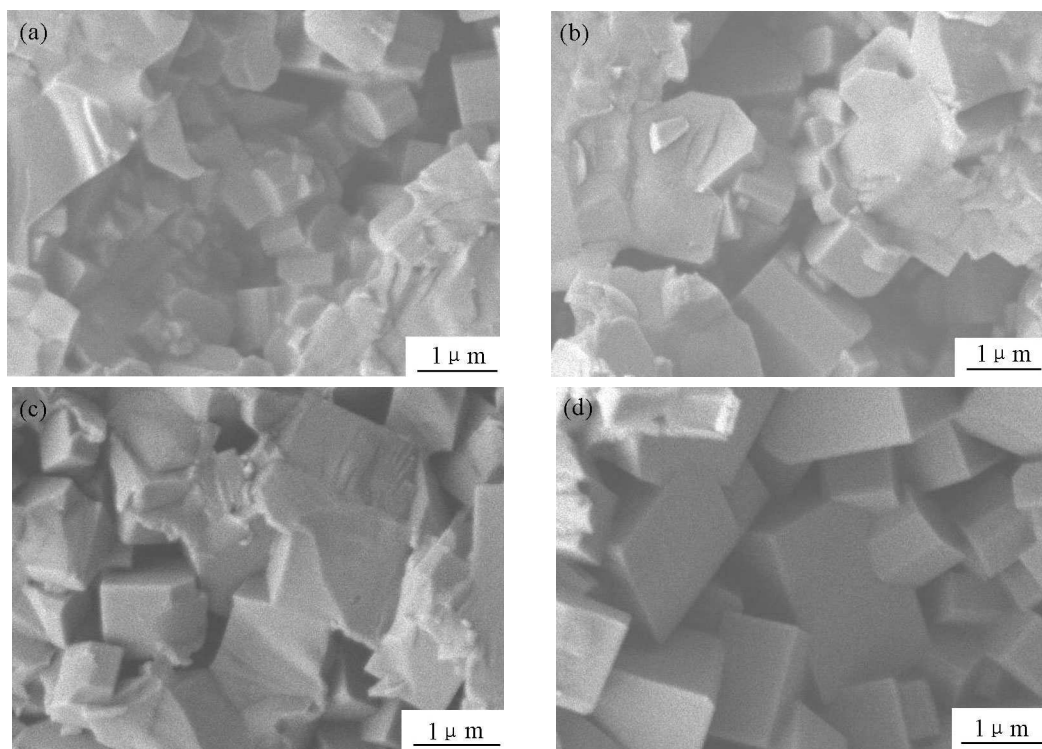


图 3 掺杂 10wt% NCB 的 CLST 陶瓷在不同烧结温度下的断面 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs for CLST ceramics with 10wt% NCB sintered at different temperatures

(a) 900 °C; (b) 950 °C; (c) 1000 °C; (d) 1050 °C

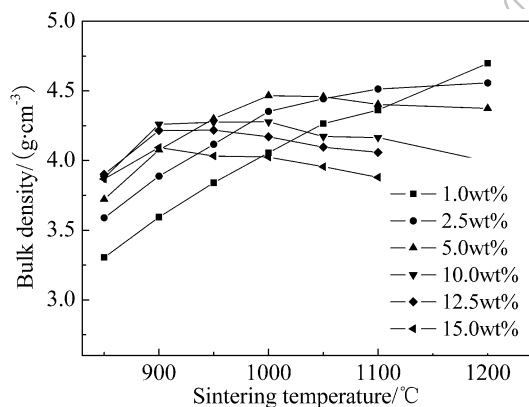


图 4 NCB 掺杂 CLST 陶瓷的体积密度随烧结温度的变化

Fig. 4 Sintering temperature dependence of bulk density for the NCB-doped CLST ceramics

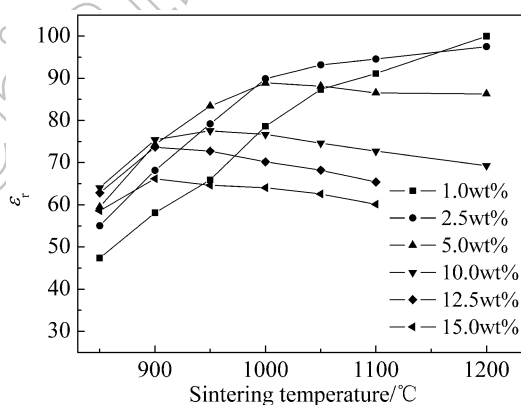


图 5 NCB 掺杂 CLST 陶瓷的介电常数 ϵ_r 随烧结温度的变化

Fig. 5 Sintering temperature dependence of dielectric constant for the NCB-doped CLST ceramics

常数 ϵ_r 在 900 °C 时达到最大, 分别为 73.69、66.18. 对于 $\text{CaO-Li}_2\text{O-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 体系, 陶瓷的介电常数 ϵ_r 正比于晶胞体积大小^[11]. 由表 1 可知, 随 NCB 掺杂量的增加, CLST 的晶胞体积增大, B 位阳离子 Ti^{4+} 在氧八面体中的活动空间增大, 导致 Ti^{4+} 的离子极化率升高, 从而使陶瓷的介电常数增大. 另一方面, 由于 NCB 主要以玻璃相形式存在于晶粒晶界处, 通过实验测得 NCB 玻璃的介电常数 ϵ_r 为 6.34, 玻璃相的存在直接影响陶瓷的介电常数,

其影响程度大于晶胞体积增大的影响, 导致 CLST 陶瓷材料的 ϵ_r 降低.

图 6 是不同 NCB 掺杂量的 CLST 陶瓷的品质因数 Qf 值随烧结温度变化的曲线. 随着烧结温度的升高, 气体排出, 陶瓷体积密度提高, Qf 值增大. 随着 NCB 掺杂量的增加, 陶瓷达到饱和烧结温度时的 Qf 值逐渐降低, 掺杂 2.5wt% NCB 的 CLST 陶瓷在 1100 °C 烧结, 其 Qf 值为 2215GHz, 而掺杂 12.5wt% NCB 的 CLST 陶瓷在 900 °C 烧结, 其 Qf

值降为 1583GHz. 影响 Qf 值的因素是多方面的, 对于离子晶体有^[12]:

$$Qf = f / \tan \delta = 2\pi\omega_r / \gamma = \text{constant}$$

其中, ω_r 为点阵振动模向光学模的角频率, γ 为衰减常数. 在多晶陶瓷中, 杂质、晶界、缺陷成为 γ 增大的主要原因. 在本研究中, 随着 NCB 含量的增加, 高损耗玻璃相的含量增加, 而且, 陶瓷的晶粒尺寸减小, 晶界及缺陷增多, 晶界处引起的介电损耗增加, 同时由于物质挥发造成的气孔缺陷的增加, 导致 γ 增大, 介电损耗增大, Qf 值下降.

图 7 为 NCB 掺杂 CLST 陶瓷的频率温度系数 τ_f 随烧结温度变化的曲线. 随烧结温度的升高, τ_f 先增后减. 随 NCB 含量的增加, 陶瓷的 τ_f 增大, NCB 掺杂量为 5.0wt%、10.0wt%、12.5wt% 的 CLST 陶瓷, 分别在 1000、950、900°C 烧结, 其频率温度系数 τ_f 分别为 99.2×10^{-6} 、 124.6×10^{-6} 、 $140.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. 由于谐振频率温度系数主要取决于材料的介电常数的温度系数和线膨胀系数^[13], 有

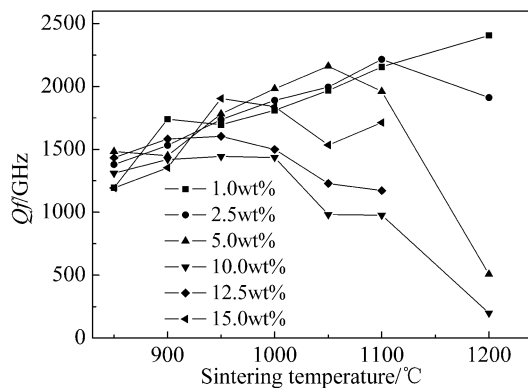


图 6 NCB 掺杂 CLST 陶瓷的品质因数 Qf 值随烧结温度的变化

Fig. 6 Sintering temperature dependence of the quality factor Qf for the NCB-doped CLST ceramics

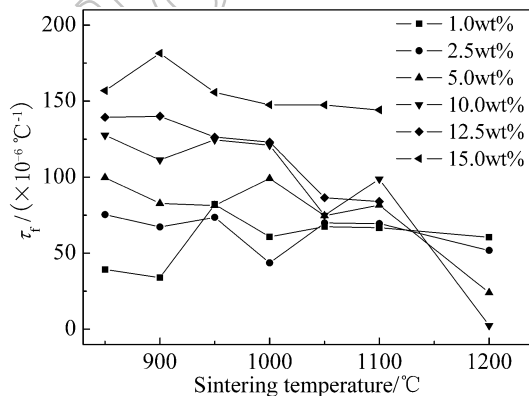


图 7 NCB 掺杂 CLST 陶瓷的频率温度系数 τ_f 随烧结温度的变化

Fig. 7 Temperature coefficient of the resonant frequency τ_f as a function of sintering temperature of NCB-doped CLST ceramics

公式: $\tau_f = -\frac{1}{2}\tau_\epsilon - \alpha_L$, τ_ϵ 为介电常数温度系数, α_L 为材料线膨胀系数, 对于电子陶瓷材料, 一般线膨胀系数在 $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 左右, 相差不大, 这样 τ_ϵ 就成为影响 τ_f 的主要因素, 介电常数温度系数 τ_ϵ 主要受离子极化率的影响, 所以离子的极化率是影响谐振频率温度系数 τ_f 的最主要因素. 随 NCB 掺杂量的增加, Na^+ 、 Ca^{2+} 的取代量增加, CLST 的晶胞体积增大, Ti^{4+} 的极化率升高, 陶瓷的谐振频率温度系数 τ_f 随之增大.

4 结论

1) NCB 能有效促进 CLST 陶瓷的低温烧结, 添加 12.5wt% NCB, 可将 CLST 陶瓷的烧结温度降至 900°C. 物相分析表明, 其主晶相为斜方钙钛矿, 没有发现明显杂相.

2) 随着 NCB 掺杂量的增加, 陶瓷的烧结温度和饱和体积密度降低, 介电性能下降.

3) 添加 12.5wt% NCB 的 $\text{Ca}_{0.3}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.7}\text{TiO}_3$ 陶瓷, 在 900°C 烧结 5h 具有较佳的微波介电性能: $\epsilon_r = 73.7$, $Qf = 1583\text{GHz}$, $\tau_f = 140.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

4) $\text{Ca}_{0.3}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.7}\text{TiO}_3$ 陶瓷中掺杂 12.5wt% NCB 可以在 900°C 烧结, 满足陶瓷与银共烧的温度条件, 其介电常数 ϵ_r 和 Qf 值可以满足高介多层微波器件的设计要求.

参考文献

- [1] 赵梅瑜, 王依琳. 电子元件与材料, 2002, **21** (2): 30-34.
- [2] 童建喜, 张启龙, 杨 辉, 等. 硅酸盐学报, 2006, **34** (11): 1135-1140.
- [3] Hong Zheng, Ian M Reaney, Duncan Muir, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27** (16): 4479-4487.
- [4] Dernovsek O, Naeini A, Preu G, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21** (10-11): 1693-1697.
- [5] Cho Kyung-Hoon, Lim Jong-Bong, Nahm Sahn, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27** (2-3): 1053-1058.
- [6] Albina Y Borisevich, Peter K Davies. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87** (6): 1047-1052.
- [7] 张启龙, 杨 辉, 刘兴元, 等. 硅酸盐学报, 2005, **33** (7): 793-798.
- [8] 管恩祥, 陈 玮, 罗 澜 (GUAN En-Xiang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (2): 315-318.
- [9] 李月明, 宋婷婷, 胡元云, 等 (LI Yue-Ming, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23** (4): 695-699.
- [10] Shannon R D. *Acta Cryst.*, 1976, **A32**: 751-767.
- [11] 黄 静. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2004.
- [12] 张迎春. 铌钽酸盐微波介质陶瓷材料. 北京: 科学出版社, 2006. 3-7.
- [13] 何 进, 杨传仁. 电子元件与材料, 1995, **14** (2): 7-13.