

Ca[(Li,Nb)Zr]O_{3+δ}微波陶瓷的低温烧结机理研究

胡明哲¹, 郝永德²

(1. 贵州大学 理学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 华中科技大学 电子系, 湖北 武汉 430074)

摘 要:研究了 ZnO-B₂O₃-SiO₂ (ZBS) 玻璃添加对 Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.95}Zr_{0.15}]O_{3+δ} (CLNZ) 陶瓷相转变、晶体结构及微波介电性能的影响。XRD 及 SEM 显示, ZBS 玻璃添加可使 CLNZ 钙钛矿陶瓷在 940 °C 获得单相致密的结构, 但当 ZBS 玻璃的质量分数超过 10% 后, 陶瓷中开始出现 Ca₂Nb₂O₇ 型烧绿石相。在烧结过程中 ZBS 玻璃相富集在晶界处, 表明烧结过程中它起到液相烧结助剂的作用, 可有效地将 CLNZ 陶瓷的烧结温度从 1 170 °C 降低到 940 °C。且在 ZBS 玻璃相的诱导下, CLNZ 陶瓷晶体发生了从(121)面到(101)面的择优取向转变。在最佳烧结条件 940 °C、4 h 下, 在 w(ZBS)=15% 玻璃掺杂的 CLNZ 陶瓷中, 其微波介电性能为介电常数 ε_r=32.0, 品质因数与频率之积 Q·f=6 640 GHz, 频率温度系数 τ_f=27.1 μ°C⁻¹, 且该陶瓷体系不与 Ag 发生化学反应, 可广泛应用于低温共烧陶瓷(LTCC)领域。

关键词: ZnO-B₂O₃-SiO₂ (ZBS) 玻璃; 液相烧结; 晶面择优取向; 微波介电性能; 低温共烧陶瓷(LTCC)

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Low Temperature Sintering Mechanism of Ca[(Li,Nb)Zr]O_{3+δ} Microwave Ceramic

HU Mingzhe¹, HAO Yongde²

(1. College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Dept. of Electronic Science & Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In the present article, the phase evolution, crystal structure and microwave dielectric properties of ZnO-B₂O₃-SiO₂ (abbreviated as ZBS) glass doped Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.95}Zr_{0.15}]O_{3+δ} (abbreviated as CLNZ) ceramic are investigated. XRD and SEM data indicate that single phase and dense CLNZ ceramic can be obtained at 940 °C by ZBS glass doping, however, when the doping content exceeds 10%, the Ca₂Nb₂O₇-type pyrochlore phase begins to appear. The ZBS vitreous phase segregates at the grain boundary of final CLNZ ceramic, which indicates it acts as liquid lubrication during sintering and effectively lowered the sintering temperature of CLNZ ceramic from 1 170 °C to 940 °C. Moreover, the crystal orientation evolved from (121) plane to (101) plane as the increase of ZBS glass content or sintering temperature. Under the optimal sintering condition, ε_r=32.0, Q·f=6 640 GHz and τ_f=27.1 μ°C⁻¹ microwave properties can be obtained in 15% ZBS glass doped CLNZ ceramic. What's more, the ZBS doped CLNZ ceramic has no reactions with Ag metal, which indicates itself a great potential applications in LTCC industry.

Key words: ZBS glass; liquid phase sintering; crystal orientation; microwave dielectric properties; LTCC

0 引言

随着微波通讯的迅猛发展,微波多层电路在射频模块中得到日益广泛的应用^[1]。为此,需要将陶瓷基体与内电极,如 Cu、Au 和 Ag 等金属,在低温

下共烧,这就是所谓的低温共烧陶瓷(LTCC)技术。LTCC 技术除了要求微波陶瓷具有低的介电损耗、温度的谐振频率温度系数,还需要其烧结温度低于内电极金属的熔点,如与 Ag 共烧时,陶瓷的烧结温

收稿日期:2012-05-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61076049)

作者简介:胡明哲(1974-),男,湖北武汉人,副教授,博士,主要从事微波材料与器件的研究。通信作者:郝永德(1965-),辽宁沈阳人,教授,博士,主要从事压电、高频陶瓷与器件的研究。

度需低于 960 °C。随着市场对 LTCC 材料的大量需求,各种性能优异的 LTCC 材料被开发出来,这主要包括 BiNbO₄ 系、ZnO-TiO₂ 系、BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 系、MgVO₄ 系和 CaO-Li₂O-Nb₂O₅ 系等^[2-4]。1999 年,J. W. Choi 等报道的 Ca(Li_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-δ} 基钙钛矿陶瓷具有 40 000 GHz 的品质因数($Q \cdot f$)和 29.6 的介电常数(ϵ_r),但其大的负温度系数需进一步调整^[4]。当用摩尔分数为 20% 的 Ti⁴⁺ 在 B 位取代 (Li_{1/3}Nb_{2/3})^{3.67} 后,频率温度系数 $\tau_f \approx 0$ 。作者已有研究表明,B 位 Zr⁴⁺ 的非平衡取代可有效调节 τ_f 值。且由于 Li⁺ 在陶瓷烧结过程中易挥发,在其中产生氧空位而降低 $Q \cdot f$ 值,因此,Zr⁴⁺ 的非平衡取代不但可以调整 τ_f 值,还可补偿氧空位,有利于改善陶瓷的 $Q \cdot f$ 值。但 Zr⁴⁺ 非平衡取代后的 Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.95}Zr_{0.15}]O_{3+δ} (CLNZ) 陶瓷烧结温度高于 1 150 °C,因此无法与 Ag 内电极共烧。为使 CLNZ 陶瓷满足 LTCC 技术需求,添加低熔点氧化物或玻璃相是一种很好的选择,因为这种方法具有低的生产成本和便捷的工艺流程^[5-6]。已有研究者采用了单一氧化物降低 Ca(Li_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-δ} 基陶瓷的烧结温度。如 P. Liu 等采用 $w(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 4\%$ 有效降低 Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Ti_{0.2}]O_{3-δ} 陶瓷烧结温度至 1 050 °C,并使其具有良好的微波介电性能: $\epsilon_r = 37.8$, $Q \cdot f = 11\,030$ GHz 及 $\tau_f = 12 \mu^\circ\text{C}^{-1}$ ^[7],而 J. W. Choi 的研究表明, $w(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 0.7\%$ 掺杂可有效降低 Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}]O_{3-δ} 陶瓷烧结温度至 1 000 °C,并获得 $\epsilon_r = 35$, $Q \cdot f = 21\,000$ GHz 和 $\tau_f = -5.6 \mu^\circ\text{C}^{-1}$ 的微波介电特性^[8]。但从形成低共熔点的观点看,多成分掺杂,如 B₂O₃ + SiO₂ 玻璃会比单一氧化物,如 B₂O₃ 玻璃,形成更稳定的低共熔点,因此多组分玻璃掺杂更有望降低 CLNZ 陶瓷体系的烧结温度。目前在 LTCC 技术中,已有多重硼硅玻璃被开发出来,这包括 BaO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃, CaO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃, ZnO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃和 Li₂O-B₂O₃-SiO₂ 玻璃等^[9-10]。其中,60ZnO-30B₂O₃-10SiO₂ (ZBS) 玻璃有约 560 °C 的低共熔点,且微波频率下介电损耗低,可有效降低 CLNZ 陶瓷的烧结温度并获得良好的微波介电性能。因此,本文研究了 ZBS 玻璃掺杂的 CLNZ 陶瓷体系,包括研究其烧结特性、相演变规律和微波介电性能。特别是研究该体系的低温烧结机理以揭示 ZBS 玻璃有效降低 CLNZ 陶瓷烧结温度的微观机制。

1 实验步骤

1.1 样品制备

将高纯原料 CaCO₃, Li₂CO₃, Nb₂O₅ 和 ZrO₂ 粉末(纯度均>99%)按所需化学式称量、混合后加入酒精作为球磨介质,在行星磨上均匀球磨 4 h。将此混合物烘干、过筛后,在 900 °C 下预烧 2 h。同时,将 $w(\text{ZnO}) = 60\%$, $w(\text{B}_2\text{O}_3) = 30\%$ 及 $w(\text{SiO}_2) = 10\%$ 高纯原料按 ZBS 玻璃计量比称量好,并球磨 4 h 混合均匀。将玻璃料加热至其熔点熔化(1 300 °C),取出后在空气中淬火,并捣碎备用。将已预烧好的 CLNZ 粉末按所需配比与 ZBS 玻璃料混合,球磨 4 h 均匀后,加入 5% PVA(质量分数)溶液造粒,然后在 150 MPa 的单轴压力下压制成高 7~8 mm,直径 $\varnothing 15$ mm 的圆柱体。最后,为防止烧结过程中 Li⁺ 的挥发,将样品放在密闭的 Al₂O₃ 坩埚内,采用自身预烧粉为垫粉,在 940~1 060 °C 温度范围内烧结 4 h 成瓷。对于与 Ag 共烧的实验,将陶瓷粉与高纯 Ag 浆($w(\text{Ag}) > 80\%$)混合均匀后,压片,在 940 °C 烧结 4 h 后,观察断面结构。

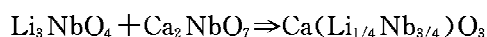
1.2 样品测试

样品表观密度直接由其质量除以其表观体积计算。CLNZ 陶瓷的理论密度采用其 XRD 图谱计算,ZBS 玻璃的理论密度采用 Archimedes 方法测试。物相组成采用 X-ray CuK α 衍射测试,所用仪器为 BrukerD8 Discover。样品微观结构采用 SEM(JEOL 6490)测试。Raman 光谱采用共焦 HORIBA HR800 微区拉曼系统,激发源采用 20 mW/488 nm Ar⁺ 离子激光。微波介电性能采用 Hakki-Coleman 方法测试,所用微波网络分析仪为 Agilent 8720ES 矢网,采用 TE011 模式,谐振频率为 4~7 GHz,样品温度系数在 20~80 °C 范围内测试。

2 结果与讨论

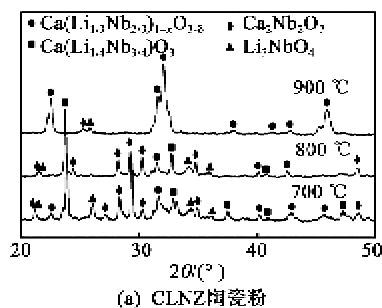
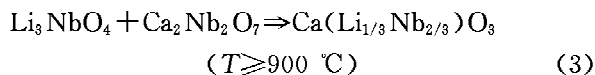
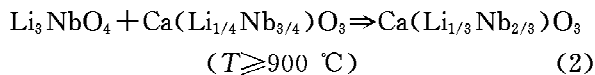
2.1 预烧相演变分析

图 1(a) 为 CLNZ 混合料不同预烧温度下的相组成。由图可知,当预烧温度低于 900 °C 时,CLNZ 陶瓷粉中生成了部分的 Li₃NbO₄ 相、Ca₂Nb₂O₇ 相以及 Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃ 相。且在低温下,Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃ 相比 Ca(Li_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-δ} 相更易生成,因此,700 °C 预烧后的主相即是 Ca(Li_{1/4}Nb_{3/4})O₃ 相。这一反应过程可表示为

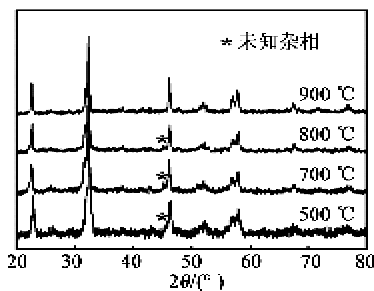


(温度 $T < 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) (1)

随着预烧温度的进一步提高 ($T \geq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后), 体系中的 Li_3NbO_4 相和 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 相进一步反应可生成最终的 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 主相。此外体系中多余的 Li_3NbO_4 相和 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 相也可直接化合生成 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 相。这 2 个过程可分别表示为



(a) CLNZ陶瓷粉



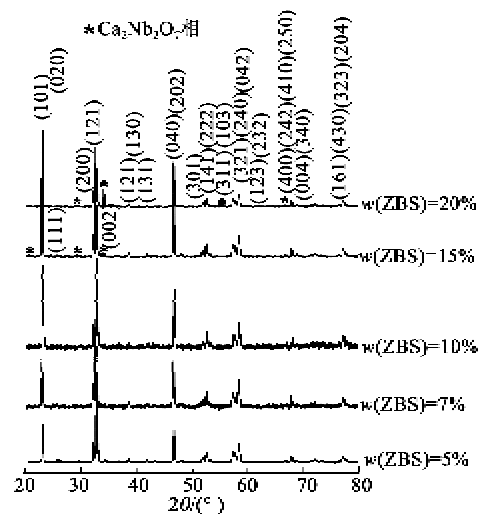
(b) $w(\text{ZBS})=7\%$ 掺杂的 CLNZ 陶瓷粉

图 1 CLNZ 陶瓷预烧中的相转变

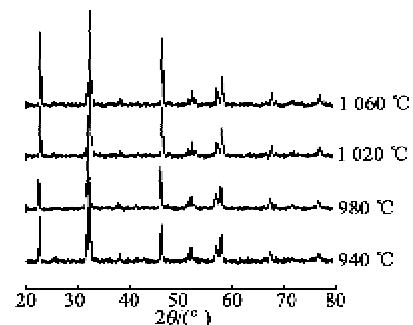
由此可知, 纯 CLNZ 粉料要到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预烧后才能得到较纯的 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 相。但加入 $w(\text{ZBS})=7\%$ 的玻璃相后, CLNZ 体系在较低温度 ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下, 即可基本生成 $\text{Ca}(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 主相, 如图 1(b) 所示。只是在 47° 处有微量的未知杂相。当预烧温度进一步增加到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 47° 左右的未知杂相完全消失, 因此, 最终 ZBS 掺杂的 CLNZ 预烧温度被选择在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图 2 为不同 ZBS 玻璃掺杂含量的 CLNZ 陶瓷在 $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h 烧结下的物相组成。由图 2(a) 可见, CLNZ 复杂钙钛矿的单一物相可在 $w(\text{ZBS}) < 15\%$ 玻璃含量的条件下获得, 超过此值后, 少量的 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 型烧绿石相会出现, 且其含量随 ZBS 玻璃相的增加而增加。这表明大量的 ZBS 玻璃相的

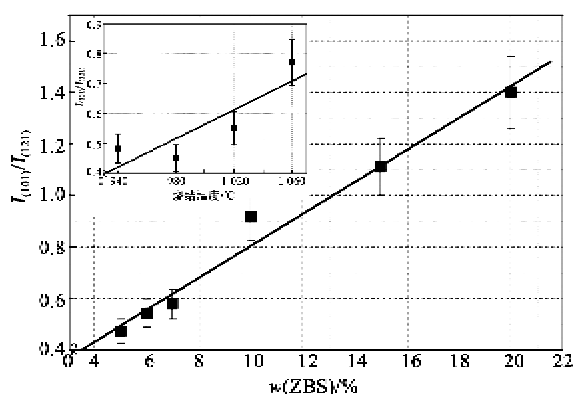
存在会干扰式(3)的化学反应, 使最终体系中残留 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 型烧绿石相。CLNZ 主晶相的结构为畸变的钙钛矿结构, 可按正交 $Pbnm$ 空间群完全指标化。且随着 ZBS 添加量的增加, (101) 晶面逐渐发生择优取向。或当固定 ZBS 玻璃的含量不变, 随着烧结温度的增加, 当超过 $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, (101) 晶面亦发生择优取向, 如图 2(b)、(c) 所示。其原因可归结为 CLNZ 晶粒的各项异性生长。由于 CLNZ 晶粒为 $Pbnm$ 正交结构, 因此各个晶轴方向原子的扩散速率有所不同, 其(101)晶面具有比(121)晶面更高的扩散激活能, 因此需更高温度或更多 ZBS 玻璃相的活化才能获得较快的生长速率。开始时(101)晶面的扩散能高于(121)晶面, 因此后者有更快的界面扩散速率, 而发生(121)面择优取向。可是在 ZBS 玻璃相的润滑下, (101) 晶面的扩散激活能逐渐下降, 当 $w(\text{ZBS}) > 10\%$ 时, 开始优于(121)晶面, 因此, CLNZ 陶瓷发生了从(121)面到(101)面的择优取向转变。或在更高的烧结温度下, 由于原子获得了更高的迁移能量, 也可使(101)晶面成为易生长面。



(a) 不同 ZBS 玻璃含量掺杂的 CLNZ 陶瓷的物相组成



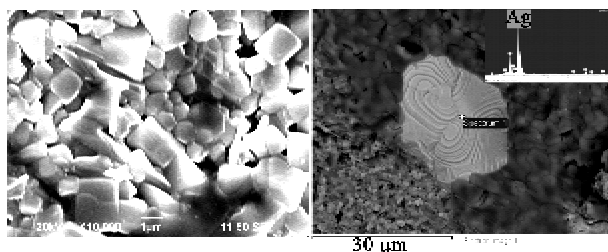
(b) $w(\text{ZBS})=7\%$ 掺杂 CLNZ 陶瓷不同烧结温度下的物相组成



(c) 图(a)、(b)中CLNZ陶瓷(101)面和(112)面择优取向与ZBS玻璃含量及烧结温度的函数关系(插图为w(ZBS)=7%掺杂样品中择优取向与烧结温度的关系)

图2 不同ZBS玻璃掺杂含量的CLNZ陶瓷在1020 °C,4 h烧结下的物相组成

图3(a)为 $w(\text{ZBS})=15\%$ 玻璃添加的CLNZ陶瓷1020 °C、烧结4 h的SEM照片。由图可看出,在ZBS玻璃的助烧下,CLNZ陶瓷在较低的烧结温度下即获得了致密均匀的微观结构,主相CLNZ颗粒的平均尺寸约为1.5 μm。SEM照片亦显示该样品中的少量棒状杂质,这与图2(XRD图谱)中显示该样品含 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 型烧绿石相是一致的。此外,CLNZ陶瓷晶界处有明显的玻璃液相富集,表明了ZBS的液相助烧机理^[11]。这些玻璃液相在烧结过程中可以从三维方向润湿CLNZ陶瓷颗粒,并在颗粒间引入毛细管力加速颗粒的重排和离子的溶解及传质过程,从而使陶瓷在低温下即获得致密结构。图3(b)为该样品的预烧粉与高纯Ag浆($w(\text{Ag}) > 80\%$)混合均匀后,在940 °C烧结4 h后的断面照片。由图可看出,镶嵌在CLNZ陶瓷中的Ag颗粒有清晰的晶粒边界,表明Ag与陶瓷颗粒间无化学反应,ZBS掺杂的CLNZ陶瓷可用于LTCC技术。



(a) $w(\text{ZBS})=15\%$ 玻璃掺杂CLNZ陶瓷1020 °C烧结4 h的微观结构 (b) $w(\text{ZBS})=15\%$ 掺杂CLNZ陶瓷经940 °C下与Ag共烧的断面微观形貌(插图是Ag颗粒的EDS图谱)

图3 CLNZ陶瓷的SEM照片

2.2 相对密度

图4为CLNZ陶瓷的相对密度随ZBS掺杂含

量及烧结温度的变化关系。相对密度的计算式为:

$$\rho = \frac{W_1 + W_2}{W_1/\rho_1 + W_2/\rho_2} \times 100\% \quad (4)$$

式中: W_1 、 W_2 分别为一个样品中CLNZ陶瓷和ZBS玻璃所占的质量; ρ_1 、 ρ_2 分别为CLNZ和ZBS玻璃的理论密度,其值分别为4.48 g/cm³和4.87 g/cm³。由图可见,相对密度开始随着ZBS玻璃含量的增加而增加,直至 $w(\text{ZBS})=10\%$ 达到最大值,随后相对密度随ZBS的增加逐步降低。通常,ZBS掺杂含量越多,会在烧结过程中产生越多的液相,这有利于陶瓷的致密化。但当 $w(\text{ZBS}) > 10\%$ 后,由于烧结过程中ZBS的挥发会导致最终陶瓷中残留气孔和空位,这又会使相对密度下降。随着ZBS玻璃含量的增加,CLNZ陶瓷的致密化温度不断下降。当 $w(\text{ZBS}) < 10\%$ 时,最佳致密化温度为1020 °C,当 $w(\text{ZBS})=15\%$ 、20%时,最佳致密化温度分别为980 °C和940 °C。CLNZ陶瓷最大相对密度(94.86%)在 $x=10$ 、1020 °C处获得,考虑到无ZBS玻璃添加的CLNZ陶瓷致密化温度需要1170 °C,可认为ZBS玻璃通过液相烧结有效降低了其烧结温度。

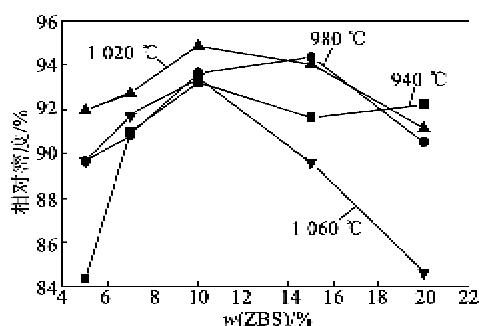


图4 CLNZ陶瓷相对密度随ZBS玻璃含量和烧结温度的变化

2.3 Raman光谱分析

图5为CLNZ+ $x\%$ ZBS($0 \leq x \leq 20$)玻璃掺杂(1020 °C烧结4 h,其中 $x=0$ 的样品为1170 °C烧结4 h)样品的Raman光谱。由群论可知,对于BO₆氧八面体倾斜畸变的 $P6_{3mm}$ 钙钛矿结构共有24支Raman活性,可表示为 $7A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g}$ ^[12]。但实验中仅观察到11支Raman峰,对于 $x=0$ 的样品,它们分别位于98.1 cm⁻¹, 140.0 cm⁻¹, 230.4 cm⁻¹, 254.6 cm⁻¹, 304.7 cm⁻¹, 367.3 cm⁻¹, 449.5 cm⁻¹, 468.3 cm⁻¹, 537.9 cm⁻¹, 635.8 cm⁻¹和801.3 cm⁻¹波数处。其余Raman峰或很弱,或

被交叠掩盖。在这 11 支 Raman 活性峰中 $98 \sim 140 \text{ cm}^{-1}$ 波数处的峰反映了 A 阳离子的振动, 位于 $230 \sim 368 \text{ cm}^{-1}$ 波数的峰对应于 BO_6 的旋转振动, $449 \sim 469 \text{ cm}^{-1}$ 及 $537 \sim 636 \text{ cm}^{-1}$ 波数处的峰是 O—B—O 键弯曲振动和 BO_6 氧八面体的非对称呼吸振动, 801.3 cm^{-1} 波数处的最强峰(A_{1g} 模式), 是 BO_6 氧八面体的对称呼吸振动^[13-14]。 A_{1g} 模式的半高宽(FWHM)可认为是钙钛矿 B 位短程有序度(1:1 有序或 1:2 有序)的反映, 其值越小, 则 B 位短程有序度越高。由图 5(b)可见, ZBS 玻璃的添加会影响 CLNZ 陶瓷 A_{1g} 模式的振动频率和半高宽, 这表明有部分 Zn, B 及 Si 等离子进入 CLNZ 钙钛矿主晶格。随 ZBS 掺杂含量的增加, A_{1g} 模式的 FWHM 值逐渐增大, 表明 CLNZ 晶格 B 位(Li: Nb)1:2 有序结构不断被 ZBS 玻璃破坏, 导致声子间的非简谐性相互作用增加, 这会消耗更多的微波能量, 成为降低其品质因数的本征因素^[15]。但当 $x > 10$ 后, FWHM 值趋于饱和, 表明 ZBS 玻璃在主相钙钛矿中的溶解度有限, $x > 10$ 后对 B 位有序度的干扰达到饱和, 大部分 ZBS 玻璃仍富集在晶界, 起到液相助烧的作用。此外, 由图 5(b)中还可可见, A_{1g} 模式随 x 的增加略有系统性红移, 由于 A_{1g} 模式的频率主要取决于氧八面体中 B—O 键的键强^[16], 因此这表明 ZBS 玻璃离子进入钙钛矿晶格引起 B—O 键振动强度的降低。

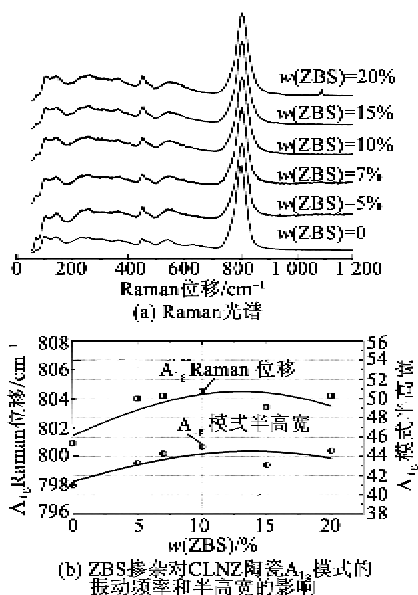


图 5 CLNZ+ $x\%$ ZBS($0 \leq x \leq 20$)玻璃样品的 Raman 光谱

2.4 微波介电性能

图 6(a)为 CLNZ 陶瓷样品的 $Q \cdot f$ 值随 ZBS

玻璃含量及烧结温度的关系。 $Q \cdot f$ 值的变化与相对密度相似, 先随 ZBS 玻璃含量的增加而增加直到 $w(\text{ZBS}) = 15\%$ 取得最大值(但除 $w(\text{ZBS}) = 10\%$ 的样品外, 其最大值在 1020°C 获得)。随后, 它随 ZBS 玻璃的继续增加开始下降。 980°C 时 $x = 15$ 处 $Q \cdot f$ 取得最大值为 6800 GHz 。与单相 CLNZ 陶瓷的 $Q \cdot f$ 值(15000 GHz)相比, ZBS 玻璃掺杂会大幅降低 CLNZ 陶瓷的 $Q \cdot f$ 值。由图 4 可见, $w(\text{ZBS}) = 10\% \sim 15\%$ 范围, 烧结温度 $940 \sim 980^\circ\text{C}$ 范围内, ZBS 玻璃掺杂的 CLNZ 陶瓷和纯 CLNZ 陶瓷相比具有近似的相对密度值, 因此其 $Q \cdot f$ 值的大幅降低的可能只能是:

1) 本征原因。与 ZBS 玻璃相离子进入 CLNZ 陶瓷晶格中, 并增加其晶格振动非线性有关(见图 5 拉曼光谱)。

2) 非本征原因。与晶界处残存的 ZBS 玻璃相有关, 由于非晶玻璃中离子间的键和很弱, 因此会散射和吸收大量的微波能量, 使 $Q \cdot f$ 值降低。

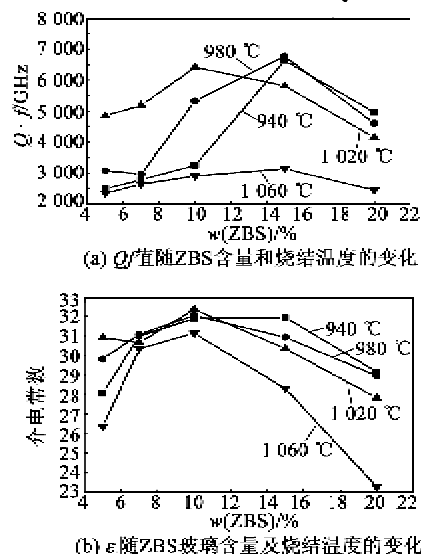


图 6 ZBS 玻璃掺杂 CLNZ 陶瓷微波 $Q \cdot f$ 及介电常数随不同 ZBS 玻璃含量和烧结温度的变化关系

此外, 还可推断体系中的 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 烧绿石相对 $Q \cdot f$ 值的影响不大。因为根据 XRD 图谱有约 28% 体积分数的 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 烧绿石存在于 $w(\text{ZBS}) = 15\%$, 940°C 烧结的样品中, 比 $w(\text{ZBS}) = 10\%$, 1020°C 烧结的样品中的 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 相含量(8%)多, 且其相对密度比后者低, 玻璃相含量又比后者高, 但最终前者的 $Q \cdot f$ 值却比后者高。因此, 可以推测该体系中 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 型烧绿石相是一种具有较高 $Q \cdot f$ 值的物相。图 6(b)为 CLNZ 陶瓷的 ϵ_r 值随 ZBS 玻璃含量和烧结温度的变化关系。通常, 陶

瓷的介电常数与相对密度,晶胞体积和陶瓷中的杂相关^[16]。本体系中介电常数随ZBS玻璃的增加先增加至10%取得最大值后,随ZBS玻璃的进一步增加开始下降,这与相对密度的变化相似。最后,综合考虑烧结温度、品质因数和介电常数等因素,可确定适用于LTCC技术的陶瓷成分应为 $w(\text{ZBS})=15\%$ 玻璃掺杂的CLNZ样品,其在940℃烧结4h条件下,可获得 $Q \cdot f=6\,640\text{ GHz}$ 及 $\epsilon_r=32.0$ 的微波介电性能,且此时谐振频率温度系数经数显温控仪在20~80℃范围内测试为 $\tau_f=27.1\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

3 结束语

本文研究了ZBS玻璃添加对CLNZ陶瓷相转变、晶体结构、低温烧结机制及微波介电性能的影响。研究表明,ZBS玻璃相在烧结过程中富集在晶界,起到液相烧结助剂的作用,使CLNZ钙钛矿陶瓷在940℃即获得单相致密的结构,降低了烧结温度230℃。但当玻璃相的 $w(\text{ZBS})$ 含量超过10%后会引发体系中Ca₂Nb₂O₇型烧绿石相的生成,以及CLNZ陶瓷晶粒从(121)面到(101)面的择优取向转变。Raman光谱的研究表明,少量的ZBS玻璃相离子会进入CLNZ钙钛矿主晶格引发其声子振动非简谐性的增加,从而影响其 $Q \cdot f$ 值。综合考虑烧结温度、品质因数和介电常数等因素, $w(\text{ZBS})=15\%$ 玻璃掺杂的CLNZ陶瓷可在940℃、4h条件下烧结成瓷,并获得 $\epsilon_r=32.0$, $Q \cdot f=6\,640\text{ GHz}$ 及 $\tau_f=27.1\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 的微波介电性能,且它不与Ag浆发生化学反应,可广泛应用于LTCC领域。

参考文献:

- [1] RAHMAN M, SHAMSAIFAR K. Electronically tunable LTCC based multi-layer filter for mobile handset application[J]. IEEE MTT-S Int Microw Symp, 2003, 3(1): 1767-1770.
- [2] CHEN Y C, TZOU W C, YANG C F, et al. Low fire bismuth based dielectric ceramics for microwave use[J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40(5): 3252-3155.
- [3] CHANG Y S, CHANG Y H, CHEN I G, et al. The structure and properties of zinc titanates doped with strontium[J]. J Alloys Compd, 2003, 354(2): 303-309.
- [4] CHOI J W, KANG C Y, YOON S J, et al. Microwave dielectric properties of Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}M_x]O_{3-δ} [M=Sn, Ti] ceramics[J]. J Mater Res, 1999, 14(9): 3567-3570.
- [5] LEE Y C, LEE W H, SHIU F S. Microwave dielectric properties and microstructures of Ba₂Ti₉O₂₀ based with 3ZnO-B₂O₃ addition[J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41(10): 6049-6051.
- [6] ZENG Q, LI W, SHI J L, et al. Effect of B₂O₃ on the sintering and microwave dielectric properties of M-phase LiNb_{0.6}Ti_{0.5}O₃ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(1): 261-265.
- [7] LIU P, KIM E S, YOON K H. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of Ca(Li_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-δ} Ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40(4): 5769-5773.
- [8] CHOI J W, KANG C Y, YOON S J. Microwave dielectric properties of B₂O₃ doped Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.9}Ti_{0.1}]O_{3-δ} ceramics[J]. Ferroelectrics, 2001, 262(1): 167-172.
- [9] THOMAS S, SEBASTIAN M T. Effect of B₂O₃-Bi₂O₃-SiO₂-ZnO glass on the sintering and microwave dielectric properties of 0.83ZnAl₂O₄-0.17TiO₂ [J]. Material Research Bulletin, 2008, 43(4): 843-851.
- [10] JANTUNEN H, RAUTIOAHO R, UUSIMÄKI A, et al. Compositions of MgTiO₃-CaTiO₃ ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology[J]. Journal of European Ceramic Society, 2000, 20(15): 2331-2336.
- [11] HU M Z, QIAN J, GU H S, et al. Phase formation, sintering behavior and microwave dielectric properties of bismuth and manganese co-doped [(Pb, Ca)La](Fe, Nb)O_{3+δ} solid solution[J]. Journal of Material Science, 2006, 41(19): 6260-6265.
- [12] ROUSSEAU D L, BAUMAN R P, PORTO S P S. Normal mode determination in crystals[J]. J Raman Spectrosc, 1981, 10(1): 253-290.
- [13] LEVIN I, CHAN J Y, GEYER R G, et al. Cation ordering types and dielectric properties in the complex perovskite Ca(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [J]. J Solid Stat Chem, 2001, 156(1): 122-134.
- [14] HUSSON E, ABELLO L, MORELL A. Short-range order in PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ ceramics by Raman spectroscopy[J]. Mater Res Bull, 1990, 25(2): 539-545.
- [15] WANG C H, JING X P, WANG L, et al. XRD and Raman studies on the ordering/disordering of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ [J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(7): 1547-1551.
- [16] HU M Z, GU H S, CHU X C, et al. Crystal structure and dielectric properties of (1-x)Ca_{0.61}Nd_{0.26}TiO₃+xNd(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃ complex perovskite at microwave frequencies[J]. J Appl Phys, 2008, 104(12): 124104.