

CaWO₄-Li₂WO₄ 陶瓷低温烧结特性及微波性能研究

章 著, 苏桦, 唐晓莉, 张磊, 江超, 荆玉兰

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘要:采用固相反应法制备了 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.14$)微波陶瓷,研究了 Li_2WO_4 作为第二相对 CaWO_4 微波陶瓷的低温烧结特性和微波性能的影响。结果表明, Li_2WO_4 相的存在能明显降低 CaWO_4 的烧结温度,并且随着 x 的增加, $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.14$)陶瓷体系的最佳烧结温度降低。当 $x=0.1$,在 900°C 下烧结2 h,该陶瓷材料的介电常数 $\epsilon_r=9.002$,品质因数与频率之积 $Q \times f=11.76 \times 10^4 \text{ GHz}$,谐振频率温度系数 $\tau_f=-55 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。在此基础上采用 $w(\text{CaTiO}_3)=5.0\%$ 调节其谐振频率温度系数到0,调节后的微波介电性能为 $\epsilon_r=10.312$, $Q \times f=5.36 \times 10^4 \text{ GHz}$, τ_f 约为0

关键词:微波介电性能;低温共烧陶瓷(LTCC); CaWO_4 - Li_2WO_4 陶瓷;低损耗;零谐振频率温度系数

中图分类号:TM28;TN604

文献标识码:A

Low-temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of CaWO₄-Li₂WO₄ Ceramics

ZHANG Zhu, SU Hua, TANG Xiaoli, ZHANG Lei, JIANG Chao, JING Yulan

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.14$) microwave ceramics were prepared by the solid state reaction method. The effect of Li_2WO_4 as second phase on the low-temperature sintering and microwave dielectric properties of CaWO_4 was investigated. The results showed that the existing Li_2WO_4 phase can reduce the sintering temperature of CaWO_4 significantly; furthermore, with x increase, the optimal sintering temperature of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.14$) ceramic system decreased. At $x=0.1$, the $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ ceramics sintered at 900°C for 2 h presented excellent microwave dielectric properties. The dielectric constant of ϵ_r is 9.002, the $Q \times f$ is $11.76 \times 10^4 \text{ GHz}$ and the temperature coefficient of resonant frequency of τ_f is $-55 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. On this basis, $w(\text{CaTiO}_3)=5.0\%$ was used to adjust the temperature coefficient of resonant frequency to zero. The microwave dielectric properties after adjusting was $\epsilon_r=10.312$, $Q \times f=5.36 \times 10^4 \text{ GHz}$ and $\tau_f \approx 0$.

Key words: microwave dielectric properties; LTCC; CaWO_4 - Li_2WO_4 ; low loss; $\tau_f \approx 0$

0 引言

目前通信产业发展快速,对微波陶瓷材料提出的要求也在增加。对于应用于微波频段的陶瓷材料,我们希望介电常数较小($\epsilon_r \leq 15$)以减小信号的延迟时间,同时希望损耗足够小及谐振频率温度系数 $\tau_f \approx 0$ ^[1-2]。调查发现白钨矿结构的 CaWO_4 在 1100°C 的烧结温度下能烧结致密且具有较好的微波介电性能($\epsilon_r \approx 10$,品质因数与频率之积 $Q \times f \approx 75000 \text{ GHz}$)^[3]。 Li_2WO_4 的微波介电性能较好($Q \times f \approx 62000 \text{ GHz}$)^[4]且熔点低(约 741°C)。本研究的目的是想通过调节 CaWO_4 和 Li_2WO_4 两相比比例探讨 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ 系列陶瓷的低

温烧结特性和微波介电性能的变化规律及谐振频率温度系数特性。

1 实验

采用传统的陶瓷制备工艺,以分析纯 WO_3 (99%), CaCO_3 (99.9%), Li_2CO_3 (99%), CaTiO_3 (99%)为原料。原料分别按化学式 $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{WO}_4$ ($x=0, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$)和 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 掺杂 CaTiO_3 ($w(\text{CaTiO}_3)=3\%, 4\%, 5\%, 6\%, 7\%$)的化学计量比配料。经球磨、烘干后 $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{WO}_4$ 和 CaTiO_3 的预烧分别在 800°C 和 1050°C 下预烧2 h。再经球磨、烘干、造粒、干压成型为 $\varnothing 12 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱,然后在

收稿日期:2013-06-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51072029, 61271038);四川省科技支撑计划基金资助项目(2013GZX0144)

作者简介:章著(1987-),男,四川内江人,硕士生,主要从事LTCC微波陶瓷及微波器件的研究。

850~950 °C下烧结保温 2 h。烧结温度随 x 的变化而不同。

用 X 线衍射法 (XRD: DX-2700 型) 分析烧结样品的相组成和结构。采用 Hakki-Coleman 法和 Agilent N5230A (300 MHz~20 GHz) 矢量网络分析仪测量陶瓷的微波介电性能及频率温度系数 τ_f 。 τ_f 测量温度范围为 25~80 °C。

2 实验结果与讨论

图 1 为在 900 °C、烧结 2 h 下, $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.14$) 陶瓷和 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 掺杂 $w(\text{CaTiO}_3)=5\%$ 的 XRD 图谱。由图可看出, Li_2WO_4 作为第二相存在于该复合陶瓷体系中, 且随着 x 的增加, Li_2WO_4 衍射峰越明显, 无其他杂相生成。且 CaTiO_3 与 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 无反应, 没有生成其他杂相。

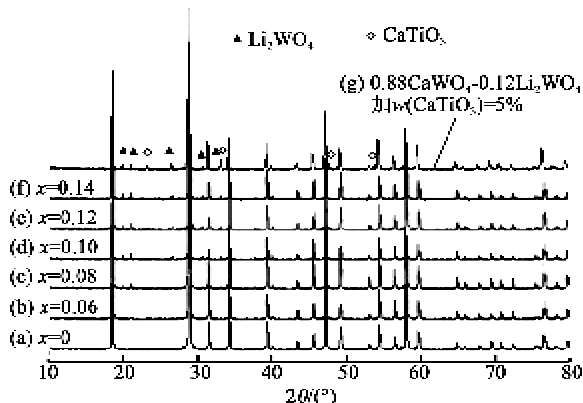


图 1 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ 陶瓷样品在 900 °C 下烧结 2 h 的 XRD 图谱

图 2 为在 900 °C、烧结 2 h 下, $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ ($0.06 \leq x \leq 0.14$) 陶瓷的 $Q \times f$ 值随 x 和烧结温度变化的曲线。图 3 为 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 掺杂不同 $w(\text{CaTiO}_3)$ 在 900 °C 下烧结 2 h 的 $Q \times f$ 值曲线。由图 2 可看出, 随着 x 的增加, 复合体系的最佳烧结温度降低, 这主要是因为 Li_2WO_4 起到了液相助烧的作用, 含量增加效果更明显。在烧结温度为 900 °C 和 950 °C 时, 整个陶瓷体系的 $Q \times f$ 值先增加到最大值后逐渐减小, 这主要是因为过多的液相可能引起主晶晶粒的异常生长。 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ ($0.06 \leq x \leq 0.14$) 陶瓷的 $Q \times f$ 值在 $x=0.1$, 烧结温度为 900 °C 时 $Q \times f$ 取得最大值 (11.76×10^4 GHz)。考虑到 CaTiO_3 的烧结温度较高, 本实验选择最佳烧结温度更低的 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 配比来调节 τ_f 值。由图 3 可看出, 在 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 复合体系中添加 CaTiO_3 后, 随着 CaTiO_3 含量的增加, 整体的

$Q \times f$ 值逐渐减小, 这主要是由于 CaTiO_3 的烧结温度高难以在低温烧结, 并且其 $Q \times f$ 值较小。

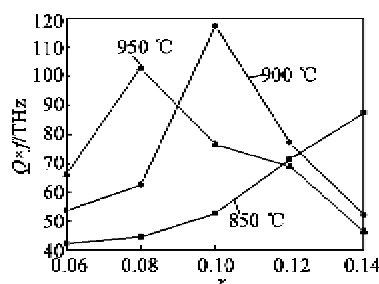


图 2 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Li}_2\text{WO}_4$ ($0.06 \leq x \leq 0.14$) 陶瓷的 $Q \times f$ 值随 x 和烧结温度的变化曲线

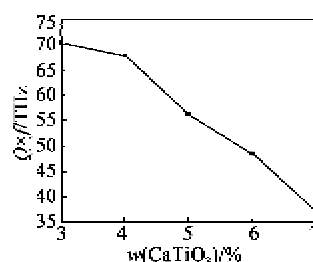


图 3 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 样品的 $Q \times f$ 值随 $w(\text{CaTiO}_3)$ 的变化曲线

图 4 为在 900 °C、烧结 2 h 下, $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 烧结样品的 ϵ_r 随 $w(\text{CaTiO}_3)$ 变化的曲线。由图可看出, 随着 $w(\text{CaTiO}_3)$ 的增加, 陶瓷整体的 ϵ_r 逐渐增大。混合体系的 ϵ_r 可按照对数混合法则计算得到^[5]:

$$\ln \epsilon_r = V_1 \ln \epsilon_{r1} + V_2 \ln \epsilon_{r2} \quad (1)$$

式中: V_1, V_2 分别为 CaTiO_3 和 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 的体积分数; $\epsilon_{r1}, \epsilon_{r2}$ 分别为 CaTiO_3 和 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 的介电常数, 即 $\epsilon_{r1}=162$, $\epsilon_{r2}=8.76$ 。由式(1)可知, 实测值和理论值较吻合。

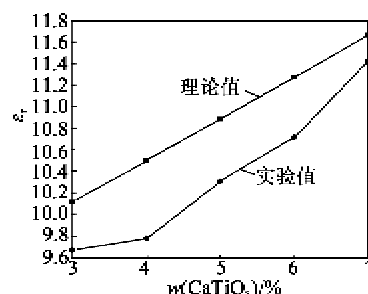


图 4 $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 样品的 ϵ_r 随 $w(\text{CaTiO}_3)$ 的变化曲线

图 5 为在 900 °C、烧结 2 h 下, $0.88\text{CaWO}_4-0.12\text{Li}_2\text{WO}_4$ 掺杂 CaTiO_3 含量烧结样品的 τ_f 值随 $w(\text{CaTiO}_3)$ 变化的曲线。由图可看出, 随着 CaTiO_3 含量的增加, 陶瓷整体的 τ_f 从负值逐渐增加到正

值。在复合陶瓷体系中,理论的 τ_f 值^[6]为

$$\tau_f = V_1 \tau_{f1} + V_2 \tau_{f2} \quad (2)$$

式中 τ_{f1} 、 τ_{f2} 分别为CaTiO₃和0.88CaWO₄-0.12Li₂WO₄的谐振频率温度系数。由于CaTiO₃的 τ_f 值为正,因此测试曲线和理论较符合。其中在 $w(\text{CaTiO}_3) = 5\%$ 时 $\tau_f = 1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

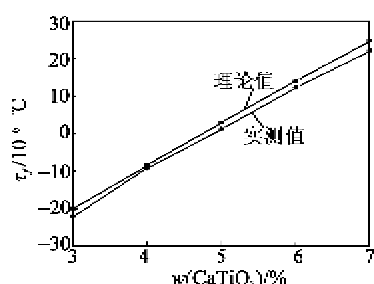


图5 0.88CaWO₄-0.12Li₂WO₄样品的 τ_f 值随 $w(\text{CaTiO}_3)$ 的变化曲线

3 结束语

CaWO₄-Li₂WO₄陶瓷属于低介电常数陶瓷体系,采用传统的固相反应法能制备烧结温度符合LTCC要求且损耗很低的微波陶瓷。实验发现Li₂WO₄第二相能降低CaWO₄的烧结温度,且材料整体能保持很好的 $Q \times f$ 值。当 $x = 0.1$,在900℃下烧结2h,该陶瓷材料的 $\epsilon_r = 9.002$, $Q \times f = 11.76 \times 10^4$ GHz及 $\tau_f = -55 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。利用CaTiO₃的正谐振频率温度系数可调节CaWO₄-Li₂WO₄陶瓷的 τ_f 值使其趋于0。0.88CaWO₄-0.12Li₂WO₄掺杂 $w(\text{CaTiO}_3) = 5\%$ 在900℃下烧

结2h时, $\tau_f \approx 0$ 。该陶瓷体系在LTCC领域具有潜在的应用可能性。

参考文献:

- [1] 杨辉,张启龙,王家邦,等.微波介质陶瓷及器件的研究进展[J].硅酸盐学报,2003,31(10):965-972.
YANG Hui, ZHANG Qilong, WANG Jiabang, et al. Progress in microwave dielectric ceramics and microwave components[J]. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(10): 965-972.
- [2] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review[J]. Int Mater Rev, 2008, 53(34): 57-90.
- [3] KIM E S, KIM S H, LEE B I. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of CaWO₄ ceramics for LTCC applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(10/11): 2101-2104.
- [4] ZHOU Di, RANDALL C A, PANG Lixia, et al. Microwave dielectric properties of Li₂WO₄ ceramic with ultra-low sintering temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(2): 348-350.
- [5] GUO Jing, ZHOU Di, WANG Hong, et al. Microwave and infrared dielectric response of temperature stable (1-x)BaMoO₄-xTiO₂ composite ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(1): 232-237.
- [6] GUO Jing, ZHOU Di, WANG Hong, et al. Microwave dielectric properties of (1-x)ZnMoO₄-xTiO₂ composite ceramics[J]. J Alloys Compd, 2011, 509(19): 5863-5865.
- [7] MANDALAPU L J, YANG Z, XIU F X, et al. Homojunction photodiodes based on Sb-doped p-type ZnO for ultraviolet detection[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 092103.
- [8] WANG X, WANG X, ZHOU J, et al. Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire[J]. Nano Lett, 2006, 6(12): 2768-2772.
- [9] LEE H J, JEONG S Y, CHO C R, et al. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(21): 4020-4022.
- [10] WAN Q, LI Q H, CHEN Y J, et al. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(18): 3654-3656.
- [11] CHEN X G, LI F, SANG J P. Microcosmic Analysis of UI Characteristic of ZnO Pressure-sensitive Ceramics[J]. High Voltage Eng, 2007, 4: 009.
- [12] NI M, CHENG Q, ZHANG W F. Energy and charge transfers between (Bu₄N)₂(Ru)(dcbpyH)₂(NCS)₂(N719) and ZnO thin films[J]. J Appl Phys, 2010, 107(5): 053702-053702-5.
- [13] MAHAN G D. Intrinsic defects in ZnO varistors[J]. J Appl Phys, 1983, 54(7): 3825-3832.
- [14] 姚允斌. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [15] KIM Y, LEE W, JUNG D R, et al. Optical and electronic properties of post-annealed ZnO/Al thin films[J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(17): 171902-171902-3.
- [16] TAN S T, CHEN B J, SUN X W, et al. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition[J]. J Appl Phys, 2005, 98(1): 013505-013505-5.

(上接第262页)