

文章编号:1004-2474(2015)02-0301-03

添加 CuO 对 $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 陶瓷微波介电性能的影响

胡婧雯, 李 谦, 黄金亮, 顾永军, 李 栋

(河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

摘 要:研究了固相添加 CuO 对 $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 陶瓷的烧结温度、微观结构、相结构及微波介电性能的影响。结果表明, CuO 的加入有助于降低 $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 陶瓷的烧结温度, $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 陶瓷的烧结温度从 1 350 °C 降到 1 000 °C。其中掺杂 $w(\text{CuO})=5\%$ (质量分数) 的 $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 陶瓷, 在 1 000 °C 烧结 3 h 可获得结构致密的烧结体, 且微波介电性能达到最佳: 介电常数 $\epsilon_r=6.5$, 品质因数与频率之积 $Q \cdot f=39\ 373\ \text{GHz}$, 频率温度系数 $\tau_f=-48 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关键词:微波介质陶瓷; 低温烧结; 氧化铜; 硅酸锌; 微波介电性能

中图分类号: TN61; TQ174 **文献标识码:** A

Effects of CuO Addition on the Properties of $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ Microwave Dielectric Ceramics

HU Jingwen, LI Qian, HUANG Jinliang, GU Yongjun, LI Dong

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The effects of CuO addition on the sintering temperature, microstructure, phase composition and microwave dielectric properties of $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ ceramics were studied in this paper. The results show that, The addition of CuO is helpful to decrease the sintering temperature of $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ ceramics, its sintering temperature is decreased from 1 350 °C to 1 000 °C. When 5% (mass fraction) CuO is introduced, after sintering at 1 000 °C for 3 h, the density of $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ ceramics was relatively high, optimal dielectric properties are obtained: $\epsilon_r=6.5$, $Q \cdot f=39\ 373\ \text{GHz}$, $\tau_f=-48 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Key words: microwave dielectric ceramic; low-temperature sintering; $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$; CuO; microwave dielectric properties

0 引言

$Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 作为一种重要的化合物, 具有独特的化学和物理性能, 已在制造生物材料、荧光材料及介质陶瓷方面得到了广泛应用。 $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 陶瓷具有优异的介电性能, 较低的介电损耗 $\tan \delta$ (理想的品质因数 $Q=219\ 000\ \text{GHz}$)、稳定的介电常数 ($\epsilon_r=6.6$) 和高的热导率, 因此其作为一种常见的低 ϵ_r 的微波介质陶瓷材料, 应用于低温陶瓷共烧技术 (LTCC) 具有广泛的潜力^[1-2]。 $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 陶瓷的烧结温度一般大于 1 300 °C, 不能与熔点较低金属电极 (如 Ag(961 °C)、Cu(1 064 °C)) 共烧, 所以需降低烧结温度才能满足低温共烧的要求。加入低熔点氧化物或低软化点玻璃是降低烧结的主要方法。Cheng^[3] 添加 CuO 至 BiNbO_4 介质陶瓷中, 掺杂 $w(\text{CuO})=5\%$, 陶瓷的烧结温度降至 920 °C, 且样

品致密度和 Q 均得到提高。Huang 等^[4] 研究表明, CuO 能降低 MgTa_2O_6 介质陶瓷的烧结温度, 提高陶瓷样品的致密度和微波介电性能。邹栋等^[5] 研究表明, CuO 能将 $\text{Ba}_3\text{Ti}_5\text{Nb}_6\text{O}_{28}$ 烧结温度从 1 300 °C 降到 950 °C 以下, 且获得了介电性能较好的低温共烧陶瓷。所以本文以 $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 陶瓷为研究对象, 选择低熔点的 CuO 作为助烧剂, 研究了 CuO 对 $Zn_{1.8}SiO_{3.8}$ 陶瓷的烧结温度及微波介电性能的影响, 并对相关机理进行探讨。

1 实验

采用固相反应法制粉, 以 $\text{ZnO}(>99\%$, 质量分数) 和 $\text{SiO}_2(>99\%)$ 为原料, 按照摩尔比 $r(\text{ZnO}) : r(\text{SiO}_2)=1.8 : 1$ 进行配料, 以 ZrO_2 为磨球, 无水乙醇为分散剂, 在尼龙球磨罐中球磨 12 h, 干燥后

收稿日期: 2014-07-11

基金项目: 河南省国际科技合作计划基金资助项目 (0346620012); 河南科技大学研究生创新基金资助项目 (CXJJ-YJS-Z016)

作者简介: 胡婧雯 (1988-), 女, 河南省许昌人, 硕士生, 主要从事微波介质陶瓷材料的研究。E-mail: elhujw@163.com。李谦 (1963-), 男, 河南省洛阳人, 副教授, 主要从事微波介质材料的研究。E-mail: liqian@haust.edu.cn。

在 1 150 °C 煅烧 4 h。然后将一定量的 CuO 加入煅烧后的粉体,当 $w(\text{CuO})=1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ 时,再次球磨 12 h,经干燥后加入质量分数为 5% 的 PVA 水溶液进行造粒,在 156 MPa 下压成 $\varnothing 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆片。在烧结炉中 600 °C 排胶 1.5 h,然后以一定的升温速度升至 950~1 100 °C 烧结 3 h。

用阿基米德排水法测定烧结样品的密度;用德国电子公司生产的 D8 X 线衍射(XRD)仪分析样品的物相组成;用 JSM-5610LV 型扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌;用 Aglient 公司 N5230C-22C 矢量网络分析仪采用闭腔法测量微波介电性能。谐振频率温度系数为

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25} \times (t_{80} - t_{25})} \quad (1)$$

式中: f_{80} 为样品在 80 °C 的谐振频率; f_{25} 为样品在 25 °C 的谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 烧结性能

图 1 为添加 CuO 的 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 陶瓷在不同烧结温度下的相对密度关系图。由图可知,当 $w(\text{CuO})=1\%, 3\%$ 时,样品的相对密度随着烧结温度的升高而增加,在 1 100 °C 时相对密度达到最大值,但致密化程度不高。这可能是由于 CuO 的添加量太少,形成的液相量没有充分的润湿固相颗粒。当 $w(\text{CuO})=5\%, 7\%$ 时,陶瓷样品的相对密度随着温度的升高先增加后减小,在 1 000 °C 达到极大值。同时可看出,当 $w(\text{CuO})=5\%$ 的 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 陶瓷烧结温度为 1 000 °C 时,样品的相对密度达 96.3%,达到最大;而 $w(\text{CuO})=3\%$,在 1 100 °C 下烧结的样品致密度达 95.18%,这也说明添加 CuO 降低了 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 陶瓷的烧结温度,有利于 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 陶瓷的致密化。

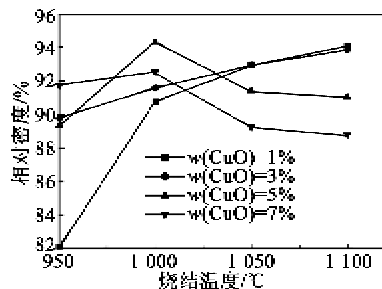


图 1 添加 CuO 的 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 陶瓷在不同烧结温度下的相对密度

2.2 微观结构

图 2 为添加不同含量 CuO 的 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 陶瓷

的 XRD 图谱。由图可看出,陶瓷主晶相均为 Zn_2SiO_4 ,无杂相出现,这说明添加不同含量的 CuO 不影响原陶瓷样品的物相组成及结构,这可能是 CuO 在烧结过程中形成液相,在冷却过程中未析晶,仍以非晶相形式存在,且 CuO 在烧结过程中并未参与反应。

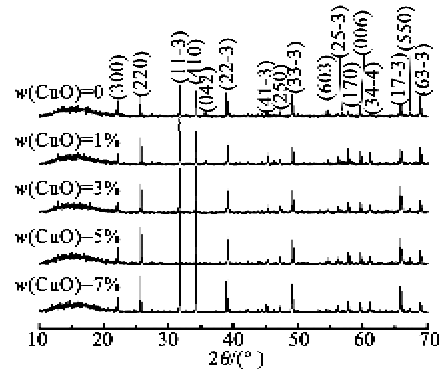


图 2 添加不同含量 CuO 的 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 陶瓷的 XRD 图谱

图 3 为添加不同含量 CuO 的 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 陶瓷在 1 000 °C 下烧结 3 h 的 SEM 图片。

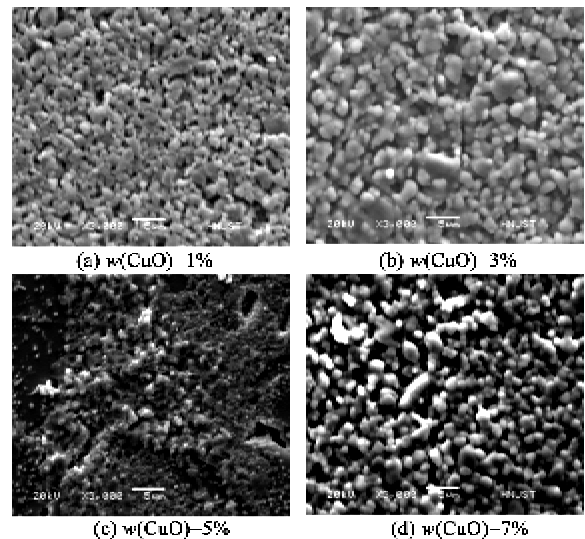


图 3 添加 CuO 的 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 陶瓷在 1 000 °C 下烧结 3 h 的 SEM 图片

由图 3 可看出, $w(\text{CuO})=1\%, 3\%, 7\%$ 时,样品的气孔较多,烧结不致密; $w(\text{CuO})=5\%$ 时,样品气孔较少,烧结致密。这与图 1 反映的规律一致。从晶粒的发育情况看, $w(\text{CuO})=1\%, 3\%$ 的样品晶粒发育不完整,随着 CuO 添加量的逐渐增加,晶粒不断长大。当 $w(\text{CuO})=5\%$ 时,晶粒大小均一,这表明 CuO 的添加有利于推动晶粒的均匀长大,促进材料的致密化。但随着 CuO 添加量继续增加,出现晶粒异常长大,且晶粒间出现粘连,这是由于产生的过多液相,引起陶瓷内部气体因阻力增大而不能正

常排出所致。实验表明,添加量 CuO 对 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷助烧效果明显。

2.3 微波介电性能

图 4 为添加不同含量 CuO 的 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷在不同烧结温度下的 ϵ_r 曲线。由图可看出,当 $w(\text{CuO})=1\%$ 、 3% 时, ϵ_r 随烧结温度的升高而增加,这是因为 CuO 添加量较少,烧结过程中形成的液相量不足,液相传质速度慢,需更高的烧结温度才能达到致密。一般微波介质陶瓷致密度的高低在一定程度上决定了其 ϵ_r 的大小,陶瓷致密度越大,单位体积参与极化的质点数越多,因此 ϵ_r 也越大^[6]。所以, ϵ_r 与致密度有关,陶瓷致密化程度越高 ϵ_r 越高,所以随着烧结温度的升高,陶瓷样品的相对密度越大, ϵ_r 就越高,与图 1 的变化趋势一样。继续增加 CuO 的添加量, ϵ_r 随着烧结温度的升高,先增大后减小,当温度达 1 000 °C 时, ϵ_r 有极大值。且 $w(\text{CuO})=5\%$, 烧结温度为 1 000 °C 时, ϵ_r 最大 ($\epsilon_r=6.543$),这与陶瓷样品达到较高致密度有关。

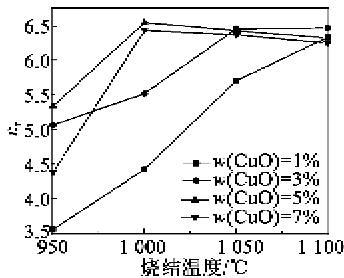


图 4 不同 CuO 含量的 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷在不同烧结温度下的 ϵ_r

图 5 为添加不同 CuO 含量的 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷在不同烧结温度下的 $Q \cdot f$ 曲线。由图可看出,当 $w(\text{CuO})=1\%$ 、 3% 时,样品的 $Q \cdot f$ 值随烧结温度的升高而增加,当 $w(\text{CuO})=5\%$ 、 7% 时, $Q \cdot f$ 值先增大后减小,与图 1 及图 4 的变化趋势一致。因为微波介质材料在微波频率下的介电损耗包括本征损耗和非本征损耗^[7]。本征损耗产生于晶格的非谐声子衰减过程,而非本征损耗则由晶体的缺陷(包括晶格畸变、杂质原子、空位等)、位错、晶界、第二相、气孔等造成。因此,样品致密度越高,介质损耗就越低,相应的 $Q \cdot f$ 值越高。当 CuO 添加量较少时,可通过增加烧结温度降低样品的介质损耗,从而提高样品的 $Q \cdot f$ 值。由图还可看出, $w(\text{CuO})=7\%$ 的 $Q \cdot f$ 值要低于 $w(\text{CuO})=5\%$ 的 $Q \cdot f$ 值,这是因为适量的添加 CuO 可减少陶瓷的气孔率,从而降低介质损耗,但过量的添加 CuO 会导致液相量的增

加,介质损耗增大,降低样品的 $Q \cdot f$ 值。所以,在不影响 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷低温烧结的情况下,应尽量减少 CuO 的添加量。

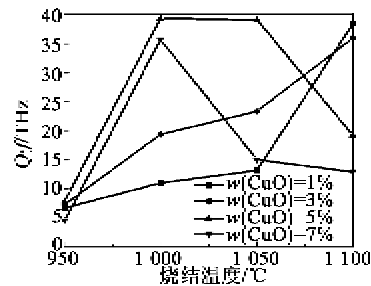


图 5 添加 CuO 不同的 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷在不同烧结温度下的 $Q \cdot f$

图 6 为添加不同含量 CuO 的 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷在 1 000 °C 下的 τ_f 曲线。由图可看出,随着 CuO 添加量的增加, τ_f 逐渐向负方向移动。

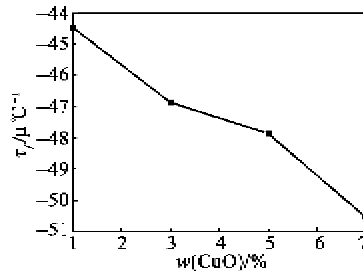


图 6 添加不同含量 CuO 的 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷在 1 000 °C 下的 τ_f

3 结束语

添加 CuO 可使 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷的烧结温度从 1 350 °C 降低到 1 000 °C,并具有优良的微波介电性能,其中添加 5% CuO 的 Zn_{1.8}SiO_{3.8} 陶瓷,在 1 000 °C 烧结 3 h 时微波介电性能最佳: $\epsilon_r=6.5$, $Q \cdot f=39\ 373\ \text{GHz}$, $\tau_f=-48 \times 10^{-6}$ 。

参考文献:

- [1] CHEN Song, ZHANG Shuren, ZHOU Xiaohua, et al. Low temperature preparation of the Zn₂SiO₄ ceramics with the addition of B₂O and B₂O₃ [J]. J Mater Sci Mater Electron, 2011, 22:1274-1281.
- [2] KIM J S, SONG M E, JOUNG M R, et al. Effect of B₂O₃ addition on the sintering temperature and microwave dielectric properties of Zn₂SiO₄ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30:375-379.
- [3] CHENG C M, LO S H, YANG C F. The effect of CuO on the sintering and properties of BiNbO₄ microwave ceramics [J]. Ceramics International, 2000, 26: 113-117.

(下转第 306 页)