文章编号:1004-2474(2017)01-0063-04

LBSCA玻璃对微波介电陶瓷$Li_2ZnTi_3O_8$性能的影响

彭文平[1],苏　桦[1,2],张怀武[1],荆玉兰[1]

(1.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;2.东莞电子科技大学 电子信息工程研究院,广东 东莞 523808)

摘　要:$Li_2ZnTi_3O_8$(LZT)陶瓷具有很好的微波介电性能,但其烧结温度较高(1 150 ℃),与低温共烧陶瓷(LTCC)工艺不兼容。该文通过掺杂低熔Li_2O-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3(LBSCA)玻璃来降低$Li_2ZnTi_3O_8$陶瓷的烧结温度,并详细研究了LBSCA掺杂量对材料体系物相结构、微观形貌、致密化程度及微波介电性能的综合影响。研究结果发现,当LBSCA的质量分数为1.5%,并在900 ℃低温烧结时可表现出优异的微波介电性能,即相对介电常数$\varepsilon_r=23$,品质因数与频率的乘积$Q\times f=39\ 762$,密度$\rho=3.59\ g/cm^3$,频率温度系数$\tau_f=-13.75\times10^{-6}$/℃,能很好地应用于LTCC技术领域。

关键词:$Li_2ZnTi_3O_8$;微波介电性能;低温共烧陶瓷;Li_2O-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3(LBSCA)

中图分类号:TN384;TM26　　　　**文献标识码**:A

Influences of LBSCA Glass on Properties of $Li_2ZnTi_3O_8$ Microwave Ceramic

PENG Wenping[1], SU Hua[1,2], ZHANG Huaiwu[1], JING Yulan[1]

(1. State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Institute of Electronic and Information Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Dongguan 523808, China)

Abstract: $Li_2ZnTi_3O_8$ ceramic has excellent microwave dielectric properties. But its sintering temperature is too high (1 150 ℃) to be compatible with LTCC technology. The Li_2O-B_2O_3-SiO_2-CaO-Al_2O_3 (LBSCA) glass was used to dope in $Li_2ZnTi_3O_8$ ceramic to reduce the sintering temperature. The influences of LBSCA dopant amount on the crystal phase, microstructure, densification and microwave dielectric properties of the $Li_2ZnTi_3O_8$ material systems was investigated. It was found that with 1.5% LBSCA addition and sintered at 900 ℃, the sample presented excellent microwave dielectric properties with $\varepsilon_r=23$, $Q\times f=39\ 762$, $\rho=3.59\ g/cm^3$, $\tau_f=-13.75\times10^{-6}$/℃, which was very suitable for LTCC applications.

Key words: $Li_2ZnTi_3O_8$; microwave dielectric properties; LTCC; LBSCA

0　引言

近年来,随着微波信息技术和低温共烧陶瓷(LTCC)技术的发展,具有较高相对介电常数(ε_r)、低介电损耗(tan δ)和良好的频率温度系数(τ_f)的$Li_2ZnTi_3O_8$(LZT)受到了广泛的关注[1-6]。LZT是具有立方相结构的复杂尖晶石化合物,其中Zn原子占据O组成的四面体间隙位置,Li原子和Ti原子按照1∶3的比例以阳离子无序的形式占据在O组成的八面体间隙位置,以这样的特征形成三维网络结构,能表示为$(Li_{0.5}Zn_{0.5})^{tet}(Li_{0.5}Ti_{1.5})^{oct}O_4$,其中tet为四面体,oct为八面体;而LiZn原子占据的四面体位置则形成了Li的扩散通道。但LZT的烧结温度约为1 150 ℃,与LTCC工艺不兼容,此外,LZT陶瓷中的Li^+和Zn^{2+}在高温烧结时易挥发,不利于材料微波介电性能的提高。因此,需要采用适当的助熔剂降低LZT材料体系的烧结温度至900 ℃附近,不仅能有效抑制材料中Li^+和Zn^{2+}的挥发,且能与LTCC工艺实现兼容,因而具有重要的研究价值。Chen等在LZT中掺杂Li_2O-ZnO-B_2O_3(LZB)玻璃并在900 ℃烧结获得了良好的性能,即

收稿日期:2016-03-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61271038,51472042);四川省科技支撑基金资助项目(2014GZ0015,2015GZ0227);广东省特支计划基金资助项目(2014TX01C042)

作者简介:彭文平(1988-),男,四川巴中人,硕士生,主要从事微波陶瓷及器件电路的研究。通信作者:苏桦(1977-),教授,博士生导师,博士,主要从事高性能电子功能陶瓷材料及应用的研究。E-mail:uestcsh@163.com。

$\varepsilon_r = 26.1$，品质因数与频率的乘积 $Q\times f=$ 45 168 GHz，$\tau_f=4.1\times10^{-6}/℃$[7]，Li 等通过在 LZT 中掺杂 $CaO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$(CBS)玻璃并在 900 ℃烧结获得了良好的性能，即 $\varepsilon_r=26.9$，$Q\times f=23\ 563$ GHz，$\tau_f=-1.5\times10^{-6}/℃$[8]。本文尝试采用低熔的 $Li_2O\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3$(LBSCA)玻璃来降低 LZT 陶瓷的烧结温度，详细研究了 LBSCA 掺杂量对材料体系物相结构、微观形貌、致密化程度及微波介电性能的综合影响。

1 实验过程

LBSCA 玻璃的制备流程如下：将各原料按摩尔比 $Li_2CO_3 : B_2O_3 : SiO_2 : CaO : Al_2O_3 = 52.45 : 31.06 : 11.99 : 2.25 : 2.25$ 配制，湿混烘干后装入坩埚，在 1 000 ℃下保温 2 h 后直接从炉中取出倒入冷水中淬冷，然后烘干磨细。LZT 陶瓷采用固相烧结法制备，由原料 Li_2CO_3(99.9%)、ZnO(99.9%)、TiO_2(99.9%)按摩尔比 $Li_2CO_3 : ZnO : TiO_2 = 1 : 1 : 3$ 配制、称量。倒入尼龙罐中按摩尔比料：水：球为 1：1.5：3 加入去离子水，在行星式球磨机中球磨 6 h，烘干、研碎倒入氧化铝坩埚中在900 ℃预烧 3 h。然后加入质量分数为 0.5%～2.5%的 LBSCA 玻璃粉在球磨机中进行二次球磨12 h，烘干、加入质量分数为 20%的丙烯酸乳液造粒过 60～100 目的筛。在 10 MPa 压力下压成6 mm×12 mm 的圆柱状，将压好的材料放入烧结炉内分别在 875 ℃、900 ℃和 925 ℃下烧结 3 h，最后选用性能最好的在 900 ℃烧结好的材料进行测试。

利用阿基米德排水法测试样品的烧结密度，用 CuKα 射线仪进行物相分析(XRD：DX-2700)，用扫描电镜(SEM：INCA penta FETX3 oxford)测试材料的微观形貌。材料的介电性能测试采用矢量网络分析仪 Agilent N5230A(300 MHz～20 GHz)的 Hakki-Coleman 谐振腔法测试。采用开放腔体分别在室温 20 ℃和 80 ℃下测试出两个谐振频率，通过 $\tau_f=(f_{80}-f_{20})/(f_{20}\times60)$ 计算得到 τ_f。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 1 为 w(LBSCA)不同时，样品在 900 ℃下烧结 3 h 后的 XRD 测试结果。由图可知，随着 w(LBSCA)的逐渐增大，陶瓷材料逐渐出现杂相，且有增多的趋势，当 w(LBSCA)=1.0%和 1.5%时有极少量的另相 ZnB_4O_7 产生，这是因为少量的 B^{3+} 的聚集与 $Li_2ZnTi_3O_8$ 陶瓷的反应所致，当 w(LBSCA)增加到 2%以上时，过多的玻璃相与 $Li_2ZnTi_3O_8$ 发生反应生成较多另相，如 $Li_2(TiO)(SiO_4)$ 相。但仅靠生成的另相并不能完全确认对陶瓷材料微波性能的影响，因此，我们又检测了 LBSCA 玻璃掺杂对材料体系微观形貌的影响。

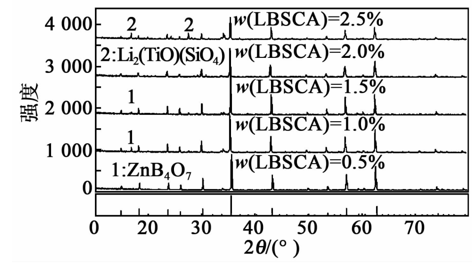

图 1 900 ℃下，w(LBSCA)不同时 LZT 的 XRD 图

2.2 微观形貌分析

图 2 为 w(LBSCA)不同时，掺杂样品在 900 ℃烧结 3 h 后的 SEM 测试结果。由图可知，当 w(LBSCA)=0.5%时，玻璃的样品晶界气孔较多，晶粒较小；当 w(LBSCA)=1.0%时，玻璃的样品在900 ℃下烧结后更致密，晶粒逐渐增大，气孔明显减少；当 w(LBSCA)=1.5%时，玻璃的样品晶粒变大，晶粒间相互粘接紧密，只有少量气孔；而 w(LBSCA)=2.0%与 1.5%相比时，玻璃样品在晶粒尺寸上无太大的差异，但开始有晶粒成团的现象出现；当

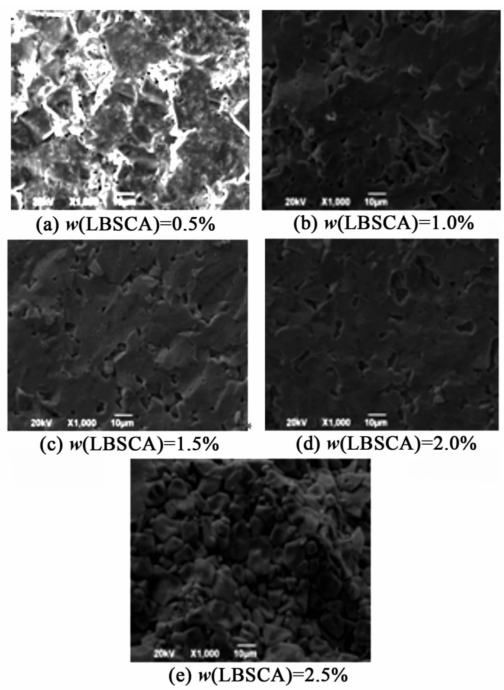

图 2 在 900 ℃下，w(LBSCA)不同时烧结的 SEM 图

w(LBSCA)＝2.5％后，可以明显看出晶粒大小异常，出现不均匀的生长。因此，少量 LBSCA 玻璃掺杂能促进晶粒显著生长和材料体系致密化。这主要是因为 LBSCA 玻璃在烧结过程中形成了液相，加速了传质，从而促进烧结。但当掺杂量过多后，一方面由于另相产生，另一方面或者由于晶界聚集过多玻璃相，反而阻碍了晶粒的生长，不利于致密化程度的提高。

2.3　密度分析

图 3 为 w(LBSCA)不同时的相对密度的分析。图中通过 3 个烧结温度点的比较可知，当 w(LBSCA)＜1.5％时，相对密度呈线性增加趋势，当 w(LBSCA)＞1.5％时，相对密度呈线性下降趋势。这与图 2 检测的结果吻合。由此可说明 LBSCA 掺杂改善 LZT 材料体系烧结性能的临界点在1.5％附近，掺杂过多则会造成负面的影响。

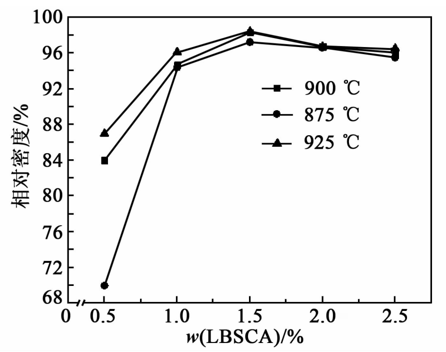

图 3　w(LBSCA)不同时的相对密度分析

2.4　微波性能分析

图 4 为 w(LBSCA)不同时，在不同烧结温度烧结 3 h 后的 ε_r 的变化。由图可知，未掺杂和掺杂后的材料的 ε_r 相差较大，这主要是受 LBSCA 掺杂显著促进材料体系晶粒生长，致密化程度提高所致。随着掺杂量的升高，另相的生成，导致在掺杂量大于 1.5％后出现 ε_r 下滑的趋势。总体而言，ε_r 的变化趋势与烧结密度的变化趋势较一致，说明其主要由材料体系的致密化程度所决定。

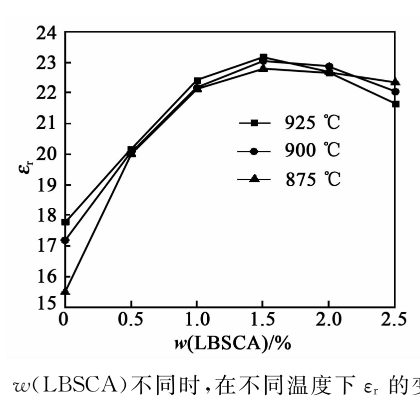

图 4　w(LBSCA)不同时，在不同温度下 ε_r 的变化图

图 5 为 w(LBSCA)不同时对材料体系 $Q\times f$ 的影响。当 w(LBSCA)＜1.5％时，$Q\times f$ 呈线性上升趋势，当 w(LBSCA)＞1.5％时，$Q\times f$ 逐步下降，当 w(LBSCA)＝1.5％时获得最高值。起初 $Q\times f$ 的提高主要是由于 LBSCA 玻璃掺杂显著地促进了材料体系晶粒的生长及致密化程度的提高。但当 w(LBSCA)＞1.5％后，一方面另相产生导致材料体系损耗增加，另一方面致密化程度的下降也导致损耗的增大。因此，当 w(LBSCA)＝1.5％时，材料体系的烧结特性及微波介电性能最佳。

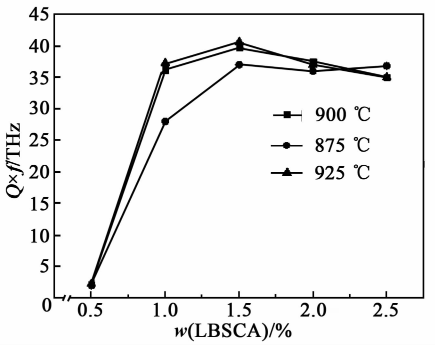

图 5　w(LBSCA)不同时，在不同温度下 $Q\times f$ 的变化图

2.5　温度系数分析

图 6 为在 900 ℃下，w(LBSCA)不同时对 LZT 材料体系的 τ_f 的影响。由图可知，LBSCA 玻璃的掺杂量对材料体系温度系数的影响微弱，且所有样品的 τ_f 都不高。在最佳掺杂量 w(LBSCA)＝1.5％时，$\tau_f=-13.75\times10^{-6}$/℃。

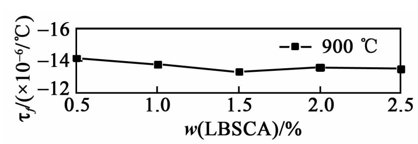

图6　在 900 ℃ 下，w(LBSCA)不同时对 LZT 材料体系的 τ_f 的变化图

3　结束语

通过固相反应烧结法制备的 $Li_2ZnTi_3O_8$ 陶瓷材料具有优良的微波介电性能，但因其烧结温度较高，与 LTCC 工艺不兼容。本文通过掺杂低熔点的 LBSCA 玻璃来降低 LZT 材料体系的烧结温度，取得了很好的效果。当 w(LBSCA)＝1.5％且在 900 ℃下烧结时，材料体系表现出最好的微波介电性能，其烧结密度最大，损耗最低，温度系数小，能广泛应用于 LTCC 微波器件领域。

参考文献：

[1] 王光辉，梁小平，史奕同，等. 高介电常数微波介质陶瓷材料的研究现状[J]. 硅酸盐通报，2008，127(2)：312-317.

[2] 余盛全. 两种 Ti 基微波介质陶瓷的制备与性能研究[D]. 成都：电子科技大学，2013.

[3] 杨猛，卞亚娟，赵相玉，等. Li 在尖晶石钛酸盐 LiZnTiO 中的电化学行为[J]. 南京工业大学学报(自然科学版)，2012，34(6)：18-21.

[4] 张玉芹，周晓华，杨新石，等. Zn 缺位对 $Ba(Co_{0.6}Zn_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ 陶瓷性能的影响[J]. 压电与声光，2016，38(1)：130-133.
ZHANG Yuqin，ZHOU Xiaohua，YANG Xinshi，et al. The effects of Zn deficiency on microwave dielectric properties of $Ba(Co_{0.6}Zn_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ceramics [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics，2016，38(1)：130-133.

[5] 邹蒙莹，李恩竹，王京，等. 烧结助剂 LBZ 对 $CaO-La_2O_3-TiO_2$ 微波介质陶瓷掺杂改性研究[J]. 压电与声光，2016，38(1)：137-140.
ZHOU Mengying，LI Enzhu，WANG Jing，et al. A case study on the microwave dielectric properties of $CaO-La_2O_3-TiO_2$ ceramics by LBZ additives[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics，2016，38(1)：137-140.

[6] GEORGE S，SEBASTIAN M T. Synthesis and microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q，$Li_2ATi_3O_8$ (A=Mg，Zn) ceramics[J]. J Am Ceram Soc，2010，93(8)：2164-2166.

[7] CHEN G，HOU M，BAO Y，et al. Silver Co-firable $Li_2ZnTi_3O_8$ microwave dielectric ceramics with LZB glass additive and TiO_2 dopant[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology，2013，10(3)：492-501.

[8] LI Y，LI J，TANG B，et al. Low temperature sintering and dielectric properties of $Li_2ZnTi_3O_8-TiO_2$ composite ceramics doped with $CaO-B_2O_3-SiO_2$ glass[J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics，2014，25(6)：2780-2785.

(上接第 62 页)

HAN Bing，GAO Chao. Research progress of optical fiber type fabry-perot pressure sensor[J]. Metrology & Measurement Technology，2012，32(2)：5-10.

[3] 杨春弟，王鸣，葛益娴，等. 微型非本征光纤法布里-珀罗压力传感器[J]. 光学学报，2010，30(5)：1358-1361.
YANG Chundi，WANG Ming，GE Yixian，et al. A miniature extrinsic fiber Fabry-Perot pressure sensor[J]. Acta Optica Sinica，2010，30(5)：1358-1361.

[4] GE Yixian，WANG Ming，YAN Haitao. Optical MEMS pressure sensor based on a mesa-diaphragm structure [J]. Optics Express，2008，16(26)：21746-21752.

[5] WANG Xiaodong，LI Baoqing，RUSSO O L，et al. Diaphragm design guidelines and an optical pressure sensor based on MEMS technique[J]. Microelectronics Journal，2006，37(1)：50-56.

[6] 廖延彪. 光纤光学[M]. 北京：清华大学，2000：197-202.

[7] 付婷. 带温度补偿的光纤布喇格光栅压力传感器的研究[D]. 成都：电子科技大学，2014.

[8] 李学金，张百钢，姚建铨，等. 一种光纤压力传感器的设计理论分析[J]. 传感技术学报，2004，17(1)：133-135.
LI Xuejin，ZHANG Baigang，YAO Jianquan，et al. Theoretical analyses on parameter option of a pressure fiber sensor[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators，2004，1：133-135.

[9] 谭波. 一种高灵敏度光纤光栅压力传感器[J]. 光电子·激光，2012，23(11)：2012-2105.
TAN Bo. A high sensitivity fiber grating pressure sensor[J]. Journal of Optoelectronics · Laser，2012，23(11)：2012-2105.

[10] 高宇飞，刘超，牟海维. 基于平膜片和悬臂梁的光纤光栅压力响应特性研究[J]. 光学仪器，2014，36(4)：333-336.
GAO Yufei，LIU Chao，MU Haiwei. Pressure response of fiber Bragg grating based on plate diaphragm and equal-strength cantilever[J]. Optical Instruments，2014，36(4)：333-336.

[11] 毕卫红，李一良，张睿. 新型光纤压力传感器[J]. 仪表技术与传感器，2008(8)：8-10.
BI Weihong，LI Yiliang，ZHANG Rui. Novel optic fiber pressure sensor[J]. Instrument Technique and Sensor，2008，8：8-10.

[12] 杨淑连. 一种新型光纤压力传感器的设计[J]. 光子学报，2007，36(5)：838-840.
YANG Shulian. Development of a new type of optical fiber pressure transducer[J]. Acta Photonica Sinica，2007，36(5)：838-840.