

添加 TiO₂ 对 CaAl₂O₄ 陶瓷物相组成及微波介电性能的影响

吴 一 刘 兵

(杭州电子科技大学 电子信息学院, 浙江 杭州 310018)

摘 要 CaAl₂O₄ 陶瓷由于其优异的微波介电性能($\epsilon_r = 8.9, Qf = 91,350 \text{ GHz}, \tau_f = -55 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)而获得广泛关注,然而其较负的谐振频率温度系数(τ_f)极大地限制了其商业化应用.本文通过标准固态反应法制备了 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)陶瓷并系统地研究了 TiO₂ 添加量对物相组成、微观结构以及微波介电性能的影响规律. X 射线衍射数据(XRD)与扫描电子显微图谱(SEM)表明添加的 TiO₂ 在高温烧结过程中与 CaAl₂O₄ 基体反应生成 CaTiO₃ 与 CaAl₄O₇, 且第二相含量随 TiO₂ 添加量的增加而增大. 此外,随着 x 值的增大, $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷介电常数(ϵ_r)与谐振频率温度系数逐渐增加,而 Qf 值出现一定程度的下降;在 $x=0.15$ 成分处获得 τ_f 值近零的最优微波介电性能组合($\epsilon_r = 13.9, Qf = 39\,000 \text{ GHz}, \tau_f = 5.4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$).

关键词 微波介质陶瓷; 铝酸盐陶瓷; 二氧化钛

中图分类号 TM28

文献标识码 A

0 引言

进入 21 世纪以来,随着无线通讯技术如物联网技术、智能交通技术等迅猛发展,微波介质陶瓷作为微波基板、谐振器、滤波器等无源器件的关键材料而得到了广泛关注^[1-3]. 为了满足器件的低损耗化和实用化需求,在兼顾成本的同时,要求这类陶瓷具有适中的介电常数(ϵ_r),较低的介电损耗(即较高的 Qf 值)和近零的谐振频率温度系数($\tau_f \sim 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$). 近年来,随着人们对信息传输量、速度及质量等要求的不断提高,为满足未来通讯技术的应用需求,亟需挖掘已有介质材料的性能极限以及探索新型微波介质材料体系.

CaAl₂O₄ 陶瓷是一类具有单斜 $P2_1/n$ 空间群的铝酸盐化合物. 近年来, Liu 等人系统研究了 CaAl₂O₄ 陶瓷的制备工艺及本征结构特性,其优异的微波介电性能($\epsilon_r = 8.9, Qf = 91350 \text{ GHz}, \tau_f = -55 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)也体现出良好的应用前景^[4]. 与典型的低损耗微波介质陶瓷如 $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ ($\epsilon_r = 21, Qf = 56000 \text{ GHz}, \tau_f = 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)、 $\text{Sr}_2\text{LaAlTiO}_7$ ($\epsilon_r = 26.5, Qf = 110850 \text{ GHz}, \tau_f = 2.95 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)及 $0.55\text{Li}_2\text{O}-0.05\text{Nb}_2\text{O}_5-0.40\text{TiO}_2$ 相比($\epsilon_r = 18.4, Qf = 79000 \text{ GHz}$)^[5-7], CaAl₂O₄ 陶瓷具有简便的制备工艺以及低廉的原料成本,然而其较负的 τ_f 值极大地限制了其商业化应用. 因此,探索性能优化途径以调控 τ_f 值近零是推进 CaAl₂O₄ 基陶瓷大规模实用化需解决的关键科学问题.

目前,通过添加具有相反 τ_f 值材料以形成固溶体或复相结构是调节电介质材料 τ_f 值近零的最简便、有效的方法^[8,9]. 之前的研究表明,具有尖晶石结构的 TiO₂ 陶瓷由于其优异的微波介电性能($\epsilon_r = 105, Qf = 46000 \text{ GHz}, \tau_f = 465 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)和较大的 τ_f 值而被广泛应用于调控具有负 τ_f 值的介质陶瓷体系^[10]. 然而,添加 TiO₂ 对 CaAl₂O₄ 陶瓷微波介电性能的影响规律仍未见报道. 因此,本文利用标准固态反应法制备了 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)陶瓷,通过研究不同 TiO₂ 含量对陶瓷物相组成及微波介电性能的影响规律,以期将 CaAl₂O₄ 陶瓷 τ_f 值调节至近零值并获得具有优异应用前景的新型微波介质陶瓷体系.

收稿日期:2019-09-01

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51802062)资助

通讯作者:刘兵,男,汉族,工学博士,副研究员,研究方向:功能陶瓷, E-mail:liubing@hdu.edu.cn.

1 实验步骤

本文通过标准固相反应法制备 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)陶瓷,所采用的原料为高纯 CaCO_3 (99.99%), Al_2O_3 (99.99%), TiO_2 (99.99%) 氧化物粉末. 在称量前,将原料粉末置于 80 °C 烘箱中烘烤 12 h 以排除可能混入的水分. 之后,根据化学计量比准确称取各组原料并置于含有适量 ZrO_2 球磨介质的聚乙烯罐中,以无水乙醇作为溶剂连续球磨 24 h 后在室温下烘干. 将干燥后的粉末过 120 目筛后置于氧化铝坩埚中在 1250 °C 下煅烧 3 h. 煅烧后的粉末经二次球磨、干燥后加入 4 wt% 的聚乙烯醇(PVA)作为粘接剂. 最后,在 98 MPa 的轴向压力下得到直径 12 mm,厚度为 5 mm 的圆柱型生坯. 将生坯在 1400-1450 °C 下烧结 3 h 后即得到致密的陶瓷样品.

烧结后的陶瓷样品经研钵粉碎并充分研磨后,通过 X 射线衍射仪(日本, RIGAKU D/max 2550/PC)在 10-90° 下利用步进扫描采集 X 射线衍射数据(XRD). 衍射数据每隔 0.02° 采集一次,每次采集时间为 2 sec. 所得的 XRD 数据通过 MDI Jade 5.0 软件进行物相分析并利用 FULLPROF 软件进行进一步的 Rietveld 精修. 陶瓷表面经过抛光和后续热腐蚀处理后,通过扫描电子显微镜(SEM, 荷兰 FEI 公司, SIRION-100)进行微观结构观察并利用 Nano Measurer 软件估算陶瓷的平均晶粒尺寸. 微波介电性能通过使用网络分析仪(美国 Agilent 公司, E8363B)进行测试. 其中 Q_f 值测试采用谐振腔法^[11], ϵ_r 与 τ_f 通过平行板法进行测试^[12], τ_f 的温度测试范围为 20-80 °C.

2 结果与讨论

图 1 为 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷的 XRD 图谱. 由图可知, CaAl_2O_4 陶瓷的 XRD 衍射图谱符合单斜 $\text{P2}_1/\text{n}$ 结构类型, 并且各衍射峰均可用 CaAl_2O_4 的标准 PDF 卡片(JCPDS # 53-0191)进行标定. 然而, 当 $x > 0$ 时, 各组分 XRD 中均出现对应于 CaTiO_3 (JCPDS # 65-3287) 和 CaAl_4O_7 (JCPDS # 23-1037) 第二相的衍射峰. 另一方面, 随着 x 值的增大, 第二相的衍射峰强度明显增强, 表明第二相的含量随着 TiO_2 添加量的增加而增大. 此外, 值得注意的是, 在各组分 XRD 中均未能发现 TiO_2 对应的衍射峰. 以上结果表明, 在高温烧结过程中 TiO_2 与 CaAl_2O_4 基体发生以下反应从而生成 CaTiO_3 和 CaAl_4O_7 第二相



为进一步分析各组分陶瓷的物相组成, 以 CaAl_2O_4 , CaTiO_3 和 CaAl_4O_7 的空间结构为基础对 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷样品的 XRD 数据进行 Rietveld 精修. 图 2 为各组分陶瓷 XRD 图谱的测试结果 (Y_{obs}) 及 Rietveld 精修结果 (Y_{cal}). 其中, $Y_{\text{obs}}-Y_{\text{cal}}$ 为两者之间的差值, 用蓝色线进行表示; Bragg position 则表示布拉格特征衍射峰的位置. 由图 2 可知, 各组分 $Y_{\text{obs}}-Y_{\text{cal}}$ 线均为较平滑的直线, 表明精修结果与实验测试值较为吻合. 此外, 表 1 中列出了各组分 Rietveld 精修对应的可靠性参数. 由表中数据可知, R_p , R_{wp} , R_{exp} , x^2 值分别在 7.60%-9.10%, 10.60%-12.60%, 4.11%-4.25% 和 6.44-8.84 范围内, 进一步证明拟合结果是可靠的. 另一方面, XRD 精修结果表明, 在 $x > 0$ 的成分处均存在 CaTiO_3 和 CaAl_4O_7 第二相, 且各成分中第二相的含量变化列于图 3 中. 随着 x 值的增大, 主相 CaAl_2O_4 的含量逐渐由 $x=0$ 处的 100% 降低至 $x=0.2$ 成分处的 36.06%, 同时伴随着 CaTiO_3 与 CaAl_4O_7 第二相的含量的逐渐上升. 该结果与图 1 中 XRD 第二相衍射峰强度变化的结果相一致, 并定量地给出了物相组成随成分 x 的变化关系.

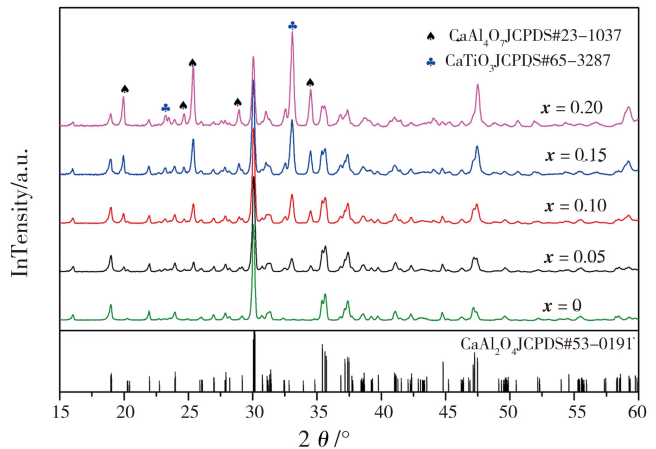


图 1 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷的 XRD 图谱

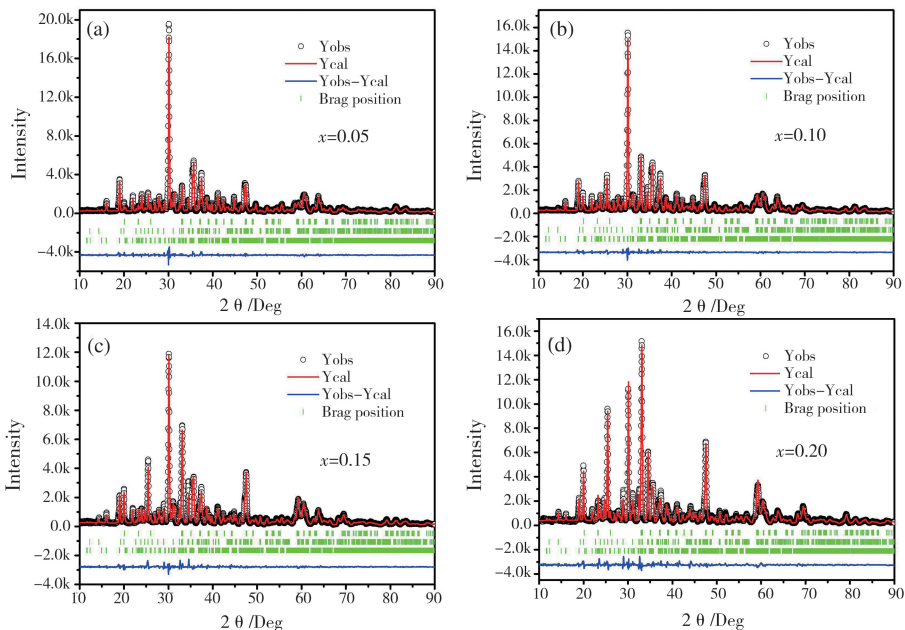


图2 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷的 XRD 图谱及 Rietveld 拟合结果

表1 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷 Rietveld 精修的可靠性因子

	0.05	0.10	0.15	0.20
R_p	8.95%	7.60%	9.01%	9.10%
R_{wp}	12.0%	10.60%	12.60%	11.05%
R_{exp}	4.11%	4.17%	4.25%	4.21%
χ^2	8.56	6.44	8.84	8.82

图4为 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷热腐蚀表面形貌随成分 x 变化的SEM图谱。随着 x 的增大,陶瓷的平均晶粒尺寸逐渐下降。此外,在各组分陶瓷基体中出现中细小的第二相晶粒且第二相含量随 x 的增加而明显增多。结合上述的物相分析结果可以推断:随着 x 的增加, CaAl_2O_4 与添加的 TiO_2 反应逐渐加剧并生成细小的 CaTiO_3 与 CaAl_4O_7 第二相晶粒,并且该第二相在晶界的析出会抑制主相晶粒的长大从而使主相晶粒发生明显细化。

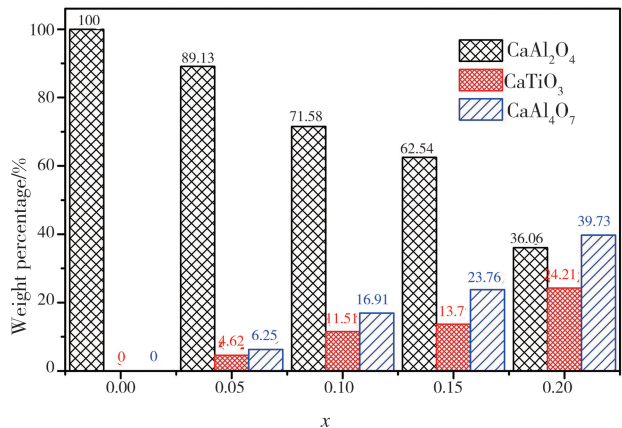
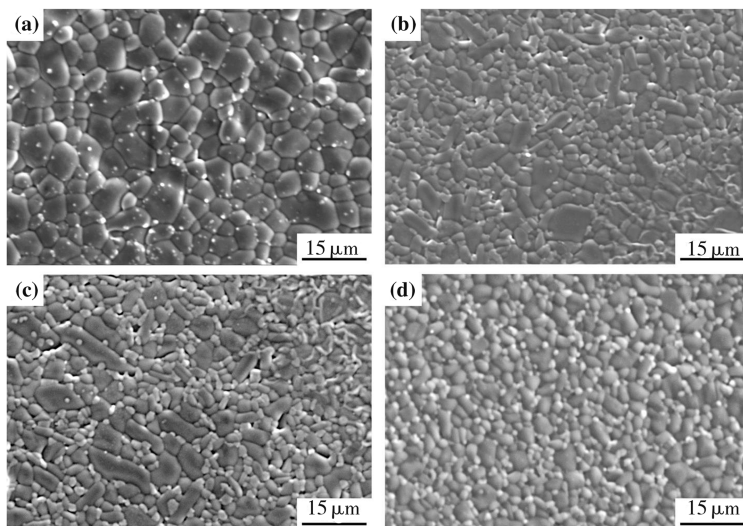


图3 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷物相组成



注:(a) $x=0.05$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.15$; (d) $x=0.20$ 。

图4 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷热腐蚀表面 SEM 图谱

(1-x)CaAl₂O₄-xTiO₂ 陶瓷介电常数与谐振频率温度系数随成分 x 的变化关系如图 5(a)所示. 随着 x 的增大, ϵ_r 与 τ_f 值也近似线性地增加. ϵ_r 由 8.9 提高到 15.1, τ_f 由 -55 ppm/°C 调控到 21.5 ppm/°C 并在 $x = 0.15$ 处获得 τ_f 近零值($\tau_f = 5.4$ ppm/°C). 根据 Lichteneker 与 Fukuda 等人总结的经验性规律^[13,14], (1-x)CaAl₂O₄-xTiO₂ 复相陶瓷的 $\epsilon_{r,mix}$ 与 $\tau_{f,mix}$ 值与各相的体积分数(V)和各组成相的介电性能(ϵ_r, τ_f)存在以下定性关系:

$$\ln \epsilon_{r,mix} = V_1 \ln \epsilon_{r1} + V_2 \ln \epsilon_{r2}, \quad (2)$$

$$\tau_{f,mix} = V_1 \tau_{f1} + V_2 \tau_{f2}. \quad (3)$$

根据公式(2)、(3)可知:复相陶瓷的 ϵ_r 与 τ_f 值主要由各物相的介电性能及体积分数所决定. 对于 (1-x)CaAl₂O₄-xTiO₂ 陶瓷,其物相组成为 CaAl₂O₄、CaTiO₃、CaAl₄O₇ 三相共存. 然而,关于 CaAl₄O₇ 陶瓷的微波介电性能目前仍未见相关报道. 由克劳修斯-莫索缔方程估算得知^[13], CaAl₄O₇ 陶瓷理论介电常数约为 9.5. 考虑到 CaTiO₃ 陶瓷 $\epsilon_r = 170, \tau_f = 800$ ppm/°C, 因此本工作中复相陶瓷 ϵ_r 及 τ_f 值的提高主要可归因于 CaTiO₃ 含量的上升.

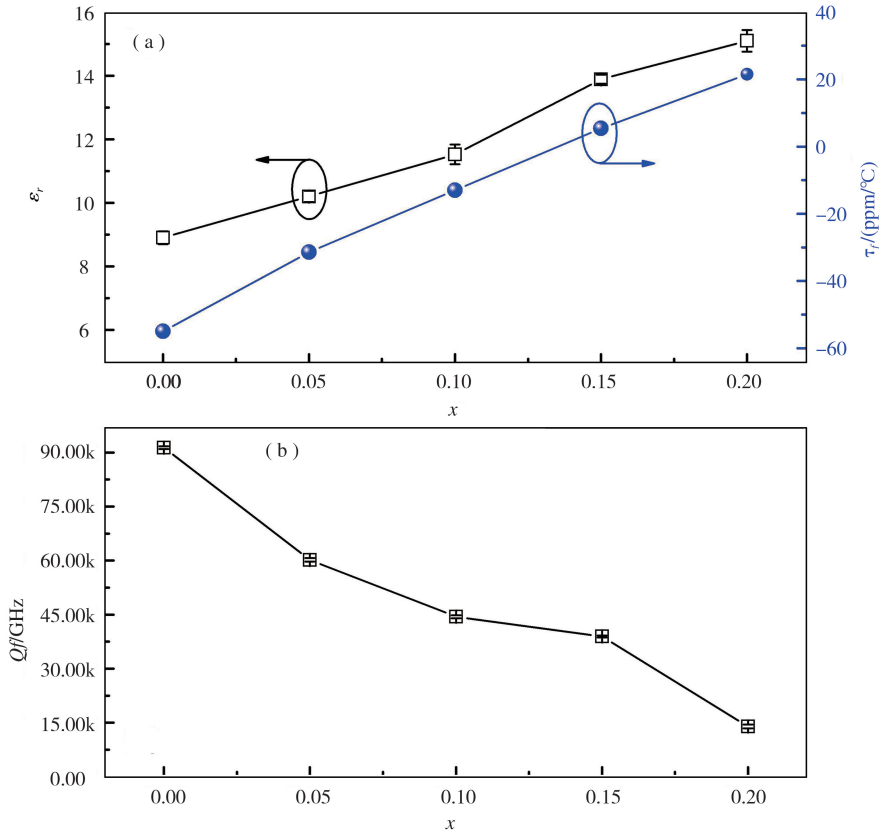


图 5 (1-x)CaAl₂O₄-xTiO₂ 陶瓷微波介电性能(ϵ_r, τ_f, Qf)随成分 x 的变化曲线

另一方面,图 5(b)给出了试样 Qf 值随成分 x 的变化曲线. 随着 x 的增加, Qf 逐渐由 $x=0$ 处的 91,350 GHz 降低到 $x=0.2$ 处的 13,963 GHz. 众所周知,影响微波介质材料 Qf 值的主要因素为致密度、第二相和晶界等^[15,16]. 由图 4 中 SEM 图谱可知,各组分陶瓷样品均表现出致密的微观结构,表明致密度对 Qf 值变化的影响较低. 然而,随着 x 的增加,陶瓷晶粒尺寸明显降低从而形成更高的晶界密度;另一方面,从物相分析结果可知第二相含量随着 x 的增加而出现明显增大. 因此,以上结果说明 Qf 值随 x 增大而恶化主要是由于晶粒尺寸的降低和第二相含量的增加所导致的. 最终,在 $x=0.15$ 成分处获得(1-x)CaAl₂O₄-xTiO₂ 陶瓷最优的微波介电性能组合($\epsilon_r = 13.9, Qf = 39\,000$ GHz, $\tau_f = 5.4$ ppm/°C). 综合该陶瓷的优异性能、相对简便的制备工艺以及低廉的原料成本,0.85CaAl₂O₄-0.15TiO₂ 陶瓷有望在微波谐振器、微波基板等领域表现出广泛的应用前景.

3 结论

本文通过标准固相反应法制备了(1-x)CaAl₂O₄-xTiO₂ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)复相陶瓷. XRD 结果表明,添加的 TiO₂ 在高温下与 CaAl₂O₄ 反应完全生成 CaTiO₃ 与 CaAl₄O₇ 第二相,并且第二相含量随 TiO₂ 添加量的增加而增大. SEM 结果表明,基体中有明显细小的第二相析出,并且主相晶粒发生明显的细

化, ϵ_r 与 τ_f 值随着 x 的增加而近似线性地增大并在 $x=0.15$ 处获得 τ_f 近零值。 Qf 值由于第二相的产生和晶粒尺寸的降低而随 x 的增大而降低。在 $x=0.15$ 处获得了 $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ 陶瓷最优的微波介电性能 ($\epsilon_r=13.9, Qf=39\ 000\ \text{GHz}, \tau_f=5.4\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$)。

参 考 文 献

- [1] Vanderah T A. Talking ceramics[J]. Science, 2002, 298: 1182-1184.
- [2] Reaney I M, Iddles D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks[J]. J Am Ceram SOC, 2006, 89: 2063-2072.
- [3] Sebastian M T, Ubic R, Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties[J]. Int Mater Rev, 2015, 60: 392-412.
- [4] Liu B, Hu C C, Huang Y H, et al. Crystal structure, infrared reflectivity spectra and microwave dielectric properties of CaAl_2O_4 ceramics with low permittivity[J]. J Alloys Compd, 2019, 791: 1033-1037.
- [5] Higuchi Y, Tamura H. Recent progress on the dielectric properties of dielectric resonator materials with their applications from microwave to optical frequencies[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23: 2683-2688.
- [6] Liu B, Liu X Q, Chen X M. $\text{Sr}_2\text{LaAlTiO}_7$: a new Ruddlesden-Popper compound with excellent microwave dielectric properties[J]. J Mater Chem C, 2016, 4: 1720-1726.
- [7] Chang J, Liu Z, Ma M, et al. Parallel preparation and properties investigation on $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ microwave dielectric ceramics[J]. J Eur Ceram SOC, 2017, 37: 3951-3957.
- [8] Guo J, Zhou D, Zou S L, et al. Microwave dielectric ceramics $\text{Li}_2\text{MO}_4-\text{TiO}_2$ ($M=\text{Mo}, \text{W}$) with low sintering temperatures[J]. J Am Ceram SOC, 2014, 97: 1819-1822.
- [9] Zhang J, Yue Z X, Li L T. Effect of TiO_2 on phase composition and microwave dielectric properties of $\text{Zn}_{1.01}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics[J]. Ceram Int, 2017, 43: S317-S320.
- [10] Templeton A, Wang X, Penn S J, et al. Microwave dielectric loss of titanium oxide[J]. J Am Ceram SOC, 2000, 83: 95-100.
- [11] Kajfez D, Gundavajhala A. Measurement of material properties with a tunable resonant cavity[J]. Electro Lett, 1993, 29: 1936-1937.
- [12] Hakki B W, Coleman P D. A dielectric resonant method of measuring inductive capacitance in the millimeter range[J]. IRE Trans Microw Theory Tech, 1960, 8: 402-410.
- [13] Lichtenecker K. Dielectric constants of cubic ionic compounds[J]. Physik Zeits, 1926, 27: 833-835.
- [14] Fukuda K, Kitoh R, Awai I. Microwave characteristics of $\text{TiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ dielectric resonator[J]. Jpn J Appl Phys, 1993, 32: 4584-4588.
- [15] Cava R J. Dielectric materials for applications in microwave communications[J]. J Mater Chem, 2001, 11: 54-62.
- [16] Liu B, Li L, Liu X Q, et al. $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2$) microwave dielectric ceramics with medium dielectric constant and ultra-low dielectric loss[J]. J Am Ceram SOC, 2017, 100: 496-500.

Effects of TiO_2 Addition on the Phase Compositions and Microwave Dielectric Properties of CaAl_2O_4 Ceramics

WU Yi LIU Bing

(School of Electronic Information and Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract CaAl_2O_4 ceramics have received extensive attention due to their outstanding microwave dielectric properties ($\epsilon_r=8.9, Qf=91350\ \text{GHz}, \tau_f=-55\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$). While, the large negative temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) has greatly limited their practical applications. In this study, $(1-x)\text{CaAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) ceramics were prepared via a standard solid state reaction method. The effects of TiO_2 addition on the phase compositions, microstructure and microwave dielectric properties were investigated systematically. The X-ray diffraction (XRD) patterns and scanning electron micrographs (SEM) revealed that the added TiO_2 would reacted with CaAl_2O_4 during high temperature sintering and led to the formation of CaTiO_3 and CaAl_4O_7 secondary phases. Moreover, the contents of secondary phases increased with the increasing amount of TiO_2 addition. ϵ_r and τ_f of the present ceramics increased gradually with increasing x , while a certain degree of deterioration of Qf value was observed. The optimum combination of microwave dielectric properties were obtained at $x=0.15$ ($\epsilon_r=13.9, Qf=39000\ \text{GHz}, \tau_f=5.4\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$).

Key words microwave dielectric ceramics; aluminate ceramics; titanium dioxide