

# Study of the $11\text{Li}_2\text{O}-3\text{Nb}_2\text{O}_5-12\text{TiO}_2$ Microwave Dielectric Ceramic Composite\*

Dan Li<sup>1</sup>, Qun Zeng<sup>2#</sup>, Nana Zhang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Guangzhou Crystal Technology Co., Ltd., Guangzhou

<sup>2</sup>Key Laboratory of Nanophotonic Functional Materials and Devices in Guangdong Province, South China Normal University, Guangzhou

Email: #qunzeng@sncu.edu.cn

Received: Dec. 17<sup>th</sup>, 2012; revised: Jan. 23<sup>rd</sup>, 2013; accepted: Feb. 11<sup>th</sup>, 2013

**Abstract:** The  $11\text{Li}_2\text{O}-3\text{Nb}_2\text{O}_5-12\text{TiO}_2$ (LNT) microwave dielectric ceramic composites have been prepared by the solid-state reaction method. The effects of the sintering temperature on phase structure and properties were investigated by XRD, SEM and the measured dielectric properties. The calcined powders at  $850^\circ\text{C}$  and the dense ceramics were mainly composed of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ss and M-phase solid solution. No other phase structure could be found in the dense LNT ceramics. And the compositions of two phases in the dense ceramics are different from those in the calcined powders. The LNT ceramics could be sintered densely at  $1100^\circ\text{C}$  with density of about  $3.76\text{ g/cm}^3$  and good microwave dielectric properties of  $\epsilon_r = 49$ ,  $Q \times f = 9842\text{ GHz}$  and  $\tau_f = -22\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** Microwave Dielectric Properties;  $11\text{Li}_2\text{O}-3\text{Nb}_2\text{O}_5-12\text{TiO}_2$

## $11\text{Li}_2\text{O}-3\text{Nb}_2\text{O}_5-12\text{TiO}_2$ 复合微波介质陶瓷的研究\*

李丹<sup>1</sup>, 曾群<sup>2#</sup>, 张娜娜<sup>2</sup>

<sup>1</sup>广州晶体科技有限公司, 广州

<sup>2</sup>华南师范大学广东省微纳光子功能材料与器件重点实验室, 广州

Email: #qunzeng@sncu.edu.cn

收稿日期: 2012年12月17日; 修回日期: 2013年1月23日; 录用日期: 2013年2月11日

**摘要:** 本文采用传统固相法制备了  $11\text{Li}_2\text{O}-3\text{Nb}_2\text{O}_5-12\text{TiO}_2$ (LNT)复合微波介质陶瓷, 通过 XRD、SEM 分析手段, 结合介电性能测试结果, 探讨了烧结温度对材料相结构、介电性能的影响。结果表明, 原料粉末经  $850^\circ\text{C}$  预合成后, 主要生成  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ss 以及 M-phase 固溶体。致密陶瓷片主要由  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ss 与 M-phase 固溶体两相复合组成, 并没有其他相结构存在。陶瓷片中两相的组分与预合成粉末中两相的组分并不同。烧结温度达  $1100^\circ\text{C}$  时, 陶瓷片烧结致密, 密度达  $3.76\text{ g/cm}^3$ , 相对介电常数达 49,  $Q \times f$  值为  $9482\text{ GHz}$ , 且具有相当小的温度系数,  $\tau_f = -22\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。

**关键词:** 介电性能; 复合微波介质陶瓷

### 1. 引言

近年来, 随着现代移动通讯设备不断朝着微型化、片式化、低成本和环保的方向发展, 以发展能与高电导率的低熔点贱金属 Cu、Ag 或 Cu/Ag 合金共烧

的低温共烧陶瓷(Low Temperature Co-fired Ceramic, 简称 LTCC)成为微波介质材料发展的主流<sup>[1]</sup>。作为 LTCC 材料, 除了要求具有良好的微波介电性能, 还要求其能在不高于 Cu 或 Ag 电极的熔点温度(分别为  $1064^\circ\text{C}$  和  $961^\circ\text{C}$ )下烧结致密<sup>[2]</sup>。但是, 目前商业微波介质陶瓷的烧结温度多在  $1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>, 远远高

\*资助信息: 国家青年科学基金(NO. 51102100)资助项目。

#通讯作者。

于 Cu、Ag 的熔点。为了降低微波介质陶瓷的烧结温度,目前采用的方法一般有三种<sup>[4-6]</sup>:氧化物或低熔点玻璃的掺加,采用化学合成方法制备高活性粉体以及寻找使用新的固有烧结温度低的材料。近年来,随着对材料性能要求的不断提高,各国研究人员都着力于开发研究新的固有烧结温度低的材料。已报道的固有烧结温度低的体系不多,比较多的为 Li 基、Bi 基或 Te 基材料<sup>[7]</sup>。

近年来,研究者对 11Li<sub>2</sub>O-3Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-12TiO<sub>2</sub>(LNT) 复合陶瓷进行了报道,报道指出该材料具有较低的烧结温度(~1100℃)和良好的微波介电性能(介电常数约 49,品质因子高达 9000 GHz),可望作为一种新型的 LTCC 材料<sup>[8]</sup>。但对该陶瓷的研究还不多,尚未开展深入地研究,本文则通过 XRD、SEM 分析,结合介电性能测试结果,初步探讨了烧结温度对该 LNT 陶瓷结构、性能的影响。

## 2. 实验方法

采用传统的陶瓷制备工艺,将原料 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.5%)、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99.9%)、TiO<sub>2</sub> (99.9%) 按 11Li<sub>2</sub>O-3Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-12TiO<sub>2</sub>(摩尔比)配料,经球磨混合后,在 850℃ 预烧。预烧后的粉料继续球磨,经造粒、成型后,在 1020℃~1120℃ 之间烧结。采用 X 射线衍射仪(XRD)分析试样的晶相组成,采用排水法测定烧结试样的体积密度,采用网络分析仪,根据 Hakki-Coleman 方法测定介电常数  $\epsilon_r$  和品质因数 Q。谐振频率温度系数  $\tau_f$  采用空腔法测定,由下列公式计算:

$$\tau_f = (f_{85} - f_{25}) / (f_{25} * 60) \text{ ppm}/^\circ\text{C} \quad (1)$$

其中  $f_{85}$  和  $f_{25}$  分别是 85℃ 和 25℃ 下的谐振中心频率。

## 3. 实验结果与讨论

图 1 为 850℃ 合成的 LNT 粉末的 XRD 图谱。由图 1 可看到,预合成后的粉末主要由 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>ss、M-phase 固溶体相组成。图 2 则为不同烧结温度(1020℃~1100℃)下陶瓷烧结样品的 XRD 图谱。从图中可看出,陶瓷样品在 1020℃~1100℃ 温度范围烧结时,均呈现出 M-相<sup>[9]</sup>和 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 固溶体(Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>ss)<sup>[10]</sup>的复合结构,并没有其他相的出现。图 1 及图 2 的 XRD 图谱均呈现出 M-相以及 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 固溶体相晶体结构,但通过对比可发现,两物相的相对强度比值并不同,

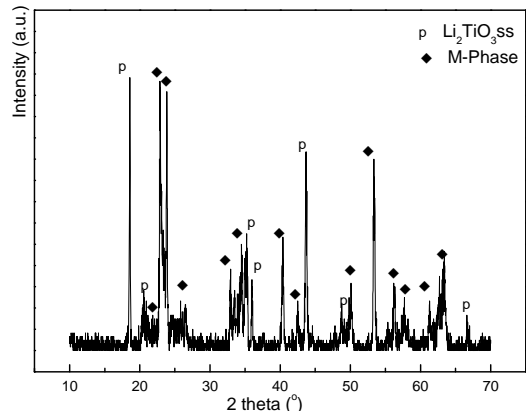


Figure 1. XRD patterns of the LNT ceramics sintered at 850°C  
图 1. LNT 陶瓷混合原料在 850℃ 合成后的粉体 XRD 图谱

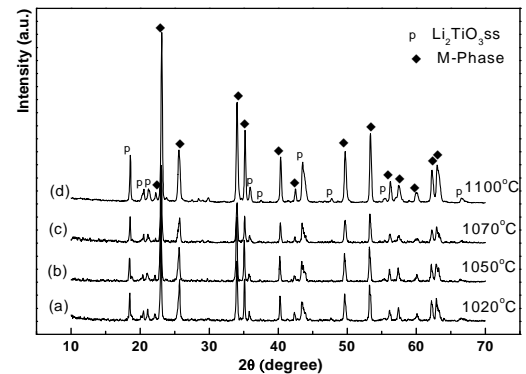


Figure 2. XRD patterns of the LNT ceramics sintered at different temperature  
图 2. LNT 陶瓷样品在不同烧结温度下的 XRD 图谱

也就是说,陶瓷材料经高温烧结后,LNT 陶瓷材料中的 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>ss 以及 M-phase 相两相各自所占的体积含量比例发生了变化,这也表明,其组成与预合成粉末中的 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>ss 以及 M-phase 相的具体组成也有所不同,陶瓷素坯在逐渐升温烧结的过程中,材料中各组分之间发生了一定的化学反应。

图 3 为该 LNT 陶瓷体密度随烧结温度的变化曲线。从图 3 可看出,随着烧结温度的升高,陶瓷的密度起初随着烧结温度的升高而升高,当温度达到 1120℃ 时,材料的密度稍有下降。这表明,该材料合适的烧结温度在 1100℃ 左右,这一点在图 4 中也有所体现。

图 4(a)~(d) 分别为 1020℃~1100℃ 烧结获得的 LNT 陶瓷材料表面 SEM 照片。由图 4 可明显看出,烧结温度为 1020℃、1050℃ 时,陶瓷没有烧结致密,仍存在较多的气孔。随着烧结温度升高至 1070℃ 以上时,材料基本烧结致密,且当达到 1100℃ 时,陶瓷的晶粒尺寸明显进一步长大。

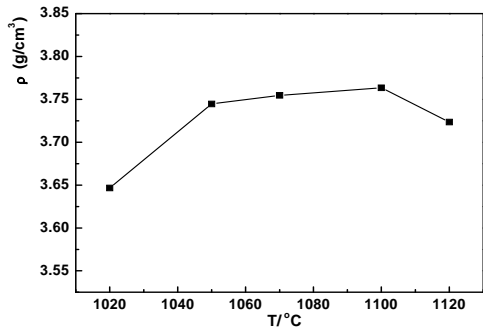


Figure 3. The densities of the LNT ceramics sintered at different temperature

图 3. LNT 陶瓷样品密度随烧结温度的变化关系曲线

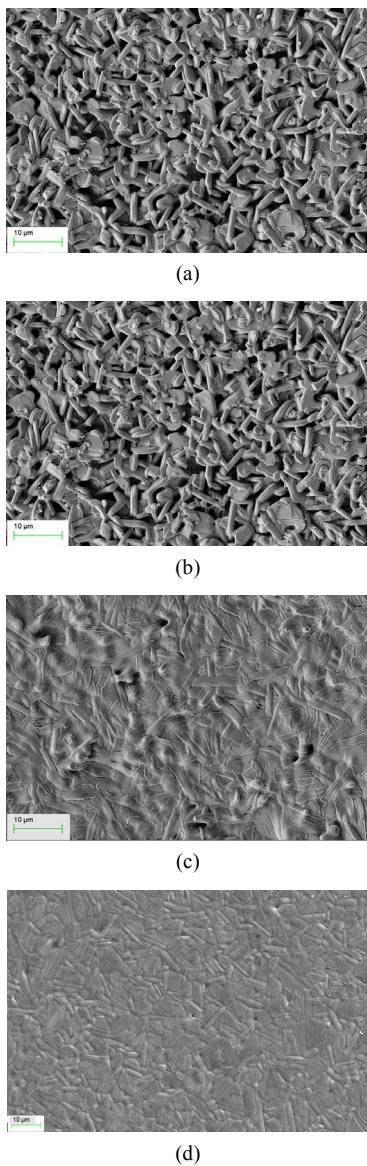


Figure 4. The SEM photographs of the LNT ceramics sintered at (a) 1020°C, (b) 1050°C, (c) 1070°C, (d) 1100°C

图 4. (a) 1020°C, (b) 1050°C, (c) 1070°C, (d) 1100°C 烧结获得的 LNT 陶瓷样品表面 SEM 照片

图 5、图 6 为陶瓷材料的介电常数、 $Q \times f$  值随烧结温度的变化曲线。由图 5、图 6 可看到，材料的相对介电常数、 $Q \times f$  值均随着烧结温度的变化关系与密度随烧结温度的变化关系趋势类似，开始随着烧结温度的升高而升高，当温度达到 1120°C 时，相对介电常数、 $Q \times f$  值又有所下降。这可能是由于陶瓷烧结密度越高，陶瓷中气孔越少，陶瓷中缺陷减少，相对介电常数以及品质因数也就越高(空气的介电常数视为 1)。结果表明，当烧结温度达到 1100°C 时，陶瓷已基本致密，密度达 3.76 g/cm<sup>3</sup>，其相对介电常数为 49.2， $Q \times f$  值为 9482 GHz，且具有较小的温度系数， $\sim 22$  ppm/°C。

#### 4. 结论

在 Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>(LNT) 体系中，采用传统固相法获得了一种 LNT 复合微波介质陶瓷，并研究了烧

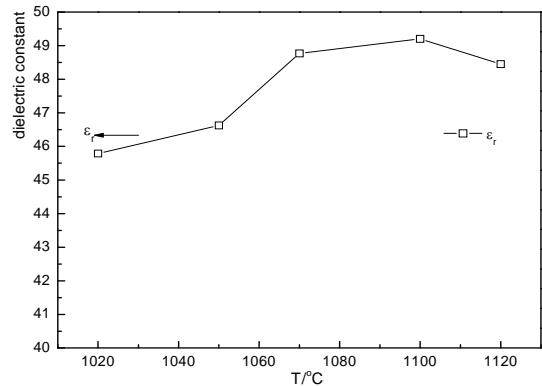


Figure 5. The dielectric constant values of the LNT ceramics sintered at different temperature

图 5. LNT 陶瓷材料的介电常数值随烧结温度的变化曲线

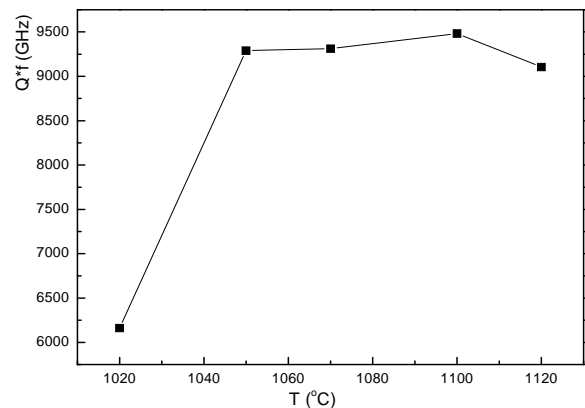


Figure 6. The  $Q \times f$  values of the LNT ceramics sintered at different temperature

图 6. LNT 陶瓷材料的  $Q \times f$  值随烧结温度的变化曲线

结温度对该 LNT 陶瓷的晶体结构以及微波介电性能的影响。结果表明, 预合成粉末中的两物相的晶体结构与烧结陶瓷片中的两物相晶体结构相同, 均主要由 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>ss 以及 M-phase 相固溶体两相复合组成, 但具体的物相组分则有所不同, 陶瓷升温烧结过程中, 两物相组分之间发生了一定的化学反应。LNT 陶瓷材料在 1100°C 左右可烧结致密, 并具有良好的微波介电性能:  $\epsilon_r = 49$ ,  $Q \times f = 9842 \text{ GHz}$  以及  $\tau_f = \sim 22 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。

### 参考文献 (References)

- [1] D. Thomas, M. T. Sebastian. Effect of Zn<sup>2+</sup> substitution on the microwave dielectric properties of LiMgPO<sub>4</sub> and the development of a new temperature stable glass free LTCC. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10): 2359-2364.
- [2] 梁军, 梁飞, 吕文中. 低温共烧微波介质陶瓷材料研究进展 [J]. *电子元件与材料*, 2009, 28(3): 75-78.
- [3] X. M. Chen, Y. H. Sun and X. H. Zheng. High permittivity and low loss dielectric ceramics in the BaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23: 1571-1575.
- [4] H. T. Kim, S. H. Kim, S. Nahm, J. D. Byun and Y. Kim. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of zinc metatitanate-rutile mixtures using boron. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82: 3043-3048.
- [5] A. Kan, H. Ogawa. Low-temperature synthesis and microwave dielectric properties of Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics synthesized by a precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 364(1-2): 247-249.
- [6] 赵东林, 周万城, 王伟. 纳米 Si/C/N 复相粉体的微波介电特性[J]. *物理学报*, 2001, 50(12): 2471-2476.
- [7] D. K. Kwon, M. T. Lanagan and T. R. Shrout. Microwave dielectric properties and low temperature co-firing of BaTe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> with aluminum electrode. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(12): 3419-3422.
- [8] Q. Zeng, W. Li, J. L. Shi and J. K. Guo. A new Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> microwave dielectric ceramic composite. *Physica Status Solidi (a)*, 2006, 203: 1291.
- [9] A. Y. Borisevich, P. K. Davies. Microwave dielectric properties of Li<sub>1+x-y</sub>M<sub>1-x-3y</sub>Ti<sub>x+4y</sub>O<sub>3</sub> (M = Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>) solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 21: 1719-1722.
- [10] JCPDS file No. 33-0831.