

特约专栏

低介微波介质陶瓷基板材料研究进展

雷文, 吕文中

(华中科技大学, 湖北 武汉 430074)

摘要: 低介电常数能减小基板与电极之间的交互耦合损耗并提高电信号的传输速率, 高品质因数有利于提高器件工作频率的可选择性和简化散热结构设计, 近零的谐振频率温度系数有助于提高器件的频率温度稳定特性。特别在工作频率逐渐提高的情况下, 介电损耗不断增大, 器件发热量迅速增加, 材料的热导率成为一个需要重点考虑的因素。由于陶瓷材料的热导率是有机材料的20倍左右, 因此, 低介电常数微波介质陶瓷成为制备高性能基板的理想材料。此外, 基板材料还需具备高强度和优越的表面/界面特性等综合性能。鉴于此, 首先评述了介电常数小于15的低介微波介质陶瓷材料体系的研究进展情况, 在此基础上, 介绍了降低基板材料介电常数的方法和表面致密化措施, 最后指出了在高性能低介微波介质陶瓷基板材料研制过程中面临的问题及今后的发展方向。

关键词: 微波基板; 介质陶瓷; 低介电常数; 表面致密化

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)07-0016-10

Investigating Progress on Low-Permittivity Microwave Dielectric Ceramic Substrate

LEI Wen, LU Wenzhong

(Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Low-permittivity (ϵ_r) can minimize cross-coupling loss between substrate and conductor and shorten the time for the electronic signal transition, and high quality factor ($Q \cdot f$) can increase selectivity and simplify heat dispersing structure, moreover near-zero temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) can ensure stability of the frequency against temperature change. Especially as working frequency gradually expands, thermal conductivity of substrate should be considered carefully due to an increase in dielectric loss and calorific value. Thermal conductivity of ceramics is about 20 times as that of organic materials, therefore, low-permittivity microwave dielectric ceramics become promising materials for high-performance substrate applications. In addition, high strength and excellent surface/interface characteristics are also required. So an overview on low-permittivity microwave dielectric ceramics with $\epsilon_r < 15$ are present firstly, and then measures on reducing permittivity and increasing surface densification are introduced. Finally, some suggestions of investigating high-performance low-permittivity microwave dielectric ceramic substrates are also proposed.

Key words: microwave substrate; dielectric ceramics; low-permittivity; surface densification

1 前言

随着通信设备运行频率的不断提高, 信号延迟现象会变得更加明显, 系统损耗和发热量也会随之增大, 系统稳定性会逐渐变差^[1-2], 因此, 对制造通信器件的关键材料——微波介质材料的性能参数提出了更高的要求。

低介电常数能减小材料与电极之间的交互耦合损

耗, 并提高电信号的传输速率, 高品质因数有利于提高器件工作频率的可选择性, 近零的谐振频率温度系数, 有助于提高器件的频率温度稳定特性^[3]。由于信号传输速率与基板材料介电常数的平方根成反比, 如能将介电常数减小到4左右, 信号延迟时间就可以减小到33%以上。目前在较低频段范围内, 通常选用介电常数小于15的高分子或陶瓷材料, 但随着通信频率不断升高, 介电损耗不断增大, 器件发热量迅速增加, 材料的热导率成为一个需要重点考虑的因素。由于陶瓷材料的热导率是有机材料的20倍左右, 故可简化热设计, 利于器件小型化, 并能明显提高器件的寿命和可靠性。但陶瓷材料的介电常数很难降低到4以下, 为此, 必须采用特殊的制备方法和工艺, 比如结合湿化学法, 向体系中掺

收稿日期: 2012-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61172004, 50902055);
广东省教育部产学研结合项目(2010A090200001)

作者简介: 雷文, 男, 1977年生, 博士, 硕士生导师

通讯作者: 吕文中, 男, 1966年生, 教授, 博士生导师

入造孔剂,使致密结构中出现微气孔,从而达到降低介电常数的目的。这样又会增大材料的介电损耗,同时也会影响基板的力学强度和界面特性等。为此,本文首先介绍介电常数小于15的低介微波介质陶瓷材料体系的研究进展情况,在此基础上,综述降低基板材料介电常数的方法和表面致密化措施,为研制超低介电常数、低损耗、稳定的频率温度特性、高强度和优越表面/界面特性的高频介质陶瓷基板材料,提供理论基础和实践保障。

2 常见低介微波介质陶瓷材料

近年来,有关低介电常数($\epsilon_r < 15$)和高品质因数材料已逐渐成为研究热点,典型的材料体系,主要包括三价铝酸盐基、四价硅酸盐基、五价砷磷酸盐基和六价钨钼酸盐基陶瓷材料。

2.1 三价铝酸盐基

Al_2O_3 具有高热导率、低介电常数和超低介电损耗,是较理想的电子封装材料和基板材料^[4]。早在1970年,Courtney^[5]就报道了 Al_2O_3 单晶的微波介电性能: $\epsilon_r = 9.41$, $\tan\delta = 1.5 \times 10^{-5}$, $\tau_f = -6 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。尽管单晶 Al_2O_3 具有超高的品质因数,但由于制备工艺复杂,技术要求高,成本约为多晶陶瓷的10 000倍,因此难以实用化^[4]。Molla^[6]、Kobayashi^[7]和Woode^[8]等利用常规烧结法制备出介电损耗小于 5×10^{-5} 的 Al_2O_3 多晶陶瓷材料,极大地促进了 Al_2O_3 陶瓷的应用研究。随后,人们利用 TiO_2 有效地提高了 Al_2O_3 的烧结性能,并将 $0.9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{TiO}_2$ 陶瓷的 τ_f 值调节至近零值。但体系中容易出现 Al_2TiO_5 相($\tau_f = +79 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),这不仅削弱了 TiO_2 ($\tau_f = +398 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)对材料温度系数的调节功能,还大大降低了材料的品质因数。Ohishi等^[9]研究发现,在 $1\,000 \sim 1\,200\,^\circ\text{C}$ 范围内, Al_2TiO_5 相的热稳定性很差,会发生分解生成 Al_2O_3 和 TiO_2 ,经 $1\,350\,^\circ\text{C}$ 烧结的 $0.9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{TiO}_2$ 烧结体,再经 $1\,000\,^\circ\text{C}$ 保温2 h回火处理后,其谐振频率温度系数被调节至 $+1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,介电常数和品质因数分别为12.4和117 000 GHz。通过进一步添加低温氧化物或玻璃相,能将 Al_2O_3 基材料的烧结温度降低至 $900\,^\circ\text{C}$ 以下,且能获得具有优异微波介电性能的低介LTCC材料,目前已经被广泛商用化。

MAl_2O_4 ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$ 等)基尖晶石系材料,是最近开始研究的一类重要的低介微波介质陶瓷系列。Surendran等分别在2004和2005年公布了 ZnAl_2O_4 ^[10]和 MgAl_2O_4 ^[11]的介电性能分别为: $\epsilon_r = 8.5$, $Q \cdot f = 56\,300$ GHz, $\tau_f = -79 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $\epsilon_r = 8.8$, $Q \cdot f = 68\,900$ GHz, $\tau_f = -75 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,其烧结温度为 $1\,425\,^\circ\text{C}$,保温时间

为4 h。当分别添加21%和25% TiO_2 (摩尔分数)时, ZnAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 材料的谐振频率温度系数均可调节至近零^[10-11],而且与 Al_2O_3 材料相比, ZnAl_2O_4 基陶瓷材料,具有更高的热导率和较小的热膨胀系数,是一种具有广阔应用前景的新型微波介质陶瓷材料^[12],华中科技大学吕文中教授课题组,已利用 ZnAl_2O_4 基陶瓷材料,研制成功可机械加工的高性能基板材料,广泛应用于GPS和BD天线领域^[13-14]。

Zheng等^[15]也报道了 ZnAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 材料的微波介电性能,分别为 $\epsilon_r = 8.56$, $Q \cdot f = 10\,600$ GHz, $\tau_f = -63 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $\epsilon_r = 7.90$, $Q \cdot f = 82\,000$ GHz, $\tau_f = -73 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,其中烧结温度为 $1\,650\,^\circ\text{C}$,保温时间为3 h。此外,还利用红外光谱数据研究了 ZnAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 的本征损耗,发现它们的理论品质因数分别为394 000和237 000 GHz,由此可见,通过减小外部非本征损耗,来进一步提高 ZnAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 材料的品质因数,还存在很大的提升空间^[16]。

Lei等^[17]研究发现, $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-}x\text{TiO}_2$ ($x = 0.21$)材料,需经 $1\,150\,^\circ\text{C}$ 预烧3 h后,再以 $5\,^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1\,500\,^\circ\text{C}$ 保温3 h才能获得优异的微波介电性能: $\epsilon_r = 11.6$, $Q \cdot f = 74\,000$ GHz, $\tau_f = -0.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。其中,烧结升温速率会影响 $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-}x\text{TiO}_2$ ($x = 0.21$)的 Ti^{4+} 离子的化合价、 Zn^{2+} 离子的挥发量和材料的组织结构。当升温速率为 $1\,^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,由于升温缓慢,使 $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-}x\text{TiO}_2$ ($x = 0.21$)置于高温状态时间更长,导致体系中 Zn^{2+} 离子容易挥发形成气孔,而且 Ti^{4+} 离子变价,导致烧结体中心出现“黑心”现象。随着升温速率的提高,颜色逐渐变浅,当升温速率为 $5\,^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,这种“黑心”现象完全消失, $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-}x\text{TiO}_2$ ($x = 0.21$)陶瓷烧结体的致密度最高,且微波介电性能最佳。

由于 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 为一个 ZnAl_2O_4 尖晶石相和金红石相共存的复相体系,其微观组织中存在异质相晶粒,会导致内应力增加,介电损耗增大,因此,Lei等^[19]将少量 2MO-TiO_2 ($M = \text{Mg}, \text{Co}$)添加至 ZnAl_2O_4 后,制备出了烧结性能良好的单相高 Qf 值的 ZnAl_2O_4 基微波介质陶瓷材料。在 $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-}x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ 体系中,当 $x = 0.5$ 时,体系中出现了 ZnAl_2O_4 、 Co_2TiO_4 和基体尖晶石固溶体相三相共存的现象。图1给出了经不同致密化温度烧结后的 $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-}x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ 陶瓷的XRD图谱^[19],当 $x = 0.5$,烧结温度为 $1\,500\,^\circ\text{C}$ 时,基体尖晶石固溶体相分裂为两个 ZnAl_2O_4 和 Co_2TiO_4 峰(图1f)。图2给出了 $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-}x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ ($x = 0.5$)陶瓷的微观组织的SEM像^[19],由图2b可以看出,晶粒内出现了

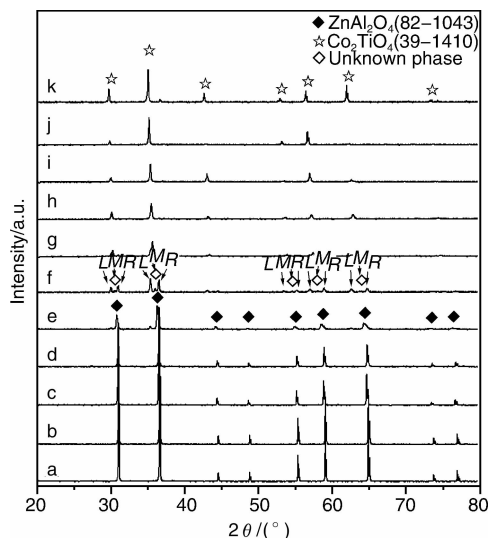


图 1 经不同致密化温度烧结后的 $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ 陶瓷的 XRD 图谱: (a) $x=0$, 1 650 °C; (b) $x=0.1$, 1 525 °C; (c) $x=0.2$, 1 525 °C; (d) $x=0.3$, 1 500 °C; (e) $x=0.4$, 1 500 °C; (f) $x=0.5$, 1 500 °C; (g) $x=0.6$, 1 475 °C; (h) $x=0.7$, 1 450 °C; (i) $x=0.8$, 1 425 °C; (j) $x=0.9$, 1 400 °C; (k) $x=1.0$, 1 400 °C

Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ ceramics sintered at different densification temperatures: (a) $x=0$, 1 650 °C, (b) $x=0.1$, 1 525 °C, (c) $x=0.2$, 1 525 °C, (d) $x=0.3$, 1 500 °C, (e) $x=0.4$, 1 500 °C, (f) $x=0.5$, 1 500 °C, (g) $x=0.6$, 1 475 °C, (h) $x=0.7$, 1 450 °C, (i) $x=0.8$, 1 425 °C, (j) $x=0.9$, 1 400 °C, and (k) $x=1.0$, 1 400 °C

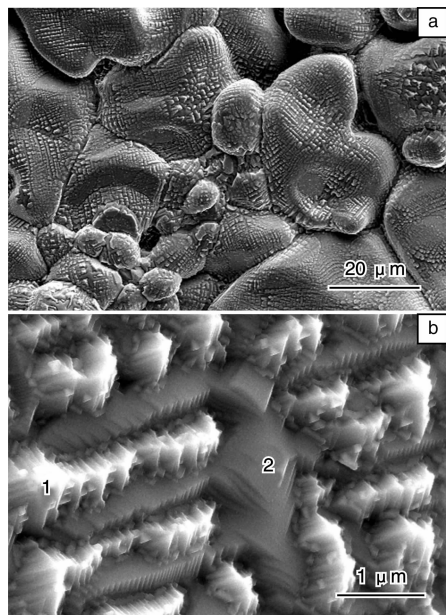


图 2 $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ ($x=0.5$) 陶瓷的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ ($x=0.5$) ceramics

亚晶粒 1 和 2, 分别对应于 Co_2TiO_4 和 ZnAl_2O_4 尖晶石相, 而且在形成过程中相互分离形成彼此绝缘的结构,

这一微观结构可能有利于提高多铁材料中磁电耦合系数^[20]。Huang 等^[21-22]和 Hsu 等^[23]分别在 MgAl_2O_4 体系中利用少量 Ni, Zn 和 Co 取代部分 Mg 后能获得单一固溶体相, 其 Qf 值明显高于两端组分材料, 且 ε_r 值均小于 10, 但其 τ_f 值变化不大, 均维持在 $(-50 \sim -70) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 范围内, 还需进一步调控至近零值。

铝酸盐微波介质陶瓷材料, 是一类具有较高烧结温度 ($>1\,550\,^\circ\text{C}$) 和良好热稳定性的低介陶瓷材料, 容易获得单一、稳定的相成分, 是高温基板的理想材料, 其 ε_r 值为 7.5 ~ 10、 τ_f 值为 $(-50 \sim -70) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。为了获得频率温度特性更稳定的材料, 通常需要与 TiO_2 等高介、正 τ_f 值材料复合, 这样会提高材料的 ε_r 值, 使基板的信号传输率和工作频率降低。

2.2 四价硅酸盐基

有关硅酸盐基微波介质陶瓷的研究, 主要集中在 Zn_2SiO_4 和 Mg_2SiO_4 两种材料, 它们分别具有硅锌矿和橄榄石结构, 分别属三角和正交晶系, 空间群分别为 $R\bar{3}$ 和 $Pnma$ 。 Zn_2SiO_4 材料的晶格结构由 SiO_4 四面体构成, 其中包括 45% 离子键和 55% 共价键。因为共价键的键强度大, 能抑制四面体内离子的自由运动, 难以形成大的离子极化率, 因此, Zn_2SiO_4 材料具有低介电常数的本质特性^[2]。

2006 年, Guo 等人^[1]首次报道了利用冷等静压法 (Cold Isostatic Pressing, CIP) 制备 Zn_2SiO_4 生坯试样, 经 1 340 °C 烧结后, 可获得低的介电常数 ($\varepsilon_r=6.6$) 和超高的品质因数 ($Q \cdot f=219\,000\,\text{GHz}$), 但其谐振频率温度系数 ($\tau_f=-61 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 较大。当添加 11% TiO_2 (质量分数) 时, 材料的谐振频率温度系数被调节至近零 ($\tau_f=+1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 介电常数和品质因数分别为 9.3 和 113 000 GHz, 同时烧结温度被降低至 1 250 °C。

但 Nguren 等人^[24]利用常规制样法 (即液压法) 制备的 Zn_2SiO_4 试样的品质因数很低, 仅为 27 917 GHz, 这是因为 Zn_2SiO_4 烧结体中出现了 ZnO 第二相的缘故。随后, 他们降低体系中 Zn 元素含量, 发现在 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 范围内, $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_{4-x}$ 材料中 ZnO 第二相消失, 形成单相, 但当 x 值增大到 0.5 时, 体系中又出现第二相 SiO_2 。当 $x=0.2$ 时, $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_{4-x}$ 陶瓷经 1 300 °C 烧结 3 h 后, 可获得最佳微波介电性能: $\varepsilon_r=6.6$, $Q \cdot f=147\,000\,\text{GHz}$, $\tau_f=-22 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。在此基础上, Kim 等人^[25]将 25mol% B_2O_3 添加到 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 体系中, 能将烧结温度降低至 900 °C 以下, 并能获得 $\varepsilon_r<6$ 且不与 Ag 电极反应的 LTCC 材料。

2002 年, Andou 等人^[26]首次报道了 Mg_2SiO_4 材料的微波介电性能: $\varepsilon_r=6.8$, $Q \cdot f=270\,000\,\text{GHz}$, $\tau_f=$

$-70 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。针对 Mg_2SiO_4 材料具有较大负谐振频率温度系数的缺点, Tsunooka 等人^[27] 尝试用 TiO_2 添加剂调节欲使其接近于零, 但最终未达到目的, 因为 TiO_2 与 Mg_2SiO_4 反应生成了谐振频率温度系数仍然较大的 MgTi_2O_5 相($\tau_f = -66 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[28])。进一步研究发现, 当 TiO_2 添加量增加至 24% (质量分数) 时, 材料的烧结性能得到极大改善, 致密化温度从 1350°C 大幅降低至 1200°C , 从而抑制了 TiO_2 与 Mg_2SiO_4 的反应, 体系中的 TiO_2 使材料的谐振频率温度系数达到零值, 此时的介电常数和品质因数分别为 $\varepsilon_r = 11$ 和 $Q \cdot f = 82000 \text{ GHz}$ 。

在研究 Mg_2SiO_4 过程中, 经常发现体系中存在 MgSiO_3 相, 这不仅增大了材料的介电损耗, 还降低了材料的烧结性能。当少量 Mn_2SiO_4 或 Ca_2SiO_4 添加到 Mg_2SiO_4 体系中后, 材料能形成单相固溶体, 当 x 分别为 0.025 和 0.07 时, $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 和 $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 的微波介电性能最佳^[29]。通过改变 Mg/Si 原子比, 也能有效地抑制 MgSiO_3 相的形成, 当 $\text{Mg}/\text{Si} = 2.025$ 和 2.05 时, 材料形成了单一的橄榄石相, 如图 3 所示^[30], 此时材料的微波介电性能明显提高。此外, Cheng 等^[31] 利用高能球磨方式在 850°C 时能合成出纳米 Mg_2SiO_4 晶相, 经 1075°C 烧结后能获得具有优越微波介电性能的单相 Mg_2SiO_4 陶瓷($\varepsilon_r = 7.2$ 、 $Q \cdot f = 193800 \text{ GHz}$ 、 $\tau_f = -58 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)。

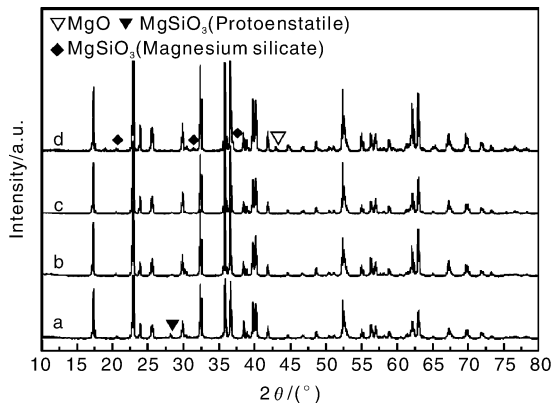


图3 非化学计量比 $\text{Mg}_{2+x}\text{SiO}_4$ 陶瓷的 XRD 谱图: (a) $\text{Mg}/\text{Si} = 2$, (b) $\text{Mg}/\text{Si} = 2.025$, (c) $\text{Mg}/\text{Si} = 2.05$, (d) $\text{Mg}/\text{Si} = 2.2$

Fig. 3 XRD patterns of nonstoichiometric $\text{Mg}_{2+x}\text{SiO}_4$ ceramics with various Mg/Si ratios: (a) $\text{Mg}/\text{Si} = 2$, (b) $\text{Mg}/\text{Si} = 2.025$, (c) $\text{Mg}/\text{Si} = 2.05$, and (d) $\text{Mg}/\text{Si} = 2.2$

考虑到在高温下 TiO_2 容易与 Mg_2SiO_4 反应而削弱其对材料谐振频率温度系数的调节功能, Sugihara 等人^[32] 试图将 TiO_2 微小颗粒与 Mg_2SiO_4 多孔陶瓷通过物理复合以达到调节温度系数的目的。具体工艺过程是: 先将 Mg_2SiO_4 与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 复合制备成多孔

陶瓷, 然后利用液相沉淀法 (Liquid Phase Deposition, LPD) 将 TiO_2 颗粒填充至微孔中。当 TiO_2 沉淀量为 6.5% (质量分数) 时, 材料的谐振频率温度系数被提高到 $-46 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。此外, Ovchar 等人^[33] 将 MgTiO_3 和 CaTiO_3 同时添加到 Mg_2SiO_4 材料中, 通过改变 Mg_2SiO_4 - MgTiO_3 - CaTiO_3 体系中各组分的含量, 可将材料的谐振频率温度系数有效地控制在 $-10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \leq \tau_f \leq +10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 范围内, 而且, 介电常数和品质因数可分别在 $10 \sim 22$ 和 $18000 \sim 50000 \text{ GHz}$ 范围内调节, 从而, 拓宽了该系列微波介质材料的应用范围。硅酸盐微波介质陶瓷材料的烧结温度较高 ($1300 \sim 1400^{\circ}\text{C}$), ε_r 值为 $6 \sim 7$, τ_f 值为 $(-60 \sim -70) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 相成分复杂, 且材料的 $Q \cdot f$ 值、成形性能和机械强度, 容易受相成分影响。因此, 在综合调控硅酸盐基微波介质陶瓷材料性能的过程中, 相变过程和相结构稳定性的研究成为首要任务。

2.3 五价矾磷酸盐基

$\text{M}_3(\text{VO}_4)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ba}$) 是常见的矾酸盐基微波介质陶瓷, 其性能列于表 1 中, 其中 $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ 为三方晶系结构 ($R32/m$), 其它物质为正交晶系结构 (Cmca)^[34-36]。由表 1 可知, 利用 Co 或 Zn 取代 $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ 晶格中的部分 Mg, 可有效提高材料的烧结性能和综合微波介电性能, 但其 τ_f 值仍为较大负值。而 $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ 的 τ_f 值为正值, 但其烧结温度较高, Umemura 等^[35] 利用 0.5% B_2O_3 (质量分数) 的烧结助剂将其烧结温度降低至 950°C , 其微波介电性能为 $\varepsilon_r = 12.5$, $Q \cdot f = 41065 \text{ GHz}$, $\tau_f = 38.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。随后, Ogawa 等^[37] 将具有不同 τ_f 值符号的 $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ 和 $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ 进行复合, 制备出了 τ_f 值连续可调的 $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ - $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ 复相陶瓷材料, 通过进一步深入研究发现, 在 $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ - $0.5\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ 体系中, 掺入 0.0625% Li_2CO_3 (质量分数) 的烧结助剂后, 材料的烧结温度能降低至 950°C , 且获得了 τ_f 值近零的低介 LTCC 材料。

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 是一种具有重铬酸盐结构的低介微波介质陶瓷材料, 包括 α 、 β 和 γ 3 种相结构。Bian 等^[38] 研究发现, 经 1150°C 烧结 2 h 能获得 β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相, 其微波介电性能为: $\varepsilon_r = 8.4$ 、 $Q \cdot f = 53500 \text{ GHz}$ 、 $\tau_f = -53 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$; 而经 1290°C 烧结 4 h, 能获得 α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相, 其微波介电性能为: $\varepsilon_r = 7.8$ 、 $Q \cdot f = 14115 \text{ GHz}$ 、 $\tau_f = -97 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。图 4 给出了 α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 经不同温度烧结后的 SEM 像^[38], 从图 4b 可看出, α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的微观组织中出现了明显的微裂纹。因为 α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 为高温相, 降温过程中会发生相变, 在内应力作用下导致微裂纹产生, 因此, 其 $Q \cdot f$ 值明显低于

表 1 $M_3(VO_4)_2$ 陶瓷的微波介电性能和开始熔化温度 (或分解温度)Table 1 Microwave dielectric properties and starting melting temperature (or decomposing temperature) of $M_3(VO_4)_2$ ceramics

Composition	$T_{\text{sint}}/^\circ\text{C}$	ε_r	$Q \cdot f/\text{GHz}$	$\tau_f/\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$	$T_{\text{de}}/^\circ\text{C}$	Reference
$\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$	1 050	9.2	64 000	-85	1074	[36]
$(\text{MgCo}_2)(\text{VO}_4)_2$	900	9.5	78 906	-94.5	—	[34]
$(\text{MgZn}_2)(\text{VO}_4)_2$	800	8.1	44 709	-108.2	—	[36]
$\text{Co}_3(\text{VO}_4)_2$	850	9.8	50 000	-100	850	[34]
$\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$	800	8.5	22 500	-120	815	[36]
$\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$	1 600	11.0	62 347	28.8	1610	[35]

Note: T_{sint} ——sintering temperature, T_{de} ——started decomposition temperature

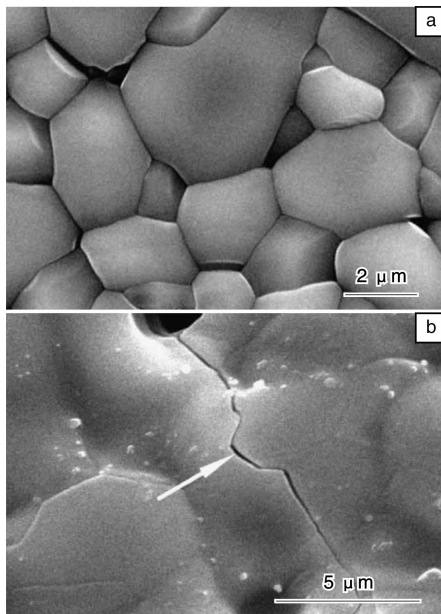


图 4 $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 经不同温度烧结后的 SEM 像: (a) $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 1 150 $^\circ\text{C}$, 2 h, (b) $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 1 290 $^\circ\text{C}$, 4 h

Fig. 4 SEM photographs of (a) $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sintered at 1 150 $^\circ\text{C}$, 2 h and (b) $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sintered at 1 290 $^\circ\text{C}$, 4 h

低温 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相。Bian 等^[39]继续研究了 $A_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$) 陶瓷材料的烧结性能和微波介电性能, 发现 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 经 875 $^\circ\text{C}$ 烧结后能得到致密的 $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相 ($\varepsilon_r = 7.5$ 、 $Q \cdot f = 50\,000\text{ GHz}$ 、 $\tau_f = -204 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。随后, 利用等摩尔的 Ca 取代 Zn, 经 900 $^\circ\text{C}$ 烧结后能获得单相 $\text{CaZn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 陶瓷, 其 $Q \cdot f$ 值优于 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ε_r 和 τ_f 分别为 7.56 和 $-82 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[40]。在此基础上, Cho 等^[41]利用 TiO_2 将 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相的 τ_f 值调节至近零。而 Guo 等^[42]通过改变 Sr/P 比也能有效地调控 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 陶瓷的 τ_f 值。

磷酸盐微波介质陶瓷材料的主要特点, 是具有良

好的低温烧结特性, 容易与 Ag 电极实现低温共烧, 是一类受到广泛关注的 LTCC 材料。但其 τ_f 值较大且相成分复杂, 因此, 如何控制材料的相成分和介电常数, 以期获得具有良好综合性能的低介 LTCC 基板材料, 是需要重点考虑的问题。

2.4 六价钨钼酸盐基

CaWO_4 难以烧结成致密陶瓷, 容易吸水, Yoon 等^[43]建议采用热压烧结法, 来提高材料的致密度。Park 等^[44]发现, 利用 Mg_2SiO_4 添加剂, 能提高 CaWO_4 陶瓷的致密度, 当 Mg_2SiO_4 含量为 10 mol% 时, $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 的微波介电性能最佳: $\varepsilon_r = 10$, $Q \cdot f = 129\,858\text{ GHz}$, $\tau_f = -49.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。Wang 等^[45]利用 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 能有效地提高 CaWO_4 的烧结性能, 经 850 $^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 后致密度达 96%。

Yoon 等^[46]利用 TiO_2 添加剂, 调节了 CaWO_4 陶瓷的谐振频率温度系数, 当掺入 26% TiO_2 (摩尔分数) 时, 材料的谐振频率温度系数被调节至零, 但同时其介电常数和品质因数也发生了很大变化, 介电常数升高到 17.48, 而品质因数急剧降低到 27 000 GHz。

Kim 等^[47]研究了 $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{LaNbO}_4$ 固溶体晶格结构与其微波介电性能之间的关系, 发现当 $x < 0.35$ 时, CaWO_4 能与 LaNbO_4 完全固溶形成单相固溶体。随着 x 值的增大, 材料的介电常数和谐振频率温度系数均逐渐增加, 这是因为晶胞中氧键价 (Oxygen Bond Valence) 逐渐减小的结果, 而材料的品质因数, 主要受晶胞中原子堆积致密度和晶粒尺寸的影响。当 $x = 0.3$ 时, $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{LaNbO}_4$ 材料经 1 150 $^\circ\text{C}$ 烧结 3 h 后, 可获得较好的微波介电性能: $\varepsilon_r = 13.3$, $Q \cdot f = 50\,000\text{ GHz}$, $\tau_f = -8.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

随后, Kim 等^[48]发现, 当体系中同时掺入 0.5% Bi_2O_3 和 9% H_3BO_3 (质量分数) 时, CaWO_4 材料的致密化温度降低至 850 $^\circ\text{C}$, 保温 0.5 h 后可获得较好的微波介电性能: $\varepsilon_r = 8.7$, $Q \cdot f = 70\,220\text{ GHz}$, $\tau_f = -15 \times$

$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。由此可见, CaWO_4 -(0.5% Bi_2O_3 -9% H_3BO_3) 陶瓷, 可作为 LTCC 的候选材料。

最近, 钨钼酸盐基超低温 LTCC 材料成为研究热点。通常将致密化温度低于 660°C (Al 的熔点) 的陶瓷

材料, 称为超低温 LTCC 材料^[49], 表 2 给出了钨钼酸盐基超低温低介电常数 LTCC 材料。

尽管钨钼酸盐基陶瓷材料具有优越的超低温微波介电性能, 有望成为高频高传输率 LTCC 基板的理想材

表 2 钨钼酸盐基超低温低介电常数 LTCC 材料

Table 2 W- and Mo-based LTCC materials with low-permittivity and ultra-low sintering temperature

Composition	$T_{\text{sint}}/^{\circ}\text{C}$	ε_r	$Q \cdot f/\text{GHz}$	$\tau_f/\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$	References
Li_2MoO_4	540	5.5	46 000	-160	[49]
Li_2WO_4	650	5.5	62 000	-146	[49]
$\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	630	11.1	70 000	-90	[50]
$\text{Li}_3\text{AlMo}_3\text{O}_{12}$	570	9.5	50 000	-73	[50]
$\text{Li}_3\text{InMo}_3\text{O}_{12}$	630	9.8	36 000	-73	[50]
$\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	630	8.5	108 000	-89	[50]
Te_2MoO_7	520	13.6	46 900	-36	[51]
$\text{Te}_2(\text{Mo}_{0.95}\text{W}_{0.05})\text{O}_7$	520	13.9	25 820	-12.8	[51]

料, 但在此之前, 必须弄清几个亟待解决的问题。比如, Li_2WO_4 易吸潮、溶于水, 如何通过离子取代对其进行改性。 ZnMoO_4 - TiO_2 能在 950°C 下获得优异的微波介电性能, 且能通过 TiO_2 有效地调控 ZnMoO_4 的 τ_f 值^[52], 但 Li_2WO_4 - TiO_2 难以烧结成为陶瓷, 而且无法利用 TiO_2 来调控 Li_2WO_4 的 τ_f 值, 这是否因为两者熔点相差太大, 还是其它原因, 均有待进一步深入研究。此外, $\text{Li}_2(\text{M}^{2+})_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3(\text{M}^{3+})\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{and In}$) 与 Ag, Al 电极浆料不发生反应, 而 ZnMoO_4 极易与 Ag 反应生成 $\text{Ag}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相, 因此, 钨钼酸盐基陶瓷材料与电极之间的共烧反应特性, 也需系统研究。

3 降低介电常数的措施

降低材料介电常数的方法包括: ①利用低极化率离子取代; ②掺入介电常数较低的第二相; ③引入微气孔。其中, 引入微气孔是最有效、调整幅度最大的降低材料介电常数的有效方法。微气孔包括基本气孔 (Constitutive Porosity) 和人造气孔 (Subtractive Porosity)。基本气孔是由于材料内部微结构排列过程出现的气孔, 其直径约为 1nm , 体积含量通常低于 15%; 人造气孔是通过掺入造孔剂, 在烧结过程中这些造孔剂以气体形式排出而形成的气孔, 其直径可分布在 2 至几十纳米范围内, 体积含量可增加到 90%^[53]。

Bittner 等^[54] 采用湿化学法, 将烧结过的 Dupont 951AX 基板置于 85% 磷酸热溶液中, 通过腐蚀部分晶相获得微气孔, 但这需要了解基板材料的相成分, 并选择合适的酸溶液和腐蚀工艺, 而且对于多层 LTCC

材料, 将难以发挥其作用。She 等^[55] 在 TiO_2 体系中掺入碳颗粒作为造孔剂, 材料烧结成陶瓷后, 体系中出现 74% 的微气孔, 其介电常数由 100 降低到 9 左右。Gong 等^[56] 利用玻璃碳 (Glassy Carbon, GC) 粉末造孔剂, 通过调节其含量, 能获得不同介电常数的 TiO_2 陶瓷材料 (见表 3)。雷景轩^[57] 在石英玻璃 (介电常数约为 4.2) 粉末中掺加 9% 的酚醛粉末造孔剂, 经 1250°C 烧结后, 可获得气孔率为 30%、介电常数为 2.5 的石英玻璃陶瓷材料。可见, 引入微气孔是降低材料介电常数行之有效的方法, 但陶瓷烧结体中气孔大小、形状以及分布状态等均会影响材料的介电损耗和抗弯强度等性能参数。

表 3 具有不同含量玻璃碳的 TiO_2 陶瓷的微波介电性能

Table 3 Microwave dielectric properties of TiO_2 ceramics with different glass-carbon content

Composition	ε_r	$\tan\delta$	$Q \cdot f/\text{GHz}$
$\text{TiO}_2 + 10.6\% \text{GC}$	89.22	8.18×10^{-5}	36 773
$\text{TiO}_2 + 43.1\% \text{GC}$	44.79	1.28×10^{-4}	31 881

材料的抗弯强度与晶粒大小、形状、开口气孔率、晶粒内微裂纹等因素有关。晶粒细小均匀、开口孔隙率低、晶粒内微裂纹少, 有利于提高材料的抗弯强度。当晶粒内微气孔尺寸小于某一临界值时, 微气孔可降低材料内应力、释放尖端微裂纹的能量, 且使微裂纹钝化不易扩展, 从而能提高材料的抗弯强度, 若能获得大小均一的晶内微气孔效果会更佳^[58]。若选择片状或晶须状造孔剂作为模板, 通过控制烧结工艺, 在烧结体系中获得片状或晶须状空心晶粒, 这也有望在降低介电常数的同时, 提高材料的抗弯强度。

4 表面致密化

陶瓷烧结体表面的开孔, 不仅会降低材料的抗弯强度, 还会导致吸潮和电极浆料内渗等现象的出现, 这均限制了超低介微波介质陶瓷基板材料的应用范围, 因此, 该类基板材料必须经过表面致密化处理。

Touzin 等^[59]认为多孔陶瓷采用复合物溶胶-凝胶涂层, 是制备高品质表面致密化浆料的重要方法, 但在表面涂覆过程中, 其厚度通常小于 $1\ \mu\text{m}$, 且易在干燥应力作用下出现表层裂纹。通过进一步深入研究发现, 在溶胶中提高陶瓷粉的固相含量, 可提高表面涂层的厚度, 但陶瓷粉末粒径大小与表层裂纹出现的概率, 存在密切联系。图 5 给出了在多孔陶瓷基板上其平均粒径不同的 Al_2O_3 的 Al_2O_3 - SiO_2 涂层, 经 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 热处理后, 涂层的 SEM 照片^[59], 从图 5 看出, Al_2O_3 平均粒径为 $0.3\ \mu\text{m}$ 的涂层, 出现了非常明显的裂纹(图 5a), 主要因为涂层浆料中的陶瓷粉末越细小, 其中的有机物越难排出, 涂层上越容易出现裂纹^[59-60]。而 Al_2O_3 平均粒径为 $1\sim 1.4\ \mu\text{m}$ 的涂层较为致密, 裂纹较细(图 5b)。图 6 为经 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 热处理的多孔陶瓷基板表面 Al_2O_3 - SiO_2 涂层的 SEM 像, 由图可看出, 利用溶胶-凝胶涂层浆料, 在多孔陶瓷表面得到了光洁、致密的微观组织。

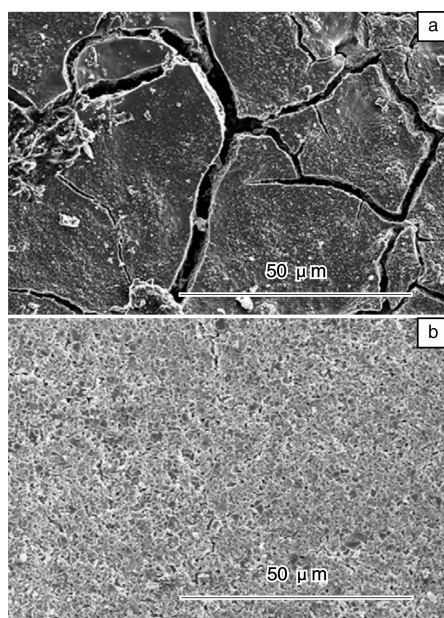


图 5 多孔陶瓷基板上 Al_2O_3 粒径不同的 Al_2O_3 - SiO_2 涂层经 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 热处理的涂层的 SEM 照片: (a) $d = 0.3\ \mu\text{m}$, (b) $d = 1\sim 1.4\ \mu\text{m}$

Fig. 5 Effect of alumina grain size d in Al_2O_3 - SiO_2 coating annealed at $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ on coating cracking: (a) $0.3\ \mu\text{m}$ and (b) $1\sim 1.4\ \mu\text{m}$

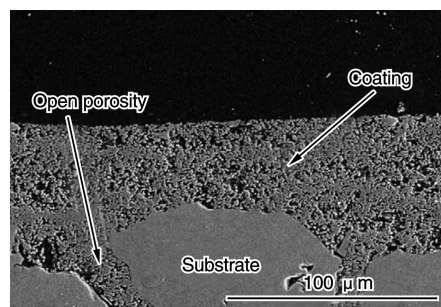


图 6 经 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 热处理的多孔陶瓷基板表面 Al_2O_3 - SiO_2 涂层的 SEM 像

Fig. 6 SEM image of Al_2O_3 - SiO_2 coating annealed at $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ on the porous ceramic substrate

Wu 等^[61]在研究 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 微波介质陶瓷材料的低温致密化过程时, 为了降低 CuO 烧结助剂对陶瓷微波介电性能的不利影响, 将预烧粉末掺入少量 CuSO_4 前驱体液体中, 搅拌 $5\ \text{min}$, 过滤干燥后, 再压片烧结, 能在较低温度下获得表面致密度非常高的陶瓷烧结体, 由于减少了体系中 CuO 烧结助剂的含量, 所以, 能获得比常规方法更优越的微波介电性能。同时, CuO 烧结助剂不与 Ag 电极反应。因此, 通过选用合适的涂层材料和制备工艺, 可实现超低介微波介质陶瓷基板的表面致密化结构, 并获得超低介电常数、低损耗、不吸潮、表面光洁、力学性能好的高性能基板材料。

5 结 语

微波介质陶瓷基板材料的研究, 是一个系统工程, 需要从降低介电常数和介电损耗、提高谐振频率温度系数的稳定性、提高材料的力学性能, 并保证基板材料不吸潮、表面光洁且与电极材料之间具有良好的烧结反应匹配特性, 等方面着手进行深入系统研究。各种性能之间均存在一定程度的制约关系, 比如, (1)降低介电常数时, 需引入微气孔, 但可能会提高材料的介电损耗、降低其力学性能、并导致表面吸潮和电极浆料内渗等, 影响基板材料使用可靠性的问题出现; (2)通常低介电常数材料具有较负的谐振频率温度系数, 而调控谐振频率温度系数的添加剂, 多为介电常数很大的 TiO_2 、 CaTiO_3 和 SrTiO_3 等正谐振频率温度系数材料, 容易导致复合陶瓷基板的介电常数大幅提高; (3)表面致密化过程中, 涂层浆料多为低熔点玻璃材料, 可能会提高基板材料的介电损耗。因此, 还需要根据实际情况加以权衡, 进一步探索制备高均匀性微气孔结构的方法和工艺技术, 不断寻找具有正谐振频率温度系数的低介电常数陶瓷材料, 通过掺杂改性, 对性能进行综合调控, 获得高频、高传输率、高可靠性的微波介质陶瓷基板材料, 仍

需研究者们付出艰辛的努力。

参考文献 References

- [1] Guo Y P, Ohsato H, Kakimoto K I. Characterization and Dielectric Behavior of Willemite and TiO_2 -Doped Willemite Ceramics at Millimeter-Wave Frequency[J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2006, 26(10/11): 1 827 - 1 830.
- [2] Ohsato H, Tsunooka T, Sugiyama T, *et al.* Forsterite Ceramics for Millimeterwave Dielectrics[J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 17(2/4): 445 - 450.
- [3] Lei Wen (雷 文), Lu Wenzhong (吕文中), Wang Xiaochuan (王晓川), *et al.* CaTiO_3 对 $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ($x=0.21$) 微波介质陶瓷结构和性能的影响[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2009, 24(5): 957 - 961.
- [4] Alford N M, Penn S J. Sintered Alumina with Low Dielectric Loss[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(10): 5 895 - 5 898.
- [5] Courtney W E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability Microwave Insulators[J]. *IEEE Transactions Microwave Theory and Techniques*, 1970, 18(8): 476 - 485.
- [6] Molla J, Heidinger R, Ibarra A. Alumina Ceramics for Heating Systems[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1994, 212 - 215: 1 029 - 1 034.
- [7] Kabayashi Y, Katoh M. Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low-Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method[J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 1985, 33(7): 586 - 592.
- [8] Woode R A, Ivanov E N, Tobar M E, *et al.* Cryogenic Sapphire Microwave Resonator-Oscillator with Exceptional Stability[J]. *Electronics Letters*, 1994, 30(5): 417 - 419.
- [9] Ohishi Y, Miyauchi Y, Kakimoto K I, *et al.* Microwave Dielectric Properties of Al_2O_3 - TiO_2 Improved by the Addition of ZnO [J]. *Ferroelectrics*, 2005, 327: 27 - 31.
- [10] Surendran K P, Santha N, Mohanan P, *et al.* Temperature Stable Low Loss Ceramic Dielectrics in $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ System for Microwave Substrate Applications[J]. *The European Physical Journal B*, 2004, 41(3): 301 - 306.
- [11] Surendran K P, Bijumon P V, Mohanan P, *et al.* $(1-x)\text{MgAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ Dielectrics for Microwave and Millimeter Wave Applications[J]. *Applied Physics Materials Science & Processing*, 2005, 81(4): 823 - 826.
- [12] Surendran K P, Sebastian M T, Manjusha M V, *et al.* A Low Loss, Dielectric Substrate in ZnAl_2O_4 - TiO_2 System for Microelectronic Applications[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(4): 044 101.
- [13] Wang X C, Lei W, Lu W Z. Novel ZnAl_2O_4 -Based Microwave Dielectric Ceramics with Machinable Property and Its Application for GPS Antenna[J]. *Ferroelectrics*, 2009, 388(1): 80 - 87.
- [14] Wu J M, Lu W Z, Lei W, *et al.* Preparation of ZnAl_2O_4 -Based Microwave Dielectric Ceramics and GPS Antenna by Aqueous Gelcasting[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(9): 1 485 - 1 489.
- [15] Zheng C W, Wu S Y, Chen X M, *et al.* Modification of MgAl_2O_4 Microwave Dielectric Ceramics by Zn Substitution[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5): 1 483 - 1 486.
- [16] Zheng C W, Fan X C, Chen X M. Analysis of Infrared Reflection Spectra of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ Microwave Dielectric Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(2): 490 - 493.
- [17] Lei W, Lu W Z, Zhu J H, *et al.* Effects of Heating Rate on Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{ZnAl}_2\text{O}_4-x\text{TiO}_2$ ($x=0.21$) Ceramics[J]. *Ceramics International*, 2009, 35: 277 - 280.
- [18] Zaspalis V T, Sklari S, Kolenbrander M. Effect of Heating Rate on the Microstructure and Properties of High Magnetic Permeability MnZn -Ferrites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 310(1): 28 - 36.
- [19] Lei W, Lu W Z, Zhu J H, *et al.* Modification of ZnAl_2O_4 -Based Low-Permittivity Microwave Dielectric Ceramics by Adding 2MO-TiO_2 ($M=\text{Co}, \text{Mg}, \text{and Mn}$) [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(6): 1 958 - 1 961.
- [20] Lei W, Lu W Z, Wang X H. Phase Composition and Microwave Dielectric Properties of ZnAl_2O_4 - Co_2TiO_4 Low-Permittivity Ceramics with High Quality Factor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(1): 20 - 23.
- [21] Huang C L, Tai C Y, Huang C Y. Low-Loss Microwave Dielectrics in the Spinel-Structured $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ Solid Solutions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(7): 1 999 - 2 003.
- [22] Huang C L, Chien Y H, Tai C Y. High-Q Microwave Dielectrics in the $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0-0.1$) System[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(9): L150 - L152.
- [23] Hsu C H, Tung H H, Hsu C K. Dielectric Characteristics of $(\text{Mg}_{1/2}\text{Co}_{1/2})\text{Al}_2\text{O}_4$ Ceramics at the Microwave Frequencies[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 131: 1 - 3.
- [24] Nguyen N H, Lim J B, Nahm S, *et al.* Effect of Zn/Si Ratio on the Microstructural and Microwave Dielectric Properties of Zn_2SiO_4 Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(10): 3 127 - 3 130.
- [25] Kim J S, Song M E, Joung M R, *et al.* Effect of B_2O_3 Addition on the Sintering Temperature and Microwave Dielectric Properties of Zn_2SiO_4 Ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(2): 375 - 379.
- [26] Andou M, Tsunooka T, Higashida Y, *et al.* Development of High Q Forsterite Ceramics for High-Frequency Applications [C]. *MMA 2002 Conference*, York: 2002.
- [27] Tsunooka T, Androu M, Higashida Y, *et al.* Effects of TiO_2 on Sinterability and Dielectric Properties of High-Q Forsterite Ceramics

- [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(14): 2 573–2 578.
- [28] Shin H, Shin H K, Jung H S, *et al.* Phase Evolution and Dielectric Properties of MgTi_2O_5 Ceramic Sintered with Lithium Borosilicate Glass[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(11): 2 021–2 028.
- [29] Sugiyama T, Tsunooka T, Kakimoto K, *et al.* Microwave Dielectric Properties of Forsterite-Based Solid Solutions[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(10/11): 2 097–2 100.
- [30] Song K X, Chen X M, Fan X C. Effects of Mg/Si Ratio on Microwave Dielectric Characteristics of Forsterite Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(6): 1 808–1 811.
- [31] Cheng L, Liu P, Chen X M, *et al.* Fabrication of Nanopowders by High Energy Ball Milling and Low Temperature Sintering of Mg_2SiO_4 Microwave Dielectrics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 513: 373–377.
- [32] Sugihara J, Kakimoto K, Kagomiya I, *et al.* Microwave Dielectric Properties of Porous Mg_2SiO_4 Filling with TiO_2 Prepared by a Liquid Phase Deposition Process[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(8/9): 3 105–3 108.
- [33] Ovchar O V, V'yunov O I, Durilin D A. Synthesis and Microwave Dielectric Properties of $\text{MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Ceramics[J]. *Inorganic Materials*, 2004, 40(10): 1 116–1 121.
- [34] Umemura R, Ogawa H, Ohsato H, *et al.* Microwave Dielectric Properties of Low-Temperature Sintered $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ Ceramic[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(12): 2 865–2 870.
- [35] Umemura R, Ogawa H, Yokoi A. Low-Temperature Sintering Microwave Dielectric Property Relations in $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ Ceramic[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 424: 388–393.
- [36] Umemura R, Ogawa H, Kan A. Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $(\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x)(\text{VO}_4)_2$ Ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 2 063–2 068.
- [37] Ogawa H, Yokoi A, Umemura R, *et al.* Microwave Dielectric Properties of $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2 - x\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ Ceramics for LTCC with Near Zero Temperature Coefficient of Resonant Frequency[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 3 099–3 104.
- [38] Bian J J, Kim D W, Hong K S. Microwave Dielectric Properties of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(14): 2 589–2 592.
- [39] Bian J J, Kim D W, Hong K S. Microwave Dielectric Properties of $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$) [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43: 3 521–3 525.
- [40] Bian J J, Kim D W, Hong K S. Microwave Dielectric Properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 257–260.
- [41] Cho I S, Kang S K, Kim D W, *et al.* Mixture Behavior and Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7-x\text{TiO}_2$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 2 007–2 010.
- [42] Guo T, Li Y X, Wang Y L, *et al.* Effect of Sr/P Ratio on Microwave Dielectric Properties of $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Ceramics[J]. *Ferroelectrics*, 2010, 407: 84–92.
- [43] Yoon S H, Kim D Y, Cho S Y. Investigation of the Relations between Structure and Microwave Dielectric Properties of the Divalent Metal Tungstate Compounds[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 2 051–2 054.
- [44] Park I H, Kim B S, Kim K Y. Microwave Dielectric Properties and Mixture Behavior of $\text{CaWO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ Ceramics[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(8): 4 956–4 960.
- [45] Wang L, Wang J J. Effect of $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ Addition on Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of CaWO_4 [J]. *Materials Letters*, 2011, 65: 726–728.
- [46] Yoon S H, Choi G K, Kim D W, *et al.* Mixture Behavior and Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{TiO}_2$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(8–9): 3 087–3 091.
- [47] Kim E S, Kim S H. Effects of Structural Characteristics on Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{LaNbO}_4$ Ceramics[J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 17(2–4): 471–477.
- [48] Kim E S, Kim S H, Lee B I. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of CaWO_4 Ceramics for LTCC Applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(10–11): 2 101–2 104.
- [49] Zhou D, Randall C A, Pang L X, *et al.* Microwave Dielectric Properties of Li_2WO_4 Ceramic with Ultra-Low Sintering Temperature[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(2): 348–350.
- [50] Zhou D, Randall C A, Pang L X, *et al.* Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2(\text{M}^{2+})_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_3(\text{M}^{3+})\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{and In}$) Ionsite-Related-Type Ceramics with Ultra-Low Sintering Temperatures[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(3): 802–805.
- [51] Wang S F, Wang Y R, Hsu Y F, *et al.* Ultra-Low-Fire $\text{Te}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_7$ Ceramics: Microstructure and Microwave Dielectric Properties[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(12): 4 071–4 074.
- [52] Guo J, Zhou D, Wang H, *et al.* Microwave Dielectric Properties of $(1-x)\text{ZnMoO}_4 - x\text{TiO}_2$ Composite Ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 5 863–5 865.
- [53] Shamiryan D, Abell T, Lacopi F, *et al.* Low-k Dielectric Materials[J]. *Materials Today*, 2004, 7(1): 34–39.
- [54] Bittner A, Schmid U. Porosification of Fired LTCC Substrates by Applying a Wet Chemical Etching Procedure[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 99–104.
- [55] She W H, Wing Z N, Halloran J W, *et al.* Variable Dielectric Constants by Structured Porosity for Passive Ceramic Components

- [C]//IEEE MTT-S International Microwave Symposium. Long Beach: IEEE Microwave Theory and Technology Society, 2005: 865–868.
- [56] Gong X, She W H, Hoppenjans E E. Tailored and Anisotropic Dielectric Constants Through Porosity in Ceramic Components [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2005, 53(11): 3 638–3 647.
- [57] Lei Jingxuan (雷景轩), Hu Wei (胡 伟), Wu Hao (邬浩), et al. 多孔石英陶瓷材料的制备与性能[J]. *Journal of Ceramics* (陶瓷学报), 2008, 29(1): 24–28.
- [58] Li Jianlin (李建林), Jiang Dongliang (江东亮), Tan Shouhong (谭寿洪). 高强空心粒子增韧增强陶瓷材料[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 1999, 27(5): 631–636.
- [59] Touzin M, Beclin F. Fabrication and Characterization of Composite Sol-Gel Coatings on Porous Ceramic Substrate[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31: 1 661–1 667.
- [60] Olding T, Sayer M, Barrow D. Ceramic Sol-Gel Composite Coatings for Electrical Insulation[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 398–399: 581–586.
- [61] Wu M C, Hsieh M K, Yen C W, et al. Low Sintering $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Microwave Ceramics Prepared by CuO Thin Layer Coated Powder[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 2 835–2 839.

研究者发现性能奇异的材料

在正常情况下，材料可以磁极化，也可电极化，但二者不能同时出现。然而，丹麦哥本哈根大学尼尔斯·波尔研究所研究者目前研究一种同时可磁极化又可电极化的材料。他们的研究结果发表在《Nature Materials》杂志上。

能够磁极化又能电极化、并且还有附加属性的材料，叫做多铁性材料。这种材料先前由俄罗斯研究者于 20 世纪 60 年代发现的，那时还没有检验这种材料的技术。现在已有这种检验设备，可把这种材料分析到原子级。

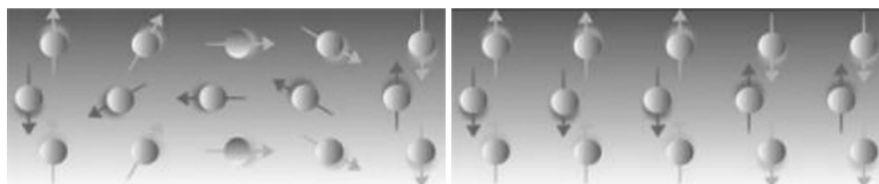
“我们在一个外加磁场下利用强大的中子辐照研究了稀有天然的铁化合物 TbFeO_3 。温度冷却到接近绝对零度， $-271\text{ }^\circ\text{C}$ 。我们能够鉴别出来的是材料原子排列成均匀一致晶体结构，由成行的并被铁、氧原子隔离的重金属铽 (Tb) 组成。这样的结构是众所周知的，但磁畴是新的。正常情况下，磁畴有点杂乱，但在这里我们观察到磁畴排列笔直，间距相同。看到这种情况后我们被完全惊呆了。”哥本哈根大学纳米科学中心副教授 Kim Lefman 解释说。

他们很奇怪会有这么漂亮的试验结果，正是这样的一个发现引起研究者强烈的兴趣。为什么会是这样呢？

实验工作是与荷兰研究者合作在德国柏林中子辐照装置上完成的。他们想借助于计算对材料有一整体了解，目前他们对材料结构及其物理性能的关系已有更清楚的图像。

尼尔斯·波尔研究所副教授 Heloisa Bordallo 解释说，“模型描述的是铽交换 (铁磁性) 自旋波激发的畴壁相互作用，这种相互作用通过磁性铁晶格转移，这是一种类似于 Yukawa 的核力。这种材料某种意义上说具有相同的能把原子核中粒子聚集在一起的相互作用力。”

正是过渡金属铁与稀有金属铽的这种相互作用才使这种材料成为磁-电材料。铽的自旋波使电极化增强，元素离子之间的相互作用产生强大的磁-电效应。



左图示出大多数传统材料出现的畴壁，右图示出 TbFeO_3 在磁场下不寻常的自旋有序，自旋方向沿着一行原子突然出现变向，磁畴大约 20 nm，畴壁为十分之几纳米

研究者强调，“通过这些结果，我们找到了一条发现和开发新的多铁性材料的新途径”。目前，研究者正在做进一步研究，确定这种新效应能否使这些具有奇异物理性能的材料找到新应用。

(摘译自 The R&D Daily)