第 54 卷第 3 期
2026 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 3
March，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250457

Cu 置换及 LiF 辅助对 $CoTi_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷低温烧结及微波性能的影响

曲 奇[1]，马兴华[1]，张振路[2]

(1. 青岛理工大学机械与汽车工程学院，山东 青岛 266520；2. 北京邮电大学理学院，北京 100876)

摘 要：$A^{2+}B^{4+}Nb_2O_8$ 体系(A = Co、Ni、Zn 等；B = Ti、Zr 等)因优异的微波介电性能备受关注，但烧结温度过高，严重阻碍其在 LTCC 领域的应用。本工作采用 Cu^{2+}部分置换 Co^{2+}的策略，成功制备了 $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$(0.0≤$x$≤0.3)陶瓷体系。通过系统分析不同组分陶瓷的品质因数($Q\times f$)，确定 Cu^{2+}最优置换量(x = 0.2)。在此基础上，进一步引入 LiF 作为烧结助剂，成功将 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷的烧结温度降低至 950 ℃。结果表明，添加 30%(摩尔分数)LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷在 950 ℃烧结温度下不仅表现出优异的银电极兼容性，同时展现出最优的微波介电性能：ε_r = 30，$Q\times f$ = 44,571 GHz，$\tau_f = -42.0\times10^{-6}$/℃。

关键词：铌酸铜钴钛锆陶瓷；氟化锂；低温烧结；微波介电性能
中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)03–1042–10
网络出版时间：2025–12–11

为适应毫米波通信系统对微型化、高集成度和高可靠性的严苛要求[1–3]，现代微波介质材料体系需要实现三大关键性能参数的协同优化：首先，材料的相对介电常数(ε_r)需严格控制在特定区间(通常为5~40)，这既关系到电磁波在介质中的传播速率($t_d = l_e\cdot\varepsilon_r^{1/2}/c$, 式中：$t_d$、$c$ 和 l_e 分别代表信号延迟时间、光速和传输距离)，又直接影响器件物理尺寸的微型化设计[4–6]；其次，品质因数($Q\times f$)必须尽可能高，以显著降低介质损耗带来的信号畸变和能量衰减[7–8]；最后，谐振频率温度系数(τ_f)需要实现近零调控，从而确保通信设备在宽温域范围内保持稳定的工作频率[9–10]，这些性能指标的协同提升，不仅涉及材料组分设计与晶体结构调控等基础科学问题，更需要突破超精细流延成型、低温共烧工艺等关键制备技术。随着工业物联网(IIoT)和空天地海一体化网络的发展，微波介质陶瓷在智能汽车毫米波雷达、低轨卫星通信等领域的需求呈现指数级增长，这对材料的介电性能优化提出了更为复杂的环境适应性要求。

低温共烧陶瓷(LTCC)技术作为现代电子封装领域的革命性突破，由于其采用了独特的多层共烧工艺，可以将基板、嵌入式无源器件(电阻、电容和电感等)和电极材料一次烧成，极大地降低了工艺的复杂性，提高了元件的可靠性。相较于传统高温共烧陶瓷(HTCC)工艺，LTCC 的一项核心创新在于突破了高温对金属电极材料的限制——选用银(熔点 961 ℃)、铜(熔点 1083 ℃)等高导电金属作为布线材料。商业化低介电常数 LTCC 材料(如微晶玻璃及玻璃陶瓷复合体系)的共烧温度通常低于 900 ℃；而对于中高介电常数(ε_r > 20)LTCC 体系，为兼顾材料致密化与电极兼容性(特别是适配铜电极或接近银电极熔点的工艺)，其烧结温度多集中于 900~950 ℃范围，其中，950 ℃被广泛采用并证明是行之有效的烧结温度，这一创新在保障信号完整性的同时显著降低了烧结温度，为开发新型功能器件创造了关键条件[11–13]。

近年来，中介电常数微波介质陶瓷在卫星通信与移动基站中的应用日益增多。其中，$A^{2+}B^{4+}Nb_2O_8$ 体系(A = Co、Ni、Zn 等；B = Ti、Zr 等)因优异的介

收稿日期：2025–06–10。　修订日期：2025–07–04。
基金项目：山东省自然科学基金 (ZR2020QE039)。
第一作者：曲 奇(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：马兴华(1985—)，男，博士，副教授。

Received date: 2025–06–10.　**Revised date:** 2025–07–04.
First author: QU Qi (1996–), female, Master candidate.
E-mail: quqi7771010@163.com
Correspondent author: MA Xinghua (1985–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: maxinghua@qut.edu.cn

电特性备受关注。例如，2014 年，Tseng 等[14]首次成功制备出具有显著微波介电特性的 $Co_{0.5}Ti_{0.5}NbO_4$ 陶瓷体系，其性能参数达到 $\varepsilon_r = 64$，$Q \times f = 65{,}300$ GHz 以及 $\tau_f = 223.2\times10^{-6}$/℃。在此研究基础上，Zhang 等[15]采用 Zr^{4+} 部分置换策略，开发出新型 $CoTi_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷材料。该材料在 1350 ℃烧结条件下展现出优异的综合性能：$\varepsilon_r = 26.5$，$Q \times f = 76{,}921$ GHz，$\tau_f = -15\times10^{-6}$/℃。然而，尽管 Zr^{4+}置换有效优化了材料的介电性能，但其烧结温度远高于银电极熔点，这一技术瓶颈严重制约了其在低温共烧陶瓷领域的应用。

前期研究表明，通过移除高熔点前驱体或引入低熔点材料可有效降低陶瓷烧结温度[16]。由于 CuO 常被用作烧结助剂降低高温陶瓷的烧结温度[17−18]，而且 Cu^{2+}半径(0.73 Å)与 Co^{2+}(0.74 Å)相近(差异<15%)，因此，Cu^{2+}部分置换 Co^{2+}已成为实现低温烧结的有效途径。此外，低熔点化合物(如 LiF，熔点 845 ℃)作为助烧剂可显著降低陶瓷烧结温度。例如，添加 2%(质量分数) LiF 可将 $Li_2Mg_{0.2}ZrO_{3.2}$ 陶瓷的烧结温度从 1350 ℃降至 950 ℃[19]；而 8%LiF 能使 $Li_3Mg_3NbO_7$ 陶瓷的烧结温度从 1200 ℃降至 900 ℃[20]。

为突破前述中 $A^{2+}B^{4+}Nb_2O_8$ 体系(如 $CoTi_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$)烧结温度过高(≥1350 ℃)对 LTCC 应用的制约，本工作采用传统固相反应法合成 $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$(0.0≤$x$≤0.3)陶瓷体系。基于对综合性能($\varepsilon_r$, $Q \times f$, τ_f)的优化，选取性能最优的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$($x = 0.2$)作为基体材料，进一步引入 LiF 作为烧结助剂，旨在通过 Cu^{2+}部分置换与 LiF 掺杂的协同效应，实现材料的低温致密化烧结(目标温度≤950 ℃)，同时，维持其优异的微波介电性能以满足银电极共烧要求。通过系统研究陶瓷的相组成、微观结构演变、致密化行为及微波介电性能(ε_r, $Q \times f$, τ_f)的变化规律，深入揭示 Cu^{2+}/LiF 协同调控的作用机制，为开发高性能中介电常数低温共烧陶瓷(LTCC)材料提供重要的理论和实验依据。

1　实验

1.1　样品制备

以分析纯的 CoO、CuO、ZrO_2、TiO_2 和 Nb_2O_5(上海麦克林生化科技股份有限公司，中国上海)为原料，采用传统固相法制备 $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$(0.0≤ x ≤0.3)陶瓷。原料粉末按化学计量比称取共计 28 g，置于特氟龙球磨罐中，并加入不同尺寸的氧化锆球(具体为 20 mm 2 颗、15 mm 10 颗、10 mm 40 颗、5 mm 120 颗、3 mm 80 g)及无水乙醇。球磨过程在卧式罐磨机上进行，转速为 25 r/min，持续 24 h。将球磨后的浆料于 85 ℃干燥 4 h，随后在 900 ℃预烧 3 h；预烧粉末再次球磨 24 h(参数同前)，干燥后过 40 目筛。最后，将粉末与 5%的 PVA(聚乙烯醇，作为有机黏结剂)在玛瑙研钵中研磨并经 200 目筛网过筛后，在 100 MPa 压力下压制成直径 10 mm、高度 5 mm 的圆柱形坯体。为去除有机黏结剂，生坯首先在 600 ℃预烧 2 h，随后于 1200~1300 ℃烧结 4 h。为进一步降低烧结温度，在第 2 次球磨时添加不同摩尔比例的 LiF(0~40.0%，纯度 99.9%，上海麦克林生化科技股份有限公司，中国上海)，除生坯在 950 ℃烧结 4 h 外，其余步骤与上述工艺相同。

1.2　样品表征

以去离子水作为浮力介质，用阿基米德法在室温下测试样品的相对密度。用理学 SmartLab SE 型 X 射线衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 40 mA，2θ 扫描范围 10°~90°，步长 0.01°，扫描速率为 2 (°)/min，并结合 TOPAS-Academic 软件进行里特沃尔德(Rietveld)精修。用蔡司 Sigma 300 型扫描电子显微镜观察样品表面形貌，并配合牛津 Ultim Max40 型能谱仪进行微区成分分析，结合 Image J 软件(v1.8.0)统计平均晶粒尺寸。用赛默飞 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪分析元素价态。基于哈吉-科尔曼(Hakki-Coleman)法与科特尼(Courtney)模型[21−22]，用中电科思仪科技股份有限公司 3656D 型矢量网络分析仪测量样品的介电性能，在 $TE_{01\delta}$ 模式下测定相对介电常数(ε_r)和品质因数(Q×f)。谐振频率温度系数(τ_f)通过下式进行计算[23]：

$$\tau_f = \frac{f_2 - f_1}{f_1(T_2 - T_1)} \tag{1}$$

式中：f_1 和 f_2 分别为温度 T_1(25 ℃)和 T_2(85 ℃)时的谐振频率。

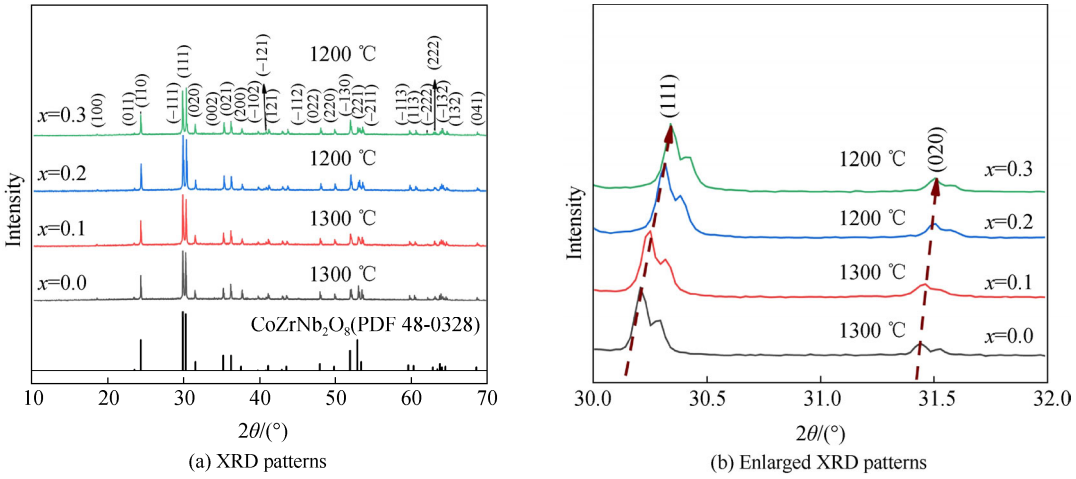
2　结果与讨论

2.1　$Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 物相及组织分析

图 1 为 $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$(0.0≤$x$≤0.3)陶瓷在 1200~1300 ℃烧结 4 h 的 XRD 谱。由图 1 可见，未添加 CuO 样品(即 $x = 0.0$)的衍射峰与单斜结构的 $CoZrNb_2O_8$ 相符。随着 Cu^{2+}置换量的增加，未出现明显的二次相，表明 Cu^{2+}完全固溶进晶格。(111)和(020)晶面衍射峰随 x 值增加向高角度偏移，这归因于 Cu^{2+}(0.73 Å)半径小于 Co^{2+}(0.74 Å)导致的晶胞收

缩。根据布拉格方程($2d\sin\theta = n\lambda$，式中：d 为晶格间距；θ 为衍射角；n 为常数；λ 为入射波长)，晶面间距减小会引起衍射角增大，这证实了 Cu^{2+}成功置换 Co^{2+}并引起晶格畸变。

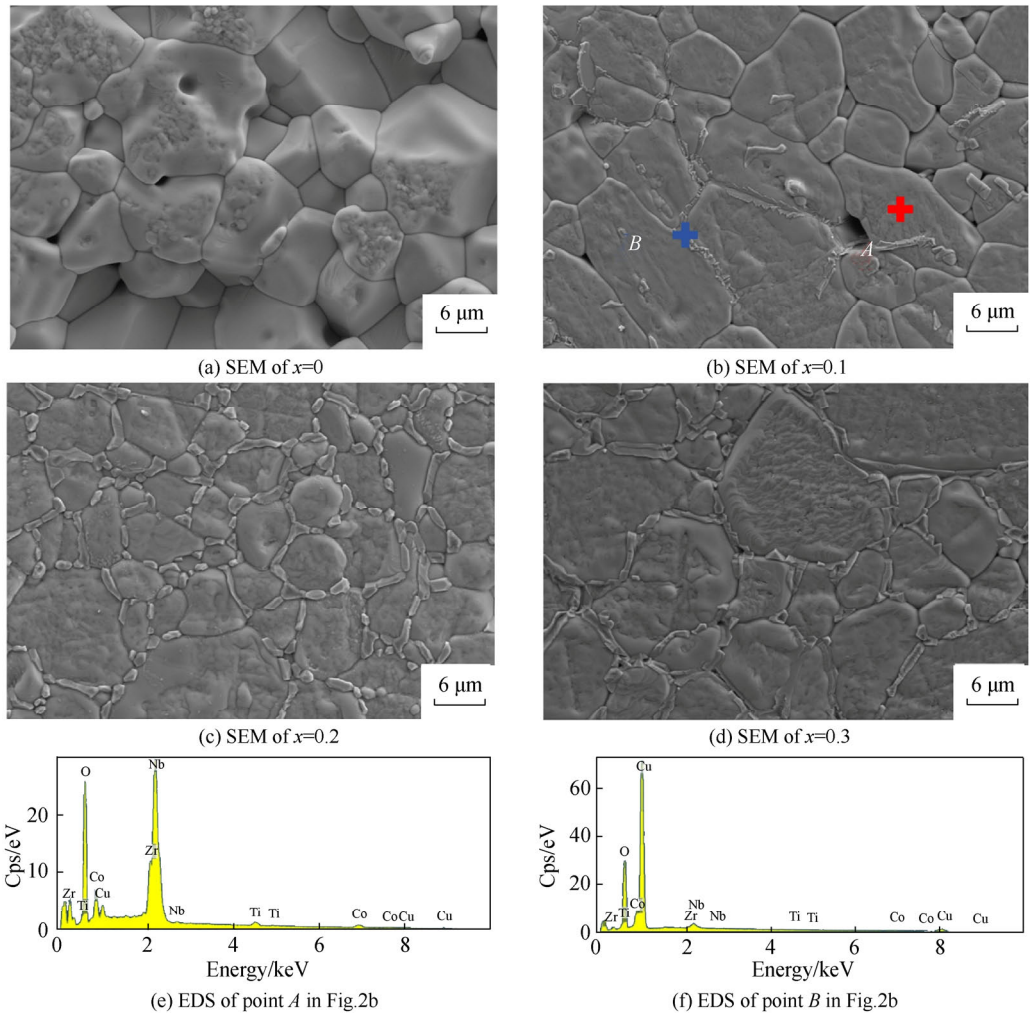
图 2 为 $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0\leqslant x\leqslant 0.3$)陶瓷在 1200~1300 ℃烧结 4 h 后的晶粒形貌演变。由图 2 可见，当 $x=0$ 时，样品呈现不均匀的晶粒尺寸分布，平均晶粒尺寸为(15.6 ± 4.9) μm，晶界区域可



(a) XRD patterns (b) Enlarged XRD patterns

图 1 $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0\leqslant x\leqslant 0.3$) 陶瓷在 1200~1300 ℃烧结 4 h 的 XRD 谱和 2θ 角度 30°~32°局部放大图

Fig. 1 XRD patterns of $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0\leqslant x\leqslant 0.3$) ceramics and enlarged XRD patterns in range of 30°–32°



(a) SEM of x=0 (b) SEM of x=0.1

(c) SEM of x=0.2 (d) SEM of x=0.3

(e) EDS of point *A* in Fig.2b (f) EDS of point *B* in Fig.2b

图 2 $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0\leqslant x\leqslant 0.3$) 陶瓷在 1200～1300 ℃烧结 4 h 的 SEM 照片和图 2b 中点 *A* 与点 *B* 的 EDS 点扫描能谱

Fig. 2 SEM images of $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0\leqslant x\leqslant 0.3$) ceramics and EDS spectra of Point *A* and Point *B* shown in Fig. 2b

见少量气孔(图 2a)。当 $x = 0.1$ 时，平均晶粒尺寸显著增大至(25.9 ±7.3) μm，缺陷减少，但晶粒尺寸仍不均匀，晶界处出现板条状析出物(图 2b)。EDS 分析表明，基体区域(点 *A*，图 2e)呈现 Cu 缺乏特征，而析出物则为富 Cu 相(点 *B*，图 2f)。随着 Cu 含量增加，$x = 0.2$ 时，样品晶粒尺寸减小至(10.2 ± 4.3) μm，形貌更加均匀，晶界处富 Cu 小晶粒明显增多(图 2c)。当 $x = 0.3$ 时，晶粒尺寸再次增大至(15.8 ± 6.1) μm，但分布不均匀，晶界处出现不规则富 Cu 第二相(图 2d)。这一演变过程揭示了 Cu^{2+}置换的独特作用机制：一方面，CuO 在高温下形成液相，促进传质和致密化；另一方面，过量 Cu^{2+}会导致晶粒异常生长，反而影响致密度。晶界处富 Cu 相的存在证实了液相烧结机制在材料致密化过程中的重要作用[24–25]。

2.2　$Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 微波介电性能分析

图 3 为 $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 0.3$)陶瓷在 1200 ~ 1300 ℃烧结 4 h 的相对密度以及微波介电性能变化规律曲线。由图 3 可见，根据图 2 的 SEM 分析结果，未引入 Cu^{2+}时($x = 0.0$)，陶瓷中存在较多气孔和缺陷，导致致密性较差，相对密度仅为 94.7%。随着 Cu^{2+}的引入，陶瓷的相对密度呈现先上升后下降的趋势，在 $x = 0.2$ 时达到最高值 96.6%，这主要归因于 Cu^{2+}液相烧结机制对致密化过程的促进作用。介电常数随 Cu^{2+}含量的变化呈现先降低后升高的趋势。当 $x = 0.1$ 时，ε_r 降至最低值，而后随着 Cu^{2+}含量增加而逐渐增大，品质因数的变化趋势和介电常数相似，在 $x = 0.1$ 时出现明显下降，

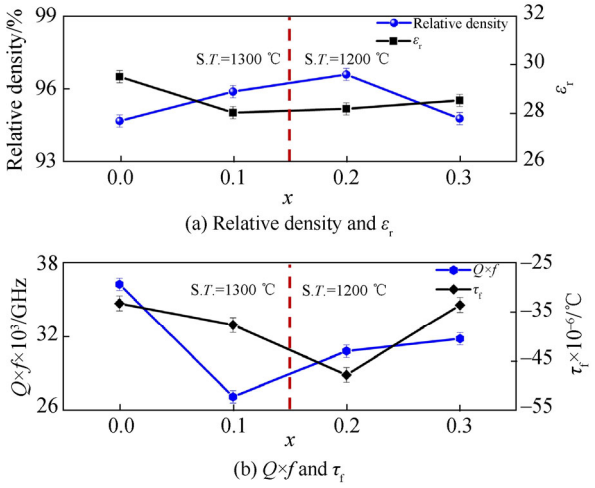


图 3　$Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 0.3$)陶瓷在 1200~1300 ℃烧结 4 h 的相对密度、ε_r、$Q \times f$ 与 τ_f

Fig. 3　Relative densities, ε_r, $Q \times f$ and τ_f of $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 0.3$) ceramics sintered at 1200–1300 ℃ for 4 h

这主要归因于晶粒尺寸分布不均匀和晶界处富 Cu 相的存在对材料微观结构完整性的破坏；随着 Cu^{2+}含量增加至 $x = 0.2$ 和 $x = 0.3$，晶粒尺寸趋于均匀，$Q \times f$ 值分别提升至 30 807 GHz 和 31 815 GHz，这种性能提升可归因于适量的 Cu^{2+}引入后材料非本征损耗的降低(包括气孔、缺陷等结构因素的减少)。谐振频率温度系数(τ_f)的变化主要受材料相组成和晶体结构的影响。随着 Cu^{2+}含量增加，τ_f 值呈现先下降后上升的趋势：在 $x = 0.2$ 时达到最低值 -47.8×10^{-6}/℃，随后在 $x = 0.3$ 时回升至 -33.6×10^{-6}/℃，这种变化趋势与 Cu^{2+}置换引起的晶格畸变和相组成演变密切相关。

对于低温烧结研究，前期预实验表明，仅当 $x \geqslant 0.2$ 时，LiF 的添加才能有效降低烧结温度至 950 ℃(直径收缩率可达 18%)。而 $x = 0.1$ 时组分即使添加足量的 LiF，其直径收缩率仍低于 5%，这凸显了预先引入 Cu^{2+}对促进低温烧结的必要性。$x = 0.2$ 样品在添加 30%(摩尔分数) LiF 时达到最高品质因数($Q \times f$ = 44,571 GHz)，而 $x = 0.3$ 样品的 $Q \times f$ 值则随 LiF 添加量的增加呈单调下降趋势。基于此，后续选定 $x = 0.2$ 作为 Cu^{2+}最佳置换量，进一步开展 LiF 助烧剂的低温烧结优化研究。

2.3　LiF-$Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 物相及结构分析

图 4 为添加 y% LiF (摩尔分数，$10 \leqslant y \leqslant 40$) 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷在 950 ℃烧结的 XRD 谱(以未添加 LiF 且在 1200 ℃烧结的样品作为对照组)。由图 4 可见，随着 LiF 的添加，所有样品的主要衍射峰均与 PDF 48-0328 标准卡片高度吻合，但在 32°至 35°衍射角范围内出现了

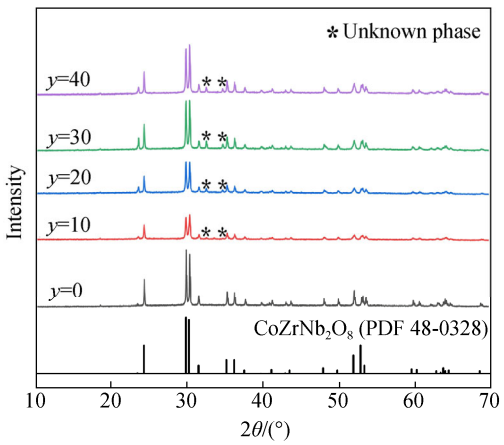


图 4　添加 y% LiF ($0 \leqslant y \leqslant 40$) $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ added with y% LiF ($0 \leqslant y \leqslant 40$)

未知相(用*标记)，并随着 LiF 添加量的增加，其峰强有增大趋势。为排除烧结温度对该物相形成的影响，在 1200 ℃对含 LiF 样品进行了对比烧结实验。结果表明，该未知相依然存在，证实了该第二相是由 LiF 与陶瓷基体中的特定成分发生反应生成的。

为深入探究 LiF 添加对晶体结构变化及未知相的影响，进行了 Rietveld 精修分析。相应的 XRD 精修谱如图 5 所示。表 1 为分别添加 0 与 30% LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷的晶体结构精修参数。由图 5 和表 1 可见，(Co, Zr, Ti, Cu)Nb_2O_8 相在所有样品中均占主导地位。在 LiF 掺杂过程中，所有样品均出现(Li, Cu)NbO_3 二次相，证实图 4 中*标注的未知相即为(Li, Cu)NbO_3。随着 LiF 掺杂量增加，(Li, Cu)NbO_3 相比例与掺杂水平 y 呈正相关，这一现象可通过*标记峰的强度增强得以证实，同时(Co, Zr, Ti, Cu)Nb_2O_8 相含量相应降低。

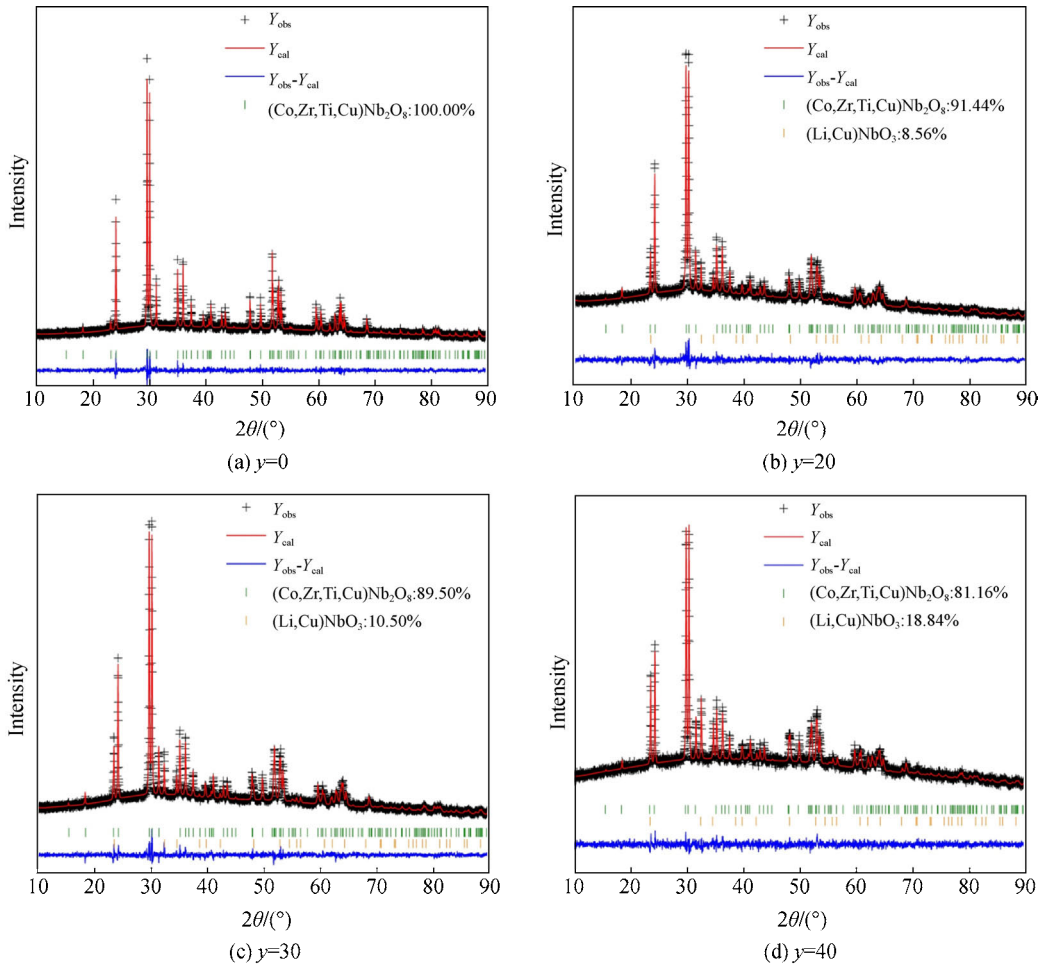


图 5 添加 y% LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷 XRD 精修谱

Fig. 5 Rietveld refinement XRD patterns of $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ added with y% LiF

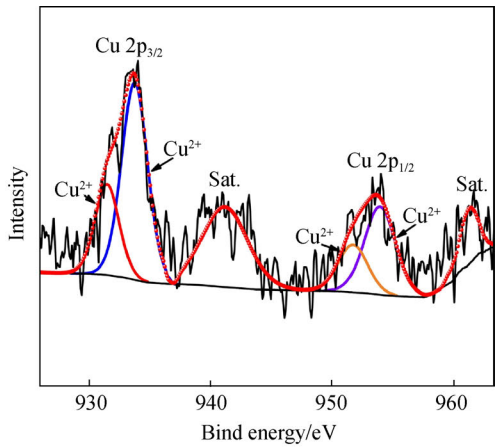
表 1 添加 0 和 30% LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷的晶体结构精修参数

Table 1 Refined crystal structure parameters of $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ added with 0 and 30% LiF, respectively

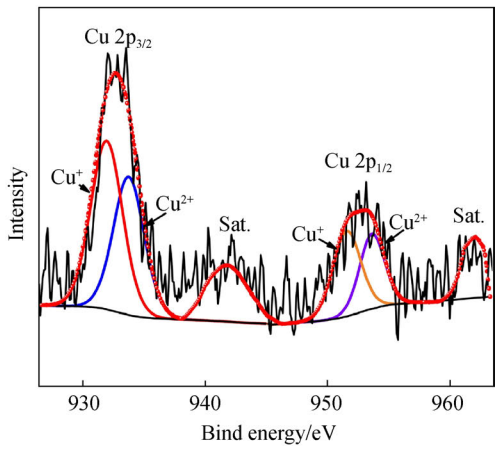
y/%	Phase	w(Phase)/%	Lattice parameters/Å				R		
			a/Å	b/Å	c/Å	β/(°)	R_p	R_{exp}	GOF
0	(Co,Zr,Ti,Cu)Nb_2O_8	100	4.76801(13)	5.66730(15)	5.07920(15)	91.1573(10)	3.70	1.63	2.88
30	(Co,Zr,Ti,Cu)Nb_2O_8	89.50	4.77589(46)	5.66012(54)	5.08097(47)	91.2368(17)	3.32	1.49	2.84
30	(Li,Cu)NbO_3	10.50	5.16013(53)	5.16013(53)	13.9284(16)		3.32	1.49	2.84

y—Molar fraction of LiF; w—Mass fraction; a, b, c, β—Lattice parameters; R—Variance factor; R_p—Profile residual factor; R_{exp}—Expected residual factor; GOF—Goodness-of-fit factor.

XPS 价态分析进一步揭示了 Cu 的演化行为(图 6)。由图 6a，对于 1200 ℃烧结的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷，Cu $2p_{3/2}$ 谱仅呈现 Cu^{2+}特征峰，表明 Cu^{2+}主要固溶于主晶格，晶界处富 Cu 相因其非晶态未被 XRD 检出。而添加 30%LiF 并于 950 ℃烧结后，Cu $2p_{3/2}$ 谱中出现显著的 Cu^{+}峰，说明 LiF 的加入驱动晶界富 Cu 相结晶化为(Li, Cu)NbO_3 二次相(与 XRD 及 Rietveld 精修结果吻合)，在该过程中，Cu 元素从高温下的晶格置换离子转变为低温烧结的液相媒介，与 LiF 协同实现了 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷在 950 ℃的致密化烧结。



(a) $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$



(b) 30%LiF–$Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$

图 6　Cu 元素在 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷和 30% LiF–$Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷的 XPS 精细谱

Fig. 6　Detail XPS spectra of Cu in $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ceramic and 30% LiF–$Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ceramic

图 7 为添加 y% LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷在 950 ℃烧结 4 h 的扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 7 可见，与未添加 LiF 的样品($y = 0$，如图 2c 所示)相比，添加助烧剂后样品的微观组织发生显著变化。所有添加 LiF 的样品均未观察到明显孔洞，表明在 950 ℃成功实现了致密化烧结。当 $y = 10$ 时(图 7a)，样品表面分布着大量不规则的块状二次相颗粒，其尺寸分布不均匀，平均晶粒尺寸约为(0.53 ± 0.17) μm，随着 LiF 添加量增加至 $y = 20$(图 7b)，不规则块状颗粒数量减少，同时平均晶粒尺寸增大至 (0.65 ± 0.19) μm；当 $y = 30$ 时(图 7c)，平均晶粒尺寸减小至(0.52 ± 0.12) μm，且析出的块状二次相进一步减少且分布更为稀疏。

通过 EDS 分析(图 7e~图 7f)可知，基体区域(即图 7c 中点 *A*)为 Cu 缺乏的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 相，而析出晶粒(图 7c 中点 *B*)主要由富 Cu 相构成，基体处 Cu 缺乏是由于部分 Cu 扩散至析出晶粒所致。当 $y = 40$ 时(图 7d)，基体表面被大量二次相覆盖，测得平均晶粒尺寸约为(2.38 ± 0.60) μm。随着 LiF 添加量的变化，基体晶粒尺寸变化幅度较小，但二次相的析出情况差异明显。随着 LiF 添加量的增加，二次相析出量先减少后增加，当 LiF 添加量达到 40%时，基体表面被大量二次相覆盖，这一现象表明，过量添加 LiF 可能导致二次相过度析出，这对陶瓷材料的微波介电性能产生不利影响。

2.4　LiF-$Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 微波介电性能

图 8 为添加 y% LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷在 950 ℃烧结 4 h 的相对密度及微波介电性能变化规律。由图 8 可见，当 $10 \leqslant y \leqslant 40$ 时，样品的相对密度均保持在较高水平，表明在当前烧结条件下材料具有良好的致密化程度。随着 LiF 添加量的增加，样品的相对密度呈现先上升后下降的趋势；当 $y = 40$ 时相对密度明显降低，这是由于样品表面被大量二次相覆盖所致，介电常数 ε_r 在 28 ~ 31 的狭窄范围内波动；随着 LiF 添加量的增加呈现先降低后升高再下降的变化趋势，品质因数($Q \times f$)则随着 LiF 含量的增加显著上升，在 $y = 30$ 时达到峰值 44,571 GHz；然而，当 LiF 添加量超过 30%时，$Q \times f$ 值急剧下降至 17,571 GHz($y = 40$)，这一性能恶化现象与二次相过量生成密切相关。

在复合陶瓷体系中，谐振频率温度系数(τ_f)主要受相组成的影响。由于 LiF 具有较大的负 τ_f 值(–117.7×10^{-6}/℃)[26]，其对陶瓷体系的 τ_f 值产生了显著影响。随着 LiF 添加量增加，体系的 τ_f 值从初始的 –29.0×10^{-6}/℃持续降低，最终稳定在约–42.0×10^{-6}/℃。添加 30%LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷在 950 ℃烧结 4 h 表现出优异的综合性能：ε_r 为 30，$Q \times f$ 高达 44,571 GHz，τ_f 为–42.0×10^{-6}/℃。

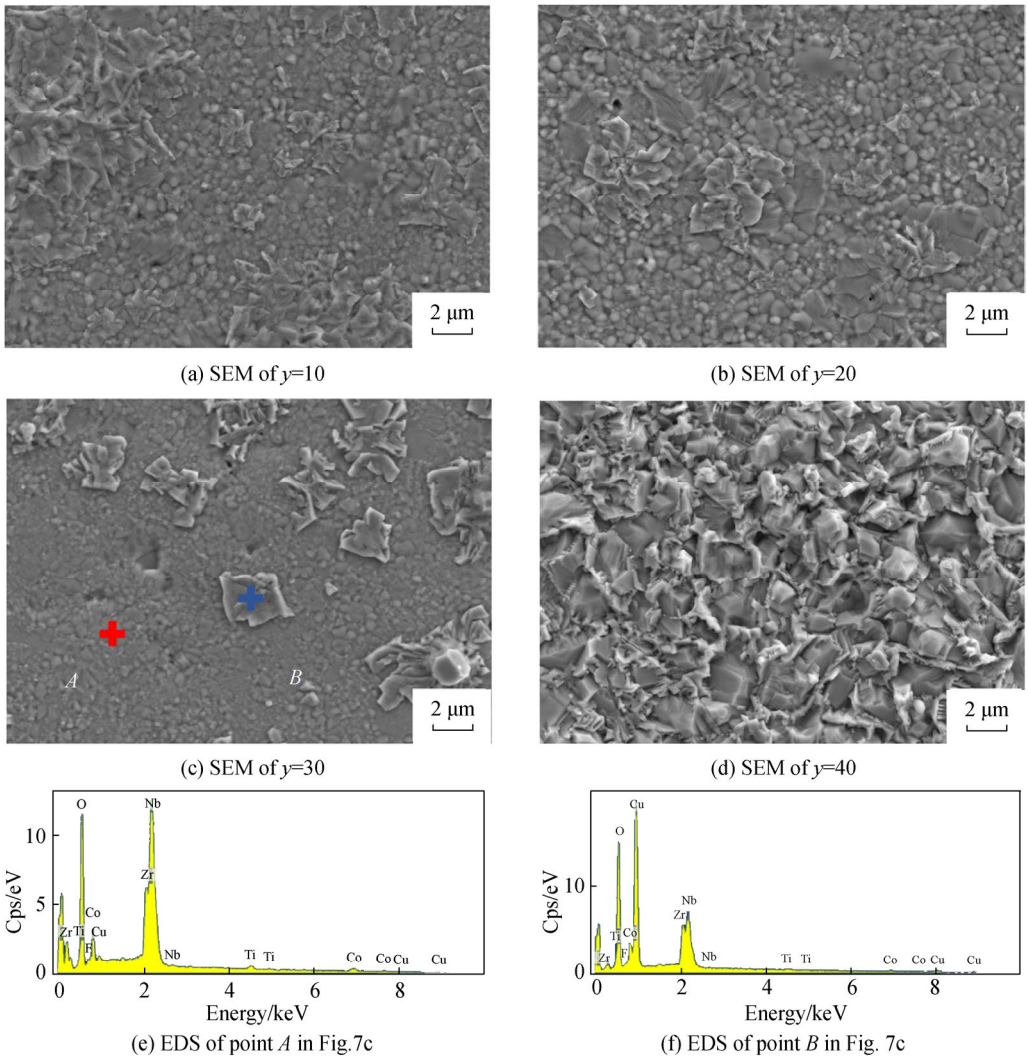


图 7 添加 y%LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷在 950 ℃烧结 4 h 的 SEM 照片及图 7c 中点 *A* 和点 *B* 的 EDS 点扫描能谱

Fig. 7 SEM images of $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ added with y% LiF and EDS spectra of Point *A* and Point *B* shown in Fig. 7c

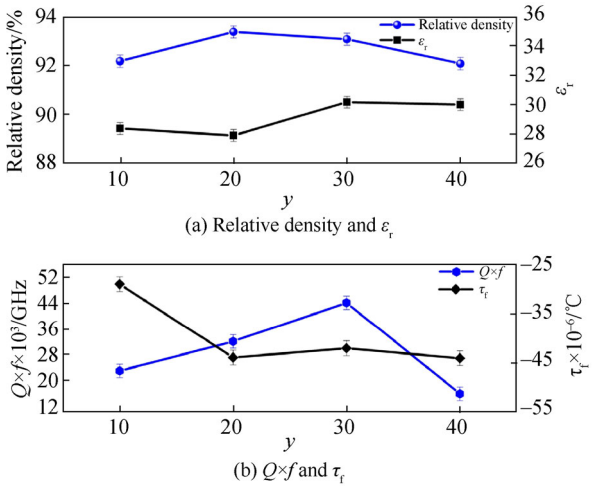


图 8 添加 y% LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷(y = 10，20，30，40)在 950 ℃烧结 4 h 的相对密度、ε_r、$Q\times f$ 与 τ_f

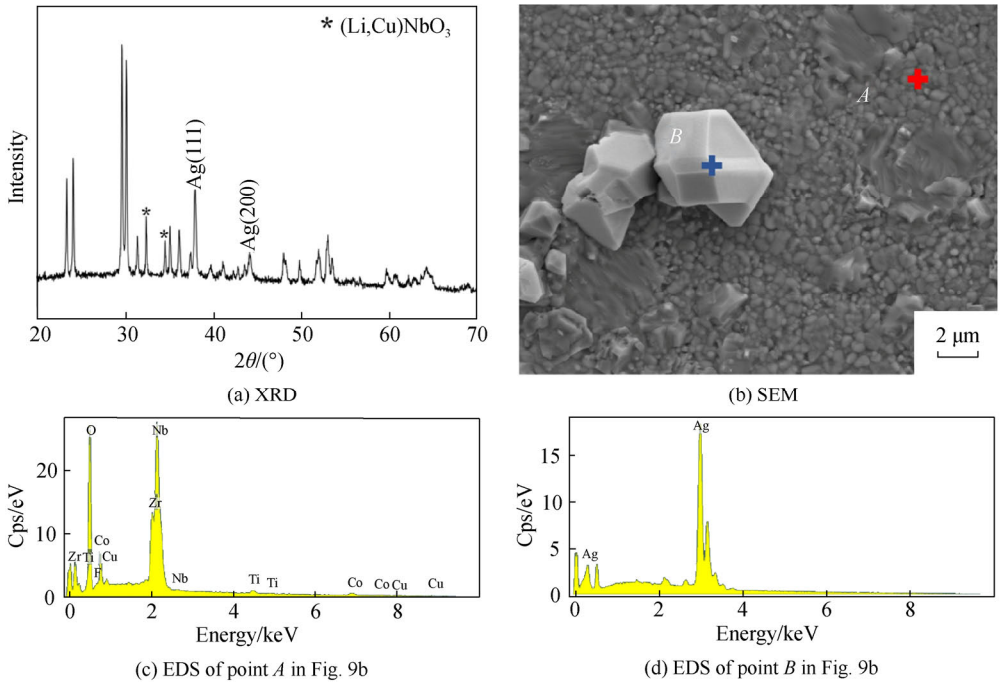
Fig. 8 Relative densities, ε_r, $Q\times f$ and τ_f of $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ added with y% LiF (y = 10, 20, 30, 40) sintered at 950 ℃ for 4 h

2.5 LiF-$Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 与 Ag 共烧特性

在低温共烧陶瓷(LTCC)器件设计中，银(Ag)因其优异的导电性能和适中的成本优势，已成为电极材料的首选。为系统评估 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ + 30% LiF 陶瓷材料与 Ag 电极的兼容性，本工作将陶瓷粉体与 20%(质量分数)银粉均匀混合后，在 950 ℃烧结 4 h 进行共烧实验。

图 9 为共烧试样的 XRD 谱和 SEM 形貌分析结果。由 XRD 谱(图 9a)可见，出现了 Ag 的特征衍射峰(111)和(200)，且未检测到其他新相的存在，说明在 950 ℃共烧过程中陶瓷与 Ag 未发生化学反应。SEM 照片观察结果(图 9b)进一步证实了这一结论：Ag 颗粒与陶瓷基体界面清晰，未观察到明显的元素扩散或反应层形成。通过 EDS 点扫描分析(图 9c~图 9d)显示，点 *A* 对应于含 30%LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷晶粒，点 *B* 成分则为纯 Ag 相。上述结果表明，添加

LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷与 Ag 电极在 950 ℃共烧条件下表现出优异的化学相容性，这种良好的界面稳定性，结合材料本身的性能特点，使得该陶瓷体系在 LTCC 器件应用中展现出广阔的前景。



(a) XRD　(b) SEM

(c) EDS of point *A* in Fig. 9b　(d) EDS of point *B* in Fig. 9b

图 9　添加 30% LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷与 20%银粉共烧的 XRD 谱、SEM 照片及图 9b 中点 *A* 与点 *B* 的 EDS 点扫描能谱

Fig. 9　XRD pattern and SEM image of 30% LiF-$Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ cofired with 20% silver powder and EDS spectra of Points *A* and *B* shown in Fig. 9b

3　结论

$A^{2+}B^{4+}Nb_2O_8$ (A = Co、Ni、Zn 等；B = Ti、Zr 等)陶瓷具有优异的微波介电性能，但较高的烧结温度限制了其在低温共烧陶瓷(LTCC)领域的应用。为突破这一瓶颈，本工作采用 Cu^{2+}部分置换与添加 LiF 相结合的协同改性策略，系统研究了低温烧结的可行性。结果表明，$Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷在 LiF 助烧剂的辅助下，可在 950 ℃实现致密烧结。当 LiF 掺杂量为 30%时，950 ℃烧结 4 h 的陶瓷样品展现出优异的介电性能：相对介电常数(ε_r)为 30，品质因数($Q \times f$)高达 44 571 GHz，谐振频率温度系数(τ_f)为-42.0×10^{-6}/℃。此外，添加了 30% LiF 的 $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ 陶瓷与银电极之间未发生明显化学反应，表现出良好的化学相容性。该结果为后续研究(包括流延成型、多层共烧工艺研究)提供了坚实的材料基础和充分的可行性依据，相关研究正在进行中。

参考文献:

[1] HILL M D, CRUICKSHANK D B, MACFARLANE I A. Perspective on ceramic materials for 5G wireless communication systems[J]. Appl Phys Lett, 2021, 118(12): 120501.

[2] 张鹏, 林健, 贾强, 等. 面向 5G 通信的微波介质陶瓷材料的研究进展与展望[J]. 现代技术陶瓷, 2024, 45(增刊 1): 44–58.
ZHANG Peng, LIN Jian, JIA Qiang, et al. Adv Ceram, 2024, 45(Suppl 1): 44–58.

[3] 杨辉, 张启龙, 王家邦, 等. 微波介质陶瓷及器件研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 965–973.
YANG Hui, ZHANG Qilong, WANG Jiabang, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(10): 965–973.

[4] LOU W C, MAO M M, SONG K X, et al. Low permittivity cordierite-based microwave dielectric ceramics for 5G/6G telecommunications[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(6): 2820–2826.

[5] 胡杰, 吕学鹏, 张天宇, 等. 低介电常数微波介质陶瓷研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(增刊 2): 107–111.
HU Jie, LYU Xuepeng, ZHANG Tianyu, et al. Mater Rep, 2017, 31(Suppl 2): 107–111.

[6] LIU C, LIU C, LIU K, et al. Structural evolution and microwave dielectric properties of Ca-substituted $ZnTiTa_2O_8$ ceramics with medium permittivity[J]. J Alloys Compd, 2023, 968: 171830.

[7] Narang S B, Bahel S. Low loss dielectric ceramics for microwave applications: A review[J]. J Ceram Process Res, 2010, 11(3): 316–321.

[8] ZHANG N, CHEN J Q, XIANG H C, et al. Novel low permittivity and low loss microwave dielectric ceramics $Li_2M_3Ti_3Ga_4O_{16}$ (M = Mg, Zn)[J]. Ceram Int, 2025, 51(10): 12673–12681.

[9] GUO H H, FU M S, ZHOU D, et al. Design of a high-efficiency and-gain antenna using novel low-loss, temperature-stable $Li_2Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_xO_3$

microwave dielectric ceramics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(1): 912–923.
[10] WU F F, ZHOU D, DU C, et al. Temperature stable $Sm(Nb_{1-x}V_x)O_4$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 0.9$) microwave dielectric ceramics with ultra-low dielectric loss for dielectric resonator antenna applications[J]. J Mater Chem C, 2021, 9(31): 9962–9971.
[11] SEBASTIAN M T, WANG H, JANTUNEN H. Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: A review[J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2016, 20(3): 151–170.
[12] SHEHBAZ M, DU C, ZHOU D, et al. Recent progress in dielectric resonator antenna: Materials, designs, fabrications, and their performance[J]. Appl Phys Rev, 2023, 10(2): 021303.
[13] 廖继红, 钟志成, 屈少华, 等. 低温烧结中介电常数微波介质陶瓷材料的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(1): 102–107.
LIAO Jihong, ZHONG Zhicheng, QU Shaohua, et al. J Ceram, 2013, 34(1): 102–107.
[14] TSENG C F. Microwave dielectric properties of low loss microwave dielectric ceramics: $A_{0.5}Ti_{0.5}NbO_4$ (A=Zn, Co)[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(15): 3641–3648.
[15] ZHANG Y, ZHANG Y C, XIANG M Q. Crystal structure and microwave dielectric characteristics of Zr-substituted $CoTiNb_2O_8$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(8): 1945–1951.
[16] XIA J J, MA X H, ZHANG Z L, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $ZnGa_{2-x}O_{4-1.5x}$ ceramics with added B_2O_3[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2023, 34(28): 1941.
[17] ZHANG Y, ZHANG Y C, XIANG M Q, et al. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of $CoTiNb_2O_8$ ceramics with CuO addition[J]. Ceram Int, 2016, 42(2): 3542–3547.
[18] MA X H, XIA J J, ZHANG Z L. Investigation the effect of Sb on phase boundary variation of $0.965(Na_{0.5}K_{0.5})(Nb_{1-x}Sb_x)$–$0.035BaZrO_3$ ceramics and the corresponding piezoelectric properties[J]. J Asian Ceram Soc, 2021, 9(4): 1429–1438.
[19] CHU X, GAN L, JIANG J, et al. Phase transition mechanism and long-term stability of LiF-assisted sintered $Li_2Mg_xZrO_{3+x}$ microwave dielectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2024, 107(7): 4891–4901.
[20] CAI C Y, XIE J W, MA J J, et al. Sintering behavior, structural evolution, and dielectric properties of $Li_3Mg_3NbO_7$ + x wt% LiF microwave dielectric ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(15): 116764.
[21] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range[J]. IRE Trans Microw Theory Tech, 1960, 8(4): 402–410.
[22] COURTNEY W E. Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability microwave insulators[J]. IEEE Trans Microw Theory Tech, 1970, 18(8): 476–485.
[23] SEBASTIAN M T. Dielectric Materials for Wireless Communication[M]; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2008.
[24] GERMAN R M, SURI P, PARK S J. Review: liquid phase sintering[J]. J Mater Sci, 2009, 44, 1–39.
[25] STAROSTIN G N, AKOPIAN M T, STAROSTINA, I A, et al. The effect of a CuO sintering additive on the sinterability of Ba-based perovskite electrolytes for protonic ceramic electrochemical cell applications[J]. J Mater Chem A, 2025, 13: 11650.
[26] SONG X Q, DU K, LI J, et al. Low-fired fluoride microwave dielectric ceramics with low dielectric loss[J]. Ceram Int, 2019, 45(1): 279–286.

Effects of Cu^{2+} Substitution and LiF Additive on Low-Temperature Sintering and Microwave Performance of $CoTi_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ Ceramics

QU Qi[1], *MA Xinghua*[1], *ZHANG Zhenlu*[2]
(1. School of Mechanical & Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China;
2. School of Science, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

Extended Abstract

Introduction $A^{2+}B^{4+}Nb_2O_8$-type ceramics (where A = Co, Ni, Zn and B = Ti, Zr) are critical materials for satellite communication and mobile base station applications due to their moderate relative permittivity (ε_r) and high-quality factor ($Q \times f$). Among these, $CoTi_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ceramic demonstrates superior microwave dielectric properties (*i.e.*, ε_r of 26.5, $Q \times f$ value of 76921 GHz, and τ_f of -15×10^{-6}/℃). However, its high sintering temperature (1350 ℃) has a major challenge for practical implementation in low-temperature co-fired ceramic (LTCC) systems, where lower processing temperatures are essential for compatibility with silver electrodes and multilayer integration. This study was to prepare $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0\leqslant x\leqslant0.3$) ceramic system *via* the partial substitution of Co^{2+} ions with Cu^{2+} ions and LiF flux doping. The optimal Cu^{2+} substitution level was determined *via* the systematic analysis of the quality factor ($Q \times f$) of ceramics with varying compositions. LiF was introduced as a sintering aid, effectively reducing the sintering temperature of $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ceramic. The results demonstrated that $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ceramic with 30% LiF additive, sintered at 950 ℃ exhibited a superior compatibility with silver electrodes and achieved optimal microwave dielectric properties (i.e., a relative permittivity (ε_r) of 30, a high $Q \times f$ value of 44,571 GHz, and a temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) of -42.0×10^{-6}/℃).

Methods The raw materials were precisely weighed according to stoichiometric ratios and subjected to ball milling in a horizontal ball mill with zirconia balls with ethanol as a dispersant for 24 h. The resulting slurry was dried at 85 ℃ for 4 h and calcined at 900 ℃ for 3 h. Afterwards, the powders were further ground in the mill under identical conditions for 24 h to ensure the material homogeneity. After subsequent drying at 85 ℃ for 4 h and sieving through a 40-mesh screen, the finer powders were mixed with 5% PVA as a binder in an agate mortar, passed through a 200-mesh sieve, and uniaxially pressed into green pellets with 10 mm diameter × 5 mm height. These pellets were first debindered at 600 ℃ for 2 h before being sintered between 1200–1300 ℃ for 4 h. For

low-temperature sintering optimization, LiF at different concentrations (*i.e.*, 0–40.0%, 99.9% purity, Macklin Biochemical Co.) was introduced during secondary milling, and the modified samples were prepared under the same processing condictions but sintered at a reduced temperature of 950 ℃ for 4 h.

Results and discussion This study obtains a low-temperature sintering and performance optimization of $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 0.3$) ceramics *via* a strategy of partial Cu^{2+} substitution for Co^{2+} and LiF flux doping. The XRD patterns confirm the effective solid solution of Cu^{2+} without secondary phase formation, though the lattice contraction appears due to the smaller ionic radius of Cu^{2+} (*i.e.*, 0.73 Å), compared to Co^{2+} (*i.e.*, 0.74 Å). The sample with x of 0.2 demonstrates an optimal comprehensive performance.

For the introduction of LiF as a flux agent, the sintering temperature of $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ can be reduced from 1200 ℃ to 950 ℃. The Rietveld refinement indicates the formation of a (Li, Cu)NbO_3 secondary phase, and the content increases at a higher LiF doping concentration (*i.e.*, 10%–40%). The SEM images show that the 30% LiF-doped sample has the most homogeneous microstructure (grain size: 0.52 ± 0.12 μm) and a high relative density, leading to an optimal microwave property (*i.e.*, $\varepsilon_r = 30$, $Q \times f =$ 44,571 GHz, and $\tau_f = -42.0\times10^{-6}$/℃). The results of Co-firing experiments confirm an excellent chemical compatibility between the 30% LiF-doped ceramic and silver electrodes at 950 ℃ without any interfacial reactions.

Conclusions This study prepared $Cu_xCo_{1-x}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ($0.0 \leqslant x \leqslant 0.3$) ceramic system *via* the partial substitution of Co^{2+} ions with Cu^{2+} ions and LiF flux doping, enabling dense sintering at 950 ℃. The optimal 30% LiF-doped $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ti_{0.2}Zr_{0.8}Nb_2O_8$ ceramic sintered at 950 ℃ for 4 h achieved an exceptional performance (*i.e.,* $\varepsilon_r = 30$, $Q \times f = 44{,}571$ GHz, and $\tau_f = -42.0\times10^{-6}$/℃) with an excellent Ag electrode compatibility, demonstrating a promising potential for microwave dielectric applications.

Keywords copper cobalt titanium zirconium niobate ceramics; lithium fluoride; low-temperature sintering; microwave dielectric properties