

面向 6G 应用的超低介电常数定向通孔 Al_2O_3 陶瓷

陈雨谷, 郭蔚嘉, 马志宇, 卢雨田, 岳振星

(清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 为了满足 6G 太赫兹频段低时延通信技术的要求, 采用冷冻干燥法制备了具有超低介电常数的定向通孔结构多孔氧化铝陶瓷。研究不同部位样品的结构与性能关系, 以及固相含量对微观形貌、力学性能、太赫兹光学和介电性能的影响。获得具有高气孔率(68.9%~81.0%)、高抗压强度(17.6~87.8 MPa)的多孔氧化铝陶瓷, 在 1 THz 下具有超低的折射率(1.38~1.63)、吸收系数($\sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$)、介电常数(1.90~2.67)和介电损耗(~ 0.008)。定向通孔结构在与气孔平行的方向具有高抗压强度, 其特殊的结构在太赫兹波导和天线基板等方面有重要的潜在应用价值。

关键词: 多孔氧化铝陶瓷; 定向通孔; 太赫兹; 光学性能; 介电性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0859-07

网络出版时间: 2023-03-13



Porous Alumina Ceramics with Ultra-Low Dielectric Constant and Directional Pore Channels for 6G Telecommunication Applications

CHEN Yugu, GUO Weijia, MA Zhiyu, LU Yutian, YUE Zhenxing

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To meet the requirements of low-latency communication technology in the 6G terahertz band, porous alumina ceramics with ultra-low dielectric constant and directional pore channels were prepared by a freeze-drying method. A relationship between the structure and the properties of samples from different locations was investigated. The effect of solid content on the microstructure, mechanical properties, terahertz optical and dielectric properties was analyzed. Porous alumina ceramics with high porosity (*i.e.*, 68.9%–81.0%) and compressive strength (*i.e.*, 17.6–87.8 MPa) can be obtained, having ultra-low refractive index (*i.e.*, 1.38–1.63), absorption coefficient (*i.e.*, $\sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$), dielectric constant (*i.e.*, 1.90–2.67), and $\tan \delta$ dielectric loss (*i.e.*, ~ 0.008) at 1 THz. The directional pore channels exhibit high compressive strength in the direction parallel to the pores, and the special structure has potential applications for terahertz waveguides and antenna substrates.

Keywords: porous alumina ceramics; directional pore channels; terahertz; optical properties; dielectric properties

随着通信产业的快速发展, 基于太赫兹频段(0.1~10.0 THz)的第 6 代(6G)移动通信网络受到广泛关注^[1-2]。6G 网络可满足越来越多的移动通信设备, 具有比现行的 4G、新兴的 5G 更快的信息传输速率, 可支持工业互联网、全自动驾驶、深海观光、全息远程呈现等应用场景^[1]。

在 6G 低时延通信中, 所用材料需具备超低介电常数和介电损耗来保证极低的信号延迟和信号衰减。频率越高, 材料的损耗越大, 因此满足要求的材料极少。微波介质陶瓷在微波频段具有较高的介电常数(3~120)^[3-4]和低介电损耗($< 10^{-4}$), 常用于制备介质谐振器、介质滤波器和介质天线等微波元器件。

收稿日期: 2022-06-10。 修订日期: 2022-07-07。

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2020B010176001); 国家自然科学基金(51872160); 国家重点研发计划项目(2017YFB0406301)。

第一作者: 陈雨谷(1993—), 女, 博士研究生。

通信作者: 岳振星(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-06-10. Revised date: 2022-07-07.

First author: CHEN Yugu (1993—), female, Doctoral candidate.

E-mail: chenyg69163@163.com

Correspondent author: YUE Zhenxing (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuezhx@mail.tsinghua.edu.cn

研究表明,微波介质陶瓷在微波和太赫兹频段下的电磁场响应机制类似^[5-6],引入气孔可有效降低介电常数,因此高气孔率的多孔微波介质陶瓷有望用于 6G 低时延通信中。

一般而言,孔径越大越易获得高气孔率,但当孔径增大到与陶瓷基体中传播的电磁波的波长相近时,会引发 Mie 散射^[7-8],增大介电损耗,同时大的气孔会降低力学性能。若孔径过小,高气孔率的纳米孔陶瓷一般具有连通孔结构,力学性能会大幅下降,不利于实际应用,因此需制备尽可能小的微米级气孔。研究表明,采用冷冻干燥法可获得具有微米级气孔的定向通孔结构^[9],其与通孔平行的方向具有高抗压强度^[10]。同时,致密氧化铝材料具有低介电常数和超低介电损耗,在 1 THz 下分别约为 9.3 和 0.005^[11],并且具有优异的力学性能,可作为基体材料。

因此,本工作以 α - Al_2O_3 粉体为原料,以叔丁醇为液相介质,通过冷冻干燥法制备定向通孔结构的多孔氧化铝陶瓷,研究不同部位样品的微观形貌及其对太赫兹光学和介电性能的影响,以及固相含量对多孔氧化铝的微观形貌、力学性能、太赫兹光学和介电性能的影响,得到具有高气孔率、高强度、超低介电常数和介电损耗的多孔氧化铝陶瓷。

1 实验

1.1 样品制备

以 α - Al_2O_3 粉体(日本大明化学的 TM-DAR, 99.99%纯度)为原料,将粉体干压成型制备致密氧化铝陶瓷,利用冷冻干燥法制备定向通孔结构的多孔氧化铝陶瓷,其流程图如图 1 所示。以叔丁醇(TBA)为液相介质和成孔模板,以基于叔丁醇 1.5% (质量分数)的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为分散剂和黏结剂,4% (质量分数)的去离子水作为结晶调节剂,配制透明的预混液。然后加入氧化铝粉体,配制固相体积分数为 10.0%~17.5%的氧化铝浆料,球磨 4 h 后真空除泡,然后注模,高度约为 28 mm。模具选择内径为 21 mm 的聚氯乙烯管,四周用保温材料包裹,黏在 10 mm 厚的铜板上。注模后将铜板部分浸入 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 的冷冻乙醇中。由于铜板的导热性好,模具内浆料底部的温度近似为 $-60\text{ }^\circ\text{C}$,而顶部的温度为室温,因此浆料内部存在温度梯度使叔丁醇定向结晶,最终浆料全部冻结所需时间约为 3 h。将冻结的浆料脱模后放入 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 的冷冻干燥机中真空冻干 12 h 以上,叔丁醇以升华的形式被除去,留下与其

结晶形貌一致的气孔。将干燥坯体的最底部和最顶部各约 3 mm 的部分去除,防止密度差异过大引起烧结开裂。坯体烧结时以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,保温 2 h,接着以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $1450\text{ }^\circ\text{C}$,保温 2 h,再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,最后随炉冷却。

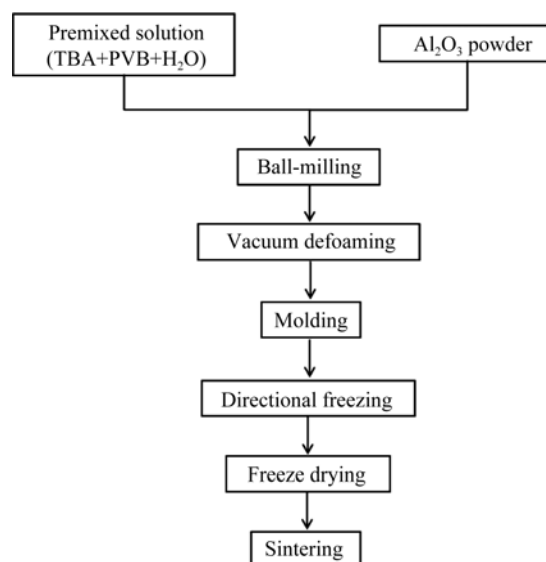


图 1 多孔氧化铝陶瓷的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of the preparation of porous alumina ceramics

1.2 表征

将样品磨成规则的长方体,采用几何法测试样品的体积密度,根据氧化铝的理论密度 $3.98\text{ g}/\text{cm}^3$ 来计算气孔率,用 AGX-V 20KN 型材料万能试验机测试其抗压强度,压力平行于气孔方向,至少测试 3 个样品取平均值。用蔡司 Merlin VP Compact 型扫描电子显微镜观察样品的断裂表面形貌。用 Auto Pore V 9620 型全自动压汞仪分析多孔陶瓷的孔径分布。用 Z-3 型太赫兹时域光谱仪测得太赫兹透射时域谱,电磁波的入射方向与气孔平行,利用快速 Fourier 变换(FFT)和数值计算得到样品的折射率实部和虚部,再通过公式计算得到吸收系数、介电常数和介电损耗^[12-13]。

2 结果与讨论

2.1 不同部位样品的结构与性能关系

以体积分数为 15% 的固相含量制得的多孔氧化铝陶瓷作为研究对象,烧结后高度约为 18 mm,分别取下中上各约 2 mm 的部位进行表征和测试。图 2 为下、中、上部位的微观形貌,可以看出,3 个部位的样品都具有定向通孔的形貌。图 3 为对应样品

的孔径分布, 可以看出都呈单峰分布, 其平均孔径分别约为 8、15 μm 和 24 μm 。位置越高, 平均孔径越大, 与微观形貌相符。在冷冻过程中, 随着样品

位置的升高, 浆料的温度梯度变小, 叔丁醇晶体的生长速率变慢, 宽度增加, 进而多孔陶瓷的平均孔径增大^[14]。

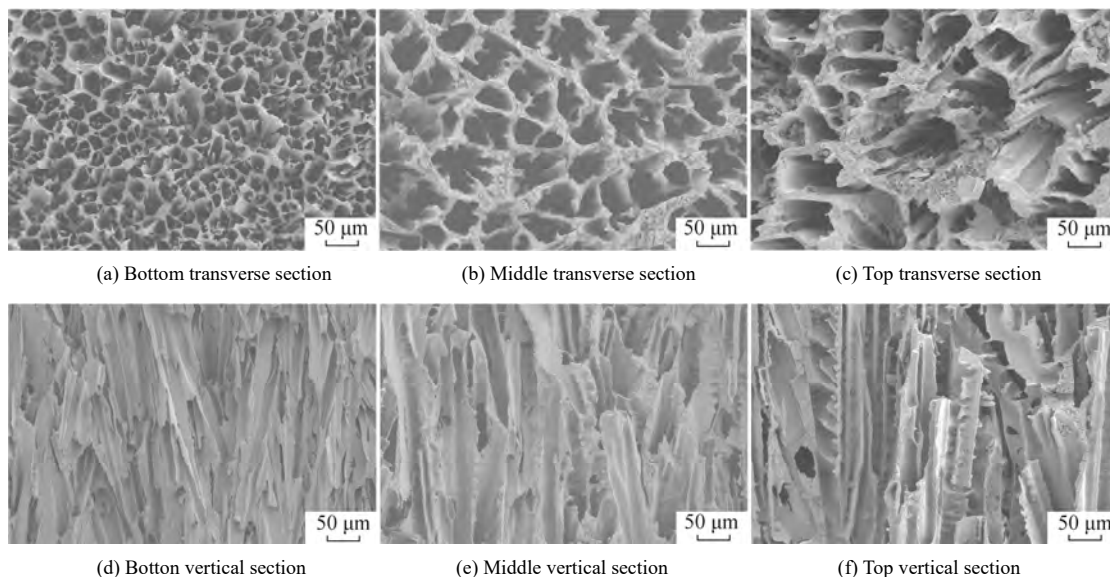


图 2 不同部位多孔氧化铝陶瓷的横截面和纵截面的微观形貌

Fig. 2 Microstructures of transverse and vertical sections from porous alumina ceramics with different locations

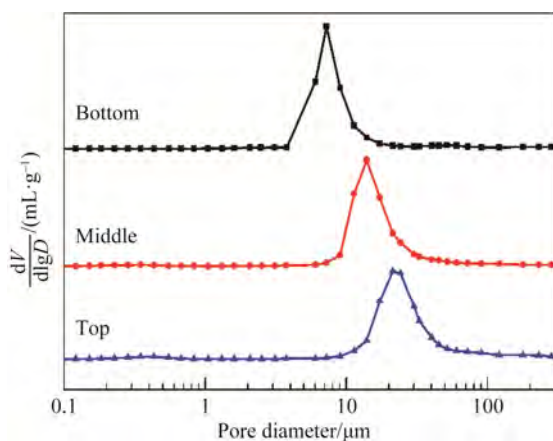


图 3 不同部位多孔氧化铝陶瓷的孔径分布

Fig. 3 Pore diameter distribution of porous alumina ceramics with different locations

将不同部位的多孔氧化铝陶瓷测试气孔率、太赫兹光学和介电性能, 得到的结果如图 4 所示。不同部位样品的气孔率相近, 介于 72.2%~73.0%之间。从图 4a 和图 4c 可以看出, 不同部位样品的折射率和介电常数也相近, 在 0.5 THz 下分别介于 1.53~1.57 和 2.36~2.45 之间。从图 4b 和图 4d 可以看出, 吸收系数和介电损耗随频率的升高而增大, 上部样品增加最快, 其次是中部, 下部最慢。由于损耗大、信噪比低, 中部、上部样品分别在 1.2、1.1 THz 之后无有效的测试数据。致密氧化铝陶瓷在 1 THz 下的折射率为 3.05, 将其视为氧化铝基体的

折射率, 则在 0.5~1.5 THz 下, 通过氧化铝基体的电磁波波长为 66~197 μm 。上部样品由于平均孔径较大(约 24 μm), 在 0.5 THz 时平均孔径与基体波长的比值大于 0.12, 受到强烈的 Mie 散射的影响, 吸收系数和介电损耗最高。中部样品在 0.5 THz 时平均孔径(约 15 μm)与基体波长的比值大于 0.07, 受到较强的 Mie 散射的影响, 吸收系数和介电损耗较高。下部样品的平均孔径(约 8 μm)最小, 在 0.5~1.5 THz 具有最低的吸收系数和介电损耗。因此, 平均孔径是影响多孔氧化铝陶瓷的吸收系数和介电损耗的主要因素。

当频率大于 0.9 THz 时, 通过陶瓷基体的电磁波波长小于 109 μm , 下部样品的平均孔径与基体波长的比值大于 0.07, Mie 散射使它的吸收系数和介电损耗开始高于致密陶瓷, 并且随着频率提高, 比值增大, Mie 散射增强, 多孔陶瓷与致密陶瓷间的差距增大。

2.2 固相体积分数对结构与性能的影响

为得到超低介电常数, 多孔氧化铝陶瓷的气孔率应大于 70%, 因此固相体积分数应低于 20%。当固相体积分数低于 10%时, 由于粉体太少, 坯体的强度极低, 在去除最底部和最顶部的缺陷部分时即产生裂纹, 烧结后也易开裂, 因此本节选择固相体积分数为 10.0%~17.5%的多孔氧化铝陶瓷作为研究对象。对于结构表征、太赫兹光学和介电性能的测

试, 采用的是下部样品; 对于抗压强度的测试, 采用的是中部以下的样品, 高度约为 8 mm。

图 5 为不同固相体积分数的多孔氧化铝陶瓷的微观形貌, 15.0%固相体积分数的样品见图 2。可以看出所有样品都具有定向通孔的形貌。在 1450℃的烧结温度下, 不同固相体积分数的都可得到致密的孔壁, 典型的孔壁形貌如图 6a 所示。图 6b

为不同固相体积分数的样品的孔径分布, 可以看出 10.0%、12.5%固相体积分数的多孔氧化铝陶瓷的孔径相近, 平均孔径约为 11 μm ; 15.0%、17.5%固相体积分数的多孔氧化铝陶瓷的孔径相近, 平均孔径约为 8 μm 。说明随着固相体积分数的增加, 平均孔径有所下降, 但是由于 10.0%~17.5%的固相体积分数范围较窄, 平均孔径下降的幅度较小。

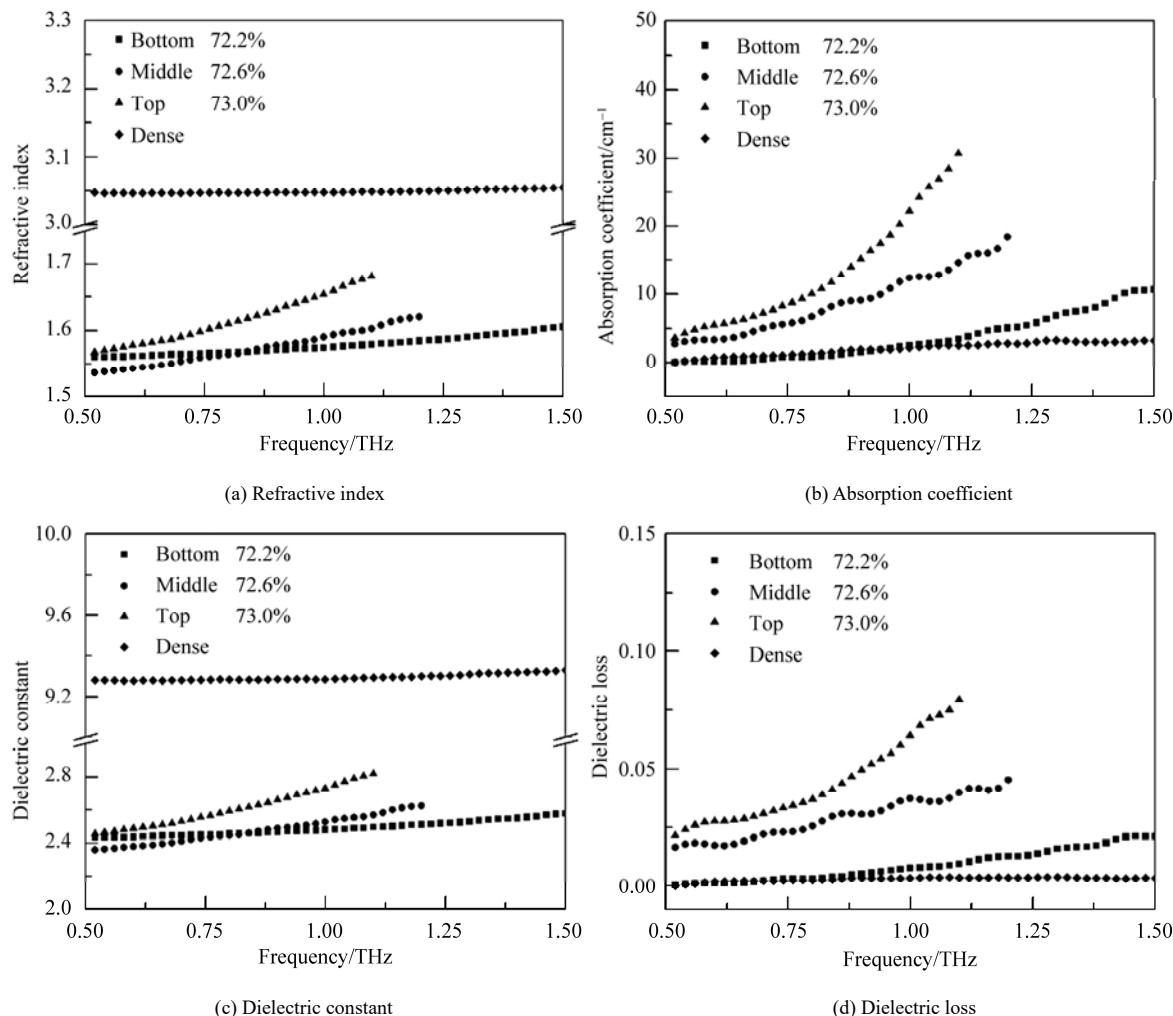
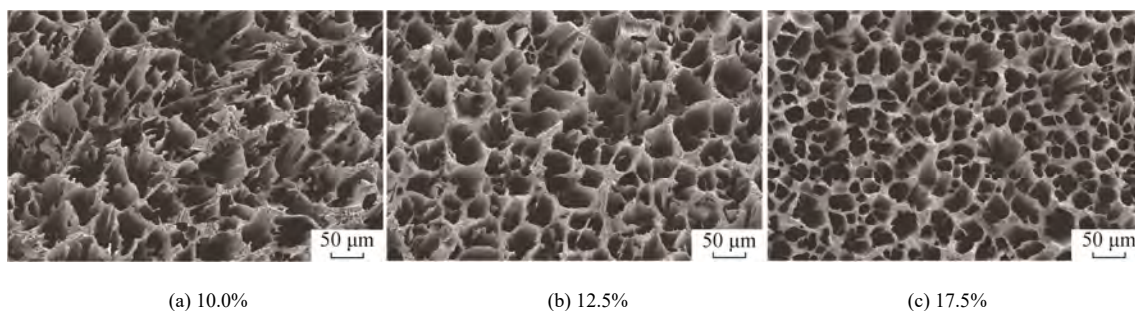


图 4 不同部位的多孔氧化铝陶瓷和致密氧化铝陶瓷的太赫兹光学和介电性能

Fig. 4 Terahertz optical and dielectric properties of porous alumina ceramics with different locations and dense alumina ceramics



(a) 10.0%

(b) 12.5%

(c) 17.5%

图 5 不同固相体积分数的多孔氧化铝陶瓷的横截面微观形貌

Fig. 5 Microstructures of transverse sections for porous alumina ceramics obtained from different solid volume fraction

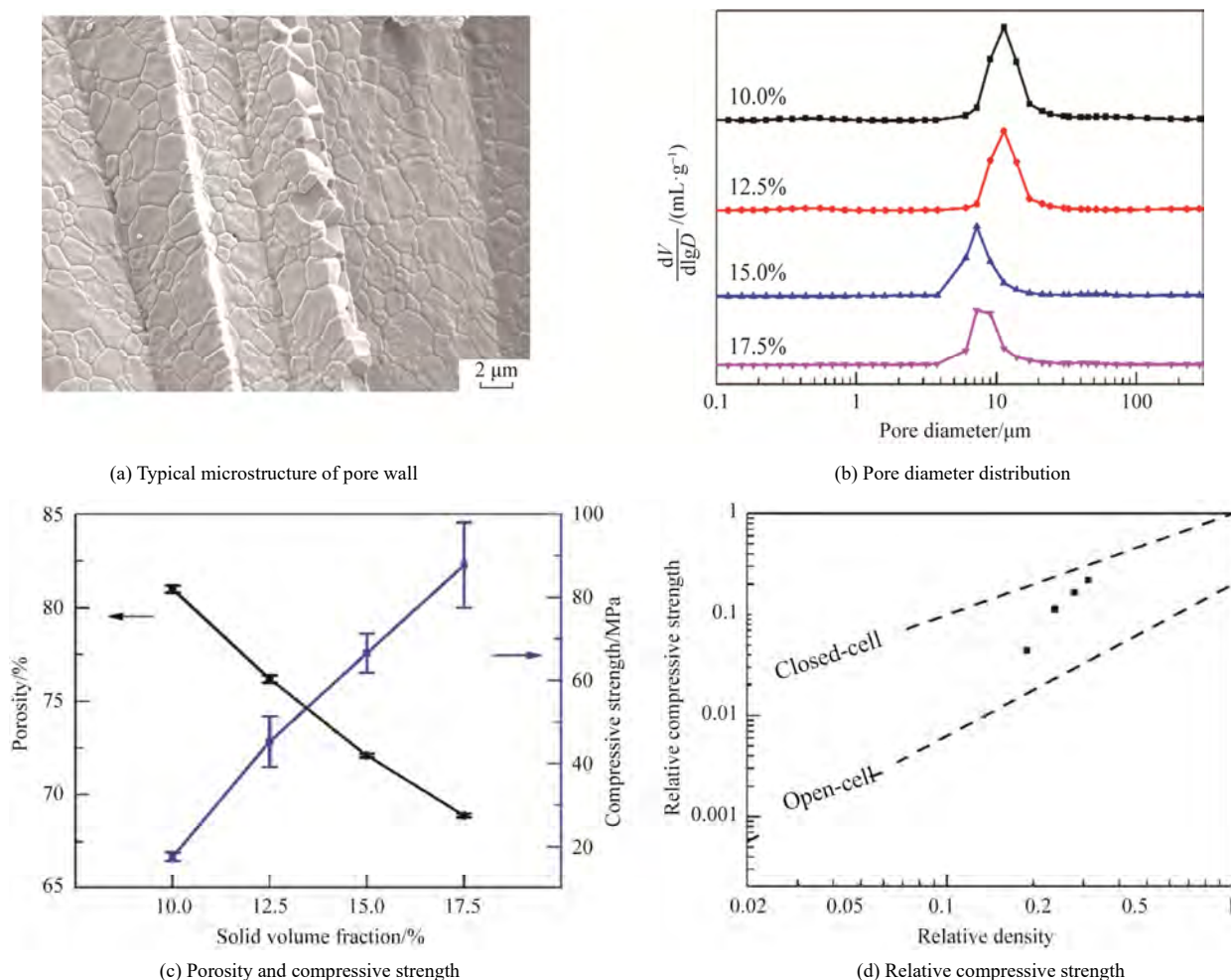


图 6 典型孔壁形貌, 以及固相体积分数对孔径分布、气孔率和抗压强度的影响

Fig. 6 Typical microstructure of pore wall, the effects of solid volume fraction on pore diameter distribution, porosity and compressive strength of porous alumina ceramics

图 6c 为固相体积分数对多孔氧化铝陶瓷的气孔率和抗压强度的影响。由图 6c 可见, 随着固相体积分数从 10.0% 增加到 17.5%, 气孔率从 81.0% 下降到 68.9%, 抗压强度从 17.6 MPa 增加到 87.8 MPa。固相体积分数影响气孔率, 进而对抗压强度产生影响。将抗压强度除以致密氧化铝陶瓷的抗弯强度 (400 MPa^[15]) 可得相对抗压强度, 如图 6d 所示。通过与 Gibson 和 Ashby 提出的闭孔、开孔模型^[16], 以及文献^[17]进行对比, 此处得到的相对抗压强度高于大部分制备工艺得到的多孔陶瓷。值得一提的是, 冷冻干燥法制得的多孔陶瓷的纵向气孔具有一定梯度, 对于有气孔梯度的样品, 较大气孔处一般先发生断裂^[10]。测试抗压强度的样品高度约为 8 mm, 接近孔径较大的中部气孔; 而测试光学和介电性能的样品位于孔径较小的下部, 具有比测试值更高的抗压强度。

随着固相体积分数的增加, 多孔氧化铝陶瓷的

气孔率减小, 平均孔径变化较小, 其对太赫兹光学和介电性能的影响如图 7 所示。从图 7a 和图 7c 可以看出, 所有样品的折射率和介电常数随频率的提高而缓慢增大, 这与共振型色散有关^[18]。从图 7e 和图 7f 可以看出, 在 1 THz 下, 随着气孔率的增加, 折射率从 1.63 下降到 1.38, 介电常数从 2.67 下降到 1.90。说明气孔率是主要的影响因素。

常用的介电常数模型有对数混合法则、Maxwell-Garnett 模型和 Bruggeman 1/3 指数定律。对于由气体相和陶瓷基体相组成的两相材料, 介电常数与气孔率的一般经验关系为^[19]:

$$\varepsilon_r^a = P + (1 - P) \times \varepsilon_m^a \quad (1)$$

式中: ε_r 、 ε_m 分别为多孔陶瓷、陶瓷基体的介电常数; P 为气孔率; a 为常数。当 a 接近 0 时可得对数混合法则:

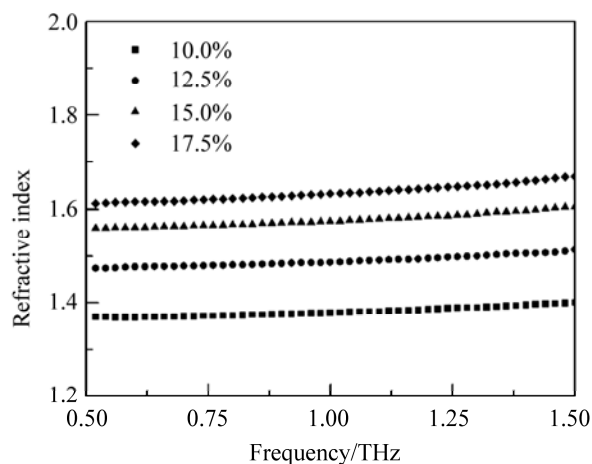
$$\lg \varepsilon_r = (1 - P) \lg \varepsilon_m \quad (2)$$

Maxwell–Garnett 模型假设气孔为球形, 分散在连续的陶瓷基体中, 提出以下公式^[20–21]:

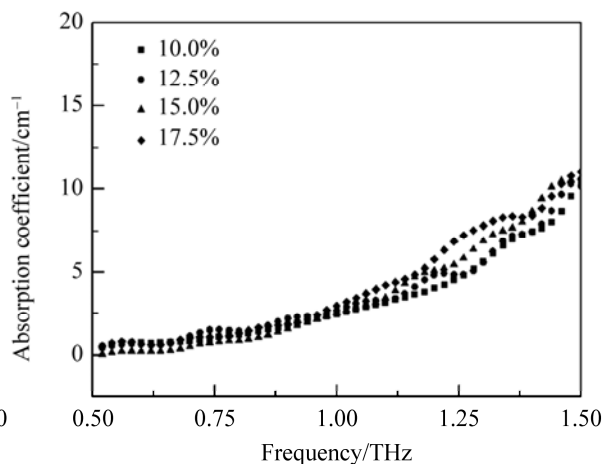
$$\varepsilon_r = \varepsilon_m \left[1 - \frac{3P(\varepsilon_m - 1)}{2\varepsilon_m + 1 - P + P\varepsilon_m} \right] \quad (3)$$

Bruggeman 考虑气孔率逐渐递增对介电常数的影响, 针对球形气孔提出 1/3 指数定律^[22]:

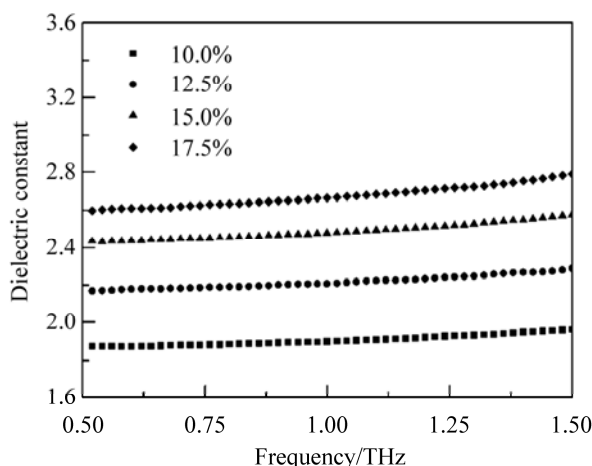
$$\left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_r} \right)^{1/3} \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_m - 1} \right) = 1 - P \quad (4)$$



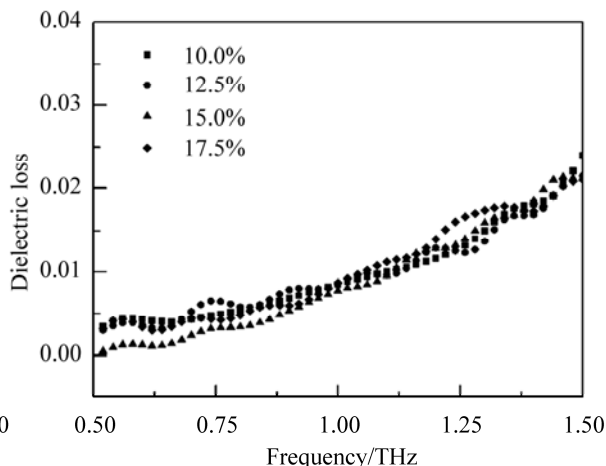
(a) Refractive index vs. Frequency



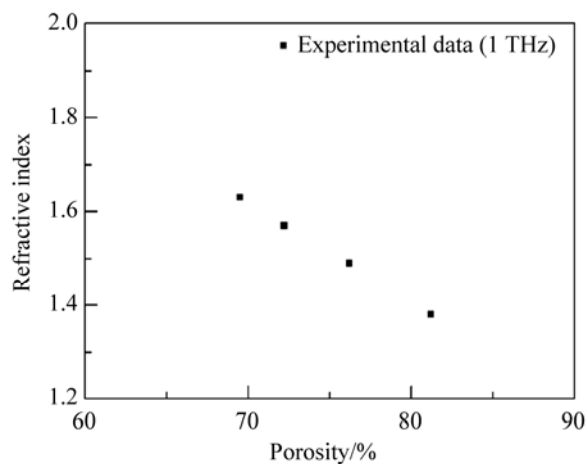
(b) Absorption coefficient vs. Frequency



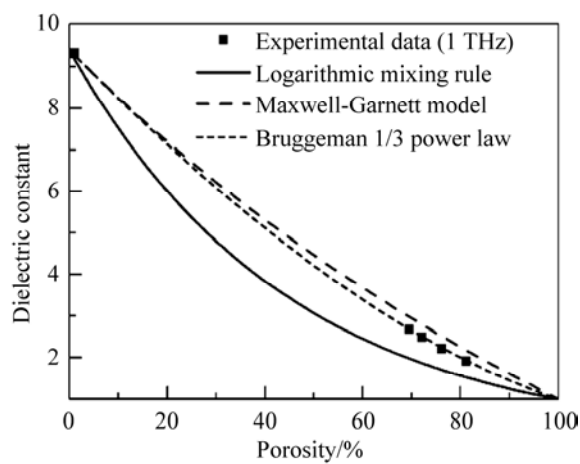
(c) Dielectric constant vs. Frequency



(d) Dielectric loss vs. Frequency



(e) Refractive index vs. Porosity



(f) Dielectric constant vs. Porosity

图 7 不同固相体积分数制得的多孔氧化铝陶瓷的太赫兹光学和介电性能

Fig. 7 Terahertz optical and dielectric properties of porous alumina ceramics obtained from different solid volume fraction

对致密和多孔氧化铝陶瓷的介电常数进行二项式拟合, 截距为 9.4, 因此将 9.4 作为氧化铝基体的介电常数, 计算出各个模型的曲线, 如图 7f 所示, 可以看出实验数据符合 Bruggeman1/3 指数定律。Wing 等^[23]通过共挤出成型法制得的定向通孔结构的高气孔率 (78%) 二氧化钛也符合 Bruggeman1/3 指数定律, 说明此模型较为适合高气孔率的多孔陶瓷, 并且气孔形状对模型的影响较小。从图 7b 和图 7d 可以看出, 吸收系数和介电损耗随频率的提高而增大, 并且由于平均孔径相近, 所有样品的吸收系数和介电损耗也相近, 在 0.5 THz 下都分别小于 0.4 cm^{-1} 和 0.004, 在 1 THz 下都分别约为 2.5 cm^{-1} 和 0.008。当频率小于 1 THz 时, 多孔氧化铝陶瓷具有超低的吸收系数和介电损耗, 与致密氧化铝陶瓷相近。

3 结论

利用冷冻干燥法制备得到高气孔率 (68.9%~81.0%)、高抗压强度 (17.6~87.8 MPa) 的定向通孔结构多孔氧化铝陶瓷, 在 1 THz 下具有超低的折射率 (1.38~1.63)、吸收系数 ($\sim 2.5 \text{ cm}^{-1}$)、介电常数 (1.90~2.67) 和介电损耗 (~ 0.008)。气孔率主要影响抗压强度、折射率和介电常数, 介电常数符合 Bruggeman1/3 指数定律。平均孔径主要影响吸收系数和介电损耗, 当平均孔径达到 Mie 散射条件时, 吸收系数和介电损耗快速增大。定向通孔结构在与气孔平行的方向具有高抗压强度, 其特殊的结构在太赫兹波导和天线基板等方面有重要的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] ZHANG Z Q, XIAO Y, MA Z, et al. 6G wireless networks vision, requirements, architecture, and key technologies[J]. IEEE Veh Technol Mag, 2019, 14(3): 28–41.
- [2] GIORDANI M, POLESE M, MEZZAVILLA M, et al. Toward 6G networks: Use cases and technologies[J]. IEEE Commun Mag, 2020, 58(3): 55–61.
- [3] SEBASTIAN M T. Dielectric materials for wireless communication[M]. Kidlington, UK: Elsevier, 2010.
- [4] KAMUTZKI F, SCHNEIDER S, BAROWSKI J, et al. Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(7): 3879–3894.
- [5] CHEN Y G, GUO W J, LUO Y, et al. Microwave and terahertz properties of porous $\text{Ba}_4(\text{Sm}, \text{Nd}, \text{Bi})_{28/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ceramics obtained by sacrificial template method[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(11): 5679–5688.
- [6] LUO Y, GUO W J, CHEN Y G, et al. Thermally-stimulated defect relaxations and microwave/terahertz dielectric response of $\text{La}_x\text{Al}_{1-x}$ co-doped $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(16): 158–164.
- [7] KERKER M. The scattering of light and other electromagnetic radiation[M]. New York: Academic Press, 1969.
- [8] BOHREN C F, HUFFMAN D R. Absorption and scattering of light by small particles[M]. New York: Wiley, 1983.
- [9] XU T T, WANG C A. Control of pore size and wall thickness of 3-1 type porous PZT ceramics during freeze-casting process[J]. Mater Des, 2016, 91(5): 242–247.
- [10] LICHTNER A, ROUSSEL D, JAUFFRES D, et al. Effect of macropore anisotropy on the mechanical response of hierarchically porous ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(3): 979–987.
- [11] BOLIVAR P H, BRUCHERSEIFER M, RIVAS J G, et al. Measurement of the dielectric constant and loss tangent of high dielectric-constant materials at terahertz frequencies[J]. IEEE Trans Microw Theory Tech, 2003, 51(4): 1062–1066.
- [12] FU X J, GUO Y S, ZHOU J. Terahertz optical parameters and lattice vibration-induced resonance of Er^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystal[J]. J Electromagn Waves Appl, 2013, 27(14): 1792–1799.
- [13] RUAN X X, CHAN C H. Terahertz free-space dielectric property measurements using time- and frequency-domain setups[J]. Int J RF Microw Comput Aided Eng, 2019, 29(9): e21839.
- [14] GUO R, WANG C A, YANG A K. Effects of pore size and orientation on dielectric and piezoelectric properties of 1–3 type porous PZT ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(4): 605–609.
- [15] FUKUURA I, ASANO T. Fabrication and properties of some oxide ceramics: Alumina, mullite, and zirconia[J]. Elsevier Sci Publishing Co, Inc, Fine Ceram, 1988: 165–174.
- [16] GIBSON L J, ASHBY M F. Cellular solids: Structure and properties[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [17] STUDART A R, GONZENBACH U T, TERVOORT E, et al. Processing routes to macroporous ceramics: A review[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(6): 1771–1789.
- [18] 孙目珍. 电介质物理基础[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2000.
- [19] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to ceramics[M]. New York: Wiley, 1976.
- [20] NIKLASSON G A, GRANQVIST C G, HUNDERI O. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials[J]. Appl Opt, 1981, 20(1): 26–30.
- [21] GARNETT J C M. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. II[J]. Philos T Roy Soc A, 1906, 205: 237–288.
- [22] NEELAKANTA P S. Handbook of electromagnetic materials: Monolithic and composite versions and their applications[M]. Boca Raton, FL: Research Studies Press, 2003.
- [23] WING Z N, WANG B, HALLORAN J W. Permittivity of porous titanate dielectrics[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(12): 3696–3700.