

$\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 微波介质陶瓷的制备及性能

施思嘉, 吴修胜, 金正权, 温红娟, 曹菊芳

(安徽建筑大学材料与化学工程学院, 合肥 230601)

摘 要: 随着当下 5G 和 6G 技术的高速发展, 开发出具有适中的介电常数, 较高的品质因数, 接近 0 的谐振频率温度系数的陶瓷已是当下研究的重点。通过固相法制备 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 微波介质陶瓷, 研究烧结温度和组分变化对陶瓷微波介电性能的影响。当烧结温度为 640 °C、 x 为 0.5 时综合微波介电性能较好, 此时陶瓷的 $\epsilon_r=15.8$, $Q_f=21\,361\text{ GHz}$, $\tau_f=-3.8\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。通过 X 射线衍射仪、Raman 光谱仪、扫描电子显微镜研究了微波介电性能变化的机理。 $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ 陶瓷与 Al 电极共烧结果显示有较好的相容性, 表明 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷具有作为低温共烧微波介质陶瓷材料的应用潜力。

关键词: 微波介质陶瓷; 烧结温度; 微波介电性能; 低温共烧陶瓷

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1469-07

网络出版时间: 2023-05-16



Preparation and Properties of $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ Microwave Dielectric Ceramics

SHI Sijia, WU Xiusheng, JIN Zhengquan, WEN Hongjuan, CAO Jufang

(School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

Abstract: With the rapidly development of 5G and 6G technologies, developing ceramics with a moderate dielectric constant, a high quality factor, and a resonant frequency temperature coefficient close to 0 becomes a research hotspot. A novel series of microwave dielectric ceramics $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ were synthesized by a solid-state reaction method. The influences of sintering temperature and component change on the microwave dielectric properties were investigated. The ceramic property was analyzed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. The results show that the ϵ_r of $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ ceramic with NB content of 0.5 sintered at 640 °C is 15.8, Q_f is 21 361 GHz, and τ_f is $3.8\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Also, $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ ceramic is compatible with Al electrode, indicating that $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ceramic has a great potential application as a low-temperature co-fired ceramic material.

Keywords: microwave dielectric ceramics; sinter temperature; microwave dielectric properties; low-temperature co-fired ceramics

微波介质陶瓷作为现代通讯技术的关键材料之一, 被广泛应用于制作天线、绝缘基板、滤波器以及其他微波组件^[1-2]。为有效降低信号延迟速率, 提高信号传输速率, 降低能耗并保证器件在不同工作温度环境下的性能稳定性, 从而满足移动通信技术向更高使用频率的发展需要, 通常要求微波介质陶瓷具备较小的介电常数 ϵ_r 、高 Q_f 以及接近 0 的谐振频率温度系数 τ_f ^[3]。此外, 为适应微波元器件不断

向小型化、集成化以及低成本化方向发展, 微波介质陶瓷还要能够在较低温度下烧结以便利用低温共烧陶瓷技术。因此, 开发具有优良微波介电性能, 同时适合低温烧结(典型的烧结温度小于银的熔点 961 °C)的微波介质陶瓷成为当前研究重点。

近年来, 一些钼酸盐基微波介质陶瓷由于具有相对低的烧结温度和介电常数得到广泛研究^[4-6]。典型代表为白钨矿结构 AMoO_4 (A 为碱土金属离子)

收稿日期: 2023-03-17。 修订日期: 2023-04-08。

基金项目: 安徽省高校协同创新项目(GXXT-2022-010); 科技部重点研发项目课题(2019YFE03070001)。

第一作者: 施思嘉(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 吴修胜(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-17. Revised date: 2023-04-08.

First author: SHI Sijia (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 1332016801@qq.com

Correspondent author: WU Xiusheng (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wxswj@126.com

化合物。而这又以 CaMoO_4 最受关注(Q_f 值很高, 为 103 800 GHz; 介电常数 ϵ_r 较低, 为 9.3)。然而较高的烧结温度(1 200 °C)和较大的负值 τ_f ($-52.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 限制了其应用^[7]。通过掺入具有正的 τ_f 材料如 TiO_2 和加入烧结助剂, 虽然能够解决这个问题, 但不可避免的带来了其他微波介电性能的劣化^[8]。从结晶化学的角度, 如果 1 个离子或多个离子取代 Ca^{2+} (或 Mo^{6+}) 形成固溶体, 则化学键的变化可能会调整其烧结温度和介电性能^[9]。鉴于此, 周迪等^[7–11] 利用 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4$ 具有与 CaMoO_4 具有相同空间群 $\text{I}4_1/a$, 以及较大正值 τ_f 和较低烧结温度的特点, 在 CaMoO_4 的 A 位用 Na^+ 和 Bi^{3+} 替代 Ca^{2+} 制备 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷。结果证实 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4$ 不仅起到良好的降低烧结温度的作用, 而且可有效平衡谐振频率温度系数 τ_f 。其中 $x=0.6$ 的 $\text{Ca}_{0.4}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.6}\text{MoO}_4$ 陶瓷在 750 °C 下介电常数 ϵ_r 为 21.9, 品质因数 Q_f 为 20 660 GHz, 温度系数为 $+8.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。虽然综合微波介电性能得到了优化, 进一步研究表明, 此体系由于与银电极存在轻微的反应而不适合共烧。 CuMoO_4 与 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4$ 相比具有更低的烧结温度, 同时也表现出具有良好的微波介电性能。

本工作通过在 CaMoO_4 的 A 位同时引入 Cu^{2+} 、 Na^+ 、 Bi^{3+} 3 种离子, 进一步优化组成结构, 以在微波介电性能得到改善的同时降低烧结温度到 660 °C 以下, 便于利用超低温共烧陶瓷技术(ULTCC) 实现与 Al 电极共烧。通过传统的固相反应法制备了 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ($x=0.1\sim0.6$) 系列陶瓷样品, 系统研究了不同 Na^+ 、 Bi^{3+} 掺量对陶瓷的组成结构, 烧结特性及微波介电性能的影响, 考察了体系与 Al 的相容性。

1 实验

1.1 样品制备

以分析纯的 CaCO_3 、 MoO_3 、 CuO 、 Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 为原料, 采用固相反应法制备 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ($x=0.1\sim0.6$) (简写 CCNBM) 陶瓷样品。首先按照化学计量比进行称量, 将称量好的粉体预混合后按照粉体: 氧化锆球: 酒精为 1.0:3.0:1.5 的比例装入球磨罐球磨 12 h。球磨后的混合物 120 °C 烘干后以 3 °C/min 的升温到 600 °C 预烧 2 h。之后将预烧的样品手工研磨 1 h 后进行 2 次球磨 12 h, 再次烘干后粉体加入适量的 PVA 溶液(浓度 50 g/L)研磨过筛造粒。接着在单轴压机将

粉体手动压成 $\phi 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 圆柱体后再经 300 MPa 等静压。最后将所得坯体置于马弗炉中以 2 °C/min 升温至 550 °C 保温 1 h 烧去黏结剂, 再以 3 °C/min 升温至 640~800 °C 保温 3 h, 随炉冷却。

1.2 样品表征

采用 Archimedes 排水法测定 CCNBM 陶瓷样品的密度。用日本 Rigaku, SmartLab 型 X 射线衍射仪分析物相和晶体结构, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 125 mA。使用英国 Renishaw, Invia 型显微共聚焦 Raman 光谱仪测量样品的室温 Raman 光谱, 测试条件: 波长 532 nm, 范围 100~1 000 cm^{-1} 。利用荷兰 Phenom, Pharos G2 型台式场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。利用美国 Agilent, N5230C 型矢量网络分析仪测试 CCNBM 陶瓷样品的微波介电性能, 测试范围: 300 kHz~20 GHz。其中, 陶瓷样品的介电常数、品质因数 Q_f 通过利用 TE_{016} 闭腔法进行测试, 而谐振频率温度系数 τ_f 则在循环温度实验箱根据 Hakki_Colleman 方法^[12] 采用平行板测试。 τ_f 通过以下公式计算:

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} \frac{f_T - f_0}{T - T_0} \times 10^6 \quad (1)$$

式中: T 和 T_0 分别表示测试温度 25 °C 和 85 °C; f_0 和 f_T 分别表示陶瓷样品在 25 °C 和 85 °C 时的谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 CCNBM 陶瓷在 640~800 °C 温度下烧结的 XRD 谱。由图 1 可以看出, Na^+ 和 Bi^{3+} 掺入, 并

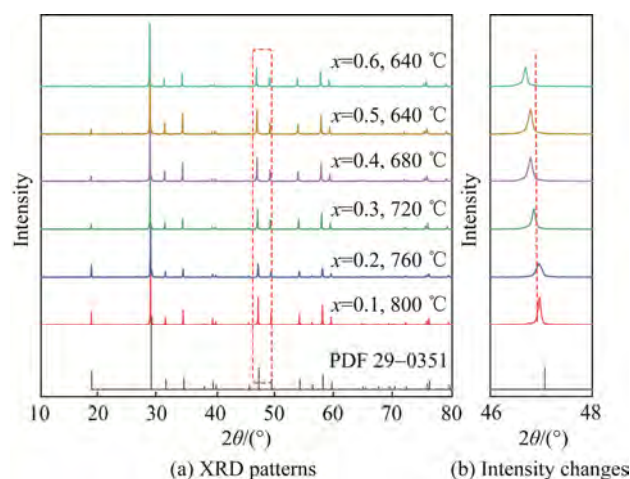
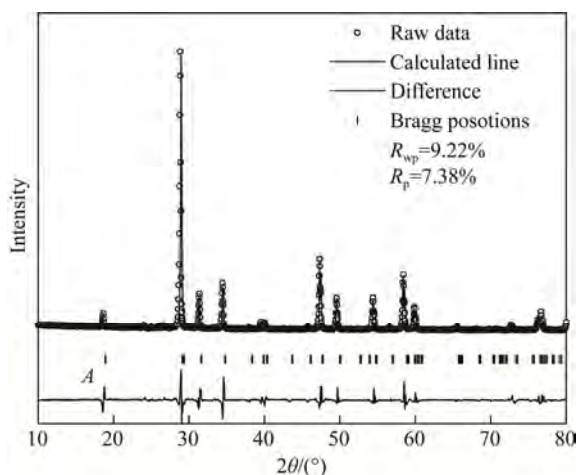


图 1 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷在 640~800 °C 温度下烧结的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ceramics sintered at 640–800 °C

未改变其物相,所有组分的陶瓷样品均没有出现明显第二相,衍射峰都可以指标化为 1 个四方白钨矿相结构(JCPDS 29-0351)。这表明 Cu^{2+} , Na^+ 和 Bi^{3+} 已完全固溶到 CaMoO_4 晶格中:一方面 Cu^{2+} 和 $(\text{Na}^+\text{Bi}^{3+})$ 与 Ca^{2+} 具有相近的离子半径和相同的价态,便于形成固溶体;另外一方面 Cu^{2+} 和 $(\text{Na}^+\text{Bi}^{3+})$ 也能单独形成与 CaMoO_4 一样空间群为 I41/a 白钨矿结构^[13]。随着 x 值的增加,最左侧峰的强度逐渐降低,这可能是由于 Na^+ 和 Bi^{3+} 取代 Ca^{2+} 后 A 位点的阳离子无序有关(随后的 Raman 光谱测试结果也支持这点)。此外从图 1 的放大还可以看到,随着 x 值的增加,衍射峰系统地向较低的 2θ 角方向移动,这显示晶胞体积的增加。这主要是 Ca^{2+} (1.12 Å, CN8) 被较大的 Na^+ (1.18 Å, CN8) 和 Bi^{3+} (1.17 Å, CN8) 离子取代所致^[14]。

图 2 为 $x=0.5$ 时样品的精修 XRD 谱,表 1 则根据精修结果给出了不同 x 值的陶瓷样品的晶胞参数。由图 2 和表 1 可见,晶胞参数 a 、 c 以及晶胞体积 V 均随着 x 值的增加而增加。



Bars below the profiles denote the position of diffraction peaks, and A line presents the difference between the measured and the calculated intensities.

图 2 $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ 样品的计算(黑线)和实验(红圈)XRD 谱

Fig. 2 Calculated (black line) and experimental (red circles) XRD patterns of the $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ specimen

2.2 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 的 Raman 光谱

图 3 为 CCNBM 在不同掺量下的陶瓷样品的室温 Raman 光谱。由图 3 可见,在整个掺量范围内,陶瓷样品的 Raman 光谱峰并没有明显变化, Raman 测试结果与文献[14~18]报道一致。根据峰所处的位置一般可分为 2 个区域,位于 300 cm^{-1} 以下的波峰

表 1 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 系列陶瓷样品的晶胞参数

Table 1 Unit cell parameters of $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ samples with different x values

x value	$a=b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Unit cell volume/ $\text{\AA}^3$
0.1	5.221 8	11.420 4	311.39
0.2	5.235 0	11.427 7	313.16
0.3	5.236 1	11.429 8	313.35
0.4	5.237 0	11.434 2	313.59
0.5	5.245 0	11.438 0	314.66
0.6	5.245 1	11.459 5	315.26

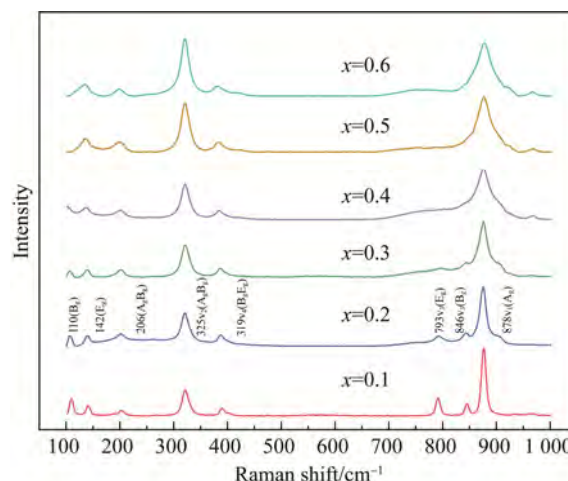


图 3 最佳烧结温度下 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ceramics at the optimum sintering temperature

认为源自 $[\text{AO}_8]$ ($A=\text{Ca}$ 、 Cu 、 Na 和 Bi) 十二面体平移和旋转振动;而高于 300 cm^{-1} 波数处的峰值归因于 $[\text{MoO}_4]$ 四面体的弯曲和拉伸振动^[19-22]。随着 x 的增加, Raman 峰都变宽,并出现许多峰重叠,如 800 cm^{-1} 左右所对应的 Raman 峰。类似的现象也被其他研究者观测到^[23],这个现象被认为是由于 Ca^{2+} 被 Na^+ 和 Bi^{3+} 取代后应在晶体内部有序排列形成 Bi-Na-Bi-Na 层,或形成无序的 Bi-Bi-Na-Na 层,这种结构变化可能会使 Mo^{6+} 占据 2 个不同的位置,导致 MoO_4 四面体的变形引起 Raman 光谱带变宽重叠。 Na^+ 、 Bi^{3+} 取代 A 位 Ca^{2+} 量的增加,这种无序排列并由此导致晶格畸变也会增加, Raman 峰变得更加弥散。

表 2 为 138 cm^{-1} 和 880 cm^{-1} 附近为中心的强峰位置和半高宽(FWHM)。由表 2 可见,随着 x 值的增加, Raman 峰的 FWHM 显著增加。无序的结构会破坏电荷的周期性排列,对离子的极化也将产生影响。

表 2 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷中观察到的 Raman 位移和 FWHM

Table 2 Raman shifts and FWHM of the peak observed in $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ceramic

x	Frequency/ cm^{-1}	FWHM	Frequency/ cm^{-1}	FWHM
0.1	140.91	11.06	876.68	13.06
0.2	139.91	11.11	875.09	18.91
0.3	140.39	10.89	876.63	35.88
0.4	135.93	15.19	874.30	37.40
0.5	138.05	22.19	876.94	38.99
0.6	133.02	25.91	877.49	42.85

2.3 微观形貌分析

图 4 为在 640~800 °C 烧结 3 h 的 CCNBM 陶瓷表面 SEM 照片。由图 4 可以看出, 所有样品均可形成较为致密的结构。通过添加 CuO 、 Na_2O 、 Bi_2O_3 低熔点氧化物形成固溶体, 能够有效降低烧结温度, 在 640 °C 即可烧结致密, 这样为采用 Al 作为电极实现共烧提供了支撑。

2.4 烧结特性分析

图 5 为不同温度下烧结的 CCNBM 陶瓷相对密度。由图 5 可以看出, 在 $x=0.1$ 和 $x=0.2$ 2 个组分下样品的致密度受温度影响较大, 呈现出随温度升高逐渐增长的趋势, 可见掺量较低时对降低烧结温度的作用是有限的。当 $x \geq 0.3$ 时样品致密度随温度先

略微升高而后降低, 在温度为 640 °C 时 $x \geq 0.4$ 样品即可保持较高的致密度(相对密度 > 95 %), 这与 SEM 测试结果一致。

2.5 微波介电性能分析

图 6 为 CCNBM 在 640~800 °C 烧结所得陶瓷样品的介电常数。由图 6 可见, 在掺量较低($x=0.1$ 和 $x=0.2$)情况下, 随着温度升高介电常数增加, 当 $x \geq 0.3$ 时介电常数受温度影响较小。影响 ϵ_r 的因素主要分为外部因素和内部因素, 内在因素包括晶格结构和离子极化率, 而外在因素则包括杂质、密度和第二相。结合图 5 中 CCNBM 的相对密度随温度变化曲线, 可知烧结温度对相对密度和介电常数的影响并非完全一致。在掺量较低情况下, 提高烧结温度能较大的影响相对密度, 而由 Bosman_Havinga 方程^[11]可知相对密度提高介电常数也随之有较大提升。

$$\epsilon_{\text{corr}} = \epsilon_r (1 + 1.5P) \quad (2)$$

$$P = 1 - \rho_{\text{relative}} \quad (3)$$

其中: P 为样品的孔隙率; ϵ_{corr} 为气孔校正介电常数; ρ_{relative} 为相对密度。

当掺量较大情况下, 在整个烧结温度范围内, 样品的相对密度均比较高。此时影响介电常数大小可能是内部因素占主导; 而内部因素主要受分子极

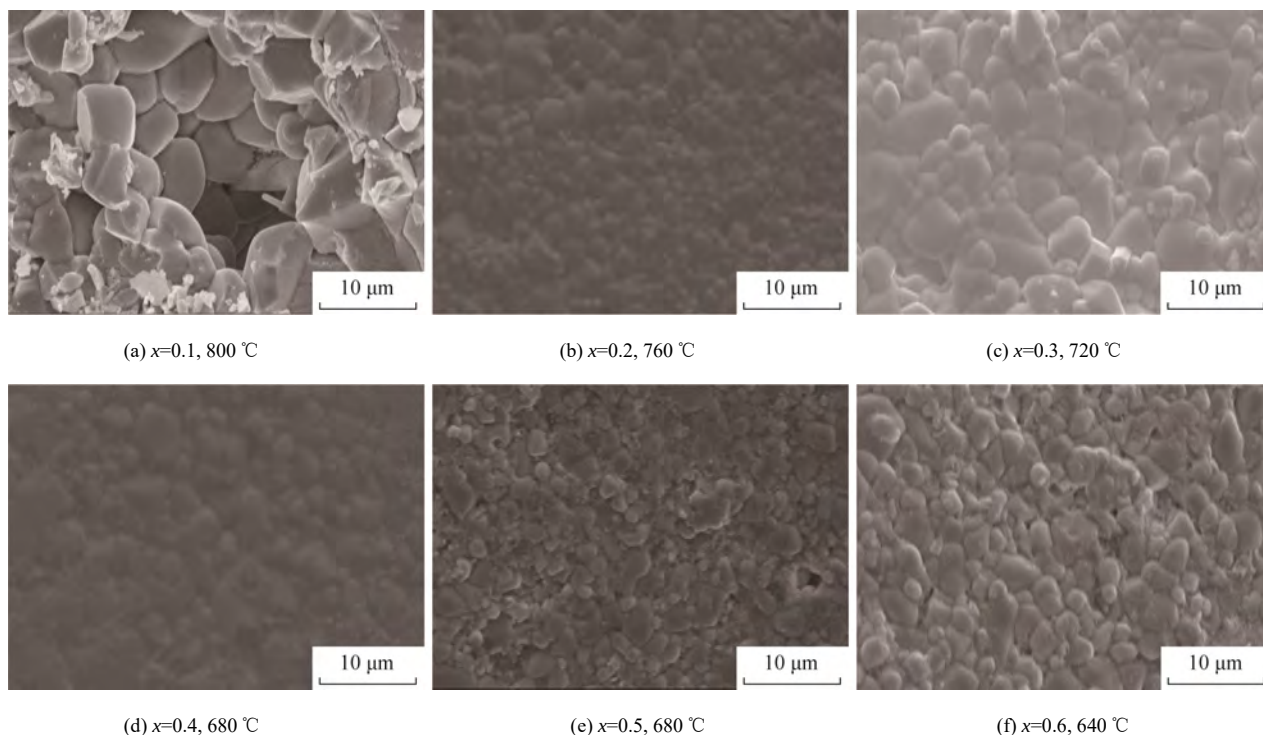


图 4 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷 640~800 °C 烧结后 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of $\text{Li}_2\text{ZnMoO}_4$ ceramics at 640–800 °C in $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$

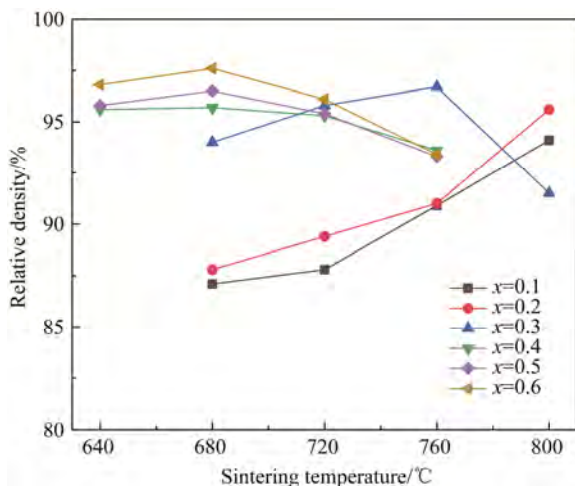


图 5 640~800 °C 烧结 3 h 后 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷样品的相对密度

Fig. 5 Relative density change curve of $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ceramics after sintering at 640–800 °C for 3 h

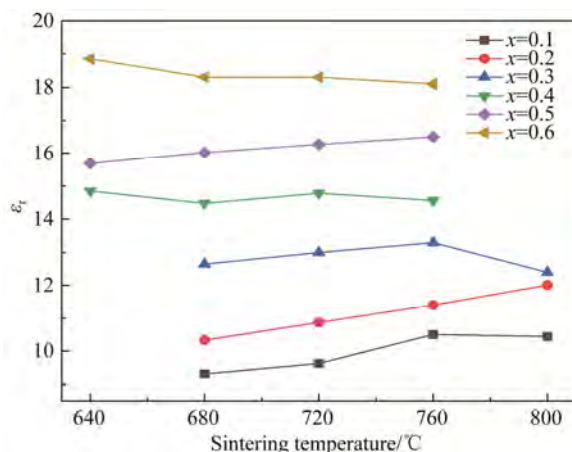


图 6 640~800 °C 条件下 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷的介电常数

Fig. 6 Dielectric constant of $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ceramics at the 640–800 °C

化率 α 和摩尔体积 V_m 影响, 这样烧结温度对介电常数影响就较小。但从图 6 可以看出, 掺量变化对介电常数影响较大。随掺量增加, 陶瓷样品的介电常数有较大提高。当 A 位用 Na^+ 和 Bi^{3+} 取代 Ca^{2+} 时, 其离子极化率和晶胞体积均有所增加, 根据 Shannon Theory 和 Clausius_Mossotti equation^[24-25] 计算其理论介电常数变化应该较小。造成与实际测量结果差异较大的原因, 结合 Raman 测试结果分析, 认为这可能是由 A 位离子的无序排列增强并引起多面体畸变增大造成的。随着 Na^+ 和 Bi^{3+} 的取代量的增加, 结构的无序性增强, 多面体畸变变大, 这种变化势必会对电荷的周期性排列造成影响, 从而降低了离子的极化率。

$$\alpha_{\text{theo}} = (0.95 - x)\alpha_{\text{Ca}^{2+}} + 0.05\alpha_{\text{Cu}^{2+}} + 0.5x\alpha_{\text{Na}^{+}} + 0.5x\alpha_{\text{Bi}^{3+}} + \alpha_{\text{Mo}^{6+}} + 4\alpha_{\text{O}^{2-}} \quad (4)$$

$$\varepsilon_{\text{theo}} = \frac{3V_m + 8\pi\alpha_{\text{theo}}}{3V_m - 4\pi\alpha_{\text{theo}}} \quad (5)$$

其中: $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ 、 $\alpha_{\text{Na}^{+}}$ 、 $\alpha_{\text{Bi}^{3+}}$ 、 $\alpha_{\text{Mo}^{6+}}$ 和 $\alpha_{\text{O}^{2-}}$ 为相应离子的离子极化率; V_m 为相应的摩尔体积; α_{theo} 为理论极化率; $\varepsilon_{\text{theo}}$ 为理论介电常数。图 7 为不同温度烧结下 CCNBM 陶瓷的品质因数。由图 7 可以看出, Q_f 受烧结温度和掺量的影响均较大。随着烧结温度从 640 °C 升高到 800 °C, 所有样品的品质因数均呈现出先增长后降低的趋势^[26-27]。烧结温度主要是通过改变样品显微结构来影响其微波介电性能, 属于外部因素。由图 5 的 CCNBM 陶瓷相对密度随烧结温度变化可知, 在研究温度范围内随掺量不同会呈现不同影响, 低掺量受温度影响, 而高掺量影响不明显。温度处于较低范围时, 随着温度升高, 致密度增加, 品质因数升高。当温度过高时 CCNBM 陶瓷的晶粒会长大, 结构变得不均匀, 伴随介电损耗增加, 陶瓷 Q_f 随之下降。此外, 过高的烧结温度也会导致 MoO_3 、 Na_2CO_3 和 Bi_2O_3 在烧结过程中挥发, 使晶格中产生空位, 而这些空位在一定程度上会增加 CCNBM 陶瓷的介电损耗, 导致 Q_f 降低。而掺量对 Q_f 的影响在不同温度表现不一样。总之, 随 Na^+ 和 Bi^{3+} 掺量增加, Q_f 会不同程度的下降。正如介电常数随掺量变化分析一样, 当样品结构致密, 无第二相等情况下, 掺杂引起 A 位无序结构增加和多面体的扭曲^[28], 从而破坏电荷的周期性排列, 可能是导致 Q_f 降低的主要因素。

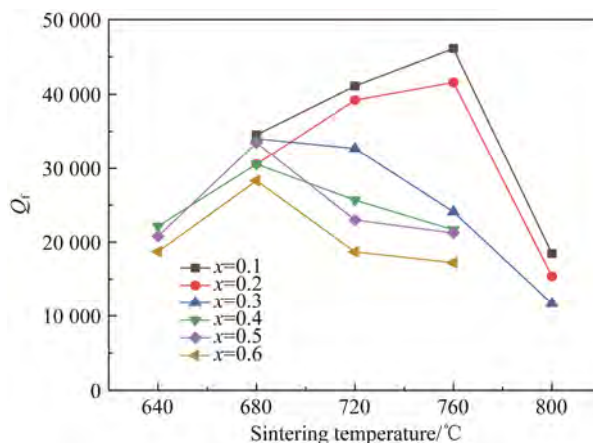


图 7 640~800 °C 条件下 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷的品质因数

Fig. 7 Factor of merit in $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ceramics at the 640–800 °C

图 8 为 CCNBM 在 640~800 °C 烧结所得样品的谐振频率温度系数随温度变化曲线。由图 8 可以看出, 烧结温度对其影响并不显著, 主要是材料组成决定。随 Na^+ 和 Bi^{3+} 掺量的增加, τ_f 逐渐增加, 当 $x=0.5$ 时, 已接近 0, 为 $-3.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。针对材料组成对 τ_f 的影响, Zhang 等^[29]和 Kim 等^[30]分析了键能 E 与 τ_f 之间的关系, 发现 τ_f 越小, 键能值越高, 两者之间强关联。Xu 等^[9]在研究 $\text{Ce}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ 中用 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})^{4+}$ 取代 Zr^{4+} 时, 理论计算也发现 τ_f 和单个键离子度 $E[\text{Mo1-O}(1)]$ 作为 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})^{4+}$ 替代量的函数有相同的变化趋势, 说明 τ_f 主要受 $E[\text{Mo1-O}(1)]$ 的影响。本工作观察到的现象可能与 Na^+ 和 Bi^{3+} 替代导致 $E(\text{Mo1-O}(1))$ 的变化有关, 其详细机理还需要进一步探讨。

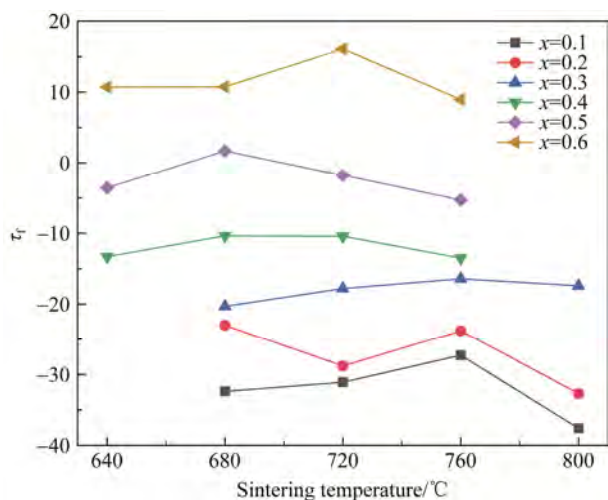


图 8 640~800 °C 条件下 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷的温度系数

Fig. 8 Temperature coefficient in $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ceramics at 640–800 °C

2.6 $\text{Ca}_{0.95-x}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 与 Al 共烧分析

为了研究 CCNBM 陶瓷和 Al 电极的化学相容性, 选择了综合性能较好的 $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ 进行研究。将 CCNBM 样品研磨的粉末中加入占总质量比例 40% 的铝粉并进行二次球磨、烘干、压片, 最终于 640 °C 进行二次烧结。

图 9 为 640 °C 下 $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ 与 Al 和 $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ 的 XRD 对比图。由图 9 可知, 共烧后的 XRD 谱中所有组合物都只存在与 $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ 和 Al 相对应的衍射峰, 这表明 $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ 与 Al 电极之间没有明显反应。

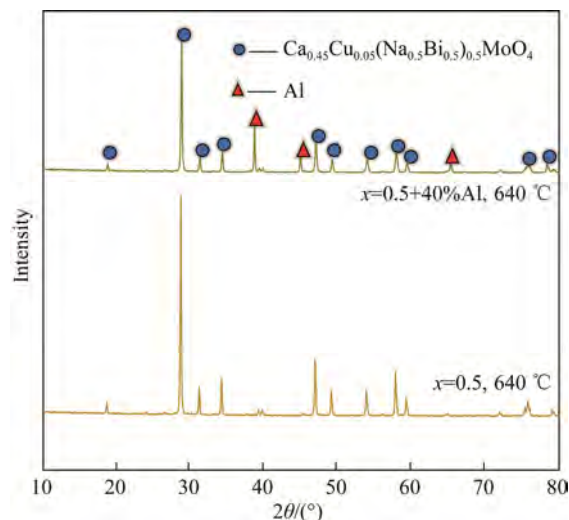


图 9 640 °C 条件下 $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ 陶瓷与 Al 共烧的 XRD 对比图

Fig. 9 Contrast diagram of co-fired $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ ceramics and Al XRD chart at 640 °C

3 结论

XRD、SEM 测试结果表明: 能够在 800 °C 以下形成单一固溶体, 无明显杂相前结构致密的陶瓷。随着 Na^+ 和 Bi^{3+} 掺杂量增加, 陶瓷的介电常数、温度系数也随之增加, 而品质因数降低。XRD 和 Raman 光谱结果分析表明: 这可能与随 x 的增加, A 位形成无序性增加和多面体畸变有关。在 760 °C 下 $x=0.1$ 时陶瓷 Q_f 最大为 47 594 GHz。当 $x=0.5$ 时, 陶瓷的温度系数接近 0。在 640 °C、 $x=0.5$ 时, $\text{Ca}_{0.45}\text{Cu}_{0.05}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.5}\text{MoO}_4$ 陶瓷的微波介电性能为 $\epsilon_r=15.8$, $Q_f=21\,361$ GHz, $\tau_f=-3.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 并且能与 Al 电极具有良好的相容性。结果表明 CCNBM 陶瓷在 LTCC 方面具有很大的应用潜力。

参考文献:

- [1] 吕学鹏, 郑勇, 周斌, 等. 微波介质陶瓷低温共烧技术的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(23): 146–149.
LU Xuepeng, ZHENG Yong, ZHOU Bin, et al. Mater Rev (in Chinese), 2012, 26(23): 146–149.
- [2] 郑勇, 刘文俊, 雷文, 等. 微波介质陶瓷制备技术研究进展[J]. 材料导报, 2004(11): 73–76.
ZHENG Yong, LIU Wenjun, LEI Wen, et al. Mater Rev (in Chinese), 2004(11): 73–76.
- [3] 王阔毅, 刘鹏, 魏金生, 等. 低介电常数 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 陶瓷的制备与微波介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(9): 1203–1208.
WANG Hongyi, LIU Peng, WEI Jinsheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(9): 1203–1208.
- [4] JOSEPH N, VARGHESE J, SIPONKOSKI T, et al. Glass-free CuMoO_4 ceramic with excellent dielectric and thermal properties for ultralow temperature cofired ceramic applications[J]. ACS Sustainable

- Chem Eng, 2016, 4(10): 5632–5639.
- [5] HONG T, HU Y D, BAO S X, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of CaMoO_4 ceramics[J]. J Electron Mater, 2019, 48(2): 972–976.
- [6] BAO J, ZHANG Y P, KIMURA H, et al. Crystal structure, chemical bond characteristics, infrared reflection spectrum, and microwave dielectric properties of $\text{Nd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_3(\text{MoO}_4)_9$ ceramics[J]. J Adv Ceram, 2023, 12(1): 82–92.
- [7] GUO J, RANDALL C A, ZHOU D, et al. Correlation between vibrational modes and dielectric properties in $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{P}_x)\text{MoO}_4$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(16): 4459–4464.
- [8] GUO J, ZHOU D, WANG L, et al. Infrared spectra, Raman spectra, microwave dielectric properties and simulation for effective permittivity of temperature stable ceramics $\text{AMoO}_4\text{-TiO}_2$ ($a=\text{Ca}, \text{Sr}$)[J]. Dalton Trans, 2013, 42(5): 1483–1491.
- [9] ZHOU X, LIU L T, SUN J J, et al. Effects of $(\text{Mg}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})^{4+}$ substitution on the structure and microwave dielectric properties of $\text{Ce}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ceramics[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(4): 778–789.
- [10] ZHOU D, PANG L X, XIE H D, et al. Crystal structure and microwave dielectric properties of an ultralow-temperature-fired $(\text{AgBi})_{0.5}\text{WO}_4$ ceramic[J]. Eur J Inorg Chem, 2014, 2014(2): 296–301.
- [11] ZHOU D, WANG H, WANG Q P, et al. Microwave dielectric properties and Raman spectroscopy of scheelite solid solution $[(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ca}_x]\text{MoO}_4$ ceramics with ultra-low sintering temperatures[J]. Funct Mater Lett, 2010, 3(4): 253–257.
- [12] 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.
- [13] LIU Y, GAN L, JIANG J, et al. Microwave dielectric properties of low-temperature sintered $(1-x)\text{CaMoO}_4\text{-}x(\text{Li}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{MoO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2022, 33(7): 3566–3575.
- [14] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallogr Sect A, 1976, 32(5): 751–767.
- [15] BASIEV T T, SOBOL A A, VORONKO Y K, et al. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers[J]. Opt Mater, 2000, 15(3): 205–216.
- [16] Porto S, Scott J, Raman spectra of CaWO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and SrMoO_4 [J]. Phys Rev, 1967(157): 716–719.
- [17] XI H H, ZHOU D, XIE H D, et al. Raman spectra, infrared spectra, and microwave dielectric properties of low-temperature firing $[(\text{Li}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_{1-x}\text{Ca}_x]\text{MoO}_4$ ($\text{Ln}=\text{Sm}$ and Nd) solid solution ceramics with scheelite structure[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(2): 587–593.
- [18] HAO S Z, ZHOU D, PANG L X. The spectra analysis and microwave dielectric properties of $[\text{Ca}_{0.55}(\text{Sm}_{1-x}\text{Bi}_x)_{0.3}]\text{MoO}_4$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(6): 3103–3109.
- [19] PARK H S, YOON K H, KIM E S. Relationship between the bond valence and the temperature coefficient of the resonant frequency in the complex perovskite $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)[\text{Fe}_{0.5}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_{0.5}]\text{O}_3$ [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(1): 99–103.
- [20] PRENCIPE M, MANTOVANI L, TRIBAUDINO M, et al. The Raman spectrum of diopside: a comparison between *ab initio* calculated and experimentally measured frequencies[J]. Eur J Mineral, 2012, 24(3): 457–464.
- [21] XIAO E C, REN Q, CAO Z K, et al. Phonon characteristics and intrinsic properties of phase pure CaMoO_4 microwave dielectric ceramic[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2020, 31(7): 5686–5691.
- [22] 蒋婷. BMT 基微波陶瓷改性及在滤波器的应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2022.
- JIANG Ting. Modification of BMT-based microwave ceramics and its application in filters[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2022.
- [23] GUO J, ZHOU D, LI Y, et al. Structure-property relationships of novel microwave dielectric ceramics with low sintering temperatures: $(\text{Na}_{0.5x}\text{Bi}_{0.5x}\text{Ca}_{1-x})\text{MoO}_4$ [J]. Dalton Trans, 2014, 43(31): 11888–11896.
- [24] PANG L X, ZHOU D, GUO J, et al. Microwave dielectric properties of $(\text{Li}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})\text{MoO}_4$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{Sm}$, and Ce) ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(1): 130–135.
- [25] ZHANG Y H, WU H T. Crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_3(\text{MoO}_4)_9$ ($0 \leq x \leq 0.1$) ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(7): 4092–4102.
- [26] 毕德显. 电磁场理论[M]. 北京: 电子工业出版社, 1985: 87–88.
- [27] ZHANG P, TIAN X, HAO M M, et al. The crystal structure, sintering behavior and microwave dielectric properties of BiZn_2PO_6 ceramics for ULTCC applications[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2022, 33(7): 3738–3747.
- [28] LIAO Q W, LI L X. Structural dependence of microwave dielectric properties of ixiolite structured $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ materials: crystal structure refinement and Raman spectra study[J]. Dalton Trans, 2012, 41(23): 6963–6969.
- [29] ZHANG P, ZHAO Y G, WANG X Y. The correlations between electronic polarizability, packing fraction, bond energy and microwave dielectric properties of $\text{Nd}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_4$ ceramics[J]. J Alloys Compd, 2015, 644: 621–625.
- [30] KIM E S, KIM S H. Effects of structural characteristics on microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaWO}_4\text{-}x\text{LaNbO}_4$ ceramics[J]. J Electroceram, 2006, 17(2): 471–477.