复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第1期 2月 2011年
Vol. 28 No. 1 February 2011

文章编号：1000-3851(2011)01-0094-05

$Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复合陶瓷的微波介电性能

姚国光*[1]，刘 鹏[2]

（1. 西安邮电学院 理学院，西安 710121；2. 陕西师范大学 物理与信息技术学院，西安 710062）

摘 要： 采用传统固相法制备 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复合陶瓷，研究 $Li_2CO_3-V_2O_5$（LV）共掺杂对其烧结特性、微观结构和微波介电性能的影响。实验结果表明：一定量的 LV 掺杂能够使 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复合陶瓷的烧结温度降至 1200 ℃；XRD 和 EDX 综合分析表明，样品由 $(Mg_{4-x}Ca_x)Nb_2O_9/(Ca_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 两相所组成；陶瓷谐振频率温度系数趋近于零。含质量分数 1.5% 的 LV，1200 ℃、5 h 烧结样品具有较好的微波介电性能：介电常数 23.29，品质因数 23460 GHz，谐振频率温度系数 1.0×10^{-6} ℃$^{-1}$，有望用作全球卫星定位系统微带天线基板材料。

关键词： 复合陶瓷；介电性能；$Li_2CO_3-V_2O_5$ 添加；X 射线衍射；烧结

中图分类号： TQ174 **文献标志码：** A

Microwave dielectric properties of $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ composite ceramics

YAO Guoguang*[1], LIU Peng[2]

(1. School of Science, Xi'an University of Post and Telecommunications, Xi'an 710121, China;
2. College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: The $Mg_4Nb_2O_9-CaTiO_3$ composite ceramics were synthesised by the conventional solid-state reaction. The effects of $Li_2CO_3-V_2O_5$ (LV) addition on the sintering behavior, microstructure and microwave dielectric properties of $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ ceramics were investigated. It is found that an amount LV co-doped can effectively low the desification sintering temperature to 1200 ℃ of $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ ceramics. Two-phase system was confirmed by the XRD and EDX spectrum analysis. A near zero temperature coefficient of resonant frequency was obtained. Inparticular, a new $Mg_4Nb_2O_9-CaTiO_3$ ceramics with 1.5% mass fraction of LV doped sintered at 1200 ℃ for 5 h exhibited excellent microwave dieletric properties of $\varepsilon=23.29$, $Qf=23460$ GHz and $\tau_f=1.0\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$. It is proposed as a candidate subatrate material for GPS microstrip antenna.

Keywords: composite ceramics; dielectric properties; $Li_2CO_3-V_2O_5$ additives; XRD; sintering

近年来，随着移动通信、卫星通信、全球卫星定位系统（GPS）、蓝牙技术以及无线局域网（WLAN）等现代通信技术的飞速发展，微波技术正向着更高频率，即向着毫米波和亚毫米波的方向发展。微波通信器件的工作频率也不断向高频端扩展，这对微波介质材料性能提出了更高的要求，其中具有高品质因数（Qf）、近零谐振频率温度系数（τ_f）和合适介电常数（ε_r）的微波介质陶瓷材料逐渐成为当前的研究热点[1]。高 Qf 有利于提高器件工作频率的可选择性，近零的 τ_f 有助于提高器件频率温度稳定特性，低介电常数（$\varepsilon_r<15$）能减小其与电极之间的交互耦合损耗并提高电信号传输速率，而高介电常数（$\varepsilon_r>20$）有利于器件小型化[2-4]。

2003 年，Kan 等[5]首次报道了 1400 ℃、10 h 烧结 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷的微波介电性能（$\varepsilon_r=12.6$，$Qf=210000$ GHz，$\tau_f=-70\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$）。刚玉型结构的 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷因其高 Qf 值、低 ε_r 而备受关注，这是由于其沿 c 轴 NbO_6 八面体被 MgO_6 八面体层和离子空位层所隔离，而沿 b 轴 NbO_6 八面体被 2 个 MgO_6 八面体所夹，此晶体结构与 α-Al_2O_3 相似，该结构决定了其具有优异微波介电性能[6]。随后，Kan 等及本文作者[7-10]对该体系 $A_4B_2O_9$（A=Mg、Co、Zn、Ni，B=Ta、Sb、V）材料进行了改性研究。目前制约该系材料商用化的瓶颈

收到初稿日期： 2010-02-05；**收到修改稿日期：** 2010-06-20
基金项目： 陕西省自然科学基金（2009JM6001）；陕西省教育厅项目（09JK729）
通讯作者： 姚国光，讲师，主要从事微波介质材料的研究 E-mail：yaoguoguang@xupt.edu.cn

主要有两点：(1) 其较大的负 τ_f 值($\tau_f=-70\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$)；(2) 烧结温度较高(1400 ℃)。为调节其 τ_f 值，Lim 等[11]通过掺杂 TiO_2 来调节其 τ_f 值；Huang 等[12-13]报道了分别添加 $CaTiO_3$、$SrTiO_3$ 对其 τ_f 值的影响：这几种报道均获得近零的 τ_f 值。为降低其烧结温度，Yokoi 等[14]报道了掺杂 3 wt% LiF，950 ℃烧结 $Mg_4Nb_2O_9$+6.0wt%$CaTiO_3$ 复合陶瓷的介电性能($\varepsilon_r=15.7$，$Qf=22098$ GHz，$\tau_f=-3.3\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$)；本文作者[15]报道了掺杂 1.7 wt%V_2O_5，1150 ℃、5 h 烧结 $0.5Mg_4Nb_2O_9+0.5CaTiO_3$ 陶瓷的微波介电性能($\varepsilon_r=20$，$Qf=48000$ GHz，$\tau_f=-12\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$)；此外，研究表明，复合掺杂 1.5% $Li_2CO_3-V_2O_5$，可显著降低 $Mg_4Nb_2O_9$ 陶瓷的烧结温度(925 ℃)，提高其 ε_r 值且对 Qf 值无明显恶化[16]。因此，本文中选取 $Li_2CO_3-V_2O_5$ (LV)作为烧结助剂，研究其对 $0.5Mg_4Nb_2O_9/0.5CaTiO_3$ 复合陶瓷烧结特性、相成分、微观结构和微波介电性能的影响。期望将其开发为全球定位系统微带天线基板用国产化材料($\varepsilon_r\approx24$，$\tau_f\approx0$℃$^{-1}$，$Qf>10000$ GHz)[17]。

1 实 验

采用传统固相法制备 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 陶瓷。原料选用高纯(99.99%)氧化物：Nb_2O_5、MgO、$CaCO_3$ 和 TiO_2。按照 $CaTiO_3$ 化学配比称取原料，放入尼龙球磨罐中，以无水乙醇作为介质行星球磨 6 h。样品经烘干、过筛后在大气中 1100 ℃预烧、保温 5 h，获得 $CaTiO_3$ 粉体。用同样的方法在大气中 1000 ℃预烧、保温 10 h，制得 $Mg_4Nb_2O_9$ 粉体。将制得的 $Mg_4Nb_2O_9$、$CaTiO_3$ 粉体按摩尔比 0.5/0.5 配料并加入不同质量分数的 LV，经球磨、干燥、过筛后加质量分数为 5%的聚乙烯醇(Poly(vinyl alcohol)，PVA)造粒，而后在 100 MPa 压力下压制成 $\Phi=11$ mm、厚 $H=5.0$ mm 的圆片，于大气中在1150～1250 ℃烧结 5 h 成瓷。

采用 Archimedes 法测定样品的体积密度。选用 Rigaku D/MAX 2550(Japan)X 射线衍射仪(XRD)对试样进行物相分析，测量范围 $2\theta=10°\sim70°$。用 Quanta200(Holand)扫描电镜(SEM)观察其显微结构，用 Oxford INCA 型能谱仪(Energy dispersive X-ray spectroscopy，EDX)进行微区成分分析。采用 HP8720ES 网络分析仪以金属腔法 TE_{001}模式测量样品微波介电性能。

2 结果与讨论

图 1 为不同 LV 掺杂、1200 ℃烧结 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 陶瓷粉体的 XRD 图谱。由图 1 可知：样品物相由刚玉型结构 $Mg_4Nb_2O_9$(ICDD#38-1459)和钙钛矿结构 $CaTiO_3$(ICDD #43-0226)所组成，未检测到其它杂相，表明已经形成了 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复合陶瓷。图 1 中的插图显示 $Mg_4Nb_2O_9$ 主峰(104)轻微地朝低角度方向移动，同时 $CaTiO_3$ 主峰(110)逐渐减弱、宽化。这表明部分 $Mg_4Nb_2O_9$ 与 $CaTiO_3$ 间发生了化学反应，与 Huang 等的结果不太一致[12]，将对其微波介电性能产生影响。

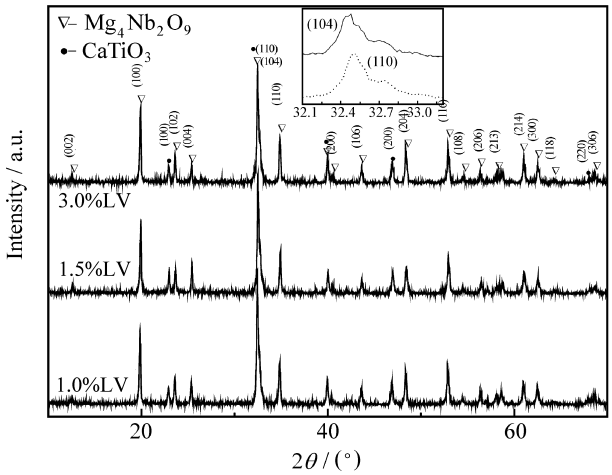


图 1 不同 LV 掺杂量 1200 ℃烧结 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 陶瓷粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ ceramics sintered at 1200 ℃ with different LV mass fractions

图 2 为不同 LV 掺杂量、不同温度烧结 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 样品的密度曲线。由图 2 可见：随烧结温度的升高，样品密度先增加后趋于饱和；随着 LV 质量分数的增加，样品致密化温度降低。对于 1.5%和 3.0%LV 掺杂的样品，1200 ℃、保温 5 h 可实现致密化烧结，该烧结温度明显低于纯 $Mg_4Nb_2O_9$(1400 ℃)和 $CaTiO_3$(1350 ℃)各自的烧结温度，这表明一定量的 LV 掺杂有助于降低 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复合材料的烧结温度。

图 3 为典型 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 样品的 SEM 图片和 EDX 能谱图。图 3(a)为 1.5% LV 掺杂 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 陶瓷样品在 1175 ℃烧结的 SEM 照片，晶粒基本发育完全，但仍存在较多气孔；随着烧结温度的升高，晶粒结合更加紧密，气孔基本排除，见图 3(b)。图 3(c)、3(d)显示相似的

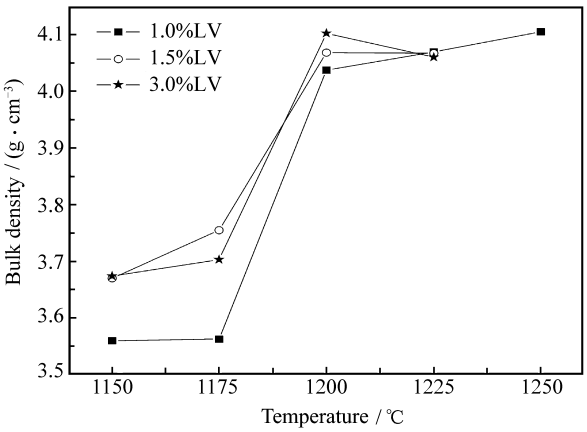
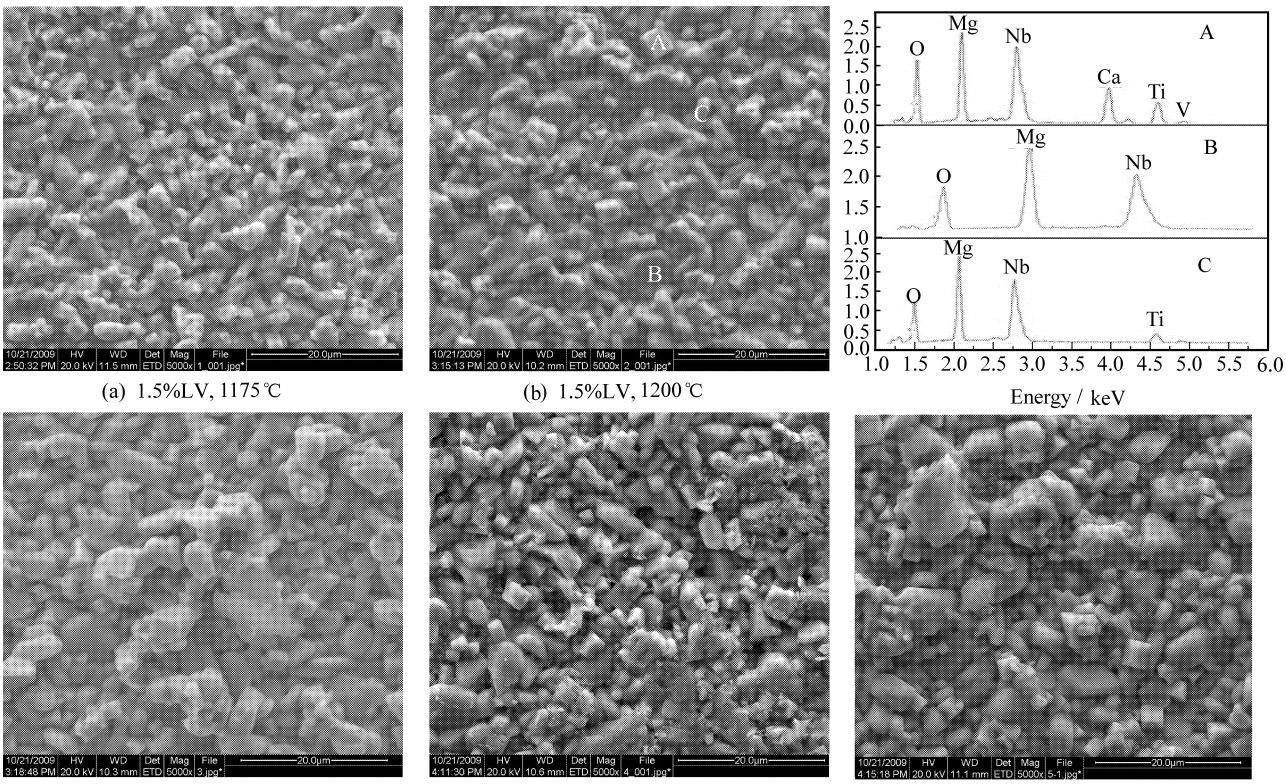


图 2　不同 LV 掺杂 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 样品的密度随烧结温度的变化曲线

Fig. 2　Variation of bulk density with sintering temperatures of $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ samples with various LV mass fractions

微观结构，即晶粒团聚现象严重，有异常生长的大晶粒，这可能恶化样品的微波介电性能[18]。$Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复相陶瓷的微观形貌由 3 种不同形貌晶粒所构成：即立方、长条状和片状晶粒，分别如图 3(b)中 A、C、B 所示。EDX 分析表明：立方晶粒由 Mg、Nb、Ca、Ti 和 O 5 种元素所组成，长条状晶粒含有由 Mg、Nb、O 和少量 Ti 元素，片状晶粒仅含有 Mg、Nb、O 3 种元素。综合 XRD 分析结果可以判断：长条状和片状晶粒为 $Mg_4Nb_2O_9$ 相；立方晶粒为$(Mg_{4-x}Ca_x)Nb_2O_9$ 与$(Ca_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 复合相，这与 Mailadil 等人的结果相似[19]。

不同含量 LV 掺杂的 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复相陶瓷的微波介电性能如图 4 所示。样品的介电常数随温度的变化曲线与密度随烧结温度变化相一致，这是由于高密度代表着低的气孔含量。众所周知：陶瓷材料的损耗分为本征损耗和非本征损耗，前者由晶体的晶格振动所引起，后者与样品的晶粒尺寸、气孔、杂相和内应力等有关[20-21]。随着烧结温度的升高，样品的 Qf 值逐渐增加，这主要是由于样品中的气孔减少；样品的 Qf 值在 1200 ℃达到最大；随着烧结温度的进一步升高，Qf 值又逐渐降低，这主要是由于异常晶粒长大和晶粒团聚所致。1200 ℃烧结的样品，随着 LV 含量的增加，样品的 Qf 值从 22500 GHz 增加至 24100 GHz，这一方面是由于样品密度增加，另一方面与生成的$(Ca_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 相有关；样品的介电常数从23.5 减小至 23.0，与密度曲线规律相反，这可归因于



(a) 1.5%LV, 1175 ℃　(b) 1.5%LV, 1200 ℃　(c) 1.5%LV, 1225 ℃　(d) 1.0%LV, 1200 ℃　(e) 3.0%LV, 1200 ℃

图 3　$Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 典型样品的 SEM 图片和 EDX 能图谱

Fig. 3　Typical SEM phtographs and EDX spectra of $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ specimens with different LV mass fractions

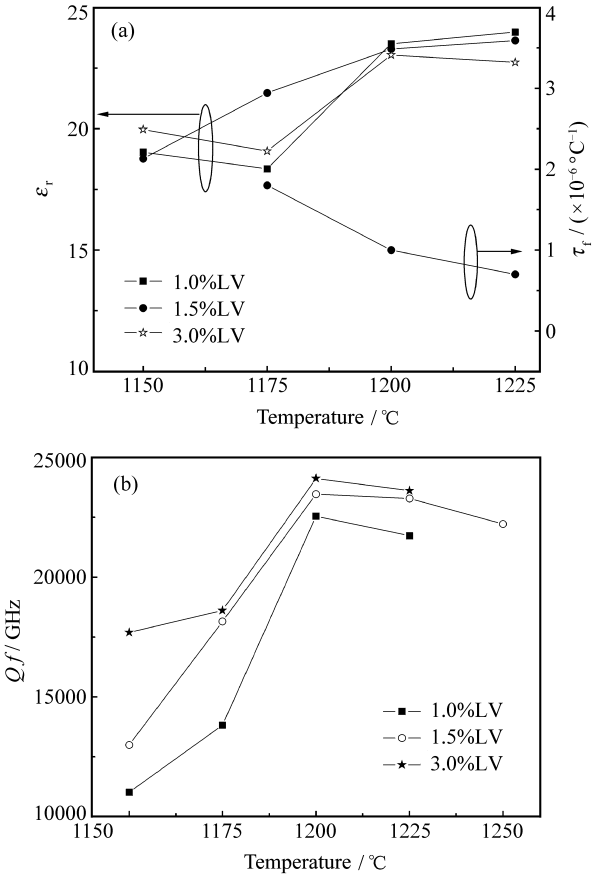


图 4 不同 LV 掺杂量 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 陶瓷的 ε、τ_f 和 Qf 随烧结温度的关系

Fig. 4 ε_r, τ_f and Qf values of $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ ceramics with different LV mass fractions versus sinteting temperatures

$(Ca_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 相的生成，这与 Shim 等人的结果相似[22]。1.5% LV 掺杂，1200 ℃、5 h 烧结 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复合陶瓷的微波介电性能为：$\varepsilon_r=23.29$，$Qf=23460$ GHz，$\tau_f=1.0\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。此 Qf 值较 Huang 等报道的无掺杂MN-CT 复合陶瓷的 Qf 有较大的恶化($Qf=82000$ GHz)，这是由于 LV 的添加，虽能有效降低该复合材料的烧结温度，但同时也对 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复合陶瓷的晶体结构有一定程度的影响，使晶格内部应力和缺陷增加，这与翟继位等人报道的 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ - Mg_2TiO_4 结果相似[23]。

3 结 论

(1) 一定量 LV 掺杂能够有效降低 $Mg_4Nb_2O_9/CaTiO_3$ 复合陶瓷的烧结温度。

(2) XRD 和 EDX 分析表明，样品由 $MgNb_2O_9/CaTiO_3$ 两相所组成，但不同相之间存在元素扩散，陶瓷的谐振频率温度系数得到了改善。

(3) 加入质量分数 1.5% 的 LV，1200 ℃、5 h 烧结 $MgNb_2O_9/CaTiO_3$ 复合陶瓷具有较好的微波介电性能：介电常数 23.29，品质因数 23460 GHz，谐振频率温度系数 1.0×10^{-6} ℃$^{-1}$。

参考文献：

[1] Huang Chengliang, Chen Jhihyong. High - Q microwave dielectrics in the $(Mg_{1-x}Co_x)_2TiO_4$ ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(2): 379-383.

[2] 李 俊，刘 鹏，张 新. $BaWO_4/(Ba/Sr)TiO_3$ 复合陶瓷的显微结构与介电性能 [J]. 复合材料学报，2009，26(2)：120-124. Li Jun, Liu Peng, Zhang Xin. Microstructure and dielectric properties at low frequency of $BaWO_4/(Ba/Sr)TiO_3$ ceramic composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(2): 120-124.

[3] Anjana Prabhakaran Sreekumari, Sebastian Mailadil Thomas. Microwave dielectric properties and low-temperature sintering of cerium cxide for LTCC applications [J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(1): 96-104.

[4] Lei Wen, Lü Wenzhong, Zhu Jianhua. Phase evolution and microwave dielectric properties of $(1-x)ZnAl_2O_4$ - xMg_2TiO_4 ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(1): 105-109.

[5] Kan Akinori, Ogawa Hirotaka. Low - temperature sintering and microstructure of $Mg_4(Nb_{2-x}V_x)O_9$ microwave dielectric ceramic by V substitution for Nb [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42(1): 6154-6157.

[6] Dai S X, Huang R F. Use of titanates to achieve a temperature-stable low-temperature co-fired ceramic dielectric for wireless applications [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(4): 828-832.

[7] Ogawa H, Kan A, Ishihara S, Higashida Y. Crystal structure of corundum type $Mg_4(Nb_{2-x}Ta_x)O_9$ microwave dielectric ceramics with low dielectric loss [J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(14): 2485-2488.

[8] Kan A, Ogawa H, Yokoi A. Sintering temperature dependence of microwave dielectric properties in $Mg_4(TaNb_{1-x}V_x)O_9$ compounds [J]. Mater Res Bull, 2006, 41(6): 1178-1184.

[9] Kan A, Ogawa H, Yokoi A, Nakamura Y. Crystal structural refinement of corundum-structured $A_4M_2O_9$ (A=Co, Mg; M=Nb, Ta) microwave dielectric ceramics by high-temperature X-ray powder diffraction [J] J Eur Ceram Soc, 2007, 27(8): 2977-2981.

[10] Liu Peng, Su Wei'an, Yao Guoguang. The sintering behavior and microwave dielectric properties of $Mg_4(Nb, Sb)O_9$ ceramics [J]. J Electroceram, 2008, 21(3): 478-481.

[11] Lim S W, Bang J J. Microwave dielectric properties of $Mg_4Nb_2O_9$ ceramics produced by hydrothermal synthesis [J]. J Electroceram, 2009, 23(3): 116-120.

[12] Huang Chengliang, Chen Jhihyong, Chao Chih. Dielectric properties of a new ceramic system $(1-x)Mg_4Nb_2O_9-xCaTiO_3$ at microwave frequency [J]. Mater Res Bull, 2009, 44(5): 1111-1115.

[13] Huang Chengliang, Chen Jhihyong, Chao Chih. Dielectric properties and mixture behavior of $Mg_4Nb_2O_9-SrTiO_3$ ceramic system at microwave frequency [J]. J Alloys Compd, 2009, 471(2): 9-12.

[14] Yokoi Atsushi, Ogawa Hirotaka, Kan Akinori. Microwave dielectric properties of $Mg_4Nb_2O_9$ - 3.0 wt% LiF ceramics prepared with $CaTiO_3$ additions [J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(12): 2871-2875.

[15] Yao Guoguang, Liu Peng. Low - temperature sintering and microwave dielectric properties of $(1-x)Mg_4Nb_2O_9-xCaTiO_3$ ceramics [J]. Physica B, 2010, 405(2): 547-551.

[16] Liu Peng, Yao Guoguang, Bian Xiaobing, Zhang Huaiwu. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of $Mg_4Nb_2O_9$ ceramics [J]. J Electroceram, 2008, 21(2): 149-153.

[17] Huang Chengliang, Wang Junjie, Chang Yupin. Dielectric properties of low loss $(1-x)(Mg_{0.95}Zn_{0.05})TiO_3-xSrTiO_3$ ceramic system at microwave frequency [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(3): 858-862.

[18] 董丽杰，赵广辉，熊传溪. 压电陶瓷粒度分布对锆钛酸铅/聚偏氟乙烯复合材料电性能的影响 [J]. 复合材料学报，2009，26(4)：63-67.
Dong Lijie, Zhao Guanghui, Xiong Chuanxi. Effect of piezoelectric particles size distribution on electric properties of PZT/PVDF composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinaca, 2009, 26(4): 63-67.

[19] Bijumon Pazhoor Varghese, Sebastian Mailadil Thomas. Experimental investigations and three-dimensional transmission line matrix simulation of $Ca_{5-x}A_xB_2TiO_{12}$ (A=Mg, Zn, Ni, Co; B=Nb, Ta) ceramic esonators [J]. J Appl Phys, 2005, 98(12): 124105.

[20] Tatekawa T, HiguchiY, Yukio H, et al. Role of donor andacceptor ions in the dielectric loss tangent of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})$-TiO_4 dielectric resonator material [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(3): 793-796.

[21] Yoon S O, Yoon J H, Kim K S, et al. Microwave dielectric properties of $LiNb_3O_8$ ceramics with TiO_2 additions [J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(10/11): 2031-2034.

[22] Shim Seughwan, Choi Bonggeun. Microwave characteristics of $MgTiO_3-CaTiO_3$ dielectric ceramics fabricated using spark plasma sintering [J]. Jpn J Appl Phys: Part 1, 2005, 44(7A): 5073-5075.

[23] 孙建英，翟继位，丑建休，姚　熹. $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3-Mg_2TiO_4$ 复合陶瓷材料的介电可调及微波特性 [J]. 硅酸盐学报，2007，35(11)：1415-1418.
Sun Jianying, Zhai Jiwei, Chou Jianxiu, Yao Xi. Tunability and microwave properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3-Mg_2TiO_4$ composite ceramics [J]. Journal of the Chinese Cermic Society, 2007, 35(11): 1415-1418.