НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 978–985

УДК 666.3.016:666.651.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ СИСТЕМЫ $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ LTCC

© 2021 г. Д. И. Вершинин[1, *], И. Н. Хусаинов[1], Н. А. Макаров[1]

[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия*

**e-mail: D.I.Vershinin@yandex.ru*

Поступила в редакцию 23.03.2021 г.
После доработки 16.04.2021 г.
Принята к публикации 17.04.2021 г.

На основе порошков, синтезированных при оптимальных условиях, получена керамика $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и $ZnTiO_3$, которая в дальнейшем может быть использована для разработки микроэлектронных компонентов по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC). Температура спекания керамики снижена с 1075 до 950°C путем введения 3.0 мас. % спекающей добавки эвтектического состава системы $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$. Полученный материал демонстрирует высокий уровень диэлектрических свойств: $\varepsilon_r = 23.1$, $Qf = 832$ при частоте поля 1 МГц.

Ключевые слова: керамические диэлектрики, низкотемпературная со-обжиговая керамика, эвтектическая добавка

DOI: 10.31857/S0002337X21090165

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие технологий керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями обусловило скачок в области беспроводных телекоммуникаций ВЧ-диапазона благодаря возможности миниатюризации и снижения стоимости электронных устройств [1]. В связи с этим большой интерес научного сообщества привлекают материалы на основе TiO_2, которые демонстрируют высокий уровень диэлектрических свойств. Более того, их относительно низкая температура спекания позволяет осуществлять производство по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC) [2]: обжиг керамики и вжигание токопроводящего покрытия (Ag, Au, Pt и их сплавы) в одну стадию при температурах ниже 961°C. К одним из наиболее перспективных материалов с необходимым уровнем свойств следует относить соединения системы $Li_2O–ZnO–TiO_2$, в частности $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ [1–6]. Керамика такого состава спекается до плотного состояния при температурах порядка 1075°C, демонстрирует относительную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_r = 20.6$ и фактор диэлектрической добротности $Qf = 106700$ ГГц (при $f = 8.4$ ГГц) [3]. При этом систематизированная информация по условиям синтеза и термической устойчивости большинства соединений этой системы практически отсутствует, ход фазовых превращений не изучен, а получаемые соединения характеризуются низкой стабильностью. В связи с этим условия синтеза соединений сильно различаются [2, 3, 5, 7]. Кроме этого, температура спекания материала высока для его непосредственного производства по технологии LTCC.

Таким образом, целью работы было получение керамики заданного фазового состава в системе $Li_2O–ZnO–TiO_2$ с температурой спекания ниже 961°C и высоким уровнем диэлектрических свойств: $\varepsilon_r = 20–50$, $Qf \geq 1000$ (при $f \geq 1$ МГц). Для решения поставленной цели было сформулировано несколько задач: определить оптимальные условия синтеза порошка заданного фазового состава, а также снизить температуру спекания керамики до 961°C для технологии LTCC. Если первая задача решается путем подбора условий синтеза соединения – температуры и времени выдержки, то снизить температуру спекания можно путем введения спекающих добавок. В качестве таких добавок целесообразно использовать эвтектические соединения, введение которых приводит к образованию жидкой фазы в ходе спекания при температурах, значительно ниже температуры спекания чистого материала [8, 9].

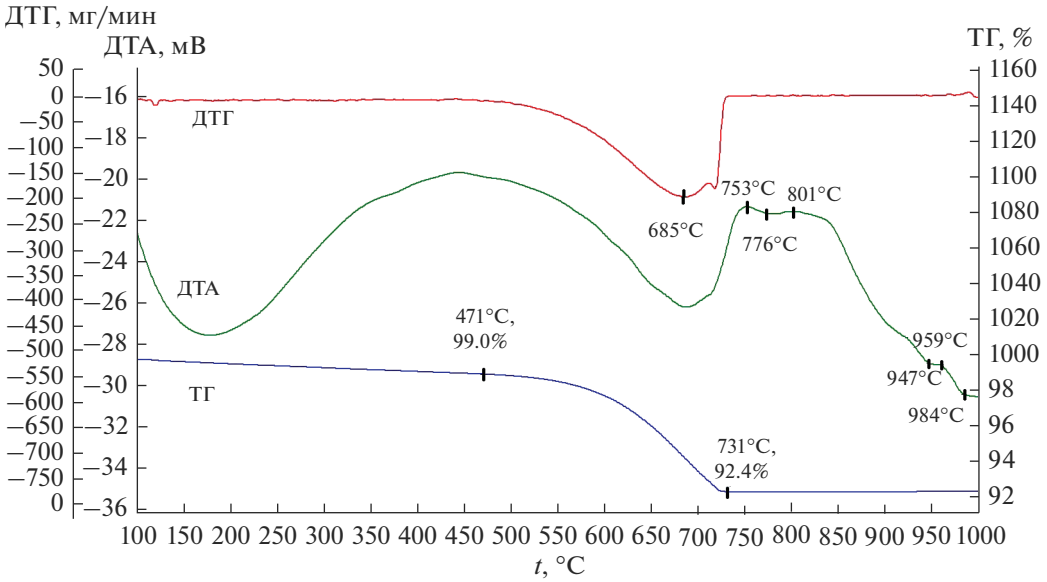

Рис. 1. Результаты термического анализа порошка для синтеза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Первый этап работы посвящен подбору оптимальных условий синтеза соединения $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ в системе Li_2O–ZnO–TiO_2, а также установлению влияния температуры синтеза и времени выдержки на фазовый состав и морфологию порошков. В качестве исходных материалов для синтеза использовали Li_2CO_3, ZnO, TiO_2 квалификации “ч.” и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями смешивали в валковой мельнице в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75°C до постоянной массы, полученный порошок просеивали через сито № 05 с целью дезагрегации. Полученные порошки исследовали при помощи термического анализа.

На рис. 1 представлены результаты термического анализа порошка, использованного для синтеза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$. Скорость нагревания составляла 25°C/мин. Первый эндотермический пик находится в районе 150°C и обусловлен различием в теплопроводности исследуемого порошка и эталона. Второй пик, демонстрирующий минимум при 685°C и сопровождающийся уменьшением массы до 92.4%, соответствует разложению карбоната лития. При температуре выше 700°C начинается образование новых фаз с максимумами при 753 и 801°C. Дальнейшее снижение кривой ДТА обусловлено фазовым превращением с уменьшением свободной поверхностной энергии системы, а также спеканием. Полученные экспериментальные данные согласуются с информацией [2–4], согласно которой соединение заданного состава полностью формируется при 900°C. Однако не совсем ясно, чем обусловлены “плато” при температурах 947 и 984°C.

Основываясь на результатах термического анализа, синтез порошков проводили по разработанной авторами методике: порошки в свободной засыпке подвергали термической обработке в печи на воздухе при различных температурах в диапазоне 750–950°C с шагом 50°C, выдержка при температуре синтеза составила 4 ч. Фазовый состав полученных порошков изучали при помощи РФА и оптической микроскопии, а морфологию порошков – при помощи сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**). Результаты РФА получены на дифрактометре ДРОН-3М при монохроматическом излучении CuK_α и скорости съемки 2 град/мин. Оптические микрофотографии получали на поляризационном микроскопе “Полам Р-211” с использованием стандартных иммерсионных жидкостей ИЖ-1. Морфологию порошков изучали на электронном микроскопе VEGA3 в режиме вторичных электронов.

Результаты РФА полученных порошков представлены на рис. 2. Видно, что уже при температуре 750°C (рис. 2а) из исходных порошков формируются фазы $Li_2ZnTi_3O_8$ и $ZnTiO_3$. При этом рефлексы этих фаз накладываются друг на друга, поэтому определить их количественное соотношение затруднительно. При повышении температуры синтеза до 800 (рис. 2б) и 850°C (рис. 2в) фазовый состав сохраняется, а интенсивность пиков изменяется незначительно. При температуре синтеза 900°C (рис. 2г) обнаружена искомая фаза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и вторичная $ZnTiO_3$. При 950°C (рис. 2д) соотношение фаз качественно не изменяется.

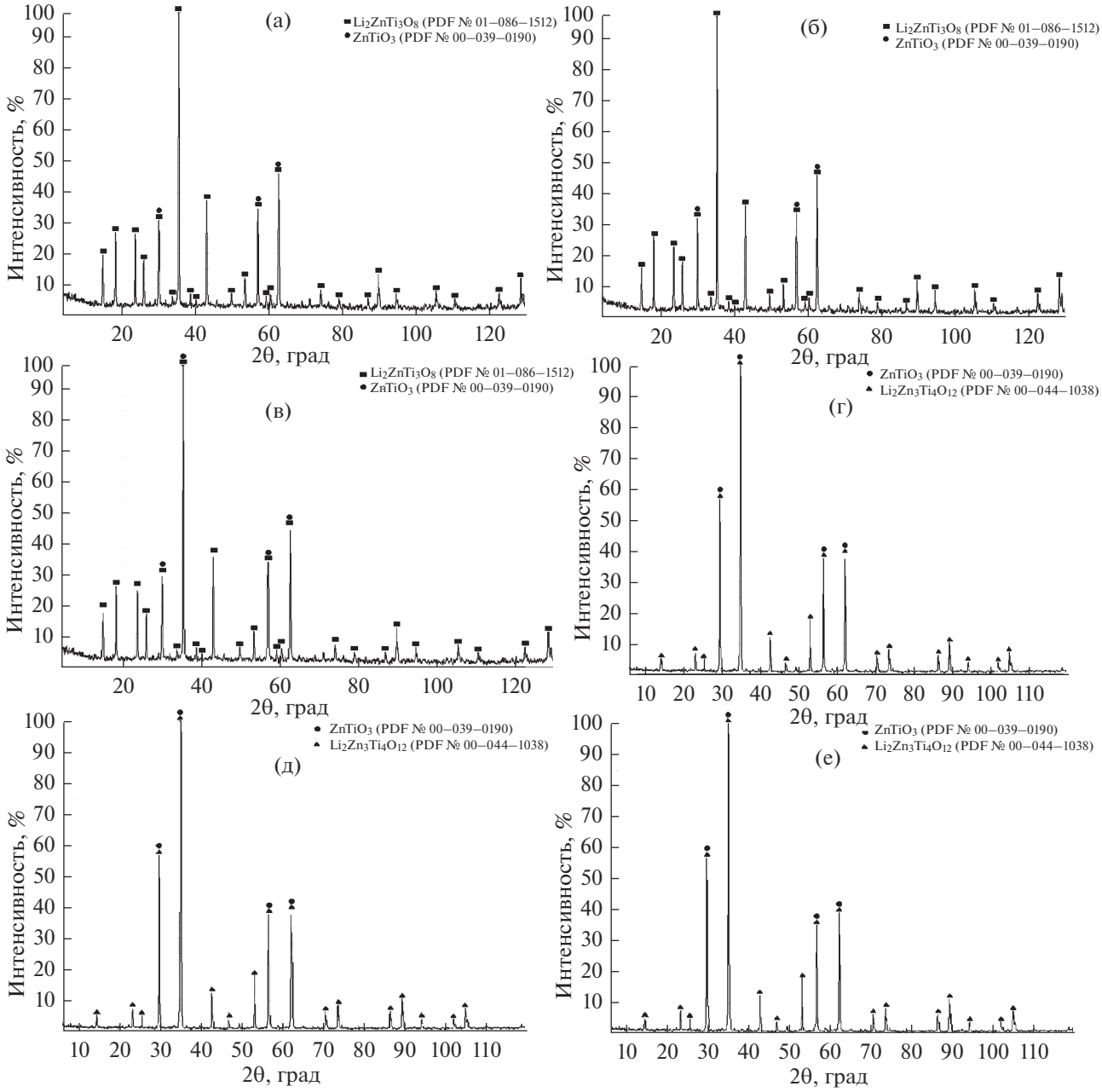

Рис. 2. Результаты РФА порошков, используемых для синтеза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$, полученных при 750°C (4 ч) (а), 800°C (4 ч) (б), 850°C (4 ч) (в), 900°C (4 ч) (г), 950°C (4 ч) (д), 900°C (8 ч) (е).

Результаты РФА подтверждены и дополнены результатами оптической микроскопии. В ходе синтеза порошка при температуре 900°C наблюдаются фазы $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и $ZnTiO_3$, их количественное соотношение ~60 : 40. В дальнейшем было решено увеличить длительность выдержки при температуре синтеза с целью увеличения выхода фазы $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$.

Согласно результатам РФА (рис. 2е) и оптической микроскопии, увеличение времени выдержки не приводит к значительному изменению соотношения фаз. Вероятно, это обусловлено сложностью фазообразования в рассматриваемой системе, а также способностью соединений формировать твердые растворы. Таким образом, установлено, что соединение $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ формируется при взаимодействии $Li_2ZnTi_3O_8$ и $ZnTiO_3$, что согласуется с исследованием по синтезу аналогичного соединения $Li_2Mg_3Ti_4O_{12}$ [10]. При этом выдержки в течение 4 ч при температуре синтеза достаточно для получения максимального выхода фазы, а уве-

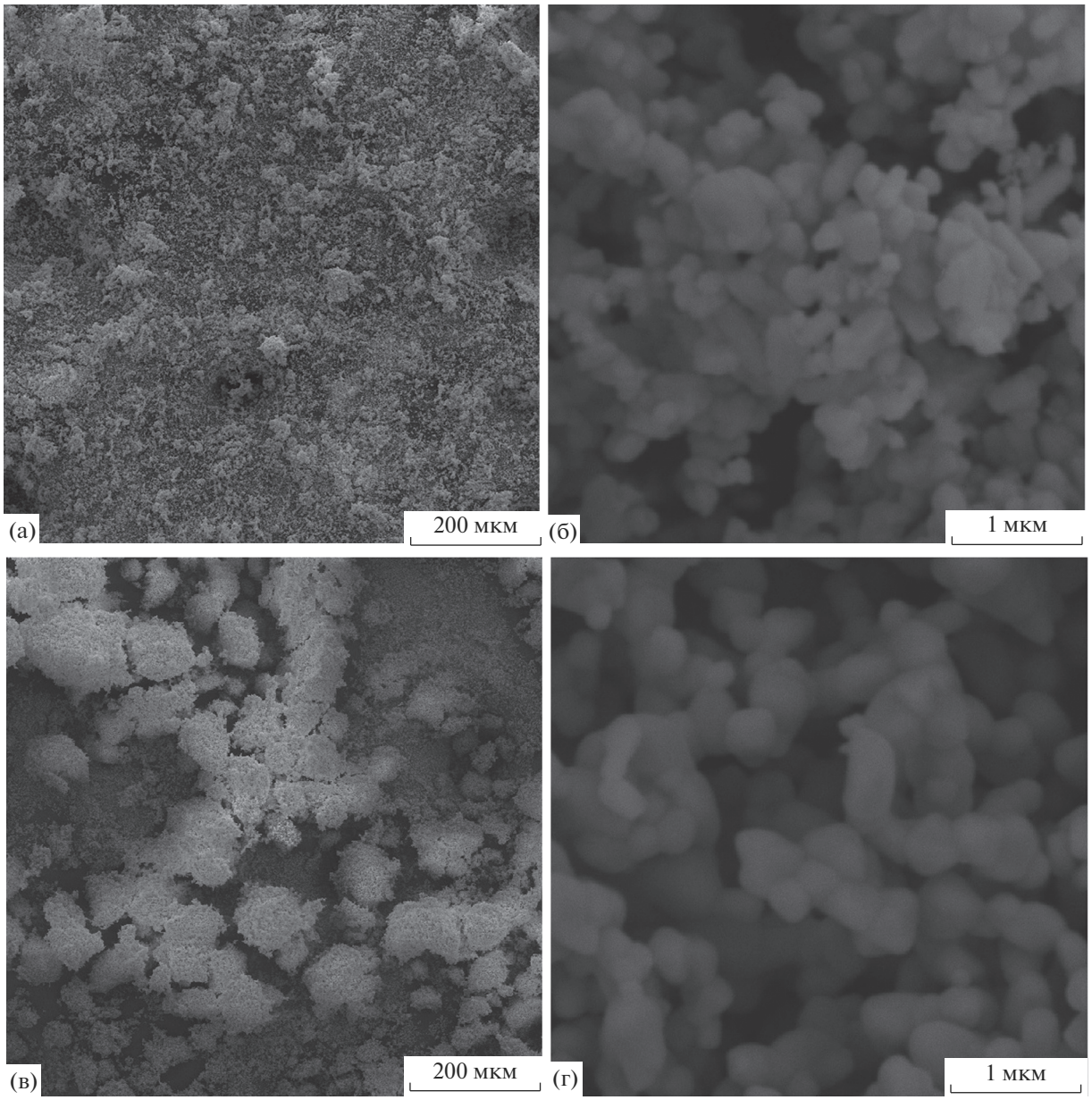

Рис. 3. Результаты СЭМ порошков, используемых для синтеза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$, полученных при 850°C (а, б), 900°C (в, г) в течение 4 ч.

личение до 8 ч, как описано в литературе [2–4], нецелесообразно.

На рис. 3 представлены результаты СЭМ для порошков, полученных при температурах синтеза 850 и 900°C. При 850°C (рис. 3а, 3б) порошок представлен частицами неправильной формы, а их размер варьируется от 1.3 до 4 мкм. В случае синтеза при 900°C частицы порошка спекаются в агрегаты (рис. 3в), а индивидуальные кристаллы приобретают огранку (рис. 3г). Средний размер частиц при этом несколько возрастает, а диапазон размеров сохраняется.

Так, исходя из результатов РФА, оптической микроскопии и СЭМ, оптимальными условиями синтеза соединения $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ следует считать температуру 900°C и выдержку 4 ч. Выход искомой фазы в этом случае составляет ~60%, при этом субмикронный размер частиц выгоден с точки зрения сохранения активности порошка к дальнейшему спеканию. Увеличение температуры синтеза или длительности выдержки нецелесообразно, так как не приводит к увеличению доли искомой фазы, а только лишь к припеканию частиц и их рекристаллизации.

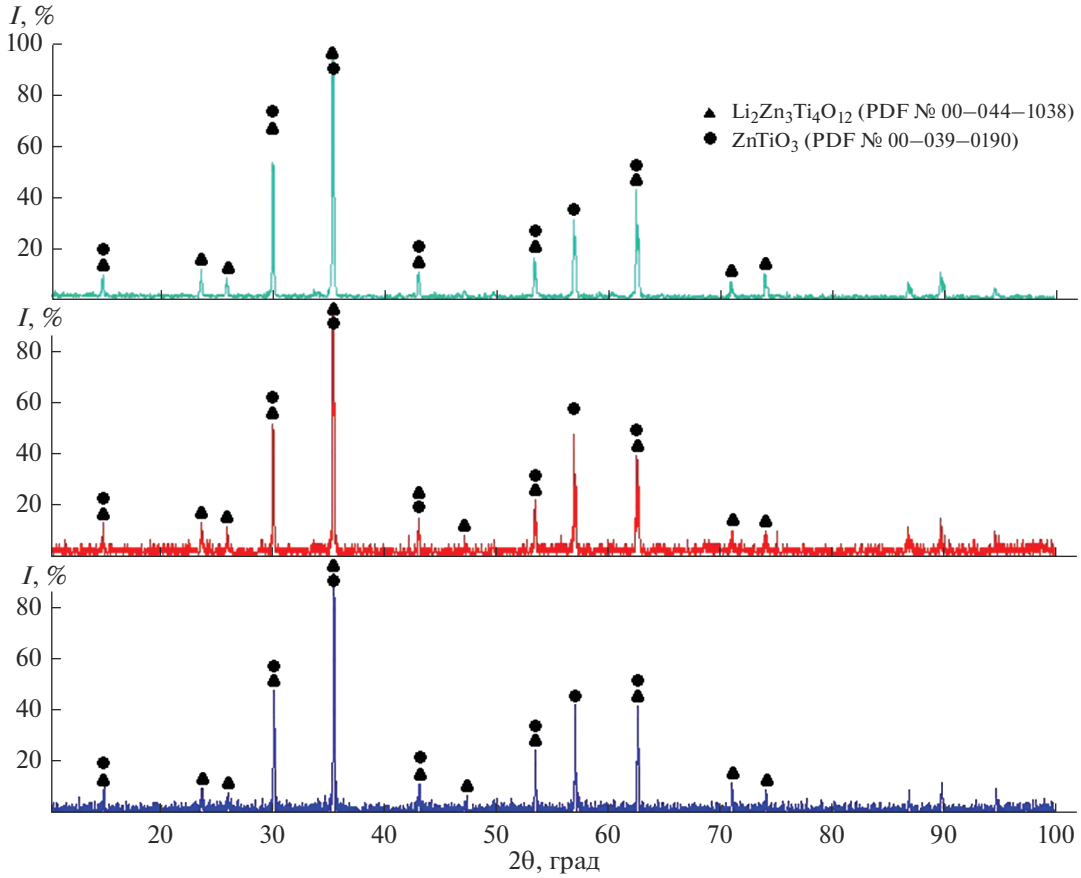

Рис. 4. Результаты РФА керамики системы $Li_2O–ZnO–TiO_2$ с 3.0 мас. % спекающей добавки, полученной при температурах обжига 850 (а), 900 (б), 950°C (в).

Второй этап исследования заключался в снижении температуры спекания керамики на основе $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ путем введения спекающей добавки эвтектического состава. В качестве спекающей добавки был выбран состав, отвечающий эвтектической точке системы $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$, так как в литературе имеется информация об ее успешном применении [7, 11–16].

Порошок эвтектической добавки подготавливали методом расплавления и закалки из смеси порошков Li_2CO_3, H_3BO_3 и SiO_2 квалификации “ч.” и выше. Порошки в определенном стехиометрическом соотношении смешивали и измельчали в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 8 ч. После сушки и грануляции порошки подвергали расплавлению при 1000°C с последующей закалкой в проточную воду, затем измельчали в планетарной мельнице шарами из диоксида циркония в среде ацетона в течение 4 ч. После измельчения фритту высушивали при температуре 85°C и дважды протирали через сито с размером ячеек 0.5 мм для дезагрегации порошка.

Далее 3.0 мас. % порошка модификатора в количестве смешивали в валковой мельнице с порошком $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$, полученным при оптимальных условиях, в течение 8 ч. После сушки, гомогенизации и грануляции в смесь порошков добавляли 5%-ный раствор поливинилового спирта в качестве связующего, а затем из смеси формовали образцы в виде балочек и дисков при давлении 100 МПа на гидравлическом прессе. После формования прессовки обжигали в силитовой печи при температурах 850, 900 и 950°C со скоростью нагрева 2°C/мин с двухчасовой выдержкой.

Результаты РФА полученной керамики показаны на рис. 4. Во всех случаях фазовый состав керамики представлен $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и $ZnTiO_3$. Дополнительных фаз не обнаружено.

По результатам СЭМ материала, полученного при температуре обжига 850°C (рис. 5а), микроструктура керамики представлена зернами различного размера, которые, вероятно, соответствуют фазам $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и $ZnTiO_3$. Более крупные кристаллы имеют неправильную форму и достигают размеров порядка 3.0–8.0 мкм. Вторая фаза представлена кристаллами меньшего размера – 0.7–2.0 мкм. Также наблюдается закрытая межкристаллическая пористость порядка 5.0%.

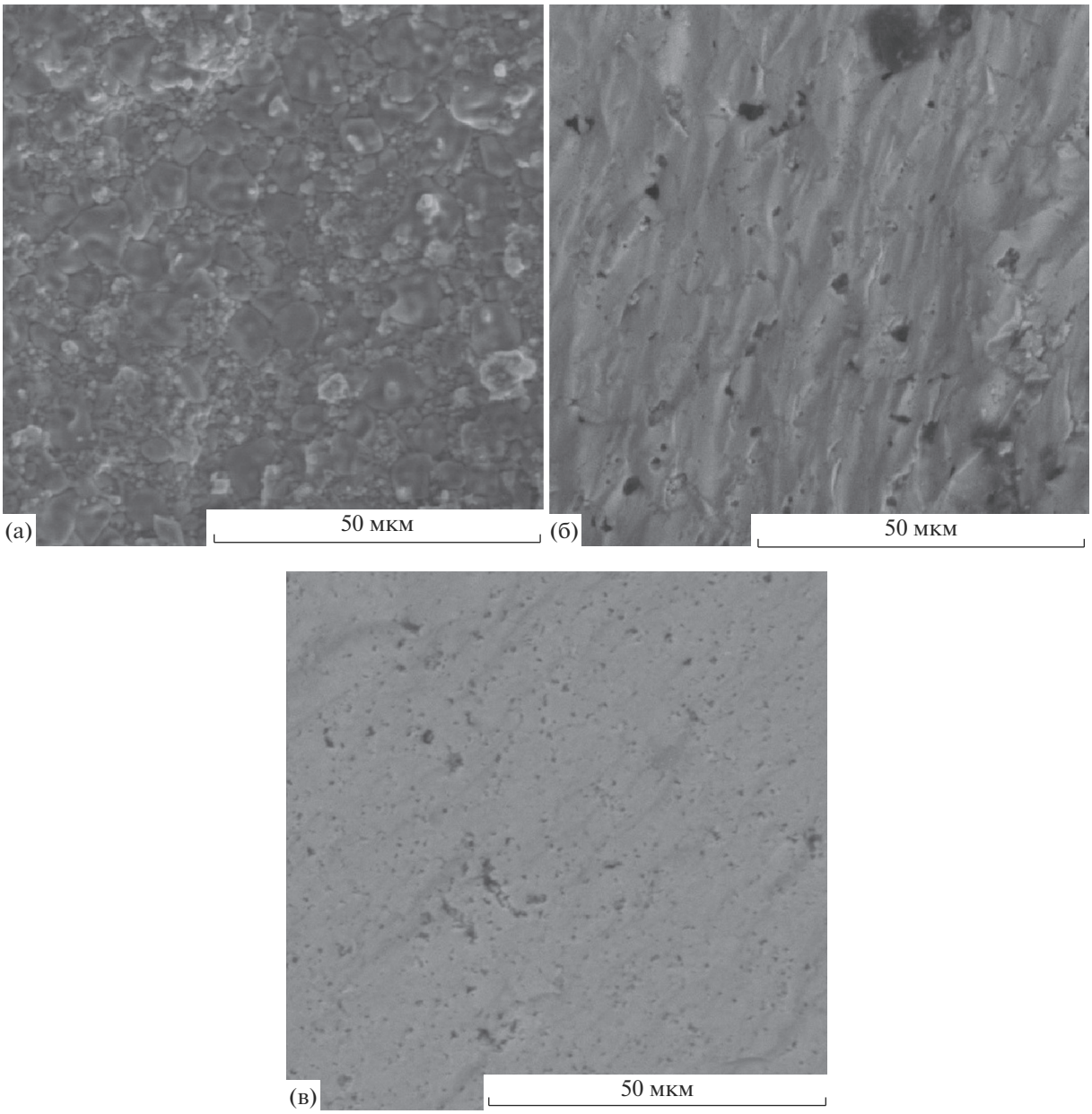

Рис. 5. Результаты СЭМ керамики, полученной при 850 (а), 900 (б), 950°С (в).

Имеются индивидуальные внутрикристаллические поры диаметром менее 1 мкм.

При температуре обжига 900°С (рис. 5б) керамика активно спекается, также протекает процесс рекристаллизации. При этом фазовый состав, согласно РФА (рис. 4а, 4б), не изменяется. Четких кристаллографических границ практически не наблюдается. Ориентировочно размер кристаллов составляет 8.0–15.0 мкм. Материал содержит закрытые поры (около 2.0%) диаметром менее 2 мкм. При температуре обжига 950°С (рис. 5в) наблюдаются припекшиеся друг к другу кристаллы без ярко выраженных кристаллографических границ. При этом закрытая пористость увеличивается до ~3.0%. Размер пор – менее 1 мкм.

Для полученной керамики методом гидростатического взвешивания определяли среднюю плотность $\rho_{ср}$ и открытую пористость $П_о$. С повышением температуры обжига наблюдается снижение открытой пористости с 1.0 до 0.3% (рис. 6). Однако максимальное значение средней плотности (рис. 7), равное 4.16 г/см^3, соответствует образцам, полученным при 900°С. Снижение плотности при дальнейшем повышении температуры обжига обусловлено увеличением доли внутрикристаллических пор. Тем не менее, ре-

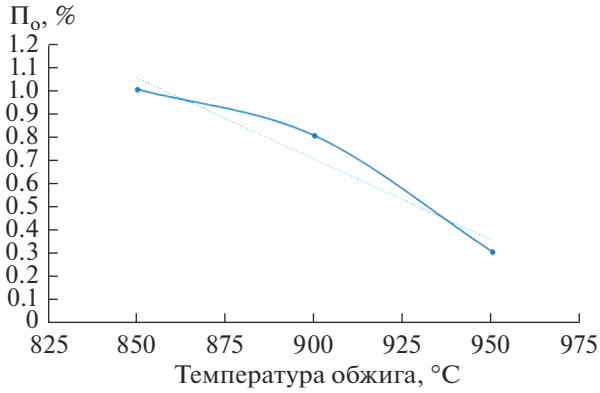

Рис. 6. Влияние температуры обжига на значения открытой пористости $П_о$.

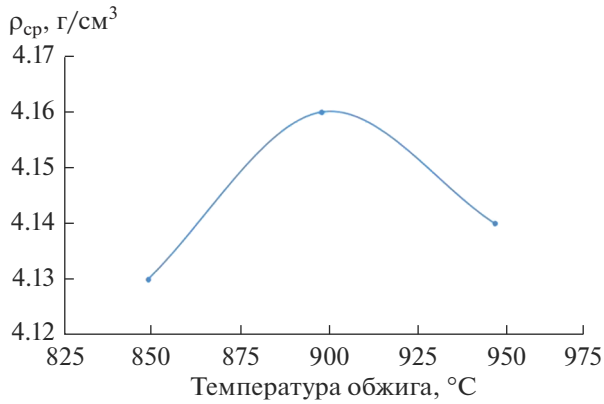

Рис. 7. Влияние температуры обжига на значения средней плотности $ρ_{ср}$.

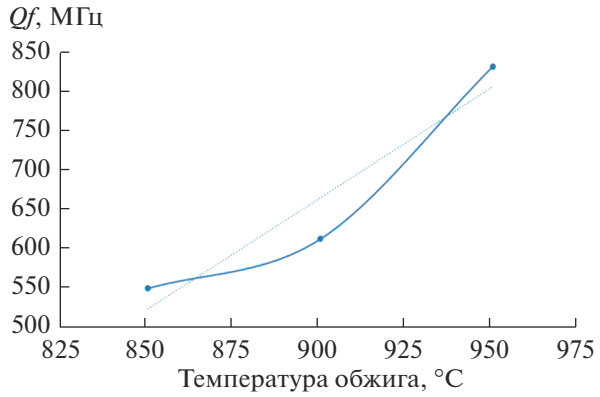

Рис. 8. Влияние температуры обжига на значения фактора диэлектрической добротности *Qf*.

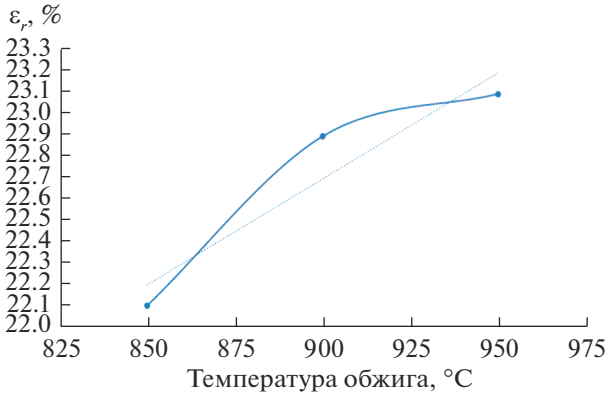

Рис. 9. Влияние температуры обжига на значения диэлектрической проницаемости $ε_r$.

зультаты свидетельствуют о получении плотноспекшегося материала.

Для полученных образцов системы Li_2O–ZnO–TiO_2 с 3.0 мас. % спекающей добавки при помощи измерителя иммитанса Е7-20 определяли диэлектрические свойства: фактор диэлектрической добротности *Qf* и диэлектрическую проницаемость $ε_r$. Измерение указанных свойств проводили при частоте 1 МГц. Результаты определения представлены на рис. 8 и 9 соответственно.

С увеличением температуры обжига наблюдается увеличение *Qf*, максимальное значение 832 МГц достигается при температуре обжига 950°С. Диэлектрическая проницаемость керамики с повышением температуры обжига возрастает и составляет 21.1 при 850°С, 22.9 при 900°С и 23.1 при 950°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые рассмотрен ход фазовых превращений при синтезе соединения $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$. Установлено, что соединение $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ формируется при взаимодействии $Li_2ZnTi_3O_8$ и $ZnTiO_3$, а оптимальными параметрами синтеза являются температура 900°С и выдержка 4 ч. Дальнейшее увеличение выдержки к повышению доли искомой фазы не приводит. Полученный при оптимальных условиях порошок характеризуется субмикронным размером, что положительно сказывается на дальнейшем спекании.

Использование спекающей добавки эвтектического состава системы Li_2O–B_2O_3–SiO_2 в количестве 3.0 мас. % положительно сказывается на спекании образцов, что обусловлено образованием жидкой фазы в ходе обжига во всем интервале исследуемых температур. Это позволяет проводить обжиг керамики при температуре ниже 961°С без значительного ухудшения диэлектрических свойств. Керамика, полученная при 950°С, достигает плотного состояния, а открытая пористость составляет 0.3%. При этом, в сравнении с аналогичными исследованиями [4, 6], материал демонстрирует высокий уровень диэлектрических свойств: $ε_r$ = 23.1 и *Qf* = 832 МГц, а низкая

температура обжига позволяет использовать его для разработки микроэлектронных компонентов по технологии LTCC.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90164.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H.* Low-Loss Dielectric Ceramic Materials and Their Properties // Int. Mater. Rev. 2015. № 60. № 7. P. 392–412.
2. *Sayyadi-Shahraki A. et al.* A New Temperature Stable Microwave Dielectric Ceramic with Low-Sintering Temperature in Li_2TiO_3–$Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ System // J. Alloys Compd. 2014. № 597. P. 161–166.
3. *Zhou H., Liu X., Chen X., Fang L., Wang Y.* $ZnLi_{2/3}Ti_{4/3}O_4$: A New Low Loss Spinel Microwave Dielectric Ceramic // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. N 2. P. 261–265.
4. *Sayyadi-Shahraki A., Taheri-Nassaj E.* Low Temperature Cofirable $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ Microwave Dielectric Ceramic with Li_2O–ZnO–B_2O_3 Glass Additive // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2014. № 25. P. 355–360.
5. *Liu X. et al.* Phase Structure and Microwave Dielectric Properties of $(1 - x)Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$–$xTiO_2$ Ceramics // J. Alloys Compd. 2012. N 515. P. 22–25.
6. *Ren H. et al.* Investigating on Sintering Mechanism and Adjustable Dielectric Properties of BLMT Glass/ $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ Composites for LTCC Applications // J. Alloys Compd. 2018. N 740. P. 1188–1196.
7. *Hou M., Chen G., Bao Y., Yang Y., Yuan C.* Low-Temperature Firing and Microwave Dielectric Properties of LBS Glass-Added $Li_2ZnTi_3O_8$ Ceramics with TiO_2. Springer Science + Business Media, 2012. 1723 p.
8. *Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А., Ануфриева Е.В., Вартанян М.А., Козлов И.А., Сафина М.Н., Лемешев Д.О., Горелик Е.И.* Оксидная керамика нового поколения и области ее применения // Стекло и керамика. 2008. № 10. С. 27–31.
9. *Макаров Н.А.* Использование добавок, образующих жидкую фазу при обжиге, в технологии корундовой керамики // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 31–34.
10. *Zhou H., Liu X., Chen X., Fang L.* Preparation, Phase Structure and Microwave Dielectric Properties of a New Low Cost $MgLi_{2/3}Ti_{4/3}O_4$ Cmpound // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 1. P. 22–25.
11. *Li E. et al.* Effects of Li_2O–B_2O_3–SiO_2 Glass on the Low-Temperature Sintering of $Zn_{0.15}Nb_{0.3}Ti_{0.55}O_2$ Ceramics // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 7. P. 8072–8080.
12. *Zhang P. et al.* Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $Li_3Mg_2NbO_6$ Ceramics Doped with Li_2O–B_2O_3–SiO_2 Glass // J. Alloys Compd. 2017. № 690. P. 688–691.
13. *Yang H. et al.* Synthesis of $Zn_{0.5}Ti_{0.5}NbO_4$ Microwave Dielectric Ceramics with Li_2O–B_2O_3–SiO_2 Glass for LTCC Application // Int. J. Appl. Glass Sci. 2018. V. 9. № 3. P. 392–402.
14. *Duan S. et al.* Influence of Li_2O–B_2O_3–SiO_2 Glass on the Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of BaO–0.15ZnO–$4TiO_2$ Ceramics // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 7943–7949.
15. *Shin H.-K., Shin H., Bae S.-T., Lee S. Hong K.S.* Effect of Oxygen Partial Pressure during Liquid-Phase Sintering on the Dielectric Properties of $0.9MgTiO_3$–$0.1CaTiO_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 1. P. 132–138.
16. *Li E., Niu N., Wang J., Yu S., Duan S., Yuan Y.* Effect of Li–B–Si Glass on the Low Temperature Sintering Behaviors and Microwave Dielectric Properties of the Li-Modified ss-Phase Li_2O–Nb_2O_5–TiO_2 Ceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. V. 26. № 5. P. 3330–3335.