

# 添加 $V_2O_5$ 对 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 烧结及微波介电性能的影响\*

卞建江 赵梅瑜 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本工作就添加  $V_2O_5$  对  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  烧结性及微波介电性能的影响进行了研究和讨论. 实验结果发现, 添加少量  $V_2O_5$  能明显改善 BMT 陶瓷的烧结性, 当  $V_2O_5$  的添加量为 0.1mol% 时, 烧结体密度可达理论密度的 98%. 同时较纯 BMT 陶瓷烧结温度降低 150°C 左右. 此时样品仍具有较高的微波介电性能:  $Q \cdot f = 62450\text{GHz}$ ,  $\epsilon_r = 25$ .

关 键 词 BMT,  $V_2O_5$ , 烧结性, 微波介电性能

分 类 号 TM 534

## 1 引言

随着微波通信的日益发展, 特别是卫星通信的不断扩大, 高  $Q$  微波介质材料的研究已日益受到重视<sup>[1]</sup>, 具有复合钙钛矿型结构、组成为  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  (BMT) 的陶瓷是目前在 X 波段  $Q$  值最高的一种材料. 但此种材料因烧结温度过高 (1650°C), 极易造成 Mg、Ba 等组份的挥发而使其介电性能恶化. 为了改善其烧结性, 许多学者对此进行了广泛的研究<sup>[2~6]</sup>, 如 Matsumoto 等采用快速烧结工艺 (330°C/min), 得到了烧结密度达理论密度 98% 的 BMT, Chen 等采用多次煅烧合成工艺, 来消除合成过程中产生的杂相以改善烧结性, Tochi 等则采用二步合成工艺来改善烧结性. 但这些技术的应用会不同程度地造成: (1) 制备工艺复杂化, (2) 化学组成偏离化学计量比, (3) 易混入有害杂质. 虽然液相法合成 BMT 粉末可克服以上缺点, 但目前液相法也因钽盐制备困难而难以实际应用. 添加少量烧结助剂来改善陶瓷的烧结性, 是陶瓷制备工艺中的一种常用方法, 如 Nomura 等通过添加少量 Mn, 得到了烧结密度达理论密度 98% 的 BMT 陶瓷<sup>[7]</sup>.  $V_2O_5$  作为一种常用的烧结助剂, 已被用于许多低温烧结陶瓷的制备<sup>[8]</sup>. 但对 BMT 来说, 致今还未见这方面的报道.

本工作拟在 BMT 中添加少量  $V_2O_5$ , 以研究其对烧结性和微波介电性能的影响.

## 2 实验

以  $BaCO_3$  (99.9%)、 $Ta_2O_5$  (99.9%)、 $MgO$  (99.5%) 为起始原料, 按  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  化学计量比配料. 球磨混料 24h 后, 以固相反应法合成 BMT 粉料 (1300°C/2h 二次), 用 XRD

\* 1997-06-20 收到初稿, 1997-08-07 收到修改稿

进行合成粉末的相分析, 再在合成的 BMT 粉料中分别添加 0.1、0.5、1mol% 的  $V_2O_5$ , 编号分别为 BMT-V1、BMT-V2、BMT-V3, 用传统的陶瓷工艺制备试样, 试样在氧气气氛中于 1450~1540°C 烧结保温 4h.

烧结试样体密度用阿基米德排水法测得. 用扫描电镜观测不同添加量样品的晶粒形貌. 为了观测样品 B 位离子的有序度, 分别对  $17^\circ < 2\theta < 18^\circ$ 、 $30^\circ < 2\theta < 31.5^\circ$  处 (100) 和 (110) 两衍射峰进行 XRD 扫描, 扫描速度为  $0.5^\circ/\text{min}$ . 并按  $S = \sqrt{\frac{(I_{100}/I_{110})_{\text{obs}}}{(I_{100}/I_{110})_{\text{order}}}}$  计算 B 位离子的有序度, 其中  $(I_{100}/I_{110})_{\text{obs}}$  为观测到的 (100) 超格子衍射峰强度与 (110) 最强峰的强度之比值, 完全有序化的比值为 8.3%<sup>[2]</sup>. 将烧结试样加工成直径 13mm、高为 6.51mm 的标准圆柱体, 并抛光其表面. 按 GB7265-87 标准规定的开式腔谐振法, 测量样品在 6GHz 频率下的相对介电常数的损耗, 采用的谐振模式为  $TE_{011}^{[9]}$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 对烧结性能的影响

图 1 展示了添加不同量  $V_2O_5$  的 BMT 样品体密度随烧结温度的变化曲线. 可以看出, BMT-V2、BMT-V3 样品, 其体密度在 1450~1540°C 范围内变化不大, 只是在 1500°C 以后, 随着烧结温度的进一步提高, 体密度略有下降. 而 BMT-V1 样品, 从 1450°C 开始, 随着烧结温度的提高, 其体密度迅速增加, 1500°C 以后变化趋缓, 但要比前两种样品的体密度大. 因此 BMT-V1 样品在 1500°C 就开始烧结, 其烧结温度要比纯 BMT 低 150°C 左右.

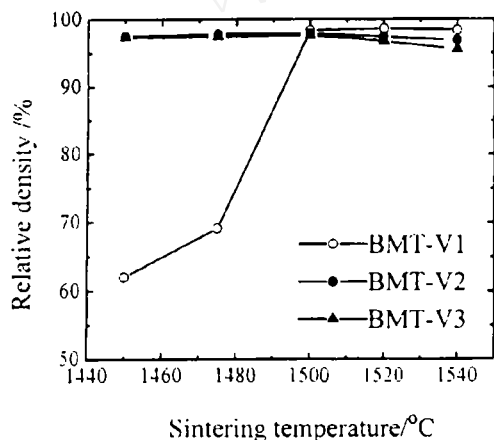


图 1 添加不同量  $V_2O_5$  的 BMT 样品体密度随烧结温度的变化曲线

Fig.1 Changes of bulk density with sintering temperature for BMT with different amount of  $V_2O_5$

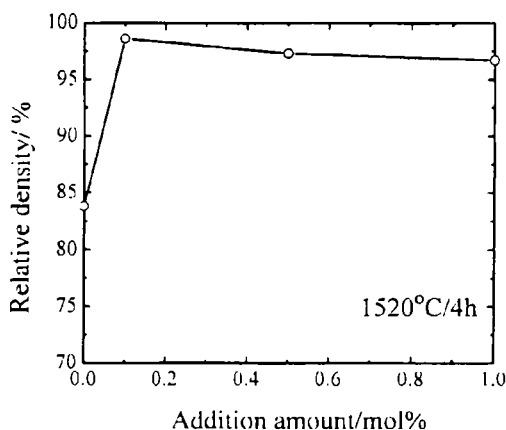


图 2 样品体密度随  $V_2O_5$  添加量的变化曲线

Fig.2 Changes of bulk density with the addition amount of  $V_2O_5$  for BMT sintered at 1520°C/4h

图 2 示出了 1520°C/4h 烧成条件下, 样品体密度随  $V_2O_5$  添加量的变化曲线, 可以看出, 在实验所添加的范围内, BMT-V1 样品的体密度最高, 达理论密度的 98%, 而此时纯 BMT 样品的体密度只有理论密度的 82.7%. 这表明添加少量  $V_2O_5$  能显著改善 BMT 粉料的烧结性能. 这是因为  $V_2O_5$  的熔点只有 670~685°C<sup>[10]</sup>. 在烧结过程中会以液相形式包裹在

BMT 颗粒表面, 随着温度提高,  $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  开始溶入液相, 和  $\text{V}_2\text{O}_5$  形成各种低共熔化合物<sup>[11]</sup>, 使晶界成为阳离子的高扩散通道, 从而大大提高了致密化速度. 随着添加量的增加, 包裹在 BMT 颗粒表面的液相层厚度也随之增加, 其作用也就更大. 图 3 示出了添加不同量  $\text{V}_2\text{O}_5$  的试样, 经  $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$  烧结后抛光表面的 SEM 照片, 可以看出, 随着  $\text{V}_2\text{O}_5$  添加量的增加, 晶粒尺寸有所增加.

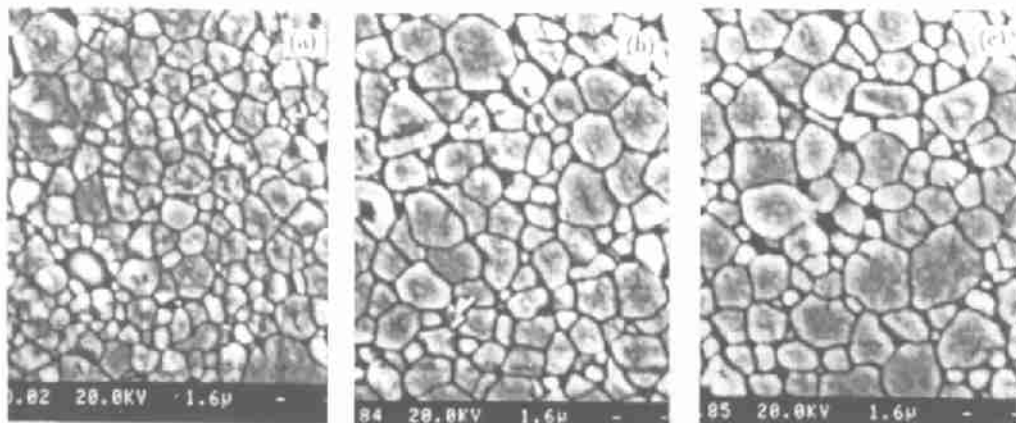


图 3 不同  $\text{V}_2\text{O}_5$  添加量样品经  $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$  烧结后的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs for BMT with different amount of  $\text{V}_2\text{O}_5$  sintered at  $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$

(a) BMT-V1; (b) BMT-V2; (c) BMT-V3

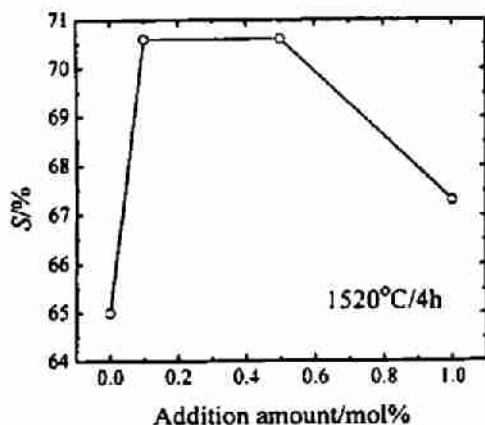


图 4  $B$  位离子有序度随  $\text{V}_2\text{O}_5$  添加量的变化曲线

Fig.4 Changes of  $B$ -site ions ordering parameter  $S$  with the addition amount of  $\text{V}_2\text{O}_5$  for the samples sintered at  $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$

有序度.  $\text{V}^{5+}$  半径为  $0.54\text{\AA}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  的离子半径为  $0.64\text{\AA}$ . 虽然两离子的半径差为  $15.63\%$ , 不能形成无限固溶体. 但有限的溶入还是有可能的, 特别是当  $\text{V}_2\text{O}_5$  增加到一定量时, 少量  $\text{V}^{5+}$

### 3.2 对 $B$ 位离子有序度的影响

图 4 为  $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$  烧结样品的  $B$  位离子有序度  $S$  随  $\text{V}_2\text{O}_5$  添加量的变化曲线, 它示出当添加  $0.1\text{mol}\text{V}_2\text{O}_5$  时, 有序度从未添加时的  $65\%$  增加到  $70.6\%$ , 随着添加量的增加,  $B$  位离子有序度并未随之增加, 相反当添加量为  $1\text{mol}\%$  时, 反而有所下降. 这说明  $B$  位离子的有序度不仅同烧结温度和保温时间有关<sup>[2]</sup>, 而且还同样品的烧结致密化过程有关. 当纯 BMT 样品的相对密度为  $82.7\%$  时, 而 BMT-V1 却已达  $98\%$  (图 2). 这表明样品在致密化的同时, 促进  $B$  位离子有序度的提高. 实际上  $B$  位两种不同离子的有序化过程, 是两种离子的互扩散过程, 它受该两离子间静电作用所制约<sup>[12]</sup>. 当某种杂质离子进入  $B$  位时,  $B$  位原有离子间的静电势被改变, 从而影响了它们的

从晶界进入到晶格中氧八面体中心位置, 使有序度下降. 这同  $Zr^{4+}$  时入  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  的  $B$  位, 使  $B$  位离子有序度降低的实验结果相一致<sup>[13]</sup>.

### 3.3 对微波介电性能的影响

图 5 示出了  $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$  烧结样品  $Q \cdot f$  值随  $V_2O_5$  不同添加量的变化曲线. 从图中可以看到, 纯 BMT 样品的  $Q \cdot f$  只有  $7000\text{GHz}$ , 而此时体密度只有理论密度的  $82.7\%$ (图 2), 有序度为  $65\%$ (图 4). 当  $V_2O_5$  的添加量为  $0.1\text{mol}\%$  时,  $Q \cdot f$  达到最大值  $62450\text{GHz}$ . 此时样品体密度增加到  $98\%$ (图 2),  $B$  位离子有序度增加到  $70.6\%$ (图 4), 此后随着添加量的进一步增加,  $Q \cdot f$  下降. 这表明  $Q \cdot f$  的变化同样品的体密度的  $B$  位离子有序度的变化有关, 密度的增加和有序度的提高使  $Q \cdot f$  增大. 当  $V_2O_5$  添加量进一步增加, 晶界处的玻璃相层厚度增加, 损耗增加,  $Q \cdot f$  下降. 与此同时, 部分  $V^{5+}$  进入晶格氧八面体中心位置, 使  $B$  位离子有序度降低(图 4), 加上  $V^{5+}$  半径较  $Ta^{5+}$  小, 在外场作用下,  $V^{5+}$  在氧八面体中易于移动, 致使含  $B$  位离子振动模式在内的振子强度降低, 即增加了谐振子的阻尼系数, 使  $Q \cdot f$  显著下降.

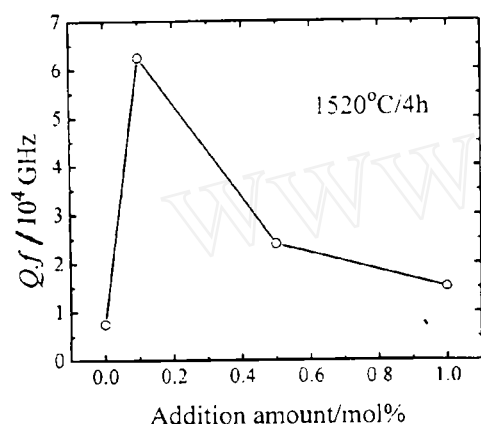


图 5  $Q \cdot f$  值随  $V_2O_5$  添加量的变化曲线

Fig.5 Changes of  $Q \cdot f$  value with the addition amount of  $V_2O_5$  for the samples sintered at  $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$

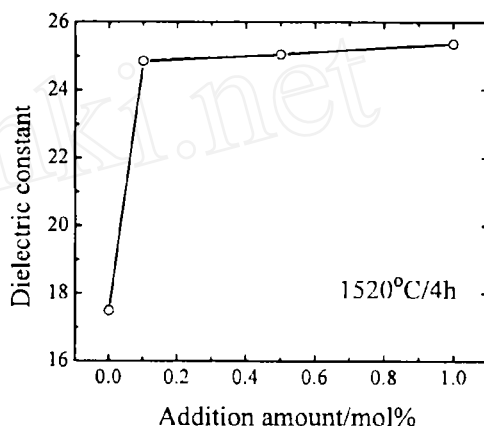


图 6 相对介电常数随  $V_2O_5$  添加量的变化曲线

Fig.6 Changes of dielectric constant with the addition amount of  $V_2O_5$  for the samples sintered at  $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$

$1520^\circ\text{C}/4\text{h}$  烧结样品的相对介电常数随  $V_2O_5$  添加量的变化曲线示于图 6. 从图中可以看出, 添加  $V_2O_5$  的样品的相对介电常数要比纯 BMT 为高, 且随着添加量的增多而略有增加. 但同致密的纯 BMT 样品的介电常数 ( $\epsilon_r=25$ ) 相差不多. 说明  $V_2O_5$  在实验所添加的范围内, 对相对介电常数影响不大, 而体密度的提高使介电常数提高.

## 4 结论

添加少量  $V_2O_5$  可显著改善 BMT 的烧结性, 当添加量为  $0.1\text{mol}\%$  时, 在  $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$  条件下烧结, 可得到  $\rho_r=98\%$  的烧结样品, 其  $Q \cdot f=62450\text{GHz}$ ,  $\epsilon_r=25$ .

## 参 考 文 献

- 1 Hiromu O. セラミックス, 1995, **30** (4): 294-297
- 2 Matsumoto K, Hiuga T, Takada K, et al. *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, 6th, 1986. 118-121
- 3 Chen X M, Suzuki Y. *J. Mater. Electronics*, 1994, **5**: 244-247
- 4 Tochi Kunio. *Journal of the Ceramic society of Japan*, 1982, **100** (12): 1464-1466
- 5 Kakegawa Kazuyuki. *The Chemical Society of Japan*, 1988, **1**: 25-31
- 6 Renoult Oliver. *J. am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (12): 3337-3340
- 7 Nomura Shoichiro. *Ferroelectrics*, 1993, **49**: 61-70
- 8 Zhao Meiyu, et al. *Annual Report Motorola CTRL*, 1995
- 9 许得民, 李兆年. GB7265, 1-7265, 2-87
- 10 Samsonov G V. *The Oxide Hand Book*, Moscow: Published by Metallurgiya Press 1978. 51, 142
- 11 Levin E M, Macurdie H R. In: *Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement*, Edited and Published by The American Ceramic Society, INC., 1969. 80
- 12 Gallasso Francis, Pyle Jane. *Inorganic Chemistry*, 1963, **2** (3): 482-485
- 13 Tochi K, Nakamura S, Ohgaku T. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, **8**: 1144-1146

## Influence of $V_2O_5$ on the Sinterability and Microwave Dielectric Properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$

BIAN Jian-Jiang   ZHAO Mei-Yu   YIN Zhi-Wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences   Shanghai 200050   China)

### Abstract

The influence of the addition of  $V_2O_5$  on the sinterability and microwave dielectric properties of BMT ceramic was investigated. It was found that the sinterability of BMT could be improved greatly by the addition of small amount of  $V_2O_5$ . A dense BMT ceramic with 98% relative density could be obtained with the addition of 0.1mol%  $V_2O_5$ . The dielectric constant and unloaded  $Q \cdot f$  value are 25 and 62450 GHz respectively.

**Key words** BMT, addition,  $V_2O_5$ , sinterability, microwave dielectric properties