

文章编号: 1000-324X(2007)06-1197-04

BaO-CeO₂-TiO₂ 微波介质陶瓷的烧结特性及物相组成

周东祥, 余晓华, 王 鹤, 赵 俊
(华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘 要: 采用 TG-DTA、SEM、EDAX、XRD 等测试手段研究了 BaO-CeO₂-TiO₂ 微波介质陶瓷的烧结特性及物相组成。BaO-CeO₂-TiO₂ 的预烧温度和烧结温度分别为 900~1100°C 和 1250~1300°C。结果表明: Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄($x=0.8$) 在 1300°C 下烧结后形成了由 A、B 两相共存的体系, 其中 A、B 两相的元素摩尔比分别为 Ce:O=1.0:1.3, Ba:Ti:Ce:O=1.00:6.70:0.35:9.46。此时体系的介电常数为 28.72, 品质因数为最高值 4862.13GHz。

关 键 词: 微波介质陶瓷; BaO-CeO₂-TiO₂; 物相组成

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Sintering Characters and Phase Composition of BaO-CeO₂-TiO₂ Microwave Dielectric Ceramics

ZHOU Dong-Xiang, YU Xiao-Hua, WANG He, ZHAO Jun

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The sintering characters and phase composition of BaO-CeO₂-TiO₂ were examined with TG-DTA, SEM, EDAX and XRD. The pretreating temperature and sintering temperature were 900–1100°C and 1250–1300°C, respectively. The results indicate that the samples Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄($x=0.8$) sintered at 1300°C consist of A and B phases, whose elements molar ratio are Ce:O=1.0:1.3 and Ba:Ti:Ce:O=1.00:6.70:0.35:9.46 respectively. And the above sintered samples with permittivity of 28.72 have the highest quality factor of 4862.13GHz.

Key words: microwave dielectric ceramics; BaO-CeO₂-TiO₂; phase composition

1 引言

BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 是广泛应用于 1~4GHz 无线移动通信的微波介质陶瓷体系之一, 具有高介电常数、高品质因数和近零的谐振频率温度系数。目前, 该体系的研究主要集中在 Ln=La、Nd、Sm 等体系, Ln=Ce 的体系研究较少。BaO-CeO₂-TiO₂ 体系相对于其他 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 体系而言一个很大的优点就在于其烧结温度较低, 低于 1300°C 即可烧结成瓷。但是也存在着一些缺点: (1)BaO-CeO₂-TiO₂ 体系的介电常数仅约 30, 相对其他镧系稀土元素体系 >80 的介电常数明显偏低; (2) 体系的

物相组成比较复杂。早在 1973 年 Guha 等^[1] 研究 1200°C 相图时就曾指出 BaO-CeO₂-TiO₂ 中可以形成 82 种化合物; Rawn^[2] 首次以 BaTiO₃、Ce₂O₃、TiO₂ 为原料在氩气气氛中制备了 Ba₁₆Ce₃₂Ti₆₄O₁₉₂ 晶体, Sreemoolanadhan 等通过传统固相烧结工艺研究 BaO-CeO₂-TiO₂ 未能发现与其他镧系稀土元素体系相同的固溶体^[3]; (3)Ce 的价态不稳定。Mudrodubova 等^[4], Hoffman 等^[5] 发现当以 Ce₂O₃ 作为原料时 Ce₂O₃ 不稳定, 会转变为 CeO₂。Sreemoolanadhan 等在研究 BaO-2CeO₂-_nTiO₂($n=3, 4, 5$) 的时候, 通过 XPS 发现采用 CeO₂ 为原料时 Ce 同样以三价和四价两种价态共存。两种价态共存也是导

收稿日期: 2006-10-23, 收到修改稿日期: 2007-01-12

基金项目: 国家 863 计划 (2001AA-ZB3201); 教育部科学技术研究重大项目 (重大 0206)

作者简介: 周东祥 (1943-), 男, 教授。E-mail: dxzhou@mail.hust.edu.cn

致 BaO-CeO₂-TiO₂ 体系的物相组成和介电性能有别于其他 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 体系的原因之一. 针对 BaO-CeO₂-TiO₂ 与其他镧系稀土元素体系的上述差异, 本工作主要对 BaO-CeO₂-TiO₂ 的烧结特性和物相组成进行研究.

2 实验

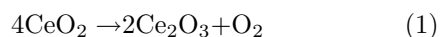
采用高纯的 BaCO₃(>99.7%), TiO₂(>99.999%), CeO₂(99.99%) 为原料, 通过机械混合的方法制备粉体. 原料的配比以 Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 中 Ba:Ce:Ti 的元素摩尔比为准, 其中 x 以 0.1 的间隔在 $0 < x < 1.0$ 的范围内变化. 称量好的粉末被置于高效行星球磨机中以去离子水为介质进行湿磨混合, 混合得到的浆料烘干后过 60 目筛, 在 900~1100°C 预烧, 预烧后的粉末再次球磨烘干, 添加 10wt% 的 PVA 粘结剂造粒并过 40 目筛, 在 100MPa 的压力下压制成 $\phi 16\text{mm} \times 7\text{mm}$ 的圆柱形试样, 并在空气气氛中于 1200~1300°C 烧结, 保温 2h.

混合均匀的原料粉末在空气气氛中, 以 10°C/min 的升温速率进行 TG-DTA 测试; 烧结体的密度采用排水法测定; 表面形貌采用 SEM 进行观察; 微区元素组成通过 EDAX 进行测定; 物相通过 XRD 测定. 材料的微波介电性能采用 Hakki-Coleman 方法通过网络分析仪测得.

3 结果和讨论

3.1 BaO-CeO₂-TiO₂ 的烧结特性

为了了解 BaO-CeO₂-TiO₂ 混合粉末的热力学特性, 确定预烧温度和烧结温度, 对混合粉末进行了 TG-DTA 测试, 结果见图 1. 从图中可以看出: 室温至 1000°C 期间, 体系一直处于放热阶段, 表明了化学反应的多样性和复杂性; 温度介于 1000~1200°C 之间时, 基本无吸热放热反应; 当温度继续升高时, 又出现了很强的放热峰, 此时应该是体系中出现了强的放热反应. 观察体系的重量变化发现: 824~941°C 之间出现明显的质量减少, 这主要是由于反应 (1) 的存在, 一部分 CeO₂ 失氧生成 Ce₂O₃, 导致氧气的生成及挥发, 从而引起质量的减少, 941.9°C 之后, 整个体系的质量基本不变, 表明没有发生其他的失重化学反应, 基本达到了质量平衡状态, 因此, 粉末的预烧温度约为 1000°C; 烧结温度约为 1250°C.



结合 TG-DTA 的测试结果, 烧结实验在三个不

同温度点 1200、1250 和 1300°C 进行, 烧结体的密度曲线见图 2 所示. 当烧结温度升高时, 密度呈增大趋势. 烧结温度为 1200°C 时的密度与 1250 和 1300°C 时的差距较大, 而 1250 和 1300°C 时的密度相对较为接近. 当烧结温度为 1300°C 时烧结体密度最大, 变化趋势较为平稳, 因此 BaO-CeO₂-TiO₂ 混合粉末的烧结温度约为 1250~1300°C.

不同烧结温度下, $x=0.8$ 的材料表面 SEM 照片如图 3 所示. 当烧结温度为 1200°C 时, 体系中可以观察到多棱柱形小晶粒和板条状晶体, 晶粒尺寸均匀性差; 当温度继续升高至 1250°C 时, 多棱柱形小晶粒长大不明显, 板条状晶体出现明显长大; 当温度继续上升至 1300°C 时, 图 3(d) 中可以观察到体系中只有多棱柱形晶体和板条状晶体两相共存, 晶界清晰, 此时多棱柱形晶粒结晶完全, 晶粒尺寸均匀性好, 约 5~10 μm , 而板条状晶体周围则出现少量液相熔融特征, 晶粒边缘出现圆弧形边界, 见图 3(c). 此外, 对比 3(b) 和 3(c) 发现 1250~1300°C 这一温度区间内, 多棱柱形晶粒结

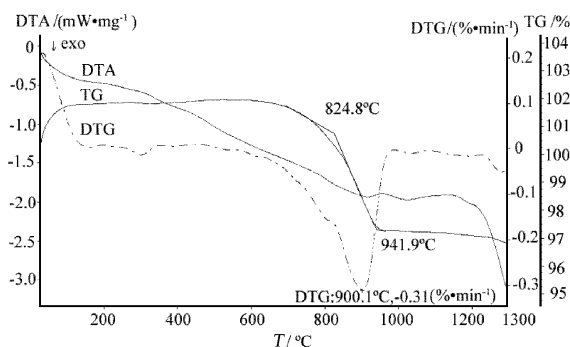


图 1 Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=0.8$) 粉末的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ ($x=0.8$) powder

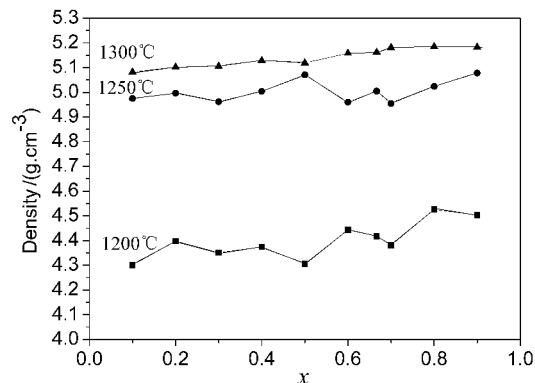


图 2 Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 不同烧结温度下的密度曲线

Fig. 2 Densities of Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ sintered at different temperatures

晶完整, 并最终与板条状晶体形成如图 3(d) 所示的两相, 因此 TG-DTA 中出现的 1200°C 后明显的放热峰可能与多棱柱形晶体的形成有关。

3.2 BaO-CeO₂-TiO₂ 的物相组成

BaO-CeO₂-TiO₂ 体系的物相比较复杂, 图 3(a) 表明烧结体中物相并不单一。当烧结温度升高至 1300°C 时, 体系中主要包含两相, 见图 3(d)。为了确定这两相各自的化学组成, 实验中对两相进行了能谱分析, 结果如图 4 所示。根据其中各种元素相对含量可以发现: 多棱柱形物相 A 中 Ba 和 Ti 的原子百分含量 <1%, 可以忽略, 主要含有 Ce 和 O, 其比例为 1: 1.3; 板条状 B 相中元素摩尔比为 Ba: Ti:Ce:O=1.00:6.70:0.35:9.46。当 $x=0.8$, 按 Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 配料时, 原始元素摩尔比为 Ba:Ti:Ce:O=1.00:5.00:2.66:15.00。当 A、B 两相以摩尔比 2.3:1.0 的比例混合时, 整个体系的元素摩尔比 Ba:Ti:Ce:O=1.00:6.70:2.65:12.45, 与原始的配料比例非常接近。元素摩尔比存在的少量偏差主要来源于测试精度的误差, 体系中存在的少量熔融液相以及 A、B 两相晶界处元素配比的非化学计量。此外, 结合 Ce-O 二元相图 (FIG5000) 可知, 在高于 1250°C 时, Ce 与 O 在一定的原子比例范围内可形成液相 Ce 和 Ce₂O_{3-x} 或 Ce₂O_{3±x} 固溶体, 因此在 TG-DTA 中出现的 1200°C 后明显的放热峰可以被认为是与多棱柱形物相 A 的形成存在一定的相关性。

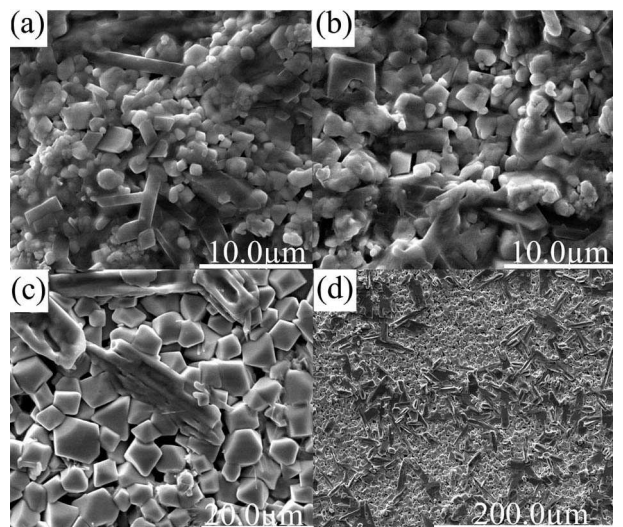
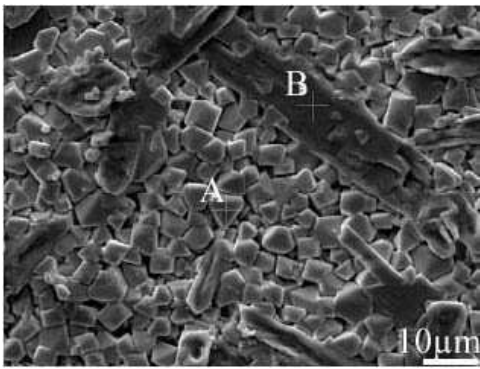


图 3 经不同温度烧结 Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄($x=0.8$) 的表面形貌
Fig. 3 SEM surface micrographs of Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄($x=0.8$) sintered at different temperatures
(a) 1200°C; (b) 1250°C; (c),(d) 1300°C

不同 x 取值的烧结体通过 XRD 进行了物相分析, 测试结果如图 5 所示。从图中可以发现随着 x 的增大, 体系中的物相数量逐渐减少, 即当 $x=0.1$ 时, 体系中含有较多的杂峰, $x=0.5$ 时, 杂峰开始减少, 当 $x=0.8, 0.9$ 时, 体系的 XRD 谱线基本相同, 相组成趋于稳定。通过标准谱检索对照发现, $x=0.8$ 的 XRD 谱线完全不同于其他镧系稀土元素形成的 Ba_{6-3x}Ln_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 固溶体的 XRD 谱线, 也没有检测到 Ba₁₆Ce₃₂Ti₆₄O₁₉₂(JCPDS88-0871) 的存在。在现有 JCPDS 卡片中没有找到含有 Ce-O 和 Ba-Ti-Ce-O 的物相与实验结果吻合。有研究者曾指



Element	A		B	
	wt%	at%	wt%	at%
BaL	00.90	00.36	18.95	04.68
TiK	00.34	00.39	44.43	31.43
CeL	75.42	28.38	04.78	01.66
OK	11.23	38.32	20.91	44.29

图 4 Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄($x=0.8$)1300°C 烧结保温 2h 的 EDAX 测试结果

Fig. 4 EDAX results of Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄($x=0.8$) samples sintered at 1300°C for 2h

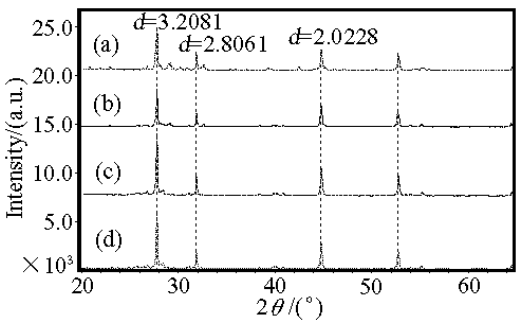


图 5 不同 x 值的 Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 在 1300°C 烧结保温 2h 烧结体的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of Ba_{6-3x}Ce_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ with different x values sintered at 1300°C for 2h
(a) $x=0.1$; (b) $x=0.5$; (c) $x=0.8$; (d) $x=0.9$

表 1 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ce}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 体系的微波介电性能
Table 1 Microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ce}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	2/3	0.7	0.8	0.9
ϵ_r	30.51	30.12	28.96	29.51	29.40	28.58	28.42	28.24	28.72	29.65
$Q \times f/\text{GHz}$	1641.77	1890.45	2186.92	2110.84	2736.28	3954.09	3678.43	4257.76	4862.13	4554.34

出 $\text{BaO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 中不存在三元化合物, 而另外有研究者^[6]认为在 $\text{BaO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 体系中可能存在 Ce 对 Ti 的取代, 由于 B 相中 Ce 含量仅为 1.66at%, 我们认为 B 相中存在 Ce 对 Ti 的取代, 而非形成了三元相.

3.3 $\text{BaO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 的微波介电性能

$\text{BaO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 的原料配比是按照 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ce}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 中元素的摩尔比进行的, 当 x 的取值变化时, 材料的微波介电性能也会随之变化, 结果见表 1. 总体的趋势是介电常数在 $0.1 < x < 0.8$ 逐渐减小, $x > 0.8$ 又逐渐增大; 品质因数则出现相反的变化趋势, 在 $0.1 < x < 0.8$ 逐渐增大, $x > 0.8$ 则逐渐减小. 当 $x=0.8$ 而不是像其他镧系稀土元素体系那样当 $x=2/3$ 时获得最大的品质因数. 由于在 $\text{BaO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 体系中, Ce 的价态是三价与四价共存, 四价的 Ce 可能会取代 Ti, 因而品质因数的最大值并不像其他镧系元素体系一样出现在 $x=2/3$ 处. 前述的 XRD 分析结果也表明当 $x=0.1$ 时烧结体中含有较多的物相, 随着 x 增大至 0.8, 物相的数目逐渐减少并固定, 最终形成如图 4 所示的两相, 因此材料的介电常数出现先减后增的趋势. 目前对于 $\text{BaO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 的研究相对较少, 从实验结果看, 物相数量的减少有助于微波介电性能的提高.

4 结论

$\text{BaO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 粉末的预处理温度约为 $900\sim 1100^\circ\text{C}$; 烧结温度介于 1250°C 至 1300°C 之间. 原料粉末按照 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ce}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 进行配比, 当 $x=0.8$ 时, 1300°C 下烧结保温 2h 得到的烧结体中含有原子摩尔比分别为 Ce:O=1.0:1.3 的 A 相和 Ba:Ti:Ce:O=1.00:6.7:0.35:9.46 的 B 相. A 相与 B 相的摩尔比约为 2.3:1.0 时体系中的元素含量与原料配比中接近.

随着原料配比中 x 的增加, 烧结体中的杂相减少, 当 $x > 0.5$ 时, 体系的物相基本固定, 具有相同的 X 射线衍射峰. $\text{BaO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 材料的介电常数约为 30, 当 $x=0.8$ 时, 品质因数达到最大, 为 4862.13GHz.

参考文献

- [1] Guha J P, Kolar D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1973, **56** (1): 5-8.
- [2] Rawn C J, Makovec D, Golc L, *et al. Mater. Res. Bull.*, 1997, **32** (12): 1657-1672.
- [3] Sreemoolanadhan H, Sebastian M T, Ratheesh R, *et al. J. Solid State Chem.*, 2004, **177**: 3995-4000.
- [4] Mudrodubova L P, Lisker K E, Totenberg B A, *et al. Ser. Radiotet. Radiokomp.*, 1982, **1**: 3-8.
- [5] Hoffmann C, Waser R. *Ferroelectrics*, 1997, **201**: 127-135.
- [6] Hennings D F K, Schreinemacher B, Schreinemacher H. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1994, **13** (1): 81-88.