

Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3(1+x)})O₃ 陶瓷烧结性、微观结构及微波介电性能*

卞建江 赵梅瑜 姚 尧 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文就 BMT 陶瓷 *B* 位 Ta 非化学计量比对其烧结性、微观结构及微波介电性能的影响进行了研究. 发现: (1) *B* 位 Ta 过量可促进 BMT 的烧结, 而 Ta 缺量则阻碍其烧结. (2) *B* 位离子有序度不仅同缺陷的数量有关, 而且还同其缺陷类型有关. *B* 位 Ta 缺陷的存在阻碍其有序度的提高. (3) BMT 样品的 *Q*·*f* 值随 Ta 过量的增加而降低, 相对介电常数则随之增加.

关 键 词 *B* 位非化学计量比, 烧结, 微观结构, 微波介电性

分 类 号 TN 015

1 引言

随着微波通讯的日益发展, 特别是卫星通信领域的不断扩大, 高 *Q* 微波介质材料的研究日益受到重视^[1]. Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3(1+x)})O₃(BMT) 陶瓷因其在 *x*、*k* 波段具有优异的微波介电性能而得到了广泛的研究^[2~6]. 但此种材料的烧结性和微波介电性能强烈依赖于其相组成和组成的化学计量比^[3,4]. Chang-Hsin Lu 研究了 *A* 位 Ba 非化学计量比对 BMT 烧结性及微观结构的影响, 发现 Ba 缺量可促进 BMT 的烧结, 而 Ba 过量时, 则明显阻碍其致密化过程(当 Ba 过量 0.5mol% 时, 烧结体密度下降到 4.2g/cm³)^[4].

本工作拟通过改变 *B* 位 Ta 离子的化学计量比, 研究其对 BMT 烧结性、微观结构及微波介电性能的影响.

2 实验

以 BaCO₃(99.9%)、Ta₂O₅(99.99%)、MgO(99.5%) 为超始原料, 按 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3(1+x)})O₃ (*x*=0.005、0.01、0、-0.005、-0.01) 分子式配料. 球磨混合 24h 后, 以固相反应法合成 BMT 粉料(1300°C/2h, 二次), 用 XRD 对合成粉料进行相分析. 用传统的陶瓷工艺制备试样, 试样在空气中于 1600°C 烧结并保温 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 Ta 含量样品的晶粒形貌, 为了观测 *B* 位离子的有序度, 分别对 10° < 2θ < 18°、30° < 2θ < 31.5° 处 (100) 和 220) 两衍射峰进行 XRD 扫描, 所用的仪器为 RAX-10 型旋转靶衍射仪 (Cu 靶 K_α), 扫描电压 40kV,

* 1997-10-27 收到初稿, 1997-12-02 收到修改稿

电流 60mA, 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) 超格子衍射峰强度同 (110) 最强峰的强度之比值, 完全有序化的比值为 8.3%^[2]. 将烧结试样加工成直径 7.81mm、高 7.81mm 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 10GHz 频率下的相对介电常数和损耗. 采用的谐振模式为 $\text{TE}_{012}^{[7]}$.

3 结果与讨论

3.1 对烧结性的影响

1600°C/4h 烧结样品体密度随 Ta 含量的变化曲线示于图 1. 可以看出, 当 Ta 缺量时 ($x=-0.005$ 、 -0.01), 样品体密度由化学计量比时的 $7.26/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 降低到 $4.88/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 而当 Ta 过量时 ($x=0.005$ 、 0.01), 样品的体密度则增加到 $7.63/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 这说明 B 位 Ta 过量可明显促进 BMT 的致密化. 相反, Ta 缺量则大大阻碍其致密化. 众所周知, 陶瓷的致密化过程通过离子的迁移和扩散实现. 而这种离子的迁移和扩散速度, 则依赖于离子晶体中的缺陷数量和种类. 由于 Ta_2O_5 的熔点高达 1870°C ^[8], 因此, 当 Ta 过量时, 不可能以游离 Ta_2O_5 的形式分布 BMT 颗粒表面而促进其烧结. 过量的 Ta 可能和其它离子形成某种第二相的化合物, 而此种化合物的形成会在基体中产生某种类型的缺陷, 特别是点缺陷. 例如过量的 Ta 和 Ba 形成某种 Ta-Ba 化合物, 那么会在基体相中产生 Ba 缺位, 即 A 位缺陷. 而 BMT 的烧结可能主要通过 Ba 离子的扩散和迁移来实现. 因此, 这种 A 位的 Ba 缺陷可大大加快离子的迁移和扩散, 从而促进其烧结. 当 Ta 缺量时, 虽在 B 位产生 Ta 缺陷, 但 B 位的缺陷则不能促进离子的扩散和迁移, 反而阻碍其致密化. 这同文献 [4,9,10] 的实验事实相一致.

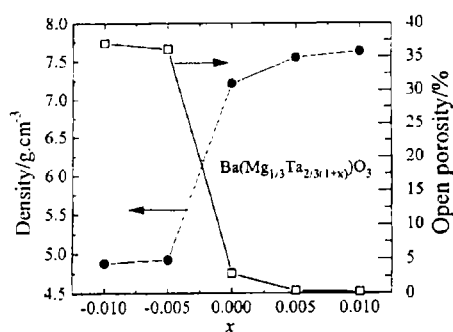


图 1 1600°C/4h 烧结样品的体密度随 Ta 含量的变化曲线

Fig. 1 Changes of bulk density with Ta content

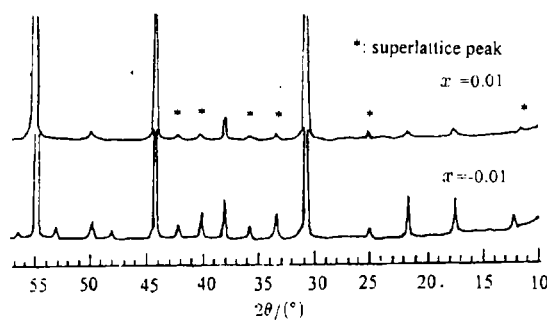


图 2 不同 Ta 含量烧结样品的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns for nonstoichiometric $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3(1+x)})\text{O}_3$ ($x=-0.01$, 0.01) sintered at $1600^\circ\text{C}/4\text{h}$

3.2 对微观结构的影响

烧结样品的相组成由 XRD 分析给出. 图 2 分别示出了过量 Ta ($x=0.01$) 和缺量 Ta ($x=-0.01$) 烧结样品的 XRD 图谱. 可以看出, 除了 Ta 过量样品的超格子衍射峰 (用 * 表示) 强度明显高于 Ta 缺量样品以外, 两种样品的相组成基本一致. 看不出有明显的第二相存在. 图

3 示出了烧结样品的 SEM 照片, 可以看出, Ta 过量样品的晶粒尺寸较大, 晶形较为完整, 而 Ta 缺量样品的晶粒较小, 且发育不完全. 值得注意的是, Ta 过量的样品, 除了圆形

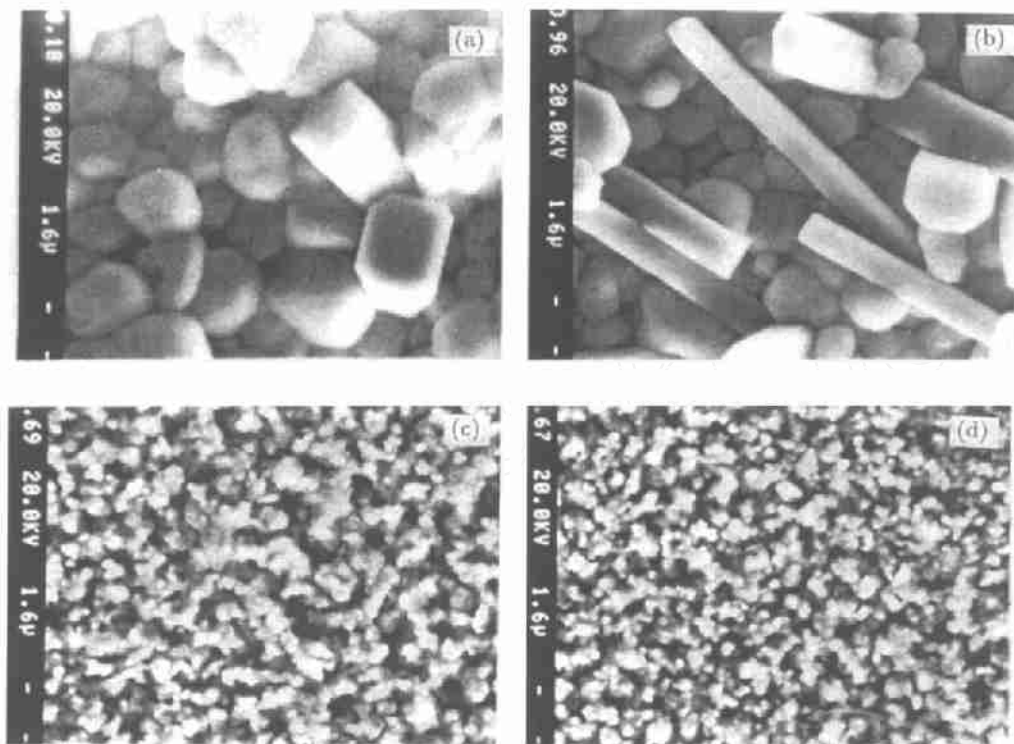


图 3 不同 Ta 含量烧结样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs for nonstoichiometric $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3(1+x)})\text{O}_3$ with $-0.01 \leq x \leq 0.01$ sintered at $1600^\circ\text{C}/4\text{h}$

(a) $x=0.005$, (b) $x=0.01$, (c) $x=-0.005$, (d) $x=-0.01$

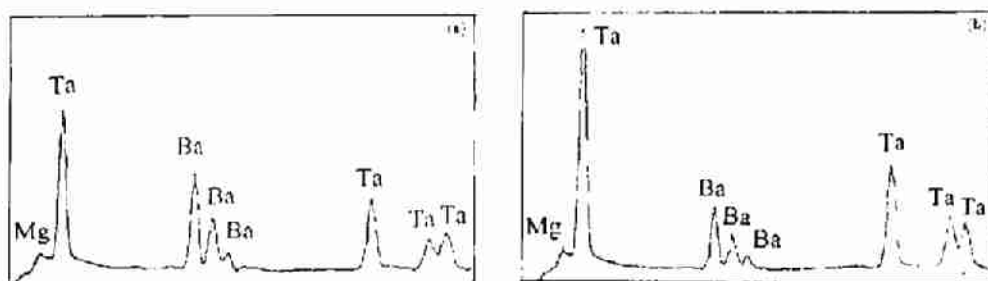


图 4 图 3 Ta 过量样品 SEM 照片中圆形 (a) 棒状 (b) 晶粒的 EDS 谱

Fig. 4 Energy dispersive spectra of (a) normal (b) abnormal grains in Fig.3

晶粒以外, 还出现棒状晶粒, 且棒状晶粒的数量随 Ta 过量的增加而增加. XRD 图谱上未反映出棒状晶粒的晶相, 原因正在研究中. 图 4 分别示出了圆形晶粒和棒状晶粒组成的 EDS 图谱, 可以看出, 棒状晶粒的组成相对于圆形晶粒来说更富 Ta. 这同 3.1 的设想一致.

烧结样品 B 位离子的有序度随 Ta 含量的变化曲线示于图 5. 可以看出, B 位离子有序度随 Ta 偏离化学计量比的增加而降低, 但 Ta 过量样品的 B 位离子有序度要明显高于 Ta 缺量样品. 说明 BMT 样品的 B 位离子有序度不仅同点缺陷的数量有关, 而且还同缺陷的类型有关. B 位 Ta 缺陷的存在阻碍其有序度的提高.

3.3 对微波介电性能的影响

化学计量比和 Ta 过量样品的微波介电性能列于表 1. Ta 缺量样品由于体密度太低, 而无法测出其微波介电性能. 由表 1 可知, 样品的 $Q \cdot f$ 值随 Ta 过量的增加而降低. Ta 过量样品, 一方面具有较高的体密度, 而且 B 位离子的有序度也较高, 但另一方面, 其中存在着第二相和 Ba 缺陷. 从本实验结果来看, 材料中晶相的单纯性的 Q 值的影响更大. 样品相对介电常数则随 Ta 过量的增加而增加. 这与其体密度的提高相一致.

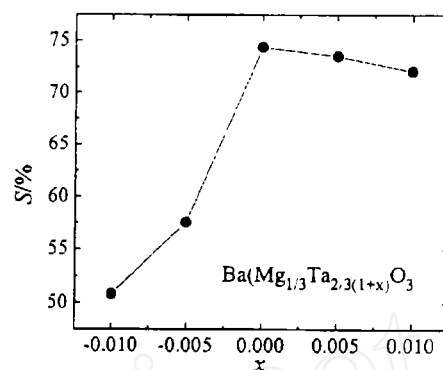


图 5 B 位离子有序度随 Ta 含量的变化曲线
Fig. 5 Variation of B -site cations ordering parameters S with Ta content

表 1 化学计量及 Ta 过量样品经 $1600^\circ\text{C}/4\text{h}$ 烧结后的微波介电性能

Table 1 Microwave dielectric properties of nonstoichiometric $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3(1+x)})\text{O}_3$ with $0 \leq x \leq 0.01$ sintered at $1600^\circ\text{C}/4\text{h}$

Microwave dielectric properties	x		
	0	0.005	0.01
ϵ_r	22.3	25.25	25.44
$Q \cdot f$	69625	42688	22347

4 结论

1. B 位 Ta 过量可促进 BMT 的致密化, 而 Ta 缺量则阻碍其烧结.
2. B 位离子有序度不仅同缺陷的数量有关, 而且还同其缺陷类型有关. B 位缺陷的存在阻碍其有序度的提高.
3. BMT 样品的 $Q \cdot f$ 值随 Ta 过量的增加而降低. 相对介电常数则随之增加.

参 考 文 献

- 1 Hiromu O. セラミックス, 1995, 30 (4): 294-297
- 2 Matsumoto K, Hiuga T, Ichima H. *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, 6th, 1986. 118-121
- 3 Cheng X M, Suzuki Y. *J. Mater. Electronics*, 1994, 5: 244-247
- 4 Lu Chung-hsin, Tsai Chen Cheng. *J. Mater. Res.*, 1996, 11 (5): 1219-1227
- 5 Tochi Kunio. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1982, 100 (12): 1464-1466

- 6 Kakegawa Kazuyuki. *The Chemical Society of Japan*, 1988, **1**: 25–31
- 7 许得民, 李兆年. GB7265, 1–7265, 2–87
- 8 Levin E M, Macurdie H F. *Phase Diagrams for Ceramists. 1969 supplement, edited and published by The Americal Ceramic Society, INC.*, 1969. 2
- 9 Youn Hyuk Joon, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35** (7): 3947–3953
- 10 ENDO Kazuaki. ヒラミックス, 1990, **98** (8): 934–937

Sinterability, Microstructure and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3(1+x)})\text{O}_3$

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

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

Abstract

Sintering behavior, microstructure and microwave dielectric properties of the nonstoichiometric $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3(1+x)})\text{O}_3$ with $-0.01 \leq x \leq 0.01$ were investigated. The sintered density was improved by increasing Ta concentration. The ordering parameter S was not only related to the presence of defect in the specimen but also sensitive to the type of defects. The presence of B -site vacancy might hinder the ordering procedure much more significantly than that of A -site vacancy. The $Q \cdot f$ value decreased and the dielectric constant increased with the increase of tantalum contents.

Key words B -site nonstoichiometry, sintering, microstructure, microwave dielectric properties