

BiNbO₄ 微波介质陶瓷的研究*

姚 尧 赵梅瑜 王依琳 吴文骏 金行运

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文研制 V₂O₅ 和 V₂O₅-CuO 复合添加的 BiNbO₄ 微波介质陶瓷. 实验结果表明: CuO-V₂O₅ 复合添加, 比单独加入 V₂O₅ 能大幅度地降低 BiNbO₄ 陶瓷的烧结温度, 有效地抑制晶粒异常生长, 促使瓷体晶粒尺寸较为均匀和致密, 降低高频和微波频率的 $\tan\delta$ 值. CuO-V₂O₅ 复合添加 BiNbO₄ 介质陶瓷, 在 3GHz 频率下, $\epsilon_r=44$, $Q=2000$.

关 键 词 BiNbO₄ 介质陶瓷, 二步法合成工艺, 低温烧结

分 类 号 TM 534

1 引言

为满足手提移动电话等通讯整机的轻量、小型化的要求, 作为主要元件之一, 高频或微波用介质元件也需要实现小型化和轻量化. 除了进一步提高陶瓷材质的性能之外, “独石结构”型介质元件亦是实现上述要求的一个重要途径. 制作这类元件, 必须研制能够低温烧结的高频、微波用介质陶瓷材料, 其烧结温度约在 900°C 左右或更低, 以保证层间银电极层能与瓷片层共同烧结 (银的熔点为 916°C).

众所周知^[1,2], 含 Bi 陶瓷一般具有较低的烧结温度, 已经用于制作压电陶瓷、“独石”电容器瓷等. 最近报道^[3~5] 高频、微波用低温烧结 Nb₂O₅-Bi₂O₃-ZnO、BiNbO₄、Bi₂O₃-(Zn, Ca)O-Nb₂O₅ 系等也属含 Bi 陶瓷材料.

本工作选择 BiNbO₄ 系, 以 V₂O₅ 或 CuO-V₂O₅ 为烧结助剂, 研究 V₂O₅ 或 CuO-V₂O₅ 复合添加介质陶瓷的烧结特性及高频、微波介电特性.

2 实验程序

2.1 BiNbO₄ 微波介质陶瓷的原材料及组成

本工作的主要原料为 Bi₂O₃ 和 Nb₂O₅, 纯度为 $\geq 99.95\%$, 微量烧结助剂为 CuO、V₂O₅, 纯度为 $\leq 99.0\%$. 本工作选用的 BiNbO₄ 陶瓷组成如表 1 所示.

2.2 BiNbO₄ 微波介质陶瓷的制备工艺

本工作采用传统氧化物陶瓷工艺, 其主要工艺流程可见图 1.

2.3 BiNbO₄ 微波介质陶瓷试样的密度、介电特性、XRD 曲线等的测量

* 1997-05-12 收到初稿, 1997-05-29 收到修改稿

本项目由美国 MOTOROLA 资助

烧结试样经两面仔细研磨后, 用阿基米德原理测定其体积密度. 后经再次仔细清洗, 涂上低温型银浆, 在 600°C 保温 1h 烧渗上银电极. 涂好银电极的试样, 用 4191ARF 阻抗分析

表 1 BiNbO₄ 陶瓷的组成Table 1 Compositions of BiNbO₄ ceramics

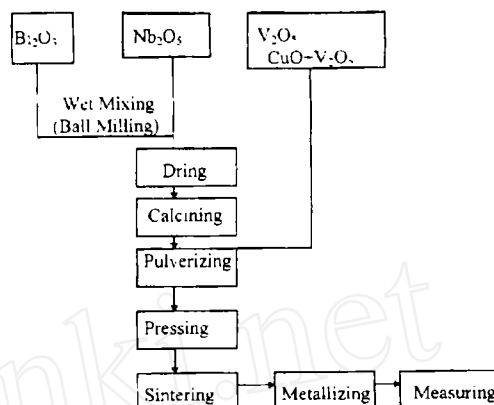
Sample	Composition
BN-V	BiNbO ₄ +0.05wt%V ₂ O ₅
BN-CV	BiNbO ₄ +0.06wt%V ₂ O ₅ +0.06wt%CuO

仪, 在 100MHz 等频率, 测定 BN-V、BN-CV 试样的电容及损耗. 并计算其介电常数 ϵ_r 值. 对 BN-CV 试样, 测定不同频率的介电特性, 包括在微波频段 (3GHz) 的介电特性及 Q 值 (试样尺寸: $\phi 20 \times 10 \text{mm}$).

测定 BiNbO₄ 粉料及陶瓷的 XRD 曲线, 用以物相分析.

2.4 BiNbO₄ 微波介质陶瓷的 SEM 观察

BN-V、BN-CV 试样经抛光后, 在 780~900°C/10~30min 条件下热腐蚀. 腐蚀后的试样, 用 SEM 扫描电镜 (日本岛津 EPMA-8705QH2) 观察 BiNbO₄ 介质陶瓷的晶粒尺寸大小及其形状, 同时亦作了试样成份分析.

图 1 二步法制备 BiNbO₄ 陶瓷工艺流程Fig.1 Flow-sheet of preparing BiNbO₄ ceramics by two-steps synthetic processing

3 结果与讨论

3.1 BiNbO₄ 陶瓷的烧结特性

图 2 为 BN-V、BN-CV 试样在不同烧结温度下的密度值. 图 2 结果表明: 加入 V₂O₅ 的 BN-V 试样, 烧结温度为 900°C 以上, 而 CuO-V₂O₅ 复合添加的 BN-CV 试样, 烧结温度约 850°C 左右. CuO-V₂O₅ 复合添加能够有效地降低烧结温度 (约 70°C 左右). 从 CuO-V₂O₅ 相图 [6] 可知, CuO 的熔点高于 1300°C, V₂O₅ 的熔点为 670°C, 而 CuO-V₂O₅ 的低共熔点为 630°C, 表明添加的烧结助剂熔点越低, 越能降低陶瓷的烧结温度. 从图 2 的结果还可得知: V₂O₅ 和 CuO-V₂O₅ 复合添加, 在 930°C 和 850°C 以上时, 其密度值基本不变, 达 7.20g/cm³ 左右, 表明了 V₂O₅ 和 CuO-V₂O₅ 复合添加的 BiNbO₄ 陶瓷具有较宽的烧结温度范围.

图 3 为 BiNbO₄ 粉料与陶瓷的 XRD 曲线. 由图 3 可知, 粉料与瓷片的 XRD 曲线基本相同, 与 JCPDS-16-295 卡片的报道数据相一致. 表明研制的 BiNbO₄ 粉料与陶瓷是单相 BiNbO₄ 化合物, 另外, 从 JCPDS-16-295 卡片列出的 BiNbO₄ 晶体结构数据, 可以推算出 BiNbO₄ 的理论密度约为 7.35g/cm³. 本文研制 BiNbO₄ 微波介质陶瓷的密度为 7.20g/cm³, 因而表明了

采用图 2 所示工艺流程及选用 V_2O_5 、 $CuO-V_2O_5$ 烧结助剂可以获得较高致密度 ($\sim 97\%$ 理论密度) 的 $BiNbO_4$ 陶瓷.

图 4 为 BN-V 和 BN-CV 试样的 SEM 照片. 图 5 为扫描电镜 (EDS 能谱) 成分分析结果. 由图 4 可知, 单独加入 V_2O_5 的 $BiNbO_4$ 陶瓷易发生异常晶粒生长, 而 $CuO-V_2O_5$ 复合添加能够有效地抑制 $BiNbO_4$ 陶瓷的晶粒异常生长, 且瓷体晶粒尺寸均匀而致密. 图 5 结果表明: BN-V 和 BN-CV 试样的主要成分均为 Bi 和 Nb, CuO 与 V_2O_5 因添加量少而未被检出.

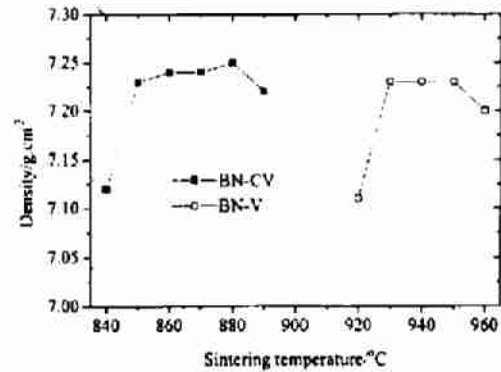


图 2 BN-V、BN-CV 试样的密度与烧结温度的关系

Fig.2 Density vs sintering temperature of BN-V and BN-CV $BiNbO_4$ ceramics

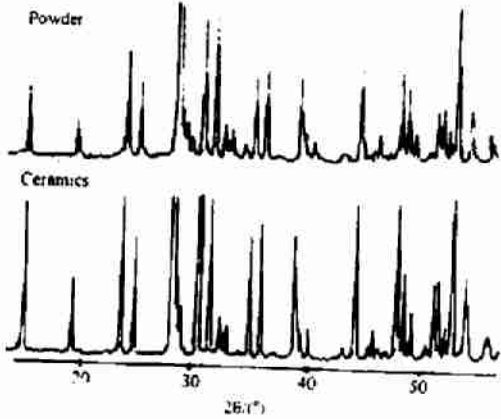


图 3 $BiNbO_4$ 粉料和陶瓷的 XRD 曲线

Fig.3 XRD patterns of $BiNbO_4$ powder and ceramics

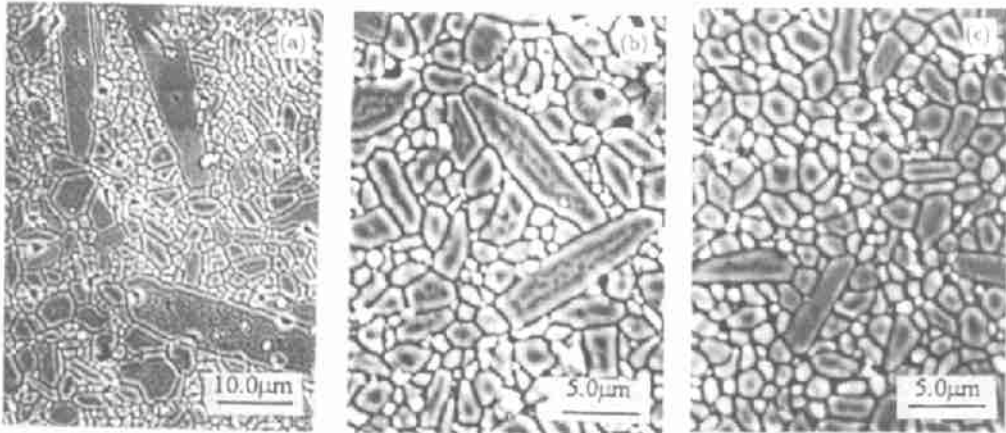


图 4 BN-V 和 BN-CV 试样的 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of BN-V and BN-CV ceramics

(a), (b): BN-V; (c): BN-CV

3.2 $BiNbO_4$ 陶瓷的介电特性

表 2 为 BN-V 和 BN-CV 试样的介电特性 (100MHz). 表 3 为不同频率 BN-CV 试样的介电特性. 表 2 结果表明: BN-V 试样不仅烧结温度高, $\tan\delta$ 值亦较大, 而 BN-CV 试样, 其

介电常数 ϵ_r 与 BN-V 试样的 ϵ_r 相同, 但具有较低的烧结温度和 $\tan\delta$ 值. 表 3 的结果表明: BN-CV 试样的 $\epsilon_r(1\text{kHz})$ 与 $\epsilon_r(3\text{GHz})$ 值相接近. 另外, BN-CV($\phi 20 \times 10\text{mm}$) 试样, 经上海大学测试: $\epsilon_r=44$, $Q=2000$ (3GHz, Model:TE011). 表明 CuO、V₂O₅ 复合添加 BiNbO₄ 介质陶瓷, 在微波频率范围具有较高的 ϵ_r 及 Q 值.

表 2 BN-V 和 BN-CV 试样的介电特性

Table 2 Dielectric properties of BN-V and BN-CV ceramics.

Sample	Sintering condition	920°C/1h	930°C/1h	940°C/1h	950°C/1h	960°C/1h
BN-V	$\epsilon_r(100\text{MHz})$					
	$\tan\delta/10^{-4}$	50.1	48.3	48.6	49.3	50.5
	(100MHz)	27	24	26	26	29
	Sintering condition	850°C/1h	860°C/1h	870°C/1h	880°C/1h	890°C/1h
BN-CV	$\epsilon_r(100\text{MHz})$					
	$\tan\delta/10^{-4}$	49.2	49.9	52.2	51.0	51.7
	(100MHz)	7	8	9	8	9

表 3 不同频率下 BN-CV 试样的介电性能

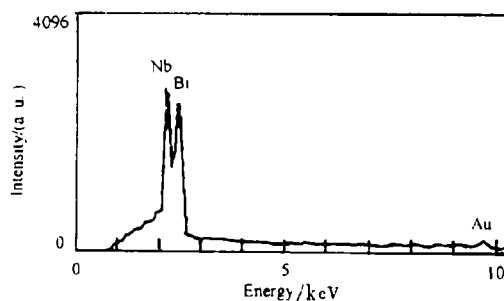
Table 3 Dielectric properties vs various frequency of BN-CV ceramics

Frequency/Hz	1k	1M	100M	3G
ϵ_r	48.0	46.5	50.0	44.0

BN-CV 试样具有烧结温度低、瓷体致密及晶粒尺寸均匀、 $\tan\delta$ 值小等特点. 表明 CuO-V₂O₅ 复合添加对于制备 BiNbO₄ 陶瓷是有效的烧结助剂, CuO、V₂O₅ 液相, 不仅能在较低温度下 (850 °C 左右) 促进烧结, 而且能有效地抑制 BiNbO₄ 陶瓷晶粒异常生长、均匀晶粒尺寸及净化晶粒, 从而导致 $\tan\delta$ 下降.

4 结论

1. 烧结助剂 V₂O₅ 和 CuO - V₂O₅ 复合添加 BiNbO₄ 微波介质陶瓷都能在 1000 °C 以下温度烧结, CuO-V₂O₅ 复合添加, 比单独加入 V₂O₅, 具有较低的烧结温度, 能够有效地抑制晶粒异常生长, 使瓷体的晶粒尺寸较为均匀和致密, 从而下降高频和微波频率的 $\tan\delta$ 值.

图 5 BiNbO₄ 陶瓷的 EDS 能谱分析Fig.5 EDS Spectra from BiNbO₄ Ceramics

2. CuO-V₂O₅ 复合添加的 BiNbO₄ 介质陶瓷, 在 100MHz, $\epsilon_r=49$, $\tan\delta \leq 0.001$. 在 3GHz, $\epsilon_r=44$, $Q=2000$. 表明了 BiNbO₄ 介质陶瓷, 在微波频段具有较高的 ϵ_r 和 Q 值.

参 考 文 献

- 1 Takenaka T, Maruyama K, Sakata K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30** (9B) Suppl: 2236-2241
- 2 Ling H C, Yan M P, Rhodes W W. *J. Mater. Res.*, 1990, **5**: 1752-1762
- 3 Kagata H, Inoue T, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31** (9B) Part 1: 3152-3155
- 4 Kagata H, Inoue T, et al. *National Technical Report*; 1994, **40** (1): 17-23
- 5 Kameyama I, Kagata H, et al., 粉体および粉末冶金, 1993, **40** (7): 669-672
- 6 Fleury C R P. *Acad. Sci., Ser. C*, 1966, **263** (22): 1375-1330

BiNbO₄ Dielectric Ceramics at Microwave Frequencies

YAO Yao ZHAO Mei-Yu WANG Yi-Lin WU Wen-Jun JIN Xing-Yun
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

V₂O₅ doping and complex V₂O₅-CuO doping BiNbO₄ ceramics were studied. The experimental results indicate that complex doping is more efficient in decreasing the sintering temperature, preventing exaggerated grain growth and improving the dielectric loss of the BiNbO₄-based ceramics. This complex doping BiNbO₄ has more homogeneous grain size and higher density than that of V₂O₅-doped one, and their microwave properties are $\epsilon_r=44$, $Q=2000$ (3MHz).

Key words BiNbO₄ dielectric ceramics, two-steps synthetic processing, low-firing