

Na-Ni 掺杂对 $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ 陶瓷性能的影响

李在映, 丁士华, 宋天秀

(西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘 要: 采用传统固相反应法制备 $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ 基陶瓷. 研究 Na^+ 、 Ni^{2+} 分别替代 Bi^{3+} 、 Nb^{5+} 对 $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ 陶瓷烧结特性和介电性能的影响. 替代后样品的烧结温度从 960°C 降低到 870°C 左右. 在 $-30^\circ\text{C}\sim+130^\circ\text{C}$, 陶瓷样品的温谱中出现明显的介电弛豫现象, 弛豫峰所在温区较宽; 当 Ni^{2+} 替代量增加到 0.2 时出现双弛豫峰. 随着 Ni^{2+} 替代量增加, 弛豫峰值温度向高温移动, 弛豫激活能增加, 两弛豫峰之间距增加. 用缺陷偶极子和晶格畸变解释了 Na-Ni 掺杂 $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ 的介电弛豫现象.

关 键 词: 铋锆酸铌基陶瓷; 介电弛豫; 离子替代; 晶格畸变; 缺陷偶极子

中图分类号: TB303

文献标识码: A

Influence of Properties of $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ Ceramics Doped with Na-Ni

LI Zai-Ying, DING Shi-Hua, SONG Tian-Xiu

(College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ based ceramics were prepared by a traditional solid phase reaction method. The effects of substitution Na^+ for Bi^{3+} and Ni^{2+} for Nb^{3+} on the sintering and dielectric properties of $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ based ceramics were investigated. The sintering temperature of the substituted samples dropped to 870°C from 960°C . At $-30^\circ\text{C}\sim+130^\circ\text{C}$, the dielectric relaxation peak with a broad temperature region is obviously observed and two relaxation peaks appear when the substitution of Ni^{2+} reaches 0.2. Then, with the increasing of substitution, the temperature of the permittivity maximum shifts to higher temperature and the activation energy involved in the relaxation processes increases and the distance between two relaxation peaks become longer. Defect dipole and distortion of crystal lattice theories are used to explain the dielectric relaxation of Na-Ni doped $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ ceramics.

Key words: $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ based ceramic; dielectric relaxation; ion substitution; distortion of crystal lattice; defect dipole

BZN 基陶瓷是以 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ 三元系为基础的介质陶瓷, 具有烧结温度低的优点(通常可在 1000°C 以下致密成瓷), 因此在发展低温共烧片式器件方面有着广泛的应用前景^[1]. 另外, BZN 基陶瓷介电常数高、损耗低、温度系数可调, 可应用于多层陶瓷电容器和微波谐振器和滤波器^[2-6], 问世以来颇受国内外材料研究者的关注. BZN 化合物的化学通式为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, X 射线衍射表明其具有立方型 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ 和单斜型 $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$

焦绿石结构. 相对于立方型, 单斜型 $\beta\text{-BZN}$ 陶瓷具有较低介电损耗、较高的微波品质因数、正温度系数, 但其烧结温度在 1000°C 左右, 略高于与银电极共烧温度, 且在微波频率下的损耗很大, 出现失效现象, 这可能与 BZN 陶瓷在低温区所呈现的介电弛豫现象有关, 与介电弛豫峰值温度的移动有密切联系^[7]. 因此, 降低单斜相 $\beta\text{-BZN}$ 陶瓷的烧结温度和研究其介电弛豫现象对解释介电弛豫的本质和改进其微波介电性能有着重要意义.

收稿日期: 2009-12-15, 收到修改稿日期: 2010-01-27

基金项目: 四川省教育厅科技基金(2006C025); 西华大学人才基金(R0620109); 西华大学材料学重点学科建设基金(XZD0814-09-1)

作者简介: 李在映(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: matsee@126.com

通讯联系人: 丁士华, 教授. E-mail: dshihua@263.net

近年来,在降低 β -BZN 陶瓷烧结温度和进行离子替代改性方面进行了一些研究. CuO 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 BiFeO_3 、 $\text{Bi}_{12}(\text{Ti}_{1/2}\text{Si}_{1/2})\text{O}_{20}$ 等作为烧结助剂使烧结温度降低到 900°C 以下,改性离子 Ti^{4+} 、 Li^+ 等的加入产生了明显弛豫现象^[8-12],但关于 A、B 位共同离子替代的报道相对较少. 本实验以 β -BZN 为研究对象,从离子替代角度出发,选用电价低且离子半径相近的 Na^+ ($R_{\text{Na}}=0.118\text{nm}$) 对 A 位上的 Bi^{3+} ($R_{\text{Bi}}=0.117\text{nm}$) 替代,用离子半径略大的 Ni^{2+} ($R_{\text{Ni}}=0.069\text{nm}$) 对 B 位上的 Nb^{5+} ($R_{\text{Nb}}=0.064\text{nm}$) 替代,降低了烧结温度,出现了介电弛豫现象,揭示介电弛豫随替代量的变化规律,并分析其产生的原因.

1 实验

以 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,用传统的固相陶瓷二次烧结工艺制备样品, Na^+ 的替代原子比为 0.3,根据不同 Ni^{2+} 替代原子比将样品标记为 N1(0.1)、N2(0.15)、N3(0.2)、N4(0.25)、N5(0.3)、N6(0.35). 样品经过混磨、成型后在 800°C 预烧,保温 2.5h. 加入 8wt% 的聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)水溶液作粘结剂,造粒后再压成 $\phi 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的圆片. 然后在空气中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $830\sim 920^\circ\text{C}$ 烧结,保温 1h,然后随炉冷却. 样品经处理后分别用于介电性能的测试.

用 Sartorius 天平及密度附件测试样品的密度. 相结构分析采用 DX-2500 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪. 用 S-3400 型 HITACHI 扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)观察显微结构. 用 Agilent4284 型 LCR 测试仪进行介电性能检测,测试频率范围为 $1\text{kHz}\sim 1\text{MHz}$; 测试温度范围为

$-30\sim 130^\circ\text{C}$.

2 结果与分析

2.1 烧结特性

陶瓷样品密度与烧结温度的关系如图 1 所示. 样品在烧结温度为 860°C 时,致密度已经达到理论密度的 96%; 烧结温度为 870°C 时,致密度最高,掺杂后的陶瓷样品烧结温度低于 β -BZN 的烧结温度. 导致烧结温度降低的原因是:低价态离子的掺入,为保持电中性,晶格中产生了氧空位,使得烧结过程中传质加快; Na^+ 的掺入引起带来微量铌酸钠成分,有降低烧结温度作用.

图 2 为陶瓷样品在烧结温度为 870°C 的 SEM 照片. 从图中可以看出:样品表面晶粒的形状为多边形,晶粒大小均匀,没有液相出现,随 Ni^{2+} 量的增加,晶粒尺寸从 $2.0\sim 0.5\mu\text{m}$ 逐渐减小. 图 3 为不同 Ni^{2+} 含量陶瓷样品的 XRD 图谱. 从 XRD 图谱中可以看出,所掺杂样品的相结构中主晶相为单斜相,随着 Ni^{2+} 离子的增加,出现了微量 Nb_4O_5 相.

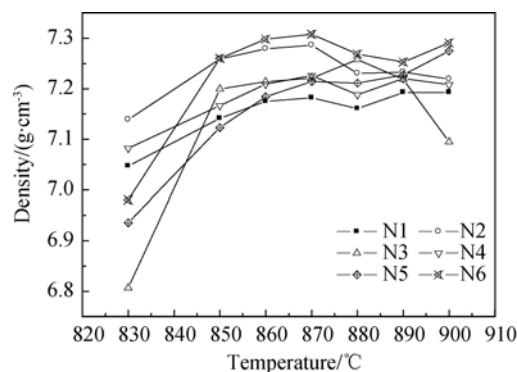


图 1 陶瓷样品密度与烧结温度的关系

Fig. 1 Density of samples as a function of sintering temperature

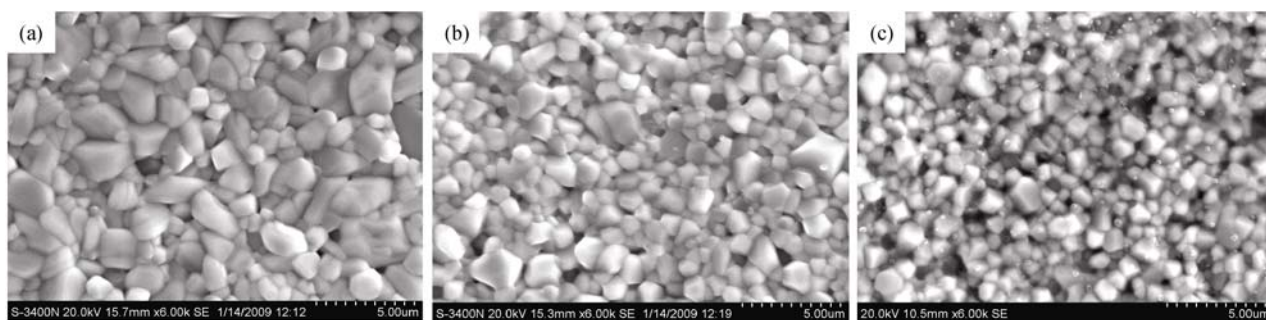


图 2 样品在 870°C 烧结后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the samples sintered at 870°C for 1h
Sample (a)N1; (b)N4; (c)N6

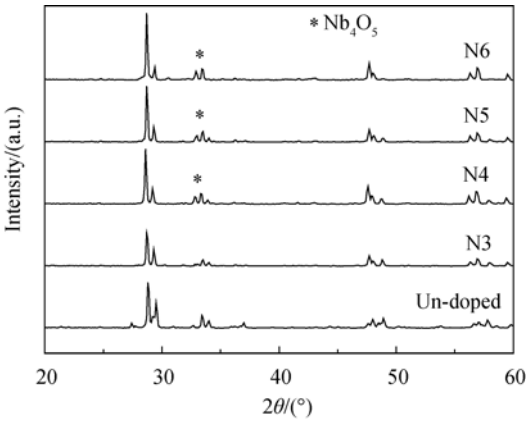


图 3 870℃烧结样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the samples sintered at 870℃

2.2 介电特性

图 4 为陶瓷样品的介电温谱图, 从图中可以看出, 所掺杂的陶瓷样品的介电常数和介电损耗在 $-30\sim130^\circ\text{C}$ 温度范围均存在明显的弛豫现象, 介电弛豫峰值温度随测试频率的升高而向高温方向移动,

这是由于测试频率的升高, 电场变化的周期缩短, 与其相比拟的弛豫时间 τ 也相应减小, 因此出现弛豫极化的温区也随之向高温方向移动. 另外, 弛豫峰有较宽温度范围, 并表现出弛豫现象的不对称性, 因为偶极子对之间存在相互影响, 使得偶极子对沿电场方向的转向排列并不是平行, 弛豫过程是分层次的、序列的过程^[13]. 随着 Ni^{2+} 替代量的增加, 介电弛豫峰向高温方向移动, 峰值温度如表 1 所示. 当 Ni^{2+} 替代量增加到 0.2 时, 介电温谱出现双弛豫峰, 而且两峰之间的温度距离随替代量进一步增加而增大.

弛豫过程的激活能和本征频率利用 Debye 模型推导公式进行估算, 公式如下:

$$\tau = \frac{1}{2\nu} e^{U/\kappa T} \quad U = \kappa \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}$$

式中, τ 为弛豫时间, T 为弛豫峰峰值温度, U 为激活能, ν 为本征频率. 在弛豫峰峰位, 可取 $\tau = 1/\omega_m$, ω_m 为测试频率, T_1 、 T_2 分别为 ω_1 、 ω_2 频率下的峰值温度. 估算结果如表 1. N1、N2 的激活能

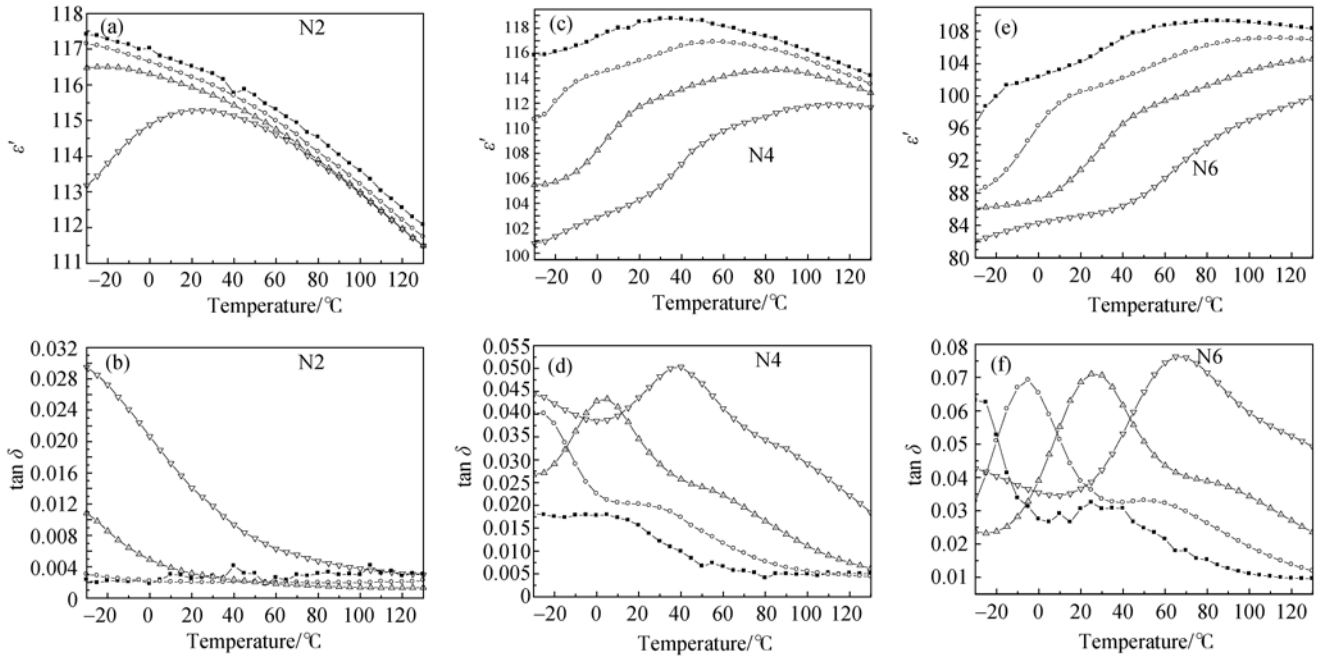


图 4 不同样品的介电温谱图
Fig. 4 Temperature dependence of dielectric properties of the samples
(■: 1kHz; ○: 10kHz; △: 100kHz; ▽: 1000kHz)

表 1 弛豫过程的激活能和本征频率

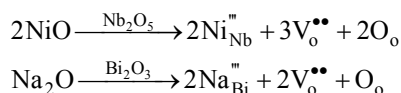
Table 1 Activation energy and eigenfrequency of involved in the relaxation processes

	N1		N2		N3		N4		N5		N6	
f/kHz	500	1000	500	1000	500	1000	500	1000	50	100	50	100
$T/^\circ\text{C}$	6	20	8	26	28	40	68	80	14	25	80	88
E/eV	0.349		0.279		0.468		0.599		0.513		0.921	
F_0/Hz	4.99×10^{11}		2.50×10^{10}		1.78×10^{13}		1.79×10^{14}		4.09×10^{13}		1.01×10^{18}	
									3.57×10^{12}		0.96×10^{18}	
											1.18×10^{13}	
											1.69×10^{16}	

和 N3、N4、N5、N6 的第一峰的激活能相对较小, 略高于 $\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ 的激活能 $0.3\text{ eV}^{[14]}$, 也高于纯立方相 BZN 的激活能 $0.163\text{ eV}^{[15]}$, 本征频率在德拜频率内(约为 10^{13} Hz); 而 N3、N4、N5、N6 的第二峰的激活能较大, 本征频率要高于德拜频率。

从离子占位分析可知, 在 $1/8$ 个 BZN 晶胞中, A、B 位离子是非均匀分布的, 即为非球状的偶极分子。而且由于 Na 元素的电负性和 Bi 元素存在差别 (Na 为 0.93, Bi 为 2.02), Na—O 键与 Bi—O 键成分有较大差别, Na—O 键的离子性高于 Bi—O, Na^+ 替代 Bi^{3+} 进入晶格, 必定造成其所在的六面体($\text{Na}_2\text{O}_6\text{O}_2$) 发生畸变。Ni 元素的电负性和 Nb 元素有很大差别 (Ni 为 1.75, Nb 为 1.23), Ni—O 键的离子键比例低于 Nb—O 键, Ni^{2+} 替代 Nb^{5+} 进入晶格, 必定造成其所在的八面体(NiO_6) 发生畸变。这种畸变的非球状偶极分子结构对弛豫有重要贡献。

另外, 产生弛豫现象与样品中的缺陷有关, 主要存在于缺陷偶极子对系统中^[16], Na^+ 替代 Bi^{3+} , Ni^{2+} 替代 Nb^{5+} 进入晶格, 荷负电的替代原子引入的电荷不平衡就会由荷正电的氧空位所补偿, 其缺陷方程如下:



为了保持电中性, 氧空位必然与带相反电荷的缺陷相平衡 $[\text{Na}_{\text{Bi}}^{\bullet\bullet}] + [\text{Ni}_{\text{Nb}}^{\bullet\bullet}] = [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$, 在库仑力的作用下, 正离子空位必然与负离子空位相互吸引形成缺陷对 ($2\text{Ni}_{\text{Nb}}^{\bullet\bullet} - 3\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) 和 $(\text{Na}_{\text{Bi}}^{\bullet\bullet} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{[17]}$, 而这种缺陷对可以被看成是一种偶极子对。在外电场作用下, 缺陷偶极子极化时间滞后于外电场周期时, 弛豫现象发生。实验中, 随 Ni^{2+} 离子数量的增加, 晶格畸变加剧, 缺陷偶极子数目增加, 造成激活能增大, 弛豫峰向高温方向移动; 当 Ni^{2+} 替代量达一定量时, 缺陷偶极子浓度的提高使得偶极子之间的相互作用加强, 进而偶极子转向激活能增加, 使得其贡献的弛豫峰逐渐分离出来, 形成双弛豫峰, 双峰间距随掺杂量进一步增加变宽。

3 结论

Na-Ni 共替代 β -BZN 后, 烧结温度降低到 860°C ; 在频率 $1\text{ kHz}\sim 1\text{ MHz}$, 温度 $-30\sim 130^\circ\text{C}$ 时, 出现明显的弛豫现象, 当 Ni^{2+} 替代量增加到 0.2, 出现了两个弛豫峰。随替代量增加, 弛豫峰值温度向高温移动, 弛豫激活能增加, 两弛豫峰之间距增大。

畸变的非球状偶极分子结构和 Na-Ni 共替代引起缺陷偶极子对的存在, 对介电弛豫有重要贡献。分析非球状结构畸变为解释单斜相 BZN 低温弛豫现象以及改善其介电性能提供了思路, 如通过离子掺杂移动弛豫峰来改善其性能。

参考文献:

- [1] 李标荣. 无机介电材料. 上海: 科学技术出版社, 1986: 162-168.
- [2] Youn H J, Sogabe T, Randall C A, *et al.* Phase relations and dielectric properties in the Bi_2O_3 -ZnO-Ta $_2\text{O}_5$ system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(11): 2557-2562.
- [3] Shen Bo, Zhai Jiwei, Yao Xi. Dielectric relaxation and tunability of Bi_2O_3 -ZnO-CaO-Ta $_2\text{O}_5$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86** (7): 072902-1-3.
- [4] Nino J C, Lanagan M T, Randall C A. Phase formation and reactions in the Bi_2O_3 -ZnO-Nb $_2\text{O}_5$ Ag pyrochlores system. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**(5): 1460-1464.
- [5] Wang Hong, Zhang Desheng, Wang Xiaoli, *et al.* Effect of La_2O_3 substitution on structure and dielectric properties of Bi_2O_3 -ZnO-Nb $_2\text{O}_5$ based pyrochlore ceramics. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(2): 546-548.
- [6] Thomson J B, Armstrong A R, Bruce P G. An oxygen rich-pyrochlore with the fluorite composition. *J. Solid State Chem.*, 1999, **148**(1): 56-62.
- [7] Nino C Juan, Lanagan T Michael, Randall A Clive. Dielectric relaxation in Bi_2O_3 -ZnO-Nb $_2\text{O}_5$ cubic pyrochlore. *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**(8): 4512-4516.
- [8] Choi Geun-Kyu, Kim Dong-Wan, Cho Seo-Yong, *et al.* Influence of V_2O_5 substitutions to $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ pyrochlore on sintering temperature and dielectric properties. *Ceramics International*, 2004, **30**(7): 187-1119.
- [9] Chao X, Yang Z, Kang C, *et al.* Effect of BiFeO_3 addition on Bi_2O_3 -ZnO-Nb $_2\text{O}_5$ based ceramics. *Current Applied Physics*, 2010, **10**(11): 26-30.
- [10] 彭邓山, 沈波, 张良莹, 等. TiO_2 添加对 Bi_2O_3 -ZnO-Nb $_2\text{O}_5$ 系介电材料结构和性能的影响. 压电与声光, 2005, **27**(4): 395-397.
- [11] 张东, 丁士华, 宋天秀, 等(ZHANG Dong, *et al.*) Li 和 Sn 掺杂 $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ 陶瓷的结构和介电性能. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2009, **37**(3): 349-353.
- [12] Cha Hun Ju, Lee Young Seok, Ha Jong Yoon, *et al.* Effect of $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ti}_{1/2}\text{Si}_{1/2})\text{O}_{20}$ on the low temperature ceramics and their sintering of $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_7$ microwave dielectric properties. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43**(8/9): 2042-2047.
- [13] Jonscher A K. Universal Relaxation Law. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1995: 311-327.
- [14] Du Huiling, Yao Xi. Dielectric relaxation characteristics of bismuth zinc niobate pyrochlores containing titanium. *Physica B*, 2002, **324**(1-4): 121-126.
- [15] Nino J C, Lanagan M T, Randall C A. Dielectric relaxation in Bi_2O_3 -ZnO-Nb $_2\text{O}_5$ cubic pyrochlore. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(8): 4512-4516.
- [16] Jonscher A K. Dielectric Relaxation in Solids. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2008: 326-335.
- [17] Smyth D M. The Defect Chemistry of Metal Oxides. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2000: 75-85.