

## 低温烧结陶瓷 $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ 的微波介电性能

谢会东, 席海红, 李 飞, 陈 超

(西安建筑科技大学 理学院, 西安 710055)

**摘 要:** 通过传统的固相反应方法制备了低温烧结微波介质陶瓷  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ , 研究了该陶瓷与银的化学兼容性、物相、形貌及在 720~840℃ 内的密度和微波介电性质, 并测试了陶瓷的红外反射光谱。结果表明: 陶瓷在 780℃ 条件下与银共烧不发生反应, 相对密度大于 93.8%。在 780℃ 条件下烧结 2 h 得到的陶瓷具有最好的微波介电性能: 介电常数为 13.4,  $Q \times f$  值为 15610 GHz ( $f = 8.775$  GHz), 温度系数为  $-87.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。红外反射谱数据处理显示,  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  的光频介电常数  $\epsilon_\infty = 3.4$ , 微波频段的外推值为 13.5。 $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷好的微波介电性能和低的烧结温度, 使其有望用作新的低温共烧陶瓷。

**关 键 词:**  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ ; 微波介电; 烧结性; 陶瓷

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Microwave Dielectric Properties of $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ Ceramic with Low Sintering Temperature

XIE Hui-Dong, XI Hai-Hong, LI Fei, CHEN Chao

(School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** A low firing microwave dielectric ceramic  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  was prepared via conventional solid state reaction method. The chemical compatibility, phase, morphology, density and microwave dielectric properties of the ceramic in the sintering temperature range of 720~840℃ were studied. The infrared reflectivity spectra of the ceramic were measured. Results showed that the  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  ceramics did not react with Ag at 780℃ and the relative densities of the samples were greater than 93.8% at every sintering temperature conditions. Ceramic sintered at 780℃ for 2 h showed the optimum microwave dielectric properties with permittivity of 13.34,  $Q \times f$  value of 15610 GHz ( $f = 8.775$  GHz) and temperature coefficient value of  $-87.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . The optical frequency permittivity was 3.4 and the extrapolated value to microwave frequency was 13.5. The optimum microwave dielectric properties and low sintering temperature of  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  ceramic enable it a promising candidate for low temperature co-fired ceramic applications.

**Key words:**  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ ; microwave dielectric properties; sintering behavior

微波介质陶瓷广泛用于制造介质谐振器、滤波器、介质基片、天线等微波器件中。随着无线通信和卫星工业等微波设备向小型化、集成化以及民用方向发展, 利用低温共烧陶瓷(LTCC)技术制造片式多层微波器件已成为当今的研究热点<sup>[1-4]</sup>。对 LTCC

材料的要求是: 较低烧结温度(低于 Ag、Al、Cu、Au 等常用金属的熔点), 适当的介电常数( $\epsilon_r$ )、高的品质因子( $Q \times f$ )( $f$  为谐振频率,  $Q$  为 1/介电损耗), 近零的谐振频率温度系数( $\text{TCF} \approx 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ )、与金属电极的烧结匹配、低成本(不含或者含有少量贵金属)、

环保(至少无铅, 尽量不含有毒原材料)<sup>[5-6]</sup>。

LTCC 技术的关键是研制能与 Ag、Cu 等电极共烧的微波介质陶瓷。由于氧化铋的熔点低(825℃), 铋基陶瓷一般具有低或超低的烧结温度, 是研究的热点<sup>[7-10]</sup>。其次, 需要考虑提高品质因子。通常  $Q \times f$  由本征损耗和非本征损耗构成。本征损耗由晶格振动声学模造成; 非本征损耗受许多缺陷如晶界、粒径、二次生长和气孔的影响<sup>[11]</sup>, 且可以通过优化烧结工艺来改善。利用 Kramers-Kronig(KK)变换关系式, 通过拟合红外反射谱的方法并外推至微波频段, 得到的介电常数实部应该与微波频段下的实测值吻合, 得到的介电损耗(即虚部与实部的比值)一般认为是本征介电损耗<sup>[12]</sup>。

钒酸二镁铋( $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ )晶体属正交晶系, 是  $\text{BiA}_2\text{MO}_6$  系列中的一员( $A = \text{Mg, Ca, Cd, Pb, Cu, Zn; M = P, As, V}$ ), 最早由 Sleight 课题组制备并报道了结构<sup>[13-14]</sup>。其结构特征为  $(\text{BiO}_2)^+$  链和孤立的  $(\text{MO}_4)^{3-}$  四面体, A 为 5 配位, 通常用固相法在空气气氛中制备。 $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  具有铁电性, 可作黄色颜料<sup>[15]</sup>。目前文献对其应用报道较少, Guo 等<sup>[16]</sup>用其作为光催化的载体材料。到目前为止, 还没有关于  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷制备和微波介电性能的报道。本研究用常规固相法合成了低介电常数的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷, 研究了不同烧结温度下陶瓷的微波介电性能以及与金属银粉的共烧性, 并对陶瓷的红外反射光谱进行了测量和拟合。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

采用分析纯的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (99.0%)、 $\text{MgO}$ (98.5%)和  $\text{V}_2\text{O}_5$ (99.0%)为原料, 按  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  的化学计量比配料, 总重约 25 g, 以无水乙醇为介质研磨 2 h, 挥发乙醇, 80℃烘干; 于 650℃预烧 6 h 后, 二次干法研磨 0.5 h, 80℃烘干; 粉碎过筛后加入 5wt% 的 PVA 溶液造粒, 再压制成  $\phi 12 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的圆柱体, 压力为 150 MPa; 550℃排胶后, 在 720~840℃烧结 2 h, 用程序控温炉以 3℃/min 升温烧制成淡黄色陶瓷样品。为了进一步研究  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  与金属 Ag 的化学兼容性, 用 Ag 粉与合成的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  粉混合后压成陶瓷素坯在 780℃共烧 4 h, 所用 Ag 粉质量占总重的 20%。

### 1.2 样品测试

采用 Rigaku 公司生产的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析; 采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6460 扫描电子显微镜(SEM)对陶瓷表面做形貌检测; 采用阿基米德排水法测量陶瓷

的密度; 采用国家同步辐射实验室的 Bruker IFS 66v FTIR 谱仪测量室温下的红外反射谱, 测试范围为 50~7000  $\text{cm}^{-1}$ 。采用 Agilent 公司生产的 8720ES 型网络分析仪及 9023 型温度室(闭式腔法)测量样品的微波介电性能及谐振频率温度系数。其中, 样品温度系数的测量范围为 25~85℃。谐振频率温度系数按下式计算:

$$\text{TCF} = \frac{f_{85} - f_{25}}{f_{25}(85 - 25)} \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \quad (1)$$

式中  $f_{85}$ 、 $f_{25}$  分别为 85℃、25℃时的谐振频率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 物相分析

图 1 为 780℃烧结 4 h 的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷和共烧陶瓷的 XRD 图谱。由图 1(a)可知, 所合成的陶瓷图谱与  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  的标准衍射卡片(JCPDS 号: 48-0195)相比完全一致, 无杂相, 产物为正交相, 空间群 Cmc<sub>2</sub>m, 晶胞参数  $a = 0.7914 \text{ nm}$ ,  $b = 1.2246 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5444 \text{ nm}$ 。由图 1(b)可知, 对共烧陶瓷样品, 图谱中只有  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  相和金属银的峰(JCPDS 号: 04-0783), 没有额外的杂相峰存在, 表明  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷在 780℃与 Ag 共烧, 不发生反应。

### 2.2 形貌分析

图 2 为在不同温度下烧结 2 h 的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷的二次电子电镜照片和共烧陶瓷的背散射电镜照片。从图 2(a)看出, 720℃烧结的陶瓷有气孔存在, 从图 2(b~e)看到, 在 740~840℃下烧结得到的陶瓷均致密均匀, 晶界明显, 几乎没有气孔。说明  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  瓷晶粒尺寸越大。840℃大颗粒晶粒形状从近等轴状

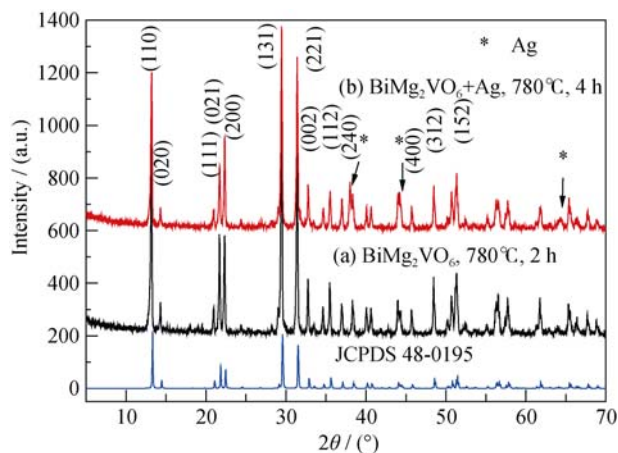


图 1  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷以及共烧陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  ceramic and co-fired ceramic

组分易于烧结成瓷。此外烧结温度越高, 所得到的陶瓷成长条状, 这表明温度的升高有助于晶粒定向生长。从图 2(f)可以看出, 共烧陶瓷主要有浅颜

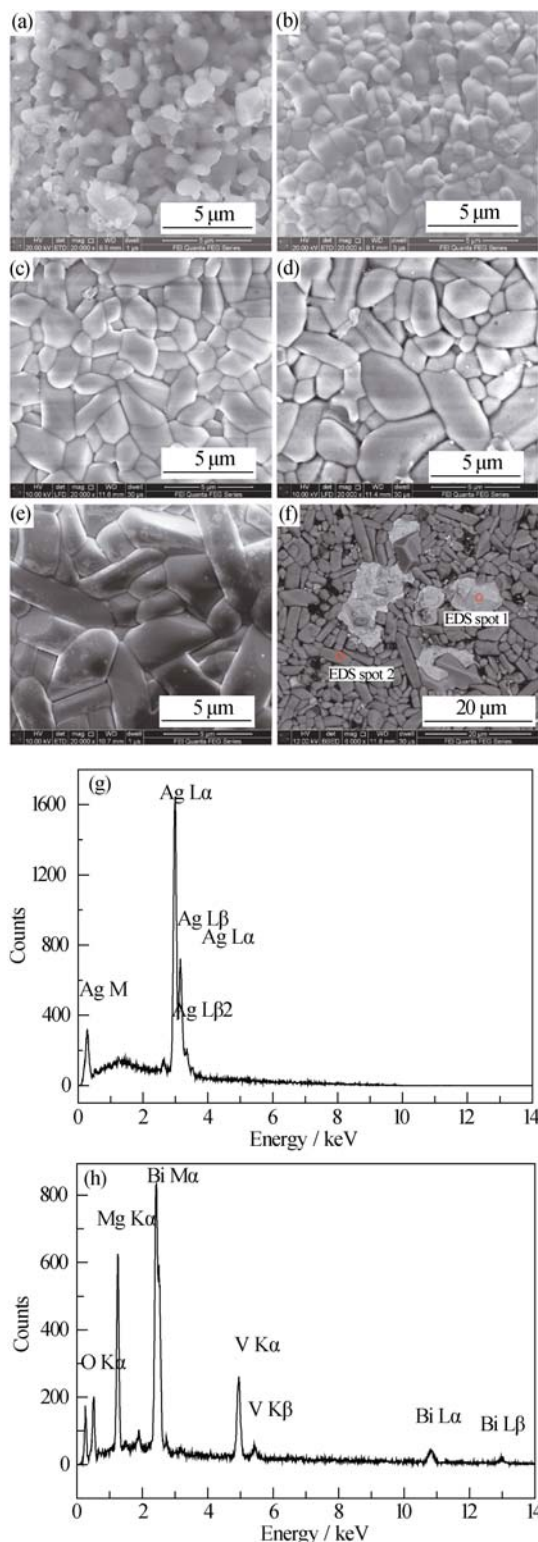


图2 不同温度烧结 2 h 所得  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷表面的二次电子照片(a-e)和背散射电子照片(f)及其 EDS 分析结果(g,h)  
Fig. 2 Secondary electron images (a-e), backscattered electron image (f) and its energy dispersive spectra (g, h) of the as-co-fired  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  surfaces sintered at 720°C (a), 740°C (b), 760°C (c), 780°C (d) and 840°C (e) for 2 h

色规则外形的、数微米大小的晶粒和不规则白色物质组成, 能量色散分析(EDS)结果证实位于 spot 1 的白色物质属于纯银, 见图 2(g), 位于 spot 2 的灰色晶粒属于  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ , 见图 2(h)。共烧陶瓷背散射结果结合 XRD 分析结果, 推测  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  在共烧阶段没有与银粉反应生成化合物。由于  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  的烧结温度低于银的熔点(961°C), 且与银有相容性。因此  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  有望用作新的低温共烧陶瓷材料。

### 2.3 微波介电性能

图 3 为不同温度下烧结的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷的实测密度和相对密度。由图可以看出,  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷的密度随着烧结温度升高呈现先增大后减小的趋势, 在 780°C 达到最大实测密度为 5.00 g/cm<sup>3</sup>。这是因为随着温度的升高, 陶瓷的孔隙率会逐渐减小, 但在达到最大密度后, 随着烧结温度的进一步增加, 由于二次晶粒生长, 密度通常会略有降低<sup>[11]</sup>。从相对密度来看, 所有温度下  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷相对密度均不低于 93.8%, 最大的相对密度为 98.1%, 这说明  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  成分容易烧结成瓷。

图 4 为不同温度下烧结的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷的微波介电性能。介电常数一般和相对密度的变化规律相似: 随着烧结温度的升高, 微波介电常数先增大后减小, 在 780°C 达到极大值。这是因为介电常数受单位体积中的极化粒子数影响很大, 陶瓷的密度越高, 单位体积中的可极化粒子数越多, 所以介电常数增大<sup>[17]</sup>。对  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ ,  $Q \times f$  也显示和介电常数相似的变化规律, 即先增大后减小, 并在 780°C 达到极大值: 介电常数 13.4,  $Q \times f$  值为 15610 GHz ( $f=8.775$  GHz)。在该烧结条件下从方程(1)计算得到的温度系数为  $-87.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。一般来说, 大的晶粒

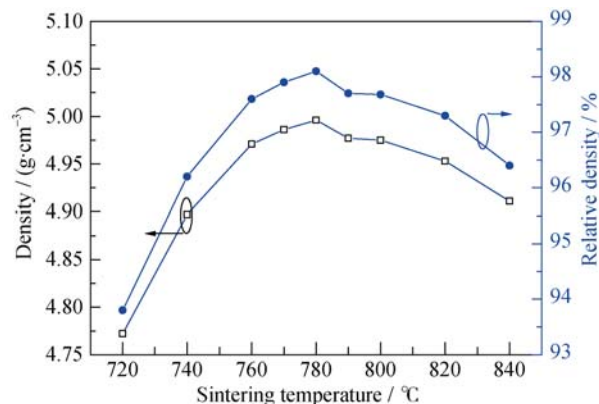


图3 不同温度下烧结的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷的实测密度和相对密度

Fig. 3 Apparent and relative densities of  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  ceramics as a function of sintering temperature



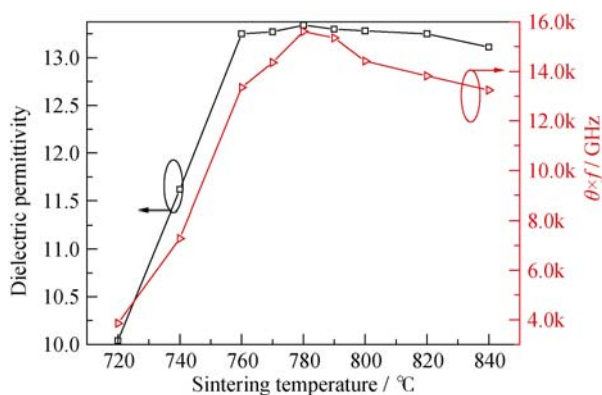


图4 不同温度下烧结的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷的微波介电性能  
Fig. 4 Microwave dielectric properties (permittivity,  $Q \times f$  value) of  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  ceramics as a function of sintering temperature

尺寸、高的密度和均一的晶粒结构具有高的  $Q \times f$  值。然而, 第二相和异常晶粒生长会恶化体系的  $Q \times f$  值。这在图 2 的扫描电镜照片中得到证实。 $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷在  $840^\circ\text{C}$  有异常长大的晶粒, 造成该温度下介电损耗的增加。因此, 高  $Q \times f$  的微波介质陶瓷只能在一个狭窄的烧结温度下实现<sup>[11]</sup>。

## 2.4 远红外反射谱

为了了解  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷的微波介电性能, 对其红外反射谱使用经典谐振子模型, 使用 Reffit 软件进行拟合<sup>[18]</sup>。在这一模型中, 复介电常数公式为:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2)$$

式中,  $\varepsilon^*(\omega)$  为复介电常数;  $\varepsilon_\infty$  为光频下电子极化对介电常数的贡献;  $n$  为光学横模模式的数量;  $\gamma_j$ 、 $\omega_{oj}$  和  $\omega_{pj}$  分别为第  $j$  个洛仑兹谐振模式的阻尼系数、光学横模频率以及振动强度。反射率  $R(\omega)$  与复介电常数的关系为:

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon^*(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon^*(\omega)}} \right|^2 \quad (3)$$

对红外反射谱的拟合结果和实测结果如图 5(c) 所示, 根据拟合数据得到的介电常数的实部和虚部如图 5(a,b) 所示。对  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ , 可观测的振动模式数目为 19, 拟合得到的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  材料的光频介电常数为 3.4, 对微波频段的介电常数贡献较小, 距离微波频段较远的远红外频段对其介电极化贡献则较大。随着频率的升高, 声学模式振动提供的极化贡献逐渐减小。将图 5(b) 外推至微波频段得到  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  材料的介电常数为 13.5, 而实际测量值为 13.4 ( $f=8.775 \text{ GHz}$ ), 略高于计算值。将图 5(a) 外推至微波频段, 得到微波频段  $8.775 \text{ GHz}$  的复介电常数的虚部为  $2.8 \times 10^{-3}$ , 由此计算得出的  $Q \times f$  值为

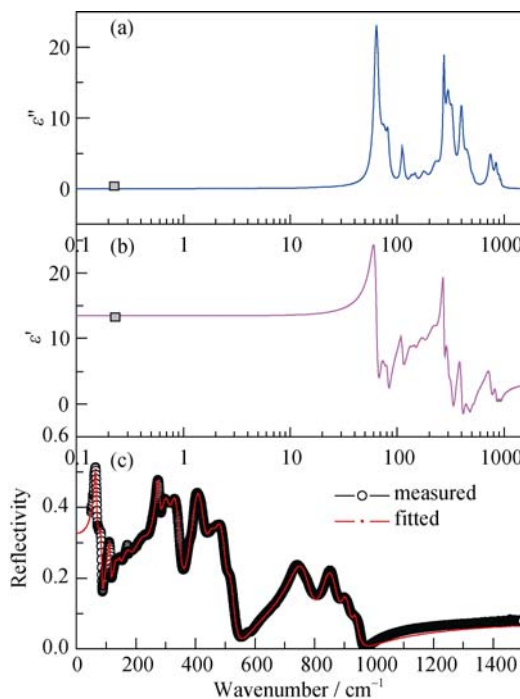


图5  $780^\circ\text{C}$  烧结所得  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷的介电常数虚部(a)、介电常数实部(b)、拟合和实测的红外反射谱(c)

Fig. 5 Imaginary part of complex permittivity (a), real part of complex permittivity (b) and fitted and measured infrared reflectivity spectra (c) of  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  ceramic sintered at  $780^\circ\text{C}$

$42000 \text{ GHz}$ , 大约为实际测量值的 2.7 倍。由于各种缺陷造成的非本征损耗的影响, 实际陶瓷材料的品质因数往往低于计算值<sup>[12]</sup>。

## 3 结论

通过传统的固相反应法制备了单相  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷。当烧结温度为  $720 \sim 840^\circ\text{C}$  时,  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷的相对密度高达  $93.8\% \sim 98.1\%$ 。在  $780^\circ\text{C}$  条件下烧结 2 h 得到的  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  陶瓷微波介电性能最优: 介电常数 13.4,  $Q \times f$  值  $15610 \text{ GHz}(f=8.775 \text{ GHz})$ , 温度系数为  $-87.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。其光频介电常数和微波介电常数分别为 3.4 和 13.5。低的烧结温度和与 Ag 的化学相容性表明,  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  有望用作新的低温共烧陶瓷。

## 参考文献:

- [1] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. *Int. Mater. Rev.*, 2008, **53**(2): 57–90.
- [2] WANG NING, ZHAO MEI-YU, YIN ZHI-WEN. Low-temperature firing in microwave dielectric ceramics. *J. Inorg. Mater.*, 2002, **17**(5): 915–924.

- [3] LI YUE-MING, SONG TING-TING, YOU YUAN, *et al.* Research on low-temperature sintering of  $\text{Ca}_{0.3}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.7}\text{TiO}_3$  microwave dielectric ceramics. *J. Inorg. Mater.*, 2008, **23**(6): 1293–1297.
- [4] GOLONKA L J. Technology and applications of low temperature cofired ceramic (LTCC) based sensors and microsystems. *B Pol. Acad. Sci. Tech.*, 2006, **54**(2):221–231.
- [5] VALANT M, SUVOROV D. Chemical compatibility between silver electrodes and low-firing binary-oxide compounds: conceptual study. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(11):2721–2729.
- [6] ZHOU D, RANDALL C A, WANG H, *et al.* Microwave dielectric ceramics in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$  system with ultra-low sintering temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(4):1096–1100.
- [7] ZHOU D, RANDALL C A, BAKER A, *et al.* Dielectric properties of an ultra-low-temperature cofiring  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  multilayer. *J. Am. Ceram. Soc.* 2010, **93**(5):1443–1446.
- [8] ZHOU D, QU W G, RANDALL C A, *et al.* Ferroelastic phase transition compositional dependence for solid-solution  $[(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_{1-x}][\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$  scheelite-structured microwave dielectric ceramics. *Acta Mater.*, 2011, **59**(4):1502–1509.
- [9] ZHOU D, PANG L X, WANG H, *et al.* Phase transition, Raman spectra, infrared spectra, band gap and microwave dielectric properties of low temperature firing  $(\text{Na}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x})(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$  solid solution ceramics with scheelite structure. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**:18412–18420.
- [10] ZHOU D, WANG H, YAO X, *et al.* Phase transformation in  $\text{BiNbO}_4$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**:172910.
- [11] ZHOU D, PANG L X, YAO X, *et al.* Influence of sintering process on the microwave dielectric properties of  $\text{Bi}(\text{V}_{0.008}\text{Nb}_{0.992})\text{O}_4$  ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **115**:126–131.
- [12] WANG QIU-PING, LIU HAN-CHEN. Study on far-infrared reflectivity spectra of microwave dielectric ceramic  $(\text{RbBi})_{1/2}\text{MoO}_4$ . *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(9):2382–2384.
- [13] XUN X, UMA S, YOKOCHI A, *et al.* Synthesis and structure of new  $\text{BiMn}_2\text{MO}_6$  compounds where M=P, As, or V. *J. Solid State Chem.*, 2002, **167**: 245–248.
- [14] HUANG J, SLEIGHT A W. Synthesis, crystal structure, and optical properties of a new bismuth magnesium vanadate:  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ . *J. Solid State Chem.*, 1992, **100**:170–178.
- [15] RADOSAVLJEVIC I, SLEIGHT A W. Variable temperature X-Ray diffraction study of bismuth magnesium vanadate,  $\text{BiMg}_2\text{VO}_6$ . *J. Solid State Chem.*, 2000, **149**:143–148.
- [16] GUO R, ZHANG G K, LIU J. Preparation of  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{BiMg}_2\text{VO}_6$  composite and its visible-light photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**:1857–1863.
- [17] LI GUANG-YAO. Low-temperature Sintering of  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  Ceramics. Xi'an: Master Thesis of Northwestern Polytechnical University, 2004.
- [18] MAO MIN-MIN. Structures and Microwave Dielectric Characteristics of  $\text{SrAlO}_4$ -based (R=La, Nd, Sm) Ceramics. Hangzhou: PhD Thesis of Zhejiang University, 2011.