

文章编号: 1000-324X(2003)05-1051-06

## Nd<sup>3+</sup>A 位置换对 (Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 陶瓷微波介电性能的影响

杨秋红<sup>1</sup>, 金应秀<sup>2</sup>, 徐 军<sup>3</sup>

(1. 上海大学材料学院, 上海 201800; 2. 韩国京畿大学陶瓷工程系, 韩国水原 442-760; 3. 中科院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要:** 研究了 Nd<sup>3+</sup> 离子 A 位置换改性 (Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 陶瓷的微波介电性能. [(Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>](Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (PCNFN) 陶瓷的微波介电性能得到改善是由于少量过剩的 Nd<sup>3+</sup> 与 (Pb,Ca)<sup>2+</sup> 的固溶能够消除氧空位. 当  $x=0.02$  时, 能够形成单相的钙钛矿相, 随着 Nd<sup>3+</sup> 置换量的增加, 过剩的 Nd<sup>3+</sup> 将导致第二相焦绿石的形成, 焦绿石会恶化 PCNFN 的微波介电性能. PCNFN 介电性能随  $x$  的增加而下降是由于焦绿石相随  $x$  增加的结果. 当  $x=0.02\sim 0.05$ , PCNFN 陶瓷有很好的微波介电性能, 介电常数  $K>100$ ,  $Qf$  值为 5385~5797GHz, 频率温度系数 TCF 随 Nd<sup>3+</sup> 含量的增加从正的变为负的.

**关 键 词:** (Pb,Ca,Nd)(Fe,Nb)O<sub>3</sub>; 微波介质陶瓷; 钙钛矿; 焦绿石; 电荷非平衡置换

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

### 1 引言

微波介质材料可用作微波集成电路中的无源频率振荡器件, 如滤波器和稳定器. 用作微波器件的材料要求有高的介电常数  $K$ , 高的品质因子  $Q$  或品质因子与频率的乘积  $Qf$  值及小的频率温度系数  $TCF$ . 为了微波器件的小型化, 材料必须要有高的介电常数.

Kato 等<sup>[1~3]</sup> 报道了在 Pb 系铁电陶瓷中, 用 Ca<sup>2+</sup> 置换 A 位的 Pb<sup>2+</sup> 后具有良好的微波介电性能以来, 对 Pb 系陶瓷的微波介电性能有了大量的研究. Pb 系钙钛矿结构陶瓷通常具有高于 90 的介电常数  $K$ , 高的  $Qf$  值和小的频率温度系数  $TCF$ . 尤其在 (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (PCFN) 系统中, 当  $x=0.55$  时, 其具有良好的微波介电性能:  $K=91$ ,  $TCF=+2.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$  及  $Qf=4950\text{GHz}$  (在 3GHz 下). B 位用 Ti<sup>4+</sup> 或 Sn<sup>4+</sup> 置换 (Fe,Nb)<sup>4+</sup> 能够改善它的介电性能<sup>[3,4]</sup>, 但当  $Qf$  值较高时, 其介电常数通常低于 100, 而当介电常数  $>100$  时,  $Qf$  值又相对较低, 当  $x=0.50$  时,  $K=104$ ,  $Q=1400(2.8\text{GHz})$ , 即  $Qf=3920\text{GHz}$  和  $TCF=+26\text{ppm}/^\circ\text{C}$ <sup>[2]</sup>.

在钙钛矿化合物 CaTiO<sub>3</sub> 中, 三价稀土元素 Ln<sup>3+</sup> 常用作 A 位置换 Ca<sub>1-x</sub>Ln<sub>2x/3</sub>TiO<sub>3</sub> 以改善其微波介电性能<sup>[5~7]</sup>.

我们过去的工作显示 La<sup>3+</sup> 的 A 位电荷平衡置换 [(Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>2x/3</sub>](Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> 会增加其介电损耗, 而 La<sup>3+</sup> 的 A 位电荷非平衡置换 [(Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>](Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3+δ</sub> (PCLFN) 却能改善其微波介电性能<sup>[8]</sup>.

收稿日期: 2002-07-31, 收到修改稿日期: 2002-10-17

作者简介: 杨秋红 (1963-), 女, 博士, 副教授. E-mail: yangqiu hong@hotmail.com

本文研究了  $\text{Nd}^{3+}$  的 A 位电荷非平衡置换  $[(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{1-x}\text{Nd}_x](\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{3+\delta}$  (PCNFN) 陶瓷的微波介电性能, 并用固溶率  $R$  的观点来解释实验现象.

## 2 实验过程

原料  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  纯度 >99%, 按所需的化学组成配比混料, 在蒸馏水中, 用  $\text{ZrO}_2$  球混磨 24h, 粉料烘干后在  $900^\circ\text{C}$  温度下合成 4h, 合成好的粉料在蒸馏水中再球磨 24h, 干燥后粉料用等静压法在 145MPa 的压力下制成直径 10mm, 高度 5~6mm 的圆柱体, 然后在  $1125\sim 1250^\circ\text{C}$  下烧结 3h. 密度由 Archimedes 排水法测定. 烧结好的试样用 X 射线衍射法 (XRD) 分析相组成, 用扫描电镜 (SEM) 观察显微结构, 介电常数  $K$  和  $Qf$  值采用 Hakki-Coleman 法的  $\text{TE}_{011}$  模在 5~6GHz 频率下测定. 频率温度系数  $TCF$  采用腔体法在  $25\sim 80^\circ\text{C}$  下测定.

## 3 结果和讨论

在钙钛矿  $\text{ABO}_3$  化合物中, 用三价  $\text{Ln}^{3+}$  置换二价的 A 位元素时, 是以  $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_{2x/3}\text{BO}_3$  的通式进行, 以保持电价的中性. A 位每置换一个原子将引入 1/3 个空位, 这通常被认为会增加介电损耗. 但在  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_{2x/3}\text{TiO}_3$  系统中,  $\text{Ln}^{3+}$  置换  $\text{Ca}^{2+}$  却能改善其微波介电性能 [5~7].

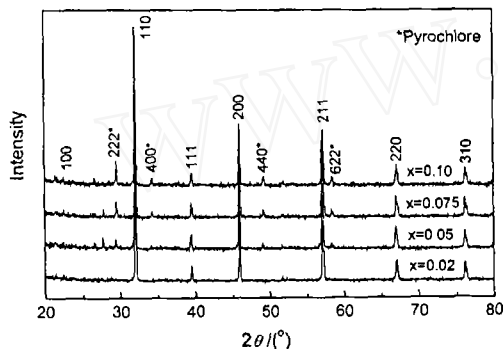


图 1 PCNFN 试样的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of PCNFN specimens with variation of Nd content

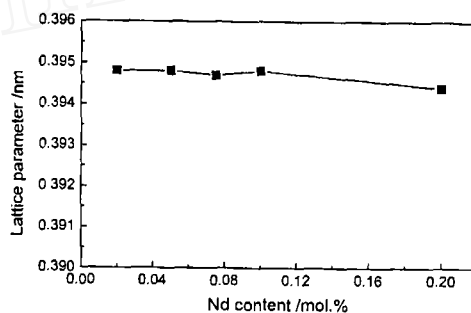


图 2 PCNFN 试样晶格常数与 Nd 置换量的关系

Fig. 2 Lattice parameter of PCNFN specimens as a function of Nd content

图 1 是不同 Nd 含量的 PCNFN 样品的 XRD 图谱. 当  $x=0.02$  时, 可以得到单相钙钛矿结构化合物, 而当  $x=0.05$  时, 开始形成第二相焦绿石. 焦绿石的相对含量随着 Nd 含量的增加而增加.

图 2 是不同 Nd 含量时 PCNFN 钙钛矿相的晶格常数. 尽管  $\text{Nd}^{3+}$  离子半径 ( $r_{\text{Nd}}=0.127\text{nm}$ , 配位数  $\text{CN}=12$ ) 比  $(\text{Pb,Ca})^{2+}$  离子半径 ( $r_{(\text{Pb,Ca})}=0.142\text{nm}$ ,  $\text{CN}=12$ ) 小, 但其晶格常数在  $x=0.02\sim 0.20$  时基本保持不变, 这是因为 PCNFN 中的  $\text{Nd}^{3+}$  A 位置换是电荷非平衡置换, 部分过剩的  $\text{Nd}^{3+}$  进入由于  $\text{Nd}^{3+}$  置换留下的空位, 引起晶格畸变, 使晶格常数比其本身要大些, 结果表现出在  $x=0.02\sim 0.20$  范围内, 晶格常数不随  $\text{Nd}^{3+}$  置换量而变.

图 3 是 PCNFN 样品的体积密度与烧结温度的关系. 最佳的烧结温度随  $\text{Nd}^{3+}$  置换  $(\text{Pb,Ca})^{2+}$  量的增加而升高, 从  $x=0.02$  时的  $1150^\circ\text{C}$  升高到  $x=0.20$  时的  $1250^\circ\text{C}$ .

图 4 和 5 分别是 PCNFN 样品的介电常数  $K$  和品质因子  $Qf$  值随  $\text{Nd}^{3+}$  置换量的变化曲线. 当  $\text{Nd}$  置换量小时,  $K$  和  $Qf$  值都有所改善, 尤其是  $Qf$  值增幅较大. 随着  $\text{Nd}^{3+}$  置换量的继续增加,  $K$  和  $Qf$  值都开始下降. 焦绿石对 PCNFN 陶瓷的微波介电性能是有害的. 从图 1 中 PCNFN 的 XRD 图谱可以看到焦绿石的相对含量随  $\text{Nd}^{3+}$  置换量的增加而增加, 从而引起  $K$  和  $Qf$  值的下降, 尽管当  $x=0.20$  时,  $Qf$  值又有所回升, 但此时  $K$  已经很低. 因此少量的  $\text{Nd}^{3+}$  A 位置换可以改善 PCNFN 陶瓷的微波介电性能, 当  $x = 0.02 \sim 0.05$  时, PCNFN 陶瓷有很好的微波介电性能,  $K > 100$ ,  $Qf = 5385 \sim 5797 \text{GHz}$ .

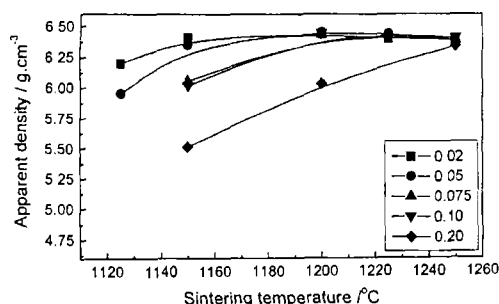


图 3 PCNFN 试样的体积密度与烧结温度的关系  
Fig. 3 Apparent densities of PCNFN specimens as a function of sintering temperature

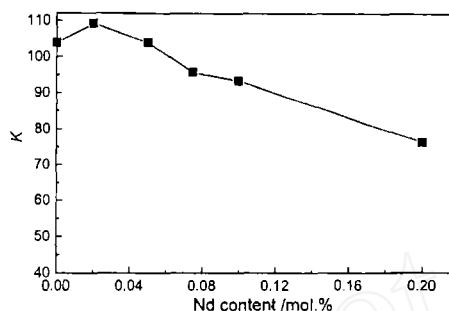


图 4 Nd 置换量对 PCNFN 试样介电常数  $K$  的影响  
Fig. 4 Dielectric constant  $K$  of PCNFN specimens as a function of Nd content

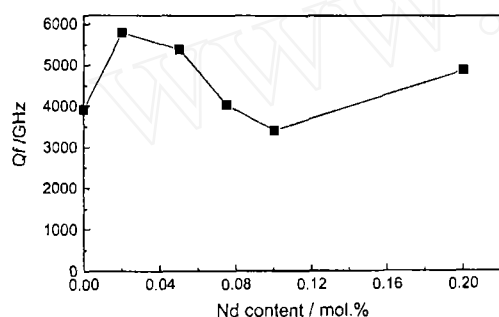


图 5 Nd 置换量对 PCNFN 试样  $Qf$  值的影响  
Fig. 5  $Qf$  values of PCNFN specimens as a function of Nd content

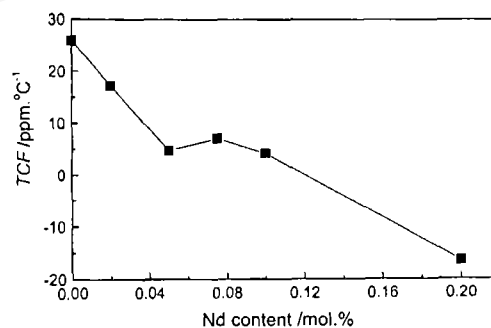


图 6 Nd 置换量对 PCNFN 试样 TCF 的影响  
Fig. 6 TCF of PCNFN specimens as a function of Nd content

与 PCLFN 系统不一样, PCNFN 的 TCF 是随  $\text{Nd}^{3+}$  置换量的增加而下降, 从正变到负, 如图 6 所示.

$\text{ABO}_3$  钙钛矿结构化合物的许容因子  $t$  可表示为:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

其中  $r_A$  是配位数为 12 的 A 位离子的半径,  $r_B$  是配位数为 6 的 B 位离子的半径,  $r_O$  为氧离子的半径. 当  $t > 1$  时, 结构由 A 决定, B 原子有较大的活动空间; 当  $t < 1$  时, 结构由 B 决定, A 原子有较大的活动空间; 当  $t = 1$  时, 原子形成紧密堆积. A 位或 B 位原子的置换如果引起许容因子  $t$  的较大变化, 可能会导致结构发生转变或容易形成第二相.

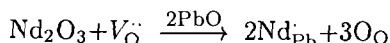
对于  $\text{Nd}^{3+}$  的电荷非平衡置换式  $[(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{1-x}\text{Nd}_x](\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  来说,  $t_x$  可以表示为:

$$t_x = \frac{0.5(1-x)(r_{\text{Pb}} + r_{\text{Ca}}) + xr_{\text{La}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}[0.5(r_{\text{Fe}} + r_{\text{Nb}}) + r_{\text{O}}]} \quad (2)$$

随  $x$  的增加,  $t_x$  只稍微有所下降, 从  $x=0.00$  时的 0.972 变到  $x=0.20$  时的 0.962, 因此其结构不会因为 Nd 的置换而有大的变化. 但由于本文研究的 PCNFN 系统  $\text{Nd}^{3+}$  A 位置换  $(\text{Pb,Ca})^{2+}$  属电荷非平衡置换, 过剩的  $\text{Nd}^{3+}$  离子进入间隙位的量, 即其固溶范围是有限的, 过多未平衡的电荷终将导致第二相的形成. 基于 XRD 实验数据, 当  $x=0.02$  时没有第二相形成, 其中  $\frac{2}{3} \times 0.02 \text{ mol} \cdot \text{Nd}^{3+}$  属于电荷平衡置换, 这部分  $\text{Nd}^{3+}$  不会导致第二相形成, 因此我们假设在本系统中, 最大的电荷非平衡固溶限度是另外的  $\frac{1}{3} \times 0.02 \text{ mol} \cdot \text{Nd}^{3+}$ . 因此固溶率  $R$  定义为:

$$R = \frac{\frac{1}{3}x}{1-x} = \frac{\frac{1}{3} \times 0.02}{0.98} = 0.0068$$

当  $x > 0.02$  时, 过剩的  $\text{Nd}^{3+}$  将导致第二相的形成, 并且如果  $\text{Nd}^{3+}$  仅处在 A 位上, 第二相的量将正比于过剩的  $\text{Nd}^{3+}$  量. 因此我们认为  $\text{Nd}^{3+}$  实际的置换式应为  $[(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{1-x}\text{Nd}_{2x/3+w}](\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ , 其中  $w = R(1-x)$  为固溶度,  $R$  为当  $x=0$  时没有第二相形成时的最高固溶度—固溶率. 对 A 位置换陶瓷的微波介电性能来说, 固溶率  $R$  是一个很重要的影响因子,  $R$  可以看作一个常数, 当  $R=0$  时, 这意味着  $\text{Ln}^{3+}$  在  $\text{ABO}_3$  钙钛矿化合物 A 位的电荷平衡置换将不会引起系统大的介电损耗, 如  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_{2x/3}\text{TiO}_3$  系统<sup>[5~7]</sup>. 而当  $R \neq 0$  时,  $R$  值越高, 在  $2x/3$  的电荷平衡置换中, 随  $x$  的增大, 其微波介电性能将越差, 如  $[(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{1-x}\text{Ln}_{2x/3}](\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  系统<sup>[8]</sup>. 而在电荷非平衡置换中,  $\text{Nd}^{3+}$  不仅仅是作为置换元素, 同时固溶的部分  $w$  是起到了施主掺杂的作用, 有助于消除由烧结过程引入的氧空位:



在微波介质材料中, 有很多因素会影响陶瓷的微波介电性能, 其中包括内因和外因, 内因主要取决于晶格振动模式; 而外因包括杂质, 晶界, 气孔和空位. Pb 系陶瓷是在封闭的环境下烧结以防 PbO 的挥发, 因此很容易形成氧空位. 合适的施主掺杂能够消除氧空位并改善其介电性能<sup>[9]</sup>.

图 7 是 PCNFN 样品的扫描电镜 (SEM) 照片, 当  $x = 0.02 \sim 0.075$  时, PCNFN 样品的断口显示的是穿晶断裂, 晶粒尺寸变化不大, 如图 7(a) 和 (b) 所示, 此时晶界的强度大于晶粒的强度, 晶界不再是影响 PCNFN 陶瓷微波介电性能的主要因素, PCNFN 介电性能的下降主要是由于第二相焦绿石增加的结果; 当  $x=0.10$  和  $0.20$  时, 样品断口显示的是沿晶断裂, 尤其是  $x=0.20$  时, 其晶粒尺寸显著下降, 如图 7(c) 和 (d) 所示, 此时晶界的强度低于晶粒的强度, 晶界是影响 PCNFN 陶瓷微波介电性能的重要外因. 晶粒尺寸的下降和晶界的增加主要是因为第二相的增加引起, 第二相使 PCNFN 陶瓷的烧结性能下降, 说明第二相是影响 PCNFN 陶瓷微波介电性能的最主要的因素. 因此当  $x = 0.02 \sim 0.05$  时, PCNFN 陶瓷有很好的微波介电性能,  $K > 100$ ,  $Qf = 5385 \sim 5797 \text{ GHz}$ , 频率温度系数  $TCF$  随  $\text{Nd}^{3+}$  含量的增加从正的变为负的.

介质极化率  $\alpha_{\text{D}}$  与介电常数的关系可以用 Clausius-Mosotti 公式表示:

$$\alpha_{\text{D}} = \frac{1}{b} [(V_{\text{m}}) \frac{(k' - 1)}{(k' + 2)}] \quad (3)$$

其中  $b$  为常数  $4\pi/3000$ ,  $V_m$  是单位晶胞的体积 ( $\text{nm}^3$ ),  $k'$  为复合介电常数的实部.  $\alpha_D$  由四部分构成: 1) 电子极化; 2) 离子极化; 3) 偶极子极化; 4) 空间电荷极化. 理论介质极化率

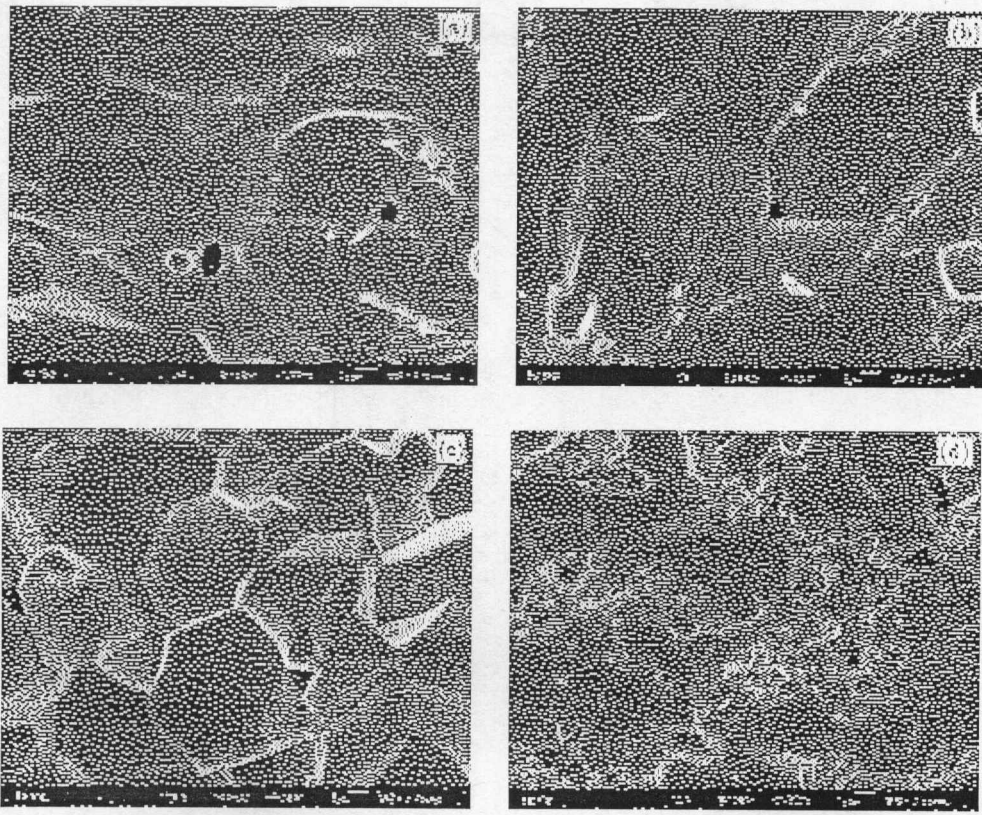


图 7 PCNFN 试样的扫描电镜 SEM 照片

Fig. 7 SEM photos of PCNFN specimens

(a)  $x=0.02$ ; (b)  $x=0.05$ ; (c)  $x=0.10$ ; (d)  $x=0.20$

可以采用叠加规则进行计算<sup>[10]</sup>:

$$\alpha_{\text{theo}}(\text{ARO}_3) = \alpha_A + \alpha_B + 3\alpha_O \quad (4)$$

其中  $\alpha_{\text{theo}}$  为理论极化率,  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  和  $\alpha_O$  分别是 A 位离子, B 位离子和氧离子的离子极化率.

实际的介质极化率尽管与理论极化率存在一定的偏差,但其变化趋势是一致的,  $\alpha_{\text{theo}}$  随  $x$  的增加而增加,从理论上来说,介电常数  $K$  应该也随  $x$  的增加而增加,但实际上介电常数  $K$  却随  $x$  的增加而下降,如图 8 所示,这主要是由于形成了第二相焦绿石相的缘故.  $K$  的变化将遵循多相混合规则.

#### 4 结论

基于 XRD 实验结果,提出  $\text{Nd}^{3+}$  在 PCNFN 系统 A 位的电荷非平衡置换式为  $[(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{1-x}]$

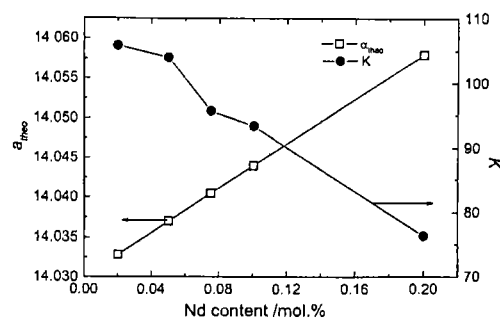


图 8 理论介质极化率和介电常数  $K$  与 Nd 置换量  $x$  的关系

Fig. 8 Theoretic dielectric polarizability and dielectric constant  $K$  vs. Nd content

$\text{Nd}_{2x/3+R(1-x)}](\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ , 其中  $R$  为固溶率, 是一个影响  $A$  位置换陶瓷微波介电性能的重要参数. PCNFN 陶瓷  $A$  位电荷非平衡置换能够改善其微波介电性能是由于少量过剩的  $\text{Nd}^{3+}$  与  $(\text{Pb,Ca})^{2+}$  的固溶能够消除氧空位. 过多过剩的  $\text{Nd}^{3+}$  导致第二相焦绿石的形成. 当  $x = 0.02 \sim 0.05$  时, PCNFN 陶瓷有很好的微波介电性能,  $K > 100$ ,  $Qf = 5385 \sim 5797\text{GHz}$ ,  $TCF$  随  $\text{Nd}$  含量的增加从正变为负. 烧结温度随  $\text{Nd}^{3+}$  含量的增加而升高, 从  $x=0.02$  时的  $1150^\circ\text{C}$  升高到  $x=0.20$  时的  $1250^\circ\text{C}$ .

## 参考文献

- [1] Kato J, Kagata H, Nichimoto K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: 2343-2346.
- [2] Kato J, Kagata H, Nichimoto K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: 3144-3147.
- [3] Kagata H, Kato J, Nichimoto K, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: 4332-4334.
- [4] Kucheiko S, Choi J W, Kim H J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(11): 2937-2940.
- [5] Kim I S, Jung W H, Inaguma Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, 1995, **30**(3): 307-316.
- [6] Yoshida M, Hara N, Takada T, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 6816-6823.
- [7] Kim W S, Kim E S, Yoon K H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(8): 2111-2115.
- [8] 杨秋红, 金应秀, 徐 军 (Yang Qiu-Hong, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, **30**(5): 554-558.
- [9] Michiura N, Tatekawa T, Higuchi Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(3): 793-796.
- [10] Shannon R D. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(1): 348-366.

## Effect of A-site Substitution by $\text{Nd}^{3+}$ on the Microwave Dielectric Properties of $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics

YANG Qiu-Hong<sup>1</sup>, KIM Eung-Soo<sup>2</sup>, XU Jun<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China; 2. Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea; 3. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Microwave dielectric properties of A-site substitution by  $\text{Nd}^{3+}$  in  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  system were investigated. Microwave dielectric properties of  $[(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{1-x}\text{Nd}_x](\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  (PCNFN) were improved because the solid solution of small amount of surplus  $\text{Nd}^{3+}$  with  $(\text{Pb,Ca})^{2+}$  could eliminate oxygen vacancies. A single perovskite phase was formed when  $x=0.02$ . Surplus  $\text{Nd}^{3+}$  resulted in the formation of secondary phase (pyrochlore), which can deteriorate to the microwave dielectric properties of PCNFN ceramics. The decreasing of dielectric properties with  $x$  content was mainly caused by the formation of pyrochlore. Dielectric constant was above 100 and quality factor  $Qf$  values were  $5385 \sim 5797\text{GHz}$  as  $x = 0.02 \sim 0.05$ . Temperature coefficient of resonant frequency ( $TCF$ ) was changed from positive to negative with the increase of  $x$  content.

**Key words**  $(\text{Pb,Ca,Nd})(\text{Fe,Nb})\text{O}_3$ ; microwave dielectric ceramics; perovskite; pyrochlore; charge unbalance substitution