

添加 V_2O_5 对 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 烧结及微波介电性能的影响*

卞建江 赵梅瑜 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本工作就添加 V_2O_5 对 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 烧结性及微波介电性能的影响进行了研究和讨论. 实验结果发现, 添加少量 V_2O_5 能明显改善 BMT 陶瓷的烧结性, 当 V_2O_5 的添加量为 0.1mol% 时, 烧结体密度可达理论密度的 98%. 同时较纯 BMT 陶瓷烧结温度降低 150°C 左右. 此时样品仍具有较高的微波介电性能: $Q \cdot f = 62450\text{GHz}$, $\epsilon_r = 25$.

关键词 BMT, V_2O_5 , 烧结性, 微波介电性能

分类号 TM 534

1 引言

随着微波通信的日益发展, 特别是卫星通信的不断扩大, 高 Q 微波介质材料的研究已日益受到重视^[1], 具有复合钙钛矿型结构、组成为 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT) 的陶瓷是目前在 X 波段 Q 值最高的一种材料. 但此种材料因烧结温度过高 (1650°C), 极易造成 Mg、Ba 等组份的挥发而使其介电性能恶化. 为了改善其烧结性, 许多学者对此进行了广泛的研究^[2~6], 如 Matsumoto 等采用快速烧结工艺 ($330^\circ\text{C}/\text{min}$), 得到了烧结密度达理论密度 98% 的 BMT, Chen 等采用多次煅烧合成工艺, 来消除合成过程中产生的杂相以改善烧结性, Tochi 等则采用二步合成工艺来改善烧结性. 但这些技术的应用会不同程度地造成: (1) 制备工艺复杂化, (2) 化学组成偏离化学计量比, (3) 易混入有害杂质. 虽然液相法合成 BMT 粉末可克服以上缺点, 但目前液相法也因钽盐制备困难而难以实际应用. 添加少量烧结助剂来改善陶瓷的烧结性, 是陶瓷制备工艺中的一种常用方法, 如 Nomura 等通过添加少量 Mn, 得到了烧结密度达理论密度 98% 的 BMT 陶瓷^[7]. V_2O_5 作为一种常用的烧结助剂, 已被用于许多低温烧结陶瓷的制备^[8]. 但对 BMT 来说, 致今还未见这方面的报道.

本工作拟在 BMT 中添加少量 V_2O_5 , 以研究其对烧结性和微波介电性能的影响.

2 实验

以 $BaCO_3$ (99.9%)、 Ta_2O_5 (99.9%)、 MgO (99.5%) 为起始原料, 按 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 化学计量比配料. 球磨混料 24h 后, 以固相反应法合成 BMT 粉料 ($1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ 二次), 用 XRD

* 1997-06-20 收到初稿, 1997-08-07 收到修改稿

进行合成粉末的相分析, 再在合成的 BMT 粉料中分别添加 0.1、0.5、1mol% 的 V_2O_5 , 编号分别为 BMT-V1、BMT-V2、BMT-V3, 用传统的陶瓷工艺制备试样, 试样在氧气氛中于 1450~1540°C 烧结保温 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添加量样品的晶粒形貌. 为了观测样品 B 位离子的有序度, 分别对 $17^\circ < 2\theta < 18^\circ$ 、 $30^\circ < 2\theta < 31.5^\circ$ 处 (100) 和 (110) 两衍射峰进行 XRD 扫描, 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) 超格子衍射峰强度与 (110) 最强峰的强度之比, 完全有序化的比值为 8.3%^[2]. 将烧结试样加工成直径 13mm、高为 6.51mm 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 6GHz 频率下的相对介电常数的损耗, 采用的谐振模式为 $TE_{011}^{[9]}$.

3 结果与讨论

3.1 对烧结性能的影响

图 1 展示了添加不同量 V_2O_5 的 BMT 样品体密度随烧结温度的变化曲线. 可以看出, BMT-V2、BMT-V3 样品, 其体密度在 1450~1540°C 范围内变化不大, 只是在 1500°C 以后, 随着烧结温度的进一步提高, 体密度略有下降. 而 BMT-V1 样品, 从 1450°C 开始, 随着烧结温度的提高, 其体密度迅速增加, 1500°C 以后变化趋缓, 但要比前两种样品的体密度大. 因此 BMT-V1 样品在 1500°C 就开始烧结, 其烧结温度要比纯 BMT 低 150°C 左右.

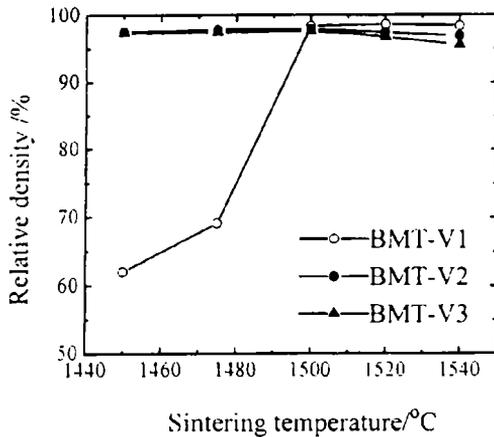


图 1 添加不同量 V_2O_5 的 BMT 样品体密度随烧结温度的变化曲线

Fig.1 Changes of bulk density with sintering temperature for BMT with different amount of V_2O_5

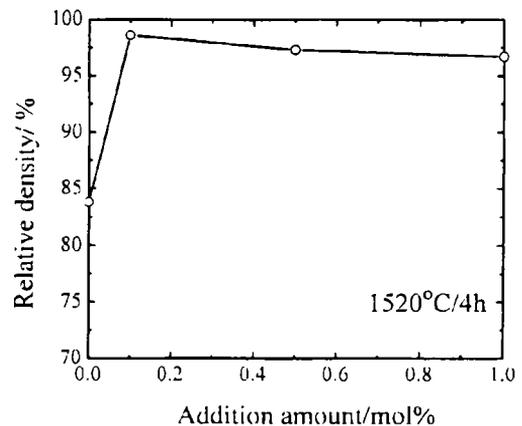


图 2 样品体密度随 V_2O_5 添加量的变化曲线

Fig.2 Changes of bulk density with the addition amount of V_2O_5 for BMT sintered at 1520°C/4h

图 2 示出了 1520°C/4h 烧成条件下, 样品体密度随 V_2O_5 添加量的变化曲线, 可以看出, 在实验所添加的范围内, BMT-V1 样品的体密度最高, 达理论密度的 98%, 而此时纯 BMT 样品的体密度只有理论密度的 82.7%. 这表明添加少量 V_2O_5 能显著改善 BMT 粉料的烧结性能. 这是因为 V_2O_5 的熔点只有 670~685°C^[10]. 在烧结过程中会以液相形式包裹在

BMT 颗粒表面, 随着温度提高, Ta^{5+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 开始溶入液相, 和 V_2O_5 形成各种低共熔化合物^[11], 使晶界成为阳离子的高扩散通道, 从而大大提高了致密化速度. 随着添加量的增加, 包裹在 BMT 颗粒表面的液相层厚度也随之增加, 其作用也就更大. 图 3 示出了添加不同量 V_2O_5 的试样, 经 $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$ 烧结后抛光表面的 SEM 照片, 可以看出, 随着 V_2O_5 添加量的增加, 晶粒尺寸有所增加.

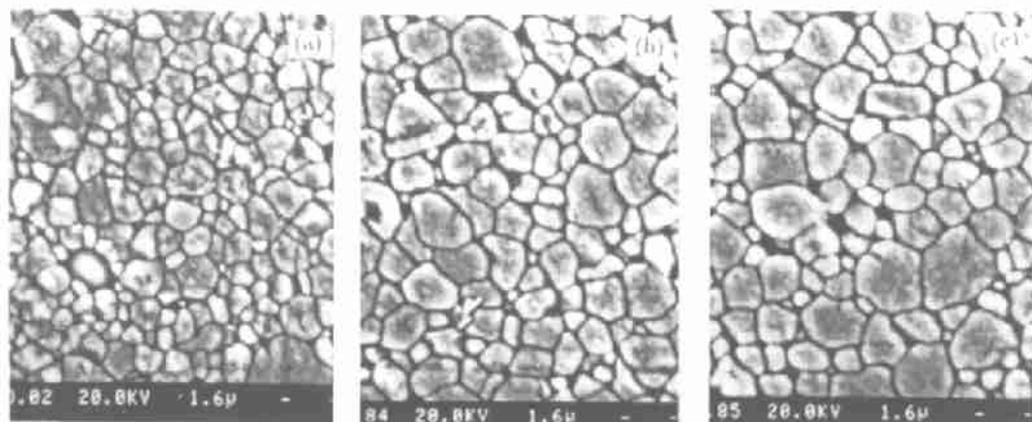


图 3 不同 V_2O_5 添加量样品经 $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$ 烧结后的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs for BMT with different amount of V_2O_5 sintered at $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$

(a) BMT-V1; (b) BMT-V2; (c) BMT-V3

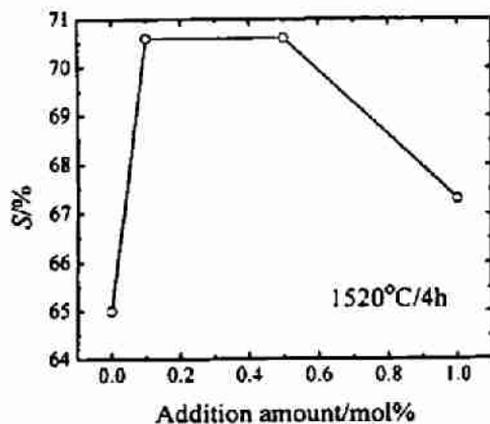


图 4 B 位离子有序度随 V_2O_5 添加量的变化曲线
Fig.4 Changes of B -site ions ordering parameter S with the addition amount of V_2O_5 for the samples sintered at $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$

3.2 对 B 位离子有序度的影响

图 4 为 $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$ 烧结样品的 B 位离子有序度 S 随 V_2O_5 添加量的变化曲线, 它示出当添加 $0.1\text{mol}V_2O_5$ 时, 有序度从未添加时的 65% 增加到 70.6% , 随着添加量的增加, B 位离子有序度并未随之增加, 相反当添加量为 $1\text{mol}\%$ 时, 反而有所下降. 这说明 B 位离子的有序度不仅同烧结温度和保温时间有关^[2], 而且还同样品的烧结致密化过程有关. 当纯 BMT 样品的相对密度为 82.7% 时, 而 BMT-V1 却已达 98% (图 2). 这表明样品在致密化的同时, 促进 B 位离子有序度的提高. 实际上 B 位两种不同离子的有序化过程, 是两种离子的互扩散过程, 它受该两离子间静电作用所制约^[12]. 当某种杂质离子进入 B 位时, B 位原有离子间的静电势被改变, 从而影响了它们的

有序度. V^{5+} 半径为 0.54\AA , Ta^{5+} 的离子半径为 0.64\AA . 虽然两离子的半径差为 15.63% , 不能形成无限固溶体. 但有限的溶入还是有可能的, 特别是当 V_2O_5 增加到一定量时, 少量 V^{5+}

从晶界进入到晶格中氧八面体中心位置, 使有序度下降. 这同 Zr^{4+} 时入 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 的 B 位, 使 B 位离子有序度降低的实验结果相一致^[13].

3.3 对微波介电性能的影响

图 5 示出了 $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$ 烧结样品 $Q \cdot f$ 值随 V_2O_5 不同添加量的变化曲线. 从图中可以看到, 纯 BMT 样品的 $Q \cdot f$ 只有 7000GHz , 而此时体密度只有理论密度的 82.7% (图 2), 有序度为 65% (图 4). 当 V_2O_5 的添加量为 $0.1\text{mol}\%$ 时, $Q \cdot f$ 达到最大值 62450GHz . 此时样品体密度增加到 98% (图 2), B 位离子有序度增加到 70.6% (图 4), 此后随着添加量的进一步增加, $Q \cdot f$ 下降. 这表明 $Q \cdot f$ 的变化同样品的体密度的 B 位离子有序度的变化有关, 密度的增加和有序度的提高使 $Q \cdot f$ 增大. 当 V_2O_5 添加量进一步增加, 晶界处的玻璃相层厚度增加, 损耗增加, $Q \cdot f$ 下降. 与此同时, 部分 V^{5+} 进入晶格氧八面体中心位置, 使 B 位离子有序度降低(图 4), 加上 V^{5+} 半径较 Ta^{5+} 小, 在外场作用下, V^{5+} 在氧八面体中易于移动, 致使含 B 位离子振动模式在内的振子强度降低, 即增加了谐振子的阻尼系数, 使 $Q \cdot f$ 显著下降.

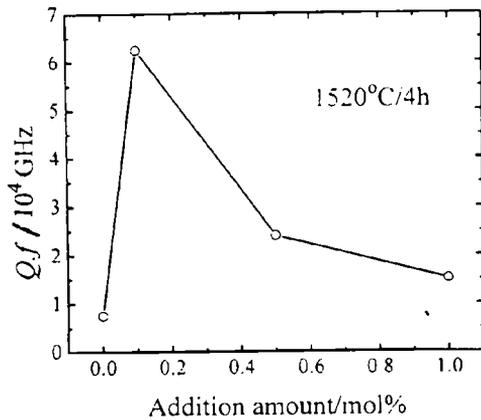


图 5 $Q \cdot f$ 值随 V_2O_5 添加量的变化曲线
Fig.5 Changes of $Q \cdot f$ value with the addition amount of V_2O_5 for the samples sintered at $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$

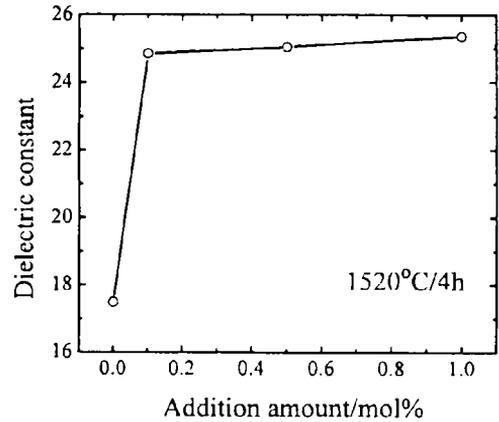


图 6 相对介电常数随 V_2O_5 添加量的变化曲线
Fig.6 Changes of dielectric constant with the addition amount of V_2O_5 for the samples sintered at $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$

$1520^\circ\text{C}/4\text{h}$ 烧结样品的相对介电常数随 V_2O_5 添加量的变化曲线示于图 6. 从图中可以看出, 添加 V_2O_5 的样品的相对介电常数要比纯 BMT 为高, 且随着添加量的增多而略有增加. 但同致密的纯 BMT 样品的介电常数 ($\epsilon_\gamma=25$) 相差不多. 说明 V_2O_5 在实验所添加的范围内, 对相对介电常数影响不大, 而体密度的提高使介电常数提高.

4 结论

添加少量 V_2O_5 可显著改善 BMT 的烧结性, 当添加量为 $0.1\text{mol}\%$ 时, 在 $1520^\circ\text{C}/4\text{h}$ 条件下烧结, 可得到 $\rho_\gamma=98\%$ 的烧结样品, 其 $Q \cdot f=62450\text{GHz}$, $\epsilon_\gamma=25$.

参 考 文 献

- 1 Hiromu O. セラミックス, 1995, 30 (4): 294-297
- 2 Matsumoto K, Hiuga T, Takada K, et al. *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, 6th, 1986. 118-121
- 3 Chen X M, Suzuki Y. *J. Mater. Electronics*, 1994, 5: 244-247
- 4 Tochi Kunio. *Journal of the Ceramic society of Japan*, 1982, 100 (12): 1464-1466
- 5 Kakegawa Kazuyuki. *The Chemical Society of Japan*, 1988, 1: 25-31
- 6 Renoult Oliver. *J. am. Ceram. Soc.*, 1992, 75 (12): 3337-3340
- 7 Nomura Shoichiro. *Ferroelectrics*, 1993, 49: 61-70
- 8 Zhao Meiyu, et al. *Annual Report Motorola CTRL*, 1995
- 9 许得民, 李兆年. GB7265, 1-7265, 2-87
- 10 Samsonov G V. *The Oxide Hand Book*, Moscow: Published by Metallurgiya Press 1978. 51, 142
- 11 Levin E M, Macurdie H R. In: *Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement*, Edited and Published by The American Ceramic Society, INC., 1969. 80
- 12 Gallasso Francis, Pyle Jane. *Inorganic Chemistry*, 1963, 2 (3): 482-485
- 13 Tochi K, Nakamura S, Ohgaku T. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, 8: 1144-1146

Influence of V_2O_5 on the Sinterability and Microwave Dielectric Properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$

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

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

Abstract

The influence of the addition of V_2O_5 on the sinterability and microwave dielectric properties of BMT ceramic was investigated. It was found that the sinterability of BMT could be improved greatly by the addition of small amount of V_2O_5 . A dense BMT ceramic with 98% relative density could be obtained with the addition of 0.1mol% V_2O_5 . The dielectric constant and unloaded $Q \cdot f$ value are 25 and 62450 GHz respectively.

Key words BMT, addition, V_2O_5 , sinterability, microwave dielectric properties