

# A 位 Sm 取代对 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷烧结及微波介电性能的影响

王 宁, 赵梅瑜, 李 蔚, 殷之文

( 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050 )

**摘要:** 就 Sm 部分取代 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷中的 Bi 对其烧结性能及微波介电性能的影响进行了研究。实验结果发现, 随 Sm 取代量的增加, BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的烧结温度升高, 其晶相组成及微波介电性能也随之改变。通过适量的取代, 可以获得各项性能均较优异的微波介质陶瓷材料组成。

**关键词:** 微波介质陶瓷; 取代改性; BiNbO<sub>4</sub>

中图分类号: TM28

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 ( 2003 ) 05-0031-04

## Effects of the Substitution of Sm for Bi on the Sintering and Microwave Dielectric Properties of BiNbO<sub>4</sub> Ceramics

WANG Ning, ZHAO Mei-yu, LI Wei, YIN Zhi-wen

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

**Abstract:** Sm was substituted for Bi in BiNbO<sub>4</sub> ceramics and the effects on the sintering behavior and microwave dielectric properties have been investigated. The result show that with increase of Sm content, the sintering temperature increases and the crystalline phase and microwave dielectric properties change. The compositions exhibiting excellent microwave properties can be obtained by controlling the Sm constant in BiNbO<sub>4</sub> ceramics.

**Key words:** microwave dielectric ceramics; substitution; BiNbO<sub>4</sub>

随着移动通讯技术的迅速发展, 无源器件小型化的需求也变得日益迫切, 采用低温共烧技术的多层微波元器件可以实现这一目的。在多层微波元器件的制造过程中, 具有较高的介电常数, 低的介质损耗和近零的谐振频率温度系数的微波介质材料, 需要同低电阻、低熔点的贱金属电极如 Ag 或 Cu 等共烧。传统的微波介质陶瓷材料一般要在很高的温度下才能烧结, 不适合用于低温共烧工艺。为降低这些材料的烧结温度, 经常采用添加低熔点玻璃、用化学制备工艺或使用超细粉体作起始原料三种方法<sup>[1-4]</sup>。尽管氧化物或低熔点玻璃的掺杂可以有效地降低陶瓷材料的烧结温度, 但同时它们也会对材料的微波介电性能带来不同程度的损坏; 采用化学合成方法则需要复杂的处理步骤, 会大大增加微波介质元器件的生产成本和时间。而且采用上述方法制得的微波介质陶瓷, 其烧结温度

仍旧偏高 ( 1 100 以上 ), 不能满足与高电导的 Ag 或 Cu 等贱金属或其合金共烧的要求。

含 Bi 的介质陶瓷是一类知名的可低烧材料并且已被研究用于多层陶瓷电容器<sup>[5]</sup>。Kagata 等人<sup>[6]</sup>在 1992 年首次发表了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统的微波介电性能, 发现添加 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混合物的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷在 4.3 GHz 频率下,  $Q$  值为 4 260,  $\epsilon_r$  值为 43, 但其  $f_r$  值为  $38 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , 对于实际应用来讲有些偏高。为了改善其  $f_r$  值, Choi 等人<sup>[7]</sup>和 Huang 等人<sup>[8]</sup>分别研究了 Nd 和 La 取代 BiNbO<sub>4</sub> 中 A 位的 Bi 对其烧结性和微波介电性能的影响<sup>[7, 8]</sup>。通过 Ln (Ln = Nd, La) 取代, BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的相变温度由于 Ln<sup>3+</sup>离子和 Bi<sup>3+</sup>离子半径的差异而被降低,  $Q \times f$  值和  $f_r$  值也受到烧结样品中晶相组成的影响。Sm<sup>3+</sup>的离子半径比 Nd<sup>3+</sup>和 La<sup>3+</sup>的离子半径更小, 笔者拟通过 Sm 部分取代 Bi, 系统研究

收稿日期: 2002-11-27 修回日期: 2002-12-10

作者简介: 王宁 ( 1976- ), 男, 山西省长治市人, 现为中科院上海硅酸盐研究所功能陶瓷工程中心博士研究生。E-mail: wningemale@yahoo.com.cn.

Sm 取代对于 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷烧结性、显微结构及微波介电性能的影响。

### 1 实验

采用传统的陶瓷制备工艺，将原料 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%)、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.97%) 按 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> (x=0,0.01,0.03,0.05,0.10)化学计量比称量，混磨，预烧 (800 ℃ 3 h)，然后加入质量分数为 0.5%的 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混合物作为烧结助剂进行细磨，烘干造粒，压片成型。试样放在气密的氧化铝坩埚内在 760 ~ 920 ℃ 之间烧结 3 h。

烧结样品的体密度用阿基米德法测得。用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析试样的晶相组成，用扫描电镜 (SEM) 观测样品烧结表面的晶粒形貌，样品的平均晶粒尺寸用直线截距法计算。将烧结试样加工成直径 12 mm，高度 6 mm 的标准圆柱体，并抛光其表面，用 Hakki-Coleman 介质谐振法测量样品的微波介电性能<sup>[9,10]</sup>。样品的谐振频率温度系数在 -25 ~ +85 ℃ 温度范围内测得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对烧结性能的影响

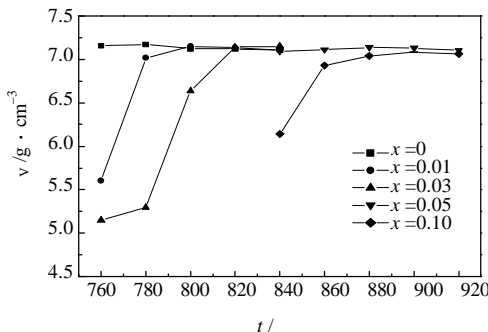


图1 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷体密度随烧结温度变化曲线  
Fig.1 Bulk densities of Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> ceramics with x= 0~0.1 as a function of sintering temperature

图1示出了不同 Sm 取代量的 BiNbO<sub>4</sub> 样品的体密度随烧结温度的变化曲线。从图中可以看出 Sm 取代量对 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的烧结性能的影响非常明显。随着 Sm 取代量的增加 (x 从 0 增加到 0.10) Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷的致密温度也随之升高 (从 780 ℃ 升高到 900 ℃)，这是由于具有低烧结温度的 Bi 基组分含量减少的缘故。所有 Sm 含量的 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷其体密度均随烧结温度的升高而至最大值，然后稍稍下降。Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷的饱和体密度随 x 值从 0 增至 0.10 而从 7.17 g/cm<sup>3</sup> 减小至 7.08 g/cm<sup>3</sup>。

### 2.2 对晶相组成及显微结构的影响

不同 Sm 取代量的 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷典型 XRD

图谱在图2中示出。对于纯的 BiNbO<sub>4</sub> 和 Bi<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷，在整个烧结温度范围内，只有正交相存在。但当 x = 0.03 时，在烧结样品内发现有正交相和三斜相共存，且随 Sm 取代量的增加和烧结温度的升高，三斜相衍射峰的强度增强。BiNbO<sub>4</sub> 在 1020 ℃ 以下为稳定的低温型正交相，当温度超过 1020 ℃ 时才逐渐转变为高温型三斜相<sup>[11,12]</sup>。这里三斜相的出现证明 Sm 取代如同 La 或 Nd 取代相似，也降低了 BiNbO<sub>4</sub> 的相变温度，且由于 Sm<sup>3+</sup> 离子半径 (0.096 nm) 与 Bi<sup>3+</sup> 离子半径 (0.102 nm) 相差更大，因而 Sm 取代的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷相变温度也更低。然而所有 Sm 取代的 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷的相变比率 R 值 (R = I<sub>tri</sub> / [I<sub>tri</sub> + I<sub>orth</sub>])，I<sub>tri</sub> 和 I<sub>orth</sub> 分别为三斜相 (202)(-210) 的衍射峰强度和正交相 (040) 的衍射峰强度) 均小于 La 或 Nd 取代时的 R 值<sup>[7,8]</sup>。这可能是由于本实验使用 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混合物作为烧结助剂显著降低了 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷的烧结温度，但同时也抑制了其正交到三斜的相变程度。

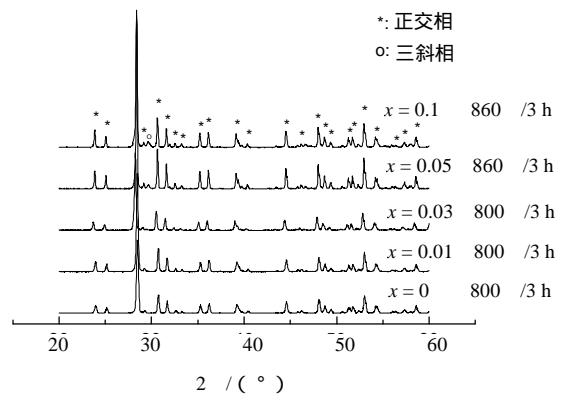


图2 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷典型的 XRD 图谱  
Fig.2 Typical XRD patterns of Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> ceramics

从烧结样品自然表面的 SEM 照片 (图3) 看出，Sm 取代量为 0.01 时，样品在 780 ℃ 已基本烧结，表面的晶粒致密均匀 (图3(a1))，随烧结温度升至 800 ℃，晶粒大小几乎保持不变。但在 820 ℃ 烧结的样品，已有晶粒的异常长大发生 (图3(a3))。当 Sm 取代量增加至 0.03 时，样品在 800 ℃ 烧结其表面仍能观察到气孔存在，这说明 Sm 取代 Bi 抑制了晶粒的生长，降低了陶瓷的烧结性。图3(b)~(d)是 x 分别为 0.03、0.05 和 0.10 时，Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷在其各自致密温度烧结的自然表面 SEM 照片，从照片中可看到各样品的平均晶粒尺寸都在 1.01 ~ 1.18 μm 之间，没有非常明显的差别。

### 2.3 对微波介电性能的影响

图4示出了不同 Sm 取代量的 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷的相对介电常数 ε<sub>r</sub> 随烧结温度的变化曲线。从图中可以看到 ε<sub>r</sub> 值随烧结温度变化的趋势与体密度随烧结

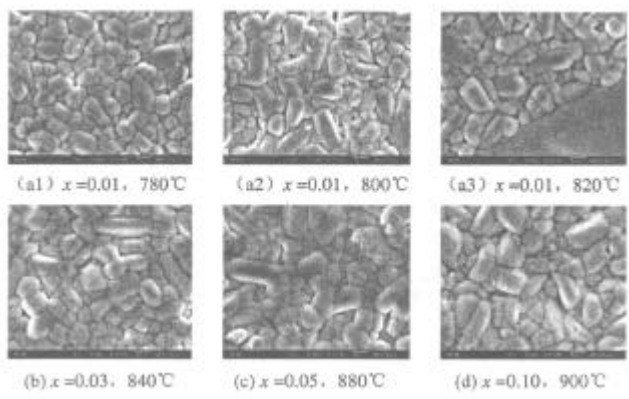


图 3 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷烧结表面 SEM 照片  
 Fig.3 SEM micrographs of Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> ceramics

温度的变化趋势相同，这说明烧结样品的相对介电常数与其体密度有关。随烧结温度的升高，样品的晶粒逐渐长大，气孔率逐渐下降，其  $\epsilon_r$  值也随之升高；当烧结温度超过其致密温度时，由于晶粒异常长大而使气孔率增加，相对介电常数下降。Sm 取代量也影响到 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷相对介电常数的大小。随 Sm 取代量从 0 增加至 0.10，Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷的饱和相对介电常数从 44.21 降至 41.52。Lee 等人在系统研究了 MNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 化合物 (M=Ca,Mn,Co,Ni 或 Zn) 后指出，这类化合物的相对介电常数随着 M<sup>2+</sup> 离子的离子极化率的改变而改变<sup>[13]</sup>。Sm<sup>3+</sup> 离子极化率为 4.74，要低于 Bi<sup>3+</sup> 离子的离子极化率 6.12<sup>[14]</sup>，所以致密的 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷的相对介电常数随 Sm 取代量的增加而减小。

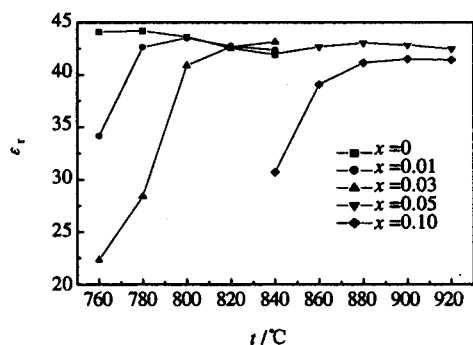


图 4 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷相对介电常数随烧结温度变化曲线  
 Fig.4 Dielectric constants of Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> ceramics with  $x=0-0.1$  as a function of sintering temperature

不同 Sm 取代量的 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷  $Q \times f$  值随烧结温度的变化曲线示于图 5。介质材料在微波频率下的介质损耗包括本征损耗和非本征损耗。本征损耗产生于晶格的非谐声子衰减过程，而非本征损耗则由晶体的缺陷、晶界、气孔、第二相等造成<sup>[15]</sup>。随烧结温度的升高，样品的晶粒尺寸长大，晶界面积和气孔率减小，因而晶格缺陷和介质损耗也随之减小，如图

5 所示。烧结温度进一步升高，有晶粒异常长大发生，同时烧结样品内三斜相的数量也增多，使材料的  $Q \times f$  值下降。值得注意的是，当 Sm 取代量大于等于 0.01 时，Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷的最大  $Q \times f$  值并没有出现在其致密温度点，而是在较低的烧结温度出现。Huang 等人在以前的研究中发现，当材料的相对密度大于 90% 时，其  $Q \times f$  值与密度或气孔率的大小无关<sup>[16]</sup>，这与本实验的结果相符合。Choi 等人报道当 Nd 取代 Bi 时，BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷  $Q \times f$  值在其相变比率  $R$  为 0.4~0.6 之间时达到最大值<sup>[7]</sup>。Huang 等人对 La 取代的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷进行研究时也有类似的结果<sup>[8]</sup>。本实验中所有 Sm 取代 BiNbO<sub>4</sub> 样品的  $R$  值都小于 0.4，并没有证实相变对材料  $Q \times f$  值造成的直接影响。Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷的饱和  $Q \times f$  值强烈依赖于 Sm 的取代量，当  $x$  从 0 增加至 0.03， $Q \times f$  值从 12 287 GHz 增大至 17 630 GHz，而后又随  $x$  进一步增至 0.10 时急剧减小至 10 441 GHz，这样显著的变化可能是由于样品内作为第二相的三斜相的数量增加所致。

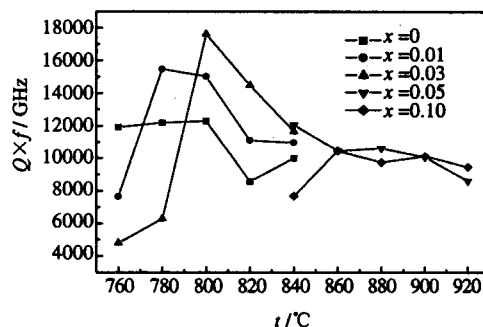


图 5 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷  $Q \times f$  值随烧结温度变化曲线  
 Fig.5  $Q \times f$  values of Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> ceramics with  $x=0-0.1$  as a function of sintering temperature

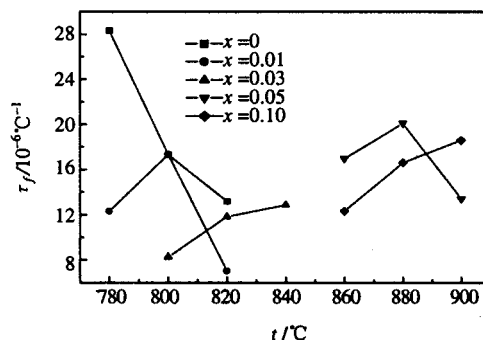


图 6 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷  $\tan \delta$  值随烧结温度变化曲线  
 Fig.6  $\tan \delta$  values of Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> ceramics with  $x=0-0.1$  as a function of sintering temperature

图 6 是不同 Sm 取代量的 Bi<sub>(1-x)</sub>Sm<sub>x</sub>NbO<sub>4</sub> 陶瓷在不同烧结温度时的  $\tan \delta$  值。从图 6 可看出，Sm 取代量对材料的  $\tan \delta$  值并没有明显的影响， $\tan \delta$  值主要受烧结温度的影响变化较大。通过比较图 4 和图 6 可以发现， $\tan \delta$  值随温度的变化与  $\epsilon_r$  值随烧结温度的变化相一致。

材料的谐振频率温度系数  $f$  值与其介电常数温度系数  $\epsilon$  值和线性热膨胀系数  $\alpha_L$  有如下关系<sup>[17]</sup>：

$$f = -1/2 \epsilon - \alpha_L \quad (1)$$

式中， $\alpha_L$  对于一般的陶瓷材料来讲是一恒定值。因此  $f$  值主要决定于  $\epsilon$  值，而  $\epsilon$  通常随材料  $r$  值增大而升高，所以对于一给定  $Sm$  取代量的  $BiNbO_4$  陶瓷，其  $f$  值随烧结温度的变化主要是由于  $r$  的变化造成的。

### 3 结论

以  $Sm$  部分取代  $Bi$  后， $BiNbO_4$  陶瓷的正交-三斜相变温度被降至 900 以下，烧结温度随  $Sm$  取代量从 0 增至 0.10 而从 780 升高至 900。 $Sm$  取代的  $Bi_{(1-x)}Sm_xNbO_4$  陶瓷，其体密度和介电常数随烧结温度的升高而增大，增至最大值后开始减小，其体密度和介电常数的最大值则随  $x$  的增大而减小。烧结样品的  $Q \times f$  值主要由  $Sm$  取代量来决定，而其  $f$  值则受烧结温度和样品  $r$  值的影响。在本实验中，组成为  $Bi_{0.97}Sm_{0.03}NbO_4$  的陶瓷样品在 800 烧结时，表现出优异的微波介电性能： $r \sim 40.9$ ， $Q \times f \sim 17630$  GHz， $f \sim 8.27 \times 10^{-6} s^{-1}$ 。

### 参考文献：

[1] Takada T, Wang S F, Yoshikawa S, *et al.* Effect of glass addition on  $(Zr,Sn)TiO_4$  for microwave application [J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77:2485-2488.  
 [2] Weng M H, Huang C L. Single phase  $Ba_2Ti_9O_{20}$  microwave dielectric

ceramics prepared by low temperature liquid phase sintering [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39:3528-3529.  
 [3] Katayama S, Yoshinaga I, Yamada N, *et al.* Low-temperature synthesis of  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  ceramics from Ba-Mg-Ta alkoxide precursor [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79:2059-64.  
 [4] Tolmer V, Desgardin G D. Low-temperature sintering and influence of the process on the dielectric properties of  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80:1981-91.  
 [5] Ling H C, Yan M F, Rhodes W W. High dielectric constant and small temperature coefficient bismuth-based dielectric compositions [J]. *J Mater Res*, 1990, 5:1752-1762.  
 [6] Kagata H, Inoue T, Kato J, *et al.* Low-fire bismuth-based dielectric ceramics for microwave use [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31:3152-3155.  
 [7] Choi W, Kim K K, Moon M R, *et al.* Effects of  $Nd_2O_3$  on the microwave dielectric properties of  $BiNbO_4$  ceramics [J]. *J Mater Res*, 1998, 13:2945-2949.  
 [8] Huang C L, Weng M H, Wu C C. The microwave dielectric properties and the microstructures of  $La_2O_3$ -modified  $BiNbO_4$  ceramics [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39:3506-3510.  
 [9] Hakki B W, Coleman P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range [J]. *IEEE Trans MTT*, 1960, MTT 8: 402-410.  
 [10] Courtney W E. Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators [J]. *IEEE Trans MTT*, 1985, MTT 18: 476-485.  
 [11] Keve E T, Skapski A C. The crystal structure of triclinic  $BiNbO_4$  [J]. *J Solid-state Chem*, 1973, (8): 159-165.  
 [12] Subramanian M A, Calabrese J C. Crystal structure of the low temperature form of bismuth niobium oxide [ $BiNbO_4$ ] [J]. *Mater Res Bull*, 1993, 28:523-529.  
 [13] Lee H J, Hong K S, Kim S J, *et al.* Dielectric properties of  $MNb_2O_6$  compounds (Where M=Ca, Mn, Co, Ni or Zn) [J]. *Mater Res Bull*, 1997, 32:847-855.  
 [14] Shannon R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides [J]. *J Appl Phys*, 1993, 73:348-366.  
 [15] Tamura H. Microwave loss quality of  $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$  [J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1994, 73: 92-95.  
 [16] Huang C L, Weng M H, Chen H L. Effects of additives on microstructures and microwave dielectric properties of  $(Zr,Sn)TiO_4$  ceramics [J]. *Mater Chem Phys*, 2001, 71: 17-22.  
 [17] Moulson A J, Herbert J M. *Electroceramics*[M]. London : Chapman & Hall, 1990.

(编辑：傅成君)

## 2003年书刊征订

序号	书刊名称	单价(元) (含邮寄费)	序号	书刊名称	单价(元) (含邮寄费)
03-1	2003年电子元件与材料	96.00	03-18	中国电子学会元件分会第十一届年会论文集	50.00
03-2	电子元件与材料2002年合订本	96.00	03-19	中国电子学会元件分会第十二届年会论文集	50.00
03-3	电子元件与材料2001年合订本	48.00	03-20	电子浆料新技术	14.00
03-4	电子元件与材料2000年合订本	48.00	03-21	陶瓷电容器新技术	65.00
03-5	电子元件与材料1999年合订本	42.00	03-22	中国电子学会第三届青年学术研讨会文集	50.00
03-6	电子元件与材料1998年合订本	42.00	03-23	热敏电阻实用技术(PTC篇)	40.00
03-7	电子元件与材料1997年合订本	36.00	03-24	片式电子元器件(特辑)	65.00
03-8	电子元件与材料1996年合订本	35.00	03-25	网络实用技术	125.00
03-9	电子元件与材料1995年合订本	35.00	03-26	电子设备工艺设计手册	285.00
03-10	电子元件与材料1994年合订本	33.00	03-27	电子设备结构设计手册	62.00
03-11	电子元件与材料1993年合订本	33.00	03-28	洁净室设计手册	24.00
03-12	电子元件与材料1992年合订本	22.00	03-29	铝电解电容器专辑(三)	50.00
03-13	电子元件与材料1991年合订本	22.00	03-30	铝电解电容器专辑(四)	50.00
03-14	热敏电阻实用技术(NTC篇)专辑	20.00	03-31	电压敏感材料及元器件生产技术专辑(一)	50.00
03-15	中国名优电子元器件使用指南	50.00	03-32	压电陶瓷材料及元器件生产技术专辑(二)	50.00
03-16	中国电子学会元件分会第七届年会论文集	30.00	03-33		
03-17	中国电子学会元件分会第八届年会论文集	15.00	03-34		