

Sb₂O₃ 掺杂 Zn-Nb-O 基微波介质陶瓷的结构与性能

曹 宵, 高 峰, 胡国辛, 燕小斌, 田长生

(西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072)

摘 要:采用传统电子陶瓷工艺制备(ZnNb₂O₆-Zn₃Nb₂O₈)-Sb₂O₃(ZZS)陶瓷,研究了 Sb₂O₃ 含量对 ZZS 陶瓷结构及介电性能的影响规律。结果表明,Sb₂O₃ 的加入促进了陶瓷的烧结,陶瓷中除 ZnNb₂O₆ 和 Zn₃Nb₂O₈ 两种主晶相外未有新相生成,Sb₂O₃ 则以 Sb³⁺ 或 Sb⁵⁺ 置换 Nb⁵⁺/Zn²⁺ 形成置换固溶体;陶瓷的介电常数(ϵ_r)随 Sb₂O₃ 含量的增加先增大后减小,保持在 23~25 之间,介电损耗略有增加。微波频段下,0.7ZnNb₂O₆-0.3Zn₃Nb₂O₈ 陶瓷的介电常数随 Sb₂O₃ 含量的增加略有减小,品质因数与频率的乘积($Q \times f$)值先增大后减小。当 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 1\%$ 时,陶瓷综合性能最佳, $\epsilon_r = 22.88$, $Q \times f = 38\ 871$ GHz。

关键词: Sb₂O₃; 复相陶瓷; 显微结构; 介电性能

中图分类号: TM22+5 **文献标识码:** A

Structure and Dielectric Properties of Sb₂O₃ Doped Zn-Nb-O Based Microwave Ceramics

CAO Xiao, GAO Feng, HU Guoxin, YAN Xiaobin, TIAN Changsheng

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072 China)

Abstract: (ZnNb₂O₆-Zn₃Nb₂O₈)-Sb₂O₃ (ZZS) ceramics were fabricated by the conventional ceramic processing. The effects of the contents of Sb₂O₃ on the microstructures and dielectric properties of ZZS ceramics were investigated. The results showed that Sb₂O₃ accelerated the sintering of ZnNb₂O₆-Zn₃Nb₂O₈ ceramics. No other phase was observed in the ceramics except the two main phases of ZnNb₂O₆ and Zn₃Nb₂O₈. It was shown that Sb³⁺ could change into Sb⁵⁺ and replace Nb⁵⁺ or Zn²⁺ to form the substitutional solid solution. The dielectric constant (ϵ_r) increased firstly and then decreased with the increase of the content of Sb₂O₃, but maintained between 23 and 25, while the dielectric loss has increased slightly. At the microwave frequency range, the dielectric constant of 0.7ZnNb₂O₆-0.3Zn₃Nb₂O₈ decreased slightly and the value of $Q \times f$ increased firstly and then decreased with the content of Sb₂O₃. The ceramic with the composition of 1% of Sb₂O₃ showed the optimal dielectric properties of $\epsilon_r = 22.88$ and $Q \times f = 38\ 871$ GHz.

Key words: antimony trioxide; composite ceramics; microstructure; dielectric properties

0 引言

随着移动通信的快速发展,微波介质陶瓷倍受关注,被广泛应用于手机、GPS 卫星定位及个人通信等系统中。为满足通讯和信息终端便携化,轻量化和小型化的要求,微波介质陶瓷需具有合适的介电常数(ϵ_r),高的品质因数($Q \times f$),接近于 0 的谐振频率温度系数(τ_f)及低的烧结温度。

具有铌铁矿结构的 ZnNb₂O₆ 有较好的介电性能,其 $\epsilon_r = 25$, $Q = 8\ 370$, 烧结温度为 1 150 °C^[1], 通过掺杂改性可进一步将陶瓷的烧结温度降到 900 °C

以下^[2-4]。Zn₃Nb₂O₈ 是 Zn-Nb-O 体系中另外一种稳定的化合物,不仅具有优异的微波介电性能,且可有效降低 ZnNb₂O₆ 陶瓷的烧结温度^[5]。将 ZnNb₂O₆ 和 Zn₃Nb₂O₈ 复合制备出 $(1-x)\text{ZnNb}_2\text{O}_6-x\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 复相陶瓷^[6],不仅具有相对较低的烧结温度,且具有较好的微波介电性能,是一种很有潜力的微波介质陶瓷。

Sb₂O₃ 是功能陶瓷材料常用的改性剂,Sb₂O₃ 属立方晶系,具有四面体构型,能有效改善陶瓷材料的性能,如选用 Sb₂O₃ 掺杂 Ba(Ti_{0.91}Zr_{0.09})O₃ 陶

收稿日期:2011-07-30

基金项目:航空科学基金资助项目(No. 09G53063);西安市工业科技攻关计划基金资助项目(No. CXY1012)

作者简介:曹宵(1987-),女,陕西宝鸡人,硕士生,主要从事电子陶瓷材料的研究。通信作者:高峰,E-mail:gaofeng@nwpu.edu.cn。

瓷,可减小陶瓷的介电损耗($\tan \delta$)^[7];在 $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷中掺杂 Sb_2O_3 可提高陶瓷的介电性能^[8], Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.992-x}\text{Sr}_x\text{Dy}_{0.008})\text{TiO}_3$ 陶瓷取得同样的效果^[9]。但以 Sb_2O_3 掺杂来改善Zn-Nb-O基陶瓷介电性能的研究鲜见报道。因此,本文以 ZnNb_2O_6 - $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 复相陶瓷为基体材料,选用 Sb_2O_3 进行掺杂改性,研究 Sb_2O_3 对复相陶瓷显微组织结构及介电性能的影响规律。

1 实验

本文以分析纯的 ZnO 、 Nb_2O_5 、 ZnNb_2O_6 、 Sb_2O_3 为原料,采用传统电子陶瓷工艺制备复相陶瓷,材料的组成为 $(0.7\text{ZnNb}_2\text{O}_6-0.3\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8)_x\text{Sb}_2\text{O}_3$, $x=0, 0.5\%, 1.0\%, 2.0\%$ 。样品依次编号为ZZS1#~4#。首先用 ZnO 、 Nb_2O_5 按 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 化学计量比配料,在乙醇介质中球磨12 h,出料、烘干,粉料在 1150°C 下预烧4 h,得到 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 粉体;然后根据组成设计,在 $0.7\text{ZnNb}_2\text{O}_6-0.3\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 粉体中加入 Sb_2O_3 ,在乙醇介质中球磨12 h,出料、烘干后加入质量分数为5%的PVA造粒,在100 MPa的压力下将粉体压制成 $\varnothing 12\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的圆片和 $\varnothing 12\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的圆柱状坯体,排胶后于 $1100\sim 1150^\circ\text{C}$ 烧结2 h,烧成后的样品经打磨抛光涂覆银电极后测试介电性能。

样品经打磨抛光后采用Archimedes排水法测得密度;采用英国K-Alpha X线电子衍射仪对Sb元素的价态进行分析;采用荷兰X'Pert MPB PRO型X线衍射仪(XRD)对材料进行物相分析;采用日立JSM-5800型扫描电子显微镜(SEM)进行样品表面形貌和成分分析;采用Agilent4980A型精密LCR电桥测试样品低频下的介电性能;采用E8363B型网络分析仪测试样品在微波频段下的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷的显微组织结构

表1为不同 Sb_2O_3 掺杂量的 $0.7\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ - $0.3\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 复相陶瓷在不同烧结温度下的密度。

表1 ZZS陶瓷密度随烧结温度的变化

| 烧结温度/ $^\circ\text{C}$ | 密度/(g/cm^3) | | | |
|------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | ZZS1# | ZZS2# | ZZS3# | ZZS4# |
| 1100 | 5.27 | 5.34 | 5.35 | 5.06 |
| 1120 | 5.40 | 5.53 | 5.58 | 5.41 |
| 1150 | 5.41 | 5.57 | 5.59 | 5.46 |

从表中可看出,各组分陶瓷的密度均随烧结温度的升高而增大,但 1120°C 后增长幅度很小,基本保持不变,相对密度达95%以上,说明陶瓷在 1120°C 已经可烧结成瓷。同时可看出,在同一烧结温度下,陶瓷的密度随 Sb_2O_3 掺杂量的增加先增大后减小,当 $x=1\%$ 时取得最大值。

图1为 1150°C 烧结ZZS1#~4#试样的XRD图谱。由图可知,各组分陶瓷均由 ZnNb_2O_6 和 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 两相组成,陶瓷衍射峰的形状和 2θ 角基本无变化,且未发现 Sb_2O_3 相及其他新相的衍射峰,表明 Sb_2O_3 的添加不会影响 ZnNb_2O_6 - $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 复相陶瓷的相结构。

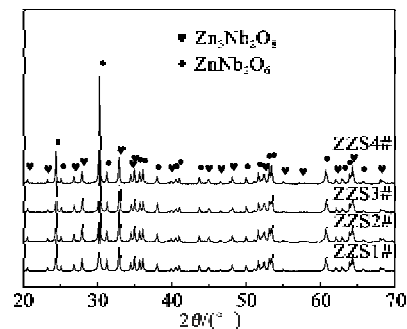


图1 ZZS1#~4#陶瓷的XRD图谱

依据图1的数据计算出 ZnNb_2O_6 和 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 两相的晶格常数(a, b, c)及晶胞体积(V),如表2,3所示。

表2 ZZS1#~4#样品中 ZnNb_2O_6 的晶胞参数

| 样品 | a/nm | b/nm | c/nm | V/nm^3 |
|-------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| ZZS1# | 1.422 7 | 0.569 4 | 0.503 0 | 0.407 5 |
| ZZS2# | 1.423 6 | 0.569 3 | 0.503 3 | 0.407 9 |
| ZZS3# | 1.422 1 | 0.568 0 | 0.502 8 | 0.406 1 |
| ZZS4# | 1.423 3 | 0.569 4 | 0.503 2 | 0.407 8 |

表3 ZZS1#~4#样品中 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 的晶胞参数

| 样品 | a/nm | b/nm | c/nm | V/nm^3 |
|-------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| ZZS1# | 1.899 6 | 0.590 0 | 0.519 7 | 0.582 4 |
| ZZS2# | 1.900 1 | 0.589 9 | 0.520 3 | 0.583 2 |
| ZZS3# | 1.897 7 | 0.589 2 | 0.519 9 | 0.581 3 |
| ZZS4# | 1.896 7 | 0.589 9 | 0.520 2 | 0.582 1 |

由表2,3可看出,随 Sb_2O_3 含量的增加, ZnNb_2O_6 和 $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 的 V 均先增大后减小,在 $x=1.0\%$ 时取得最小值,随后再增大。因为没有发现 Sb_2O_3 的衍射峰,所以推断 Sb_2O_3 进入了主晶相的晶格中与其形成固溶体。由于Sb元素存在+3与+5价两种价态,据文献[10]报道,其在高温下易氧

化成+5 价, 所以为了明确 Sb 元素对复相陶瓷的影响, 利用英国 VG 公司的 X 线光电子能谱仪(XPS)对 Sb 元素的价态进行了测试分析, 测试结果如图 2 所示。

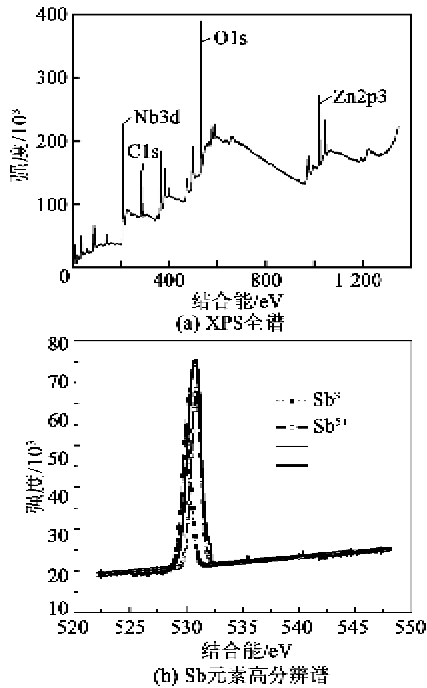


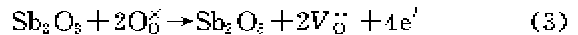
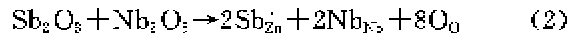
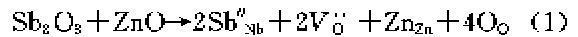
图 2 ZZS4# XPS 图谱

由 XPS 全谱可知, 样品中存在 Zn、Nb、O、C 4 种元素。其中, C 峰是由于测试过程中的碳污染所引起的, 而未出现 Sb 峰是因为其含量太少 ($\leq 2\%$), Sb 元素的高分辨谱证实了这一点, Sb 元素理论上存在 2 个特征峰 $Sb3d_{5/2}$ 和 $Sb3d_{3/2}$, 结合能分别在 528.05 eV 和 537.45 eV 附近, 而 ZZS4# 中只出现了一个 $Sb3d_{5/2}$ 峰, 对 $Sb3d_{5/2}$ 峰进行分峰拟合处理, 结果如图 2(b) 所示, 纯 Sb 元素的标准结合能(528.05 eV)与实验结果(530.68 eV)存在一定偏差, 说明 Sb 元素处于化合态。Sb³⁺ 与 Sb⁵⁺ 的标准结合能分别为 530.0 eV 和 530.8 eV, 以这 2 个峰值进行拟合, 发现其拟合结果与实际结果相吻合, 说明样品中 Sb 元素以 +3 和 +5 价共存, 计算其相对含量发现 Sb⁵⁺/Sb³⁺ 为 1.20。ZZS3# 的分析结果与 ZZS4# 相似, 但 Sb⁵⁺/Sb³⁺ 为 4.87, 说明当 $x = 1.0\%$ 时, Sb³⁺ 最大程度的被氧化为 Sb⁵⁺。

Sb³⁺、Sb⁵⁺、Nb⁵⁺ 及 Zn²⁺ 的半径分别是 77 pm、62 pm、70 pm、74 pm。Sb³⁺ 与 Nb⁵⁺ 及 Zn²⁺ 的半径都较接近, 且其离子半径之差 $\Delta r/r \leq 15\%$, 所以 Sb³⁺ 进入主晶相的晶格中可同时取代 Nb⁵⁺ 及

Zn²⁺, 并因为半径较大, 引起晶胞体积增大。进一步增加 Sb₂O₃ 则引起 V 减小, 因为 Sb³⁺ 在高温下易氧化成 Sb⁵⁺[10] 进入主晶相的晶格中, Sb⁵⁺ 的半径比 Nb⁵⁺ 的半径小, 进入主晶相晶格中 Sb⁵⁺ 优先对 Nb⁵⁺ 进行置换, 使 V 减小。在 $x = 1.0\%$ 时, Sb³⁺ 最大程度的被氧化为 Sb⁵⁺, 因此, V 最小。当 $x > 1.0\%$ 时, V 再一次增大是因为 Sb₂O₃ 的掺杂量超过了被氧化的极限, Sb³⁺ 不能更多的被氧化为 Sb⁵⁺ 的缘故。

Sb³⁺ 对 Nb⁵⁺ 或 Zn²⁺ 进行取代, 产生一定量的氧空位及锌空位。随 Sb₂O₃ 的进一步增加, 部分 Sb³⁺ 在高温下转化为 Sb⁵⁺ 进入陶瓷晶格取代 Nb⁵⁺, 在 Sb³⁺ → Sb⁵⁺ 的升价过程中, Sb₂O₃ 要从其他氧化物或气氛中夺取额外的氧, 产生一定数量的氧空位[11], 缺陷方程为:



氧空位的存在有利于质点扩散的进行, 降低了扩散激活能, 从而促进陶瓷的烧结, 提高了陶瓷的体积密度。当 $x = 1.0\%$ 时, Sb⁵⁺/Sb³⁺ 最大, 相应的陶瓷的体积密度也最大。 $x > 1.0\%$ 时, Sb³⁺ 转变为 Sb⁵⁺ 的比例降低, 使 Sb⁵⁺/Sb³⁺ 下降[12], 产生的氧空位浓度下降, 引起陶瓷体积密度的降低。因此, 过量掺杂 Sb₂O₃ 不利于陶瓷的烧结。

图 3 为 1150 °C 烧结 ZZS1#~4# 试样的 SEM 照片, 由图可知, 各组分陶瓷晶粒均很致密, 晶界清晰, 表明样品已经良好烧结成瓷。陶瓷由尺寸大小

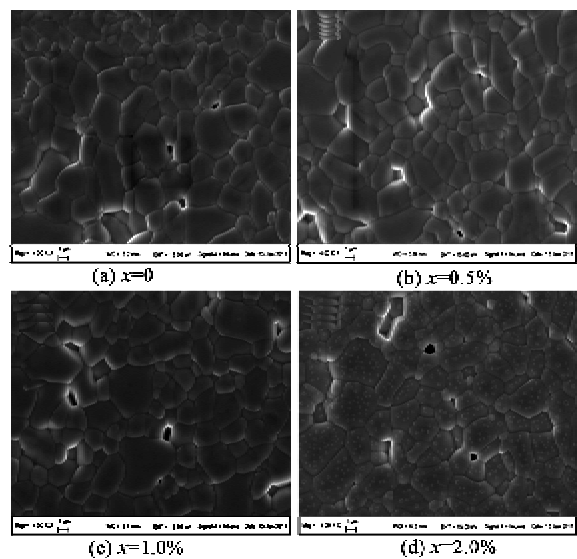


图 3 热腐蚀后 ZZS1~4# SEM 照片

不同的两种形貌的晶粒组成,小尺寸晶粒对应于 $ZnNb_2O_6$ 相,大尺寸晶粒则对应于 $Zn_3Nb_2O_8$ 相^[6]。此外,随 Sb_2O_3 含量的增加,两种类型陶瓷的晶粒尺寸变化不大,但是观察到 ZZS4# 组分陶瓷晶粒表面出现了类似气泡的斑点。

对 ZZS4# 晶粒表面的斑点做 EDS 分析,结果如表 4 所示。通过计算其 Zn/Nb 原子个数比为 0.89,介于 $ZnNb_2O_6$ 和 $Zn_3Nb_2O_8$ 的 0.5~1.5 之间,而 Sb 元素的存在进一步证实了前面的推断,即 Sb^{5+} 及 Sb^{3+} 进入主晶相晶格中形成了置换固溶体。

表 4 ZZS4# 试样的 EDS 结果

| 元素 | 质量分数/% | 原子数分数/% |
|----|--------|---------|
| O | 18.41 | 53.34 |
| Zn | 30.15 | 21.37 |
| Nb | 48.34 | 24.11 |
| Sb | 3.10 | 1.18 |

2.2 陶瓷的介电性能

图 4 为 ZZS1# ~4# 陶瓷的 ϵ_r 与 $\tan \delta$ 随 Sb_2O_3 含量的变化曲线。随着 Sb_2O_3 含量的增加,陶瓷的 ϵ_r 先增大后减小,在 $x=1.0\%$ 时取得最大值,这与陶瓷的密度变化一致。陶瓷的 $\tan \delta$ 则随 Sb_2O_3 含量的增加整体上呈增大的趋势,这是因为 Sb^{5+} 及 Sb^{3+} 对 Nb^{5+} 的置换,引起晶格畸变,导致晶格缺陷增加,从而使陶瓷的 $\tan \delta$ 增大。不同频率下,陶瓷的 ϵ_r 呈相同的变化趋势。随着频率的增加,陶瓷的 $\tan \delta$ 减小。

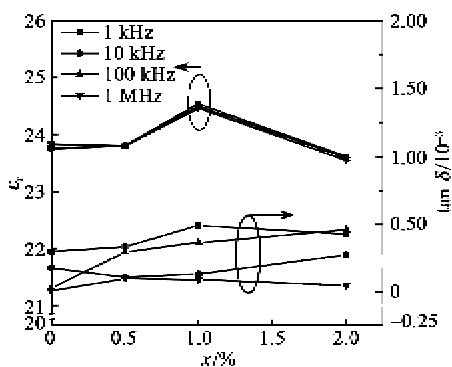


图 4 ZZS1# ~4# 陶瓷的介电性能随 Sb_2O_3 含量的变化

图 5 为 ZZS 陶瓷在微波频率下的介电性能,随着 Sb_2O_3 含量的增加,陶瓷的 ϵ_r 略有减小, $Q \times f$ 值先增大后减小, $Q \times f$ 值均大于 10 000,并在 $x=1\%$ 处取得最大值(38 871 GHz)。影响微波介质陶瓷损耗主要有两大因素:

1) 本征损耗。主要由晶格振动模式决定。

2) 非本征损耗。主要受杂相、氧空位、晶粒尺寸大小及致密度影响。在 $x=1\%$ 时陶瓷体积密度最大,相对密度达 98%,成瓷性好;其次, Sb_2O_3 含量达到氧化饱和,最大限度的被氧化为 Sb^{5+} ,减小了 Sb^{3+} 对 Nb^{5+} 置换所产生的氧空位,因此 $Q \times f$ 取得最大值。

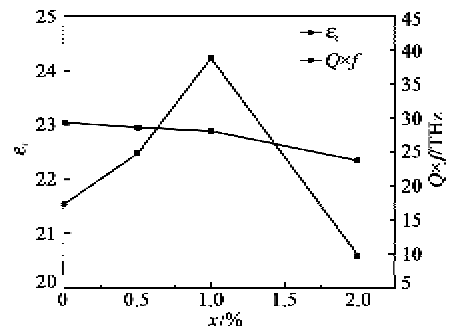


图 5 ZZS1# ~4# 陶瓷的微波介电性能(6.5 GHz)

3 结论

1) 在 $0.7ZnNb_2O_6-0.3Zn_3Nb_2O_8$ 陶瓷中加入少量 Sb_2O_3 可促进陶瓷的烧结致密化,但过量掺杂 ($>1.0\%$) 不利于陶瓷的烧结。

2) 添加 Sb_2O_3 对 $ZnNb_2O_6-Zn_3Nb_2O_8$ 陶瓷的相结构无影响, Sb^{3+} 可进入主晶相晶格形成置换固溶体。

3) 随 Sb_2O_3 含量的增加, $0.7ZnNb_2O_6-0.3Zn_3Nb_2O_8$ 陶瓷的低频介电常数先增大后减小,保持在 23~25 之间,介电损耗则随之而增加。微波频率下,陶瓷的介电常数随 Sb_2O_3 含量的增加略有减小, $Q \times f$ 值先增大后减小。

4) 本文实验条件下,添加 $w(Sb_2O_3)=1.0\%$ 的 ($0.7ZnNb_2O_6-0.3Zn_3Nb_2O_8$) 陶瓷综合性能最佳,其相对密度达 98%, $\epsilon_r=22.88$, $Q \times f=38 871$ GHz (6.5 GHz)。

参考文献:

[1] LEE H J, KIM I T, HONG K S. Dielectric properties of AB_2O_3 compounds at microwave frequencies ($A = Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ and $B = Nb, Ta$) [J]. Jpn J Appl Phys Part 2, 1997, 36(10A): 1318-1320.
 [2] GAO F, LIU J J, HONG R Z, et al. Microstructure and dielectric properties of low temperatures sintered $Zn-Nb_2O_6$ microwave ceramics [J]. Ceram Int, 2009, 35 (7): 2687-2691.
 [3] WU S P, NI J, LUO J H, et al. Preparation of $Zn-Nb_2O_6-TiO_2$ microwave dielectric ceramics for multi-layer cofired component [J]. Mater Chem Phys, 2009, 117(1): 307-310.

(下转第 600 页)