

BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂对 CaZrO₃ 陶瓷介电性能的影响

孙 换, 李 谦, 黄金亮, 顾永军

(河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

摘 要:研究了 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量对 CaZrO₃ 陶瓷烧结性能、物相组成、介电性能和微观组织形貌的影响。结果表明,通过掺杂 BaBi₁₀B₆O₂₅,可使 CaZrO₃ 陶瓷的烧结温度由 1 500 °C 降至 1 000 °C,且无第二相生成,相对密度达 98%。当 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25})=7.5\%$ 时, CaZrO₃ 陶瓷在 1 000 °C 烧结 3 h 获得良好的介电性能:介电常数 $\epsilon_r=28$,品质因数与频率之积 $Q \cdot f=8\,872\text{ GHz}$,频率温度系数 $\tau_f=21 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关键词:微波介质陶瓷; CaZrO₃ 陶瓷; 介电性能; 低温烧结; 液相烧结; BaBi₁₀B₆O₂₅

中图分类号: TN304; TQ174

文献标识码: A

Effect of BaBi₁₀B₆O₂₅ Doping on Dielectric Properties of CaZrO₃ Microwave Dielectric Ceramics

SUN Huan, LI Qian, HUANG Jinliang, GU Yongjun

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: Taking BaBi₁₀B₆O₂₅ as the liquid phase sintering assistants, the effects of BaBi₁₀B₆O₂₅ doping on the sintering, phase compositions, microstructure morphology and dielectric properties of CaZrO₃ ceramics were investigated. The result indicated that BaBi₁₀B₆O₂₅ could be used as sintering assistants to reduce the sintering temperature of CaZrO₃ ceramics from 1 500 °C to 1 000 °C without second phase formation. When the mass fraction of BaBi₁₀B₆O₂₅ was 7.5%, a high relative density of 98% and good dielectric properties of $\epsilon_r=28$, $Q \cdot f=8\,872\text{ GHz}$, $\tau_f=21 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ were obtained for the CaZrO₃ ceramics sintered at 1 000 °C for 3 h.

Key words: microwave dielectric ceramics; CaZrO₃ ceramics; dielectric property; low temperature sintering; liquid phase sintering; BaBi₁₀B₆O₂₅

0 引言

近年来,低温共烧陶瓷技术(LTCC)用作微波元器件的小型化、集成化与低成本化得到了广泛的发展,对以微波介质陶瓷为基础的微波元器件提出了更高的要求。LTCC技术要求微波介质陶瓷材料的烧结温度低于 1 000 °C,且与电极材料 Ag(熔点 960 °C)、Cu(熔点 1 084 °C)等共烧且不发生化学反应^[1]。为满足此要求,需研制能与高电导率 Ag 或 Cu 电极共烧的 LTCC 微波介质陶瓷^[2]。

CaZrO₃ 微波介质陶瓷具有高的介电常数和低的介电损耗,可用于微波条件下的电容器和介质谐振器,具有很好的实用价值。在传统固相合成工艺下, CaZrO₃ 的介电常数 $\epsilon_r \approx 30$,在频率 $f=5.6\text{ GHz}$ 时的品质因数 $Q \approx 3\,000$,温度频率系数 $\tau_f = -26.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。然而, CaZrO₃ 的烧结温度通常高于 1 550 °C,远高于 Ag(960 °C)或 Cu(1 084 °C)

的熔点,不能实现电极共烧,因此降低材料的烧结温度很重要。

通过添加低熔点玻璃或氧化物以实现材料低温烧结是一种行之有效的方法。Woo-Jin Lee 等^[3]添加质量分数 5% 的玻璃料(含 MnO₂、CaCO₃、MgCO₃、Al₂O₃ 和 SiO₂)到 CaZrO₃ 陶瓷中,使烧结温度降低 200~350 °C,实现了与镍电极(1 453 °C)的低温共烧;Bok-Hee Kim 等^[4]添加质量分数 1% 的玻璃料(含 CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂)到 $(1-x)\text{CaZrO}_3-0.1\text{SrTiO}_3-x\text{TiO}_2$ 陶瓷系中,使烧结温度降低在 1 300 °C 以下, ϵ_r 由 41.2 增加到 63.0。但其研究的烧结温度仍过高。因此,如何进一步降低 CaZrO₃ 陶瓷烧结温度值得深入研究。微波介质陶瓷材料的低温烧结机理以液相促进烧结为主,液相的产生主要是添加物本身是低熔点物质。BaBi₁₀B₆O₂₅ 熔点为 690 °C^[5],熔点低,加入到陶瓷粉中,可与陶瓷粉

收稿日期:2014-07-15

基金项目:河南省国际科技合作计划基金资助项目(0346620012);河南省科技发展计划基金资助项目(092300410135)

作者简介:孙换(1988-),女,河南省新乡人,硕士生,主要从事微波介质陶瓷材料的研究。E-mail: yyfsh2012@163.com。李谦(1963-),男,河南省洛阳人,副教授,硕士,主要从事微波介质材料的研究。E-mail: liqian@haust.edu.cn。

形成低共熔点化合物,促进液相烧结,以此降低陶瓷的烧结温度。但 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 作为氧化物助烧剂添加到陶瓷中降低烧结温度的报道未曾见到,因此本实验通过添加 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 到 CaZrO_3 中,研究了其对 CaZrO_3 陶瓷粉体烧结性能和介电性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

将分析纯的 BaCO_3 、 H_3BO_3 、 Bi_2O_3 粉料按 $m(\text{BaCO}_3):m(\text{H}_3\text{BO}_3):m(\text{Bi}_2\text{O}_3)=1:6:5$ 配料,用酒精作介质球磨 24 h,取出干燥研磨后,采用传统固相反应法在 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 24 h 制备 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 粉体。然后分别将质量分数为 2.5%、5%、7.5%、10% 的 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 加入 CaZrO_3 粉体中,以无水乙醇为介质, ZrO_2 球磨 24 h,干燥备用。将得到的 CaZrO_3 粉体在 156 MPa 下压成 $\varnothing 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的圆片,经 $900\sim 1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 3 h。

1.2 表征

用 Archimedes 排水法测量 CaZrO_3 陶瓷的体积密度;用德国电子公司生产的 D8X 线衍射仪分析其相组成;用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察表面形貌;用 Aglient 公司 N5230C-220 矢量网络分析仪采用闭腔法测量微波介电性能。谐振频率温度系数为

$$\tau_f = \frac{f_2 - f_1}{f_1(T_2 - T_1)} \quad (1)$$

式中: f_1 为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时试样的谐振频率; f_2 为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时试样的谐振频率; $T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $T_2 = 80\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与分析

2.1 烧结特性分析

图 1 为 CaZrO_3 陶瓷添加不同的 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 含量后在 $900\sim 1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 3 h 所得样品的体积密度曲线。由图可看出,当添加量一定时,随着烧结温度的提高,掺杂 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 的 CaZrO_3 陶瓷的相对体积密度都先变大后略下降,当 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25})=7.5\%$, $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 3 h 的 CaZrO_3 陶瓷获得最大相对密度为 98%。这是由于 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 的软化点 ($350\text{ }^\circ\text{C}$) 低,在较低度下产生大量液相,而有液相参与的流动传质比固态烧结扩散传质快,因而陶瓷烧结温度降低。但当液相量过多时,过多的液相在烧结过程中挥发,增加样品的孔隙率,降低致密度,因此, $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 的添加量要适当。

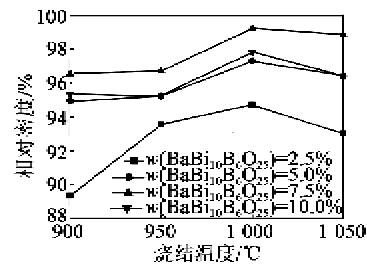


图 1 添加 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 的 CaZrO_3 陶瓷在不同烧结温度下的相对体积密度

2.2 物相组成分析

图 2 为添加不同 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 3 h 的 CaZrO_3 陶瓷的 XRD 谱。由图可看出,其主晶相均为钙钛矿结构 CaZrO_3 相,另有少量的 ZrO_2 相存在。图中未发现 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 的相关相成分,添加的 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 烧结助剂主要以玻璃相的形式存在,并未析晶或参与晶相反应,仅起液相助烧作用。这与掺杂 ZBS 玻璃的 CaZrO_3 [6]、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{18}$ [7]、 Zn_2SiO_4 [8] 陶瓷类似。说明 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 在烧结过程中生成的液相,在冷却过程中未析出,而是以玻璃的形式存在于晶界处,且 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 在烧结过程中并未参与反应。这说明添加 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 对 CaZrO_3 陶瓷的相成分无影响,可作为有效助烧剂来降低 CaZrO_3 陶瓷的烧结温度。

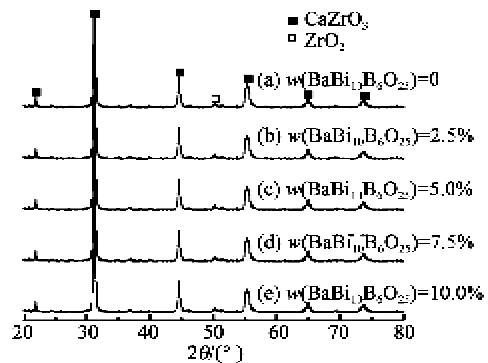


图 2 添加不同 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 的 CaZrO_3 陶瓷的 XRD 谱

2.3 显微结构分析

图 3 为不同 $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ 掺杂量的 CaZrO_3 陶瓷在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 3 h 的陶瓷样品表面 SEM 照片。由图可知,当 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25})=2.5\%$ 和 5% 时,样品晶粒发育状况较差,晶粒细小,气孔多,排列较疏散,这是因陶瓷在烧结过程中液相量不足,无法达到致密化(见图 3 (a)、(b))。 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25})=7.5\%$ 的样品晶粒间排列较紧密,晶粒尺寸均一,气孔基本排除,陶瓷体烧结致密。而当 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25})=$

10% 时, 晶粒已出现异常长大, 气孔含量增加。研究表明, 适量掺杂 BaBi₁₀B₆O₂₅ 能降低 CaZrO₃ 陶瓷的烧结温度, 有利于烧结时气孔的排除, 推动晶粒均匀长大, 促进材料更致密, 但 BaBi₁₀B₆O₂₅ 量过多时, 会引起气孔增多, 并有玻璃相的存在, 导致材料的介电性能恶化。

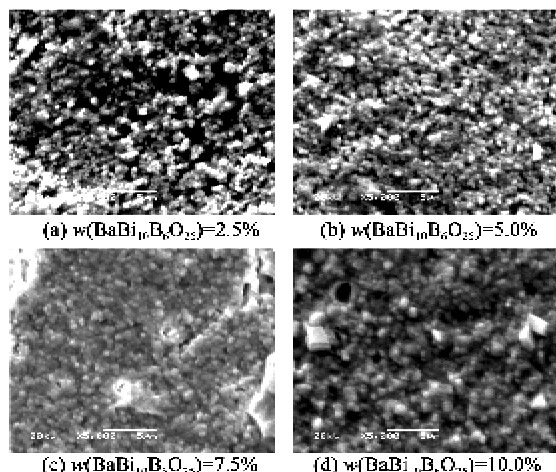


图 3 不同 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量的 CaZrO₃ 陶瓷的 SEM

2.4 微波介电性能分析

图 4 为不同 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量的 CaZrO₃ 陶瓷在 1 000 °C 下烧结的 ϵ_r 及 $Q \cdot f$ 值曲线。

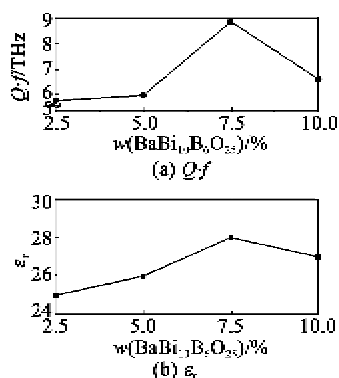


图 4 不同 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量的 CaZrO₃ 陶瓷的 ϵ_r 及 $Q \cdot f$ 值

由图 4 可看出, ϵ_r 随着 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量的增加先增大后减小变化趋势与相对密度一致, 这是由于微波介质陶瓷致密度的高低在一定程度上决定了其 ϵ_r 的大小, 陶瓷致密度越大, 单位体积参与极化的质点数越多, 因此 ϵ_r 也越大。当 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}) = 7.5\%$, CaZrO₃ 陶瓷的 ϵ_r 达最大 ($\epsilon_r = 28$)。对于微波介质材料来说, 其在微波频率下的介电损耗 $\tan \delta$ 包括本征损耗和非本征损耗^[9]。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(包括晶格畸变、杂质原子、空位等)、位错、晶界、第二相、气孔等造成。由图 4 还可看出, 样品的 $Q \cdot f$ 值随着 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量的增加先增大后减小, 在 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}) = 7.5\%$ 时达极大值 ($Q \cdot f = 8\,872\text{ GHz}$)。添加 BaBi₁₀B₆O₂₅ 和 ZBS 在烧结时形成液相, 增强烧结过程中的传质过程, 进而促进了致密化, 使材料中的气孔数量和尺寸减小, 降低了介电损耗。同时, 随着 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量的进一步增加, BaBi₁₀B₆O₂₅-CaZrO₃ 陶瓷晶粒异常生长及气孔数量增加, 导致介电损耗增加。

图 5 为不同 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量的 CaZrO₃ 陶瓷在 1 000 °C 烧结时的 τ_f 。由图 5 可看出, 样品的 τ_f 随 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量的增加而变大, 在 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}) = 7.5\%$ 时, τ_f 为 $21 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。这可能是与 BaBi₁₀B₆O₂₅ 本身的 τ_f 有关。综合以上, 当 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}) = 7.5\%$ 时, CaZrO₃ 陶瓷在 1 000 °C 烧结 3 h 获得良好的介电性能: $\epsilon_r = 28$, $Q \cdot f = 8\,872\text{ GHz}$, $\tau_f = 21 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。虽然该温度仍高于银的熔点, 但添加 BaBi₁₀B₆O₂₅ 使 CaZrO₃ 陶瓷可与铜电极共烧。而这样的微波介电性能和烧结温度, 基本可满足 LTCC 理论应用需求。

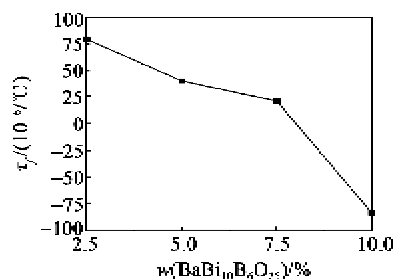


图 5 不同 BaBi₁₀B₆O₂₅ 掺杂量的 CaZrO₃ 陶瓷的 τ_f

3 结论

1) BaBi₁₀B₆O₂₅ 可使 CaZrO₃ 陶瓷的烧结温度从 1 550 °C 降低到 1 000 °C, 且相对密度达 98%, 优于添加 ZBS 玻璃的 CaZrO₃ 陶瓷^[6], 更有助于 CaZrO₃ 陶瓷的低温烧结致密化。

2) 当 $w(\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}) = 7.5\%$ 时, CaZrO₃ 陶瓷在 1 000 °C 烧结 3 h 获得良好的介电性能: $\epsilon_r = 28$, $Q \cdot f = 8\,872\text{ GHz}$, $\tau_f = 21 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 与添加 ZBS 玻璃的 CaZrO₃ 陶瓷的介电性能 ($\epsilon_r = 25$, $Q \cdot f = 8\,584\text{ GHz}$, $\tau_f = -45 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 相比, 略有提高, 性能保持良好。

(下转第 276 页)