

Zn 缺位对 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 陶瓷性能的影响

张玉芹,周晓华,杨新石,孙成礼,张树人

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件重点实验室,四川 成都 610054)

摘要:采用传统固相反应法制备了 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06$) 陶瓷,系统研究了 Zn 缺位对陶瓷的物相组成、微观结构和微波介电性能的影响。X 线衍射(XRD)结果表明所有配方陶瓷的主晶相均为 $\text{BaZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ - $\text{Ba}_3\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ (BCZN),并存在不同量的第二相 $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$,适量的 Zn 缺位可提高 BCZN 体系的有序度, $x=0.02$ 时,其有序度最大。电镜扫描(SEM)结果表明适量的 Zn 缺位可促进烧结致密化,但 Zn 缺位过多,会使第二相增多,陶瓷的致密度恶化。随着 x 的增加,陶瓷的介电常数(ϵ_r)基本不变,但品质因数与频率的乘积($Q \times f$)得到了有效的改善,谐振频率温度系数(τ_f)先减小后增大。当 $x=0.02$ 时,BCZN 体系陶瓷的 $\epsilon_r=35.12$, $Q \times f=52\ 678\ \text{GHz}$, $\tau_f=3.28 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关键词:微波介质陶瓷; $\text{BaZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ - $\text{Ba}_3\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ (BCZN); Zn 缺位; $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$

中图分类号: TN384; TM28

文献标识码: A

The Effects of Zn Deficiency on Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Ceramics

ZHANG Yuqin, ZHOU Xiaohua, YANG Xinshi, SUN Chengli, ZHANG Shuren

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The effects of Zn deficiency on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x=0 \sim 0.06$) ceramics prepared by the conventional solid-state route technique were investigated in this paper. The X-ray diffraction(XRD) results presented that all the well sintered samples exhibited the main phase of $\text{BaZn}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ - $\text{Ba}_3\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ and a certain amount of $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ second phase. Appropriate Zn deficiency content was found to increase the cation ordering degree, which reached maximum when x is 0.02. Then the SEM pictures shown that the ceramics with appropriate Zn deficiency content demonstrated a dense microstructure, while the density of the ceramics decreased with excessive Zn deficiency because of the secondary phase $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$. Although the ϵ_r almost kept unchanged, appropriate Zn deficiency content would also greatly improve the $Q \times f$ value; meanwhile, the τ_f value first decreased and then slightly increased with increasing of x . At last, the relative good microwave dielectric properties ($\epsilon_r=35.21$, $Q \times f=52\ 678\ \text{GHz}$, $\tau_f=3.28 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) were obtained for $x=0.02$.

Key words: microwave dielectric ceramics; BCZN; Zn deficiency; $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$

0 引言

电子信息数字化技术和信息处理技术的迅速发展,使通讯技术步入了小型化、便携化、可移动化的微波时代。微波介质材料因具有高介电常数(ϵ_r),低损耗和近零的频率温度系数等特点而广泛用于电视、通讯、雷达等领域^[1-3]。 $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 系复合钙钛矿陶瓷具有较优的微波性能而得到较广泛的研

究^[1,4]。其中, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})O_3$ - $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})O_3$ (BZN-BCN, BCZN)体系因其 ϵ_r 高且可调、品质因数($Q \times f$)较高、谐振频率温度系数(τ_f)可调、 Nb_2O_5 的价格低和烧结温度较低等优点而成为研究的热点^[4-6]。 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})O_3$ (BZN)的 $\epsilon_r=41.0$, $Q=5\ 600$, $\tau_f=30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[7]; $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})O_3$ (BCN)的 $\epsilon_r=32.0$, $Q=6\ 000$, $\tau_f=-12 \times$

收稿日期:2015-04-29

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(ZYGX2012J035)

作者简介:张玉芹(1991-),女,湖北潜江人,硕士生,主要从事微波材料的研究。E-mail:1250590698@qq.com。周晓华(1971-),男,江苏人,副教授,硕士生导师,主要从事新型电子材料方面的研究。E-mail:zxh@uestc.edu.cn。

$10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{[8]}$, 两者均较优异。本文在 Y_2O_3 掺杂改性的基础上重点研究了 BCZN 体系中 Zn 缺位对其微波性能的影响, 以期得到使 BCZN 陶瓷材料微波介电性能最优的配比, 并解释了其相关机理。

1 实验

采用传统固相反应法, 以高纯 ($\geq 99\%$) BaCO_3 、 ZnO 、 Co_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 为原料。根据所需化学计量比制备 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x=0\sim 0.06$) 陶瓷, 于 $1\,375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结 20 h。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x=0\sim 0.06$) 不同配方的样品在 $1\,375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结 20 h 后的 X 线衍射 (XRD) 图谱。由图可知, 所有样品的主晶相都是 BCN 和 BZN, 此外, 还存在少量的第二相, 经 PDF 卡片标定, 其第二相的结构与 $\text{Ba}_8\text{Ta}_6\text{NiO}_{24}$ 接近, 由此可推断此第二相的组成极有可能是 $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, 更在后续的对能谱仪 (EDS) 结果的分析中证明了这一点, 这与 J. J. Bia 等^[2] 和 A. G. Belous 等^[3] 的研究结果相符。第二相出现的原因主要是烧结过程中 Co_2O_3 和 ZnO 少量挥发引起局部区域的化学计量比失衡, 致使体系中出现少量的富 Nb 相。杂相的出现一般会恶化材料的性能, 但从图 1 中可看出, 随着 Zn 缺量的增多, 体系中 $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ 相只有极少量的增加, 这说明 Zn 的适量缺失没有影响陶瓷的晶化。

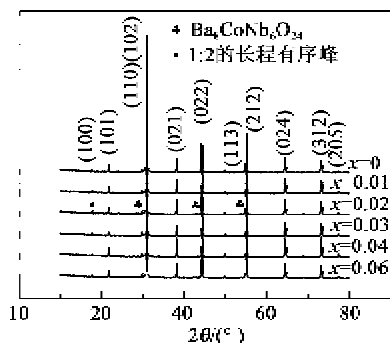


图 1 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 陶瓷的 XRD 图谱

另外, 在 $2\theta=17.8^{\circ}$ 出现的衍射峰为 1:2 的长程有序峰。由图 1 可知, 随 x 的增大, 1:2 的长程有序峰呈先增大后减小的趋势, 在 $x=0.02$ 处其强度达到最大。有序度是影响 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷微波性能的重要因素之一。

Sebastien 等^[10] 在研究 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

(BMT) 时定义了长程有序度 S 的计算方法, 即

$$S = \frac{\sqrt{(I_{100}/I_{110,102})_{\text{observed}}}}{\sqrt{(I_{100}/I_{110,102})_{\text{theoretical}}}} \quad (1)$$

式中: $(I_{100}/I_{110,102})_{\text{observed}}$ 是 (100) 有序衍射峰的相对强度; $(I_{100}/I_{110,102})_{\text{theoretical}}$ 是 B 位离子完全有序排列时 (100) 衍射峰的相对强度。

按照式 (1), 结合 XRD 分析所得结果, 计算各个配方的 S 值如图 2 所示。由图可知, 所有 Zn 缺位的陶瓷样品的 S 值都高于化学计量比配方陶瓷的 S 值, 这说明适量的 Zn 缺位可有效增大 BCZN 的有序度, 这可能是因为 Zn 的少量缺失增大了离子有序化的动力, 促进 BCZN 的 B 位离子有序排列, 晶格畸变度增大, S 增大。当 $x=0.02$ 时, S 达到了最大值; 而当 x 继续增大时, S 值减小, 这可能是因为随着 Zn 缺位的增多, 体系中逐渐增多的富 Nb 杂相不利于 B 位离子 1:2 有序排列。

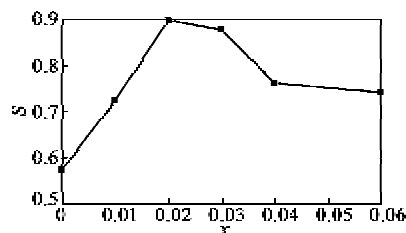


图 2 不同 x 值的 BCZN 陶瓷的 S 值

2.2 微观形貌分析

图 3 为不同 x 的 BCZN 陶瓷样品的电镜扫描 (SEM) 图谱。由图可知, 化学计量比的陶瓷样品中存在较少的气孔, 当 $x=0.02\sim 0.04$ 时, 陶瓷的致密度增加, 但当 Zn 缺位量达到 0.06 时, 陶瓷样品中又出现了明显的气孔。这说明少量的 Zn 缺失可以促进烧结的致密化, 但 Zn 缺位过多时又会给烧结带来不利影响。这可能是因为少量的 Zn^{2+} 缺失使离子缺陷浓度增大, 从而促进陶瓷的致密烧结, 但当 Zn 缺位过多时会使体系生成一定量的杂相而阻碍样品烧结, 从而导致样品中的气孔增多。此外, 我们对图 3(e) 中的区域 A 和 B 作了 EDS 分析, 所得结果如表 1 所示。经计算分析可得区域 A 成分和主晶相 BCZN 基本一致, 区域 B 存在 Zn 缺失, 其成分与 $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ 相近。除第二相 $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ 外, 体系中不存在其他杂相, 此结果与图 1 分析所得结果一致。

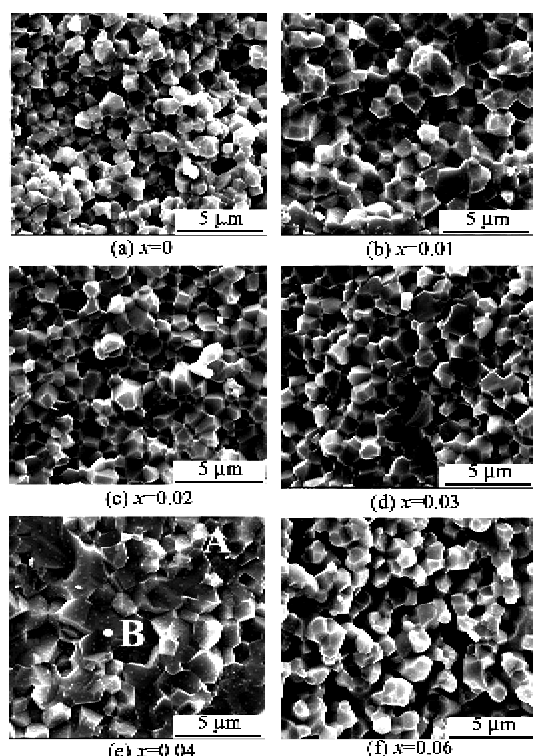
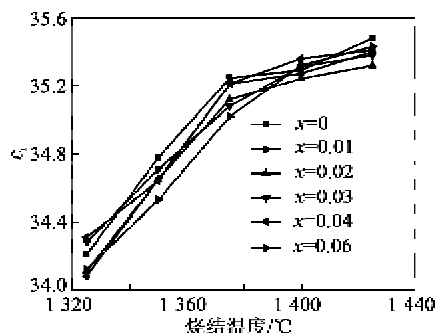
图3 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 陶瓷的 SEM 图谱

表1 图3(e)中陶瓷区域A,B的EDS分析结果

区域	元素	质量分数/%	原子百分比/%
A	O	17.23	56.78
	Co	3.84	4.15
	Zn	2.82	2.34
	Nb	27.57	15.39
	Ba	48.55	21.35
B	O	15.87	63.70
	Co	3.05	2.47
	Zn	0.91	0.55
	Nb	24.87	13.45
	Ba	51.31	19.84

2.3 陶瓷材料的微波性能

图4为 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x=0\sim 0.06$) 的 ϵ_r 随烧结温度的变化曲线。随着烧结

图4 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 陶瓷的 ϵ_r 值

温度的增大,陶瓷的 ϵ_r 增大,这主要是因为适当增加烧结温度,可使样品中的气孔($\epsilon_r=1$)减少。而当 x 变化时,陶瓷的 ϵ_r 基本不变,有学者报道陶瓷的 ϵ_r 主要受材料的晶相和制备工艺影响^[11]。本实验中制备工艺未变,说明陶瓷中出现的第二相 $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ 对体系的 ϵ_r 影响不大。

图5为不同 x 值的 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 陶瓷于 $1\,325\sim 1\,425\,^{\circ}\text{C}$ 烧结后的 $Q\times f$ 值变化规律。BCZN 陶瓷的损耗受多种因素影响,如有序度^[1,12]、杂相^[13]、致密度^[14]、晶粒尺寸^[15]、氧空位^[16]等。从图5可看到,随着烧结温度的增加,陶瓷的 $Q\times f$ 值先增大后减小,这可能与陶瓷的密度变化有关,一般来说,陶瓷的致密度越好, $Q\times f$ 值越大。此外,当 x 从0增大到0.06时, $Q\times f$ 值先增大,并在 $x=0.02$ 处达到最大值 $52\,678\,\text{GHz}$,当 $x>0.02$ 后, $Q\times f$ 值减小。这可能是因为当 $x=0\sim 0.02$ 时,适量的 Zn 缺位增大了陶瓷的有序度,并促进了陶瓷的致密烧结;而当 Zn 缺位过多后, $Q\times f$ 值降低,可能是因为体系中出现的第二相抑制了体系 B 位离子有序排列,另外,第二相也可能阻碍烧结,使体系中气孔增多,微波性能恶化。

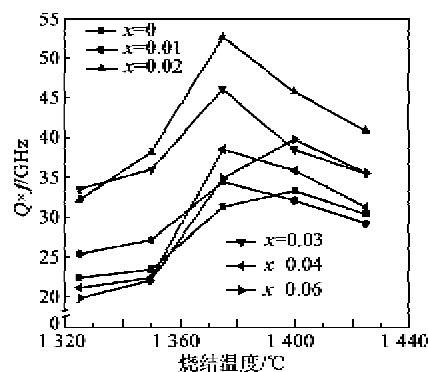
图5 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 陶瓷的 $Q\times f$ 值

图6为 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 陶瓷的 τ_f 与 x 的关系曲线。由图可知,随着 Zn 缺位的增多, τ_f 值先减小后增大。对于多相复合微波介质陶瓷,其 τ_f 符合 Lichtenecker 公式:

$$\ln \tau_f = V_1 \ln \tau_{f1} + V_2 \ln \tau_{f2} + \dots \quad (2)$$

式中: V_1, V_2 为各相的体积分数; τ_{f1}, τ_{f2} 为各相的谐振频率温度系数。在 BCZN 体系中 BZN 的 $\tau_f = 30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, BCN 的 $\tau_f = -12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。根据式(2)可知, Zn 缺位会使体系的 τ_f 值减小,而当 Zn 缺位过多($x>0.03$)后,体系中出现了一定量的第二相 $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, 其 τ_f 约为 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 这又使体

系的 τ_f 值有了一定程度的增大。

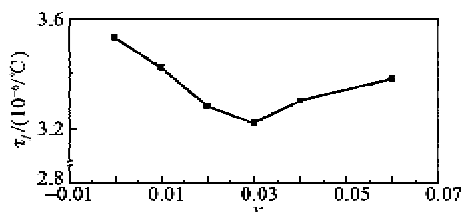


图6 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 陶瓷的 τ_f 值

3 结论

1) XRD 结果表明, 所有 $\text{Ba}(\text{Co}_{0.58}\text{Y}_{0.02}\text{Zn}_{0.4-x})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ($x=0\sim0.06$) 主晶相仍为 BCZN, 各个样品中都出现不同量的第二相 $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ 。通过对有序度 S 的表征, 发现适量的 Zn 缺位有利于体系有序度的提升, 在 $x=0.02$ 时, 其有序度最高。

2) SEM 图谱和体积密度结果表明适量 Zn 缺位有利于烧结的致密化, 但当 Zn 缺位过多后, 第二相 $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ 增多, 阻碍烧结。

3) Zn 的适量缺失可有效改善 BCZN 的微波性能。当 $x=0.02$ 时, 在 1375°C , 20 h 烧结的 BCZN 陶瓷具有最优的微波性能, 即 $\epsilon_r=35.12$, $Q\times f=52\,678\text{ GHz}$, $\tau_f=3.28\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] MA P P, YI L, SHU S Y, et al. Microstructures and microwave dielectric properties of $\text{Ba}((\text{Co}_{0.55}\text{Zn}_{0.55}\text{Mg}_{0.1})_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaZrO_3 ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(2): 520-527.
- [2] BIAN J J, DONG Y F, SONG G X. Microwave dielectric properties of A-site modified $\text{Ba}(\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ by La^{3+} [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(4): 1182-1187.
- [3] SHI F, DONG H. Correlation of phonon characteristics and crystal structures of $\text{Ba}[\text{Zn}_{1/3}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{2/3}]\text{O}_3$ solid solutions[J]. J Appl Phys, 2012, 111(1): 014111.
- [4] MA P P, YI L, LIU X Q, et al. Effects of Mg substitution on order/disorder transition, microstructure, and microwave dielectric characteristics of $\text{Ba}((\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ complex perovskite ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(11): 1795-1800.
- [5] BIAN J J, SONG G X, YAN K. Structure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{1+x}(\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{1/3}$

$\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($-0.015\leq x\leq 0.015$) [J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(8/9): 2817-2821.

- [6] DAI Y, ZHAO G, LIU H. First-principles study of the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. J Appl Phys, 2009, 105(3): 034111.
- [7] SCOTT R I, THOMAS M, HAMPSON C. Development of low cost, high performance $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ based materials for microwave resonator applications [J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(14): 2467-2471.
- [8] AHN C W, NAHM S, LIM Y S, et al. Microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41(8): 5277-5280.
- [9] BELOUS A G, OVCHAR O V, KRAMARENKO A V, et al. Effect of nonstoichiometry on the structure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. Suvorov Inorganic Materials, 2010, 46(5): 529-533.
- [10] SEBASTIAN M T, SURENDRAN K P. Tailoring the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(10/11): 1791-1799.
- [11] 张迎春. 铌钽酸盐微波介质陶瓷材料[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [12] LEE C T, LIN Y C, HUANG C Y, et al. Cation ordering and dielectric characteristics in barium zinc niobate[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(10): 483-489.
- [13] AHN C W, JANG H J, NAHM S, et al. Effects of microstructure on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $(1-x)\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(14): 2473-2478.
- [14] LIN I N, CHIA C T, LIU H L, et al. Intrinsic dielectric and spectroscopic behavior of perovskite $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics[J]. J Appl Phys, 2007, 102(4): 044112.
- [15] KOGA E, YAMAGISHI Y, MORIWAKE H, et al. Order-disorder transition and its effect on microwave quality factor Q in $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system[J]. J Electro Ceram, 2006, 17(2/4): 375-379.
- [16] WU H, DAVIES P K. Influence of non-stoichiometry on the structure and properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectrics; II. Compositional variations in pure BZN[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(7): 2250-2263.