

# BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系陶瓷结构与介电性质研究\*

张昊\*\* 谢道华 向勇 王洪儒 张志萍

(天津大学电子信息工程学院 天津 300072)

【摘要】在BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(BTN)系材料中以La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>部分取代Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后构成BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(BTNL)系的结构和介电性能。实验结果证实,随着La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比的增加,介电常数的温度系数 $a_e$ 下降,用XRD分析证明是因为BaLa<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>和La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相的增加所致。在BTNL系中加入适量的添加剂可获得中温下烧结的具有超低损耗的微波陶瓷材料,可用于研制微波独石电容器。

关键词 晶粒; 晶界; 主晶相; 微波陶瓷; 频率特性

中图分类号 TM22<sup>+</sup>3; TQ174.75<sup>+</sup>6

在高频和微波介质领域, BTLn(Ln为Nd、La、Sm、Y等稀土元素)系是国内外学者重点研究的方向之一。Kolar首先研究了BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(BTN)的结构和介电性能<sup>[1]</sup>。在此基础上对掺Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的BTN系和掺PbO的BTN系进行了研究<sup>[2,3]</sup>, 获得了高频热稳定陶瓷和微波介质材料。Suvorov对BaO-TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系(BTL)进行了研究, 发现以BaLa<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>和La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>为主晶相的陶瓷材料具有优良的微波特性。本文对BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系(BTNL)材料的结构与介电性能进行了深入的探讨。

实验表明, 在富TiO<sub>2</sub>区的BTN系中, 采用La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>部分取代Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时可获得一系列不同温度系数的高频陶瓷材料。在BTNL系中加入少量添加剂(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 可获得在中温下(1 150℃以下)烧结的具有超低损耗的高频和微波陶瓷材料, 适用于Pd(30)-Ag(70)电极系统, 可用于研制微波独石电容器(MMLC)。

## 1 实验

以BaCO<sub>3</sub>(≥99.0%)、TiO<sub>2</sub>(≥99.0%)、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(≥99.9%)、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(≥99.9%)为初始原料按一定比例配料, 经球磨、烘干后, 在1 150℃预烧1 h, 然后再经球磨制成基础料BTNL系。在该系中用石蜡作粘结剂造粒, 采用干压法成型并压成圆片(φ20 mm×1 mm)在1 250℃~1 350℃保温2 h烧成瓷, 经表面涂覆烧渗银电极后进行电性能测试。在BTNL系基料中加入少量Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 经球磨、压片后可将烧结温度降到1 130℃~1 150℃, 得到中温微波MLC瓷料。

用HP4278A和GZESPEC MC-710型高低温循环温箱测量不同温度下样品的电容量和介质损耗 $\text{tg}d$ , 再根据尺寸计算出介电常数 $\epsilon$ 和其温度系数 $a_e$ 。用ZC36型超高电阻测试仪测量材料绝缘电阻 $R_i$ 并计算出体积电阻率 $r_v$ 。利用HP4291测试样品的阻抗频率特性和容量频率特性, 用SEM和日本Rikagu X射线衍射仪分析样品的形貌和物相特性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比对BTNL系结构的影响

在富TiO<sub>2</sub>区选择BaO、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>的摩尔比为1:6:13的BTN系(1号样品)为基准, 在固定TiO<sub>2</sub>、BaO摩尔百分比以及La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔百分含量保持不变的情况下, 改变La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔百分比, 所得结果如表1所示(样品数据取各配方下五个样品的均值)。

1号是BTN系样品, 通过X射线衍射图谱可以看出其主晶相为Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 同时还有少量的

2000年12月25日收稿

\* 国防科工委预研基金资助项目

\*\* 女 26岁 硕士

BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>相,如图1所示。在2~9号样品中,随着La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比的上升,即系统中Nd离子的含量逐渐减少,La离子的含量逐渐增加,通过XRD衍射图可证明,样品中Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>相逐渐减少,而La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和BaLa<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>相则逐渐增加。当La离子完全取代Nd离子时(10号样品),材料变为BTL系,其X射线衍射图显示此时的主晶相为La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和BaLa<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,如图2所示。La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>属单斜晶系,其晶胞参数为 $a=1.301\ 52\ \text{nm}$ ,  $b=5.545\ 6\ \text{nm}$ ,  $c=7.817\ 1\ \text{nm}$ 。BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>属斜方晶系,其晶胞参数为 $a=12.297\ 2\ \text{nm}$ ,  $b=22.457\ 4\ \text{nm}$ ,  $c=3.879\ 5\ \text{nm}$ 。

表1 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对BTNL系介电性能的影响

样品号	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / mol% mol%	$\epsilon$	$a_e/10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	$\text{tg}d/\text{MHz}$	$r_v/\Omega \cdot \text{cm}$
1	0	38.0	82.2	$1.09 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{14}$
2	0.07	39.5	79.6	$0.90 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{15}$
3	0.20	36.3	47.0	$0.66 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{14}$
4	0.36	38.5	20.0	$0.50 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{14}$
5	0.50	39.1	-12.1	$0.42 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{14}$
6	1.00	39.3	-27.0	$0.49 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{14}$
7	2.00	44.1	-44.0	$0.83 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{14}$
8	5.00	47.0	-93.4	$0.94 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{14}$
9	14.0	48.1	-125.9	$0.90 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{14}$
10	$\infty$	46.3	-147.2	$0.62 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{14}$

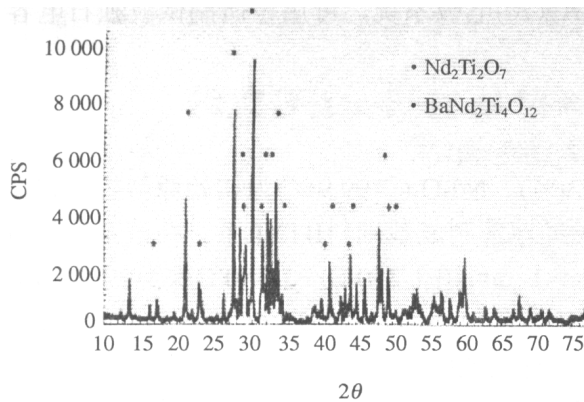


图1 1号样品的X射线衍射图

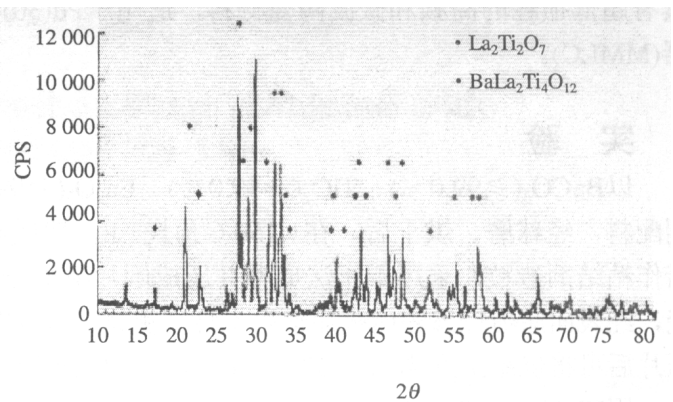


图2 10号样品的X射线衍射图

## 2.2 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比对BTNL系电性能的影响

图1表明,1号样品的主晶相为Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>,相应的电性能参数如表2所示<sup>[4,5]</sup>。由于Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相占优势,因此1号样品的 $a_e$ 为正值。

表2 BTN系和BTL系材料主晶相的介电性能

主晶相	$\epsilon$	$a_e/10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	$Q$
Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	36.5	180	10 000
BaNd <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	85.0	-160	3 500
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	52.0	-20	10 000
BaLa <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	100.0	-740	5 000

随着La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比的增加,由于Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相的减少,La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相的相应增加,导致材料 $a_e$ 的正值下降。当La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\geq 0.5$ 时,材料的 $a_e$ 由正变为负值。由于La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和BaLa<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>相的进一步

增加, 导致材料的 $a_e$ 向负方向进一步增大, 材料的 $e$ 也有所上升。当La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>完全取代Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时, 材料的 $a_e$ 降为-147左右,  $e$ 上升为46左右。

图3示出2~10号样品的 $\Delta C/C-T$ 关系曲线, 其中2号、3号和4号样品具有正温度特性。5号样品 $a_e=-12.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\text{tg}d=0.42 \times 10^{-4}$ , 具有超低损耗, 满足NP0组特性。图4示出了5号样品的晶粒特征, 可见其晶粒尺寸较均匀, 陶瓷体较致密。6~10号样品则具有负温度特性, 可用作温度补偿陶瓷材料。因此, 改变La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比, 可在一定范围内调节BTNL系材料的 $a_e$ , 获得所需温度特性的材料。

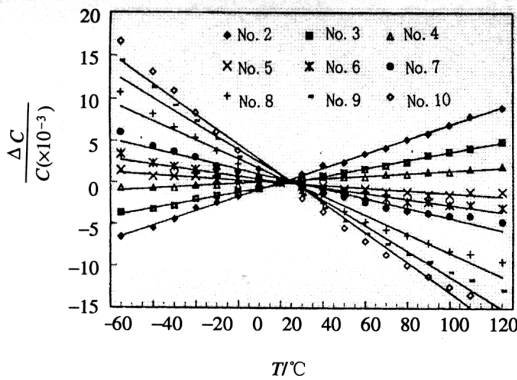


图3 BTNL系材料 $\frac{\Delta C}{C}-T$ 的关系曲线

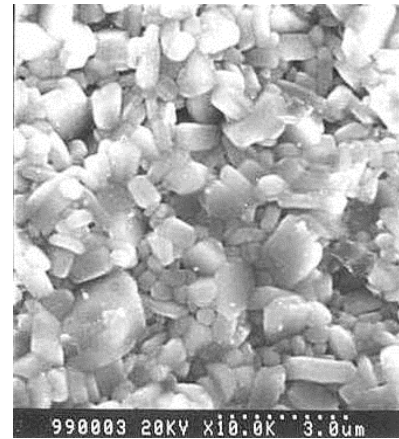


图4 5号样品的SEM照片

### 2.3 BTNL系材料的微波特性

在以5号样品为基的BTNL系中加入少量的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(代号为BTNL-5), 可获得中温(1 150℃以下)烧结的具有超低损耗的高频和微波陶瓷材料, 适用于Pd(30)-Ag(70)内电极系统。可用于研制微波独石电容器(MMLC)。BTNL-5号样品的阻抗频率特性和容量频率特性如图5和图6所示。

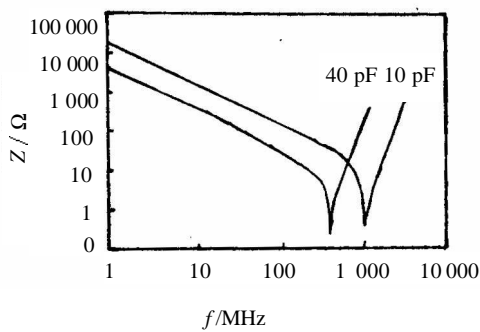


图5 BTNL-5号样品的阻抗频率特性

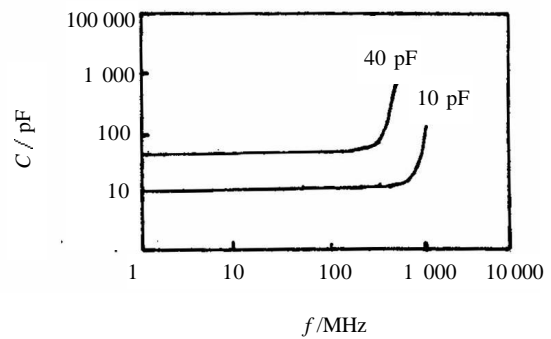


图6 BTNL-5号样品的容量频率特性

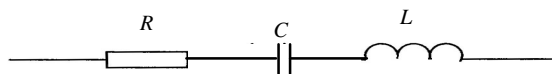


图7 电容器的串联等效电路

电容器的简化串联等效电路如图7所示。图7中,  $C$ 为介质极化建立的等效串联电容量;  $L$ 为电容器极板和引线产生的等效串联电感(ESL);  $R$ 代表介质和金属损耗产生的等效串联电阻(ESR)。按图7所示的等效电路, 可写出相应的复阻抗为

$$Z=r-j(1/wC -wL)$$

式中 当 $1/(wC -wL)=0$ ,  $w=1/\sqrt{LC}$ 时, 电容器的阻抗为一纯电阻值, 相应的频率 $f_0 = 1/2\pi\sqrt{LC}$ 成为电容器的固有谐振频率。当 $f > f_0$ 时, 电容器转变成为电感元件。因此,  $f_0$ 就是电容器的上限工作

频率, 对应于图中的是阻抗频率特性的最低点。由图5可见ESR具有非常小的数值(在毫欧数量级), 表明电容器具有良好特性, 能够用于高频和大电流情况。在容量频率特性曲线中, 当 $f \ll f_0$ 时, 电容量随频率上升保持稳定, 直到频率接近 $f_0$ 时才迅速增大。忽略图7中的等效串联电阻时, 有效电容量 $C_e = C/(1 - \omega^2 LC)$ , 这表明 $C_e$ 在高频时随着频率 $f$ 的增加而增加, 当 $f = f_0 = 1/2\pi\sqrt{LC}$ 时,  $C_e$ 将趋近于无限大。由于夹具的限制, 以上测量是在样品具有10 mm引线情况下进行的, 相当于给电容附加了电感, 使其固有谐振频率有所降低。从图5、6中可以看出样品BTNL-5的谐振频率接近1 GHz(当 $C=10$  pF时), 如果采用无引线样品测量, 固有谐振频率将会更高。

### 3 结 论

1) 在BTN系中以 $\text{La}_2\text{O}_3$ 取代 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 随着 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 摩尔百分比的增加, 介电常数的温度系数 $a_e$ 向负方向增大, 同时使材料的介电常数 $\epsilon$ 稍有增大。

2) BTNL系统具有超低损耗 $\text{tg}d$ , 并且改变 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 比, 可在一定范围内调节BTNL系材料的 $a_e$ , 获得所需温度特性的介质材料。

3) 在5号样品中添加少量 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 对BTNL系改性, 可获得 $\epsilon=40 \pm 5$ ,  $a_e=0 \pm 30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\text{tg}d \leq 0.5 \times 10^{-4}$  ( $Q \geq 20\ 000$ ),  $r_v \geq 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 的中温烧结的具有超低损耗的微波MLC陶瓷材料。

### 参 考 文 献

- 1 Kolar D. Ceramic and dielectric properties of selected composition in the BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Ber Nt Keram Ges, 1978, 55(7): 346~348
- 2 Kolar D. High stability, low loss dielectric in the system BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ferroelectrics, 1980, 27: 269~272
- 3 Wakino K. Microwave characteristics of (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> and BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> dielectric resonators. J Am Ceram Soc, 1984, 67(4): 678-681
- 4 Suvorov D. The role of dopants in tailoring the microwave properties of Ba<sub>6-x</sub>R<sub>8+2/3x</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> R=(La-Gd) ceramics. J Mater Sci, 1997, 32: 6 483~6 488
- 5 Sreemoolanadhan H. Dielectric ceramics in the BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5TiO<sub>2</sub> composition. Ferroelectrics, 1996, 189:43~46

## Structure and Dielectric Properties of BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic System

Zhang Hao Xie Daohua Xiang Yong Wang Hongru Zhang Zhiping

(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University Tianjin 300072)

**Abstract** The structure and dielectric properties of the BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(BTNL)system are investigated in this paper. BTNL system is the result of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partly replacing Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(BTN) system. By analyzing XRD diffractogram, it is proved that the temperature coefficient  $a_e$  decreases with the increase of molar ratio of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, because of the increase of the crystalline phases of BaLa<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> and La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Adding proper quantities additions into the BTNL system, the microwave ceramic material with ultra low loss can be achieved sintered at middle temperature, which can be used to prepare microwave monolithic capacitor.

**Key words** crystal grain; grain boundary; main grain phase; microwave ceramic; frequency character