

BNT系纳米粉体的制备及微波特性研究*

邢晓东** 谢道华 向勇 高伟 田宏敏

(天津大学电子信息工程学院 天津 300072)

【摘要】使用柠檬酸盐法成功制备出分散良好的颗粒状BNT系纳米粉体。经TEM和XRD分析，粉体的平均粒径约30 nm，其主晶相为 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ，经1300℃烧结成瓷后还出现了 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 相。此类材料具有良好的高频特性，用此类材料研制出的单片微波陶瓷电容器具有良好的微波特性。

关键词 柠檬酸盐法；前驱体；纳米粉体；微波陶瓷

中图分类号 TM22+3；TQ174.75+6

Preparation and Microwave Properties of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ Nano Particles

Xing Xiaodong Xie Daohua Xiang Yong Gao Wei Tian Hongmin

(Institute of Electronics and Information Engineering, Tianjin University Tianjin 300072)

Abstract In present paper, the homogeneous dispersion nano powder of BaO-Nd₂O₃-TiO₂ was prepared by citrate method. The average size of particle is about 30nm by X-ray diffraction and Transmission Electron Microscope. Its main phase is $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, and there is a little second phase of $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ after 1300℃ sintering. The single layer microwave ceramic capacitor prepared by this ceramic material which has excellent microwave dielectric properties.

Key words citrate; precursor; nano particles; microwave ceramics

在现代电子信息材料领域中，BaO-Nd₂O₃-TiO₂(BNT)系陶瓷材料是应用最广的高频/微波介质体系之一。以此类材料研制的微波独石电容器、介质谐振器、滤波器和介质天线等元器件在微波通信、移动通信、相控阵雷达和微波集成电路等领域获得了广泛应用。文献[1]研究了BNT系材料的结构和介电性能。在此基础上对掺Bi₂O₃的BNT系和掺PbO的BNT系进行了研究^[2,3]，获得了高频热稳定陶瓷和微波介质材料。Ferro公司的J. M. Wilson 在BaO-Nd₂O₃-TiO₂引入Pb、Bi构成五元系^[4]，使介电常数提高到90左右。上述材料均采用传统的固相合成法制成，目前尚未见到采用液相法制备BNT系纳米粉体材料的报道。

本文应用柠檬酸盐法合成了平均粒径约30 nm的BNT系纳米粉体材料，经等静压成型和高温烧结后获得了具有超低损耗的微波陶瓷材料，并采用矢量阻抗法和同轴谐振传输法对上述材料的微波特性进行了较深入的研究。

1 实验过程

在TiCl₄中加入去离子水使之水解为α型正钛酸TiO₂·nH₂O，滴入氨水调整pH值至6，充分搅拌得

2002年4月12日收稿

* 天津市自然科学基金资助项目，编号：013601511

** 男 27岁 博士生

到白色沉淀。用真空抽滤机抽滤水分，然后重新加水洗涤；反复抽滤洗涤直至Cl⁻离子完全洗去。将制得的 α 型正钛酸按1:1摩尔比溶入硝酸中，得到透明溶液TiO(NO₃)₂备用。按 $x\text{BaO}\cdot(0.35-x)\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 0.65\text{TiO}_2$ (x 分别为0.000,0.020,0.039,0.070,0.100)组成的阳离子摩尔比，向一定量TiO(NO₃)₂水溶液中加入适量的柠檬酸，搅拌使其溶解后，再加入化学计量的Nd₂O₃，充分搅拌使溶液澄清，再将溶有定量Ba(NO₃)₂的柠檬酸水溶液与之混合，继续搅拌2~3h，即得蓝紫色透明溶液。将该溶液置于红外线灯下照射，缓慢蒸发溶剂得到浅蓝色粉状物，即为BNT复合氧化物的前驱体。以一定的速率升温至400℃保温2h后，再经500~900℃灼烧2h，即可得指定配比的BNT纳米复合氧化物粉晶。

将合成的不同配比的BNT纳米粉体材料经等静压(290 MPa)成型，压制成圆片($\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$)。在1280~1310℃下烧结成瓷，经切割、研磨和抛光后得到厚度为0.3 mm的圆片。采用溅射工艺制备200 nm Ni/Cr阻挡层与2.5 μm 金电极层后，切割为2.5 mm \times 2.5 mm的微波单片电容器(SLC)样品进行电性能测试。

采用理学2038型X射线衍射仪(XRD)进行粉末晶体结构分析，WCT-1微机差热天平测定前驱体形成纳米晶过程中质量与热量的变化，BIO-RAD-FTS-3000型红外光谱仪(IR)分析从前驱体到纳米晶转变过程中化学键的变化，JEOL-100CX型透射电子显微镜(TEM)观察纳米晶的形貌及粒径分布。用HP4278A测量介质的介电常数 ϵ 和介质损耗 $\text{tg}\delta$ ，用ZC36型超高电阻测试仪测量材料的体积电阻率 r_v 。再利用Agilent E4991A测量材料的阻抗频率特性，Boonton 34A系统测试等效串联电阻ESR。

2 结果与分析

2.1 热分析(DTA-TG)

图1为0.1BaO \cdot 0.25Nd₂O₃ \cdot 0.65TiO₂前驱体的差热(DTA)和热重(TG)分析曲线，从图中可以看出：
1) DTA曲线上160℃左右的放热峰，TG曲线上总失重量约为13.5%，这主要是过量H₃Cit氧化放热；
2) 160~700℃间的放热带，总失重量约为43.8%，反映了金属柠檬酸盐中柠檬酸根的氧化放热过程，其中包括结晶水脱出。由于三种金属离子中，Ti⁴⁺的电荷高，半径小(68 pm)，对与其键合的柠檬酸根中羟基氧的极化力大，使C-O键的强度减弱，较易被氧化，373℃左右较强的放热峰主要是钛的柠檬酸盐中酸根氧化所致，472℃时强而宽的放热峰主要是钕的柠檬酸盐中酸根的氧化所引起的。由于Ba²⁺含量较低，电荷少，而半径最大(135 pm)，其柠檬酸盐的氧化放热峰出现在636℃左右。因此，DTA曲线上没有出现明显的吸、放热峰，但TG曲线在700℃左右却仍存在失重现象，这表明，金属柠檬酸盐的氧化仍在继续。至800℃左右，TG曲线才趋于平直，表明前驱体的氧化作用基本结束。

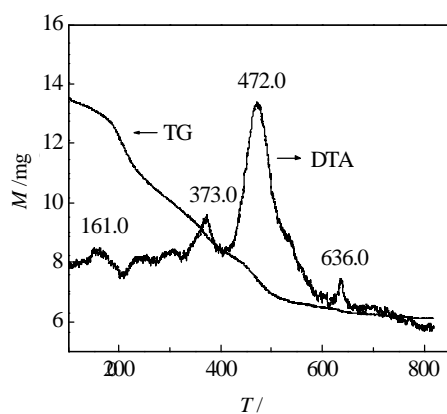


图1 BNT前驱体的DTA-TG曲线

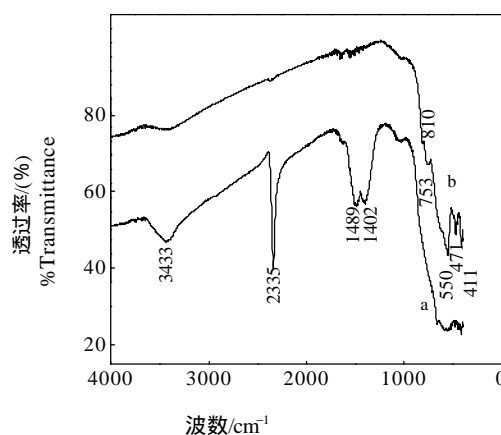


图2 不同灼烧温度BNT微粒的IR光谱图

2.2 IR光谱分析

图2为 $0.1\text{BaO}\cdot 0.25\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 0.65\text{TiO}_2$ 前驱体经预处理,再分别于700 和800 灼烧2 h后的IR谱图。曲线a上 $1\ 489\sim 1\ 420\text{cm}^{-1}$ 处较强的吸收峰是柠檬酸盐中的 $-\text{COO}-$ 基的对称伸缩振动吸收峰, $2\ 335\text{cm}^{-1}$ 处尖而强的吸收峰为表面上吸附 CO_2 的吸收峰, $3\ 433\text{cm}^{-1}$ 处为柠檬酸中羟基的吸收峰。经800 灼烧后,这些特征吸收峰都基本消失。曲线b在低波数区出现了较强的吸收峰,如图2所示,其中 $810\sim 753\text{cm}^{-1}$ 为Ba-O键的伸缩振动峰, 550cm^{-1} 为Ti-O键伸缩振动吸收峰, 471cm^{-1} 和 411cm^{-1} 应归属于Nd-O键的伸缩振动吸收峰。IR分析结果表明,BNT复合氧化物要到800 才形成,此结论与热分析结果较好地吻合。

2.3 TEM分析

将800 灼烧制得的 $x\text{BaO}\cdot (0.35-x)\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 0.65\text{TiO}_2(x=0.02)$ 微粒样品置于透射电子显微镜下观察,结果如图3所示,经800 灼烧制得的复合金属氧化物为分散良好的颗粒状,平均粒径约30 nm。

2.4 XRD分析

图4为800 灼烧所得BNT纳米微粒及其成型烧结成瓷后的XRD图谱。由图4分析可知, $x\text{BaO}\cdot (0.35-x)\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 0.65\text{TiO}_2(x=0.02)$ 经800 灼烧后主晶相为 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 。由于Ba含量较低,副相 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 仍未出现。经过1 300 烧结成瓷后,副相 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 才形成。

800 灼烧制得的样品,通过对 $(112, \bar{2}12)$ 晶面所对应的XRD最强衍射峰进行精细扫描,测得其半高宽值代入Scherrer公式 $D = Kl/(\text{bcos}\theta)^{[5]}$,计算其晶粒尺寸为23 nm,此分析结论与TEM观察结果接近。

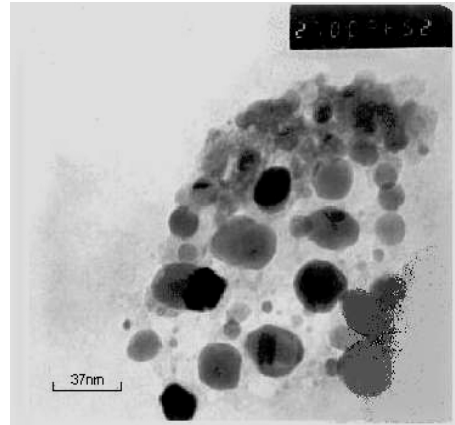


图3 BNT微粒的TEM图

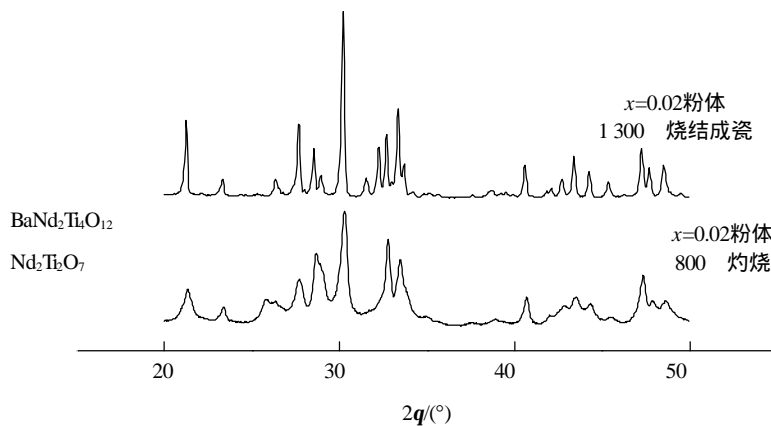


图4 柠檬酸盐法制备BNT纳米微粒及其成型烧结成瓷后的XRD图谱

2.5 BNT陶瓷的高频微波特性

采用柠檬酸盐法合成的BNT纳米粉体材料具有良好的烧结性能,经成型烧结获得了性能优异的微波介质陶瓷材料,其介电性能如表1所示。

随着Ba含量,即 x 值的增加,材料的 ϵ 随之上升, a_ϵ 呈现下降趋势,从 $+227\times 10^{-6}$ 逐渐减小,直至为负值。X射线衍射图谱证明:当 $x=0.02$ 时,其主晶相为 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (其 $\epsilon=33$, $a_\epsilon=+240\times 10^{-6}$)^[7],同时还有少量的 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 相(其 $\epsilon=85$, $a_\epsilon=-160\times 10^{-6}$)^[7]。随着 x 的增加, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相减少而 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 相增加,导致BNT系材料的 ϵ 增加, a_ϵ 下降。当 $x=0.07$ 时,材料的 $\epsilon=53.7$, $\text{tg}\delta=0.48\times 10^{-4}$,而 a_ϵ 为0,从而获得了具有超低损耗的高频热稳定材料。

表1 柠檬酸盐法合成 $x\text{BaO} \cdot (0.35-x)\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 0.65\text{TiO}_2$ 成型烧结陶瓷样品介电性能

配比 x	ϵ	$\text{tg}d \times 10^{-4}/\text{MHz}$	$r_v / \Omega \cdot \text{cm}$	$a_e \times 10^{-6}/$	烧结 温度/	成型 条件
0.000	36.8	0.88	7.4×10^{15}	+227.0	1 300	290 MPa
0.020	44.0	0.55	9.9×10^{14}	+128.4	1 310	
0.039	50.6	0.47	3.0×10^{14}	+80.6	1 300	等静压
0.070	53.7	0.48	1.5×10^{14}	0	1 290	
0.100	60.2	0.79	5.3×10^{14}	-20.4	1 280	

采用Agilent E4991A矢量阻抗分析仪对片式微波SLC样品($x=0.07$)进行了微波测试,其 $|Z|/q$ - f 特性与 $C/D(\text{tg}d)$ - f 特性如图5所示。图5a表明随着 f 的增加,样品的 $|Z|$ 下降,但直到3 GHz仍未达到最小值,表明其固有谐振频率大于3 GHz,相角随 f 上升稍有增大。图5b表明随着 f 的增大, C 和 $\text{tg}d$ 均随频率上升,这是因为金属电极电感的影响。

采用Boonton 34A系统对两种样品($x=0.02$ 和 $x=0.10$)的ESR进行了测量。如图6所示,随着 f 的增加两种样品的ESR增加。当 $f=2$ GHz时,其ESR大约为200 m Ω 左右。

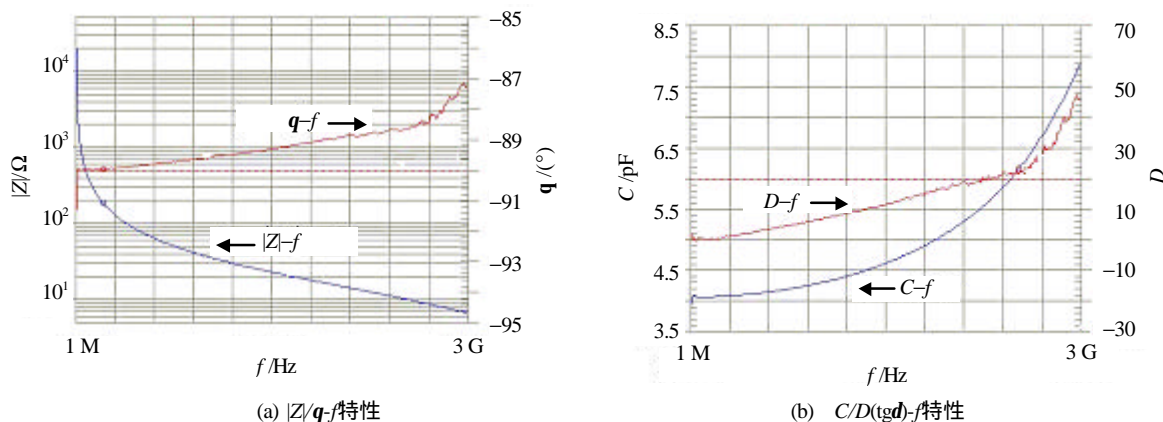
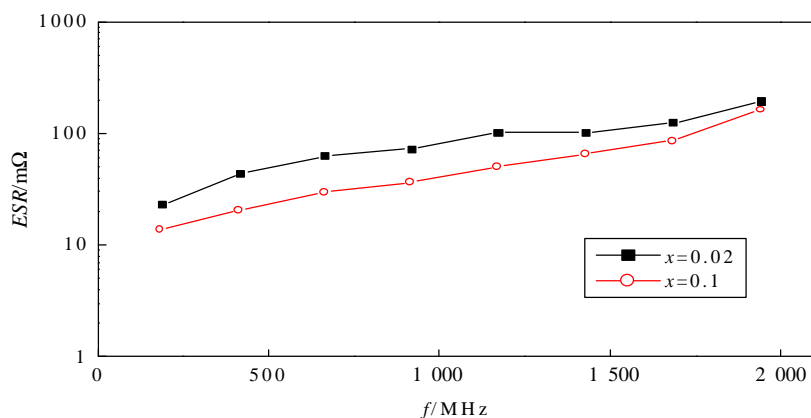


图5 片式微波SLC的频率特性

图6 BNT样品的ESR- f 特性曲线

3 结束语

本文使用柠檬酸盐法成功制备出分散良好的颗粒状BNT系纳米粉体,经热分析(DTA-TG)和光谱分析(IR)表明粉体在800 $^{\circ}\text{C}$ 形成。经TEM和XRD分析,粉体的平均粒径约30 nm。BNT系纳米粉体材料具有良好的高频特性,当 $x=0.07$ 时,其 $\epsilon=53.7$, $\text{tg}d=0.48 \times 10^{-4}$, $a_e=10^{-6}/$, $r_v=1.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

由此说明,用此类材料研制的微波单片SLC具有良好的微波特性。对 $C=3.9\text{pF}$ 的样品,其固有谐振频率 $f_0>3\text{GHz}$,相应的 ESR 在 $200\text{m}\Omega$ 左右($f=2\text{GHz}$)。

参 考 文 献

- 1 Kolar D, Stadler Z, Gaberck S, *et al.* Ceramic and dielectric properties of selected composition in the BaO-TiO₂-Nd₂O₃ system. *Ber Nt Keram Ges.*, 1978, 55(7): 346-348
- 2 Kolar D, Stadler Z, Suvorov D. High stability, low loss dielectric in the system BaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃. *Ferroelectrics*, 1980, 27: 269-272
- 3 Wakino K, Minaik, Tamura H. Microwave characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ and BaO-PbO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric resonators. *J Am Ceram Soc*, 1984, 67(4): 678-681
- 4 Wilson, James M. Temperature stable monolithic capacitors and ceramic compositions for proclucing same. 美国专刊, 4500942, 1985-2-19
- 5 [美]Anthony R. West著. 固体化学理论基础. 苏勉曾译. 上海: 复旦大学出版社, 1989
- 6 Takahashi J, Kageyama K, Hayashi T. Dielectric Properties of Double-Oxide Ceramics in System Ln₂O₃-TiO₂(Ln=La, Nd and Sm). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30(9B): 2 354-2 358
- 7 Suvorov D, Valant M, Kolar D. The Role of Dopants in Tailoring the Microwave Properties of Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ R=(La-Gd) Ceramics. *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 6 483-6 488

· 成果与专利 ·

锗硅阳极绝缘栅异质结晶体管

发明人员: 李 平 李学宁

给出了锗硅阳极绝缘栅异质结晶体管(SiGe-A-IGHBT),其特征是采用不同于器件衬底Si材料的SiGe异质材料作为器件的阳极。在SiGe阳极中Ge的组份含量从1%~100%变化,依据需要实现对阳极发射极注入水平的调控,其Ge组份可以是均匀分布或呈梯度分布,同时还可在SiGe异质阳极区和漂移区之间设置有Si或SiGe缓冲区,以达到提高器件耐压及速度的目的,还可以实现横向和纵向结构,是一种性能优异、容易实现、用途广泛的高速低功耗的MOS功率器件。

一种用于沉积制备薄膜的装置

发明人员: 陶伯万 刘兴钊 罗 安 李言荣 何世明 陈家俊

本装置是把导轨、转轴、圆形基片夹具置于导轨凹槽中,在凹槽中,圆形基片夹具和导轨有一个间隙,该装置是以单轴带动实现基片的准双轴的旋转,能在保证薄膜两面的一致性的前提下提高薄膜的均匀性。该装置结构简单、成本低、易于实现。

· 甬 江 ·