

文章编号: 0253-987X(2000)08-0065-05

⑮

**Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系陶瓷介电常数  
及温度系数的优化**

65-69

TM28

TQ174.758

任庆利

(西安交通大学, 710049, 西安)

**摘要:** 研究了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BZN) 系复相区陶瓷介电常数的温度稳定性及其温度系数的优化. 讨论了不同的预烧工艺以及掺杂不同晶型的 TiO<sub>2</sub> 对所得 BZN 系陶瓷的相组成以及介电性能的影响. 结果表明, 预烧工艺中合理的预烧升温速率的选择, 对其介电常数的温度稳定性有决定性影响, 锐钛型 TiO<sub>2</sub> 的掺杂可优化温度系数, 得到介电性能优异的 BZN 陶瓷.

**关键词:** 焦绿石结构; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系陶瓷; 相转变; 介电性能

**中图分类号:** TM28 **文献标识码:** A

温度系数

BZN系陶瓷, 介电常数

**Optimization of Dielectric Constant and Temperature Coefficient of  
BZN-Based Ceramics**

Ren Qingli

(Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The optimization of dielectric constant and temperature coefficient of BZN-based ceramics was investigated. Ceramic samples were prepared by conventional processing technology. The effect of different presintering techniques for BZN-based ceramics doped with titania on its phase composition and dielectric properties is discussed. By properly choosing the presintering temperature raising rate, the temperature stability of the dielectric constant can be optimized; and the anatase titania doping can optimize the temperature coefficient. The anatase titania doped BZN compositions with diphasic pyrochlore structures have excellent dielectric properties and high dielectric constants with stable temperature dependence.

**Keywords:** pyrochlore structure; BZN-based ceramics; phase transition; dielectric property

目前,国内片式多层陶瓷电容器(MLC)行业采用的瓷料大多数依靠进口,虽然 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BZN)系瓷料作为我国首创的一种无铅低烧 I 类独石电容器(MLC)的 NPO 型瓷料<sup>[1]</sup>,已有 20 多年的生产经验,但由于没有具体的理论背景,因而导致工艺操作难以把握,性能稳定性得不到保障(尤其是介

电常数的温度系数对烧结温度极为敏感)<sup>[2]</sup>,无法实现规模生产.

BZN 系瓷料研究自 80 年代流传到国外后,国外学者开展了与国内类似的研究<sup>[3]</sup>.西安交通大学自 80 年代末以来从材料科学的角度出发,首次系统地 BZN 三元系统进行了基础性研究工作.

收稿日期: 1999-11-23. 作者简介: 任庆利,女,1968 年 8 月生,电子与信息工程学院电子工程系,博士生.

本文是在已有的基础性研究成果的基础上,研究了BZN系复相陶瓷预烧制备工艺,并同时进行了TiO<sub>2</sub>的掺杂,获得了介电性能优异的BZN瓷料<sup>[4]</sup>.

## 1 实验

采用分析纯级的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和TiO<sub>2</sub>,依据找到的TiO<sub>2</sub>掺杂的BZN最佳配方,按照电子陶瓷的传统工艺(固相反应法)制备BZN试样.借助热分析确定预烧温度和烧结温度,预烧温度为860℃,保温2h,烧结温度为960~1030℃,保温1h.预烧升温速率分别选取:①450℃/h;②250℃/h;③90℃/h.采用HP486微机系统控制的箱式烧成温度炉,严格控制升温速率与保温时间.

采用日本理学Rigaku-2400D/MAX 12 kW阳极转靶的X射线衍射仪进行XRD分析.采用美国TA公司的TA2000热分析系统进行DTA分析.介电温度性能测试是将试样放于温箱中,采用HP4274A阻抗分析仪测试,温度范围从-70~130℃,测试频率为100 kHz,整个测试过程由计算机控制连续完成.使用HP4284A测量试样的室温损耗,测试频率为1 MHz.使用SF2512快速绝缘电阻测试仪测量试样绝缘特性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 介电常数的温度稳定性

依据  $P = I_P / (I_\alpha \oplus I_\beta \oplus \sum_{i=1}^n I_i)$  计算  $\alpha$  相、 $\beta$  相、

$i$  相的相对百分比,式中  $I_\alpha$ 、 $I_\beta$ 、 $I_i$  分别为  $\alpha$  相、 $\beta$  相、各个杂相的衍射最强峰.X射线衍射结果分析表明,在预烧过程中,焦绿石结构的立方相( $\alpha$ 相)(PDF卡#25-443)与焦绿石结构的单斜相( $\beta$ 相)(PDF卡#25-444)已基本形成,烧成后的BZN陶瓷为( $\alpha + \beta$ )相的复相焦绿石结构,且复相相组成稳定(如图1所示).

以前的研究表明<sup>[5]</sup>,在化学计量比的焦绿石结构中,A位阳离子与第7位氧离子比较容易失去,形成缺位型焦绿石结构: $A_2B_2O_{7-y}\square_y$  ( $0 < y < 1$ )或 $(\square A)B_2(O_6\square)$ ,其稳定性主要取决于A位原子间通过空间的结合力.对BZN材料的研究证明<sup>[6]</sup>,大半径离子Bi<sup>3+</sup>占据满配位型焦绿石结构(通式为A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)的A位,小半径离子Nb<sup>5+</sup>进入B位,Zn<sup>2+</sup>既可以进入A位也可以进入B位.在理想的焦绿石结构中,当A位有缺陷型空位时为满足电价平衡,阴离子O<sup>2-</sup>产生位移,使整个晶胞的B—O键共价性增强.当B—O键共价性与Bi—O键共价性相同甚至更高些时,Bi<sup>3+</sup>的6s<sup>2</sup>孤立电子对的耦合就会被减弱,而焦绿石结构的 $\beta$ 相的形成可能与Bi<sup>3+</sup>的6s<sup>2</sup>孤立电子对的耦合有关,当Bi<sup>3+</sup>的6s<sup>2</sup>孤立电子对的耦合是由于B—O键共价性的增强而被减弱时,就会有焦绿石结构的 $\alpha$ 相形成<sup>[7]</sup>.对于1号预烧料,由于预烧升温速率过快,使得按原来的配方比构造的满配位型( $\alpha + \beta$ )复相BZN焦绿石结构(通式为A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),没有来得及获得预先期望的良好的结晶构型结果,可能形成了缺位型焦绿石结构.表现在预烧料的相组成中,1号预烧料中多了一项 $\gamma$ 相:Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>相,且其 $\alpha$ 相的相对组成百分比比2号与

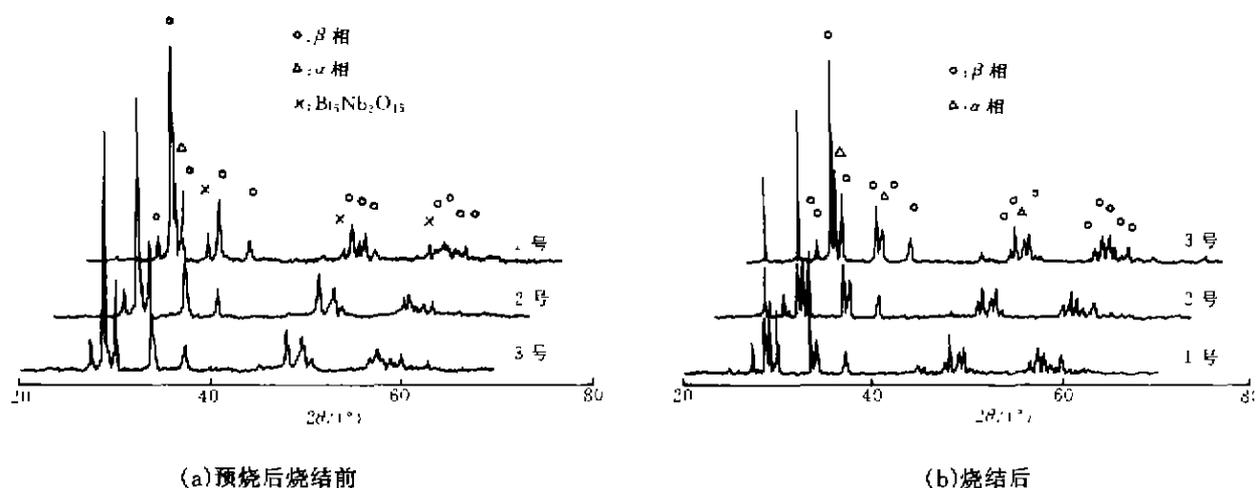


图1 BZN陶瓷的XRD谱

3号预烧料要多得多(见表1)。

用1号预烧料制备的BZN试样,在烧结过程中随着烧结温度的升高,一方面由于Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>属四方变形的焦绿石结构<sup>[8]</sup>,与β相同属变形的焦绿石结构,而β相在650~750℃形成,已有的研究推测β相衍生于Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>相<sup>[9]</sup>,使得β相的相对组成百分比提高,另一方面由于大于700℃时β相向α相的相变<sup>[9]</sup>,使得α相的相对组成百分比提高,最终,使得用1号预烧料压制的BZN试样在烧结后,其α相、β相的相对组成百分比都有所提高(见表1)。用2号与3号预烧料压制的BZN试样,由于在预烧过程中,(α+β)复相焦绿石结构已基本形成,且相对无其他杂相出现,在烧结过程中,主要发生了β相向α相转变的相变,使得在烧结后,β相的相对组成百分比下降,α相的相对组成百分比上升。在复相焦绿石结构的BZN材料中,Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>相衍生为β相的机理有待进一步的深入研究。

图2为BZN试样介电常数的温谱特性,由1号预烧料制备的BZN试样,其介电常数随温度变化不稳定,特别是在75~130℃的区间,这是由于1号预烧料在预烧过程中,升温速率过快,使得预烧料的结晶构型不理想,缺陷太多,在烧结过程中,相变较复杂,使得晶格应变应力增多,由2号与3号预烧料制备的BZN试样,在烧结过程中,相变简单,相对的晶格应变应力减小,因而其介电常数的温度稳定性表现更为优良。

## 2.2 介电常数的温度系数

采用不同厂家(定名为a厂、b厂)不同晶型的TiO<sub>2</sub>(见图3)掺杂制备BZN圆片,从BZN圆片的XRD谱知,其仍为(α+β)的复相结构,且在960~1030℃的烧结温度范围,复相的相组成稳定(见图4)。参照Eugene Aleshin等<sup>[10]</sup>的结论,假定Ti<sup>4+</sup>(0.068 nm)进入了焦绿石满配位A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中的B位(B位要求离子半径为0.06~0.07 nm),从而使格点离子在半径与电价方面配置更加合理,促进了焦绿石结构的稳定。

由表2可以看出:a厂TiO<sub>2</sub>掺杂所得烧结圆片其β相在烧结温度960~1010℃的范围内,仅变化了1.3%;b厂TiO<sub>2</sub>掺杂所得烧结圆片其β相在烧结温度960~1000℃的范围内,净变化了10.3%。

在对BZN三元体系的研究中<sup>[11]</sup>,发现α相温度系数为负,β相温度系数为正,调节两相比例可在(α+β)复相区内实现零温度系数,a厂所得BZN圆片的(α+β)复相组成百分比随烧结温度变化而相对变化的较小,其温度系数值随烧结温度的变化也相对变化的较小(见表3)。

介电温度系数由下式计算

$$\alpha_{\epsilon} = (\epsilon_2 - \epsilon_1) / [\epsilon_1 (T_2 - T_1)]$$

式中:ε<sub>1</sub>是T<sub>1</sub>=20℃时的介电常数;ε<sub>2</sub>是T<sub>2</sub>=85℃时的介电常数。

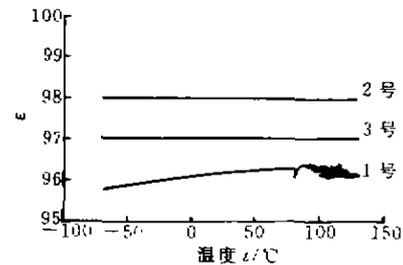


图2 BZN样品介电常数的温谱特性

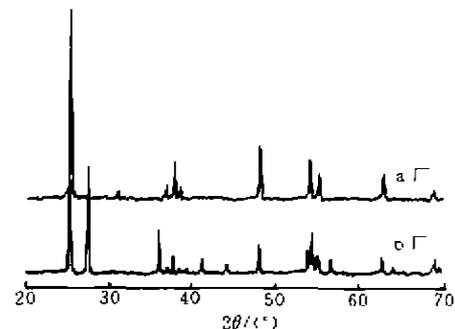


图3 TiO<sub>2</sub>的XRD谱

表1 BZN陶瓷试样的相组成

BZN 预烧料	预烧升温速率/℃·h <sup>-1</sup>	预烧后试样			对应的烧结后试样 <sup>①</sup>	
		α相	β相	γ相	α相	β相
1号	450	24.8	67.2	8	26.5	73.5
2号	250	12.3	87.7		21.3	78.7
3号	90	13.8	86.2		28.1	71.9

注:①a厂TiO<sub>2</sub>掺杂的BZN陶瓷试样,1020℃烧结。

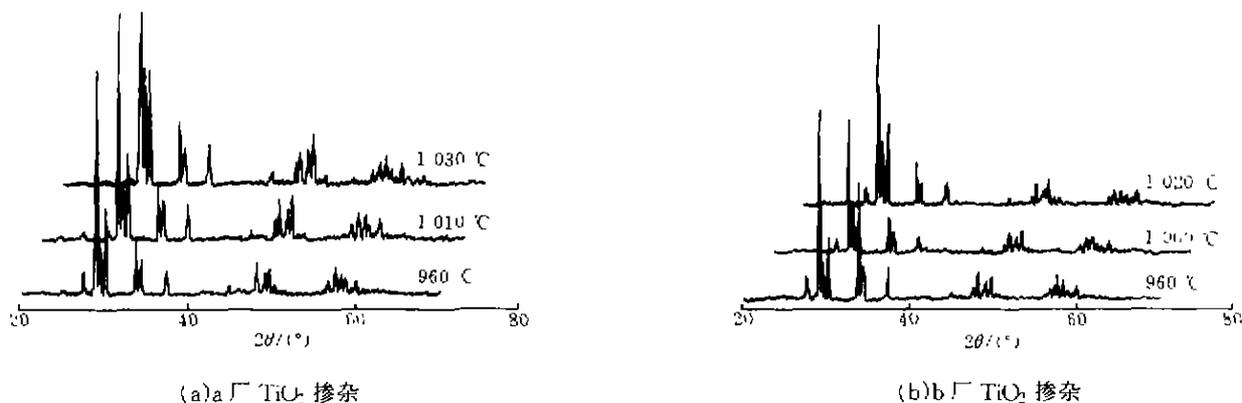


图4 掺杂所得BZN试样的XRD谱

图5为不同晶型的TiO<sub>2</sub>掺杂的BZN瓷料的DTA图谱. a厂的TiO<sub>2</sub>掺杂所制的BZN瓷料在983℃±60℃范围内有一较平缓且基本对称的吸热峰; b厂的TiO<sub>2</sub>掺杂所得BZN瓷料在约1000~1040℃范围内有一既不吸热也不放热的近似平台.

表2 两种晶型的TiO<sub>2</sub>掺杂所得BZN试样的相组成

BZN 试样	烧结温度/℃	α相/%	β相/%
a厂的TiO <sub>2</sub>	960	18	82
掺杂所得BZN 试样	1010	16.7	83.3
	1030	30.6	69.4
b厂的TiO <sub>2</sub>	960	16.7	83.3
掺杂所得BZN 试样	1000	27	73
	1020	25.9	74.1

表3 不同晶型TiO<sub>2</sub>掺杂所得BZN试样的温度系数<sup>①</sup>

BZN 试样	烧结温度/℃	α <sub>t</sub> /10 <sup>-6</sup> ×℃ <sup>-1</sup>
a厂的TiO <sub>2</sub> 掺杂 所得BZN 试样	980	33.9
	1000	19.2
	1020	4
	1040	-19
b厂的TiO <sub>2</sub> 掺杂 所得BZN 试样	980	31.5
	1000	-27.3
	1020	-36

注:①测试频率为100 kHz.

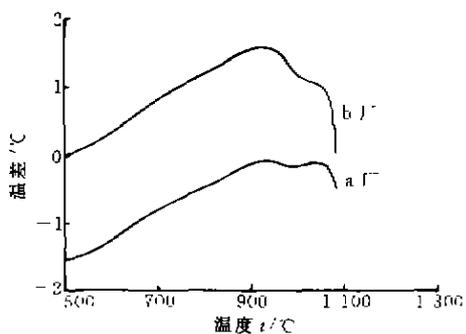


图5 不同晶型TiO<sub>2</sub>掺杂所得BZN试样的DTA图谱

此吸热峰可能是TiO<sub>2</sub>相变,即锐钛型在915℃转变为金红石型且吸热(Q<sub>吸热</sub>=1.256 kJ/mol)<sup>[12]</sup>所引起.由图3可知,a厂的TiO<sub>2</sub>由96.2%锐钛型与3.8%板钛矿组成,b厂的TiO<sub>2</sub>由50.8%的锐钛型与49.2%的金红石型组成.a厂的TiO<sub>2</sub>晶型转变所需热量要大于b厂的TiO<sub>2</sub>晶型转变所需热量.

在BZN系的焦绿石结构的(α+β)相的复相体中,低对称焦绿石β相的形成可能与Bi<sup>3+</sup>的6s<sup>2</sup>上的孤对电子有关<sup>[7]</sup>;如果焦绿石的A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的A位仅被Bi<sup>3+</sup>所占据,6s<sup>2</sup>上的孤立电子对的耦合将会造成晶胞的变形,当一定数目的Zn<sup>2+</sup>进入A位,Bi<sup>3+</sup>的耦合效应被破坏,立方焦绿石α相形成;当A位Zn<sup>2+</sup>的数目比较小,低温时,Bi<sup>3+</sup>的6s<sup>2</sup>上的孤立电子对间的耦合效应仍很明显;随着烧结温度的升高,耦合效应的影响减弱,因此低对称β相向高对称的α相转变.对于a厂的TiO<sub>2</sub>掺杂所得圆片,尽管烧结温度由960℃升高至1010℃,但升温所提供的热量为TiO<sub>2</sub>晶型转变所用,所以其间Bi<sup>3+</sup>的6s<sup>2</sup>上的孤立电子对间的耦合效应仍很明显,表现在相转变上,β相向α相转变很少.

由于TiO<sub>2</sub>在BZN体系中较分散,且要受到周围焦绿石结构其他离子的制约,晶型转变较纯TiO<sub>2</sub>需要更多的热量.所以,从DTA图谱上看,吸热峰平缓且比纯TiO<sub>2</sub>的915℃晶型转变温度点滞后.

### 3 结 论

对于具有复相焦绿石结构的BZN系陶瓷的制备,其预烧工艺中合理的预烧升温速率的选择,对其介电常数的温度稳定性具有决定性的影响;锐钛型TiO<sub>2</sub>的掺杂,可以延缓焦绿石单斜( $\beta$ )相向立方( $\alpha$ )相的相转变,稳定( $\alpha + \beta$ )复相焦绿石结构中的相比例,优化介电常数的温度系数,在较宽的烧结温度范围内(1 000~1 040℃),可获得具有零温度系数( $0\text{ }^\circ\text{C}^{-1} \pm 30 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )的BZN陶瓷,且其介电常数高( $\epsilon \approx 100$ ),损耗小(在1 MHz的测试频率下,  $\text{tg}\delta \leq 10^{-4}$ ),绝缘电阻高( $R_1 > 10^{12}\ \Omega$ ),耐潮湿能力强.

#### 参考文献:

- [1] 王振平,章士瀛.无铅低温烧结多层陶瓷电容器介质材料[J].电子材料元件,1985,4(8):383~389.  
 [2] 李标荣,王筱珍,张绪礼.无机电介质[M].武汉:华中理工大学出版社,1995.148~149.  
 [3] Ling H C, Yan M F, Rhodes W W. High dielectric con-

stant and small temperature coefficient bismuthbased dielectric compositions[J]. J Mater Res, 1990, 5(8): 1 752~1 762.

- [4] 任庆利. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系多层陶瓷电容器介电性能及其瓷料的优化[D]. 西安: 西安交通大学电子与信息工程学院, 1999.  
 [5] Subramanian M A, Aravamudan G, Subba Rao G V. Oxide pyrochlores: a review[J]. Prog Solid St Chem, 1983, 15: 55~143.  
 [6] 刘 屹. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系陶瓷相分布及结构研究[D]. 西安: 西安交通大学电子与信息工程学院, 1992.  
 [7] Wang X L, Wang H, Yao X. Structure, phase transformations, and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(10): 2 745~2 748.  
 [8] Roth R S, Waring J L. Phase equilibrium relations in the binary system bismuth sesquioxide-niobium pentoxide[J]. J Res NBS-A, 1962, 66A(6): 451~463.  
 [9] 汪 宏. BZN系焦绿石结构及相形成研究[D]. 西安: 西安交通大学电子与信息工程学院, 1995.  
 [10] Aleshin E, Roy R. Crystal chemistry of pyrochlore[J]. J Am Ceram Soc, 1962, 45(1): 18~25.  
 [11] 黄 镛. BZN系陶瓷与BPN系层状铋陶瓷的结构与性能的研究[D]. 西安: 西安交通大学电子与信息工程学院, 1993.  
 [12] 天津化工研究院. 无机盐工业手册: 下册[Z]. 北京: 化学工业出版社, 1992.

(编辑 荆树蓉 王 平)