

# Bi 摻杂对 $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$ 陶瓷的烧结性能和介电性能的影响

高旭芳, 丘 泰

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

**摘要:** 采用传统固相反应法制备  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$  微波介质陶瓷, 研究 Bi 摻杂对  $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$  陶瓷的烧结性能、微观结构以及介电性能的影响。结果表明: 当  $0 < m < 0.4$  时,  $\text{Bi}^{3+}$  取代  $\text{A}_1$  位的  $\text{La}^{3+}$  生成单相类钨青铜型固溶体; 当  $\text{Bi}^{3+}$  的掺杂量超过这个范围时,  $\text{La}_{0.176}\text{Bi}_{0.824}\text{O}_{1.5}$  作为第二相出现在固溶体中;  $\text{Bi}^{3+}$  的掺入使  $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$  陶瓷的烧结温度从 1 400 °C 降低到 1 300 °C, 同时, 其介电常数大幅度提高, 谐振频率温度系数减小, 但品质因数急剧减小; 当  $m=0.05$  时, 1 350 °C 下保温 2 h 烧结获得的陶瓷具有微波介电性能,  $\epsilon_r=88.63$ ,  $Qf=4.395 \text{ GHz}$ ,  $\tau_f=6.25 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 。

**关键词:** 介电性能; Bi 摻杂; 微波介质陶瓷; 类钨青铜结构

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Effects of Bi doping on sintering and dielectric characteristics of $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$ ceramics

GAO Xu-fang, QIU Tai

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The sintering properties, microstructures and dielectric characteristics of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$  microwave dielectric ceramics prepared by conventional solid-state route were studied. The results show that  $\text{Bi}^{3+}$  replaced  $\text{La}^{3+}$  into  $\text{A}_1$  rhombic sites and a single-phase solid solution with tungstenbronze-like structure formed in the range of  $0 < m < 0.4$ . When  $\text{Bi}^{3+}$  content exceeds this range, a second phase of  $\text{La}_{0.176}\text{Bi}_{0.824}\text{O}_{1.5}$  appears in the solid solution. Bi doping can lower the sintering temperature of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$  ceramics from 1 400 °C to 1 300 °C, while a significant improvement of dielectric constant is achieved. The temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) decreases, and the quality factor ( $Qf$ ) rapidly decreases. When  $m=0.05$ , the optimal microwave dielectric characteristics are achieved as  $\epsilon_r=88.63$ ,  $Qf=4.395 \text{ GHz}$ ,  $\tau_f=6.25 \times 10^{-6}/\text{°C}$ .

**Key words:** dielectric property; Bi doping; microwave dielectric ceramics; tungstenbronze-like structure

BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系陶瓷是一类性能较好的高介电常数( $\epsilon_r$ )微波介质材料, 其介电常数为 80~110, 品质因数为 1 800~10 000 GHz, 谐振频率温度系数小<sup>[1]</sup>, 适用于民用移动通讯设备。该体系陶瓷具有类钨青铜型结构: TiO<sub>6</sub>八面体以顶角相连构成空间网络, Ti<sup>4+</sup>占据B位, Ba<sup>2+</sup>占据A<sub>2</sub>位五边形空隙, A<sub>1</sub>位四边形空隙由Ba<sup>2+</sup>和稀土离子共同占据, 尺寸最小的三角形空隙一般不

被本体离子占据<sup>[2]</sup>。

在 BaO-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 体系中,  $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$  陶瓷具有最高的介电常数(~110), 这利于材料的小型化, 但其品质因数( $Qf$ , 其中  $Q$  为品质因子,  $f$  为频率)较小(~1 800 GHz)且谐振频率温度系数( $\tau_f$ )为较大的正值(~ $300 \times 10^{-6}/\text{°C}$ )<sup>[3]</sup>, 在实际生产中难以应用, 因此, 有关研究较少。王美娜等<sup>[4]</sup>研究表明, 在

基金项目: 国防科工委军品配套项目

收稿日期: 2009-06-08; 修订日期: 2009-10-29

通信作者: 丘 泰, 教授; 电话: 025-83587262; E-mail: qiutai@njut.edu.cn

$\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=1/2$ )陶瓷中掺杂 $\text{ZrO}_2$ , 能大幅提高材料的品质因数, 降低谐振频率温度系数, 但介电常数减小。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 是一种常见的助烧剂, 适量添加可以有效降低陶瓷的烧结温度, 且 $\text{Bi}^{3+}$ 对微波介电性能有显著的调节作用<sup>[5-6]</sup>, 尤其是能提高其介电常数。

目前, 对于 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ln}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 陶瓷的研究主要集中在A位离子取代<sup>[3, 7]</sup>, 对B位取代研究得较少, 且单纯的B位取代很难获得综合性能较好的材料<sup>[4, 8-9]</sup>。在该体系中, 对于 $\text{Bi}^{3+}$ 取代的是 $\text{A}_1$ 位的稀土离子还是 $\text{A}_2$ 位的 $\text{Ba}^{2+}$ 目前还没有定论<sup>[10-12]</sup>。因此, 本文作者在B位 $\text{Zr}$ 改性的基础上, 研究 $\text{Bi}$ 掺杂对 $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=2/3$ )陶瓷的烧结性能、微观结构和介电性能的影响规律, 并探讨 $\text{Bi}^{3+}$ 的取代情况。

## 1 实验

采用分析纯的 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{LaO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2$ 为原料, 用固相法制备 $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=2/3$ ,  $m=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40$ )陶瓷。将原料按化学式配料, 以无水乙醇作为介质, 球磨6 h, 过筛干燥, 在1 200 °C预烧2 h。粉料过筛后加入5% (质量分数)的PVA造粒, 压制成直径为12 mm, 厚度为5~6 mm的圆片。样品在1 300~1 400 °C烧结, 保温2 h。

采用Archimede法测定样品的体积密度, 用ARL X'TRA型X射线衍射仪(美国热电公司)进行物相分析, 用JSM-5900型扫描电镜(日本电子公司)观测显微结构, 用VANTAGE DSI型能谱分析仪(美国Noran公司)对晶粒进行成分分析。用Hakki-Coleman介质柱谐振法测量样品的高频微波介电性能, 所用仪器为HP 8722ET网络分析仪, 谐振模式为TE<sub>011</sub>。联合采用LCR测试仪和高低温实验箱测量不同温度的电容, 用式(1)计算频率温度系数:

$$\tau_f = -\alpha - \tau_e / 2 \quad (1)$$

式中:  $\tau_f$ 为1 MHz下频率温度系数;  $\tau_e$ 为1 MHz下介电常数温度系数;  $\alpha$ 为材料的线膨胀系数, 这里,  $\alpha \approx 10 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 陶瓷的烧结性能

图1所示为 $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=2/3$ )陶瓷在不同温度下烧结2 h的密度。由图1可

知, 随烧结温度的升高, 陶瓷的密度先增大后减小。这是由于随着烧结温度的升高, 晶粒生长, 陶瓷致密度增大。但是, 当烧结温度过高时, 陶瓷过烧, 密度略有下降。由图1还可以看到, 随 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加, 陶瓷致密化温度降低。未掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的陶瓷的最佳烧结温度为1 400 °C。当 $m < 0.20$ 时, 陶瓷的致密化温度为1 350 °C; 当 $m > 0.20$ 时, 陶瓷致密化温度降到1 300 °C。这是由于过量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 会在烧成过程中形成液相, 适量的液相润湿固体颗粒, 使颗粒间的间隙形成毛细管, 在毛细管压力的作用下, 颗粒发生重排, 填实并排除部分气孔, 促进陶瓷的致密化; 同时, 液相的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 能促进溶解-沉淀传质过程, 从而降低烧结温度。

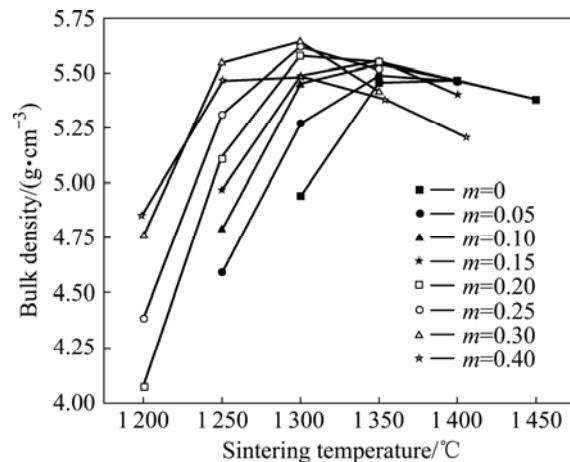


图1  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=2/3$ )陶瓷在不同温度烧结后的密度

Fig.1 Bulk densities of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=2/3$ ) ceramics as function of sintering temperature

### 2.2 陶瓷的相组成及微观结构

图2所示为 $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=2/3$ )陶瓷烧结体的XRD谱。对于没有掺杂和掺杂少量 $\text{ZrO}_2$ 的 $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=2/3$ )陶瓷的XRD谱, 主要衍射峰可以用类钨青铜相(JCPDS卡片No.43—117)进行标定, 主晶相为 $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 固溶体, 没有杂相。根据XRD数据可知, 没有掺杂和掺杂少量 $\text{ZrO}_2$ 的 $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=2/3$ )陶瓷的(231)晶面衍射峰的d分别为0.272 86 nm和0.273 47 nm。d的增大表明, 离子半径较大的 $\text{Zr}^{4+}$ (0.072 nm)占据了 $\text{Ti}^{4+}$ (0.060 5 nm)<sup>[13]</sup>的位置, 从而导致原子间的间距增大。随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加, 衍射峰的2θ逐渐向低角度方向偏移, 衍射峰的移动表明 $\text{Bi}^{3+}$ 进入了晶格。当 $m < 0.40$ 时, 主晶相为固溶体, 没有第二相; 当 $m=0.40$ 时, 主要衍射峰的衍射强度变弱, (002)晶面的

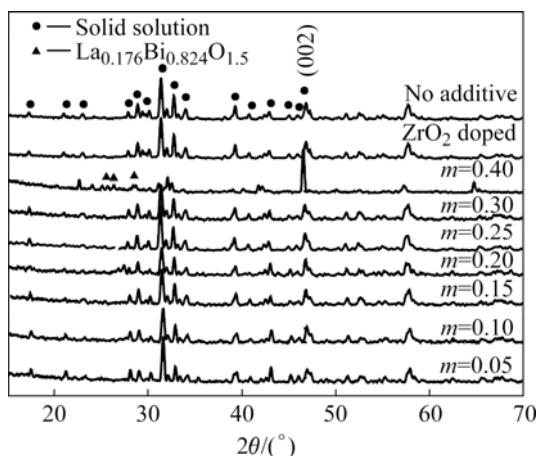


图2  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ )陶瓷的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ ) ceramics

衍射峰的强度加强, 说明晶粒沿(002)晶面择优取向, 此时, 出现少量的 $\text{La}_{0.176}\text{Bi}_{0.824}\text{O}_{1.5}$ 晶相的衍射峰, 但主晶相仍为固溶体。

根据XRD谱中主要衍射峰的位置, 按照Bragg方程计算的正交结构的类钨青铜相的晶胞参数和晶胞体积如表1所列。随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加, 晶胞参数和晶胞体积相应增大, 说明 $\text{Bi}^{3+}$ 在晶格中取代的是 $\text{A}_1$ 位的 $\text{La}^{3+}$ 而不是 $\text{A}_2$ 位的 $\text{Ba}^{2+}$ 。这是因为12配位的 $\text{Bi}^{3+}$ 的半径为0.138 nm,  $\text{Ba}^{2+}$ 的半径为0.161 nm,  $\text{La}^{3+}$ 的半径为0.136 nm<sup>[13]</sup>, 如果 $\text{Bi}^{3+}$ 取代的是半径大于它的 $\text{Ba}^{2+}$ , 晶胞体积会减小, 这与实验所得的结果矛盾, 所以,  $\text{Bi}^{3+}$

表1  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ )中类钨青铜正交相的晶胞参数和晶胞体积

Table 1 Lattice parameters and unit-cell volume of orthorhombic tungsten bronze-like phase in  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ ) ceramics

$m$	Lattice parameter/nm			Unit-cell volume/nm <sup>3</sup>
	$a$	$b$	$c$	
0.05	2.222 6	1.231 7	0.382 91	1.048 2
0.10	2.225 4	1.233 1	0.383 37	1.052 0
0.15	2.226 1	1.231 6	0.383 76	1.052 2
0.20	2.238 9	1.234 0	0.385 11	1.064 0
0.25	2.239 6	1.236 3	0.385 39	1.067 0
0.30	2.238 8	1.237 8	0.385 45	1.068 2

在晶格中取代的是离子半径较小的 $\text{La}^{3+}$ 而不是离子半径较大的 $\text{Ba}^{2+}$ 。

图3所示为 $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ )陶瓷在热腐蚀后的表面SEM照片。从图3可观察到晶粒大小和微结构随着 $\text{Bi}^{3+}$ 含量的增加发生了明显改变。对于未掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 试样, 大小不均的柱状晶粒排列紧密, 气孔很少, 晶粒尺寸较小, 横截面的平均直径约为1 μm, 长度为3~5 μm。随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加, 晶粒变大, 出现狭长的方柱状晶粒和少量片状晶粒。当 $m=0.25$ 时, 个别晶粒异常长大, 长度约为15 μm。这与文献[10]报道的情况一致,  $\text{Bi}^{3+}$ 加入会造成晶粒异常生长。由于 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 熔化会形成液相, 传质速度加快, 晶粒的生长速度加快, 晶粒得到充分生长, 容易生成大晶粒。对图3中的A、B两区域作能谱分析, 结果

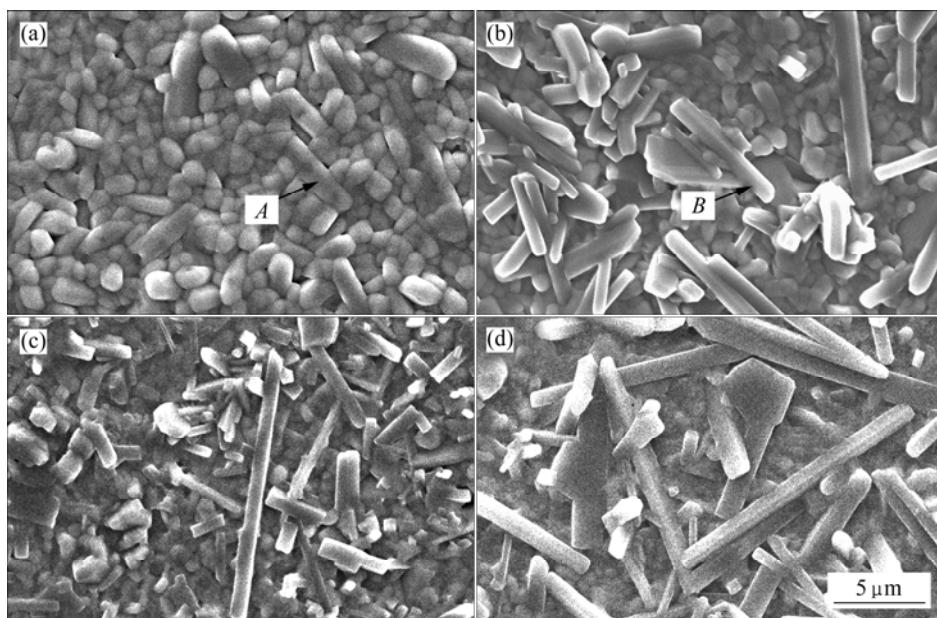


图3  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ )陶瓷的SEM像

Fig.3 SEM images of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ ): (a) Without  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; (b)  $m=0.10$ ; (c)  $m=0.25$ ; (d)  $m=0.30$

如图4所示。区域B中除了Ba、La、Ti和Zr元素外，还含有Bi元素，说明 $\text{Bi}^{3+}$ 进入晶格生成了固溶体。

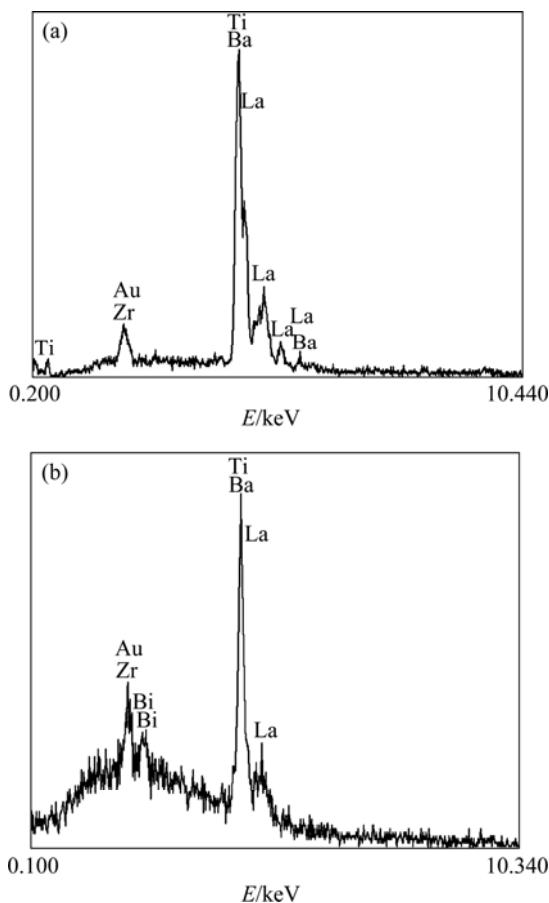


图4  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$ 陶瓷的EDS谱

Fig.4 EDS patterns of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$  ceramics shown in Fig.3: (a) Zone A; (b) Zone B

### 2.3 陶瓷的介电性能

图5所示为微波频率下烧结体的介电常数和品质因数随 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的变化曲线。介电常数随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加先增大后减小，在 $m=0.20$ 时获得最大值，为105.67。品质因数随 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加急剧下降。钨青铜型结构陶瓷的介电常数一般受 $\text{TiO}_6$ 八面体的体积、八面体沿c轴的倾角、稀土离子和钡离子的极化率等因素影响<sup>[14]</sup>。由Clausius-Mossotti方程可知，介电常数与离子极化率成正比。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂使 $\varepsilon_r$ 增大的一个原因是 $\text{Bi}^{3+}$ 的极化率<sup>[15]</sup>大于 $\text{La}^{3+}$ 的极化率；其次是 $\text{Bi}^{3+}$ 的离子半径大于 $\text{La}^{3+}$ 的离子半径，掺杂后 $\text{Bi}^{3+}$ 取代 $\text{La}^{3+}$ 进入晶格，引起晶格常数变大，从而为处于 $\text{TiO}_6$ 八面体中心的 $\text{Ti}^{4+}$ 提供更大的位移空间，有利于 $\text{Ti}^{4+}$ 与 $\text{O}^{2-}$ 之间耦合极化的进行，从而 $\varepsilon_r$ 提高。当 $m>0.20$ 时， $\varepsilon_r$ 急剧减小，这可能是 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 含量过大，在烧结过程中存在液相，冷却后在晶界内形成了玻璃相的原因。通常，玻璃的 $\varepsilon_r$ 为6~15<sup>[16]</sup>，

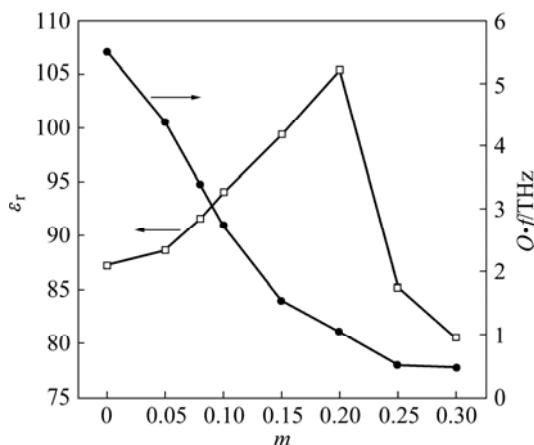


图5  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量对 $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$ 陶瓷介电常数和品质因数的影响

Fig.5 Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content to  $\varepsilon_r$  and  $Qf$  of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}(x=2/3)$  ceramics

当其存在于陶瓷中，根据固溶体陶瓷介电性能的经验关系式：

$$\varepsilon_r^{-1} = \varphi_1 \varepsilon_{r1}^{-1} + \varphi_2 \varepsilon_{r2}^{-1} \quad (2)$$

式中： $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$ 分别为相1和2在材料中的体积分数； $\varepsilon_{r1}$ 和 $\varepsilon_{r2}$ 分别为相1和2的相对介电常数。由此可见，玻璃相的存在降低了材料的介电常数。

微波介电损耗分为本征损耗和非本征损耗。前者代表对于某种材料能获得的最低损耗，与制备过程和微观缺陷无关，它取决于微波电磁场与晶格振动的非简谐性项的相互作用。从本征损耗角度出发，大离子半径的 $\text{Bi}^{3+}$ 取代 $\text{A}_1$ 位的 $\text{La}^{3+}$ ，整个体系晶胞体积变大，这样处于 $\text{TiO}_6$ 八面体中心的 $\text{Ti}^{4+}$ 在微波电场中更容易移动，微波电场与声子的相互作用增强，使得声子的谐振式极化损耗增大。 $\text{Bi}^{3+}$ 在晶格中取代的是 $\text{A}_1$ 位的 $\text{La}^{3+}$ ，较大的 $\text{Bi}^{3+}$ 在 $\text{A}_1$ 位的固溶会造成晶格内部应力增大，从而也会引起介电损耗增大。非本征损耗包括晶界、缺陷、杂相、气孔等引起的损耗。通常，晶粒尺寸越大，晶界越少，由晶界所引起的介电损耗就越低。随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加，晶粒变大，甚至出现晶粒的异常长大、位错等缺陷的几率也增大，从而导致介电损耗的增加。并且 $\text{Bi}^{3+}$ 在高温下容易蒸发形成空位<sup>[17]</sup>，造成点缺陷，这样也会使介质损耗增大。

图6所示为烧结体在1 MHz下频率温度系数随 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的变化曲线。由图6可知：未掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的陶瓷的 $\tau_f$ 为 $81.99 \times 10^{-6}/\text{C}$ ； $\tau_f$ 随 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加先减小后增大，在 $m=0.05$ 和 $0.20$ 时 $\tau_f$ 接近于零；当 $m=0.05$ 时， $\tau_f=6.25 \times 10^{-6}/\text{C}$ 。 $\text{Bi}^{3+}$ 的最外层轨道6s上有1对孤对电子，周围氧离子配位的对称性较差， $\text{Bi}^{3+}$ 在 $\text{A}_1$ 位中容易离开中心向一头偏移，而这种平衡

位置不止一处。当外加电场方向改变时,  $\text{Bi}^{3+}$ 可以从一个平衡位置跃到另一个平衡位置, 振动的空间范围大, 因而, 具有很大的介电极化率。随着  $\text{Bi}^{3+}$ 掺杂量的增加, 晶格发生膨胀,  $\text{A}_1$ 位空间增大,  $\text{Bi}^{3+}$ 的活动空间变大, 极化能力增加, 介电常数逐渐上升, 这就表现出“正”的介电常数温度系数和“负”的谐振频率温度系数。当  $\text{Bi}^{3+}$ 含量超过固溶限时, 析出的 $\text{La}_{0.176}\text{Bi}_{0.824}\text{O}_{1.5}$ 晶相使温度系数向正值变化。

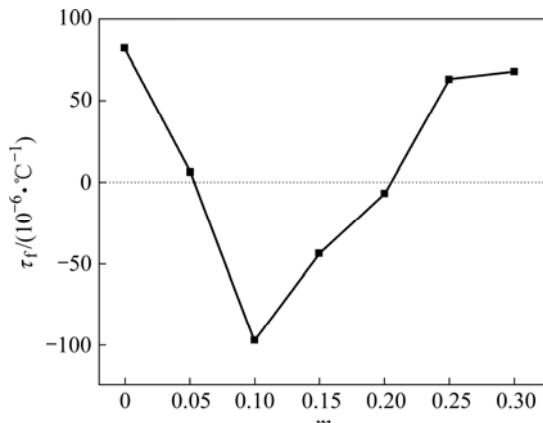


图6  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量对 $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ )陶瓷频率温度系数的影响

Fig.6 Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content on  $\tau_f$  of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ ) ceramics

### 3 结论

1) 对于 $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ )陶瓷, 当 $0 < m < 0.4$ 时,  $\text{Bi}^{3+}$ 取代 $\text{A}_1$ 位 $\text{La}^{3+}$ 生成单相类钨青铜型固溶体; 当 $\text{Bi}^{3+}$ 的掺杂量超过这一范围, 会生成 $\text{La}_{0.176}\text{Bi}_{0.824}\text{O}_{1.5}$ 第二相。

2)  $\text{Bi}$ 掺杂有效地促进 $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ )陶瓷的烧结, 烧结温度降低 $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 同时,  $\varepsilon_r$ 随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加而大幅度提高,  $\tau_f$ 减小, 但 $Qf$ 下降。

3) 当 $m=0.05$ 时,  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{La}_{1-m}\text{Bi}_m)_{8+2x}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ )陶瓷在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 $2\text{ h}$ 获得较佳的微波介电性能:  $\varepsilon_r=88.63$ ,  $Qf=4395\text{ GHz}$ ,  $\tau_f=6.25 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 。

### REFERENCES

- [1] VALANT M, Suvorov D, Rawn C J. Intrinsic reasons for variations in dielectric properties of  $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ( $\text{R}=\text{La}-\text{Gd}$ ) solid solutions[J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 2820–2826.
- [2] MATVEEVA R G, VARFOLOMEV M B, LL'YUSCHENKO L S. Refinement of the composition and crystal structure of  $\text{Ba}_{3.75}\text{Pr}_{9.5}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ [J]. Russ J Inorg Chem, 1984, 29: 17–19.
- [3] CHEN X M, QIN N, LI Y. Microstructures and microwave dielectric characteristics of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{Sm}_{1-y}\text{La}_y)_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  solid solutions( $x=2/3$  and 0.75)[J]. J Electroceram, 2002, 9: 31–35.
- [4] 王美娜, 高旭芳, 丘泰.  $\text{ZrO}_2$ 添加对 $\text{BaO-La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 介质陶瓷介电性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(2): 153–157.
- [5] QIN N, CHEN X M. Effects of Sm/Bi co-substitution on microstructures and microwave dielectric characteristics of  $\text{Ba}_{6-3x}\text{La}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ ) solid solution[J]. Mater Sci Eng B, 2004, 111(1): 90–94.
- [6] WU Y J, CHEN X M. Bismuth/samarium cosubstituted  $\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  microwave dielectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(7): 1837–1839.
- [7] ICHINOSE N, AMADA H. Preparation and microwave dielectric properties of the  $\text{BaO-(Sm}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3-5\text{TiO}_2$  ceramic system[J]. J Euro Ceram Soc, 2001, 21: 2751–2753.
- [8] AZOUGH F, LOWE T, FREER R. Control of microwave dielectric properties in the system  $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3-4\text{TiO}_2-\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-4\text{TiO}_2$ [J]. J Electroceram, 2005, 15: 183–192.
- [9] CHEN X M, LI Y. A- and B-site cosubstituted  $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  microwave dielectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(3): 579–584.
- [10] WU Y J, CHEN X M. Modified  $\text{Ba}_{6-x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  microwave dielectric ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19: 1123–1126.
- [11] ZHENG Y, ZHAO X Z, LEI W, WANG S X. Effects of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition on the microstructures and microwave dielectric characteristics of  $\text{Ba}_{6-3x}(\text{Sm}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ( $x=2/3$ )ceramics[J]. Materials Letters, 2006, 60: 459–463.
- [12] OKAWA T, IMAEDA M, OHSATO H. Microwave dielectric properties of Bi-added  $\text{Ba}_4\text{Nd}_{9+1/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  solid solutions[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(9B): 5645–5649.
- [13] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallogr A, 1976, 32: 751.
- [14] OHSATO H. Science of tungsten bronze-type  $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ( $\text{R}=\text{rare earth}$ ) microwave dielectric solid solutions[J]. J Euro Ceram Soc, 2001, 21: 2703–2711.
- [15] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. J Appl Phys, 1993, 73(1): 348–366.
- [16] TOSHIMI F, CHIHIRO S, MASAHIKO O. Preparation of  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_3$  ceramics as microwave dielectrics through alkoxide-hydroxide route[J]. J Mater Res, 1992, 7(7): 1883–1887.
- [17] OKAWA T, IMAEDA M, OHSATO H, HARADA A. Site occupancy of Bi ions and microwave dielectric properties in Bi-doped  $\text{Ba}_{6-3x}\text{R}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $\text{R}=\text{rare earth}$ ,  $x=2/3$ ) solid solutions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 79: 199–203.

(编辑 杨华)