

Phase Composition and Dielectric Properties of BaO-CeO₂-kTiO₂ Microwave Dielectric Ceramics

Yuan Xiao¹, Jia-yu Ding¹, Li-xi Wang¹, Qi-tu Zhang^{1,2}

¹College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China

²Jiangsu Provincial Key Laboratory of New Materials of Inorganic and its Composites, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China

Email: byempire@yahoo.com.cn

Abstract: The BaO-CeO₂-kTiO₂ microwave dielectric ceramics (with k is 3.5, 4, 4.5, 5) have been prepared with CeO₂ as starting material by traditional solid state reaction method in view of dispute which exist in research of BaO-CeO₂-TiO₂. The relation between phase composition, micromorphology and dielectric properties for the ceramics were investigated. The results show that the sintering temperatures of samples with different k values are all 1240°C. CeO₂ does not participate in forming multiple compounds. BaO and TiO₂ form multiple barium titanate in varying proportions. The existence of BaTi₄O₉, Ba₂Ti₉O₂₀ has a significant effect on its dielectric properties, and form solid solutions with CeO₂. The samples with different k values all exhibit excellent dielectric properties whose Qf values are all more than 10⁴GHz. When k is 5, $\epsilon_r=47.5$, which is the largest. The lowest $\tan\delta=2.68\times 10^{-4}$ when k is 3.5 at 1MHz, and its Qf values reach 25007GHz at microwave frequency.

Keywords: non-metallic inorganic material; microwave dielectric ceramics; BaO-CeO₂-TiO₂; middle permittivity

BaO-CeO₂-kTiO₂ 微波介质陶瓷的物相组成与介电性能

肖 瑗¹, 丁佳钰¹, 王丽熙¹, 张其土^{1,2}

¹南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京, 中国, 210009

²南京工业大学江苏省无机及其复合新材料重点实验室, 江苏 南京, 中国, 210009

Email: byempire@yahoo.com.cn

摘 要: 针对 BaO-CeO₂-TiO₂ 体系研究中存在的争议, 以 CeO₂ 为原料用一般固相法制备了 BaO-CeO₂-kTiO₂ (其中 k 为 3.5, 4, 4.5, 5) 微波介质陶瓷, 研究了其物相组成、显微形貌与介电性能之间的关系。结果表明: 不同 k 值下样品的致密化温度都为 1240°C。原料中的 CeO₂ 不参与生成多元化合物, BaO 与 TiO₂ 以不同的比例反应生成多钛酸钡。BaTi₄O₉、Ba₂Ti₉O₂₀ 等物相对试样的介电性能影响明显, 并与 CeO₂ 之间存在相互固溶。不同 k 值的试样都具有优良的介电性能, Qf 值都在 10⁴GHz 以上, 其中 k 为 5 时 ϵ_r 最大, 为 47.5; k 为 3.5 时 1MHz 下 $\tan\delta$ 最低, 为 2.68×10^{-4} , 微波频率下 Qf 值达 25007GHz。

关键词: 无机非金属材料; 微波介质陶瓷; BaO-CeO₂-TiO₂; 中介电常数

1 引言

信息技术的飞速发展对微波电路的高品质化、小型化和集成化提出了更高的要求。微波电路的核心器件是谐振器和滤波器, 其性能主要取决于微波介质材

料^[1]。BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 系微波介质陶瓷具有高的介电常数, 并且品质因数高、谐振频率温度系数接近于零, 广泛应用于 1~4GHz 微波低频段。该体系的研究主要集中于 BLT、BST、BNT 等体系, 对 BaO-Ce₂O₃-TiO₂ 的研究较少。

早在 1972 年, Guha 等^[2]研究了其在 1200°C 时的

基金来源: 江苏省高校自然科学基金重大基础资助项目(No. 08KJA430002)

相图, 没有发现形成三元化合物。1997年, C.J. Rawn等^[3]用 Ce_2O_3 为原料, 在氩气的保护下制备了 $\text{Ba}_{16}\text{Ce}_{32}\text{Ti}_{64}\text{O}_{192}$ 三元化合物, 同时发现, 当 Ce 部分表现为四价时(相当于在空气中烧结), 考虑到正负电荷的平衡, 分子式中 Ba 和 Ce 的摩尔比约为 1: 1。近年来, Sremoolanathan 等^[4]报道 $\text{BaO}-2\text{CeO}_2-n\text{TiO}_2$ 体系中的陶瓷具有相当好的微波介电性能, 引起国内的关注。周东祥等^[5]按 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ce}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 中 Ba、Ce、Ti 的摩尔比配料研究了其物相组成, 认为由于 Ce 的变价性, $\text{BaO}-\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ 微波介质陶瓷的物相组成较复杂, JCPDS 卡片中不能找到与实验结果吻合的卡片, 物相形成和性能的关系还有待进一步研究。

与大多数在空气中以 +3 价氧化物稳定存在的稀土元素不同, Ce 的 +4 价氧化物较稳定。 Ce_2O_3 是极不稳定的, 甚至在室温下都会燃烧。因此本论文以 CeO_2 为原料用一般固相法制备了 $\text{BaO}-\text{CeO}_2-k\text{TiO}_2$ (化学配比为 1: 1: k) 微波介质陶瓷, 针对 $\text{BaO}-\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ 体系研究中存在的争议, 研究了其物相组成、显微形貌与介电性能之间的关系。

2 实验

采用一般固相法制备了 $\text{BaO}-\text{CeO}_2-k\text{TiO}_2$ ($k=3.5, 4, 4.5, 5$) 陶瓷。以高纯的 BaCO_3 (>99.9%), CeO_2 (99.99%), TiO_2 (>99.9%) 为原料, 按化学计量比配料, 加入去离子水后以玛瑙球为研磨介质球磨 16h, 所得的浆料烘干后, 仔细研磨, 并在 1050°C 预烧 2h。将预烧后的瓷料粉碎, 接着置于高效行星球磨机中球磨 4~6h, 烘干后, 加入 7wt% 的 PVA 水溶液研磨造粒, 在 100MPa 的压力下压制直径为 13mm, 厚度约 5~6mm 的圆柱体。排胶后在 $1180^\circ\text{C}\sim 1260^\circ\text{C}$ 温度范围内于空气气氛中保温 2h 进行烧结, 得到实验所需样品。

采用阿基米德排水法测试陶瓷样品的体积密度。样品的晶相组成用 X 射线衍射仪(美国热电 ARL X'TRA)使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线进行分析。烧结后的样品在低于烧结温度 80°C 热处理 20 分钟后用扫描电子显微镜(JEOL-JSM 5900 LV, 东京, 日本)观察样品的微观形貌。微区元素组成通过 EDS 进行测定。采用阻抗分析仪(美国安捷伦 4294A)测试样品在低频下的介电性能。微波介电性能通过网络分析仪(美国安捷伦 8722ET)测定, 无载品质因数和介电常数通过谐振法使用 TE_{018} 模式测定。

3 结果与讨论

3.1 $\text{BaO}-\text{CeO}_2-k\text{TiO}_2$ 的烧结特性

不同 k 值下 $\text{BaO}-\text{CeO}_2-k\text{TiO}_2$ 系微波介质陶瓷的体积密度与烧结温度的关系如图 1 所示: 随着烧结温度的升高样品的体积密度先增加后降低。烧结温度升高, 样品逐渐致密, 但烧结温度过高时会出现二次结晶现象, 导致样品缺陷增多, 体积密度下降。不同 k 值下样品的致密化温度都为 1240°C 左右。

同时也可以看出, 随着 k 值的增加, 陶瓷的体积密度逐渐减小, $k=3.5, 4, 4.5, 5$ 时的体积密度最大值分别为 $5.01567, 5.0025, 4.9773, 4.9425\text{g}/\text{cm}^3$ 。由于 k 值的增大, 陶瓷材料中比重较小的 Ti 元素的含量

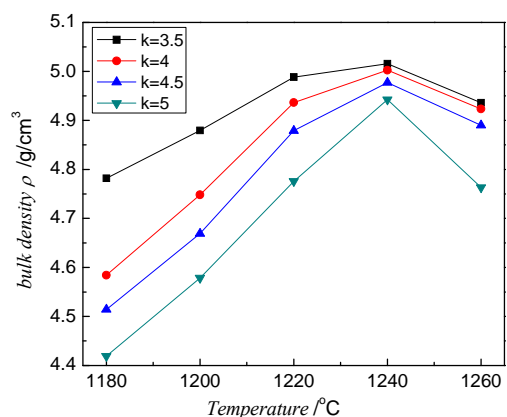


Figure 1. The density of $\text{BaO}-\text{CeO}_2-k\text{TiO}_2$ microwave dielectric ceramics under different sintering temperatures

图 1. $\text{BaO}-\text{CeO}_2-k\text{TiO}_2$ 微波介质陶瓷体积密度与烧结温度的关系

增多, 而相应的比重较大的 Ba、Ce 元素含量减小了, 因此导致样品体积密度随着 k 值的增大而减小。从烧结行为分析结果可以看出 $\text{BaO}-\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ 体系材料与其它 $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 体系(烧结温度 $>1450^\circ\text{C}$)相比是一种烧结温度较低的微波介质陶瓷材料。

3.2 $\text{BaO}-\text{CeO}_2-k\text{TiO}_2$ 的物相组成

图 2 为不同 k 值下 $\text{BaO}-\text{CeO}_2-k\text{TiO}_2$ 微波介质陶瓷的 XRD 图谱。试样分别在 1240°C 下烧结保温 2h 后制得。可以看出, 不同 k 值下试样的物相组成均不相同, 但都含有 CeO_2 相。在 $k=3.5$ 的衍射图中除 CeO_2 外还存在 $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 和 BaTi_4O_9 两相, 分别为介电性能优异的两种微波介质陶瓷。在 $k=4$ 和 4.5 时材料的第二相各为 BaTi_4O_9 和 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, 相组成较为单一。K=5 时, 材料的第二相为 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 并且含有少量的 TiO_2 。这在一定程度上会对材料的介电性能产生影响。由于

$\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ 、 BaTi_4O_9 和 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 等各相的损耗都较小, 可以预测该体系有较高的品质因数。

Andreas Preuss 等^[6]认为 CeO_2 是一种相当稳定的氧化物, 具有极高的热稳定性, 在分散较好的情况下也不趋向于与其它物质形成多元化合物。结合 XRD 图, 针对另外研究者对 $\text{BaO-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 体系物相组成

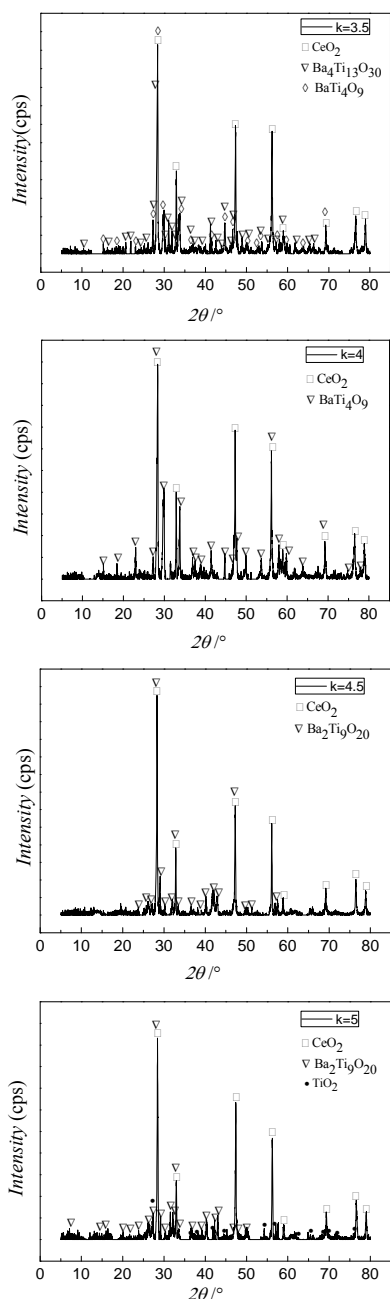


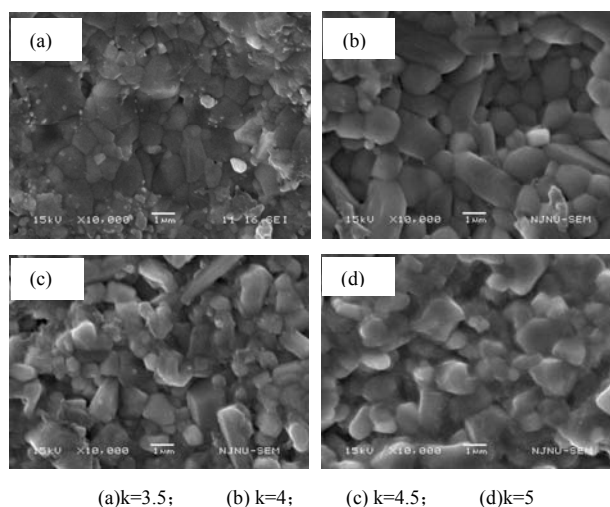
Figure 2. The XRD patterns of $\text{BaO-CeO}_2\text{-kTiO}_2$ microwave dielectric ceramics

图 2. $\text{BaO-CeO}_2\text{-kTiO}_2$ 系微波介质陶瓷的 XRD 图谱

和是否形成三元化合物的不确定, 本实验认为 CeO_2 不参与生成多元化合物, 且由于 BaO 的活化能较低而更易与 TiO_2 反应生成多钛酸钡。Anjana 等^[7]研究表明, $\text{CeO}_2\text{-0.5AO-0.5TiO}_2$ ($\text{A}=\text{Mg, Zn, Ca, Mn, Co, Ni, W}$) 微波介质陶瓷体系中物相由 CeO_2 和 ATiO_3 组成, 与本文文相一致。

Sreemoolanadhan 等^[4]利用 XPS 研究指出, $\text{BaO-2CeO}_2\text{-nTiO}_2$ 陶瓷中部分 Ce 的价态由 +4 价变为 +3 价。且根据 Makovec 等^[8]的研究, 我们认为该体系中可能存在 Ce^{3+} 对 Ba^{2+} 和 Ce^{4+} 对 Ti^{4+} 的取代。由于 CeO_2 为 CaF_2 萤石结构, 存在八面体空位, 因此在 CeO_2 相中还有可能存在 Ba^{2+} 对 Ce^{4+} 的取代和 Ti^{4+} 的填隙。

3.3 $\text{BaO-CeO}_2\text{-kTiO}_2$ 的 SEM 显微结构

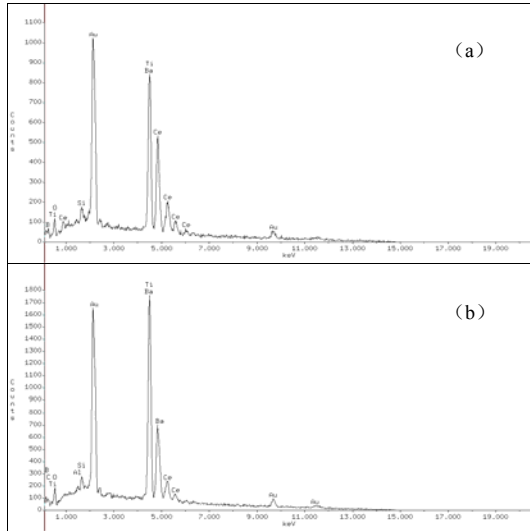


(a) $k=3.5$; (b) $k=4$; (c) $k=4.5$; (d) $k=5$

Figure 3. SEM micrographs of $\text{BaO-CeO}_2\text{-kTiO}_2$ microwave dielectric ceramics

图 3. $\text{BaO-CeO}_2\text{-kTiO}_2$ 微波介质陶瓷的 SEM 照片

图 3 为 $\text{BaO-CeO}_2\text{-kTiO}_2$ 微波介质陶瓷样品表面进行抛光、热腐蚀后的 SEM 照片。可以看出, 不同 k 值下陶瓷材料均致密成瓷, 气孔少, 颗粒紧密排列。以 $k=4$ 配方为例, 图中明显可以看出存在长方形的板条状晶粒和多边棱状的小晶粒。由 XRD 图谱中包含两相可以判断板条状的为正交晶系的 BaTi_4O_9 相, 多边棱状的小晶粒为 CeO_2 相。用 EDS 对两种晶粒分别进行元素分析, 结果如图 4 所示, 两种晶粒中都含有 Ba, Ti, O, Ce 四种元素, 除 O 外, 多边棱状晶粒中主要成分是 Ce , 板条状晶粒中主要成分是 Ba 和 Ti 。因此可知 $\text{BaO-CeO}_2\text{-kTiO}_2$ 微波介质陶瓷中存在着钛酸钡和 CeO_2 之间的相互固溶。



(a) 多边形板状晶粒; (b) 板条状晶粒

Figure 4. The EDS spectra of BaO-CeO₂-kTiO₂ microwave dielectric ceramics

图 4. BaO-CeO₂-kTiO₂ 微波介质陶瓷的 EDS 谱

3.4 BaO-CeO₂-kTiO₂ 的介电性能

3.4.1 介电常数

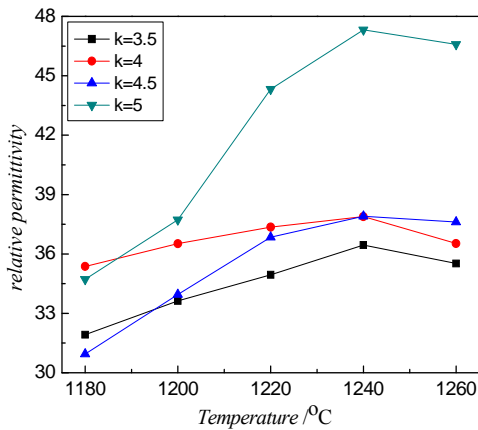


Figure 5. The dielectric constant of BaO-CeO₂-kTiO₂ ceramics under different sintering temperatures

图 5. BaO-CeO₂-kTiO₂ 微波介质陶瓷介电常数与烧结温度的关系

图 5 是不同 k 值下 BaO-CeO₂-kTiO₂ 微波介质陶瓷样品的 ϵ_r (频率为 1M 时测得) 与烧结温度的关系曲线。可以看出, 不同 k 值下陶瓷材料的 ϵ_r 均随烧结温度的升高先增大后减小, 与致密性变化关系一致, 可见陶瓷材料介电常数与致密性密切相关。不同 k 值下

材料的 ϵ_r 差别较大, k 为 5 时, ϵ_r 达 47.3; k 为 4 和 4.5 时的 ϵ_r 最高值相差不多, 分别为 37.8 和 37.9; k 为 3.5 时 ϵ_r 最高值为 36.4。这主要是由于它们的物相组成不同, k=5 时试样中含有少量 TiO₂ ($\epsilon_r \approx 90$), 其 ϵ_r 明显高于其它几个配方。在 k=4 和 4.5 时, 由于分别含有 BaTi₄O₉ ($\epsilon_r \approx 38$) 和 Ba₂Ti₉O₂₀ ($\epsilon_r \approx 39$), 材料的介电常数最高值相近。在 k 为 3.5 时, 试样中除 BaTi₄O₉ 外还有 Ba₄Ti₁₃O₃₀ ($\epsilon_r \approx 42$) 一相, 但其含量较少, 使其 ϵ_r 最小。另一方面, 随 k 值的增大, CeO₂ ($\epsilon_r \approx 23$) 的相对含量减小, 对介电常数的增大有一定影响。

Table 1. Comparison of relative permittivity for BaO-CeO₂-kTiO₂ microwave dielectric ceramic samples at 1 MHz and microwave frequencies

表 1. BaO-CeO₂-kTiO₂ 微波介质陶瓷样品在 1MHz 与微波频率下 ϵ_r 的比较

配方	ϵ_r	
	1MHz	微波频率
k=3.5	36.4	36.6 (6.56GHz)
k=4	37.8	37.5 (4.88GHz)
k=4.5	37.9	36.3 (4.70GHz)
k=5	47.3	47.5 (5.26GHz)

表 1 为 BaO-CeO₂-kTiO₂ 微波介质陶瓷样品在 1MHz 与微波频率下 ϵ_r 的比较。可以看出, 其 ϵ_r 随频率的变化不明显, 基本维持不变。因为在陶瓷成分均匀、结构致密的前提下, 材料的介电性能的决定机制电子位移极化和离子位移极化机制在低频下与微波频率下都存在且在微波频段起主导作用, 又由于这两种极化机制极化时间较短, 在低频和微波频率下能跟得上外加交变电场周期性的变化, 因此陶瓷材料的 ϵ_r , 几乎是一个不随频率变化的常数。

3.4.2 介电损耗

图 6 是不同 k 值下 BaO-CeO₂-kTiO₂ 微波介质陶瓷样品的 $\tan\delta$ (频率为 1M 时测得) 与烧结温度的关系曲线。可以看出, $\tan\delta$ 随着烧结温度的升高先减小后增大, 因为随着陶瓷材料的致密, 气孔、杂质及缺陷等减少, $\tan\delta$ 随之减小。

不同 k 值下 $\tan\delta$ 随 k 值的增大而增大, k=3.5 时的 $\tan\delta$ 最小, 为 2.68×10^{-4} ; k=5 时的 $\tan\delta$ 最大, 为 1.35×10^{-3} , 这与介电常数的规律相一致。一般认为,

ϵ_r 较大的, $\tan\delta$ 也相对较大。k 为 4.5 和 5 时 $\tan\delta$ 较大还有可能是因为生成 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 相, 其损耗在 1M 下约

质因数。

4 结论

以 $BaO-CeO_2-kTiO_2$ ($k=3.5\sim 5$) 微波介质陶瓷为研究对象, 针对目前研究对该体系的争议, 分析研究了烧结性能、显微结构、物相组成及其与介电性能的关系。实验结果表明:

(1) 不同 k 值下样品的致密化温度都为 1240°C 左右。同时, 随着 k 值的减小, 陶瓷的体积密度逐渐增大, k=3.5 时的体积密度最大, 为 $5.01567g/cm^3$ 。

(2) 不同 k 值下试样的物相组成都含有 CeO_2 相。在 k=3.5 时还存在 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 和 $BaTi_4O_9$ 两相; 在 k=4 和 4.5 时材料的第二相各为 $BaTi_4O_9$ 和 $Ba_2Ti_9O_{20}$, 相组成较为单一。K=5 时, 材料的第二相为 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 并且含有少量的 TiO_2 。

(3) $BaO-CeO_2-kTiO_2$ 微波介质陶瓷中 CeO_2 不参与生成多元化合物, 且与钛酸钡之间存在相互固溶。

(4) 不同 k 值下试样都具有优良的介电性能。k 为 3.5、4、4.5 和 5 时的 ϵ_r 分别为: 36.6, 37.5, 36.3 和 47.5, 属于中介电常数微波介质陶瓷; 且 k 为 3.5 时 1MHz 下的 $\tan\delta$ 最低, 为 2.68×10^{-4} 。所有配方下微波介质陶瓷的 $Q\cdot f$ 值都在 10^4GHz 以上, 尤其是 k 为 3.5 时, $Q\cdot f$ 值达到 25007GHz。

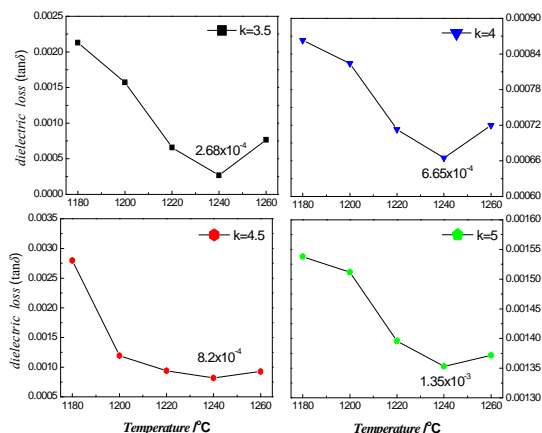


Figure 6. The dielectric losses of $BaO-CeO_2-kTiO_2$ ceramics under different sintering temperatures

图 6. $BaO-CeO_2-kTiO_2$ 微波介质陶瓷介电损耗与烧结温度的关系

为 1.08×10^{-3} , 且方形大晶粒的生长容易阻碍陶瓷的致密化, 由此损耗变大^[9]。同时从 SEM 图中也可以看出, k=5 时材料晶粒分布不均匀, 这些都导致了材料介电损耗的增加。

Table 2. Comparison of $Q\cdot f$ values for $BaO-CeO_2-kTiO_2$ microwave dielectric ceramic samples with different k values at microwave frequencies

表 2. 不同 k 值 $BaO-CeO_2-kTiO_2$ 微波介质陶瓷样品在微波频率下的 $Q\cdot f$ 值比较

配方	微波频率/GHz	$Q\cdot f$ /GHz
k=3.5	6.56	25007
k=4	4.88	20796
k=4.5	4.70	12653
k=5	5.26	11969

表2列出了不同k值下 $BaO-CeO_2-kTiO_2$ 微波介质陶瓷样品在微波频率下 $Q\cdot f$ 值的比较。可以看出, k为3.5时 $Q\cdot f$ 值最大, 为25007。 $Q\cdot f$ 值最小为k=5时, 为11969。这与低频下的介电损耗有一定的关系。 CeO_2 、 TiO_2 、 $BaTi_4O_9$ 、 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 等物相本身就是 $Q\cdot f$ 值较高的微波介质陶瓷, 尤其是 CeO_2 , 其作为介质谐振器材料具有高的 $Q\cdot f$ 值 ($60000GHz$)^[10], 因此 $BaO-CeO_2-kTiO_2$ 系不同配方的陶瓷都具有较高的品

References (参考文献)

- [1] Wang Mei-na, Qiu Tai. Effects of TiO_2 content on structure and dielectric properties of BLT microwave dielectric ceramics [J]. *Electronic Components and Materials*, 2008, 27(9): 55-57. 王美娜, 丘泰. TiO_2 对 BLT 微波介质陶瓷结构及介电性能的影响[J]. *电子元件与材料*, 2008, 27(9): 55-57.
- [2] J. P. Guha, D. Kolar. Subsolidus Equilibria in the system $BaO-CeO_2-TiO_2$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1972, 56(1): 5-6.
- [3] C. J. Rawn, D. Makovec, L. Golic, Z. Samardzija, D. Kolar. New crystal structure in the $BaO-Ce_2O_3-TiO_2$ system [J]. *Materials Research Bulletin*, 1997, 32(12): 1657-1672.
- [4] H. sreemoolanadhan, M. T. Sebastian, R. Ratheesh, R. Blachnik, M. Woehlecke, B. Schneider, M. Neumann, P. Mohanan. Microwave dielectric properties of $BaO-2CeO_2-nTiO_2$ ceramics [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177: 3995-4000.
- [5] Zhou Dong-xiang, Yu Xiao-Hua, Wang He, Zhao Jun. Sintering Characters and Phase composition of $BaO-CeO_2-TiO_2$ microwave dielectric ceramics [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(6): 1197-1200. 周东祥, 余晓华, 王鹤, 赵俊. $BaO-CeO_2-TiO_2$ 微波介质陶瓷的烧结特性及物相组成[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(6): 1197-1200.
- [6] Andreas Preuss, Reginald Gruehn. Preparation and structure of cerium titanates Ce_2TiO_5 , $Ce_2Ti_2O_7$, and $Ce_4Ti_9O_{24}$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 110: 363-369.
- [7] P. S. Anjana, M. T. Sebastian, A. K. Axelsson, N. Mc Alford. Microwave Dielectric Properties of $CeO_2-0.5AO-0.5TiO_2$ (A=Mg, Zn, Ca, Mn, Co, Ni, W) Ceramics [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2007, 27(12): 3445-3452.

- [8] D. Makovec, D. Kolar. Internal Oxidation of Ce^{3+} -BaTiO₃ Solid Solutions [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(1): 45-52.
- [9] Han jiaping, Zhang Xuli, Wang xiaozhen, et al. Study on the formation of Ba₂Ti₉O₂₀ phase in BaO-TiO₂ system [J]. *Journal of Chinese ceramic society*, 1996, 24(2): 173-178.
韩家平, 张绪礼, 王筱珍等. BaO-TiO₂ 系中 Ba₂Ti₉O₂₀ 相形成的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1996, 24(2): 173-178.
- [10] N. Santha, M. T. Sebastian, N.M. Alford, et al. Effect of Doping on the Dielectric Properties of Cerium Oxide in the Microwave and Far-Infrared Frequency Range [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(7): 1233-1237.