

高频介质系统介电性能与相组成的定量关系分析*

李玲霞 吴霞宛 王洪儒 张志萍 余昊明

(天津大学电子信息工程学院, 天津 200072)

摘要 采用普通电子陶瓷工艺制备两种高频介质系统 ZnO-B₂O₃-SiO₂ 三元系和 BaO-PbO-Nd₂O₃-Bi₂O₃-TiO₂ 五元系, 通过 XRD 分析确定各系统的主晶相, 运用衍射峰强度计算法准确测定出各组分的体积百分含量, 并代入 Lichnetecker 对数混合定则, 计算出系统的介电性能, 获得了分析介质系统介电性能与物相含量之间定量关系的新方法.

关键词: ZnO-B₂O₃-SiO₂, BaO-PbO-Nd₂O₃-Bi₂O₃-TiO₂, 衍射峰强度, 定量关系

中图分类号: TQ174

目前, 高频介质材料性能的研究正突飞猛进地发展, 材料组成体系不断更新, 对瓷料介电性能的设计提出了新的要求. 而过去介质瓷料的组成与介电性能关系的研究完全依赖于实验科学, 有关介质材料的研制只能通过大量的工艺实验进行验证, 不断改变材料各成分的配比, 进行试探摸索, 才能最终实现材料介电性能的提高. 这样的研制方法费时、费料, 大量的重复性劳动造成了人员的浪费. 一些有关介质材料设计的模型理论可以有效地改善这种状况, 如 Lichnetecker 对数混合定则^[1]给出了介电性能与组分关系的表达式:

$$\ln \varepsilon = \varphi_1 \ln \varepsilon_1 + \varphi_2 \ln \varepsilon_2 + \cdots + \varphi_n \ln \varepsilon_n$$

$$\alpha_c = \varphi_1 \alpha_{c1} + \varphi_2 \alpha_{c2} + \cdots + \varphi_n \alpha_{cn}$$

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \cdots + \varphi_n = 1$$

其中, ε , α_c 为系统的介电系数和容量温度系数; ε_1 , $\varepsilon_2 \cdots$ 及 α_{c1} , α_{c2}, \cdots 分别为系统各组分的介电系数和温度系数; φ_1 , $\varphi_2 \cdots$ 则为各组分的体积分数.

该公式仅适用于微粒混合的情况, 可以解释为陶瓷材料由一个个的晶粒构成, 而晶粒又是由各自相同或不同的相成分形成的. 具有不同相成分的晶粒具有不同的电性能, 而它们以微粒的形式混合在一起后, 在宏观上的综合表现就是陶瓷材料的电性能.

对于无机介质瓷料设计, 如果要满足系统所要求的介电性能, 必须设计出所需各物相的质量分数. 但是, 瓷料在烧结后所呈现的各物相是微粒混合的

固态结构, 要计算各物相的体积比很困难, 甚至是不可能的. 故 Lichnetecker 定则仅能作定性分析, 而不能作定量计算.

本论文针对这一亟待解决的课题, 选用了两种常用的、具有代表性的高频热稳定 MLC 瓷料, 分别为用于计算机基片材料和电路封装材料的低介系统 ZnO-B₂O₃-SiO₂ 和高介系统 BaO-PbO-Nd₂O₃-Bi₂O₃-TiO₂. 这是由于这些系统在烧结过程中形成多相化合物, 并具有较高的实用价值. 其制备过程中的物理、化学问题可以运用现代微观分析技术, 测定烧结介质瓷中各化合物相的含量及结构, 进而确定它们与介电性能间的定量关系, 并以理论模型表征出来, 达到对 MLC 瓷料进行设计的目的.

1 实验

1.1 样品制备

低介系统以 H₃BO₃, ZnO 和 SiO₂ 为原料, 组成范围为 $w(\text{H}_3\text{BO}_3)$: 60% ~ 90%, $w(\text{ZnO})$: 5% ~ 20%, $w(\text{SiO}_2)$: 60% ~ 90%; 采用传统的陶瓷制作工艺制备出试验样品, 在烧结温度 1 130 ~ 1 160 °C 下保温 2 h, 烧结成瓷. 高介系统的主成分为 $w(\text{BaCO}_3)$: 10.9% ~ 14.2%; $w(\text{PbO})$: 1.86% ~ 4.86%; $w(\text{TiO}_2)$: 62.74% ~ 68.47%; $w(\text{Nd}_2\text{O}_3)$: 11.78% ~ 16.85%; $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)$: 1.67% ~ 4.46%, 制备样品后在 1 160 °C 预烧 1 h, 再在 1 200 °C 下烧结成瓷.

2003-10-20 收到初稿, 2003-12-15 收到修改稿. 联系人: 李玲霞 (E-mail: li_lingxia@eyou.com; Tel: 022-81276999, 022-27402838).

* 国家自然科学基金 (50172035) 资助项目

1.2 分析与测试

利用 HP4278A Capacitor Meter 测试样品的 ϵ 、 $\text{tg} \delta$, 采用 6425 型 WAYKERR 电桥、GZ-ESP 高低温箱及 HM27002 型电容器 $C-T/V$ 特性专用测试仪测试 α_c , 采用 ZC36 型 10^{17} 超高电阻测试试样的绝缘电阻 R_i , 并利用日本理学公司 DMAX/RC 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶、 K_α 谱线、Ni 滤波片) 进行 X 射线衍射的物相分析。

2 结果与讨论

2.1 ZnO-B₂O₃-SiO₂ 三元系的 X 射线分析与计算

经过配方研究, 获得良好的高频低介电性能的参数如下:

$$\epsilon \approx 4.23, \text{tg} \delta \leq 3.68 \times 10^{-4}, \alpha_c \leq 20.51 \times 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}, I_R \geq 35 \times 10^{12} \Omega$$

其中 α_c 为容量温度系数, I_R 为绝缘电阻。对于研制 NPO 组的低介 MLC 瓷料, 要满足 ϵ 尽量小, $\alpha_c = (0 \pm 30) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ 。根据 SiO₂ 及 Zn₂SiO₄ 两种化合物介电性能 (表 1), 设计出系统中各物相的质量分数应满足相应的介电性能。

表 1 SiO₂ 和 Zn₂SiO₄ 的介电性能^[2]

Table 1 The dielectric properties of SiO₂ and Zn₂SiO₄

Composition	ϵ	$10^6 \alpha_c / \text{C}^{-1}$
SiO ₂	3.8	≈ 0.55
Zn ₂ SiO ₄	7.7	+90

本文尝试了用 X 射线衍射峰强度计算系统中各物相的含量。将样品研成细粉, 作 X 射线衍射分析, 得出 XRD 图谱如图 1 所示。系统存在 SiO₂、Zn₂SiO₄、ZrSiO₄ 三种化合物相结构, B₂O₃ 只是作为助熔剂, ZrSiO₄ 的量很少, 是细化过程中磨球介质掺杂进入的。

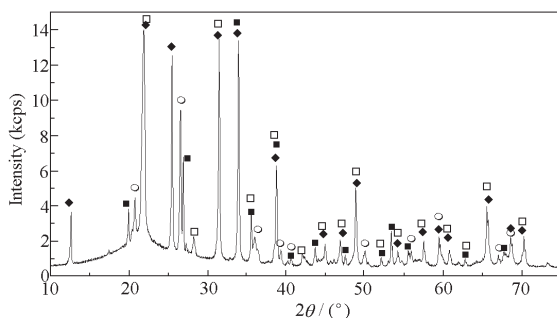


图 1 粉末样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the powder sample

◆ Zn₂SiO₄, ■ ZrSiO₄, □ α-SiO₂, ○ β-SiO₂

用 X 射线荧光仪, 测试上述标准样品, 经最小二乘法得到:

$$w_1 = -0.05738 + 0.08055 I_1,$$

$$w_2 = -0.10188 + 0.15487 I_2$$

式中 I_1 、 I_2 为 Zn 和 Zr 的荧光强度。 w_1 、 w_2 为折算成 ZnO 和 ZrO₂ 的质量分数。用与上述测标样相同的条件, 测量了试样 Zn 的强度为 163.93, Zr 的强度为 8.74。计算出 w_1 为 13.15%, w_2 为 1.25%。

折合成 $w(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ 和 $w(\text{ZrSiO}_4)$ 分别为 18.00% 和 1.86%。

α -SiO₂、 β -SiO₂ 相强度的计算如下。X 射线衍射强度用 (1) 式计算。

$$I_{(hkl)} = \frac{K_e K_{(hkl)} \varphi}{\mu_s} \quad (1)$$

其中 $K_e = \frac{I_0 \lambda}{64 \pi r} \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2$ 是与试样无关的量; I_0 是入射光束强度; r 是样品到探测器距离; λ 是 X 射线的波长; $(e^2 / m_e c^2)^2$ 是经典电子半径平方, e 为电子电量, m_e 为电子质量, c 为光速; μ_s 是样品线吸收系数; φ 是样品的体积分数; $K_{(hkl)}$ 是与待测相的结构及所选衍射峰相关的量, 表达式如 (2) 式。

$$K_{(hkl)} = \frac{P_{(hkl)}}{v^2} |F_{(hkl)}|^2 (LP)_{hkl} \quad (2)$$

其中 $P_{(hkl)}$ 是多重数因子; v 是晶胞体积; $F_{(hkl)}$ 是结构因子; θ 是衍射角 $2\theta_m$ 是衍射束单色器的衍射角。

$$\text{其中: } (LP)_{hkl} = \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\theta_m)}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_{hkl} \quad (3)$$

从公式 (1) ~ (3) 可看出式中相当一部分是与样品无关的常数。由图 1 可知, 取相邻的 SiO₂ 衍射峰, 可认为二相的吸收系数相同, 故设 α -SiO₂ 的下角标为 q, β -SiO₂ 的下角标为 f, 由 (1)、(2) 式得

$$\frac{I_q}{I_f} = \frac{\left[\frac{1}{v^2} F_{hkl}^2 \cdot P_{hkl} \cdot (LP)_{hkl} \right]_q \cdot \varphi_q}{\left[\frac{1}{v^2} F_{hkl}^2 \cdot P_{hkl} \cdot (LP)_{hkl} \right]_f \cdot \varphi_f} \quad (4)$$

取 β -SiO₂ 的 (111) 峰, α -SiO₂ 的 (101) 和 (011) 峰, 将二相的原子坐标代入, 得到:

$$\frac{I_q}{I_f} = \frac{67110 \times \frac{1}{113.00^2} \times 10^{-48}}{49945 \times \frac{1}{171.24^2} \times 10^{-48}} \cdot \frac{\varphi_q}{\varphi_f} = 3.086 \frac{\varphi_q}{\varphi_f} \quad (5)$$

换算成质量分数:

$$\varphi_q = \frac{w_q}{\rho_f}, \varphi_f = \frac{w_f}{\rho_f},$$

$$\frac{I_q}{I_f} = 3.086 \times \frac{2.33}{2.65} \cdot \frac{w_q}{w_f} = 2.71 \frac{w_q}{w_f}$$

表 2 ZnO-B₂O₃-SiO₂ 三元系中各物相的含量

Table 2 The contents of each phase of ZnO-B₂O₃-SiO₂ system

Composition	w (%)	ρ/g · cm ³	φ (%)
Zn ₂ SiO ₄	18.00	4.25	11.70
ZrSiO ₄	1.86	4.67	1.10
α-SiO ₂	54.37	2.65	56.66
β-SiO ₂	25.77	2.33	30.54

采用计算积分面积的方法计算样品中的 I_q 和 I_f 为 I_q = 91443, I_f = 15980. 由此可得 w_q = 2.11 w_f.

由前面计算: w(Zn₂SiO₄) = 18.00%, w(ZrSiO₄) = 1.86%, 则 w(SiO₂) 总含量为 80.14%, 于是可得: w_f = 25.77%, w_q = 54.37%.

通过以上计算, 可得出该系统各物相含量, 如表 2 所示.

从表 2 数据可知, X 射线衍射峰计算出的各物相质量分数与系统最初的配方相符. 将表 2 的计算结果及表 1 的介电参数代入 Lichnetecker 定则, 计算出系统介电性能的理论值为 ε = 4.98, α_c = 11 × 10⁻⁶ °C⁻¹, 在系统所要求的介电性能范围之内.

2.2 BaO-PbO-Nd₂O₃-Bi₂O₃-TiO₂ 五元系的 X 射线分析与计算

制备样品的介电性能为 ε = 91 ± 5; α_c = (0 ± 30) × 10⁻⁶ °C⁻¹; tg δ ≤ 3 × 10⁻⁴; ρ_v ≥ 10¹² Ω · cm. ρ_v 为体积电阻率. 将样品研磨成粉, 进行 X 射线衍射分析, 结果如图 2, 主晶相是 BaNd₂Ti₅O₁₄, 次晶相是 Bi₄Ti₃O₁₂.

为了确定系统中的各化合物相组成, 要根据衍射图中各化合物相衍峰射强度对其所占的体积分数作定量的计算.

利用公式 (1) 至 (3), 如果知道 Bi₄Ti₃O₁₂ 和 BaNd₂Ti₅O₁₄ 的原子坐标, 那么问题就迎刃而解了,

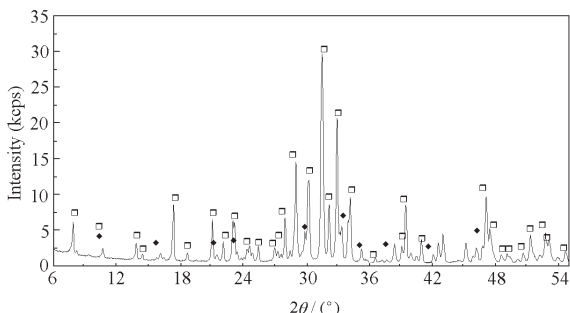


图 2 BaO-PbO-Nd₂O₃-Bi₂O₃-TiO₂ 系统的粉末 XRD 图
Fig. 2 XRD pattern of the powder of BaO-PbO-Nd₂O₃-Bi₂O₃-TiO₂ system

□ BaNd₂Ti₅O₁₄, ◆ Bi₄Ti₃O₁₂

可是二者中只有 Bi₄Ti₃O₁₂ 可查到. 据此我们在系统中加入一定量的结构已知并较为简单的 BaF₂ 进行辅助研究.

在研磨后的陶瓷粉中加入 5% (w) 的 BaF₂, 混合均匀. 根据二者的结构选取较为简单的峰计算.

BaF₂ 为 Fm3m 空间群. Ba 占 (0, 0, 0) 位, F 占 (0.25, 0.25, 0.25), 选取 (111) 峰, 则: F₍₁₁₁₎ = 188.0, P₍₁₁₁₎ = 8; (LP)₍₁₁₁₎ = 20.16; v₁ = 0.23834 nm³; a = 0.62001 nm.

Bi₄Ti₃O₁₂ 空间群为 Fmmm, Bi 占 8I(0, 0, 0.067) 和 8I(0, 0, 0.211); Ti 占 4B(0, 0, 0.5) 和 8I(0, 0, 0.372); O 占 8E(0.25, 0.25, 0), 8F(0.25, 0.25, 0.25), 8I(0, 0, 0.436), 8I(0, 0, 0.308), 16J(0.25, 0.25, 0.218). 选取其 (006) 峰进行计算:

$$F_{(006)} = 444.2; P_{(006)} = 2; (LP)_{(006)} = 49.01; v_2 = 0.96791 \text{ nm}^3.$$

$$\frac{I_{(111)}}{I_{(006)}} = \frac{P_{(111)}}{P_{(006)}} \left| \frac{F_{(111)}}{F_{(006)}} \right|^2 \frac{(LP)_{(111)} v_1^2 \phi_1}{(LP)_{(006)} v_2^2 \phi_2} \quad (6)$$

$$\text{代入数据得: } \frac{I_{(111)}}{I_{(006)}} = \frac{4.86\phi_1}{\phi_2} \quad (7)$$

准确测量加入 BaF₂ 的粉料样品, 定出 BaF₂ (111) 峰的积分面积 I₍₁₁₁₎ 和 Bi₄Ti₃O₁₂ (006) 峰的积分面积 I₍₀₀₆₎ 为: I₍₁₁₁₎ = 25842, I₍₀₀₆₎ = 11654.

由 5% (w) 的 BaF₂, 利用其密度为 4.886 和试样的密度 5.643 (该密度为主晶相 BaNd₂Ti₅O₁₄ 的密度值) 可得到 φ₁ = 5.7%. 代入 (7) 式中可以推出 φ₂ = 12.5%, 即在样品中, BaF₂ 体积占 5.7%, Bi₄Ti₃O₁₂ 体积占 12.5%, 因而 BaNd₂Ti₅O₁₄ 体积占 81.2%. 然后对 Bi₄Ti₃O₁₂ 和 BaNd₂Ti₅O₁₄ 二相进行归一化, 求出原试样中 Bi₄Ti₃O₁₂ 的体积分数为 13.3%, BaNd₂Ti₅O₁₄ 的体积分数为 86.7%. 这样就得到了 BaO-PbO-Nd₂O₃-Bi₂O₃-TiO₂ 系统烧结介质瓷中的各化合物相结构及其体积比.

表 3 各相的介电性能^[3] 和 BaO-PbO-Nd₂O₃-Bi₂O₃-TiO₂ 系统介电性能的理论值和实测值

Table 3 The dielectric properties of different components and the theoretical and measured values of BaO-PbO-Nd₂O₃-Bi₂O₃-TiO₂ system

Composition	ε	10 ⁶ α _c / °C ⁻¹
BaNd ₂ Ti ₅ O ₁₄	80	-100
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	150	+614
theoretical values	87	-5.038
measured values	91 ± 5	0 ± 30

将已知的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{14}$ 介电性能参数及上述各相参数代入 Lichnetecker 定则, 计算出系统介电性能的理论值并与实测值比较, 结果见表 3.

由表 3 可以看出, 运用 X 射线衍射分析方法得出的系统介电性能与实测的基本符合. 理论值在实测值波动范围的下限, 原因是由于在烧结过程中, 系统中少量的 Pb^{2+} 取代 Ba^{2+} 形成固溶体, 导致介电常数偏大, 而固溶体用 XRD 是测不出的. 本系统中 Pb^{2+} 含量很少, 因而理论值偏小(在系统误差之内).

3 小 结

用 X 射线衍射峰强度计算出系统中各物相的体积分数, 再借助于 Lichnetecker 定则进行定量计

算, 可以设计出系统的介电性能. 用 X 射线衍射分析可以测定和定量表征烧结介质系统中各化合物含量, 从而可确定所研究系统的介电性能.

References

- 1 Li, B. R. Inorganic dielectrics. Wuhan: Huazhong University Science and Technology Press, 1995: 180 [李标荣. 无机电介质. 武汉: 华中科技大学出版社, 1995: 180]
- 2 Furukawa, O. Handbook of silicate. Trans. Liu, D. Q.; Chen, S. X. Beijing: Beijing Light Industry Press, 1982: 134 [硅酸盐手册. 刘达权, 陈世兴译. 北京: 北京轻工业出版社, 1982: 134]
- 3 Wu, X. W. Transactions of Tianjin University, 1994, 27(5): 537 [吴霞苑. 天津大学学报 (Tianjing Daxue Xuebao), 1994, 27(5): 537]

Analysis on Quantitative Relationship between Dielectric Properties and Phase Structure of High Frequency Dielectric System *

Li Ling-Xia Wu Xia-Wan Wang Hong-Ru Zhang Zhi-Ping Yu Hao-Ming
(College of Electronic Information and Engineering, Tianjin University, Tianjin 200072)

Abstract Two high frequency dielectric systems of $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ were prepared by conventional ceramics technology. Through XRD analysis, the main crystal phases were determined. The volume percentage contents of each phase were calculated according to the X-ray diffraction peak intensity. Then, these data were introduced into Lichnetecker Law, from which the dielectric properties of the systems were obtained. This is a new way to analyze quantitative relationship between the dielectric properties and phase contents of dielectric materials.

Keywords: $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, Diffraction peak intensity, Quantitative relationship