НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 1, с. 81–86

УДК 666.651

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА В СИСТЕМЕ Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5

© 2020 г. С. С. Редозубов[1, *], Е. А. Ненашева[1], И. М. Гайдамака[2], Н. В. Зайцева[3]

[1]ООО "Керамика", ул. Курчатова, 10, Санкт-Петербург, 194223 Россия

[2]Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (Горный университет), Васильевский остров, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

[3]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: s.s.redozubov@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2018 г.
После доработки 02.07.2019 г.
Принята к публикации 04.07.2019 г.

В системе Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5 методом твердофазного синтеза получены керамические композиции на основе фаз со структурой типа пирохлора – $Bi_2ZnNb_2O_9$ и $Bi_2(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_2O_7$. Исследованы их фазовый состав, кристаллическая структура и электрические свойства. Изучено влияние добавки стекла на температуру спекания и электрические свойства керамики. Получены термостабильные керамические материалы с ε ~ 100 и малыми диэлектрическими потерями в диапазоне частот от 0.02 до 2 МГц, имеющие температуру спекания ниже 950°C, перспективные для применения в многослойных структурах с электродом на основе серебра.

Ключевые слова: пирохлор, низкотемпературные материалы, кристаллическая структура, конденсаторы

DOI: 10.31857/S0002337X20010121

ВВЕДЕНИЕ

Система Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5 представляет интерес для получения низкотемпературных (t < 950°C) керамических материалов с низким уровнем тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) в диапазоне радиочастот, широким интервалом величин относительной диэлектрической проницаемости (ε) и ее температурного коэффициента (**ТК**ε). Известно, что в данной системе существуют два соединения со структурой типа пирохлора (далее пирохлоры): $Bi_2ZnNb_2O_9$ (B3) [1] и $Bi_2(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_2O_7$ (B6) [2–7] (см. табл. 1). В отличие от последнего пирохлор B3 имеет дефектную кристаллическую структуру с катионными и анионными вакансиями.

В настоящее время наибольшую практическую значимость имеют керамические материалы, сочетающие в себе высокие значения ε и повышенный уровень ее температурной стабильности (ТКε → 0). В работе [10] на основе системы $Bi_2ZnNb_2O_9$–$ZnNb_2O_6$ (пирохлор–колумбит) был получен низкотемпературный термостабильный керамический материал с ε ~ 30 с низкой температурой спекания (t < 950°C) для применения в качестве основы различных компонентов устройств, функционирующих как на радиочастотах, так и в диапазоне СВЧ. Тенденции миниатюризации современной электроники требуют повышения относительной диэлектрической проницаемости керамических диэлектриков. В связи с этим актуальна задача поиска новых керамических материалов, удовлетворяющих современным требованиям электронной техники.

На сегодняшний день в производстве многослойных монолитных конденсаторов применяется термостабильный керамический материал H100 (ε = 100) на основе твердых растворов барий-лантаноидных тетратитанатов. Материал H100 имеет минимальную температуру спекания 1080°C и используется совместно с электродом на основе сплавов Ag–Pd [12, 13]. Снижение стоимости конденсаторов возможно путем уменьшения доли Pd в сплавах для внутренних электродов. Для этого необходимы керамические материалы с более низкими температурами спекания.

Целью настоящей работы являлось получение керамического материала, имеющего температуру спекания ниже 950°C, высокую ε при ТКε ~ 0 и малые диэлектрические потери в диапазоне радиочастот. Анализ электрических свойств соединений в системе Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5 (см. табл. 1)

Таблица 1. Кристаллическая структура и электрические свойства соединений в системе Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5 [1, 2, 8–11]

Соединение	$Bi_2ZnNb_2O_9$	$Bi_2(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_2O_7$	$Zn_3Nb_2O_8$	$ZnNb_2O_6$
Сингония	Куб.	Монокл.	Монокл.	Ромб.
Параметры элементарной ячейки	a = 10.560 Å	a = 8.2132 Å b = 10.7606 Å c = 6.5219 Å β = 112.79°	a = 19.093(8) Å b = 5.927(2) Å c = 5.220(3) Å β = 90.0(1)°	a = 5.032(3) Å b = 14.192(7) Å c = 5.722(5) Å
ε (f = 1 МГц)	148	90	22	23
tgδ (f = 1 МГц)	<0.0003	≤0.0004	–	<0.0001
ТКε × 10^6, K^{-1}	–470...–410	150	~140	140

Таблица 2. Результаты РГИ керамики

Шифр	Состав, мас. %			t, °C	Фазовый состав (%)	a, Å	b, Å	c, Å	β, град
	B3	B6	ZN						
B3	100	–	–	1080	Куб. (100)	10.557(1)	–	–	–
B6	–	100	–	1020	Монокл. (100)	8.18(1)	10.72(1)	6.49(1)	112.7(8)
ZN	–	–	100	1120	Монокл. (100)	19.3(3)	5.87(12)	5.18(13)	82.3(9)
B36-1	50	50	–	1000	Куб. (75) Монокл. (16) $Bi_5Nb_3O_{15}$ (9)	10.564(2) 8.41(5) –	– 10.62(4) –	– 6.80(8) –	– 113(1) –
B36-2	40	60	–	1000	Куб. (63) Монокл. (29) $Bi_5Nb_3O_{15}$ (8)	10.557(3) 8.27(2) –	– 10.69(4) –	– 6.64(1) –	– 113.9(8) –
B36-3	30	70	–	1000	Куб. (50) Монокл. (43) $Bi_5Nb_3O_{15}$ (7)	10.560(5) 8.14(1) –	– 10.60(4) –	– 6.51(1) –	– 112.4(3) –
B36-4	20	80	–	1000	Монокл. (68) Куб. (25) $Bi_5Nb_3O_{15}$ (7)	8.05(6) 10.490(5) –	10.85(2) – –	6.48(2) – –	112.2(2) – –
B6ZN-1	–	95	5	1000	Монокл. (67) Куб. (33)	8.148(2) 10.53(1)	10.699(6) –	6.478(1) –	112.7(7) –
B6ZN-2	–	90	10	1000	Куб. (71) Монокл. (29)	10.557(3) 8.10(3)	– 10.94(8)	– 6.52(2)	– 112.4(11)
B6ZN-3	–	85	15	1000	Куб. (100)	10.557(3)	–	–	–
B6ZN-1 + 2 мас. % стекла	–	95	5	920	Монокл. (83) Куб. (17)	8.25(2) 10.66(1)	10.75(1) –	6.58(1) –	112.7(9) –

показывает, что такой материал может быть получен путем создания композиций на основе пирохлоров B3 и B6. Для их создания в данной работе исследованы керамические материалы на основе систем $Bi_2ZnNb_2O_9$–$Bi_2(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_2O_7$ (B3–B6) и $Bi_2(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_2O_7$–$Zn_3Nb_2O_8$ (B6–ZN).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пирохлоры B3 и B6, а также соединение ZN предварительно были получены методом твердофазного синтеза из оксидов ZnO, Nb_2O_5 и Bi_2O_3. Исходные порошки, взятые в стехиометрическом соотношении, смешивали в аттриторе в течение 30 мин. Среда помола – дистиллированная вода. Высушенную смесь обжигали при t = 900°C в течение 2 ч на воздухе. Синтезированные соединения и смеси на их основе измельчали в аттриторе в течение 120 мин. Образцы в виде дисков диаметром 15 и толщиной 2 мм готовили методом гидравлического прессования. Органическое связующее – 10%-ный водный раствор поливинилового спир-

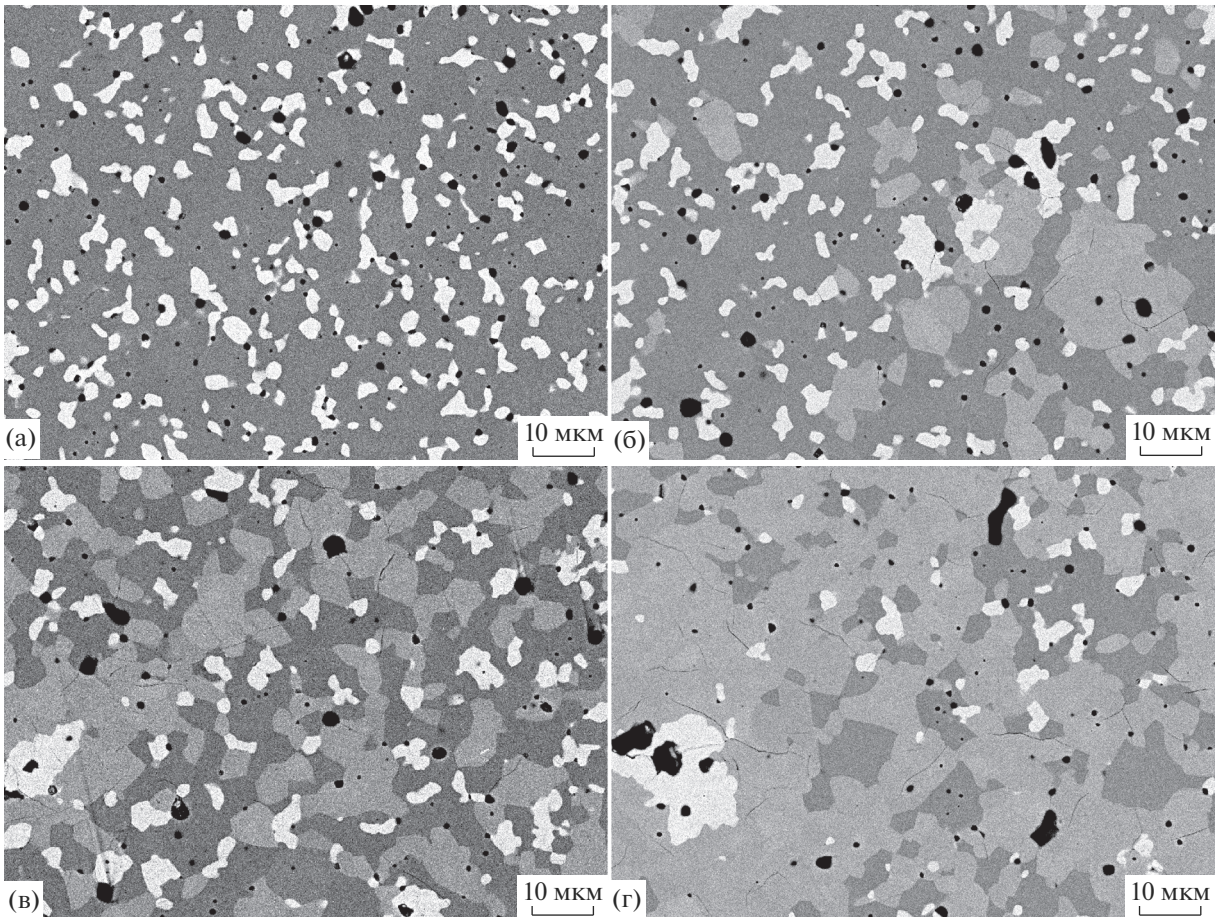

Рис. 1. Микроструктура керамики В36-1 (а), В36-2 (б), В36-3 (в), В36-4 (г), спеченной при температуре 1020°С (темная фаза – В3, светлая фаза –В6, белая фаза – $Bi_5Nb_3O_{15}$).

та. Образцы обжигали в диапазоне температур от 940 до 1120°С в течение 2 ч в камерной электрической печи на воздухе.

Фазовый состав спеченных образцов исследован методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр). Количество фаз в керамических композициях рассчитано по соотношению интенсивностей основных рефлексов. Параметры элементарной ячейки рассчитаны для фаз в количестве не менее 10%. В качестве внешнего стандарта использован Ge. Микроструктура керамики исследована с помощью электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL, Япония) и EDS-спектрометра для рентгеновского микроанализа.

Относительная диэлектрическая проницаемость определена расчетным методом на основе данных измерения емкости образцов. Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь измерены с помощью прецизионного измерителя LCR Keysight E4980A на металлизированных (Ag) образцах диаметром 12–13 и высотой 1–2 мм на частоте (*f*) от 0.02 до 2 МГц. ТКε определен в диапазоне температур от 25 до 75°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенографического исследования (**РГИ**) спеченных керамических образцов В3 и В6 приведены в табл. 2. Образцы В3 и В6 являются однофазными и состоят из фаз со структурой типа пирохлора: кубического и моноклинного соответственно. На частоте 1 МГц образцы имеют низкий уровень диэлектрических потерь (tgδ < 0.0002), а также значения ε и ТКε, соответствующие литературным данным (см. табл. 1).

В системе В3–В6 приготовлены смеси В36 с различным содержанием предварительно синтезированных пирохлоров В3 и В6 (см. табл. 2). Анализ данных РГИ и растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) показал, что керамика В36 состоит из смеси трех фаз: В3, В6 и $Bi_5Nb_3O_{15}$ (см. рис. 1 и 2). На рис. 1 показана микроструктура керамики В36. Увеличение содержания пирохлора В6 в исходной смеси приводит к увеличению концентрации фазы В6 в спеченных образцах, при этом уменьшается количество фаз В3 и $Bi_5Nb_3O_{15}$.

Зависимости электрических свойств керамики В36 от состава и температуры спекания приведе-

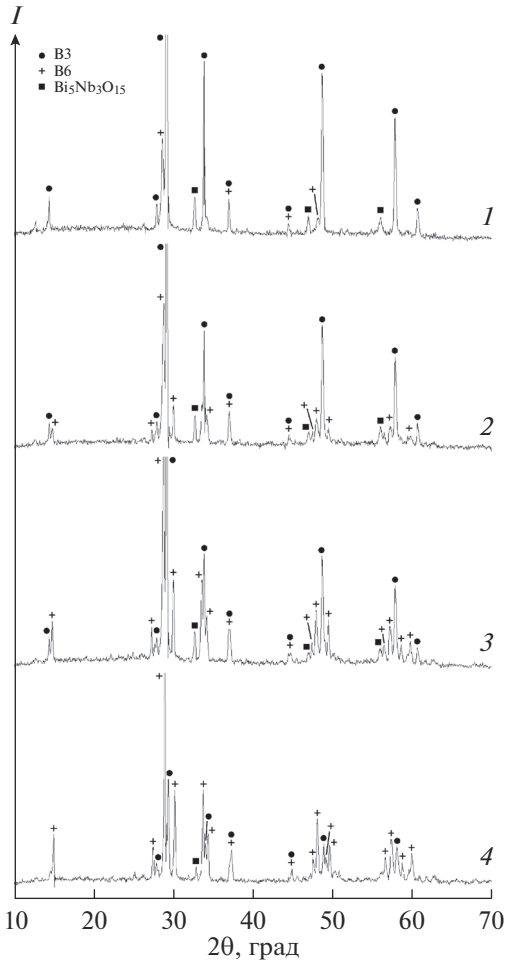

Рис. 2. Рентгенограммы керамики B36-1 (*1*), B36-2 (*2*), B36-3 (*3*) и B36-4 (*4*), спеченной при температуре 1000°C.

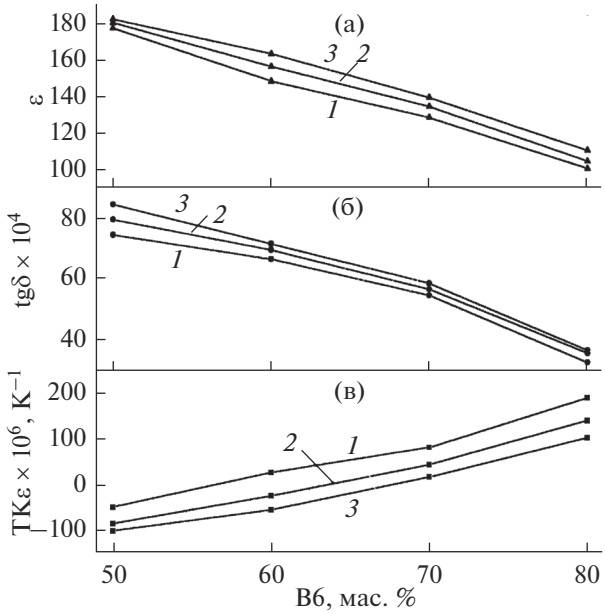

Рис. 3. Зависимости ε (а), tgδ (б) и TKε (в) керамики B36, спеченной при 1000 (*1*), 1020 (*2*), 1040°C (*3*), от содержания B6.

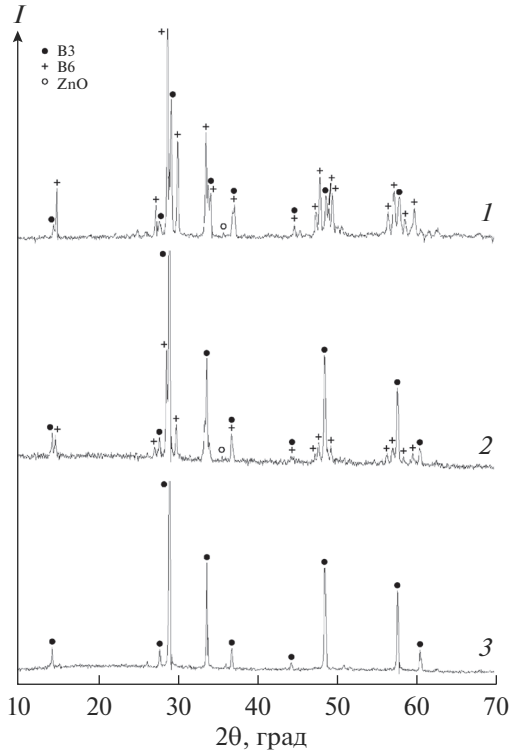

Рис. 4. Рентгенограммы керамики B6ZN-1 (*1*), B6ZN-2 (*2*) и B6ZN-3 (*3*), спеченной при температуре 1000°C.

ны на рис. 3. С увеличением содержания пирохлора B6 в исходной смеси значения ε керамических композиций B36 уменьшаются, а TKε переходит в область положительных значений, что обусловлено фактическим увеличением количества фазы B6 в спеченных образцах (см. рис. 1 и 2). При этом снижение значений tgδ вызвано уменьшением количества фазы $Bi_5Nb_3O_{15}$, имеющей повышенный уровень диэлектрических потерь [14].

Изменение электрических свойств керамики B36 с увеличением температуры спекания можно объяснить реакцией частичного разложения соединения B6: $Bi_6Zn_2Nb_4O_{21} \rightarrow 1/2Bi_2ZnNb_2O_9 + Bi_5Nb_3O_{15} + 3/2ZnO$. Повышение температуры спекания ускоряет процесс разложения пирохлора B6, следовательно, в образцах увеличивается количество фаз B3 и $Bi_5Nb_3O_{15}$, что приводит к увеличению ε и tgδ, а также к снижению TKε.

В результате проведенных исследований на основе системы B3–B6 получены термостабильные трехфазные керамические композиции с ε > 100. Однако данные материалы из-за присутствия фазы $Bi_5Nb_3O_{15}$ имеют tgδ > 0.003, что затрудняет их практическое использование.

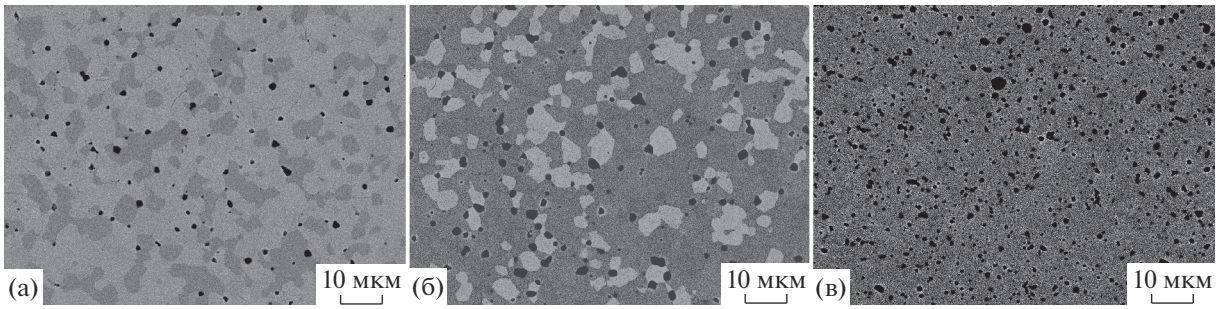

Рис. 5. Микроструктура керамики B6ZN-1 (а), B6ZN-2 (б) и B6ZN-3 (в), спеченной при температуре 1020°C (темная фаза – B3, светлая фаза –B6).

С целью предотвращения образования фазы $Bi_5Nb_3O_{15}$ и получения двухфазных керамических композиций, состоящих только из пирохлоров B3 и B6, на основе системы B6–ZN приготовлены составы B6ZN, содержащие в исходной смеси до 15 мас. % фазы ZN (см. табл. 2).

По данным РГИ и РЭМ установлено, что с увеличением содержания в исходной смеси фазы ZN в спеченных композициях B6ZN уменьшается количество фазы B6 и увеличивается количество фазы B3 (см. рис. 4 и 5). Следов фазы ZN в образцах B6ZN не обнаружено. Таким образом, ZN, реагируя с пирохлором B6, приводит к образованию пирохлора B3: $Bi_6Zn_2Nb_4O_{21} + Zn_3Nb_2O_8 \rightarrow$ $\rightarrow 3Bi_2ZnNb_2O_9 + 2ZnO$.

Формирование пирохлора B3 увеличивает ε и уменьшает ТКε керамики B6ZN (см. рис. 6). При этом значения tgδ спеченных композиций увеличиваются, что, вероятно, вызвано увеличением концентрации фазы ZnO, образующейся вместе с пирохлором B3. С помощью локального микроанализа объема керамики B6ZN установлено, что фаза ZnO сосредоточена в закрытых порах и ее количество увеличивается с увеличением концентрации ZN в исходной смеси.

Образцы B6ZN-1, содержащие в исходной смеси 95 мас. % B6 и 5 мас. % ZN, спеченные при t = 1000°C, имели следующие электрические параметры: ε ~ 100, tgδ < 0.0003 и ТКε ~ 0 (f = 1 МГц).

Для снижения температуры спекания в состав смеси вводили добавку стекла (до 5 мас. %). В качестве добавки выбрано стекло на основе PbO, Bi_2O_3, B_2O_3, ZnO и TiO_2, успешно опробованное для системы Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5 в работе [10]. Зависимости ε и ТКε керамики B6ZN-1 от количества добавки стекла показаны на рис. 7. Видно, что с увеличением содержания стекла ε образцов увеличивается, а ТКε уменьшается. Введение добавки снижает температуру спекания керамики до 920°C, сохраняя ее фазовый состав и электрические свойства.

Керамические композиции на основе пирохлоров B3 и B6, содержащие 2–3 мас. % стекла, имеют ε = 98–100 и tgδ < 0.0004 в диапазоне частот от 0.02 до 2 МГц (см. рис. 8). Относительное изменение ε для керамики B3, B6 и B6ZN-1 с добавкой стекла от температуры показано на рис. 9. Видно, что двухфазная композиция на основе пирохлоров B3 и B6 отличается повышенным уровнем температурной стабильности ε.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований на основе композиций пирохлоров $Bi_2ZnNb_2O_9$ и $Bi_2(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_2O_7$ получен керамический материал (состав B6ZN-1 + 2 мас. % стекла), отличающийся низкой температурой спекания (<950°C), высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости (ε ~ 100), повышенным уровнем ее температурной стабильности (ТКε ~ 0) и низкими диэлектрическими потерями на частоте от 0.02 до 2 МГц. Такой материал пер-

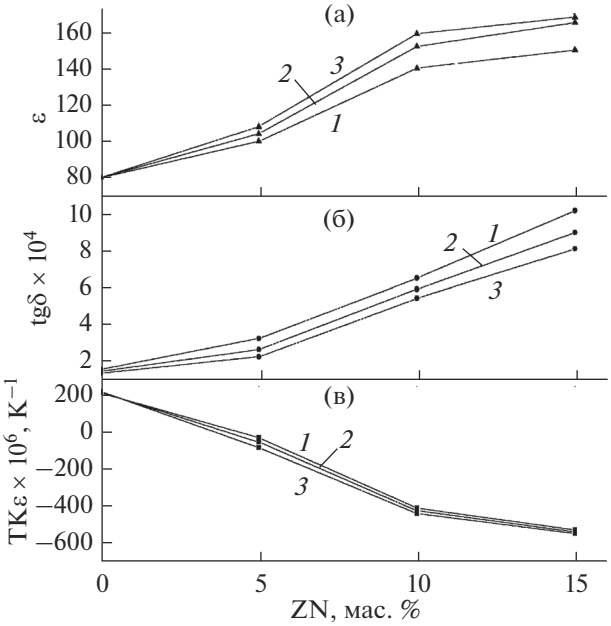

Рис. 6. Зависимости ε (а), tgδ (б) и ТКε (в) керамики B6ZN, спеченной при 1000 (*1*), 1020 (*2*), 1040°C (*3*), от содержания ZN.

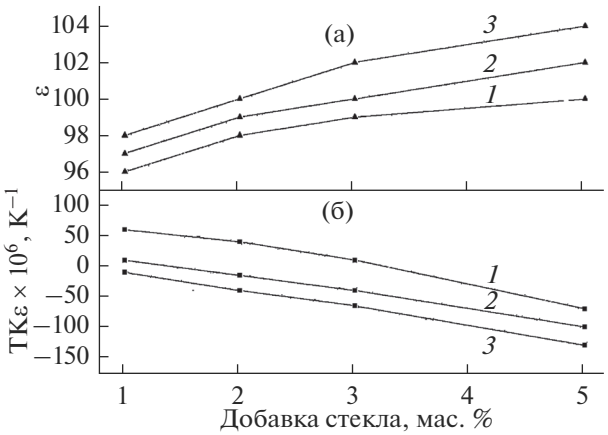

Рис. 7. Зависимости ε (а) и ТКε (б) керамики B6ZN-1, спеченной при 920 (*1*), 940 (*2*) и 960°C (*3*), от количества добавки стекла.

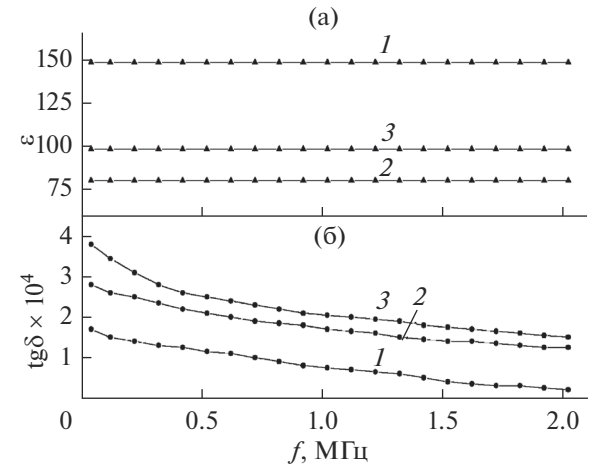

Рис. 8. Частотные зависимости ε (а) и tgδ (б) керамики B3 (*1*), B6 (*2*) и B6ZN-1 + 2 мас. % стекла (*3*).

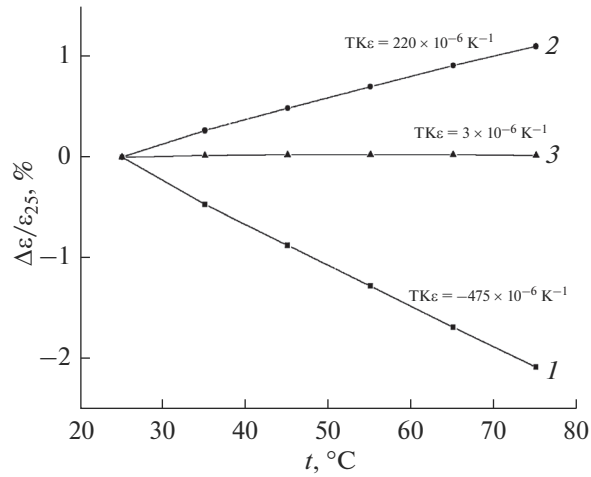

Рис. 9. Относительное изменение ε керамики B3 (*1*), B6 (*2*) и B6ZN-1 + 2 мас. % стекла (*3*) от температуры (*f* = 0.3 МГц).

спективен для применения в качестве диэлектриков в многослойных керамических структурах с электродом на основе серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nenasheva E.A., Kartenko N.F.* Magnesium-Zinc-Nickel Substituted Bismuth Niobate: Patent of Russia 2021207, 15 October 1990.
2. *Wang X., Wang H., Yao X.* Structure, Phase Transformations, and Dielectric Properties of Pyrochlores Containing Bismuth // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 2745–2748.
3. *Valant M., Davies P.K.* Crystal Chemistry and Dielectric Properties of Chemically Substituted $(Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5})O_7$ and $Bi_2(Zn_{2/3}Nb_{4/3})O_7$ Pyrochlores // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 147–153.
4. *Ren W., Trolier-McKinstry S., Randall C.A., Shrout T.R.* Bismuth Zinc Niobate Pyrochlore Dielectric Thin Films for Capacitive Applications // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 767–774.
5. *Nino J., Lanagan M., Randall C.* Phase Formation and Reactions in the Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5–Ag Pyrochlore System // J. Mater. Res. 2001. V. 16. P. 1460–1464.
6. *Levin I., Amos T.G., Nino J.C., Vanderah T.A., Reaney I.M., Randall C.A., Lanagan M.T.* Crystal Structure of the Compound $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ // J. Mater Res. 2002. V. 17. P. 1406–1411.
7. *Li L., Jin Y., Dong H., Yu S., Xu D.* Structures, Phase Transformations, and Dielectric Properties of $Bi_2(Zn_{1-x}Mg_x)_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ Pyrochlore Ceramics as Temperature Stable LTCC Material // J. Alloys Compd. 2014. V. 604. P. 31–35.
8. *Wang H., Yao X.* Structure Study of a New Distorted Pyrochlore in Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5 System // Ferroelectrics. 2001. V. 262. P. 71–76.
9. *Isobe M., Marumo F., Iwai S.I., Kondo Y.* The Crystal Structure of $Zn_3Nb_2O_8$ // Bull. Tokyo Inst. Technol. 1974. V. 120. P. 1–6.
10. *Nenasheva E.A., Kartenko N.F.* Low-sintering Ceramic Materials Based on Bi_2O_3–ZnO–Nb_2O_5 Compounds // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. P. 1929–1932.
11. *Kim D.-W., Kim J.-H., Kim J.-R., Hong K.-S.* Phase Constitutions and Microwave Dielectric Properties of $Zn_3Nb_2O_8$–TiO_2 // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. 5994–5998.
12. *Nenasheva Ye.A., Kartenko N.F., Kamushkina I.B., Pyshkov V.P.* Physico-Chemical Properties of Barium-Rare-Earth Titanate-Based Ceramic Materials for Capacitors. Electronic Ceramics – Production and Properties. Part II. Riga. 1990. P. 79–81.
13. *Камушкина И.Б., Ненашева Е.А.* Высокочастотные керамические материалы с низкой температурой спекания для конденсаторостроения // Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. 1991. Вып. 3. № 84. С. 3–6.
14. *Takenaka T., Komura K., Sakata K.* Possibility of New Mixed Bismuth Layer-structured Ferroelectrics // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. 5080–5083.