

OBMOČJE HOMOGENOSTI TETRAGONALNEGA Bi_3NbO_7

THE HOMOGENEITY RANGE OF TETRAGONAL Bi_3NbO_7

Urša Pirnat, Matjaž Valant, Danilo Suvorov

Institut "Jožef Stefan", Odsek za sodobne materiale, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija
ursa.pirnat@ijs.si

Prejem rokopisa – received: 2003-02-13; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-03-26

S kombinacijo različnih analiznih metod (merjenje dielektričnih lastnosti, rentgenska praškovna difrakcija in mikrostrukturalna analiza) smo določili meje območja homogenosti tetragonalne spojine Bi_3NbO_7 . Območje homogenosti se nahaja med molskima deležema Nb_2O_5 25 % in 26 %. V tem območju so vzorci enofazni s kristalno strukturo tetragonalnega Bi_3NbO_7 . Po preseženi trdnosti se začne pojavljati vključki feroelektrične faze $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. V tem območju homogenosti ostaja dielektričnost približno 90, temperaturni koeficient resonančne frekvence $110 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, dielektrične izgube se z večanjem koncentracije Nb_2O_5 manjšajo. Ko presežemo območje homogenosti, dielektrične izgube zelo narastejo, kar je posledica feroelektrične faze $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. Rezultati omenjenih raziskav kot tudi raziskave kemijske in procesne kompatibilnosti s tehnologijo nizkotemperaturne sočasno sintrane keramike (LTCC) so potrdili, da je keramika na osnovi Bi_3NbO_7 v območju homogenosti uporabna za visokodielektrične plasti v mikrovalovnih elektronskih LTCC-modulih.

Ključne besede: bismutov niobat, območje homogenosti, dielektrične lastnosti, LTCC

The boundaries of the homogeneity range of tetragonal Bi_3NbO_7 were determined by the combination of different analytical techniques (dielectric properties analysis, X-ray powder diffraction and microstructure analysis). The homogeneity range was found to be between 25–26 % molar fractions of Nb_2O_5 . Within that range the samples are single phase with a tetragonal crystal structure. A ferroelectric $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ phase appears when the solid solubility of Bi_3NbO_7 is exceeded. Within the homogeneity range the dielectric constant remains approximately 90 and the temperature coefficient of resonant frequency $110 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. The dielectric losses continuously decrease with increasing amounts of Nb_2O_5 . Above the solubility range the dielectric losses significantly increase as a consequence of the presence of the ferroelectric $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ phase. The results described in this presentation and the research of chemical and process compatibilities with low-temperature co-fired ceramic (LTCC) technology confirmed that ceramics from this homogeneity range are useful for high-dielectric layers in microwaves electronic LTCC modules.

Key words: bismuth niobate, homogeneity range, dielectric properties, LTCC

1 UVOD

$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ je kubična visokotemperaturna modifikacija Bi_2O_3 s fluoritno strukturo, ki je obstojna od 730 °C do tališča pri 825 °C.¹ Osnovna celica je ploskovno centrirana kocka, kjer oglišča in sredino ploskev zasedajo bismutovi ioni, kisikova podmreža pa je 75-odstotno zasedena.

Intenzivne raziskave trdnih raztopin z $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ so se začele zaradi visoke ionske prevodnosti teh materialov,^{2,3} ki so zaradi te lastnosti primerni kot trdni elektroliti za membrane, gorilne celice in senzorje.^{3,4} Kot poročata Tanaka in Miida⁵ se z dopiranjem $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ s petvalentnimi oksidi (kot naprimer V_2O_5 , Nb_2O_5 in Ta_2O_5) temperaturno območje stabilnosti modifikacije razširi tako, da je δ -modifikacija stabilna tudi pri sobni temperaturi. Zaradi zelo visoke ionske prevodnosti trdnih raztopin na osnovi $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ – Nb_2O_5 ($\delta\text{-BN}_{\text{SS}}$) je bilo v sistemu Bi_2O_3 – Nb_2O_5 do sedaj opravljenih več kristalografskih raziskav in raziskav faznih ravnotežij. V novejših člankih avtorji poročajo, da se območje $\delta\text{-BN}_{\text{SS}}$ razteza do molskega deleža Nb_2O_5 25 %.⁶ Nasprotno so pri raziskavah stabilnosti $\delta\text{-BN}_{\text{SS}}$ pri sestavi z molskim deležem Nb_2O_5 25 % poleg kubične modifikacije

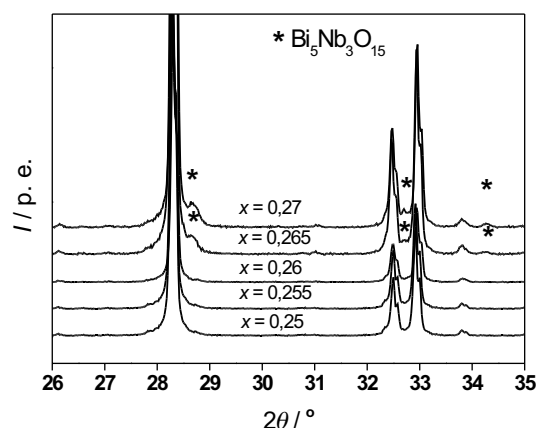
sintetizirali tudi tetragonalno modifikacijo Bi_3NbO_7 .^{7,8} Na osnovi rezultatov kristalografske študije so avtorji prvič poročali o obstoju enofazne tetragonalne modifikacije Bi_3NbO_7 .⁹ Več o pogojih tvorbe tetragonalne spojine Bi_3NbO_7 in njenih lastnostih pa poročajo Valant et al.¹⁰ V sistemu Bi_2O_3 – Nb_2O_5 se v ozkem temperaturnem območju od 850 °C do 880 °C tvori tetragonalna spojina Bi_3NbO_7 . Tetragonalna spojina Bi_3NbO_7 ima dielektrično konstanto 90, temperaturni koeficient resonančne frekvence $110 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in v primerjavi z $\delta\text{-BN}_{\text{SS}}$ manjše dielektrične izgube ($Q \times f = 730 \text{ GHz}$).

Tehnologija nizkotemperaturno sočasno sintrane keramike (Low-temperature cofired-ceramics – (LTCC)) je tehnologija izdelave elektronskih komponent, kjer se z zlaganjem različnih funkcionalnih keramičnih plasti z natisnjanim mikrovalovnim vezjem združijo pasivne elektronske komponente v trodimenzionalni modul. S tem je omogočena integracija, miniaturizacija, večja ekonomičnost in uporabnost elektronskih komponent. Tudi tetragonalna spojina Bi_3NbO_7 kaže lastnosti, kot so nizka temperatura sintranja, termodinamska kompatibilnost s srebrom, visoka dielektrična konstanta in nizke dielektrične izgube in je zato potencialna kandidatka za keramično plast v LTCC tehnologiji.¹⁰ Spojina je še

razmeroma malo raziskana, zato je treba na osnovi raziskav faznih ravnotežij in pogojev procesiranja optimizirati dielektrične lastnosti. V našem laboratoriju smo izvedli sintezo in na osnovi rezultatov rentgenske praškovne difrakcije ugotovili, da v okolici tetragonalne spojine Bi_3NbO_7 obstaja območje homogenosti. Cilj te raziskave je določiti koncentracijsko območje homogenosti, definirati območje termične stabilnosti in določiti dielektrične lastnosti. Nadalje je cilj raziskav tudi določitev optimalne sestave in pogojev procesiranja materialov iz območja homogenosti za uporabo v LTCC-modulih.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Z reakcijo v trdnem stanju smo pripravili sestave $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{Nb}_2\text{O}_5$ v območju $0,25 \leq x \leq 0,27$. Stehiometrične mešanice suhih reaktantov (Bi_2O_3 , 99,975 %, Alfa Aesar in Nb_2O_5 , 99,99+ %, Alfa Aesar) smo homogenizirali v ahatni tarilnici, stisnili v tablete in segrevali 10 h pri 700°C . Med segrevanjem Bi_2O_3 reagira z Nb_2O_5 v kubični bizmutov niobat, ki ga lahko segrevamo pri višji temperaturi, brez znatnih izgub Bi_2O_3 . Proces kalcinacije smo ponovili pri 750°C . Po njej smo zdrobljen kalciniran prah stisnili enoosno s tlakom 100 MPa in ga žgali 5 h pri temperaturah od 800°C do 950°C . Razpad visokotemperaturne faze je počasen proces, zato vzorcev ni bilo treba kaliti in so se ohlajali s približno hitrostjo $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Tako pripravljene vzorce smo zdrobili in prah uporabili za raziskave faz z rentgensko praškovno analizo. Z Brukerjevimi difraktometromi AXS D4 Endeavor s svetlobo $\text{Cu K}\alpha$ smo snemali v območju 2θ od 10° do 70° . Pri tem je bil stopenjski korak $0,02^\circ$ in čas detekcije 2 s na stopenjski korak. Uporabili smo variabilne reže V6. Za mikrovalovne dielektrične meritve smo uporabili mrežni analizator HP 8719C. Merili smo v zaprtem votlinskem resonatorju, kjer smo z refleksijskim načinom meritve iz rodu TE_{018} po Kajfeževi metodi¹¹ izračunali dielektrično



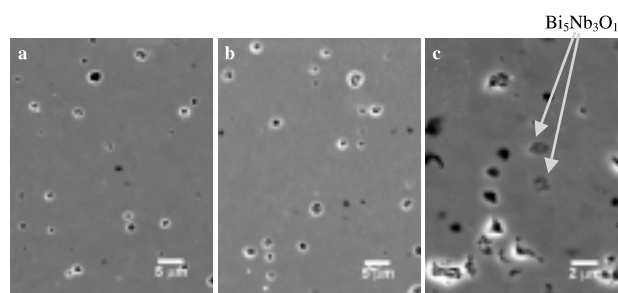
Slika 1: Rentgenski difrakcijski spektri vzorcev na osnovi $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{Nb}_2\text{O}_5$ s sestavo $0,25 \leq x \leq 0,27$, žganih pri 880°C

Figure 1: X-ray diffraction pattern of $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{Nb}_2\text{O}_5$ samples for $0,25 \leq x \leq 0,27$, sintered at 880°C

konstanto in dielektrične izgube (vrednost $Q \times f$). Z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL 5600, ki je opremljen s programsko opremo LINK ISIS, smo pregledali spolirane in kemijsko pojedkane vzorce, pri čemer smo identiteto posameznih faz določili z energijsko disperzijsko spektroskopijo (EDS). Na osnovi posnetka SEM smo kasneje stereološko določili velikost zrn. Poroznost smo določili po Arhimedovem principu vzgona.

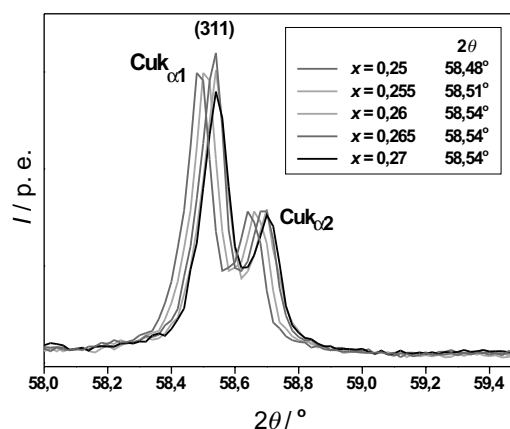
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Rentgenska difrakcijska analiza sestav $0,25 \leq x \leq 0,27$ (slika 1), sintetiziranih pri 880°C , je pokazala prisotnost samo tetragonalne flouritne modifikacije, ki je lastna Bi_3NbO_7 (t. i. tip III)⁹. Ko presežemo $x = 0,26$ se poleg tetragonalne faze pojavi v vzocih tudi feroelektrična spojina $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, kar je v soglasju s faznim diagramom.⁹ Tudi SEM-raziskave mikrostruktur (sliki 2a in 2b) so pokazale, da je sistem do $x = 0,26$ enofazen, v keramiki z $x > 0,26$ (slika 2c) pa se pojavijo vključki



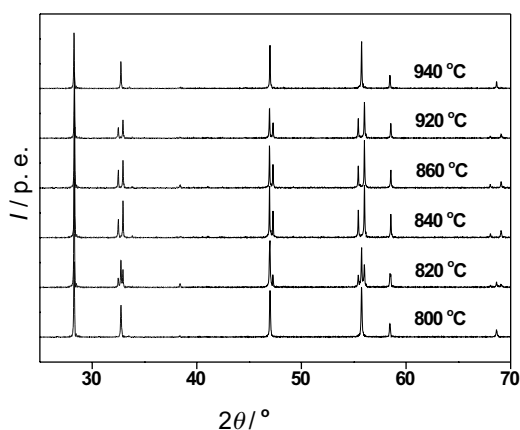
Slika 2: SEM-posnetki mikrostruktur keramike s sestavo $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{Nb}_2\text{O}_5$ z a) $x = 0,255$, b) $x = 0,26$ in c) $x = 0,265$; temperatura sintiranja je bila 880°C

Figure 2: Microstructures of $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ceramics with a) $x = 0,255$, b) $x = 0,26$ and c) $x = 0,265$, sintered at 880°C



Slika 3: Premik uklonskega kota [311] tetragonalne faze Bi_3NbO_7 v odvisnosti od nominalne sestave v območju sestav $0,25 \leq x \leq 0,27$. Vzorcev so bili žgani pri 880°C .

Figure 3: Shift of the diffraction line [311] of tetragonal Bi_3NbO_7 phase for the nominal composition in the range $0,25 \leq x \leq 0,27$. Samples were sintered at 880°C .



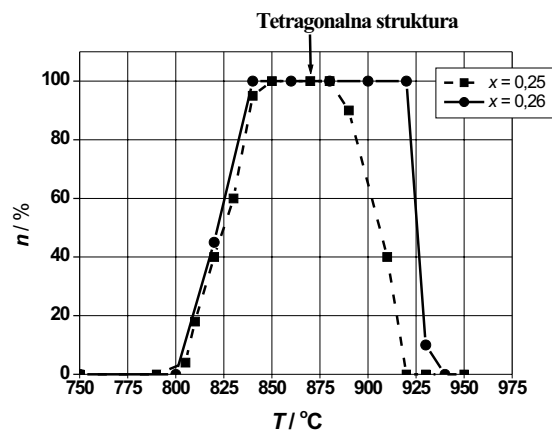
Slika 4: Rentgenski praškovni difraktogrami vzorcev s sestavo $x = 0,26$ v odvisnosti od temperature sintez prikazujejo fazno pretvorbo iz nizkotemperaturne kubične v tetragonalno in naprej v visokotemperaturno kubično modifikacijo

Figure 4: X-ray diffraction patterns of samples with composition $x = 0,26$ as a function of synthesis temperature where phase transformation is presented from low-temperature cubic into tetragonal and further into the high-temperature cubic transformation

$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. EDS-analiza vzorcev s sestavami $x \leq 0,26$ je pokazala, da v enofaznih vzorcih narašča koncentracija Nb in pada koncentracija Bi, pri vzorcih $x > 0,26$ obe koncentraciji ostajata konstantni. Ti rezultati kažejo da, obstoja trdna topnost v območju $0,25 \leq x \leq 0,26$, kar smo dodatno potrdili tudi z opazovanjem premika difrakcijskega [311] uklona tetragonalne Bi_3NbO_7 faze za različno nominalno sestavo (slika 3). Uklonski kot se z večanjem vsebnosti Nb_2O_5 pomika k višjim kotom. Ta premik se pojavlja do sestave $x = 0,26$, nato pa položaj tega uklonskega kota z nadaljnjim večanjem vsebnosti Nb_2O_5 ostaja enak. Opisane analize potrjujejo obstoj homogenosti trdne raztopine na osnovi tetragonalne spojine Bi_3NbO_7 v območju molskih deležev Nb_2O_5 od 25 % do 26 %. Predložena formula trdne raztopine je $\text{Bi}_{3-y}\text{Nb}_{1+y}\text{O}_{7+y}$, kjer je $0 \leq y \leq 0,04$.

Pri določevanju termične stabilnosti tetragonalnega $\text{Bi}_{3-y}\text{Nb}_{1+y}\text{O}_{7+y}$, smo opazovali fazne pretvorbe iz nizkotemperaturne kubične v tetragonalno in naprej v visokotemperaturno kubično modifikacijo. Za sestavo $x = 0,26$ smo na sliki 4 prikazali rentgenske praškovne difraktograme vzorcev, ki so bili žgani 5 h pri različnih temperaturah v intervalu od 800 °C do 940 °C. Pri najnižji temperaturi žganja 800 °C se tvori kubična struktura $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, nato se z višanjem temperature začnejo pojavljati ukloni, ki so značilni za tetragonalno strukturo Bi_3NbO_7 . Vsebnost tetragonalne faze narašča z višanjem temperature, dokler pri 840 °C transformacija ni popolna. Enofazna tetragonalna modifikacija se tvori v temperaturnem območju od 840 °C do 920 °C. Nato pa se zopet tvori faza s kubično $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -strukturo ($\delta\text{-BN}_{SS}$).

Fazni deleži tetragonalne modifikacije v odvisnosti od temperature sinteze za sestavi $x = 0,25$ in $x = 0,26$ so prikazani na sliki 5. Fazni deleži so izračunani iz intenzitet uklonov tetragonalne in kubične modifikacije.

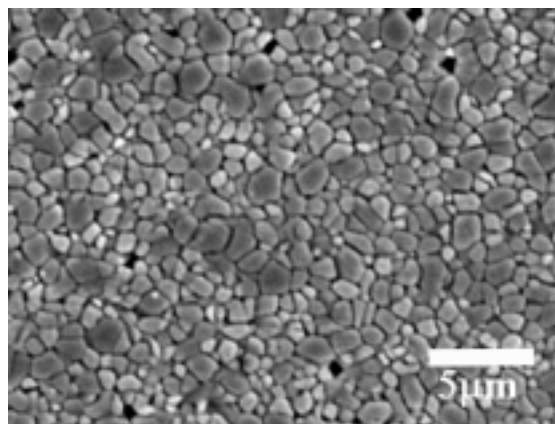


Slika 5: Fazni deleži n tetragonalne modifikacije (izračunani iz intenzitet uklonov rentgenskih praškovnih difraktogramov) za sestavi: $x = 0,25$ in $x = 0,26$ v odvisnosti od temperature sinteze

Figure 5: Phase fraction of the tetragonal modification (calculated from the intensities of x-ray powder diffraction) for compositions: $x = 0,25$ and $x = 0,26$ as a function of synthesis temperature

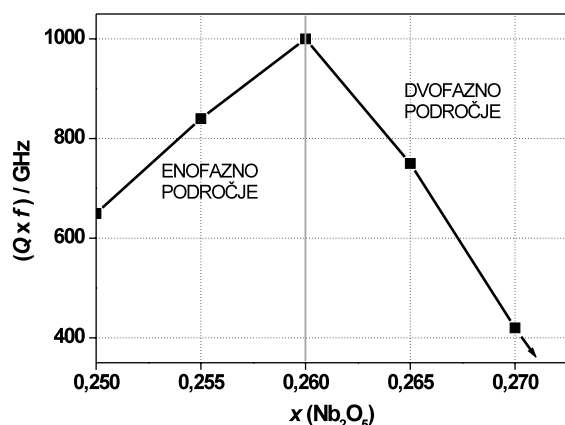
Tetragonalna spojina Bi_3NbO_7 oziroma sestava z molskim deležem Nb_2O_5 25 % je stabilna v temperaturnem intervalu 30 °C (850–880 °C), medtem ko je sestava s 26 % Nb_2O_5 stabilna v temperaturnem intervalu 80 °C (840–920 °C). Temperaturna stabilnost območja homogenosti tetragonalnega $\text{Bi}_{3-y}\text{Nb}_{1+y}\text{O}_{7+y}$ ($0 \leq y \leq 0,04$), se torej večja z višanjem koncentracije Nb_2O_5 .

Tipična mikrostruktura vzorcev, sintranih 5 h pri 880 °C, pri katerih smo določili mikrovalovne lastnosti (MW), je prikazana na sliki 6. Vzorci so gosto sintarani s teoretično gostoto > 97 %. V mikrostrukturi ni zaznati tekoče faze. Povprečna velikost delcev je bila določena stereološko na 1,5 μm . Dielektrična konstanta, izmerjena pri 4 GHz, se v območju homogenosti bistveno ne spreminja in je ≈ 90 . V vsem koncentracijskem območju je konstanten tudi temperaturni koeficient resonančne frekvence, ki ima vrednost $\approx 110 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pač pa se z naraščanjem koncentracije Nb_2O_5 zmanjšujejo dielek-



Slika 6: SEM-posnetek mikrostrukture kemijsko jedkanega vzorca s sestavo $x = 0,25$, sintarnega 5 h pri 880 °C

Figure 6: Microstructure of chemically etched sample with composition $x = 0,25$, sintered for 5 h at 880 °C



Slika 7: Vrednost $Q \times f$ (merjeno pri 4 GHz) vzorcev z nominalno sestavo $0,25 \leq x \leq 0,27$, sintaranih pri 880 °C

Figure 7: $Q \times f$ values (measured at 4 GHz) of samples with nominal $0,25 \leq x \leq 0,27$, sintered at 880 °C

trične izgube oziroma se viša njihova recipročna količina – vrednost $Q \times f$ (slika 7). Vzorec s sestavo $x = 0,25$ ima vrednost $Q \times f$ 730 GHz, pri višji koncentraciji Nb_2O_5 pri sestavi $x = 0,26$, pa ta vrednost naraste na 1000 GHz. Ko presežemo molsko koncentracijo Nb_2O_5 26 %, pa feroelektrična faza $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ z visokimi dielektričnimi izgubami povzroči, da se vrednosti $Q \times f$ bistveno zmanjšajo.

Rezultati študije so pokazali, da je za LTCC-aplikacije najbolj primerna tetragonalna modifikacija $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{Nb}_2\text{O}_5$ s sestavo $x = 0,26$.

4 SKLEPI

Območje homogenosti tetragonalnega Bi_3NbO_7 je omejeno na eni strani s spojino Bi_3NbO_7 (25 % Nb_2O_5) na drugi strani pa s sestavo s 26 % Nb_2O_5 . Trdno

raztopino lahko opišemo s formulo $\text{Bi}_{3-y}\text{Nb}_{1+y}\text{O}_{7+y}$, ($0 \leq y \leq 0,04$). Termična stabilnost trdne raztopine se veča z večanjem koncentracije Nb_2O_5 saj je pri sestavi $x = 0,25$ temperaturni interval stabilnosti 30 °C, pri $x = 0,26$ pa se poveča na 90 °C. Tetragonalna spojina Bi_3NbO_7 ima visoko dielektrično konstanto (90), pozitiven temperaturni koeficient resonančne frekvence ($110 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), nizko vrednost $Q \times f$ (730 GHz). Z višanjem koncentracije Nb_2O_5 se dielektričnost in temperaturni koeficient resonančne frekvence bistveno ne spremenita, vrednost $Q \times f$ pa se zviša do 1000 GHz. Ker je keramika termodinamsko kompatibilna s srebrom in ima temperaturo sintranja nižjo od 900 °C, lahko sklepamo, da je keramika na osnovi tetragonalnega Bi_3NbO_7 uporabna za visokodielektrične plasti v LTCC-modulih.

5 LITERATURA

- ¹ R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Res. Nat Bur. Stand., Sect A*, 66A (1962) 6, 451–463
- ² T. Takahashi, H. Iwahara, *Mater. Res. Bull.*, 13 (1978) 12, 1447–1453
- ³ A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. A. Vechev, *J. Solid State Electrochem.*, 2 (1998) 3, 146–149
- ⁴ E. D. Wachman, P. Jayaweera, N. Jiang, D. M. Lowe, G. G. Pound, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1, 233–236
- ⁵ R. Miida, M. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 29 (1990) 6, 1132–1138
- ⁶ C. D. Ling, R. L. Withers, S. Schmid, J. G. Thompson, *J. Solid State Chem.*, 137 (1998) 1, 42–61
- ⁷ A. Castro, Eaguado, J. M. Rojo, P. Herrero, R. Enjalbert, J. Galy, *Mater. Res. Bull.*, 33 (1998) 1, 31–41
- ⁸ W. Zhou, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *J. Solid State Chem.*, 70 (1987) 1, 129–136
- ⁹ C. D. Ling, *J. Solid State Chem.*, 148 (1999), 380–405
- ¹⁰ M. Valant, D. Suvorov, *J. American Ceramic Society*, 86 (2003) 6, 939–44
- ¹¹ D. Kajfez, E. J. Hwan, *IEEE Trans. MTT*, 32 (1984), 666–670