

文章编号:1673-9981(2018)02-0087-07

Bi₂MoO₆对 Bi₂Mo₂O₉低温烧结陶瓷微波介电性能的影响

杨俊锋,丁明建,冯毅龙,庄 严

广州天极电子科技有限公司,广东 广州 510288

摘 要:采用氧化物固相反应法制备 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (x 为摩尔分数, $x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40$) 系列微波介质陶瓷, 研究 Bi_2MoO_6 不同掺入量对陶瓷晶相结构、显微形貌及介电性能的影响. 结果表明: 烧结后 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷晶相为 Bi_2MoO_6 正交和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 单斜两相混合, Bi_2MoO_6 加入量对晶体结构和晶粒尺寸有明显影响; Bi_2MoO_6 掺入量对陶瓷的微波介电性能影响显著, 随着 x 增大, $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷的相对介电常数(ϵ_r)、品质因素(Qf)和谐振频率温度系数(τ_f 或 TCF)减小. 在 650 °C 空气下烧结 2 h、谐振频率 7.70 GHz 条件下, $0.35\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + 0.65\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷的 $\epsilon_r = 29.9$, $Qf = 10450 \text{ GHz}$, $\tau_f = 1.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 具有优良的微波介电性能, 有望应用于低温共烧陶瓷工艺中.

关键词: 介质陶瓷; 钼酸铋; 低温烧结; 微波介电性能

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

微波介质陶瓷 (Microwave Dielectric Ceramics, MDC) 是一类重要的电子功能材料, 广泛应用于微波频段 (300 MHz~300GHz) 电路中, 是现代通讯设备中广泛使用的介质谐振器、介质滤波器、介质振荡器、移相器、微波电容器、微波介质基板等元件的关键材料^[1-3]. 随着微波通讯技术快速发展, 对微波介质陶瓷材料的性能提出了更高的要求, 相对介电常数(ϵ_r)、品质因素(Qf)及谐振频率温度系数(τ_f 或 TCF)是评价微波介质陶瓷性能的三大重要指标. 为了适应电子设备不断小型化、轻量化、高品质、高稳定性及高可靠性的发展趋势, 要求微波介质材料具有较高的 ϵ_r 和 Qf , 以及接近于零的 τ_f 值.

近十年来, 低温共烧陶瓷 (Low-Temperature Co-Fired Ceramics, LTCC) 技术发展迅速, 使得低烧结温度、高性能微波介质陶瓷受到广泛关注, 并在微波通讯领域中得到应用^[4]. 为满足 LTCC 技术及微波通讯技术发展的需要, 具有较高介电常数、较低烧结温度、性能优良的微波介质材料受到国内外学者

的高度重视. 迄今为止, 在所有已知化合物中, 同时具备低烧结温度和 $\tau_f \approx 0$ 的微波介质材料仍难于寻觅.

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ 是一个有较低烧结温度的微波介质陶瓷二元体系, 该体系内已发现数种有较低烧结温度的化合物, 如 Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 化合物. Bi_2MoO_6 在 750 °C 下可固相反应烧结成瓷, 其 $\epsilon_r = 31$, $Qf = 16700 \text{ GHz}$, $\tau_f = -114 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$; $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 约在 620 °C 下烧结成瓷, 其 $\epsilon_r = 38$, $Qf = 12500 \text{ GHz}$, $\tau_f = 31 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ^[5-6]. 虽然 Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷均具有较低的烧结温度及较高的 ϵ_r 和 Qf 值, 但各自 τ_f 值偏离零值较远, 从而限制了二者的实际应用, 为此有研究者尝试用里氏法则对二者的 τ_f 进行调节. Zhou 等人^[7] 将 Bi_2MoO_6 和 TiO_2 (τ_f 为 $+450 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 按一定比例混合后在 850 °C 下烧结, 当 Bi_2MoO_6 的摩尔分数为 57% 时, 可获得 $\tau_f \approx 0$ 的材料; 也有学者用 Nb_2O_5 , Y_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 和 Nd_2O_3 等化合物对 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的微波介电性能进行

收稿日期:2018-01-19
作者简介:杨俊锋(1977-),男,湖北崇阳人,博士,工程师.

改善^[8-11], 获得了 $\tau_f \approx 0$ 的材料. 然而 TiO_2 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 和 Nd_2O_3 等的引入, 使材料的烧结温度大幅度提高, 如用 TiO_2 调节 Bi_2MoO_6 的 τ_f 值时, 烧结温度升高约 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ^[7].

本研究尝试利用 Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 τ_f 值符号相反、烧结温度相近特性, 将 Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 混合烧结成瓷, 用 Bi_2MoO_6 调整 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的微波介电性能, 以期在烧结温度不升高的前提下获得 τ_f 值接近于零的微波介质材料, 同时研究 Bi_2MoO_6 用量对 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷微观结构及微波介电性能的影响.

1 实验

1.1 样品制备

以高纯 Bi_2O_3 (纯度 $> 99.5\%$, Aladdin Industrial Corporation 生产) 和 MoO_3 (纯度 $> 99.5\%$, Aladdin Industrial Corporation 生产) 为原料, 采用氧化物固相反应法制备实验样品. 按 Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 化学式精确称量 Bi_2O_3 和 MoO_3 , 然后加入适量去离子水, 以直径 2 mm 的钇稳定 ZrO_2 为磨介, 湿法行星磨混料 2 h , 干燥后置于马弗炉中 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 预合成 Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末. 将合成好的 Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉体按 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40$, 其中 x 为摩尔含量) 进行称量, 再湿法行星球磨 2 h , 烘干后加入质量分数为 4.0% 的 PVA 粘合剂, 在 8 MPa 下压制成直径 $10\text{ mm} \times$

5 mm 的圆柱体, 并以 30 MPa 压力等静压 15 min . 随后, 样品在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下排胶 6 h , 然后以 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h .

1.2 样品表征

用 STA449C 型综合热分析仪 (Netzsch, Germany) 测试 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉体样品的 DSC 和 TG 曲线, 其中升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 大气气氛下. 样品的晶体结构通过 XRD 进行测试 (Philips X' Pert Pro, Cu 靶, $K\alpha_1$, $\lambda = 0.15406\text{ nm}$), 表面形貌通过扫描电镜观察 (Quanta 400F, FEI/Oxford). 使用 Agilent 5234A 型网络分析仪, 采用闭合腔法对样品的微波介电性能进行测试. 在 Delta 9039 型温度箱中分别测试样品在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 时的谐振频率, τ_f 值通过下式计算得到:

$$\tau_f = \frac{f_1 - f_2}{f_2 \times 60} \tag{1}$$

式(1)中 f_1 和 f_2 分别为 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的谐振频率.

2 结果与讨论

2.1 Bi_2MoO_6 对瓷体物相的影响

图 1 为 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 合成的 Bi_2MoO_6 及 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉体的 XRD 图谱. 从图 1 可以看出: Bi_2MoO_6 及 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 均为纯相, 在检测限度范围内未见任何杂相; Bi_2MoO_6 衍射峰的位置和强度与 PDF72-1524 卡片吻合 (图 1(a)), 为正交晶体结构,

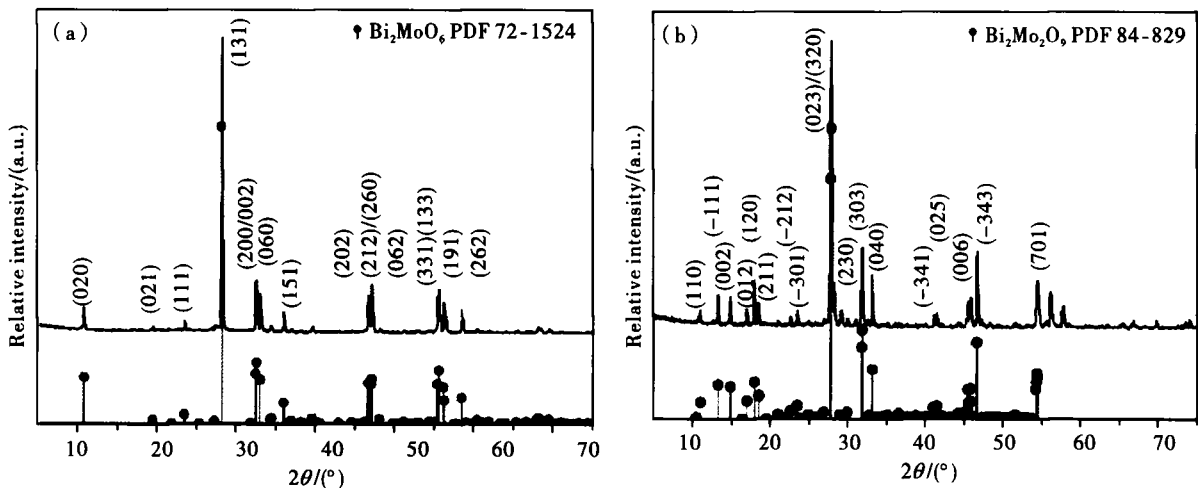


图 1 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的 Bi_2MoO_6 及 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉体的 XRD 图谱
(a) Bi_2MoO_6 ; (b) $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Fig. 1 XRD patterns of Bi_2MoO_6 and $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ powders synthesized at $620\text{ }^\circ\text{C}$

Pbca 空间点群,晶胞参数 $a=0.5506\text{ nm}$, $b=1.6226\text{ nm}$, $c=0.5487\text{ nm}$,与 Van Den Elzen 等人^[12]的实验结果相一致;Bi₂Mo₂O₉ 衍射峰位置、强度对应于 PDF84-829 卡片(图 1(b)),为单斜晶体结构,P21/n 空间点群,晶胞参数 $a=1.1972\text{ nm}$, $b=1.08136\text{ nm}$, $c=1.1899\text{ nm}$, $\beta=90.13^\circ$,与 Zhou 和 Chen^[6,13]等人的实验结果相一致。

将合成之后的 Bi₂MoO₆ 和 Bi₂Mo₂O₉ 粉体按 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 混合,球磨干燥之后,取 x 为 0.20 和 0.35 两种样品进行综合热分析,图 2 为 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 综合热分析曲线。从图 2 可以看出:温度在 100~800 °C 的范围内,样品质量几乎不随温度的变化而变化,这说明原材料几乎不挥发;两种样品均只在峰值温度 676 °C 附

近出现一个吸热峰,这对应于 Bi₂Mo₂O₉ 的熔点,与文献[6,13]报道的结果相一致,表明 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的熔融温度为 676 °C。陶瓷烧结时应避免熔融及变形过大,烧结温度一般比熔融温度低 20~30 °C,因此选取适宜的烧结温度为 650 °C。

另外,文献[6,13]指出 Bi₂Mo₂O₉ 在 650 °C 时发生相变,部分会分解成 Bi₂MoO₆ 和 Bi₂Mo₃O₁₂,从而在 650 °C 附近出现相变吸热峰。但是 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x=0.2, 0.35$) 混合粉体的 DSC 曲线上,仅出现对应于 Bi₂Mo₂O₉ 熔融的吸热峰,而无相变吸热峰。因此可推断出,混合粉体中的 Bi₂MoO₆ 抑制了 Bi₂Mo₂O₉ 的相转变,提高了 Bi₂Mo₂O₉ 的热稳定性。

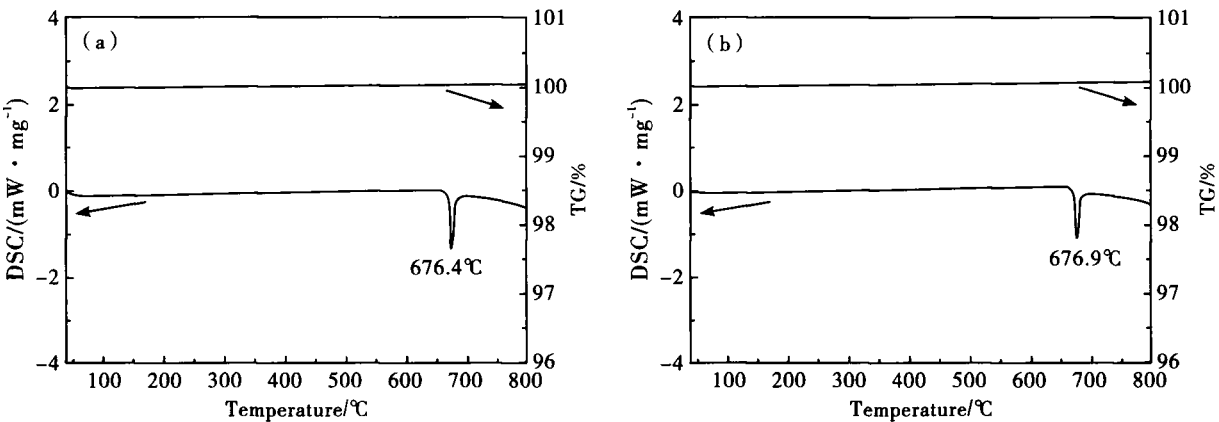


图 2 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 综合热分析曲线
(a) $x=0.20$; (b) $x=0.35$

Fig. 2 DSC and TG curves of $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

图 3 为 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 烧结瓷体的 XRD 图谱。从图 3 可以看出:烧结瓷体的主晶相及次晶相均为 Bi₂Mo₂O₉ 和 Bi₂MoO₆,除此之外再无其它晶相衍射峰存在;位于 27.94° 处的 (−221) 峰及 27.85° 处的 (023) 衍射峰分别为 Bi₂MoO₆ 和 Bi₂Mo₂O₉ 的最强衍射峰。

两相混合烧结是否发生化学反应,可通过体积变化衡量。使用 JADE 6.0 软件将这两个衍射峰分离,烧结瓷体中 Bi₂MoO₆ 相的体积含量 φ 可通过下式计算得出。

$$\varphi = \frac{I_{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}(-211)}}{I_{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}(-211)} + I_{\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9(023)}} \quad (2)$$

式(2)中 I 为衍射峰的强度。

烧结前 Bi₂MoO₆ 相的体积含量 φ' 可以通过下式得出。

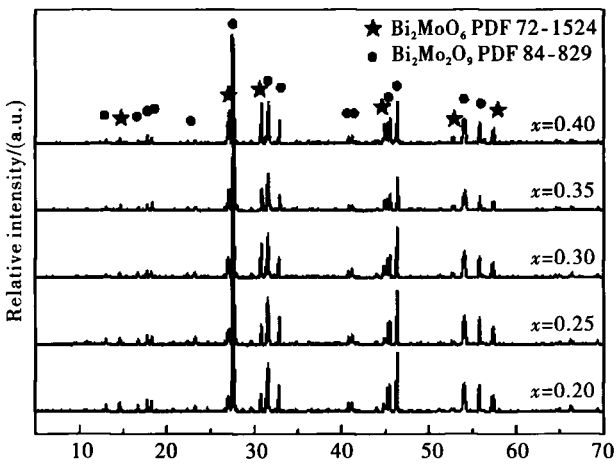


图 3 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 瓷体的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ceramics

$$\varphi = \frac{\frac{m_{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}}}{\rho_{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}}}}{\frac{m_{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}}}{\rho_{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}}} + \frac{m_{\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9}}{\rho_{\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9}}} \times 100\%.$$

(3)

式(3)中 m 及 ρ 分别为质量和体积密度.

图 4 为烧结前后 Bi_2MoO_6 相的体积分数. 从图 4 可以看出, 烧结前后的体积分数差异较小, 这种差异是由使用 XRD 数据计算体积分数引起的. Bi_2MoO_6 与 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 混合, 烧结前后体积含量几乎无变化, 据此推断出 Bi_2MoO_6 与 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 混合烧结时不发生化学反应, 因此介电性能的变化遵循里氏法则.

2.2 Bi_2MoO_6 对瓷体微观形貌的影响

图 5 为 650 °C 下烧结 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷的表面形貌. 从图 5 可见: $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 烧结瓷体由两种不同形貌的晶粒组成, 一种为粒状晶粒, 另一种为片状晶粒; 随着 x 增大, 片状晶的含量不断增大, 瓷体表面孔洞增多, 瓷体致密性下降, 当 $x=0.20$ 和 0.25 时瓷体比较致密; 粒状晶的晶粒尺寸随着 x 增大呈减小趋势, 当 $x=0.2$ 时粒状晶的晶粒最大约 $6\sim10\text{ }\mu\text{m}$, 当 $x=0.35$ 时晶粒为 $2\sim5\text{ }\mu\text{m}$. 这是由于 Bi_2MoO_6 的成瓷温度较高($750\text{ }^\circ\text{C}$), 而 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的成瓷温度低($620\text{ }^\circ\text{C}$), 当二者混合烧结时, Bi_2MoO_6 起烧结抑制剂的

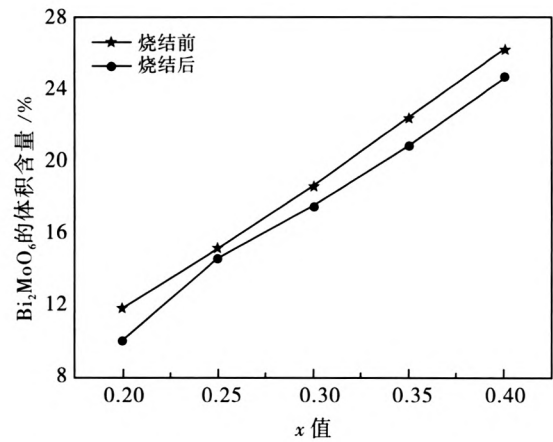


图 4 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 体系中 Bi_2MoO_6 的体积含量

Fig. 4 Volume fraction of Bi_2MoO_6 in $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

作用, 因此随着 Bi_2MoO_6 含量的增大, 即 x 值增大, 呈粒状晶的 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 含量不断减小, 瓷体的致密性不断下降.

对 $x=0.35$ 的烧结瓷体进行元素成分分析 (EDS, 图 6) 发现: 粒状晶粒 Bi 元素与 Mo 元素的原子百分比接近 1 : 1, 表明粒状晶的成分为 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; 片状晶粒 Bi 元素与 Mo 元素的原子百分比接近 2 : 1, 表明片状晶的成分为 Bi_2MoO_6 .

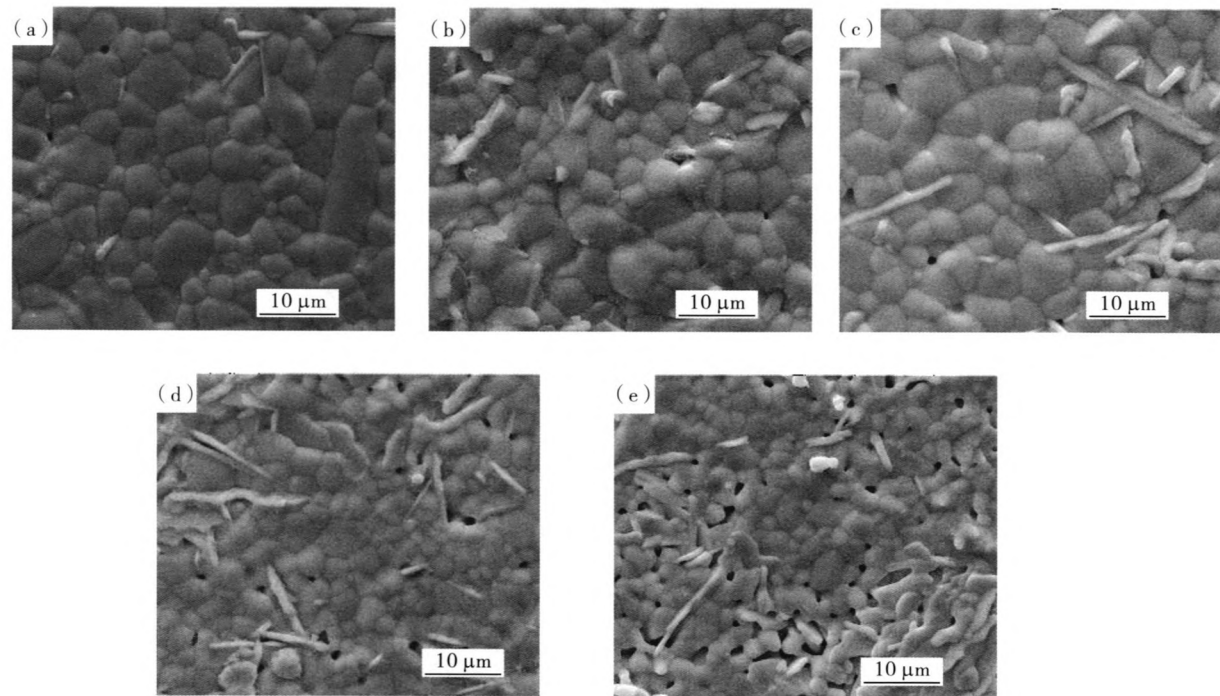


图 5 650 °C 烧结 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷的表面形貌

(a) $x=0.20$; (b) $x=0.25$; (c) $x=0.30$; (d) $x=0.35$; (e) $x=0.40$

Fig. 5 Surface morphologies of $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sintered at 650 °C

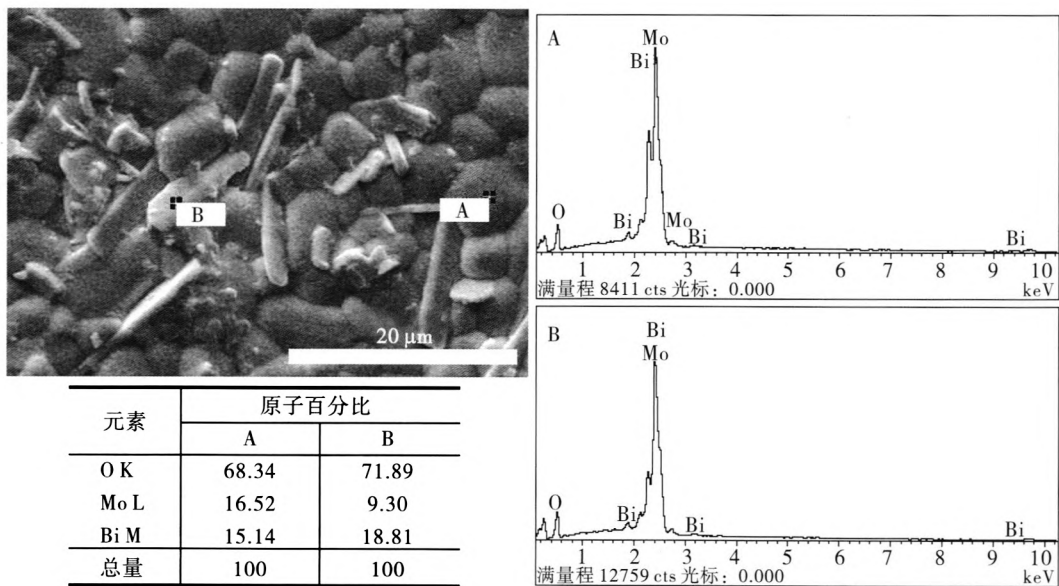


图 6 $x=0.35$ 时烧结瓷体的 EDS 分析

Fig. 6 EDS analysis of the $x=0.35$ ceramic sintered at 650 °C

2.3 Bi₂MoO₆对瓷体微波介电性能的影响

微波介电性能测试结果显示,所有样品的谐振频率均约 7.70 GHz. 图 7 为 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷的微波介电性能. 从图 7(a)可见:随着 Bi₂MoO₆ 含量增大, ϵ_r 及 Qf 值均缓慢下降;当 $x=0.2$ 时, $\epsilon_r=33.7$, $Qf=11200\text{ GHz}$;当 $x=0.4$ 时, $\epsilon_r=29.3$, $Qf=10200\text{ GHz}$. 这是由于 Bi₂MoO₆ 的 ϵ_r 值较 Bi₂Mo₂O₉ 的低,随着 Bi₂MoO₆ 含量增大, $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷的介电常数减

小,从而使瓷体的介电常数不断减小. Qf 随 x 增大而减小,这与 x 增大瓷体孔洞增多相关. 从图 7(b)可见: Bi₂MoO₆ 可显著调整瓷体的 τ_f 值,随着 Bi₂MoO₆ 含量增大,瓷体的 τ_f 迅速由正值向负值变化; τ_f 的测量值与理论计算值之间有一定的误差,但不同 x 值下 τ_f 测量值与计算值之间的误差比较恒定,这是由于测试仪器的系统误差所致;当 $x=0.35$ 时, τ_f 值接近于零为 $1.2\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,此时 ϵ_r 及 Qf 分别为 29.9 和 10450 GHz.

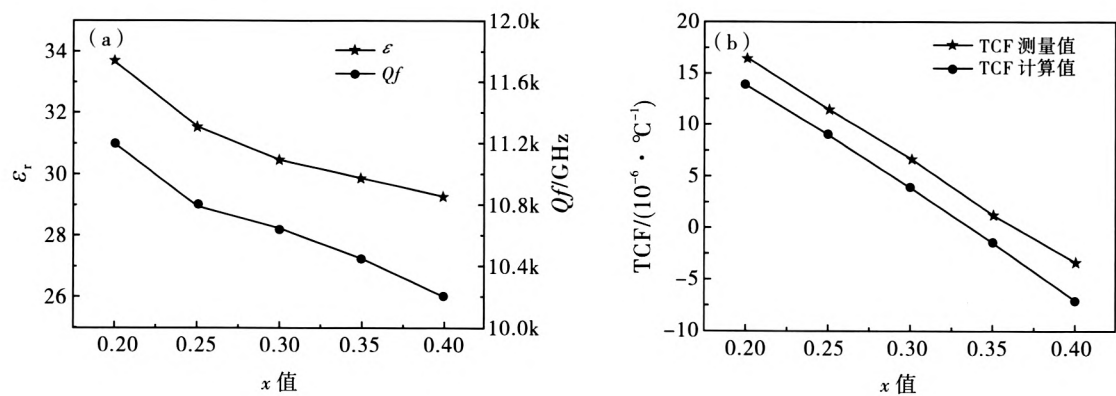


图 7 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷的微波介电性能

(a) ϵ_r 和 Qf ; (b) τ_f

Fig. 7 Microwave dielectric properties of $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ceramics

根据里氏法则,多相陶瓷材料的谐振频率温度系数取决于各相的谐振频率温度系数和体积浓度.

对于一个两相系统, τ_f 可表示为:

$$\tau_f = \varphi_1 \cdot \tau_{f1} + \varphi_2 \cdot \tau_{f1}.$$

(4)

式(4)中 φ_1, φ_2 及 τ_{f1}, τ_{f2} 分别为相应物相的体积含量及谐振频率温度系数, 其中 Bi_2MoO_6 的 $\tau_{f1} \approx -114 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 而 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 $\tau_{f2} \approx 31 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[5-6]. 由式(4)计算可知, 当 $\varphi_1 \approx 21.4\%$ 时, Bi_2MoO_6 和 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 两相混合系统的 $\tau_f \approx 0$. Bi_2MoO_6 及 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的理论体积密度分别为 8.262 g/cm^3 和 6.5 g/cm^3 , 将体积百分比 φ_1 换算成摩尔百分比为 33.7% , 实际结果 $x=0.35$ 时 τ_f 最接近于零, 与理论值吻合较好.

3 结 论

通过固相反应法制备了 $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 系列陶瓷. XRD 和 SEM 分析表明, 陶瓷均为两相系统, 主相为单斜晶体结构 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, 次相为正交晶体结构 Bi_2MoO_6 , Bi_2MoO_6 相为片状晶, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相为粒状晶. Bi_2MoO_6 抑制了 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在 650°C 下的相转变, 提高了 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相的热稳定性. 随着 x 增大, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相晶粒尺寸不断减小, ε_r , Qf 和 τ_f 也逐渐减小, 且对 τ_f 影响最显著. 在 $x=0.35$ 及 650°C 烧结温度下, $0.35\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + 0.65\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 陶瓷的 τ_f 值接近于零为 $1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 适用于低温制备微波电子元器件.

参考文献:

- [1] MC QUIDDY D N, WASSEL J W, LAGRANGE J B, et al. Monolithic microwave integrated-circuits and historical-perspective[J]. IEEE Trans Microw Theory Tech, 1984, 32(9): 997-1008.
- [2] ROBERT W, DAVID P M, JOHN M O, et al. Microwave acoustic materials, devices and applications[J]. IEEE Trans Microw Theory Tech, 2002, 50(3): 738-749.
- [3] JERRY FIEDZIUSZKO S, IAN C H, TATSUO I, et al. Dielectric materials, devices and circuits[J]. IEEE Trans Microw Theory Tech, 2002, 50(3): 706-720.
- [4] PETERSON K A, PATEL K D, HO C K, et al. Novel microsystem applications with new techniques in low-temperature co-fired ceramics[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2005, 2(5): 345-363.
- [5] ZHOU D, WANG H, PANG L X, et al. Bi_2O_3 - MoO_3 binary system: an alternative ultralow sintering temperature microwave dielectric[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(10): 2242-2246.
- [6] ZHOU D, WANG H, YAO X, et al. Microwave dielectric properties of low temperature firing $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ceramic[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(10): 3419-3422.
- [7] PANG L X, WANG H, ZHOU D, et al. A new temperature stable microwave dielectric with low-firing temperature in Bi_2MoO_6 - TiO_2 system[J]. J Alloys Compd, 2010, 493(1): 626-629.
- [8] LEE Y C, CHIU J D, YU H C. Effects of Nb_2O_5 doping on the microwave dielectric properties and microstructures of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(5): 1477-1482.
- [9] CHEN Huiru, LEE Yingchih, CHEN Guohao, et al. Microwave dielectric properties and microstructures of Y_2O_3 -Doped $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. Ferroelectrics, 2012, 434(1): 137-146.
- [10] CHEN J M, HONG T F, CHAI Y L, et al. The influence of ZrO_2 doping on the microwave dielectric properties and microstructures of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ceramics[J]. Ceram Int, 2015, 41: S576-S581.
- [11] ZHOU D, RANDALL C A, WANG H, et al. Microwave dielectric properties trends in a solid solution $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, 0 \leq x \leq 0.2$) system[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(12): 2931-2936.
- [12] ELZEN A F V D, RIECK G D. Redetermination of the structure of Bi_2MoO_6 , koechlinite[J]. Acta Cryst, 1973, 29(11): 2436-2438.
- [13] CHEN H Y, SLEIGHT A W. Crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: A selective oxidation catalyst[J]. J Solid State Chem, 1986, 63(1): 70-75.

Effect of Bi₂MoO₆ on microwave dielectric properties of Bi₂Mo₂O₉ ceramics with low sintering temperature

YANG Junfeng, DING Mingjian, FENG Yilong, ZHUANG Yan
Aurora Technologies Co., Ltd., Guangzhou 510288, China

Abstract: In the present study, the microwave dielectric properties and microstructures of the $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$ and 0.40 , x is molar fraction) ceramics have been investigated as a function of the amount of Bi₂MoO₆. The results show that the sintered bodies are a diphasic mixture of Bi₂MoO₆ orthorhombic structure and Bi₂Mo₂O₉ monoclinic structure. The relative dielectric constant (ϵ_r), quality factor (Qf) and temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) of $x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 + (1-x)\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ceramics decrease gradually with the increasing of x . The ceramic sample of $x = 0.35$ sintered at 650 °C for 2 h demonstrated the best microwave dielectric property with a relative dielectric constant of about 29.9, a high quality factor (Qf) of about 10450 GHz at 7.70 GHz and a near zero τ_f about $+1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Considering the low sintering temperature, $0.35\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 0.65\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ could be a candidate for microwave application and low temperature co-fired ceramics (LTCC) technology.

Key words: dielectric ceramics; bismuth molybdate; low-temperature sintering; microwave dielectric properties