第 49 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 3
2021 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200430

钴离子取代对 $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ 陶瓷微波介电性能的影响

刘　伟[1]，冷寒生[1]，李　波[1,2,3]

(1. 电子科技大学电子科学与工程学院，成都 610054；2. 电子薄膜与集成器件国家重点实验室，成都 610054；
3. 国家电磁辐射控制材料工程技术研究中心，成都 610054)

摘　要：采用固相反应法制备低温烧结 $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ 微波介质陶瓷，研究了 Co 掺杂取代 Mg 对微波介电性能的影响。结果表明：Co 取代后样品形成了固溶体，导致烧结温度降低。当相对密度较低时，致密度主导着 ε_r 的变化；当相对密度较高时，ε_r 主要受单位体积离子极化率的影响。此外，Co 取代使得晶粒尺寸减小，进而促进了 $Q\times f$ 值的提升。由于 τ_f 与键能有着密切的联系，而 V—O 键的键能最大，τ_f 随着 V—O 键键能的变化而改变。$Ca_5Mg_3Co(VO_4)_6$ 具有最佳的微波介电性能：ε_r=9.65，$Q\times f$=54 685 GHz，τ_f=–55.3×10^{-6} ℃$^{-1}$。

关键词：微波介质陶瓷；钒酸镁钙；离子取代；介电性能
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)03–0441–07
网络出版时间：2021–01–21



Effect of Co^{2+} Substitution on Microwave Dielectric Properties of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ Ceramics

LIU Wei[1], *LENG Hansheng*[1], *LI Bo*[1,2,3]

(1. School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, Chengdu 610054, China;
3. National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control Materials, Chengdu 610054, China)

Abstract: $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ microwave dielectric ceramic was prepared by a solid-phase reaction method. Mg element in $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ ceramic was substituted by Co element in order to improve the microwave dielectric properties. The phase composition and microscopic morphology of the ceramics were determined by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Also, the internal laws of the microwave dielectric properties were analyzed *via* theoretical calculations, such as bond energy. The formation of solid solution after Co substitutioncan decrease the sintering temperature. The density dominates the change of ε_r at a higher relative density. However, ε_r is mainly affected by the ion polarizability per unit volume at a lower relative density. The grain size reduction caused by the substitution is beneficial to the promotion of the $Q\times f$ value. τ_f is closely related to the bond energy and changes with the bond energy of the V—O, which is the maximum bond energy in ceramics. $Ca_5Mg_3Co(VO_4)_6$ ceramic has the optimum microwave dielectric properties (*i.e.*, ε_r=9.65, $Q\times f$=54 685 GHz, and τ_f= –55.3×10^{-6} ℃$^{-1}$).

Keywords: microwave dielectric ceramics; calcium magnesium vanadate; ions substitution; dielectic property

微波通信的飞速发展促使微波介质陶瓷成为国内外的研究热点，目前已被制成多种微波器件并应用于相关微波通信场景，如手机、雷达、卫星等[1]。近年来，人们对 5G 通信技术的热烈追捧，带动了对微波介质陶瓷的强劲需求。同时，微波通信技术的革新对微波介质陶瓷也提出了更高的性能要求。低介电常数(ε_r)、高品质因数($Q\times f$)、低谐振频率温度系数(τ_f)、低烧结温度是目前微波介质陶瓷所追求的主要方向[2]。

为降低微波介质陶的瓷烧结温度，研究人员开

收稿日期：2020–06–17。　修订日期：2020–07–30。
第一作者：刘　伟(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：李　波(1980—)，男，教授。

Received date: 2020–06–17.　**Revised date:** 2020–07–30.
First author: LIU Wei (1994–), male, Master candidate.
E-mail: gossiple@outlook.com
Correspondent author: LI Bo (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: boli@uestc.edu.cn

为降低微波介质陶的瓷烧结温度，研究人员开发出以下 2 种方法：添加烧结助剂和改善制备工艺。例如，Dou 等[3]通过添加 12% (质量分数)的 Bi_2O_3–Li_2CO_3–H_3BO_3，将 $MgWO_4$ 的烧结温度降至 950 ℃，同时生成了不明物相，且 $Q\times f$ 值降至 11 300 GHz；在 $CaWO_4$ 中加入适量的 $Na_2W_2O_7$ 也可起到降烧的作用，烧结温度最低可降至 850 ℃，但其 $Q\times f$ 值低于纯相[4]；Cheng 等通过高能球磨的方法降低原料粒径，在保持微波介电性能基本不变的同时，成功将 $CaWO_4$、$SrWO_4$、$BaWO_4$ 的烧结温度分别降至 900、950、1 000 ℃[5]，研究表明：烧结助剂的加入可能会引起微波介电性能的恶化，而制备工艺的优化使得制备流程变得复杂。因此，研究者们将目光聚集到一些固有烧结温度低的材料上。

石榴石型钒酸盐陶瓷因为烧结温度低和微波介电性能优良获得了越来越多的关注，其结构通式有以下 2 种[6]：$A_3B_2V_3O_{12}$ 和 $A_5B_4V_6O_{24}$。A 位离子占据 24*c* 位置形成十二面体结构，而 B 位离子占据 16*a* 位置形成八面体结构，V^{5+}则占据 24*d* 位置形成四面体结构。以上 3 种多面体在空间两两相连形成 I*a*–3*d* 空间群，且任意 2 种多面体之间有且只有 1 种连接方式。以上空间排布使得石榴石型钒酸盐具有立方对称性，这种高度对称有益于降低介电损耗[7]；同时，Langley 等研究显示，占据石榴石结构中 A 位和 B 位的潜在元素有多种[8]，故石榴石型钒酸盐具有很大的离子取代研究潜力。而离子取代不仅可以丰富材料的种类，也有利于对微波介电性能进行调节。如 Luo 等[9]将 $KCa_2Mg_2V_3O_{12}$ 陶瓷于 900 ℃烧结，获得了如下微波介电性能：ε_r=10.0、$Q\times f$=30 330 GHz、τ_f= +191×10^{-6} $℃^{-1}$；$LiCa_2Mg_2V_3O_{12}$ 陶瓷[9]在 940 ℃的微波介电性能为：ε_r=9.8、$Q\times f$=24 900 GHz、τ_f = +259×10^{-6} $℃^{-1}$；而依据 Yao 等[10]的报道，$Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ 陶瓷在 900 ℃有着较为优异的微波介电性能：ε_r=9.2、$Q\times f$=53 300 GHz、τ_f=–50×10^{-6} $℃^{-1}$。

目前对于 $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ 陶瓷微波介电性能的研究仅限于 Yao 等报道的烧结温度对微波介电性能的影响[10]，严重缺乏其他方面的研究。因此，选用与 Mg^{2+}半径相近的 Co^{2+}取代 Mg^{2+}，对 $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ 微波介质陶瓷进行改性研究，以期提升其微波介电性能，同时将研究晶体结构和微观形貌对微波介电性能的影响，并辅以相关理论探讨分析了离子极化率、晶粒尺寸以及键能与微波介电性能的内在关系。

1 实验

1.1 样品制备

$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0)陶瓷样品的制备方法为固相反应法，所用原料为分析纯(≥99.0%) $CaCO_3$、$Mg(OH)_2$、CoO 和 V_2O_5。实验首先将上述原料与去离子水和 ZrO_2 球混合球磨 7 h，后将球磨料在 700 ℃预烧 3 h。预烧完成后再次球磨 7 h，之后使用 10%的聚乙烯醇(PVA)溶液作为黏接剂对粉料进行造粒。随后将粉料压制成直径约为 15 mm、厚度约为 7 mm 的圆柱形生坯，所用压力为 20 MPa。在最后的烧结过程中，生坯先于 500 ℃排胶 2 h，后于 775~800 ℃烧结 7 h。

1.2 样品表征

用 PANalytical B.V. PW3040/60 型 X 射线衍射仪分析陶瓷样品的物相组成，测试射线 Cu-K_α，工作电压 15 kV，工作电流 40 mA，扫描角度 10°~100°，步长 0.0167°。用 GSAS-EXPGUI 软件对 XRD 测试结果进行 Rietveld 精修以获得晶体结构参数。通过 Phenom Pro X 型扫描电子显微镜观察陶瓷表面的微观形貌，同时运用配备的 X 射线能谱分析仪测定样品中的元素种类和含量，由 Nano Measurer 软件计算晶粒尺寸。基于 Archimedes 排水法使用 AND GF300D 型密度仪测试体积密度(ρ)。采用 Agilent E5071C 型网络分析仪通过谐振腔法测得介电常数与 $Q\times f$ 值，谐振模式 TE_{011}。谐振频率温度系数 τ_f 的计算公式如下：

$$\tau_f=\frac{f_1-f_0}{(85-25)f_0} \tag{1}$$

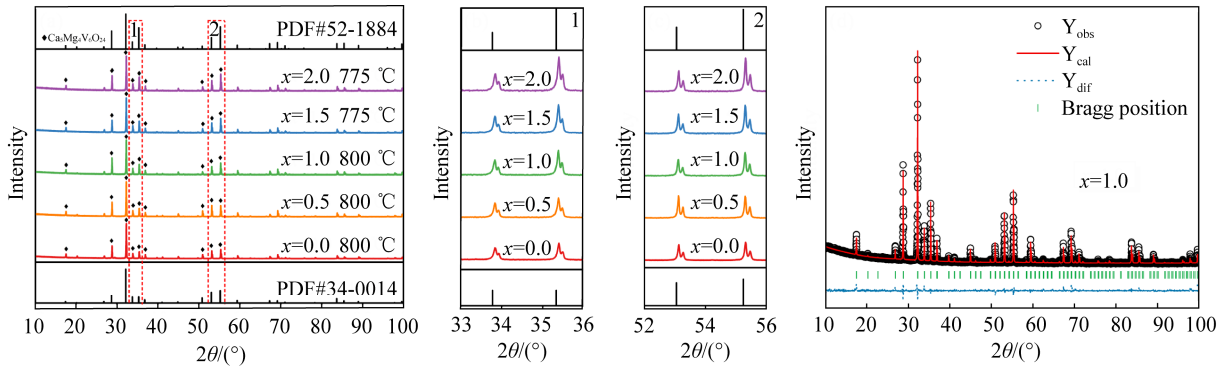
式中：f_0 为 25 ℃时的谐振频率；f_1 为 85 ℃时的谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0)陶瓷的 XRD 谱如图 1a 所示。由图 1a 可以看出，所有陶瓷样品的衍射峰均与 $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ (PDF#34-0014)标准卡片匹配，但由于 $Ca_5Co_4(VO_4)_6$ (PDF#52-1884)与 $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ 衍射峰峰位极为相近，因而不能通过峰位的比较确定晶相组成。据文献[4]报道，$Ca_5Co_4(VO_4)_6$ 陶瓷的烧结温度为 875 ℃，高于 $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ 陶瓷的烧结温度 800 ℃[3]，而随着 Co^{2+}含量上升，$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ 陶瓷的烧结温度降至 775 ℃。由此可见，Mg^{2+}被 Co^{2+}取代后，

$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ 陶瓷形成了固溶体。随着 Co^{2+} 含量的增多，在图 1b 和图 1c 虚线区域中，相邻衍射峰的相对峰强逐渐由 $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ 转向 $Ca_5Co_4(VO_4)_6$。由于 $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ 与 $Ca_5Co_4(VO_4)_6$ 具有相近的晶体结构，Co^{2+}对 Mg^{2+}的取代使陶瓷样品形成了固溶体，衍射峰会随着 Co^{2+}含量的增多而更趋近于 $Ca_5Co_4(VO_4)_6$。XRD 精修的衍射谱样图如 1d 所示，精修数据如表 1 所示。由于 Co^{2+}的离子半径大于 Mg^{2+}，x≥0.5 的陶瓷样品的晶胞体积均大于 x=0.0 的陶瓷样品。



(a) XRD patterns　(b) Intensity changes　(c) Intensity changes　(d) Refinement result

图 1　$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0)陶瓷样品的 XRD 谱、部分峰强变化和 Retvield 精修结果

Fig. 1　XRD patterns of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0) ceramics, some of changes in intensity and the Retvield refinement result

表 1　$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0)陶瓷的晶格常数、晶胞体积、拟合优度和键长

Table 1　Lattice parameters, unit cell volume, goodness of fit and bond length of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0) ceramics

Co_x	Lattice parameters a=b=c/nm	Unit cell volume/nm^3	χ^2	Bond length/nm			
				$4\times d_{Ca1—O}$	$4\times d_{Ca2—O}$	$6\times d_{B—O}$	$4\times d_{V—O}$
0.0	1.243 13	1.921 112	3.287	0.253 57	0.243 26	0.214 30	0.168 09
0.5	1.243 73	1.923 886	2.256	0.246 58	0.241 02	0.209 71	0.178 31
1.0	1.243 20	1.921 442	2.053	0.246 47	0.240 92	0.209 62	0.178 24
1.5	1.243 37	1.922 189	1.470	0.246 50	0.240 95	0.209 65	0.178 26
2.0	1.243 50	1.922 828	1.368	0.246 53	0.240 98	0.209 67	0.178 28

2.2　微观形貌分析

图 2a~图 2e 为 $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0)陶瓷表面的 SEM 照片。所有样品的晶粒排列紧密，晶界清晰可见，表现出致密的微观结构。依据 Yao 等报道，$Ca_5Co_4(VO_4)_6$ 陶瓷的平均晶粒尺寸约为 0.2 mm[11]。从图 2f~图 2j 中晶粒尺寸分布及平均晶粒尺寸(AG)的变化可以看出，Mg^{2+}被 Co^{2+}取代后陶瓷样品中未出现 $Ca_5Co_4(VO_4)_6$ 纯相的大晶粒，相反地，晶粒平均尺寸出现了减小的趋势，该结果说明 Co^{2+}的加入未使样品生成 $Ca_5Co_4(VO_4)_6$ 新相。为进一步验证上述分析，对 x=1.0 陶瓷样品中大晶粒和小晶粒进行了 EDS 分析，测试结果如图 2k~图 2l 所示。大晶粒与小晶粒均含有 Mg 元素和 Co 元素，且各元素含量占比相近，这说明大晶粒与小晶粒为同一晶相，证实了 Co^{2+}取代 Mg^{2+}样品形成固溶体的结论。

2.3　微波介电性能分析

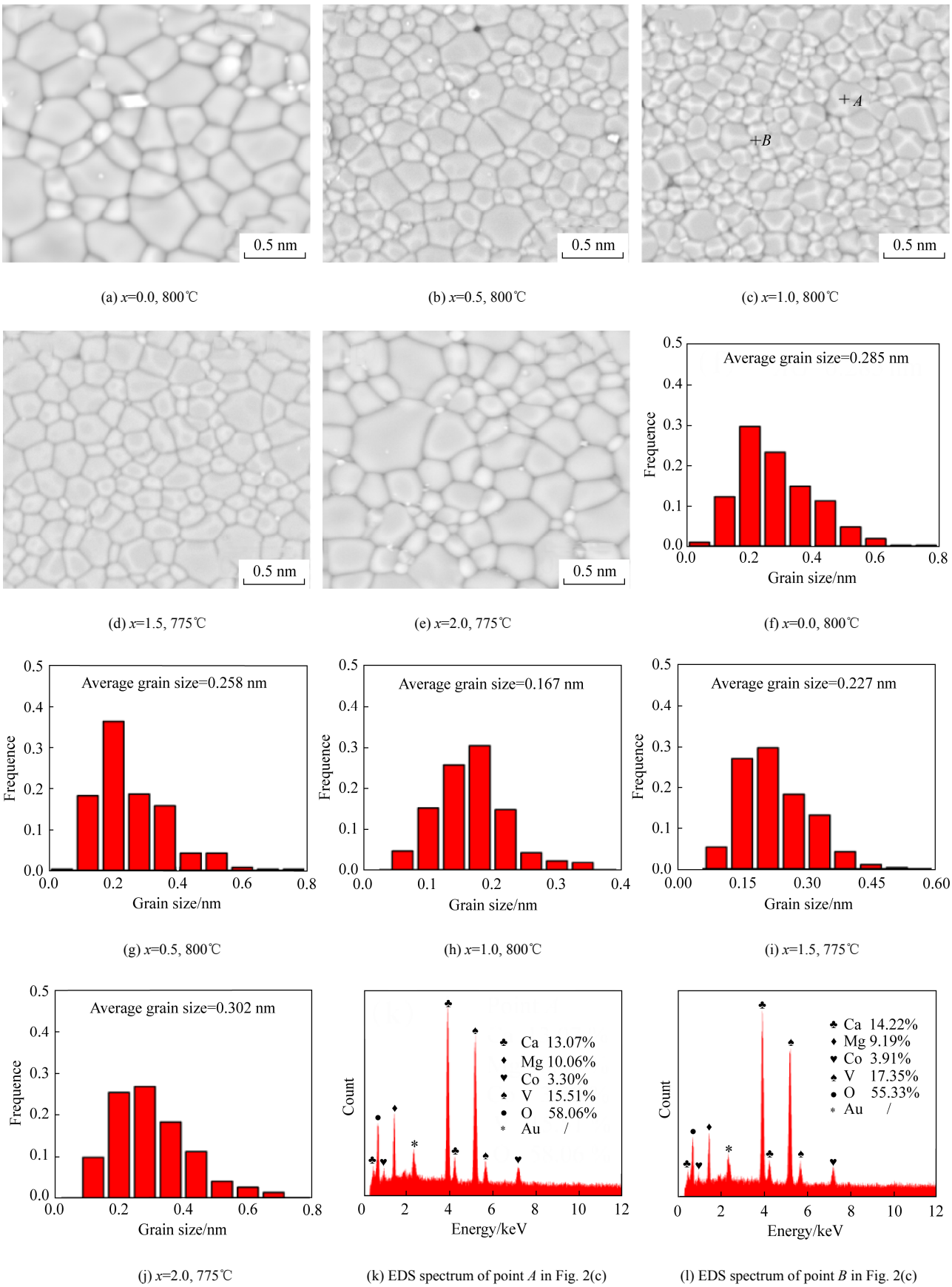
$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0)陶瓷的理论介电常数 $\varepsilon_{theoretical}$ 计算公式如下：

$$\varepsilon_{theoretical}=\frac{1+2b\alpha_{theoretical}/V_m}{1-b\alpha_{theoretical}/V_m} \tag{2}$$

式中：b 为常数 4π/3；V_m 为摩尔体积；$\alpha_{theoretical}$ 为理论离子极化率。其计算公式为：

$$\begin{aligned}\alpha_{theoretical}=&5\alpha(Ca^{2+})+(4-x)\alpha(Mg^{2+})\\&+x\alpha(Co^{2+})+6\alpha(V^{5+})+24\alpha(O^{2-})\end{aligned} \tag{3}$$

式(3)中离子极化率的取值如下：$\alpha(Ca^{2+})=3.17\times10^{-3}$ nm^3，$\alpha(Mg^{2+})=1.33\times10^{-3}$ nm^3，$\alpha(Co^{2+})=1.66\times10^{-3}$ nm^3，$\alpha(V^{5+})=2.92\times10^{-3}$ nm^3，$\alpha(O^{2+})=2.00\times10^{-3}$ nm^3。如图 3 所示，由于 $\alpha(Co^{2+})>\alpha(Mg^{2+})$，$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ 陶瓷的离子极化率会随着 Co^{2+}含量的增加而增大，因而 $\varepsilon_{theoretical}$ 也逐渐增大。除 x=1.0 时 ε_r 因相对密度下降而减小外，ε_r 会随着理论值的增加而变大。以上结果说明，对于 $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0)陶瓷，相对密度对 ε_r 是首要影响因素：当相对密度大于约 94%时，即相对密度较高时，其对 ε_r 的影响减弱，这时主要受单位体积离子极化率的影响；而



(a) x=0.0, 800℃ (b) x=0.5, 800℃ (c) x=1.0, 800℃

(d) x=1.5, 775℃ (e) x=2.0, 775℃ (f) x=0.0, 800℃

(g) x=0.5, 800℃ (h) x=1.0, 800℃ (i) x=1.5, 775℃

(j) x=2.0, 775℃ (k) EDS spectrum of point *A* in Fig. 2(c) (l) EDS spectrum of point *B* in Fig. 2(c)

图 2 $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ 陶瓷的 SEM 照片、陶瓷样品的晶粒尺寸分布及平均晶粒尺寸和陶瓷样品的 EDS 点扫结果

Fig. 2 SEM photograph, grain size distribution, average grain size and EDS spectrum of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ ceramics

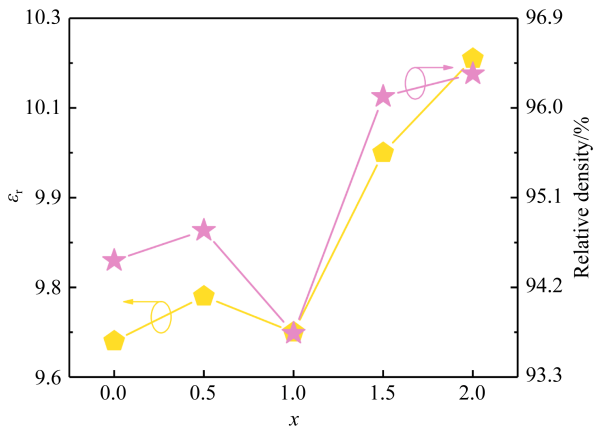


图 3　$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ 陶瓷的介电常数和理论介电常数与 Co 含量关系曲线

Fig. 3　Relationship between dielectric constant, relative density and Co content of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ ceramics

当相对密度小于约 94%时，即相对密度较低时，相对密度是 ε_r 的主要影响因素。

通常晶粒尺寸越小，晶界面积则越大，这会带来更多的介电损耗。然而部分研究报道了与以上相反的结果：在 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 陶瓷的研究中，Ichinose 等发现，烧结时间越长，晶粒尺寸越大，$Q\times f$ 值越低[12]；在 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 陶瓷的离子取代研究中，Kim 等发现，$Q\times f$ 值会随着晶粒尺寸下降而逐渐增大[13]。结果表明，晶粒尺寸是微波介质陶瓷 $Q\times f$ 值的固有影响因素，但晶粒尺寸与 $Q\times f$ 值的关系因材料而异。

图 4 为 $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ $(0.0\leqslant x\leqslant 2.0)$陶瓷样品 $Q\times f$ 值与晶粒尺寸的关系。由图 4 可以看出，$Q\times f$ 值与平均晶粒尺寸呈负相关，说明对于

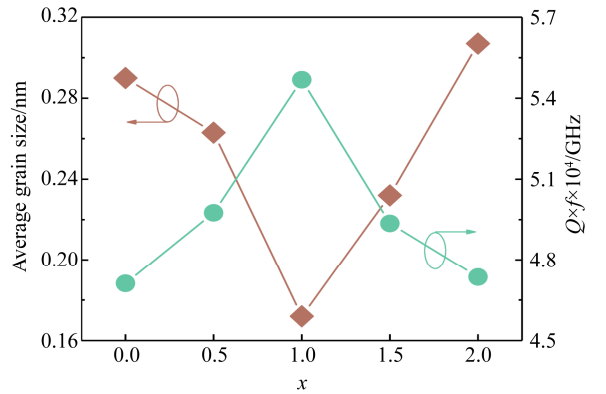


图 4　$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ $(0.0\leqslant x\leqslant 2.0)$陶瓷的 $Q\times f$ 值、平均晶粒尺寸与 Co 含量关系曲线

Fig. 4　The relationship between $Q\times f$ value, average grain size and Co content of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ $(0.0\leqslant x\leqslant 2.0)$ ceramics

$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ 微波介质陶瓷，晶粒尺寸越小越有利于 $Q\times f$ 值的提高，因而 $Q\times f$ 值在 x=1.0 时最大。

对于二元晶体 A_mB_n，其化学键 μ 的键能 E^{μ} 由非极性共价键键能 E_c^{μ} 以及离子键键能 E_i^{μ} 两部分构成[14–15]。E_c^{μ} 和 E_i^{μ} 的计算公式分别如下所示：

$$E_c^{\mu}=\frac{(r_{cA}+r_{cA})}{d^{\mu}}\sqrt{E_{A-A}E_{B-B}} \tag{4}$$

$$E_i^{\mu}=\frac{33\,200}{d^{\mu}} \tag{5}$$

其中：r_{cA} 和 r_{cB}、E_{A-A} 和 E_{B-B} 别为对应元素的共价半径、同核键能；d^{μ} 为该键键长。E^{μ} 则通过 E_c^{μ} 和 E_i^{μ} 的加权求和得到：

$$E^{\mu}=t_cE_c^{\mu}+t_iE_i^{\mu} \tag{6}$$

式(5)中的 t_i 和 t_c 分别为离子系数和共价系数，两者的计算公式如下：

$$t_c+t_i=1 \tag{7}$$

$$t_i=\left|\frac{(S_A-S_B)}{2\Delta S_B}\right| \tag{8}$$

其中：S_A 和 S_B 分别为对应元素的电负性；ΔS_B 为元素 B 完全失去 1 个电子后电负性的变化。计算所涉参数查阅自 Sanderson、Luo、Cordero 等的报道[16–18]，具体参数取值如表 2 所示。$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ $(0.0\leqslant x\leqslant 2.0)$陶瓷的键能计算结果如表 3 所示，表 3 中平均键长见表 1。

表 2　$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ $(0.0\leqslant x\leqslant 2.0)$陶瓷键能计算参数取值

Table 2　Parameter values in bond energy calculation of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ $(0.0\leqslant x\leqslant 2.0)$ ceramics

y element	S_y	ΔS_y	r_{cy}/nm	E_{y-y}/(kJ·mol^{-1})
Ca	0.946		0.176	16.52
Mg	1.318		0.141	11.30
Co	1.960		0.126	127.00
V	2.510		0.153	269.30
O	3.654	3.001	0.066	497.38

从表 3 可以看出，Co^{2+}的掺入提升了 B 位键能，而 V—O 键键能明显大于其他化学键，τ_f 与 V—O 键键能的关系如图 5 所示。

对于以上结果有以下分析。依据 τ_f 的定义可得到如下推导：

$$\tau_f=\frac{1}{f_0}\frac{\mathrm{d}f_0}{\mathrm{d}T}=-\frac{1}{D}\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}T}-\frac{1}{2\varepsilon_r}\frac{\mathrm{d}\varepsilon_r}{\mathrm{d}T}=-\alpha_l-\frac{1}{2}\tau_\varepsilon \tag{9}$$

式中：α_l 和 τ_f 分别为线热膨胀系数和介电常数温度系数。对于微波介质陶瓷，其线热膨胀系数通常为正值，故介电常数温度系数对谐振频率温度系数起

表 3 $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0)陶瓷键能计算结果

Table 3 Results of bond energy calculation of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0) ceramics

Co_x	Bond type	$d_{Average}$/Å	E_c/(kJ·mol^{-1})	E_i/(kJ·mol^{-1})	E/(kJ·mol^{-1})
0.0	Ca—O	2.484 2	88.37	559.95	301.14
0.0	Mg—O	2.143 0	72.42	648.63	296.68
0.0	V—O	1.680 9	476.83	826.95	543.56
0.5	Ca—O	2.438 0	88.96	563.73	303.17
0.5	Mg—O	2.097 1	74.00	662.83	303.18
0.5	Co—O	2.097 1	230.11	662.83	352.24
0.5	V—O	1.783 1	449.49	779.53	512.40
1.0	Ca—O	2.437 0	89.00	563.97	303.30
1.0	Mg—O	2.096 2	74.03	663.12	303.31
1.0	Co—O	2.096 2	230.20	663.12	352.39
1.0	V—O	1.782 4	449.68	779.87	512.61
1.5	Ca—O	2.437 3	88.99	563.98	303.26
1.5	Mg—O	2.096 5	74.02	663.03	303.27
1.5	Co—O	2.096 5	230.18	663.03	352.34
1.5	V—O	1.782 6	449.62	779.68	512.55
2.0	Ca—O	2.437 6	88.98	563.83	303.23
2.0	Mg—O	2.096 7	74.01	662.96	303.23
2.0	Co—O	2.096 7	230.15	662.96	352.31
2.0	V—O	1.782 8	449.57	779.68	512.49

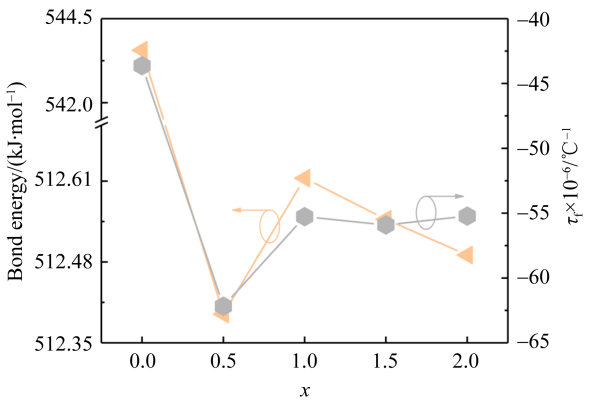


图 5 $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0)陶瓷的 τ_f、V—O 键键能与 Co 含量关系曲线

Fig. 5 Relationship between τ_f value, V—O bond energy and Co content of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ (0.0≤x≤2.0) ceramics

着决定性的作用。而由式(2)可知，在不同温度下，介电常数的变化主要受单位体积离子极化率(α/V_m)影响，而离子极化率主要由核外电子结构以及离子半径决定。由上可以判断，谐振频率温度系数的大小与核外电子结构和离子半径息息相关；而核外电子结构决定了化学键的性质，离子半径与化学键的键能呈负相关，两者均影响着化学键键能。由上述分析可知，τ_f 与键能有着密切的联系。除此之外，从定义角度也可证明以上结论：τ_f 与晶体结构的稳定性有直接的关联，其绝对值|τ_f|越小说明结构稳定性越好；而键能的大小同样与系统的稳定性有关，且键能越大系统越稳定。从表 3 可以看出，V—O 键键能明显大于其他化学键，V—O 键键能对微波介电性能的影响也应最大，且该值越大意味着系统越稳定，τ_f 也就越小，故 τ_f 与 V—O 键能有着图 5 所示的相同增减变化。

3 结论

1) 由于离子半径相近的 Co^{2+}取代 Mg^{2+}，$Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ 陶瓷形成固溶体。

2) 当相对密度较低时，致密度下降导致 ε_r 减小；当相对密度较高时，单位体积离子极化率决定 ε_r 的变化。

3) Co^{2+}掺杂能明显提升 $Q\times f$ 值，这与平均晶粒尺寸相关，且晶粒尺寸越小 $Q\times f$ 值越高。；

4) Co^{2+}取代 Mg^{2+}能提高 B 位的键能，由于 V—O 键为键能最大的化学键，因而 τ_f 会随其同增减。

5) $Ca_5Mg_3Co(VO_4)_6$)陶瓷的微波介电性能最佳：ε_r=9.65、$Q\times f$=54 685 GHz、τ_f= –55.3×10^{-6}/℃。

参考文献:

[1] FANG L, GUO H H, FANG W S, et al. $BaTa_2V_2O_{11}$: A novel low fired microwave dielectric ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(13): 3765–3770.

[2] XIAO M, ZHANG P, LOU J, et al. Combined synthesis methods for producing $LaNbO_4$ ceramics and investigation of microwave dielectric properties based on complex chemical bond theory[J]. J Alloy Compd, 2020, 812: 152–154.

[3] DOU G, ZHOU D, GUO M, et al. Low-temperature sintered Mg_2SiO_4–$CaTiO_3$ ceramics with near-zero temperature coefficient of resonant frequency[J]. J Mater Sci-Mater El, 2013, 24(5): 1431–1438.

[4] WANG L, BIAN J J. Effect of $Na_2W_2O_7$ addition on low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $CaWO_4$[J]. Mater Lett, 2011, 65(4): 726–728.

[5] CHENG L, LIU P, QU S, et al. Microwave dielectric properties of AWO_4 (A = Ca, Ba, Sr) ceramics synthesized *via* high energy ball milling method[J]. J Alloy Compd, 2013, 581:553–557.

[6] 李纯纯, 尹长志, 肖洪祥, 等. $A_3B_2C_3O_{12}$ 型石榴石结构微波介质陶瓷的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(10): 1–6.
LI C C, YIN C Z, XIAO H X, et al. Electr Comp Mater (in Chinese), 2019, 38(10): 1–6.

[7] OHSATO H, TSUNOOKA T. SUGIYAMA, et al. Forsterite ceramics for millimeterwave dielectrics[J]. J Electroceram, 2006, 17(2/4): 445–450.

[8] LANGLEY R H, STURGEON G D. Lattice parameters and ionic radii of the oxide and fluoride garnets[J]. J Solid State Chem, 1979, 30(1): 79–82.

[9] LUO H, FANG W, FANG L, et al. Microwave dielectric properties of novel glass-free low temperature firing $ACa_2Mg_2V_3O_{12}$ (A = Li, K) ceramics[J]. Ceram Int, 2016, 42(8): 10506–10510.

[10] YAO G, LIU P, ZHANG H. Novel series of low-firing microwave dielectric ceramics: $Ca_5A_4(VO_4)_6$ (A^{2+} = Mg, Zn)[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(6): 1691–1693.
[11] YAO G, LIU P, ZHAO X, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $Ca_5Co_4(VO_4)_6$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(12): 2983–2987.
[12] ICHINOSE N, SHIMADA T. Effect of grain size and secondary phase on microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ and $Ba([Mg,Zn]_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ systems[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(10/11): 1755–1759.
[13] KIM E S, YOON K H. Effect of nickel on microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$[J]. J Mater Sci, 1994, 29(3): 830–834.
[14] SANDERSON R T. Electronegativity and bond energy[J]. J Am Chem Soc, 1983, 105(8): 2259–2261.
[15] SANDERSON R T. Multiple and single bond energies in inorganic molecules[J]. J Inorg Nucl Chem, 1968, 30(2): 375–393.
[16] LUO Y. Comprehensive handbook of chemical bond energies[J]. Boca Raton: CRC Press, 2007: 1–1655.
[17] CORDERO B, GÓMEZ V, PLATERO-PRATS A E, et al. Covalent radii revisited[J]. Dalton T, 2008, 21: 2832–2838.
[18] SANDERSON R T. Principles of electronegativity Part I. General nature[J]. J Chem Educ, 1988, 65(2): 112.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



李波，电子科技大学电子科技与工程学院，教授，博士生导师。哈佛大学访问学者，中国电子学会高级会员。主要研究方向为微波陶瓷、微晶玻璃、纳米材料。先后主持国防基础科研重点项目、国防科工局重大项目、装发部预研项目，参与装发部应用开发、装发部重点基金和国家自然科学基金等多个应用基础研究项目。在国内外学术刊物上发表研究论文 70 余篇，申请国家发明专利 20 多项。



刘伟，电子科技大学材料科学与工程硕士研究生，研究方向为低温烧结微波介质陶瓷，研究内容包括微波介质陶瓷的材料设计、制备工艺以及掺杂改性，主要从微波介质陶瓷的微观结构变化入手，同时辅以化学键理论等微观机理，分析陶瓷微观结构的变化对微波介电性能的影响。