第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200818

Zn^{2+}掺杂 $SrAl_2Si_2O_8$ 陶瓷的结构及微波介电性能

朱 惠，丁士华，张 云，宋天秀，李 超

(西华大学材料科学与工程学院，成都 610039)

摘 要：采用传统固相反应法制备$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$($x$=0, 0.005, 0.010, 0.030, 0.060)微波介电陶瓷，探讨不同 Zn^{2+}取代量对 $SrAl_2Si_2O_8$(SAS)陶瓷晶体结构和微波介电性能的影响。将第一性原理引入到锶长石系微波介电陶瓷分析方法中，以确定取代元素(Zn^{2+})可能占据的位置(Sr^{2+}, Al^{3+})。结果表明：Zn^{2+}取代可促进 SAS 品质因数的提高($Q\times f$: 37 502~48 252 GHz)，同时也改善了 SAS 陶瓷样品的密度和谐振频率温度系数(τ_f)。当 x=0.010、烧结温度为 1 500 ℃时，$(Sr_{0.99}Zn_{0.01})Al_2Si_2O_8$ 陶瓷获得最佳的介电性能：ε_r=7.0，$Q\times f$=48 252 GHz，τ_f=–36.35×10^{-6}/℃。

关键词：低介电常数；锶长石；微波介电性能；晶体结构
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1928–07
网络出版时间：2021–07–23

Structure and Microwave Dielectric Properties of Zn^{2+} Doped $SrAl_2Si_2O_8$ Ceramic

ZHU Hui, *DING Shihua*, *ZHANG Yun*, *SONG Tianxiu*, *LI Chao*
(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ (x=0, 0.005, 0.010, 0.030, 0.060) microwave dielectric ceramic was prepared by a solid-phase sintering method. The effect of Zn^{2+} doping content on the crystal structure and microwave dielectric properties of $SrAl_2Si_2O_8$ (SAS) ceramic was investigated. The site (Sr^{2+} or Al^{3+}) was determined by the first-principle calculation to confirm the site occupied by Zn^{2+}. The result shows that Zn^{2+} substitution can increase SAS $Q\times f$ value (from 37 502 GHz to the maximum value of 48 252 GHz), and improve the density and τ_f value. The $(Sr_{0.99}Zn_{0.01})Al_2Si_2O_8$ ceramic sintered at 1 500 ℃ for 5 h has excellent microwave dielectric properties(*i.e.*, ε_r=7.0, $Q\times f$=48 252 GHz, τ_f= –36.35×10^{-6}/℃).

Keywords: low dielectric constant; strontium feldspar; microwave dielectric properties; crystal structure

随着微波通信技术向毫米波段发展，新型毫米波器件在卫星通信、军用雷达等领域获得广泛应用。在极高频的毫米波段下，具有较低的介电常数(ε_r＜10)、极低的损耗($\tan\delta$＜10^{-4})和谐振频率温度系数(τ_f≈0)近零的微波介质材料，可降低器件信号的传输时间、降低能耗和增强频率的选择性、保证器件在不同温度中频率的稳定性[1]。因此，低介低损耗微波介质陶瓷的开发成为目前研究的热点。

锶长石($SrAl_2Si_2O_8$, SAS)是一种介电常数小(ε_r≈7)、品质因数较低($Q\times f$≈15 000 GHz)、谐振频率温度系数为负(τ_f = –30.32×10^{-6}/℃)的微波介质陶瓷[2]。主要晶型有 3 种形式：六方相、单斜相和正交相。六方相为高温亚稳相，具有高热膨胀系数(～8×10^{-6}/℃)，在 578 ℃[3]下与正交相发生可逆相变，这一过程会伴随约为 3%的体积膨胀，可能造成基体开裂。而单斜锶长石相抗氧化能力强，熔点

收稿日期：2020–10–30。　修订日期：2021–01–04。
基金项目：国家自然科学基金(51902268)；四川省科技厅重点研发项目(2021YFG0235)；教育部春晖计划项目(Z2011077)；四川省特种材料及制备技术重点实验室开放课题资助项目(szjj2017–059)。
第一作者：朱 惠(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：丁士华(1963—)，男，教授。

Received date: 2020–10–30.　**Revised date:** 2021–01–04.
First author: ZHU Hui (1994–), female, Master candidate.
E-mail: 837275842@qq.com
Correspondent author: DING Shihua (1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: dshihua@263.net

高(～1 650 ℃)和热膨胀系数低(～2.5×10^{-6}/℃)，在低于 1 500 ℃时能够稳定存在，不发生相转变[4]。因此，在制备 SAS 的过程中，希望获得以单斜相为主晶相的 SAS 微波介电陶瓷。

与锶长石同为低介电常数的微波介质材料还有钡长石。虽然单斜钡长石的品质因数 $Q\times f$≈17 000 GHz[5]比单斜锶长石 $Q\times f$=15 000 GHz[2]高，但在制备钡长石过程中存在优先析出六方相及六方相向单斜相转变困难[6]这些问题。由于 SAS 结晶所需能量比 BAS 结晶所需能量低，因而更容易获得单斜 SAS 相[7]。研究表明[8]，不需要添加形核剂、引入单斜晶种和使用等静压设备等方法促进相转变，就可获得单斜锶长石相，因而简化制备工艺，节约成本。

目前关于锶长石陶瓷相组成、结构调控和微波介电性能的改性研究不多，由于其品质因数较低，一般不直接作为基体材料，而常用作添加剂促进其它微波介质材料相转变。宋天秀等[5]用 Sr^{2+}取代 Ba^{2+}制备 $Ba_{1-x}Sr_xAl_2Si_2O_8$ 微波介质陶瓷时发现，当 Sr^{2+}含量 $x\geqslant$0.075 时，可促进钡长石由六方相完全转变为单斜相。此外，由于 SAS 具有负的谐振频率温度系数，Wang 等[2]用 SAS 做调频剂，可将 $ZnAl_2O_4$–TiO_2 的谐振频率温度系数调为近零值。

本工作以 SAS 作为基体材料，用传统固相烧结法，引入 Zn^{2+}，开展 $SrAl_2Si_2O_8$ 陶瓷的显微结构和微波介电性能研究，旨在提高其品质因数，以满足实际工业生产的应用，有望在通讯领域发挥一定作用。

1　实验

1.1　样品制备

以分析纯 $SrCO_3$、Al_2O_3、SiO_2、ZnO 为锶长石原料，按化学计量比$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$($x$=0, 0.005, 0.010, 0.030, 0.060)称量(电子天平的精度为 0.000 1 g)。将称量好的原料按锆球:去离子水:原料=4:1:1 的质量比装入球磨罐中，置于行星式球磨机中研磨 8 h。研磨后的浆料烘干、过筛 200 目(筛孔尺寸为 75 μm)、压块预烧，预烧温度为 1 150 ℃、保温 3 h。预烧后的块体砸碎、过筛 100 目(筛孔尺寸为 150 μm)，然后进行二次球磨，球磨时间为 8 h。接着将浆料烘干、过筛 200 目(筛孔尺寸为 75 μm)，用 20% (质量分数)的聚乙烯醇(PVA)作为黏接剂造粒。最后在 100 MPa 的压力下将粉料压制成直径约为 15 mm、厚度约为 9 mm 的圆柱形生坯，生坯先于 550 ℃排胶 5 h，后于 1300～1500 ℃、保温 5 h 下烧结成瓷。

1.2　样品表征

采用 Sartorius BS223S 型密度仪测量烧结后陶瓷的密度(Archimedes 排水法原理)。采用 X'Pert 型转靶 X 射线衍射仪(Cu K_α, λ=0.154 06 nm)表征介电陶瓷物相与晶体结构。采用 JEOL JSM–6010 型扫描电子显微镜观察陶瓷样品表面的显微形貌。使用 Agilent N5230A 型矢量网络分析仪测试陶瓷介电常数和品质因数，测试频率在 11.5 GHz 左右。采用 Espec MC–710P 型小型高低温试验箱分别测试陶瓷样品在 25 ℃和 85 ℃条件下的中心谐振频率，再利用公式计算陶瓷试样的谐振频率温度系数：

$$\tau_f=\frac{f_{85}-f_{25}}{60\times f_{25}} \tag{1}$$

其中：f_{85} 和 f_{25} 分别为$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷样品在 85 ℃和 25 ℃时的中心谐振频率。

2　结果与讨论

2.1　离子取代位分析

采用基于第一性原理的 CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)软件，从理论上计算了 Zn^{2+}取代前后 SAS 体系的总能量和形成能。利用第一性原理计算不同取代位下 SAS 晶体中的形成能时，首先建立 SAS 的 2×2×2 超晶胞模型，并进行几何优化；然后用 Zn^{2+}分别掺杂取代 Sr^{2+}、Al^{3+}，得到掺杂前后 SAS 系统总能量；根据式(2)[9]计算形成能。

$$E_{vf}=E_{UnDo}+E_{Do}-\sum_i K_iP_i \tag{2}$$

其中：E_{vf} 为形成能；E_{UnDo} 和 E_{Do} 分别为离子掺杂前后系统的总能量；P_i 为原子的化学势；K_i 为系数(掺杂前的系数为+1；掺杂后的系数为–1)。其中：Sr 原子的化学势为–834.751 6 eV，Al 原子的化学势为–52.919 6 eV，Zn 原子的化学势为–1 708.681 2 eV，计算结果如表 1 所示。结果表明，Zn^{2+}取代后系统总能量变低，表明体系的稳定性增加[10]，因此 Zn^{2+}既可能取代 Sr^{2+}也可能取代 Al^{3+}。再由形成能的变化可知，取代 Sr^{2+}体系的形成能(6.973 7 eV)比取代 Al^{3+}体系的形成能(10.195 2 eV)小，说明 Zn^{2+}优先取代 Sr^{2+}。

表 1　Zn^{2+}取代 SAS 不同位晶胞的总能量和形成能

Table 1　Final energy and formation energy of different sites of Zn^{2+}–doped SAS ceramics

Occupying site	Final energy/eV	Formation energy/eV
Non-Zn	–37 432.939 7	
Sr	–38 299.895 6	6.973 7
Al	–39 078.506 6	10.195 2

2.2　XRD 物相分析

图 1 为不同组分下$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$陶瓷样品在其致密温度点的 XRD 谱。由图 1 可见，当 $0\leqslant x\leqslant 0.060$ 时，陶瓷样品为单一的单斜锶长石相(JCPDS 70–1862, monoclinic crystal systems, *I*2/*c*(15))。

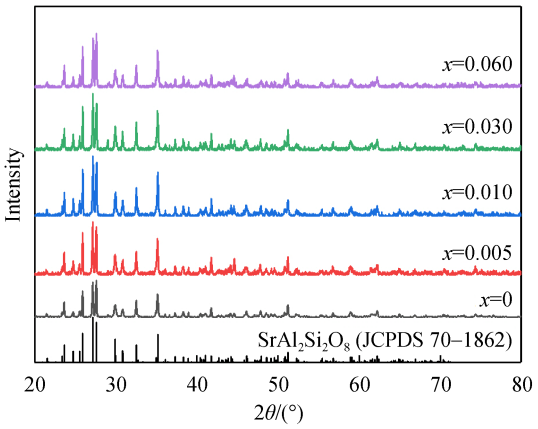


图 1　$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$陶瓷样品的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ ceramics

表 2 为$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$陶瓷样品的晶格常数和晶胞体积。由表 2 可以看出，样品的晶胞体积随 Zn^{2+}添加量的增加先减小后增大，在 x=0.010 时，晶胞体积取得最小值。结合表 1 可知，当 Zn^{2+}取代量较小时($x\leqslant 0.010$)，Zn^{2+}优先取代 Sr^{2+}位，Zn^{2+}进入 $SrAl_2Si_2O_8$ 基质晶体结构中，占据 Sr^{2+}晶格位置，形成$(Sr,Zn)Al_2Si_2O_8$固溶体。由于 Zn^{2+}半径(配位数 CN=6, R=0.074 nm)比 Sr^{2+}半径(0.125 nm)小，从而使得 SAS 晶胞体积减小[11]。

表 2　$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$陶瓷样品的晶格常数和晶胞体积

Table 2　Lattice constant and unit cell volume of $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ ceramics

x	a/nm	b/nm	c/nm	V_{Cell}/nm^3
0	0.838 96	1.297 33	1.425 44	1.404 19
0.005	0.839 36	1.296 83	1.425 48	1.404 11
0.010	0.839 55	1.295 95	1.424 81	1.402 18
0.030	0.838 73	1.297 85	1.425 03	1.403 01
0.060	0.839 30	1.297 12	1.425 51	1.404 50

当 x>0.010 时，陶瓷样品的晶胞体积增大。单斜锶长石是一种由[Si(Al)O_4]四面体连接形成的架状硅酸盐结构，如图 2 所示。四面体中心主要由 Si^{4+}和 Al^{3+}构成，四面体顶点由 O^{2-}占据，四面体之间通过共用 4 个顶点氧形成三维网络结构。如果硅是目前唯一的阳离子，SAS 晶体结构将是电中性，然而，长石中包含 1 个或 2 个三价铝离子取代硅离子，为了平衡电荷，在结构中引入碱或碱土阳离子[12]。大半径弱联系 Sr^{2+}随机分布在整个网络结构间隙中平衡电中性，Sr^{2+}周围有 7~9 个不等距离的氧存在[13]，而 Zn^{2+}半径大小决定了其周围氧离子最多为 6 个[11]。当添加较多的 Zn^{2+}时(x>0.010)，可能会导致 SAS 晶体结构不稳定，在这种情况下，Zn^{2+}更倾向于取代部分 Al^{3+}形成稳定的晶体结构。由于 Zn^{2+}半径(0.060 nm)比 Al^{3+}半径(配位数 0.039 nm)大[11]，因此继续添加 Zn^{2+}含量，SAS 晶胞体积增大。Zn^{2+}取代 Al^{3+}产生氧空位，其缺陷反应方程式如下：

$$2ZnO \xrightarrow{Al_2O_3} 2Zn'_{Al} + V_O^{\cdot\cdot} + O_2 \qquad (3)$$

氧空位的存在会对 SAS 烧结特性和微波介电性能造成影响。

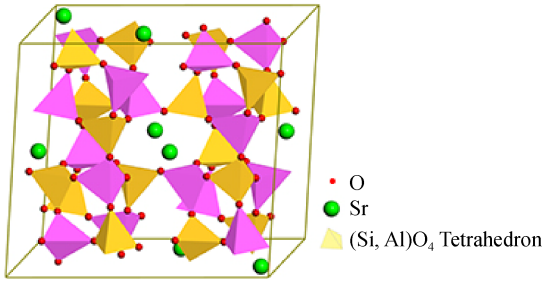


图 2　$SrAl_2Si_2O_8$陶瓷的晶体结构

Fig. 2　Crystal structure of $SrAl_2Si_2O_8$ ceramics

2.3　烧结特性分析

图 3 为$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$陶瓷样品密度随烧结温度的变化曲线。由图 3 可知，当 $0\leqslant x\leqslant 0.060$ 时，随着烧结温度的升高样品密度先增大后趋于稳定。结合表 3，当 x=0 时，陶瓷样品密度 3.048 g/cm^3，为锶长石理论密度(ρ=3.080 g/cm^3)的 98%。当 $0.010<x\leqslant 0.030$ 时，随着 Zn^{2+}取代量增加，样品的致密度也增加，在 x=0.030 时，样品密度取得最大值 3.079 g/cm^3，相对密度达到 99%。这是由于 Zn^{2+}取代量较大时(x>0.010)，部分 Zn^{2+}取代 Al^{3+}形成氧空位[缺陷反应方程如式(3)]，氧空位的增加能促进烧结扩散传质，使反应速率加快，促进 SAS 陶瓷致密化程度，相对密度增大。随后，当 x=0.060 时，陶瓷样品的相对密度基本保持不变，其值为 99%。针对不同的 Zn^{2+}取代量，选取密度最大值下的样品进行研究分析，其取代量与烧结温度对应关系如表 3 所示。

2.4　SEM 分析

图 4 为不同组分致密温度下$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$陶瓷样品的 SEM 照片。由图 4a 可知，未添加 Zn^{2+}

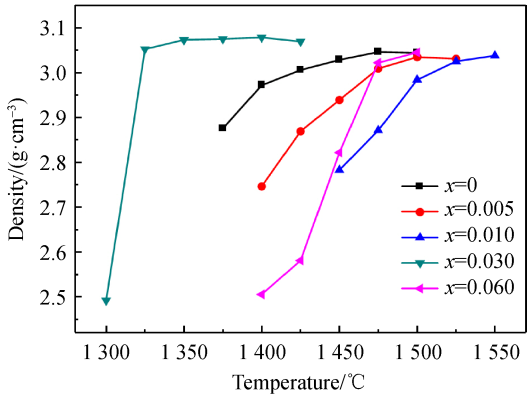


图 3　不同烧结温度下$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$陶瓷样品密度曲线

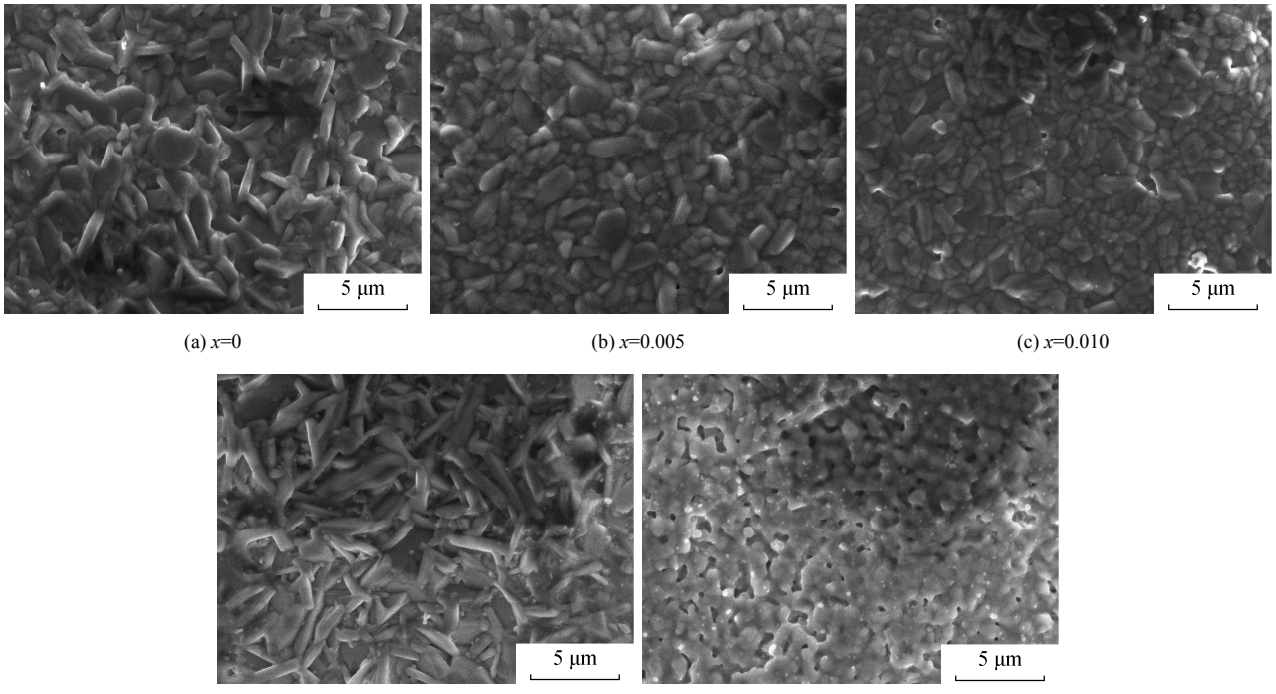
Fig. 3　Density curves of $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ ceramics sintered at different temperature

时，陶瓷样品呈棒状结构。当 $0.005 \leqslant x \leqslant 0.010$ 时，陶瓷晶粒呈椭圆状细小颗粒(图 4b~图 4c)，晶粒尺寸明显减小，说明添加适当的 Zn^{2+}，能细化晶粒。当 Zn^{2+}取代量较多时(x=0.060)，晶粒呈小颗粒状，晶界附近有少量微融相，由于氧空位数量增加，促进空位扩散，加快反应速率，促进烧结，导致陶瓷样品在烧结温度较高时(T=1 500 ℃)，有少量微融相生成。不同组分下陶瓷样品的晶粒尺寸、数量、形态和晶界会随着成分和烧结温度的不同而变化。虽然这种变化的具体原因目前还不太清楚，但是类似的现象也可以在文献[14]中观察到，有待进一步研究。

表 3　不同 Zn^{2+}取代量下$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 的烧结温度(T)、密度(ρ)和相对密度(ρ_{re})

Table 3　Sintering temperature (T), density (ρ) and relative density (ρ_{re}) of $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ with different doping amount of Zn^{2+}

x	T/℃	ρ/(g·cm^{-3})	ρ_{re}/%
0	1 475	3.048	98
0.005	1 500	3.035	98
0.010	1 550	3.038	98
0.030	1 400	3.079	99
0.060	1 500	3.045	99



(a) x=0　(b) x=0.005　(c) x=0.010

(d) x=0.030　(e) x=0.060

图 4　$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8(0 \leqslant x \leqslant 0.06)$陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ $(0 \leqslant x \leqslant 0.06)$ ceramics

2.5　微波介电性能分析

介电陶瓷的介电常数主要与离子极化率、气孔率、陶瓷密度、晶胞体积等有关[15]。图 5 为$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷样品的介电常数随 Zn^{2+}取代量变化曲线。由图 5 可见，掺杂 Zn^{2+}后，陶瓷样品的介电常数逐渐增大，在 x=0.030 时取得最大值，然后开始减小。氧化物和氟化物的离子极化率可用离子极化率加和公式计算，其计算值和实验值的误差≤1.5%[16]。当 $x \leqslant 0.010$ 时，Zn^{2+}主要取代 Sr^{2+}，可近似用以下式子计算锶长石分子的离子极化率 α：

$$\alpha=(1-x)\alpha(Sr^{2+})+x\alpha(Zn^{2+})+2\alpha(Al^{3+})+2\alpha(Si^{4+})+8\alpha(O^{2-}) \quad (4)$$

当 $x>0.010$ 时，部分 Zn^{2+}取代 Al^{3+}，可近似用以下式子计算锶长石分子的离子极化率 α：

$$\alpha=\alpha(Sr^{2+})+x\alpha(Zn^{2+})+(2-x)\alpha(Al^{3+})+2\alpha(Si^{4+})+(8-0.5x)\alpha(O^{2-}) \quad (5)$$

其中：α 为单个锶长石分子的极化率(每个晶胞体积中有 8 个锶长石分子)。$\alpha(Sr^{2+})=4.24\times10^{-3}$ nm^3, $\alpha(Zn^{2+})=2.04\times10^{-3}$ nm^3, $\alpha(Al^{3+})=0.79\times10^{-3}$ nm^3, $\alpha(Si^{4+})=0.87\times10^{-3}$ nm^3, $\alpha(O^{2-})=2.01\times10^{-3}$ nm^3。用 α/V_{Cell} 表示单位晶胞体积内锶长石分子的总极化率大小，计算结果如图 5 所示。α/V_{Cell} 的变化趋势与介电常数随 Zn^{2+}含量变化趋势一致。当 $x\leqslant0.030$ 时，α/V_{Cell} 随 Zn^{2+}含量的增加而增加，α/V_{Cell} 值增大，锶长石分子极化能力增强，介电常数增大，在 x=0.030 时，介电常数取得最大值 ε_r=7.05。当 $x>0.030$ 时，由于氧空位数量的增加，单位体积内 SAS 分子的极化率减少，因此，α/V_{Cell} 值减小，锶长石分子极化能力减弱，介电常数降低。

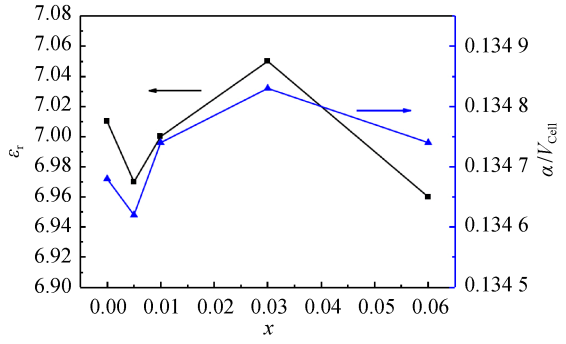


图 5 $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷样品的 ε_r 和 α/V_{Cell} 值

Fig. 5 ε_r and α/V_{Cell} values of $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ ceramics

$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷样品 $Q\times f$ 值随不同 Zn^{2+}取代量的变化如图 6 所示。当 x=0，烧结温度 1 475 ℃、保温 5 h 时，SAS 陶瓷样品的品质因数 $Q\times f$=37 502 GHz。微波介电损耗有本征损耗和非本征损耗，本征损耗与晶体结构有关，主要由理想晶体中声子系统的非简谐相互作用而产生的能量损失，非本征损耗与晶粒尺寸、样品密度、气孔率、第二相和氧空位等有关[17–18]。由表 3 可知，$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷样品的相对密度均≥98%，陶瓷样品密度较高，在微波频段下，高密度介电陶瓷的品质因数主要受本征损耗影响。进一步研究发现，$Q\times f$ 值与堆积密度 P 紧密相关。当 $x\leqslant0.010$ 时，Zn^{2+}主要取代 Sr^{2+}，可用以下式子计算[19]：

$$P=\frac{\frac{4\pi}{3}\times\left[(1-x)R_{Sr}^3+xR_{Zn}^3+2R_{Al}^3+2R_{Si}^3+8R_O^3\right]}{V_{cell}}\times Z \quad (6)$$

当 $x>0.010$ 时，部分 Zn^{2+}取代 Al^{3+}，计算公式如下：

$$P=\frac{\frac{4\pi}{3}\times\left[(2-x)R_{Al}^3+xR_{Zn}^3+R_{Sr}^3+2R_{Si}^3+(8-0.5x)R_O^3\right]}{V_{cell}}\times Z \quad (7)$$

其中：Z 为晶胞中的分子数，取 Z=8。计算得到各组分堆积密度如图 6 所示，当 $x>0$ 时，$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷样品的 $Q\times f$ 值变化趋势与堆积密度变化趋势基本一致。当 $0<x\leqslant0.01$ 时，$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷样品的 $Q\times f$ 值逐渐增大，在 x=0.010 时达到最大，$Q\times f$=48 252 GHz，这是因为堆积密度增加，晶格振动减弱，本征损耗减小，$Q\times f$ 值增大[20]。随后，当 $x>0.010$ 时，陶瓷样品的 $Q\times f$ 值减小，这可能与氧空位的形成有关。通过实验测得 x=0.005、x=0.010、x=0.030、x=0.060 下 SAS 的电阻率分别为 6.616×10^{12}/(Ω·cm)、5.173×10^{12}/(Ω·cm)、4.495×10^{12}/(Ω·cm)、3.470×10^{12}/(Ω·cm)，可知陶瓷样品的电阻率减小。由于部分 Zn^{2+}取代 Al^{3+}形成氧空位[见式(3)]，氧空位的增加使得堆积密度减小，晶格振动增强，本征损耗增大，$Q\times f$ 值降低。另外，氧空位增加，电导损耗增大，也会导致 $Q\times f$ 值降低[21]。

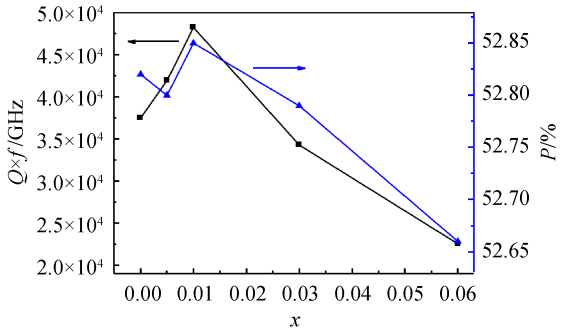


图 6 $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷样品的 $Q\times f$ 和堆积密度值

Fig. 6 $Q\times f$ value and packing fraction value of $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ ceramics

$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷样品谐振频率温度系数随 Zn^{2+}含量变化如图 7 所示。谐振频率温度系数(τ_f)与介电常数温度系数(τ_ε)和热膨胀系数(α_l)有关，如下式[22]：

$$\tau_f=-(0.5\tau_\varepsilon+\alpha_l) \quad (8)$$

对于大多数微波介电陶瓷，热膨胀系数变化不大，因此，主要研究 τ_ε 对 τ_f 的影响。单斜锶长石的

热膨胀系数 α_l≈2.3×10^{-6}/℃[4]。其中：恒压下 τ_ε 的表达式为[23]：

$$\tau_\varepsilon=\frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_P=\frac{(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)}{\varepsilon}(A+B+C)$$
$$=\left(\varepsilon-\frac{2}{\varepsilon}+1\right)(A+B+C) \tag{9}$$

式中：

$$A=3V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,B=\frac{1}{3\alpha_m}\left(\frac{\partial\alpha_m}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$
$$C=\frac{1}{3\alpha_m}\left(\frac{\partial\alpha_m}{\partial T}\right)_V$$

其中：V 为球体的体积；α_m 为体积为 V 的球体内的极化率；A 和 B 分别为介电常数相对于体积膨胀的总效应；C 为极化率随温度的变化关系，对于 ε_r＜10 的低介电常数介质材料，该项通常为正[24]。研究表明[25]，虽然 A 和 B 的数值较大，但两者符号相反且数值接近，因此 A+B 综合效应结果对 τ_f 的影响较小，说明 τ_f 主要受 τ_ε 的影响。实验测得各组分陶瓷样品在低频下的 τ_ε 值，当 x≤0.010 时，τ_ε 分别为：133×10^{-6}/℃(x=0)、68×10^{-6}/℃ (x=0.005)、103×10^{-6}/℃(x=0.010)，τ_ε 随 Zn^{2+}取代量的增加呈减小趋势，结合式(8)，当 τ_ε 减小时，τ_f 的绝对值减小；当 x＞0.010 时，τ_ε 分别为：94×10^{-6}/℃ (x=0.030)、126×10^{-6}/℃(x=0.060)，τ_ε 随 Zn^{2+}取代量的增加而增加，结合式(8)，当 τ_ε 增大时，τ_f 的绝对值增大，与实际测得的 τ_f 值变化趋势一致(如图 7)。当 x≤0.010 时，τ_f 的绝对值逐渐减小，说明适当的 Zn^{2+}取代量有助于改善 SAS 的谐振频率温度系数。由键价理论相关公式表明[26]，固体物质晶体结构的稳定性取决于各阴–阳离子间化学键的强弱。由于 Zn—O 间的电负性差(1.40)大于 Sr—O 间的电负性差(0.80)，电负性差变大，离子键增强，晶体结构热稳定性变强，因此 τ_f 的绝对值减小，在 x=0.010 时，谐振频率温度系数取得绝对值最小 τ_f=–36.35× 10^{-6}/℃。当 x＞0.010 时，τ_f 的绝对值开始增大，这是由于部分 Zn^{2+}取代 Al^{3+}，Zn—O 间的电负性差(1.40)小于 Al—O 间的电负性差(1.83)，电负性差减小，离子键变弱，晶体结构热稳定性变差，因此 τ_f 的绝对值增大。

总之，陶瓷样品的 τ_f 值受多种因素的影响：晶体结构、材料的组分、掺杂物以及第二相等[27]。Zn^{2+}取代对 SAS 的 τ_f 值有一定的改善作用，但是改善效果不明显，这是由于掺杂取代的离子含量较少，对整个晶体结构的影响不会太大，要想大幅度改善 τ_f 值，达到工程应用的要求(±10×10^{-6}/℃)，常采用两相复合的方法。由于 SAS 系介电陶瓷有负的 τ_f 值，可采用 τ_f 为正的材料与其复合，将谐振频率温度系数调整为近零值。

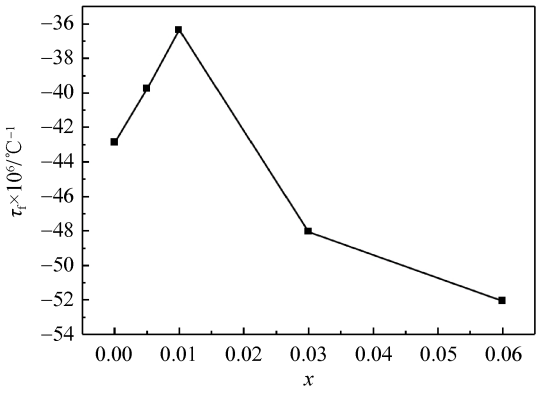


图 7　$(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ 陶瓷的 τ_f 值变化曲线

Fig. 7　Changing carve of τ_f value of $(Sr_{1-x}Zn_x)Al_2Si_2O_8$ ceramics

3　结论

1) 当 x≤0.010 时，$SrAl_2Si_2O_8$ 陶瓷的晶胞体积减小，Zn^{2+}主要取代 Sr^{2+}；当 x＞0.010 时，$SrAl_2Si_2O_8$ 陶瓷的晶胞体积增大，部分 Zn^{2+}取代 Al^{3+}，这与用第一性原理计算的 Zn^{2+}取代位预期结果一致。

2) 加入 Zn^{2+}后，SAS 陶瓷样品的 Q×f 值得到适当的改善(从 37 502 GHz 增加到 48 252 GHz)，Q×f 值的提高主要来源于堆积密度的增加，同时致密度和谐振频率温度系数也得到一定的改善。

3) 在 x=0.010，烧结温度为 1 500 ℃、保温时间 5 h 时，获得综合性能较好的 SAS 陶瓷，其介电性能为：ε_r=7.0，Q×f=48 252 GHz，τ_f= –36.35×10^{-6}/℃。

参考文献:

[1] 胡杰, 吕学鹏, 张天宇, 等. 低介电常数微波介质陶瓷研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(S2): 107–111.
HU Jie, LU Xuepeng, ZHANG Tianyu, et al. Mater Rev (in Chinese), 2017, 31(S2): 107–111.

[2] WANG X C, LEI W, ANG R, et al. $ZnAl_2O_4$–TiO_2–$SrAl_2Si_2O_8$ low-permittivity microwave dielectric ceramics[J]. Ceram Int, 2013, 39(2): 1707–1710.

[3] BANSAL N P, HYATT M J, DRUMMOND III C H. Crystallization and properties of Sr—Ba aluminosilicate glass–ceramic matrices[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1991, 12(7–8): 1222–1234.

[4] BANSAL N P, DRUMMOND C. Kinetics of hexacelsian-to-celsian phase transformation in $SrAl_2Si_2O_8$[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(5): 1321–1324.

[5] 宋天秀, 丁士华, 张瑶, 等. $Ba_{1-x}Sr_xAl_2Si_2O_8$ 系陶瓷晶体结构及微波介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 15–19.
SONG Tianxiu, DING Shihua, ZHANG Yao, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 15–19.

[6] KUO T L, PRANESH B A. Enhanced production of celsian barium aluminosilicates by a three-step firing technique[J]. Mater Chem Phys, 2001, 71(1): 47–52.

[7] HYATT M J, BANSAL N P. Crystallization kinetics of barium and strontium aluminosilicate glasses of feldspar composition[R]. NASA N106624, Los Angeles: NASA, 1994: 1–20.

[8] 宋开新, 杨岳强, 郑鹏, 等. $(Mg_{1-x}Sr_x)_2Al_4Si_5O_{18}$陶瓷的显微结构与微波介电性能研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(6): 575–579.
SONG Kaixin, YANG Yueqiang, ZHENG Peng, et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2012, 27(6): 575–579.

[9] PARK S G, MAGYARI–KPE B, NISHI Y. Electronic correlation effects in reduced rutile TiO_2 within the LDA+ U method[J]. Phys Rev B, 2010, 82(11): 115109.

[10] 林传金, 朱梓忠. ZnO中氧空位形成能的第一性原理研究[J]. 厦门大学学报, 2017, 56(4): 486–489.
LIN Chuanjin, ZHU Zizhong. J Univ Xiamen (in Chinese), 2017, 56(4): 486–489.

[11] SHANNON R D J. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallogr A, 1976, 32(5): 751–767.

[12] MCCAULEY R A. Polymorphism and dielectric electric properties of Ba-and Sr-containing feldspars[J]. J Mater Sci, 2000, 35(15): 3939–3942.

[13] HYATT M J, BANSAL N P. Crystal growth kinetics in $BaO–Al_2O_3–2SiO_2$ and $SrO–Al_2O_3–2SiO_2$ glasses[J]. J Mater Sci, 1996, 31(1): 172–184.

[14] SOZERI H, DELIGOZ H, KAVAS H, et al. Dielectric and microwave properties of M–Ti substituted barium hexaferrites (M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})[J]. Ceram Int, 2014, 40(6): 8645–8657.

[15] 黄龙, 丁士华, 严欣堪, 等. $ZnO–B_2O_3$掺杂$BaAl_2Si_2O_8$陶瓷的结构及微波介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 776–781.
HUANG Long, DING Shihua, YAN Xinkan, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 47(6): 776–781.

[16] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. J Appl Phys, 1993, 73(1): 348–366.

[17] ZHANG S, SU H, ZHANG H, et al. Microwave dielectric properties of $CaWO_4–Li_2TiO_3$ ceramics added with LBSCA glass for LTCC applications[J]. Ceram Int, 2016, 42(14): 15242–15246.

[18] LI E, NIU N, WANG J, et al. Effect of Li—B—Si glass on the low temperature sintering behaviors and microwave dielectric properties of the Li-modified ss-phase $Li_2O–Nb_2O_5–TiO_2$ ceramics[J]. J Mater Sci–Mater El, 2015, 26(5): 3330–3335.

[19] ZHAO Y, ZHANG P. Microstructure and microwave dielectric properties of low loss materials $Li_3(Mg_{0.95}A_{0.05})_2NbO_6$ (A = Ca^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) with rock–salt structure[J]. J Alloy Compd, 2016, 658: 744–748.

[20] KIM D W, KWON D K. YOON S H, et al. Microwave dielectric properties of rare-earth ortho-niobates with ferroelasticity[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(12): 3861–3864.

[21] GUREVICH V L, TAGANTSEV A K. Intrinsic dielectric loss in crystals[J]. Adv Phys, 1991, 40(6): 719–767.

[22] 倪尔瑚. 介质谐振器的微波测量[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 2–6.

[23] CHEN Y C, YOU H M, CHANG K C, et al. Influence of Li_2WO_4 aid and sintering temperature on microstructures and microwave dielectric properties of Zn_2SnO_4 ceramics[J]. Ceram Int, 2015, 41(4): 5257–5262.

[24] 傅茂森. 复合钙钛矿微波介质陶瓷的结构与性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
FU Maoshen. Structure and properties of composite perovskite microwave dielectric ceramics (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2009.

[25] COLLA E L, REANEY I M, SETTER N. Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity[J]. J Appl Phys, 1993, 74(5): 3414–3425.

[26] WAKIYA N, SHINOZAKI K, MIZUTANI N, et al. Estimation of phase stability in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ and $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ using the bond valence approach[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(12): 3217–3220.

[27] 严欣堪, 丁士华, 黄龙, 等. $CaO–B_2O_3–SiO_2$玻璃相对$BaAl_2Si_2O_8$陶瓷结构与介电性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(8): 2341–2346.
YAN Xinkan, DING Shihua, HUANG Long, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 38(8): 2341–2346.