

Ge⁴⁺取代对 BaSnSi₃O₉ 陶瓷烧结行为和微波介电性能的优化杜 康^{1,2}, 尹长志^{1,2}, 杨佳庆^{1,2}, 张 猛^{1,2}, 吕文中^{1,2}, 雷 文^{1,2}

(1. 华中科技大学, 温州先进制造技术研究院, 浙江 温州 325035; 2. 华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074)

摘 要: 微波介质陶瓷是制造 5G 通信元件的关键材料, 采用传统的固相反应法制备 BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ (0 ≤ x ≤ 1.0) 微波介质陶瓷, 研究 Ge⁴⁺ 取代 Si⁴⁺ 对 BaSnSi₃O₉ 陶瓷烧结行为、晶体结构和微波介电性能的影响。结果表明: BaSnSi₃O₉ 陶瓷在最佳的 1450 °C 烧结温度下表现出多孔的微观结构, 并呈现较差的微波介电性能 (介电常数 $\epsilon_r=6.61$, 品质因数 $Q \times f=7\,977$ GHz (谐振频率为 15.03 GHz), $\tau_f=-37.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)。通过 Ge⁴⁺ 对 Si⁴⁺ 的取代能形成 BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ 固溶体, 其晶体结构为六方结构和 *P*-6c2 空间群。采用 Ge⁴⁺ 对 Si⁴⁺ 的取代促进了 BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ (0 ≤ x ≤ 1.0) 陶瓷的烧结, 改变了晶体结构参数实现对陶瓷微波介电性能的优化。BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ (0 ≤ x ≤ 1.0) 陶瓷的 $Q \times f$ 值主要与 Si/Ge—O 和 Sn—O 键中共价键的比例有关, 在 x=1.0 时 BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ 陶瓷具有最优的微波介电性能: $\epsilon_r=8.53$, $Q \times f=15\,829$ GHz (谐振频率为 14.41 GHz), $\tau_f=-34.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

关键词: 陶瓷; 烧结行为; 晶体结构参数; 微波介电性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0866-06

网络出版时间: 2023-03-07

Improved Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties for Ge⁴⁺ Doped BaSnSi₃O₉ CeramicsDU Kang^{1,2}, YIN Changzhi^{1,2}, YANG Jiaqing^{1,2}, ZHANG Meng^{1,2}, LYU Wenzhong^{1,2}, LEI Wen^{1,2}

(1. Wenzhou Advanced Manufacturing Institute, Huazhong University of Science and Technology, Wenzhou 325035, Zhejiang, China;

2. School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Microwave dielectric ceramics are key materials for manufacturing 5G communication components. The microwave dielectric ceramics of BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ (0 ≤ x ≤ 1.0) were prepared via conventional solid-state reactions, and the effect of substituting Ge⁴⁺ for Si⁴⁺ of BaSnSi₃O₉ ceramic on the sintering behavior, crystal structure, and microwave dielectric properties was investigated. The results show that the BaSnSi₃O₉ ceramic exhibits the porous microstructure and poor microwave dielectric properties (i.e., $\epsilon_r=6.61$, $Q \times f=7\,977$ GHz at 15.03 GHz, and $\tau_f=-37.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$). The BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ (0 ≤ x ≤ 1.0) solid solutions are obtained with Ge⁴⁺ substitution for Si⁴⁺, the crystal structure is a hexagonal structure with *P*-6c2 space group. The Ge⁴⁺ substitution for Si⁴⁺ can improve the microwave dielectric properties of BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ (0 ≤ x ≤ 1.0) ceramics by optimising the sintering behavior and changing the crystal structural parameters. The $Q \times f$ values of BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ (0 ≤ x ≤ 1.0) ceramics are mainly controlled by the relative covalency of Si/Ge—O and Sn—O bonds. As x=1.0, the BaSn(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ ceramic exhibits the optimal microwave dielectric properties (i.e., $\epsilon_r=8.53$, $Q \times f=15\,829$ GHz at 14.41 GHz, and $\tau_f=-34.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$).

Keywords: ceramics; sintering behavior; crystal structural parameter; microwave dielectric properties

随着通信频率的逐渐升高, 通讯系统的时延急剧增加。低介微波介质陶瓷因其介电常数较低 ($\epsilon_r < 15$), 能极大地减小介质材料与导体的交叉耦合,

最大限度的缩短时延^[1-3]。对于即将到来的毫米波和 6G 通讯时代, 高性能的低介微波介质陶瓷将迎来发展的“春天”。硅酸盐的晶体结构中含有大量的 Si—O

收稿日期: 2022-06-08。 修订日期: 2022-07-02。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52072133); 广东省重点领域研发计划资助(2020B010176001)。

第一作者: 杜 康(1993—), 男, 博士研究生。

通信作者: 雷 文(1977—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-06-08. Revised date: 2022-07-02.

First author: DU Kang (1993—), Male, Doctoral candidate.

E-mail: dk@wtu.edu.cn

Correspondent author: LEI Wen (1977—), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: wenlei@mail.hust.edu.cn

键和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,由于 Si—O 键中的共价键比例较高(大约 55%)^[4],硅酸盐微波介质陶瓷具有较低的介电常数。硅酸盐的原料成本低且微波介电性能优异,因此硅酸盐微波介质陶瓷可实现商业化应用。在 5G 通讯时代,探索高性能的硅酸盐低介微波介质陶瓷体系至关重要。

具有六方结构的 BaMSi_3O_9 ($M=\text{Sn}$ 和 Zr) 陶瓷中有大量的 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 三元环和 Si—O 键,意味着 BaMSi_3O_9 基陶瓷极有可能表现出较低的介电常数^[5]。在前期研究中发现^[6],具有与 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷相似晶体结构的 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ 基陶瓷拥有低的介电常数和较高的品质因数($Q \times f$ 值),其 $Q \times f$ 值主要与阳离子键价和部分离子键中共价键的比例有关。而 Zr—O 键中共价键的比例要小于 Sn—O 键中共价键的比例, $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷的本征 $Q \times f$ 值要高于 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ 基陶瓷的本征 $Q \times f$ 值,在 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷中有可能获得更优的微波介电性能。

然而,实验中发现, $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷由于具有较高的烧结温度以及 SnO_2 容易在高温下挥发^[7],导致 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷的烧结温区窄且多孔。较低的相对密度导致了 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷的 $Q \times f$ 值较低。Li 等^[8-10]在石榴石型微波介质陶瓷体系的研究中发现,Ge 基微波介质陶瓷的烧结温度要低于 Si 基微波介质陶瓷,主要的原因在于 GeO_2 的熔点要低于 SiO_2 。在 $\text{BaZr}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_3\text{SnSi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_9$ 和 $\text{CaSnSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_5$ 材料体系中发现^[6,11-12], Ge^{4+} 和 Si^{4+} 能相互取代形成固溶体, Ge^{4+} 对 Si^{4+} 的取代能有效降低材料的最佳烧结温度,且 Ge—O 键中的共价键比例要大于 Si—O 键。若 Ge^{4+} 能取代 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 中的 Si^{4+} 并形成固溶体,必定有助于降低 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷的烧结温度,进而优化相对密度和烧结行为;同时, Ge^{4+} 对 Si^{4+} 的取代能进一步增加 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 基陶瓷中 Si—O 键的共价键比例,实现对 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 基陶瓷 $Q \times f$ 值的协同优化。因此,本工作通过采用传统的固相反应法合成 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷,研究 Ge^{4+} 取代对 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷烧结行为和微波介电性能的影响规律,并揭示影响 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 基陶瓷微波介电性能的晶体结构因素。

1 实验

1.1 样品制备

采用纯度为 99.9% 的 BaCO_3 、 SnO_2 、 SiO_2 和 GeO_2 制备 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷,按照化学计量比称重以上原料,以去离子水为球磨分散

剂、锆球为球磨介质,去离子水的重量为原料粉的 200% (质量分数)。球磨工艺为以 365 r/min 的速率球磨 5 h,球磨后的浆料在 80 °C 的烘箱中烘干 12 h,随后将烘干后的粉末过 40 目筛。过筛后的粉末在 1 000 °C 下预烧 5 h,预烧后的粉末再次以上述相同的工艺进行 2 次球磨和过筛。随后在过筛后的粉末中加入质量分数为 8% 的 PVA 黏接剂进行造粒,将造粒后的粉末压制直径为 12 mm、高度为 6 mm 的圆柱。最后,将该圆柱样品在 1 200~1 400 °C 温度下烧结 5 h 后获得陶瓷样品。

1.2 样品表征

利用日本岛津 XRD-7000 衍射仪测试样品的 X 射线衍射(XRD)谱,采用 Fullprof 软件对精修后的 XRD 数据进行 Rietveld 精修^[13]。样品表面形貌的测试采用的是 Sirion200 型扫描电子显微镜(SEM)。通过安捷伦 E8362B 型网络分析仪采用 Hakki-Coleman 开腔法^[14]测试出样品的微波介电性能,测试的谐振频率在 10.5~12.5 GHz 之间,样品的谐振频率温度系数的计算公式如式(1)所示:

$$\tau_f = \frac{1}{f(T_0)} \times \frac{f(T_1) - f(T_0)}{T_1 - T_0} \quad (1)$$

其中: T_1 和 T_0 分别为测试的结束和起始温度; $f(T_1)$ 和 $f(T_0)$ 分别为样品在 T_1 和 T_0 下的谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1a 为 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷在最佳烧结温度下的 XRD 谱。 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 和 $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$ 的 XRD 谱可分别由 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ (JCPDS 43-0633) 和 $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$ (JCPDS 71-1644) 卡片标定。随着 Ge^{4+} 取代量的增加, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的 XRD 衍射峰的主峰逐渐往左移动,这意味着离子半径较大的 Ge^{4+} 完全取代了离子半径较小的 Si^{4+} ,形成了 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 固溶体。在图 1a 中并没有观察到明显的第二相衍射峰。随着 x 的增加, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的最佳烧结温度从 1 450 °C 逐渐降低至 1 200 °C,这表明 Ge^{4+} 对 Si^{4+} 的取代确实能大幅降低 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的烧结温度。

为了进一步确定 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的物相成分以及 Ge^{4+} 取代对其晶胞参数的影响规律,利用 Fullprof 软件对慢扫后的 XRD 谱数据进行了 Rietveld 精修。图 1b 为精修后 XRD 谱,XRD 谱的实验值与理论值能很好的拟合,在精修图谱中没有观察到未被拟合的第二相 XRD 衍射峰。精修

后的晶胞参数和拟合结果如表 1 所示, 随着 x 的增加, 晶胞参数和晶胞体积逐渐增加, 主要是因为 $\text{Ge}^{4+}(0.39\text{\AA})$ 的离子半径要大于 $\text{Si}^{4+}(0.26\text{\AA})$ ^[15]。合理的精修拟合因子表明了上述拟合结果的可靠性。图 1c 为六方 $P-6c2$ 的 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 基陶瓷的晶体结构示意图, $[\text{BaO}_6]$ 和 $[\text{SnO}_6]$ 八面体层与 $[\text{Si/GeO}_4]$ 四面体

层相连, 连接处为 O_2 原子层, $[\text{Si/GeO}_4]$ 四面体之间以 $[\text{Si/Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ 三元环的形式存在, $[\text{Si/Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ 三元环的内角为 111.9° 。 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 基陶瓷中含有大量的 $\text{Si/Ge}-\text{O}$ 键和 $[\text{Si/GeO}_4]$ 四面体, 其本征的介电性能将主要受 $\text{Si/Ge}-\text{O}$ 键和 $[\text{Si/GeO}_4]$ 四面体的影响。

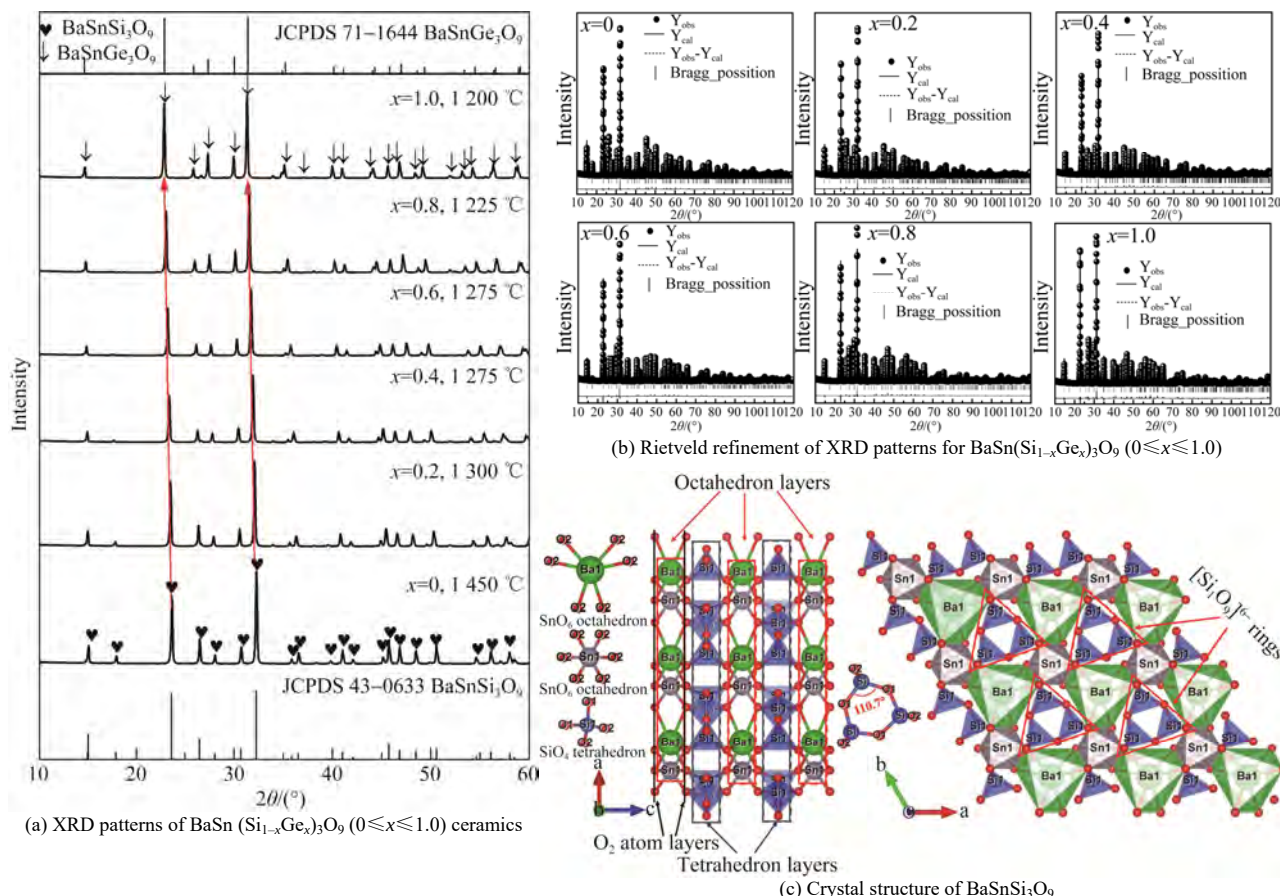


图 1 (a) $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的 XRD 谱; (b) $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的 Rietveld 精修图; (c) $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 的晶体结构图

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) ceramics; (b) Rietveld refinement of XRD patterns for $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$); (c) Crystal structure of $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$

表 1 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的晶胞参数和 Rietveld 精修结果

Table 1 Lattice parameters and Rietveld discrepancy factors of $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ceramics

Compositions	Space group	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$\rho_{\text{the}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$R_{\text{wp}}/\%$	$R_{\text{p}}/\%$	χ^2
$x=0$	$P-6c2$	6.739	6.739	9.857	387.621	4.149	17.4	13.6	5.68
$x=0.2$	$P-6c2$	6.774	6.774	9.923	394.268	4.304	18.4	14.7	6.47
$x=0.4$	$P-6c2$	6.811	6.811	10.005	401.921	4.443	18.1	13.9	5.88
$x=0.6$	$P-6c2$	6.842	6.842	10.080	408.607	4.587	19.8	15.7	6.76
$x=0.8$	$P-6c2$	6.877	6.877	10.169	416.532	4.713	19.3	15.0	6.53
$x=1.0$	$P-6c2$	6.904	6.904	10.250	423.181	4.848	18.4	13.7	6.44

a , b , c —Lattice parameters; V —Unit cell volume; ρ_{the} —Relative density; R_{wp} , R_{p} , χ^2 —Rietveld discrepancy factors.

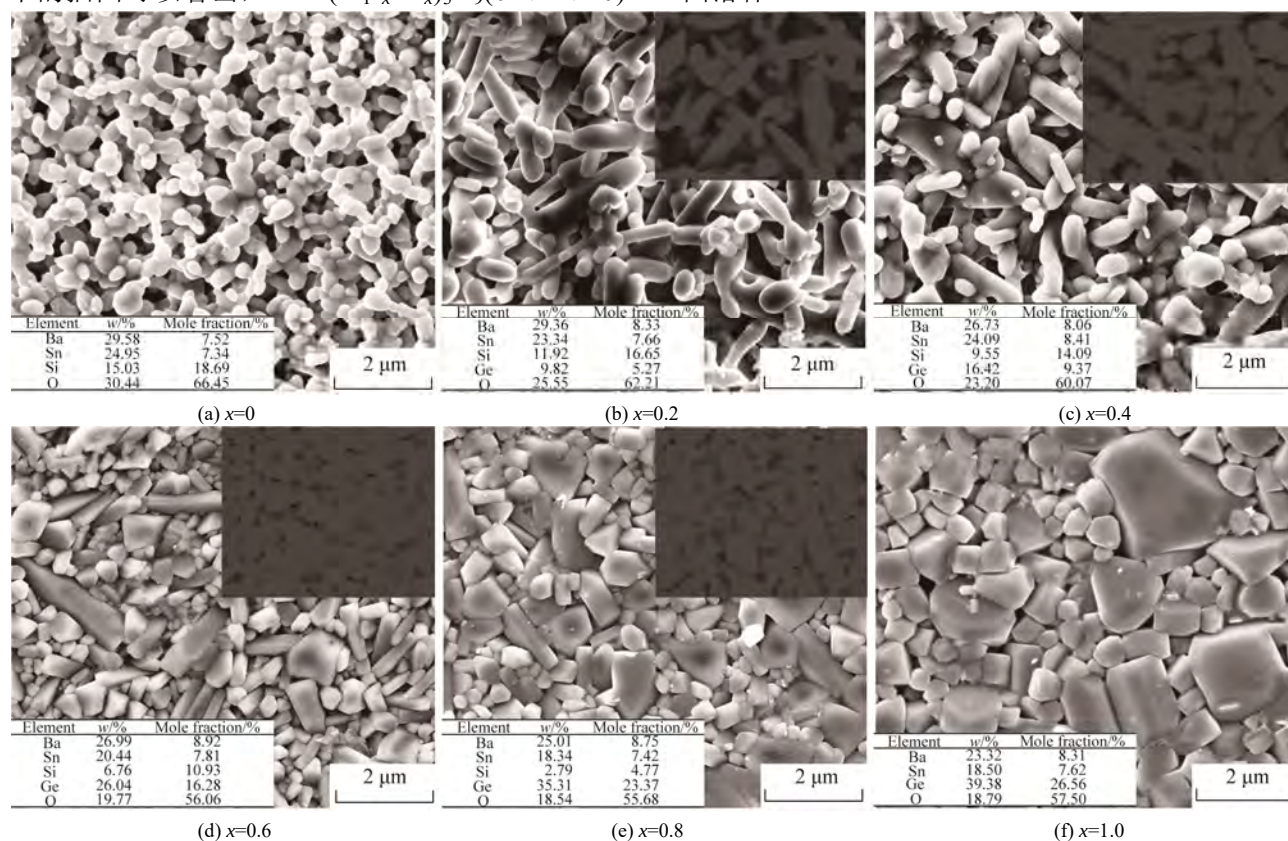
2.2 SEM 显微形貌分析

图 2 为 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷在

最佳烧结温度(见图 1a)下的表面 SEM 照片, 图 2 中的插图为对应组分的背散射 SEM 照片、插入的

表格数据为对应组分的 EDS 结果。如图 2a 所示, $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷在 1450°C 烧结后, 表面存在大量的孔洞, 且晶粒的平均尺寸大约为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。随着 Ge^{4+} 取代量的增加, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的晶粒尺寸逐渐增加, 在 $x=1.0$ 处, 晶粒尺寸大约为 $1.8\ \mu\text{m}$, 且气孔逐渐消失, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷呈现出致密的表面形貌。从图 2 中的插图可以看出, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$)

陶瓷表面展现出衬度一致的形貌, 表明 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷中均为单相成分, 无第二相存在。表格中的 EDS 结果表明 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷中 $n(\text{Ba}):n(\text{Sn}):n(\text{Si}):n(\text{Ge}):n(\text{O})$ 的比例与相应组分中的化学计量比大致相同。背散射 SEM 和 EDS 结果再次印证了 Ge^{4+} 能完全取代 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 中的 Si^{4+} , 并形成 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 固溶体。



w is mass fraction.

图 2 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的 SEM 照片; 插图为对应组分的背散射 SEM 照片; 插图表为对应组分的 EDS 数据
Fig. 2 SEM images of the $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) ceramics; insets were the corresponding back scattering images and results of EDS

2.3 微波介电性能分析

由图 3 可见, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的相对密度 (ρ_{rel}) 随 x 的增加逐渐增加, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的 ρ_{rel} 均大于 95%, 高的致密度也可从图 2 中观察到。随 Ge^{4+} 取代量的逐渐增加, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的 ε_r 从 6.61 ($x=0$) 逐渐增加至 8.53 ($x=1.0$)。 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的总离子极化率 (α_D^T) 可由式(2)计算得出^[16]:

$$\alpha_D^T = \alpha(\text{Ba}^{2+}) + \alpha(\text{Sn}^{4+}) + 3(1-x)\alpha(\text{Si}^{4+}) + 3x\alpha(\text{Ge}^{4+}) + 9\alpha(\text{O}^{2-}) \quad (2)$$

其中: α_D^T 为总离子极化率; α 为某一离子的离子极化率。 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的总离子极化率随 Ge^{4+}

取代量的增加逐渐增加。在 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 陶瓷中, ε_r 的急剧增加主要与相对密度的增加有关; 而 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷 ε_r 的增加则主要与总离子极化率的增加有关。总之, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的 ε_r 主要与相对密度和总离子极化率有关。

由图 4 可见, 随着 x 的增加, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的 $Q \times f$ 值呈现出先增加后减小再增加的趋势。由于具有较低的相对密度(83.3%), $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷展现出最低的 $Q \times f$ 值(7977 GHz), $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($x=0.2$) 陶瓷 $Q \times f$ 值的提升主要归因于相对密度的增加。随着 Ge^{4+} 取代量的进一步增加, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的 $Q \times f$ 值呈现波动变化, 由于

其较高的相对密度, 非本征损耗对 $Q \times f$ 值的影响较小, $Q \times f$ 值的波动变化将主要归因于本征损耗的影响。对于以 $[\text{Si}/\text{GeO}_4]$ 四面体三元环为结构“骨架”且四面体三元环之间靠 $[\text{SnO}_6]$ 八面体连接的 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷而言, 其 $\text{Si}/\text{Ge}-\text{O}$ 键和 $\text{Sn}-\text{O}$ 键的强度显著影响晶体结构的稳定性。微波介质陶瓷的本征介电损耗与离子键中共价键的比例(r_c)有关^[17], 离子键中共价键的比例可通过键长数据计算得出, 计算公式如下^[18–20]:

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (3)$$

$$v_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij} - d_{ij}}{n}\right) \quad (4)$$

$$f_c = gS^m \quad (5)$$

$$r_c = \frac{f_c}{S} \times 100 \quad (6)$$

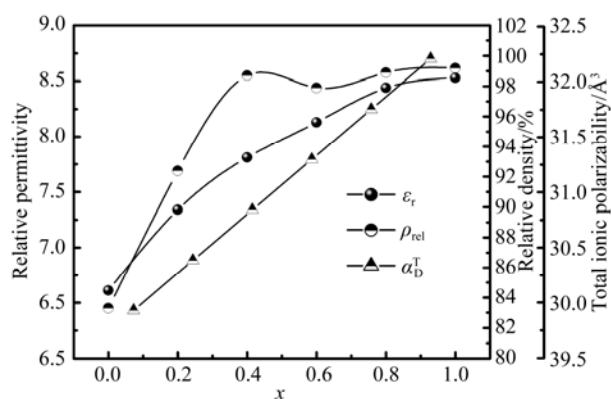


图3 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的 ε_r 、 ρ_{rel} 以及 α_D^T 随 x 的变化曲线

Fig. 3 Variation of relative permittivity, relative density, and total ionic polarizability of $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) ceramics with x

其中: V_i 为离子 i 的键价; v_{ij} 为离子 i 和离子 j 组成离子键的键价; d_{ij} 为键长; R_{ij} 为键价参数; n 为常数 0.37; S 为离子键键强; g 和 m 为经验参数; f_c 为化学键的共价; r_c 为化学键中共价键的含量。 $r_c(\text{Si}/\text{Ge}-\text{O})$ 和 $r_c(\text{Sn}-\text{O})$ 随 x 的变化趋势如图 4 所示, 随着 x 的增加, $r_c(\text{Si}/\text{Ge}-\text{O})$ 和 $r_c(\text{Sn}-\text{O})$ 呈现波动变化。在 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 陶瓷中, $r_c(\text{Si}/\text{Ge}-\text{O})$ 随着 Ge^{4+} 取代量的增加急剧增加, $Q \times f$ 值的增加也一定程度上归因于 $r_c(\text{Si}/\text{Ge}-\text{O})$ 的增加, 但气孔对 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 陶瓷 $Q \times f$ 值的影响占主要因素, 致密度和 $r_c(\text{Si}/\text{Ge}-\text{O})$ 的急剧增加, 使得 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.4$) 陶瓷的 $Q \times f$ 值急剧增加。在 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) 陶瓷中, $Q \times f$ 值逐渐降低, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($x=0.6$) 陶瓷展现出

最低的 $Q \times f$ 值。从 Ohsato 等^[21]对微波介质陶瓷 $Q \times f$ 值的讨论中可以看出, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($x=0.6$) 陶瓷展现出最低的 $Q \times f$ 值与大量 Ge^{4+} 取代 Si^{4+} 造成晶体结构的对称性降低和内应力增大有关。随着 x 进一步增加, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的 $Q \times f$ 值逐渐增加, 这主要归因于此时 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的晶体结构更接近于 $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$ 的晶体结构, 随着 Ge^{4+} 含量的进一步增加, 陶瓷的晶体结构对称性增加且内应力会逐渐减小, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷中的 $r_c(\text{Sn}-\text{O})$ 也在大幅增加。对于 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷而言, 其非本征损耗主要与相对密度有关, 本征损耗则主要受 $r_c(\text{Si}/\text{Ge}-\text{O})$ 、 $r_c(\text{Sn}-\text{O})$ 、晶体结构对称性以及内应力影响, 较小的内应力、较高的结构对称性、较大的 $r_c(\text{Si}/\text{Ge}-\text{O})$ 和 $r_c(\text{Sn}-\text{O})$ 对应着高的 $Q \times f$ 值, $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$ 陶瓷展现出最大的 $Q \times f$ 值 (15 829 GHz)。

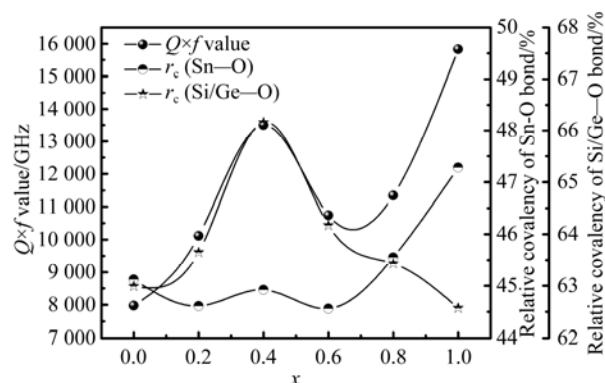


图4 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的 $Q \times f$ 值、 $r_c(\text{Si}/\text{Ge}-\text{O})$ 以及 $r_c(\text{Sn}-\text{O})$ 随 x 的变化曲线

Fig. 4 Variation of quality factor, relative covalency of $\text{Si}/\text{Ge}-\text{O}$ bond, and relative covalency of $\text{Sn}-\text{O}$ bond of $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) ceramics with x

如图 5 所示, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ 陶瓷的 τ_f 值随 x 的变化呈现出波动变化, 在 $x=0.4$ 处, 存在最近零的 τ_f 值 ($-32.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷呈现出最负的 τ_f 值 ($-37.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)。对于多孔的 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷而言, 气孔对其 τ_f 值的影响较大, 多孔的微观结构造成了其较大的负 τ_f 值。对于致密的 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷而言, τ_f 值的变化主要与晶体结构有关, $[\text{Si}/\text{GeO}_4]$ 四面体三元环的温度稳定性决定了晶体结构的温度稳定性, 而 $\text{Si}/\text{Ge}-\text{O}$ 键的强度将直接影响 $[\text{Si}/\text{GeO}_4]$ 四面体的稳定性。离子键中共价键比例越高意味着离子键强度越高且越

稳定, $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($x=0.4$) 陶瓷呈现出更小的 τ_f 数值归因于其拥有最高的 $r_c(\text{Si/Ge-O})$ 。

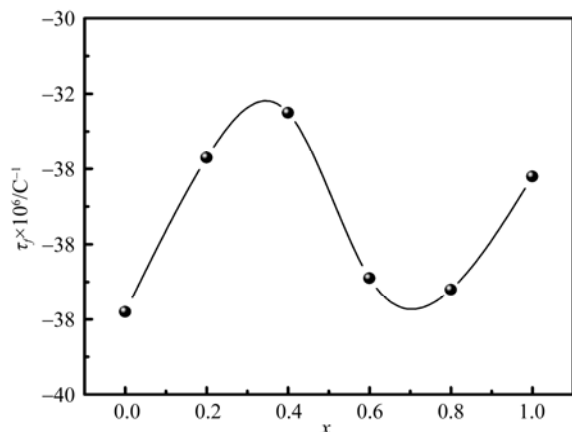


图 5 $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷的 τ_f 值随 x 的变化曲线

Fig. 5 Variation of temperature coefficient of resonant frequency of $\text{BaSn}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) ceramics with x

3 结论

1) 采用固相反应法制备出的 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷相对密度较低, 烧结特性较差, 无法通过固相法获得致密的 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 陶瓷;

2) 通过 Ge^{4+} 对 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 中 Si^{4+} 的取代, 实现了对其烧结温度的降低并大幅提升了其致密度;

3) 揭示了 $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ 基陶瓷的 ϵ_r 主要与相对密度和总离子极化率有关, 本征介电损耗主要与 $r_c(\text{Si/Ge-O})$ 和 $r_c(\text{Sn-O})$ 有关, τ_f 值主要与 $r_c(\text{Si/Ge-O})$ 有关。 $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$ 陶瓷呈现出最优的微波介电性能 [$\epsilon_r=8.53$, $Q \times f=15\,829$ GHz (谐振频率为 14.41 GHz), $\tau_f=-34.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$];

参考文献:

[1] SONG Tianxiu, DING Shihua, ZHANG Yao, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(9): 1191–1195.
 [2] WANG Hongyi, LIU Peng, WEI Jingsheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(9): 1203–1209.
 [3] GUO H H, ZHOU D, PANG L X, et al. Microwave dielectric properties of low firing temperature stable scheelite structured $(\text{Ca,Bi})(\text{Mo,V})\text{O}_4$ solid solution ceramics for LTCC applications. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(7): 2365–2373.
 [4] WU S P, JIANG C, MEI Y X, et al. Synthesis and microwave dielectric

properties of Sm_2SiO_5 ceramics. J Am Ceram Soc, 2012, 95(1): 37–40.
 [5] KONIJINENDIJK W L. Luminescence of $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9:\text{Ti}^{4+}$ compared to $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Ti}^{4+}$. Inorg Nuc Chem Lett, 1981, 17(5/6): 129–132.
 [6] DU K, YIN C Z, YANG J Q, et al. Crystal structure, far-infrared spectra, and microwave dielectric properties of bazirite-type $\text{BaZr}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{O}_9$ ceramics. Ceram Inter, 2022, 48(3): 3592–3599.
 [7] DU K, SONG X Q, LI J, et al. Optimised phase compositions and improved microwave dielectric properties based on calcium tin silicates. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(2/3): 340–345.
 [8] LI J, TANG Y, ZHANG Z W, et al. Two novel garnet $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{B}=\text{Yb, Ho}$) microwave dielectric ceramics with low permittivity and high Q . J Eur Ceram Soc, 2021, 41(2): 1317–1323.
 [9] TANG Y, ZHANG Z W, LI J, et al. $\text{A}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca, Mg}$): Two novel microwave dielectric ceramics with contrasting τ_f and $Q \times f$. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(12): 3989–3995.
 [10] CHENG K, TANG Y, XIANG H C, et al. Two novel low permittivity microwave dielectric ceramics Li_2TiMO_5 ($\text{M}=\text{Ge, Si}$) with abnormally positive τ_f . J Eur Ceram Soc, 2019, 39(8): 2680–2684.
 [11] DU K, YIN C Z, GUO Y B, et al. The relationship between crystal structure and modified microwave dielectric properties of $\text{Ca}_3\text{SnSi}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_9$ ceramics. J Am Ceram Soc, 2022, 105(2): 1253–1264.
 [12] DU K, YIN C Z, GUO Y B, et al. Phase transition, infrared spectra, and microwave dielectric properties of temperature-stable $\text{CaSnSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_5$ ceramics. Ceram Inter, 2022, 47(17): 24781–24792.
 [13] RIETVELD H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J Appl Crystallogr, 1969, 3(2): 65–71.
 [14] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonant method of measuring inductive capacitance in the millimeter range. IEEE Trans Microw Theory Tech, 1960, 8(4): 402–410.
 [15] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr A, 1976, 32(1): 751–767.
 [16] DU K, SONG X Q, ZOU Z Y, et al. Correlation between crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{CaRE}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ ($\text{RE}=\text{La, Nd, Sm, and Er}$). J Mater Sci–Mater El, 2020, 31(4): 3274–3280.
 [17] SONG X Q, DU K, ZHANG X Z, et al. Crystal structure, phase composition and microwave dielectric properties of $\text{Ca}_3\text{MSi}_2\text{O}_9$ ceramics. J Alloy Compd, 2018, 750: 996–1002.
 [18] BRESE N E, OKEEFFE M. Bond-valence parameters for solids. Acta Crystallogr B, 1991, 47(2): 192–197.
 [19] BROWN I D, SHANNON R D. Empirical bond–strength–bond–length curves for oxides. Acta Crystallogr A, 1973, 29(3): 266–282.
 [20] RAMA RAO S D, ROOPAS KIRAN S, MURTHY V R K. Correlation between structural characteristics and microwave dielectric properties of scheelite $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{MoO}_4$ solid solution. J Am Ceram Soc, 2012, 95(11): 3532–3537.
 [21] OHSATO H, TSUNOOKA T, SUGIYAMA T, et al. Forsterite ceramics for millimeterwave dielectrics. J Electroceram, 2006(2–4), 17: 445–450.