

B 位($\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$) $^{4+}$ 置换对新型 Sr 基($\text{Sr}, \text{Nd}, \text{Ca}$) TiO_3 微波陶瓷结构及介电性能的影响

屈婧婧¹, 魏 星¹, 宋小辉¹, 袁昌来², 刘 飞³

(1. 桂林航天工业学院 计算机科学与工程系, 桂林 541004; 2. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004; 3. 桂林电子科技大学 机电工程学院, 桂林 541004)

摘 要: 采用固相反应法合成了 $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{Ti}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$, SNCTMTx) 系微波介质陶瓷, 分析了 SNCTMTx ($0.2 \leq x \leq 0.5$) 陶瓷的相组成、显微结构、烧结特性和微波介电性能之间的关系。XRD 晶体结构分析表明: 当 $x=0.2$ 时, SNCTMTx 陶瓷为单一正交钙钛矿结构, 当 x 值增为 $0.3 \sim 0.5$ 时, 陶瓷体呈现正交钙钛矿相、SrO 与未知相多相共存状态。随着 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 含量的增加, 体系中第二相的出现及含量的改变导致 ϵ_r 先增后减, 而 $Q \times f$ 值出现先降后升的原因是 B 位离子 1:2 有序度的出现与范围的增加抑制了第二相进一步恶化品质因子; 此外, τ_f 逐渐向近零方向偏移与氧八面体的畸变程度密切相关。当 $x=0.5$ 时, 在 1530°C 烧结 4 h 得到的 SNCTMTx 陶瓷微波介电性能较优: $\epsilon_r=55.3$, $Q \times f \approx 7400 \text{ GHz}$, $\tau_f \approx 23.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关 键 词: 钙钛矿; $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$; 微波介电性能; $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3$

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

B-site Substitution by $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ on Structures and Dielectric Properties of New Sr-based ($\text{Sr}, \text{Nd}, \text{Ca}$) TiO_3 Microwave Ceramics

QU Jing-Jing¹, WEI Xing¹, SONG Xiao-Hui¹, YUAN Chang-Lai², LIU Fei³

(1. Guilin University of Aerospace Technology, Department of Computer Science and Engineering, Guilin 541004, China; 2. Guilin University of Electronic Technology, School of Material Science and Engineering, Guilin 541004, China; 3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{Ti}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$, SNCTMTx) ceramics were prepared by solid state reaction technique. Wherein, the relation between phase compositions, microstructures, sintering properties, and microwave dielectric properties of the SNCTMTx ($0.2 \leq x \leq 0.5$) ceramic systems were studied. The XRD results indicated that a single phase with orthorhombic perovskite-like structure was formed in the sample with $x = 0.2$, and a mixed phase system was formed in the samples with given compositional range $x = 0.3 - 0.5$ composed of orthorhombic perovskite phase, SrO phase and unknown second phase. Additionally, the ϵ_r first increased and then decreased, affected by the appearance and the content of the second phase. Meanwhile, the $Q \times f$ value showed down first and then up with the increase of $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ content because the increasing degree of 1:2 ordering could suppress the reduction in quality factor. Moreover, the τ_f gradually shifted to near-zero direction, which resulted from the variation of the oxygen octahedral distortion. The SNCTMTx ($x=0.5$) ceramic sintered at 1530°C for 4 h showed better microwave dielectric properties with $\epsilon_r = 55.3$, $Q \times f \approx 7,400 \text{ GHz}$ and $\tau_f \approx 23.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

收稿日期: 2016-05-13; 收到修改稿日期: 2016-07-27

基金项目: 广西自然科学基金 (118286); 国家自然科学基金 (11464006); 广西高校中青年教师基础能力提升项目 (KY2016YB534); Natural Science Funds of Guang Xi Province (118286); National Natural Science Foundation of China (11464006); Middle-aged and Young Teachers of the College and/or Universities for Basic Ability Promotion Project in Guang Xi Province (KY2016YB534)

作者简介: 屈婧婧 (1988-), 女, 硕士研究生, 讲师. E-mail: qujingjing@guat.edu.cn

通讯作者: 刘 飞, 讲师. E-mail: liufeiguat@yahoo.com

Key words: perovskite; $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$; microwave dielectric properties; $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3$

随着卫星移动通信技术的快速发展,微波器件的小型化、片式化和集成化已成为高技术微波介质材料未来发展的重要趋势^[1-2]。研究表明,在一定范围微波频率内,器件直径(d)与介电常数(ϵ_r)的算术平方根呈反比^[3]。因此,在微波集成电路中作为主要元件之一的介质谐振器件,也需要实现轻量化和小型化。钙钛矿结构的 CaTiO_3 和 SrTiO_3 因具有极高的介电常数而倍受关注^[4],如 CaTiO_3 : $\epsilon_r = 170$, $Q \times f \approx 3600 \text{ GHz}$ 和 $\tau_f \approx 850 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。但它们的介电损耗较高,且谐振频率温度系数非常大,难以直接应用于微波器件。研究者们相继以 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 等稀土离子不等价置换 CaTiO_3 中 A 位 Ca^{2+} , 其通式为: $(\text{Ca}, \text{Ln})\text{TiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$)。结果表明: Ln^{3+} 离子置换改性可以改善热稳定性并大幅降低介电损耗,也就是谐振频率温度系数(τ_f)减少而品质因子($Q \times f$)升高,同时 $\epsilon_r (\geq 90)$ 仍然保持较高数值^[5-6]。在这些材料中,以 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3})\text{TiO}_3$ 系列陶瓷的介电性能为例: 当 $x=0.39$ 时, $(\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26})\text{TiO}_3$ 陶瓷具有优良的微波介电性能($\epsilon_r=98$, $Q \times f \approx 13000 \text{ GHz}$, $\tau_f \approx 247 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[7]。此外, SrTiO_3 的 $\tau_f \geq 1000 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 热稳定性比 CaTiO_3 更差,但其 ϵ_r 为 270, 远高于 CaTiO_3 ^[4]。然而,采用 Sr^{2+} 进一步置换 A 位 Ca^{2+} 和 Nd^{3+} 对 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3})\text{TiO}_3$ 介电性能影响的研究几乎未见报道。因此,我们通过复合 $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3$ 和 SrTiO_3 , 发现 $x\text{SrTiO}_3-(1-x)\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3$ 陶瓷在 $x=0.1\sim 0.4$ 范围内可形成单一正交钙钛矿相固溶体,且当 $x=0.2$ 时具有优异的微波介电性能: $\epsilon_r=130$ 、 $Q \times f \approx 9600 \text{ GHz}$ 和 $\tau_f \approx 310 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[8]。在形成固溶体的前提下, $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3$ (SNCT)微波陶瓷的介电性能与 CaTiO_3 、 SrTiO_3 的相比,虽然 ϵ_r 有所降低,但 τ_f 与 $Q \times f$ 均得以有效改善。尽管如此,SNCT 陶瓷的 τ_f 值仍然过高,无法达到实用要求。

有效调节钙钛矿结构陶瓷材料 τ_f 值使之接近于零值的方法有两种: 一是通过复合两种或多种具有钙钛矿结构且 τ_f 值相反的陶瓷材料,从而获得固溶体或复相材料^[9]; 二是在钙钛矿结构(ABO_3)中采用 B 位离子取代的方法,通过改变氧八面体 BO_6 中 B-O 键能强度,晶格能发生改变从而调节 τ_f ^[10]。在前期研究的基础上,本工作进一步引入 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$, 以第二种方法为研究思路,结合实验结果和相关电介质理论,对 $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{Ti}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{O}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$, SNCTMT $_x$)复合钙钛矿陶瓷体系的离子改性以及影响其微波介电性能的主要因素做了详细分析。同时,实验获得了温度系数接近于零的适中 Q

值中高介电 Sr 基复合钙钛矿陶瓷材料。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验采用高纯 CaCO_3 (99.9%)、 SrCO_3 (99.9%)、 Nd_2O_3 (99.99%)、 MgO (99.0%)、 Ta_2O_5 (99.5%) 和 TiO_2 (99.0%) 为原料。将原料置于烘箱 (100°C) 内烘 24 h 后,按 $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{Ti}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})_x\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.3, 0.4$ 和 0.5) 化学计量配料,在尼龙罐中以 ZrO_2 球作为球磨介质,加无水乙醇球磨 24 h; 浆料烘干后,在高温炉内以 1150°C 预烧 2 h。预烧合成后的粉料再经过 12 h 球磨、干燥、过筛等工艺后,制成所需瓷料。随后,在瓷料中加入 5wt% 的聚乙烯醇(PVA)作粘结剂,待烘干后细磨,再用等静压法在 150 MPa 压力下将瓷料压制成 $\phi 11.5 \text{ mm} \times (5.3 \sim 5.6) \text{ mm}$ 的圆柱试样。样品在 $1450 \sim 1550^\circ\text{C}$ 进行烧结,保温时间为 4 h,然后随炉自然冷却到室温。

1.2 性能测试

通过几何法测量烧结样品的体积密度; 采用 Bruker-D8Advance 型 X 射线衍射仪分析烧结样品的物相组成; 采用 JEOL-JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)观察样品的显微形貌。采用 Agilent-N5230A 型矢量网络分析仪测量样品的微波介电性能,使用 Hakki-Coleman 平行板介质谐振器法(开腔法)^[11]测量介电常数(ϵ_r),模式为 TE_{011} ,测试频率为 $4.84 \sim 6.07 \text{ GHz}$; 而考虑到平行金属板中交变磁场的影响和电阻率带来的误差,使用 $\text{TE}_{01\delta}$ 模式的闭腔介质谐振器法在 $3.38 \sim 4.39 \text{ GHz}$ 频率范围内测试品质因子($Q \times f$)。谐振频率温度系数(τ_f)在热处理炉中采用与 ϵ_r 相同的测量方法和模式; τ_f 值由公式(1)进行计算^[12]:

$$\tau_f = \frac{\Delta f_0}{f_0 \Delta T} = \frac{f_{75} - f_{25}}{f_{25} \times 50} \quad (1)$$

式中 f_{75} 和 f_{25} 分别为样品在 75°C 和 25°C 下测得的谐振频率。其中,本研究选取的最高工作温度为 75°C ,而适当延长了 35°C 、 45°C 、 55°C 、 65°C 及 75°C 的保温时间。

2 结果分析与讨论

2.1 相结构分析

图 1(a)为 1500°C 烧结 SNCTMT $_x$ 陶瓷的 XRD 图

谱,可以看出,当 $x=0.2$ 时,陶瓷体呈现出单相结构,可以标定为空间群为 $\text{Pnma}(62)$ 的正交晶体结构(PDF#42-0423)。随着 x 值的增加,SNCTMT x 陶瓷体的物相变化比较复杂,当 $x=0.3$ 时,开始出现 SrO 相(PDF#48-1477);当 $x=0.4$ 、 0.5 时,陶瓷体物相中除了正交晶系钙钛矿结构相和逐渐增加的 SrO 相外,还伴随有少量未知第二相的出现(经PDF卡片对比未能确定其准确物相)。值得注意的是,当 $x=0.4$ 时, $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 离子的引入在某种程度上打破了原来B位 Ti^{4+} 离子的单一占位形式。因为在 $2\theta=14.79^\circ$ 时出现了超晶格衍射峰,这是表征B位离子1:2长程有序的特征峰^[13],它代表了 $1/3[111]_c$ 超晶格衍射在 $\langle 111 \rangle$ (即依据简单立方钙钛矿结构对角线方向上),B位离子按照1:2排列成有序态^[14]。随着 x 值增至0.5,有序峰强度有所增加,如图1插图所示。这说明此时B位离子1:2有序区域范围加大。另一方面,随着 x 值的增加,主晶相钙钛矿正交晶相衍射峰如(121)、(202)和(042)逐渐往低角度方向偏移,以(202)峰为例,如图1(b)所示。由布拉格方程可知,晶面间距与衍射角度成反比关系,而 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 的平均离子半径(0.0667 nm)大于 Ti^{4+} 离子半径(0.0605 nm)^[15],则 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 的引入必将引起晶格膨胀,致使主晶相晶面间距扩大。

2.2 显微结构分析

在 1500°C 烧结4 h 的不同 x 值的SNCTMT x 陶瓷的微观形貌如图2(a)~(d)所示。由图2(a)可看出,当 $x=0.2$ 时,陶瓷体晶粒呈多边形块状,有一定量气孔存在于晶界处,陶瓷晶粒大小差异明显。随着 x 值的增加,陶瓷体微结构逐渐趋于均匀与致密,但晶

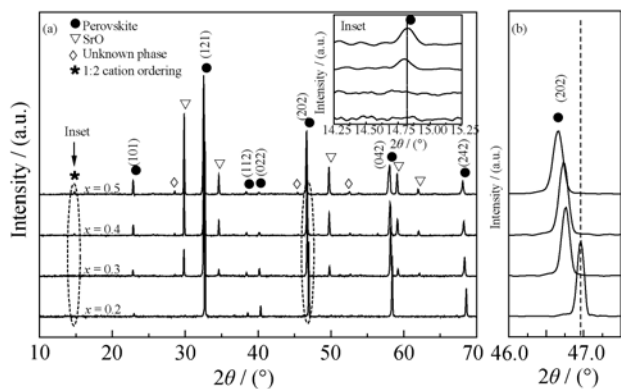


图1 SNCTMT x ($0.2 \leq x \leq 0.5$)陶瓷 1500°C 烧结4 h 的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of SNCTMT x ($0.2 \leq x \leq 0.5$) specimens sintered at 1500°C for 4 h

Inset in (a) represents the enlarged figures of the superstructure reflections with B-site cation ordering. (b) The enlarged figure of (202) peak

粒明显分为大小两组,在背散射图片中也更为明显[图2(b)~(d)]。随着 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 引入量的增加,白色小晶粒的数量也随之变多,且主晶相晶粒平均尺寸逐渐减小,孔隙率降低。从图2(b)~(d)中未观测到明显的晶粒异常长大现象。这些结果说明:随着 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 含量的增加,只有部分 Mg^{2+} 、 Ta^{5+} 进入B位置换 Ti^{4+} 形成钙钛矿相,而这些离子的置换过程均属于价态不匹配的离子取代,极易产生阳离子空位与氧空位,致使晶格发生一定的扭曲,另外,还有一些剩余的 Ta^{5+} 以游离态存在于晶界处。这些离子价态、半径的不匹配性和晶格缺陷很可能是第二相产生并逐渐增加的原因所在。而第二相的形成也对晶界迁移有一定的抑制作用,致使主晶相晶粒尺寸变小。为了弄清第二相的成分,对 $x=0.5$ 的SNCTMT x 陶瓷样品做了EDS分析,图2(e、f)分别为图2(d)‘A’点和‘B’点的能谱,可以看出,对于块状大晶粒和白色小晶粒,两者的组成成分相同。但‘A’点陶瓷组分原子相对含量基本符合SNCTMT x ($x=0.5$)陶瓷的化学剂量比;而‘B’点中Sr、Ta的含量突增,Ca、Ti含量则相对‘A’点变少。因此,结合XRD图谱分析可推测第二相含有 SrO 以外,剩余未知第二相的成分比较复杂,通过常规的XRD和EDS很难确定其准确物相。

2.3 烧结特性分析

图3给出了不同组分SNCTMT x 陶瓷的体积密度随烧结温度变化的关系曲线,可以看出,对于不同组分的陶瓷,体积密度随烧结温度的升高而增加,并在一定温度点达到最大值后又逐渐降低。在 $x=0.2$ 时,最佳烧结温度为 1470°C ;对于 $x=0.3$ 和 $x=0.4$ 两个组分 1500°C 烧结就获得了最大密度;而对于 $x=0.5$,最佳烧结温度则升高至 1530°C 。这说明随着 $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 引入量的增加,SNCTMT x 陶瓷的最佳烧结温度有所升高,这是由于 Ta_2O_5 的熔点较高(1870°C)^[16],需要更高的温度来促进陶瓷体系的烧结。另一方面,在同一烧结条件下,体积密度单调递增,且在 $0.2 \leq x \leq 0.3$ 范围内增幅明显,因此, $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 的引入可使SNCTMT x 陶瓷的体积密度增加,而体积密度的改变与固溶体陶瓷介电常数的增减又有所关联。

2.4 微波介电性能分析

图4为SNCTMT x 陶瓷的介电常数(ϵ_r)与烧结温度的关系曲线。对于大多数微波介质陶瓷材料而言,最大 ϵ_r 都是在其致密化烧结温度下获得的。从图4

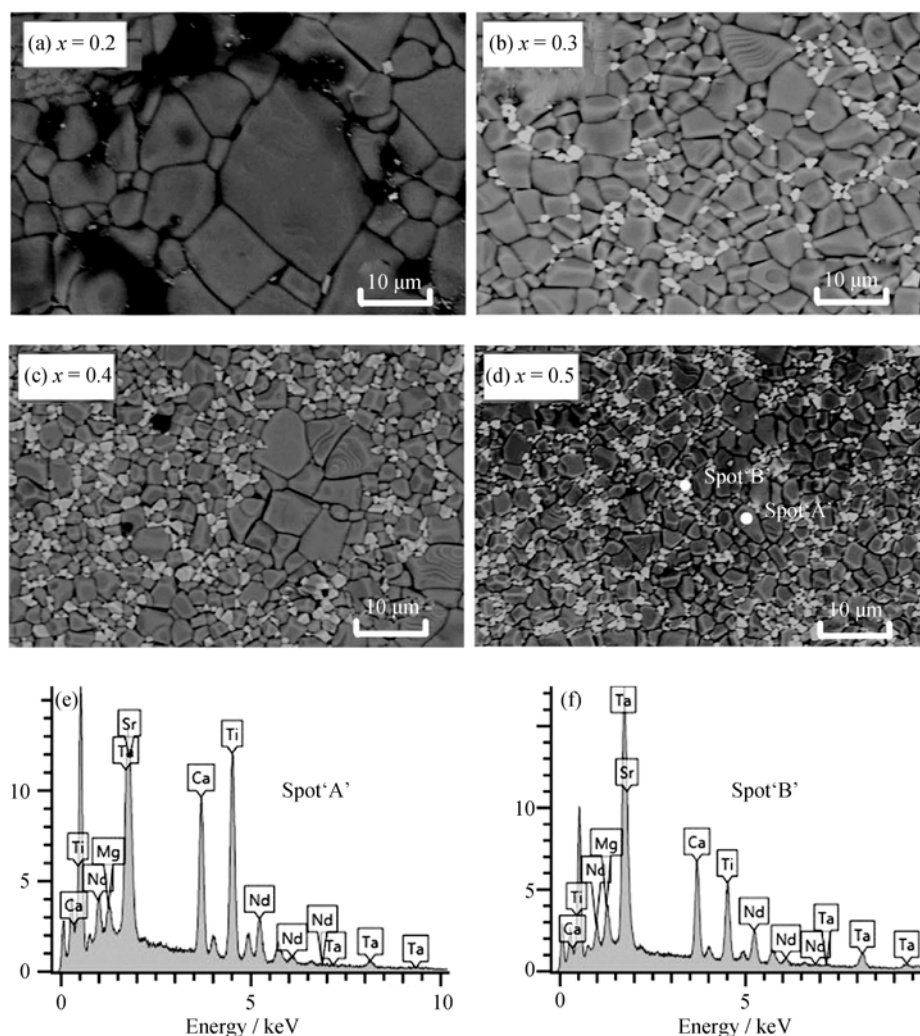


图 2 在 1500℃ 烧结 4 h 的 SNCTMT x ($0.2 \leq x \leq 0.5$) 陶瓷背散射 (BEIs) 图片及其 EDS 图谱

Fig. 2 Back-scattered electron images (BEIs) and EDS pattern of SNCTMT x ($0.2 \leq x \leq 0.5$) specimens sintered at 1500°C for 4 h

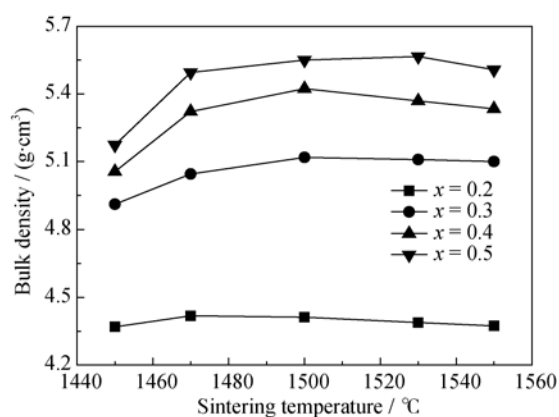


图 3 SNCTMT x ($0.2 \leq x \leq 0.5$) 陶瓷的体积密度随烧结温度变化的关系曲线

Fig. 3 Bulk density of SNCTMT x ($0.2 \leq x \leq 0.5$) ceramics as a function of sintering temperature

而, 当 $x=0.4$ 和 0.5 时, 陶瓷最大 ε_r 并不在完全致密可以看出, 当 $x=0.2$ 、 0.3 时, SNCTMT x 陶瓷的 ε_r 随烧结温度的变化趋势与体积密度随烧结温度的变化

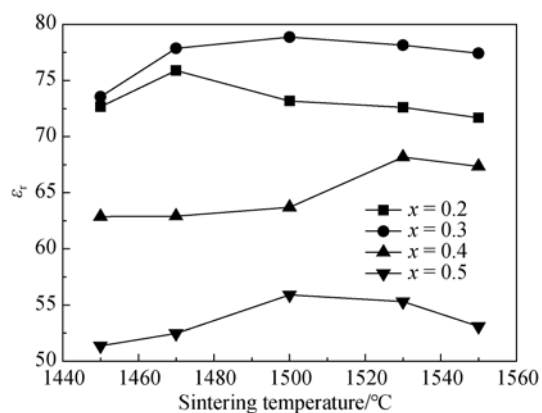


图 4 SNCTMT x ($0.2 \leq x \leq 0.5$) 陶瓷的 ε_r 随烧结温度变化的关系曲线

Fig. 4 ε_r of SNCTMT x ($0.2 \leq x \leq 0.5$) ceramics as a function of sintering temperature

趋势基本一致, 最大的 ε_r 分别在最佳烧结温度 1470℃、1500℃下获得, 这与一般烧结规律相符。然化的烧结温度下获得, 这是由于随着 x 值的增大, 第

二相的含量和数量均增加,因而在同一组分下,陶瓷体较为复杂的相组成致使 ε_r 的变化并不能完全由致密度来断定。从图4还可以看出,不同组分SNCTMTx陶瓷的 ε_r 在同一烧结温度下,先增加后减小,如在1500℃烧结4h时, ε_r 从 $x=0.2$ 时的73.2增至 $x=0.3$ 时的78.9,然后又逐渐降低至 $x=0.5$ 时的55.9。造成这一结果的原因在于当非本征因素影响较小时,陶瓷体的 ε_r 与离子极化机制密切相关。对于1400℃烧结4h得到的纯SNCT固溶体,其 ε_r 为130.4^[8],由于($\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$) $^{4+}$ (3.61\AA^3)的平均离子极化率大于 Ti^{4+} (2.93\AA^3)的离子极化率^[17],所以,随着 x 增加至0.3,陶瓷体B位离子整体极化率升高, ε_r 也随之变大。当 x 值进一步增加时,陶瓷体的物相组成变得复杂,极化机制已不为主导作用,陶瓷体 ε_r 的下降应与第二相的产生有关。Chatterjee等^[18]在研究不同含量SrO的添加对BaO- TiO_2 陶瓷微波介电性能的影响时发现,添加超过2mol%的SrO就会降低BaO- TiO_2 陶瓷基体的介电常数。此外,遵循多相混合规则,可推测出未知第二相也具有较低的介电常数。所以,随着SrO相和未知第二相含量的增加,SNCTMTx陶瓷的 ε_r 又逐渐降低。

图5显示了SNCTMTx陶瓷品质因子($Q \times f$)和谐振频率温度系数(τ_f)随 x 值的变化曲线。可以看出,不同陶瓷组分在其完全致密化烧结温度下的 $Q \times f$ 值随着 x 值的增加呈先降低后升高趋势,这是由于当 x 为0~0.3时,SNCTMTx陶瓷逐渐出现了第二相,且以SrO含量居多,而SrO的 $Q \times f$ 值低于3000GHz^[4],因此,第二相的存在致使陶瓷的 $Q \times f$ 值有所下降。随着 x 值的进一步增加,虽然第二相含量也随之增加,但陶瓷B位由于($\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$) $^{4+}$ 引入量的增加,形成了B位离子1:2长程有序,且有序度逐渐增强。一般认为,阳离子有序度的提高对具有复杂钙钛矿结构的材料

来说,可以改善其品质因子,也就是降低其介电损耗^[16,19]。这一结果说明:随着 x 值的增加,B位阳离子有序度在一定程度上抑制了第二相使SNCTMTx陶瓷 $Q \times f$ 值下降的趋势,进而改善了 $Q \times f$ 值。另外,在实验过程中,当体系组分 x 值为0.6时,运用平行板闭腔法在2~10GHz范围内未能有效探测出 Q 值所对应的谐振峰,可以推断 $Q \times f$ 值在此组分下已大幅恶化,因此在本文中未列出,这是由于杂相含量和数量进一步增加又影响了有序度对介电损耗降低的抑制作用。另一方面,随着 x 值的增加, τ_f 呈线性下降趋势。Colla等^[20]研究认为,钙钛矿结构中 BO_6 氧八面体发生畸变或倾斜能够抑制由于温度升高作用在偶极子上的效应,导致热稳定性增加,从而 τ_f 向零值方向移动。本研究中 τ_f 的变化趋势符合以上规律,这是由于($\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$) $^{4+}$ 的平均离子半径大于 Ti^{4+} 离子半径,造成晶格B位离子半径增大,致使晶体氧八面体结构有所倾斜,热稳定性增强。然而,SNCTMTx陶瓷的 τ_f 随组分变化与预期有所不同,根据经验,陶瓷组分在 $x=0.4$ 时就应该得到近于零的 τ_f 值^[13,16,19],而实测值在 $x=0.5$ 时所得最低的 τ_f ($\tau_f \approx 23.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)也与零值有一定差距。这可能由于:此组分中含有的SrO相具有偏正的 τ_f 值^[4,18],但SrO含量毕竟比主晶相钙钛矿结构少,因此,实测基体 τ_f 的变化趋势仍为线性降低,但其降低幅度比预期的降幅偏低。此外,根据复相陶瓷介电性能的计算法则,未知第二相的 τ_f 值对SNCTMTx陶瓷的影响不大。

3 结论

1) 通过固相反应法合成的SNCTMTx ($0.2 \leq x \leq 0.5$)陶瓷的主晶相为正交晶系钙钛矿结构,随着($\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$) $^{4+}$ 含量的增加,逐渐出现SrO相与未知第二相,且含量也随 x 的增加而增加;

2) 由于离子极化率与相成分的影响程度随 x 值的增加有所不同,SNCTMTx陶瓷的介电常数(ε_r)呈先增后减趋势;而品质因子($Q \times f$)在相成分与B位离子有序度的共同作用下,随 x 值的增加,先降低后升高。此外,谐振频率温度系数(τ_f)逐渐减小且降幅与第二相的微波介电性能有所关联;

3) 当 $x=0.5$ 时,SNCTMTx陶瓷经1530℃烧结4h后的微波介电性能较优: $\varepsilon_r=55.3$, $Q \times f \approx 7400$ GHz, $\tau_f \approx 23.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。虽然 $Q \times f$ 未能突破10000 GHz,但其理论分析对获得 τ_f 接近于零的中高介电($\varepsilon_r=45\sim 70$)Sr基复合钙钛矿材料的开发与探索具有借鉴作用。

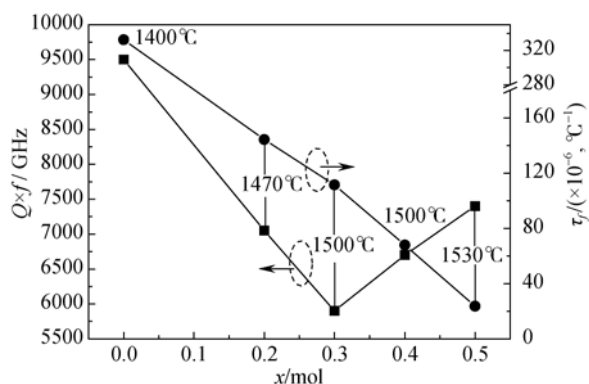


图5 SNCTMTx($0 \leq x \leq 0.5$)陶瓷 $Q \times f$ 和 τ_f 随 x 值的变化曲线
Fig. 5 $Q \times f$ and τ_f value of SNCTMTx ($0 \leq x \leq 0.5$) ceramics as a function of x

参考文献:

- [1] LI YUE-MING, SONG TING-TING, YOU YUAN, *et al.* Study on the microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{-}x(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(6): 696–699.
- [2] LIU FEI, WANG ZI-XING, YUAN CHANG-LAI, *et al.* Effects of $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ additions on sintering and microwave dielectric properties of $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.05}\text{Li}_{0.375}\text{Sm}_{0.375})\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, **42**(12): 88–91.
- [3] REANEY I M, IDDLES D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**: 2063–2072.
- [4] WISE P L, REANEY I M, LEE W E, *et al.* Structure-microwave property relations in $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 1723–1726.
- [5] HSUN C H, TSAI S H. Dielectric characteristics of Sr substitution on $\text{Ca}_{0.4}\text{Sm}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics at microwave frequency. *Ceram. Int.*, 2014, **40**: 10111–10114.
- [6] LI J M, QIU T. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{Ca}_{0.6}\text{La}_{0.267}\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ca}(\text{Sm}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics. *Ceram. Int.*, 2012, **38**: 4331–4335.
- [7] FU M S, LIU X Q, CHEN X M. Structure and microwave dielectric characteristics of $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**: 585.
- [8] LIU F, YUAN C L, LIU X Y, *et al.* Microstructures and dielectric properties of $(1-x)\text{SrTiO}_3\text{-}x\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3$ ceramic system at microwave frequencies. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2015, **26**(1): 128–133.
- [9] KIM E S, CHUN E S, KANG D H. Effects of structural characteristics on microwave dielectric properties of $(1-x)\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.1}\text{TiO}_3\text{-}x\text{LnAlO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Er}$ and Dy) ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**: 3005–3010.
- [10] BRESE N E, O'KEEFFE M. Bond-valence parameters for solids. *Acta. Cryst.*, 1991, **B47**: 192–197.
- [11] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. *IRE. Trans. Microw. Theory. Tech.*, 1960, **8**: 402–410.
- [12] NISHIKAWA T, WAKINO K, TAMURA H. Precise measurement method for temperature coefficient of microwave dielectric resonator material. *IEEE. MTT-S. Int. Microw. Symp. Dig.*, 1987, **3**: 277–280.
- [13] HONG K S, KIM I T, KIM C D. Order-disorder phase formation in the complex perovskite compounds $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(12): 3218–3224.
- [14] WANG CHUN-XIN, SHI FENG. Crystal structure of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solutions system. *J. Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, **37**(6): 1108–1110.
- [15] SHANNON R D. revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and Chalcogenides. *Acta. Cryst.*, 1976, **A32**: 751–767.
- [16] BIAN JIAN-JIANG, ZHAO MEI-YU, YAO YAO, *et al.* Sinterability, microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ba}[\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3(1+x)}]\text{O}_3$. *Journal of Inorganic Materials*, 1998, **13**(6): 831–834.
- [17] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(1): 348–366.
- [18] CHATTERJEE C, VIRKAR A N, PAUL A. Effects of SrO addition on densification and dielectric properties of barium nano titanate. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1990, **9**: 1049–1051.
- [19] ICHINOSE N, SHIMADA T. Effect of grain size and secondary phase on microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Ba}[(\text{Mg},\text{Zn})_{1/3}\text{Ta}_{2/3}]\text{O}_3$ systems. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(10/11): 1755–1759.
- [20] COLLA E L, REANEY I M, SETTER N. Effect of structure changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(5): 3414–3425.