

ZBAS 对 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 结构与微波介电性能的影响

韩林材, 丁士华, 宋天秀, 黄龙, 张晓云, 熊中

(西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘要: 采用固相反应工艺, 按化学计量百分比 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-x(\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3)$ ($x=0, 1\%, 2\%, 3\%, 4\%$) 制备样品, 研究了不同含量 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ (ZBAS) 玻璃相对 $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系介电材料显微结构及微波介电性能的影响。结果表明: 添加 ZBAS 玻璃相可以适当降低烧结温度, 促进六方钡长石转变为单斜钡长石。当 $x \geq 3\%$ 时, 六方钡长石可以完全转变为单斜钡长石。随着 ZBAS 玻璃相含量的增多, 样品的密度、介电常数(ϵ_r)、品质因数($Q \times f$)和谐振频率温度系数(τ_f)增大。在 $x=3\%$, 烧结温度为 1360°C 时, 可以获得综合性能相对较好的单斜钡长石, 其介电性能: $\epsilon_r=6.72$, $Q \times f=28058 \text{ GHz}$, $\tau_f=-29.79 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 。

关键词: ZBAS 玻璃相; 钡长石; 单斜相; 介电性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

ZBAS on the Structure and Dielectric Property of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

HAN Lin-Cai, DING Shi-Hua, SONG Tian-Xiu, HUANG Long, ZHANG Xiao-Yun, XIONG Zhong

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: Barium feldspar $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system materials have been studied widely for satellite communication, microwave substrate and packaging in recent years. $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-x(\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3)$ ($x=0, 1\%, 2\%, 3\%, 4\%$) ceramics were prepared by solid state route. The effects of ZBAS glass on the sintering behaviour, phase composition and microwave dielectric properties of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ were investigated. Addition of ZBAS glass can effectively lower the sintering temperature to 1360°C without changing phase composition of the sample and greatly propel the transition from hexacelsian to celsian. When $x \geq 2\%$, the transition from hexacelsian to celsian reaches 100%. Density, dielectric constant and τ_f of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -ZBAS ceramics increase with the increment of ZBAS glass in the range of $1\% \leq x \leq 4\%$. In addition, the resonant frequency temperature coefficient is negative. The $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -ZBAS sintered at 1360°C obtains a high $Q \times f$ of 28058 GHz , $\epsilon_r=6.72$ and $\tau_f=-29.79 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ at $x=3\%$. Deviations between experimental and theoretical relative permittivity of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-x\text{ZBAS}$ is also discussed.

Key words: ZBAS glass; feldspar; celsian; microwave dielectric properties.

近年来, 低介电常数微波介质陶瓷在卫星通讯、微波基板与电子封装等领域具有重要应用价值。

其中, 具有低介电常数($\epsilon_r < 10$)、低介电损耗($\tan \delta < 10^{-4}$)及近零谐振频率温度系数($\tau_f \approx 0$)的陶瓷材料成

收稿日期: 2017-10-30; 收到修改稿日期: 2017-12-25

基金项目: 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); 四川省教育厅资助项目(14ZB0126); 四川省粉末冶金工程技术中心资助项目(SC-FMYJ2017-04, SC-FMYJ2017-07); 国家自然科学基金(11074203) Open Research Subject of Key Laboratory of Special Materials and Preparation Technology of Sichuan Province (szjj2017-059); Foundation of Sichuan Educational Committee (14ZB0126); Opening Foundation of Sichuan Province Engineering Center for Powder Metallurgy (SC-FMYJ2017-04, SC-FMYJ2017-07); National Natural Science Foundation of China (11074203)

作者简介: 韩林材(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 729011258@qq.com

通讯作者: 宋天秀, 实验师. E-mail: dshihua@263.net

为研究热点。

钡长石是一种高纯度钡铝硅酸盐($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), 熔点为 1760°C , 耐高温($>1590^\circ\text{C}$), 机械性能好, 抗氧化性、抗蚀性及化学稳定性高, 与多种热、机械增强材料都有较好的化学相容性^[1]。因此以钡长石为基体的复合陶瓷材料成为近年来的研究热点。

钡长石的晶型主要有单斜钡长石(Monoclinic celsian)、六方钡长石(Hexacelsian)和正交钡长石(Orthorhombic celsian)。单斜钡长石在 1590°C 以下稳定存在, 电绝缘性和介电性能较好, 介电损耗小于 50×10^{-4} ($<1200^\circ\text{C}$), 有较小的线膨胀系数($2.3 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), 可以与常用陶瓷纤维(晶须)的线膨胀系数匹配^[2-4]。六方钡长石在 1590°C 下为亚稳相, 在 300°C 左右会发生六方 \rightarrow 正交相的可逆相变, 伴有 3%~4% 体积变化, 这可能形成微裂纹, 并且六方钡长石的线膨胀系数为 $8.0 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ^[5], 所以更希望得到单斜钡长石作为复合材料的基体材料。

在制备 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BAS)系陶瓷的过程中, 优先析出亚稳的六方钡长石, 高温时单斜钡长石在六方钡长石表面形核长大, 这是因为先析出的六方钡长石增加了玻璃粘度, 阻碍了质点扩散, 从而降低了结晶速度, 造成单斜钡长石析出困难^[6-8]。Song 等^[9]研究了 LiF 作为添加剂对 BAS 系材料的影响, 结果表明, LiF 可以有效降低 BAS 系材料的烧结温度, 避免出现高温六方相; Lei 等^[10]研究了不同分散剂对 BAS 相结构的影响, 实验表明以去离子水作为分散剂更有利于在烧结过程中得到高密度的稳定单斜 BAS 试样; Song 等^[11]研究了 ZnO 和 SiO_2 对 BAS 材料的影响, 结果表明, ZnO 和 SiO_2 可以显著降低烧结温度, 稳定相结构; Krzmann 等^[12]研究了 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Ca}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 陶瓷的结构与微波介电性能, 结果表明 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 可以有效促进六方钡长石转变为单斜钡长石; 张瑶等^[13]研究了添加剂 MgO 对 BAS 系陶瓷由六方钡长石 \rightarrow 单斜钡长石的晶型转变的影响, 结果表明, MgO 对钡长石晶型转变有非常好的促进作用, 可使钡长石从六方相迅速转变成单斜相, 当添加量 $x \geq 0.15 \text{ mol}$ 时, 六方相向单斜相的转变几乎达到 100%。因此找到一种促进六方相向单斜相转变的方法至关重要。

目前促进单斜钡长石转变的方法有^[14]: 加入氧化物或氟化物形核剂; 在原料中加入单斜晶种; 冷等静压/热处理; 在 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元相图中, 使玻璃成分向 BaO-2SiO_2 移动等。许杰等^[15]研究了 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ZBS)玻璃对 Al_2O_3 陶瓷的影响, 结果表明 ZBS 玻璃能降低 Al_2O_3 陶瓷的烧结温度, 得到的复合陶瓷具有优异介电性能。这就为研究 ZnO-

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (ZBAS)对 BAS 试样的结构与微波介电性能的影响提供了思路。本实验利用固相反应法在 BAS 中添加 ZBAS, 研究不同 ZBAS 含量对 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系介电材料结构转变及介电性能的影响。

1 实验方法

以纯 BaCO_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 为钡长石原料, 按 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 化学计量比称量。称量好的原料放入球磨罐中球磨 8 h, 烘干过筛, 压成大块在 900°C 保温 3 h 进行预烧, 将试样研磨过筛备用。以 ZnO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 B_2O_3 为玻璃相原料, 按化学计量百分比准确称量。称量好的原料以 900°C 保温 2.5 h 预烧, 研磨过筛备用。将玻璃相粉料按 BAS 主料的百分比称量 (1%、2%、3%、4%), 一起进行二次球磨, 球磨时间 8 h, 烘干, 加入定量的 PVA 粘结剂进行造粒, 压制成型, 最后在 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 下进行烧结, 保温 5 h 后随炉冷却, 制得样品。

采用 Archimedes 法测量样品密度。采用 χ' Pert 型转靶 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$)分析样品晶相。采用 Hitachi 公司的 S-3400 型扫描电子显微镜观察样品微观形貌。采用 Agilent 公司的 N5230A 型精密网络分析仪测试样品介电性能, 测试方法为 Hakki-Coleman 平板谐振器法。采用 MC-710P 型高低温试验箱测试样品在 $25\sim 85^\circ\text{C}$ 下的中心谐振频率和介电常数温度系数, 测试频率在 12 GHz 左右。利用以下公式计算谐振频率温度系数:

$$\tau_f = \frac{f_{85} - f_{25}}{f_{25} \times 60} \times 10^{-6}$$

这里, f_{85} 、 f_{25} 分别是陶瓷样品在 85°C 和 25°C 下的中心谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 烧结特征分析

图 1 为 BAS-xZBAS 样品的密度与烧结温度的关系曲线, 由图 1(a)可知, 随着烧结温度的升高, 样品密度逐渐增大, 当温度达到 1400°C 时, 纯 BAS 样品($x=0$)的密度达到极大值, 此时样品并不致密, 并且随着温度继续升高, 纯 BAS 密度开始下降。加入玻璃相后, BAS 系样品的密度得到明显提高, BAS 系样品均在 1360°C 烧结达到致密。本研究以陶瓷样品密度都最高时对应的温度为烧结温度, 并对该温度下(即 $x=0$ 时, 烧结温度 1400°C ; $x=1\%\sim 4\%$ 时, 烧结温度 1360°C)的样品进行进一步研究。

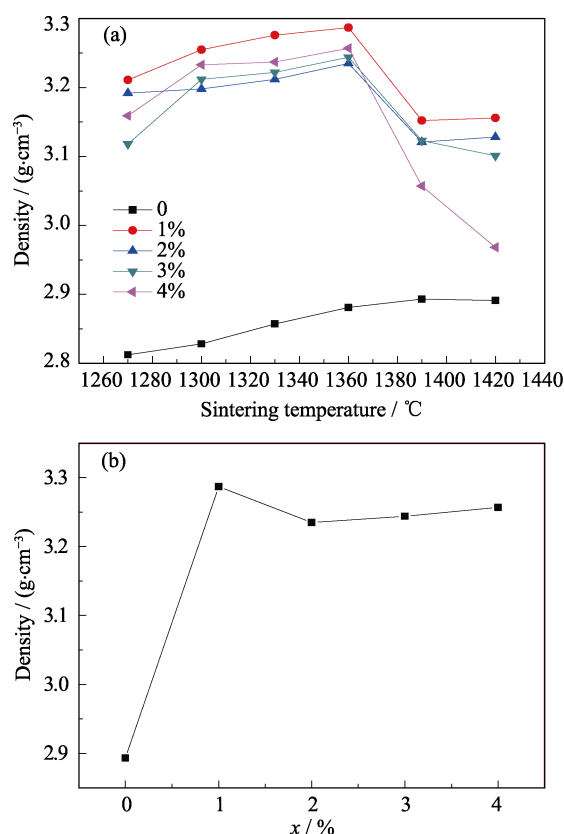


图1 不同ZBAS添加量时,密度随烧结温度的变化曲线(a),最佳烧结温度下密度随添加量的变化曲线(b)

Fig. 1 Relationship between density and sintering temperature for the sample with different amount of ZBAS (a) and the density curve in respond to ZBAS amount for the samples sintered at optimum temperatures (b)

从图 1(b)可以看出,不含 ZBAS 玻璃相时, BAS 样品经 1400 °C 烧结后密度达到 2.893 g/cm³。加入 ZBAS 玻璃相样品的烧结密度明显增大,当 $x=1\%$ 、2%、3%、4% 时, 1360 °C 烧结后的密度分别达到 3.287、3.235、3.244、3.257 g/cm³。 $x \geq 1\%$ 时, 继续提高 x 值, 密度开始下降; 当 $x=2\%$ 时, 密度取极小值, $\rho=3.235$ g/cm³; 继续提高 x 值, 密度随玻璃相含量的增加而保持较高数值, 样品达到理论密度的 97% (单斜钡长石的理论密度为 3.390 g/cm³)。

2.2 ZBAS 对晶体结构的影响

不同含量(0、1%、2%、3%、4%)ZBAS 玻璃相样品的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可知, 不添加 ZBAS 玻璃相($x=0$)时, 得到六方晶相(JCPDS 77-0185)。随着 ZBAS 添加量的增加, 六方相开始向单斜相(JCPDS38-1450)转变, 转变量也随之增大, 当 $x=3\%$ 时, 就得到了完全转变为单斜相的钡长石, 说明 ZBAS 玻璃相可以有效促进六方相转变为单斜相。在 $1\% \leq x \leq 4\%$ 范围内, 随着玻璃相含量的增加, 单斜相对应的衍射峰强度增大, 说明结晶度较好。

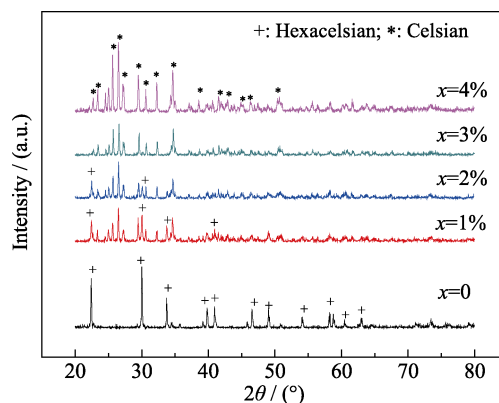


图2 不同ZBAS玻璃相含量样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the BAS samples with different glass phase amounts

六方钡长石和单斜钡长石能分别固溶 4% 和 2% 的 SiO_2 , 必须使六方钡长石中多余的 SiO_2 析出才能发生晶型转变, 而 SiO_2 在钡长石中的固溶扩散非常缓慢, 严重阻碍了钡长石晶型转变^[16]。样品中加入一定量的 ZBAS 玻璃相后, 在高温烧结时, 玻璃相熔融形成液相, 使固相扩散变为液相扩散, 扩散变得顺畅, 不但可以降低烧结温度, 而且促进了 SiO_2 的扩散脱溶, 使得六方钡长石转变成单斜钡长石。

图 3 为 BAS 系样品的 SEM 照片。由图 3(a) 可知, 不添加任何玻璃相时, 析出的六方相钡长石晶粒呈小颗粒状($\sim 1 \mu\text{m}$), 样品中存在一些较大的孔隙, 并不致密。从图 3(b)~(d) 可以看出, 添加 ZBAS 玻璃相后, 样品表面变得致密, 并且晶粒也发生了显著的变化: 随着玻璃相的增加, 晶粒逐渐长大, 条状晶粒逐渐增多, 当添加量 $x=3\%$ 时, 晶粒完全转变为长片状并且长大($\sim 3 \mu\text{m}$), 说明适量的玻璃相可以促进晶型转变和晶粒长大。当 $x=4\%$ 时, 晶粒开始变小并伴随着熔融态。通过分析可知, 图 3(e) 中明显的熔融态玻璃相是加入 ZBAS 玻璃量较大形成的。

2.3 ZBAS 对介电性能的影响

图 4 为 BAS 系样品介电常数随 ZBAS 玻璃相含量变化的关系曲线。由图 4 可知: 当 $x=0$ 时, BAS 样品介电常数为 6.14; 随着 x 值的增大, ϵ_r 先增大, 在 $x=1\%$ 时达到最大值($\epsilon_r=6.85$); x 值继续增大, ϵ_r 开始减小, 在 $x=2\%$ 时达到极小值($\epsilon_r=6.71$); 继续增大 x 值, ϵ_r 呈线性增大趋势。由图 2 分析可知, 当 $x=0$ 时, 样品呈六方相; 添加玻璃相后, 物相向单斜相转变, 介电常数开始增大。在 $1\% \leq x \leq 4\%$ 范围内, 随着 x 值的增大, 单斜相增多, 成为主晶相, 晶体结构趋于稳定, 介电常数的变化不大, 趋于稳定。

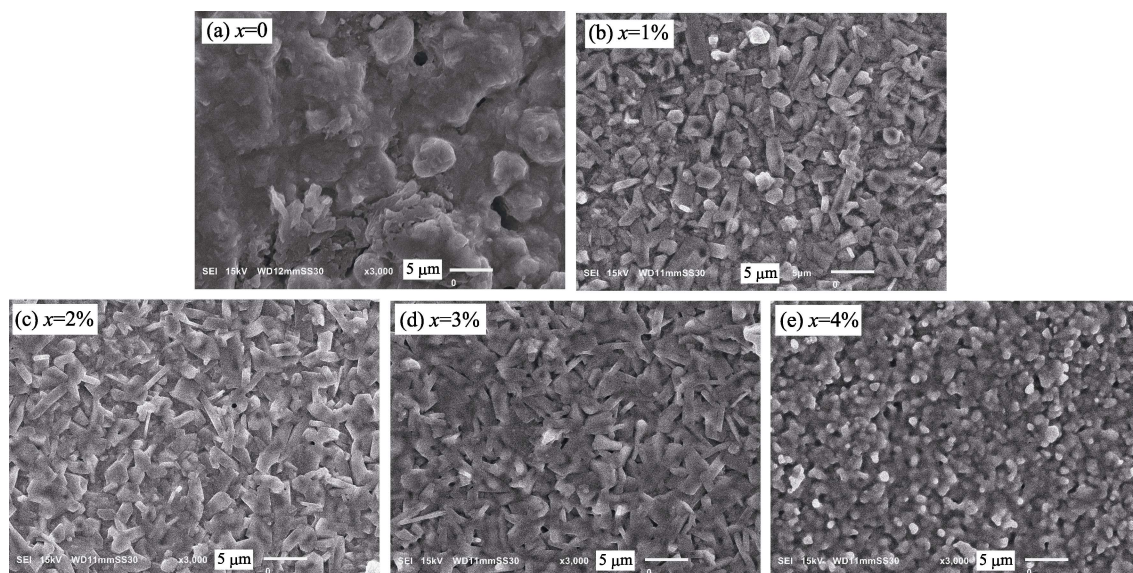
图 3 BaAl₂Si₂O₈-x(ZBAS)样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the samples with different ZBAS amounts

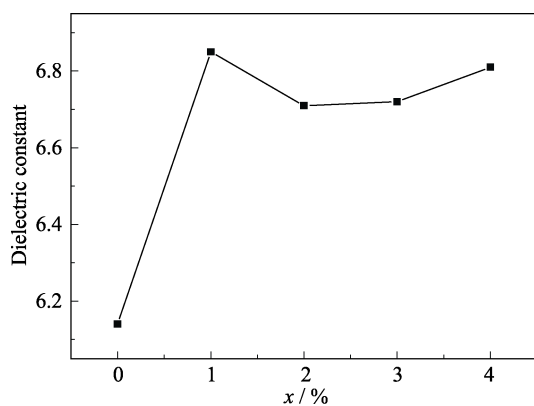


图 4 BAS 系样品介电常数随 ZBAS 玻璃相含量变化的关系曲线

Fig. 4 Dielectric constant of the samples with different ZBAS amounts

由 XRD 分析可得六方钡长石与单斜钡长石的晶胞体积分别为 0.1901 nm^3 、 0.73115 nm^3 。不同离子的极化率为 $\alpha_D(\text{O}^{2-})=2.01 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 、 $\alpha_D(\text{Ba}^{2+})=6.04 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 、 $\alpha_D(\text{Al}^{3+})=0.79 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 、 $\alpha_D(\text{Si}^{4+})=0.87 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ ^[17]，六方钡长石和单斜钡长石一个晶胞中分子数分别为 1 和 4^[18]，由离子极化率加和公式 $\alpha(\text{M}_2\text{M}'\text{X}_4)=2\alpha(\text{M}^{2+})+\alpha(\text{M}'^{4+})+4\alpha(\text{X}^{2-})$ 可得六方钡长石的极化率为 $25.8 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ ，单斜钡长石的极化率为 $103.2 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 。带入公式 $\varepsilon_r = \frac{3V_m + 8\pi\alpha_D}{3V_m - 4\pi\alpha_D}$ 计算可得六方相介电常数 $\varepsilon_r=4.95$ ，单斜相的介电常数 $\varepsilon_r=5.34$ 。Clausius-Mossotti 方程适用于高对称结构晶体材料。钡长石的单斜相对称性低，所以 BAS 的介电常数实验值比理论值偏大^[11]。加入 ZBAS 玻璃相使得 BAS 样品由六方相转变为单斜相，

单斜相的介电常数比六方相大，这就是晶相转变使得介电常数增大的原因。结合图 1 可知，介电常数的趋势与密度的变化趋势一致，说明密度也是影响介电常数的原因之一。

图 5 为 BAS 系样品的品质因数($Q \times f$)随 ZBAS 玻璃相含量变化的关系曲线，由图可知：当 $x=0$ 时，样品的品质因数较低， $Q \times f=13110 \text{ GHz}$ ；加入 ZBAS 玻璃相后，品质因数显著增大，随着 x 值的增大， $Q \times f$ 值增大，当 $x=3\%$ 时，品质因数达到最大值， $Q \times f=28058 \text{ GHz}$ ；继续添加 ZBAS 玻璃相，品质因数下降，在 $x=4\%$ 时， $Q \times f=26720 \text{ GHz}$ 。介电材料品质因数与材料的密度、杂质、第二相、晶粒尺寸、结构和晶界等因素有关^[19]。结合 XRD 可知，加入 ZBAS 玻璃相能促进六方钡长石向单斜钡长石转变，随着晶型转变量增多，样品的品质因数显著增大，说明单斜相比六方相有更高的品质因数。在 $1\% \leq x \leq 3\%$ 范围内，随着单斜相的增多，六方相的减少，品质因数逐渐增大，在 $x=3\%$ 时，六方相完全转变为单斜相，品质因数达到最大值。结合图 1 和图 3 可知，添加适量的 ZBAS 玻璃相可以提高样品的致密度，从而降低损耗，增加样品的 $Q \times f$ 值。但添加过量的 ZBAS 会导致液相含量的增大，增加损耗，降低样品的 $Q \times f$ 值。实验结果表明添加适量 ZBAS 玻璃相可以提高 BAS 的品质因数。

图 6 为 BAS 系陶瓷谐振频率温度系数(τ_f)曲线。谐振频率温度系数受材料的组分、添加剂以及第二相的影响^[20]。由图 6 可得 BAS 系微波介质材料具有负的谐振频率温度系数。BAS 系样品的谐振频率温度系数为 $\tau_f=(-51.6 \sim -26.2) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。加入

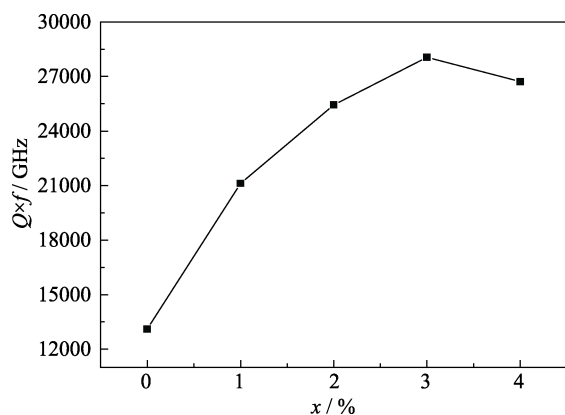
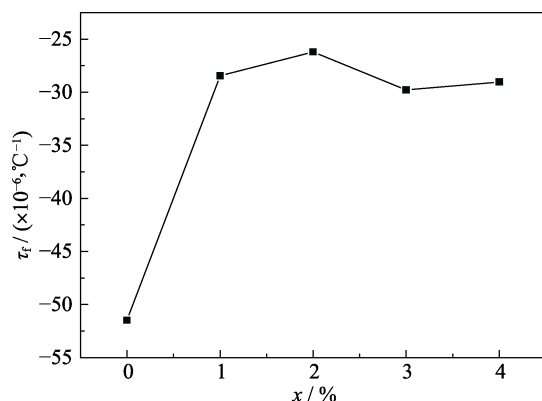
图5 BAS 系样品的品质因数($Q \times f$)曲线Fig. 5 $Q \times f$ of the samples with different ZBAS amounts

图6 BAS 系样品的谐振频率温度曲线

Fig. 6 τ_f of the samples with different ZBAS amounts

ZBAS 玻璃相后, τ_f 的绝对值呈显著减小的趋势。当 $x=2\%$ 时, τ_f 存在极小值($\tau_f = -26.2 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$), 说明加入适量的 ZBAS 玻璃相可以显著改善 BAS 陶瓷的谐振频率温度系数。

根据经验公式 $\tau_f = -(0.5\tau_\epsilon + \alpha)$ 可知, 谐振频率温度系数(τ_f)与材料的热膨胀系数(α)和介电常数的温度系数(τ_ϵ)有关。通过实验测得加入 2% ZBAS 玻璃相的样品介电常数温度系数为 $1.15 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$, 纯 BAS 样品介电常数温度系数为 $7.30 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ 。六方钡长石的热膨胀系数为 $80 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$, 单斜钡长石的热膨胀系数为 $22.9 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ [21], 结合公式可知单斜钡长石的谐振频率系数比六方钡长石小, 说明晶型转变是谐振频率系数变小的原因之一。又由 $\tau_\epsilon = -\alpha\epsilon_r$ 可知, τ_f 与 ϵ_r 成正相关关系 [22]。对比图 4 介电常数变化趋势图可知, 介电常数的走势和谐振频率温度系数的变化趋势基本一致, 介电常数也是影响谐振频率温度系数的原因之一。

3 结论

1) ZBAS 玻璃可以适当降低烧结 BAS 系陶瓷的

烧结温度, 使不致密的 BAS 系陶瓷变得致密; 可以有效促使六方相转变为单斜相, 当 $x \geq 3\%$ 时, 可以完全转变为单斜钡长石。

2) 适量添加 ZBAS 玻璃相可使 BAS 系陶瓷晶粒生长成条状。

3) 加入 ZBAS 玻璃相使 BAS 系陶瓷介电常数有少许增大, 品质因数($Q \times f$)显著提升, 谐振频率温度系数(τ_f)绝对值变小。在 $x=3\%$ 、 1360°C 烧结的条件下, 样品获得了较好的介电性能: $\epsilon_r=6.72$, $Q \times f=28058 \text{ GHz}$, $\tau_f=-29.79 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] YANG JUE-MING, ZHOU WAN-CHENG, ZHANG LI-TONG. Effect of celsian seeds on the phase transformation of BAS glass-ceramic. *Journal of Xi'an Institute of Technology*, 1998, **18**(1): 40–45.
- [2] CANNILLO V, CARLIER E, MANFREDINI T, *et al.* Design and optimisation of glass-celsian composites. *Composites: Part A*, 2006, **37**(1): 23–30.
- [3] FERONE C, ESPOSITO S, DELL'AGLI G, *et al.* Role of Li in the low temperature synthesis of monoclinic celsian from (Ba, Li)-exchanged zeolite-a precursor. *Solid State Sciences*, 2005, **7**(11): 1406–1414.
- [4] BANSAL N P, GAMBLE E A. Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis. *Journal of Power Sources*, 2005, **147**(1/2): 107–115.
- [5] NAROTTAM P, BANSAL, MARK J HYATT. Crystallization kinetics of $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. *Journal of Materials Research*, 1989, **4**(5): 1257–1265.
- [6] LU YU FENG, DU YONG-GUO, XIAO JIA-YU, *et al.* Effect of ZrO_2 on crystallization and phase transformation in low-temperature processed $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(1): 159–164.
- [7] LU YU-FENG, DU YONG-GUO, XIAO JIA-YU, *et al.* Crystallization kinetics of $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(2): 315–321.
- [8] YE FENG, LIU LI-MENG, ZHANG JING-XIAN, *et al.* Synthesis of 30wt% BAS/ Si_3N_4 composite by spark plasma sintering. *Composites Science and Technology*, 2008, **68**(3/4): 1073–1079.
- [9] SONG XIAO-QIANG, DU KANG, ZOU ZHENG-YU, *et al.* Temperature stable $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ based low permittivity microwave dielectric ceramics for LTCC applications. *Ceramics International*, 2017, **43**: 14453–14456.
- [10] LEI WEN, ANG RAN, WANG XIAO-CHUAN, *et al.* Phase evolution and near-zero shrinkage in $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, low permittivity microwave dielectric ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2014, **50**(2): 235–239.

- [11] SONG XIAO-QIANG, LU WEN-ZHONG, WANG XIAO-CHUAN, *et al.* Sintering behaviour and microwave dielectric properties of $\text{BaAl}_{2-2x}(\text{ZnSi})_x\text{Si}_2\text{O}_8$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **38(4)**: 1529–1534.
- [12] KRZMANC M M, VALANT M, SUVOROV D. The synthesis and microwave dielectric properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and $\text{Ca}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27(2/3)**: 1181–1185.
- [13] ZHANG YAO, DING SHI-HUA, LIU YANG-QIONG, *et al.* Crystal structure and microwave dielectric property of $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(1)**: 91–95.
- [14] LEE W E, CHEN M, JAMES P F. Crystallization of celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **78(8)**: 2180–2186.
- [15] XU JIE, GAO FENG. Preparation and properties of ZBS- Al_2O_3 glass-ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, **37(3)**: 75–79.
- [16] LU YU-FENG, DU YONG-GUO, XIAO JIA-YU, *et al.* Research progress and applications of $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2007, **25(4)**: 634–643.
- [17] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 1993, **73(1)**: 348–366.
- [18] TAKÉUCHI Y. A detailed investigation of the structure of hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ with reference to its α - β inversion. *Mineralogical Journal*, 1959, **2**: 311–332.
- [19] PETZELT J, SCHWARZBACH J, GORSHUNOV B P, *et al.* Dielectric spectra of some ceramics for microwave applications in the range of 10^{10} - 10^{14} Hz. *Ferroelectrics*, 1989, **93(1)**: 77–85.
- [20] HUANG C L, CHEN J Y. Low-loss microwave dielectric ceramics using $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{TiO}_4$ ($x=0.02$ – 0.1) solid solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92(3)**: 675–678.
- [21] KHATER G A, IDRIS M H. Expansion characteristics of some Li_2O , BaO , Al_2O_3 , SiO_2 , glasses and glass-ceramics. *Ceramics International*, 2006, **32(7)**: 833–838.
- [22] 倪尔瑚. 介质谐振器的微波测量. 北京: 科学出版社, 2006: 2–6.