

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃相对 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 结构及微波介电性能的影响

黄 龙, 丁士华, 张晓云, 严欣堪, 李 超, 朱 惠

(西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘 要: 采用固相工艺制备 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $x\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0$) 陶瓷。探究不同含量的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LBS) 玻璃相对 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) 陶瓷的烧结温度、结构及微波介电性能的影响。结果表明: LBS 玻璃相可明显降低 BAS 陶瓷的烧结温度, 并促进 BAS 陶瓷晶粒长大和晶体结构由六方相转变为单斜相。当 $x=0.1$ 时, 六方相即可全部转变为单斜相, 在 $0.1 \leq x \leq 2.0$ 范围内, BAS 陶瓷晶体结构均为单斜相。添加 0.3wt% 的 LBS 玻璃相可促进 BAS 样品密度、介电常数和品质因数增大, 谐振频率温度系数绝对值减小。在 $x=0.3$, 烧结温度为 1275 °C 时, 可获得具有较好品质因数的单斜钡长石, 其介电性能: $\epsilon_r=6.74$, $Q \times f=34570 \text{ GHz}$, $\tau_f=-15.97 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关 键 词: 钡长石; 单斜相; 晶体结构; 介电性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Structure and Microwave Dielectric Property of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ with $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass Addition

HUANG Long, DING Shi-Hua, ZHANG Xiao-Yun, YAN Xin-Kan, LI Chao, ZHU Hui

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

Abstract: The $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $x\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0$) ceramics with small amount of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LBS) glass addition were prepared by solid state sintering. The sintering temperature, structure and microwave dielectric properties of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) ceramics with $x\text{wt}\%$ LBS glass addition were investigated. The results show that the LBS glass can greatly reduce the sintering temperature, promote the growth of grain and the transformation of hexacelsian-to-celsian of BAS ceramics. As $x=0.1$, all the hexacelsian were transformed into celsian, and the second phase was not observed as $x \leq 2.0$. The 0.3wt% LBS glass can promote the density, dielectric constant and $Q \times f$ value increase, and the absolute value of τ_f decrease. Especially, the BAS ceramics with the 0.3wt% LBS glass addition sintered at 1275 °C shows a good $Q \times f$ of 34570 GHz, and the dielectric properties are $\epsilon_r=6.74$ and $\tau_f=-15.97 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Key words: barium feldspar; celsian; crystal structure; dielectric property

微波介质陶瓷在微波电路中可作为一种多功能 陶瓷。低介电常数可最大限度地减小与导体的电磁

收稿日期: 2018-12-13; 收到修改稿日期: 2019-01-22

基金项目: 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); 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); 西华大学研究生创新基金(ycjj2018012, ycjj2018013)
Chun Hui Project of the Ministry of Education (Z2011077); 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); Graduate Innovation Foundation of Xihua University (ycjj2018012, ycjj2018013)

作者简介: 黄 龙(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 540555281@qq.com

通讯作者: 丁士华, 教授. E-mail: dshihua@263.net

交叉耦合, 缩短电子信号“传输”时间^[1]。近年来, 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($\tau_f \approx 0$)的陶瓷材料广泛应用于雷达、通讯、微波基片等领域, 并且能够满足微波电路集成化、高可靠性和低成本等要求^[2-3]。因此, 这类陶瓷材料一直是人们研究的热点。

钡长石($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)作为一种低介电常数介质陶瓷, 具有耐高温, 机械性能好, 抗氧化性和抗腐蚀性强等众多优点^[4]。钡长石有单斜相、六方相和正交相三种晶体结构, 单斜相钡长石在 1590 °C 下可稳定存在, 具有较好的介电性能和电绝缘性以及较小的线膨胀系数。相比之下, 六方相钡长石线膨胀系数较大, 在 1590 °C 以下为亚稳相, 300 °C 左右六方相与正交相存在可逆性转变, 引起 3%~4% 的体积变化, 从而导致微裂纹形成^[5-9]。

然而, Bahat 等^[5]在研究钡长石晶体结构转变的动力学时发现, 相对于六方相钡长石, 单斜相钡长石不易自发形核。通常需要在高温下长时间保温以促进六方相钡长石向单斜相钡长石的转变, 但能耗较高。因此, 寻求在促进钡长石晶体结构由六方相转变为单斜相的同时降低其烧结温度具有重要研究意义。

Song 等^[10]通过在 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) 里面添加 LiF, 研究了 LiF 对 BAS 陶瓷材料的影响, 结果表明, 添加 LiF 可以有效促进 BAS 晶体结构发生转变。Lee 等^[11]利用固相反应法在 BAS 中加入 Li_2O 也可促进钡长石晶体结构由六方相转变为单斜相。此外, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LBS) 玻璃作为一种烧结助剂, 可以有效降低 $\text{BaO}(\text{Nd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})_2\text{O}_34\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgTiO}_3-\text{CaTiO}_3$ 、MWF-38 和 MBRT-90 陶瓷体系烧结温度至 950 °C 以下, 且具有较好的微波介电性能^[12-14]。因此, 本工作通过采用固相反应法将含有 Li^+ 的 LBS 玻璃相添加到钡长石中, 从而考察不同添加量的 LBS 玻璃相对钡长石的烧结温度、晶体结构及微波介电性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用分析纯的 BaCO_3 、 Al_2O_3 、 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。同时采用分析纯 Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 为玻璃相原料, 以 57:38:5 的分子比进行称量。将称量好的原料均以原料: 去离子水: 锆球=1:1:4 的比例放入行星球磨机球磨 8 h, 烘干过筛, 分别以 920、630 °C 对钡长石原料和玻璃相原料进行预烧, 均保温 2.5 h, 然后研磨过筛备用。将热处理后的玻璃相原料按钡长石主料的不同

质量比例进行添加, 二次球磨 8 h, 烘干过筛, 加入适量 PVA 粘结剂进行造粒, 以 300 MPa 的压力成型, 然后分别在不同烧结温度下保温 3 h 后随炉冷却, 制得陶瓷样品。

1.2 样品表征

采用 BS223S 型 Sartorius 密度仪(Archimedes 理论)测量样品密度。采用 χ^{Pert} 型转靶 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm)分析样品晶体结构。采用 JEOL 的 JSM-6010 扫描电子显微镜观察样品表面显微形貌。采用 Agilent 公司的 N5230A 网络分析仪和 MC-710P 小型高低温试验箱测试样品的微波介电性能, 其测试频率约为 12.5 GHz, 测试方法为 Hakki-Coleman 平板谐振器法。其谐振频率温度系数计算公式如下:

$$\tau_f = \frac{f_{85} - f_{25}}{f_{25} \times 60} (^{\circ}\text{C}) \quad (1)$$

其中: f_{85} 和 f_{25} 为 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-x\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (BAS- $x\text{wt}\%\text{LBS}$) 陶瓷样品在 85 和 25 °C 时的中心谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 烧结特征分析

图 1(a) 为 BAS- $x\text{wt}\%\text{LBS}$ 陶瓷样品线收缩率和密度随烧结温度的变化曲线。由图 1(a) 可知, 样品的线收缩率与密度随烧结温度的变化趋势相似, 相同 LBS 玻璃相添加量下, 样品密度随烧结温度升高而增大, 然后趋于稳定。

图 1(b) 为 BAS- $x\text{wt}\%\text{LBS}$ 陶瓷样品密度与 LBS 玻璃相添加量的关系曲线。当 $x=0.3$ 时, 适量的 LBS 在烧结过程中产生液相, 促进 BAS 陶瓷烧结, 使得样品密度增大至最大值($\rho=3.1706$ g/cm³), 为单斜钡长石理论密度($\rho=3.39$ g/cm³)^[3] 的 94%, 相对于纯 BAS 在 1400 °C 下保温 3 h 的密度($\rho=2.8929$ g/cm³), 出现了大幅度的提升。当 $0.5 \leq x \leq 2.0$ 时, 结合图 5(d~f) 可知, 随着 LBS 玻璃相继续添加, 陶瓷晶粒减小, 从而使得密度降低; 此外, LBS 具有较小的密度($\rho=2.4$ g/cm³)^[15], 并且 LBS 玻璃中的 B_2O_3 具有较低的熔点, 在 800 °C 以上具有一定挥发性, 会导致样品中气孔率增加^[16-17], 密度减小。

图 2 为 LBS 玻璃的 DSC 曲线图, 由图 2 可知, 在 383 °C 附近出现一吸热峰, 说明 LBS 玻璃相熔点约为 383 °C, 并且与 Park 等^[14]的实验结果一致, 在样品烧结过程中, LBS 玻璃相可熔化生成液相。一方面, 液相可润湿陶瓷颗粒, 增强陶瓷颗粒之间的

毛细管力, 促进液相在孔隙之间流动, 使陶瓷颗粒产生滑动、旋转和重排, 并且样品中的离子扩散激活能下降; 另一方面, 毛细管力可增强固相溶解度, 促进物质由高溶解度区转移至低溶解度区, 使

得接触区颗粒相互靠近^[16,18-19], 从而促进陶瓷烧结致密。

本实验中, 针对不同的 LBS 玻璃相添加量, 综合考虑样品品质因数和烧结密度后, 均选取在品质因数最大值对应的烧结温度下制备的样品进行研究分析。其添加量与选取的样品烧结温度对应关系如表 1 所示, 通过表 1 可知, 不同 LBS 玻璃相添加量对 BAS 陶瓷样品的烧结温度均有不同程度的降低, 且降温效果随 LBS 玻璃相添加量的增加而增强。

2.2 XRD 物相分析

图 3 为 $\text{BAS}-x\text{wt}\%\text{LBS}$ 陶瓷样品的 XRD 谱。由图可知, 当 $x=0$ 时, 纯 BAS 在烧结温度为 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 3 h 时, 其晶体结构为单一六方相。在 $0.1\leq x\leq 2.0$ 范围内, 陶瓷样品中均生成单斜相, 并且在 XRD 图中未观察到第二相, 说明添加 $0.1\text{wt}\%$ 的 LBS 玻璃相即可促进 BAS 晶体结构由六方相全部转变为单斜相。图 3 右侧为衍射峰放大图像。当 $0.1\leq x\leq 2.0$ 时, 由图可知, 衍射峰略微向小角度偏移, 且单斜相钽长石晶胞体积逐渐增大(见表 2), 这可能是由于具有大尺寸的 Li^+ 取代了小尺寸的 Al^{3+} 导致的。其中, 表 2 为采用 Rietveld 精修后, 计算出具

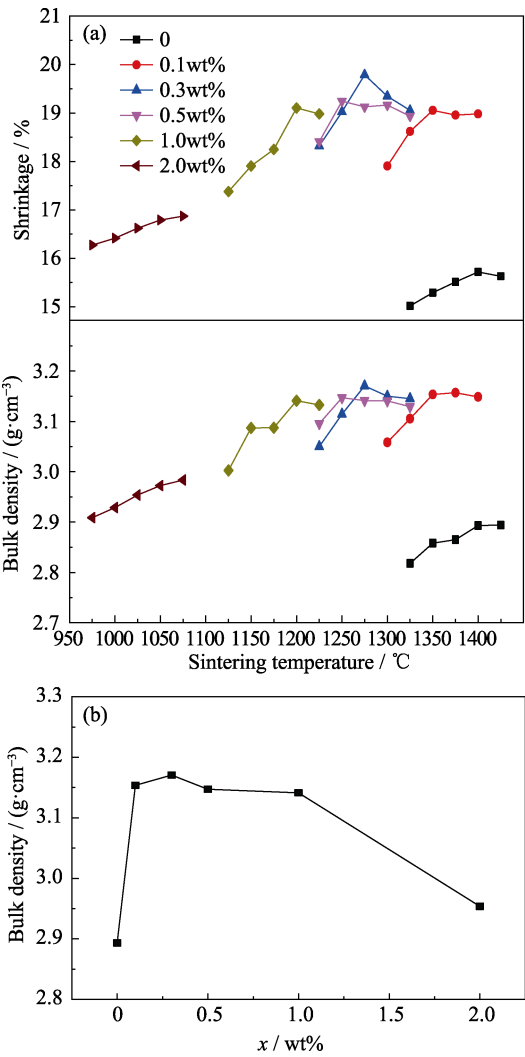


图 1 $\text{BAS}-x\text{wt}\%\text{LBS}$ 陶瓷样品线收缩率和密度随烧结温度的变化曲线(a), BAS 陶瓷样品密度随 LBS 玻璃相添加量的变化曲线(b)

Fig. 1 Line shrinkage and density of $\text{BAS}-x\text{wt}\%\text{LBS}$ ceramic sample as a function of sintering temperature (a), and the relationship between density and content of LBS glass (b)

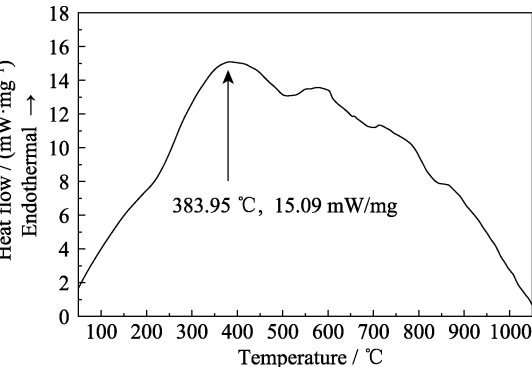


图 2 LBS 玻璃的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of LBS glass

表 1 不同 LBS 玻璃相添加量与对应的烧结温度

Table 1 Content of LBS glass and corresponding sintering temperature

$x/\text{wt}\%$	0	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0
$T/^\circ\text{C}$	1400	1350	1275	1250	1200	1025

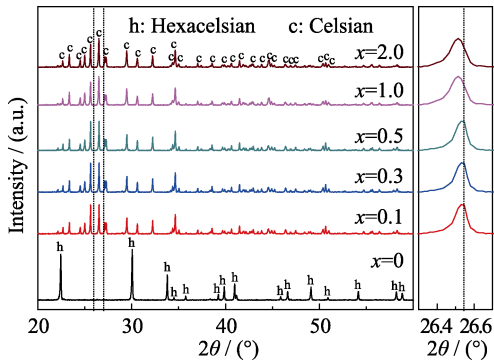


图 3 $\text{BAS}-x\text{wt}\%\text{LBS}$ 陶瓷样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of $\text{BAS}-x\text{wt}\%\text{LBS}$ ceramic samples

表 2 $\text{BAS}-x\text{wt}\%\text{LBS}$ 样品的晶格常数与晶胞体积

Table 2 Lattice constant and unit cell volume of $\text{BAS}-x\text{wt}\%\text{LBS}$ samples

$x/\text{wt}\%$	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
0.1	0.864121	1.304721	0.720215	0.73558
0.3	0.864383	1.304980	0.720196	0.73612
0.5	0.864474	1.304825	0.720159	0.73614
1.0	0.864824	1.304541	0.720327	0.73623
2.0	0.864586	1.305215	0.720430	0.73656

有不同 LBS 玻璃相含量的单斜钡长石的晶胞参数。

图 4 为六方相钡长石和单斜相钡长石的晶体结构图^[20]。六方钡长石是一种无限扩展的二维六方层状结构,层与层之间通过 $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体的公共顶点连接,每一层中的 $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体剩余三个顶点共用, Ba^{2+} 处于两个沿二维方向无限扩展的 $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体层的中间平衡电中性,与 Ba^{2+} 等距离的临近氧有 12 个。而单斜钡长石的 $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体的四个顶点共用,连接成三维网络结构,八个 $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体连接在一起组成一个结构单元, Ba^{2+} 则随机地分散于八个四面体网络的间隙中间平衡电中性,每个 Ba^{2+} 周围有 10 个距离不等的临近氧^[10,21-22]。相比之下,六方相钡长石中 Al^{3+} 和 Si^{4+} 排列有序度较高,晶体结构对称性更高,形核阻力较小,会优先形核。Bansal 通过计算得出钡长石晶型由六方相转变为单斜相的活化能(373 kJ/mol)与 Si-O 键(445 kJ/mol)和 Al-O 键(330~423 kJ/mol)单一键断裂所需要的能量相差不大^[21-22],因此认为只有打破 Si-O 键和 Al-O 键,使 $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体重新连接成三维网状结构,才能实现晶型转变。加入 LBS 后, LBS 玻璃相中的 Li^+ 具有较小的离子尺寸(≈ 0.068 nm),且接近于 Al^{3+} 的半径(≈ 0.0535 nm),可取代 Al^{3+} 形成取代固溶体,引起晶格畸变,活化晶格,并产生氧空位补偿电价平衡,而产生的氧空位可促进 Si-O 键和 Al-O 键断裂,并重新连接形成三维网状结构,从而促进相变^[11]。

另一方面,六方相钡长石能固溶 4wt%的 SiO_2 ,而单斜相钡长石只能固溶 2wt%的 SiO_2 ,要使钡长石六方相晶体结构向单斜相转变,必须析出六方钡

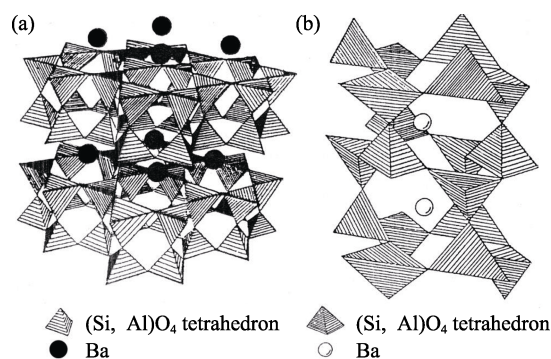


图 4 六方 BAS 晶体结构(a)和单斜 BAS 晶体结构(b)
Fig. 4 Crystal structures of hexacelsian (a) and celsian (b)

长石中多余的 SiO_2 ^[21]。高温下,添加的 LBS 熔化成液相,促进钡长石中 SiO_2 比较缓慢的固相扩散转变为液相扩散,从而加速 SiO_2 扩散脱溶,促进 BAS 相变。

2.3 SEM 显微形貌分析

图 5 为 BAS- $x\text{wt}\%$ LBS 陶瓷样品的晶粒尺寸分布及表面 SEM 照片,由图 5(a)可知,当 $x=0$ 时,纯 BAS 陶瓷样品的晶粒呈小颗粒状,且样品中含有较多较大的气孔。由图 5(b~f)可知,添加 0.1wt%~2.0wt%的 LBS 玻璃相可促进 BAS 陶瓷小颗粒状的晶粒长大为具有不同形态的晶粒,而且气孔明显减小,由图 5(b~f)中的晶粒尺寸分布可知,当 $x=0.1$ 、0.3、0.5、1.0、2.0 时,平均晶粒尺寸分别为 1.95、2.30、2.10、1.80、1.92 μm 。当 $x=0.3$ 时,平均晶粒尺寸最大,此后,随着 LBS 玻璃相添加量增大,平均晶粒尺寸有所减小。

2.4 微波介电性能分析

图 6 为 BAS- $x\text{wt}\%$ LBS 陶瓷样品的介电常数与

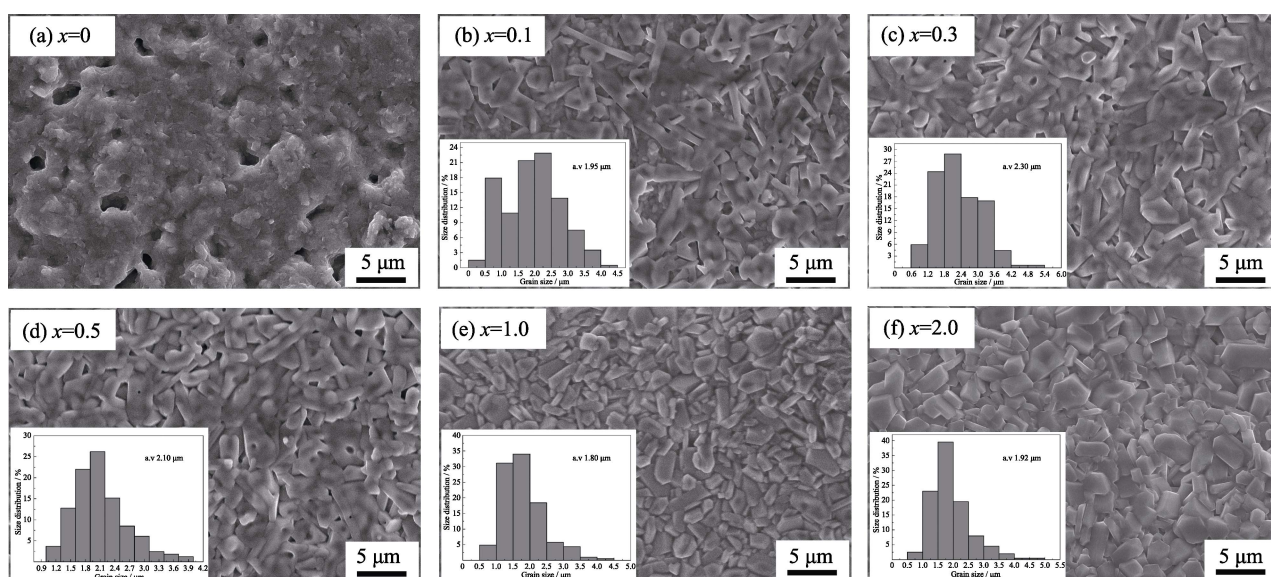


图 5 BAS- $x\text{wt}\%$ LBS 陶瓷样品的晶粒尺寸分布及表面 SEM 照片
Fig. 5 Grain size distribution and surface SEM images of BAS- $x\text{wt}\%$ LBS ceramic samples

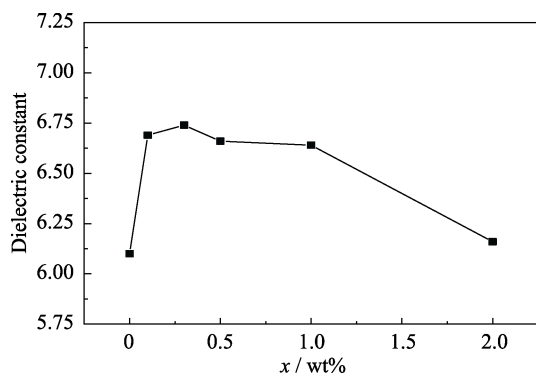


图 6 BAS 陶瓷样品的介电常数与 LBS 玻璃相添加量的关系曲线

Fig. 6 Relationship curves between the dielectric constant of BAS ceramic samples and the content of LBS glass

LBS 玻璃相添加量的关系曲线。由图 6 可知, 当 $x=0.3$ 时, 适量的 LBS 玻璃相可促进样品介电常数增大。此时, 样品介电常数最大, $\epsilon_r=6.74$ 。样品介电常数不仅与组成材料的介电常数和体积分数有关, 而且与样品密度、气孔率、晶体结构和第二相有关。由图 1(b)可知, 加入 0.3wt% 的 LBS 后, 主要由于样品密度明显增大, 从而使得样品介电常数增大。另外, 六方钡长石的极化率($\alpha=0.0258 \text{ nm}^3$)小于单斜钡长石($\alpha=0.1032 \text{ nm}^3$)^[3], Li^+ 的极化率($\alpha=0.0012 \text{ nm}^3$)大于 Al^{3+} 的极化率($\alpha=0.00079 \text{ nm}^3$)^[9,23], 且 LBS 具有更大的介电常数($\epsilon_r=7.97$)^[13], 加入 0.3wt% 的 LBS 玻璃不仅促进了晶体结构由六方相转变为单斜相, 而且高极化率的 Li^+ 取代了低极化率的 Al^{3+} , 使得样品极化率增大, 从而在一定程度上也导致样品介电常数增大。在 $0.5 \leq x \leq 2.0$ 范围内, 由于样品密度逐渐降低, 陶瓷晶粒减小, 从而导致样品介电常数减小, 与图 1(b)对比可知, 样品的介电常数与密度有相同的变化趋势^[15,24]。

图 7(a)为 BAS-xwt%LBS 陶瓷样品的 $Q \times f$ 值与烧结温度的关系曲线。由图 7(a)可知, 在 $x \leq 2.0$ 范围内, 添加 LBS 可降低 BAS 的烧结温度, 且烧结温度随 LBS 添加量的增加而降低, 这主要是由于 LBS 在高温下产生液相, 从而使固相烧结转变为含有液相的烧结, 液相可降低陶瓷样品的烧结激活能, 从而降低烧结温度。并且降低烧结温度的能力随 LBS 添加量的增加而增强。微波介质损耗可分为本征损耗和非本征损耗, 本征损耗与晶体结构有关, 主要由晶格振动模式引起, 非本征损耗与第二相、氧空位、晶粒尺寸和致密度等有关^[25-26]。由图 7(b)可知, 当 $x=0.3$ 时, 因为添加适量的 LBS 玻璃相促进了陶瓷晶粒长大, 陶瓷样品气孔减小, 烧结密度显著增大, 并且 BAS 晶体结构由 $Q \times f$ 值较小的六方相转变

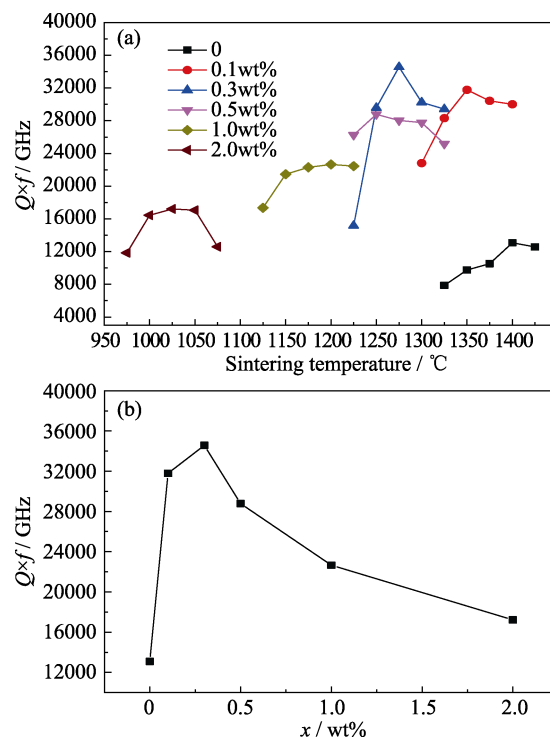


图 7 BAS-xwt%LBS 陶瓷样品的 $Q \times f$ 值随烧结温度的变化曲线(a)和 BAS 陶瓷样品 $Q \times f$ 值随 LBS 玻璃相添加量的变化曲线(b)

Fig. 7 $Q \times f$ value of BAS-xwt%LBS ceramic as a function of sintering temperature (a) and the relationship between $Q \times f$ value and content of LBS glass (b)

为 $Q \times f$ 值较大的单斜相^[3], 所以, 样品品质因数明显增大, 且在此时达到最大值, $Q \times f=34570 \text{ GHz}$ 。然而, 在 $0.5 \leq x \leq 2.0$ 范围内, 样品的烧结密度逐渐减小, 样品品质因数降低。此外, 添加过量的 LBS 会在样品中生成过多的玻璃相, 而玻璃相具有较大的损耗^[26], 从而降低样品品质因数。

图 8 为 BAS-xwt%LBS 样品的 τ_f 曲线。由图 8 可知, 添加 0.1wt% 的 LBS 玻璃相即可促进 BAS 的谐振频率温度系数向靠近零的方向移动, 并且样品 τ_f 达到最大值, $\tau_f=-15.01 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。谐振频率温度系数与晶体结构、材料的组分、添加剂和第二相有关。六方相 BAS 和单斜相 BAS 的热膨胀系数分别为 $\alpha=8 \times 10^{-6}$ 和 $\alpha=2.29 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[3]。通过实验测得六方相钡长石和添加 0.1wt%LBS 的样品介电常数温度系数分别为 $\tau_\epsilon=103.7 \times 10^{-6}$ 和 $\tau_\epsilon=34.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 结合经验公式 $\tau_f=-(0.5\tau_\epsilon + \alpha)$ ^[3,9] (其中: τ_ϵ 为样品的介电常数温度系数, α 为样品的热膨胀系数)可知, 谐振频率温度系数与热膨胀系数和介电常数温度系数有关, 添加 0.1wt%LBS 玻璃相后, BAS 晶体结构由六方相全部转变为单斜相, 使得样品热膨胀系数和介电常数温度系数均减小, 从而促进 τ_f 值由 $-56.24 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 增大至 $-15.01 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。当 LBS 添加量在 $0.3 \leq x \leq 2.0$ 范

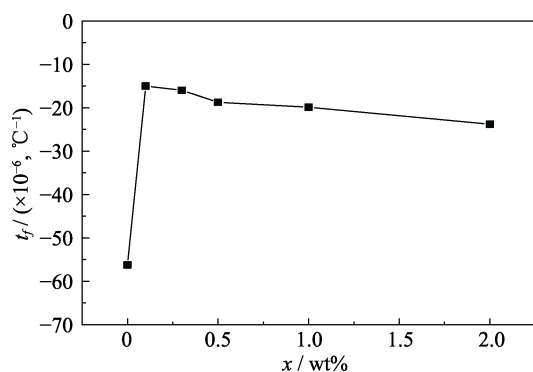


图 8 BAS 陶瓷样品的 τ_f 值随 LBS 玻璃相添加量的变化曲线
Fig. 8 Relationship curve between the τ_f of BAS ceramic samples and the content of LBS glass

围内时, 由于 LBS 具有负的谐振频率温度系数($\tau_f = -89 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)^[14], 过量的 LBS 玻璃相添加导致 BAS 的谐振频率温度系数又开始向负的方向移动。

3 结论

1) 添加 0.3wt% 的 LBS 玻璃相可将 BAS 陶瓷烧结温度由 1400 $^\circ\text{C}$ 有效降低至 1275 $^\circ\text{C}$, 并促进 BAS 陶瓷烧结密度增大至最大值, $\rho = 3.1706 \text{ g/cm}^3$, 为单斜 BAS 理论密度的 94%。

2) 添加 0.1wt% 的 LBS 玻璃相即可促进 BAS 陶瓷小颗粒状晶粒长大。并且 BAS 陶瓷晶体结构由六方相全部转变为单斜相。

3) 添加 0.3wt% 的 LBS 玻璃相可促进 BAS 品质因数大幅度增加, 同时谐振频率温度系数绝对值也显著减小。在 $x=0.3$, 烧结温度为 1275 $^\circ\text{C}$ 时, 可获得具有较好品质因数的单斜钡长石, 其介电性能为: $\epsilon_r = 6.74$, $Q \times f = 34570 \text{ GHz}$, $\tau_f = -15.97 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] LEI W, ANG R, WANG X C, *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.
- [2] ZHANG Y, DING S H, LIU Y Q, *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.
- [3] HAN L C, DING S H, SONG T X, *et al.* ZBAS on the structure and dielectric property of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(8): 883–888.
- [4] LANSMANN V, JANSEN M. Application of the glass-ceramic process for the fabrication of whisker reinforced celsian-composites. *Journal of Materials Science*, 2001, **36**(6): 1531–1538.
- [5] BAHAT D. Kinetic study on the hexacelsian-celsian phase transformation. *Journal of Materials Science*, 1970, **5**(9): 805–810.
- [6] YOSHIKI B, MATSUMOTO K. High-temperature modification of barium feldspar. *Journal of the American Ceramic Society*, 1951, **34**(9): 283–286.
- [7] YANG X J, ZHANG Y, DING S H, *et al.* Structure and dielectric properties of Ca doped $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Ceramics International*, 2018,

44: S43–S45.

- [8] 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.
- [9] SONG X Q, LU W Z, WANG X C, *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*, 2018, **38**(4): 1529–1534.
- [10] SONG X Q, DU K, ZOU Z Y, *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**(16): 14453–14456.
- [11] LEE K T, ASWATH P B. Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system. *Materials Science & Engineering A*, 2003, **352**(1): 1–7.
- [12] CHO I S, KIM D W, KIM J R, *et al.* Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $\text{BaO} \cdot (\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ by the glass additions. *Ceramics international*, 2004, **30**(7): 1181–1185.
- [13] SHIN H K, SHIN H, CHO S Y, *et al.* Phase evolution and dielectric properties of MgTiO_3 - CaTiO_3 based ceramic sintered with lithium borosilicate glass for application to low temperature co-fired ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(9): 2461–2465.
- [14] PARK J H, CHOI Y J, PARK J G, *et al.* Low-fire dielectric compositions with permittivity 20–60 for LTCC applications. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **88**(2/3): 308–312.
- [15] 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 $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**(5): 3330–3335.
- [16] YOON K H, PARK M S, CHO J Y, *et al.* Effect of B_2O_3 - Li_2O on microwave dielectric properties of $(\text{Ca}_{0.275}\text{Sm}_{0.4}\text{Li}_{0.25})\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**(14): 2423–2427.
- [17] ZHANG Q L, YANG H, ZOU J L, *et al.* Sintering and microwave dielectric properties of LTCC-zinc titanate multilayers. *Materials Letters*, 2005, **59**(8/9): 880–884.
- [18] YANG H, LI E, YANG H, *et al.* Synthesis of $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ microwave dielectric ceramics with $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass for LTCC application. *International Journal of Applied Glass Science*, 2018, **9**(3): 392–402.
- [19] SHIH Y T, JEAN J H. Low-fire processing of microwave $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ dielectric with $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass in H_2/N_2 . *Ceramics International*, 2017, **43**: S306–S311.
- [20] BANSAL, NAROTTAM P. SiC fiber-reinforced celsian composites. 2005, (Chapter 10): 227–249.
- [21] HYATT M J, BANSAL N P. Crystal growth kinetics in $\text{BaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and $\text{SrOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses. *Journal of Materials Science*, 1996, **31**(1): 172–184.
- [22] BANSAL N P, DRUMMOND III C H. Kinetics of hexacelsian-to-celsian phase transformation in $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76**(5): 1321–1324.
- [23] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 1993, **73**(1): 348–366.
- [24] PARK Y H, RYU J M, SHIN M Y, *et al.* Effect of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ addition on microwave properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(11): 2542–2546.
- [25] GU Y J, HUANG J L, LI L H, *et al.* Microwave dielectric properties of low temperature fired $\text{CaO-Li}_2\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ceramics with LBS glass addition. *Applied Mechanics and Materials. Trans. Tech. Publications*, 2012, **148**: 887–890.
- [26] ZHANG S, SU H, ZHANG H, *et al.* Microwave dielectric properties of $\text{CaWO}_4\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ceramics added with LBSCA glass for LTCC applications. *Ceramics International*, 2016, **42**(14): 15242–15246.