

基于固溶体中间层的 $\text{Sm}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ 三层陶瓷微结构特征及微波介电性能研究

刘乐添^{1,2,3}, 屈婧婧^{1,2,4}, 张颢轩⁴, 刘飞^{3,4}, 程宇烨⁴, 袁昌来¹

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 桂林航天工业学院 机电工程学院, 桂林 541004; 3. 广西人工智能学院, 南宁 530200; 4. 桂林电子科技大学 机电工程学院, 桂林 541004)

摘要: $\text{Sm}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ (SNT-SLT)同晶系钙钛矿双层陶瓷在叠烧过程中, 虽可降低层间结合区域因不同体系晶格参数、热膨胀系数不匹配所产生的界面残余应力, 但改善效果有限。基于此, 本工作设计并制备了以 SNT-SLT 固溶体为中间层的三层陶瓷, 试图降低界面效应引起的非本征介电损耗。采用 XRD、SEM-EDS、Raman 及 TEM 对 SNT+ x g(SNT-SLT)+SLT($x=0.0\sim0.20$)样品的微结构特征进行了系统表征, 并测试其微波介电性能。XRD 结果表明, 三层陶瓷主晶相均为正交钙钛矿结构, 无明显杂相生成。拉曼光谱中 Ti-O 键及 A 位离子振动特征峰呈现红移趋势, 证明材料晶格存在局部弛豫效应, 也说明引入固溶体中间层可有效缓解界面应力集中。TEM 分析显示中间层晶格均匀且间距介于 SNT 与 SLT 之间, 反映了中间层应已形成固溶体; EDS 分析表明 Na^+ 由 SNT 侧向 SLT 侧扩散, 佐证了适量中间层可形成平缓的成分过渡区。其中, 当中间层添加量为 $x=0.10$ g, 在 1200 °C 烧结 4 h 时, 所制备的三层陶瓷在保持与 SNT-SLT 双层体系相近的介电常数($\epsilon_r\approx69.5$)及良好热稳定性($\tau_f\approx+2.1\times10^{-6}$ °C⁻¹)的基础上, 介电损耗有效降低, 即品质因数与谐振频率乘积得以提升($Q\times f\approx3413$ GHz)。上述结果表明, 通过在 SNT 与 SLT 层间引入适量 SNT-SLT 固溶体作为中间层, 可实现层间成分的平缓过渡, 有效缓解界面应力、抑制非本征介电损耗, 为调控多层同晶型结构陶瓷的微波介电性能提供创新思路。

关键词: 微波介电性能; 介电损耗; 多层陶瓷; 同晶系钙钛矿; 微结构特征

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号:

Microstructural Characteristics and Microwave Dielectric Properties of $\text{Sm}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ Trilayer Ceramics with a Solid Solution Inter-layer

LIU Letian^{1,2,3}, QU Jingjing^{1,2,4}, ZHANG Haoxuan⁴, LIU Fei^{3,4}, CHENG Yuye⁴, YUAN Changlai¹

(1. School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Aerospace Technology, Guilin 541004, China; 3. Guangxi Academy of Artificial Intelligence, Nanning 530200, China; 4. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: During the co-firing of $\text{Sm}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ (SNT-SLT) isostructural perovskite bilayer ceramics, interfacial residual stress arises from mismatches in lattice parameters and thermal expansion coefficients between the dissimilar layers, which in turn induces extrinsic dielectric loss at the interfaces. Although the isostructural perovskite bilayer design can partially alleviate this stress, the improvement in dielectric loss remains limited. In order to further suppress this

收稿日期: 2026-06-14; 收到修改稿日期: 2026-07-15; 网上出版日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(12264009); 桂林市科学研究与技术开发计划(20230121-3); 桂林航天工业学院特色交叉学科领域战略发展专项研究项目(TS2024131); 广西研究生教育创新计划(YCSW2026772)

National Natural Science Foundation of China (12264009); Scientific Research and Technological Development Planning Project of Guilin (20230121-3); GUAT Special Research Project on the Strategic Development of Distinctive Interdisciplinary Fields (TS2024131); Innovation Project of Guangxi Graduate Education (YCSW2026772)

作者简介: 刘乐添(2001-), 男, 硕士研究生。E-mail: liult2001@163.com

LIU Letian (2001-), male, Master candidate. E-mail: liult2001@163.com

通信作者: 屈婧婧, 教授。E-mail: qujingjing@guat.edu.cn

QU Jingjing, professor. E-mail: qujingjing@guat.edu.cn

interfacial extrinsic dielectric loss, this study designed and fabricated a trilayer ceramic by introducing an SNT-SLT solid-solution intermediate layer. The phase composition, microstructure, and interfacial characteristics of $\text{SNT}+x\text{g}(\text{SNT-SLT})+\text{SLT}$ ($x=0.0\sim0.20$) samples were systematically investigated by XRD, SEM-EDS, Raman spectroscopy, TEM, and their microwave dielectric properties were evaluated. XRD results indicate that all trilayer ceramics retain a single orthorhombic perovskite structure without detectable secondary phases. In the Raman spectra, the red shifts of the Ti-O stretching mode and the A-site cation vibration mode indicate local lattice relaxation, confirming that the introduction of the solid-solution interlayer effectively relieves interfacial stress concentration. TEM observations reveal that the intermediate layer exhibits uniform lattice fringes with spacings falling between those of SNT and SLT, reflecting the formation of a solid solution. Meanwhile, EDS analysis shows directional diffusion of Na^+ from the SNT side to the SLT side, corroborating that an appropriate amount of the intermediate layer facilitates the formation of a smooth compositional transition zone. When the intermediate-layer addition is 0.10 g and sintering is carried out at 1200°C for 4 h, the trilayer ceramic preserves a dielectric constant ($\epsilon_r\approx 69.5$) and temperature stability ($\tau_f\approx +2.1\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) comparable to those of the SNT-SLT bilayer system, while showing markedly reduced dielectric loss, as reflected by an improved $Q\times f$ value of about 3413 GHz. These results demonstrate that introducing an SNT-SLT solid-solution intermediate layer enables a smooth compositional transition across the interface, effectively relieves interfacial stress, and suppresses extrinsic dielectric loss, thereby providing an effective strategy for tailoring the microwave dielectric properties of multilayer isostructural ceramics.

Key words: microwave dielectric properties; dielectric loss; multilayer ceramics; isostructural perovskite; microstructural characteristics

在现代无线通信系统向高频化、小型化、集成化快速迈进的时代背景下,微波介质陶瓷作为谐振器、微波天线、滤波器等器件的核心材料^[1],对其介电性能中的相对介电常数(ϵ_r)、品质因数与谐振频率乘积($Q\times f$)及频率温度系数(τ_f)等三个关键参数提出了更高要求^[2-3]。现阶段微波陶瓷基体研究中,单层块体陶瓷常借助离子取代、多相复合实现介电性能调控,并已取得诸多研究成果^[4-6];而双层或多层叠烧技术则是调控陶瓷材料微波介电性能的另一重要途径,凭借良好应用前景现已逐步受到广泛关注^[7-8]。其中,最常用的叠层思路是将具有正、负谐振温度系数的陶瓷异质体系进行复合共烧,该方式同样能够实现 τ_f 值的近零化调控,并且上述三个主要性能参数的可调区间也更为宽泛^[9-10]。

目前报道的双层或多层陶瓷,多聚焦于采用异质结构材料体系进行复合。然而,对于相同类型结构体系下的多层陶瓷的研究相对较少。基于此,本工作前期对同属于 ABO_3 型结构的 $x\text{gLa}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(1-x)gSm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LNT-SLT) 双层陶瓷开展了系统性研究。该双层体系的 ϵ_r 与 τ_f 遵循混合法则^[9],分别满足以下关系:

$$\ln \epsilon_r = v_1 \ln \epsilon_{r1} + v_2 \ln \epsilon_{r2} \quad (1)$$

式中, ϵ_{r1} 和 ϵ_{r2} 分别表示组分 1 和组分 2 的介电常数, v_1 和 v_2 分别表示两个组分的体积分数。

$$\tau_f = v_1 \tau_{f1} + v_2 \tau_{f2} \quad (2)$$

式中, τ_{f1} 和 τ_{f2} 分别表示组分 1 和组分 2 的谐振频率温度系数。微波介质陶瓷的介质损耗可分为本征损耗与非本征损耗两类。本征损耗源于交变电场与晶格声子系统的相互作用,是材料本身固有的最低损耗;而非本征损耗则源于材料制备过程中引入的各种微观结构缺陷,包括晶格缺陷、杂质、第二相、气孔、晶界以及界面应力引起的晶格畸变等。在上述 LNT-SLT 双层陶瓷体系研究中, $x=0.5$ 组分在 1250°C 烧结 4 h 条件下可获得近零 τ_f 值($\approx -3.1\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$),此时体系的 $\epsilon_r\approx 76.5$, $Q\times f\approx 1421\text{GHz}$ ^[11],证实了双层同类型陶瓷体系叠烧可调控热稳定性的可行性。但由于高温共烧产生了高缺陷的扩散层导致界面区域晶格畸变以及局部应力过于集中,致使介质损耗($\tan\delta=1/Q$)有所增加,即 $Q\times f$ 值偏低。

为此,前期工作又选用具有相同晶系(型)且 A 位同时具有 Sm^{3+} 的 $\text{Sm}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (SNT) 与 $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ (SLT) 以构建双层陶瓷新体系。其中, SNT 陶瓷的微波介电性能为: $\epsilon_r\approx 100$, $Q\times f\approx 8993\text{GHz}$, $\tau_f\approx +190\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ^[12]; SLT 陶瓷的微波介电性能为: $\epsilon_r\approx 52$, $Q\times f\approx 1000\text{GHz}$, $\tau_f\approx -260\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ^[13]。基于两种陶瓷温度系数正负互补的特性,在 1200°C 烧结 4 h 条件下, 0.9 g SNT-1.1 g SLT 双层陶瓷的微波介电性能为: $\tau_f\approx -1.1\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $\epsilon_r\approx 69.6$ 、 $Q\times f\approx 3043\text{GHz}$ ^[14],该体系可有效降低界面处的离子扩散与晶格畸变,介质损耗有所降低。需加以说明的是,尽管 SNT 与 SLT 均属正交钙钛矿结构,但因其晶体

批注 [x1]: 引言似乎不需要展开讨论机理,相关内容可以放在后文

结构空间群不匹配与热膨胀系数仍存在一定差异, 依然会在界面区域诱导产生残余应力及晶格缺陷, 限制其 $Q \times f$ 值的预期提升空间。

因此, 本研究提出在 SNT 层与 SLT 层之间引入 SNT-SLT 固溶体作为中间层, 试图利用固溶体中间层在组分上的缓冲作用, 缓解界面处的晶格失配与热应力集中, 从而实现该叠层形式陶瓷材料 $Q \times f$ 值的进一步增加。一方面, 选取前期 SNT-SLT 双层陶瓷研究中的近零 τ_f 值组分 0.9 g SNT-1.1 g SLT 作为基体层; 另一方面, 固溶体中间层则选用同样具有近零 τ_f 的 0.37SNT-0.63SLT 陶瓷体系($\tau_f \approx -4.35$ 、 $Q \times f \approx 5102$ GHz、 $\epsilon_r \approx 96.8$)^[13], 以保持此 SNT+(SNT-SLT)+SLT 三层陶瓷 τ_f 值的可实用化。其中, 重点通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜-能量色散谱仪(SEM-EDS)、拉曼光谱(Raman)及透射电子显微镜(TEM)对材料的相组成、微观结构及界面特征进行系统表征。此外, 测量微波介电性能以探讨缓冲层对 ϵ_r 、 $Q \times f$ 及 τ_f 值的影响规律。综上, 希望通过引入固溶体中间层, 实现成分平缓过渡, 为抑制同晶系多层陶瓷体系界面非本征损耗、提升其综合性能提供创新思路。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验采用传统固相反应法制备 SNT、SLT 及其固溶体陶瓷粉体, 并通过叠加压制工艺构建双层、三层复合结构。高纯 Na_2CO_3 ($\geq 99.8\%$)、 Sm_2O_3 ($\geq 99.99\%$)、 Li_2O ($\geq 99.99\%$)和 TiO_2 ($\geq 99.0\%$)用于基体层和固溶体中间层的制备原料, 分别按照 $\text{Sm}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (SNT)、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ (SLT) 和 $0.37\text{Sm}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.63\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ 化学计量比称量。经充分混合后, 在无水乙醇中球磨 12 h, 于 100°C 干燥 2 h。干燥后的粉料在马弗炉中焙烧, 其中, SLT 焙烧温度为 950°C , 固溶体中间层粉体 0.37SNT-0.63SLT 中 SNT 组分相形成温度较高, 固相反应需在较高温下进行, 故设置其焙烧温度与 SNT 一致为 1050°C , 保温时间均为 4 h。焙烧后的粉体过直

径 0.15 mm 筛(100 目), 加入质量分数 8%的聚乙烯醇(PVA)造粒。

按 SNT 层至 SNT-SLT 固溶体层再至 SLT 层的顺序将粉末填入模具中, 其中 SNT-SLT 固溶体层添加量分别为 0.0、0.05、0.10、0.15 及 0.20 g, 构建双层/三层陶瓷结构。粉体在 300 MPa 的单轴压力下压制成型, 所得生坯在 600°C 下保温 2 h 进行排胶处理, 样品在 1200°C 下保温 4 h 进行叠烧, 升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 获得 0.9 g SNT+x g (SNT-SLT)+1.1 g SLT($x=0.0\sim 0.20$)三层陶瓷样品, 该体系可简称为: SNT+xg(SNT-SLT)+SLT。所烧制三层陶瓷试样(以 $x=0.10$ 样品为例)如图 1 所示。其中, 对于 SEM 表征的样品, 需沿横截面切开依次进行研磨、抛光、热腐蚀($1100^\circ\text{C}/1\text{ h}$)处理。

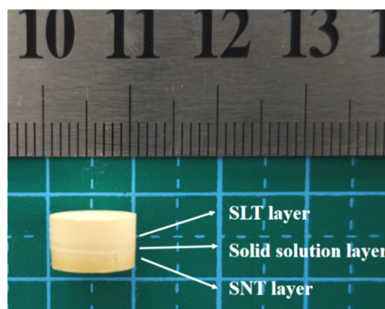


图 1 SNT+xg(SNT-SLT)+SLT($x=0.10$)三层陶瓷样品

Fig. 1 Photograph of the SNT+xg(SNT-SLT)+SLT ($x=0.10$) tri-layer ceramic sample

1.2 性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker D8 Advance)在 2θ 为 $20^\circ\sim 75^\circ$ 范围内分析陶瓷样品相组成。样品热腐蚀后横截面的微观形貌通过扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 250)观察; 元素分布则通过能量色散 X 射线光谱(EDS)对其横截面进行检测。晶格振动行为则通过拉曼光谱仪(Raman, 法国 HORIBA HORIBA LabRAM HR Evolution)在 $100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内采集光谱信号(光斑聚焦于样品横截面中间层及层间过渡区域)进行表征, 并采用洛伦兹拟合法对峰进行去卷积处理。为深入探究陶瓷样品界面微观结构, 采用场发射透射电子显

微镜(FE-TEM, 日本 JEOL JEM-F200, 加速电压 200 kV)对界面处的晶格条纹进行高分辨成像,通过测量晶面间距明确界面物相组成并观察晶格条纹的连续性。微波介电性能方面,通过网络分析仪(Agilent E5230C)采用 Hakki-Coleman 方法($\text{TE}_{01\delta}$ 模式)测定 ϵ_r 与 $Q \times f$ 值;通过温控箱在 25~85 °C 范围内测试 τ_f 值,计算公式如下:

$$\tau_f = \frac{f_{85} - f_{25}}{(85 - 25)f_{25}} \quad (3)$$

式中, f_{25} 和 f_{85} 分别表示在 25 °C 和 85 °C 时测得的谐振频率。

2 结果分析与讨论

2.1 相结构分析

图 2 为 $\text{SNT} + x\text{g}(\text{SNT-SLT}) + \text{SLT}$ ($x=0.0\sim0.20$) 三层陶瓷块体横截面的 XRD 图谱,经对比,样品衍射峰均可归属于对应正交钙钛矿晶结构 Pbnm 空间群的 SNT (PDF#01-070-8503) 以及正交钙钛矿晶结构 Pnma 空间群的 SLT (PDF#00-051-0248) 两种标准卡片所示物相,说明引入中间层后烧结体系未产生新相。值得注意的是,在 25° 附近观察到弱衍射峰,这类峰在 A 位多组元钙钛矿体系中通常与八面体倾斜、晶格畸变或短程有序结构相关^[15]。随着中间层质量的增加,主要衍射峰整体呈连续微小的趋势向低角度偏移,这反映该三层陶瓷体系的平均晶面间距稍有增大,其晶胞内部整体拉应变呈现出一定的上升趋势,因此过量地引入中间层会加剧晶格畸变程度,非本征介电损耗将有所增加^[14]。

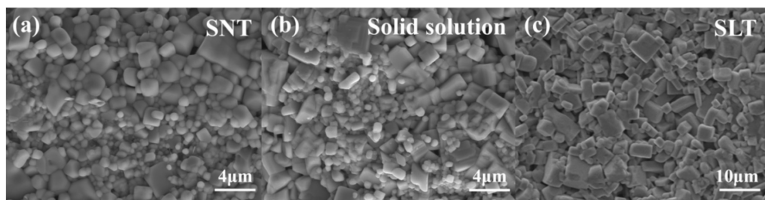


图 3 $\text{SNT} + x\text{g}(\text{SNT-SLT}) + \text{SLT}$ ($x=0.10$) 三层陶瓷截面的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the cross-section of $\text{SNT} + x\text{g}(\text{SNT-SLT}) + \text{SLT}$ ($x = 0.10$) trilayer ceramics
(a) SNT layer; (b) Solid solution layer; (c) SLT layer

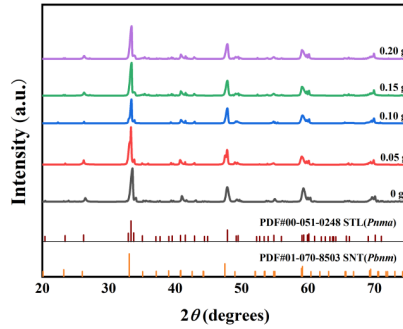


图 2 $\text{SNT} + x\text{g}(\text{SNT-SLT}) + \text{SLT}$ ($x=0.0\sim0.20$) 三层陶瓷截面 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{SNT} + x\text{g}(\text{SNT-SLT}) + \text{SLT}$ ($x = 0.0\sim0.20$) layer ceramics with different intermediate layer additions

2.2 微观形貌分析

$\text{SNT} + x\text{g}(\text{SNT-SLT}) + \text{SLT}$ ($x=0.10$) 三层陶瓷截面各区域的微观形貌如图 3 所示。图 3(a) 为 SNT 层的 SEM 图像,晶粒主要呈规则的短柱状与近方块状,晶界清晰、排列致密;图 3(b) 为中间固溶体层的 SEM 图像,晶粒尺寸均匀,形貌呈现出介于 SNT 与 SLT 的过渡特征;图 3(c) 为 SLT 层的 SEM 图像,可见晶粒呈较粗大的柱状形态。这种晶粒形态的连续演变,与中间层内 A 位阳离子梯度分布有关。由于 Na^+ 与 Li^+ 在离子半径 (Na^+ : 0.102 nm, Li^+ : 0.076 nm) 及极化率 (Na^+ : 0.00180 nm³, Li^+ : 0.00120 nm³) 上存在显著差异,两者在中间层固溶体中的相对含量沿截面方向连续变化,引导了晶粒形貌由短柱状向粗大柱状的连续演变。同时,无气孔、连续致密的结构能够缓解中间层及其界面处的声子散射及电场畸变^[16],抑制非本征损耗,提升体系 $Q \times f$ 值。

为进一步探究中间层含量对层间微观结构特征的影响,对不同中间层添加量的样品横截面进行 SEM 表征。图 4 展示了 SNT+ x g(SNT-SLT)+SLT($x=0.05\sim 0.20$)三层陶瓷的截面微观形貌。SNT 基体、中间固溶体层以及 SLT 基体构成的三层结构清晰可见,各层之间界面结合紧密,无明显分层或裂纹缺陷。同时,为探明 SNT+ x g(SNT-SLT)+SLT($x=0.05\sim 0.20$)三层陶瓷内部的元素扩散行为与元素成分演变规律,在截面特征区域选取 SNT 侧‘A’点至 SLT 侧‘D’点进行 EDS 分析。由于 Na^+ 与 Li^+ 在离子半径上的差异且互为 A 位取代离子,选取 Na 元素的原子百分比变化作为追踪成分梯度的指标。以中间层添加量为 0.10 g 的样品为例,其 EDS 能谱如图 5 所示,可见清晰的 Na K α 特征峰,证实了烧结过程中存在 Na^+ 向 SLT 层的扩散。各中间层添加量下所有检测位置的 EDS 定量数据见表 1,EDS 结果显示中间层添加量为 0.10~0.15 g 时,Na 含量从 SNT 侧至 SLT 侧呈现平缓梯度下降;当添加量增至 0.20 g 时,‘D’点 Na 含量升至 4.47%,且‘A’点至‘C’点 Na 含量几乎持平,形成高浓度区。以上结果表明,适当增加中间层添加量有助于在 SNT 层与 SLT 层之间形成平缓的成分过渡区;而过厚的中间层则会引入额外的 Na^+ 贡献,导致 SLT 侧 Na 含量相对升高,削弱了 SNT 侧与 SLT 侧之间的 Na^+ 浓度差异。

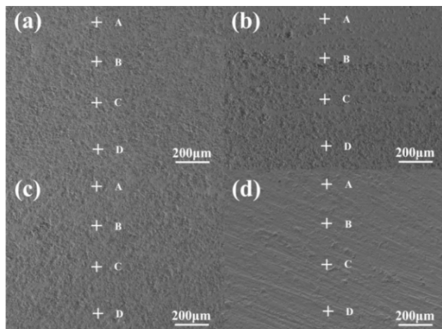


图 4 SNT+ x g(SNT-SLT)+SLT($x=0.05\sim 0.20$)三层陶瓷截面的 SEM 分析

Fig. 4 SEM images of the cross-sections of SNT+ x g(SNT-SLT)+SLT ($x=0.05\sim 0.20$) trilayer ceramics

(a) 0.05 g; (b) 0.10 g; (c) 0.15 g; (d) 0.20 g

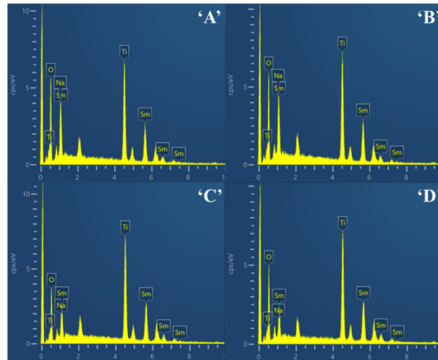


图 5 SNT+ x g(SNT-SLT)+SLT($x=0.10$)三层陶瓷 EDS 能谱图

Fig. 5 EDS spectrum of SNT+ x g(SNT-SLT)+SLT ($x=0.10$) trilayer ceramics

2.3 拉曼光谱分析

为深入分析中间层添加量对 A 位阳离子有序度及晶格振动行为的影响,对 SNT+ x g(SNT-SLT)+SLT($x=0.05\sim 0.20$)三层陶瓷截面进行拉曼光谱测试,所得结果如图 6 所示。随着中间层质量的增加,位于 541.7 cm^{-1} 附近的 Ti-O 键伸缩振动模~~错误:未找到引用源。~~和 127.1 cm^{-1} 附近的 A 位离子振动模~~错误:未找到引用源。~~均表现出明显的红移趋势,表明晶格发生了局域弛豫现象或 Ti-O 键长增加,有利于缓解层间界面应力、减轻晶格畸变,从而降低非本征损耗。同时,各组分的拉曼光谱峰均呈现出较宽的半峰宽,反映了 A 位多离子占据导致的短程结构无序⁰。此外,随着 x 值增加值 0.20 时,氧八面体旋转(320.2 cm^{-1})及内部振动(470.9 cm^{-1})模式所表现出的稳定性,说明该陶瓷体系中间层在所研组分范围内,可保持同晶系正交钙钛矿结构,与 XRD 分析结果一致。

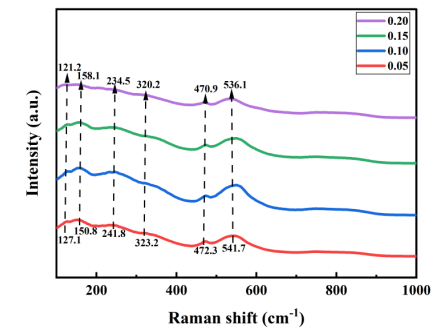


图 6 SNT+xg(SNT-SLT)+SLT($x=0.05\sim0.20$)三层陶瓷界面区域拉曼光谱图
Fig. 6 Raman spectra of SNT+xg(SNT-SLT)+SLT ($x=0.05\sim0.20$) trilayer ceramics

表 1 SNT+xg(SNT-SLT)+SLT(0.05-0.20)三层陶瓷沿扫描路径各特征点的元素含量分析

Table 1 element contents along the scanning path of SNT+xg(SNT-SLT)+SLT(0.05-0.20) trilayer ceramics

Mass/g	Detection position	Na/(%, in atomic)	Sm/(%, in atomic)	Ti/(%, in atomic)	O/(%, in atomic)
0.05	A	8.04	9.69	17.96	64.31
	B	6.39	10.67	20.30	62.35
	C	5.17	10.54	19.92	64.37
	D	1.66	11.24	20.82	66.28
0.10	A	6.75	11.68	21.86	59.71
	B	6.31	12.14	21.93	59.62
	C	2.31	16.00	28.74	52.94
	D	0.62	13.95	25.40	60.03
0.15	A	7.29	9.06	16.97	66.69
	B	5.77	10.32	20.05	63.86
	C	3.46	15.88	29.26	51.39
	D	0.78	17.32	31.84	50.07
0.20	A	7.58	12.51	23.40	56.51
	B	7.38	13.60	26.35	52.67
	C	6.61	14.05	25.78	53.36
	D	4.47	11.59	28.74	55.20

2.4 TEM 分析

为评估中间层的结晶质量及其晶格连续性, 采用 TEM 对 SNT+xg(SNT-SLT)+SLT($x=0.10$)三层陶瓷样品的中间层进行表征。如图 7(a)所示, 三层陶瓷样品的晶粒发育完整, 晶界清晰, 结晶质量良好。图 7(b)为样品的 HRTEM 图, 图中可以观察到清晰且排列有序、间隔均匀的晶格条纹, 经测量其晶格条纹间距约为 0.322 nm。对比标准 PDF 卡片可以发现, 这一数值与正交钙钛矿结构 SNT 或 SLT 体系对应空间群的标准间距均不相同, 即说明不同半径的离子已在晶格点位上发生替代, 此时中间层确已形成固溶体。

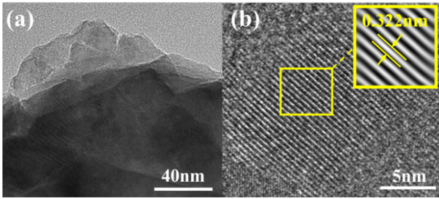


图 7 SNT+xg(SNT-SLT)+SLT($x=0.10$)三层陶瓷 SNT-SLT 固溶体层 TEM 图

Fig. 7 TEM images of the intermediate layer of SNT+xg(SNT-SLT)+SLT ($x=0.10$) trilayer ceramics
(a) Low-magnification morphology; (b) HRTEM image

2.5 微波介电性能分析

SNT+ $x\text{g}(\text{SNT-SLT})+\text{SLT}(x=0.05\sim0.20)$ 三层陶瓷体系的 ϵ_r 、 $Q\times f$ 以及 τ_f 值的测试结果如图 8 所示。在前期研究中, 0.9gSNT-1.1gSLT 双层陶瓷样品在 1200 °C 烧结 4 h 的 $Q\times f$ 值相对较高(≈ 3043 GHz), 此组分下的 $\epsilon_r\approx 69.6$ 以及 $\tau_f\approx 1.1\times 10^{-6}$ °C $^{-1}$ [12]。对比发现, 引入固溶体中间层后, 三层结构的 ϵ_r 保持在 70 左右的较高水平, 且随中间层质量的变化波动较小。同时, 通过调节中间层组分, τ_f 值在 $+2.0\sim+5.0\times 10^{-6}$ °C $^{-1}$ 范围内波动, 实现对 τ_f 值近零的稳定控制。当中间层添加量为 0.10 g、在 1200 °C 烧结 4 h 时, 三层陶瓷在保持近零 τ_f 值($\approx 2.1\times 10^{-6}$ °C $^{-1}$)的同时, 维持较高的 ϵ_r 值(≈ 69.5), 以及更高的 $Q\times f$ 值(≈ 3413 GHz)。虽然与上述常规单层块状 0.37SNT-0.63SLT 陶瓷体系的 $Q\times f$ 值(≈ 5102 GHz)仍有差距[13], 但通过将基体固溶体作为中间层的设计, 确实可有效抑制叠层微波陶瓷体系的非本征介质损耗, 即相比 0.9 g SNT-1.1 g SLT 双层陶瓷体系, 该方式致使 $Q\times f$ 值提升了约 12%[14]。这种 Q 值的改善应是源于固溶体中间层缓解了层间界面应力, 并降低了晶格畸变带来的介质损耗。

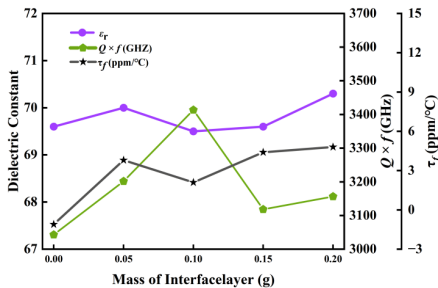


图 8 SNT+ $x\text{g}(\text{SNT-SLT})+\text{SLT}(x=0.05\sim0.20)$ 三层陶瓷的微波介电性能

Fig. 8 Microwave dielectric properties of SNT+ $x\text{g}(\text{SNT-SLT})+\text{SLT}(x=0.05\sim0.20)$ trilayer ceramics

3 结论

通过固相反应法和叠层烧结法制备的 SNT+ $x\text{g}(\text{SNT-SLT})+\text{SLT}(x=0.05\sim0.20)$ 三层陶瓷各层主晶相均为正交钙钛矿结构。其中, XRD 结果显示三层陶瓷各层主晶相均为正交钙钛矿结构, 无其它杂相析出。SEM 分析表明, 三层陶瓷微观结构致密,

层间结合紧密, 无分层或裂纹缺陷; EDS 进一步证实, Na^+ 由 SNT 层向 SLT 层定向扩散, 适量中间层可形成平缓的成分过渡区。Raman 光谱中 Ti-O 键及 A 位离子振动模呈现红移, 晶格发生局部弛豫现象, 其有利于缓解中间层与基体层过渡区域的界面应力。TEM 证实中间层晶格间距介于具有不同空间群正交结构的 SNT 和 SLT 钙钛矿陶瓷体系之间, 离子发生替代并形成固溶体。当中间层添加量为 0.10 g, 于 1200 °C 保温 4 h 时, 三层陶瓷在保持较高 ϵ_r (≈ 69.5)以及近零 τ_f 值($\approx 2.1\times 10^{-6}$ °C $^{-1}$)的同时, $Q\times f$ 值进一步提升至约 3413 GHz。综上, 以基体固溶体缓冲层调控层间成分平缓过渡的方式, 可为实现同晶系多层陶瓷微波介电性能的优化提供有效途径。

参考文献:

- [1] ZHANG P, LIN J, JIA Q, *et al.* Research progress and prospect of microwave dielectric materials for 5G communication. *Advanced Ceramics*, 2024, **45**(1): 44.
- [2] YANG Y T, MAO M M, XU J R, *et al.* Millimeter-wave antennas for 5G wireless communications: technologies, challenges, and future trends. *Sensors*, 2025, **25**(17): 5424.
- [3] YIN C Z, CHENG M F, LEI W C, *et al.* Effect of Ga^{3+} doping on crystal structure evolution and microwave dielectric properties of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ceramic. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(6): 704.
- [4] WANG W Y, ZHU X L, GUO R Z, *et al.* Ordered domain structure and octahedral tilting in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2026, **109**(1): 11.
- [5] ZENG F J, CAO Z L, YUAN C L, *et al.* Microwave dielectric properties of $\text{CaTiO}_3\text{-AgNbO}_3$ ceramics with ultrahigh dielectric constant. *Ceramics International*, 2025, **51**(20): 30888.
- [6] GUO W J, LU Y T, ZHANG C Y, *et al.* Low-temperature dielectric relaxation and microwave-terahertz dielectric response of Ca-Sm-Ti-O perovskite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, **45**(8): 117287.
- [7] ZHANG J, LUO Y, YUE Z X, *et al.* High- Q and temperature-stable microwave dielectrics in layer cofired $\text{Zn}_{1.01}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{TiO}_2/\text{Zn}_{1.01}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramic architectures. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(1): 342.
- [8] YUE T, LI L X, DU M K, *et al.* Multilayer co-fired microwave dielectric ceramics in $\text{MgTiO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ system with linear temperature coefficient of resonant frequency. *Scripta Materialia*, 2021, **205**: 114185.

批注 [x2]: 不规范

批注 [x3]: ?

批注 [x4]: ?

- [9] LI L X, HE X R, YUE T, *et al.* $\text{L}_2\text{Ti}_{0.85}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.15}\text{O}_3/\text{MgTiO}_3/\text{L}_2\text{Ti}_{0.85}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.15}\text{O}_3$ tri-layer co-fired microwave dielectric ceramics: a strategy to suppress non-linear variation of resonant frequency with temperature and achieve a high Q value. *Applied Physics Letters*, 2022, **120**(22): 1.
- [10] ZHANG J, YUE Z X, LUO Y, *et al.* $\text{MgTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{MgTiO}_3$: An ultrahigh- Q and temperature-stable microwave dielectric ceramic through cofired trilayer architecture. *Ceramics International*, 2018, **44**(17): 21000.
- [11] ZHANG H X, QU J J, LIU F, *et al.* Development of $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ bilayer microwave ceramics with a linearly tunable temperature coefficient of resonant frequency. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2026, **37**(13): 1003.
- [12] FANG Z X, TANG B, LI E Z, *et al.* High- Q microwave dielectric properties in the $\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{TiO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramics by one synthetic process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **705**: 742.
- [13] GAN L, AN S B, YUAN S f, *et al.* Sintering characteristics and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.35$ to 0.45) ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 2019, **48**(6): 3624.
- [14] LIU F, ZHANG H X, QU J J, *et al.* Bilayer co-fired microwave dielectric ceramics in $\text{Sm}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ system. *Ceramics International*, 2025, **51**(26): 48677.
- [15] ARTEM M A, ROLF E, ALEXANDER A T, *et al.* Frustrated octahedral tilting distortion in the incommensurately modulated $\text{Li}_{3z}\text{Nd}_{2/3-z}\text{TiO}_3$ perovskites. *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(13): 2670.
- [16] LI S S, REN Y, WANG Y H, *et al.* Research status on the regulation of grain boundary properties (segregation, diffusion and barrier) in ceramics. *China Ceramics*, 2024, **60**(10): 1.
- [17] ZHANG D, HAO H, LUO Y, *et al.* Effect of ZnO doping on the microstructure and microwave dielectric properties of 0.2CaTiO_3 - $0.8(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{TiO}_3)$ ceramics. *Ceramics International*, 2022, **48**(16): 22726.
- [18] HIRATA T, ISHIOKA K, KITAJIMA M. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction of perovskite compounds $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}; 0 \leq x \leq 1$). *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, **124**(2): 353.
- [19] NING F F, JIANG J, ZHANG T J, *et al.* Correlation between vibrational modes of A-site ions and microwave dielectric properties in $(1-x)\text{CaTiO}_3$ - $x(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **729**: 742.