中图分类号: TQ174.1 文献标识码: A 文献编号: DOI:

1005-1198 (2020) 06-0405-09 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.06.004

研究论文

Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Mg₄Nb₂O₉ 复相陶瓷 微波介电性能研究

李 健¹,周媛媛^{1,2},佟 娜¹,张宗一¹,刘福田¹
¹济南大学材料科学与工程学院,济南 250022
²山东同方鲁颖电子有限公司,山东 临沂 276300

摘 要:采用传统固相法制备了(1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xMg₄Nb₂O₉ [(1-x)BMN-xM4N2, $x = 0.003 \sim 0.125$] 微波介质陶瓷,研究了相结构、烧结性能与介电性能随 x 的变化规律。结果表明: BMN 与 M4N2 可以两相共存,且二者间存在有限固溶,BMN 的烧结温度及高温稳定性有所降低。随着 x 的增大,介电常数 ε_r 和谐振频率温度系数 τ_f 逐渐减小, $Q \times f$ 值的变化易受到 BMN 有序参数 S 的影响,高度 1:2 有序的 x = 0.026 陶瓷获得了最大 $Q \times f$ 值 125000 GHz。综合来看,在 1320°C 下保温 4 h 烧结的 x = 0.125 样品表现出最佳的微波介电性能: $\varepsilon_r = 26.6$, $Q \times f = 111000$ GHz, $\tau_f = 5$ ppm/°C。

关键词:微波介电性能;复相陶瓷; Ba(Mg1/3Nb2/3)O3; Mg4Nb2O9

Study on Microwave Dielectric Properties of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Mg₄Nb₂O₉ Composite Ceramics

LI Jian¹, ZHOU Yuan-Yuan^{1, 2}, TONG Na¹, ZHANG Zong-Yi¹, LIU Fu-Tian¹ ¹ School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China ²Shandong Tongfang Luying Electronic Co., Ltd., Linyi 276300, China

Abstract: In this paper, $(1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xMg_4Nb_2O_9$ [(1-x)BMN-xM4N2, $x = 0.003 \sim 0.125$] microwave dielectric ceramics were prepared by the traditional solid-phase method. The phase structure, sintering behavior and dielectric properties were studied. The results showed that: BMN and M4N2couldcoexist, and few amount of them could form limited solid-solution. The sintering

收稿日期: 2020-11-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51872119)。

第一作者: 李 健 (1996-), 男, 山东青州人, 硕士研究生。E-mail: 793014715@qq.com。

通讯作者: 刘福田 (1964-), 男, 山东青州人, 教授。E-mail: mse liuft@ujn.edu.cn。

通讯作者: 周媛媛 (1980-), 女, 山东平度人, 副教授。E-mail: mse_zhouyy@ujn.edu.cn。

temperature and thermal stability of BMN decreased. With the increase of *x*, dielectric constant ε_r and the temperature coefficient of resonance frequency τ_f of composite ceramics gradually decreased, the change of $Q \times f$ values was easily affected by the ordering parameter *S* of BMN. The highly 1:2 ordered x = 0.026 ceramics obtained the maximum $Q \times f$ value of 125000 GHz. On the whole, the sample with x = 0.125 sintered at 1320°C for 4 h showed optimum microwave dielectric properties: $\varepsilon_r = 26.6, Q \times f = 111000$ GHz, $\tau_f = 5$ ppm/°C.

Key words: Microwave dielectric properties; Composite ceramics; Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃;Mg₄Nb₂O₉

随着现代通讯技术的快速发展,低成本、低损耗的微波介质陶瓷在介质谐振器和滤波器等元器 件中发挥着越来越重要的作用,特别是 5G 通讯技术的发展对微波介质陶瓷材料提出了更高的要求^[1]: 适当的介电常数 (ϵ_r)、更高的品质因数 ($Q \times f$)、接近于零的谐振频率温度系数 (τ_f) 以及有利于工业 生产的制备工艺条件等。

大多数低损耗微波介质陶瓷材料的 τ_{f} 值都偏离零值较远,不能满足应用要求。具有极低介电损耗及近零 τ_{f} 值的 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃和 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃等复合钙钛矿陶瓷受到人们广泛关注^[2,3],但由于制备原料中 Ta₂O₅价格昂贵、体系烧结温度高且退火工艺时间长而导致生产成本较高,限制了其商业化应用范围^[4]。相比之下,价格相对低廉的铌基复合钙钛矿 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BMN)因具有更高的介电常数 ($\varepsilon_{r} = 32$)、更低的烧结温度 (1550°C) 而受到人们的重视^[5],但其较低的 *Q* 值 (*Q* = 5600)和偏大的 τ_{f} 值 ($\tau_{f} = +33$ ppm/°C)则需进一步优化,以满足应用要求。

目前,对 BMN 陶瓷介电性能进行优化的方法主要包括引入非化学计量缺陷、离子取代以及适量的添加剂等。例如,引进少量的 Mg 缺位能够提高 B 位阳离子有序度,从而将 BMN 的 $Q \times f$ 值提 高至 96000 GHz ^[6];添加 3 mol% 的 BaWO₄ 可以提高 BMN 的致密度和阳离子有序度,从而得到最 佳 $Q \times f$ 值 82300 GHz ^[7];60 mol% Ni²⁺ 取代 Mg²⁺ 的 Ba[(Mg_{0.4}Ni_{0.6})_{1/3}Nb_{2/3}]O₃固溶体陶瓷,其 ε_r = 29.5, $Q \times f$ = 60400 GHz, τ_f = +2.8 ppm/°C ^[8],频率温度系数显著降低;最优的 0.8BMN-0.2BaSnO₃ 体系微 波介电性能为: ε_r = 29.0, $Q \times f$ = 90000 GHz, τ_f = +6.3 ppm/°C ^[9],其介电损耗和温度稳定性较单一 BMN 陶瓷均有明显改善。最近,Kolodiazhnyi 等人^[10]报道了少量 Nb 缺位的 0.83Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.17Mg₄Nb₂O₉ 复相陶瓷,其 ε_r = 25、 $Q \times f$ = 160000 GHz, τ_f = +0.5 ppm/°C,这几乎是不含钽的温度 稳定的微波介质陶瓷所具有的最高 $Q \times f$ 值,但仍难以达到钽基复合钙钛矿陶瓷的性能水平。

一般而言,复合钙钛矿陶瓷 B 位离子的 1:2 有序度越高,其 *Q*×*f* 值越大^[11]。然而,对 BMN 来 说,其 B 位离子高度有序结构很容易形成^[12],但是温度稳定的低损耗 BMN 介质陶瓷仍难以制备。 研究表明^[13],要降低 BMN 的介电损耗,必须优化烧结性能,避免出现高介电损耗的第二相。另外, 不同研究人员报道的单一物相 BMN 的 τ_f 值变化较大,在 14 ppm/°C ~ 34 ppm/°C 之间^[13-16],这可能 会对 BMN 的性能优化造成困难,因此有必要明确 BMN 频率温度稳定性的影响因素,以便优化 BMN 基陶瓷的组成、结构和制备工艺。

本文探讨了 BMN 频率温度稳定性的影响因素,并选择了具有较高的 $Q \times f$ 值 (116000 GHz) 和 较大的负 $\tau_{\rm f}$ 值 (-66 ppm/°C) 的 Mg₄Nb₂O₉(M4N2) ^[17]作为温度系数补偿材料制备了 BMN–M4N2 复 相陶瓷,系统研究了其烧结性能、微观结构和微波介电性能。

1实 验

本文采用传统的固相反应法制备 $(1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xMg_4Nb_2O_9$ (x = 0 ~ 0.125) 陶瓷。以分 析纯碳酸钡 (BaCO₃)、轻质氧化镁 (MgO) 和五氧化二铌 (Nb₂O₅) 为原料,按所设计的原料配比称 量、球磨混合、过筛,经过 1200°C 煅烧合成 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Mg₄Nb₂O₉粉体,然后,经二次球磨、 烘干、过筛,加入质量分数为 5% 的聚乙烯醇 (PVA) 水溶液作为粘结剂造粒,在 200 MPa 压力下 压成 Φ10 mm × 1 mm 的圆片和 Φ10 mm × 6 mm 的圆柱型坯体。最后,将坯体在 600°C 下排胶 2 h, 在 1300°C ~ 1530°C 下保温 4 h 烧结。

用 X 射线衍射仪 (D8 Advance) 分析材料的物相组成, 衍射角度为 10°~80°; 用 Archimedes 排水法测试材料的体积密度; 用扫描电子显微镜 (QUANTA FEG 250) 观察材料断面的微观形貌; 采用网络分析仪 (HP8720ES) 测试材料在微波频段下的介电常数 ε_r 、品质因数 $Q \times f$ 和谐振频率温度系数 τ_r , 其中 τ_f 值的测试温度范围为 20°C~80°C。

2 结果与讨论

2.1 烧结特性分析

图 1 所示是 (1-*x*)BMN-*x*M4N2 陶瓷的烧结特性变化曲线。BMN-M4N2 陶瓷的体积密度和烧结 温度的关系见图 1 (a),可以看出,各组分陶瓷的体积密度随烧结温度的升高基本上先增加后降低。 BMN-M4N2 陶瓷的最佳烧结温度和材料组成关系见图 1 (b),可以看出,各组分的最佳烧结温度随 组成变化较大,随*x*值增加,最佳烧结温度从*x* = 0.003 的 1510°C 逐渐下降至 *x* = 0.125 的 1320°C。 由此可见,M4N2 的引入能有效促进 BMN 陶瓷的烧结。这与 Kolodiazhnyi 等人^[10]报道的 Nb 缺位 BMN-M4N2 陶瓷烧结温度随 M4N2 增加而降低的趋势基本一致,但不同于其它复相陶瓷材料,如 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-BaWO₄ ^[18]或 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaWO₄ ^[7],后者烧结温度降低的主要原因是由于其 中一相的烧结温度较低 (BaWO₄的烧结温度为 1100°C)。BMN 的烧结温度在 1550°C 以上^[19],M4N2 的烧结温度也高达 1400°C ^[17],两者形成复相后烧结温度显著降低,其中原因值得深入探讨。

2.2 XRD 分析

图 2 为 (1-*x*)BMN-*x*M4N2 陶瓷样品的 X 射线衍射图谱。从图 2 (a) 可以看出,样品的主要衍射 峰标定为 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃和 Mg₄Nb₂O₉两相 (◆为 BMN,*为 M4N2),且随着 *x* 的增加,M4N2 衍 射峰强度逐渐增加,表明 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃和 Mg₄Nb₂O₉能以两相共存于陶瓷体系中。图 2 (b) 中 (100)



图 1 (1-*x*)BMN-*x*M4N2 陶瓷 (a) 体积密度随烧结温度的变化以及 (b) 最佳烧结温度随组分 *x* 的变化 Figure 1 The variations of sintering behavior of (1-*x*)BMN-*x*M4N2 ceramics: (a) bulk density versus sintering temperature; (b) optimum sintering temperatures versus *x*



图 2(1-x)BMN-xM4N2 陶瓷样品的 XRD 图谱及 $2\theta = 16^{\circ} \sim 32^{\circ}$ 的局部放大图 Figure 2 XRD patterns of the (1-x)BMN-xM4N2 ceramics

超晶格衍射峰的存在证实,加入M4N2后,主晶相BMN仍保持了1:2阳离子有序的六方钙钛矿结构, 其有序度高有利于 $Q \times f$ 值的提高。另外,当x = 0.026、烧结温度为1380°C时,有不同于BMN和 M4N2 晶相结构的较弱衍射峰出现,经分析是少量的铌酸钡相生成。当x = 0.125时,在1340°C烧成 的样品中就出现了铌酸钡相,可见,随着x的增加,出现铌酸钡相的温度逐渐降低。单一物相BMN 陶瓷的结构可在烧结温度1600°C下稳定存在^[19],M4N2的引入降低了BMN的烧结温度,使BMN 的高温稳定性降低,因而,相对于 Mg–O键,含有较弱的Ba–O键的铌酸钡相易析出,从而形成少 量铌酸钡相。类似地,在复合钙钛矿陶瓷的制备过程中容易生成含 Ba 的铌酸盐或者钽酸盐^[20,21]。

为了进一步研究 BMN-M4N2 物相组成与组分 x 的关系,将 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (ICSD #95497)和 Mg₄Nb₂O₉ (ICSD #91748)分别用作初始结构模型,对不同组分的陶瓷样品进行了 Rietveld 结构精修,结果列于表 1。可以看出,M4N2 相的计算结果略低于设计含量,这可能是由于 BMN 和 M4N2 之间形成了有限固溶体导致的。Desu 和 O'Bryan^[22]发现,在热处理过程中,Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3}O₃中的 ZnO 挥发所形成的 Zn²⁺ 空位可被 Ba²⁺ 缓慢占据;Wu 等人^[23]发现,(1-x)BaZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-xBaBa_{1/3}Nb_{2/3}O₃能够形成有限固溶体,这说明复合钙钛矿中 A 位 Ba²⁺ 离子可与 B 位二价金属离子在一定范围内相互取代。因此,写成复合钙钛矿结构形式 Mg(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃的 M4N2 很有可能与 BMN 形成有限固溶体,导致复相陶瓷中 M4N2 含量降低。由于 Mg²⁺ 取代 Ba²⁺ 起到了活化晶格的作用,因此复相陶瓷的烧结活性得到改善,烧结温度显著降低,同时也导致 BMN 的高温稳定性降低。

Table 1 Designed and calculated mass fractions of phases of (1 x)Dirity xittenzy certaines								
Sample	Designed / wt%		Calculate / wt%		D / 0/	D / 0/		
	BMN	M4N2	BMN	M4N2	K _p / 70	K _{wp} / 70		
<i>x</i> = 0.003	99.44	0.56	99.34	0.66	7.44	9.7		
x = 0.026	95.68	4.32	95.76	4.24	8.16	10.7		
<i>x</i> = 0.036	94.17	5.83	95.66	4.34	7.76	10.3		
x = 0.056	91.04	8.96	91.53	8.47	7.32	9.6		
x = 0.077	87.77	12.23	89.21	10.79	7.07	9.14		

表 1 (1-*x*)BMN-*x*M4N2 陶瓷样品的设计含量与计算结果 Table 1 Designed and calculated mass fractions of phases of (1-*x*)BMN-*x*M4N2 ceramics

2.3 微观形貌分析

图 3 给出了 1300℃~1380℃ 烧结的 x = 0.026 陶瓷样品断面的 SEM 照片。可以看出,1300℃ 烧结的陶瓷晶粒尺寸较小,气孔较多。随着烧结温度的升高,晶粒尺寸增大,气孔减少; 当烧结温度达到 1340℃ 时,晶粒尺寸分布均匀、排列紧密,致密度较高。当烧结温度提高到 1380℃ 时,晶粒 明显长大且个别晶粒呈现异常长大的趋势,晶界上有少量气孔存在,致密度降低,说明烧结温度已 过高。这与图 1 中体积密度随烧结温度变化的趋势一致。

组分对 BMN-M4N2 陶瓷微观形貌的影响见图 4。可以看出, *x* = 0.003 陶瓷样品晶界处存在少 许气孔;随着 M4N2 含量的升高, *x* = 0.017 和 *x* = 0.026 的陶瓷样品晶粒排列更加紧密,晶界处气孔 减少;当进一步提高 M4N2 含量, *x* = 0.077 和 *x* = 0.125 陶瓷样品的晶粒尺寸明显变小,晶粒排列较 疏松,出现较多气孔,致密度有所下降,这说明虽然少量的 M4N2 可以促进 BMN 烧结,但由于两



图 3 x = 0.026 的(1-x)BMN-xM4N2 陶瓷样品 SEM 照片: (a) 1300°C; (b) 1340°C; (c) 1380°C Figure 3 SEM images (1-x)BMN-xM4N2 ceramics for x = 0.026: (a) 1300°C; (b) 1340°C; (c) 1380°C



图 4 (1-*x*)BMN-*x*M4N2 陶瓷样品的 SEM 照片 Figure 4 SEM images of (1-*x*)BMN-*x*M4N2 ceramics (a) *x* = 0.003, 1510°C; (b) *x* = 0.017, 1360°C; (c) *x* = 0.077, 1340°C; (d) *x* = 0.125, 1340°C



Figure 5 EDS energy spectrums of (1-x)BMN-xM4N2 ceramics

相界面应力的存在,过量的 M4N2 会对 BMN 晶 粒生长和致密化产生抑制作用,难以获得致密的 微观结构。

选取图3(c)中A和B两个晶粒进行成分分 析,结果见图5。图5所示的背散射电子照片显 示样品中存在两种衬度不同的晶粒。较暗的A 晶粒成分与M4N2计量比基本一致,而较亮的B 晶粒成分与BMN计量比基本一致,进一步证实 了BMN和M4N2可以两相共存。另外,图5(a) 显示,A 晶粒中含有少量的Ba元素,进一步说 明M4N2可与BMN有限固溶。

2.4 微波介电性能分析

(1-x)BMN-xM4N2 陶瓷样品的微波介电性能的测试结果见图 6。

从图 6 (a) 可以看出,对于相同组成的陶瓷 样品,其介电常数 ε_r和品质因数 Q×f都随烧结 温度的升高而先增大后减小,与体积密度随烧结 温度的变化基本一致,可见适宜的烧结温度有利 于得到致密度高、晶粒大小均匀的陶瓷样品,从 而获得较高的介电常数和品质因数。烧结温度过 高,由于致密度降低或铌酸钡杂相生成都将导致 材料性能恶化。

从图 6 (b) 可以看出,对于不同组成的陶瓷 样品,随着 x 值增大,介电常数 ε_r 从 31.6 逐渐 下降至 26.6,频率温度系数 τ_f 值则从 18 ppm/°C 逐渐降低到 5 ppm/°C。



图 6 (1-x)BMN-xM4N2 陶瓷的 *E*r、*Q*×*f* 值随烧结 温度和组分 *x* 的变化以及不同组成陶瓷在最佳烧 结温度下的 τ_f值

Figure 6 The variations of ε_r , $Q \times f$ values versus sintering temperature and composition x for (1-x)BMN-xM4N2 ceramics and τ_f values of (1-x)BMN-xM4N2 ceramics sintered at optimum sintering temperatures







BMN 具有较大的介电常数及正的频率温度 系数 ($\epsilon_r = 32$, $\tau_f = +33$ ppm/°C),而 M4N2 介电 常数较小且频率温度系数为较大的负值 ($\epsilon_r =$ 16, $\tau_f = -66$ ppm/°C)。BMN 与 M4N2 虽可形成 固溶体,但固溶度非常有限,主要仍以两相的形 式共存,因而 BMN–M4N2 的介电常数和频率温 度系数均随 M4N2 含量的增加逐渐减小。 BMN–M4N2 的 $Q \times f$ 值随 x 的增加先升高至 125000 GHz,而后有所降低,但基本上 $Q \times f$ 值 都可达到 102000 GHz 以上。

综合来看,在 1320°C 下保温 4 h 烧结得到的 x = 0.125 陶瓷性能最优: $\varepsilon_r = 26.6$, $Q \times f = 111000$ GHz, $\tau_f = 5$ ppm/°C。

一般来说,复合钙钛矿陶瓷 B 位离子的 1:2 高有序度是导致其 Q×f 值较大的一个主要原因。 图 7 给出了 BMN-M4N2 陶瓷样品中 BMN 相的

有序度参数 S 随 x 的变化曲线, 其中 S 参数由式 (1) 计算得到:

$$S = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{(100)}}{I_{(110)}.I_{(102)},I_{(012)}}\right)_{\mathrm{M}}}{\left(\frac{I_{(100)}}{I_{(110)}.I_{(102)},I_{(012)}}\right)_{\mathrm{T}}}}$$

(1)

式中, *I*₍₁₀₀₎ 是 (100) 超晶格衍射峰的强度, *I*₍₁₁₀₎、*I*₍₁₀₂₎ 和 *I*₍₀₁₂₎ 分别为 (110)、(102) 和 (012) 衍射 峰的强度; 下标 "M"表示实验测得的结果, 下标 "T"则表示用 Cu *K*_a X 射线衍射测得的 BMN 完 全 1:2 有序结构的理论值,式 (1) 中根号内分母取值为 3.04%^[24]。

由图 7 可以看出,在 x = 0.026 时 S 获得最大值 0.92,这是 x = 0.026 陶瓷样品具有最高 Q×f的 一个主要原因;同样地,x = 0.056 陶瓷样品因为 BMN 拥有较高的 1:2 有序度而表现出较高的 Q×f 值,说明烧结良好的 BMN-M4N2 陶瓷介电损耗在一定程度上易受 BMN 有序结构的影响。当x>0.026 时,S值开始降低,主要是由于烧结温度与 BMN 有序-无序转变温度的差距逐渐增大,但S值降低 并没有导致 Q×f值的显著降低,x = 0.125 时,S值仅为 0.71,Q×f值仍可达到 111000 GHz。

基于前面的 XRD、SEM 等结果,在最佳烧结温度下,各组分陶瓷的物相组成、致密度、微观结构等因素对 *Q*×*f*值的影响基本上可忽略不计,*Q*×*f*值对于有序参数 *S*的非线性变化说明,除了离子有序度外,还有其它的因素影响 BMN 的 *Q*×*f*值,进而影响 BMN–M4N2 复相陶瓷的 *Q*×*f*值,关于这一点还有待进一步深入研究。

文献报道的 BMN 的频率温度系数 $\tau_{\rm f}$ 值的差距较大,在 14 ppm/°C ~ 34 ppm/°C 之间 ^[13-16]。本 研究制备的 BMN–M4N2 陶瓷样品在 x = 0.003 时, $\tau_{\rm f}$ 值仅为 18 ppm/°C。表 2 列举了不同组成体系中 BMN 组分的 c/a 和 $\tau_{\rm f}$ 值,可以看出, $\tau_{\rm f}$ 值与 c/a 的变化关系成反比。c/a 比越大,也意味着 1:2 离子 有序度越高,因此,BMN 的频率温度系数 $\tau_{\rm f}$ 值的大小与离子有序度成反比。孙土来^[27]、Kim 等人^[28] 也证实了离子无序态的 BZCN、BNN 具有更大正值的谐振频率温度,因此,随着 BMN 离子有序度 下降,x = 0.125 陶瓷的 $\tau_{\rm f}$ 值降低较不明显。

Table 2 The C/a and $\tau_{\rm f}$ values of BMIN in BMIN-based ceramics					
BMN based systems	c/a	$\tau_f(\text{ppm/}^{\circ}\text{C})$	Ref.		
(1-x)BMN $-x$ BaSnO ₃ , $x = 0$	1.2252	33	[25]		
BMN+ x wt% ZrO ₂ , $x = 0$	1.2259	31.8	[26]		
(1-x)BMN $-x$ BaWO ₄ , $x = 0$	1.2257	31.6	[7]		
$Ba_{1-x}Sr_xMN, x=0$		18.8	[16]		
$Ba(Mg_{1/3-x}Nb_{2/3})O_3, x = 0$		32	[6]		
$Ba_{4-5x}Mg_{5x}Nb_{2-y}O_9, x = 0.2, y = 0$		25	[10]		
BMN		$14 \sim 34$	[13]		
(1-x)BMN- x M4N2, $x = 0.003$	1.2269	18	This work		

表 2 BMN 基陶瓷中 BMN 的 c/a 和 τ_{f} 值 able 2 The c/a and τ_{r} values of BMN in BMN-based ceramic

3 结论

(1) (1-x)BMN-xM4N2 陶瓷的主晶相是 BMN 和 M4N2, 二者发生有限固溶而降低了体系的烧结 温度以及 BMN 的高温稳定性,高温时易形成少量铌酸钡杂相。

(2) 随着 M4N2 含量增加, (1-x)BMN-*x*M4N2 复相陶瓷的 ε_r 和 τ_f 逐渐降低, $Q \times f$ 值发生非线性 变化,并在 x = 0.026 处达到最大值 125000 GHz;在 1320°C 保温 4 h 烧结得到的 x = 0.125 陶瓷表现 出最优的综合性能: $\varepsilon_r = 26.6$, $Q \times f = 111000$ GHz, $\tau_f = 5$ ppm/°C。

(3) 引入 M4N2 后, BMN 仍保持了 B 位阳离子 1:2 有序结构, 较高的离子有序度有利于提高 BMN 的 *Q*×*f* 值,同时使 BMN 的 τ_f 值减小,从而导致 (1-*x*)BMN-*x*M4N2 复相陶瓷具有较低的介电损耗 和较高的温度稳定性。

参考文献

- [1] 解波. 陶瓷介质滤波器的 5G 应用[J]. 计算机产品与流通, 2020, (03): 88-88.
- [2] KAWASHIMA S, NISHIDA M, UEDA I, et al. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1983, 66 (6): 421–423.
- [3] NOMURA S, TOYAMA K, KANETA K. Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1982, 21(10A): No.L624.
- [4] SHIMADA T. Dielectric loss and damping constants of lattice vibrations in Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23 (14): 2647–2651.
- [5] NOMURA S. Ceramics for microwave dielectric resonator [J]. Ferroelectrics, 1983, 49 (1): 61–70.
- [6] PAIK JH, NAHM S, BYUN JD, et al. The effect of Mg deficiency on the microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics [J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 17 (20): 1777–1780.
- [7] TIAN ZQ, LIU HX, YU HT, et al. Effect of BaWO₄ on microstructure microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 86 (1): 228–232.
- [8] SUN TL, MAO MM, CHEN XM. Structure and microwave dielectric properties of Ba[(Mg_{1-x}Ni_x)_{1/3}Nb_{2/3}]O₃ ceramics [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 72: 291–298.
- [9] ZHANG J, ZHOU Y, YUE Z, et al. Microwave dielectric properties and thermally stimulated depolarization currents of (1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xBaSnO₃ solid solutions [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98 (12): 3942–3947.
- [10] KOLODIAZHNYI T. BaMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-Mg₄Nb₂O₉ composite microwave ceramics with high Q-factor and low sintering temperature [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32 (16): 4305–4309.

- [11] 王浩, 田中青, 刘涛. 复合钙钛矿陶瓷的结构与微波介电性能[J]. 陶瓷学报, 2005, (04): 225-230.
- [12] WANG H, FU R, LIU H, et al. Effects of Ca²⁺ substitution on microstructure and microwave dielectric properties of low loss Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ perovskite ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30 (6): 5726–5732.
- [13] KOLODIAZHNYI T, PETRIC A, BELOUS A, et al. Synthesis and dielectric properties of barium tantalates and niobates with complex perovskite structure [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17 (12): 3182–3189.
- [14] AKBAS MA, DAVIES PK. Ordering-induced microstructures and microwave dielectric properties of the Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaZrO₃ system [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81 (3): 670–676.
- [15] LEE HJ, PARK HM, CHO YK, et al. Dielectric and structural characteristics in barium lanthanum magnesium niobate [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83 (4): 937–942.
- [16] LEE HJ, PARK HM, SONG YW, et al. Microstructure and dielectric properties of barium strontium magnesium niobate [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 (9): 2105–2110.
- [17] ABDUL KHALAM L, THOMAS S, et al. Tailoring the microwave dielectric properties of MgNb₂O₆ and Mg₄Nb₂O₉ ceramics [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007, 4 (4): 359–366.
- [18] 彭森, 吴孟强, 肖勇, 等. BaWO₄掺杂对 BMT 陶瓷介电性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2011, 30 (11): 1-4.
- [19] 田中青, 刘韩星, 王浩, 等. 烧结制度对 Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 陶瓷品质因子的影响[J]. 武汉理工大学学 报, 2005, (06): 5-7+14.
- [20] FEGER CR, ZIEBARTH RP. Synthesis and structural characterization of reduced ternary tantalum oxides in the tetragonal tungsten bronze structure [J]. Chemistry of Materials, 1995, 7 (2): 373–378.
- [21] HESSEN B, SUNSHINE SA, SIEGRIST T, et al. Structure and properties of reduced barium niobium oxide single crystals obtained from borate fluxes [J]. Chemistry of Materials, 1991, 3 (3): 528–534.
- [22] DESU SB, O'BRYAN HM. Microwave loss quality of BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O₃ ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1985, 68 (10): 546–551.
- [23] WU H, DAVIES PK. Influence of non-stoichiometry on the structure and properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave dielectrics: II. compositional variations in pure BZN [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89 (7): 2250–2263.
- [24] SHI Y, SHEN J, ZHUO J, et al. Structure and optical properties of Sn⁴⁺ doped Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ transparent ceramics [J]. Ceramics International, 2015, 41 (1): 253–257.
- [25] 田中青, 张春艳, 余洪滔, 等. (1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xBaSnO₃ 陶瓷的微波介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, (03): 283-287.
- [26] PENG S, LUO G, WU M, et al. Effect of ZrO₂ doping on the microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics [J]. Journal of Electronic Materials, 2017, 46 (4): 2172–2178.
- [27] 孙土来. Ba(B'_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (B'= Mg, Zn, Ni, Co) 基陶瓷的结构与微波介电性能[D]. 杭州: 浙江大学博 士学位论文, 2015.
- [28] KIM IT, KIM YH, CHUNG SJ. Ordering and microwave dielectric properties of Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics [J]. Journal of Materials Research, 1997, 12 (2): 518–525.