

## 综述论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

## 硅酸锌基微波介质陶瓷低温烧结与温度系数调控研究进展

武志红<sup>1</sup>, 彭博远达<sup>1</sup>, 杨鑫晨<sup>1</sup>, 杨霄<sup>1</sup>, 闫振华<sup>1,2</sup>, 田春兰<sup>1</sup>( <sup>1</sup> 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710055; <sup>2</sup> 蒙娜丽莎集团股份有限公司, 广东 佛山 528000)

**摘要:** 随着无线通讯的快速发展, 微波介质陶瓷由于具备比传统介质材料更优异的性能, 在微波频段甚至毫米波频段的应用引起了越来越多的关注。硅酸锌 ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) 作为一种常见的微波介质陶瓷, 具有低介电常数 ( $\epsilon_r$ )、低介电损耗、低成本等优点, 但存在烧结温度 ( $T_s$ ) 过高和谐振频率温度系数 ( $\tau_f$ ) 为负值的问题, 限制了其进一步应用。本文系统综述了  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  基介质陶瓷低温烧结与温度系数调控的研究进展, 详细归纳了常用改性方法在降低  $T_s$  和调节  $\tau_f$  方面的应用现状, 分析了各种改性方法的优势和不足, 并展望了未来的研究方向。

**关键词:** 微波介质陶瓷;  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  基陶瓷; 低温烧结; 温度系数; 研究进展

中图分类号: G316

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

## Research progress on low-temperature sintering and temperature coefficient control of zinc silicate based microwave dielectric ceramics

WU Zhihong<sup>1</sup>, PENG Boyuanda<sup>1</sup>, YANG Xinchun<sup>1</sup>, YANG Xiao<sup>1</sup>, YAN Zhenhua<sup>1,2</sup>, TIAN Chunlan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; <sup>2</sup> Mona Lisa Group Co., Ltd., Foshan 528000, Guangdong, China)

**Abstract:** With the rapid development of wireless communication, microwave dielectric ceramics have attracted increasing attention for applications in microwave and even millimeter-wave frequency bands due to their superior performance compared to traditional dielectric materials. Zinc silicate ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), as a common microwave dielectric ceramic, exhibits advantages of low dielectric constant ( $\epsilon_r$ ), low dielectric loss, and low cost. However, its high sintering temperature ( $T_s$ ) and negative temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) limit its further application. This paper systematically reviews the research progress on low-temperature sintering and temperature coefficient control of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ -based dielectric ceramics, summarizes in detail the application status of common modification methods in reducing  $T_s$  and adjusting  $\tau_f$ , analyzes the advantages and disadvantages of various modification methods, and prospects future research directions.

**Keywords:** microwave dielectric ceramics;  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ -based ceramics; low-temperature sintering; temperature coefficient; research progress

## 引 言

随着现代信息技术的发展, 通讯设备介质材料

需要在高频波段下有很高的传输速率、优异的选频特性以及可靠的工作稳定性。微波介质陶瓷以其适宜的相对介电常数 ( $\epsilon_r$ )、较低的介电损耗、良好的

收稿日期: 2026-01-02 修回日期: 2026-03-07

基金项目: 广东省大尺寸陶瓷薄板企业重点实验室开放课题(KFKT2023002); 西安建筑科技大学基础研究基金(JC1406)

引用本文: 武志红, 彭博远达, 杨鑫晨, 杨霄, 闫振华, 田春兰. 硅酸锌基微波介质陶瓷低温烧结与温度系数调控研究进展[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–11

**Citation:** WU Zhihong, PENG Boyuanda, YANG Xinchun, YANG Xiao, YAN Zhenhua, TIAN Chunlan. Research progress on low-temperature sintering and temperature coefficient control of zinc silicate based microwave dielectric ceramics[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–11

温度稳定性,以及易于集成、价格低廉等优点,被广泛应用于谐振器、滤波器、介质基片、介质天线、介质导波回路等器件中,是便携式电话、军事雷达、电子计算机等领域中的关键材料<sup>[1-3]</sup>。

传统微波器件的小型化主要由材料的高 $\epsilon_r$ 来实现,但随着通信频率向毫米波乃至太赫兹频段发展,较短的波长使得低 $\epsilon_r$ 材料具备了实现器件小型化的物理基础,材料选择的核心约束也从介电常数转向介电损耗。低 $\epsilon_r$ 和低损耗能降低高频下的噪声和电感串扰,抑制高频色散、保证信号完整性和提高传输速率,增强选频特性<sup>[4]</sup>。 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基微波介质陶瓷作为一种介电性能优异的低 $\epsilon_r$ 材料,尽管已开展了大量的研究工作,但现有研究仍面临两大核心矛盾:其一,常规烧结助剂(如 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 等)虽能有效降低烧结温度( $T_s$ ),但降低了品质因数( $Q \times f$ ),尚未有能够同时满足LTCC工艺要求( $<950^\circ\text{C}$ )且保持高 $Q \times f$ 值( $>100,000\text{ GHz}$ )的助剂体系;其二, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 的谐振频率温度系数( $\tau_f$ )调控,多依赖经验性的异相复合策略,其微观机制尚未明确。这些瓶颈严重制约了 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷在5G/6G毫米波前端、车载雷达等高端场景的应用。厘清 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷的烧结温度、温度系数及品质因素之间的关系,对于指导高性能 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基微波介质陶瓷的设计和應用至关重要。

本文系统综述了 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基微波介质陶瓷低温烧结与温度系数调控的研究进展,重点剖析各类烧结助剂的作用机制与局限性,总结 $\tau_f$ 补偿材料的复合效应及离子掺杂的微观调控规律,并针对“低温烧结-性能保留”难以兼顾、 $\tau_f$ 调控机制不明等关键问题提出未来研究方向,以期对 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基微波介质陶瓷的性能突破与工程化应用提供理论参考。

## 1 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基微波介质陶瓷的结构与性能特点

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基微波介质陶瓷是以 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 为主晶相的介质材料。主晶相 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 属岛状硅酸盐<sup>[4]</sup>,晶体结构由 $[\text{ZnO}_4]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共角顶连接而成(图1); $[\text{SiO}_4]$ 中共价键占比达55%<sup>[5]</sup>,所形成的刚性骨架可有效抑制离子迁移、降低体系极化率,赋予材料较低的 $\epsilon_r$ <sup>[6]</sup>。 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷的 $\tau_f$ 主要受控于介电常数温度系数 $\tau_\epsilon$ ,而 $\tau_\epsilon$ 的大小取决于离子所受回复力,该回复力与离子极化率呈负相关<sup>[7]</sup>。受本征低离子极化率影响, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 的 $\tau_f$ 呈绝对值较大的负值(约 $-61 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ),严重偏离近零理想值,限制了其温度稳定性。同时, $\text{Zn}^{2+}$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 构筑的复杂网络结构以及 $[\text{SiO}_4]$ 的高共价键强度,提升了原子扩散与晶粒生长的能垒,导致该体系烧结温度偏高。

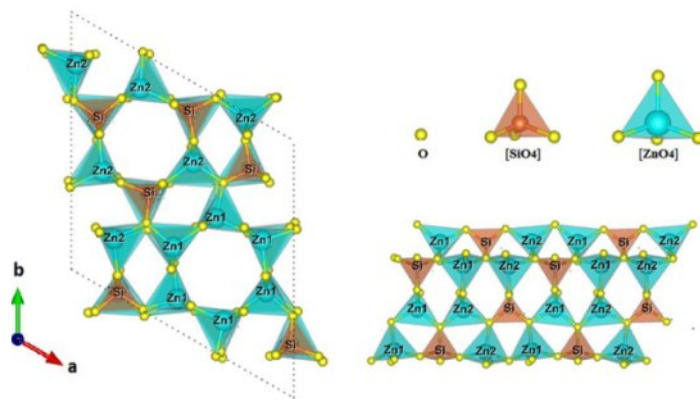


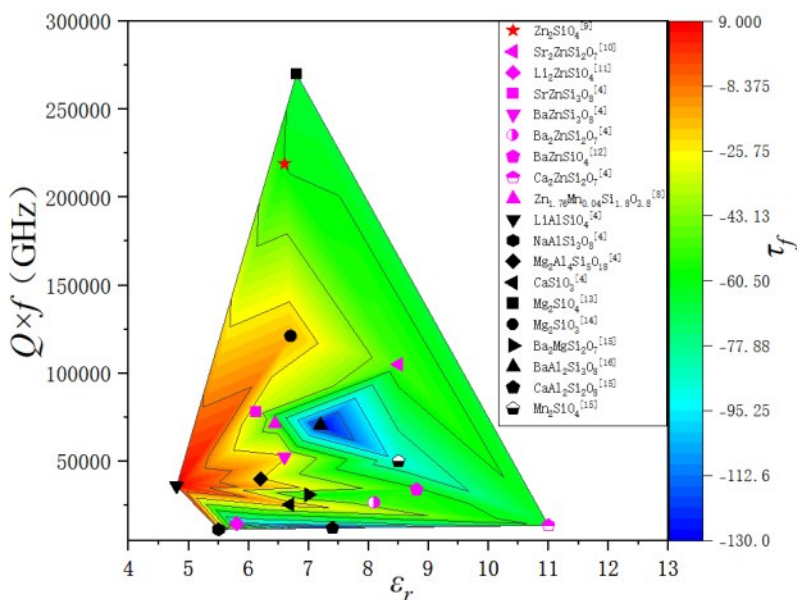
图1  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 的晶体结构<sup>[8]</sup>

Fig 1 Crystal structure of zinc silicate<sup>[8]</sup>

典型硅酸盐微波介质陶瓷的介电性能如图2所示。 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷具有优异的本征介电性能( $\epsilon_r \approx 6.5$ ,  $Q \times f \approx 120,000\text{ GHz}$ ),且可通过元素掺杂实现 $\tau_f$ 的宽域可调,同时维持低 $\epsilon_r$ 、高 $Q \times f$ 的本征低损耗特性。这说明, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷具备通过离子掺杂精准调控 $\tau_f$ 的巨大潜力,是新一代温度稳定型低 $\epsilon_r$ 微

波器件设计的理想材料平台。

化学计量比 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 与贫锌 $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$ 均属 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷,贫锌 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 陶瓷通过调控 $\text{Zn}/\text{Si} \approx 1.8$ 偏离化学计量比,借助富硅液相促进烧结并消除 $\text{ZnO}$ 第二相,该组成优化策略因工艺简便、材料纯度高也备受关注。

图2 常见的硅酸盐微波介质陶瓷介电性能<sup>[5,8-16]</sup>Figure 2 Dielectric properties of common silicate microwave dielectric ceramics<sup>[5,8-16]</sup>

## 2 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷低温烧结研究现状

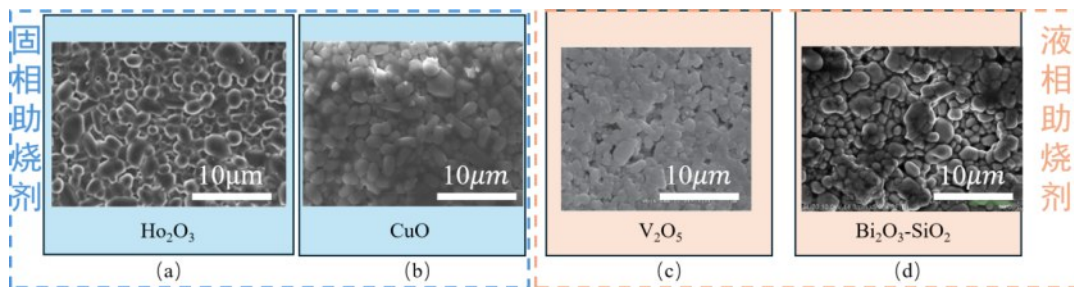
Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基微波介质陶瓷低温烧结可提升设备利用率、降低能耗及生产成本,其低温烧结途径主要包括:引入无玻璃相的低熔点氧化物、氟化物(如B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[17]</sup>、LiF<sup>[18]</sup>等)或玻璃相(如ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系玻璃<sup>[11]</sup>等)作为烧结助剂;采用调控非化学计量比<sup>[19]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[20]</sup>、原料表面改性<sup>[21]</sup>工艺等。

### 2.1 无玻璃相烧结助剂降低烧结温度

无玻璃相烧结助剂因微结构中玻璃相含量极低,可实现Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷的低温烧结和本征微波介电与高频特性保留,主要包括氧化物和氟化物两类。

2.1.1 氧化物烧结助剂 CuO<sup>[22]</sup>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[17]</sup>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[23]</sup>和Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>是Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷常用氧化物烧结助剂,具有固相烧结和液相烧结两种机制<sup>[25]</sup>,图3对比了两种机制对Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷烧结的影响。固相烧结

利用助剂进入Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>晶格,引发晶格畸变并引入阳离子空位等缺陷,削弱Zn-O键能、增强晶格活性,缺陷又为原子扩散提供快速通道,降低烧结活化能,在实现低温致密化的同时保留基体介电性能。同时通过缺陷浓度的调控可以拓宽有效烧结温区。例如,CuO<sup>[22]</sup>和Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[26]</sup>烧结助剂通过固溶进Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>晶格,诱导晶界缺陷形成,加速原子扩散和晶粒生长,实现低温烧结。液相烧结助剂在升温过程中,在颗粒界面处形成低熔点共熔相,凭借润湿性铺展并包裹基体颗粒,降低界面能并促进颗粒重排,通过溶解-沉淀机制实现物质快速传输实现烧结。小颗粒优先溶解并在粗大颗粒表面析出,推动晶粒长大与孔隙消除,显著降低了致密化所需温度。如V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[23]</sup>与SiO<sub>2</sub>形成的液相体系可将烧结温度降至875℃,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>复合助剂则生成富铋瞬态液相,并在低于900℃的低温区析出Bi<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>第二相,为持续传质提供液相通道。

图3 不同助烧机制效果图<sup>[22-24,26]</sup>Figure 3 Effect of different mechanisms on burning assistance<sup>[22-24,26]</sup>

氧化物与陶瓷基体的化学兼容性会影响介电性能。Kim<sup>[23]</sup>等发现V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>虽能将Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>陶瓷烧结温度降至875℃,但冷却过程中析出Zn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>第二相,导致材料 $Q \times f$ 值仅为17,500 GHz;而B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[17]</sup>在该体系中化学稳定性良好,可与SiO<sub>2</sub>形成B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>液相,使Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷900℃烧结,在25.0 mol%添加量下陶瓷 $Q \times f$ 值可达70,000 GHz。高温下晶格内肖特基缺陷大量生成,可为外来阳离子提供空位扩散通道,降低固溶活化能。Liang<sup>[22]</sup>等利用该特性将CuO加入Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷,使Cu<sup>2+</sup>固溶进入Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>晶格形成固溶体,将烧结温度从1100℃降至1010℃,但Cu<sup>2+</sup>固溶度有限,过量添加易形成次生相恶化介电性能,这是固相助烧型助剂存在的共同问题。

除单一氧化物外,还可采用多种氧化物助烧剂复合的方法实现协同助烧。Weng<sup>[24]</sup>研究发现,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>复合助剂不仅可实现Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷的快速致密,还可析出Bi<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>第二相与主晶相形成介电匹配良好的复合结构,抑制介电损耗并优化温度稳定性。烧结助剂选取时需考虑与多相陶瓷的化学兼容性,Weng<sup>[27]</sup>向ZS-CT(Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-CaTiO<sub>3</sub>)复合陶瓷中添加20% 锌硼硅酸盐助剂(0.6ZnO-0.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1SiO<sub>2</sub>),陶瓷在925℃烧结获得优异微波介电性能( $\epsilon_r=7$ , $Q \times f=19,265$  GHz, $\tau_f=-21 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ),且界面无副反应产物,证明该助剂是ZS-CT复合陶瓷低温烧

结的优良候选材料。

**2.1.2 氟化物烧结助剂** 氟化物具备液相传质、固溶活化晶格、形成低熔点共晶相等多种助烧作用以及优异介电性能<sup>[28-30]</sup>,在降低微波介质陶瓷烧结温度并保留介电性能方面优势显著<sup>[32]</sup>。但其低温致密化效果与基体熔点密切相关,对Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>等高熔点硅酸盐,可选用高熔点的MgF<sub>2</sub>(1263℃)、CaF<sub>2</sub>等碱土金属氟化物做为助烧剂;而对于熔点较低的Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(~1375℃)陶瓷,则须选择低熔点LiF(845℃)进行低温烧结。

Yang<sup>[18,33]</sup>等研究了LiF与MgF<sub>2</sub>在Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷中的助烧行为(表1),结果表明LiF在950℃形成液相且润湿性良好,Li<sup>+</sup>/F<sup>-</sup>固溶还会引起晶格畸变,使烧结温度较纯相降低约425℃,2 wt%添加量下陶瓷 $Q \times f$ 可达64,200 GHz;MgF<sub>2</sub>因生成液相量较少,仅使烧结温度降低约50℃。Mg<sup>2+</sup>/F<sup>-</sup>双位掺杂可减少基体本征缺陷、增强晶格结合强度,2 wt%添加量下陶瓷 $Q \times f$ 为127,500 GHz。MgF<sub>2</sub>对Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷的助烧效率有限,但其晶格掺杂对 $Q \times f$ 的提升作用仍具重要价值。烧结助剂在选择需考虑基体熔点特性,Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>等低熔点硅酸盐宜优先选用LiF、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等熔点显著更低的助剂;碱土金属氟化物则更适合作复合助剂以实现介电性能的高效保留。

表1 LiF和MgF<sub>2</sub>对Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷的影响对比

Table 1 Comparison of the Effects of LiF and MgF<sub>2</sub> on Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Based Ceramics

| 对比项<br>目         | 最佳烧结<br>温度 | 烧结温度降幅<br>(较纯Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) | 致密化程度   | 低温致密化能力评价     | $\epsilon_r$  | $Q \times f$<br>(GHz) | $\tau_f$<br>( $\times 10^{-6}$<br>/ $^\circ\text{C}$ ) |
|------------------|------------|-------------------------------------------------|---------|---------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|
| LiF              | 950℃       | 降低约425℃                                         | 密度略低于纯相 | 显著            | 6.3<br>(2wt%) | 64,200(2wt%)          | -21.1(2wt%)                                            |
| MgF <sub>2</sub> | 1325℃      | 降低约50℃                                          | 密度略低于纯相 | 受基体低熔点限制,相对较弱 | 6.45(2wt%)    | 127,500(2wt%)         | -25.1(2wt%)                                            |

除LiF与MgF<sub>2</sub>两种烧结助剂外,CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>等氟化物<sup>[31]</sup>因具有较低熔点在LiMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>[34]</sup>、BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>[35]</sup>等硅酸盐陶瓷中做为烧结助剂而广泛应用。Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷与LiMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>在结构上有高度相似性,因此,这类氟化物对Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷的助烧效果值得探索。但其熔点较高,单独使用时致密化效果可能有限,与LiF等低熔点氟化物复合使用有望实现低温烧结。此外,因氟化物存在在高温或潮湿环境下易分解释放HF等有毒气体的问题,使得其进一步应用受到限制。

## 2.2 玻璃相烧结助剂降低烧结温度

与氧化物烧结助剂相比,玻璃相烧结助剂晶界润湿能力更强,能诱导瞬时液相并产生显著致密化驱动力,且无挥发性、无毒性,与介质陶瓷的主晶相化学兼容性好、适用范围大。由于Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷的微波介电性能对结晶完整度高度敏感,玻璃相的引入会加剧晶格无序与偶极弛豫损耗,因此该类助剂需在保障致密化的同时最大程度减少非晶相对介电损耗的影响。玻璃相烧结助剂的选取主要考量软化温度、流动性、对Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>颗粒的润湿性及对微波介电性能的影响几方面。常用的玻璃助烧剂为

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>基玻璃,其常含有碱金属或碱土金属。表2列出了部分玻璃质烧结助剂改性Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷的微波介电性能。

从表2可以看出,不同玻璃助剂对Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷的作用效果差异显著。掺杂1.5 wt%Li<sub>2</sub>O-MgO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>玻璃助剂<sup>[36]</sup>可实现Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>陶瓷的900 °C低温烧结,且陶瓷保持83,600 GHz的高 $Q \times f$ 值与-39.1 × 10<sup>-6</sup>/°C的适中 $\tau_f$ ,综合性能最优;Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>玻璃助剂<sup>[37-38]</sup>可实现900-925 °C烧结,但陶瓷 $Q \times f$ 值显著降至20,754-33,000 GHz,说明Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>易加剧介电损耗。掺杂玻璃助剂过高(如15-25 wt%)虽将烧结温度降至875-950 °C,但会导致陶瓷 $Q \times f$ 值显著下

降,普遍低于40,000 GHz。玻璃相含量对Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷介电性能的影响无明显规律。当玻璃相含量低于2.0 wt%时,液相主要分布于晶界三角区,非晶相体积分数<3%,晶格长程有序性得以保持,陶瓷 $Q \times f$ 值可维持在50,000 GHz以上的较高水平;当玻璃相含量超过15 wt%时,非晶相形成连续网络结构,晶格无序度大幅提升,偶极弛豫损耗与界面极化损耗叠加,导致 $Q \times f$ 值急剧下降至40,000 GHz以下。Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷低温烧结与介电性能保留的协同优化存在明确最优成分窗口,并非简单的添加量越少介电性能越好的线性关系。

表2 含玻璃质烧结助剂的Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>基陶瓷的微波介电性能

| Table 2 Microwave dielectric properties of Zn2SiO4-based ceramics containing vitreous sintering aids        |          |                                                                            |              |                       |                                  |            |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------|----------------------------------|------------|------|
| 助剂类型                                                                                                        | 添加量      | 基体材料                                                                       | $\epsilon_r$ | $Q \times f$ (GHz)    | $\tau_f$ (×10 <sup>-6</sup> /°C) | $T_s$ (°C) | Ref. |
| Li <sub>2</sub> O-MgO-ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> glass                             | 1.5 wt%  | Li(Zn <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> ) <sub>1.5</sub> SiO <sub>4</sub> | 6.12         | 83,600                | -39.1                            | 900        | [36] |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -ZnO glass                  | 5.0 wt%  | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                           | 6.5          | 20,754                | 未报道                              | 925        | [37] |
| Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> glass     | 1.5 wt%  | (Zn <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>     | 6.16         | 33,000                | -59                              | 900        | [38] |
| 20Li <sub>2</sub> O-20MgO-20ZnO-20B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20SiO <sub>2</sub> glass                   | 15.0 wt% | Sr <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                           | 7.9          | 39,000 (at 12.59 GHz) | -53.5                            | 875        | [10] |
| ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> glass                                                                     | 25.0 wt% | Li <sub>2</sub> ZnSiO <sub>4</sub>                                         | 5.5          | 10,800 (at 6.8 GHz)   | -47.2                            | 950        | [11] |
| Li <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> glass | 2.0 wt%  | (Zn <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>     | 6.5          | 57,000                | -55                              | 900        | [39] |
| ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> glass                                                   | 20.0 wt% | Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                           | 6.85         | 31,690                | -28                              | 900        | [40] |
| CaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> glass                                                   | 3.0 wt%  | (Zn <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>       | 6.4          | 24,100                | -63                              | 950        | [41] |

注:表中所列基体均为硅酸锌系陶瓷,包括化学计量比、贫锌配方及其衍生相,以及Sr<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Li<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub>等不同结构类型,以展示玻璃相助剂在硅酸锌系陶瓷中的普适性。

常见的玻璃助剂和微晶玻璃助剂的烧结机理如图4所示。普通玻璃助剂是以液相烧结为核心,随温度升高,玻璃相助剂逐步软化黏度下降,随后在毛细作用力驱动下充分润湿并包裹陶瓷颗粒,促进颗粒滑动与紧密堆积;同时,液相为物质传输提供快速通道,基体颗粒通过溶解-扩散-再沉淀机制实现物质再分配,有效填充颗粒间隙并消除孔隙,实现烧结。但玻璃相在冷却后通常以非晶态残留于晶界或三叉晶界处(图4a)。而微晶玻璃陶瓷烧结则融合了致密化与玻璃相晶化的协同过程,是微波介质陶瓷烧成工艺的重要发展方向(图4b)。其机制可分为三个阶段。首先,玻璃助剂在升温过程中熔融形成液相,通过传统液相烧结机制实现粉体致密化与孔隙消除;随后,通过成核剂的异相成核作用或精确的热处理制度调控,在过冷玻璃相内均匀诱导大量晶核生成;最终,晶核在适宜温度下长大并相互接触,形成互锁的晶粒网络结构,构筑起基体与弥散晶相交织的复合微观结构。通过先致

密化再晶化兼顾了低温烧结与优异介电性能的双重需求。Li等<sup>[42]</sup>于700 °C低温下成功制备出含完整Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>晶体的致密ZBS微晶玻璃陶瓷。

2.3 工艺优化降低烧结温度

除了使用烧结助剂以外,还可采用调控非化学计量比、提高陶瓷原料的比表面积、添加成分相近的低熔点的物质等方法来实现烧结温度的降低。

在烧结过程中,原子是通过扩散运动来推动晶界移动和孔隙填充。偏离化学计量比会导致晶体结构中产生缺陷,使得原子的扩散更加容易,从而降低烧结温度,加快烧结。Nguyen<sup>[19]</sup>等制备非化学计量比Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>陶瓷时,发现适度调控Zn/Si比,可产生阳离子空位缺陷和诱导富硅液相的形成,降低烧结活化能,通过液相烧结机制实现陶瓷致密化并降低烧结温度。当Zn/Si比为1.8时介电性能最佳, $\epsilon_r$ 约为6.6, $Q \times f$ 值为147,000 GHz, $\tau_f$ 值为-22×10<sup>-6</sup>/°C。Chaware等<sup>[45]</sup>利用低熔点的Zn<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,构建Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Zn<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>复合体系,通过残余SiO<sub>2</sub>与晶态锌

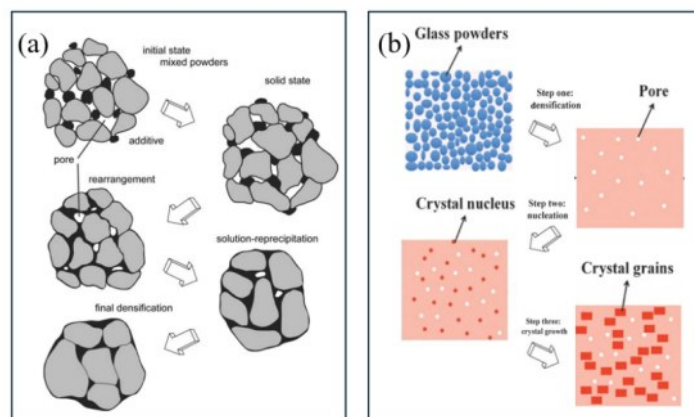


图4 玻璃质助剂助烧过程示意图<sup>[43]</sup>(a)和微晶玻璃烧结过程示意图(b)<sup>[44]</sup>

Fig.4 Schematic diagram of glass additive assisted firing process(a)<sup>[43]</sup> and Schematic diagram of glass-ceramic sintering process(b)<sup>[44]</sup>

硼酸盐的原位反应消除第二相,同时添加  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  利用  $\text{Li}^+$  诱导液相烧结,成功将  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  的烧结温度从  $1375^\circ\text{C}$  降至  $950^\circ\text{C}$  以下,所得材料保持低  $\varepsilon_r$  的同时,实现了  $94,300\text{ GHz}$  的高  $Q \times f$  值。谭菊等<sup>[20]</sup>采用溶胶-凝胶法制备出均匀细小的  $\text{ZnO-SiO}_2$  粉体,该粉体比表面积与活性更高,颗粒接触面积增大使烧结驱动力提升,可在较低温度下实现致密化;且该方法能精准调控化学组成与微观结构,利于烧结过程中形成均匀晶相,减少缺陷与杂质,进一步降低烧结能垒,其制备的粉体在  $1250^\circ\text{C}$  烧结 2 h 后,密度接近  $4.3\text{ g/cm}^3$  的理论密度。Aji 等<sup>[21]</sup>构建“乙酸诱导非晶表面层-瞬态液相烧结”协同机制,实现了  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  陶瓷在无助剂条件下的低温致密化:以柠檬酸辅助喷雾干燥制得的球形粉体为前驱体,经乙酸刻蚀后颗粒表面形成非晶层,该非晶层在  $1000^\circ\text{C}$  时熔融产生局部液相,显著降低晶界扩散激活能,驱动颗粒重排与孔隙湮灭,使陶瓷最大致密化温度由传统  $1350^\circ\text{C}$  降至  $1000^\circ\text{C}$ ,且烧结后无杂相引入,基体介电性能得以完好保留。

调控非化学计量比、提高比表面积以及添加成分相近的低熔点物质等优化手段,因最大限度地减少了杂质元素的引入,相较于其他低温烧结方法,更有利于保持材料的微波介电性能。

### 3 $\tau_f$ 调零研究现状

微波器件的中心频率漂移与介质材料的  $\tau_f$  相关。当  $\tau_f$  偏离零值时,环境温度变化将引发频移,导致器件失效。在  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  基微波介质陶瓷体系中, $\varepsilon_r$ 、 $Q \times f$  与  $\tau_f$  三者呈非线性耦合关系,单相结构内独立调控  $\tau_f$  而不劣化其余性能,面临热力学与动力学双

重困难。为解决此问题,研究者引入异相复合策略<sup>[46]</sup>:遴选具有相反  $\tau_f$  符号的辅助介质相,通过两相材料的互补作用,实现  $\tau_f$  趋近于零<sup>[47]</sup>。 $\tau_f$  补偿相的选择须具备两个条件<sup>[7]</sup>:(1)介电常数与基体匹配且  $Q$  值较高,避免体系介电性能劣化;(2)补偿相的  $\tau_f$  绝对值较大且符号相反,以实现补偿相的微量添加。

#### 3.1 补偿材料调整 $\tau_f$ 值

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  基微波介质陶瓷通常选用  $\tau_f$  值大且为正的  $\text{TiO}_2$  或钛酸盐补偿相,少量添加即可实现  $\tau_f$  近零调控。Guo 等<sup>[9]</sup>通过添加 11 wt%  $\text{TiO}_2$  成功将  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  陶瓷  $\tau_f$  调制至近零;Dou 等<sup>[48]</sup>通过掺入  $\text{CaTiO}_3$  ( $\text{mol}\%=0.05$ ) 使  $0.95\text{Zn}_2\text{SiO}_4-0.05\text{CaTiO}_3$  复合陶瓷  $\tau_f$  趋近于  $0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。Weng 等<sup>[49]</sup>进一步引入纳米  $\text{TiO}_2$  探究粒径效应,利用复合效应将  $\tau_f$  调至  $-9.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,但高温烧结导致 Ti 元素偏析;Dong 等<sup>[50]</sup>采用溶胶-凝胶法改善  $\text{TiO}_2$  分布均匀性,显著提升了陶瓷的温度稳定性与微波介电性能。

$\text{TiO}_2$  及钛酸盐在复杂  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  基陶瓷体系中同样展现出良好的  $\tau_f$  调控潜力。Cai 等<sup>[51]</sup>通过添加  $\text{TiO}_2$  将  $\text{BaZn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Si}_3\text{O}_8$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) 的  $\tau_f$  调至近零 ( $-0.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )。相较于单相体系,多相体系的化学环境更为复杂,引入  $\tau_f$  补偿相时需重点考量与各组分的化学相容性。Hu 等<sup>[46]</sup>在  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4-3\text{Zn}_2\text{SiO}_4-2\text{SiO}_2-y\text{SrTiO}_3$  体系中发现显著的相变序列: $y=0.2-0.8$  时,  $\text{SrTiO}_3$  与  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  反应生成  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $y=1$  时进一步形成  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ 。随  $\text{SrTiO}_3$  含量增加,  $\tau_f$  正向偏移,  $y=0.6$  时达  $-30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,此时  $\text{TiO}_2$  与  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的协同效应赋予材料最优温度稳定性,但是相变使得  $\text{SrTiO}_3$  的补偿效率随着掺量的

增加显著下降。此外,本征 $\tau_f$ 为较大正值、介电性能优异且化学兼容性良好的化合物亦可作为补偿相。Yang等<sup>[52]</sup>共烧 $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  ( $\tau_f=+52\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )与 $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_{4-x}$ 粉末,通过调控两相比比例实现了 $\tau_f$ 近零。

为拓展 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷 $\tau_f$ 可调性,研究者开发了多种补偿材料体系(图5)。除 $\tau_f$ 的大小与正负外,补偿相与 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基体的介电常数匹配性也至关重要。根据图5可将补偿材料依 $\varepsilon_r$ 大小分为三类:高效补偿区( $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 等,  $\varepsilon_r>90$ ,  $\tau_f>100\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )、介电性能优势区( $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ 、 $\text{CaSnSiO}_5$ 等,  $\varepsilon_r<50$ ,  $Q\times f>30,000\text{ GHz}$ )及性能均衡区(多用于终步调零)。

$\text{SrTiO}_3$  ( $\varepsilon_r\approx 300$ ,  $\tau_f\approx +1650\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )与 $\text{CaTiO}_3$  ( $\varepsilon_r\approx 170$ ,  $\tau_f\approx +800\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )虽补偿效率极高,但微量添加

(如5 vol%)即可使复合陶瓷 $\varepsilon_r$ 升至10以上<sup>[48,51]</sup>,难以维系低 $\varepsilon_r$ 优势。相比之下, $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  ( $\varepsilon_r\approx 14$ ,  $\tau_f\approx +52\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )<sup>[52]</sup>、 $\text{CaSnSiO}_5$  ( $\varepsilon_r\approx 11.6$ ,  $\tau_f\approx +73.2\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )<sup>[53]</sup>等低 $\varepsilon_r$ 补偿相与 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基体更为匹配,可在保持 $\varepsilon_r<8$ 的同时实现 $\tau_f$ 近零。 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\varepsilon_r\approx 7.3$ ,  $\tau_f\approx +25\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )<sup>[54]</sup>的 $\varepsilon_r$ 与 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 极为接近,是理想的低 $\varepsilon_r$ 候选,但其 $\tau_f$ 值较小,需较高添加量才可以调至近零,可能会引入较大的界面损耗。实际应用中需权衡补偿效率与介电匹配性:优先 $\tau_f$ 调控效率可选钛酸盐类,但却带来 $\varepsilon_r$ 升高;若为保证低 $\varepsilon_r$ ,则应选用 $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ 等低 $\varepsilon_r$ 相,通过增加添加量或多元复合实现 $\tau_f$ 精准调控。

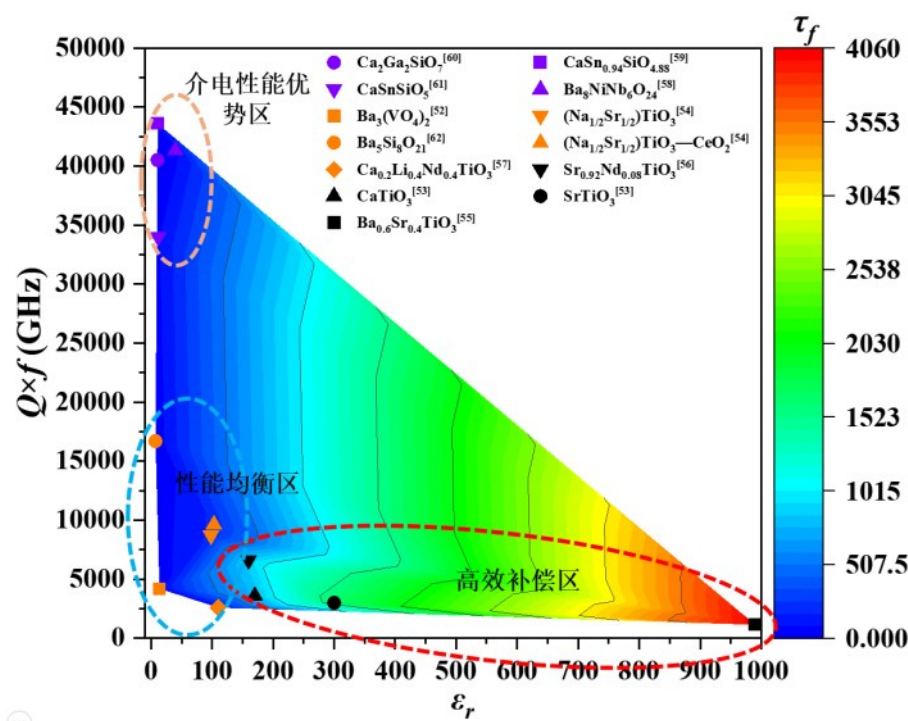


图5 正 $\tau_f$ 值补偿材料介电性能<sup>[52-62]</sup>

Figure 5 Dielectric properties of positive  $\tau_f$  value compensation materials<sup>[52-62]</sup>

复合补偿中,补偿相用量是实现 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷 $\tau_f$ 精准调零的关键。对于热处理过程无化学反应、微观结构均匀的两相体系, $\tau_f$ 通常采用线性混合定律估算<sup>[63]</sup>:

$$\tau_f = V_1\tau_{f1} + V_2\tau_{f2}$$

式中 $V_1$ 、 $V_2$ 为两相体积分数, $\tau_{f1}$ 、 $\tau_{f2}$ 为对应两相本征 $\tau_f$ 。该模型对应陶瓷相连续三维网络的理想状态,可预测 $\tau_f$ 的理论极大值。

线性混合定律的适用前提是两相热处理过程中无化学反应或相变且分布均匀。当体系发生相

变(如 $\text{SrTiO}_3$ 与 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ 体系)时,各相本征性能改变并可能生成新相,模型失效并产生显著偏差。对于发生相变的体系,需先通过XRD等手段确定物相组成,再重新拟合各相本征参数。

为更精确描述陶瓷连通性等微结构效应,Li等<sup>[64]</sup>引入含连通性参数 $\alpha$ 的指数型混合规则:

$$\tau_{f,com} = \frac{V_1\varepsilon_1^\alpha\tau_{f1} + V_2\varepsilon_2^\alpha\tau_{f2}}{V_1\varepsilon_1^\alpha + V_2\varepsilon_2^\alpha}$$

其中 $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$ 为两相介电常数, $\alpha$ 为连通性参数( $-1<\alpha<1$ )。 $\alpha$ 越大,陶瓷连通性越好, $\tau_f$ 越接近平行

模型理论极大值; $\alpha=1$ 或 $-1$ 时分别退化为平行或串联模型,可定量界定 $\tau_f$ 的理论极值(实验值必介于二者之间)。

除额外复合补偿材料外,调控 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷特定组分含量以改变各相组成,亦可改善温度稳定性。Yang等<sup>[65]</sup>与Nguyen等<sup>[19]</sup>采用传统固相反应法合成不同 $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 比例的 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 陶瓷,减少 $\text{ZnO}$ 第二相生成,并且多余 $\text{SiO}_2$ 于加热过程中形成液相,填充颗粒间隙促进颗粒重排与致密化,使 $\tau_f$ 由 $-61\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 向正方向移动至约 $-20\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。 $\text{BaZnSiO}_4$ 相 $\tau_f$ 绝对值较大, $\text{BaSiO}_3$ 相 $\tau_f$ 绝对值较小。Zou等<sup>[66]</sup>通过调整 $\text{Zn}^{2+}$ 含量,利用缺锌的 $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ 组成抑制 $\text{BaZnSiO}_4$ 相形成,改变两相相对含量以实现 $\tau_f$ 调控。

### 3.2 离子掺杂调控 $\tau_f$ 值

从 $\tau_f$ 影响机制来看,中心金属离子起关键作用,包括离子半径变化引起的晶格畸变、电负性改变导致的配位多面体旋转、掺杂引起的键能与晶格能变化等<sup>[67]</sup>。中心离子尺寸变化会引发晶体内部势能改变,触发晶格局域畸变,进而影响微观结构对称性并影响介电性能<sup>[68]</sup>。Jiang等与Wen等<sup>[26,69-70]</sup>在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷中采用稀土元素( $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ )掺杂发现,稀土离子与 $\text{Zn}^{2+}$ 的半径差异导致不同程度晶格畸变,从而影响 $\tau_f$ ,且稀土离子半径越小(如 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ ),半径差越大,晶格畸变越显著。同时,稀土掺杂可优化微观结构,促进晶粒均匀生长并降低孔隙率,削弱温度变化对材料性能的影响。此外,稀土掺杂会在基体中形成第二相<sup>[26,69]</sup>,如 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 等,其种类与含量随稀土元素种类及掺杂量变化。第二相的存在会对硅酸锌的介电性能产生影响,例如, $\text{La}^{3+}$ 掺杂会形成具有高 $\varepsilon_r$ 和低 $Q\times f$ 的 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 第二相<sup>[69]</sup>,引起材料整体的 $\varepsilon_r$ 的上升和 $Q\times f$ 的下降。

依据复杂键价理论,键价降低使多面体旋转势垒升高,抑制温度升高时的偶极子取向波动,从而降低介电常数温度敏感性并增大 $\tau_f$ 。Liu等<sup>[8]</sup>在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷中系统掺杂 $\text{Mn}^{2+}$ ,由于 $\text{Mn}^{2+}$ 电负性(1.55)略低于 $\text{Zn}^{2+}$ (1.65), $[\text{MnO}_4]$ 四面体键价下降, $\text{Mn}-\text{O}$ 键离子性增强、共价性减弱, $\tau_f$ 由 $-52.2\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 向正方向移动至 $-47.4\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。Chen等<sup>[71]</sup>采用 $\text{Ni}^{2+}$ 部分取代 $[\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]^{2+}$ ,调控 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷的晶格结构与晶格振动,使 $\text{Zn}-\text{O}$ 键能从3.46升高至4.09,总键能由3874 kJ/mol升至3899 kJ/mol,增强热稳定性, $\tau_f$ 由 $-50$ 向正方向移动至 $-37\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

近年来,Rattling效应作为新兴机制为 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷 $\tau_f$ 调控提供了新思路。当阳离子尺寸明显小于其占据的晶体学位置时,该阳离子在配位多面体中呈现“松散”状态,在平衡位置附近产生较大振幅的热振动,类似于“跳动”(Rattling)的现象。阳离子偏离平衡位置时,化学键被拉长,导致离子极化率增大,回复力增强,使离子极化率温度系数( $\tau_{\text{am}}$ )减小,进而导致 $\tau_e$ 减小,最终使 $\tau_f$ 向正偏移。Tang等<sup>[67]</sup>系统阐述了该机制在微波介质陶瓷中的应用,通过引入适当尺寸的离子,可诱导局域结构无序,形成“Rattling”模式,抵消传统晶格振动对 $\tau_f$ 的贡献,推动 $\tau_f$ 向近零方向移动。

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体骨架结构为Rattling效应的实现提供了潜在条件。通过调控 $\text{Zn}$ 位或间隙位的离子尺寸失配,有望诱导 $\text{Zn}^{2+}$ 的“Rattling”振动,从而在不显著劣化 $Q\times f$ 的前提下优化 $\tau_f$ 。然而,目前该机制在硅酸锌体系中的实验验证尚属空白。

## 4 结论与展望

### 4.1 结论

本文系统总结了已有硅酸锌基微波介质陶瓷的低温烧结与温度系数调控的研究现状,获得结论如下。

(1)氧化物通过形成液相或者形成固溶体引入缺陷的方式,降低 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷的烧结温度同时保留其介电性能,但存在易生成第二相和固溶度有限的问题;氟化物利用液相传质、 $\text{F}^-$ 固溶、共晶反应等多种机制实现 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷烧结,且其自身具备优异的介电性能,但存在易挥发、会分解有毒气体的问题,适用范围小;玻璃相助剂凭借熔点低、液相量大的特点,应用最广泛,但非晶体高介电损耗的特性会影响陶瓷最终的介电性能。此外,采用调控非化学计量比、溶胶-凝胶法、表面改性等工艺,可在最少掺杂降低 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷烧结温度,更好保留基体本征性能。

(2)高 $\tau_f$ 助剂材料虽补偿效率高,但须考虑助剂 $\varepsilon_r$ 的大小。高 $\varepsilon_r$ 与 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基体失配严重,少量添加即显著升高复合体系 $\varepsilon_r$ ,应减少使用;低 $\varepsilon_r$ 补偿材料匹配性佳,但 $\tau_f$ 值低,需高添加量,且易引入界面损耗;离子掺杂可通过晶格畸变、键价与微结构优化微调 $\tau_f$ ,有效实现烧结温度和 $\tau_f$ 的协同;Rattling效

应为 $\tau_f$ 近零提供了新方向,但在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 体系中仍待实验验证。

## 4.2 展望

虽然围绕 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基微波介质陶瓷的低温烧结助剂已积累了大量数据,但迄今尚未出现一种助剂体系能够在满足LTCC技术的同时,不恶化其介电性能。基于现有各类助剂的作用机制与局限,从液相烧结的界面行为、固溶缺陷的极化响应等问题入手,设计一种兼具低熔点、低介电损耗、与基体化学相容性好的新型助剂;同时融合非化学计量比调控、粉体表面改性等工艺优势,开发低/无掺杂的低温烧结技术,在满足LTCC工艺要求的同时,最大限度保留 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基体高 $Q \times f$ 、低 $\epsilon_r$ 的本征特性。此外,从晶体结构、键合特性、晶格振动与介电极化等性能本源出发,揭示 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷 $\tau_f$ 的微观决定机制,验证Rattling效应在 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 基陶瓷中的适用性,探索 $\tau_f$ 的调控新路径,开发无需外源补偿相、基于晶格结构调控的 $\tau_f$ 近零调控技术,从根源上规避外源补偿带来的 $\epsilon_r$ 失配与界面损耗问题。

## 参考文献

- [1] 陈国华, 黄冰虹. 低温共烧低介电常数微波介质陶瓷的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(20):28-43.
- [2] Zou Z Y, Du K, Lan X K, et al. Anti-reductive characteristics and dielectric loss mechanisms of  $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$  microwave dielectric ceramic[J]. Ceramics International, 2019, 45(15): 19415-19419.
- [3] Kan A, Hirabayashi R, Takahashi S, et al. Low-temperature crystallization and microwave dielectric properties of forsterite generated in  $\text{MgO-SiO}_2$  system following LiF addition[J]. Ceramics International, 2023, 49(6): 9883-9892.
- [4] 刘凡. 低介电常数硅酸盐基微波陶瓷结构与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.  
Liu F. Structure and properties of low permittivity silicate-based microwave ceramics[D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [5] Kamutski F, Schneider S, Barowski J, et al. Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(7): 3879-3894.
- [6] Ohsato H, Tsunooka T, Sugiyama T, et al. Forsterite ceramics for millimeterwave dielectrics[J]. Journal of Electroceramics, 2006, 17(2): 445-450.
- [7] 张启龙, 杨辉, 许诺心. 功能陶瓷材料与器件[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2017.  
Zhang Q L, Yang H, Xu N X. Functional ceramic materials and devices[M]. Beijing: China Railway Publishing House, 2017.
- [8] Liu F, Guo X, Ding X, et al. Effect of  $\text{Mn}^{2+}$  substitution on phase composition, microstructure, and microwave dielectric properties of  $\text{Zn}_{1.8-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_{3.8}$  ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2024, 35(36): 2252.
- [9] Guo Y P, Ohsato H, Kakimoto K I. Characterization and dielectric behavior of willemite and  $\text{TiO}_2$ -doped willemite ceramics at millimeter-wave frequency[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(10-11): 1827-1830.
- [10] Joseph T, Sebastian M T, Jantunen H, et al. Tape casting and dielectric properties of  $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ -based ceramic-glass composite for low-temperature co-fired ceramics applications[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8(4): 854-864.
- [11] Dou G, Zhou D X, Gong S P, et al. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  ceramics with ZB glass[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(5): 1601-1607.
- [12] Joseph T, Sebastian M T. Microwave dielectric properties of  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ax})_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Bx})\text{Si}_2\text{O}_7$  ceramics (A=Ca, Ba and B=Co, Mg, Mn, Ni)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 93(1): 147-154.
- [13] Ohsato H, Tsunooka T, Kan A, et al. Microwave-millimeterwave dielectric materials[J]. Key Engineering Materials, 2004, 269: 195-198.
- [14] Song M E, Kim J S, Joung M R, et al. Synthesis and microwave dielectric properties of  $\text{MgSiO}_3$  ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(8): 2747-2750.
- [15] Sebastian M. T. Dielectric Materials for Wireless Communication [M] San Diego: Elsevier Science, Elsevier, 2010.
- [16] 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  $\text{Ca}_3\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2-3): 1181-1185.
- [17] Kim J S, Song M E, Joung M R, et al. Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition on the sintering temperature and microwave dielectric properties of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(2): 375-379.
- [18] Yang J H, Liu R T, Xiong X, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of LiF-doped  $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$  ceramics[J]. Ceramics International, 2025, 51(10): 13545-13553.
- [19] Nguyen N H, Lim J B, Nahm S, et al. Effect of Zn/Si ratio on the microstructural and microwave dielectric properties of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(10): 3127-3130.
- [20] 谭菊. 溶胶-凝胶法制备不同锌硅比硅酸锌陶瓷[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(2): 360-364.  
Tan J. Preparation of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  with different Zn/Si ratio using sol-gel method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(2): 360-364.
- [21] Aji B B, Wu T Y, Tai L H, et al. Surface modification of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  starting powders for millimeter wave applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2025, 36(19): 1187.
- [22] Liang Z, Li J, Zhang Y, et al. Influence of  $\text{CuO}$  additive on phase formation, microstructure and microwave dielectric properties of Cu-doped  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1.8-x}\text{SiO}_{3.8}$  ceramics[J]. Applied Physics A, 2022, 128(1): 60.
- [23] Kim J S, Song M E, Joung M R, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of  $\text{V}_2\text{O}_5$ -added  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(12): 4133-4136.
- [24] Weng Z Z, AminiRastabi H, Xiong Z X, et al. Effects of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  addition on the sintering behavior and microwave dielectric properties of  $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$  ceramics[J]. Journal of Alloys and

- Compounds, 2017, **725**: 1063–1068.
- [25] 王威, 张玲, 吴亚光, 等. 微波毫米波用低介电常数低温共烧陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, **51**(4): 934–948.
- Wang W, Zhang L, Wu Y G, et al. Recent progress on low-permittivity LTCC for microwave/millimeter wave applications[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, **51**(4): 934–948.
- [26] Wen W, Jiang T, Wang J Q, et al. Enhanced microwave dielectric properties and 5G filter design of rare-earth-doped  $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8}$  ceramics[J]. Ceramics International, 2025, **51**(22): 37337–37347.
- [27] Weng Z Z, Guan R G, Xiong Z X. Effects of the ZBS addition on the sintering behavior and microwave dielectric properties of  $0.95\text{Zn}_2\text{SiO}_4-0.05\text{CaTiO}_3$  ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, **695**: 3517–3521.
- [28] Song X Q, Du K, Li J, et al. Low-fired fluoride microwave dielectric ceramics with low dielectric loss[J]. Ceramics International, 2019, **45**(1): 279–286.
- [29] Liu B, Li L, Song K X, et al. Enhancement of densification and microwave dielectric properties in LiF ceramics via a cold sintering and post-annealing process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, **41**(2): 1726–1729.
- [30] Liu B, Sha K, Jia Y Q, et al. High quality factor cold sintered LiF ceramics for microstrip patch antenna applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, **41**(9): 4835–4840.
- [31] Geyer R G, Baker J J, Krupka J. Dielectric characterization of single-crystal LiF,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , and  $\text{SrF}_2$  at microwave frequencies[C]. The 17th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society, 2004. LEOS 2004., 2004:493–497.
- [32] Hou Z G, Li Y X, Wang F, et al. Crystal structure, chemical bonds and microwave dielectric properties of ultra-low loss  $\text{Li}_x\text{Mg}_y\text{GaTi}_2\text{O}_8\text{F}$  ceramics[J]. Ceramics International, 2024, **50**(22): 46542–46547.
- [33] Yang J H, Liu R T, Xiong X, et al. Sintering behavior, structural evolution and microwave dielectric properties of  $\text{Zn}_{1.8}\text{SiO}_{3.8-x}\text{MgF}_2$  ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, **1010**: 177555.
- [34] Rose A, Masin B, Ashok K, et al. Analysis on the influence of ZnO addition on microwave dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$  ceramics[J]. Bulletin of Materials Science, 2019, **42**(6): 259.
- [35] Song Y, Chai W Y, Hu Y M, et al. Research on a device of eliminating stray light in transceiver of laser communication[C]. Optics Frontiers Online 2020: Optical Communications and Networks. July 24–25, 2020. Online Only, China. SPIE, 2020: 2.
- [36] Du X Y, Su H, Zhang H W, et al. High-Q microwave dielectric properties of  $\text{Li}(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_{1.5}\text{SiO}_4$  ceramics for LTCC applications [J]. Ceramics International, 2017, **43**(10): 7636–7640.
- [37] Deshmukh R, Chaware V, Ratheesh R, et al. Synthesis and microwave dielectric properties of BBSZ-zinc silicate based material for LTCC applications[J]. Journal of Electronic Materials, 2021, **50**(3): 1323–1330.
- [38] Zhou Z H, Su H, Tang X L, et al. Microwave dielectric properties of LBBS glass added  $(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2\text{SiO}_4$  for LTCC technology[J]. Ceramics International, 2016, **42**(9): 11161–11164.
- [39] Chen H W, Su H, Zhang H W, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{SiO}_4$  ceramics [J]. Ceramics International, 2014, **40**(9): 14655–14659.
- [40] Tang K, Wu Q, Xiang X Y. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of zinc silicate ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, **23** (5): 1099–1102.
- [41] Li B, Tang B, Zhang S R, Jiang H M. Low-temperature sintered  $(\text{ZnMg})_2\text{SiO}_4$  microwave ceramics with  $\text{TiO}_2$  addition and calcium borosilicate glass[J]. Ceramics-Silikaty, 2011, **55**(1):14–19.
- [42] Li M H, He J Q, Tang H, et al. Effect of Zn/B molar ratio on the structure, crystallization mechanism and properties of  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses for LTCC applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, **44**(5): 2842–2850.
- [43] German R M, Suri P, Park S J. Review: liquid phase sintering[J]. Journal of Materials Science, 2009, **44**(1): 1–39.
- [44] Xia G B, He L T, Yang D A. Preparation and characterization of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass/fused silica composites for LTCC application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, **531**: 70–76.
- [45] Chaware V, Deshmukh R, Sarode C, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ceramic added with Crystalline Zinc borate[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, **44**(7): 2312–2320.
- [46] Hu X, Huang X J, Chen Y H, et al. Phase evolution and microwave dielectric properties of  $\text{SrTiO}_3$  added  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$  ceramics[J]. Ceramics International, 2020, **46**(6): 7050–7054.
- [47] Freer R, Azough F. Microstructural engineering of microwave dielectric ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, **28**(7): 1433–1441.
- [48] Dou G, Zhou D X, Guo M, et al. Low-temperature sintered  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-CaTiO}_3$  ceramics with near-zero temperature coefficient of resonant frequency[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, **513**: 466–473.
- [49] Weng Z Z, Song C X, Xiong Z X, et al. Microstructure and broadband dielectric properties of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ceramics with nano-sized  $\text{TiO}_2$  addition[J]. Ceramics International, 2019, **45**(10): 13251–13256.
- [50] Dong M Z, Yue Z X, Zhuang H, et al. Microstructure and microwave dielectric properties of  $\text{TiO}_2$ -doped  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  ceramics synthesized through the sol-gel process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, **91**(12): 3981–3985.
- [51] Cai Y Y, Du K, Song X Q, et al. Optimized crystal structure and microwave dielectric properties of  $\text{BaZnSi}_3\text{O}_8$ -based ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2024, **107**(2): 1090–1104.
- [52] Lv Y, Zuo R Z, Yue Z X. Structure and microwave dielectric properties of  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Zn}_{2-x}\text{SiO}_{4-x}$  ceramic composites[J]. Materials Research Bulletin, 2013, **48**(6): 2011–2017.
- [53] Guo Y B, Ma J T, Zhao J X, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of  $\text{CaSn}_x\text{SiO}_{(3+2x)}$ -based positive  $\tau_f$  compensator[J]. Ceramics International, 2018, **44**(15): 18209–18212.
- [54] Lei W, Zou Z Y, Chen Z H, et al. Controllable  $\tau_f$  value of barium silicate microwave dielectric ceramics with different Ba/Si ratios [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, **101**(1): 25–30.
- [55] 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]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, **21**(10–11): 1723–1726.
- [56] Fang Z X, Tang B, Si F, et al. Influence of  $\text{CeO}_2$  on microstructure and microwave dielectric properties of  $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}\text{TiO}_3$  ceramics[J].

- Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, **27** (2): 1913–1919.
- [57] Song Z, Xu Q, Zhang S J, et al. The role of microstructure on microwave dielectric properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, **99**(3): 905–910.
- [58] Bian W J, Lu X C, Li Y Y, et al. Influence of Nd doping on microwave dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, **29**(4): 2743–2747.
- [59] Abdel Aziz D A, Sterianou I, Reaney I M. (1-x)CaTiO<sub>3</sub>-x(Li<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> for ultra-small dielectrically loaded antennas[J]. Journal of Materials Science, 2009, **44**(23): 6247–6250.
- [60] Tao F Q, Wang X M, Gong M L, et al. New eight-layer twinned hexagonal perovskite microwave dielectric ceramic Ba<sub>8</sub>NiNb<sub>6</sub>O<sub>24</sub> [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, **100**(3): 1212–1220.
- [61] Guo Y B, Ma J T, Zhao J X, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of CaSn<sub>x</sub>SiO<sub>(3+2x)</sub>-based positive  $\tau_f$  compensator[J]. Ceramics International, 2018, **44**(15): 18209–18212.
- [62] Zhang Z Y, Li J, Zou H J, et al. Structure, bond characteristics, electrical and microwave dielectric properties of melilite Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> ceramic with unique near-zero  $\tau_f$ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, **45**(4): 117098.
- [63] Zhai S M, Liu P, Zhao L P, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of Li<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>ZrO<sub>6</sub> ceramics derived from high-energy ball milling[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, **31**(5): 4253–4260.
- [64] Cao M, Li L, Wu S Y, et al. Dominant role of ceramic connectivity in microwave dielectric properties of porous ceramics[J]. Acta Materialia, 2023, **258**: 119207.
- [65] Yang J H, Liu R T, Xiong X, et al. Sintering behavior, zinc volatilization, microstructure and microwave dielectric properties of Zn<sub>x</sub>SiO<sub>2+x</sub> ceramics[J]. Ceramics International, 2024, **50**(22): 45278–45288.
- [66] Zou Z Y, Chen Z H, Lan X K, et al. Weak ferroelectricity and low-permittivity microwave dielectric properties of Ba<sub>2</sub>Zn<sub>(1+x)</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>(7+x)</sub> ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, **37** (9): 3065–3071.
- [67] Tang Y, Li J, Xiang H C, et al. Rattling effect: a new mechanism affecting the resonant frequency temperature coefficient of microwave dielectric ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2025, **40**(6): 656.
- [68] Bosman A J, Havinga E E. Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds[J]. Physical Review, 1963, **129**(4): 1593–1600.
- [69] Jiang T, Yang W Z, Deng W Y, et al. Improvement of microstructure and dielectric properties of Zn<sub>1.8</sub>SiO<sub>3.8</sub> ceramics by doping with rare earth elements (La, Pr, Nd, Sm)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, **1010**: 177679.
- [70] Jiang T, Wang Z H, Yu Z H, et al. Research on rare earth-doped Zn<sub>1.8</sub>SiO<sub>3.8</sub> microwave dielectric ceramics and their applications in filters[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2025, **7**(8): 3333–3342.
- [71] Chen Y B, Tang L. Microstructure and Raman spectra analysis of [(Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>)<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>]SiO<sub>4</sub> microwave dielectric ceramics featuring low relative permittivity and low dielectric loss[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2025, **36**(7): 420.