

文章编号:1004-2474(2017)05-0736-05

LMT-CT-LST 高介电复合陶瓷的制备及性能调控

黄先培¹, 刘飞², 刘心宇¹, 袁昌来¹, 陈国华¹

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林电子科技大学 机电工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要:采用传统固相合成法制备 $0.1\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-(0.9-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ (LMT-CT-LST, 摩尔比 $x=0.1\sim 0.6$) 系列微波介质陶瓷, 并研究该系列微波介质陶瓷的物相结构、表面形貌及微波介电性能。X 线衍射(XRD)研究表明, 所有的 LMT-CT-LST 样品均为钙钛矿结构。扫描电镜(SEM)表明, 随着 $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ 含量的增加, 样品的晶粒尺寸会不断增加。当 $x=0.6$ 时, 有些晶粒会出现异常长大现象, 这对样品的微波介电性能有很大的影响。介电性能研究结果显示, 随着 $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ 含量从 0.1 增加至 0.6, 介电常数(ϵ_r)略微从 121.56 减小至 117.5, 而对应的品质因数($Q\times f$)从 10 055.71 GHz 降低至 4 042.15 GHz; 此外, 该体系谐振频率温度系数(τ_f)随 $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ 含量的增加逐渐向负值方向移动。当 $x=0.6$ 时, 复合陶瓷在 1 340 °C 烧结 4 h, 可获得最佳的综合微波介电性能, 即 $\epsilon_r \approx 117.5$, $Q \times f \approx 4 042.15 \text{ GHz}$ ($f = 3.415 \text{ GHz}$), $\tau_f \approx 10.13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

关键词:显微结构; 钙钛矿; 微波介电性能; $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$; 复合陶瓷**中图分类号:** TN28 **文献标识码:** A

Study on Preparation and Property Regulation of the LMT-CT-LST High Permittivity Multiphase Ceramics

HUANG Xianpei¹, LIU Fei², LIU Xinyu¹, YUAN Changlai¹, CHEN Guohua¹

(1. School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The $0.1 \text{ La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-(0.9-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ (LMT-CT-LST, $x=0.1\sim 0.6$) ceramics were prepared by the conventional solid-state reaction process. The phase composition, microstructures and microwave dielectric properties of the multiphase ceramics were investigated. The XRD results suggest that a single perovskite structure were formed for the LMT-CT-LST ceramics. The SEM result showed that the grain sizes of the sample were increased with the increase of $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ content. At $x=0.6$, the grains were appeared abnormal phenomenon, it has a great influence on the microwave dielectric properties of the samples. After adding $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ content into the system, the permittivity (ϵ_r) slightly decreased from 121.56 to 117.5 when x varied from 0.1 to 0.6. Mean while, the corresponding quality factor ($Q \times f$) observably decreased from 10 055.71 GHz to 4 042.15 GHz. In addition, the temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) was gradually shifted to the negative direction with the increase of $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$. The LMT-CT-LST ceramics with $x=0.6$, sintered at 1 340 °C for 4 h, showed the excellent microwave dielectric properties of permittivity $\epsilon_r \approx 117.5$, quality factor $Q \times f \approx 4 042.15 \text{ GHz}$ ($f = 3.415 \text{ GHz}$) and a almost near-zero temperature coefficient of resonant frequency $\tau_f \approx 10.13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.

Key words: microstructure; perovskite; microwave dielectric property; $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$; multiphase ceramics

0 引言

近年来, 由于不断发展的微波技术, 无线通讯对介质材料的依赖加强。因此, 为了满足微波技术的应用, 作为元器件材料的微波陶瓷开始向超低和超高介电常数(ϵ_r)两方面发展。然而, 实用化的超高

介电陶瓷必须满足以下三类参数的要求:

1) 为了更好的选频, 需要高品质因数 ($Q \times f$) 的支持。

2) 为了实现小型化和微型化, 需有高的介电常数 (ϵ_r)。

收稿日期: 2016-12-01**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(61561011)

作者简介: 黄先培(1990-), 男, 江西赣州人, 硕士生, 主要从事微波介质材料的制备及性能的研究。E-mail: 604605327@qq.com。通信作者: 刘心宇(1955-), 男, 广西贺县人, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事新材料合成及其性能改进领域的研究。E-mail: lxyguet@163.com。

3) 为了工作频率的稳定性,需近零的谐振频率温度系数(τ_f)^[1-3]。

如今研发实用化的高介电陶瓷通常是利用两种或多种介质陶瓷进行复合^[4]。

研究表明,当微波频率一定时,谐振器的尺寸与 ϵ_r 成反比。为了实现通信元器件的微小化,将采用高 ϵ_r 的微波陶瓷作为介质材料。目前,高介电微波陶瓷研究的主要方向是钨青铜结构的 $Ba_{6-3x}Ln_{8+2x}Ti_{18}O_{54}$ 体系和钙钛矿结构 $CaO-Li_2O-Ln_2O_3-TiO_2$ 体系。此外, $Ln(B_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ ($Ln=La, Nd, Sm; B=Mg, Co, Zn$)等体系由于介电性能好而倍受关注^[5-6]。Cho等^[5]报道了 $Ln(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ 陶瓷的介电性能,其 τ_f 太大不适合应用于商业上。为了达到实用化的标准,通常让 $Ln(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ 陶瓷与具有正温度系数的陶瓷体系(如 $CaTiO_3$ ^[7], $Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ ^[8], $Ca_{(1-3x)}Ln_{2x}O_3$ ^[9](摩尔比 $x=0.13, 0.2$)等)进行复合。Huang等^[10]通过复合的方法制备出了具有优异介电性能的 $(1-x)La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3-xCa_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ 复合陶瓷,其 $\epsilon_r=47.12, Q \times f=35\ 000\ GHz, \tau_f=-4.7 \times 10^{-6}/^\circ C$ 。与此同时,Chen^[11]也采用复合法制备了 $0.6La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3-0.4Ca_{0.61}Nd_{0.8/3}TiO_3$ 陶瓷,其 $\epsilon_r=39, Q \times f=41\ 000\ GHz, \tau_f=-2.6 \times 10^{-6}/^\circ C$ 。综上可知,将具有正、负温度系数的陶瓷体系进行复合是改善 τ_f 过大的有效手段。对于具有高 ϵ_r 的微波介电陶瓷,其 $\tau_f \leq 10 \times 10^{-6}/^\circ C$ 时,可完全达到商业应用的要求。

$La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3, (Li_{0.5}Sm_{0.5})TiO_3$ 和 $CaTiO_3$ 都是具有钙钛矿结构的微波介质陶瓷,其微波介电性能分别为:烧结温度在 $1\ 600\ ^\circ C$ 时, $La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 的 $\epsilon_r=27.6, Q \times f=114\ 300\ GHz, \tau_f=-81 \times 10^{-6}/^\circ C$ ^[11];烧结温度在 $1\ 300\ ^\circ C$ 时, $(Li_{0.5}Sm_{0.5})TiO_3$ 的 $\epsilon_r=52, Q \times f=2\ 290\ GHz, \tau_f=-266 \times 10^{-6}/^\circ C$ ^[12];烧结温度在 $1\ 400\ ^\circ C$ 时, $CaTiO_3$ 的 $\epsilon_r=162, Q \times f=1\ 290\ GHz, \tau_f=+859 \times 10^{-6}/^\circ C$ ^[13]。因此,本文以 $La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3, (Li_{0.5}Sm_{0.5})TiO_3$ 和 $CaTiO_3$ 为基体材料,通过复合法制备了 $0.1La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3-(0.9-x)CaTiO_3-x(Li_{0.5}Sm_{0.5})TiO_3$ ($x=0.1 \sim 0.6$) (LMT-CT-LST)复合陶瓷体系。并研究了该体系的晶相组成、显微结构和微波介电性能。

1 实验

1.1 试样制备

使用纯度大于99.9%的 $La_2O_3, MgO, CaCO_3,$

TiO_2, Li_2CO_3, Sm_2O_3 等为原材料,按LMT-CT-LST($x=0.1 \sim 0.6$)的化学式进行配料。将配好的粉料放入尼龙罐中以 ZrO_2 球作为球磨介质,加无水乙醇球磨24 h,将浆料烘干、过筛(100目)。过筛好的粉料放在 $1\ 100\ ^\circ C$ 高温炉内焙烧2 h后,将焙烧的粉料进行研磨获得所需瓷料。随后,将瓷料加入5%(质量分数)的聚乙烯醇(PVA)作粘结剂,待烘干后研磨造粒,并通过等静压法在150 MPa压力下将瓷料干压成直径为 $\varnothing 12\ mm$ 、厚分别为1.0~1.5 mm和5.5~6.0 mm的样品。成型好的样品放入 $1\ 300 \sim 1\ 380\ ^\circ C$ 马弗炉中烧结,保温4 h后自然冷却至室温。

1.2 性能测试

样品的物相组织通过Bruker-D8Advance型X线衍射仪(XRD)来确定。而样品的微观形貌则通过JEOL-JSM-5600LV型扫描电镜(SEM)观察,样品的实际密度采用阿基米德排水法测量。而微波频率下的介电性能则采用Agilent-N5230A型矢量网络分析仪测量,使用Hakki-Coleman平行板介质谐振器法(开腔法)^[14]测量 ϵ_r ,选用 TE_{011} 模式;考虑到平行金属板中交变磁场的影响和电阻率带来的误差,则使用 $TE_{01\delta}$ 模式的闭腔介质谐振器法测量 $Q \times f$,测试频率为2.0~3.0 GHz。在密封热处理炉中,采用与测量 ϵ_r 一致的方法和模式测量 τ_f ,且^[15]

$$\tau_f = \frac{\Delta f_0}{f_0 \Delta T} = \frac{f_{75} - f_{25}}{f_{25} \times 50} \quad (1)$$

式中: Δf_0 为样品在 $75\ ^\circ C$ 下测得的谐振频率(f_{75})与在 $25\ ^\circ C$ 下测得的谐振频率(f_{25})的差值,即随着测试温度的增加,谐振频率的漂移量; f_0 为样品在常温下测试时的中心谐振频率; ΔT 为测试最终温度($75\ ^\circ C$)与初始温度($25\ ^\circ C$)的差值。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图1为在 $1\ 340\ ^\circ C$ 烧结4 h下LMT-CT-LST($0.1 \leq x \leq 0.6$)复合陶瓷的XRD图谱。由图可知,所有组分的样品都表现出了相同的钙钛矿结构。当 $x=0.6$ 时,在 $2\theta=55^\circ$ 附近存在一个较弱且其他样品没有的衍射峰。另外,随着 $(Li_{0.5}Sm_{0.5})TiO_3$ 含量的增加,在 $2\theta=33^\circ$ 附近,样品的衍射峰强度逐渐减小,在 $x=0.6$ 时出现了分峰。随着添加 $(Li_{0.5}Sm_{0.5})TiO_3$ 含量的增加,A位的 Ca^{2+} 慢慢被 $(Li_{0.5}Sm_{0.5})^{2+}$ 代替,当 $x \geq 0.4$ 时,A位的 $(Li_{0.5}Sm_{0.5})^{2+}$ 占据主导位置,这使得在 $2\theta=33^\circ$ 和 59.2° 附近的衍射峰出现分峰且峰强度略有加强。此外,由于 $(Li_{0.5}$

$\text{Sm}_{0.5})^{2+}$ 离子半径(0.099 95 nm)比 Ca^{2+} 离子半径(0.120 00 nm)小,随着 $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ 含量的添加, $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})^{2+}$ 会更多的取代 Ca^{2+} 晶格位,这将会使晶格中晶格常数 a , b 和 c 发生改变^[16-17]。晶格常数的变化会使钙钛矿结构的氧八面体产生扭曲和倾斜,同时也会增加晶体结构的内应力。这是导致 $Q \times f$ 值迅速下降最重要的原因之一。

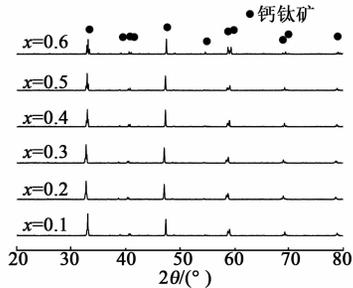


图1 LMT-CT-LST ($0.1 \leq x \leq 0.6$) 复合陶瓷在 1 340 °C 烧结 4 h 的 XRD 图谱

2.2 显微结构分析

图2为 1 340 °C、保温 4 h 下 LMT-CT-LST 陶瓷的 SEM 照片。

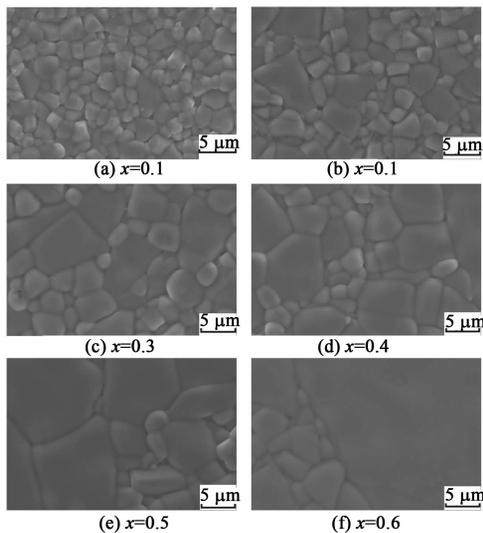


图2 复相陶瓷 LMT-CT-LST 在 1 340 °C 下保温 4 h 的 SEM 照片

由图2可看出,在 1 340 °C、保温 4 h 下所有样品都很致密。由图2(a)可看出,当 $x=0.1$ 时,样品的显微结构几乎无孔洞,晶粒分布均匀,其形状类似五边形,而晶粒的大小约为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$,且发育良好。然而,随着 x 的增加,样品的微观形貌特征差别很大,其部分晶粒尺寸开始迅速的增加,最后出现异常长大的现象,如图2(b)~(f)。这说明,随着 x 的增加,迅速扩散的 Li^+ 会使小的晶粒加速聚集长大,这是上述现象出现的根本原因。当 $x=0.6$ 时,尽管

其微观结构依然致密,但其晶粒异常长大最明显,最大晶粒的尺寸可达 $30 \mu\text{m}$,且开始出现了微小的裂纹(见图2(f))。这种现象的出现直接导致了该陶瓷体系的 $Q \times f$ 值迅速的下降。这是因为晶粒尺寸太大会导致晶界的减少,而晶界的减少会使得样品的损耗($\tan \delta$)增加。另一方面,晶粒的异常长大也会导致位错等缺陷的出现,从而增加介电损耗^[18]。此外,异常长大的晶粒会阻碍其他小晶粒的生长,这对样品的致密度有一定影响,从而恶化其微波介电性能。

2.3 微波介电性能分析

图3(a)为在不同温度下烧结 4 h 的 LMT-CT-LST ($0.1 \leq x \leq 0.6$) 陶瓷 ϵ_r 的变化曲线。

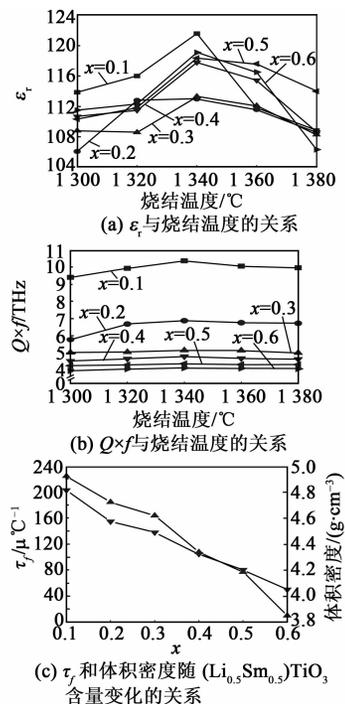


图3 LMT-CT-LST ($0.1 \leq x \leq 0.6$) 陶瓷的 ϵ_r 、 $Q \times f$ 、 τ_r 和体积密度的变化曲线

由图3(a)可看出,在烧结温度为 1 340 °C 时, $x=0.1$ 的样品 ϵ_r 达到最大($\epsilon_r=122$)。而随着 x 的增加($x=0.2, 0.3$), ϵ_r 迅速下降,即 $\epsilon_r \approx 112$ 。继续增加 x 量($x=0.4, 0.5, 0.6$),样品的 ϵ_r 又逐渐升高,即 $\epsilon_r=117.5$,相对于 $x=0.1$ 的样品略低。样品的 ϵ_r 变化与其 XRD 的变化一致,这也说明样品的 ϵ_r 的变化跟其晶体结构有关。由文献^[19-20]可知,钙钛矿结构中的阳离子发生震动时,这会使样品的实际极化率和理论极化率的比值增大。因此,随着 x 的增加,陶瓷的 ϵ_r 降低,这是因为 $(\text{Li}_{0.5}$

$\text{Sm}_{0.5})^{2+}$ 的离子半径小于 Ca^{2+} 的离子半径。而 $x=0.4\sim 0.6$ 时,这会使氧八面体中的 Ti^{4+} 可移动的距离和震动都增大,同样单位体积的极化率也会增大,最终 ϵ_r 又会稍微的升高,但略低于 $x=0.1$ 。图3(b)为在不同温度下烧结 4 h 的 LMT-CT-LST ($0.1\leq x\leq 0.6$) 陶瓷 $Q\times f$ 的变化曲线。由图 3(b)可看出,随着 x 的逐渐增加($x=0.2, 0.3$),样品的 $Q\times f$ 迅速下降,由 10 005.71 GHz 下降到 5 000 GHz。继续增加 x ($x=0.4, 0.5, 0.6$),样品的 $Q\times f$ 只是略微下降,当 $x=0.6$ 时,样品的 $Q\times f$ 达到最低($Q\times f=4\ 042.15$ GHz)。 x 继续增大,则会更恶化 $Q\times f$ 值。

图 3(c)为在 1 340 °C 下,LMT-CT-LST ($0.1\leq x\leq 0.6$) 复合陶瓷烧结的 τ_f 和体积密度随 $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ 含量变化的关系曲线。由图可知, τ_f 会随着 x 的增加而减少。这是由于具有负谐振频率温度系数 ($\tau_f = -266 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 的 $(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ [12] 能调节 $0.1\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-0.9\text{CaTiO}_3$ 体系的 τ_f ,且随着 x 的增加可把 τ_f 调节至 $10.13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。此外,Colla 等 [21] 研究表明,决定 τ_f 的一个主要因素是氧八面体的扭转,当体系结构中的氧八面体出现扭转时, τ_f 会向负方向移动。在 LMT-CT-LST 陶瓷体系中,随着 x 逐渐增大,半径较小的 $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})^{2+}$ 会取代一部分半径较大的 Ca^{2+} 在结构中的占位,这会使晶体结构发生扭转,最终导致样品的 τ_f 向负方向移动,从而接近 0。此外,实际密度也会随着 x 的逐渐增大而降低。因为 CaTiO_3 的密度比 $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的大,随着 x 的增大, CaTiO_3 在 LMT-CT-LST 复合陶瓷中所占比例减小,其相应的密度也会减小。另一方面,实际密度的下降与样品的微观结构有关(见图 2),异常长大的晶粒会抑制小晶粒的充分生长,从而阻碍样品进一步的致密化。根据微波介电陶瓷 ϵ_r 、 $Q\times f$ 及 τ_f 所需的要求,当 $x=0.6$ 时,可获得符合商业应用的介电材料,其 $\epsilon_r=117.5$, $Q\times f=4\ 042.15$ GHz ($f=2.78$ GHz), $\tau_f=+10.13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

3 结束语

利用固相反应法制备了不同组分的 LMT-CT-LST 复合陶瓷,并通过组分调控,获得了谐振频率温度系数(τ_f)近零的微波介质陶瓷材料。 $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, CaTiO_3 和 $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ 三者能很好地进行合成并形成固溶体。当 $x=0.6$ 时,可以获得符合商业应用的介电材料,其 $\epsilon_r=117.5$, $Q\times f=4\ 042.15$ GHz ($f=2.78$ GHz), $\tau_f=+10.13 \times$

$10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。这与 $0.3\text{CaTiO}_3-0.7(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{TiO}_3$ 陶瓷材料相比,LMT-CT-LST 陶瓷的 τ_f 近零,具有更高的品质因数,是一种应用前景很好的微波介质陶瓷材料。

参考文献:

- [1] LI Y, CHEN X M. Effects of sintering conditions on microwave dielectrics properties of $\text{Ba}_{6-3x}(\text{Sm}_{1-y}\text{Nd}_y)_{8-2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) [J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(5): 715-719.
- [2] 姚国光,田秀芳. $\text{Mg}_1\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CaTiO}_3$ 复合介质陶瓷的结构和介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(11): 1655-1659.
- [3] HUANG C L. Influence of V_2O_5 addition to NdAlO_3 ceramics on sintering temperature and microwave dielectric properties [J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(1): 167-173.
- [4] NISHIKAWA T, WAKINO K, TAMURA H. Precise measurement method for temperature coefficient of microwave dielectric resonator material [J]. IEEE MTT-S Int Microwave Symp Dig, 1987(3): 277-280.
- [5] CHO S Y, KIM C H. Dielectric properties of $\text{Ln}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ as substrates for high- T_c superconductor thin films [J]. J Mater Res, 1999, 14(6): 2484-2487.
- [6] LI J M. Microwave dielectric properties of $\text{Nd}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ($0.025\leq x\leq 0.1$) ceramics [J]. Ceram Int, 2012, 38(3): 2597-2600.
- [7] HUANG C L, CHEN Y B. New dielectric material system of $\text{Nd}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{CaTiO}_3$ at microwave frequency [J]. Solid State Electron, 2005, 49(12): 1921-1924.
- [8] CHEN Y C. Influence of $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ on the microstructures and microwave dielectric properties of $\text{Nd}(\text{Mg}_{0.4}\text{Zn}_{0.1}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics [J]. J Mater Sci-mater El, 2012, 23(4): 825-831.
- [9] CHEN J Y, HUANG C L. Crystal structure and dielectric properties of $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-\text{Ca}_{0.8}\text{Sm}_{0.4/3}\text{TiO}_3$ solid solution system at microwave frequencies [J]. J Alloys Compd, 2011, 509(2): 426-430.
- [10] HUANG C L. High-dielectric-constant and low-loss microwave dielectric in the $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-x(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ solid solution system [J]. J Alloys Compd, 2011, 509(6): L99-L102.
- [11] SEABRA M P, AVDEEV M, FERREIRA V M. Structure and microwave dielectric properties of $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-\text{CaTiO}_3$ system [J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(14): 2403-2408.
- [12] ICHINOSE N. Microwave dielectric properties in the $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3-x(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramic system [J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(14): 2455-2459.
- [13] SUBRAMANIAN V, MURTHY V R K. Microwave

dielectric properties of certain simple alkaline earth perovskite compounds as a function of tolerance factor [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(R1): 194-197.

- [14] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range [J]. *IRE Trans Microw Theory Tech*, 1960, 8(4): 402-410.
- [15] NISHIKAWA T, WAKINO K, TAMURA H. Precise measurement method for temperature coefficient of microwave dielectric resonator material [J]. *IEEE MTT-S Int Microw Symp Dig*, 1987, 3(1): 277-280.
- [16] LIU B J, XIE Y J, ZHOU S Q. Some factors affecting early compressive strength of steam-curing concrete with ultrafine fly ash [J]. *Cement and Concrete Res*, 2001, 10(31): 1455-1458.

- [17] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Cryst*, 1976, A32(5): 751-767.
- [18] 夏海廷. 缺陷对 $\text{BaNd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 微波介电陶瓷材料电导和介电损耗的影响 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2007.
- [19] 张茜, 董桂霞. 48. 3 (0. 61 $\text{CaTiO}_{3-x}\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$)-51. 7 MgTiO_3 复合陶瓷的制备和性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 12(5): 0454-5648.
- [20] SHANNON D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides [J]. *J Appl Phys*, 1993, 73(1): 348-366.
- [21] COLLA E L, REANEY I M, SETTER N. Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity [J]. *J Appl Phys*, 1993, 74(5): 3414-3425.

(上接第 735 页)

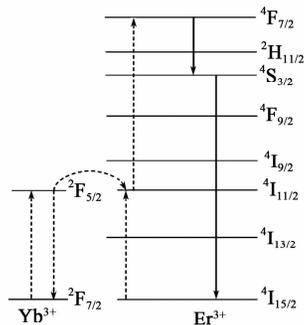


图 7 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺的能级图

3 结论

本实验以硫代硫酸钠和亚硫酸钠为主要原料,以硫代乙醇酸为活性剂,掺杂不同浓度的 Er、Yb 元素,以及用不同浓度的硅酸乙酯对其进行表面修饰,水热法合成了 ZnS 量子点。通过 XRD、TEM 和荧光图谱对合成量子点的物相、形貌和荧光性能进行分析,结果如下:

1) 由 XRD 可知,合成的量子点均为 ZnS 立方闪锌矿结构。与未包覆前相比,采用 SiO_2 包覆后的 ZnS: Er, Yb 量子点的结构并无明显变化,但半高宽变大。

2) 由 TEM 分析可知, ZnS 量子点为近球形,粒度为 $\varnothing(5\sim 10)$ nm。 SiO_2 包覆后的 ZnS: Er, Yb 量子点分散性明显变好。

3) 荧光分析得出, ZnS 量子点的荧光光谱中出现了 425 nm 和 530 nm 附近 2 个较强的发射峰。在 530 nm 附近出现发射峰为 Er 离子的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁产生的。随着 Er 元素含量的增

加,量子点的发光强度先升高后降低,且 $x(\text{Er}) = 2\%$ 时荧光强度最大。Er, Yb 共掺时, $x(\text{Er}) \approx 2\%$ 、 $x(\text{Yb}) = 1\%$ 时, ZnS 量子点的荧光强度最好。 SiO_2 表面修饰后发现, Er 离子的发射峰明显增强,且硅酸乙酯的包覆量为 1.5% 时发光效果最佳。

参考文献:

- [1] ARAKAWA K, SAKAKI I W. Ultrawide band quantum dot light emitting device by postfabrication laser annealing [J]. *Appl Phys Lett*, 1982, 32: 1284.
- [2] BHARGAVA R N, GALLAGHER D. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 416.
- [3] JAISWAL J K, MATTOUSSI H, MAURO J M, et al. Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates [J]. *Nat Biotechnol*, 2003, 21(1): 47.
- [4] BALLOU B, LAGERHOLM B C, ERNST L A, et al. Noninvasive imaging of quantum dots in mice [J]. *Bioconjug Chem*, 2004, 15(1): 79.
- [5] LOTEY G S, JINDAL Z, SINGHI V, et al. Structural and photoluminescence properties of Eu-doped ZnS nanoparticles [J]. *Mater Sci Semicon Proc*, 2013, 16: 2044.
- [6] 刘绍鼎, 程木田, 王霞, 等. 激子自旋弛豫对简并量子点发射光子对纠缠度的影响 [J]. *物理学报*, 2007, 8: 12.
- [7] JIAN W P, ZHUANG J Q, ZHANG D W, et al. Synthesis of highly luminescent and photostable ZnS: Ag nanocrystals under microwave irradiation [J]. *Mater Chem Phys*, 2006, 99: 494.
- [8] LI Q, WANG C. Fabrication of wurtzite ZnS nanobes via simple thermal evaporation [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 7: 359.
- [9] 杜鸿延, 魏志鹏, 李霜, 等. 表面修饰的 ZnS: Mn 量子点的发光性质及其对生物分子的检测 [J]. *发光学报*, 2013, 4: 421.