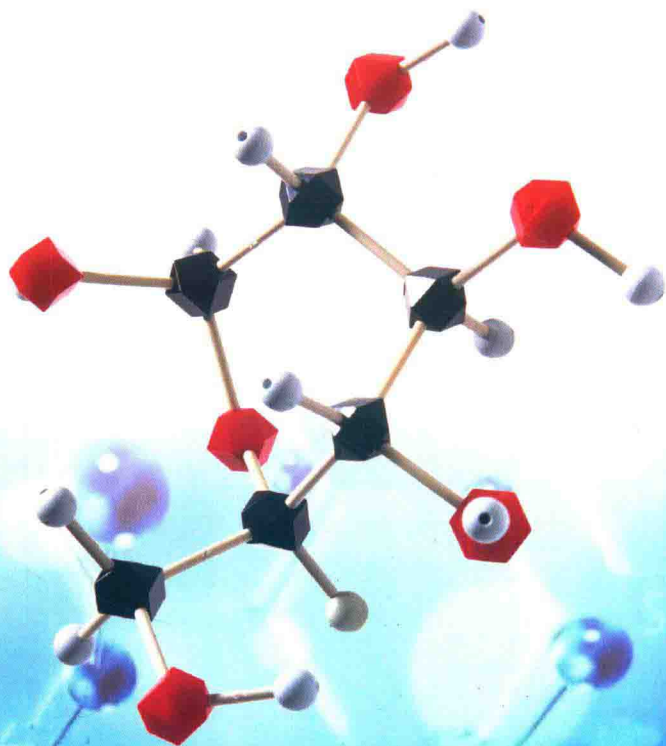


“十三五”学术文库系列

基于分子模拟的典型 绝缘材料介电特性研究

谢小军 著

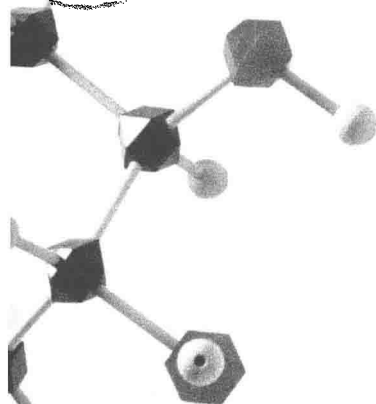


西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

“十三五”学术文库系列

基于分子模拟的典型 绝缘材料介电特性研究

谢小军 著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

基于分子模拟的典型绝缘材料介电特性研究/谢小军著.

—西安:西安交通大学出版社,2017.7(2017.9重印)

ISBN 978-7-5605-9902-1

I. ①基… II. ①谢… III. ①绝缘材料-介电性质-研究 IV. ①TM21

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第178054号

书 名 基于分子模拟的典型绝缘材料介电特性研究
著 者 谢小军
责任编辑 李逢国

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路10号 邮政编码710049)
网 址 <http://www.xjtpress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315(总编办)
传 真 (029)82668280
印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开 本 700mm×1000mm 1/16 印张 8.75 字数 169千字
版次印次 2017年7月第1版 2017年9月第2次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-9902-1
定 价 42.00元

读者购书、书店添货,如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82668133

读者信箱:xj_rwjg@126.com

版权所有 侵权必究

前 言

电介质材料的介电特性一直倍受科学家的关注。近年来,很多电介质材料应用于尖端科技中。如焦绿石材料作为一种低温烧结电介质材料,广泛应用于微波谐振器、电容器以及微波基板等,是移动通讯、卫星通讯、蓝牙技术以及无线局域网等现代微波通讯的关键材料。而在上百年的应用后,石英材料在军事领域获得了新的发展,如它在透波领域的应用。这两种电介质材料代表了两种完全不同的材料领域,焦绿石材料属于取代固溶体,其介电特性主要是由材料的本征特性所决定,而石英材料则属于简单的晶体材料,其介电特性则和材料的本征特性、缺陷类型及相变特性等密切相关。

本书针对这两种不同的电介质材料,研究如何准确建立微观结构模型,并利用分子模拟技术研究材料本征介电特性,分析缺陷在不同温度下对于介电特性的影响。研究材料相变特性,分析相变对于介电特性的影响规律。研究成果对于深入分析电介质材料的介电特性,进一步预测电介质材料在不同温度下的介电特性,指导材料的应用具有重要意义。

本书对于立方铋基焦绿石材料 $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Nb}_{1.5-\delta}\text{Ta}_\delta\text{O}_7$ (BZNT, $\delta=0, 0.5, 1.0, 1.5$), 首先进行了微观结构建模研究。对于 BZNT 材料,在实验 X 射线粉末衍射谱图基础上,经过预处理、指标化和结构精修等过程确定晶胞参数。并针对 BZNT 材料的结构复杂性,采用原子占有率和虚拟晶体近似两种建模方法,分别进行里德沃尔特精修、考虑能量因子的里德沃尔特精修以及密度泛函理论几何精修。对于不同的模型和精修方法进行了分析和实验验证,并利用键价理论进行了理论分析,发现采用虚拟晶体近似法建模、密度泛函理论几何精修能够准确地建立 BZNT 固溶体结构。首次准确得到 BZNT 材料的微观结构参数,发现随着 Ta/Nb 比例的增加, B—O 键长减小,坐标变量 x 也随着 Ta/Nb 比例的增加而减小。在微观结构基础上,基于密度泛函理论计算了电子位移极化引起的介电常数,利用局域密度近似加 U 方法修正了计算结果。利用群论对 BZNT 材料的声子模进行了对称标定和分类。研究开发了从头算模守恒赝势函数,解决了声子谱计算中的虚频问题。利用密度泛函微扰理论,首次计算得到 BZNT 材料离子位移极化引起的介电常数。首次发现随着 Ta/Nb 比例的增加, $(\text{O}'-\text{A}-\text{O}')$ 弯曲振动频率增加,红外光学模的纵向频率和横向频率的分裂值减小,从而造成了介电常数的显著减小。

本书在石英晶体建模中,着重分析了缺陷在石英材料中的作用。利用缺陷形

成能将中性缺陷和带电缺陷进行了统一,并确定了缺陷的形成位置和形成难易程度。计算结果表明, $\text{Al}^{3+}-\text{Na}^+$ 和氧空位缺陷在较低温度下会对石英晶体的介电特性产生影响,而氧间隙缺陷则在高温下对介电特性有明显的影响。

针对石英材料,利用密度泛函理论和密度泛函微扰理论分别计算得到电子位移极化和离子位移极化,获得了石英晶体的本征介电特性。研究了温度对于石英材料中缺陷能带结构的影响规律,得到不同缺陷类型的能带结构特性,发现含缺陷石英材料从室温到高温(800°C)的范围都处于强电离区,电子电导基本没有随温度发生变化。利用分子动力学计算了不同温度下石英晶体的动力学特性,研究石英材料中不同粒子的扩散系数,得到离子电导特性,发现离子电导是石英材料电导的主要组成部分。通过计算得到 Na 离子扩散是石英电导的主要贡献,并且由于 Na 离子在不同方向上扩散系数的巨大差异,导致了石英材料电导率在不同方向上的差别。利用群论对于石英晶体相变的连续性进行研究,并分析了相变中石英晶体的变形情况,发现石英晶体 $\alpha-\beta$ 相变为连续型位移相变,并且相变过程只发生在 XY 平面,和 Z 方向无关。利用第一性原理分子动力学研究石英晶体的动力学特性,分析随温度变化的键长、键角和弹性常数等参数,准确得到相变温度。通过对于相变过程的微观结构分析,发现在相变过程有畴出现,因此在相变过程中发生转向极化,这是导致相变温度附近石英材料 XY 方向低频介电特性发生变化的根本原因。

ABSTRACT

The scientists have paid great attention to the dielectric property of materials continuously. In recent years, lots of dielectric materials have been applied to advanced technology. As a low-temperature sintering dielectric material, pyrochlore is widely used in the microwave harmonic oscillator, capacitor and baseplate fields. And pyrochlore is the critical material of mobile communication, satellite communication, bluetooth and wireless local area networks fields. As for quartz material, after one century of application, new development of its use in military field is obtained, for example, using in wave transparent field. These two kinds of dielectric materials, pyrochlore and quartz, represent two quite different materials. The pyrochlore belongs to substitutional solid solution and dielectric property mainly depends on its intrinsic property. However, dielectric property of quartz material, which belongs to crystal, not only depends on its intrinsic property, but also is bound up with defects types and phase transition.

Firstly, aiming at these two different kinds of dielectric materials, their microcosmic structural models are established accurately in this dissertation. And then intrinsic dielectric properties are computed based on molecular simulation, and the influences of defects in materials on dielectric property under different temperatures are discussed as well. Finally, the property of phase transition, which also affects dielectric property, is also discussed. The achievement of this research are helpful us to investigate deeply dielectric properties of those materials, and to predict their dielectric properties under different temperatures. This work is of great significance in guiding to the application of dielectric materials.

For $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_1\text{Nb}_{1.5-\delta}\text{Ta}_\delta\text{O}_7$ (BZNT, $\delta=0, 0.5, 1.0, 1.5$) cubic pyrochlores, the microcosmic structures are established firstly in this dissertation. The lattice parameters of BZNT are determined through pretreatment, indexing and structure refinement process based on X-ray diffraction data. Because of structural complexity, atom occupancy method and virtual crystal approximation are used to establish initial structures. Rietveld refinement, Rietveld refinement with energy factor and density functional theory geometry optimization are respectively introduced to refine BZNT models. And then different refinement results are analyzed

by experimental data and bond valence theory. Finally, the author finds that application of virtual crystal approximation modeling and density functional theory geometry optimization can establish the exact BZNT structures. And accurate microcosmic structure parameters of BZNT pyrochlores are obtained successfully. The bond length of B-O and coordinate variable x are both decreased with increasing ratio of Ta/Nb. Density functional theory is introduced to compute electronic displacement polarization based on microcosmic structures of BZNT. By means of local density approximation plus U, computed results are modified. Group theory is adopted to identify phonon modes of BZNT. *Ab initio* norm-conserving pseudopotentials are developed to solve imaginary frequency problems in phonon frequency computed results. Density functional perturbation theory is introduced to calculate dielectric constant caused by ionic displacement polarization of BZNT pyrochlore firstly. The bending vibration frequency of (O'-A-O') rises with increasing ratio of Ta/Nb. So dielectric constant of BZNT significantly reduced with increasing ratio of Ta/Nb, because of decreasing LO/TO (longitudinal optic and transverse optic) splittings.

In quartz modeling process, the key research is to analyze the affection of different defects in quartz material. The formation energies for defects are computed in order to unify both the conditions of neutral and charge state defects. And formation position and formation level are determined. According to simulation results, it is concluded that $\text{Al}^{3+} - \text{Na}^+$ defect and oxygen vacancy affect dielectric property at low temperature, and interstitial oxygen influence dielectric property at high temperature.

Density functional theory and density functional perturbation theory are utilized to calculate electronic displacement polarization and ionic displacement polarization, respectively. And then intrinsic dielectric property of quartz has been obtained. The relationship between energy band structure and temperature is investigated. And energy band structure of different defects types are obtained. The computed results indicate that quartz material with defects are in dense ionization zone between room temperature and high temperature (800 degree celsius). In this temperature range, electronic conductance is independent of temperature. Molecular dynamics is introduced to calculate kinetics property of quartz under different temperatures. The author finds out that quartz conductance property is mainly formed by the diffusion of Na ion, but in different directions, the diffusion coefficients of Na ion are different. Thus, for quartz material, its con-

ductance property is variant in different directions. Based on group theory, continuity and distortion of $\alpha - \beta$ quartz phase transition are analyzed. The results show that this transition is continuous displacement phase transition. And process of phase transition only happens in X-Y plane, having nothing to do with Z direction. First principles molecular dynamics is utilized to simulate kinetics property of quartz. The phase transition temperature is obtained exactly from calculated bond length, bond angle and elastic constant with different temperatures. The domains are observed in quartz phase transition process from analyzed microstructure. And turn around polarization in phase transition process occurs because of these domains. This process results in sudden change of dielectric property in XY directions at range of quartz phase transition temperature.

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 电介质材料介电性能研究概述	(1)
1.1.1 焦绿石材料研究概述	(2)
1.1.2 二氧化硅材料研究概述	(3)
1.2 分子模拟技术的研究进展	(7)
1.2.1 密度泛函理论研究进展	(7)
1.2.2 分子动力学研究进展	(9)
1.3 材料介电特性分子模拟的研究进展	(11)
1.3.1 焦绿石材料的分子模拟研究进展	(12)
1.3.2 石英材料的分子模拟研究进展	(12)
1.4 本书的研究目标和研究内容	(14)
第 2 章 分子模拟理论基础	(17)
2.1 密度泛函理论	(17)
2.1.1 绝热近似	(17)
2.1.2 Hohenberg-Kohn 定理:多体理论	(18)
2.1.3 Kohn-Sham 方程:有效单体理论	(19)
2.1.4 交换关联能量泛函	(20)
2.2 密度泛函微扰理论	(21)
2.2.1 位移扰动和电场扰动	(22)
2.2.2 波恩有效电荷	(23)
2.2.3 介电张量	(23)
2.2.4 LO/TO 分裂	(24)
2.3 分子动力学方法	(25)
2.3.1 经典分子动力学方法	(26)
2.3.2 质点系基本方程(NPT 系综)	(26)
2.3.3 第一性原理分子动力学方法	(29)
第 3 章 铋基焦绿石基态结构建模研究	(31)
3.1 焦绿石材料初始结构建立	(31)
3.1.1 XRD 图谱预处理	(31)

3.1.2	XRD 图谱指标化	(32)
3.1.3	BZNT 晶胞精修	(33)
3.1.4	BZNT 初始晶体结构建立	(33)
3.2	焦绿石结构精修研究	(35)
3.2.1	里特沃尔德结构精修	(35)
3.2.2	添加能量因子的里特沃尔德精修	(38)
3.2.3	基于密度泛函理论的结构精修	(40)
3.3	焦绿石结构精修结果分析	(42)
3.3.1	BZNT 不同精修结构的光学特性研究	(42)
3.3.2	BZNT 不同精修结构的键价理论分析	(44)
3.3.3	不同精修方法分析	(45)
3.4	本章小结	(46)
第 4 章	铋基焦绿石介电特性研究	(47)
4.1	BZNT 焦绿石电子位移极化特性	(48)
4.2	BZNT 焦绿石离子位移极化特性	(50)
4.2.1	晶体对称性分析	(50)
4.2.2	赝势函数开发	(52)
4.2.3	声子谱计算结果	(58)
4.3	本章小结	(59)
第 5 章	石英晶体基态建模研究	(61)
5.1	无缺陷体系建模研究	(61)
5.2	含缺陷体系建模研究	(62)
5.3	本章小结	(68)
第 6 章	石英晶体介电特性研究	(69)
6.1	石英晶体介电特性实验研究	(69)
6.2	无缺陷石英晶体介电常数研究	(74)
6.2.1	石英晶体电子位移极化特性	(74)
6.2.2	石英晶体离子位移极化特性	(77)
6.3	含缺陷石英晶体介电特性	(81)
6.3.1	缺陷微观参量变化规律	(81)
6.3.2	电子电导变化规律	(84)
6.3.3	离子电导特性研究	(92)
6.4	石英晶体相变特性研究	(99)
6.4.1	利用群论定性分析相变特性	(99)
6.4.2	利用热力学参数验证相变特性	(102)

6.4.3 利用分子模拟技术定量分析相变特性	(104)
6.4.4 相变对于介电特性的影响	(109)
6.5 本章小结	(111)
第7章 结论与展望	(113)
参考文献	(115)

CONTENTS

1 Introduction	(1)
1.1 Research overview of dielectric property	(1)
1.1.1 Research overview of pyrochlore	(2)
1.1.2 Research overview of silicon dioxide	(3)
1.2 Research progress of molecular simulation technique	(7)
1.2.1 Research progress of density functional theory	(7)
1.2.2 Research progress of molecular dynamics	(9)
1.3 Research progress of molecular simulation on dielectric property	(11)
1.3.1 Research progress of molecular simulation for pyrochlore material	(12)
1.3.2 Research progress of molecular simulation for quartz material	(12)
1.4 Research objectives and main work of this dissertation	(14)
2 Background theory of molecular simulation	(17)
2.1 Density functional theory	(17)
2.1.1 Adiabatic approximation	(17)
2.1.2 Hohenberg-Kohn theory; many-particle theory	(18)
2.1.3 Kohn-Sham equation; effective single theory	(19)
2.1.4 Exchange correlation energy functional	(20)
2.2 Density functional perturbation theory	(21)
2.2.1 The perturbation of position and electric field	(22)
2.2.2 Born effective charge	(23)
2.2.3 Low frequency dielectric tensor	(23)
2.2.4 LO/TO splitting	(24)
2.3 Molecular dynamics	(25)
2.3.1 Classic molecular dynamics	(26)
2.3.2 Fundamental equations for system of particles (NPT ensemble)	(26)

2.3.3	First principles molecular dynamics	(29)
3	Research on ground state structure for bismuth-based pyrochlore	(31)
3.1	Establishment of initiating structure for pyrochlore	(31)
3.1.1	Pretreatment for XRD spectrum	(31)
3.1.2	Indexing for XRD spectrum	(32)
3.1.3	Refinement crystal cell for BZNT	(33)
3.1.4	Establishment of initiating crystal structure for BZNT	(33)
3.2	Research on structural refinement for pyrochlore	(35)
3.2.1	Rietveld refinement	(35)
3.2.2	Rietveld refinement with energy factor	(38)
3.2.3	Structural refinement based on density functional theory	(40)
3.3	Analysis of structural refinement results for pyrochlore	(42)
3.3.1	Research on optical property based on different refinement results	(42)
3.3.2	Bond valence theory interpretation for different refinement results	(44)
3.3.3	Analysis of different of refinement methods	(45)
3.4	Chapter summary	(46)
4	Research on dielectric property for bismuth-based pyrochlore	(47)
4.1	Research on electronic displacement polarization of BZNT pyrochlore	(48)
4.2	Research on ionic displacement polarization of BZNT pyrochlore	(50)
4.2.1	Analysis of crystal symmetry	(50)
4.2.2	Development of pseudopotential	(52)
4.2.3	Analysis of dielectric property	(58)
4.3	Chapter summary	(59)
5	Research on ground state structure for quartz crystal	(61)
5.1	Structural research for quartz without defect	(61)
5.2	Structural research for quartz with defects	(62)
5.3	Chapter summary	(68)
6	Research on dielectric property for quartz	(69)
6.1	Experimental research of dielectric property for quartz	(69)
6.2	Research on dielectric property for quartz without defect	(74)
6.2.1	Research on electronic displacement polarization of quartz ...	(74)

6.2.2	Research on ionic displacement polarization of quartz	(77)
6.3	Research on dielectric property for quartz with defects	(81)
6.3.1	Research on micro-parameters property	(81)
6.3.2	Research on electronic conductivity property	(84)
6.3.3	Research on ionic conductivity property	(92)
6.4	Research on phase transition property for quartz crystal	(99)
6.4.1	Qualitative analysis based on group theory	(99)
6.4.2	Verification based on thermodynamic parameters	(102)
6.4.3	Quantitative analysis based on molecular simulation	(104)
6.4.4	Effect of phase transition for dielectric property	(109)
6.5	Chapter summary	(111)
7	Conclusions and suggestions	(113)
	References	(115)

第 1 章 绪论

1.1 电介质材料介电性能研究概述

电介质指在电场作用下能够建立极化的物质。电介质的极化是指在外电场的作用下,电介质内部沿电场方向出现宏观偶极矩,在电介质表面出现束缚电荷^[1]。半个多世纪以来,当关于原子结构和分子结构的研究开始发展的时候,电极化基本过程的研究也随之发展起来了。研究电介质材料的介电性能,分析材料的微观结构(原子和分子尺度结构)与微观介电响应机制之间的规律,从而分析和预测材料的宏观介电性质,进而促进电介质材料的进一步应用和发展,一直是非常重要的基础问题。

随着材料科学的发展,电介质材料的应用范围也越来越广泛。很多新型材料不断得到研究和应用,如目前发展迅速的微波介质陶瓷,则广泛应用于微波谐振器、微波电容器以及微波基板等,是移动通讯、卫星通讯、蓝牙技术以及无线局域网等现代微波通讯的关键材料^[2]。为了满足信息技术和微波器件高性能化的需要,目前已研究出一系列微波介质陶瓷材料,这些材料在微波频率下介质损耗小,有些材料在 10GHz 下, Q 值 $> 10^4$, 同时,应兼有尽可能高的介电常数,一般在 30~200 范围内^[3]。焦绿石陶瓷则是其中的典型代表。而一些应用时间很长的“老”材料也重新焕发了“青春”,应用于更多领域,如已经应用上百年的石英材料,由于其具有介电常数低、损耗角正切低和膨胀系数小等特点,并且介电常数对频率与温度十分稳定,抗热冲击性能非常好,从而使它成为高超音速 ($Ma > 5$) 导弹目前唯一可用的天线罩材料^[4]。

这些材料的应用都和其介电特性密切相关。目前针对这些材料的研究已经取得长足发展,不过研究方向主要集中于材料制备、高温介电性能测试技术等方面。由于这些材料应用于高频或高温领域,而目前高温高频下的极化机理和介电特性研究则相对滞后,这导致这些材料的进一步发展和应用遭遇瓶颈。

焦绿石和石英代表了两种不同的材料体系。焦绿石材料结构复杂,其应用范围为高频(GHz 频段),介电特性主要是由材料的本征特性所决定。而石英材料则是比较简单的晶体材料,但由于应用环境常常为高温,其介电特性和材料的本征特性、缺陷类型及相变等密切相关。本文根据这两种材料的微观结构、介电行为和应

用范围的特点,从电介质材料的极化机理入手,利用分子模拟技术,研究焦绿石和石英两类材料的微观结构变化规律,分析其在高频/高温下的极化微观过程,并结合介电特性实验,探讨影响其介电行为的因素,建立介电特性规律,分析和指导相关材料的开发和应用。

1.1.1 焦绿石材料研究概述

在微波介质陶瓷中,焦绿石材料由于烧结温度低、介电常数高、温度系数可调 and 介电损耗小等优点,引起了研究者的广泛关注,在低温共烧陶瓷、滤波器等领域表现出优异性能。20 世纪 70 年代,中国工程师开发出三元铋基焦绿石 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (BZN) 材料,这类材料具有烧结温度低、介电常数高、介电常数温度系数调整范围宽等优点。20 世纪 80 年代末,铋基焦绿石 BZN 材料逐渐引起了一些材料研究者的重视,围绕这类材料的研究工作也相继开展起来。西安交通大学电子材料与器件研究所对于 BZN 材料的相图相结构及介电性能展开相关的研究^[5-10],姚熹院士、汪宏教授等在这方面做了大量研究工作,确定了两种组成的结构,即具有立方 α 相结构的 $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 和具有单斜 β 相结构的 $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ 。立方 BZN 的介电常数约为 150,介电损耗很低(10^{-4} 数量级),负介电常数温度系数(在 125°C 时为 $-450\text{ppm}/^\circ\text{C}$);单斜 BZN 的介电常数约为 90,介电损耗低(10^{-4} 数量级),正介电常数温度系数(在 125°C 时为 $165\text{ppm}/^\circ\text{C}$)。

焦绿石结构属于 $m3m(O_h)$ 点群的 $Fd\bar{3}m$ 即萤石结构原胞失去 $8a$ 位阴离子形成^[11]。焦绿石结构还可以看成是由共角八面体(B_2O_6)和($\text{A}_2\text{O}'$)两种结构单元互相穿插和渗透而形成的结构网络。 B_2O_6 八面体是焦绿石结构的基础单元,由于 B_2O_6 结构具有一定的刚性, ($\text{A}_2\text{O}'$) 结构虽然贯穿其中却并不会和 B_2O_6 产生明显作用, A 、 O' 原子实际上处于八面体较大的空隙中,如图 1-1^[12] 所示。在焦绿石材料中,顶角相连的氧八面体网络(B_2O_6)之间相互联系的强弱,在一定程度上决定了焦绿石材料的介电性能^[13]。 A 、 B 位离子的化学性质、离子半径、电价以及电负性等因素决定着焦绿石结构的稳定性。

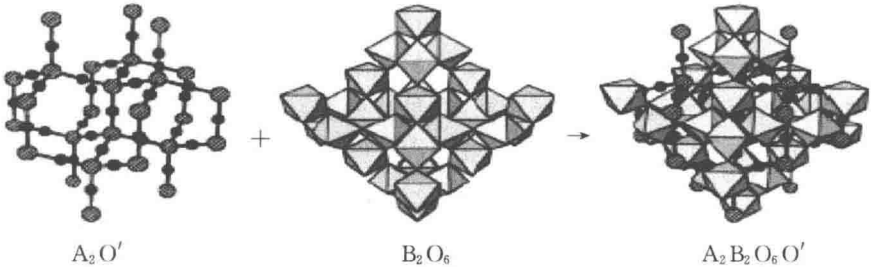


图 1-1 焦绿石结构示意图

观察图 1-1, $48f$ 位氧离子处于 2 个 A 离子、2 个 B 离子共同构成的八面体中。由于 $8a$ 位阴离子空位的存在, $48f$ 位阴离子必然产生平衡位移, 从四面体中心偏向邻近的 2 个 B 离子, 从而 A、B 位阳离子在配位多面体中无法同时满足同一对称性(D_{3d})。这也导致了 $48f$ 位氧离子的坐标具有变量 x , x 的改变会导致 $48f$ 位氧原子、A 位以及 O' 位距离变化, 这个变化对于焦绿石材料的结构和特性都具有重要意义。表 1-1 给出了以 B 位为原点的 BZN 焦绿石结构原子坐标关系。

表 1-1 BZN 焦绿石结构原子坐标

类型	Wyckoff 位置	配位数	原子坐标
A	$16d$	8	$(1/2, 1/2, 1/2)$
B	$16c$	6	$(0, 0, 0)$
O	$48f$	4	$(x, 1/8, 1/8)$
O'	$8b$	4	$(3/8, 3/8, 3/8)$

近年来, 通过取代或者掺杂等方法对 BZN 材料进行改性的研究也相当广泛^[14-17], 改性通常可以调整介电常数温度系数, 改善介电性能、微波性能等。在焦绿石材料中占据氧八面体中心位置的 B 位离子的种类及特点, 对于结构的稳定性及其介电性能有重要影响, 尤其是对介电常数及温度系数特性有着直接影响。BZN 材料中 B 位离子 Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 离子半径和电负性非常接近, 因此研究者对于 BZN 材料体系进行了进一步的拓宽, Nb^{5+} 离子逐渐被 Ta^{5+} 离子替换。Bi_{1.5}Zn₁Nb_{1.5- δ} Ta _{δ} O₇ (BZNT, $\delta=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 在试验中已经研制出来^[14,18], 也进行了相应的介电特性试验。

然而, 由于 BZNT 材料为取代固溶体, 比 BZN 材料结构更为复杂, 其微观结构方面的研究进展缓慢, 一直没有得到准确的微观结构参数。对于焦绿石材料要求介电常数高、并且其介电常数温度系数的调整范围宽, 而在 BZNT 材料的介电试验中发现, 随着替换比例 Ta/Nb 的增加, 介电常数却逐渐减小^[14,18]。研究 BZNT 焦绿石中介电机理和替换比例 Ta/Nb 之间的关系, 分析介电常数变小的原因, 是 BZNT 焦绿石材料研究中亟待解决的问题, 然而目前在这方面的研究工作非常少, 严重阻碍了 BZNT 焦绿石材料的进一步发展和应用。

1.1.2 二氧化硅材料研究概述

地壳中二氧化硅(硅石)含量高、分布广, 其存在形态也多种多样^[19]。二氧化硅的应用也非常广泛, 现在已经不局限于硅酸盐工业的应用, 在各种新技术的推动下, 二氧化硅在其他领域, 如各种功能陶瓷材料、微晶玻璃、特殊的光学玻璃以及航空航天等方面的应用也变得日益重要。

二氧化硅材料从 20 世纪 60 年代就开始应用于高温透波材料领域。60 年代