

P-V-L 键理论在微波介质陶瓷性能调控中的应用

胡智超¹, 杨鸿宇², 杨鸿程³, 孙成礼¹, 杨俊⁴, 李恩竹¹

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054; 2. 西安电子科技大学 先进材料与纳米科技学院, 西安 710071; 3. 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500; 4. 中国振华集团云科电子有限公司, 贵阳 550018)

摘要: 目前通信技术的飞速发展对介质陶瓷滤波器提出了越来越严苛的要求, 如何高效设计新的介质材料以推动其发展意义重大。材料结构与性能之间的关系对于微波介质陶瓷的合成与设计至关重要。P-V-L 键理论旨在通过计算提供晶体结构参数和基本化学键特征, 例如化学键的键离子性、键共价性、键敏感性、晶格能、键能等, 这些参数为微波介质陶瓷的改性设计提供了理论基础和指导。近年来, 研究人员致力于将 P-V-L 键理论运用到众多陶瓷体系中, 解释微波介质陶瓷结构与性能之间的关系, 并以此理论为基础提出新的改性策略, 从而获得优异的微波介电性能。本文详细介绍了 P-V-L 键理论的基本概念和复杂多晶的二元键合公式, 概述了该理论在微波介质陶瓷领域中针对化学键参数和化学键特征的计算方法, 同时分析了近年来 P-V-L 键理论在几类常见微波介质陶瓷体系中的应用。通过 P-V-L 键理论分析可以提供离子掺杂改性体系中的键特征、结构演变和介电性能, 这对于微波介质陶瓷的发展和具有重要应用意义。

关键词: 微波介质陶瓷; 晶体结构; P-V-L 键理论; 应用; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)06-0609-18

Usage of the P-V-L Bond Theory in Regulating Properties of Microwave Dielectric Ceramics

HU Zhichao¹, YANG Hongyu², YANG Hongcheng³, SUN Chengli¹, YANG Jun⁴, LI Enzhu¹

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710071, China; 3. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 4. China Zhenhua Group Yunke Electronics Co., Ltd., Guiyang 550018, China)

Abstract: The rapid development of communication technology has put forward increasingly stringent requirements on dielectric ceramic filters. Efficient design of novel dielectric materials to facilitate their progression is of great significance. The relationship between structure and performance of materials is crucial for the synthesis and design of microwave dielectric ceramics. The P-V-L bond theory aims to provide crystal structure parameters and basic chemical bond characteristics through calculations, such as the bond ionicity, bond covalency, bond sensitivity, lattice energy, and bond energy. These parameters provide a theoretical basis and guidance for

收稿日期: 2024-10-29; 收到修改稿日期: 2025-01-02; 网络出版日期: 2025-01-09

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB2807405); 国家自然科学基金(U2341263); 黔科合支撑([2022]一般 056, [2023]一般 420) National Key Research and Development Program (2022YFB2807405); National Natural Science Foundation of China (U2341263); Guizhou Science and Technology Support Plan ([2022] General 056, [2023] General 420)

作者简介: 胡智超(2000-), 男, 博士研究生. E-mail: 3256341968@qq.com

HU Zhichao (2000-), male, PhD candidate. E-mail: 3256341968@qq.com

通信作者: 杨鸿宇, 讲师. E-mail: yanghongyu@xidian.edu.cn; 李恩竹, 教授. E-mail: lienzhu@uestc.edu.cn

YANG Hongyu, lecturer. E-mail: yanghongyu@xidian.edu.cn; LI Enzhu, professor. E-mail: lienzhu@uestc.edu.cn

modification design of microwave dielectric ceramics. In recent years, researchers have been committed to applying the P-V-L bond theory to a large number of ceramic systems to explain the relationship between structure and performance of microwave dielectric ceramics. Based on this theory, new modification strategies have been proposed to obtain excellent microwave dielectric properties. This review provides a comprehensive overview of the fundamental concepts of the P-V-L bond theory and the binary bonding formula of complex polycrystals, and outlines the methods of calculating chemical bond parameters and chemical bond characteristics in the field of microwave dielectric ceramics. Meanwhile, the application of the P-V-L bond theory in several common microwave dielectric ceramic systems in recent years is analyzed. Data from literatures show that the P-V-L bond theory analysis can provide the bond characteristics in ion-doped modified systems, as well as the structural evolution and dielectric properties. This understanding is highly significant for guiding development and application direction of microwave dielectric ceramics.

Key words: microwave dielectric ceramic; crystal structure; P-V-L bond theory; application; review

微波介质陶瓷作为一种介电材料,被广泛应用于微波频段(300 MHz~300 GHz),以实现一种或多种功能。在目前主流的导航、通信等前沿领域中,微波介质陶瓷的应用越来越广泛,因此,开发多种性能以实现更多应用在未来显得尤为重要^[1-2]。为了投入实际应用,微波介质陶瓷首先必须考虑三项指标:适宜的介电常数 ϵ_r ,以适配器件的尺寸大小;尽可能高的品质因子 $Q \times f$ ($Q = 1/\tan\delta$, $\tan\delta$ 为介电损耗, f 为谐振频率),以提高其滤波特性和通讯质量;近零的谐振频率温度系数 τ_f ,以适应不同的工作环境温度^[3]。

根据 ϵ_r 大小,一般将陶瓷主要分为三类:低介电常数($\epsilon_r < 20$)微波介质陶瓷,主要应用于微波基板以及滤波元器件,如 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($\epsilon_r = 8.3$, $Q \times f = 55000$ GHz, $\tau_f = -47.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)和 $\text{Sr}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ ($\epsilon_r = 8.8$, $Q \times f = 32000$ GHz, $\tau_f = -58.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)用于微波基板^[4];中介电常数($20 < \epsilon_r < 70$)微波介质陶瓷,主要应用于卫星通讯以及通讯基站,如 $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ ^[5] ($\epsilon_r = 30$, $Q \times f = 61000$ GHz, $\tau_f = -52 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)和 $\text{ZnTi}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{Nb}_2\text{O}_8$ ^[6] ($\epsilon_r = 33.91$, $Q \times f = 64136$ GHz, $\tau_f = -50.57 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$);高介电常数($\epsilon_r > 70$)微波介质陶瓷,主要应用于小尺寸的微波通信器件,包括 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$)^[7]和 $\text{CaO-Li}_2\text{O-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ^[8]体系。

不同陶瓷体系的晶体结构差异十分显著,因此,探究晶体结构对微波频段介电性能的影响规律具有重要意义^[9-10]。在此之前,已有很多学者提出了多种理论试图表征晶体结构与介电性能之间的关系,如利用 Clausius-Mossotti 方程计算离子极化率来预测晶体的宏观介电常数^[11]。但由于涉及的影响因素太少,这些理论存在很大的局限性。经过不断发展,由

Phillips、van Vechten 和 Levine 所建立的化学键理论——P-V-L 键理论,已经被广泛应用于各种介质陶瓷体系中,从而建立化学键特性与介电性能之间的关系^[12-16]。因此,本文将介绍 Phillips、van Vechten 和 Levine 建立的 P-V-L 键理论,以及张思远教授^[17]提出的复杂晶体二元键合公式理论,详细概述近年来针对如何利用 P-V-L 键理论讨论结构与性能之间关系的研究,并总结 P-V-L 键理论与微波介电性能之间的相关性。

1 P-V-L 键理论与复杂晶体二元键合公式理论

1.1 P-V 键理论

P-V-L 键理论是对晶体结构中化学键的介电描述,主要关联晶体的结构与介电性质。

首先,在对二元晶体 $A^N B^{8-N}$ 的理论计算中,Phillips 选择构建一个包含两个原子的晶胞,其中对称坐标系是基于原子之间的中间位置^[15]。因此,晶体的周期性势能可通过傅里叶变换进行扩展:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_G V_G \cdot \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

$$H_{12} = H_{21}^* = (E_h + iC) / 2 \quad (2)$$

将键合和反键分子轨道之间的平均能隙 E_g 分为由同极势能引起的平均共价能隙 E_h 和由离子势能引起的平均离子能隙 C ,其具有以下关系:

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2 \quad (3)$$

复介电函数的表达式为 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$,该形式与 Kramers-Kronig 关系密切相关:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \pi^{-1} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega \quad (4)$$

通过在三维空间中各向同性地应用近自由电子模型, 得到低频极限 $\epsilon_1(0)$ 计算公式^[18]:

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar \cdot \omega_p}{E_g} \right)^2 \cdot A \quad (5)$$

其中, $\hbar \cdot \omega_p$ 是 Planck 常数, A 是与 Fermi 能量 E_F 和能隙 E_g 有关的常量。

接下来, van Vechten 提供了 68 种晶体的电子介电常数的计算方法^[13-14]。同种极性部分 E_h 与最近邻距离成反比, 而异种极性部分 C 的表达式如下:

$$E_h = 39.74 \cdot r^{-2.48} \quad (6)$$

$$C_{AB} = 14.4 \cdot b \cdot \left(\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) \cdot e^{-k_s R} \quad (7)$$

其中, r 表示原子 A/B 的离子半径, Z 是原子 A/B 的价电子数, $e^{-k_s R}$ 是 Thomas-Fermi 屏蔽因子, b 是从文献[17]中获得的单位序值(1.4~1.6)。

考虑到原子核中 d 态的影响, $\epsilon(0)$ 被调整为:

$$\epsilon(0) = 1 + \frac{\hbar^2 \cdot \omega_p^2}{E_h^2 + C^2} \cdot A \cdot D \quad (8)$$

其中, D 是由 Δ 和 δ 相应元素周期表行的参数计算后的常数, 这些参数从图 1 中选取。因此, 通过 P-V 键理论, 可以预测诸如金刚石、锌闪石、纤锌矿和岩盐型晶体的介电常数。

化学键是分子或晶体中两个或多个原子/阳离子之间的强相互作用力。通常, 由原子之间的静电吸引和电子转移形成的键被称为离子键, 其中离子可以是单个离子或原子团, 如 Ag^+ 、 F^- 或 CO_3^{2-} 。由共享电子对(电子云的重叠)形成的键被称为共价键, 如 CO_2 的 C-O 极性键和 O_2 的 O-O 非极性键。晶体中的化学键与其熔点和沸点、硬度、电导性、热导性、光学性质、磁性、化学反应的吸热和放热等性质有关。

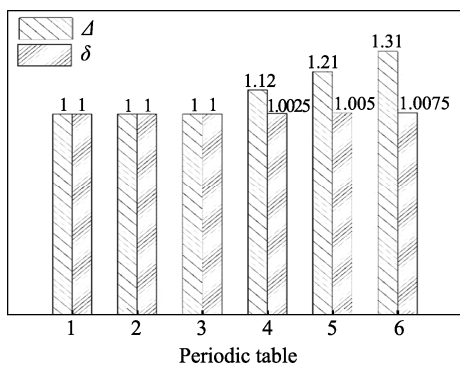


图 1 元素周期表中的 Δ 和 δ
Fig. 1 Δ and δ in the periodic table

化学键并不完全处于离子或共价状态。在 $A^N B^{8-N}$ 晶体中, Pauling 从热化学的角度定义了离子性(f_i), 其中离子性源自额外的离子能量 Δ_{AB} , 该能量与 A 和 B 原子之间电负性(X)之差的绝对值成正比(M 表示共振键的数量)^[19]:

$$f_i = 1 - \frac{N}{M} \cdot \exp \left[-\frac{1}{4} \cdot (X_A - X_B)^2 \right] \quad (9)$$

为了给出离子性和共价性的光谱定义, Phillips 定义了极坐标, 如图 2 所示^[15]。

因此, 可以定量计算 $A^N B^{8-N}$ 晶体的离子性或共价性。利用离子性的概念精确预测了 68 种 $A^N B^{8-N}$ 晶体的配位环境, 这些晶体包括金刚石、锌闪石、纤锌矿和岩盐型。当 $f_i < 0.785 \pm 0.010$ 时, 晶体倾向于四配位, 否则为六配位。

1.2 P-V-L 键理论

需要注意的是, P-V 键理论仅限于具有单一化学键类型的 $A^N B^{8-N}$ 晶体。为了适用于其他复杂系统, Levine 通过将宏观性质分解为单个化学键的思想, 将 P-V 键理论扩展到 $A_m B_n$ 型晶体及具有多重键的系统。因此, 晶体的宏观性质可以视为化学键微观贡献的总和。在他的修正中, 可以预期的宏观敏感性(χ)将由以下公式给出^[16]:

$$\chi = \sum_{\mu} F^{\mu} \cdot \chi^{\mu} = \sum_{\mu} N_b^{\mu} \cdot \chi_b^{\mu} \quad (10)$$

其中, F^{μ} 代表晶体所有化学键中 μ 型键的比例; χ^{μ} 是 μ 型键的磁化率; N_b^{μ} 是 μ 型键的键密度, 即单位体积内 μ 型键的数量; χ_b^{μ} 是 μ 型键中单个键的磁化率。 μ 型键的磁化率(χ^{μ})和介电常数(ϵ^{μ})可以表示为:

$$\chi^{\mu} = \frac{1}{4\pi} \cdot \left(\frac{\hbar \cdot \Omega_p^{\mu}}{E_g} \right)^2 \quad (11)$$

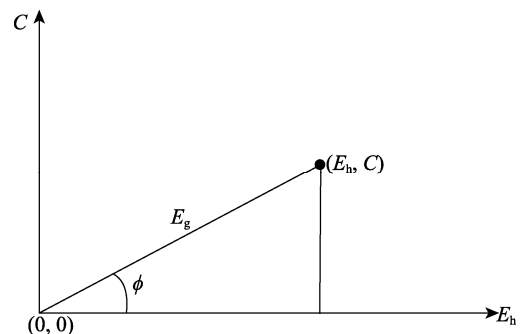


图 2 (E_g, φ) 极坐标对应于以笛卡尔坐标 (E_h, C) 表示的共价和离子能量, 极角 φ 称为离子度相位角(参照文献[15]绘制)
Fig. 2 Polar coordinates (E_g, φ) correspond to the covalent and ionic energies expressed in Cartesian coordinates (E_h, C) , and the polar angle φ indicating the ionic phase angle (drawn with reference to Ref. [15])

$$\varepsilon^\mu = 4\pi\chi^\mu + 1 \quad (12)$$

其中, Ω_μ^μ 为 μ 型键的等离子体频率。

Fermi 能量 E_F^μ 是根据 Fermi 波矢 k_F^μ 计算得出的:

$$E_F^\mu = \frac{(\hbar \cdot k_F^\mu)^2}{2m} \quad (13)$$

$$k_F^\mu = (3\pi^2 \cdot N_e^\mu)^{1/3} \quad (14)$$

N_e^μ 是与每个 μ 型键的价电子数和键体积相关的量。此外, Levine 理论中, A_mB_n 晶体的异种极性部分 C 有所不同, 并进行了如下调整:

$$C^\mu = 14.4 \cdot b^\mu \cdot \begin{cases} \left(Z_A^\mu - \frac{n}{m} \cdot Z_B^\mu \right) \cdot e^{-k_s R_0^\mu} / r_0^\mu (n > m) \\ \left(\frac{m}{n} \cdot Z_A^\mu - Z_B^\mu \right) \cdot e^{-k_s R_0^\mu} / r_0^\mu (n < m) \end{cases} \quad (15)$$

其中, $r_0^\mu = (r_A + r_B)/2$, 且 b^μ 与平均配位数 N_c^μ 存在相关性:

$$N_c^\mu = \frac{m}{m+n} N_{CA}^\mu + \frac{n}{m+n} N_{CB}^\mu \quad (16)$$

$$b^\mu = 0.089 \cdot (N_c^\mu)^2 \quad (17)$$

综上所述, Levine 的修正拓展了 P-V 键理论在 A_mB_n 二元系统中的应用。对于更复杂的多元系统而言, 这一理论仍然不够实用, 但将宏观性质分解为单个键的思路对未来研究具有重要意义^[20]。

1.3 复杂晶体二元键合公式理论

晶体的组成通过化学式来表示, 包含晶体的组成元素和比例, 但很难从中看出空间结构等其它信息。此外, 晶体也可以看作是各种离子与化学键的总和。如果构成化学键的两个离子在晶体中具有相同的对称位置和键长, 并被归类为同一类型的键, 那么这种具有相同特定性质、空间构型和元素比例的键称为二元键合公式。由于晶体中存在多种类型的键, 每种键对应一个独特的二元键合公式。晶体是各种类型化学键的聚合体, 其分子式也应是二元键合公式的总和。因此, 可以利用 P-V-L 键理论处理二元键合公式, 以获取键特征, 从而建立二元键合公式与复杂多元系统晶体之间的比例关系, 计算多元系统的键信息^[20]。张思远教授^[17]在确定晶体结构、配位环境、晶体化学式中的元素比例后, 提出将复杂多元系统晶体拆分为晶体的二元键合公式。

假设任何复杂晶体的分子式为^[21-23]:

$$A_{a1}^1 A_{a2}^2 A_{a3}^3 \cdots A_{aj}^j B_{b1}^1 B_{b2}^2 B_{b3}^3 \cdots B_{bj}^j = \sum_{ij} A_{mi}^i B_{nj}^j \quad (18)$$

其中, A 和 B 分别表示阳离子和阴离子, A^i 和 B^j 表示

不同元素或等效元素的对称位置, a_i 和 b_j 则表示元素的数量。给定配位数 N_{CAi} 和 N_{CBj} , 任何类型的 A-B 键的二元键合公式均可被解析为:

$$A-B = \frac{N(B^j - A^i)a_i}{N_{CAi}} \cdot A^i \cdot \frac{N(A^i - B^j)b_j}{N_{CBj}} \cdot B^j, \\ m_i = \frac{N(B^j - A^i)a_i}{N_{CAi}}, n_j = \frac{N(A^i - B^j)b_j}{N_{CBj}} \quad (19)$$

其中, $N(B^j - A^i)$ 表示 A^i 离子配体中 B^j 阳离子的数量, 而 $N(A^i - B^j)$ 表示 B^j 离子配体中 A^i 阳离子的数量。二元键合公式应与晶体一样呈电中性, 同一离子在不同键合式中显示不同的化合价态。因此, 确定离子在特定键合式中的有效价电子数至关重要。

假设在任何 μ 型键中, A 和 B 离子的化合价为 $P^\mu(A-B)$ 和 $P^\mu(B-A)$, 期望的方程式如下:

$$\frac{P^\mu(A-B) \times N(B-A) \times a}{N_{CA}} = \frac{P^\mu(B-A) \times N(A-B) \times b}{N_{CB}} \quad (20)$$

A 和 B 离子的有效电荷 q_A^μ 和 q_B^μ 计算公式如下:

$$q_A^\mu = \frac{P^\mu(A-B) \times N_{CA}}{\sum_{\mu} P^\mu(A-B) \times N^\mu(B-A)} \quad (21)$$

$$q_B^\mu = \frac{P^\mu(B-A) \times N_{CB}}{\sum_{\mu} P^\mu(B-A) \times N^\mu(A-B)} \quad (22)$$

因此, 在 P-V-L 键理论中, A 和 B 离子的化合价电子数 Z_A 和 Z_B 应调整为有效化合价电子数:

$$(Z_A)^* = Z_A \cdot q_A^\mu \quad (23)$$

$$(Z_B)^* = Z_B \cdot q_B^\mu \quad (24)$$

结合 P-V-L 键理论和二元键合公式, 可以获得晶体中关键的键合参数, 并探究 ε_r 和 $Q \times f$ 。首先可以利用 ICSD 数据库或 Rietveld 精修结果中的晶体结构参数计算键体积 v_k^μ 。结合原子的配位环境和化合价电子数, 可以得到 μ 型键的化合价电子数参数 N_e^μ , 最终可以确定键离子性 f_i 、键共价性 f_c 和键敏感性 χ , 这些参数有利于探究介电极化影响。此外, 晶体的总晶格能 U_{total} 代表离子之间的结合能力大小, U_{total} 越大则表示晶体的结构越稳定, 并且由非谐振动引起的内部损耗会降低。在微波介质陶瓷中, 晶格能直接反映了内部介电损耗 $\tan\delta$, 并且与 $Q \times f$ 密切相关。如前所述, 探究晶体中键离子性的比例更有意义。化学键的离子部分对晶格能(U_{bi})的贡献以及共价部分对晶格能(U_{bc})的贡献应予以分别考虑。晶格能 U 的计算如下所示^[24]:

$$U_{\text{total}} = \sum U_b^\mu \quad (25)$$

$$U_b^\mu = \sum (U_{\text{bi}}^\mu + U_{\text{bc}}^\mu) \quad (26)$$

$$U_{\text{bi}}^\mu = 1270 \cdot \frac{(m+n) \cdot Z_+^\mu Z_-^\mu}{d^\mu} \cdot \left(1 - \frac{0.4}{d^\mu}\right) f_i^\mu \quad (27)$$

$$U_{\text{bc}}^\mu = 2100m \cdot \frac{(Z_+^\mu)^{1.64}}{(d^\mu)^{0.75}} f_c^\mu \quad (28)$$

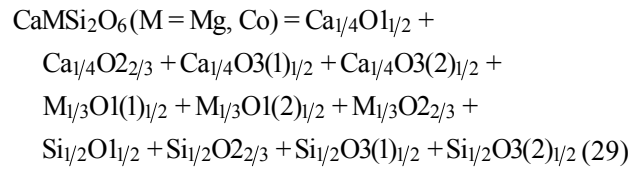
其中, Z_+^μ 和 Z_-^μ 分别是阳离子和阴离子的化合价状态, d^μ 是键长, 而 m 和 n 则是从二元键合公式中获得的。

2 P-V-L 键理论在微波介质陶瓷性能调控中的应用

2.1 硅酸盐

硅酸盐的介电常数普遍较低($\epsilon_r < 10$), 主要是因为 Si^{4+} 的离子极化率较低, 并且四面体 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si-O 键的共价性占了一半, 因此极性相对较低^[5]。很多学者尝试利用 P-V-L 键理论研究结构多样性的三元硅酸盐体系。四类常见的硅酸盐矿物型体系的组成与结构示意图如图 3 所示^[5]。

三元硅酸盐中单斜辉石型 ABSi_2O_6 材料^[25] ($\text{A}=\text{Ca}$; $\text{B}=\text{Co}$ 、 Mg 、 Zn) 的空间群为 $\text{C}2/c$, 其中 Mg^{2+} (0.72 Å) 与 Co^{2+} (0.76 Å) 离子半径差异较小, Co^{2+} 能够完全取代 Mg^{2+} 形成 $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ ^[26]。 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ^[27] 和 $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ ^[28] 陶瓷的晶体结构都属于单斜晶系, 这两种结构中的 Ca^{2+} 配位数均为 8, 形成 $[\text{CaO}_8]$ 十二面体; Mg^{2+} 和 Co^{2+} 配位数为 6, 分别形成 $[\text{MgO}_6]$ 八面体和 $[\text{CoO}_6]$ 八面体, 位于氧八面体的中心, 两者结构示意图类似, 见表 1。两者的二元键合公式如下:



经过计算, 在 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷中, 平均化学键共价性 (Af_c) 顺序为 $Af_{c(\text{Si-O})}=35.55\% > Af_{c(\text{Mg-O})}=29.97\% > Af_{c(\text{Ca-O})}=16.50\%$; 在 $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷中, Af_c 顺序为 $Af_{c(\text{Co-O})}=28.51\% > Af_{c(\text{Si-O})}=27.52\% > Af_{c(\text{Ca-O})}=15.67\%$ 。 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷的 Si-O 键具有较大的化学键共价性, 而在 $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷中 Co-O 键的化学键共价性较大。 Co^{2+} 取代 Mg^{2+} 后, Si-O 键离子性增加导致键极化率降低, 键极化率与介电极化相关, 因此 ϵ_r 降低。 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷的 $U_{\text{total}}=39645 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远大于 $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷 ($U_{\text{total}}=19899 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 这也对应其微波介电特性中 $Q \times f$ 的巨大差异 ($59638 \text{ GHz} > 12457 \text{ GHz}$, 如表 1 所示)。两种陶瓷中对 U_{total} 贡献最高的均为 Si-O 键, 表明结构稳定性对其介电损耗具有重要意义。

$\text{A}_2\text{BSi}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Sr}$ 、 Ca ; $\text{B}=\text{Mg}$ 、 Zn 、 Co 、 Mn) 体系属于四方晶系, 空间群为 $\text{P}4_21m$ ^[29]。晶体结构中的 Sr^{2+} 阳离子被八个 O^{2-} 阴离子环绕, 而 $\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 和 Si^{4+} 阳离子均是四配位。一个 $[\text{MgO}_4]$ 四面体与一个共享顶点 ($\text{O}3$) 的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相连接, 而 $[\text{SiO}_4]$ 框架通过共享顶点 ($\text{O}1$) 相互连接, 晶体结构示意图见表 1。

计算其平均化学键离子性 (Af_i) 和 U_{total} 发现, $Af_{c(\text{Mg-O})}$ 最大 (39.63%), 其次是 Si-O 键和 Sr-O 键。对比 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($U_{\text{total}}=43992 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 以及 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ($U_{\text{total}}=43785 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 进一步证明前者结构更稳定。

作为低 ϵ_r 的代表, 硅酸盐中橄榄石结构 A_2SiO_4 ($\text{A}=\text{Mg}$ 、 Zn 、 Ca) 也受到了广泛研究。其中

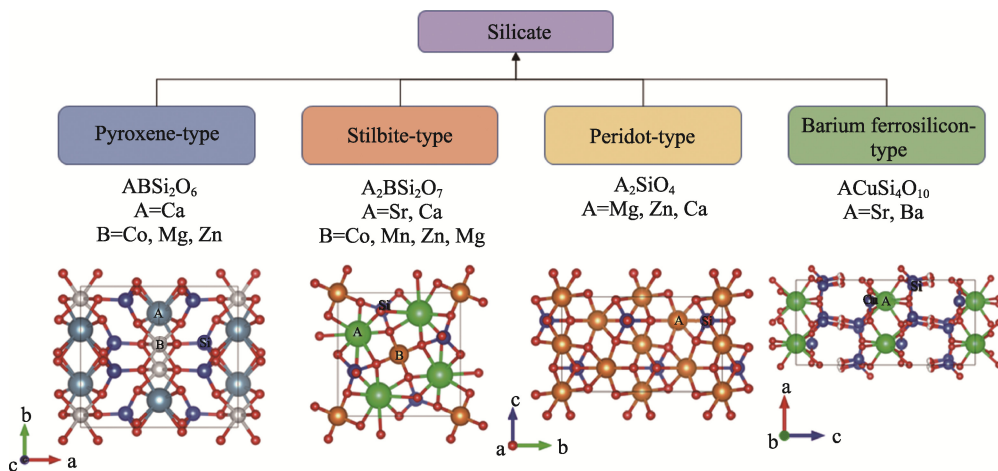


图 3 常见硅酸盐体系示意图^[5]

Fig. 3 Schematic diagrams of common silicate system^[5]

橄榄石型的 Mg_2SiO_4 具有极高的 $Q \times f$ (270000 GHz) 和较低的 ϵ_r (6.8)^[30]。其中新型高熵陶瓷 ($\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$) $_2\text{SiO}_4$ 的空间群为 Pbnm^[31], 其橄榄石的 A 位被这五种金属离子等摩尔比取代, $[\text{A}(1)\text{O}_6]$ 八面体通过相邻的氧原子相连接, $[\text{SiO}_4]$ 四面体则被 $[\text{A}(1/2)\text{O}_6]$ 八面体包围, 占据两种不同对称性的位置, 晶体结构示意图见表 1。二元键合公式如下:

$$\begin{aligned} \text{A5SO} = & \text{A}(1)_{1/3}\text{O}(1)_{1/2} + \text{A}(1)_{1/3}\text{O}(2)_{1/2} + \\ & \text{A}(1)_{1/3}\text{O}(3)_{1/2} + \text{A}(2)_{1/6}\text{O}(1)_{1/4} + \\ & \text{A}(2)_{1/6}\text{O}(2)_{1/4} + \text{A}(2)_{1/3}\text{O}(3)_{1/2}^1 + \\ & \text{A}(2)_{1/3}\text{O}(3)_{1/2}^2 + \text{Si}_{1/4}\text{O}(1)_{1/4} + \\ & \text{Si}_{1/4}\text{O}(2)_{1/4} + \text{Si}_{1/2}\text{O}(3)_{1/2} \end{aligned} \quad (30)$$

经过计算, A-O 键贡献最多的 Af_i , 表明在橄榄石型硅酸盐中介电极化主要受 A-O 键的影响。A-O 键与 Si-O 键的 U_{total} 分别为 45.7% 和 54.3%, 表明二者都影响介电损耗。镁蔷薇辉石 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 作为 ϵ_r 偏高的一种硅酸盐, 其空间群为 P21/c。Zhang 等^[32] 通过 P-V-L 键理论计算发现, $Af_{i(\text{Ca-O})}$ 高达 67.84%, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 的 ϵ_r 主要受其影响。 $U_{\text{Si-O}}$ 大于其他键, 对晶体结构的稳定性起重要作用。此规律同其他硅

酸盐一致。

硅铁钡矿型硅酸盐 $\text{ACuSi}_4\text{O}_{10}$ (A=Sr、Ba) 陶瓷具有较低的 ϵ_r 和优异的微波介电性能。不少研究表明, 在 A 位和 Cu 位取代都能影响其晶体结构和微波介电性能^[33]。Qin 等^[34] 通过机器学习的方法预测了 $\text{ACuSi}_4\text{O}_{10}$ 的微波介电性能为 $\epsilon_r=5.70\sim 5.82$ 、 $Q \times f=20391\sim 48794$ GHz。Cheng 等^[35] 通过取代 Cu 位制备了 $\text{SrCu}_{0.95}\text{B}_{0.05}$ (B^{2+} : Cu、Co、Mn、Ni、Mg、Zn) Si_4O_{10} 陶瓷, 晶体结构属于四方晶系, 空间群为 P4/ncc, 具有单个 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 硅酸盐层, 该层通过桥接氧 O3 与方形平面 $[\text{CuO}_4]$ 相连, 晶体结构示意图见表 1。

通过计算发现, 不同二价金属离子的取代导致 Af_i 变化较小, 这也与介电极化率相对应。阳离子的键价决定其恢复力, 从而影响 τ_r , 掺杂后阳离子键价之和明显增加, 导致氧多面体的恢复力更大, τ_r 的绝对值减小。不同金属离子取代后的键长发生变化, U_{total} 变化趋势与介电损耗一致, 但 $U_{\text{Si-O}}$ 仍然占主导地位, 这也进一步表明晶格能与晶体结构稳定性以及介电损耗具有相关性。

上述硅酸盐体系的微波介电性能如表 1 所示。

表 1 硅酸盐陶瓷晶体结构及微波介电性能

Table 1 Crystal structures and microwave dielectric properties of silicate ceramics

Formula	Crystal structure	ϵ_r	$Q \times f/\text{GHz}$	$\tau_r/(\times 10^{-6}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	ST [*] / $^\circ\text{C}$	Ref.
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$		7.46	59638	-46	1290	[27]
$\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$		6.04	12457	-18.91	1175	[26]
$\text{CaMgSi}_{1.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_6$		7.94	80774	-58.56	1275	[36]
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$		8.3	55000	-47.5	1550	[4]
$\text{Sr}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$		8.8	32000	-58.5	1375	
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$		11.0	13500	-64.3	1300	
Mg_2SiO_4		6.8	270000	-70	1500	
$(\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_2\text{SiO}_4$		8.02	28431	-38.2	1250	[31]
$\text{SrCu}_{0.95}\text{B}_{0.05}$ (B^{2+} : Cu, Co, Mn, Ni, Mg, Zn) Si_4O_{10}		5.8	65589	-50	1050	[35]

*ST: sintering temperature

在不同硅酸盐体系中, 不同化学键对于介电极化均有影响, 而晶格能的贡献主要由 Si-O 键提供, 因此降低硅酸盐陶瓷介电损耗的途径在于增大 Si-O 键的晶格能。

2.2 磷酸盐

磷酸盐作为一种新型微波陶瓷体系, 具有较低的介电常数和介电损耗, 是当前及未来高频通信的理想材料, 但磷酸盐的谐振频率温度系数一直阻碍着其在微波介质陶瓷领域的应用。因此, 开发了越来越多的磷酸盐体系, 获得了一系列优异的微波介电性能^[37]。磷酸盐主要分为正磷酸盐 M_3PO_4 、焦磷酸盐 $M_2P_2O_7$ 、偏磷酸盐 $M(PO_3)$ ^[38]。磷酸盐由于 $[PO_4]$ 四面体的强共价键而具有较低的介电常数^[39]。

含锂的正磷酸盐微波陶瓷展现出优异的微波介电性能^[40]。考虑到稀土元素在低损耗方面的应用, Tian 等^[41]将第二金属位取代为镧系稀土元素, $LiLnPO_4$ ($Ln=La, Sm, Eu$) 晶体结构属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$ 。晶体结构基本单位有 $[LiO_4]$ 、 $[LnO_8]$ 和 $[PO_4]$ 多面体, 每个 $[LiO_4]$ 四面体与两个 $[LnO_8]$ 多面体和四个不同的 $[PO_4]$ 四面体共享所有四个 O 原子, 不同半径离子的取代使得化学键缩短, 引起 $[LiO_4]$ 和 $[PO_4]$ 四面体压缩, 晶体结构示意图见表 2。

二元键合公式如下:

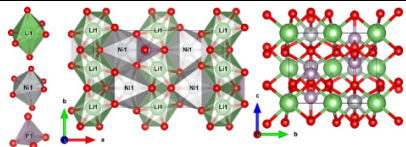
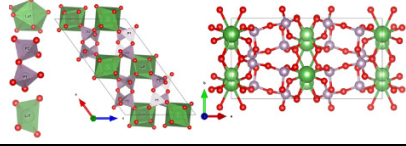
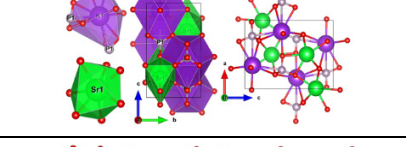
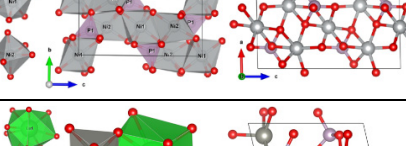
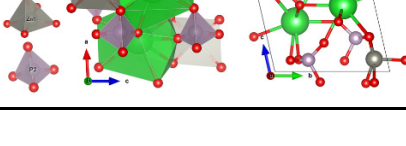
$$\begin{aligned} LiLn(PO_3)_4 = & Li_{1/2}O(4)_{2/3} + Li_{1/2}O(5)_{2/3} + \\ & Ln_{1/4}O(1) + Ln_{1/4}O(4)_{2/3} + Ln_{1/4}O(5)_{2/3} + \\ & Ln_{1/4}O(6) + P(1)_{1/2}O(1) + P(1)_{1/2}O(2) + \\ & P(1)_{1/2}O(3) + P(1)_{1/2}O(4)_{2/3} + P(2)_{1/2}O(2) + \\ & P(2)_{1/2}O(3) + P(2)_{1/2}O(5)_{2/3} + P(2)_{1/2}O(6) \quad (31) \end{aligned}$$

经过计算, 对 Af_c 以及 U_{total} 贡献最多的是 P-O 键, 这与磷酸盐体系低介电常数规律相符。此外, 通过稀土元素取代, 体系 U_{total} 以及离子堆积率增大, 晶格稳定性增强, 从而降低了陶瓷体系的介电损耗。为进一步证明 P-O 键的共价性大于其他键, Tian 等^[41]通过第一性原理计算, 发现与 Ln-O 键相比, P-O 键的共价性明显更强, 与 P-V-L 键理论计算结果一致。同时, Li 等^[42]也通过第一性原理计算指出 P-O 键具有强共价性。

磷酸镍 $Ni_3(PO_4)_2$ 陶瓷属于单斜晶系^[43], 空间群为 $P2_1/c$, 其晶体结构由 $[NiO_6]$ 八面体和 $[PO_4]$ 四面体构成, 两者以共角和共边两种方式相连接。在 $[NiO_6]$ 八面体中, 包含 Ni(1)-O 和 Ni(2)-O 两种类型的化学键, 晶体结构示意图见表 2。通过 P-V-L 键理论计算, 化学键离子性大小关系为 $Af_{i(P-O)} > Af_{i(Ni(2)-O)} > Af_{i(Ni(1)-O)}$, 同样表明 P-O 键对介电极化的重要性。

表 2 磷酸盐陶瓷晶体结构及陶瓷微波介电性能

Table 2 Crystal structures and microwave dielectric properties of phosphate ceramics

Formula	Crystal structure	ϵ_r	$Q \times f / GHz$	$\tau_f (\times 10^{-6}, ^\circ C^{-1})$	ST/ $^\circ C$	Ref.
$LiNiPO_4$		11.49	10792	-2.8	900	[40]
$LiLnPO_4$ ($Ln=La, Sm, Eu$)		5.04-5.26	41607-75968	-19.64- -47.49	910-925	[41]
$KSrPO_4$		7.85	34527	-14.82	950	[44]
$Ni_3(PO_4)_2$		6.23	83430	-24.63	1200	[43]
$BaZnP_2O_7$		8.21	84760	-21.9	900	[45]

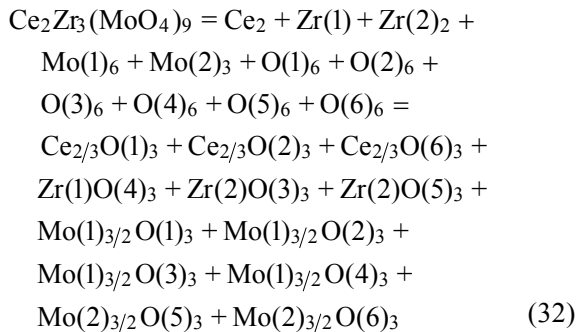
U_{P-O} 明显高于其他键,这也与低的介电损耗相对应。此外, P-O 键的线性热膨胀系数百分比最小,表明化学键热膨胀性质变化对 τ_f 绝对值的贡献减弱。

相关体系的微波介电性能如表 2 所示,磷酸盐陶瓷体系中,大半径稀土离子取代导致 P-O 键共价性增大,从而影响介电极化,晶格能主要由 P-O 键贡献,即介电极化和损耗都与 P-O 键紧密相关。

2.3 钼酸盐

钼酸盐与磷酸盐一样因其低的烧结温度在低温共烧陶瓷(LTCC)技术中被认为是极具潜力的材料,同时还具有结构稳定、介电性能好的优点^[46]。陆续开发了许多性能优异的钼酸盐微波介质陶瓷,如 CaMoO_4 、 CuMoO_4 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ 、 $\text{Na}_5\text{RE}(\text{MoO}_4)_4$ (RE=La、Gd、Dy、Er)、 $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (稀土类钼酸盐)等^[47-51]。

$\text{Ce}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (CZM)因在微波波段具有良好的温度稳定性而备受关注。但其介电损耗太大,往往不能满足实际应用的需要。CZM 陶瓷有三个掺杂位点,分别是 Ce、Zr、Mo。通过化学键理论和空间结构可以知道,晶体空间结构中的八面体对晶体的微波介电性能影响很大,因此在考虑掺杂位点时优先选择与氧原子配位形成的八面体位点^[52]。Bao 等^[53]使用复合离子 $\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}$ 掺杂 CZM 陶瓷的 Zr 位,空间群为 $R\bar{3}c$,晶体结构由 $[\text{MoO}_4]$ 、 $[\text{ZrO}_6]$ 、 $[\text{CeO}_9]$ 多面体构成,如图 4 所示。二元键合公式为:



通过复杂化学键理论计算发现,随着掺杂量的增加, $f_{i(\text{Ce-O})}$ 减小,这与离子极化率和介电常数下降的趋势一致,说明 Ce-O 键可能对介电常数影响较大。同时又与前文提到的小半径离子掺杂时,键离子性降低的趋势与介电常数相符。850 °C 下烧结得到的微波介电性能为 $\epsilon_r=10.54$ 、 $Q \times f=91476$ GHz、 $\tau_f=-8.95 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。与之组成相似的 $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ 介电损耗也较高,因此通过掺杂调节其性能时,优先考虑 Zr 作为离子掺杂位点。Bao 等^[46]使用 Ti^{4+} 取代部分 Zr^{4+} ,空间群仍为 $R\bar{3}c$ 。同样,由于 Ti^{4+} 半径小于 Zr^{4+} ,化学键收缩,晶格体积也在缩小。通

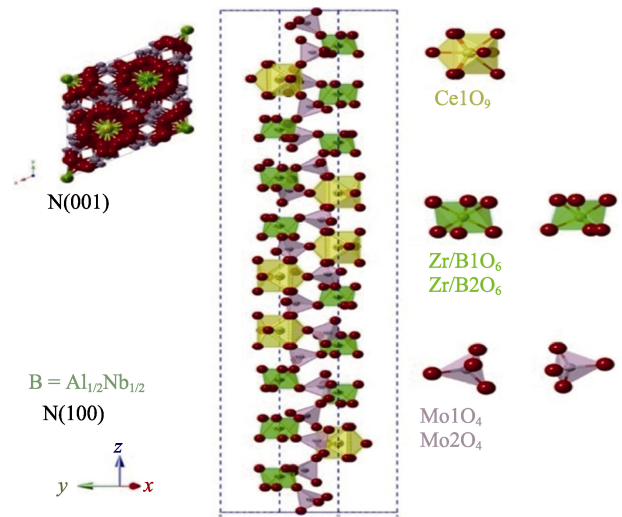
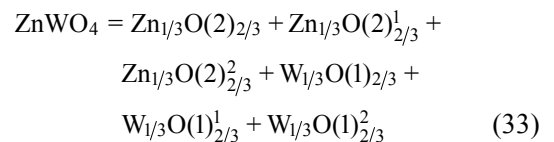


图 4 $\text{CZ}_{1-x}(\text{AN})_x\text{M}$ ($x=0.02\sim 0.10$) 的晶体结构示意图^[53]
Fig. 4 Schematic diagram of $\text{CZ}_{1-x}(\text{AN})_x\text{M}$ ($x=0.02\sim 0.10$) crystal structure^[53]

过化学键理论计算,随着掺杂量的增加, $f_{i(\text{Zr-O})}$ 出现上升的趋势,这与介电常数升高现象一致,表明 Ti^{4+} 取代使得 $Af_{i(\text{Zr-O})}$ 增大,从而影响陶瓷的介电常数,但这似乎与 CZM 陶瓷复合离子取代效果有所区别。当掺杂量 $x=0.08$ 时,陶瓷平均晶格能与 $Q \times f$ 达到峰值且趋势一致,这表明陶瓷的平均晶格能对 $Q \times f$ 影响较大。掺杂后获得的陶瓷最佳微波介电性能为 $\epsilon_r=10.94$ 、 $Q \times f=82525$ GHz、 $\tau_f=-12.99 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

2.4 钨酸盐

钨酸盐原本用于激光和闪烁材料^[54-55],一些报道指出其作为微波介电材料仍能展现出优异的微波介电性能($\epsilon_r=8\sim 15$, $Q \times f=32000\sim 105000$ GHz)^[56-57]。 CaWO_4 作为一种钨酸盐微波介质陶瓷,烧结温度偏高,通过掺杂 Ca 位能够使化学键发生变化,从而调节介电常数^[58-60]。通过 Sr 掺杂的白钨矿空间群为 $I4_1/a$, W 原子与四个氧原子以四面体构型配位,而 Sr/Ca 原子通过八个氧原子键合^[61],其 $\epsilon_r=9.5\sim 12$, $Q \times f=100\sim 106$ THz。此外, Zn^{2+} 取代的 ZnWO_4 也被证明是改善其微波介电性能的有利措施。Zhang 等^[62]尝试利用 $\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ 部分取代 Zn 位,产生了次生相 Bi_2WO_4 。晶体结构为单斜晶系,空间群为 $P2/c$ 。在 ZnWO_4 中, Zn 和 W 原子均与 6 个 O 原子配位,形成 $[\text{ZnO}_6]$ 八面体和 $[\text{WO}_6]$ 八面体,所有 O 原子的配位数均为 3。共边的 $[\text{ZnO}_6]$ 或共边的 $[\text{WO}_6]$ 八面体与 c 轴平行,形成锯齿状的链状结构,晶体结构示意图如图 5。二元键合公式为:



通过复杂化学键理论计算两相化学键特征发现, $ZnWO_4$ 的平均离子性高于 Bi_2WO_4 , 且 U_{Bi-O} 比 U_{Zn-O} 高。 $Af_{i(Zn-O)}$ 和 $Af_{i(Bi-O)}$ 的变化趋势与 ϵ_r 相似, W-O 键键能最大。虽然取代后的 U_{total} 变大, 但由于产生第二相以及微观结构发生变化, 后续介电损耗增加。陶瓷的微波介电性能为 $\epsilon_r=15.332$, $Q \times f=35762$ GHz, $\tau_f=-65 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。同时指出, $Af_{i(Zn-O)}$ 和 $Af_{i(Bi-O)}$ 共同影响 τ_f 。

Zhang 等^[63]采用与 Zn^{2+} 离子半径相似的 Co^{2+} 形成 $ZnWO_4$ 固溶体, 通过第一性原理计算得到态密度(DOS)示意图。如图 6 所示, Zn、W、O 原子分别投影到 s、p、d 和 f 轨道上, d 轨道上的 W 原子和 p 轨道上的 O 原子出现明显的共振峰, 表明 W 和 O 原子具有较强的相互作用, W-O 键的共价性比 Zn-O 键更强, 并且指出 $ZnWO_4$ 的介电性能主要由 W-O 键决定, 这与 P-V-L 键理论计算发现的 W-O 键离子性贡献对介电性能的影响占主导地位一致。

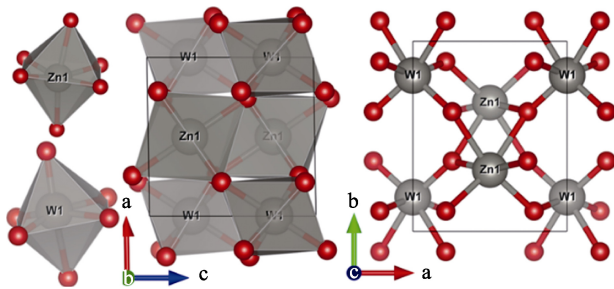


图 5 $ZnWO_4$ 晶体结构示意图^[62]
Fig. 5 Schematic diagram of $ZnWO_4$ crystal structure^[62]

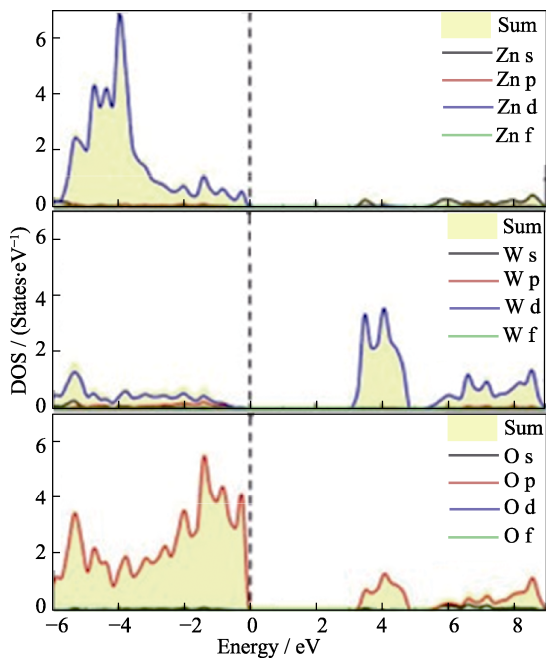


图 6 Zn、W 和 O 原子的 DOS^[63]
Fig. 6 DOS of Zn, W and O atoms^[63]

2.5 钒酸盐

钒酸盐陶瓷因其低的烧结温度和优异的介电性能获得了越来越多的关注, 在 LTCC 领域探究更多的钒酸盐体系也成为研究热点之一。如 $LiMgVO_4$ 、 $LiZnVO_4$ 、 $BiCa_2VO_6$ 、 $NaCa_4V_5O_{17}$ 、 $LiMVO_6$ (M=Mo、W)、 $MgZn_2(VO_4)_2$ 、 ZnV_2O_6 等陶瓷都具有低烧结温度, 较低的介电常数和介电损耗^[64-66]。

新型 ZnV_2O_6 陶瓷在光致发光、光催化、电池等领域应用广泛^[67], 且具有更低的烧结温度(低于 $670 \text{ } ^\circ\text{C}$), 同时还表现出优异的微波介电性能。 ZnV_2O_6 陶瓷属于单斜晶系, 空间群为 $C2/m$ 。二元键合公式为:

$$ZnV_2O_6 = Zn_{1/3}O(1) + Zn_{2/3}O(1)_2 + V_{1/3}O(1)_{1/2} + V_{1/3}O(2)_{1/2} + V_{1/3}O(3)_{1/2} + V_{1/3}O(4)_{1/2} + V_{2/3}O(5) \quad (34)$$

通过化学键理论计算发现, 在 ZnV_2O_6 陶瓷中, $Af_{i(V-O)}$ 更大, $f_{i(Zn-O)}$ 和 $f_{i(V-O)}$ 与介电常数变化趋势一致, 表明这两种键对介电常数均有影响。晶格能的计算结果表明 U_{V-O} 远大于 U_{Zn-O} , V-O 键对陶瓷的晶格能影响最大。此外, U_{V-O} 与 U_{Zn-O} 的变化趋势同 $Q \times f$ 一致, 在 $640 \text{ } ^\circ\text{C}$ 下烧结最大的晶格能对应最大的 $Q \times f$, ZnV_2O_6 陶瓷表现出优异的介电特性($\epsilon_r=14.6$, $Q \times f=46000$ GHz, $\tau_f=-42 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)。

稀土钒酸盐具有独特的磁性, 已被应用至各种铁磁材料中。常见的稀土钒酸盐有 $ReVO_4$ (Re=La、Ce、Nd、Sm), 具备优异的微波介电性能。 $ErVO_4$ 陶瓷^[68]属于四方晶系, 空间群为 $I41/amds$, 晶胞由 $[VO_4]$ 四面体和 $[ErO_8]$ 三角十二面体组成, 晶体结构如图 7 所示。二元键合公式为:

$$ErVO_4 = Er_{1/2}O(1)_{4/3} + Er_{1/2}O(2)_{4/3} + VO_{4/3} \quad (35)$$

计算发现, 提高烧结温度有利于提升 V-O 键离子性, 介电常数也从 11.42 上升到 12.03, 这表明 V-O 键对介电常数有重要影响。随着烧结温度升高, 晶格能与 $Q \times f$ 的变化趋势一致, 证实了晶格能对介电

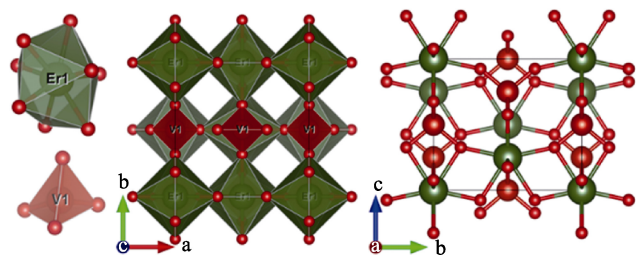
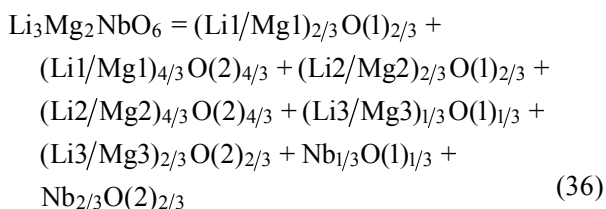


图 7 $ErVO_4$ 晶体结构示意图^[68]
Fig. 7 Schematic diagram of $ErVO_4$ crystal structure^[68]

损耗的重要影响。同时,键价也在增加,最终导致 τ_f 绝对值减小,并在 1200 °C 达到最小值。1150 °C 烧结的 ErVO_4 陶瓷的微波介电性能为 $\epsilon_r=12.03$, $Q \times f=25549 \text{ GHz}$, $\tau_f=-52.89 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

2.6 铌酸盐

铌酸盐具有独特的化学和物理性质,在电子材料、压电材料、光学材料等领域应用十分广泛。铌酸盐陶瓷的微波介电性能也十分优异,在微波通信领域备受关注。 Li-Mg 基铌酸盐陶瓷介电损耗低,在已有报道中性能较好的主要有 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和 $\text{Li}_3\text{Mg}_4\text{NbO}_8$ ^[69]。Xie 等^[70]通过固相法制备了正交晶系、岩盐结构的 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 陶瓷,空间群为 $Fddd$, 三种类型的 Li/Mg 占据 16g 和 8b Wyckoff 位置,而 Nb 占据 8a Wyckoff 位置,所有阳离子均以八面体形式与氧相连。晶体结构图见表 3。二元键合公式为:



通过化学键理论计算发现, Nb-O 键表现出最大的 $Af_i(97.8\%)$ 和主导的 $U_{\text{Nb-O}}(24999 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$, 这表明 Nb-O 键对介电常数和介电损耗的影响较大。

新型铌酸盐 $\text{ZnCu}_2\text{Nb}_2\text{O}_8(\text{ZCN})$ 陶瓷具有优异的介电性能,并且烧结温度较低,在 LTCC 领域有着巨大的潜力。Peng 等^[71]探究了不同烧结温度对 ZCN 陶瓷晶体结构和微波介电性能的影响,通过化学键理论详细讨论了化学键与性能之间的关系。 $Af_i(\text{Nb-O})$ 仍占主导地位(39%), 这表明 $Af_i(\text{Nb-O})$ 对介电常数起主导作用,同时 $Af_i(\text{Zn-O})$ 仅次于 $Af_i(\text{Nb-O})$, 说明 Zn 位似乎也对介电性能有影响。ZCN 陶瓷的 $Q \times f$ 与晶格能、半峰全宽、填充率都有关。对于单相陶瓷,本征损耗是影响 $Q \times f$ 的主要因素。计算结果也表明晶格能与 $Q \times f$ 呈正相关:随着温度升高,晶格能从最初的 $35495 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 增加到 $36043 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 随后减小,这与 $Q \times f$ 的变化一致,其中 $U_{\text{Nb-O}}$ 占比为 55%, 远超其他键。 τ_f 绝对值与键能相关,即键能越大, τ_f 绝对值越小,其中 Nb-O 键(占比 55%)对调节 τ_f 起重要作用。

与 ZCN 陶瓷结构相似的 $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8(\text{ZZN})$ 也具有优异的微波介电性能,根据前文提到的 ZCN 陶瓷晶体结构中 $Af_i(\text{Zn-O})$ 占比较高,间接影响 $Af_i(\text{Nb-O})$, 可以预见在 ZZN 陶瓷中的 Zn 位掺杂可能会对其性能产生影响。Wang 等^[73]采用离子半径相似的 Cu^{2+} 对 ZZN 陶瓷中的 Zn 位进行取代。掺杂后的 ZZN 陶

瓷均属于单斜晶系,空间群为 C_{2h} 点群(2/m),晶体结构由 $[\text{Zn}/\text{ZrO}_6]$ 和 $[\text{NbO}_6]$ 八面体构成。晶体结构示意图见表 3。

通过化学键理论计算发现, $Af_i(\text{Nb-O})$ 均高于其他键,这表明 Nb-O 键主导 ZZN 陶瓷的介电常数,随着 Cu^{2+} 的掺入, $Af_i(\text{Nb-O})$ 呈下降趋势。但与此同时,掺入 Cu^{2+} 使得 $U_{\text{Nb-O}}$ 从 $12427 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 增加到 $12449 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表现出与 $Q \times f$ 相同的上升趋势。这一结果表明 Cu^{2+} 取代能够增大晶体结构的稳定性,降低本征损耗。此外,还计算了化学键的键能,这与前文提到的恢复力有关,掺入 Cu^{2+} 导致 $\text{Zn}/\text{Cu-O}$ 键的键能增加, τ_f 绝对值降低,这也表明键能对 τ_f 有显著影响。

硅灰石型 $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 陶瓷的烧结温度较低,微波介电性能也比较优异,能够应用于 LTCC 领域。Yang 等^[74]选择 Co^{2+} 和 Ta^{5+} 分别取代 Zn 位和 Nb 位,在固溶度范围内均未出现第二相。通过化学键理论计算发现,掺杂后的 f_i 呈下降趋势,与固溶度范围内掺杂后的介电常数下降趋势一致。对 U_{total} 贡献最大仍是 Nb-O 键,其次是 Ti-O 键和掺杂后的 Zn-O 键,结合上述晶格能贡献以及稳定性,可以说明对晶格稳定性影响最大的应该是高价离子。即使非本征因素对于介电损耗的影响不可忽略,但仍可以看出随着掺杂后的总晶格能增大,陶瓷的 $Q \times f$ 也呈现增大趋势。继续增大掺杂量,综合考虑晶粒尺寸、晶界数量等因素,其介电损耗也增大。Liu 等^[76]研究了与 $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ 组成相似的 $\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NbO}_4$, 通过第一性原理计算其电子结构包括能带结构、态密度和电子密度,结果表明 Nb-O 键对介电损耗影响显著。

相关微波介质陶瓷性能如表 3 所示。铌酸盐体系中 Nb-O 键对介电极化和介电损耗的影响都较大。同时,符合前文提到的小半径离子掺杂时键离子性与介电常数降低趋势一致的规律。

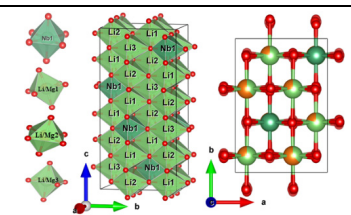
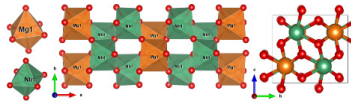
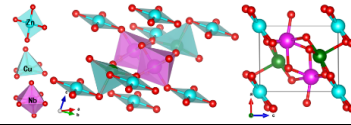
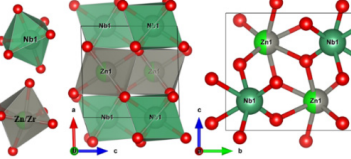
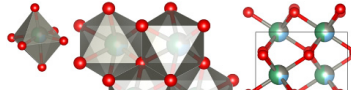

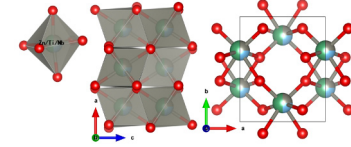
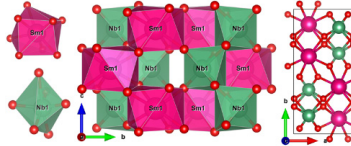
2.7 钽酸盐及其微波介质固溶体

钽酸盐材料作为现代科学领域中的一种常见材料,因其独特的物理化学特性被广泛应用于各种行业,而卓越的微波介电性能又使其成为微波介质材料领域的研究热点。钽酸盐陶瓷具有较高的介电常数、低介电损耗以及近零的谐振频率温度系数,能够满足日益发展的微波通信技术对微波介质材料的要求。近年来,有关稀土钽酸盐陶瓷的研究越来越多,如 Wang 等^[77]探究了不同三价阳离子的半径变化对稀土钽酸盐陶瓷的热性能影响, Ma 等^[78]探究了不同稀土钽酸盐晶体结构的性能。

Huo 等^[79]通过化学键理论系统研究了 YbTaO_4 晶体结构与微波介电性能之间的关系。 YbTaO_4 晶体

表 3 铌酸盐陶瓷晶体结构及微波介电性能

Table 3 Crystal structures and microwave dielectric properties of niobate ceramics

Formula	Crystal structure	ϵ_r	$Q \times f/\text{GHz}$	$\tau_f/(\times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1})$	ST/ $^\circ\text{C}$	Ref.
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$		15.3	109600	-17.3	1100	[70]
MgNb_2O_6		20.82	121580	-48.89	1460	[72]
$\text{ZnCu}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$		18.56	47776	-16.3	920	[71]
$\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8\text{-Cu}$		27.9	73200	-40	1175	[73]
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4\text{-Co}$		38.11	39720	-70	1150	[74]
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4\text{-Ta}$		37.86	43642	-72.69	1150	
$\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$		41.52	50827	-2.59	1150	[6]
SmNbO_4		16.89-18.01	75200-97800	5.6-2.3	1150	[75]

属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 空间结构中 Yb 占据 $2e$ Wyckoff 位置, Ta 占据 $2f$ Wyckoff 位置, O1 和 O2 占据 $4g$ Wyckoff 位置。Ta⁵⁺ 是六配位, Yb³⁺ 是八配位。晶体结构示意图见表 4。根据复杂化学键理论, 二元键合公式为:

$$\begin{aligned} \text{YbTaO}_4 = & \text{YbO1}(1)_{2/3} + \text{YbO1}(2)_{2/3} + \\ & \text{YbO2}(1)_{1/2} + \text{YbO2}(2)_{1/2} + \text{TaO1}_{2/3} + \\ & \text{TaO2}(1)_{1/2} + \text{TaO2}(2)_{1/2} \end{aligned} \quad (37)$$

通过化学键理论计算发现, 虽然 $Af_{i(\text{Ta-O})}$ 大于部分 $Af_{i(\text{Yb-O})}$, 但晶格中的 Yb-O 键数量多于 Ta-O 键, Yb-O 键综合后的键离子性贡献大于 Ta-O 键, 表明 Yb-O 键对 YbTaO₄ 晶体的介电常数影响更大。晶格能的计算结果表明, $U_{\text{Ta-O}}$ 远大于 $U_{\text{Yb-O}}$, YbTaO₄ 晶体的晶格稳定性主要来源于 Ta-O 键。当温度升高

时, 晶体晶格能升高的趋势也与 $Q \times f$ 一致。Ta-O 键的线性热膨胀系数较小, 计算结果显示 Ta-O 键的键能贡献大于 Yb-O 键, 也表明 Ta-O 键对于 τ_f 的影响更为显著。

三金红石 ATa_2O_6 属于金红石家族, 同样具有优异的微波介电性能。Kim 等^[80] 的研究表明 MgTa_2O_6 陶瓷具有极低的介电损耗, 此外通过不同离子取代可以大幅提升其介电性能。 MgTa_2O_6 和 NiTa_2O_6 都属于四方晶系^[81], 空间群为 $P4_2/mnm$, 空间结构均由 $[\text{MO}_6]$ 八面体和 $[\text{TaO}_6]$ 八面体通过氧原子连接, 形成网状结构。氧原子根据配位环境不同, 可以分为 O1 和 O2, O2 又可根据键长不同分为 O2(1) 和 O2(2), Mg 和 Ni 占据 $2a$ Wyckoff 位置, Ta 占据 $4e$ Wyckoff 位置。晶体结构示意图见表 3。

通过计算发现, 在 ATa_2O_6 体系中, Ta-O 键的键离子性均大于其他键, 具体而言: $Af_{i(\text{Ta-O})}(84.482\%) > Af_{i(\text{Mg-O})}(64.868\%)$; $Af_{i(\text{Ta-O})}(84.526\%) > Af_{i(\text{Ni-O})}(64.689\%)$, 此外, 其键敏感性 χ'' 亦是如此, 说明 Ta-O 键对介电电极化影响显著。NiTa₂O₆ 的键极化率比 MgTa₂O₆ 更高, 但非本征因素的影响会使实际测量值产生差异。为进一步证明键离子性计算的正确性, 采用第一性原理计算了 MgTa₂O₆ 中的总 DOS 和三种原子的分态密度(PDOS)。如图 8 所示, Mg 原子的 d 态和 O 原子的 s 态和 p 态的重叠比 Ta 原子的 d 态更大, 这表明 Mg-O 键具有更多相互作用的电子, 共价性更大^[82]。

在晶格能的计算结果中, MgTa₂O₆ 的 U_{total} (41038.28 kJ·mol⁻¹) 大于 NiTa₂O₆ 的 U_{total} (41024.49 kJ·mol⁻¹), 表明 MgTa₂O₆ 的晶格更加稳定, 介电损耗更低。在这两个体系中, $U_{\text{Ta-O}}$ 贡献都超过 92%, 远超过 Mg/Ni-O 键, 表明 Ta-O 键对于稳定晶格起关键作用。

黑钨矿 $\text{ZnZrTa}_2\text{O}_8$ 具有极低的介电损耗, 是极具潜力的微波介质材料, 通过离子取代改善其微波介电性能不断被报道。Lin 等^[89]和 Wang 等^[90]用 Ca^{2+} 取代黑钨矿 $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$, 性能得到明显改善, 按照之前的推测, Ta^{5+} 具有和 Nb^{5+} 相似的性质, 可以类比掺杂类型, 因此 Liu 等^[88]用 Ca^{2+} 取代 $\text{ZnZrTa}_2\text{O}_8$ 中的 Zn 位, 制备了 ZCZT 陶瓷。通过计算发现, ZCZT 陶瓷中 f_i 最大的仍然是 Ta-O 键(大于 84%), 其次是

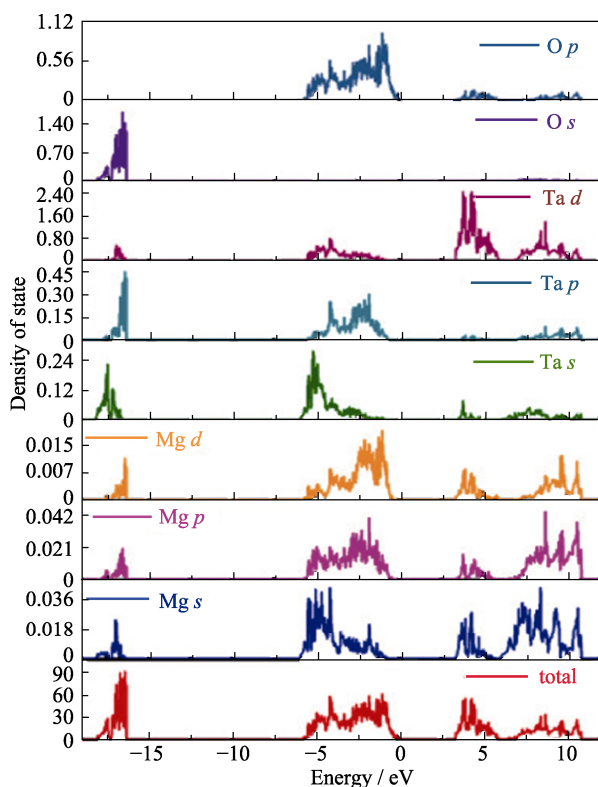


图 8 MgTa₂O₆ 结构的总 DOS 和 PDOS^[81]

Fig. 8 Total DOS and PDOS of MgTa₂O₆ structure^[81]

Zr-O 键(大于 80%), 这表明两者都对介电常数有显著影响。 Ca^{2+} 取代后 Ta-O 键、Zr-O 键、Zn/Ca-O 键的 Af_i 均呈现增加的趋势, 这与介电常数的增加趋势一致。晶格能先增大后减小, 这也与 $Q \times f$ 的变化趋势一致, 表明 Ca^{2+} 取代有助于提高晶格的稳定性, 从而降低介电损耗。

相关钽酸盐微波介质陶瓷性能如表 4 所示。在钽酸盐体系中键极化率和介电损耗也主要取决于 Ta-O 键。掺杂小半径离子时, Ta-O 键离子性的变化趋势也与介电常数一致。

2.8 钛酸盐

钛基材料首次应用于微波介质陶瓷领域以来, 一直都是研究热点, 到目前为止已经开发了多种钛酸盐陶瓷体系, 如岩盐结构型 Li-Mg-Ti、尖晶石型钛酸盐、钛铁矿型钛酸盐、假板钛矿型钛酸盐、金红石型 ZNT 陶瓷、稀土钛酸盐等^[91-94], 结构示意图如图 9 所示。钛酸盐陶瓷作为一种常见的微波介质陶瓷材料, 其优异且可调的微波介电性能具有很大的开发价值, 此外钛酸盐陶瓷的介电常数分布很广, 不同结构的钛酸盐往往会出现巨大的性能差异。随着 P-V-L 键理论的发展, 对于钛酸盐体系的研究也越来越深入, 各种复杂钛酸盐体系被开发出来, 为微波介质陶瓷领域提供了有力支撑。下面主要聚焦近年来报道的新开发的几类中介电常数的钛酸盐陶瓷, 并阐述 P-V-L 键理论在该体系中的应用。

Yang 等^[95]首次通过化学键理论探究了晶体结构对 SrTiO₄ 化学键和微波介电性能的影响。SrTiO₄ 陶瓷具有极低的介电损耗($Q \times f = 93120$ GHz), 其属于四方晶系, 空间群为 I4/mmm, 晶体结构由 [SrO₉] 和 [TiO₆] 多面体构成, 示意图见表 5。二元键合公式为:

$$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 = \text{Sr}_2\text{TiO}_1\text{O}_2\text{O}_2$$

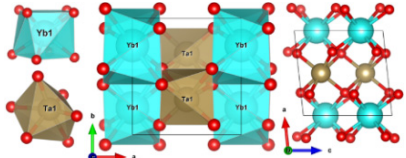
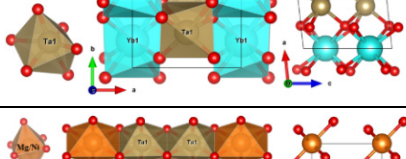
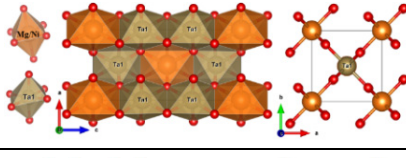
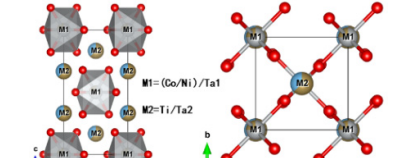
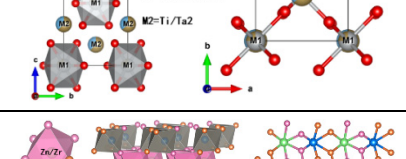
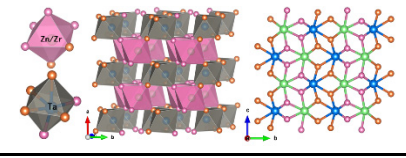
$$\text{Sr}_2\text{TiO}_4 = \text{Sr}_{8/9}\text{O}_{14/3} + \text{Sr}_{8/9}\text{O}_2(1)_{4/3} +$$

$$\text{Sr}_{2/9}\text{O}_2(2)_{1/3} + \text{Ti}_{2/3}\text{O}_{12/3} + \text{Ti}_{1/3}\text{O}_{21/3} \quad (38)$$

通过计算键离子性和反映介电电极化的键敏感性后发现, $Af_{i(\text{Sr-O})}$ 大于 $Af_{i(\text{Ti-O})}$, Sr-O 键对 SrTiO₄ 陶瓷的介电极化贡献似乎更大。进一步计算键极化率后发现, $\chi_{\text{Sr-O}}$ 小于 $\chi_{\text{Ti-O}}$ 。因此, 对介电极化贡献更大的是 Sr-O 键(62.13%), 这也进一步证明了 f_i 对于介电常数变化具有重要作用。对于晶格能的贡献, $U_{\text{Ti-O}}$ 占 72%, 而 $U_{\text{Sr-O}}$ 只占 28%, 晶格能的贡献强调了 Ti-O 键在晶格稳定中的主导作用, 从而影响了晶格的本征损耗。此外, 线性热膨胀系数更小的 Ti-O 键对于 τ_f 的影响更为显著。

Mg₂TiO₄ 和 Zn₂TiO₄ 同属于尖晶石型钛酸盐陶瓷,

表 4 钽酸盐陶瓷晶体结构及微波介电性能
Table 4 Crystal structures and microwave dielectric properties of tantalate ceramics

Formula	Crystal structure	ϵ_r	$Q \times f/\text{GHz}$	$\tau_f/(\times 10^{-6}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	ST/ $^\circ\text{C}$	Ref.
NdTaO ₄		18	13136	-21	1500	[83]
YbTaO ₄		18.52	21928	1.25	1675	[79]
MgTa ₂ O ₆		27.27	109203	53.38	1300	[81]
NiTa ₂ O ₆		24.58	27610	33.94	1250	[84]
MgTa ₂ O ₆ -Mn		28	105000	19.5	1325	[84]
Mg _(1-x) Ni _x Ta ₂ O ₆		27	173000	35	1325	[85]
Ni _{0.5} Ti _{0.5} TaO ₄		33.06	14600	95	1200-1300	[86]
Co _{0.5} Ti _{0.5} TaO ₄		40.69	17291	114.54	1075	[87]
ZnZrTa ₂ O ₈		23.14	140915	-26.42	1375	[88]

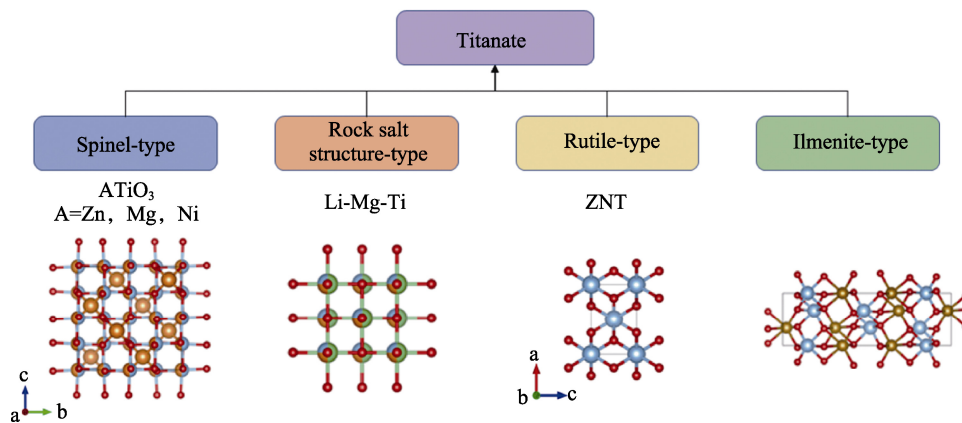


图 9 常见钛酸盐体系结构示意图^[91-94]
Fig. 9 Schematic diagrams of common titanate architectures^[91-94]

烧结温度相差 350 $^\circ\text{C}$, 微波介电性能差异巨大。这说明虽然两种离子都占据尖晶石钛酸盐的 A 位, 但对 f_i 和 $U_{\text{Ti-O}}$ 影响差异较大^[96-97]。考虑到两种离子的影响差异, Wang 等^[98]引入相同物质的量的 Mg 和 Zn 取代 A 位形成了 ZnMgTiO₄陶瓷, 相较于 Mg₂TiO₄, ZnMgTiO₄ 的烧结温度降低, 且其介电性能没有明显恶化。二元键合公式为:

$$\text{ZnMgTiO}_4 = \text{ZnO} + \text{MgO}_{3/2} + \text{TiO}_{3/2} \quad (39)$$

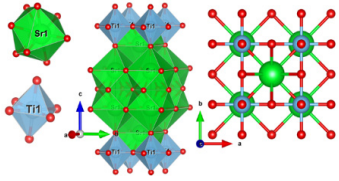
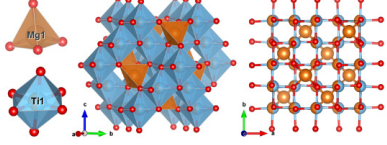
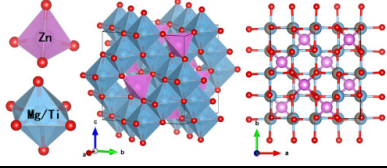
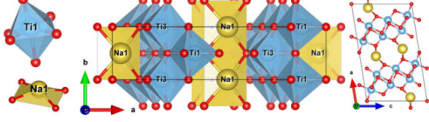
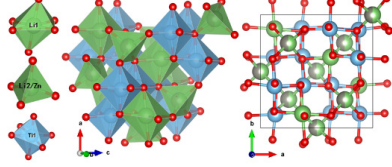
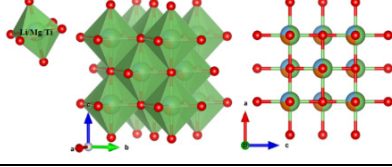
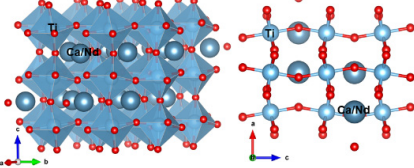
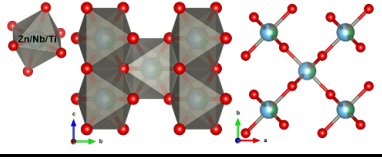
计算结果表明, $A_{f_i(\text{Ti-O})}(88.35\%) > A_{f_i(\text{Mg-O})}(76.59\%) > A_{f_i(\text{Zn-O})}(53.46\%)$, 与前文不同的是, Ti-O 键对于 ZnMgTiO₄ 陶瓷的介电极化贡献最大, 这也与 Ti⁴⁺相较于 Zn²⁺和 Mg²⁺具有更大的离子极化率的

事实相符。同时, Li 等^[96]通过化学键理论计算发现 Ti-O 键的键敏感性 χ'' 也大于 Mg-O 键, 因此介电极化贡献更大的是 Ti-O 键。对于 ZnMgTiO₄ 陶瓷的晶格能贡献, $U_{\text{Ti-O}}(64.02\%) > U_{\text{Zn-O}}(19.21\%) > U_{\text{Mg-O}}(16.77\%)$, 说明其本征介电损耗主要受 Ti-O 键影响。

含锂的微波介质陶瓷烧结温度相对较低, 还具有低密度和优异性能, 因此备受关注。而尖晶石结构的微波介质陶瓷一直是微波介质材料中具有很大潜力的材料之一。Li₂ZnTi₃O₈ 陶瓷由 George 等^[99]提出, 其微波介电性能为 $\epsilon_r=25.6$, $Q \times f=72000 \text{ GHz}$, $\tau_f=-11.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。考虑到锂挥发会导致介电性能下降, 目前常用借助富锂烧结技术抑制锂挥发, 防

表 5 钛酸盐陶瓷晶体结构及微波介电性能

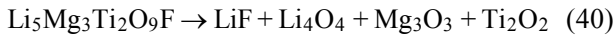
Table 5 Crystal structures and microwave dielectric properties of titanate ceramics

Formula	Crystal structure	ϵ_r	$Q \times f/\text{GHz}$	τ_f^d ($\times 10^{-6}$, $^{\circ}\text{C}^{-1}$)	ST/ $^{\circ}\text{C}$	Ref.
SrTiO ₄		39.41	93120	110.54	1475	[95]
Mg ₂ TiO ₄		14.51	161570	-49.3	1480	[96]
ZnMgTiO ₄		16.8	202021	-38	1400	[98]
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃		34.3	33660	10.03	1025	[110]
Li ₂ ZnTi ₃ O ₈		25.92	109534	-8.21	1100	[101]
Li ₅ Mg ₃ Ti ₂ O ₉ F		14.8	98500	-15.6	925	[104]
Ca _{0.61} Nd _{0.26} TiO ₃ -Cr		99.3	16078	244.5	1400	[107]
Zn _{0.15} Nb _{0.3} Ti _{0.55} O ₂		94.35	11889	353.43	1075	[109]

止性能恶化^[100]。Liu 等^[101]通过富锂技术分别制备了具有尖晶石结构的Li₂ZnTi₃O₈陶瓷和Li_(1+x)MgTi₃O₈陶瓷。在这两种陶瓷体系中,当Li过量时,化学键的平均键离子性较为平稳,但介电常数升高,这可能与Li过量抑制Li挥发有关。两种尖晶石结构钛酸盐陶瓷中的 $U_{\text{Ti-O}}$ 都很高,这也是其介电损耗低的重要原因。当Li过量时,晶格能随Li掺杂量的增加先增大后减小,这也与介电损耗及 $Q \times f$ 的变化趋势

一致。此外,抑制Li挥发还能抑制多面体畸变,从而降低谐振频率温度系数的绝对值。Li(Mg/Zn)₂GaTi₂O₈具有阳离子有序分布的特点,而诱导阳离子有序分布更能稳定晶格^[99, 102],因此该尖晶石陶瓷也具有良好的微波介电性能和相对较低的烧结温度。LiZn₂GaTi₂O₈比LiMg₂GaTi₂O₈的晶格能更大,介电损耗也更低。此外,同前文中的钛酸盐一样, $U_{\text{Ti-O}}$ 对晶格能的贡献最大^[103]。当烧结温度过高时,锂会

挥发, Qing 等^[104]尝试利用 LiF 作为烧结助剂, 在降低烧结温度的同时改善了其微波介电性能。利用 LiF 作为助溶剂的 $\text{Li}_5\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{O}_9\text{F}$ 陶瓷具有立方晶体结构, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 晶体结构示意图见表 5。二元键合公式为:



通过化学键理论计算可知, $Af_{i(\text{Ti-O/F})}=34.9\%$, $Af_{i(\text{Mg-O/F})}=34\%$, $Af_{i(\text{Li-O/F})}=18.63\%$ 。这表明 Mg-O/F 键和 Ti-O/F 键对 $\text{Li}_5\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{O}_9\text{F}$ 陶瓷的介电常数影响较大。对于晶格能贡献, Ti-O/F 为 61.4%, Mg-O/F 为 25.5%, Li-O/F 为 13%。其中 $U_{\text{Ti-O/F}}=19350.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这也是 $\text{Li}_5\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{O}_9\text{F}$ 陶瓷晶格稳定且介电损耗较低的原因。键能的计算结果中, Li-O/F 键的键能最大, 按照前文叙述, 键能越高, 结构越稳定, τ_f 绝对值越小, 表明 Li-O/F 键对 $\text{Li}_5\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{O}_9\text{F}$ 陶瓷介电性能的影响更为显著。

钛酸钙(CaTiO_3)陶瓷^[105]具有较高的 $\tau_f(+800\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$ 和较低的 $Q\times f(6000 \text{ GHz})$, 常被用作谐振频率温度系数调零的复合材料。其中, $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3$ ^[106]表现出优异的微波介电性能: $\epsilon_r\approx 108$, $Q\times f=17200 \text{ GHz}$, $\tau_f=+270\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。为改善其微波介电性能, Xiong 等^[107]在 Ti 位掺杂 Cr 来提高 $Q\times f$ 。晶体结构示意图如表 5 所示。通过 P-V-L 键理论计算, 平均键离子性的占比关系为 $Af_{i(\text{Ti-O})} < Af_{i(\text{Ca-O})} < Af_{i(\text{Nd-O})}$, Cr 掺杂后的化学键离子性均出现下降, 这也与介电常数下降的趋势一致, Nd-O 键的离子性下降幅度最大, 进一步说明 Nd-O 键对 $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3$ 陶瓷介电常数的影响较大。平均晶格能由小到大依次为 $AU_{\text{Nd-O}} < AU_{\text{Ca-O}} < AU_{\text{Ti-O}}$, 这也与前文提到的 Ti-O 键晶格能大、结构稳定、损耗低的结论一致。由于 Cr^{3+} 的离子极化率低于 Ti^{4+} , τ_f 绝对值会随着 Cr 掺杂量增加而降低。

金红石型 $\text{Zn}_{0.15}\text{Nb}_{0.3}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_2(\text{ZNT})$ 陶瓷的烧结温度由金红石型 TiO_2 陶瓷的 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 降低到 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, 其微波介电性能为 $\epsilon_r=94.35$, $Q\times f=10889 \text{ GHz}$, $\tau_f=+353.43\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ^[108]。Hu 等^[109]尝试通过掺杂 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $(\text{Cr}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})^{4+}$ 、 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ 、 $(\text{Co}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 等多种离子, 来探究不同离子的掺杂效果。通过化学键理论计算, ZNT 陶瓷不同离子掺杂后的平均离子性均呈现与介电常数一致的下降趋势。其中, Nd-O 键的离子性占比最大($\sim 84.6\%$), 表明 Nd-O 键对 ZNT 陶瓷介电常数的影响最为显著。Zn 位掺杂 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 后, 晶格能增大引起 $Q\times f$ 有所提升; Ti 位掺杂 $(\text{Cr}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})^{4+}$ 、 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ 、 $(\text{Co}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})^{4+}$ 后, 晶格能降低导致 $Q\times f$ 明显减小。相关钛酸盐微波介

质陶瓷性能如表 5 所示。

3 总结

综上所述, P-V-L 键理论在众多常见微波介质陶瓷体系中应用十分广泛, 通过计算分析晶体结构和化学键的特性, 从而探究化学键特性与性能之间的关系, 为开发微波介质陶瓷新体系和离子取代改性提供参考。分析步骤主要包括:

(1)分析晶体结构, 通过精修晶体结构得出相关晶体结构参数;

(2)通过二元键合公式计算晶体结构中的键离子性、键共价性、键敏感性、晶格能、键能等数据;

(3)根据计算结果合理解释和预测微波介电性能的变化, 介电常数由键离子性、键共价性和键合感性决定, 晶格能体现晶体结构的稳定性, 决定晶体的本征介电损耗;

(4)最后通过计算分析, 确定起主要影响作用的化学键和结构, 并通过实验验证, 从而为微波介电性能的调控提供思路。

通过前述分析发现, 在绝大部分钛酸盐体系中, 对键离子性与晶格能贡献最大的均为 Ti-O 键, 这也与 Ti^{4+} 强极化率有关。然而, SrTiO_4 中对键离子性贡献最大的是 Sr-O 键, 键离子性的变化与介电常数密切相关, 这可能是由晶体结构和离子种类差异, 以及配位环境等原因所导致。通过 P-V-L 键理论可以直接进行计算而得出结论, 并且与实验结果相符, 进一步证明了该理论的正确性。虽然 P-V-L 键理论的应用范围十分广泛, 但在实际应用中还应考虑如下问题。

(1)介质陶瓷材料的实验测试性能由本征因素和非本征因素共同影响, 在减小非本征因素(如制备工艺等外界因素)的影响下, 利用化学键理论进行计算和分析富有实际意义。此外, 从众多实验和计算实例可以发现键理论计算的结果往往需要校正, 这是由于化学键的收缩或拉伸必然会对离子极化率造成影响, 理论计算的离子极化率需要结合归一化化学键进行分析, 从而定量表征晶体内部极化率的变化。

(2)近年来, 随着第一性原理的广泛应用, 许多计算结果也能够用于讨论性能与结构之间的关系, 能否结合这些方法进一步发展 P-V-L 键理论也是未来需要考虑的问题。

参考文献:

- [1] REANEY I M, IDDLES D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. *Journal of the*

- American Ceramic Society*, 2006, **89(7)**: 2063.
- [2] SEBASTIAN M T, UBIC R, JANTUNEN H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties. *International Materials Reviews*, 2015, **60(7)**: 392.
- [3] ZHOU D, PANG L X, WANG D W, *et al.* BiVO₄ based high *k* microwave dielectric materials: a review. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(35)**: 9290.
- [4] JOSEPH T, SEBASTIAN M T. Microwave dielectric properties of (Sr_{1-x}A_x)₂(Zn_{1-x}B_x)Si₂O₇ ceramics (A=Ca, Ba and B=Co, Mg, Mn, Ni). *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93(1)**: 147.
- [5] YANG H C, ZHANG S R, YANG H Y, *et al.* The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10(5)**: 885.
- [6] HUANG Z P, QIAO J L, LI L X. Crystal structure and microwave dielectric characteristics of ixiolite ceramics with molybdenum ion modification and tri-layered structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **931**: 167489.
- [7] UBIC R, REANEY I M, LEE W E. Microwave dielectric solid-solution phase in system BaO–Ln₂O₃–TiO₂ (Ln = lanthanide cation). *International Materials Reviews*, 1998, **43(5)**: 205.
- [8] TAKAHASHI H, BABA Y, EZAKI K, *et al.* Microwave dielectric properties and crystal structure of CaO–Li₂O–(1-x)Sm₂O₃–xLn₂O₃–TiO₂ (Ln: lanthanide) ceramics system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, **35(9S)**: 5069.
- [9] CAVA R J. Dielectric materials for applications in microwave communications. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11(1)**: 54.
- [10] VANDERAH T A. Talking ceramics. *Science*, 2002, **298(5596)**: 1182.
- [11] ZHOU D, FAN X Q, JIN X W, *et al.* Structures, phase transformations, and dielectric properties of BiTaO₄ ceramics. *Inorganic Chemistry*, 2016, **55(22)**: 11979.
- [12] PHILLIPS J C. Dielectric definition of electronegativity. *Physical Review Letters*, 1968, **20(11)**: 550.
- [13] VAN VECHTEN J A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constant. *Physical Review*, 1969, **182**: 891.
- [14] VAN VECHTEN J A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. II. Ionization potentials and interband transition energies. *Physical Review*, 1969, **187(3)**: 1007.
- [15] PHILLIPS J C. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Reviews of Modern Physics*, 1970, **42(3)**: 317.
- [16] LEVINE B F. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures. *Journal of Chemical Physics*, 1973, **59(3)**: 1463.
- [17] XUE D F, ZHANG S Y. Calculation of the nonlinear optical coefficient of the NdAl₃(BO₃)₄ crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1996, **8**: 1949.
- [18] PENN D R. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Physical Review*, 1962, **128(5)**: 2093.
- [19] KUCHARCZYK W. A bond-charge calculation of the quadratic electro-optic effect in LiF. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1987, **20(12)**: 1875.
- [20] YANG H Y, ZHANG S R, YANG H C, *et al.* Usage of P-V-L bond theory in studying the structural/property regulation of microwave dielectric ceramics: a review. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, **7(23)**: 4711.
- [21] SHI J S, ZHANG S Y. Barycenter of energy of lanthanide 4fⁿ⁻¹5d configuration in inorganic crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108(49)**: 18845.
- [22] WU Z J, MENG Q B, ZHANG S Y. Semiempirical study on the valences of Cu and bond covalency in Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{6+y}. *Physical Review B*, 1998, **58(2)**: 958.
- [23] XUE D F, ZHANG S Y. Chemical bond analysis of nonlinearity of urea crystal. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101(30)**: 5547.
- [24] LIU D T, ZHANG S Y, WU Z J. Lattice energy estimation for inorganic ionic crystals. *Inorganic Chemistry*, 2003, **42(7)**: 2465.
- [25] ROTH G, REDHAMMER G J. A comparison of the clinopyroxene compounds CaZnSi₂O₆ and CaZnGe₂O₆. *Acta Crystallographica Section C*, 2005, **61(2)**: i20.
- [26] XIAO M, WEI Y S, ZHANG P. The effect of sintering temperature on the crystal structure and microwave dielectric properties of CaCoSi₂O₆ ceramic. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, **225**: 99.
- [27] SUN H P, ZHANG Q L, YANG H, *et al.* (Ca_{1-x}Mg_x)SiO₃: a low-permittivity microwave dielectric ceramic system. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, **138(1)**: 46.
- [28] LAI Y M, SU H, WANG G, *et al.* Improved microwave dielectric properties of CaMgSi₂O₆ ceramics through CuO doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **772**: 40.
- [29] XIAO M, WEI Y S, SUN H R, *et al.* Crystal structure and microwave dielectric properties of low-permittivity Sr₂MgSi₂O₇ ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, **29(23)**: 20339.
- [30] SUGIHARA J, KAKIMOTO K I, KAGOMIYA I, *et al.* Microwave dielectric properties of porous Mg₂SiO₄ filling with TiO₂ prepared by a liquid phase deposition process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27(8/9)**: 3105.
- [31] LIU K, ZHANG H W, LIU C, *et al.* Crystal structure and microwave dielectric properties of (Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2})₂SiO₄ - a novel high-entropy ceramic. *Ceramics International*, 2022, **48(16)**: 23307.
- [32] ZHANG P C, CHEN X Q, CHEN G T, *et al.* Structural dependence of microwave dielectric properties of Ca₃MgSi₂O₈ ceramics. *Journal of Materials Science*, 2022, **57(22)**: 10039.
- [33] SONG X Q, LEI W, WANG F, *et al.* Phase evolution, crystal structure, and microwave dielectric properties of gillespite-type ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104(4)**: 1740.
- [34] QIN J C, LIU Z F, MA M S, *et al.* Structure and microwave dielectric properties of gillespite-type ACuSi₄O₁₀ (A = Ca, Sr, Ba) ceramics and quantitative prediction of the *Q × f* value via machine learning. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(15)**: 17817.
- [35] CHENG Z L, XU L M, WANG X, *et al.* The effect of B-site ions on crystal structure evolution and microwave dielectric properties of gillespite-type SrCu_{0.95}B_{0.05}(B²⁺: Cu, Co, Mn, Ni, Mg, Zn)Si₄O₁₀. *Ceramics International*, 2023, **49(22)**: 36800.
- [36] HUANG F Y, SU H, ZHANG Q, *et al.* The structural characteristics and microwave dielectric properties of Ti⁴⁺ doped CaMgSi₂O₆ ceramics. *Ceramics International*, 2022, **48(22)**: 33615.
- [37] KORNEV I, BICHURIN M, RIVERA J P, *et al.* Magnetolectric properties of LiCoPO₄ and LiNiPO₄. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2000, **62(18)**: 12247.
- [38] BIAN J J, KIM D W, HONG K S. Glass-free LTCC microwave dielectric ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40(12)**: 2120.
- [39] GUO T, WU W J, WANG Y L, *et al.* Relations on synthesis, crystal structure and microwave dielectric properties of SrZnP₂O₇ ceramics. *Ceramics International*, 2012, **38**: S187.
- [40] ZHANG P, WU S X, XIAO M. The microwave dielectric properties and crystal structure of low temperature sintering LiNiPO₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(13)**: 4433.
- [41] TIAN H R, ZHANG X H, ZHANG Z D, *et al.* Low-permittivity LiLn(PO₃)₄ (Ln = La, Sm, Eu) dielectric ceramics for microwave/millimeter-wave communication. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13(5)**: 602.
- [42] LI J, LIU J, ZHANG Y C, *et al.* Exploring the Ln–O bonding nature and charge characteristics in monazite in relation to microwave dielectric properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107(1)**: 175.
- [43] FENG Z B, WANG Y Z, KIMURA H, *et al.* Sintering behavior, microwave dielectric properties, and chemical bond features of novel low-loss monoclinic-structure Ni₃(PO₄)₂ ceramic based on NiO–P₂O₅ binary phase diagram. *Ceramics International*, 2022, **48(20)**: 30681.
- [44] BAO J, DU J L, LIU L T, *et al.* A new type of microwave dielectric ceramic based on K₂O–SrO–P₂O₅ composition with high quality factor and low sintering temperature. *Ceramics International*, 2022, **48(1)**: 784.
- [45] CHEN X Q, LI H, ZHANG P C, *et al.* A low-permittivity microwave dielectric ceramic BaZnP₂O₇ and its performance modification. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104(10)**: 5214.
- [46] BAO J, ZHANG Y P, KIMURA H, *et al.* Crystal structure, chemical bond characteristics, infrared reflection spectrum, and

- microwave dielectric properties of $\text{Nd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_3(\text{MoO}_4)_9$ ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(1)**: 82.
- [47] ZHANG Y H, SUN J J, DAI N, *et al.* Crystal structure, infrared spectra and microwave dielectric properties of novel extra low-temperature fired $\text{Eu}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(4)**: 1127.
- [48] LIU W Q, ZUO R Z. Low temperature fired $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (Ln=Sm, Nd) microwave dielectric ceramics. *Ceramics International*, 2017, **43(18)**: 17229.
- [49] LIU W Q, ZUO R Z. A novel low-temperature firable $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ microwave dielectric ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(1)**: 339.
- [50] XING C F, WU B, BAO J, *et al.* Crystal structure, infrared spectra and microwave dielectric properties of a novel low-firing $\text{Gd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ceramic. *Ceramics International*, 2019, **45(17)**: 22207.
- [51] TAO B J, XING C F, WANG W F, *et al.* A novel $\text{Ce}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ microwave dielectric ceramic with ultra-low firing temperature. *Ceramics International*, 2019, **45(18)**: 24675.
- [52] TIAN H R, ZHOU X, JIANG T Y, *et al.* Bond characteristics and microwave dielectric properties of $(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})^{4+}$ doped molybdate based low-temperature sintering ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **906**: 164333.
- [53] BAO J, WANG Y Z, KIMURA H, *et al.* Sintering characteristics, crystal structure, and microwave dielectric properties of $\text{Ce}_2[\text{Zr}_{1-x}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x]_3(\text{MoO}_4)_9$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **925**: 166566.
- [54] IVLEVA L I, BASIEV T T, VORONINA I S, *et al.* SrWO_4 : Nd^{3+} —new material for multifunctional lasers. *Optical Materials*, 2003, **23(1/2)**: 439.
- [55] NAZAROV M V, TSUKERBLAT B S, POPOVICI E J, *et al.* Optical lines in europium—terbium double activated calcium tungstate phosphor. *Physics Letters A*, 2004, **330(3/4)**: 291.
- [56] YOON S H, KIM D W, CHO S Y, *et al.* Investigation of the relations between structure and microwave dielectric properties of divalent metal tungstate compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26(10/11)**: 2051.
- [57] KRŽMANC M M, LOGAR M, BUDIČ B, *et al.* Dielectric and microstructural study of the SrWO_4 , BaWO_4 , and CaWO_4 scheelite ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(8)**: 2464.
- [58] KHOBRAGADE N, SINHA E, ROUT S K, *et al.* Structural, optical and microwave dielectric properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ ceramics prepared by the solid state reaction route. *Ceramics International*, 2013, **39(8)**: 9627.
- [59] PÔRTO S L, LONGO E, PIZANI P S, *et al.* Photoluminescence in the $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_4$ system at room temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181(8)**: 1876.
- [60] LONGO V M, ORHAN E, CAVALCANTE L S, *et al.* Understanding the origin of photoluminescence in disordered $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{WO}_4$: an experimental and first-principles study. *Chemical Physics*, 2007, **334(1/2/3)**: 180.
- [61] NAJAFVANDZADEH N, VALI R. The electronic and microwave dielectric properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ alloys by first principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, **572**: 266.
- [62] ZHANG Q, SU H, ZHANG H W, *et al.* Bond, vibration and microwave dielectric characteristics of $\text{Zn}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{WO}_4$ ceramics with low temperature sintering. *Journal of Materials*, 2022, **8(2)**: 392.
- [63] ZHANG Q, XU L L, TANG X L, *et al.* Electronic structure, Raman spectra, and microwave dielectric properties of co-substituted ZnWO_4 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **874**: 159928.
- [64] YIN C Z, LI C C, YANG G J, *et al.* $\text{NaCa}_4\text{V}_5\text{O}_{17}$: a low-firing microwave dielectric ceramic with low permittivity and chemical compatibility with silver for LTCC applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(2)**: 386.
- [65] XIANG H C, LI C C, TANG Y, *et al.* Two novel ultralow temperature firing microwave dielectric ceramics LiMVO_6 (M=Mo, W) and their chemical compatibility with metal electrodes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(13)**: 3959.
- [66] CAO H M, CHEN L, LI B. A new microwave dielectric ceramic $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ with low sintering temperature. *Materials Letters*, 2022, **326**: 132924.
- [67] LIN M C, LING I C, HSU T H, *et al.* Investigation of the correlation between structure and microwave dielectric properties of ZnV_2O_6 ceramic using P-V-L bond theory. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(8)**: 5016.
- [68] YANG R J, CHEN L, LI B. A new rare-earth orthovanadate microwave dielectric ceramic: ErVO_4 . *Materials Chemistry and Physics*, 2023, **301**: 127630.
- [69] ZHANG P, FAN X, FAN X Y. Effects of Cu^{2+} substitution on the sintering behavior, crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{Li}_3\text{Mg}_4\text{NbO}_8$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, **316**: 129118.
- [70] XIE F, ZHOU S, GAO F, *et al.* Raman vibration, bond chemistry and enhanced microwave dielectric properties of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ ceramics under an oxygen atmosphere. *Ceramics International*, 2022, **48(21)**: 32049.
- [71] PENG S, LI C, GAO X H, *et al.* Crystal structures, chemical bonds, and microwave dielectric properties of $\text{ZnCu}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics. *Ceramics International*, 2024, **50(1)**: 2396.
- [72] HUANG Z P, QIAO J L, LI L X. Enhanced dielectric properties and chemical bond characteristics of MgNb_2O_6 ceramics due to magnesium oxide doping. *Ceramics International*, 2023, **49(20)**: 32946.
- [73] WANG G, YAN H, HU Y F, *et al.* Microstructure evolution, crystal structure, Raman analysis, bond characteristics and enhanced microwave dielectric properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{ZrNb}_2\text{O}_8$ solid solution ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49(22)**: 35264.
- [74] YANG H Y, CHAI L, LIU Q, *et al.* Ionic substitution effects on the structure-property relationship of $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ microwave dielectric ceramics. *Ceramics International*, 2022, **48(17)**: 25292.
- [75] WU F F, ZHOU D, DU C, *et al.* Temperature stable $\text{Sm}(\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.9$) microwave dielectric ceramics with ultra-low dielectric loss for dielectric resonator antenna applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9(31)**: 9962.
- [76] LIU H T, WANG G, ZHANG H W. Correlation between crystal structure, bond characteristics, Raman vibrations, and improved microwave dielectric properties of high-performance $\text{Zn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NbO}_4$ ceramics: first principle calculation and experiment. *Ceramics International*, 2023, **49(18)**: 30001.
- [77] WANG J, ZELENYUK A, IMRE D, *et al.* Big data management with incremental K-means trees-GPU-accelerated construction and visualization. *Informatics*, 2017, **4(3)**: 24.
- [78] ZHENG J Y, WANG S, GAO L H, *et al.* First-principles calculations of crystal structure, electronic structure and optical properties of $\text{Ba}_2\text{RETaO}_6$ (RE = Y, La, Pr, Sm, Gd). *Journal of Materials Science*, 2018, **53(13)**: 9401.
- [79] HUO J M, ZHONG C W, LI E Z, *et al.* New temperature stable YbTaO_4 microwave dielectric ceramic with monoclinic structure. *Ceramics International*, 2022, **48(23)**: 34465.
- [80] KIM E S, JEON C J. Dependence of microwave dielectric properties on structural characteristics of ilmenite, tri-rutile and wolframite ceramics. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2011, **1(1)**: 127.
- [81] YANG H Y, GUO Z X, XIONG Z, *et al.* Bond theory, vibrational spectroscopy, and dielectric responses of trirutile ATa_2O_6 (A = Mg, Ni) microwave ceramics. *Ceramics International*, 2024, **50(11)**: 19171.
- [82] FANG Z X, YANG H Y, YANG H C, *et al.* Ilmenite-type MgTiO_3 ceramics by complex $(\text{Mn}_{1/2}\text{W}_{1/2})^{4+}$ cation co-substitution producing improved microwave characteristics. *Ceramics International*, 2021, **47(15)**: 21388.
- [83] SHI L, WANG X Y, PENG R, *et al.* Bond characteristics and microwave dielectric ceramic of rare-earth tantalite NdTaO_4 ceramic. *Ceramics International*, 2022, **48(20)**: 30101.
- [84] SHI L, WANG X Y, PENG R, *et al.* Effect of Mn^{2+} doping on the lattice and the microwave dielectric properties of MgTa_2O_6 ceramics. *Ceramics International*, 2022, **48(14)**: 20096.
- [85] SHI L, WANG X Y, PENG R, *et al.* Crystallographic characteristics and microwave dielectric properties of Ni-modified MgTa_2O_6 ceramics. *Ceramics International*, 2021, **47(16)**: 22514.
- [86] WU X H, JING Y L, LI Y X, *et al.* Novel tri-rutile $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{TaO}_4$

- microwave dielectric ceramics: crystal structure chemistry, Raman vibration mode, and chemical bond characteristic in-depth studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, **126(34)**: 14680.
- [87] YANG H Y, ZHANG S R, CHEN Y W, *et al.* Crystal chemistry, Raman spectra, and bond characteristics of trirutile-type $\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{TaO}_4$ microwave dielectric ceramics. *Inorganic Chemistry*, 2019, **58(1)**: 968.
- [88] LIU K, ZHANG H W, LIU C, *et al.* Relationship between microwave dielectric properties and structure of Ca^{2+} -substituted $\text{ZnZrTa}_2\text{O}_8$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **934**: 167981.
- [89] LIN Y J, WANG S F, LAI B C, *et al.* Densification, microstructure evolution, and microwave dielectric properties of $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrTa}_2\text{O}_8$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(8)**: 2825.
- [90] WANG G, ZHANG D N, LI J, *et al.* Structural dependence of microwave dielectric performance of wolframite structured $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ZrNb}_2\text{O}_8$ ceramics: crystal structure, microstructure evolution, Raman analysis and chemical bond theory. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(6)**: 3445.
- [91] GUO Y P, OHSATO H, KAKIMOTO K I. Characterization and dielectric behavior of willemite and TiO_2 -doped willemite ceramics at millimeter-wave frequency. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26(10/11)**: 1827.
- [92] LEI W, LU W Z, ZHU J H, *et al.* Microwave dielectric properties of ZnAl_2O_4 - TiO_2 spinel-based composites. *Materials Letters*, 2007, **61(19/20)**: 4066.
- [93] KAGOMIYA I, MATSUDA Y, KAKIMOTO K, *et al.* Microwave dielectric properties of YAG ceramics. *Ferroelectrics*, 2009, **387(1)**: 1.
- [94] FU Z F, LIU P, MA J L, *et al.* Novel series of ultra-low loss microwave dielectric ceramics: $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{BO}_6$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$). *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(3)**: 625.
- [95] YANG J, PANG J B, LUO X F, *et al.* Phase structure, bond features, and microwave dielectric characteristics of Ruddlesden-Popper type Sr_2TiO_4 ceramics. *Materials*, 2023, **16(14)**: 5195.
- [96] LI H, XIANG R, CHEN X Q, *et al.* Intrinsic dielectric behavior of Mg_2TiO_4 spinel ceramic. *Ceramics International*, 2020, **46(4)**: 4235.
- [97] KIM H T, BYUN J D, KIM Y. Microstructure and microwave dielectric properties of modified zinc titanates (II). *Materials Research Bulletin*, 1998, **33(6)**: 975.
- [98] WANG Y J, LI J, FANG W S, *et al.* A novel ultra-high Q microwave dielectric ceramic ZnMgTiO_4 with spinel structure. *Ceramics International*, 2023, **49(22)**: 35420.
- [99] GEORGE S, SEBASTIAN M T. Synthesis and microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q , $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ ($\text{A}=\text{Mg}, \text{Zn}$) ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93(8)**: 2164.
- [100] GUO H H, FU M S, ZHOU D, *et al.* Design of a high-efficiency and-gain antenna using novel low-loss, temperature-stable $\text{Li}_2\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(1)**: 912.
- [101] LIU K, SHI L, WANG X Y, *et al.* Li^+ enrichment to improve the microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics and the relationship between structure and properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(4)**: 1483.
- [102] JOVIC N, ANTIC B, KREMENOVIC A, *et al.* Cation ordering and order-disorder phase transition in co-substituted $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinels. *Physica Status Solidi (a)*, 2003, **198(1)**: 18.
- [103] TANG Y, SHEN S Y, LI J, *et al.* Characterization of structure and chemical bond in high- Q microwave dielectric ceramics $\text{LiM}_2\text{GaTi}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$). *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(11)**: 4573.
- [104] QING Z J, LIU A, DUAN S M, *et al.* Structure, chemical bonding characteristics and microwave dielectric properties of $\text{Li}_5\text{Mg}_3\text{Ti}_2\text{O}_9\text{F}$ ceramic with low sintering temperature. *Ceramics International*, 2024, **50(9)**: 15195.
- [105] LOWNDES R, AZOUGH F, CERNIK R, *et al.* Structures and microwave dielectric properties of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32(14)**: 3791.
- [106] YOSHIDA M, HARA N, TAKADA T T T, *et al.* Structure and dielectric properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3})\text{TiO}_3$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, **36**: 6818.
- [107] XIONG Z, TANG B, LUO F C, *et al.* Characterization of structure, chemical bond and microwave dielectric properties in $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3$ ceramic substituted by chromium for titanium. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **835**: 155249.
- [108] YANG H Y, ZHANG S R, YANG H C, *et al.* Structural evolution and microwave dielectric properties of x . *Inorganic Chemistry*, 2018, **57(14)**: 8264.
- [109] HU Z C, LI E Z, YANG H C, *et al.* Ionic substitution effects on the crystal structure and microwave dielectric properties of rutile $\text{Zr}_{0.15}\text{Nb}_{0.3}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_2$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, **35(1)**: 15.
- [110] LIU Y, CHENG Z L, GAN L, *et al.* Microwave dielectric properties and sintering behavior of a novel low-cost lightweight, middle- ϵ_r , $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ceramics. *Ceramics International*, 2024, **50(1)**: 2103.