

钒取代对 LaTaO₄ 陶瓷微观结构和微波介电性能的影响

李文元^{1,2}, 徐佳楠^{1,2}, 邓瀚澳¹, 常爱民¹, 张博¹

(1. 中国科学院 新疆理化技术研究所, 特殊环境条件功能材料与器件重点实验室, 新疆电子信息材料与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 微波介质陶瓷是 5G/6G 通信技术的关键材料, 广泛应用于谐振器、滤波器、介质基板等电子元器件。随着无线移动通信频率的不断提升, 对微波介质陶瓷提出了更高要求, 特别是需要更高的品质因数(Q)和接近零的谐振频率温度系数(τ_f), 以有效补偿高频信号在传输过程中迅速衰减, 并提高其工作稳定性。本研究采用固相烧结法制备了 La(Ta_{1-x}V_x)O₄ (LTV- x , $0 \leq x \leq 0.4$) 陶瓷, 并通过晶体结构精修、透射电子显微镜和微波介电测试, 研究了其结构和介电性能。在该体系中合成了两种具有优异微波介电性能的 La(Ta_{1-x}V_x)O₄ 陶瓷, 分别为 LTV-0.3 (相对介电常数 $\epsilon_r = 22.15$, $Q \times f = 90100$ GHz, $\tau_f = -9.52 \times 10^{-6}$ °C⁻¹) 和 LTV-0.4 ($\epsilon_r = 21.75$, $Q \times f = 84100$ GHz, $\tau_f = -4.50 \times 10^{-6}$ °C⁻¹) 陶瓷。研究发现, V⁵⁺ 取代诱导了 LaTaO₄ 从单斜相(P2₁/c)向正交相(Cmc2₁)转变, 并有效降低了相变温度。随着 x 增加, ϵ_r 和 τ_f 均呈下降趋势。 $Q \times f$ 不仅与相对密度有关, 还与晶胞的堆积分数有关。鉴于其低损耗和良好的温度稳定性, 该系列陶瓷材料在移动通信基站、卫星导航和雷达通信等领域展现出良好的应用前景。

关键词: LaTaO₄; 微波介电性能; 谐振频率温度系数; 离子取代; 堆积分数

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)06-0697-07

Effect of V⁵⁺ Substitution on Microstructure and Microwave Dielectric Properties of LaTaO₄ Ceramics

LI Wenyan^{1,2}, XU Jianan^{1,2}, DENG Han'ao¹, CHANG Aimin¹, ZHANG Bo¹

(1. State Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Special Environmental Conditions, Xinjiang Key Laboratory of Electronic Information Materials and Devices, Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Microwave dielectric ceramics are essential materials for 5G/6G communication technology and are primarily employed in fabrication of electronic components such as resonators, filters and dielectric substrates. With the increasing frequency of wireless mobile communication, it is necessary to develop microwave dielectric ceramics with higher quality factor (Q) and near-zero temperature coefficient of resonance frequency (τ_f), thus effectively compensating for rapid attenuation of high-frequency signals in transmission process and enhancing stability of their operation. Consequently, La(Ta_{1-x}V_x)O₄ (LTV- x , $0 \leq x \leq 0.4$) ceramics were prepared by solid-phase sintering. The

收稿日期: 2024-11-13; 收到修改稿日期: 2024-12-31; 网络出版日期: 2025-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(62471468); 中国科学院青年创新促进会项目(Y2023117); 新疆自然科学基金(2024D01E32); 新疆天山英才培养计划(2023TSYCCX0092)

National Natural Science Foundation of China (62471468); Youth Innovation Promotion Association of CAS (Y2023117); Natural Science Foundation of Xinjiang (2024D01E32); Xinjiang Tianshan Talent Training Program (2023TSYCCX0092)

作者简介: 李文元(1999-), 男, 博士研究生. E-mail: liwenyuan22@mailsucas.ac.cn

LI Wenyan (1999-), male, PhD candidate. E-mail: liwenyuan22@mailsucas.ac.cn

通信作者: 张博, 研究员. E-mail: zhangbocas@ms.xjb.ac.cn

ZHANG Bo, professor. E-mail: zhangbocas@ms.xjb.ac.cn

structure and dielectric properties of ceramics were investigated using crystal structure refinement, transmission electron microscopy and microwave dielectric property measurements. Two specific compositions of $\text{La}(\text{Ta}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ ceramics with excellent microwave dielectric properties were synthesized in this system, namely LTV-0.3 (relative dielectric constant $\epsilon_r=22.15$, $Q \times f=90100$ GHz, $\tau_f=-9.52 \times 10^{-6}$ $^\circ\text{C}^{-1}$) and LTV-0.4 ($\epsilon_r=21.75$, $Q \times f=84100$ GHz, $\tau_f=-4.50 \times 10^{-6}$ $^\circ\text{C}^{-1}$) ceramics. Results indicate that V^{5+} substitution induces the phase transition of LaTaO_4 from monoclinic (P21/c) to orthorhombic (Cmc21) phases, while the phase transition temperature is effectively reduced. Their ϵ_r and τ_f values decrease with increasing x due to phase transition. The $Q \times f$ values are influenced not only by relative density but also by packing fraction of the unit cell. Considering their low loss and good temperature stability, these ceramic materials demonstrate promising potential for applications in mobile communication base stations, satellite navigation and radar communication technologies.

Key words: LaTaO_4 ; microwave dielectric property; temperature coefficient of resonance frequency; ionic substitution; packing fraction

微波通信凭借其超低时延和超大带宽容量,已成为最具发展前景的通信技术之一。近年来,微波介质陶瓷作为 5G/6G 通信技术的关键材料,在微波通信领域受到了广泛关注^[1-2]。然而,开发具有适宜相对介电常数(ϵ_r)和低介电损耗($\tan\delta$)的微波介质陶瓷,仍然是当前亟待解决的核心问题。介电损耗与微波介质陶瓷的品质因数($Q=1/\tan\delta$)密切相关,而 $Q \times f$ (品质因数与谐振频率的乘积)直接影响器件的能量损耗及通信系统的整体能耗。此外,为了确保通信基站的稳定性,微波介质陶瓷的 τ_f 通常需要接近零,以减小温度变化对器件性能的影响。因此,理想的微波介质陶瓷需应同时满足适宜的 ϵ_r 、高 $Q \times f$ 以及近零的 τ_f 三个关键性能指标。然而,由于 ϵ_r 、 $Q \times f$ 和 τ_f 三者相互制约,能够在这三个参数之间实现平衡的微波介质陶瓷体系较少,难以满足实际应用需求。为此,研究人员正致力于探索新型微波介质陶瓷体系,以满足现代毫米波通信技术对高频率、高功率及高稳定性的迫切需求。

稀土铌酸盐(RENbO_4)在微波频段展现出较高的品质因数和较低的介电损耗,同时通常具有更接近于零的谐振频率温度系数,已被广泛研究和应用。作为 RENbO_4 的同系物,稀土钽酸盐(ReTaO_4)化合物近年来凭借其优异的高温相稳定性和力学性能,在光电子领域崭露头角^[3-5]。然而,其在微波介电性能上的研究尚不充分。值得注意的是, Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 具有非常相似的物理化学性质,特别是电负性($X_{\text{Nb}}=1.6$, $X_{\text{Ta}}=1.5$)和离子半径($R_{\text{Nb}}=0.7$ Å, $R_{\text{Ta}}=0.73$ Å),两者可以在化合物中被部分甚至完全互换,这一观点已在许多报道中得到证实^[6-8]。因此, ReTaO_4 系陶瓷的微波介电性能值得深入研究。在 ReTaO_4 体系中, LaTaO_4 (LT) 陶瓷是典型的多功能陶瓷材料,因

其在光催化、电子活性、离子电导率和发光特性方面的优异表现,已受到广泛研究^[9-11]。然而,其在微波领域内的研究还处于起步阶段,且关于其结构和基础理论研究较为欠缺。因此,深入探讨 LT 陶瓷的微波介电性能正符合当前技术发展的需求和趋势。考虑到 V^{5+} ($R_{\text{V}}=0.59$ Å) 和 Ta^{5+} ($R_{\text{Ta}}=0.73$ Å) 具有相似的离子半径和相同的价态^[12],在低掺杂含量下, V^{5+} 可替换 Ta^{5+} 形成置换固溶体。此外,与 Ta^{5+} (离子极化率 4.73 Å³) 相比, V^{5+} 的离子极化率 (2.92 Å³) 较小,可降低由极化率和克劳修斯-莫索蒂 (Clausius-Mosotti) 关系估算的介电常数^[13-14],从而使 LT 陶瓷在 5G/6G 通信和毫米波技术领域展现出广阔的应用前景。

本工作通过引入 V^{5+} , 结合实验结果和相关介电理论,详细分析了 LT 陶瓷体系的离子改性及其对微波介电性能的影响因素。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用常规固相反应法制备了 $\text{La}(\text{Ta}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ (LTV- x , $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 陶瓷。实验所用原料包括高纯度 La_2O_3 (99.9%)、 Ta_2O_5 (99.99%) 和 V_2O_5 (99%)。首先,按照 $\text{La}(\text{Ta}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ 的化学计量比精确称量原料粉末。随后,将称量好的粉末与氧化锆球磨珠和无水乙醇按一定比例混合,置于球磨罐中球磨 8 h,以确保原料充分混合。球磨后的混合物在 80 $^\circ\text{C}$ 下烘干,随后在 1000 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h,以完成初步的固相反应。煅烧后的粉末再次球磨 8 h,以进一步均质化并细化颗粒尺寸。接着,向干燥的粉末中加入质量分数为 5% 的聚乙烯醇 (PVA) 作为黏合剂,进行造粒处理。造粒后的粉末通过压制成型,得

到直径为 10 mm、高度为 4~5 mm 的圆柱形坯体。坯体样品首先以 2 °C/min 的升温速率加热至 650 °C, 并保温 2 h 以去除 PVA 黏合剂。随后, 以 1 °C/min 的升温速率将样品加热至 1200~1550 °C, 并在该温度下保温 4 h 进行烧结。最后, 样品随炉冷却至室温, 得到致密的 La(Ta_{1-x}V_x)O₄ 陶瓷样品。

1.2 样品性能表征

采用 X 射线衍射仪(XRD; Bruker D8-Advance, 布鲁克公司, 德国)测定陶瓷的物相结构, 使用 Cu K α 谱线, 扫描速度为 1 (°)/min, 步长为 0.02°; 采用扫描电子显微镜(SEM; SUPRA 55VP, 蔡司公司, 德国)和场发射透射电子显微镜(TEM; JEOL JEM-F200, 日本电子株式会社, 日本)分析陶瓷的微观结构; 使用分析天平(XS64, 梅特勒-托利多公司, 瑞士)和阿基米德排水法测定陶瓷的表观密度。利用矢量网络分析仪(N5230C, Agilent, 美国)测试陶瓷样品的微波介电性能, 测试原理依据两端短路介质谐振器法(Hakki-Coleman 法^[15]), 采用平行板谐振法的 TE₀₁₈ 模式, 谐振频率为 5~8 GHz。 τ_f 通过以下公式计算:

$$\tau_f = \frac{f_{85} - f_{25}}{f_{25}(85 - 25)} \quad (1)$$

式中, f_{25} 和 f_{85} 分别表示陶瓷样品在 25 和 85 °C 时的谐振频率。样品的相对密度(ρ_r)为表观密度(ρ)与理论密度(ρ_{th})的比值, 如式(2)所示。

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{th}} \times 100\% \quad (2)$$

采用阿基米德排水法测定样品的表观密度, 理论密

度按下式计算:

$$\rho_{th} = \frac{MZ}{N_A V_C} \quad (3)$$

式中, M 、 Z 、 N_A 和 V_C 分别表示相对分子质量、晶胞中的物质的量、阿伏伽德罗常数和晶胞体积。

2 结果与讨论

2.1 相结构分析

为了理解相变机制, 研究了 1400 °C 下烧结的 LTV- x ($0 \leq x \leq 0.4$) 陶瓷样品的 XRD 图谱, 结果如图 1(a) 所示。分析表明, 在 $0 \leq x \leq 0.2$ 的范围内陶瓷样品呈现单斜晶系结构, 其空间群为 P21/c (PDF 17-3630)。同时可以看出, 随着 V⁵⁺ 含量的增加, LaTaO₄ 单斜相的最强特征衍射峰(210)的强度呈现明显的减弱趋势, 这归因于具有较小离子半径的 V⁵⁺ (0.59 Å, 配位数 CN=6) 取代减小了单斜畸变。当 $x=0.3$ 时, 观察到 (210) 衍射峰不再是最强峰, 这表明材料的晶体结构已从单斜相转变为正交相。以往的研究表明, 这种相变现象在实现近零 τ_f 方面具有重要应用前景, 同时为调控介电常数提供了有效途径^[16]。随着取代量的进一步增加, 在 LTV- x 陶瓷中观察到 LaVO₄(LV) 单斜相(P21/n)和 LaTaO₄ 正交相(Cmc21)的复合相区域, 这一现象与 Guo 等^[17]的研究结果类似。为了进一步研究 LTV- x 陶瓷的晶胞参数及其结构变化, 本研究基于单斜相 LaTaO₄、正交相 LaTaO₄ 和单斜相 LaVO₄ 模型进行了 Rietveld 精修, 如图 1(b~f) 和表 S1 所示。通过精修得到的可靠性系数 R_p 和 R_{wp} 均小于

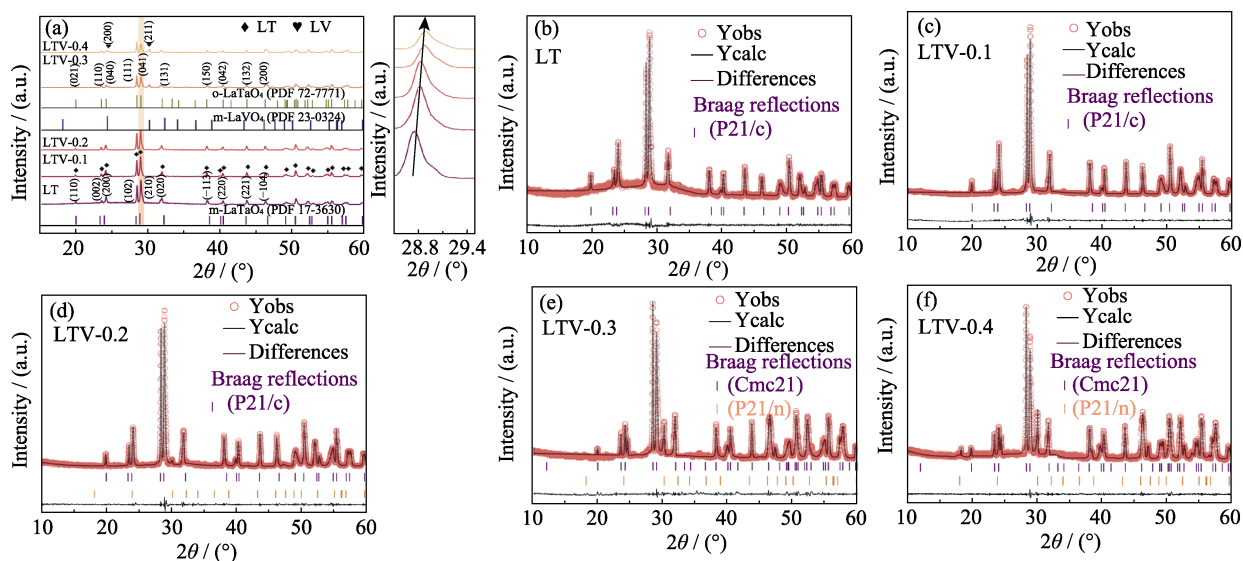


图 1 1400 °C 烧结 4 h 制备的 LTV- x ($0 \leq x \leq 0.4$) 陶瓷的(a)XRD 图谱和(b~f) Rietveld 精修拟合图

Fig. 1 XRD patterns (a) and Rietveld refinement XRD patterns (b-f) of LTV- x ceramics sintered at 1400 °C for 4 h

10%, 且 $R_p < R_{wp}$, 表明精修数据可靠。

2.2 显微结构分析

LTV- x 陶瓷的 SEM 照片和能谱仪(EDS)分析结果如图 2 所示。可以观察到陶瓷微观结构致密, 晶粒均匀, 晶界清晰, 孔隙数量较少。随着 x 增加, 相变温度由 1500 °C(LT)降低到 1200 °C(LTV-0.4)(V_2O_5 熔点为 690 °C, Ta_2O_5 熔点为 1800 °C), 晶粒平均尺寸由 4.93 μm 减小到 2.06 μm , 这表明 V^{5+} 离子取代促进了相变温度降低和晶粒尺寸减小。EDS 分析证实, LTV-0.3 陶瓷中 Ta 元素和 V 元素分布位置互为补充, 这与 XRD 分析结果一致。

为了可视化局部结构的演变, 图 3 展示了 LTV-0.3 陶瓷的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片和选区电子衍射(SAED)图案。如图 3(a, b)所示, LTV-0.3 陶瓷中有明显的宏观畴。图 3(a1)展示了 LTV-0.3 沿[020]方向的 SAED 图案, 其可以被索引为正交晶系结构。图 3(b1)则揭示了沿[010]

晶带轴方向存在单斜晶系。HRTEM 照片显示了与晶体结构相符的原子排列。其中, 正交相的晶格条纹间距分别为 2.0 Å(对应于(200)晶面)和 2.8 Å(对应于(002)晶面), 单斜相的晶格条纹间距分别为 5.5 Å(对应于($\bar{1}$ 01)晶面)和 4.2 Å(对应于(101)晶面), 如图 3(a2, b2)所示。这些结果与 XRD 分析高度一致, 进一步证实了当 $x \geq 0.3$ 时, $LaTaO_4$ 正交相与 $LaVO_4$ 单斜相两相共存。

2.3 密度分析

LTV- x 陶瓷的表观密度与烧结温度的关系如图 4 所示。可以看出, 随着烧结温度升高, 陶瓷的表观密度增加, 原因在于高烧结温度促进了晶粒生长和晶粒均匀分布。所有样品在 1400 °C 烧结后相对密度均大于 95%, 这意味着密度、孔隙率和晶粒尺寸等因素对陶瓷质量的影响较小^[18]。因此, 所得样品的结构致密且均匀, 并具有明确的晶界, 这对降低介电损耗(或提高 $Q \times f$)具有重要作用。

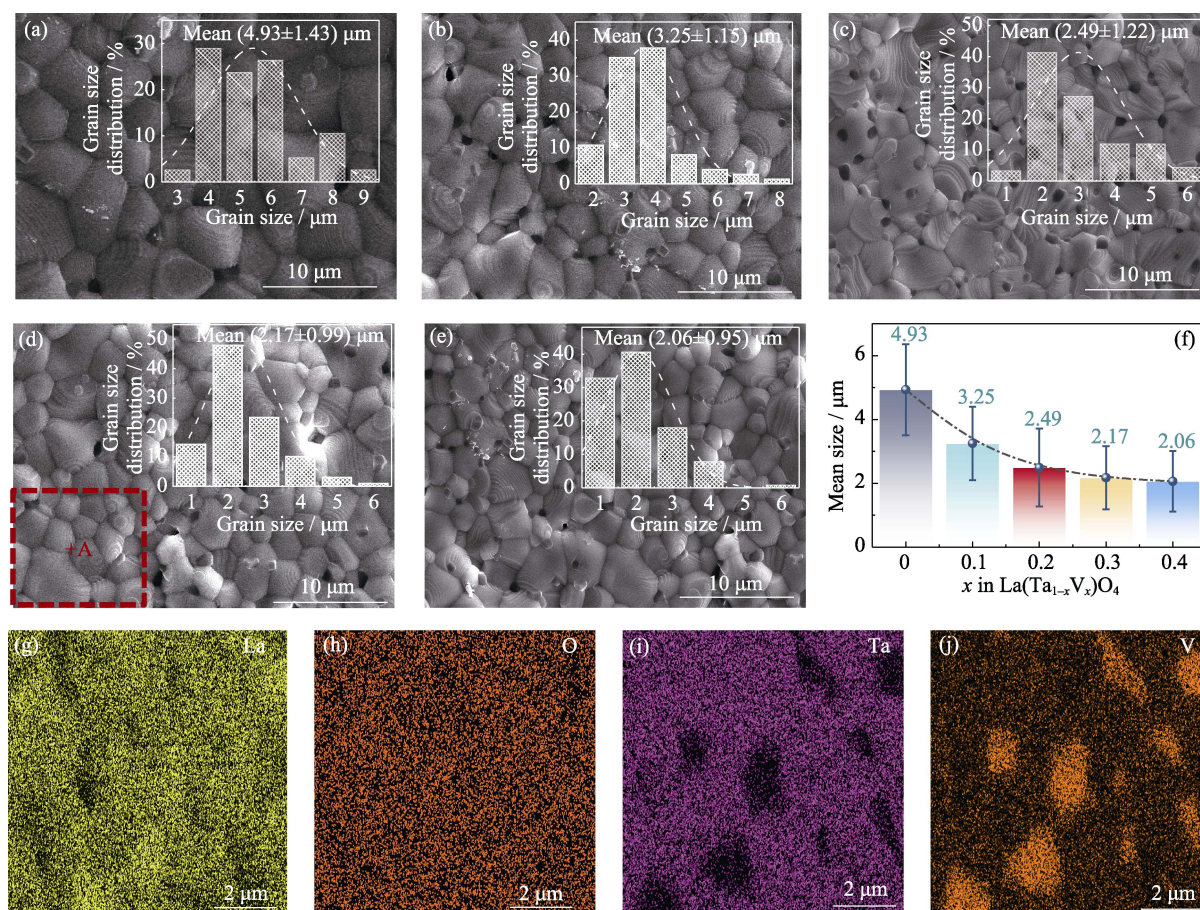


图2 LTV- x 陶瓷的 SEM 照片和 A 区的 EDS 元素面分析

Fig. 2 SEM images of LTV- x ceramics and EDS mappings of area A

(a-e) SEM images of LTV- x ceramics (x =(a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4); (f) Variation of grain size as a function of composition; (g-j) EDS mappings of area A in (d)

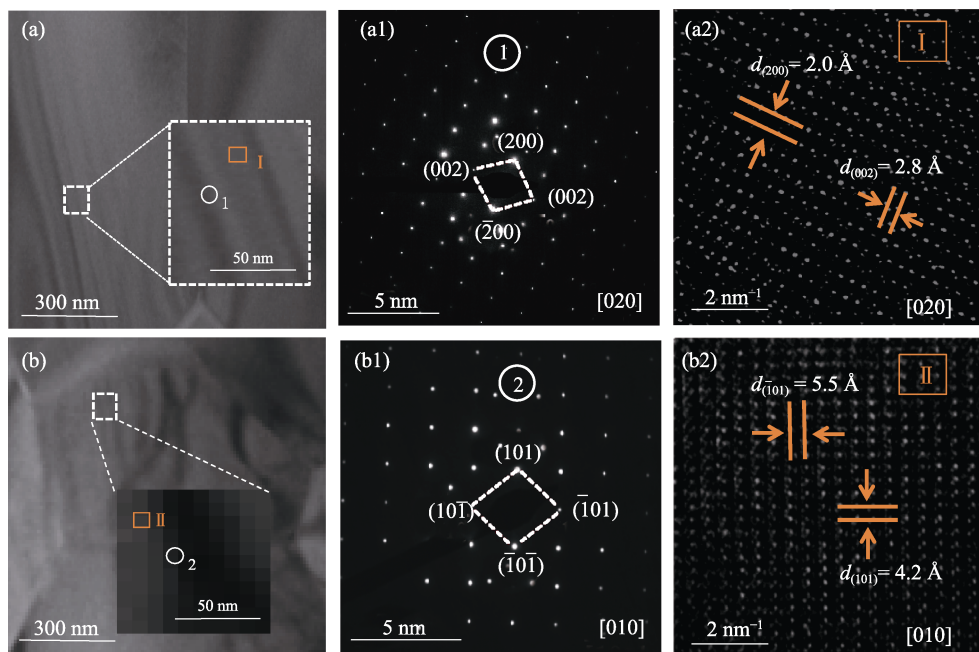
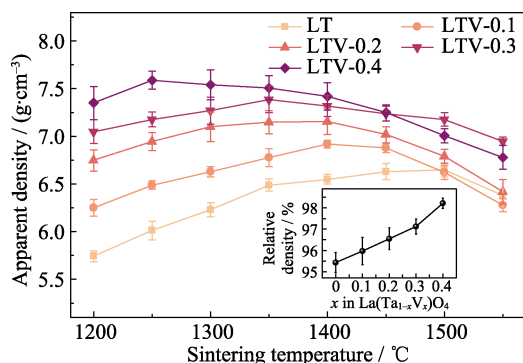


图 3 LTV-0.3 陶瓷的 TEM 和 HRTEM 表征结果

Fig. 3 TEM and HRTEM characterizations of LTV-0.3 ceramics

(a, b) TEM images; (a1, b1) SAED patterns corresponding to area 1 and 2; (a2, b2) HRTEM images of orthorhombic-phase LaTaO₄ and monoclinic-phase LaVO₄ corresponding to area I and II

图 4 LTV-*x* 陶瓷在不同温度烧结的表观密度和 1400 °C 烧结的相对密度Fig. 4 Apparent densities of LTV-*x* ceramics sintered at different temperatures and relative densities of ceramics sintered at 1400 °C

2.4 微波介电性能分析

图 5 为 LTV-*x* 陶瓷的 ϵ_r 、 $Q \times f$ 和 τ_f 。陶瓷的介电常数受内部因素(如极化率和结构特性)以及外部因素(如孔隙率和第二相)影响^[19-20]。为了消除孔隙率对 LTV-*x* 陶瓷介电常数的影响,采用 Bosman 与 Havinga 的介电常数修正公式进行计算校正^[21]:

$$\epsilon_{\text{cor}} = \epsilon_r (1 + 1.5P) \quad (4)$$

$$P = 1 - \rho_r \quad (5)$$

式中, ϵ_{cor} 、 ϵ_r 与 P 分别表示校正的介电常数、相对介电常数以及陶瓷的孔隙率。为了探究材料的相对介电常数和离子极化率之间的关系,研究人员提出

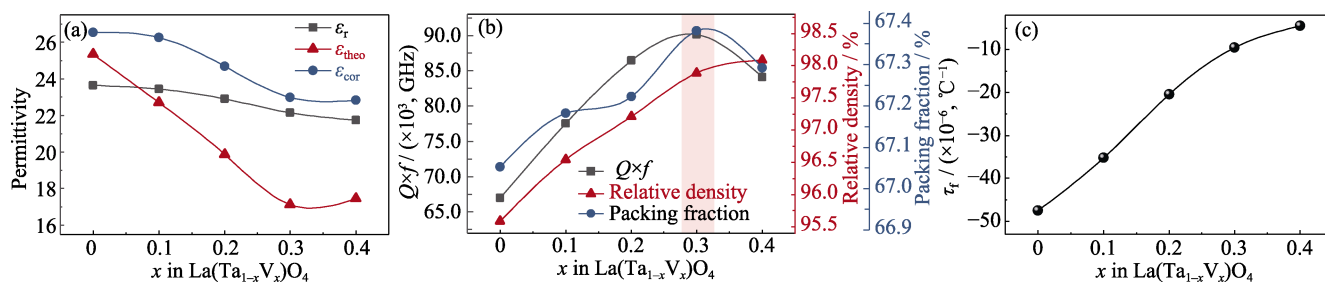
了理论介电常数(ϵ_{theo})的概念,可通过 Clausius-Mosotti 方程计算得到^[22]:

$$\epsilon_{\text{theo}} = (1 + 2b\alpha_{\text{theo}} / V_m) / (\alpha_{\text{theo}} / V_m) \quad (6)$$

式中, V_m 和 α_{theo} 分别表示摩尔体积和分子极化率, b 为 $4\pi/3$ 。分子极化率可以由离子极化率相加得到。由于各离子的离子极化率不同,不同离子取代会改变陶瓷样品的介电常数。理论分子离子极化率可以使用以下公式计算:

$$\alpha_{\text{theo}} = \alpha(\text{La}^{3+}) + (1-x)\alpha(\text{Ta}^{5+}) + x\alpha(\text{V}^{5+}) + 4\alpha(\text{O}^{2-}) \quad (7)$$

式中, $\alpha(\text{La}^{3+})$ 、 $\alpha(\text{Ta}^{5+})$ 、 $\alpha(\text{V}^{5+})$ 和 $\alpha(\text{O}^{2-})$ 是离子极化率,可以参考 Shannon^[14]的研究获得。计算得到的孔隙修正介电常数和理论介电常数如图 5(a)所示,实测介电常数、理论介电常数和孔隙修正介电常数的变化趋势一致。由于离子极化率依赖于经验参数,因此理论介电常数与实测值之间存在一定的偏差。而孔隙修正介电常数略高于实测介电常数,原因在于实际样品的相对密度未达到 100%,存在孔隙,导致介电常数降低,排除孔隙影响后,孔隙修正介电常数会随之增加。由 XRD 分析可知,在 $0 \leq x \leq 0.2$ 时,陶瓷形成了单相固溶体,由于极化率较小的 V^{5+} ($2.92 \text{ \AA}^3$) 取代了 Ta^{5+} ($4.73 \text{ \AA}^3$),导致 α_{theo} 从 18.840 下降到 18.116,进而引起介电常数降低。随着 V^{5+} 取代量的增加, LaVO_4 作为第二相出现在陶瓷中,且其含量随着取代量的增加而增加。据文献^[23]报道, LaVO_4 的微波介电性能为: $\epsilon_r=14.2$, $Q \times f=48197 \text{ GHz}$,

图 5 1400 °C 烧结 LTV- x 陶瓷的微波介电性能Fig. 5 Microwave dielectric properties of LTV- x ceramics sintered at 1400 °C

(a) Permittivity (ϵ_r : measured; ϵ_{theo} : calculated by Shannon's additive rule and Clausius-Mossotti relation; ϵ_{cor} : modified by Bosman and Havinga correction); (b) $Q \times f$, relative density, and packing fraction; (c) Evolution of τ_f as a functions of x for LTV- x ceramics

$\tau_f = -37.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。因此, 当 V^{5+} 取代量较少时, 受离子极化率的影响, 介电常数仅略微下降; 但随着 V^{5+} 取代量的增加, 受第二相的影响, 介电常数显著下降。

图 5(b) 显示了 LTV- x 陶瓷的 $Q \times f$ 随 x 的变化趋势。一般来说, 陶瓷材料的介电损耗受多种因素的共同影响, 包括晶格振动模式在内的本征损耗, 以及相对密度、第二相、晶粒尺寸以及晶格缺陷在内的非本征损耗^[24]。从图中可以看出, 不同组分陶瓷的 $Q \times f$ 随着 x 增加呈先升高后降低的趋势, 与相对密度的变化趋势基本一致。这说明 $Q \times f$ 受相对密度的显著影响。随着密度增大, 陶瓷的相对密度提高, 损耗渐少, $Q \times f$ 增大。但由于第二相 LaVO_4 的 $Q \times f$ 为 48197 GHz, 明显低于主晶相 LaTaO_4 。因此, 随着第二相含量的增多, 陶瓷体系的微波介电性能受到不利影响。另一方面, SEM 测试结果表明, 第二相的出现会明显增加相界数量, 而过多的相界会增大损耗, 导致 $Q \times f$ 降低。最终, 在 $x=0.4$ 时, 第二相与晶粒形貌成为影响 $Q \times f$ 的主要因素, 导致损耗增加, $Q \times f$ 降低。此外, 堆积分数(Packing fraction, P.F.)常作为结构表征参数之一, 用于分析材料结构演化对 $Q \times f$ 的影响^[25]。随着堆积分数的增加, 晶格振动减小, 从而降低材料的固有损耗^[26]。堆积分数可通过以下公式计算:

$$\text{P.F.} = \frac{4\pi \times (\eta_{\text{La}}^3 + \eta_{\text{Ta/V}}^3 + 4r_o^3)}{3V_{\text{cell}}} \times 4 \quad (8)$$

式中, r 为每个离子在其相应价态和配位数下的有效离子半径; V_{cell} 为晶胞体积。如图 5(b) 所示, 当堆积分数为最大值(67.39%)时, $Q \times f$ 达到最大值 90100 GHz, 表明堆积分数是影响 $Q \times f$ 的重要因素之一。

图 5(c) 是在不同掺杂量下 LTV- x 陶瓷 τ_f 的变化趋势。随着 V^{5+} 含量的增加, τ_f 逐渐降低。当 $x \geq 0.3$ 时, 陶瓷的 $|\tau_f| < 10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 符合实际应用要求。这表明掺入 V^{5+} 显著改善了 LTV- x 陶瓷的 τ_f 。按照键价理论, 掺入 V^{5+} 使体系的晶胞体积收缩, B 位键

价增大, 缓冲了热能吸收对体系晶格振动的影响, 从而导致 τ_f 下降^[13]。

通过引入 V^{5+} 可以诱导 LT 陶瓷的相变, 进而实现优异的微波介电性能, 这些性能的提升是在不添加任何辅助烧结助剂的情况下实现的。与纯 LT 微波介质陶瓷相比, LTV-0.3($\epsilon_r=22.15$, $Q \times f=90100 \text{ GHz}$, $\tau_f=-9.52 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 和 LTV-0.4($\epsilon_r=21.75$, $Q \times f=84100 \text{ GHz}$, $\tau_f=-4.50 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 陶瓷性能得到显著提升。因此, 掺入 V^{5+} 是提高 LaTaO_4 陶瓷微波介电性能的有效途径, 所研制的介电陶瓷在 5G/6G 微波介质器件中具有广阔的应用前景。

3 结论

本研究采用固相反应法制备了新型 LTV- x 陶瓷, 并对其物相组成、微观形貌以及介电性能进行了系统分析。 V^{5+} 取代诱导了单斜相向正交相的相变, 进而使 τ_f 接近零, 同时调控了介电常数。通过离子极化率和相对密度计算得到理论介电常数和孔隙修正介电常数, 其变化趋势与实测介电常数一致。而 $Q \times f$ 主要受微观结构、堆积分数等外在和内在因素的影响。最终, LTV-0.3($\epsilon_r=22.15$, $Q \times f=90100 \text{ GHz}$, $\tau_f=-9.52 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 和 LTV-0.4($\epsilon_r=21.75$, $Q \times f=84100 \text{ GHz}$, $\tau_f=-4.50 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 陶瓷获得了优异的微波介电性能。研究表明, 这些材料在 5G/6G 和未来毫米波应用中具有较强的竞争力。

补充材料:

本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240482> 查阅。

参考文献:

- [1] LI J, WANG Z, GUO Y, *et al.* Influences of substituting of $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ for Ti^{4+} on the phase compositions, microstructures,

- and dielectric properties of Li₂Zn[Ti_{1-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})₃]O₈ (0 ≤ x ≤ 0.3) microwave ceramics. *J. Adv. Ceram.*, 2023, **12**(4): 760.
- [2] FENG C, ZHOU X, TAO B, *et al.* Crystal structure and enhanced microwave dielectric properties of the Ce₂[Zr_{1-x}(Al_{1/2}Ta_{1/2})₃](MoO₄)₆ ceramics at microwave frequency. *J. Adv. Ceram.*, 2022, **11**(3): 392.
- [3] WANG J, CHONG X Y, ZHOU R, *et al.* Microstructure and thermal properties of RETaO₄ (RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials. *Scr. Mater.*, 2017, **126**: 24.
- [4] CHEN L, JIANG Y H, CHONG X Y, *et al.* Synthesis and thermophysical properties of RETa₃O₉ (RE=Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) as promising thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, **101**: 1266.
- [5] WU P, CHONG X Y, WU F S, *et al.* Investigation of the thermophysical properties of (Y_{1-x}Yb_x)TaO₄ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, **40**(8): 3111.
- [6] WANG G, ZHANG D N, HUANG X, *et al.* Crystal structure and enhanced microwave dielectric properties of Ta⁵⁺ substituted Li₃Mg₂NbO₆ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103**(1): 214.
- [7] LEE H J, HONG K S, KIM I T. Crystal structure and microwave dielectric properties of M(Nb_xTa_{1-x})₂O₆ solid solution (M=Mg or Zn). *J. Mater. Res.*, 2011, **12**: 1437.
- [8] ZHANG P, ZHAO Y G, LIU J, *et al.* Enhanced microwave dielectric properties of NdNbO₄ ceramic by Ta⁵⁺ substitution. *J. Alloys Compd.*, 2015, **649**: 90.
- [9] HAUGSRUD R, NORBY T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates. *Nat. Mater.*, 2006, **5**: 193.
- [10] FORBES T Z, NYMAN M, RODRIGUEZ M A, *et al.* The energetics of lanthanum tantalate materials. *J. Solid State Chem.*, 2010, **183**: 2516.
- [11] MACHIDA M, MURAKAMI S, KIJIMA T, *et al.* Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide tantalates, LnTaO₄ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, and Sm). *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 3289.
- [12] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**: 751.
- [13] BOSMAN A J, HAVINGA E E. Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds. *Phys. Rev.*, 1963, **129**: 1593.
- [14] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Appl. Phys.*, 1993, **73**: 348.
- [15] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, 1960, **8**(4): 402.
- [16] KIM D W, KWOND K, YOON S H, *et al.* Microwave dielectric properties of rare-earth ortho-niobates with ferroelasticity. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(12): 3861.
- [17] GUO D, ZHOU D, LI W B, *et al.* Phase evolution, crystal structure, and microwave dielectric properties of water-insoluble (1-x)LaNbO₄-xLaVO₄ (0 ≤ x ≤ 0.9) ceramics. *Inorg. Chem.*, 2017, **56**(15): 9321.
- [18] BAO J, DU J L, LIU L T. A new type of microwave dielectric ceramic based on K₂O-SrO-P₂O₅ composition with high quality factor and low sintering temperature. *Ceram. Int.*, 2021, **48**: 784.
- [19] LIAO Q W, LI L X, REN X, *et al.* New low-loss microwave dielectric material ZnTiNbTaO₈. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**: 3237.
- [20] WU F F, ZHOU D, DU C, *et al.* Temperature stable Sm(Nb_{1-x}V_x)O₄ (0.0 ≤ x ≤ 0.9) microwave dielectric ceramics with ultra-low dielectric loss for dielectric resonator antenna applications. *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**: 9962.
- [21] YANG M, ZOU H X, YANG H M, *et al.* Phase composition and microwave dielectric properties of NaSrB_{5+5x}O_{9+7.5x} composite ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2023, **43**(5): 1964.
- [22] XIANG H C, FANG L, JIANG X W, *et al.* A novel temperature stable microwave dielectric ceramic with garnet structure: Sr₂NaMg₂V₃O₁₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**: 399.
- [23] WANG Y, ZUO R Z, ZHANG C, *et al.* Low-temperature-fired ReVO₄ (Re=La, Ce) microwave dielectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98**(1): 1.
- [24] KIM W S, KIM T H, KIM E S, *et al.* Microwave dielectric properties and far infrared reflectivity spectra of the (Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO₄ ceramics with additives. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**: 5367.
- [25] CAO Y C, ZHANG L B, MEI H R, *et al.* Crystal structure, phonon characteristics, and dielectric properties of CaMgGe₂O₆: a novel diopside microwave dielectric ceramic. *Ceram. Int.*, 2022, **48**(6): 8783.
- [26] DU K, YIN C Z, YANG J Q, *et al.* Crystal structure, far-infrared spectra, and microwave dielectric properties of bazirite-type BaZr(Si_{1-x}Ge_x)₃O₉ ceramics. *Ceram. Int.*, 2022, **48**(3): 3592.

补充材料

钒取代对 LaTaO_4 陶瓷微观结构和微波介电性能的影响李文元^{1,2}, 徐佳楠^{1,2}, 邓瀚澳¹, 常爱民¹, 张 博¹

(1. 中国科学院 新疆理化技术研究所, 特殊环境条件功能材料与器件重点实验室, 新疆电子信息材料与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

表 S1 Rietveld 精修得到的 LTV-x 陶瓷的晶胞参数和可靠因子

Table S1 Lattice parameters and reliable factors of LTV-x ceramics obtained by the Rietveld profile refinement method

x	Atom	Atom position			Mult	Occupancy	Refining reliability factor		Volume/ $\text{\AA}^3$
		x	y	z			$R_{\text{wp}}/\%$	$R_p/\%$	
0	La1	0.0000	0.6292	0.2500	4	1.0000	8.45	6.18	326.04
	Ta1	0.0000	0.1036	0.2500	4	1.0000			
	O1	0.1460	0.2042	0.1572	8	1.0000			
	O2	0.2624	0.4663	0.3170	8	1.0000			
	O2	0.2624	0.4663	0.3170	8	1.0000			
0.1	La1	0.0000	0.6292	0.2500	4	1.0000	7.54	5.71	325.41
	Ta1	0.0000	0.1036	0.2500	4	0.9000			
	V1	0.0000	0.1036	0.2500	4	0.1000			
	O1	0.1460	0.2042	0.1572	8	1.0000			
	O2	0.2624	0.4663	0.3170	8	1.0000			
0.2	La1	0.0000	0.6292	0.2500	4	1.0000	8.62	6.42	324.98
	Ta1	0.0000	0.1036	0.2500	4	0.8000			
	V1	0.0000	0.1036	0.2500	4	0.2000			
	O1	0.1460	0.2042	0.1572	8	1.0000			
	O2	0.2624	0.4663	0.3170	8	1.0000			
0.3	La1	0.0000	0.6292	0.2500	4	1.0000	7.39	5.97	323.85
	Ta1	0.0000	0.1036	0.2500	4	0.7000			
	V1	0.0000	0.1036	0.2500	4	0.3000			
	O1	0.1460	0.2042	0.1572	8	1.0000			
	O2	0.2624	0.4663	0.3170	8	1.0000			
0.4	La1	0.0000	0.6292	0.2500	4	1.0000	9.27	7.24	323.61
	Ta1	0.0000	0.1036	0.2500	4	0.6000			
	V1	0.0000	0.1036	0.2500	4	0.4000			
	O1	0.1460	0.2042	0.1572	8	1.0000			
	O2	0.2624	0.4663	0.3170	8	1.0000			