

Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃: 一种被低估的 K40 微波介质陶瓷

何国强, 张恺恒, 王震涛, 包健, 席兆琛, 方振, 王昌昊,
王威, 王鑫, 姜佳沛, 李祥坤, 周迪

(西安交通大学 电子与信息学部, 电子科学与工程学院, 西安 710049)

摘要: 微波介质陶瓷是电子通信领域中不可或缺的材料, 尤其是在高频通信领域。因其独特的介电特性, 如高相对介电常数 ϵ_r 、低介质损耗和接近零的谐振频率温度系数 τ_f , 而被广泛应用于微波谐振器、滤波器、振荡器等微波元器件中。本研究制备了一种具有中介电常数的 Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃(BNN)陶瓷, 通过 X 射线衍射(XRD)和 Rietveld 精修确认其为单斜晶系, 空间群为 C12/m1。随着烧结温度的升高, 陶瓷的密度先增大后减小, 其体积密度(ρ_{obs})和相对密度(ρ_{rel})在 1550 °C 烧结时达到最大值, 分别为 6.32 g/cm³ 和 98%。在 1525 °C 烧结时, 陶瓷展现出最佳的微波介电性能: $\epsilon_r=38.44$, 品质因数 $Q \times f=25400$ GHz, $\tau_f=-6 \times 10^{-6}$ °C⁻¹。值得注意的是, 与文献研究报道的 11700 GHz 相比, 本研究制备的 BNN 陶瓷的 $Q \times f$ 提升了 117%, 这表明 BNN 陶瓷的微波介电性能可能因测试方法、原料性质及制备工艺等因素而被低估。此外, 利用这种陶瓷材料设计并仿真了一款全介质频率选择表面(Frequency Selective Surface, FSS), 其相对带宽约为 23.3%, 显示出优异的选频性能。BNN 陶瓷的上述特性不仅显示了其在微波介质陶瓷材料中的潜力, 而且其在 FSS 仿真中的出色表现也进一步被证实是一种被低估的微波介质陶瓷材料。

关键词: 微波介质陶瓷; 中介电常数; 复合钙钛矿; 频率选择表面

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)06-0639-08

Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃: An Underrated K40 Microwave Dielectric Ceramic

HE Guoqiang, ZHANG Kaiheng, WANG Zhentao, BAO Jian, XI Zhaochen, FANG Zhen,
WANG Changhao, WANG Wei, WANG Xin, JIANG Jiawei, LI Xiangkun, ZHOU Di

(School of Electronic Science and Engineering, Faculty of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Microwave dielectric ceramics are indispensable materials in the field of electronic communication, especially in high-frequency applications. They are widely used in microwave components such as resonators, filters, and oscillators due to their unique dielectric properties, including high relative dielectric constant (ϵ_r), low dielectric loss, and a temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) close to zero. In this study, a Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃ (BNN) ceramic with a medium dielectric constant was prepared, which was confirmed to be monoclinic system with the space group C12/m1 through X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement. As the sintering temperature increasing, the samples' densities initially rose, reaching a maximum bulk density (ρ_{obs}) of 6.32 g/cm³ and a relative density (ρ_{rel}) of 98% at 1550 °C before subsequently decreasing. The sample sintered at 1525 °C showed the best microwave

收稿日期: 2024-11-11; 收到修改稿日期: 2025-01-04; 网络出版日期: 2025-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(U24A2052, 52202146); 中央高校基本业务费(xzy022024059)

National Natural Science Foundation of China (U24A2052, 52202146); Fundamental Research Funds for the Central Universities (xzy022024059)

作者简介: 何国强(1998-), 男, 博士研究生. E-mail: Guoqiang_0327@163.com

HE Guoqiang (1998-), male, PhD candidate. E-mail: Guoqiang_0327@163.com

通信作者: 周迪, 教授. E-mail: zhoudi1220@xjtu.edu.cn

ZHOU Di, professor. E-mail: zhoudi1220@xjtu.edu.cn

dielectric properties: $\epsilon_r=38.44$, a quality factor $Q \times f=25400$ GHz, and $\tau_f=-6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. It is worth noting that compared to the previously reported value of 11700 GHz, the $Q \times f$ value of BNN ceramic in this study increased by 117%, indicating that the microwave dielectric properties of BNN ceramic may have been underestimated due to factors such as testing methods, raw material properties and processing conditions. In addition, a full-dielectric frequency selective surface (FSS) was designed and simulated using this ceramic material, achieving a relative bandwidth of about 23.3%, and demonstrating excellent frequency selection performance. These attributes underscore the potential of BNN ceramics for applications in microwave dielectric ceramic materials and affirm its previously underestimated capabilities, as evidenced by the remarkable performance observed in FSS simulation.

Key words: microwave dielectric ceramic; medium dielectric constant; composite chalcogenide; frequency selective surface

随着5G通信技术的飞速发展以及6G通信技术研发的强势启动,无线通信领域迎来了全新的变革,人们对于无线通信质量的期望与日俱增^[1-3]。在现代移动通信系统中,介质谐振器和滤波器犹如关键的基石,发挥着至关重要的作用。而微波介质陶瓷作为制备这些通信器件的核心材料,其研究进展备受重视^[4-6]。为了顺应高可靠性和小尺寸移动通信设备的发展潮流,对微波介质陶瓷的性能要求不断提升:合适的 ϵ_r 能确保其在特定应用场景中信号传输达到最佳;高 $Q \times f$ 能够减少能量损失,提高通信效率;近零的 τ_f 则能保证在不同的环境温度下通信设备能够维持稳定可靠的性能。这些特性使微波介质陶瓷在无线通信领域具有举足轻重的地位^[7-9]。

近年来,在制备谐振器和滤波器的材料体系研究中,具有复合钙钛矿结构($\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$)的微波介质陶瓷材料逐渐成为焦点^[10]。诸如 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等体系,在较高的微波频率下都展现出卓越的性能,介质损耗较低使其微波介电性能格外优异,因而受到广泛关注^[11-13]。目前,对于 $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ 型微波介质陶瓷的研究主要集中在离子取代、添加烧结助剂以及材料复合等方面,旨在通过这些方式深入探索性能优化的途径。Nomura等^[14]利用离子取代的方式探究了 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 微波介质陶瓷的微波介电性能($\epsilon_r=25$, $Q \times f=176400$ GHz, $\tau_f=2.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)。Varma等^[15]通过掺杂离子替代有序的B离子(Ni、In、Al、Ga、Zr、Ce、Sn、Ti、Sb和W),优化了掺杂样品的 $Q \times f$ 。Khalam等^[16]报道了 $\text{Ba}(\text{B}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (B=La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Yb、In)陶瓷的微波介电性能。其中 $\text{Ba}(\text{Nd}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (BNN)陶瓷的微波介电性能为 $\epsilon_r=44$, $Q \times f=11700$ GHz, $\tau_f=10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。相比于同期发表的其他材料,其 $Q \times f$ 较低,因此在之后二十年的时间里关于BNN微波介质陶瓷的研究很少。

本研究采用固相反应法制备BNN微波介质陶瓷,并对其烧结特性、相结构以及微波介电性能进行了较为系统的研究,揭示了陶瓷相组成、结构、密度、微观形貌对其性能的内在影响机理。此外还利用全波仿真软件CST Microwave Studio优化设计了全介质FSS,探究了BNN陶瓷用于制备全介质FSS材料的可行性。

1 实验方法

1.1 样品制备

通过固相反应法制备了BNN陶瓷。采用高纯度 BaCO_3 (99.9%,上海麦克林化学试剂有限公司)、 Nb_2O_5 (99%,上海麦克林化学试剂有限公司)、 Nd_2O_3 (99.9%,上海麦克林化学试剂有限公司)作为原料,按化学计量比计算称量。以氧化锆球和无水乙醇为研磨介质与原料混合,在尼龙罐中球磨4 h后对浆料进行干燥、筛分。在1400 $^\circ\text{C}$ 预烧4 h后再次球磨并干燥,与质量分数5%的聚乙烯醇(PVA)均匀混合,形成大小均匀的颗粒,过60~120目(125~250 μm)筛。在10 MPa压力下将粉料颗粒压制成圆柱样品($\phi 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$)后,在550 $^\circ\text{C}$ 下保温4 h以排除PVA。最后在1500~1600 $^\circ\text{C}$ 温度范围内烧结4 h得到陶瓷样品。

1.2 样品表征

利用X射线衍射仪(XRD, D/MAX-2400, Rigaku)表征陶瓷样品的相组成和晶体结构,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 。利用GSAS-II(General Structure Analysis System II)软件进行Rietveld精修,结合VESAT软件对陶瓷晶体结构进行解析和绘制。利用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 250, FEI)表征陶瓷材料表面的微观形貌。利用阿基米德排水法测试陶瓷样品的表观密度。利用网络分析仪(HP8720ES, Agilent),采用闭腔法

测试材料的 ε_r 和 $Q \times f$ 。利用网络分析仪和温箱(Delta 9023, Delta Design)测试材料的谐振频率随温度的漂移程度, 测试范围为 25~85 °C, 将不同温度下测试获得的频率代入公式(1)计算得到 τ_f :

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

式中, f_{25} 和 f_{85} 分别表示温度为 25 和 85 °C 时的谐振频率。利用全波仿真软件 CST Microwave Studio 优化设计得到全介质 FSS。

2 结果与讨论

图 1 为 BNN 陶瓷的 XRD 图谱。可以观察到在 1500~1600 °C 温度范围内所有烧结样品的衍射峰均与 $\text{Ba}(\text{Nd}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的 PDF 标准卡片(PDF#96-152-8500)吻合, 属于单斜晶系复合钙钛矿结构固溶体, 未观察到第二相。随着烧结温度升高, 衍射峰强度先增强后减弱, 1550 °C 时衍射峰强度最强, 说明在此温度下烧结的样品结晶程度最好。同时, 烧结温度的变化还伴随着衍射峰位的偏移。如图 1(b)所示, 随着烧结温度的升高, $29^\circ < 2\theta < 30^\circ$ 区间的衍射峰先向大角度偏移, 再向小角度偏移, 这说明 BNN 陶瓷的晶胞参数受到烧结温度的影响。

为了详细阐明烧结温度对 BNN 陶瓷晶格参数的影响, 采用 GSAS-II 软件对不同温度烧结样品的 XRD

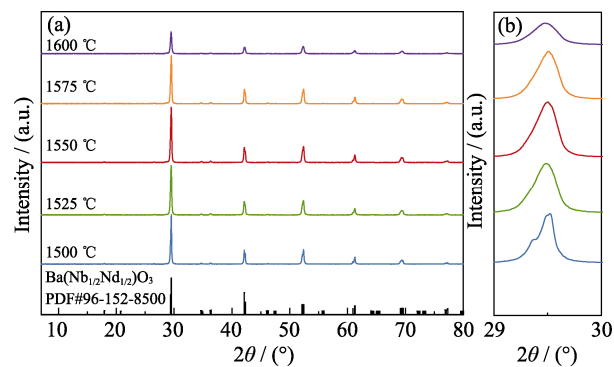


图 1 不同温度烧结的 BNN 陶瓷的 XRD 图谱(a)和局部放大图谱(b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and localized magnified patterns (b) of BNN ceramics sintered at different temperatures

数据进行精修处理。采用空间群为 C12/m1(No.12)的 $\text{Ba}(\text{Nd}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 作为结构模型, 精修结果如图 2 所示, 详细的晶体学信息如表 1 所示。从精修结果来看, 测试值与计算值绘制的图谱匹配良好, 低 R 因子(加权图形剩余方差因子 $R_{wp} < 6\%$, GOF (Goodness of Fit) < 3)表明精修结果具有极高的可靠性。BNN 陶瓷结构属于单斜晶系, 而且样品的晶胞参数随烧结温度发生变化, 晶胞体积(V)先从 $314.038 \text{ \AA}^3$ 减小到 $313.337 \text{ \AA}^3$, 再增大到 $313.949 \text{ \AA}^3$ 。结合 XRD 图谱分析, 晶胞体积变化的趋势与衍射峰偏移规律一致, 印证了烧结温度对 BNN 陶瓷晶胞参数的影响。

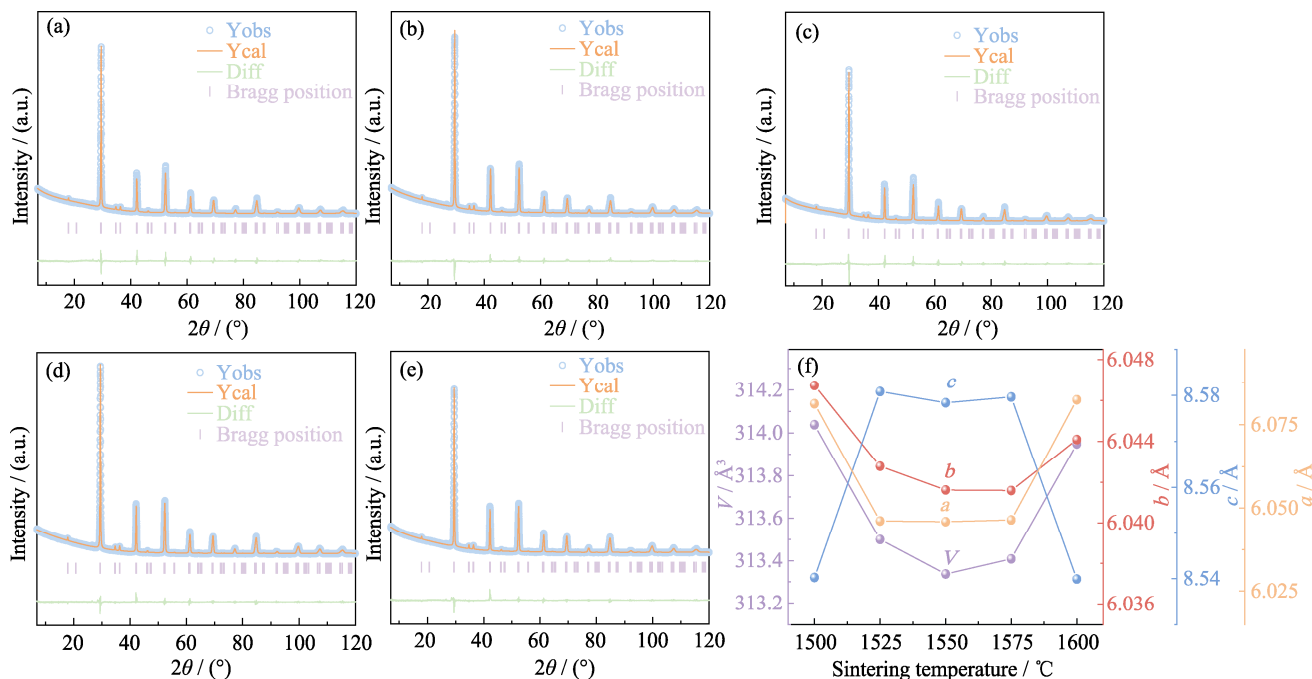


图 2 不同温度烧结的 BNN 陶瓷的 XRD 精修图谱(a~e)和晶格参数随烧结温度的变化趋势(f)

Fig. 2 XRD refinement patterns (a-e) and variations of lattice parameters with sintering temperature (f) of BNN ceramics sintered at different temperatures

(a) 1500 °C; (b) 1525 °C; (c) 1550 °C; (d) 1575 °C; (e) 1600 °C. Colorful figures are available on website

表 1 BNN 陶瓷的晶体学参数及 R 因子
Table 1 Crystallographic parameters and R -factors of BNN ceramics

Sintering temperature/°C	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	$R_{\text{wp}}/\%$	GOF
1500	6.08122	6.04673	8.54026	90	90	90.1595	314.038	5.33	2.56
1525	6.04613	6.04279	8.58079	90	90	90.3715	313.499	4.97	2.48
1550	6.04591	6.04162	8.57837	90	90	90.3576	313.337	4.65	2.30
1575	6.04643	6.04159	8.57961	90	90	90.3573	313.408	5.00	2.48
1600	6.08241	6.04409	8.53991	90	90	90.1503	313.949	5.90	2.83

图 3 为 BNN 陶瓷单元晶胞以及其中三种氧多面体的晶体结构示意图。根据精修后的晶体学参数信息深入分析 BNN 陶瓷样品的晶体结构, 结果表明样品为单斜晶系复合钙钛矿结构($\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ 型结构), 其结构特征为 $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta \neq \gamma$ 。对于 $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ 通式, BNN 陶瓷样品中 Ba 占据 A 位, Nb/Nd 则占据 B'/B'' 位。从空间上看, NbO_6 和 NdO_6 两种八面体呈交替层排列并通过共享角形成三维网状结构。 Ba^{2+} 则与 12 个 O^{2-} 配位, 位于 Nb/Nd O_6 八面体之间的间隙位置。

图 4(a~e)展示了在不同温度下烧结的 BNN 陶瓷的微观形貌和晶粒尺寸分布图。由图可知, 不同温度烧结的陶瓷晶粒均较为致密, 晶界清晰, 但微观形貌略有不同。当烧结温度低于 1550 °C 时, 晶粒尺寸较小且呈均匀等轴晶状。当烧结温度高于 1550 °C 时, 晶粒形态发生变化, 一部分呈等轴状, 另一部分则呈不规则的条状或饼状, 表明 BNN 陶瓷的微观形貌对烧结温度较为敏感。图 4(f)是样品平均晶粒尺寸随烧结温度的变化, 可以看出 BNN 陶瓷的平均晶粒尺寸随烧结温度升高而显著增大, 由 1500 °C 烧结的 2.64 μm 增大至 1575 °C 烧结的 7.59 μm 。这是由于随着烧结温度升高, 原子扩散加

剧, 晶界迁移速度加快, 从而促使晶粒长大^[17-19]。同时, 出现了较大尺寸晶粒吞并较小尺寸晶粒的现象, 这是因为大尺寸晶粒比小尺寸晶粒的比表面能更小, 所以系统通过减少小尺寸晶粒数量来降低总比表面能, 这种趋势在更高的烧结温度下会更加明显^[20-21]。当烧结温度达到 1600 °C 时, 陶瓷的晶粒尺寸由 7.59 μm 急剧增大到 17.61 μm 。这是因为在烧结过程中晶界会向曲率中心迁移, 从而使大尺寸晶粒越来越大, 小尺寸晶粒越来越小直至被吞并, 而且烧结温度过高会导致晶粒异常生长进而促使晶粒尺寸急剧增大。这种异常生长的现象往往会伴随微波介电性能中 $Q \times f$ 的恶化, 在 BNN 陶瓷中也观测到了这一现象(图 5)。

图 5 为 BNN 陶瓷的 ϵ_r 、 $Q \times f$ 和 τ_f 随烧结温度的变化。微波介质陶瓷在微波频段的微波介电性能主要来自离子位移极化和电子位移极化共同贡献, ϵ_r 的大小通常由陶瓷晶体结构、离子极化率、气孔率等共同决定^[22-23]。BNN 陶瓷的 ϵ_r 随着烧结温度的升高呈现先增大后减小的趋势, 1550 °C 烧结获得接近 40 的最大值, 这可能与 ρ_{rel} 最高有关(图 6)。BNN 陶瓷的 $Q \times f$ 随烧结温度升高呈现先增大后减小的趋势, 1525 °C 烧结达到最大值 25400 GHz(@5.87 GHz)。

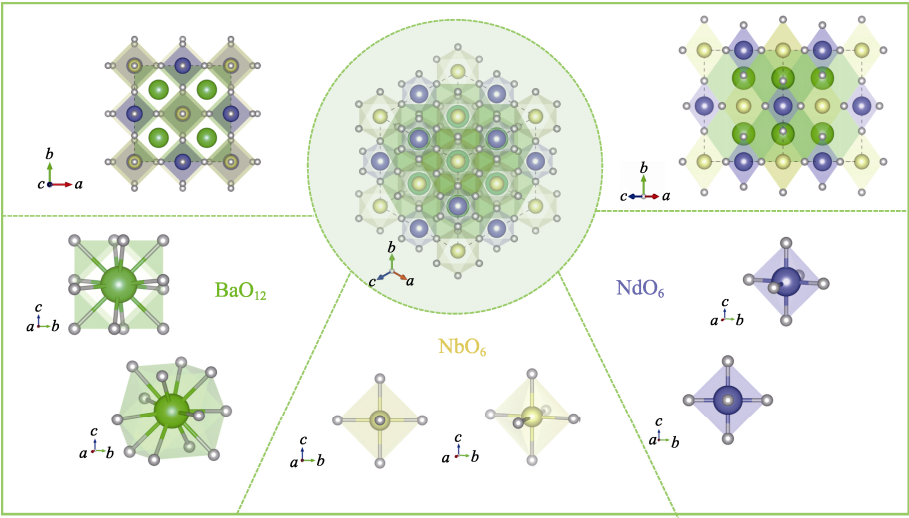


图 3 BNN 陶瓷的晶体结构
Fig. 3 Crystal structure of BNN ceramics

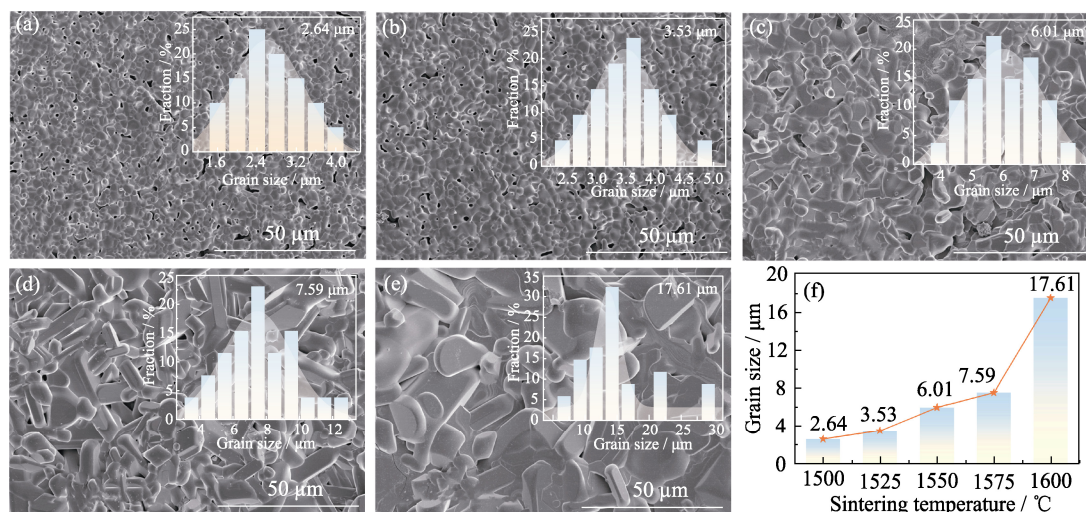


图 4 (a~e)不同温度烧结的 BNN 陶瓷的 SEM 照片, 插图为晶粒尺寸分布图; (f)平均晶粒尺寸随烧结温度的变化趋势

Fig. 4 (a-e) SEM images of sintered BNN ceramics at different temperatures with insets showing grain size distributions;

(f) Variation of average grain size with sintering temperature

(a) 1500 °C; (b) 1525 °C; (c) 1550 °C; (d) 1575 °C; (e) 1600 °C

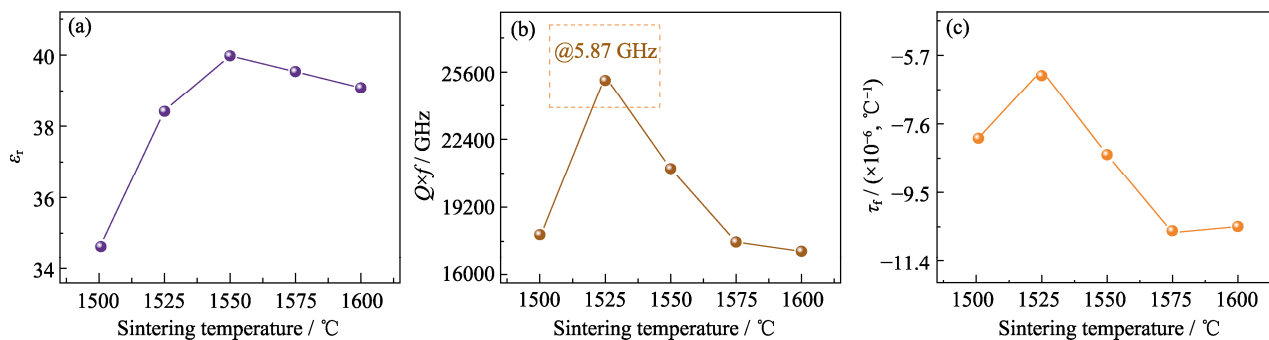


图 5 BNN 陶瓷的微波介电性能随烧结温度的变化趋势

Fig. 5 Variation of microwave dielectric properties of BNN ceramics with sintering temperature

(a) ε_r; (b) Q×f; (c) τ_f

$Q \times f$ 由内部因素(物相组成、堆积密度等)和外部因素(密度、晶粒尺寸等)共同决定^[24-25]。一般来说, 较大且均匀的晶粒尺寸、均匀的相结构、高 ρ_{rel} 可以有效减少陶瓷损耗, 从而获得较高的 $Q \times f$ ^[26-29]。值得注意的是, BNN 陶瓷的 τ_f 一直稳定在 $-10 \times 10^{-6} \sim -6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 范围内, 表明该陶瓷具有良好的温度稳定性, 符合通信器件对介质材料温度稳定性的应用要求。

图 6 展示了 BNN 陶瓷的 ρ_{obs} 、理论密度(ρ_{the})和 ρ_{rel} 随烧结温度的变化。样品的 ρ_{the} 由以下公式计算:

$$\rho_{\text{the}} = \frac{m_{\text{mol}}}{V_{\text{mol}}} = \frac{ZM_{\text{mol}}}{V_{\text{mol}}N_A} \quad (2)$$

式中, V_{mol} 是分子体积, Z 是分子体积中的等效分子数, m_{mol} 是分子量, M_{mol} 是摩尔质量, N_A 是阿伏伽德罗常数(6.02×10^{23})。随着烧结温度升高, 样品的 ρ_{obs} 、 ρ_{the} 和 ρ_{rel} 均呈现先增大后减小的变化趋势, 1550 °C 烧结时获得最大值($\rho_{\text{obs}} = 6.32 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{rel}} = 98\%$)。所有样品的 ρ_{rel} 均达到了 96% 以上, 表明陶瓷较为致密。

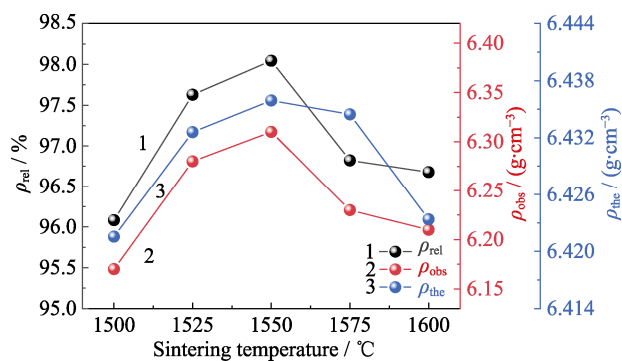


图 6 BNN 陶瓷的 ρ_{obs} 、 ρ_{the} 和 ρ_{rel} 随烧结温度的变化

Fig. 6 Variations of ρ_{obs} , ρ_{the} and ρ_{rel} of BNN ceramics with sintering temperature

由于样品内部存在孔隙, 各温度下烧结样品的 ρ_{obs} 均小于 ρ_{the} ^[30]。

图 7 展示了 BNN 陶瓷 ϵ_r 的测量值和修正值(ϵ_{cor})随烧结温度的变化。在微波频段内, 陶瓷的 ϵ_r 通常受离子极化率影响, 利用 Clausius-Mossotty 公式可以预测陶瓷的理论介电常数(ϵ_{the}):

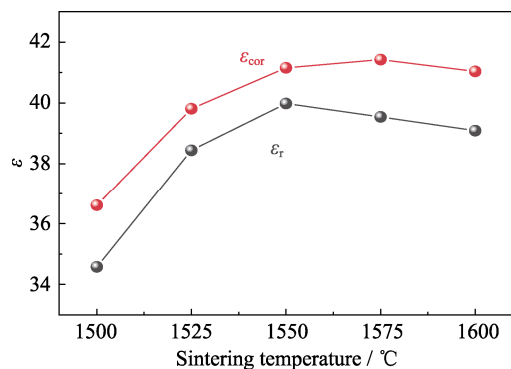
图 7 BNN 陶瓷的 ϵ_r 和 ϵ_{cor} 随烧结温度的变化

Fig. 7 Variations of ϵ_r and ϵ_{cor} of BNN ceramics with sintering temperature

$$\epsilon_{the} = \frac{3V_{mol} + 8\pi\alpha}{3V_{mol} - 4\pi\alpha} \quad (3)$$

式中, α 是分子极化率。BNN 陶瓷的分子极化率计算公式如下:

$$\alpha(\text{Ba}(\text{Nd}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3) = \alpha(\text{Ba}^{2+}) + 1/2\alpha(\text{Nd}^{3+}) + 1/2\alpha(\text{Nb}^{5+}) + 3\alpha(\text{O}^{2-}) \quad (4)$$

离子极化率在 Shannon 的研究工作中已经进行

了详细的报道^[31], BNN 陶瓷中各离子的极化率分别为 $\alpha(\text{Ba}^{2+})=6.4 \text{ \AA}^3$, $\alpha(\text{Nb}^{5+})=3.97 \text{ \AA}^3$, $\alpha(\text{Nd}^{3+})=5.01 \text{ \AA}^3$, $\alpha(\text{O}^{2-})=2.01 \text{ \AA}^3$ 。代入式(4)可得 $\epsilon_{the} \approx 30$, 略低于测量值, 说明 BNN 陶瓷的 ϵ_r 除了受本征因素离子极化率的影响外还与第二相、孔隙等非本征因素相关^[32-34]。由 XRD 结果可知, 本工作中的样品均未观察到第二相, 因此可以忽略第二相对 BNN 陶瓷 ϵ_r 的影响。采用阿基米德排水法测量了样品的 ρ_{obs} , 并采用精修得到的晶胞体积计算了 ρ_{the} , 发现陶瓷孔隙率为 1.9%~3.9%。为了消除孔隙率对样品 ϵ_r 的影响, 通过 Bosman-Having 方程计算获得修正介电常数(ϵ_{cor}), ϵ_{cor} 的计算公式如下:

$$\epsilon_{cor} = \epsilon_r(1 + 1.5p) \quad (5)$$

式中, p 是孔隙率($p=1-\rho_{rel}$)。如图 7 所示, ϵ_{cor} 与 ϵ_r 随烧结温度的升高均呈现先上升后下降的变化趋势, 并且可以观察到 ϵ_{cor} 明显大于 ϵ_r , 证实孔隙会降低陶瓷的 ϵ_r 。

采用 1525 °C 烧结的 BNN 陶瓷($\epsilon_r=38.44$, 损耗角正切值为 0.00231)作为介质柱材料设计了一款全介质 FSS。图 8(a)为 CST 全波仿真软件得到的单元

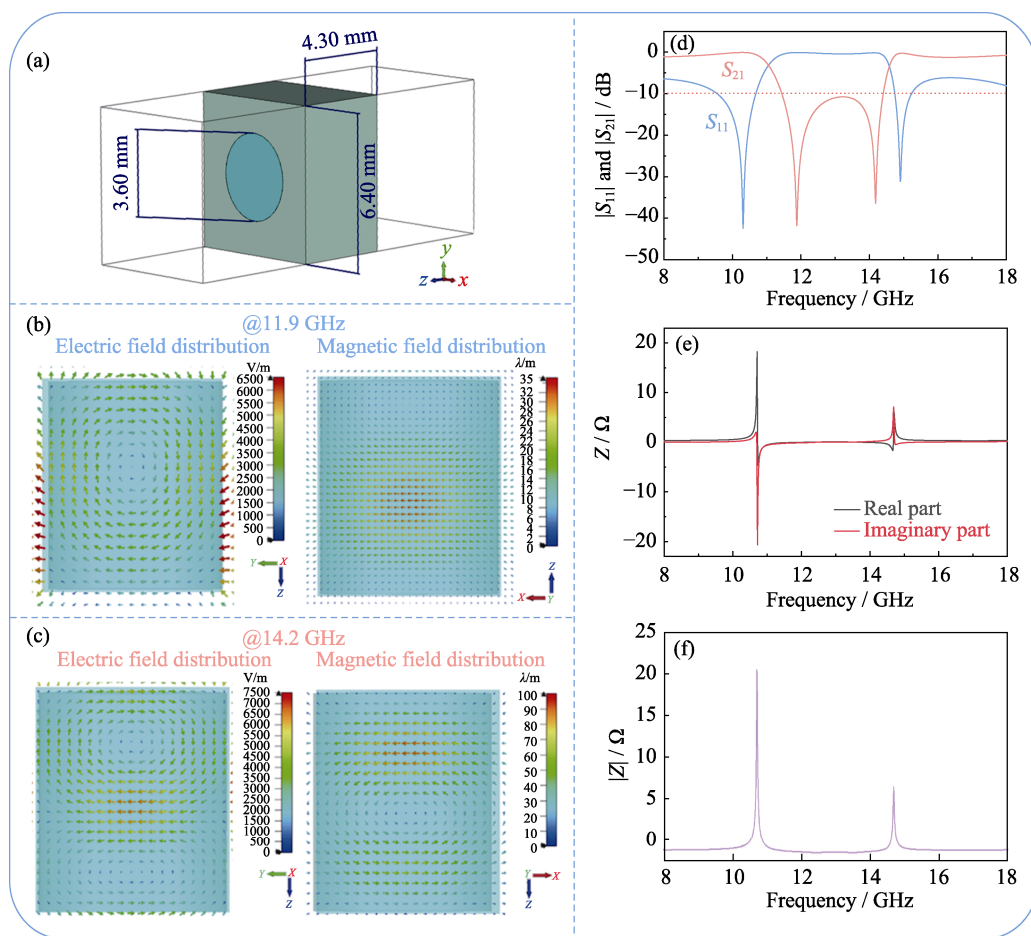


图 8 全介质频率选择表面

Fig. 8 All-dielectric frequency selection surface

(a) Simulation model; (b, c) Distributions of electric field and magnetic field of the sample under two reflection pole; (d) Reflection and transmission characteristics of FSS; (e) FSS normalized the real and imaginary parts of the impedance; (f) Simulation results. Colorful figures are available on website

几何尺寸, 介质柱直径为 3.60 mm, 高度为 4.30 mm。单元尺寸为 6.40 mm×6.40 mm, x 轴和 y 轴方向设置为周期边界条件, z 轴方向为激励端口方向, 采用聚四氟乙烯(PTFE)作为托盘材料, 其 ϵ_r 仅为 2.1, 接近于真空, 对整个 FSS 结构的电磁性影响很小。图 8(b, c)分别为两个反射极点下样品的电场分布和磁场分布。当 $f=11.9$ GHz 时, 介质柱的电场在 yo 平面呈环形分布, 而其磁场在 xoz 平面内沿 x 轴方向分布, 这表明该谐振点具有较强的磁偶极子谐振; 当 $f=14.2$ GHz 时, 介质柱的电场在 yo 平面中心位置沿 y 轴方向分布, 而其磁场沿 xoz 平面呈环形分布, 这表明该谐振点具有较强的电偶极子谐振。图 8(d)为 FSS 的反射和传输特性(平面波垂直入射, S_{11} 和 S_{21} 分别表示回波损耗和插入损耗)。如图所示, 两个反射极点分别为 11.9 和 14.2 GHz, 在 11.4~14.4 GHz 范围内电磁波反射系数小于 -10 dB, 阻抗带宽为 3 GHz, 相对带宽约为 23.3%。图 8(e, f)分别为 FSS 归一化阻抗实部、虚部以及模拟仿真结果, 结果显示在 11.4~14.4 GHz 频率范围内, 阻抗基本为零, 接近短路状态, 能量几乎全反射, 呈现带阻特性。综上所述, BNN 陶瓷具有制备全介质 FSS 的潜力。

3 结论

本工作制备了具有复合钙钛矿结构的 Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 陶瓷。XRD 分析表明在 1500~1600 °C 烧结温度范围内陶瓷样品均为 Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃ (PDF#96-152-8500) 纯相。此外, Rietveld 精修结果同样证实了样品与具有单斜晶系复合钙钛矿结构的 Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 模型吻合(空间群为 C12/m1)。1550 °C 烧结的 BNN 陶瓷样品具有最大的体积密度(6.32 g/cm³)和相对密度(98%), 致密度较高。进一步研究了 BNN 陶瓷体系的微波介电性能, 发现 1525 °C 烧结的陶瓷综合性能最佳: $\epsilon_r=38.44$, $Q \times f=25400$ GHz, $\tau_f=-6 \times 10^{-6}$ °C⁻¹。最后, 采用 Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 陶瓷仿真了一款全介质 FSS, 在 11.4~14.4 GHz 时 S_{21} 小于 -10 dB, 相对带宽约为 23.3%, 表明其选频性能优异。综上所述, Ba(Nd_{1/2}Nb_{1/2})O₃ 陶瓷是一款极具潜力且被低估的微波介质陶瓷材料, 有理由相信有更多被低估的微波介质陶瓷材料值得研究人员探索和应用。

参考文献:

- [1] SEBASTIAN M T, UBIC R, JANTUNEN H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties. *International Materials Reviews*, 2015, **60**(7): 392.
- [2] PENG S, ZHANG Y, YI T. Research progress of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave dielectric ceramics: a review. *Materials*, 2023, **16**(1): 423.
- [3] SEBASTIAN M T, WANG H, JANTUNEN H. Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: a review. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2016, **20**(3): 151.
- [4] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. *International Materials Reviews*, 2008, **53**(2): 57.
- [5] YANG H, ZHANG S, YANG H, 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**: 4711.
- [6] SHEHBAZ M, DU C, ZHOU D, et al. Recent progress in dielectric resonator antenna: materials, designs, fabrications, and their performance. *Applied Physics Reviews*, 2023, **10**: 021303.
- [7] HILL M D, CRUICKSHANK D B, MACFARLANE I A. Perspective on ceramic materials for 5G wireless communication systems. *Applied Physics Letters*, 2021, **118**: 120501.
- [8] 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.
- [9] WANG X, ZHOU T, WANG W, et al. Effect of B-site complex substitutions on orthorhombic distortion and microwave dielectric properties of Ca(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, **12**: 3124.
- [10] 石锋. A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ 型复合钙钛矿微波介质陶瓷材料的发展. 硅酸盐通报, 2006, **25**(4): 5.
- [11] KAWASHIMA S, NISHIDA M, UEDA I, et al. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies. *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, **66**: 421.
- [12] SHIMADA T. Far-infrared reflection and microwave properties of Ba([Mg_{1-x}Zn_x]_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(6): 1799.
- [13] WU H, DAVIES P K. Influence of non-stoichiometry on the structure and properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave dielectrics: II. Compositional variations in pure BZN. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(7): 2250.
- [14] NOMURA S, TOYAMA K, KANETA K. Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1982, **21**(10A): L624.
- [15] VARMA M R, SEBASTIAN M T. Effect of dopants on microwave dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(8/9): 2827.
- [16] KHALAM L A, ANJANA P S, SEBASTIAN M T. The effect of dopants on the dielectric properties of Ba(B'_{1/2}Ta_{1/2})O₃ (B=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Yb, and In) microwave ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2008, **5**(5): 571.
- [17] GUO H H, FU M S, ZHOU D, et al. Design of a high-efficiency and-gain antenna using novel low-loss, temperature-stable Li₂Ti_{1-x}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_xO₃ microwave dielectric ceramics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **13**(1): 912.
- [18] WANG K, ZHAO Y, CHEN X, et al. Effects of sintering temperature on microstructure and varistor performances of ZnO-SrCO₃-Co₂O₃ ceramics. *Ceramics International*, 2024, **50**(23): 51162.
- [19] SWIKKER K R J, KANAGASABAPATHY H, MANICKAM I N, et al. Effect of sintering temperature on grain growth and mechanical properties of copper/graphene nanosheet composite. *Diamond and Related Materials*, 2020, **110**: 108111.
- [20] PAREDES-GOYES B, JAUFFRES D, MISSIAEN J M, et al. Grain growth in sintering: a discrete element model on large packings. *Acta Materialia*, 2021, **218**: 117182.

- [21] HE G, JIANG Y, SONG K, *et al.* Ultrahigh Q $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_2\text{O}_{4+x}$ ($x=0-0.04$) microwave dielectric ceramics for temperature-stable millimeter-wave dielectric resonator antennas. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(2): 155.
- [22] DU C, FU M S, ZHOU D, *et al.* Dielectric resonator antenna with $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent dielectric ceramics for 5G millimeter-wave applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104**(9): 4659.
- [23] DU C, ZHOU D, HAO S Z, *et al.* High-quality-factor AlON transparent ceramics for 5 GHz Wi-Fi aesthetically decorative antennas. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(39): 46866.
- [24] HE G, ZHAO Z, LIU Y, *et al.* Sintering characteristics, phase structure and microwave dielectric properties of novel BaCeO_3 ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2024, **172**: 112790.
- [25] QI C, WANG F, LAI Y, *et al.* Temperature stability of $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ microwave dielectric ceramics. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, **2022**(29): e202200380.
- [26] LIU Y, HE G, NIE Y, *et al.* Influence of sintering characteristics and structural properties on the microwave dielectric properties of non-stoichiometric $\text{Ca}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12+\delta}$ ($x=0-0.2$) ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, **12**(18): 6615.
- [27] PAN H L, CHENG L, WU H T. Relationships between crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{TiO}_6$ ($0 \leq x \leq 0.4$) ceramics. *Ceramics International*, 2017, **43**(17): 15018.
- [28] LIN I N, CHIA C T, LIU H L, *et al.* Intrinsic dielectric and spectroscopic behavior of perovskite $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2007, **102**: 044112.
- [29] LIU B, HUANG Y H, SONG K X, *et al.* Structural evolution and microwave dielectric properties in $\text{Sr}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_4$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(11): 3833.
- [30] WANG G, ZHANG D, GAN G, *et al.* Synthesis, crystal structure and low loss of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ ceramics by reaction sintering process. *Ceramics International*, 2019, **45**(16): 19766.
- [31] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 1993, **73**(1): 348.
- [32] BOSMAN A J, HAVINGA E E. Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds. *Physical Review*, 1962, **129**(4): 1593.
- [33] PENN S J, ALFORD N M, TEMPLETON A, *et al.* Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **80**(7): 1885.
- [34] LIAO Q, LI L, REN X, *et al.* New low-loss microwave dielectric material ZnTiNbTaO_8 . *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(10): 3237.