

Rattling 效应：一种影响微波介质陶瓷谐振 频率温度系数的新机制

唐莹¹, 李洁¹, 相怀成¹, 方维双^{1,2},
林慧兴², 杨俊峰³, 方亮¹

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西光电材料与器件重点实验室, 桂林 541004; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050; 3. 广州天极电子科技股份有限公司, 广州 510288)

摘要: 微波介质陶瓷是 5G/6G 通信技术中关键的基础材料, 具有高品质因数($Q \times f$)、低介电常数(ϵ_r)以及近零谐振频率温度系数(τ_f)的材料逐渐成为研究与开发的重点。然而, 绝大多数低 ϵ_r 材料往往具有较负的 τ_f 。本研究首先系统概述了影响 τ_f 的经典机制, 包括离子极化率稀释机制、相变机制、晶胞体积机制、氧多面体畸变、键能与键性以及键价等结构因素。随后, 详细介绍了本团队近期在无相变立方反石榴石体系中观察到的 τ_f 异常变化现象, 提出“Rattling”效应是一种影响微波介质陶瓷 τ_f 的新机制。具有高配位数且弱化学键合的“Rattling”阳离子是影响材料整体微波介电极化和损耗的主要因素, 它不仅增大离子极化率和 ϵ_r , 还导致 τ_f 正向偏移, 同时降低 $Q \times f$ 。该机制在不同材料体系中得到验证与应用。本研究引入了总离子极化偏差的加权函数新概念, 用于评估整个分子“Rattling”和“Compressed”效应对 ϵ_r 的影响, 并提出了离子极化率温度系数(τ_{am})新概念, 通过定量化计算从而将影响介电常数温度系数(τ_ϵ)正负和大小的因素简化为 ϵ_r 、 τ_{am} 和线膨胀系数 α_L 之间的关系。

关键词: 微波介质陶瓷; Rattling 效应; 谐振频率温度系数; 离子极化率温度系数; 影响机制; 总离子极化偏差的加权函数

中图分类号: O484 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)06-0656-11

Rattling Effect: A New Mechanism Affecting the Resonant Frequency Temperature Coefficient of Microwave Dielectric Ceramics

TANG Ying¹, LI Jie¹, XIANG Huaicheng¹, FANG Weishuang^{1,2},
LIN Huixing², YANG Junfeng³, FANG Liang¹

(1. Key Lab of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials Ministry of Education, Guangxi Key Laboratory of Optical and Electronic Materials and Devices, College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Inorganic Functional Material and Device, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. Aurora Technologies Co., Ltd., Guangzhou 510288, China)

Abstract: Microwave dielectric ceramics are the key basic materials of 5G/6G communication technology, with

收稿日期: 2024-12-18; 收到修改稿日期: 2025-02-07; 网络出版日期: 2025-02-13

基金项目: 广西科技计划项目(2024GXNSFFA010013, AD24010021); 国家自然科学基金(52362017)

Natural Science Funds of Guangxi Province (2024GXNSFFA010013, AD24010021); National Natural Science Foundation of China (52362017)

作者简介: 唐莹(1988-), 女, 教授. E-mail: tangyinggl001@aliyun.com

TANG Ying (1988-), female, professor. E-mail: tangyinggl001@aliyun.com

通信作者: 李洁, 副教授. E-mail: jielee@glut.edu.cn; 方亮, 教授. E-mail: fanglianggl001@aliyun.com

LI Jie, associate professor. E-mail: jielee@glut.edu.cn; FANG Liang, professor. E-mail: fanglianggl001@aliyun.com

particular emphasis on the materials that exhibit a high quality factor ($Q \times f$), low dielectric constant (ϵ_r) and near-zero temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). However, most low- ϵ_r materials tend to have a significantly negative τ_f value. This study provides a systematic overview of the classical ionic polarizability dilution mechanism and phase transition mechanism, along with the structural factors affecting τ_f , such as unit cell volume mechanism, oxygen polyhedron distortion, bond energy, bond ionicity, and bond valence. Subsequently, the anomalous changes in τ_f in the cubic normal and inverse garnet systems without phase transition are described in detail. The “Rattling” effect is introduced as a novel mechanism affecting the τ_f of microwave dielectric ceramics. Cations involved in “Rattling”, characterized by high coordination and weak chemical bonds, are the primary factors affecting the overall microwave dielectric polarization and loss of the material. This phenomenon results in an increase in ionic polarizability and ϵ_r , a forward shift in τ_f and a reduction in $Q \times f$ value, which has been verified and applied in many different material systems. Furthermore, the introduction of a weighted function for total ion polarization deviation serves to evaluate the impact of the entire molecule's “Rattling” and “Compressed” effects on ϵ_r . A novel concept of temperature coefficient of ionic polarizability (τ_{am}) is also proposed, allowing for quantitative calculation. This simplifies the factors that affect the positive and negative of dielectric constant temperature coefficient (τ_ϵ), by relating it to ϵ_r , τ_{am} and linear expansion coefficient α_L .

Key words: microwave dielectric ceramic; Rattling effect; temperature coefficient of resonance frequency; temperature coefficient of ionic polarizability; influence mechanism; weighted function for total ion polarizability deviation

微波介质陶瓷是指应用于微波频段(300 MHz~300 GHz, 对应的电磁波长为 1 m~1 mm)电路中, 作为介质材料并完成特定功能作用的陶瓷。这些材料被制作成滤波器、谐振器、双工器、介质天线等器件, 广泛应用于卫星雷达、移动通信和全球定位系统等领域^[1-2]。随着 5G 通信向高频化发展, 对具高 $Q \times f$ 和低 ϵ_r 的高温度稳定性微波介质陶瓷的需求愈加迫切。然而, 绝大多数低 ϵ_r 材料因具有较大的负 τ_f , 限制了其在 5G 及未来 6G 无线通信中的应用^[3-4]。

1 现有的 τ_f 影响机制分析

τ_f 主要受 τ_ϵ 和 α_L 影响^[5]。其中 τ_ϵ 表示温度对 ϵ_r 的影响。Bosman 和 Havinga^[6]对 Clausius-Mossotti(C-M) 方程进行微分, 得到如下表达式:

$$\begin{aligned}\tau_\epsilon &= \frac{1}{\epsilon_r} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_P = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{\epsilon_r} (A + B + C) \\ A &= \frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \right)_V, \quad B = \frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \\ C &= -\frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P\end{aligned}\quad (1)$$

其中, A 项表示体积 V 恒定时, 温度 T 对离子极化率 α_m 的影响。根据离子热振动的非简谐势阱模型, 随着温度升高, 离子偏离平衡位后产生的回复力迅速增大,

离子极化率通常随温度升高而降低, 因此 A 项通常为负值。 B 项表示偶极子数目恒定时, 热膨胀对离子极化率的影响。热膨胀会导致离子间的相对位移变大, 从而使离子极化率增大, 因此 B 项通常为正值。 C 项表示热膨胀导致的体积变化对偶极子浓度的影响, 随着温度升高, 晶胞体积膨胀, 单位体积内偶极子数量减少, 因此 C 项通常为负值。 B 项与 C 项代表热膨胀效应的综合影响, Bosman 等^[6]推算其数值为正值($8 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)。但事实上, 在升温过程中, 离子极化率同时受体积和温度变化的影响。Bosman 等^[6]将 A 、 B 项分开讨论, 脱离了实际情况, 无法从实际测量的 τ_ϵ 反推出 A 和 B 的数值。Reaney 等^[7]将影响 τ_f 的主要机制归纳为离子极化率稀释机制和相变机制。

1.1 离子极化率稀释机制

Harrop 等^[8-9]在 A 和 B 两项抵消(即 $\tau_{am}=0$)的假设基础上, 提出了离子极化率稀释机制($\tau_f \sim \alpha_L \epsilon_r / 2$), 其中 τ_f 与 ϵ_r 呈线性变化关系, 即单位体积内总离子极化率降低导致 ϵ_r 降低, 进而引起 τ_f 降低, 从而解释了目前绝大多数 $\epsilon_r \geq 20$ 微波介电材料的 τ_f 为正值的现象, 但不适用于绝大多数具有负 τ_f 的低 ϵ_r 材料。英国谢菲尔德大学学者 Reaney 等^[10]证实了 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 体系 τ_f - ϵ_r 变化符合该机制。陈湘明课题组^[11-13]在 K_2NiF_4 结构的 SrLnAlO_4 、 CaLnAlO_4 和

$\text{SrLaAl}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_4(x=0\sim 0.9)$ 等体系中通过离子取代调节了 $\varepsilon_r(16\sim 33)$ 和 $\tau_f(-33\times 10^{-6}\sim +38\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1})$, 并认为 $\varepsilon_r\text{-}\tau_f$ 变化符合离子极化率稀释机制。然而, 由于 τ_f 出现从负到正的变化, 严格来说, 离子极化率稀释机制并不完全适用于该体系。

1.2 相变机制

对于系列 Sr 基和 Ba 基复合钙钛矿材料中出现近零或负的 τ_f , 且 τ_f 与 ε_r 非线性变化的情况, Colla 等^[14-15]发现氧八面体倾斜引发的室温以上的结构相变是影响 τ_f 的最主要因素, 并提出了钙钛矿材料容忍因子 t 与 τ_f 之间的关系, 认为 $\text{SrTiO}_3\text{-LaAlO}_3$ ^[16]、 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ ^[17] 体系中相变机制和稀释机制共同作用将 τ_f 调控至零。周迪课题组^[18]通过离子复合取代将 BiVO_4 体系的铁弹-顺弹相变温度调整到室温及以下, 发现 τ_f 由负值变化到正值。随后, 雷文课题组^[19]对 CaSnSiO_5 基微波介质陶瓷的反常温频特性及性能改性进行了研究。近期, 周迪课题组^[20]通过调控 LnNbO_4 基陶瓷的铁弹-顺弹相变温度, 实现了 τ_f 由负到正的调控。然而经典的相变理论无法解释部分室温铁弹相陶瓷呈现异常的正 τ_f , 而绝大多数顺弹相陶瓷则呈现异常负 τ_f 的现象。此外, 在 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_2\text{O}_8$ ^[21]和 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_8$ ^[22] 体系中, 即便没有相变, 也出现了反常正 τ_f 的现象, 其 ε_r 与 τ_f 变化趋势也不符合离子极化率稀释机制。这表明, 在相变和离子极化率稀释机制以外, 还存在其它未知的 τ_f 影响机制。

1.3 其它影响机制的探索

国内外研究者积极探讨了晶胞体积、键能、氧八面体畸变与键价等变化对 τ_f 的影响机制。Lee 等^[23]指出, 中介陶瓷 $\text{ANb}_2\text{O}_6(\text{A}=\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni})$ 的负 τ_f 与晶格中氧多面体倾斜或扭曲有关。这种畸变将抵消部分温度上升引起的回复力, 导致 τ_e 上升和 τ_f 降低。Lee 等^[23]进一步指出, 晶胞体积增大会影响晶格势能, 进而引起 τ_e 上升和 τ_f 下降。但该机制无法解释 $\text{Ba}(\text{M}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3(\text{M}=\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})$ 中 τ_f 随体积增大而上升, 而 $\text{Sr}(\text{M}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 却与之相反的现象^[23]。雷文课题组^[24]在 BaO-SiO_2 基微波介质材料体系的研究中发现, $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 陶瓷样品的 τ_f 与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的扭曲和倾斜有关。Kim 等报道 BiNbO_4 ^[25] 和 MgTiO_3 ^[26] 基陶瓷中氧八面体畸变度越大, τ_f 越低。Cheng 等^[21]则发现 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_2\text{O}_8$ 体系中 $[\text{VO}_4]$ 氧四面体畸变度增大, τ_f 逐渐上升。Chen 等^[27]和 Zhang 等^[28]在 $\text{LiBO}_2(\text{B}=\text{Yb}, \text{In})$ 体系中发现, τ_f 随 $[\text{LiO}_6]$ 氧八面体的畸变度增大而趋于正值。该结果与 Kim 等^[29-31]针对氧八面体结构体系 $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.4}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_{0.6}\text{O}_2$ 、

$(\text{Zn}_{1/3}\text{B}_{2/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2(\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta})$ 的研究结果一致。然而, Choi 等^[32]在 $0.75(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_2\text{-}0.25(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_2$ 、 $(1-x)(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_2\text{-}x\text{TiO}_2$ 和 $(1-x)(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_2\text{-}x(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_2$ 体系中得到相反的结果。李玲霞课题组^[33]发现, 在 ZnTiNbTaO_8 中氧八面体畸变度增加导致 τ_f 上升, 而 Ramarao 等^[34]报道 AZrNb_2O_8 中 $[\text{NbO}_6]$ 八面体畸变度下降时 τ_f 却增加。李玲霞课题组^[35]发现 $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ 体系中 τ_f 降低与氧八面体畸变度没有直接关系。

夏往所课题组^[36]首次将复杂化学键理论(P-V-L 理论)应用于 $\text{Zn}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_6$ 陶瓷研究, 认为 τ_f 随着 Nb/Ta-O 键离子性增加而降低。Ma 等^[37]和 Li 等^[38]对低 ε_r 钼酸盐、硅酸盐开展了系统研究, 一般情况下, 键能越大, 材料的热稳定性越好, τ_f 则越接近零。Paschoal 等^[39]指出, $\text{RETiTaO}_6(\text{RE}=\text{Ce}\sim\text{Yb}, \text{Y})$ 陶瓷的 ε_r 和 τ_f 的变化与 RE-O 键的离子性和共价性密切相关。当 $\text{RE}=\text{Ce}\sim\text{Dy}$ 时, 为正交解石结构, RE-O 键较长, 以离子键为主, ε_r 较大(46~34), τ_f 为正值; 当 $\text{RE}=\text{Ho}\sim\text{Yb}$ 时, 为正交稀晶石结构, RE-O 键长较短, 共价性增强, ε_r 较低(23~19), τ_f 为负值。

韩国学者 Park 等^[40]和 Yoon 等^[41]首次在 Pb 基复合钙钛矿 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)[\text{Fe}_{0.5}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_{0.5}]\text{O}_3$ 、Ca 基复合钙钛矿 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}\text{TiO}_3$ 体系中发现, B 位键价增大导致氧八面体倾斜程度增大和 τ_f 降低。然而在其他 Pb 基体系如 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ca}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3(0.6\leq x\leq 0.8, \text{PCCN})$ 、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67})\text{O}_3(0.45\leq x\leq 0.65, \text{PCMT})$ 中研究显示, A 位较小的 Ca^{2+} 部分取代较大的 Pb^{2+} 会导致 A 位离子键价和 τ_f 降低^[42-43]。另外, Lufaso^[44]研究发现, B 位 1:2 有序复合钙钛矿 $\text{Ba}_3\text{MM}'_2\text{O}_9(\text{M}=\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}; \text{M}'=\text{Nb}, \text{Ta})$ 体系中 τ_f 的变化与 ε_r 或 t 无关, 并提出 B 位 M^{2+} 阳离子的键价越低, τ_f 越小。Zhang 等^[45-46]报道了 $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 体系中 $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ 型 B 位缺位类钙钛矿陶瓷 $\text{Ba}_{6-n}\text{La}_n\text{Ti}_{1+n}\text{Nb}_{4-n}\text{O}_{18}(n=1\sim 4)$ 的 τ_f 随 B 位键价上升而显著下降。Kim 等^[47-48]相继报道了通式为 ABO_4 的四方白钨矿 $(\text{A}=\text{Ca}, \text{Pb}, \text{Ba}; \text{B}=\text{Mo}, \text{W})$ 和单斜黑钨矿 $(\text{A}=\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}; \text{B}=\text{Mo}, \text{W})$ 陶瓷的 τ_f 随着 A、B 位阳离子的总键价(V_{cations})或者氧离子键价(V_{O})增大而降低, 呈线性负相关。然而, Yoon 等^[49-50]报道相同组成的 AWO_4 和 $\text{AMoO}_4(\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr})$ 陶瓷的 τ_f 差异很大而且变化趋势相反。且 AWO_4 陶瓷的阴、阳离子键价与性能数据与卞建江课题组^[51]的结果也有较大差异。

显然, 简单地将某个位置或某种元素的键价、某种氧多面体(四面体、八面体)畸变度与 τ_f 相关联,

并采用共同占位离子的平均键价参数或平均键长来计算阳离子键价和键能^[52]可能导致不一致的结论。由于 $\tau_f=0$ 意味着 $\tau_e=-2\alpha_L$, 显然零并不是 τ_f 的极小值, 因此键价或键能越大意味着化学键越强或结构热稳定性越好, τ_f 则越接近零的假设并不准确。

2 石榴石结构陶瓷体系 τ_f 的异常变化与 A 位阳离子 Rattling 效应

2020 年, 本团队在 1020~1120 °C 成功制备了致密结构的正反立方石榴石型 $A_3Y_2Ge_3O_{12}$ ($A=Ca, Mg$) 微波介质陶瓷^[53]。研究发现, $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$ 陶瓷属于正石榴石结构, 其中 Ca^{2+} 占据十二面体 A 位, Y^{3+} 占据 B 位, Ge^{4+} 占据 C 位; 而 $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ 陶瓷属于反石榴石结构, 1 个 Mg^{2+} 和 2 个 Y^{3+} 混合占据十二面体 A 位, 剩下 2 个 Mg^{2+} 占据 B 位, 两者在微波介电性能上存在显著差异(表 1)。

通过键价计算, 发现 Mg^{2+} 的键价显著偏离 Mg^{2+} 的理论值(2), Mg^{2+} 在 8 配位的十二面体中存在强烈的“Rattling”效应。“Rattling”阳离子效应由 Dunitz 和 Orgel^[54]首次定义, 是指当八面体中心阳离子尺寸减小时, 八面体中心的阳离子变得松散, 造成铁电和反铁电材料产生偏离中心的位移, 从而引起相变和极性变化。在无结构相变的体系中, 小阳离子半径元素取代可引起阳离子和/或阴离子移动, 从而导致多面体扭曲变形, 当阳离子和/或阴离子移动受到晶体对称性的限制时, 键长和热运动增加, 从而导致极化率异常增大。当离子间距增大时, 金属阳离子倾向于自由“跳动”(“Rattling”); 而离子间距缩短时, 则倾向于被压缩(“Compressed”)(图 1), 二者状态可通过阳离子的键价来表征。阳离子大于理论键价为“Compressed”状态, 小于理论键价则为“Rattling”状态。

Shannon^[55]通过推导 61 种离子的极化率, 发现各种氟化物和氧化物的理论极化率 α_{theo} 与通过 C-M 方程和实测 ϵ_r 得到的极化率 α_{mea} 较吻合(偏差为 0.5%~1.5%)。他同时也报道了 $CaYAlO_4$ 、 $LiAlSi_2O_6$ 、

$CaAl_2Si_2O_8$ 、 $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 、 $Ca_2MgSi_2O_7$ 和 $Ca_2ZnSi_2O_7$ 等体系中存在明显的阳离子“Rattling”效应, 导致离子极化率和 ϵ_r 被低估。而 $CaNdAlO_4$ 、 $SrLaAlO_4$ 和 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ 等体系中阳离子存在“Compressed”效应, 使得离子极化率和 ϵ_r 被高估。在微波介质陶瓷体系 $SrRAlO_4$ ($R=Sm, Nd, La$)^[12]、 $PCCN$ ^[42]中, 国内外学者报道了介电常数理论估算值 ϵ_{C-M} 与实际测量值 ϵ_{mea} 的异常偏离与“Rattling”效应有关, 但并未将“Rattling”效应与 τ_f 关联。由于正反石榴石 $A_3Y_2Ge_3O_{12}$ ($A=Ca, Mg$) 中 ϵ_{C-M} 与 ϵ_{mea} 的变化趋势相反, 且 τ_f 变化异常, 同时“Rattling”效应影响离子极化率和 ϵ_r , 因此, 本团队推测“Rattling”效应必然对 τ_e 和 τ_f 有重要影响。

为了量化描述“Rattling”效应对 τ_e 和 τ_f 大小和正负的影响, 本团队提出离子极化率温度系数 τ_{am} 的新概念(式(2)), 将式(1)中 A、B 项合并^[56-57], τ_e 与离子极化的关系(式(3))也可以简化为其与 ϵ_r 、 τ_{am} 和 α_L 之间的关系(式 4)。显然 τ_{am} 和体积膨胀率(立方晶系其值等于 $3\alpha_L$)的差值($\tau_{am}-3\alpha_L$)决定了 τ_e 和 τ_f 的正负。 $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$ 的 τ_{am} 为较大的正值, 大于体积膨胀率($3\alpha_L$), 因此 τ_f 为较大的负值。而 $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ 的 τ_{am} 明显较小, 导致 τ_f 转变为异常的正值。本团队^[58]在 $Nd_{2-x}Sm_xO_3$ ($x=0\sim2.0$) 体系中发现, 通过测量不同温度下微波频段的 ϵ_r 计算出的 τ_e , 误差较大。因此, 本团队通过测量 α_L 和 τ_e , 反推出 τ_{am} , 其值在 $14.36\times10^{-6}\sim37.33\times10^{-6}$ °C⁻¹ 范围内, 修正了 Bosman 的数值范围。

$$\tau_{am} = \frac{1}{\alpha_m} \frac{d\alpha_m[T, V(T)]}{dT} \tag{2}$$

$$\tau_e = \frac{1}{\epsilon_r} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right) = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{3\epsilon_r} \left(\frac{1}{\alpha_m} \frac{d\alpha_m[T, V(T)]}{dT} - 3\alpha_L \right) \tag{3}$$

$$\tau_e = \frac{1}{\epsilon_r} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right) = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{3\epsilon_r} (\tau_{am} - 3\alpha_L) \tag{4}$$

在远红外低波数 50~400 cm⁻¹ 范围内, 红外活性振动模式对 ϵ_r 贡献分别为 8.94 和 11.4, 占 $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$ 和 $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ 总值的 94.3%和 90.7%。

表 1 $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$ 和 $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ 陶瓷的键长、键价和微波介电性能

Table 1 Bond lengths, bond valences and microwave dielectric properties of $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$ and $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ ceramics

Sample	Bond type of A site	Bond valence parameter	Bond valence	Measured ϵ_r	Theoretical ϵ_{th}	$Q\times f/GHz$	$\tau_f/(\times 10^{-6}, ^\circ C^{-1})$
$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$	Ca-O	1.967	1.88	10.8	9.33	97126	-40.6
	Y-O	2.014	2.97				
$Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$	Mg-O	1.693	1.25	14.1	9.79	12600	+120.5

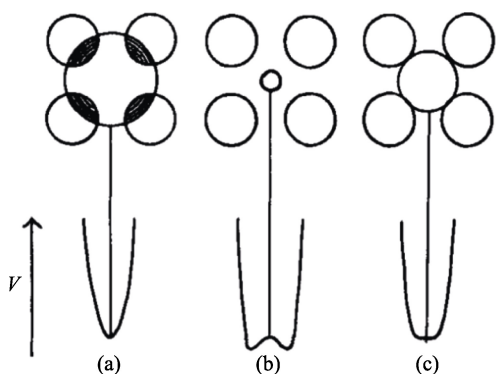


图 1 势能随八面体中心金属离子的尺寸变化(为清晰起见, 用二维表示)^[6]

Fig. 1 Variation of potential energy with displacement of a metal ion from the center of a fixed oxide octahedron (shown in two dimensions for clarity)^[6]

(a) Large ion; (b) Small ion; (c) Ion of intermediate size

值得注意的是, $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 在 67.792 、 122.63 cm^{-1} 处的低频红外活性振动模对介电极化贡献最大, 这些低频振动模通常与 A 位阳离子相对晶格的平移振动有关。拉曼光谱分析表明, 由于离子半径和极化率差异显著的 Mg^{2+} 和 Y^{3+} 占据 A 位, 局域结构畸变和

非简谐振动增强, 进而使介电损耗增大和 $Q \times f$ 降低。

为了验证反石榴石结构中 A 位“Rattling”效应对结构与性能影响, 选用 Yb^{3+} 替代 Y^{3+} 。 Yb^{3+} 和 Y^{3+} 的有效离子半径相近($r_{\text{Yb}^{3+}}=0.985 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}}=1.019 \text{ \AA}$, 配位数 $\text{CN}=8$), 且反石榴石 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 A 位离子半径差 ($\Delta r_{\text{A}}=r_{\text{Yb}^{3+}}-r_{\text{Mg}^{2+}}=0.095 \text{ \AA}$) 明显小于 $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\Delta r_{\text{A}}=r_{\text{Y}^{3+}}-r_{\text{Mg}^{2+}}=0.125 \text{ \AA}$), 预计其 A 位“Rattling”效应比 $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 弱, 因此其微波介电性能有望得到改善。为此, 本团队合成了系列正、反结构渐变的石榴石固溶体陶瓷 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)^[57]。如图 2 所示, 当 $0 \leq x \leq 2$ 时为正石榴石结构, ϵ_r 逐渐从 10.3 增加到 11.8 , $Q \times f$ 逐渐从 98000 GHz 降低到 78000 GHz , τ_f 在 $-56 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 之间波动; 当 $2 < x \leq 3$ 时则为反石榴石结构, Mg^{2+} 进入 A 位, ϵ_r 迅速增大至 13.5 , $Q \times f$ 显著降低至 19800 GHz , τ_f 则从负值变成正值 ($+70.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$); 当 $x=2.5$ 时获得了近零的 τ_f 。

计算结果表明, 在 A 位引入不同阳离子可调控“Rattling”效应, 并通过 τ_{um} 的变化来调控 τ_f 。根据表 2 所示, 当 $0 \leq x \leq 2$ 时, Yb 取代 Ca 进入 A 位, τ_{um} 为正值,

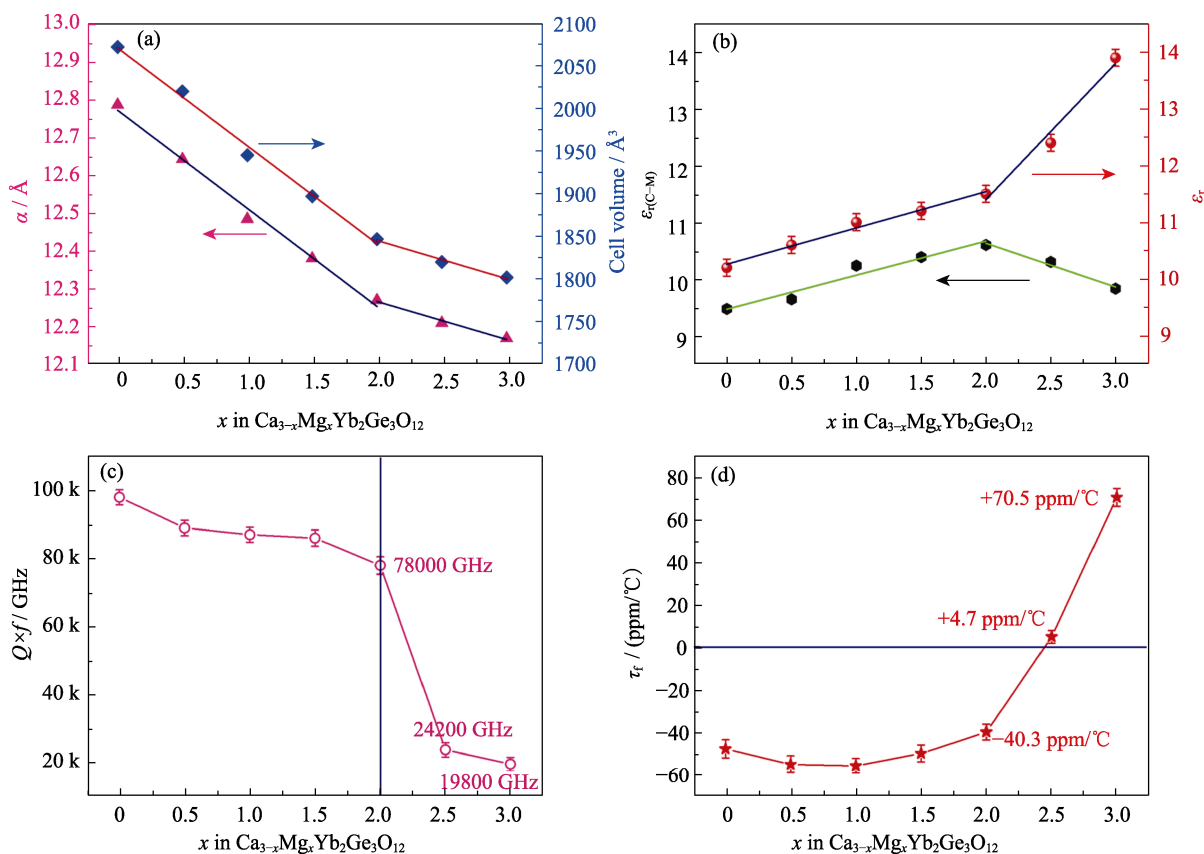


图 2 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷的微波介电性能^[57]

Fig. 2 Microwave dielectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics^[57]

(a) Unit cell parameters and volumes; (b) Theoretical and measured permittivity; (c) $Q \times f$; (d) τ_f . $1 \text{ ppm}/^\circ\text{C} = 1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

表 2 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷的最佳烧结温度(ST)、微波介电性能以及 τ_{am}
Table 2 Optimum sintering temperature (ST), microwave dielectric properties and τ_{am} of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics

x	Ceramic	ST/ $^{\circ}\text{C}$	ϵ_r	$Q \times f/\text{GHz}$	$\tau_f/(\times 10^{-6}, ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$\tau_{\text{am}}/(\times 10^{-6}, ^{\circ}\text{C}^{-1})$
0	$\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1360	10.3	98000	-48.2	+50.64
0.5	$\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1380	10.6	89000	-55.6	+53.97
1.0	$\text{Ca}_2\text{MgYb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1400	11.0	87000	-56.3	+53.49
1.5	$\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1400	11.2	86000	-50.4	+50.16
2.0	$\text{CaMg}_2\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1400	11.8	78000	-40.3	+44.40
2.5	$\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1420	12.4	24000	+4.7	+23.34
3.0	$\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1440	13.5	19800	+70.5	-3.66

其中正石榴石 $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 τ_{am} 为 $50.64 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 显著大于 α_L 。当 $2 < x \leq 3$ 时, 较小阳离子 Mg^{2+} 进入较大的 A 位, 为了保证结构稳定, 十二面体中的 $\text{Mg}-\text{O}$ 键被拉长, 产生“Rattling”效应, 导致介电极化增强, ϵ_r 增大。随着温度升高, 介电极化减弱, τ_{am} 迅速降低至 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 $-3.66 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 此时 τ_{am} 小于 $3\alpha_L$, 导致 ϵ_r 降低和 τ_e 为负值, 进而 τ_f 变为正值(表 2)。

在相同的石榴石结构 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_{1+x}\text{LiV}_3\text{O}_{12}$ [58] 中, 由于 A 位离子半径差 $\Delta r_A = r_{\text{Ca}^{2+}} - r_{\text{Mg}^{2+}}$ 更大, “Rattling”效应更强, 使得 τ_f 从 $-64.1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 迅速增加到异常高的 $+267.2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。在 $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ga}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) [59] 石榴石陶瓷中, Ca^{2+} 取代 A 位离子半径较小的 Y^{3+} , 使 $\text{Y}-\text{O}$ 键增长, 从而增强了离子半径较小 Y^{3+} 的“Rattling”效应, 使 ϵ_r 从 10.4 增加到 15.9, τ_f 从 $-54.7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 逐渐增加到 $-8.3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。由此, 本团队证实“Rattling”效应不仅显著增强极化和增大 ϵ_r , 还使 τ_f 向正偏移, 这提供了一种调控微波介质材料 τ_f 的新机制。

此外, 在石榴石体系 $\text{Ca}_3\text{TiBGe}_3\text{O}_{12}$ ($\text{B}=\text{Mg}, \text{Zn}$) [60] 和 $\text{Y}_2\text{CaBGa}_4\text{O}_{12}$ ($\text{B}=\text{Zr}, \text{Sn}$) [61] 中, 虽然配位数较低的 B 位($\text{CN}=6$)和 C 位($\text{CN}=4$)的“Rattling”效应很弱, 导致实测介电常数略大于 C-M 方程计算的理论值, 但 τ_f 仍为较大的负值。这是由于低配位环境下阳离子与氧离子的化学键合较强, “Rattling”效应较弱, 对应晶格振动模的频率较高, 对极化和损耗的影响较小。

在微波频率下, 材料的极化主要是离子位移极化, 因此本团队运用经典的简谐振子模型在不同状态下的回复力变化来描述“Rattling”效应对 τ_f 的影响机制, 如图 3 所示。当简谐振子处于平衡位置时, 回复力为零; 处于“Compressed”状态(被压缩)时, 回复力向右; 处于“Rattling”状态(被拉长)时, 回复力向左。显然, 处于“Rattling”状态时化学键被拉长,

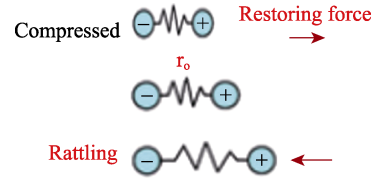


图 3 简谐振子模型分别在“Compressed”、平衡位置和“Rattling”状态下的回复力
Fig. 3 Restoring force of the simple harmonic oscillator model in “Compressed”, equilibrium position and “Rattling” states, respectively

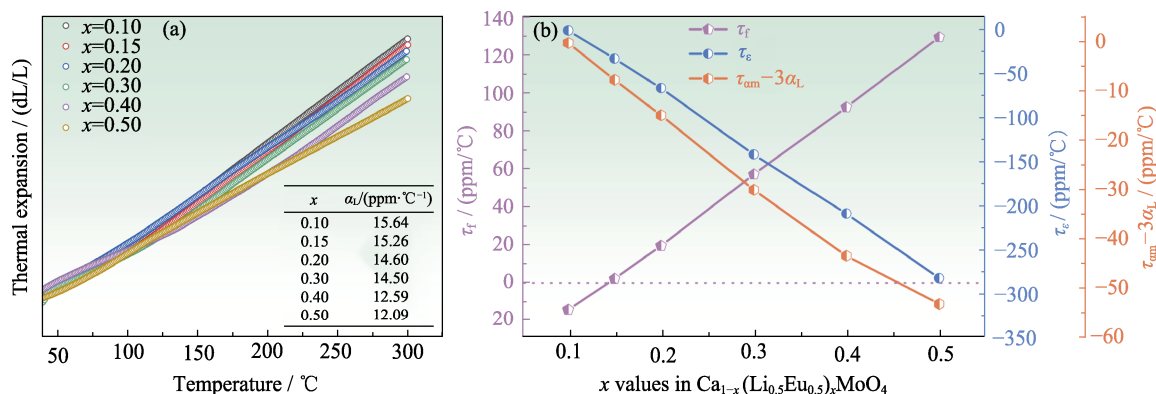
导致离子极化率和 ϵ_r 增大。温度升高时, 增强的回复力迅速降低离子极化率, 使 τ_{am} 和 τ_e 减小, 因此 τ_f 随之增大。

3 “Rattling”效应对 τ_f 影响机制的验证

为了进一步验证“Rattling”效应调控 τ_f 机制的普适性, 本团队在不同结构的材料体系中进行了确认。

3.1 四方白钨矿体系

选择经典的低 ϵ_r 白钨矿 CaMoO_4 和 CaWO_4 为研究对象, 用较小的 $(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})^{2+}$ 复合离子取代 A 位 Ca^{2+} , 制备了 A 位具有强“Rattling”效应的 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 、 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{WO}_4$ 固溶体陶瓷。结果表明, 这些固溶体陶瓷的 τ_f 从负值显著变为正值, 本团队对其异常正 τ_f 的产生原因和损耗机理进行了系统研究 [62]。在 $750 \sim 875 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度范围内, 制备了系列四方白钨矿 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 陶瓷。A 位 Li^+ 的键价在 $0.540 \sim 0.524$ 之间, 显著低于理论值, 呈现出强烈的“Rattling”效应, 使 ϵ_r 从 11.5 异常升高到 15.1, 实测 ϵ_r 比 $\epsilon_{r(\text{C-M})}$ 偏高 $4.6\% \sim 41.2\%$, 尤其是 τ_f 从 $-14.40 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 急剧增大到 $+128.42 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (图 4)。其中, $\text{Ca}_{0.85}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_{0.15}\text{MoO}_4$ 陶瓷展现出优异的微波介电性能 ($\epsilon_r=11.9$, $Q \times f=42500 \text{ GHz}$, $\tau_f=+1.76 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), 与银粉具有良好的化学相

图 4 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 陶瓷的(a)热膨胀系数(50~300 °C)和(b) τ_e 、 τ_f 与 $\tau_{am}-3\alpha_L$ [62]Fig. 4 (a) Thermal expansion data (50–300 °C) and (b) τ_e , τ_f and $\tau_{am}-3\alpha_L$ for $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ ceramics [62]Colorful figures are available on website; 1 ppm/°C = 1×10^{-6} °C⁻¹

容性, 适用于低温共烧陶瓷工艺。类似地, $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{WO}_4$ ($x=0.1\sim 1.0$) 固溶体陶瓷也具有四方白钨矿结构, 键价计算显示, $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{WO}_4$ 陶瓷中 A 位 Li^+ 的强“Rattling”效应对介电性能产生了主要影响, 导致其理论介电常数与实测介电常数的偏差从 -5.88% 逐渐增大到 63.55%, τ_{am} 的异常减小 (由 3.97×10^{-6} °C⁻¹ 减小到 -52.17×10^{-6} °C⁻¹) 导致 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{WO}_4$ 的 τ_f 出现了从负值 -19.91×10^{-6} °C⁻¹ 到正值 $+162.15 \times 10^{-6}$ °C⁻¹ 的显著变化。

3.2 单斜褐钨铋矿体系

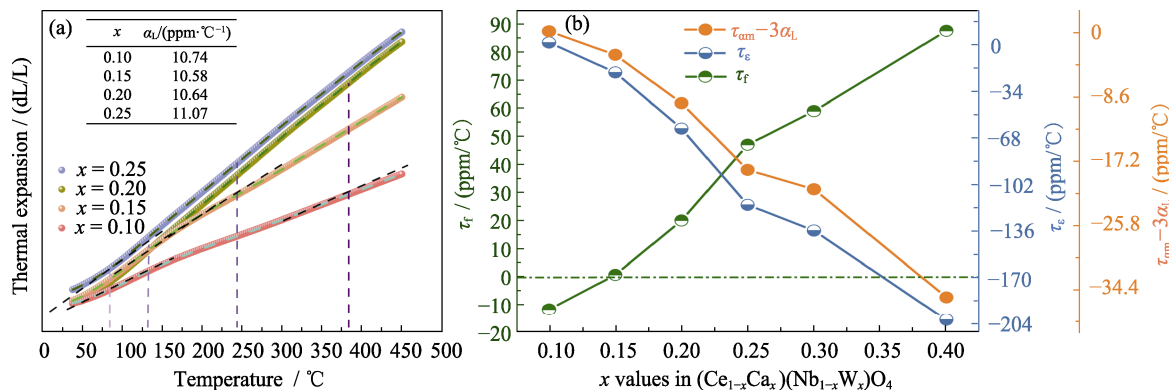
在单斜褐钨铋矿-四方白钨矿 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ [63] 中, 当 A 位 Ce^{3+} 和 B 位 Nb^{5+} 分别被较小的 Ca^{2+} 和 W^{6+} 取代时, 陶瓷的晶体结构从单斜褐长石 ($x=0.1\sim 0.3$) 转变为四方白钨矿 ($x=0.4$)。实测的 ε_r (20.7~16.2) 小于计算得到的 $\varepsilon_{r(\text{C-M})}$ (36.4~21.9), 这主要归因于 A 位 Ca^{2+} 和 Ce^{3+} 的“Compressed”效应。随着 x 增大, ε_r 与 $\varepsilon_{r(\text{C-M})}$ 之间的负偏差减小, 这是因为 $[\text{Nb}/\text{WO}_6]$ 八面体沿 b 轴方向逐渐被拉长, 导致 B 位“Rattling”效应增强。如图 5 所示, 随着 A 位阳离子的“Compressed”效应减弱和 B 位阳离子的“Rattling”效应增强, 体系的 τ_f

从 -11×10^{-6} °C⁻¹ ($x=0.1$) 增大到 $+87.8 \times 10^{-6}$ °C⁻¹ ($x=0.4$)。

3.3 四方 KNi_2F_4 型体系

在 1440~1520 °C 温度范围内烧结制备了 K20 微波介质陶瓷 SrLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$) [64], 其中, SrEuAlO_4 、 SrGdAlO_4 均呈四方 KNi_2F_4 型结构, 而 SrHoAlO_4 为一种混合物。如图 6 所示, SrEuAlO_4 和 SrGdAlO_4 的 τ_f 接近于零, 分别为 $+1.7 \times 10^{-6}$ 和 $+4.3 \times 10^{-6}$ °C⁻¹, ε_r 分别为 19.37 和 19.14, 但两者的 $Q \times f$ (70030 和 5560 GHz) 存在显著差异。基于键价偏差与调整后的总离子极化率 (α_{corr}) 对比分析发现, SrEuAlO_4 和 SrGdAlO_4 的总离子极化率被低估, 这主要归因于 Eu^{3+} (2.4388) 和 Gd^{3+} (2.3751) 较强的“Rattling”效应, 这也使它们的 τ_f 比 SrLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 更接近于零。相比之下, SrGdAlO_4 的 $Q \times f$ 小于 SrEuAlO_4 , 主要是由于 Gd^{3+} 具有较高的磁矩 (7.94 μB)。

在系列 CaREAlO_4 ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) 微波介电陶瓷中, 随着 RE^{3+} 离子半径减小, 最佳烧结温度从 1400 °C 逐渐升高至 1480 °C, ε_r 先从 19.0 增大至 19.3, 后逐步减小到 17.9; $Q \times f$ 逐渐从 48310 GHz 减小

图 5 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ 陶瓷的(a)热膨胀系数(40~100 °C)和(b) τ_e 、 τ_f 与 $\tau_{am}-3\alpha_L$ [63]Fig. 5 (a) Thermal expansion data (40–100 °C) and (b) τ_e , τ_f and $\tau_{am}-3\alpha_L$ for $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ ceramics [63]Colorful figures are available on website; 1 ppm/°C = 1×10^{-6} °C⁻¹

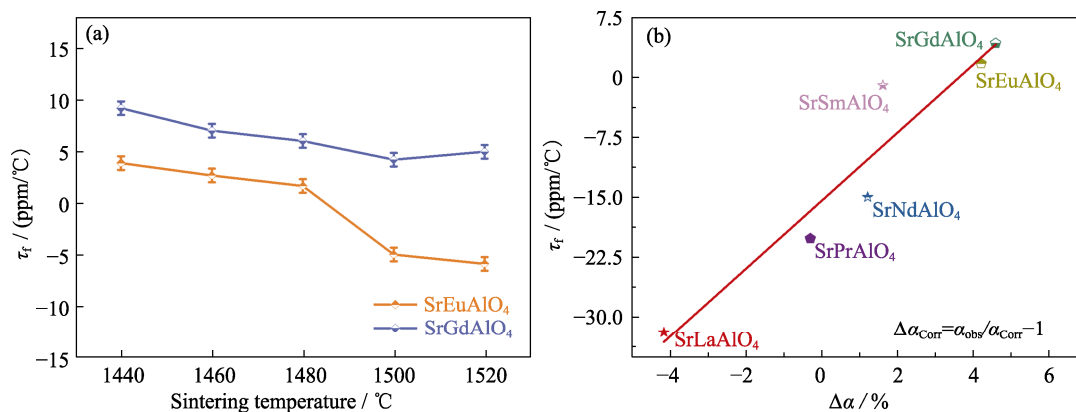


图6 (a) SrEuAlO₄ 和 SrGdAlO₄ 陶瓷的 τ_f ; (b) SrLnAlO₄ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) 陶瓷的 τ_f 和 $\Delta\alpha$ ^[64]

Fig. 6 (a) τ_f of SrEuAlO₄ and SrGdAlO₄ ceramics; (b) τ_f and $\Delta\alpha$ in SrLnAlO₄ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd) ceramics^[64]

Colorful figures are available on website; 1 ppm/°C=1×10⁻⁶ °C⁻¹

至 25110 GHz; τ_f 从 -1.1×10^{-6} °C⁻¹ (CaEuAlO₄) 上升至 $+18.4 \times 10^{-6}$ °C⁻¹ (CaHoAlO₄) 后逐步下降, CaErAlO₄ 和 CaYbAlO₄ 的 τ_f 分别为 $+1.2 \times 10^{-6}$ 和 -20.2×10^{-6} °C⁻¹。 ε_r 和 τ_f 的变化主要受 A 位 RE³⁺ 离子“Rattling”效应增强和 Ca²⁺ 离子“Compressed”效应之间的竞争影响; $Q \times f$ 的变化与 t 、不稳定因子(GII)以及晶格能有关^[65]。

3.4 其他结构体系

本团队在多个体系中验证了“Rattling”效应对 τ_f 的影响, 包括六方结构 SrGe₄O₉ ($\Delta\varepsilon=37.3\%$, $\tau_f=-11.7 \times 10^{-6}$ °C⁻¹)^[66]、四方结构 LiYbO₂ ($\Delta\varepsilon=45.1\%$, $\tau_f=+56.5 \times 10^{-6}$ °C⁻¹)^[28]、稀土氧化物 Nd_{2-x}Sm_xO₃ ($\Delta\varepsilon=0 \sim 13.12\%$, $\tau_f=-43 \times 10^{-6} \sim +34.1 \times 10^{-6}$ °C⁻¹)^[67]等。值得注意的是, 在 SrGe₄O₉ 中, 虽然 Sr²⁺ 表现出较强的“Rattling”效应(键价为 1.473), 但由于 A 位只有一种阳离子, 避免了不同阳离子共同占位引起的非简谐振动, 所以保持了较高的 $Q \times f$ (52500 GHz)。

此外, 在 Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x} ($x=0 \sim 0.20$)^[68] 立方萤石结构陶瓷中(图 7), 随着 Ca 掺杂量增加, 实测的 ε_r 分别为 24.09、23.75、22.56、22.23 和 21.52。这与 Ca²⁺ (3.16 Å³)、Ce⁴⁺ (3.94 Å³) 的离子极化率差异有关。而 $\varepsilon_{r(C-M)}$ 分别为 16.85、15.14、13.87、12.70 和 11.69, 两者之间的偏差($\Delta\varepsilon$)很大, 分别为 42.96%、56.86%、62.61%、75.11% 和 84.04%。通过键价分析发现, A 位 Ce⁴⁺ 为“Rattling”阳离子, 而 Ca²⁺ 为“Compressed”阳离子。计算阳离子的平均键价 ($V_{i(ave)}$) 分别为 3.4060、3.3703、3.3532、3.3218 和 3.2935, 均低于理想值, 表明“Rattling”效应占主导作用。考虑到 Ce⁴⁺ 和 Ca²⁺ 在晶体中的具体位置(4a)和不同的“Rattling”和“Compressed”效应, 本团队引入了一个总离子极化偏差的加权函数 $\Delta\alpha_m$, 以反映阳离子

“Rattling”和“Compressed”效应对整个分子的离子极化率和 ε_r 的影响程度, 如下所示:

$$\Delta\alpha_m = \left| (1-x) \frac{d_i(\text{Ce}^{4+})\alpha(\text{Ce}^{4+})}{V_{\text{Ce}(\text{ideal})}} \right| + \left| x \frac{d_i(\text{Ca}^{2+})\alpha(\text{Ca}^{2+})}{V_{\text{Ca}(\text{ideal})}} \right| + \left| (2-x) \frac{d_i(\text{O}^{2-})\alpha(\text{O}^{2-})}{V_{\text{O}(\text{ideal})}} \right| \quad (5)$$

其中, $V_{\text{Ce}(\text{ideal})}$ 、 $V_{\text{Ca}(\text{ideal})}$ 和 $V_{\text{O}(\text{ideal})}$ 分别为 Ce⁴⁺、Ca²⁺ 和 O²⁻ 的理论键价(4、2 和 2), d_i 是离子的理想键价与实际键价差异的绝对值, $\alpha(\text{Ce}^{4+})$ 、 $\alpha(\text{Ca}^{2+})$ 和 $\alpha(\text{O}^{2-})$ 分别为 Ce⁴⁺、Ca²⁺ 和 O²⁻ 的离子极化率。Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x} ($x=0 \sim 0.20$) 的 $\Delta\alpha_m$ 分别为 1.1821、1.1670、1.1168、1.0935 和 1.0616 Å³。随着 x 增加, $\alpha_m + \Delta\alpha_m$ 减小, O²⁻ 的 d_i 逐渐减小, 表明 Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x} 陶瓷中 Ce⁴⁺ 的“Rattling”效应逐渐减弱。因此, 实测 ε_r 的减小速率明显低于 $\varepsilon_{r(C-M)}$, 这导致它们之间的偏差逐渐增大。

3.5 国内外其他研究组

2023 年以来, 陈湘明和李雷课题组在研究 MSO₄ (M=Ca, Sr, Ba)^[69] 和 Ba_{1-x}Sr_xHfO₃、Sr_{1-y}Ca_yHfO₃^[70] 体系时, 进一步揭示了“Rattling”效应对 τ_f 的影响。在 MSO₄ (M=Ca, Sr, Ba) 中, M²⁺ 增强的“Rattling”效应使得 ε_r 和 τ_f 依次随 CaSO₄、BaSO₄ 和 SrSO₄ 顺序逐渐增大, 同时 $Q \times f$ 降低。在 Ba_{1-x}Sr_xHfO₃ 和 Sr_{1-y}Ca_yHfO₃ 体系中, 随着 t 减小, τ_f 的主要调控机制从相变和离子极化率的稀释逐渐转变为“Rattling”效应。此外, 宋开新课题组^[71] 在 Si 基石榴石体系 Y_{3-x}Mg_xAl_{5-x}Si_xO₁₂ ($x=0.1 \sim 0.5$) 中也验证了“Rattling”效应对 τ_f 的影响。

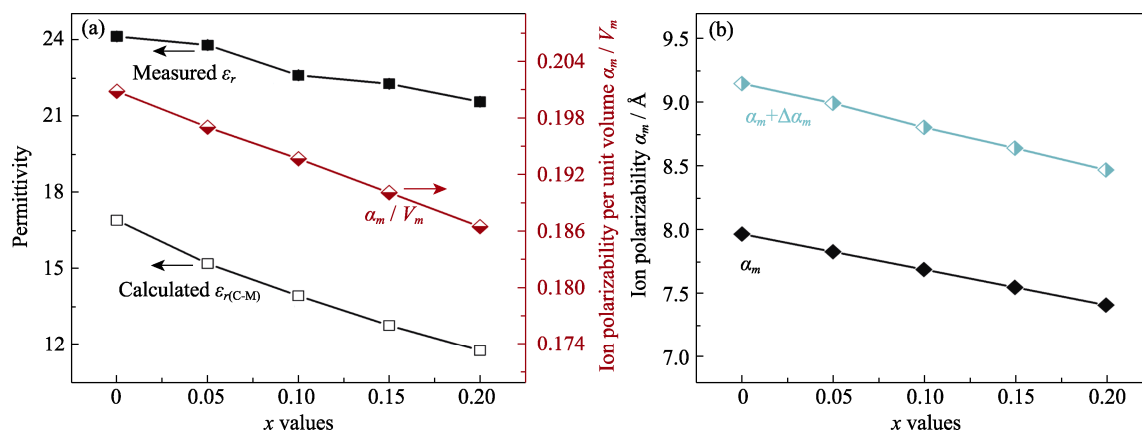


图 7 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ ($x=0\sim0.20$) 陶瓷的 (a) 介电常数和 (b) 离子极化率与 x 的函数关系^[68]

Fig. 7 (a) Permittivity and (b) ion polarizability of $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ ($x=0\sim0.20$) ceramics as a function of x ^[68]

4 结论与展望

本文系统总结了已有微波介质陶瓷 τ_f 的影响机制, 并重点报道了在无相变正反石榴石体系中发现的介电常数测量值与理论估算值变化趋势相反且 τ_f 异常变化的现象。基于此, 提出一种阳离子“Rattling”效应影响 τ_f 的新机制, 并在多个材料体系中进行验证与应用, 获得结论如下。

(1) 在立方结构且无相变的正反石榴石 $\text{A}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Mg}$) 体系中发现, 当离子半径和极化率小的 Mg^{2+} 取代较大的 Ca^{2+} 进入 8 配位的 A 位时, 会引发显著的“Rattling”效应, 导致 ϵ_r 明显偏离理论预测值, τ_f 呈现异常正值 ($+120\times10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 同时 $Q\times f$ 显著降低。在石榴石结构 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_{1+x}\text{LiV}_3\text{O}_{12}$ 、白钨矿结构 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{MoO}_4$ 和 $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_x\text{WO}_4$ 、单斜褐钨铋矿-四方白钨矿 ($\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x$)($\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x$) O_4 、 KNi_2F_4 结构 SrLnAlO_4 ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}$) 和 CaREAlO_4 ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$)、六方结构 SrGe_4O_9 和四方结构 LiYbO_2 等多种体系中也证实了“Rattling”效应导致离子极化增强和 τ_f 正向偏移。振动光谱拟合结果显示, 位于化合物晶体结构骨架外且具有高配位数和弱化学键合的“Rattling”阳离子, 其相对骨架平移振动的频率较低, 对微波介电极化和损耗的影响占主导地位。

(2) 提出了离子极化率温度系数 τ_{am} 的新概念, 定量求出 τ_{am} , 使介电常数温度系数 τ_ϵ 与晶体结构的关系简化为与其与介电常数 ϵ_r 、 τ_{am} 和线膨胀系数 α_L 之间的关系, 有效解决了将某个位置尤其是 B 位键价与 τ_f 相关联出现的矛盾。当阳离子处于“Rattling”状态时, 化学键被拉长导致极化率 α_m 和 ϵ_r 增大; 温度升高, 增强的回复力会迅速降低离子极化率, 使

τ_{am} 减小, 进而导致 τ_ϵ 减小和 τ_f 增大; 而“Compressed”效应则呈相反效果。此外, 引入了总离子极化偏差的加权函数的新概念, 用于评估阳离子“Rattling”和“Compressed”效应对 ϵ_r 和 τ_f 的影响。

由于基于半经验的键价参数计算的阳离子“Rattling”效应还不够精确, 并且石榴石、白钨矿等结构中“Rattling”阳离子与其他离子存在共同占位, 而常规的粉末衍射仅提供长程晶体结构信息, 无法真实反映短程局域结构信息。为此, 本团队正尝试基于中子衍射、同步辐射 X 射线衍射开展原子对分布函数研究, 并结合反向蒙特卡洛法获取“Rattling”阳离子和其它阳离子共同占位时准确的局域结构信息及其随温度的变化规律, 同时, 开展变温晶格振动光谱和太赫兹时域谱研究, 以精准揭示“Rattling”阳离子对介电极化、微波介电损耗和 τ_f 的影响机制。

参考文献:

- [1] 周济, 李龙土, 熊小雨. 我国电子陶瓷技术发展的战略思考. 中国工程科学, 2020, **22**(5): 20.
- [2] DING Y H, LIU L, YANG Z J, *et al.* Structure and microwave dielectric characteristics of $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(2): 1127.
- [3] 闻立群, 王亦菲, 李晖, 等. 主要国家和地区 5G 发展战略举措及对我国的启示. 通信世界, 2021, **8**: 28.
- [4] HILL M D, CRUICKSHANK D B, MACFARLANE I A. Perspective on ceramic materials for 5G wireless communication systems. *Applied Physics Letters*, 2021, **118**(12): 120501.
- [5] ZURMÜHLEN R, PETZELT J, KAMBA S, *et al.* Dielectric spectroscopy of $\text{Ba}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ complex perovskite ceramics: correlations between ionic parameters and microwave dielectric properties. I. Infrared reflectivity study ($10^{12}\sim10^{14} \text{ Hz}$). *Journal of Applied Physics*, 1995, **77**(10): 5341.
- [6] BOSMAN A J, HAVINGA E E. Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds. *Physical Review*, 1963, **129**(4): 1593.
- [7] 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.
- [8] HARROP P J. Temperature coefficients of capacitance of solids. *Journal of Materials Science*, 1969, **4**: 370.
 - [9] COCKBAIN A G, HARROP P J. The temperature coefficient of capacitance. *Journal of Physics D Applied Physics*, 1968, **1**(9): 1109.
 - [10] WISE P L, REANEY I M, LEE W E, et al. Tunability of τ_f in perovskites and related compounds. *Journal of Materials Research*, 2002, **17**(8): 2033.
 - [11] XIAO Y, CHEN X M, LIU X Q. Microstructures and microwave dielectric characteristics of CaRAIO_4 ($R = \text{Nd, Sm, Y}$) ceramics with tetragonal K_2NiF_4 structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87**(11): 2143.
 - [12] FAN X C, CHEN X M, LIU X Q. Structural dependence of microwave dielectric properties of SrRAIO_4 ($R = \text{Sm, Nd, La}$) ceramics: crystal structure refinement and infrared reflectivity study. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(12): 4092.
 - [13] LIU B, LI L, LIU X Q, et al. Structural evolution of $\text{SrLaAl}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{O}_4$ ceramics and effects on their microwave dielectric properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(21): 4684.
 - [14] COLLA E L, REANEY I M, SETTER N. Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity. *Journal of Applied Physics*, 1993, **74**(5): 3414.
 - [15] REANEY I M, COLLA E L, SETTER N. Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskites as a function of tolerance factor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1994, **33**(7R): 3984.
 - [16] REANEY I M, WISE P L, UBIC R, et al. On the temperature coefficient of resonant frequency in microwave dielectrics. *Philosophical Magazine A*, 2001, **81**(2): 501.
 - [17] WISE P L, REANEY I M, LEE W E, et al. Structure-microwave property relations in $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(10/11): 1723.
 - [18] ZHOU D, RANDALL C A, WANG H, et al. Ultra-low firing high-k scheelite structures based on $[(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_{1-x}][\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$ microwave dielectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(8): 2147.
 - [19] DU K, YIN C Z, GUO Y B, et al. Phase transition and permittivity stability against temperature of $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{GeO}_5$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(1): 147.
 - [20] WU F F, ZHOU D, DU C, et al. Design of a sub-6 GHz dielectric resonator antenna with novel temperature-stabilized $(\text{Sm}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ ($x = 0-0.15$) microwave dielectric ceramics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(5): 7030.
 - [21] CHENG K, LI C C, YIN C Z, et al. Effects of Sr^{2+} substitution on the crystal structure, Raman spectra, bond valence and microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_2$ solid solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(13): 3738.
 - [22] YIN C Z, YIN Y H, DU K, et al. Fabrication of high-efficiency dielectric patch antennas from temperature-stable $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_8$ microwave dielectric ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(4): 1492.
 - [23] LEE H J, HONG K S, KIM S J, et al. Dielectric properties of MnNb_2O_6 compounds (where $M = \text{Ca, Mn, Co, Ni, OR Zn}$). *Materials Research Bulletin*, 1997, **32**(7): 847.
 - [24] LEI W, ZOU Z Y, CHEN Z H, et al. Controllable τ_f value of barium silicate microwave dielectric ceramics with different Ba/Si ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**(1): 25.
 - [25] KIM E S, CHOI W. Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of BiNbO_4 . *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**(10/11): 1761.
 - [26] JO H J, KIM J S, KIM E S. Microwave dielectric properties of MgTiO_3 -based ceramics. *Ceramics International*, 2015, **41**: S530.
 - [27] CHEN J Q, FANG W S, AO L Y, et al. Structure and chemical bond characteristics of two low- ϵ_r microwave dielectric ceramics LiBO_2 ($B = \text{Ga, In}$) with opposite τ_f . *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(6): 3452.
 - [28] ZHANG J Y, LI J, SUN Y H, et al. Densification, microwave dielectric properties and rattling effect of LiYbO_2 ceramics with low ϵ_r and anomalous positive τ_f . *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(16): 7455.
 - [29] KANG D H, KIM E S. Microwave dielectric properties of rutile $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.40}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_{0.60}\text{O}_2$ ($0.15 \leq x \leq 0.30$) ceramics. *Ceramics International*, 2008, **34**(4): 889.
 - [30] KIM E S, KANG D H. Relationships between crystal structure and microwave dielectric properties of $(\text{Zn}_{1/3}\text{B}_{2/3}^{5+})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{B}^{5+} = \text{Nb, Ta}$) ceramics. *Ceramics International*, 2008, **34**(4): 883.
 - [31] KIM E S, KANG D H. Microwave dielectric properties of $(\text{A}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ($\text{A}^{2+} = \text{Zn, Mg, B}^{5+} = \text{Nb, Ta}$) ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2008, **55**(5): 1069.
 - [32] CHOI J W, VAN DOVER R B. Correlation between temperature coefficient of resonant frequency and tetragonality ratio. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(3): 1144.
 - [33] LIAO Q W, LI L X, REN X, et al. New low-loss microwave dielectric material ZnTiNbTaO_8 . *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(10): 3237.
 - [34] RAMARAO S D, MURTHY V R K. Crystal structure refinement and microwave dielectric properties of new low dielectric loss AZrNb_2O_8 ($A: \text{Mn, Zn, Mg and Co}$) ceramics. *Scripta Materialia*, 2013, **69**(3): 274.
 - [35] LIAO Q W, LI L X. Structural dependence of microwave dielectric properties of ixiolite structured $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ materials: crystal structure refinement and Raman spectra study. *Dalton Transactions*, 2012, **41**(23): 6963.
 - [36] XIA W S, LI L X, NING P F, et al. Relationship between bond ionicity, lattice energy, and microwave dielectric properties of $\text{Zn}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_6$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(8): 2587.
 - [37] MA X M, ZHOU X, TIAN H R, et al. Effect of $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ co-substitution on the microwave dielectric properties of $\text{Ce}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ ceramics. *Ceramics International*, 2022, **48**(6): 7441.
 - [38] LI H, CHEN X Q, XIANG Q Y, et al. Structure, bond characteristics and Raman spectra of $\text{CaMg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2\text{O}_6$ microwave dielectric ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45**(11): 14160.
 - [39] PASCHOAL C W A, MOREIRA R L, SURENDRAN K P, et al. Infrared reflectivity and intrinsic dielectric behavior of RETiTaO_6 ($\text{RE} = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Yb}$) microwave ceramics. *Journal of Materials Research*, 2005, **20**(5): 1164.
 - [40] PARK H S, YOON K H, KIM E S. Relationship between the bond valence and the temperature coefficient of the resonant frequency in the complex perovskite $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)[\text{Fe}_{0.5}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{0.5}]\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(1): 99.
 - [41] YOON K H, KIM W S, KIM E S. Dependence of the octahedral bond valence on microwave dielectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **99**(1/2/3): 112.
 - [42] PARK H S, YOON K H, KIM E S. Effect of bond valence on microwave dielectric properties of complex perovskite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **79**(2/3): 181.
 - [43] CHO Y S, YOON K H, LEE B D, et al. Understanding microwave dielectric properties of Pb-based complex perovskite ceramics via bond valence. *Ceramics International*, 2004, **30**(8): 2247.
 - [44] LUFASO M W. Crystal structures, modeling, and dielectric property relationships of 2 : 1 ordered $\text{Ba}_3\text{MM}'_2\text{O}_9$ ($M = \text{Mg, Ni, Zn}$;

- M' = Nb, Ta) perovskites. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(11): 2148.
- [45] ZHANG H, FANG L, DRONSKOWSKI R, *et al.* Some $A_6B_5O_{18}$ cation-deficient perovskites in the BaO-La₂O₃-TiO₂-Nb₂O₅ system. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(11): 4007.
- [46] ZHANG H, FANG L, ELSEBROCK R, *et al.* Crystal structure and microwave dielectric properties of a new $A_6B_5O_{18}$ -type cation-deficient perovskite Ba₃La₃Ti₄NbO₁₈. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **93**(2/3): 450.
- [47] KIM E S, CHUN B S, FREER R, *et al.* Effects of packing fraction and bond valence on microwave dielectric properties of $A^{2+}B^{6+}O_4$ (A^{2+} : Ca, Pb, Ba; B^{6+} : Mo, W) ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(7): 1731.
- [48] KIM E S, JEON C J, CLEM P G. Effects of crystal structure on the microwave dielectric properties of ABO₄ (A=Ni, Mg, Zn and B=Mo, W) ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(9): 2934.
- [49] 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.
- [50] CHOI G K, KIM J R, YOON S H, *et al.* Microwave dielectric properties of scheelite (A=Ca, Sr, Ba) and wolframite (A=Mg, Zn, Mn) AMoO₄ compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(8/9): 3063.
- [51] 严康, 高兆芬, 卞建江. 钨酸盐类陶瓷微波介电性能. 硅酸盐学报, 2006, **34**(2): 251.
- [52] NEELAKANTAN U A, KALATHIL S E, RATHEESH R. Structure and microwave dielectric properties of ultralow-temperature cofirable BaV₂O₆ ceramics. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, **2015**(2): 305.
- [53] TANG Y, ZHANG Z W, LI J, *et al.* A₃Y₂Ge₃O₁₂ (A=Ca, Mg): two novel microwave dielectric ceramics with contrasting τ_f and $Q \times f$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(12): 3989.
- [54] DUNITZ J D, ORGEL L E. Stereochemistry of ionic solids. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1960, **2**: 1.
- [55] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 1993, **73**(1): 348.
- [56] 唐莹. 石榴石型低介电常数微波介质陶瓷制备与性能. 北京: 北京科技大学博士学位论文, 2021.
- [57] 唐莹, 相怀成, 李洁, 等. Ca_{3-x}Mg_xYb₂Ge₃O₁₂ (0 ≤ x ≤ 3)石榴石的 A 位 Rattling 效应与微波介电性能. 硅酸盐学报, 2023, **51**(4): 872.
- [58] TANG Y, LI H, LI J, *et al.* Relationship between Rattling Mg²⁺ ions and anomalous microwave dielectric behavior in Ca_{3-x}Mg_{1+x}LiV₃O₁₂ ceramics with garnet structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(15): 7697.
- [59] LIU M X, LI J, TANG Y, *et al.* Tunability of τ_f in garnet-structured Y₃Ga₅O₁₂ microwave dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(15): 7711.
- [60] YANG Y, ZHAI Y F, XIANG H C, *et al.* Rattling effects on microwave dielectric properties of Ca₃TiBGe₃O₁₂ (B = Mg, Zn) garnets. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(11): 4566.
- [61] YANG Y, TANG Y, LI J, *et al.* Effects of ionic coordination bonding on microwave dielectric properties of Y₂CaBGa₄O₁₂ (B = Zr, Sn) garnets. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, **4**(7): 3512.
- [62] GU X L, TANG Y, CHEN J Q, *et al.* Tuning microwave dielectric properties of low-temperature sintered Ca_{1-x}(Li_{0.5}Eu_{0.5})_xMoO₄ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) ceramics by the strong rattling effect of Li⁺. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, **45**(5): 117149.
- [63] XU L, FANG W S, TANG Y, *et al.* Crystal structure evolution, bond characteristics and tunable microwave dielectric properties of (Ce_{1-x}Ca_x)(Nb_{1-x}W_x)O₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(7): 4657.
- [64] WANG S J, FANG W S, WU D F, *et al.* Two K20 microwave dielectric ceramics SrLnAlO₄ (Ln=Eu, Gd) with near-zero τ_f and contrasting $Q \times f$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(11): 6470.
- [65] MENG K Y, WU D F, WANG S J, *et al.* Tuning ϵ_r and τ_f by the combined effects of rattling RE³⁺ and compressed Ca²⁺ at the A-site in microwave dielectric ceramics CaREAlO₄ (RE=Eu, Ho, Er, Yb). *Ceramics International*, 2024, **50**(15): 26792.
- [66] LI F H, TANG Y, LI J, *et al.* Effect of A-site cation on crystal structure and microwave dielectric properties of AGE₄O₉ (A=Ba, Sr) ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(7): 4153.
- [67] SUN Y, XIANG H C, TANG Y, *et al.* Constructing the cationic rattling effect to realize the adjustability of the temperature coefficient in Nd_{2-x}Sm_xO₃ microwave dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(5): 2859.
- [68] SUN Y, WU J T, TANG Y, *et al.* Effects of ion polarizability and oxygen vacancy on microwave dielectric properties of fluorite-structured Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(2): 1148.
- [69] JIA Y Q, LUO W K, LI L, *et al.* MSO₄ (M = Ca, Sr, Ba) microwave dielectric ceramics with low dielectric constant. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106**(2): 1250.
- [70] WANG X, ZHU X L, LI L, *et al.* Structure evolution and adjustment of τ_f in (Ba, Sr)HfO₃ and (Sr, Ca)HfO₃ microwave dielectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(1): 285.
- [71] JIANG Y, WU G F, MAO M M, *et al.* Deeper insights into dodecahedron distortion and microwave dielectric properties of Y_{3-2x}R_xAl_{(Oct)2}Al_{(Tet)3-2x}Si_xO₁₂ (x = 0.1–0.5; R = Mg, Ca) garnet-type ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49**(14): 23334.