

(Ti_{0.5}W_{0.5})⁵⁺ 掺杂 MgNb₂O₆ 陶瓷的晶体结构与太赫兹介电性能

黄子鹏^{1,2,3}, 贾文晓^{1,2,3}, 李玲霞^{1,2,3}

(天津大学 1. 微电子学院; 2. 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室; 3. 天津市成像与感知微电子技术重点实验室, 天津 300072)

摘要: MgNb₂O₆ 陶瓷具有烧结温度适中和介电损耗低等优点, 在无线通信领域有着广泛的应用。随着 6G 通信技术研发工作的开展, 通信频率将从微波频段迈向太赫兹频段。MgNb₂O₆ 陶瓷应用于太赫兹通信器件中可有效降低插入损耗, 增大相对带宽, 提高增益。然而, 目前仍缺乏关于 MgNb₂O₆ 结构与太赫兹介电性能关联机制的深入研究。针对上述问题, 本研究采用固相反应法制备了 MgNb_{2-x}(Ti_{0.5}W_{0.5})_xO₆ (x=0~0.03) 陶瓷。采用 Rietveld 精修、复杂化学键理论和太赫兹时域光谱等分析手段研究了 MgNb_{2-x}(Ti_{0.5}W_{0.5})_xO₆ (x=0~0.03) 陶瓷的晶体结构与太赫兹介电性能之间的关联机制。基于上述分析手段, 在单相 MgNb₂O₆ 体系中引入整体不稳定性指数表征晶格内应变, 建立了晶格内应变以及晶格能与太赫兹介电损耗的关联机制。研究表明, 掺入的 (Ti_{0.5}W_{0.5})⁵⁺ 离子可修饰晶体结构, 随着掺杂量增加, 减小了内应变, 增加了晶体结构的稳定性, 增大了晶格能, 进而降低了介电损耗。此外, 原子堆积密度随 (Ti_{0.5}W_{0.5})⁵⁺ 离子掺杂量增加而增大, 这意味着离子间排列更加紧密, 从而有效抑制了晶体的非简谐性振动, 进一步降低了介电损耗。最终, 1340 °C 烧结的 MgNb_{2-x}(Ti_{0.5}W_{0.5})_xO₆ (x=0.03) 陶瓷具有优异的太赫兹介电性能: 介电常数(ϵ_r)为 19.32, 介电损耗为 0.003 (@0.30 THz), 吸收系数为 1.64 cm⁻¹ (@0.30 THz)。本研究制备的 MgNb_{2-x}(Ti_{0.5}W_{0.5})_xO₆ (x=0.03) 陶瓷在太赫兹器件中具有良好的应用前景。

关键词: MgNb₂O₆ 陶瓷; 晶体结构; 复杂化学键理论; 内应变; 太赫兹介电性能

中图分类号: O484 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)06-0647-09

Crystal Structure and Terahertz Dielectric Properties of (Ti_{0.5}W_{0.5})⁵⁺ Doped MgNb₂O₆ Ceramics

HUANG Zipeng^{1,2,3}, JIA Wenxiao^{1,2,3}, LI Lingxia^{1,2,3}

(1. School of Microelectronics, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Imaging and Sensing Microelectronic Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: MgNb₂O₆ ceramics offer advantages such as moderate sintering temperature and low dielectric loss, making them widely applicable in the field of wireless communications. However, the correlation mechanism between MgNb₂O₆ structure and terahertz dielectric properties remains inadequately understood. To address this gap,

收稿日期: 2024-12-10; 收到修改稿日期: 2025-02-27; 网络出版日期: 2025-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(52172122); 国家重点研发计划(2023YFB3812200); 天津市自然科学基金(22JCQNJC00260); National Natural Science Foundation of China (52172122); National Key R&D Program of China (2023YFB3812200); Natural Science Foundation of Tianjin (22JCQNJC00260)

作者简介: 黄子鹏(1994-), 男, 博士研究生. E-mail: hzptju613@163.com

HUANG Zipeng (1994-), male, PhD candidate. E-mail: hzptju613@163.com

通信作者: 李玲霞, 教授. E-mail: tjulingxiali_666@163.com

LI Lingxia, professor. E-mail: tjulingxiali_666@163.com

MgNb_{2-x}(Ti_{0.5}W_{0.5})_xO₆ ($x=0-0.03$) ceramics were prepared by solid state reaction method in this study. The crystal structure of MgNb_{2-x}(Ti_{0.5}W_{0.5})_xO₆ ($x=0-0.03$) ceramics and its correlation with terahertz dielectric properties were studied using Rietveld refinement, complex chemical bond theory, and terahertz time domain spectroscopy. The global instability index was introduced to characterize the in-lattice strain in single-phase MgNb₂O₆ system, establishing a correlation among in-lattice strain, lattice energy and terahertz dielectric loss. The results show that (Ti_{0.5}W_{0.5})⁵⁺ ions can modify the crystal structure. With the increase in doping amount, the internal strain reduces, and the stability of crystal structure and lattice energy increases, leading to decrease in dielectric loss. In addition, the atomic packing density increases with higher (Ti_{0.5}W_{0.5})⁵⁺ ion doping, which effectively inhibits the anharmonic vibration of the crystal and further reduces the dielectric loss. At a sintering temperature of 1340 °C, MgNb_{2-x}(Ti_{0.5}W_{0.5})_xO₆ ($x=0.03$) ceramics have excellent terahertz dielectric properties, with a dielectric constant (ϵ_r) of 19.32, a dielectric loss of 0.003 (@0.30 THz), and an absorption coefficient of 1.64 cm⁻¹ (@0.30 THz). The MgNb_{2-x}(Ti_{0.5}W_{0.5})_xO₆ ($x=0.03$) ceramics prepared in this study have a good application prospect in terahertz devices.

Key words: MgNb₂O₆ ceramic; crystal structure; complex chemical bond theory; internal strain; terahertz dielectric property

随着 5G 通信技术的成熟发展以及 6G 技术概念设计和研发工作的开展, 介质陶瓷在太赫兹频段内的介电响应受到了广泛关注^[1-9]。太赫兹频段介于 0.10~10 THz 之间, 对应波长为 3~0.03 mm。与无线通信其他频段相比, 太赫兹波具有传输速率高、信道容量大、频谱资源丰富、波束窄、方向性好、抗干扰能力强、穿透能力强、能量效率高等优点, 在无损检测、医学成像、通信技术、雷达系统、光谱成像技术等领域得到了广泛应用^[10-13]。目前, 太赫兹波及其应用已经成为世界各国前沿科学研究领域重点关注的科学问题。

近年来, 国内外研究学者针对太赫兹波在通信领域的应用展开了研究。2018 年, Withayachumnankul 等^[14]在天线阵列设计中引入介质陶瓷 TiO₂, 减少了金属辐射带来的欧姆损耗, 并实现了 0.31~0.39 THz 范围内 20 dB 的增益和 10 Gbit/s 的高传输速率。此后, Sun 等^[15]为了提升太赫兹通信系统性能, 采用介质材料 SiO₂ 替换了金属层, 使太赫兹滤波器相对带宽从 15%增大到 27%(@0.41 THz), 插入损耗降低至 1.5 dB。2019 年, Ako 等^[16]研究介质陶瓷的介电损耗与太赫兹通信器件性能间的关联, 发现随着介电损耗从 0.04 降低至 0.01(@0.10 THz) 时, 天线增益从 5 dB 提升至 15 dB, 滤波器插入损耗从 4.5 dB 降低至 1.5 dB。

综上所述, 在太赫兹频段选用介质陶瓷可以显著提升太赫兹通信器件的性能(如降低滤波器插损、增大相对带宽、提高天线增益)。因此, 深入研究介质陶瓷与其太赫兹介电性能的关联机制, 太赫兹频段下介电损耗影响机理, 对发展下一代高性能太赫

兹通信器件与系统具有重要意义。

针对介质陶瓷在太赫兹频段下的介电响应机理, 国内外研究机构展开了初步的实验和理论研究^[17]。2015 年, Huang 等^[18]研究了 MgTiO₃-CaTiO₃ 介质复合材料在 0.22~0.32 THz 频率范围内的介电性能, 结果显示其 ϵ_r 为 16.30~17.50, 介电损耗为 0.002~0.007, 并认为其太赫兹介电性能的变化与第二相含量密切相关。2017 年, Yu 等^[19]报道了 TiO₂ 介质陶瓷在 0.20~0.80 THz 频率范围内的介电性能, 该体系 ϵ_r 为 97~117, 介电损耗为 0.004~0.080, 研究发现氧空位浓度是影响太赫兹介电性能的重要因素。2019 年, Weng 等^[20]研究了 Zn₂SiO₄-TiO₂ 介质复合陶瓷在 0.20~2.00 THz 频率范围内的太赫兹介电性能, 其 ϵ_r 为 6.80~8.50, 介电损耗为 0.003~0.020, 分析表明氧空位的产生与孪晶面的竞争主导了太赫兹介电性能的变化。2020 年, Zhang 等^[21]研究了 0.3SrTiO₃-0.7NdAlO₃ 介质陶瓷在 0.20~0.90 THz 频率范围内的介电响应, 其 ϵ_r 为 40~60, 介电损耗为 0.004~0.012, 研究认为介质陶瓷中存在的自由载流子会对太赫兹介电性能产生影响。

铌酸盐是一种典型的微波介质陶瓷, ϵ_r 适中, 品质因数($Q \times f$)高。近年来, 具有铌铁矿结构的 MgNb₂O₆ 陶瓷因其优异的微波介电性能而受到广泛关注^[22-24]。在制备方法方面, Shanker 等^[25]以 NaCl-KCl 共晶混合物为盐, Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 TiO₂ 为原料, 采用常规陶瓷路线和熔盐路线合成了 MgNb₂O₆, 并对比研究了两种方法合成的 MgNb₂O₆ 的介电性能。Sarkar 等^[26]以 Nb₂O₅ 和氢氟酸为原料, 通过化学方法成功合成了具有铌铁矿结构的 MgNb₂O₆

单相粉末样品。采用多种测试方法对 MgNb_2O_6 进行了表征,并研究了其介电性能。在降低烧结温度方面, Wang 等^[27]采用低温固相工艺制备了具有铌铁矿结构的 $\text{MgNb}_{2-x}\text{V}_{x/2}\text{O}_{6-1.25x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) 陶瓷,全面研究了其相组成、微观形貌、低温烧结机理和微波介电性能。与纯相 MgNb_2O_6 陶瓷相比,液相辅助烧结机制使 $\text{MgNb}_{2-x}\text{V}_{x/2}\text{O}_{6-1.25x}$ ($x=0.2$) 陶瓷的烧结温度降低了近 300 °C, 1030 °C 烧结的陶瓷具有优异的微波介电性能 ($\epsilon_r=20.50$, $Q \times f=91000$ GHz, 谐振频率温度系数 $\tau_f=-65.00 \times 10^{-6}$ °C⁻¹)。在调控微波介电性能方面, Tzou 等^[28]研究了 $\text{Mg}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_6$ 陶瓷的晶相和微波介电性能,结果表明,将谐振频率正温度系数 (MgTa_2O_6 , $\tau_f=30.00 \times 10^{-6}$ °C⁻¹) 与负温度系数 (MgNb_2O_6 , $\tau_f=-70.00 \times 10^{-6}$ °C⁻¹) 的陶瓷结合可以得到 $\tau_f \sim 0$ 的复合陶瓷。He 等^[29]采用传统陶瓷工艺制备了掺杂不同质量分数 (0~2.0%) Al_2O_3 的 $0.73\text{ZrTi}_2\text{O}_6$ - $0.27\text{MgNb}_2\text{O}_6$ 陶瓷,系统研究了 Al_2O_3 对复合陶瓷相组成、微观形貌、电导率和微波介电性能的影响。结果表明,不同 Al_2O_3 掺杂量会导致陶瓷的结构发生变化,进而影响微波介电性能。1360 °C 烧结 3 h 得到的含有 1.0% (质量分数) Al_2O_3 的陶瓷表现出优异的微波介电性能 ($\epsilon_r=43.80$, $Q \times f=33900$ GHz (@6.6 GHz), τ_f 接近于零 (3.10×10^{-6} °C⁻¹))。本课题组^[22]系统研究了 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0 \sim 0.03$) 陶瓷在微波频段内的介电性能。结果表明,当烧结温度为 1340 °C 时, $\text{MgNb}_{1.99}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.01}\text{O}_6$ 陶瓷获得了优异的微波介电性能 ($\epsilon_r=20.67$, $Q \times f=117660$ GHz, $\tau_f=-45.73 \times 10^{-6}$ °C⁻¹)。该陶瓷的 $Q \times f$ 比纯相 MgNb_2O_6 陶瓷 (32893 GHz) 提高了约 3.5 倍,大大提高了 MgNb_2O_6 陶瓷在微波应用中的潜力。然而,目前有关 MgNb_2O_6 陶瓷的报道主要集中在制备方法、降低烧结温度以及提高 $Q \times f$ 等方面,且测试频段均为微波频段,缺乏有关 MgNb_2O_6 陶瓷在太赫兹频段内介电性能研究的报道。

本研究采用固相反应法制备了 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0 \sim 0.03$) 陶瓷,并首次深入研究了 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 离子取代 Nb^{5+} 离子对 MgNb_2O_6 陶瓷在太赫兹频段内介电性能的影响机理。此外,采用 X 射线衍射 (XRD) 图谱和太赫兹时域光谱等分析了晶体结构与太赫兹介电性能之间的关联机制。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用固相反应法制备 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0 \sim 0.03$) 陶瓷。首先,根据相应化学计量比,用电子

天平称取高纯度 MgO (99.80%)、 TiO_2 (99.90%)、 WO_3 (99.00%) 和 Nb_2O_5 (99.99%) 并置于尼龙罐中,用去离子水和氧化锆球作为球磨介质球磨 6 h。干燥后,将粉末与质量分数 7.5% 的石蜡黏结剂共同研磨,并烘干使其混合均匀。随后,将混合粉料置于模具中,在 2 MPa 压力下保持 60 s,最终压制成 $\phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的圆柱形生胚。最后,将压制好的陶瓷生坯置于马弗炉中,先缓慢升温至 550 °C 进行排胶,接着以 5 °C/min 的速率升温至 1340 °C 并保温 6 h 完成烧结。

1.2 测试表征

采用 X 射线衍射仪 (MiniFlex 600, Rigaku, 日本) 测试分析陶瓷的相组成, $\text{CuK}\alpha$ 靶,扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 90^\circ$,扫描步长 0.02° 。采用 GSAS (General Structure Analysis System) 软件对样品的 XRD 数据进行 Rietveld 精修。采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Nanosem 430, FEI, 日本) 观察陶瓷表面微观形貌。采用 8F 共焦太赫兹时域光谱 (THz-TDs) 系统测试和记录样品的太赫兹光学参数。为了防止太赫兹波被周围的水蒸气吸收而引起的测量误差,本研究的太赫兹测试都在干燥空间中进行。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1(a) 为 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0 \sim 0.03$) 陶瓷的 XRD 图谱。所有样品的衍射峰均与正交晶系且空间群为 pbcn 的 MgNb_2O_6 (PDF#88-0708) 相吻合,未检测到第二相,说明 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 取代 Nb^{5+} 形成了固溶体。使用 GSAS 软件对 XRD 数据进行 Rietveld 精修^[24],得到的晶胞参数如图 1(b) 所示。随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 含量增加,晶胞参数均呈下降趋势,这是因为 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 离子半径小于 Nb^{5+} 离子 ($R_{(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}}=0.6025 \text{ \AA} < R_{\text{Nb}^{5+}}=0.64 \text{ \AA}$, 其中 $R_{(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}}$ 是 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 的平均离子半径, $R_{\text{Ti}^{4+}}=0.605 \text{ \AA}$, $R_{\text{W}^{6+}}=0.6 \text{ \AA}$)^[22]。

表 1 列出了 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0 \sim 0.03$) 陶瓷 XRD 精修结果的可靠因子,包括加权图形剩余方差因子 R_{wp} 和加权剖面拟合因子 R_p 。 MgNb_2O_6 陶瓷的精修结果及晶体结构如图 2 所示。根据图 2(a) 所示的精修拟合结果可知,测试值和拟合值匹配较好,且表 1 中的可靠因子也满足精修可靠性要求^[23],说明 XRD 精修结果可靠。由图 2(b) 所示的 MgNb_2O_6 晶体结构可知, MgNb_2O_6 晶胞中有 4 个分子式 ($Z=4$,

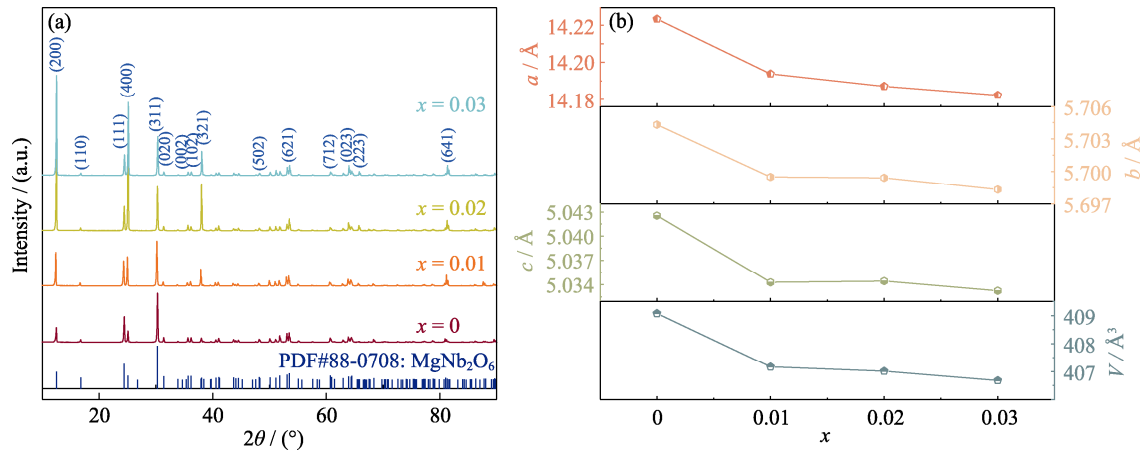


图 1 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim0.03$)陶瓷的 XRD 分析
Fig. 1 XRD analyses of $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim0.03$) ceramics
(a) XRD patterns; (b) Cell parameters obtained by XRD refinement

表 1 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim0.03$)陶瓷
XRD 精修结果的可靠因子

Table 1 Reliability factor of XRD refinement results
of $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim0.03$) ceramics

Parameter	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$
$R_{\text{wp}}/\%$	10.36	13.56	7.95	6.32
$R_p/\%$	6.52	8.56	5.56	4.33

单位晶胞内分子数), 其中 4 个 Mg^{2+} 位于面心, 其余离子位于晶胞内部, $[\text{MgO}_6]$ 和 $[\text{NbO}_6]$ 八面体通过共享边形成独立的锯齿形链, MgO_6 链和 NbO_6 链共享顶点(O1 或 O2)且呈现周期性排列, 形成 1:2 的 Mg-Nb-Nb-Mg-Nb-Nb 有序结构。 MgNb_2O_6 中存在三种类型的 O^{2-} (O1、O2、O3, 占据 8d Wyckoff 位置), 因此形成了不同类型和长度的化学键。在对称

的 $[\text{MgO}_6]$ 八面体中, Mg^{2+} (位于 4c Wyckoff 位置) 与两个 O1 和四个 O2 连接形成三个不同长度的化学键 (Mg-O1 、 Mg-O2(1) 和 Mg-O2(2))。 $[\text{MgO}_6]$ 八面体之间则通过共棱连接 (O2-O2)。 Nb^{5+} (位于 8d Wyckoff 位置) 与两个 O1、一个 O2 和三个 O3 相连, $[\text{NbO}_6]$ 八面体之间通过共棱 (O1-O3) 和共顶点 (O3) 连接。因此, $[\text{NbO}_6]$ 八面体包含 6 种不同的化学键 (Nb-O1(1) 、 Nb-O1(2) 、 Nb-O2 、 Nb-O3(1) 、 Nb-O3(2) 、 Nb-O3(3))。

2.2 表面微观形貌分析

图 3 为 1340°C 烧结的 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim0.03$) 陶瓷的表面微观形貌。未掺杂陶瓷 ($x=0$) 的晶粒较小, 随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加, 晶粒尺寸逐渐增大, 这说明掺杂 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 对晶粒生长具有促进作用。

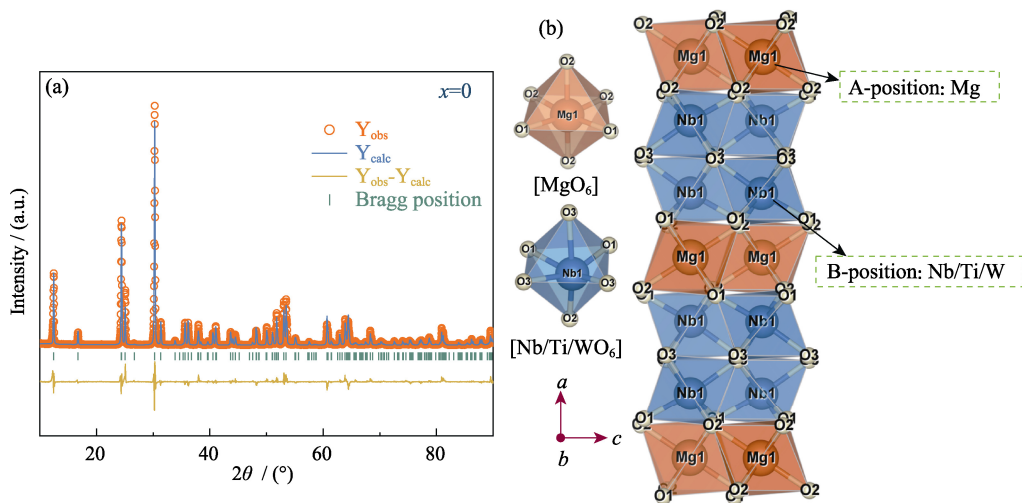


图 2 MgNb_2O_6 陶瓷的(a) XRD 精修结果及(b)晶体结构图
Fig. 2 (a) XRD refinement result and (b) crystal structure of MgNb_2O_6 ceramic

2.3 复杂化学键理论计算

根据复杂化学键理论和离子配位情况, 将 MgNb_2O_6 分解为如下二元晶体(A_mB_n)之和^[30]:

$$\begin{aligned} \text{MgNb}_2\text{O}_6 = & \text{Mg}_{1/3}\text{O}_{1/2/3} + \text{Mg}_{1/3}\text{O}_{2/3} + \\ & \text{Mg}_{1/3}\text{O}_{2(2)}_{2/3} + \text{Nb}_{1/3}\text{O}_{1(1)}_{2/3} + \\ & \text{Nb}_{1/3}\text{O}_{1(2)}_{2/3} + \text{Nb}_{1/3}\text{O}_{2/3} + \\ & \text{Nb}_{1/3}\text{O}_{3(1)}_{2/3} + \text{Nb}_{1/3}\text{O}_{3(2)}_{2/3} + \\ & \text{Nb}_{1/3}\text{O}_{3(3)}_{2/3} \end{aligned} \quad (1)$$

在该系统中, Mg^{2+} 、 Nb^{5+} 和 O^{2-} 分别占据 4c、8d 和 8d Wyckoff 位置, 阳离子配位数为 6, 阴离子配位数为 3。考虑到阳离子的价电子数($Z_{\text{Mg}}=2$ 和 $Z_{\text{Nb}}=5$), 阴离子对应的有效价电子 Z_{O} 分别为 -1 和 -2.5。根据复杂化学键理论以及通过 XRD 精修得到的键长信息(表 2), 计算得到了 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷的 Mg-O、Nb-O 键的化学键特性(键离子性、共价度、晶格能、键能), 如图 4 所示。由图可知, MgNb_2O_6 结构中 Nb-O 键的键离子性(图 4(a))、晶格能(图 4(c))和键能(图 4(d))均强于 Mg-O 键, 说明 Nb-O 键对 MgNb_2O_6 结构的总键离子性、总晶格能和总键能的影响更大, 且随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加, Nb-O 键的晶格能整体呈上升趋势, 说明掺杂 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 可以增强 MgNb_2O_6 晶体结构的稳定性。此外, 共价度越高, 意味着晶体结构中的共价键比例越高, 氧八面体中的阳离子和氧离子之间的键强较强, 晶体结构越稳定。由图 4(b)可知, 随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加, Mg-O 键和 Nb-O 键的共价

度总体均呈现先增大后减小的变化趋势, 说明适量的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 离子掺杂能提高各化学键的共价度, 增强氧八面体中的阳离子和氧离子之间的键强, 进而增强 MgNb_2O_6 晶体结构的稳定性。

2.4 太赫兹介电性能分析

2.4.1 介电常数及其影响因素

图 5(a)为 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷 ε_r 在太赫兹频段内的变化。随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量的改变, 陶瓷的 ε_r 在 19~21 范围内变化。在同一频率(如 0.30 THz)下, ε_r 随 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加而减小(ε_r 由 $x=0$ 时的 20.45 减小至 $x=0.03$ 时的 19.32)。图 5(b)为 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷的体积密度与相对密度变化曲线。1340 °C 烧结的陶瓷的体积密度较高, 所有样品的相对密度均大于 97%, 且随 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加而减小。该现象与 ε_r 的变化趋势相似, 表明相对密度对太赫兹 ε_r 影响显著。

2.4.2 介电损耗、吸收系数及其影响因素

图 6 显示了 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷介电损耗和吸收系数在太赫兹频段内的变化。由图 6(a)可知, 介电损耗随频率增加而改变, 主要在 0.005~0.04 的范围内波动。在同一频率下, 介电损耗随 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加而逐渐减小。

考虑到 1340 °C 烧结的 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷单一的相组成, 可以排除第二相对介电损耗的影响。因此, 本研究主要从内应变、晶

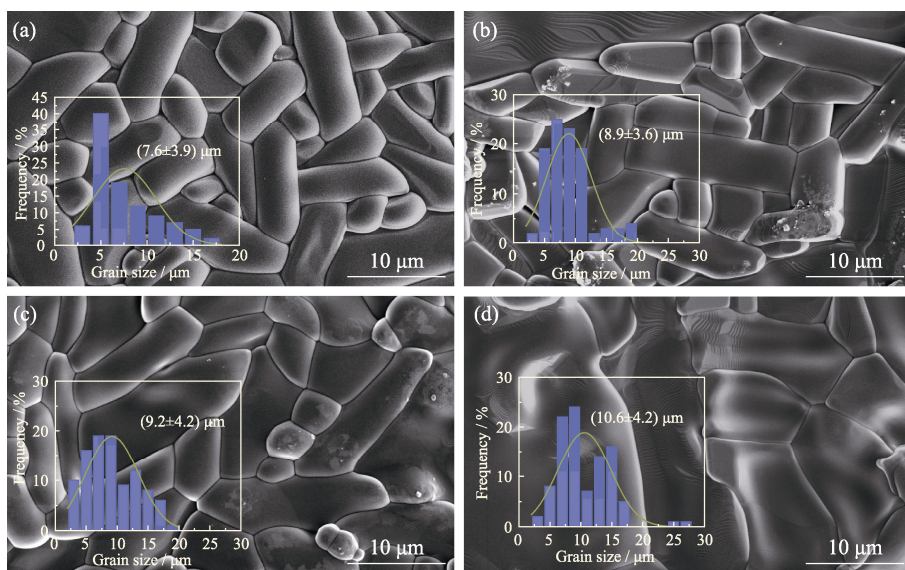


图 3 1340 °C 烧结的 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷的表面微观形貌

Fig. 3 Surface morphologies of $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) ceramics sintered at 1340 °C

(a) $x=0$; (b) $x=0.01$; (c) $x=0.02$; (d) $x=0.03$; Insets: particle size distribution

表 2 XRD 精修得到的 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6(x=0\sim0.03)$ 陶瓷中的键长(Å)

Table 2 Bond lengths (Å) in $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim0.03$) ceramics obtained from XRD refinement				
Bond	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$
Mg–O1×2	2.0012	1.9033	2.0632	2.0821
Mg–O2(1)×2	1.9892	2.0423	2.0032	2.0262
Mg–O2(2)×2	2.0122	2.4343	2.0792	2.0631
Nb–O1(1)×1	2.0223	2.1123	2.0642	2.0322
Nb–O1(2)×1	2.1072	2.1612	2.0092	2.0082
Nb–O2×1	1.9621	1.8313	1.8341	1.8441
Nb–O3(1)×1	2.1461	1.9962	2.1121	2.1431
Nb–O3(2)×1	2.0542	2.1362	2.1362	2.1191
Nb–O3(3)×1	2.0662	2.1723	2.0152	2.0002

格能和原子堆积密度三个方面讨论复合离子掺杂对介电损耗的影响。

2.4.2.1 内应变对介电损耗的影响

在 MgNb_2O_6 陶瓷中, 存在 O1、O2 和 O3 三种氧位置。因此 A 位存在的两种化学键分别是 $\text{Mg-O1}\times 2$ 和 $\text{Mg-O2}\times 4$ 键, B 位存在的三种化学键分别是 $\text{Nb-O1}\times 2$ 、 $\text{Nb-O2}\times 1$ 和 $\text{Nb-O3}\times 3$ 键。根据价键理论, 化合物中原子的化合价按一定比例分配到其所参与成键的化学键上, 使每个化学键均具有一定的键价 S_{ij} , 并符合价和规则, 即键价之和等于原子化合价(氧化态绝对值)。价和规则较适用于结构自由度高的晶体, 即可在结构内部释放不同结构单元共存带来的应变。

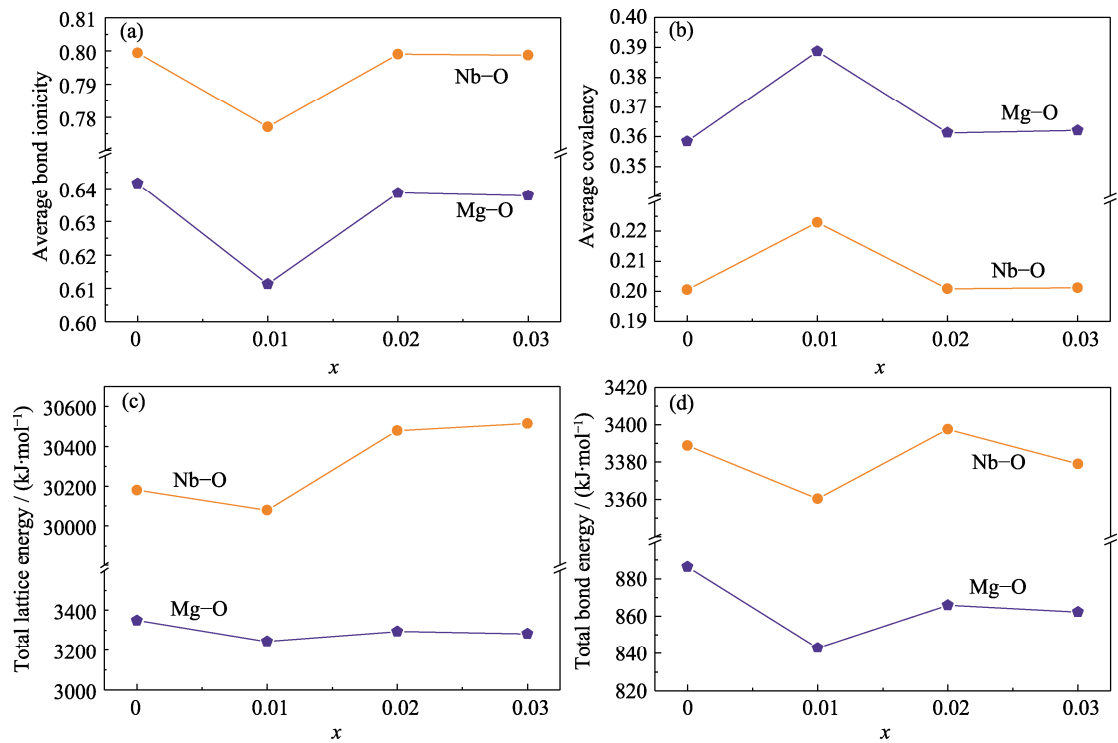


图 4 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6(x=0\sim0.03)$ 陶瓷中 Mg-O、Nb-O 键的化学键特性

Fig. 4 Chemical bond characteristics of Mg-O and Nb-O bonds in $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim0.03$) ceramics (a) Average bond ionicity; (b) Average covalency; (c) Total lattice energy; (d) Total bond energy

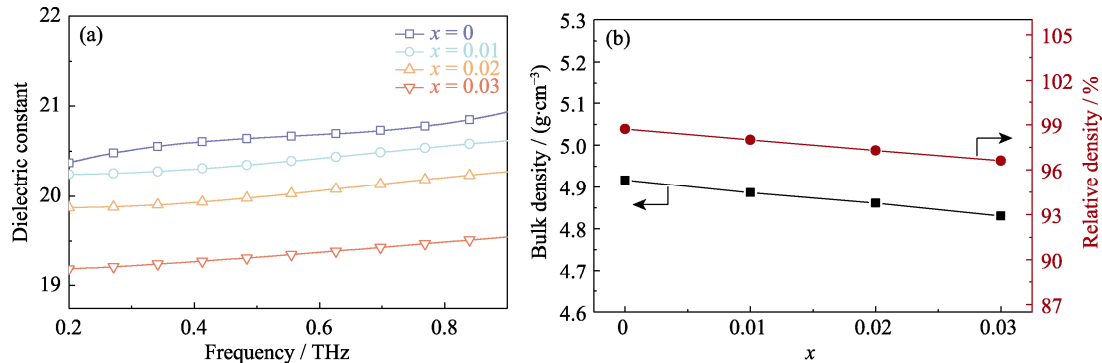
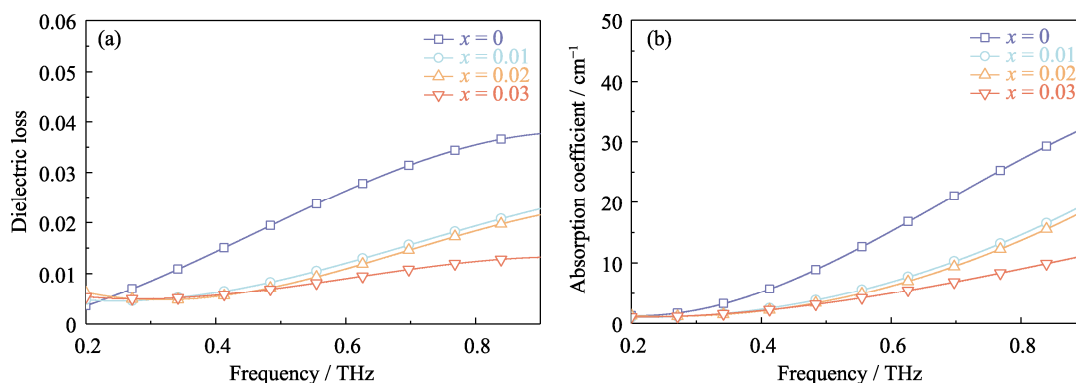


图 5 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6(x=0\sim0.03)$ 陶瓷的(a)太赫兹介电常数和(b)密度

Fig. 5 (a) Terahertz dielectric constants and (b) densities of $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim0.03$) ceramics

图 6 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷的 (a) 太赫兹介电损耗与 (b) 吸收系数Fig. 6 (a) Terahertz dielectric loss and (b) absorption coefficient of $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) ceramics

键价 S_{ij} 可根据鲍林法则推导出的键价模型进行计算^[31-32]:

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{D_0 - D_{ij}}{B}\right) \quad (2)$$

式中, B 表示常数 $0.37 \text{ \AA}$; D_{ij} 表示原子 i 和原子 j 之间的化学键长度, 可由晶体结构精修获得(表 2); D_0 表示键价参数, 与组成化学键的阴、阳离子种类有关。在 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷中, Mg-O 、 Nb-O 、 Ti-O 和 W-O 键的 D_0 分别为 1.693 、 1.911 、 1.815 和 $1.921 \text{ \AA}$ 。对于存在内应变的晶体, 根据扭曲定理, 在平均键长不变的前提下, 一部分化学键延伸势必引起另一部分化学键缩短, 使原子周围键价之和偏离其氧化态。因此, 可以根据原子周围的键价之和与其氧化态绝对值之间的差异大小来评价结构稳定性。二者之间的差异越大, 说明其偏离平衡状态越严重, 结构稳定性越差。晶体中某一原子 i 周围的键价之和与其氧化态绝对值 V_i 之间的差值 d_i 可以表示为:

$$d_i = V_i - \sum_i S_{ij} \quad (3)$$

$$\text{GII} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{N}} \quad (4)$$

式中, N 表示阳离子 d_i 的个数。由于内应变可影响晶体结构稳定性进而影响介电损耗, 因此引入整体不稳定性指数 (GII, 如式 (4) 所示), 来评价 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷中晶格内应变随 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量的变化。考虑到高温烧结陶瓷样品中氧含量的不确定性, 对 GII 计算过程进行一定简化, 忽略 O^{2-} 对 GII 的影响, 只计算所有阳离子 d_i 的均方根。此外, 由于不同晶体的结构特征存在差异, 晶格可承受的应变不同。而且, 当相同晶体结构中的元素组成不同时, 化学键的性质也存在差异。故本研究仅对比具有相近化学组成和相同晶体

结构介质陶瓷的 GII , 并将其作为评价晶格内应变的指标。

表 3 列出了 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷的 B 位化学键键价 ($S_{ij}(\text{B-O})$) 和 GII 。陶瓷的 GII 随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加而不断降低, 在 $x=0.03$ 处达到最小值 0.3458 。这说明较小半径的复合离子 $((\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+})$ 掺杂可以修饰 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷的晶体结构, 降低晶格的整体内应变。晶格内应变与晶体结构稳定性相关, 进而影响太赫兹介电损耗。结合图 6 和表 3 可知, 随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加, GII 的变化趋势与介电损耗相同。可以认为陶瓷的介电损耗随着 GII 降低而降低, 当 $x=0.03$ 时达到最小值 0.003 ($@0.30 \text{ THz}$)。掺杂引起的 GII 变化是由于在 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 中加入 Ti^{4+} 和 W^{6+} 离子使氧八面体变得更小, 修饰了 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ 晶体结构中的八面体, 减小了内应变, 增加了结构稳定性, 进而降低了介电损耗。

2.4.2.2 晶格能对介电损耗的影响

晶格能与晶体结构稳定性密切相关。晶格能越高, 意味着离子间结合强度越大, 晶体结构越稳定。基于复杂化学键理论计算得到的晶格能如图 4(c) 所示, B 位化学键 (Nb-O) 的晶格能明显高于 A 位化学键 (Mg-O) 的晶格能。因此, 主要探究 B 位化学键总晶格能 $U_{\text{B-O}}$ 随 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量的变化与太赫兹介电损耗之间的关联。结合图 6 和图 4(c) 可知, 随

表 3 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) 陶瓷的 B 位化学键键价 ($S_{ij}(\text{B-O})$) 和整体不稳定性指数 (GII)Table 3 B position chemical bond valences ($S_{ij}(\text{B-O})$) and global instability indexes (GII) of $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ ($x=0\sim 0.03$) ceramics

Parameter	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$
$S_{ij}(\text{B-O})$	4.0657	4.1612	4.5383	4.5777
GII	0.7896	0.6069	0.3914	0.3458

表 4 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6(x=0\sim 0.03)$ 陶瓷的原子堆积密度
Table 4 Atomic packing densities of $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6(x=0\sim 0.03)$ ceramics

Parameter	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$
Atomic packing density/%	71.25	71.33	71.46	71.50

随着掺杂量增加, $U_{\text{B-O}}$ 整体呈增大趋势, 并在 $x=0.03$ 处达到最大值, 此时介质陶瓷具有最低的介电损耗 0.003(@0.30 THz)。此外, 晶格能 $U_{\text{B-O}}$ 随掺杂量的变化趋势与 GII 相反, 即晶格能越高, 晶格内应变越小, 晶体结构越稳定。

2.4.2.3 原子堆积密度对介电损耗的影响

Zhang 等^[33]指出, 原子堆积密度与晶格振动密切相关, 原子堆积密度越大, 晶格振动越弱, 所引起的本征损耗越低。其计算公式如下:

$$\rho = \frac{V'}{V} \times Z \quad (5)$$

式中, ρ 代表原子堆积密度, V 代表晶胞体积, V' 代表堆积离子总体积。

单相 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ 陶瓷的太赫兹介电性能与晶体结构密切相关。原子堆积密度越大, 意味着离子间排列越紧密, 这可以有效抑制晶体的非简谐性振动, 降低介电损耗。 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6(x=0\sim 0.03)$ 陶瓷的原子堆积密度列于表 4。结合图 6(a) 和表 4 可知, 随着掺杂量增加, 原子堆积密度不断增大, 并在 $x=0.03$ 处达到最大值 71.50%, 此时介质陶瓷具有最低的介电损耗 0.003(@0.30 THz)。这意味着掺入 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 使 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ 陶瓷中的离子排列更加紧密, 有效抑制其非简谐性振动, 从而降低了太赫兹介电损耗。

2.4.2.4 吸收系数及其影响因素

$\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6(x=0\sim 0.03)$ 陶瓷吸收系数在太赫兹频段内的变化如图 6(b)所示。由图可知, 陶瓷在 0.20~0.90 THz 范围内的吸收系数同样受内应变、晶格能和原子堆积密度的影响。随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加, 吸收系数不断减小, 并在 $x=0.03$ 处达到最小值 1.64 cm^{-1} (@0.30 THz), 近似表现为太赫兹透明特性。

3 结论

本研究采用固相反应法制备了低介电损耗、适中介电常数的 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6(x=0\sim 0.03)$ 陶瓷。XRD 结果显示, $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 取代 Nb^{5+} 形成了固溶体。随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加, 晶胞参数呈下降趋势, 这是由 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 离子半径小于 Nb^{5+} 离子

所致。表面形貌分析显示, 随着 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 掺杂量增加, 晶粒尺寸逐渐增大。复杂化学键理论计算结果显示, Nb-O 键的键离子性、晶格能和键能均强于 Mg-O 键, 说明 Nb-O 键对 MgNb_2O_6 结构化学键特性贡献更大, 且随着掺杂量增加, Nb-O 键的晶格能呈现出整体上升趋势, 说明掺杂 $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 增强了 MgNb_2O_6 晶体结构的稳定性。太赫兹介电性能研究显示, 在太赫兹频段内, 介电常数与相对密度有关。介电损耗与晶格内应变、晶格能和原子堆积密度有关。一方面, 随着掺杂量增加, $(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})^{5+}$ 修饰了晶体结构, 减小了内应变, 增加了晶体结构稳定性, 增大了晶格能, 从而降低了介电损耗。另一方面, 原子堆积密度随掺杂量增加而增大, 有效抑制了晶体的非简谐性振动, 进一步降低了介电损耗。最终, 在 1340 °C 烧结的 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6$ 陶瓷在 $x=0.03$ 处获得了优异的太赫兹介电性能: 介电常数为 19.32, 介电损耗为 0.003(@0.30 THz), 吸收系数为 1.64 cm^{-1} (@0.30 THz)。综上, 本研究制备的 $\text{MgNb}_{2-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x\text{O}_6(x=0.03)$ 陶瓷在太赫兹通信器件方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] YANG X, VASWANI C, SUNDAHL C, *et al.* Terahertz-light quantum tuning of a metastable emergent phase hidden by superconductivity. *Nature Materials*, 2018, **17**(7): 586.
- [2] HORIUCHI N. Terahertz surprises. *Nature Photonics*, 2018, **12**: 128.
- [3] ZHOU D, PANG L X, WANG D W, *et al.* Crystal structure, impedance and broadband dielectric spectra of ordered scheelite-structured $\text{Bi}(\text{Sc}_{1/3}\text{Mo}_{2/3})\text{O}_4$ ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(4): 1556.
- [4] YAO B C, LIU Y, HUANG S W, *et al.* Broadband gate-tunable terahertz plasmons in graphene heterostructures. *Nature Photonics*, 2018, **12**: 22.
- [5] LUO C Y, LI D, LUO Q, *et al.* Design of a tunable multiband terahertz waves absorber. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **652**: 18.
- [6] NIKITIN A Y. Telecom meets terahertz. *Nature Photonics*, 2018, **12**: 3.
- [7] 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.
- [8] TIAN H R, ZHANG Y Y, WANG R H, *et al.* Effect of Ge^{4+} -substituted on the structure characteristics and microwave/terahertz dielectric properties of ultra-low ϵ_r , high Q - f cordierite ceramics. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, **216**: 165.
- [9] TIAN H R, ZHANG X H, ZHANG Z D, *et al.* Low-permittivity $\text{LiLn}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}$) dielectric ceramics for microwave/millimeter-wave communication. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(5): 602.
- [10] XUE K L, ZHANG W N, SONG J L, *et al.* Three-dimensional reconstruction method for layered structures based on a frequency modulated continuous wave terahertz radar. *Optics Express*, 2024,

- 32(16):** 27303.
- [11] FU Y, REN Y Q, SUN D W. Novel analysis of food processes by terahertz spectral imaging: a review of recent research findings. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, **147**: 104463.
- [12] JIANG W, ZHOU Q H, HE J G, *et al.* Terahertz communications and sensing for 6G and beyond: a comprehensive review. *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, 2024, **26(4)**: 2326.
- [13] SATPATHY S, KHALAF O I, SHUKLA D K, *et al.* Consumer electronics based smart technologies for enhanced terahertz healthcare having an integration of split learning with medical imaging. *Scientific Reports*, 2024, **14**: 10412.
- [14] WITHAYACHUMNANKUL W, YAMADA R, FUJITA M, *et al.* All-dielectric rod antenna array for terahertz communications. *APL Photonics*, 2018, **3(5)**: 051707.
- [15] SUN D D, QI L M, LIU Z Y. Terahertz broadband filter and electromagnetically induced transparency structure with complementary metasurface. *Results in Physics*, 2020, **16**: 102887.
- [16] AKO R T, UPADHYAY A, WITHAYACHUMNANKUL W, *et al.* Dielectrics for terahertz metasurfaces: material selection and fabrication techniques. *Advanced Optical Materials*, 2020, **8(3)**: 1900750.
- [17] WANG K M, GU J Q, SHI W Q, *et al.* All-dielectric nanograting for increasing terahertz radiation power of photoconductive antennas. *Optics Express*, 2020, **28(13)**: 19144.
- [18] HUANG J B, YANG B, YU C Y, *et al.* Microwave and terahertz dielectric properties of $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ ceramics. *Materials Letters*, 2015, **138**: 225.
- [19] YU C Y, ZENG Y, YANG B, *et al.* Titanium dioxide engineered for near-dispersionless high terahertz permittivity and ultra-low-loss. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 6639.
- [20] WENG Z Z, SONG C X, XIONG Z X, *et al.* Microstructure and broadband dielectric properties of Zn_2SiO_4 ceramics with nano-sized TiO_2 addition. *Ceramics International*, 2019, **45(10)**: 13251.
- [21] ZHANG B, GE M L. Investigation of optical pumping on the dielectric properties of $0.3\text{SrTiO}_3\text{-}0.7\text{NdAlO}_3$ ceramics in THz range. *Optical Materials*, 2020, **109**: 110226.
- [22] HUANG Z P, QIAO J L, LI L X. Crystal structure, Raman spectra, and microwave dielectric performances of TiW-substituted magnesium niobite ceramics. *Ceramics International*, 2024, **50(3)**: 5013.
- [23] ZHANG Q, SU H, TANG X L, *et al.* Effects of Cu^{2+} substitution on bond characteristics, Raman spectra, and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{SiO}_4$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(6)**: 3432.
- [24] HUANG Z P, LI L X, QIAO J L. Trace additive enhances microwave dielectric performance significantly to facilitate 5G communications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105(12)**: 7426.
- [25] SHANKER V, GANGULI A K. Comparative study of dielectric properties of MgNb_2O_6 prepared by molten salt and ceramic method. *Bulletin of Materials Science*, 2003, **26(7)**: 741.
- [26] SARKAR K, MUKHERJEE S. Synthesis, characterization and property evaluation of single phase MgNb_2O_6 by chemical route. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2016, **52(2)**: 32.
- [27] WANG S, LI L X, WANG X B. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of $\text{MgNb}_{2-x}\text{V}_{x/2}\text{O}_{6-1.25x}$ ceramics. *Ceramics International*, 2022, **48(1)**: 199.
- [28] TZOU W C, CHEN Y C, YANG C F, *et al.* Microwave dielectric characteristics of $\text{Mg}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_6$ ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2006, **41(7)**: 1357.
- [29] HE L, YU H T, ZENG M S, *et al.* $0.73\text{ZrTi}_2\text{O}_6\text{-}0.27\text{MgNb}_2\text{O}_6$ microwave dielectric ceramics modified by Al_2O_3 addition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(11)**: 5110.
- [30] ZHANG Q, TANG X L, HUANG F Y, *et al.* Enhanced microwave dielectric properties of wolframite structured $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ceramics with low sintering temperature. *Journal of Materiomics*, 2021, **7(6)**: 1309.
- [31] ADAMS S, MORETZKI O, CANADELL E. Global instability index optimizations for the localization of mobile protons. *Solid State Ionics*, 2004, **168(3/4)**: 281.
- [32] FAN X C, CHEN X M, LIU X Q. Structural dependence of microwave dielectric properties of SrAlO_4 ($\text{R} = \text{Sm, Nd, La}$) ceramics: crystal structure refinement and infrared reflectivity study. *Chemistry of Materials*, 2008, **20(12)**: 4092.
- [33] ZHANG Q, XU L L, TANG X L, *et al.* Structural characteristics and microwave dielectric properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ -based ceramics for LTCC applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(13)**: 5691.