

铌酸镁锂微波介质陶瓷的研究进展

刘晓佳, 马永睿, 田元, 王苗苗, 朱何平

安徽理工大学力学与光电物理学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2022年11月17日; 录用日期: 2022年12月19日; 发布日期: 2022年12月27日

摘要

岩盐型微波介质陶瓷具有优异的介电性能, 具有岩盐结构的 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 微波介质陶瓷因其良好的综合特性成为近年来的研究热点之一。本文总结了近几年 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 微波介质陶瓷的研究情况, 系统介绍了微波介质陶瓷的分类和 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 微波介质陶瓷的介电性能, 分析了 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 陶瓷在烧结过程中存在的问题, 并提出了针对其改性研究的几种方法, 最后对该种陶瓷的研究方向进行了展望。

关键词

微波介质陶瓷, 介电常数, 铌酸镁锂, 改性研究

Research Progress of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ Microwave Dielectric Ceramics

Xiaojia Liu, Yongrui Ma, Yuan Tian, Miaomiao Wang, Heping Zhu

School of Mechanics and Optoelectronic Physics, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Nov. 17th, 2022; accepted: Dec. 19th, 2022; published: Dec. 27th, 2022

Abstract

The rock-salt microwave dielectric ceramics have excellent dielectric properties, and $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ microwave dielectric ceramics with rock-salt structure have become one of the research hotspots in recent years because of their good comprehensive characteristics. This paper summarizes the research on $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ microwave dielectric ceramics in recent years, systematically introduces the classification of microwave dielectric ceramics and the dielectric properties of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ microwave dielectric ceramics, analyzes the problems in the sintering process of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ ceramics and proposes several methods for its modification, and finally gives an outlook on the research direction of this type of ceramics.

Keywords

Microwave Dielectric Ceramics, Dielectric Constant, $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$, Modification Studies

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,移动通信行业发展迅速,卫星通信、雷达等无线电通讯技术被广泛应用,5G通信需求量不断增大,技术挑战也不断提高,5G通信要求微波电路高频化、微型化、集成化及低成本[1]。为了更好地适应微波移动通讯的发展需求,微波介质陶瓷已然成为微波介质材料研究领域的发展热点之一。微波介质陶瓷是指应用于微波频段电路中,作为介质材料,并在电路中承担一种或多种功能的陶瓷材料,因其具有体积小、损耗低、频率高、波长短、高介电常数等特性,能满足微波电路小型化、集成化及低成本化的要求,使得人们对于微波介质陶瓷的研究越来越重视[2] [3] [4]。从实际应用存在的问题出发,研究人员在针对陶瓷的改性研究上不断取得了进展,提高了陶瓷的综合性能,使其在未来发展中能有更广泛的应用。

微波介质陶瓷材料作为制造微波元器件的关键材料,除了需要具备一定的机械强度、化学稳定性及经时稳定性外,还要求其具有不同于一般电子陶瓷的特殊性能。目前,对于微波介质陶瓷,主要从相对介电常数、品质因数与谐振频率乘积 $Q \times f$ 值和谐振频率温度系数三个技术指标来评价微波介质陶瓷材料的性能[5]。相对介电常数是表征介质材料的介电性质或极化性质的物理参数,在微波频率下,相对介电常数越大,相应的介质元件尺寸可做得越小,有利于谐振器的小型化。品质因数 Q 是微波介质材料能量损耗的一个度量指标, $Q = 1/\tan\delta$ 。 $Q \times f$ 值是品质因数 Q 与谐振频率 f 的乘积,其值越高,材料的介电损耗越小,性能越优。因此,为了增大 $Q \times f$ 值,必须使材料的衰减系数 γ 尽可能小。衰减系数与陶瓷结构中的杂质、气孔、晶粒大小等因素有关,在实验中需要通过减小陶瓷气孔率、减少杂质、控制晶粒生长等方法来减小衰减系数,进而降低材料损耗,提高品质因数[6] [7]。谐振频率温度系数 τ_f 是用来描述谐振器热稳定性的参数,在微波谐振器中,应尽量使材料的谐振频率温度系数趋于零,以保证微波器件随工作环境温度变化的稳定性。

根据介电常数的大小不同,微波介质陶瓷可分为低介、中介和高介微波介质陶瓷三类。低介微波陶瓷是指 $\epsilon_r \leq 20$ 且 $Q \times f$ 值 $\geq 50,000$ GHz 的介质陶瓷,主要用于微波通讯领域。随着微波通讯技术向着毫米波和亚毫米波的方向发展,拥有优良性能的超低介微波介质材料也受到越来越多的关注。该体系包括 Al_2O_3 、 MgTiO_3 和 Zn_2SiO_4 等[8] [9],最常见的是 $\text{Li}_2\text{O-MgO-TiO}_2$ 系微波介质陶瓷[10]。中介微波陶瓷是指 $20 \leq \epsilon_r \leq 80$ 且 $Q \times f$ 值 $> 20,000$ GHz 的微波介质陶瓷,这类材料往往具有中等品质因数,主要应用于微波军用雷达及微波通讯系统中作为介质谐振器件。其代表性材料主要有 BaO-TiO_2 基陶瓷的 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 和 BaTi_4O_9 陶瓷材料[11]。因这类材料性能具有较高灵活性且结构较为简单、制备成本低而被研究者用于各种改性研究。高介微波陶瓷是指 $\epsilon_r \geq 80$ 的微波介质陶瓷。较低介、中介微波介质陶瓷来说,高介微波介质陶瓷的品质因数一般较低,种类较少。该类型的材料有 $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{CaO-Li}_2\text{O-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和铅基复合钙钛矿等[12] [13] [14],这些材料都是氧八面体结构,因其介电常数较高,所制得的微波元器件的尺寸较小,主要用于制作要求小型化、集成化的移动通讯中的微波介质谐振器。

2. 铌酸盐系微波介质陶瓷

当前, 随着微波通讯领域的迅速发展, 传统的结构单一的微波介质陶瓷材料已无法满足高频通讯的需求, 国内外众多研究人员已着手开发新型低介电常数 ϵ_r 、高品质因数 Q 的微波介质陶瓷。其中, 铌酸盐微波介质陶瓷就是一种具有优异性能的低损耗新型微波介质陶瓷, 因其较低的烧结温度、廉价的制备成本而备受关注。

1992 年, Kagata 等首次报道了 BiNbO_4 系材料的介电性能, 发现该材料可作为中介电常数微波介电材料[15]。之后, Yuan 等研究了 CuO 、 V_2O_5 掺杂的 $(1-x)\text{BiNbO}_4-x\text{ZnTaO}_6$ 陶瓷的介电性能, 并通过精细调整 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ 比值, 在 910°C 保温 2 h 的烧结条件下, 获得 $Q \times f$ 值约为 25,000 GHz, 相对介电常数 20 左右, 且 1 MHz 时, 谐振频率温度系数为 $-13.58 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 的复合微波介质陶瓷[16]。 ZnNb_2O_6 具有较高的 $Q \times f$ 值, 通过适当方法处理有望将其烧结温度降低。研究人员通过掺杂 CuO 、 V_2O_5 等化合物并进行离子置换, 将 ZnNb_2O_6 陶瓷的烧结温度降低至 1025°C , 同时具备极好的微波介电性能[17]。 ZnNb_2O_6 目前存在的主要问题是虽然进行掺杂后烧结温度被降低, 但性能也有所下降, 且谐振频率温度系数较大, 不易调整。研究人员还采用前驱体法制备了新型的铌酸盐微波介质陶瓷材料 $\text{CaO-MgO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, 其相比于传统的固相合成法, 有效降低了陶瓷的烧结温度, 发现其在 1300°C 条件下烧结 5 h 具有优良的微波介电性能: 相对介电常数 $\epsilon_r = 59.54$, 品质因子 $Q \times f$ 值 = 30,000 GHz, 频率温度系数 $\tau_f = -2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ [18]。表 1 给出了几种典型的铌酸盐系微波介质陶瓷掺入杂质后的微波介电性能。

Table 1. The dielectric properties of niobate based microwave dielectric ceramics

表 1. 铌酸盐系微波介质陶瓷介电性能

陶瓷材料	掺入杂质	T_s ($^\circ\text{C}$)	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	τ_f ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)	Ref
$(1-x)\text{BiNbO}_4-x\text{ZnTaO}_6$	CuO , V_2O_5	910	20	25,000	-13.58	[16]
ZnNb_2O_6	CuO , B_2O_3	1025	25~35	—	-44.41~-59.31	[17]
$\text{CaO-2CuO-Nb}_2\text{O}_5$	TiO_2	1300	59.54	30,000	-2	[18]

3. 铌酸镁锂微波介质陶瓷的改性研究

2009 年, 铌酸镁锂陶瓷被 Yuan 等首次报道, 研究者准确测试出 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 的介电常数、品质因数及谐振频率温度系数, 发现其 $Q \times f$ 值较低且谐振频率温度系数较负, 烧结温度较高, 材料的温度稳定性较差[19]。对于 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 的性能调节开始时, 研究人员一般通过添加助烧剂来调节陶瓷性能(见表 2), 之后, 在此基础上开始掺杂, 以达到更好的调节陶瓷性能的目的。

3.1. 添加助烧剂

Table 2. The properties of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ ceramics after adding firing aid

表 2. 添加助烧剂后铌酸镁锂陶瓷性能

助烧剂	T_s ($^\circ\text{C}$)	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	τ_f ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$)	Ref
0.5 wt% $0.17\text{Li}_2\text{O-0.83V}_2\text{O}_5$	960	14	83,395	-37.2	[20]
0.5 wt% $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	925	14.84	73,987	-16.05	[21]
1.0 wt% $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	875	14.89	86,720	-15.46	[22]
$\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	900	16	46,248	-1	[26]

2014 年, Zhang 等通过在陶瓷中掺杂 0.5 wt.% 低熔点氧化物 $0.17\text{Li}_2\text{O}-0.83\text{V}_2\text{O}_5$, 成功实现了 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 陶瓷的低温烧结, 将烧结温度降低至 960°C 以下。在添加 0.5 wt.% 的 $0.17\text{Li}_2\text{O}-0.83\text{V}_2\text{O}_5$ 的情况下, $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 的介电性能良好: $\epsilon_r = 14$, $Q \times f = 83,395 \text{ GHz}$, $\tau_f = -37.2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ [20]。至此, 许多研究者开始进行 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 陶瓷低温烧结的研究。文献[21]在陶瓷中添加了 0.5wt.% 的 $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃相后, 发现可降低 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 陶瓷的烧结温度至 925°C , 同时得到较好的微波介电性能: $\epsilon_r = 14.84$, $Q \times f = 73,987 \text{ GHz}$, $\tau_f = -16.05 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。Zhang 等尝试在保证微波介电性能不恶化的前提下添加助烧剂进一步降低烧结温度, 他们通过向 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 陶瓷中添加 1.0 wt.% 的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃的方式, 成功将烧结温度降低至 875°C [22]。此外, 还有研究人员尝试加入 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [23]、 B_2O_3 [24]、 $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$ [25] 等作为烧结助剂来降低陶瓷的烧结温度。虽然经过研究人员的实验研究成功将烧结温度降低到一定值, 但是谐振频率温度系数 τ_f 并没有得到调节, 因此还不能满足大规模的商业化应用。为了将谐振频率温度系数 τ_f 值调整至零附近, Wang 等通过向 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 陶瓷中添加适量的 TiO_2 制备出一种复合陶瓷, 并将 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃相掺入, 成功降低陶瓷烧结温度至 900°C , 同时谐振频率温度系数也调节近零 [26], 使得 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 陶瓷的应用向着实际生产方向迈进了一大步。

3.2. 离子取代

Table 3. The effect of ionic substitution on the properties of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ ceramics

表 3. 离子取代对铌酸镁锂陶瓷性能影响

取代离子	取代后离子	T_s ($^\circ\text{C}$)	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	τ_f (ppm/ $^\circ\text{C}$)	Ref
Nb^{5+}	Sb^{5+}	1150	—	—	—	[26]
	V^{5+}	900	1.6	131,000	-26	[28]
	Ta^{5+}	1100	15.58	113,000	-4.5	[31]
	Ti^{4+}	1000	15.88	131,000	-26.8	[32]
	W^{6+}	1175	15.82	124,187	-18.28	[33]
Mg^{2+}	Co^{2+}	1300	28.7	151,200	-3.18	[35]
	Ni^{2+} , Mn^{2+}	1020	—	—	-2.63, -4.57	[36]
	Cu^{2+}	1100	15.75	92,134	-2	[37]

为了进一步降低 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 陶瓷的烧结温度, 提升该陶瓷的品质因数, 研究者们开始尝试离子取代对陶瓷性能的影响, 表 3 给出了部分元素取代 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 中 Nb^{5+} 和 Mg^{2+} 后陶瓷的微波介电性能。文献 [27] 使用 Sb^{5+} 离子部分取代 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 中的 Nb^{5+} 离子, 将陶瓷烧结温度由 1250°C 降低到 1150°C , 该方案为此后的研究提供了崭新的思路。Wang 等用 V^{5+} 离子部分取代 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 中的 Nb^{5+} 离子, 成功将烧结温度降低至 900°C [28]。之后, 文献[29]尝试用 Ta^{5+} 离子来部分取代 Nb^{5+} 离子, 得到的 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x$ 陶瓷烧结温度为 1100°C , 与此同时, 在未使用其它添加剂的情况下, 谐振频率温度系数被调整至 $-4.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。由此可见, 如若使用合适离子进行取代, 不仅可达到同时降低烧结温度及调整谐振频率温度系数的目的, 还可在一定程度上减少实验步骤, 降低成本, 使得实验过程更容易控制。

对于 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 中 Nb^{5+} 离子的取代不仅局限于五价离子。Wang 等用 Ti^{4+} 离子来取代 Nb^{5+} 离子, 将烧结温度降低了 100°C 左右 [30]。Zhang 等用 W^{6+} 离子来取代 Nb^{5+} 离子, 但效果不佳, 仅将烧结温度降至 1175°C [31]。文献[32]使用 Mo^{6+} 离子来取代 Nb^{5+} 离子, 将烧结温度降低了 50°C 。

另有部分研究者对 Mg^{2+} 离子的取代做了大量实验。Zhang 等首次尝试用 Zn^{2+} 离子来取代 Mg^{2+} 离子,

将烧结温度降至 1120℃, 同时添加 0.17Li₂O-0.83V₂O₅, 最终将烧结温度降低至 925℃ [20]。文献[33]用 Co²⁺离子来取代 Mg²⁺离子, 虽然烧结温度为 1300℃, 但温度系数只有-3 ppm/℃。文献[34]分别用 Ni²⁺离子和 Mn²⁺离子来取代 Mg²⁺离子, 烧结温度都仅降低了不到 100℃, 但对于谐振频率温度系数的调节有显著作用, 其值分别被调整至-2.63 ppm/℃和-4.57 ppm/℃。Wang 等使用 Cu²⁺离子取代 Mg²⁺离子, 将温度系数调节至-2 ppm/℃ [35]。除此之外, 还有联合取代如 Li⁺/Ti⁴⁺离子取代 Nb⁵⁺离子[36], W⁶⁺/(Li⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺)离子联合取代 Nb⁵⁺离子等[37]。

离子取代相较于添加剂来说, 虽然减少了实验步骤, 降低了实验难度, 但实验结果有诸多不确定性。不同于添加剂可以明确地降低烧结温度及温度系数, 离子取代则需要通过性能检测, 才能确定是否利于陶瓷性能的调节, 因此, 研究人员还需探索更好的方法来有效调节陶瓷性能。

3.3. 微波烧结

在降低微波介质陶瓷烧结温度的改性研究上, 还可通过对工艺方法的改进来达到目的。采用微波烧结则是使陶瓷在短时间内被加热到均匀的温度的有效途径。微波烧结使陶瓷的致密化过程显著缩短, 且其烧结温度相较于真空烧结要低 50℃~100℃。目前, 虽还没有具体用微波烧结法制备微波介质陶瓷的报道, 但已有研究者在用微波烧结法制备铁电陶瓷方面取得显著成果。另外, 热压烧结、放电等离子烧结技术等也是降低烧结温度的良好手段, 在不降低微波性能的同时, 达到降低烧结温度的目的。

4. 总结与展望

近年来, 随着微波技术迅速发展, 5G 通讯的商业应用越来越广泛, 信息化社会对于微波介质陶瓷材料的要求越来越高, 尤其是对于具有较低烧结温度和超低介电损耗微波介质陶瓷的性能提出了更高的要求。铌酸镁锂微波介质陶瓷是新型的微波介质材料, 其介电性能优异, 应用范围广泛, 对该材料结构特性及介电性能的研究对于指导微波介质陶瓷材料的设计和开发具有重要意义。本文介绍了微波介质陶瓷材料的种类, 概述了铌酸盐系微波介质陶瓷的介电性能及研究进展, 从添加烧结助剂和离子取代两方面讨论了铌酸镁锂陶瓷的改性研究, 并对其可能的烧结方式进行了探讨。目前, 对 Li₃Mg₂NbO₆ 陶瓷的研究主要以实验数据为基础进行的规律总结性研究, 对相关机理(如低温烧结机理、缺陷对微波介电损耗的影响机制等)的研究尚有待加强。另外, 从已有研究结果来看, 添加烧结助剂虽可以降低 Li₃Mg₂NbO₆ 陶瓷的烧结温度, 但陶瓷的 $Q \times f$ 值也急剧减小, 这不利于该类陶瓷的实际应用。因此, 如何选择合适的低温烧结助剂及开发固有烧结温度低且具有优异介电性能的微波介质材料新体系仍是当前及未来一段时间的重点研究方向。

基金项目

安徽理工大学大学生创新创业训练计划项目资助(编号: 202210361097)。

参考文献

- [1] 吕学鹏, 郑勇, 周斌, 程鹏. 微波介质陶瓷低温共烧技术的研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2012, 26(12): 146-154.
- [2] 郑振中, 甘国友, 严继康, 郭宏政, 唐荣梅, 王立惠. 低温共烧(LTCC)微波介质陶瓷的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(6): 322-328.
- [3] 贾琳蔚, 李晓云, 丘泰, 贾杪蕾. 微波介质陶瓷分类及各体系研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(4): 10-13.
- [4] Freer, R. and Azough, F. (2008) Microstructure Engineering of Microwave Dielectric Ceramics. *Journal of the European Ceramics Society*, **28**, 1433-1441. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.005>
- [5] 余洪涛, 田中青. 微波介质陶瓷的显微结构与性能[J]. 山东陶瓷, 2004, 27(1): 21-24.

- [6] 胡明哲, 周东祥, 龚树萍. 微波介质陶瓷介电性能影响因素的研究[J]. 材料导报, 2004, 18(8): 7-10.
- [7] 黄静, 周东祥, 胡明哲. 点缺陷对微波介质陶瓷介电性能的影响[J]. 华中科技大学学报, 2004, 32(10): 69-71.
- [8] 胡杰, 吕学鹏, 张天宇, 李真, 陈昊元, 徐文盛. 低介电常数微波介质陶瓷研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(z2): 107-111+114.
- [9] 李冉, 傅仁利, 何洪, 宋秀峰, 俞晓东. 低温共烧技术(LTCC)与低介电常数微波介质陶瓷[J]. 材料导报, 2010, 24(3): 40-44.
- [10] 宋开新. 低介电常数微波介质陶瓷[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [11] 杨滢. 新型铌酸盐微波介质陶瓷的制备与改性研究[D]: [博士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2019.
- [12] 李月明, 张华, 洪燕, 王竹梅, 沈宗洋. 高介电常数微波介质陶瓷及其低温烧结的研究进展[J]. 中国陶瓷工业, 2010, 17(5): 52-59.
- [13] 陈亚伟. 中高介 Ti 基微波介质陶瓷的低温烧结及机理研究[D]: [博士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [14] 王浩, 田中青, 刘涛. 复合钙钛矿陶瓷的结构与微波介电性能[J]. 陶瓷学报, 2005, 26(4): 225-230.
- [15] Kagata, H., Inone, T., Kato, J., *et al.* (1992) Low Fired Bismuth-Based Dielectric Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **31**, 3152-3155. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.3152>
- [16] 袁力, 丁士华, 姚熹. CuO, V₂O₅ 掺杂(1-x)BiNbO₄-xZnTaO₆ 的介电性能[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(3): 20-22.
- [17] 王茹玉, 黄金亮, 周焕福, 殷鏖. CuO 和 V₂O₅ 掺杂对 ZnNb₂O₆ 陶瓷介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(4): 442-445.
- [18] 王浩, 陈文, 田中青, 刘涛. 制备工艺对 CaO-MgO-Nb₂O₅-TiO₂ 微波介质陶瓷结构与介电性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(3): 243-246.
- [19] Yuan, L.L. and Bian, J.J. (2009) Microwaves Dielectric Properties of the Lithium Containing Compounds with Rock Salt Structure. *Ferroelectrics*, **387**, 123-129. <https://doi.org/10.1080/00150190902966610>
- [20] Zhang, T.W. and Zuo, R.Z. (2014) Effect of Li₂O-V₂O₅ Addition on Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of Li₃(Mg_{1-x}Zn_x)NbO₆ Ceramics. *Ceramics International*, **40**, 15677-15684. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.090>
- [21] Zhang, P., Liu, L., Zhao, Y., *et al.* (2017) Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Li₃Mg₂NbO₆ Ceramics for LTCC Application. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, **28**, 5802-5806. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6251-1>
- [22] Zhang, P., Xie, H., Zhao, Y., *et al.* (2017) Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Li₃Mg₂NbO₆ Ceramics Doped with Li₂O-B₂O₃-SiO₂ Glass. *Journal of Alloys and Compounds*, **690**, 688-691. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.048>
- [23] Zhang, P., Zhao, X. and Zhao, Y. (2016) Effects of MBS Addition on the Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Li₃Mg₂NbO₆ Ceramics. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, **27**, 6395-6398. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4575-5>
- [24] Zhang, P., Liao, J., Zhao, Y., *et al.* (2017) Effects of B₂O₃ Addition on the Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of Li₃Mg₂NbO₆ Ceramics. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, **28**, 686-690. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5575-1>
- [25] Luo, C., Hu, Y.D., Bao, S.X., *et al.* (2018) Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties Li₃Mg₂NbO₆ Ceramics. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, **29**, 15523-15528. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9107-z>
- [26] Wang, G., Zhang, H.W., Liu, C., *et al.* (2018) Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of Novel Temperature Stable Li₃Mg₂NbO₆-0.1TiO₂ Ceramics. *Materials Letters*, **217**, 48-51. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.049>
- [27] Zhang, P., Wu, S.X. and Xiao, M. (2018) Effect of Sb⁵⁺ Ion Substitution for Nb⁵⁺ on Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties for Li₃Mg₂NbO₆ Ceramics. *Journal of Alloys and compounds*, **766**, 498-505. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.347>
- [28] Wang, G., Zhang, H.W., Huang, X. and Xu, F. (2018) Correlations between the Structural Characteristics and Enhanced Microwave Dielectric Properties of V-Modified Li₃Mg₂NbO₆ Ceramics. *Ceramics International*, **44**, 19295-19300. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.156>
- [29] Wang, G., Zhang, D., Huang, X., *et al.* (2019) Crystal Structure and Enhanced Microwave Dielectric Properties of Ta⁵⁺ Substituted Li₃Mg₂NbO₆ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **103**, 214-223. <https://doi.org/10.1111/jace.16692>

- [30] Wang, G., Zhang, D., Li, J., *et al.* (2020) Crystal Structure, Bond Energy, Raman Spectra, and Microwave Dielectric Properties of Ti-Doped $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **103**, 4321-4332. <https://doi.org/10.1111/jace.17091>
- [31] Zhang, P., Hao, M.M., Mao, X.R., *et al.* (2020) Effects of W^{6+} Substitution on Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ Ceramics. *Ceramics International*, **46**, 21336-21342. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.229>
- [32] Zhang, P., Sun, K.X., Xiao, M., *et al.* (2019) Crystal Structure, Densification, and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_3\text{Mg}_2(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Mo}_x)\text{O}_{6+x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.08$) Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **102**, 4127-4135. <https://doi.org/10.1111/jace.16286>
- [33] Su, C.H., Ho, Y.D., Huang, C.L., *et al.* (2014) Low Loss and Temperature Stable Microwave Dielectrics Using $\text{Li}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{A}_x)\text{Ti}_3\text{O}_8$ ($\text{A}^{2+} = \text{Zn}, \text{Co}_x = 0.02 - 0.1$) Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **607**, 67-72. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.131>
- [34] Li, L.X., Ding, X., Liao, Q.W., *et al.* (2012) Structure and Properties Analysis for Low-Loss $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)\text{TiO}_3$ Microwave Dielectric Materials Prepared by Reaction-Sintering Method. *Ceramics International*, **38**, 1937-1941. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.024>
- [35] Wang, G., Zhang, D.N., Xu, F., *et al.* (2019) Correlation between Crystal Structure and Modified Microwave Dielectric Characteristics of Cu^{2+} Substituted $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ Ceramics. *Ceramics International*, **45**, 10170-10175. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.066>
- [36] Zhang, P., Sun, K.X., Mao, X.R., *et al.* (2020) Crystal Structures and High Microwave Dielectric Properties in $\text{Li}^+/\text{Ti}^{4+}$ Ions Co-Doped $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ Ceramics. *Ceramics International*, **46**, 8097-8103. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.036>
- [37] Zhang, P., Hao, M.M., Xiao, M., *et al.* (2021) Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ -Based Ceramics with $(\text{M}_x\text{W}_{1-x})^{5+}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$) Substitutions at Nb^{5+} Sites. *Journal of Alloys and Compounds*, **853**, Article ID: 157386. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157386>