

CaTiO₃ 添加对 MgNb₂O₆ 微波介质陶瓷性能的影响

黄家俊^{1,2,3}, 李月明^{1,2,3}, 孙 熠^{1,2,3}, 李 恺^{1,2,3}, 王竹梅^{1,2,3}

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 中国轻工业功能陶瓷材料重点实验室, 江西 景德镇 333403; 3. 江西省能量存储与转换陶瓷材料工程实验室, 江西 景德镇 333403)

摘 要: 为了更好的满足无线通讯高频化的要求, 采用固相法制备了温度系数近零的(1- x)MgNb₂O₆- x CaTiO₃($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$)微波介质陶瓷。研究了 CaTiO₃ 的加入量对 MgNb₂O₆ 微观结构和介电性能的影响, 探究各物相的形成和烧结行为。结果表明: 适当的 CaTiO₃ 加入量能够促进 MgNb₂O₆ 的烧结, 降低了烧结温度。通过 X 射线衍射分析, CaTiO₃ 与 MgNb₂O₆ 在高温时会反应生成 CaNb₂O₆ 和 Ti₈O₁₅、Ti₂Nb₁₀O₂₉。增加 CaTiO₃ 的加入量, 会降低陶瓷的品质因数 $Q \times f$, 但同时会提高其介电常数 ϵ_r 和频率温度系数 τ_f 。当 CaTiO₃ 的添加量 $x=0.16$ 时, 样品在 1 250 °C 烧结 4 h 后具有最佳的微波介电性能: $\epsilon_r=21.6$, $Q \times f=86\,601$ GHz, $\tau_f=-7.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关键词: 微波介质陶瓷; 正温度系数材料; 温度频率系数; 微波介电性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0851-08

网络出版时间: 2023-03-07



Effect of CaTiO₃ Addition on Properties of MgNb₂O₆ Microwave Dielectric Ceramics

HUANG Jiajun^{1,2,3}, LI Yueming^{1,2,3}, SUN Yi^{1,2,3}, LI Kai^{1,2,3}, WANG Zhumei^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. China National Light Industry Key Laboratory of Functional Ceramic Materials, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 3. Energy Storage and Conversion Ceramic Materials Engineering Laboratory of Jiangxi Province, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: To meet the requirements of high-frequency wireless communication, microwave dielectric ceramics of (1- x)MgNb₂O₆- x CaTiO₃ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, \text{ and } 0.16$) with a near-zero temperature coefficient were prepared by a solid-state method. The effect of CaTiO₃ addition on the microstructure and dielectric properties of MgNb₂O₆ was investigated, and the formation and sintering behavior of each phase were analyzed. The results show that a proper addition of CaTiO₃ can promote the sintering of MgNb₂O₆ and reduce its sintering temperature. Based on the X-ray diffraction analysis, CaTiO₃ can react with MgNb₂O₆ to form CaNb₂O₆, Ti₈O₁₅, and Ti₂Nb₁₀O₂₉ at a high temperature. Increasing the proportion of CaTiO₃ reduces the quality factor $Q \times f$, but increases the dielectric constant ϵ_r and frequency temperature coefficient τ_f . When the addition amount (x) of CaTiO₃ is 0.16, the sample has the optimum microwave dielectric properties after sintering at 1 250 °C for 4 h (i.e., $\epsilon_r=21.6$, $Q \times f=86\,601$ GHz, and $\tau_f=-7.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$).

Keywords: microwave dielectric ceramics; positive temperature coefficient material; temperature coefficient; microwave dielectric properties

微波介质陶瓷是一种带有功能性的陶瓷, 常在集成电路中充当介质材料以便实现信号的传输、滤波及谐振等工作^[1-2], 其应用微波频段通常在

(300 MHz~300 GHz)之间。华为 5G 技术的问世, 标志着全球通讯技术翻开了崭新的篇章, 同时也意味着微波介质陶瓷及其相应的电子元器件在现代通信

收稿日期: 2022-06-28。 修订日期: 2022-09-26。

基金项目: 江西省“赣鄱英才 555 工程”领军人才计划; 景德镇市优势科技创新团队计划。

作者简介: 黄家俊(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李月明(1965—), 男, 博士, 教授。

Receive date: 2022-06-28. Revised date: 2022-09-26.

First author: HUANG Jiajun (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 2457912385@qq.com

Correspondent author: LI Yueming (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lym6329@163.com

技术中展现出愈加重要的作用。因此,为了满足高频化的需求,开发低介电常数($\epsilon_r \approx 20$),高品质因数($Q \times f \geq 80\,000\text{ GHz}$)以及近零频率温度系数($|\tau_f| \leq 10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)的微波介质陶瓷已迫在眉睫。

近年来, MgNb_2O_6 系微波介质陶瓷因具有较低的介电常数和极高品质因数而被广泛关注^[3, 5]。然而, MgNb_2O_6 系微波介质陶瓷因其较高的烧结温度和较大的负的谐振频率温度系数严重限制了其实际应用。目前,研究人员对 MgNb_2O_6 的研究主要还是集中在如何降低其烧结温度以满足 LTCC 技术的应用^[6–9]。但是,频率温度系数接近于零是确保器件工作稳定性的重要前提。所以,如何在保证 MgNb_2O_6 有较低的介电常数和较高品质因数的前提下,调节其频率温度系数近零,对 MgNb_2O_6 投入实际应用有着十分重要的意义。

CaTiO_3 拥有相对较好的品质因数和较大的正温度系数^[10],通过 CaTiO_3 与 MgNb_2O_6 进行复合会调节 MgNb_2O_6 的频率温度系数接近于零。因此,本工作研究 CaTiO_3 不同添加量对 MgNb_2O_6 系微波介质陶瓷的介电性能、微观结构、烧结温度的影响。

1 实验

采用固相法分别合成 MgNb_2O_6 和 CaTiO_3 的粉体,以化学纯 MgO 、 Nb_2O_5 、 CaCO_3 、 TiO_2 为原料,按化学计量比称量好原料置于聚四氟乙烯球磨罐中,按照 1:4:3 的质量比加入氧化锆球和无水乙醇,在行星磨上球磨 24 h,粉料干燥后,分别在 $1\,200^\circ\text{C}$ 、 970°C 下预烧 3 h,合成 MgNb_2O_6 、 CaTiO_3 粉体。将预烧后的 MgNb_2O_6 、 CaTiO_3 粉体按照 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) 化学计量比进行配料、二次球磨、烘干。烘干后的粉末加入 5%(质量分数)的聚乙烯醇(PVA)进行造粒,在 6 MPa 下压制直径 13 mm、厚度 6.45 mm 的圆柱体样品。然后将样品 650°C 排胶后,分别在 $1\,200\sim 1\,350^\circ\text{C}$ 空气气氛中烧结 4 h,自然冷却降温后,对样品表面进行打磨抛光测试。

用德国 Bruker 公司制造的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析烧结后陶瓷样品的物相组成。采用 Archimede 原理测试烧结后样品的体积密度。离子的价态使用美国 Thermo Fisher Scientific K-Alpha 制造的 250Xi 型 X 射线电子能谱(XPS)进行测定。样品表面经 1 500 目砂纸抛光和热处理后,采用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察其微观结构。利用 HP8720B

(20 MHz~20 GHz)网络分析仪对陶瓷样品的介电性能进行测试分析。谐振频率温度系数为:

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

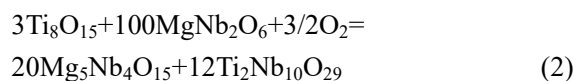
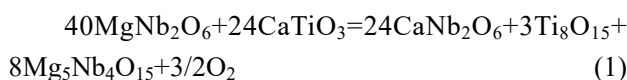
式中: $f_{(25)}$ 和 $f_{(85)}$ 分别为 25°C 和 85°C 的温度谐振频率数值。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) 在不同烧结温度下陶瓷样品的体积密度变化。由图 1 可见,当 CaTiO_3 添加量相同时,样品的体积密度随烧结温度上升呈现出先增后减的趋势,这是因为当烧结温度不断上升时,坯体中具有比表面积较大、表面能较高的粉体,会朝着表面能降低的方向移动,坯体中分子(原子)在获得足够的能量后,会不断的进行物质的迁移,晶界随之移动,气孔逐步排除^[11],样品的致密度不断提高。当烧结温度过高时,晶界变宽,晶粒异常长大,晶粒尺寸变的不均匀,样品的致密度随之降低。在相同的烧结温度下,样品的体积密度随着 CaTiO_3 的添加量增加而降低,这是由于 CaTiO_3 的理论密度(4.23 g/cm^3)低于 MgNb_2O_6 的理论密度(4.99 g/cm^3)^[12–13]。体积密度从 $x=0$ 时 4.88 g/cm^3 降低到 $x=0.16$ 时的 4.71 g/cm^3 。

图 2 为 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) 陶瓷在最佳烧结温度烧结 4 h 后的 XRD 谱。由图 2 可见,陶瓷除了 MgNb_2O_6 相外(JCPDS 88–0708),还有 CaNb_2O_6 (JCPDS 71–2406) 和 Ti_8O_{15} (JCPDS 85–1060)、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (JCPDS 13–0316) 相。在高温时 CaTiO_3 与 MgNb_2O_6 发生反应,生成 CaNb_2O_6 相,同时因为在高温时因为氧分压较低,含钛氧化物常常会有氧空位产生,氧空位的存在会促进钛离子的迁移,从而促进了 Ti_8O_{15} 、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 相的生成^[14–15]。当 CaTiO_3 的添加量大于 $x=0.08$ 时,大量 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 的生成,会消耗较多的 Nb_2O_5 ,致使 $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (JCPDS 20–0681) 相的生成。其化学反应方程式为式(1)和式(2):



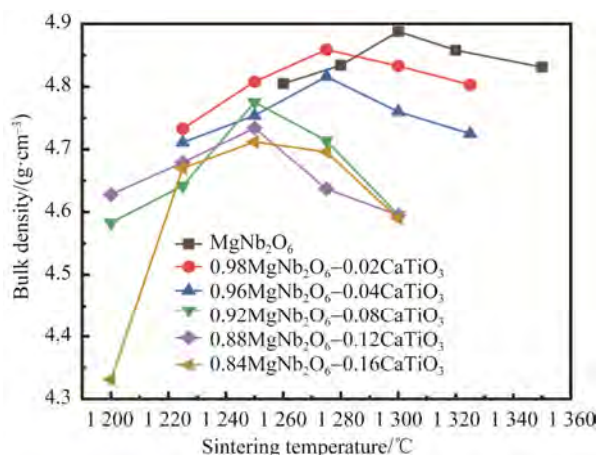


图 1 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ 陶瓷在不同烧结温度下体积密度变化

Fig. 1 Change of bulk density of $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ceramics at different sintering temperatures

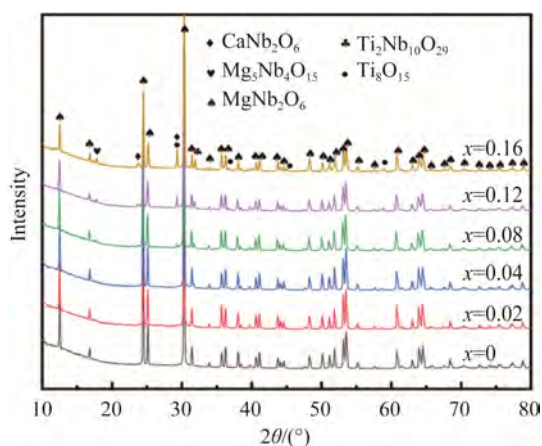


图 2 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ 陶瓷在最佳烧结温度下的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ceramics at the optimum sintering temperature

为了更好的分析 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) 陶瓷的化学状态和分子环境, 使用 XPS 对 $0.84\text{MgNb}_2\text{O}_6-0.16\text{CaTiO}_3$ 进行了进一步的分析, 如图 3 所示, 所有峰都已根据 C 1s 峰进行了峰值校准。图 3b 中 458.9 eV 和 464.6 eV 分别代表着 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$ 自旋轨道偶极子的特征峰, 这证明了 Ti 主要以 +4 价状态存在。此外, 图 3b 拟合曲线在较低结合能(457.0 eV)处有 1 个较为明显的额外肩峰, 表明材料中存在一定量的 3 价钛^[16], 与 Ti_8O_{15} 的存在相符。图 3c 和图 3d 中结合能 1303.4 eV 和 530.1 eV 的峰分别对应于 Mg 1s、O 1s 的峰值, 表明 Mg、O 在材料中分别以 Mg^{2+} 、 O^{2-} 存在^[14]。Ca $2p_{3/2}$ 和 Ca $2p_{1/2}$ 的结合能峰值分别在 347.3、351.1 eV, 与图 3e 的结果一致, 表明材料中

Ca 以 Ca^{2+} 存在^[17]。图 3f 中结合能 207.7、210.5 eV 的峰对应于 Nb 的 $3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$ 态, 表明 Nb 以 +5 价存在^[18]。

2.2 微观结构分析

图 4 为 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) 陶瓷在最佳烧结温度烧结 4 h 后的 SEM 照片。图 4a 为纯相 MgNb_2O_6 在 1300 °C 烧结的扫描电子显微镜照片, 由图 4a 可见, MgNb_2O_6 陶瓷致密度较高, 无明显的气孔存在, 但晶粒尺寸较大, 平均晶粒尺寸为 9.19 μm 。随着 CaTiO_3 的加入量增加, 晶粒尺寸明显细化, 当 $x=0.08$ 时, 平均晶粒尺寸降至 1.43 μm , 之后晶粒尺寸趋于稳定, 不随着 CaTiO_3 添加量增多而发生明显变化。因为在高温时 CaTiO_3 与 MgNb_2O_6 发生反应生成 CaNb_2O_6 和 Ti_8O_{15} 、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 相, CaNb_2O_6 和 Ti_8O_{15} 、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 相的存在使 MgNb_2O_6 晶界的移动受到阻碍, MgNb_2O_6 相的再结合变的困难, 最终使其晶粒尺寸细化^[19]。此外, CaTiO_3 的加入能够降低样品的最佳烧结温度, 使样品在 1250 °C 时十分致密。其原因是 CaTiO_3 的加入促进了陶瓷基体中玻璃相的产生, 促进了传质传热, 使晶粒的溶解、沉淀、重排速率加快, 从而促进了基体的致密化^[15,19]。

考虑到 SEM 照片中出现了多种形貌的晶粒, 为了进一步分析其成分, 采用了 EDS 对样品进行技术测量(见图 5、表 1)。根据 EDS 结果和 XRD 综合分析, A 为 MgNb_2O_6 相, B 为 MgNb_2O_6 和 CaNb_2O_6 的混合相, C 点的 Ti 和 Nb 的元素比例大致为 1:5, 因此被认定为 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 相, 由于 Ti_8O_{15} 在陶瓷基体中质量分数较少, 分布较为分散, 在局部 EDS 谱中未能发现其晶粒。由图 5 EDS 的面扫描图可见, Ca、Ti 并未均匀分布, 表明 CaNb_2O_6 和 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 相是非连续分布(如图 6)。这种晶粒间隔式分布会抑制 MgNb_2O_6 晶粒的生长结合, 与 SEM 照片中 CaTiO_3 加入后晶粒尺寸细化的现象一致。

2.3 介电性能分析

图 7 为 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) 在不同烧结温度的 ϵ_r 变化曲线。通常, 在多相复合陶瓷材料中, 介电常数与其第 2 相的质量分数和材料的相对密度密切相关。由图 7 可见, ϵ_r 整体上随着烧结温度呈现出先增加后降低的趋势, 因为随着烧结温度的增加, 材料的缺陷和气孔逐渐减少, 相对密度增加, 使得 ϵ_r 增加。而当

烧结温度过高时, 晶粒会发生异常长大, 材料的缺陷和气孔增多, 相对密度降低, ε_r 因此会稍稍降低。当烧结温度一定时, 复合材料的 ε_r 与第 2 相的 ε_r 密切相关。因为 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 的 $\varepsilon_r=180$, 根据 Lichtenecker

法则, 随着 CaTiO_3 的添加量逐渐增加, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 在材料中的质量占比逐渐增加, 材料的 ε_r 不断升高^[20], 当 CaTiO_3 的添加量为 $x=0.16$ 、烧结温度为 1250°C 时, 有最高的介电常数 $\varepsilon_r=21.6$ 。

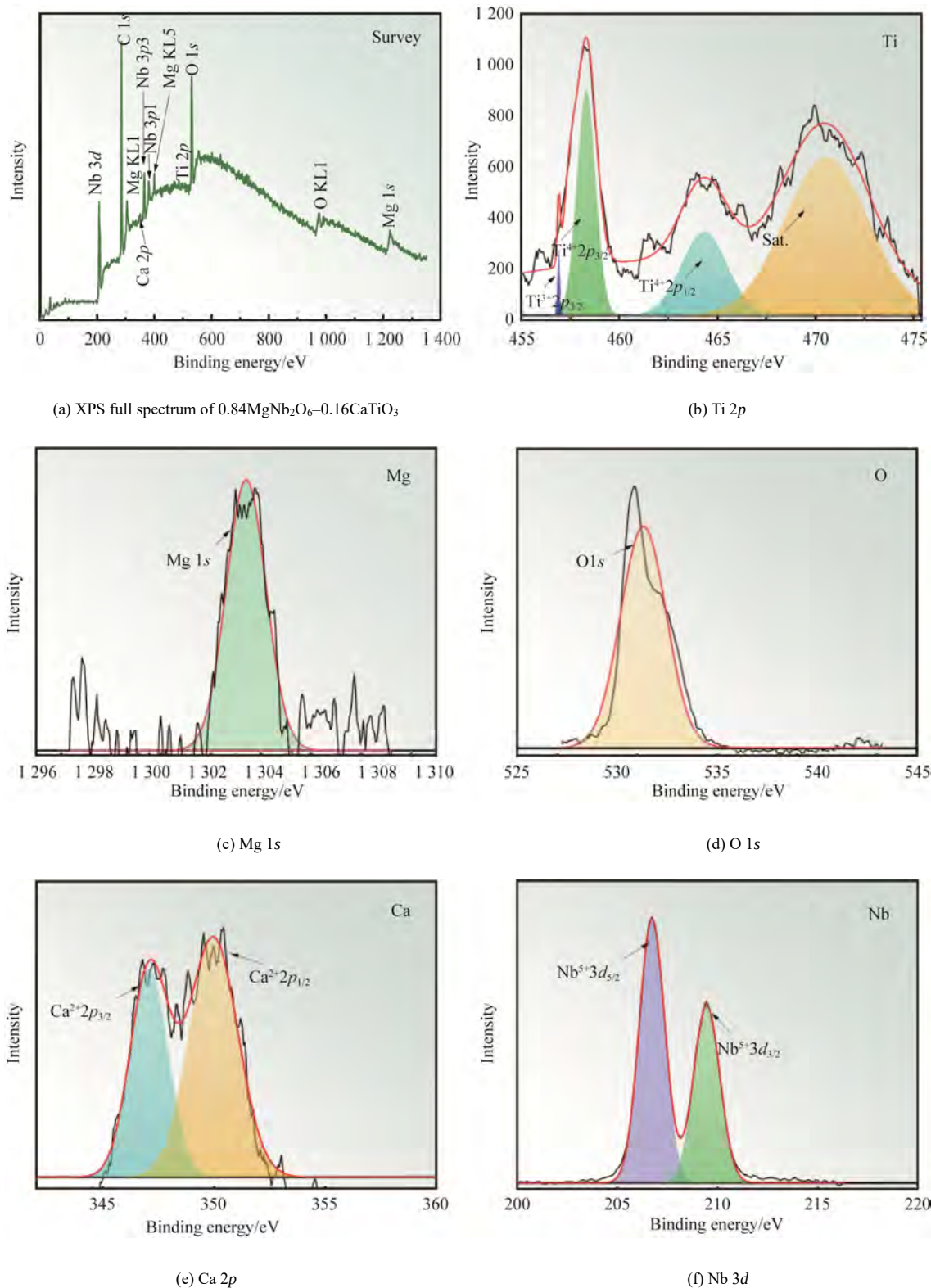


图3 $0.84\text{MgNb}_2\text{O}_6-0.16\text{CaTiO}_3$ 陶瓷在最佳烧结温度下的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra of $0.84\text{MgNb}_2\text{O}_6-0.16\text{CaTiO}_3$ ceramics at optimal sintering temperature

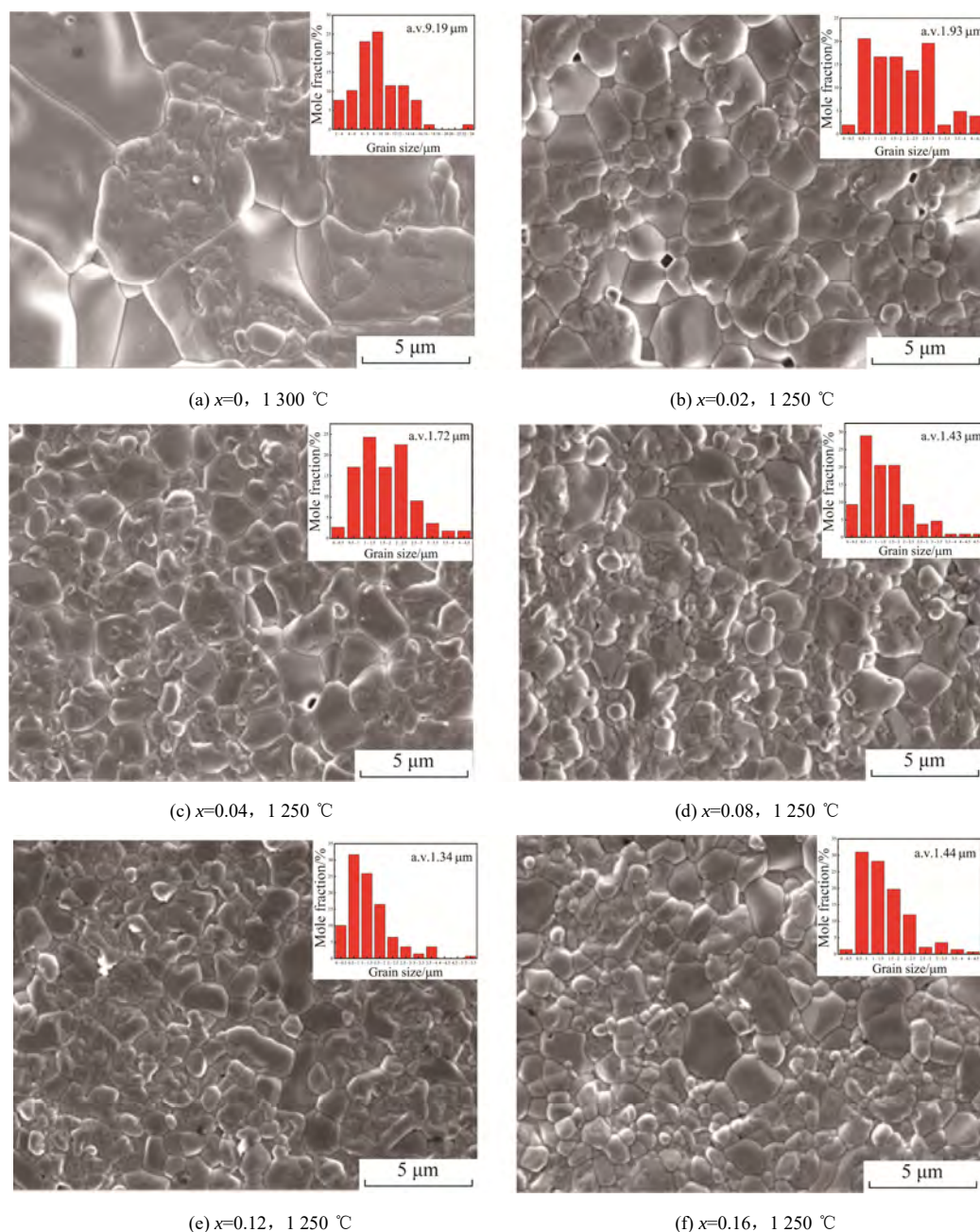
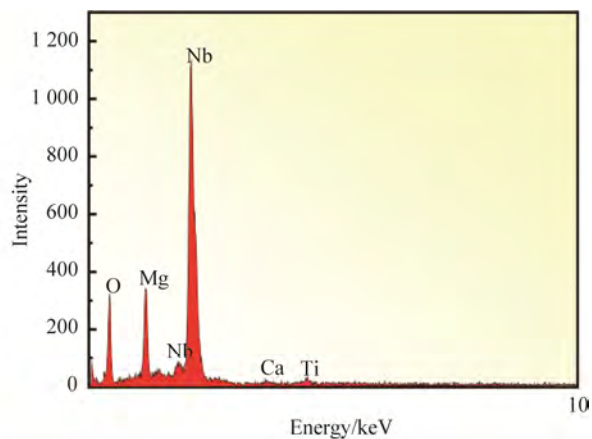
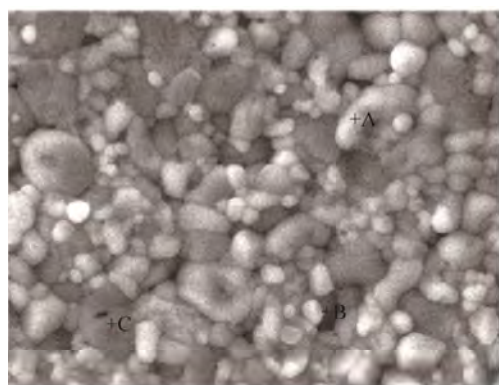
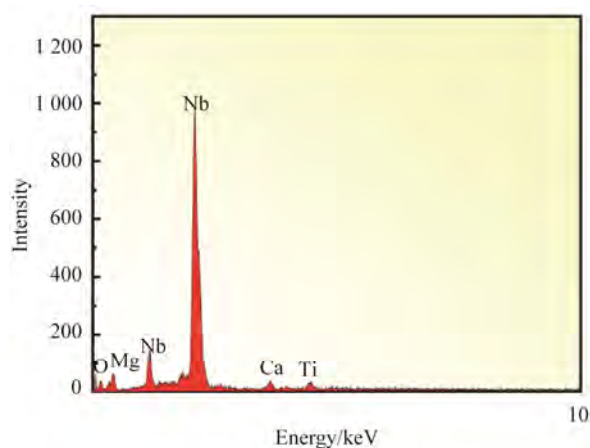
图 4 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ 陶瓷在最佳烧结温度下的 SEM 照片Fig. 4 Cross-sectional SEM images of $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ceramics at the optimum sintering temperature

图 8 为 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) 在不同烧结温度下 $Q \times f$ 的变化曲线。材料的介电损耗除了本征损耗外, 还与材料的晶粒尺寸、气孔率、缺陷、第二相等微观结构密切相关^[21]。因为 CaNb_2O_6 和 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 的 $Q \times f$ 都较低^[22], 根据 Lichtenecker 混合法则, 两者都会对体系的 $Q \times f$ 产生负面影响。此外, CaTiO_3 的加入会使陶瓷基体的晶粒细化, 晶界数量增多, 玻璃相和其它相往往会在晶界处富集, 同时氧空位作为点缺陷存在, 可以一定程度使缺陷的周围结构稳定性

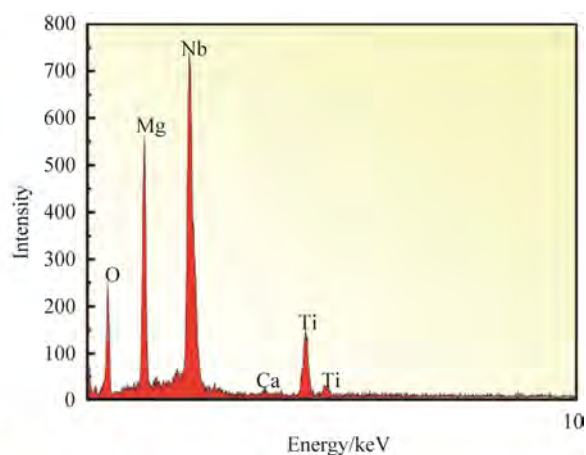
降低, 自由振动加剧^[23-24]。因此材料的 $Q \times f$ 随着 CaTiO_3 的添加量增多而逐渐降低。当 CaTiO_3 的添加量一定时, 陶瓷基体的气孔率、缺陷数量随着烧结温度增加而逐渐降低, 非本征损耗降低, 品质因数随之升高。而当温度过高时, 晶粒异常生长, 晶界移动速度过快, 气体不能有效的被排除而被封存在材料内部^[11], 缺陷数量增加, 非本征损耗增加, 品质因数降低。 CaTiO_3 的添加量为 $x=0.16$, 在烧结温度 1 250 °C 有较好的品质因数 $Q \times f=86\,601\text{ GHz}$ 。

(a) EDS images of $0.84\text{MgNb}_2\text{O}_6-0.16\text{CaTiO}_3$ ceramics

(b) EDS spectrum of spot A



(c) EDS spectrum of spot B



(d) EDS spectrum of spot C

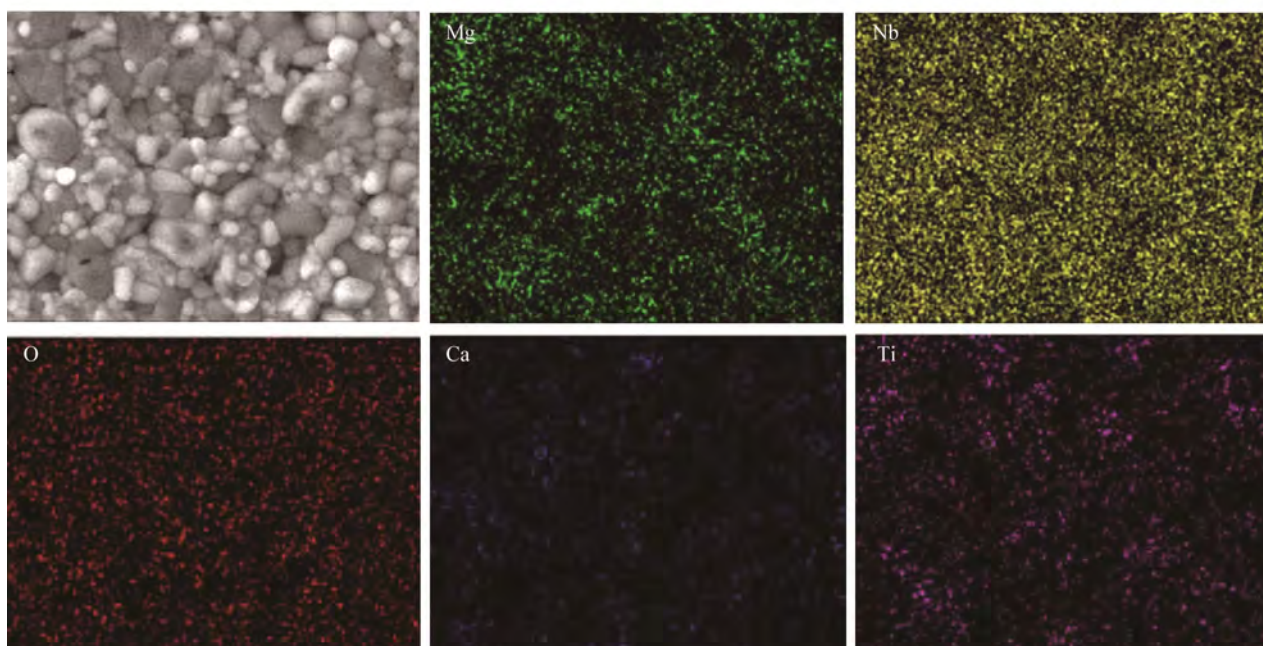
图 5 $0.84\text{MgNb}_2\text{O}_6-0.16\text{CaTiO}_3$ 在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后的 EDS 谱Fig. 5 EDS diagrams of $0.84\text{MgNb}_2\text{O}_6-0.16\text{CaTiO}_3$ ceramics sintered at $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 图 6 $0.84\text{MgNb}_2\text{O}_6-0.16\text{CaTiO}_3$ 在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后的 EDS 谱Fig. 6 EDS diagrams of $0.84\text{MgNb}_2\text{O}_6-0.16\text{CaTiO}_3$ ceramics sintered at $1250\text{ }^\circ\text{C}$

表 1 点 A、B、C 的原子摩尔分数
Table 1 Mole fraction of points A, B and C x/%

Element	A	B	C
O	58.968	30.309	50.747
Mg	11.391	11.443	13.722
Ca	1.026	4.454	0.987
Ti	1.409	2.447	6.300
Nb	27.206	51.346	28.245

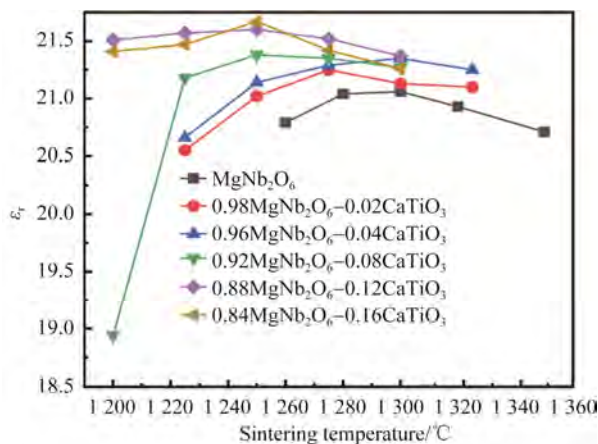
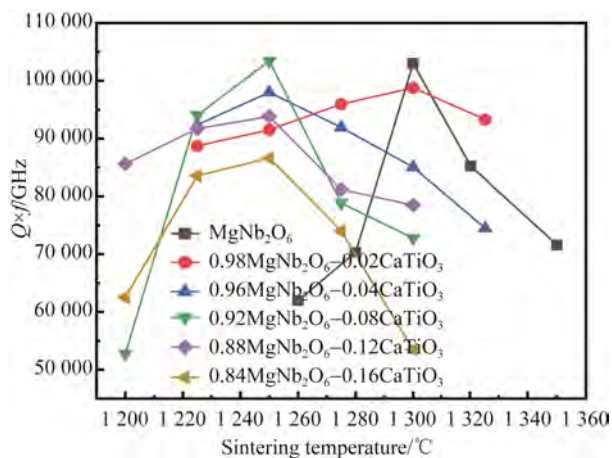


图 7 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ 在不同烧结温度下介电常数的变化

Fig.7 Change of dielectric constant (ϵ_r) of $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ at different sintering temperatures



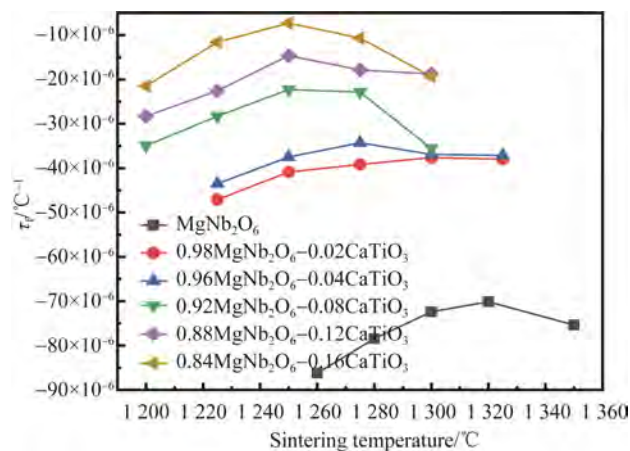
$Q \times f$ is quality factors.

图 8 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ 在不同烧结温度下品质因数的变化

Fig.8 Change of quality factors of $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ at different sintering temperatures

由于 CaNb_2O_6 ($\tau_f = +13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[25-26] 和 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ ($\tau_f = +1100 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[20] 都具有正的温度系数。根据混合法则, 2 种材料复合后其介电性能将会得到互补, 使复相材料的温度系数趋近于零。图 9 为 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$) 在不同烧结温度 τ_f 的变化曲线。由图 9 可见, 随着

CaTiO_3 的添加量增多, 材料的温度系数逐渐由负轴向正轴移动, 与理论分析的结果一致。当 CaTiO_3 的添加量 $x=0.16$ 、烧结温度为 1250°C 时, 材料有较好的温度系数 $\tau_f = -7.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。



τ_f is temperature coefficient of resonance frequency.

图 9 $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ 在不同烧结温度下温度系数的变化

Fig. 9 Variation of temperature frequency coefficient of $(1-x)\text{MgNb}_2\text{O}_6-x\text{CaTiO}_3$ at different sintering temperatures

3 结论

MgNb_2O_6 是一种 τ_f 负值较大的高品质因数的电介质材料, 选用 CaTiO_3 作为温度补偿材料。添加量 $x=0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16$, 通过 XRD 分析 MgNb_2O_6 在高温时会与 CaTiO_3 反应生成 CaNb_2O_6 和 Ti_8O_{15} 、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 。 CaTiO_3 的加入不仅降低了陶瓷的烧结温度, 同时调节了复相材料的温度系数, 使复相材料的温度系数趋近于零。 $0.84\text{MgNb}_2\text{O}_6-0.16\text{CaTiO}_3$ 表现出最佳的微波介电性能: $\epsilon_r=21.6$, $Q \times f=86601\text{GHz}$, $\tau_f = -7.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 杨辉, 张启龙, 王家邦, 等. 微波介质陶瓷及器件研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 965-973, 980.
YANG Hui, ZHANG Qilong, Wang Jiabang, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(10): 965-973, 980.
- [2] 卜海建, 郑勇, 于海军, 等. 低介电常数微波介质陶瓷研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(08): 30-32, 36.
PU Haijian, ZHENG Yong, YU Haijun, et al. J Mater Rep(in Chinese), 2007, 21(08): 30-32, 36.
- [3] LEE H J, KIM I T, HONG K S. Dielectric properties of AB_2O_6 compounds at microwave frequencies ($A=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$, and $B=\text{Nb}, \text{Ta}$)[J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36(2): 1318-1320.
- [4] PULLAR R C. The synthesis, properties, and applications of columbite niobates ($\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$): A critical review[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(3): 563-577.

- [5] BELOUS A, OVCHAR O, JANCAR B, et al. The effect of non-stoichiometry on the microstructure and microwave dielectric properties of the columbites $A^{2+}Nb_2O_6$ [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(8/9): 2933–2936.
- [6] HUANG C L, CHANG K H. Improved high-Q microwave dielectric material using B_2O_3 -doped $MgNb_2O_6$ ceramics[J]. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2008, 474(1/2): 243–246.
- [7] CHENG H S, H S, CHING F, et al. Microwave dielectric properties of $MgNb_2O_6$ ceramics with Fe_2O_3 additives[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44(11): 8043–8043.
- [8] TIAN Z Q, LIN L. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of $MgNb_2O_6$ ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2009, 20(9): 867–871.
- [9] 吴承浩. 微波介电陶瓷材料 $MgNb_2O_6$ 的合成及介电特性研究[D]. 电子科技大学, 2021.
- WU Chenghao. Study on the synthesis and dielectric characteristics of microwave dielectric ceramic material $MgNb_2O_6$ (in Chinese, dissertation). Chengdu: School of Electronic Science and Engineering, 2021.
- [10] WISE P L, REANREY I M, LEE W E, et al. Structure–microwave property relations in $(Sr_xCa_{(1-x)})_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(10/11): 1723–1726.
- [11] 刘维良. 先进陶瓷工艺学[M]. 武汉理工大学出版社, 2004: 107–124.
- [12] 虞思敏, 周晓华, 孙成礼, 等. $CaTiO_3$ 对 $Mg_2B_2O_5$ 微波介质陶瓷掺杂改性的研究[J]. *压电与声光*, 2019, 41(1): 64–67.
- YU Simin, ZHOU Xiaohua, SUN Chengli, et al. *J Piezoelectr Acoustoopt* (in Chinese), 2019, 41(1): 64–67.
- [13] 郭梅. 铌酸盐 $M^{2+}Nb_2O_6$ ($M^{2+}=Zn, Ni$) 基微波介质陶瓷低温烧结和微波介电性能研究[D]. 华中科技大学, 2012.
- GUO Mei. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of niobate $M^{2+}Nb_2O_6$ ($M^{2+}=Zn, Ni$) microwave dielectric ceramics.(in Chinese, dissertation). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [14] ZHANG Y, JIANG X, DING S, et al. Microwave dielectric property adjustment of $CoZrNb_2O_8$ ceramics by $CaTiO_3$ addition[J]. *J Mater Sci-Mater El*, 2021, 32(9): 12661–12670.
- [15] HAO Y Z, YANG H, CHEN G H, et al. Microwave dielectric properties of Li_2TiO_3 ceramics doped with LiF for LTCC applications[J]. *J Alloy Comp*, 2013, 552: 173–179.
- [16] BERTOTI I, MOHAI M, SULLIVAN, et al. Surface characterization of plasma-nitrided titanium: An XPS study[J]. *Appl Surf Sci*, 1995, 84: 357–371.
- [17] LI L X, SUN H, LV X S, et al. Microstructure and microwave dielectric characteristics of the $Ca_xZn_{1-x}TiNb_2O_8$ temperature stable ceramics[J]. *J Mater Sci-Mater El*, 2016, 27, 126–133.
- [18] WIENSCH J D, JOHN J, VELAZQUEZ J M, et al. Comparative study in acidic and alkaline media of the effects of pH and crystallinity on the hydrogen-evolution reaction on MoS_2 and $MoSe_2$ [J]. *Acs Energy Lett*, 2017, 2(10): 2234–2238.
- [19] JIE Z, ZHOU Y, PENG B, et al. Microwave dielectric properties and thermally stimulated depolarization currents of $(1-x)MgTiO_3-xCa_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 97(11): 3537–3543.
- [20] WU S H, WANG G Q, ZHAO Y S, et al. $BaO-TiO_2$ micro-wave ceramics [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23: 2565–2568.
- [21] YOLOI A, OGAWA H, KAN A, et al. Relationship between crystal structure and microwave dielectric properties of melilite-type ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(8/9): 2989–2993.
- [22] ZHANG Y, XIANG M. Crystal structure and microwave dielectric characteristics of Zr-substituted $CoTiNb_2O_8$ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36: 1945–1951.
- [23] ZHANG Z W, FANG L, XIANG H, et al. Structural, infrared reflectivity spectra and microwave dielectric properties of the $Li_7Ti_3O_9F$ ceramic[J]. *Ceram Int*, 2019, 45: 10163–10169.
- [24] PENN S J, ALFORD N M, TEMPLETON A, et al. Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(7): 1885–1888.
- [25] 罗捷宇, 李月明, 李志科, 等. Ce^{3+} 掺杂对 $0.65CaTiO_3-0.35LaAlO_3$ 陶瓷微波介电性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(9): 1389–1395.
- LUO Jieyu, LI Yueming, LI Zhike, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(9): 1389–1395.
- [26] 吕笑松. 新型铌钽酸盐系中介微波介质陶瓷研究[D]. 天津大学, 2017.
- LYU Xiaosong. Investigation on the novel niobate-tantalate-based microwave dielectric ceramics with medium permittivity (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2017.