

基于冷烧结技术的微波介质陶瓷研究进展

陈乃超, 程 进, 汪 宏

(南方科技大学材料科学与工程系, 广东 深圳 518055)

摘 要: 微波介质陶瓷作为介质材料被广泛应用于物联网、工业互联网、5G 通信、全球卫星通信系统的无源器件中。从微波介质陶瓷的研究背景出发, 介绍了冷烧结的致密机理和工艺参数, 总结了冷烧结微波介质陶瓷的主要材料体系和器件, 指出了冷烧结微波介质陶瓷的主要问题和发展前景。冷烧结技术具有烧结温度低(<300 °C)、可共烧异质材料、烧结前后晶粒尺寸差异小、制备工艺简单、节能环保等多种优点, 在多层共烧陶瓷和微波系统集成方面具有潜在应用。

关键词: 冷烧结; 微波介质陶瓷; 微波器件; 微波性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0889-10

网络出版时间: 2023-03-12



Research Progress on Microwave Dielectric Ceramics Based on Cold Sintering Process

CHEN Naichao, CHENG Jin, WANG Hong

(Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: Microwave dielectric ceramics are widely used as dielectric materials in passive devices of the internet of things, industrial internet, 5G communications, and global satellite communication systems. This review introduced the densify mechanism and process parameters of cold sintering process. The main material systems and devices of cold sintered microwave dielectric ceramics were summarized. The main challenges and prospectives of cold sintered microwave dielectric ceramics were pointed out. Cold sintering process has some advantages of low sintering temperature (<300 °C), co-firing heterogeneous materials, small grain size difference before and after sintering, simple preparation process, energy saving and environmental protection, etc., which has potential applications in multi-layer co-fired ceramics and microwave system integration.

Keywords: cold sintering process; microwave dielectric ceramics; microwave devices; microwave properties

微波介质陶瓷是指应用在微波频段(300 MHz~300 GHz)电路中作为介质材料并完成一定功能的新型陶瓷功能材料。它作为谐振器、滤波器、双工器、介质波导、介质电容器、天线和基板等被广泛应用于物联网、5G 通信、全球卫星通信系统中^[1-4]。微波介质陶瓷的主要性能参数有介电常数(ϵ_r)、品质因子[Q , 通常使用 $Q \times f$ (f 是谐振峰的中心频率)值表示微波介电损耗]和谐振频率温度系数(τ_f)^[5-6]。根据介

电常数大小, 微波介质陶瓷可分为高介电常数($\epsilon_r > 60$)、中介电常数($20 < \epsilon_r < 60$)和低介电常数($\epsilon_r < 20$)的微波介质陶瓷。传输介质在微波电路中传输信号时, 微波在介质的传播波长和介质的介电常数存在如下关系:

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{c}{v\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1)$$

其中: λ_d 为微波在介质中传播的波长; λ_0 为微波在

收稿日期: 2022-08-25。 修订日期: 2022-09-23。

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目(92066208);
深圳市海内外高层次创新创业团队(KQTD20180411143514543)。

第一作者: 陈乃超(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 汪 宏(1969—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-25. Revised date: 2022-09-23.

First author: CHEN Naichao (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 12131001@mail.sustech.edu.cn

Correspondent author: WANG Hong (1969—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wangh6@sustech.edu.cn

真空中传播的波长； c 为光速。

器件的尺寸与波长呈现正相关，所以，介电常数越大，器件的尺寸就越小。高介电常数的微波介质陶瓷一般应用于小型化的器件中，例如：移动电话中的谐振器滤波器等；中介电常数的微波介质陶瓷一般应用于卫星通信和移动通信中；低介电常数的微波介质陶瓷一般应用于毫米波通信、介质基板和高频元器件中。

信息技术的快速发展，对电子元器件提出了小型化、集成化、轻质化和多功能化的要求^[2, 7-8]。微波介质陶瓷通过流延、打孔、印刷电极、叠层和烧结，形成了内置三维网络电路的电子器件，满足了电子器件小型化和集成化的要求^[9]。根据烧结温度高低，微波介质陶瓷分为高温共烧陶瓷(HTCC，烧结温度 $T_s > 1\ 000\ ^\circ\text{C}$)、低温共烧陶瓷(LTCC， $700\ ^\circ\text{C} < T_s < 1\ 000\ ^\circ\text{C}$)、超低温共烧陶瓷(ULTCC， $400\ ^\circ\text{C} < T_s < 700\ ^\circ\text{C}$)、冷烧结共烧陶瓷(CSCC， $T_s < 300\ ^\circ\text{C}$)。HTCC 的共烧电极为 Mo 金属和 W 金属，而且烧结温度极高。为了防止电极氧化，需要在还原的气氛下共烧，这造成成本增加。LTCC 共烧电极一般为电阻很高的 Ag，这有利于降低体系的电导损耗。相较而言，ULTCC 烧结温度进一步降低，共烧电极为 Ag 金属、Al 金属和 Cu 金属，其中，Al 金属电极成本更低。而 CSCC 的烧结温度可降至室温，共烧电极为 Ag 金属、Al 金属和 Cu 金属；该技术不仅低成本、还可以与聚合物共烧，有利于进一步拓展微波介质陶瓷在多层器件和异质系统集成方面的应用^[10]。

微波介质陶瓷的烧结技术为常压烧结、热压烧结、微波烧结、等离子烧结以及闪烧等。然而常规的烧结方式不仅烧结温度较高、共烧时反应复杂、过程难于控制，而且易出现开裂和分层等问题。这些弊端提高了制备成本、增加了大量能源消耗。与此对比，冷烧结作为一种新型的烧结方式，能够在低于 $300\ ^\circ\text{C}$ 的超低温下快速烧结致密陶瓷。另外，冷烧结共烧异质材料表现出很好的优势，可实现聚合物、金属电极共烧以及通过不同性能材料的异质共烧调控材料的谐振频率温度率 τ_f 等性能，所以冷烧结在异质烧结、多层共烧和未来的毫米波通信系统集成方面具有潜在的应用。如今，冷烧结技术已经成功制备多种微波介质陶瓷材料，包括早期的 Li_2MoO_4 、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 和 NaCl ，之后陆续制备 Na_2WO_4 、 HBO_2 、 HBO_3 、 LiF 和 BaF_2 等等。

基于以上背景，本文介绍了冷烧结的致密化机

理和工艺参数，总结了基于冷烧结技术制备微波介质陶瓷的材料体系以及在器件制备方面的应用进展，指出了冷烧结技术在微波介质陶瓷的制备中存在的问题，并展望了冷烧结技术在微波介质陶瓷未来的应用前景。

1 冷烧结的基本原理

冷烧结源头可以追溯到 2014 年 Heli Jantunen 的开创性工作。Kahari 等^[11]其通过在 Li_2MoO_4 粉末中添加一定量的去离子水，在 $130\ \text{MPa}$ 的压力和室温下，制备出致密的陶瓷。2016 年，Guo 等^[12]受大自然的珍珠、岩石等形成过程的结晶现象启发，提出了“冷烧结”概念和“溶解-沉淀”的致密机理。这一发现指出，在一定量的辅助液体和外界压力作用下，陶瓷粉体在低于 $300\ ^\circ\text{C}$ 的低温下实现烧结致密。目前可以利用冷烧结技术制备的材料高达上百种，包括微波介质陶瓷、陶瓷-有机物复合材料、铁电压电陶瓷、半导体陶瓷以及锂电池电极材料等，并且更多的材料还在继续探索中^[13-16]。

1.1 冷烧结的致密化机理

冷烧结技术发展时间短，致密机理尚未完善，目前研究者公认的是 Randall 等提出的“溶解-沉淀”机制。图 1 是冷烧结技术的“溶解-沉淀”致密化机理示意图^[12]。通过在粉体中添加一定的辅助液体，颗粒被辅助液体浸润，表面摩擦系数降低，在外界压力和毛细压力的共同作用下发生了滑移-重排，填充了粉体颗粒之间的孔隙，这个阶段被称为“滑移-重排”过程。在此阶段中，辅助液体会溶解颗粒错落不齐的边缘，这有利于进一步提高体系的密度。随着温度不断升高，颗粒之间接触点的压力变大提高了溶质的溶解度，颗粒以离子或者原子团簇的形式不断溶解于液相之中；随着颗粒接触点区域液相溶质浓度的提高产生了浓度梯度，液相中的溶质原子或者原子团簇通过扩散作用将溶质分散到浓度较低、压力较小的其他位置，加之浓度梯度引起的马兰戈尼效应使得液相浓度的局部变化产生了表面张力梯度，促进了溶质扩散。在外部压力和毛细压力的共同作用下，液相中的溶质从化学势高的区域迁移并沉淀在化学势低的空隙中，这个阶段被称为“溶解-沉淀”过程。在此过程中，系统界面的减少导致界面自由能降低，颗粒之间的空隙进一步减少，材料的密度进一步提高。此外，基于塑性变形机制的位错或空位等在高压的条件下发生迁移也会促进致密

化过程^[12, 17-18]。在烧结的最后阶段, 由于辅助液体在高温下完全挥发, 部分溶解在液体中的离子

或者原子团簇来不及结晶, 以非晶的形态保留在颗粒之间的缝隙和晶界中^[12, 17]。

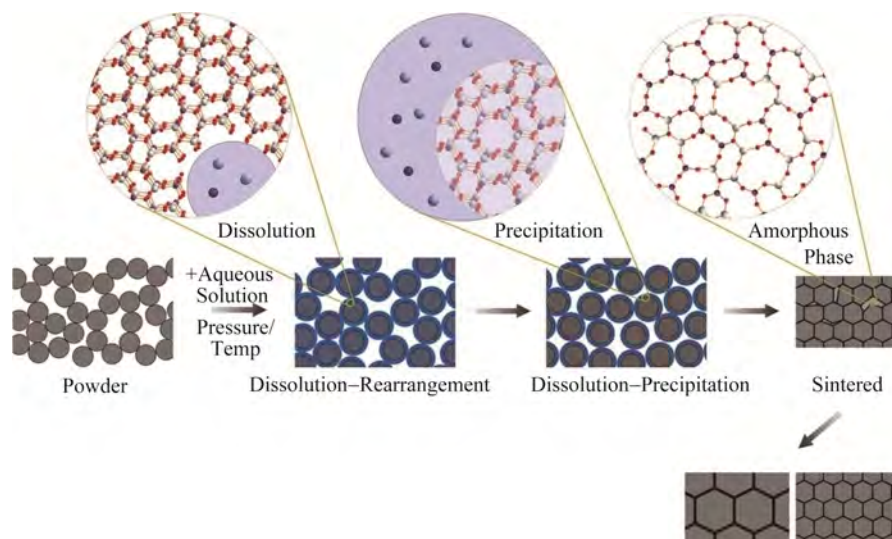


图 1 冷烧结过程的“溶解-沉淀”致密化机理示意图^[12]

Fig. 1 Diagram of the “dissolution-precipitation” compaction mechanism of cold sintering process^[12]

1.2 冷烧结工艺参数

材料的性能不仅取决于材料的组分和结构, 而且与制备工艺有极大的联系。冷烧结工艺的主要参数包含辅助液体的种类和含量、烧结温度、烧结时间、烧结压力、升温速率和降温速率等^[14]。

首先, 根据冷烧结的机理, 辅助液体必须是可以完全溶解或部分溶解粉体, 并且冷烧结所选择的辅助液体种类对最终制备的微波介质陶瓷的性能有着重要影响。辅助液体的种类视情况可以为水、酸、碱等。例如: 钼酸盐、钨酸盐、硼酸盐可溶于水, 辅助液体可为 2%~15% (质量分数) 水; 氧化锌可溶于乙酸, 辅助液体则为 17% 的浓度为 2~9 mol/L 的乙酸。另外, 对于微溶或者不溶于辅助液体的陶瓷, 则可选用可溶于辅助液体的中间化合物, 通过冷烧结过程中发生反应生成目标产物, 最终形成致密陶瓷。例如, 在冷烧结 BaTiO_3 时, 通过添加中间化合物 $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$, 在 240 °C 的冷烧结过程中烧结 72 h 生成 BaTiO_3 陶瓷, 密度达到 82%~90%, 压缩强度为 172 MPa, 弯曲强度为 49 MPa^[19]。

其次, 烧结压力是冷烧结的一个重要参数。由于冷烧结的烧结温度低, 压力给原料中颗粒滑动和离子迁移提供了驱动力。在冷烧结的滑移-重排阶段, 在压力的作用下, 颗粒之间发生相对滑移, 填充颗粒之间的空隙, 形成空隙相对较少的状态, 这个过程中样品的相对密度提升。在溶解-沉淀阶段, 压力能使颗粒之间压力大的区域溶解, 并且迁移至压力小的区域, 形成更加致密的陶瓷。压力是冷烧

结过程的驱动力, 是影响冷烧结制备陶瓷样品致密度的重要因素。

最后, 烧结温度、烧结时间、烧结压力等因素对于样品的密度和性能同样具有很大的影响。因此, 需要根据不同的材料体系探索最优的工艺条件。总而言之, 冷烧结的烧结温度低、工艺简单, 可以极大减少能耗、降低成本。

2 冷烧结技术在微波介质陶瓷的应用

尽管冷烧结的烧结温度低、烧结时间短, 然而它的适用范围有限, 并且可能存在吸潮和杂相等问题。根据冷烧结的机理, 陶瓷粉体能够采用冷烧结制备的有 2 种情况: 其一, 陶瓷粉体必须要能够溶解于辅助液体之中, 如果辅助液体是水, 冷烧结后的陶瓷材料在空气中存放时吸潮, 这会恶化材料的性能。为了保持材料的稳定性, 这类材料需要封装处理。其二, 对于微溶或者不溶于辅助液体的陶瓷, 需要添加一些可溶于辅助液体的中间化合物, 以便在冷烧结过程中发生反应生成目标产物, 最终形成致密陶瓷。中间化合物添加后, 最终以杂相的形式存在于陶瓷内部, 会影响和削弱陶瓷性能。为了消除杂相, 陶瓷经过热处理之后, 性能也随之提升。

目前可以实现冷烧结的微波介质陶瓷主要有钼酸盐、钨酸盐、硼酸盐、氟化物、氯化物及其复合材料等, 且辅助液体为水, 其在温度升高时可挥发, 不以杂项的形式存在于陶瓷之中, 最终对材料的性

能不造成大的影响。

2.1 钼酸盐及其复合材料

钼酸盐及其复合材料是冷烧结技术中研究得最早的和最多的材料。2014 年, Kähäri 等^[11]通过在 Li_2MoO_4 粉末中添加 2%~3% 的去离子水, 在外界 130 MPa 的压力和室温的条件下, 制备出密度达到 87%~93% 的陶瓷, 经过 120 °C 和 540 °C 的热处理后, 其性能得到提升, 最优性能: ϵ_r 为 4.6~5.2, $Q \times f$ 为 10 200~18 500 GHz (9.6 GHz)。2015 年, 他们用冷烧结技术对 Li_2MoO_4 展开了进一步研究, 发现随着颗粒粒度的增加、烧结压力的增加和热处理时间的延

长, 样品的密度得到提升, 更多的残余水被消除, 从而提升了 Li_2MoO_4 陶瓷的介电性能^[20]。2016 年, Guo 等^[12]对 Li_2MoO_4 、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的研究拉开了冷烧结技术序幕, 其密度和性能如表 1 所示。在 120 °C 和 350 MHz 压力作用下的冷烧结制备的 Li_2MoO_4 的密度为 95.7%, 比在 540 °C 的传统烧结制备的 Li_2MoO_4 的密度(95.5%)要高。3 种钼酸盐中, 虽然冷烧结的 $Q \times f$ 比传统烧结的 $Q \times f$ 低, 但是 3 种冷烧结制备的钼酸盐的 $Q \times f$ 都大于 10 000 GHz。传统烧结与冷烧结制备的 Li_2MoO_4 的介电常数差别不大。

表 1 传统烧结与冷烧结 Li_2MoO_4 、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 的密度和性能对比^[12]

Table 1 Density and performance of traditional sintering versus cold sintering of Li_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ^[12]

Materials	Cold sintering process		Conventional Sintering Process	
	Density/(g·cm ⁻³)	Performance	Density/(g·cm ⁻³)	Performance
Li_2MoO_4	2.9(95.7%)	$\epsilon_r=5.61$ $Q \times f=30\,500\text{ GHz}(f=17.4\text{ GHz})$	2.895(95.5%)	$\epsilon_r=5.5$ $Q \times f=46\,000\text{ GHz}$
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	3.45(93.7%)	$\epsilon_r=13.4$ $Q \times f=14\,900\text{ GHz}(f=11.2\text{ GHz})$	3.59(97%)	$\epsilon_r=12.9$ $Q \times f=62\,400\text{ GHz}$
$\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	3.39(94.1%)	$\epsilon_r=9.8$ $Q \times f=16\,000\text{ GHz}(f=13.3\text{ GHz})$		$\epsilon_r=7.5$ $Q \times f=22\,000\text{ GHz}$

由于钼酸盐可溶于水, 因此它是一类容易进行冷烧结的材料。研究者采用冷烧结技术, 对离子取代的钼酸盐和钼酸盐基复合材料进行了大量研究。2016 年, Guo 等^[10]采用冷烧结技术, 在单轴压力 250~350 MHz, 温度为 120 °C 的条件下, 添加 2%~3% 的去离子水作为辅助液体, 烧结 20 min 即可获得致密烧结的 $(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4$ 陶瓷, 相对密度为 88.5%, ϵ_r 为 33.7, $Q \times f$ 为 2 300 GHz, τ_f 为 $+184 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

为了证明冷烧结技术可应用于陶瓷聚合物复合材料, Randall 等采用冷烧结技术研究了 $(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4$ -PTFE 复合材料和 Li_2MoO_4 -PTFE 复合材料^[10, 21]。其中, $(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4$ -50%PTFE($\epsilon_r \sim 10$, $Q \times f \sim 2\,000\text{ GHz}$, $\tau_f \sim -120 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。此外, 后续的研究者继续采用冷烧结技术, 分别对 Li_2MoO_4 与 Mg_2SiO_4 ^[22]、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ^[23]、Garnet^[24]、 BaTiO_3 ^[20]、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4$ ^[25]、 MnZn 铁氧体^[26]、 $\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体^[27]、 $(\text{Ca,Bi})(\text{Mo,V})\text{O}_4$ ^[28]、 TiO_2 ^[29]等陶瓷进行了研究, 性能如表 2 所示。

$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 也都是易于冷烧结的材料, 中科院深圳先进院王大伟、西安交通大学周迪和谢菲尔德大学的 Reaney 等报道了 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -($\text{Bi}_{0.95}\text{Li}_{0.05}$)($\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$) O_4 ^[30]、 CaSnSiO_5 - K_2MoO_4 ^[31]、 K_2MoO_4 -8% CaTiO_3 ^[32]、0.5 LiMgPO_4 -0.1 CaTiO_3 -0.4 K_2MoO_4 ^[33]、 LiWVO_6 -70% K_2MoO_4 ^[34] 以及

$\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ - K_2MoO_4 ^[35]等一系列工作。基于冷烧结技术可烧结异质材料的优点, 他们通过将具有正负不同 τ_f 的陶瓷相复合成功实现了对复合陶瓷的 τ_f 调控, 使复合材料具有近零的 τ_f 。

另外, 基于 Li_2MoO_4 可以在室温致密的特点, 2018 年, Väättäjä 等^[36]通过 3D 打印技术在室温下打印 Li_2MoO_4 浆料, 在 120 °C 的条件下干燥后形成陶瓷, ϵ_r 为 4.4, $\tan\delta$ 为 0.000 5~0.000 6。

2.2 钨酸盐及其复合材料

2020 年, 西安交通大学 Hao 等^[37]研究了采用冷烧结技术制备的 Na_2WO_4 晶粒尺寸与其微波介电性能之间的关系, 控制 Na_2WO_4 晶粒尺寸在 0.632~17.825 μm 之间, 通过添加 2% 的去离子水作为辅助液体, 在 240 °C 烧结的密度都大于 92%。同时, 他们发现电阻大小与颗粒尺寸呈现负相关, 而 $Q \times f$ 与颗粒尺寸呈现正相关, 最优微波介电性能 $\epsilon_r \sim 5.8$, $Q \times f \sim 22\,000\text{ GHz}$, $\tau_f \sim -70 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。2022 年, Hao 等^[38]以含有结晶水 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为的原始粉体, 在单轴压力 120 MHz, 温度为 120 °C 的条件下, 烧结 40 min 即可烧结致密 Na_2WO_4 , 相对密度为 96% 以上, 但是陶瓷内部仍有结晶水, 经过 300 °C 热处理后完全出去结晶水, 性能为 $\epsilon_r \sim 5.7$, $Q \times f \sim 70\,000\text{ GHz}$, $\tau_f \sim -70 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。2021 年, 南方科技大学 Chen 等^[39]采用冷烧结技术制备出 Na_2WO_4 - $x\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

复合材料, 在单轴压力 200 MPa, 温度为 150 °C 的条件下, 烧结 30 min, 密度达到 85% 以上, 在含 60% (摩尔分数) 的铁氧体时复合材料在 10 MHz~100 MHz 内具有匹配的介电常数和磁导率($\epsilon_r \sim 8$, $\mu \sim 8$)。

2.3 硼酸盐

2019 年, 浙江大学 Hong 等^[40]采用冷烧结技术, 添加 10 % (质量分数) 的无水乙醇作为辅助液体, 制备 HBO₂-II 陶瓷。当烧结温度为 120 °C, 压力为 500 MPa 时, HBO₂-II 陶瓷的密度为 94.5%, 最优性能为 $\epsilon_r \sim 4.21$, $Q \times f \sim 47\,500$ GHz, $\tau_f \sim -70 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。2020 年, 该团队采用冷烧结技术在室温下制备 H₃BO₃ 陶瓷, 添加 10% 的去离子水作为辅助液体, 压力为 75 MPa, 时间为 10 min, 密度达到 97.7%, 最优性能为 $\epsilon_r \sim 2.84$, $Q \times f \sim 146\,000$ GHz, $\tau_f \sim -242 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[41], 这是目前文献报道利用冷烧结技术制备微波介质陶瓷的最高 $Q \times f$ 值。

2020 年, 河南科技大学 Ding 等^[42]在室温下直接在单轴力下干压制备 H₃BO₃ 陶瓷, 其干压压力 384 MPa, 时间为 300 s, 密度达到 97.6%, 最优性能为 $\epsilon_r \sim 2.83$, $Q \times f \sim 59\,400$ GHz (16 GHz), $\tau_f \sim -91 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

2.4 氟化物及其复合材料

2020 年, Liu 等^[43]采用冷烧结技术制备 LiF 陶瓷, 烧结温度为 150 °C, 烧结压力为 250 MPa, 烧结时间为 60 min, 密度达到 78%; 随后经过 800 °C 的热处理, 密度达到 92%, 最优性能为 $\epsilon_r \sim 8.2$, $Q \times f \sim 110\,800$ GHz (16 GHz), $\tau_f \sim -135 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 其中 $Q \times f$ 是传统高温烧结的 1.5 倍。

2021 年, Liu 等^[44]采用冷烧结技术制备 LiF, 烧结温度为 150 °C, 烧结时间为 60 min, 烧结压力 125~500 MPa, 密度约为 72.1%~88.9%。随后, 经过 800 °C 的热处理, 密度达到 95.6%, 性能为 $\epsilon_r \sim 8.45$, $Q \times f \sim 134\,050$ GHz, $\tau_f \sim -135 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 其中, $Q \times f$ 是传统高温烧结的 1.82 倍。

2021 年, Zhou 等^[45]采用冷烧结技术预致密核壳结构的 LiF-CaTiO₃, 经过 800 °C 的热处理后, 最优性能为 $\epsilon_r \sim 10.89$, $Q \times f \sim 26\,580$ GHz, $\tau_f \sim +2.89 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。同年, Jin 等^[46]利用冷烧结技术制备 BaF₂ 陶瓷, 在 150~600 MPa 压力、150 °C 烧结 1 h, 经过 900 °C 的热处理之后, 密度达到 95.3%~98.5%。在 600 MPa 压力下获得最优微波性能 $\epsilon_r \sim 7.3$, $Q \times f \sim 82\,320$ GHz, $\tau_f \sim -109.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 并且最优的 $Q \times f$ 比传统高温烧结的 $Q \times f$ 高 1.53 倍。

综上, 利用冷烧结技术制备的氟化物密度不高、

$Q \times f$ 低, 但是, 经过 800~900 °C 的热处理后, 氟化物的密度和 $Q \times f$ 得到极大的提升, 并且 $Q \times f$ 比传统高温烧结的 $Q \times f$ 高。

2.5 氯化物及其复合材料

2016 年, Guo 等^[12]采用冷烧结技术制备 NaCl 陶瓷, 密度达到 90%, 但是没有报道微波性能。2017 年, Induja 等^[47]冷烧结技术制备 NaCl 陶瓷的微波性能 $\epsilon_r \sim 5.2$, $Q \times f \sim 12\,000$ GHz, $\tau_f \sim -36 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。同时, 冷烧结技术制备的 Al₂SiO₅-NaCl 复合陶瓷的微波性能为 $\epsilon_r \sim 4.52$, $Q \times f \sim 22\,350$ GHz, $\tau_f \sim -24 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[47]。2018 年, Li 等^[48]采用冷烧结技术研究了 0~10% 去离子水作为辅助液体的 NaCl 陶瓷。当烧结压力低于 200 MPa 时, 冷烧结的密度比干压的密度高; 然而, 当烧结的压力为 200~300 MPa 时, 由于干压发生了塑性变形, 冷烧结的密度比干压密度低, 但是 $Q \times f$ 比单轴干压高, 最优微波性能为 $\epsilon_r \sim 5.55$, $Q \times f \sim 49\,600$ GHz, $\tau_f \sim -173 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[49]。

2021 年, Madhuri 等^[50]利用冷烧结技术制备 NaCa₂Mg₂V₃O₁₂-xNaCl ($x=0.4\sim0.7$) 复合材料, 压力为 450 MPa, 温度为 200 °C, 密度为 80%~94%, 介电常数为 6.9~7.4, $Q \times f$ 为 5 000~13 830 GHz。另外, 其他研究者还研究了 Al₂O₃-NaCl ($\epsilon_r \sim 6.04$, $Q \times f \sim 2\,500$ GHz, $\tau_f \sim 32 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[51]; 0.2MgTiO₃-0.8 NaCl ($\epsilon_r \sim 7.24$, $Q \times f \sim 29\,500$ GHz, $\tau_f \sim -136 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[52]。

2.6 其他体系

2018 年, Liu 等^[53]利用冷烧结技术制备 Li₂Mg₃TiO₆, 选用纳米级的粉体作为原材料, 添加 20 % 的浓度为 4 mol/L 的 LiOH 溶液作为辅助液体, 在 300 MPa, 180 °C 烧结 1 h, 密度达到 90%。随后在 800~900 °C 的热处理 4 h, 密度达到 96%, 颗粒尺寸为 100~1 200 nm, 微波性能为: ϵ_r 为 15.51~15.68, $Q \times f$ 为 17 790~47 960 GHz, τ_f 为 $-33 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \sim -26 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。2021 年, Vilesh 等^[54]通过冷烧结在 BaBiLiTeO₆ 材料基体中分别添加 0.2%~0.5% (体积分数) 的 Li₂MoO₄ 和 PTFE, 在 900 MHz 下, 添加量都为 0.5% 时的性能分别为 $\epsilon_r=12.5$, 9.01 和 $\tan\delta=0.05$, 0.02。2020 年, Song 等^[55]利用冷烧结分 3 步烧结 Bi₂O₃ 陶瓷。第一步, 在压力为 300 MPa, 温度为 155 °C 下烧结 25 min, 密度达到 96.23%; 第二步, 在压力为 300 MPa, 温度为 210 °C 烧结 25 min, 密度达到 98.52%; 第三步, 在压力为 300 MPa, 温度为 210 °C 烧结 25 min, 密度达到 99.13%。最终, 最优性能为 $\epsilon_r \sim 33.44$, $Q \times f \sim 16\,218$ GHz。2021 年, Wang 等^[56]利用冷烧结技术辅助烧结 TiO₂。

首先利用冷烧结技术在 300 ℃ 和去离子水的作用下压制毛胚，密度达到~80%；随后在 950~1 000 ℃ 退火 2 h，密度达到 98.5%~99.8%，介电常数为 92.0~98.4， $Q \times f$ 为 27 800~31 900 GHz。

综上所述，与传统高温固相烧结对比，冷烧结优势是烧结温度低、烧结时间短、晶粒尺寸变化小和容易共烧异质材料；劣势是可冷烧结的陶瓷种类有限并且 Q 值低。 Q 值低的原因有 3 个：

第一，烧结温度低，陶瓷内部存在少量的非晶相；第二，低的致密度；第三，辅助液体的残留。当辅助液体是去离子水时，低温退火能够有效消除陶瓷内部的去离子水，提升材料的 Q 值。当辅助液体是酸、碱、盐以及有机溶剂时，高温热处理能使存留的非晶相结晶，让残存的添加物发生反应转化成主相，提升陶瓷的纯度，提高陶瓷密度，改善材料的性能。

表 2 冷烧结微波介质陶瓷性能对比

Table 2 Comparison of properties of cold-sintered microwave dielectric ceramic

Material	Density/%	ϵ_r	$Q \times f/\text{GHz}$	$\tau_f/(\text{°C}^{-1})$	Refereme
Li_2MoO_4	95.7	5.1–5.61	10 200–30 500	-170×10^{-6}	[12, 20, 25]
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	93.7–95	12.7–13.7	12 000–14 900	-99×10^{-6}	[12]
$\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	94.1–100	6.37–9.8	16 000–26 500	-70×10^{-6}	[12, 30]
$\text{MoO}_3(\text{annealing})$	83.7	9.91	11 800		[57]
$(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4$	88.5	33.7	2 300	184×10^{-6}	[10]
$(\text{LiBi})_{0.5}\text{MoO}_4\text{--}50\%\text{PTFE}$		10	2 000	-120×10^{-6}	[10]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}70\%\text{PTFE}$		2.9	17 000	-7.2×10^{-6}	[21]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}20\%\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	90	5.05	16 030		[22]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}15\%\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	94.1	5.8	17 430		[26]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}50\%\text{ Garnet}$	88	7.6	2 300	-124×10^{-6}	[24]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}10\%\text{BaTiO}_3$		8.2	354		[20]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}80\%\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4$	93.6	17.4	7 470	-4.7×10^{-6}	[25]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}30\%\text{ MnZn ferrite}$	87	21.7			[26]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}0.54\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	95	7(10 MHz)			[27]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}20\%\text{TiO}_2$	88	8.7	4 000	20×10^{-6}	[29]
$(\text{Ca,Bi})(\text{Mo,V})\text{O}_4\text{--}5\%\text{Li}_2\text{MoO}_4$	93.5	11.4	7 070	-7.4×10^{-6}	[28]
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{--}(\text{Bi}_{0.95}\text{Li}_{0.05})(\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})\text{O}_4$		40	4 000	0	[30]
$\text{CaSnSiO}_5\text{--}35\%\text{K}_2\text{MoO}_4$	98.6	9.2	6 249	-0.5×10^{-6}	[31]
$\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--}8\%\text{CaTiO}_3$	100	8.5	11 000	-4×10^{-6}	[32]
$0.5\text{LiMgPO}_4\text{--}0.1\text{CaTiO}_3\text{--}0.4\text{K}_2\text{MoO}_4$	97	9.1	8 500	6×10^{-6}	[33]
$\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{--K}_2\text{MoO}_4$	100	31	3 000	-1×10^{-6}	[35]
$\text{LiWVO}_6\text{--}70\%\text{K}_2\text{MoO}_4$	>92	7.8	4 514	1.3×10^{-6}	[34]
Na_2WO_4	96	5.7	22 000–70 000	-70×10^{-6}	[37–38]
$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.6\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	84	8(100 MHz)			[39]
$\text{HBO}_2\text{--II}$	94.7	4.21	47 500	-70×10^{-6}	[40]
H_3BO_3	97.7	2.83	59 400–146 000	-91×10^{-6} , -242×10^{-6}	[41–42]
$\text{LiF}(\text{annealing})$	92, 95.6	8.2, 8.45	110 800–134 050	-135×10^{-6}	[43–44]
$\text{LiF--CaTiO}_3(\text{annealing})$		10.89	26 580	2.89×10^{-6}	[45]
$\text{BaF}_2(\text{annealing})$	98.5	7.3	82 320	-109.4×10^{-6}	[46]
NaCl		5.2	12 000	-36×10^{-6}	[47]
$\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{--NaCl}$		4.52	22 350	-24×10^{-6}	[47]
NaCl	94.6	5.55	49 600	-173×10^{-6}	[49]
$\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}\text{--}x\text{NaCl}$ ($x=0.4\text{--}0.7$)	80–94	6.9–7.4	5 000–13 830		[50]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NaCl}$	96	6.04	2 500	32×10^{-6}	[51]
$0.2\text{MgTiO}_3\text{--}0.8\text{NaCl}$	95	7.24	29 500	-136×10^{-6}	[52]
$\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6(\text{annealing})$	96	15.51–15.68	17 790–47 960	$(-33\text{--}-26) \times 10^{-6}$	[53]
$\text{BaBiLiTeO}_6\text{--}0.5\%\text{Li}_2\text{MoO}_4$	93	12.5(900 MHz)			[54]
$\text{BaBiLiTeO}_6\text{--}0.5\%\text{PTFE}$	98	9.01(900 MHz)			[54]
Bi_2O_3	99.13	33.44	16 218		[55]
$\text{TiO}_2(\text{annealing})$	98.5–99.8	92.0–98.4	27 800–31 900		[56]

2.7 器件应用

一般来说,冷烧结工艺的烧结温度低于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,超低的制备温度保证了陶瓷与其他材料共烧的工艺兼容性,赋予了冷烧结技术应用于制备各种器件的可能。2016 年,Guo 等^[10]基于冷烧结技术提出冷烧结制备多层共烧陶瓷技术的概念,通过流延、印刷、叠层、去胶、润湿、冷烧结等工艺,在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 74 MPa 的条件下烧结 20 min ,成功制备出 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Ag}$ 多层陶瓷,如图 2 所示。其制备的多层陶瓷无明显分层,翘曲或层间扩散,为冷烧结技术制备多层共烧陶瓷开拓了先河。另外,他们还采用冷烧结技术在柔性材料镍箔和 PET 上印刷 Li_2MoO_4 形成电容器结构,具有与传统加工电容器相似的电气和微观结构特性,为制备新型器件结构开辟了新的可能^[58]。

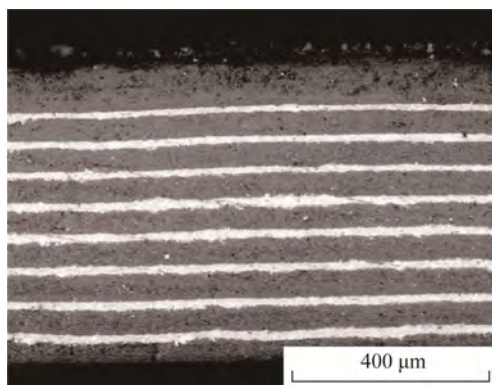
Kähäri 等^[59]采用 Li_2MoO_4 作为介质材料,利用冷烧结技术在室温下制备了贴片天线。由于 Li_2MoO_4 具有吸水性,高的湿度改变了天线的谐振频率和降低了它的效率,表面通过添加有机硅敷形涂层能有效降低湿度对天线性能的影响。2018 年,Guo 等^[60]利用冷烧结技术制备多层环形谐振器,介质材料为冷烧结制备的多层的 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-PEI}$ 复合材料,电极材料为 Ag。其制备的多层环形谐振器无分层或翘曲,证明了冷烧结技术在陶瓷-聚合物复合材料多层电路中的可行性。

Wang 等^[32]利用一种温度稳定的冷烧结的复合材料 $\text{CaTiO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ 作为介质材料,以镀铜带 ($27.5\text{ mm}\times 23.0\text{ mm}\times 0.05\text{ mm}$)作为辐射单元和接地板,设计和制造了微带贴片天线($40.0\text{ mm}\times 40.0\text{ mm}\times 1.4\text{ mm}$),它的中心工作频率工作为 2.5 GHz ,在中心频率的辐射效率高达 62% 。该研究团队^[31]还利用了冷烧结制备的 $65\%\text{CaSnSiO}_5\text{-}35\%\text{K}_2\text{MoO}_4$ 复合陶瓷作为介质材料,设计和制作原型天线,带宽为 $144\text{ MHz @-}10\text{ dB}$,增益为 5.7 dBi ,并且 5.2 GHz 时的总效率为 88.4% 。另外,该团队^[35]还利用冷烧结技术在 PCB 板直接制备 $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-K}_2\text{MoO}_4$ 复合陶瓷作为介质材料,印刷上 Cu 电极后形成卫星导航天线。在 $1\text{ }561\text{ MHz}$ 的效率为 87% 和在 $1\text{ }575\text{ MHz}$ (GPS/Galileo)的效率为 88% 。Chen 等^[39]利用冷烧结制备 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合陶瓷,基于冷烧结的复合陶瓷作为介质材料,设计并仿真了

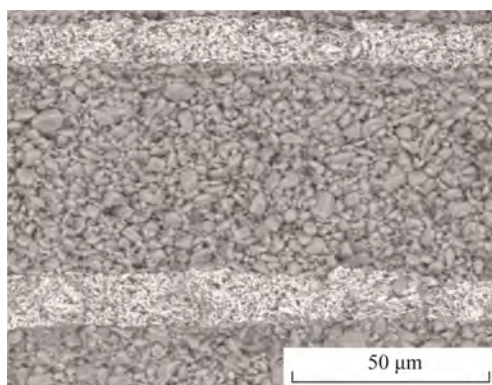
其在小型化天线的应用。仿真结果表明,磁介电陶瓷复合材料作为介质基板时,天线辐射贴片的大小比纯介电陶瓷作为介质基板时减少 60% ,带宽可以提高 26.5 倍。2021 年,Jin 等^[46]利用冷烧结制备的 BaF_2 作为介质材料,设计和制备了微带贴片天线,如图 3 所示。 $S_{11}=-16.5\text{ dB}$,增益为 5.84 dB ,总效率 -0.38 dB (5.78 GHz)。



(a) Optical photographs



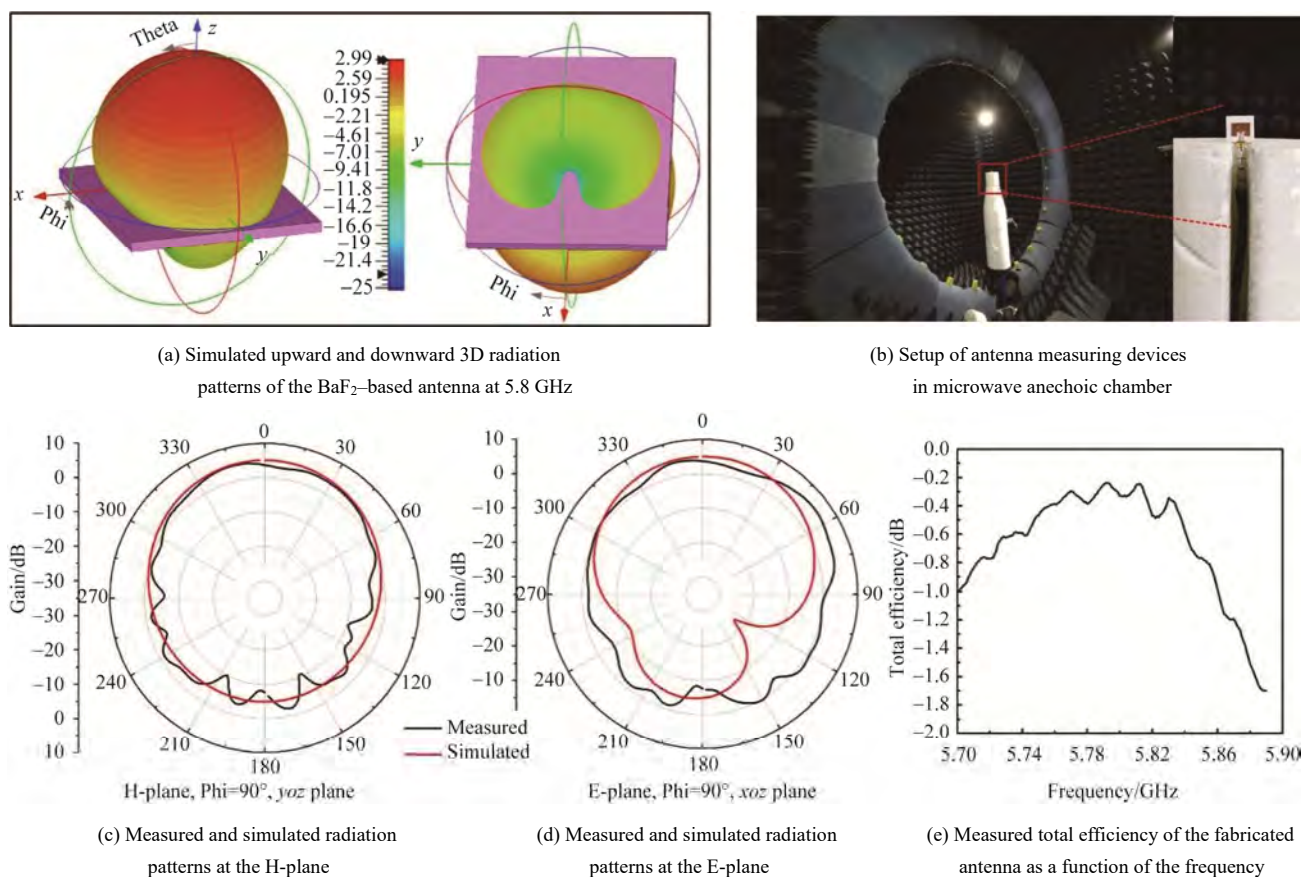
(b) Backscattered



(c) Backscattered electron micrographs

图 2 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Ag}$ 多层陶瓷^[10]

Fig. 2 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Ag}$ multilayer ceramics^[10]

图3 介质材料为冷烧结的 BaF₂ 的微带贴片天线^[46]Fig. 3 Microstrip chip antenna that the dielectric material is the cold-sintered BaF₂^[46]

3 总结和展望

从微波介质陶瓷的背景出发,介绍了冷烧结的技术原理及在微波介质陶瓷材料和器件中的研究现状。总而言之,冷烧结不仅成本低,而且在烧结制备异质集成方面表现出极大的优势,在器件或者系统集成方面具有可观的潜在应用性。

然而,由于冷烧结技术发展时间短,可烧结的种类目前只有上百种,因此还留有很多的研究空白。纵观当前研究现状主要存在以下几个方面的问题:

1) 目前冷烧结机理是基于液相烧结的“溶解–沉淀”过程,但是更深的机理还需要进一步研究。

2) 可冷烧结的种类太少,主要是可溶于水的钼酸盐、钨酸盐、硼酸盐、氟化物和氯化物等。这些体系在空气中的稳定性差,需封装处理,不仅增加了成本,而且不利于应用。其他不溶于水的体系还有待研究。

3) 由于冷烧结的烧结温度低,晶粒没有完全结晶,性能比传统烧结的差,特别是机械性能。在随后的热处理温度下,性能得到改善甚至比传统高温烧结还要好,但是传统高温烧结的时间长,将来的

热处理可以选用快速烧结、闪烧和微波烧结等技术。

面向未来,随着未来电子设备的集成度越来越高,电子器件也将向着小型化的方向发展,而冷烧结具有在低温下实现异质集成的优势。综上,冷烧结技术下一步需要研究陶瓷与半导体的共烧,并且有望在此基础上实现器件集成、系统集成等方面的应用。

参考文献:

- [1] RAVEENDRAN A, SEBASTIAN M T, RAMAN S. Applications of Microwave Materials: A Review[J]. J Electron Mater, 2019, 48(5): 2601–2634.
- [2] SEBASTIAN M T, WANG H, JANTUNEN H. Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: A review[J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2016, 20(3): 151–170.
- [3] 张迎春, 黄延伟, 张远谋, 等. 钙钛矿和类钙钛矿型微波介质陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 618–632.
ZHANG Yingchun, HUANG Yanwei, ZHANG Yuanmou, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 2021, 49(4): 618–632.
- [4] 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): 965–980.
YANG Hui, ZHANG Qilong, WANG Jiabang. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(10): 965–980.
- [5] 张高群, 汪宏. 超低温烧结微波介质陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报,

- 2017, 45(9): 1256–1264.
ZHANG Gaoqun, WANG Hong. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1256–1264.
- [6] YANG H, ZHANG S, YANG H, et al. The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(5): 885–932.
- [7] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review[J]. Int Mater Rev, 2013, 53(2): 57–90.
- [8] SEBASTIAN M T, UBIC R, JANTUNEN H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties[J]. Int Mater Rev, 2015, 60(7): 392–412.
- [9] 杨辉, 张启龙. 低温共烧微波介质陶瓷及其器件的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(6): 866–876.
YANG Hui, ZHANG Qilong. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(6): 866–876.
- [10] GUO J, BAKER A L, GUO H, et al. Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 100(2): 669–677.
- [11] KÄHÄRI H, TEIRIKANGAS M, JUUTI J, et al. Dielectric Properties of Lithium Molybdate Ceramic Fabricated at Room Temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(11): 3378–3379.
- [12] GUO J, GUO H, BAKER A L, et al. Cold sintering: A paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2016, 55(38): 11457–11461.
- [13] ANDREWS J, BUTTON D, REANEY I M. Advances in cold sintering: Improving energy consumption and unlocking new potential in component manufacturing[J]. Johnson Matthey Technol Rev, 2020, 64(2): 219–232.
- [14] GUO J, FLOYD R, LOWUM S, et al. Cold sintering: Progress, challenges, and future opportunities[J]. Annual Rev Mater Res, 2019, 49(1): 275–295.
- [15] GUO J, ZHAO X, HERISSON DE BEAUVOIR T, et al. Recent progress in applications of the cold sintering process for ceramic–polymer composites[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(39): 1801724..
- [16] WANG D, LI L, JIANG J, et al. Cold sintering of microwave dielectric ceramics and devices[J]. J Mater Res, 2021, 36(2): 333–349.
- [17] GUO J, LEGUM B, ANASORI B, et al. Cold sintered ceramic nanocomposites of 2D MXene and zinc oxide[J]. Adv Mater, 2018, 30(32): e1801846.
- [18] BOUVILLE F, STUDART A R. Geologically-inspired strong bulk ceramics made with water at room temperature[J]. Nat Commun, 2017, 8: 14655.
- [19] VAKIFAHMETOGLU C, ANGER J F, ATAKAN V, et al. Reactive hydrothermal liquid–phase densification (rHLPD) of ceramics—a study of the BaTiO₃[TiO₂] composite system[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(12): 3893–3901.
- [20] KÄHÄRI H, TEIRIKANGAS M, JUUTI J, et al. Improvements and modifications to room-temperature fabrication method for dielectric Li₂MoO₄ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(3): 687–689.
- [21] GUO J, BERBANO S S, GUO H, et al. Cold sintering process of composites: Bridging the processing temperature gap of ceramic and polymer materials[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(39): 7115–7121.
- [22] JI Y, SONG K, LUO X, et al. Microwave dielectric properties of (1–x) Li₂MoO₄–xMg₂SiO₄ composite ceramics fabricated by cold sintering process[J]. Front Mater, 2019, 6: 256.
- [23] FAOURI S S, MOSTAED A, DEAN J S, et al. High quality factor cold sintered Li₂MoO₄–BaFe₁₂O₁₉ composites for microwave applications[J]. Acta Mater, 2019, 166: 202–207.
- [24] N S, RAJAN A, G S. Garnet mineral based composites through cold sintering process: Microstructure and dielectric properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(2): 371–375.
- [25] WANG D, ZHOU D, ZHANG S, et al. Cold-sintered temperature stable Na_{0.5}Bi_{0.5}MoO₄–Li₂MoO₄ microwave composite ceramics[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(2): 2438–2444.
- [26] VÄÄTÄJÄ M, KÄHÄRI H, JUUTI J, et al. Li₂MoO₄-based composite ceramics fabricated from temperature and atmosphere–sensitive MnZn ferrite at room temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(8): 3626–3635.
- [27] CHEN N, XIAO B, XU X, et al. Cold-sintered Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe₂O₄–Li₂MoO₄ ceramic composites with enhanced magnetodielectric properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(2): 1310–1316.
- [28] LI Y, ZHENG M, ZANG M, et al. Cold sintering co-firing of (Ca,Bi)(Mo,V)O₄–PTFE composites in a single step[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(10): 6262–6270.
- [29] KÄHÄRI H, TEIRIKANGAS M, JUUTI J, et al. Room-temperature fabrication of microwave dielectric Li₂MoO₄–TiO₂ composite ceramics[J]. Ceram Int, 2016, 42(9): 11442–11446.
- [30] WANG D, ZHANG S, ZHOU D, et al. Temperature stable cold sintered (Bi_{0.95}Li_{0.05})(V_{0.9}Mo_{0.1})O₄–Na₂Mo₂O₇ microwave dielectric composites[J]. Materials (Basel), 2019, 12(9): 1370.
- [31] JI Y, SONG K, ZHANG S, et al. Cold sintered, temperature-stable CaSnSiO₅–K₂MoO₄ composite microwave ceramics and its prototype microstrip patch antenna[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(1): 424–429.
- [32] WANG D, ZHANG S, WANG G, et al. Cold sintered CaTiO₃–K₂MoO₄ microwave dielectric ceramics for integrated microstrip patch antennas[J]. Appl Mater Today, 2020, 18: 100519.
- [33] WANG D, CHEN J, WANG G, et al. Cold sintered LiMgPO₄ based composites for low temperature co-fired ceramic (LTCC) applications[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(11): 6237–6244.
- [34] MA M, SONG K, JI Y, et al. 5G microstrip patch antenna and microwave dielectric properties of cold sintered LiWVO₆–K₂MoO₄ composite ceramics[J]. Ceram Int, 2021, 47(13): 19241–19246.
- [35] WANG D, SIAME B, ZHANG S, et al. Direct integration of cold sintered, temperature-stable Bi₂Mo₂O₉–K₂MoO₄ ceramics on printed circuit boards for satellite navigation antennas[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(12): 4029–4034.
- [36] VAATAJA M, KAHARI H, OHENOJA K, et al. 3D printed dielectric ceramic without a sintering stage[J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 15955.
- [37] HAO J, GUO J, MA C, et al. Cold sintering of Na₂WO₄ ceramics using a Na₂WO₄·2H₂O chemistry[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(12): 6029–6034.
- [38] HAO J, GUO J, FU C, et al. The effects of cold sintering parameters on the densification of Na₂WO₄ ceramics using Na₂WO₄·2H₂O dry powders[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(8): 5058–5068.
- [39] CHEN N, XIAO B, XU X, et al. Cold-sintered Na₂WO₄–Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe₂O₄ ceramics with matched permittivity and permeability for miniaturized antenna[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(5): 2125–2133.
- [40] HONG W B, LI L, YAN H, et al. Cold sintering and microwave dielectric properties of dense HBO₂–II ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(10): 5934–5940.
- [41] HONG W B, LI L, YAN H, et al. Room-temperature-densified H₃BO₃ microwave dielectric ceramics with ultra-low permittivity and

- ultra-high Qf value[J]. J Materiomics, 2020, 6(2): 233–239.
- [42] DING X, GU Y, LI Q, et al. Room temperature densified H_3BO_3 microwave dielectric ceramics with ultra-low permittivity and high quality factor for dielectric substrate applications[J]. Ceram Int, 2020, 46(9): 13225–13232.
- [43] LIU B, LI L, SONG K X, et al. Enhancement of densification and microwave dielectric properties in LiF ceramics via a cold sintering and post-annealing process[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(2): 1726–1729.
- [44] LIU B, SHA K, JIA Y Q, et al. High quality factor cold sintered LiF ceramics for microstrip patch antenna applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(9): 4835–4840.
- [45] ZHOU M F, ZHENG Y X, SHA K, et al. A novel strategy to assemble core-shell-structured LiF-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics via cold sintering and post-annealing treatment[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2021, 32(24): 28447–28453.
- [46] JIN D H, LIU B, SONG K X, et al. Boosting densification and microwave dielectric properties in cold sintered BaF₂ ceramics for 5.8 GHz WLAN applications[J]. J Alloys Compd, 2021, 886: 161141.
- [47] INDUJA I J, SEBASTIAN M T. Microwave dielectric properties of mineral sillimanite obtained by conventional and cold sintering process[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(5): 2143–2147.
- [48] LI L, HONG W B, YANG S, et al. Effects of water content during cold sintering process of NaCl ceramics[J]. J Alloys Compd, 2019, 787: 352–357.
- [49] HONG W B, LI L, CAO M, et al. Plastic deformation and effects of water in room-temperature cold sintering of NaCl microwave dielectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(9): 4038–4043.
- [50] MADHURI R, NARAYANA IYER S, GANESANPOTTI S. Insights into the microstructure and dielectric properties of cold sintered $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ based composites[J]. Front Mater, 2021, 8: 665033.
- [51] INDUJA I J, SEBASTIAN M T. Microwave dielectric properties of cold sintered Al_2O_3 -NaCl composite[J]. Mater Lett, 2018, 211: 55–57.
- [52] SANTHA N, RAKHI M, SUBODH G. Fabrication of high quality factor cold sintered MgTiO_3 -NaCl microwave ceramic composites[J]. Mater Chem Phys, 2020, 255: 123636.
- [53] LIU Y, LIU P, HU C. Low-temperature preparation and microwave dielectric properties of cold sintered $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ nanocrystalline ceramics[J]. Ceram Int, 2018, 44(17): 21047–21052.
- [54] VILESH V L, SANTHA N, SUBODH G. Influence of Li_2MoO_4 and polytetrafluoroethylene addition on the cold sintering process and dielectric properties of BaBiLiTeO₆ ceramics[J]. Ceram Int, 2021, 47(21): 30756–30763.
- [55] SONG J, ZHU G, XU H, et al. Preparation and properties of high-density Bi₂O₃ ceramics by cold sintering[J]. Ceram Int, 2020, 46(9): 13848–13853.
- [56] ZHAO E, HAO J, XUE X, et al. Rutile TiO₂ microwave dielectric ceramics prepared via cold sintering assisted two step sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(6): 3459–3665.
- [57] ZHOU D, PANG L X, WANG D W, et al. Novel water-assisting low firing MoO₃ microwave dielectric ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(7): 2374–2378.
- [58] BAKER A, GUO H, GUO J, et al. Utilizing the cold sintering process for flexible-printable electroceramic device fabrication[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(10): 3202–3204.
- [59] KÄHÄRI H, RAMACHANDRAN P, JUUTI J, et al. Room-temperature-densified Li_2MoO_4 ceramic patch antenna and the effect of humidity[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2017, 14(1): 50–55.
- [60] GUO J, PFEIFFENBERGER N, BEESE A, et al. Cold sintering $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ceramic with poly(ether imide) (PEI) polymer to realize high-performance composites and integrated multilayer circuits[J]. ACS Appl Nano Mater, 2018, 1(8): 3837–3844.