

## 超低温烧结微波介质陶瓷制备工艺的研究进展

李晓萌<sup>1</sup>, 薛 仙<sup>1</sup>, 汪 宏<sup>1,2</sup>, 郭 靖<sup>1</sup>(1. 西安交通大学材料科学与工程学院, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;  
2. 南方科技大学材料科学与工程系, 广东 深圳 518055)

**摘 要:** 传统方法制备微波介质陶瓷通常需要 1 000 °C 以上高温, 不仅工艺周期长、能量消耗高, 而且难以实现多种材料体系的集成共烧。如今, 无线通讯技术的不断革新和蓬勃发展对微波器件小型化、集成化提出了更高要求, 低温共烧陶瓷/超低温共烧陶瓷技术被开发和广泛应用。研究烧结温度更低、烧结效率更高, 且微波介电性能优异的节能环保型绿色制备工艺, 已经成为全球范围内研究热点之一。液相烧结、热压烧结、微波烧结、放电等离子体烧结、闪烧等烧结工艺的提出促进了低温烧结微波介质陶瓷的发展。最近, 又出现了一种新的超低温烧结工艺—冷烧结技术。冷烧结具有极低的烧结温度(一般  $\leq 300$  °C)、可在短时间内实现陶瓷高致密化, 且在物相稳定性、复合共烧以及晶界控制等方面有着优势, 为超低温烧结工艺以及微波介质材料体系的开发提供了新的契机。

**关键词:** 微波介质; 陶瓷; 低温共烧陶瓷; 超低温共烧陶瓷; 超低温烧结工艺; 冷烧结

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0907-14

网络出版时间: 2023-03-07



## Recent Development on Ultra-Low Firing Technologies of Microwave Dielectric Ceramics

LI Xiaomeng<sup>1</sup>, XUE Xian<sup>1</sup>, WANG Hong<sup>1,2</sup>, GUO Jing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

**Abstract:** Microwave dielectric ceramics prepared via a conventional method usually require a high sintering temperature (i.e.,  $>1\,000$  °C) and long sintering time, leading to a high energy consumption and a difficulty to realize the integration and co-firing of multiple material system. Continuous innovation and development of wireless communication technology put forward higher requirements for the miniaturization and integration of microwave devices, so that some technologies for preparing low-temperature co-fired ceramic (LTCC) and ultralow-temperature co-fired ceramic (ULTCC) are developed. Developing green sintering technologies with lower sintering temperatures and higher sintering efficiencies becomes one of the research hotspots. Novel sintering technologies (i.e., liquid-phase sintering, hot press sintering, microwave sintering, spark plasma sintering, and flash sintering) promote the development of microwave dielectric ceramics. A novel ultra-low temperature sintering technology called cold sintering process is proposed. The sintering temperature of cold sintering process is rather low ( $\leq 300$  °C), which can densify ceramics in a short time, and has some advantages in the phase stability, co-firing of multiple materials and grain boundary manipulation, thus providing an opportunity for the development of ultra-low temperature sintering technology and microwave dielectric material system.

**Keywords:** microwave dielectric; ceramic; low temperature co-fired ceramic; ultra-low temperature co-fired ceramic; ultra-low sintering temperature technology; cold sintering process

收稿日期: 2022-08-28。 修订日期: 2022-09-22。

基金项目: 国家自然科学基金(51902245)。

第一作者: 李晓萌(1999—), 女, 博士。

通信作者: 郭 靖(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-08-28. Revised date: 2022-09-22.

First author: LI Xiaomeng (1999—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 2718953732@qq.com

Correspondent author: GUO Jing (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jingguo19@xjtu.edu.cn

微波介质陶瓷是一种在微波频段(频率范围在 300 MHz 到 300 GHz, 相应的波长范围为 1 m~1 mm) 电路中具有一定功能作用的电子功能陶瓷材料。由于微波信号的频率极高, 也就是波长极短, 微波信号的信息容量大, 有着很强的方向性、穿透性和吸收能力, 而且微波设备具有很高的通信保密性, 所以微波元器件在通信技术和军事等领域发挥着重要的作用, 且其应用范围广泛, 从地面到卫星通信, 如移动通信、导航、全球卫星定位系统(GPS)、直播卫星电视(DBS TV)、雷达、遥测以及无线局域网(WLAN)等<sup>[1-4]</sup>。

从第一部手机的诞生到 5G 为代表的新型通信技术的普及, 以及即将到来的 6G 互联网新时代, 在过去的 40 年里, 无线通信技术的不断革新颠覆了一切, 几乎重塑了人们的生活方式, 几乎每分每秒都有人买新的手机、电脑、无线电视等电子设备。随着近代科学技术的飞速发展, 通信技术也在不断地进步, 通信设备的需求量呈现爆炸式增长且更新换代十分快, 与此同时, 人们对小型化、高性能、多功能微波电路和微波器件的需求量越来越大, 巨大的无线通讯需求对微波元器件也提出了更高的要求。

作为微波元器件的核心材料, 微波介质陶瓷需要实现以下要求: 满足性能需求的介电常数( $\epsilon_r$ )、高的品质因子  $Q$ (确保频率选择性以及降低插入损耗)、近零的谐振频率温度系数 TCF ( $\tau_f$ , 即温度稳定性)<sup>[5-7]</sup>。根据烧结温度的差异, 典型的电介质陶瓷可分为高温共烧陶瓷(HTCC)、低温共烧陶瓷(LTCC)、超低温共烧陶瓷(ULTCC)以及冷烧结共烧陶瓷(CSCC), 这 4 类陶瓷典型的烧结温度范围分别为 1 200~1 800 °C、800~1 000 °C、400~700 °C 和 RT (室温)~300 °C, 如图 1 所示<sup>[8]</sup>。低温共烧陶瓷(LTCC)技术是指将高电导率的金属电极(银、铜、金)和低损耗的微波介质陶瓷一起烧结的技术, 由于其优异的电学、机械、热学及工艺特性, 实现了小型化和集成化, 是目前电子器件模块化的主流技术之一。后来, 人们在 LTCC 技术的基础上进一步衍生出了超低温共烧陶瓷(ULTCC)技术, 实现了与价格更低廉且易获得的铝金属电极的匹配共烧。为了保护电路不被破坏, 陶瓷烧结温度必须低于金属电极等, 故 LTCC 技术的陶瓷烧结温度一般不能高于 950 °C, ULTCC 技术的陶瓷烧结温度一般不能高于 700 °C<sup>[9-11]</sup>。电子通信技术正处于井喷式的发展期, 对 LTCC、

ULTCC 技术提出了更大的挑战, 往更低的烧结温度开发、探索新型介质陶瓷和可行性器件技术已成为目前研究的趋势和重点。

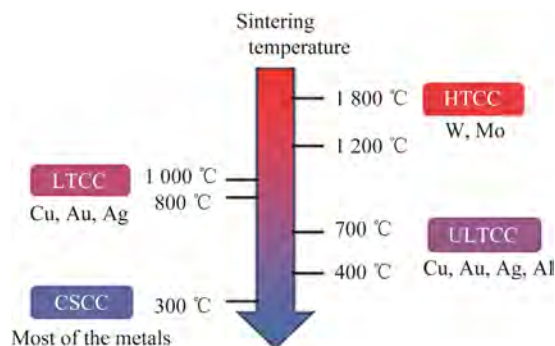


图 1 共烧陶瓷技术随烧结温度降低的发展示意图<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Schematic of the development of co-fired ceramic technology with the decrease in sintering temperatures<sup>[8]</sup>

如图 2 所示, 据 web of science 中搜索“microwave dielectric ceramic”生成的引文报告可以看出, 在 2011 年到 2021 年的短短十几年内, 有关微波介质陶瓷的出版物数量逐渐增多, 2011 年相关的出版物只有 560 种, 2021 年已增加至 876 种, 有关微波介质陶瓷的被引频次也出现了连续且明显的增长, 2011 年被引频次只有 121 次, 2021 年已增加到了 16 217 次, 由此可以看出开发和研究性能优异的新型微波介质陶瓷已经成为全球范围内的研究热点之一。

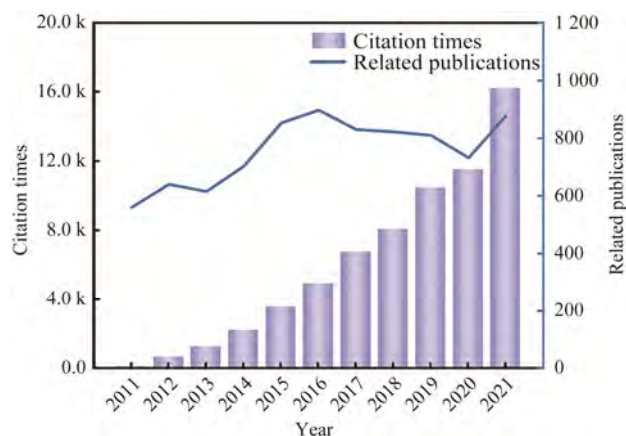


图 2 2011 年至 2021 年微波介质陶瓷被引次数及相关出版物  
Fig. 2 Citation times and related publications of microwave dielectric ceramics from 2011 to 2021

20 世纪中叶, 由 Fraenkel、Coble、Kingery 等<sup>[12-14]</sup>提出的理论模型, 奠定了现代烧结科学的基础。在过去的几十年里, 烧结技术不断革新, 出现了一些高温固相烧结的替代方法, 例如微波烧结、

放电等离子体烧结(SPS)、闪烧、热压烧结(HP)和水热烧结等,这些烧结技术各有优缺点。2016 年 Guo 所在团队<sup>[15]</sup>提出的冷烧结技术(CSP),对超低温烧结工艺起到了极大的推进作用,其极低的烧结温度、快速致密化的显著优点不仅进一步节省了烧结过程中的能量消耗,而且实现了高温下不稳定陶瓷的致密化,满足了不同材料体系的集成共烧,是一种十分有潜力的新工艺。目前,冷烧结技术已应用在微波介质、铁电、压电、靶材、锂电池、热电等研究

领域,如图 3 所示。研究表明,不同的制备工艺会直接影响所制备陶瓷样品的致密度、晶粒大小和分布、晶界以及内应力等,从而对样品的微波介电性能产生显著的影响。随着温室效应、能源短缺、大气污染等环境问题的日益严重,环境保护已成为全人类需要共同面临的重大问题。相应的,微波介质陶瓷领域一直都在研究和探索烧结温度更低、烧结效率更高,且烧结样品致密度高、微波介电性能优异的节能环保制备工艺。

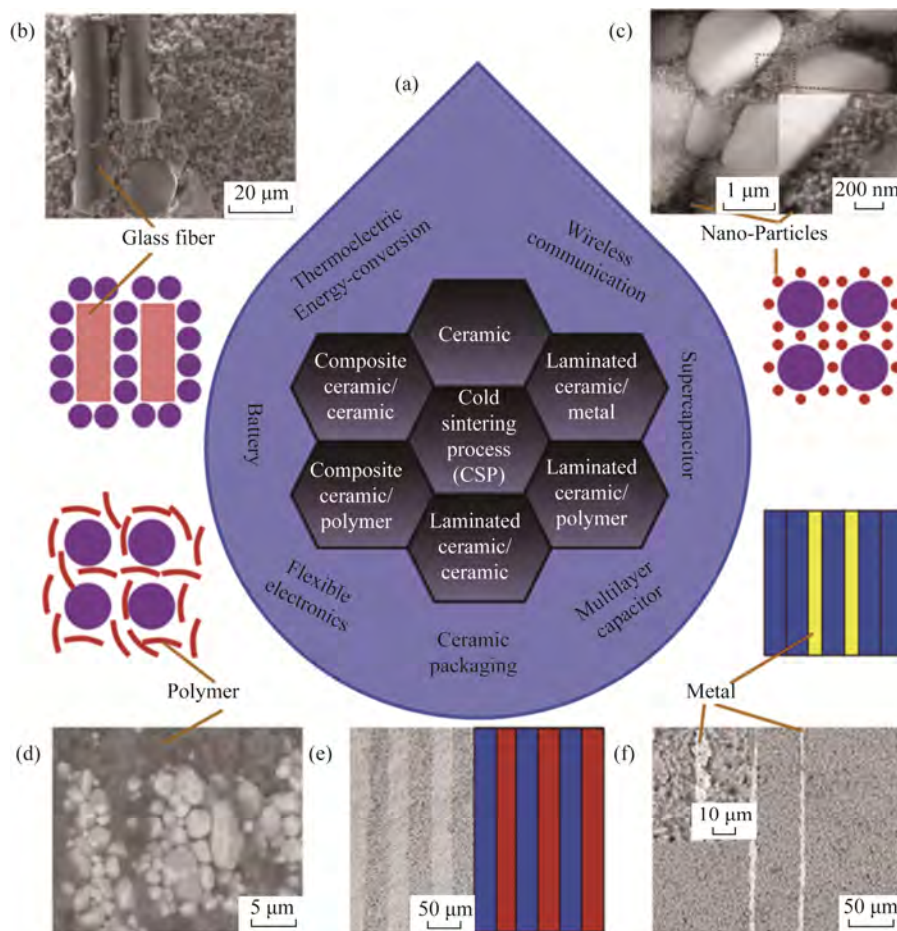


图 3 (a)可应用冷烧结技术的研究领域。(b~f)通过冷烧结技术共烧的陶瓷基复合材料微观结构和示意图。(b) $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -玻璃纤维复合材料;(c) $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合材料;(d) $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -聚四氟乙烯复合材料;(e) $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  多层陶瓷;(f) $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -银多层陶瓷<sup>[15]</sup>

Fig. 3 (a) Potential fields that can benefit from cold-sintering. (b~f) Various micrographs and schematics of ceramic-based composites fabricated by a one-step cold-co-sintering technique are displayed. (b)  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -E glass fiber (LM/EG) composite. (c)  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (LM/BF) composite. (d)  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -Teflon (LM/PTFE) composite. (e)  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (LM/KM) multilayer ceramic. (f)  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -Silver (LM/Ag) multilayer ceramic<sup>[15]</sup>

目前关于微波介质材料的研究综述很多,但是关于其超低温制备工艺的综述却很少<sup>[16-17]</sup>。本文主要介绍了目前已经开发的几种微波介质陶瓷的超低温烧结制备工艺,并对其基本原理、优缺点等进行了简要的分析和总结,举例说明了几种典型材料,最后对今后超低温烧结微波介质陶瓷制备工艺的发

展进行了总结和展望。

## 1 固相烧结

固相烧结指的是在没有液相参与的情况下陶瓷致密化的过程。由于工艺简单、成本低以及满足大批量生产的要求,固相烧结是一种传统的陶瓷制备

工艺。在固相烧结过程中, 烧结温度起着至关重要的作用, 随着烧结温度的升高, 固相扩散的速率变快, 从而使传质速度得到提升。但烧结温度过高会引起晶粒的异常长大等, 降低陶瓷致密度, 影响其微波介电性能。目前, 采用固相烧结技术的低温烧结微波介质陶瓷主要集中在低熔点材料体系上, 如钼基、钨基、硼基、碲基以及钒基等。

### 1.1 钼基微波介质陶瓷

钼酸盐一直因其超低的烧结温度、低毒性、微波介电性能优异的优点而备受研究者青睐。Zhou 等<sup>[18]</sup>通过 Na 离子对 Ag 离子的部分取代, 在 400 °C 的超低温下制备出致密的 NaAgMoO<sub>4</sub> 陶瓷, 其  $\epsilon_r$  降低至 7.9,  $Q \times f$  值提高到 33 000 GHz, TCF 也调整为  $-120 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , 这是目前报道的烧结温度最低的 ULTCC 材料。Li 等<sup>[19]</sup>通过调控 A 位离子的非化学计量比, 在 750~775 °C 的低烧结温度下, 制备出了致密  $[(\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{0.5+x/3})_{0.5}\text{Ca}_{0.5}]\text{MoO}_4$  微波介质陶瓷, 其  $\epsilon_r=16.7\sim 21.0$ ,  $Q \times f$  值提高至 33 000 GHz, TCF 可控制在零附近 ( $|\text{TCF}| \approx \pm 2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )。用两相复合的形式调控烧结温度和微波介电性能的方法也比较常见, 如 Xue 等<sup>[20]</sup>通过调节两相的比例, 在 520 °C 的烧结温度下制备出了致密的温度稳定型  $0.35\text{Ag}_2\text{MoO}_4-0.65\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4$  陶瓷, 其  $\epsilon_r=23.9$ 、 $Q \times f=16\,200$  GHz、 $\text{TCF}=-2.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。从低介电常数到中高介电常数的钼酸盐在 ULTCC 领域均得到了较好的应用。

### 1.2 钨基微波介质陶瓷

通常钨酸盐的烧结温度高, 仅少数钨酸盐能同时具备较低的烧结温度和优异的微波介电性能。目前已开发的钨酸盐体系包括  $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ 、 $\text{PbO}-\text{WO}_3$  等二元体系, 以及  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{WO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$  等三元体系, 烧结温度在 520~700 °C。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  陶瓷具有最优的微波介电性能, 该陶瓷可以在 565 °C 烧结, 同时具有相对介电常数为 5.676, 谐振频率温度系数为  $-63 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以及 124 200 GHz 的超高  $Q \times f$  值, 是目前报道的 ULTCC 材料中  $Q \times f$  值最高的<sup>[21]</sup>。另外烧结温度为 650 °C 的  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  陶瓷 ( $\epsilon_r=5.5$ 、 $Q \times f=62\,000$  GHz、 $\text{TCF}=-146 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ), 以及烧结温度为 520 °C 的  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  陶瓷 ( $\epsilon_r=16.4$ 、 $Q \times f=14\,800$  GHz、 $\text{TCF}=-95 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ), 可以与 Ag、Al 电极兼容, 也可以应用于 ULTCC 技术<sup>[22-24]</sup>。

### 1.3 硼基微波介质陶瓷

大部分硼酸盐的烧结温度虽然很低, 但介电损

耗也很高, 如  $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$  可以在 660 °C 烧结致密, 但是  $Q \times f$  值较低 ( $\epsilon_r=38.8$ 、 $Q \times f=2\,600$  GHz、 $\text{TCF}=-203 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )<sup>[25]</sup>。目前报道的硼酸盐中仅有少量具有优异的微波介电性能, 如在 675 °C 烧结的添加 5%TiB 的  $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$  ( $\epsilon_r=4.2$ 、 $Q \times f=13\,000$  GHz、 $\text{TCF}=-10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )<sup>[26]</sup>, Zhou 等<sup>[27]</sup>在 640 °C 的烧结温度下制备了高致密的  $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$  陶瓷 ( $\rho=94.8\%$ 、 $\epsilon_r=5.95$ 、 $Q \times f=41\,800$  GHz、 $\text{TCF}=-72 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ), 并制备了微带贴片天线。在谐振频率约为 4.255 GHz、带宽约为 279 MHz 的情况下, 天线传输参数  $S_{11}$  的实测值与仿真结果一致, 实验表明  $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$  微波介质陶瓷在天线衬底和低温共烧陶瓷技术具有应用前景。

### 1.4 碲基微波介质陶瓷

大部分碲酸盐的烧结温度和介电损耗比较低, 自 1987 年 Maeda 等<sup>[28]</sup>发现并报道了  $\text{TiTe}_3\text{O}_8$  微波介电性能后, 一系列碲酸盐陶瓷相继得到了研究和开发。目前已开发的碲酸盐体系包括  $\text{MgO}-\text{TeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ 、 $\text{ZnO}-\text{TeO}_2$ 、 $\text{BaO}-\text{TeO}_2$  等。Sebastian 等研究了  $\text{ATe}_3\text{O}_8$  陶瓷的结构与微波介电性能, 其中  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  具有单斜结构, 可在 585 °C 烧结致密, 此时其微波性能为  $\epsilon_r=16.2$ 、 $Q \times f=66\,000$  GHz、 $\text{TCF}=-60 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。但是, 大部分碲酸盐的烧结工艺复杂, 一般需要在氧气气氛下烧结才能充分致密, 如纯  $\text{TiTe}_3\text{O}_8$ 、 $\text{TeO}_2$  在空气下均难以致密, 但氧气气氛下 650 °C 烧结的  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$  陶瓷微波性能优异 ( $\epsilon_r=39$ 、 $Q \times f=23\,000$  GHz、 $\text{TCF}=-43 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ), 是一种 ULTCC 材料<sup>[29]</sup>。

### 1.5 钒基微波介质陶瓷

大部分钒酸盐除烧结温度低以外, 还具有  $\epsilon_r$  低、 $Q \times f$  值高、TCF 值较小等优势, 如可与 Al 电极兼容的  $\text{BaV}_2\text{O}_6$  ( $\epsilon_r=11.2$ 、 $Q \times f=42\,800$  GHz、 $\text{TCF}=-28 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )、 $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$  ( $\epsilon_r=9.6$ 、 $Q \times f=51\,600$  GHz、 $\text{TCF}=-42 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) 以及  $\text{CaV}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiMgVO}_4$  等<sup>[30-32]</sup>。Zhou 等<sup>[33]</sup>通过离子取代  $\text{BiVO}_4$  的方式, 在大幅降低烧结温度的基础上, 得到了高  $\epsilon_r$  和  $Q \times f$  值, 且 TCF 近零的  $[(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_{1-x}][\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$  陶瓷。后来 Guo 等<sup>[34]</sup>在 900 °C 制备了温度稳定型  $(\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.95})\text{VO}_4$  微波介质陶瓷 ( $\epsilon_r=11.9$ 、 $Q \times f=22\,360$  GHz、 $\text{TCF}=-6.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )。Li 等<sup>[35]</sup>在 480 °C 制备出了高致密且微波介电性能优异的  $\text{Ag}_2\text{CaV}_4\text{O}_{12}$  陶瓷 ( $\rho=95.6\%$ 、 $\epsilon_r=7.52$ 、 $Q \times f=48\,800$  GHz、 $\text{TCF}=-77.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ), 可以与 Ag、Al 电极兼容, 表明其在作无线通信介质谐振器和低温共烧陶瓷基板方面具有很大的潜力。

但是  $V^{5+}$  毒性较高, 因此钒酸盐的应用受到一定的限制<sup>[36]</sup>。

传统固相烧结存在效率低、能耗大以及容易混入杂质等缺点, 且由于制备过程中产生的气态污染物、工业废水以及大量排放的二氧化碳等进一步加剧了日益严重环境污染, 探索低烧结温度、绿色环保的陶瓷制备工艺一直是全球研究热点问题<sup>[37-39]</sup>。

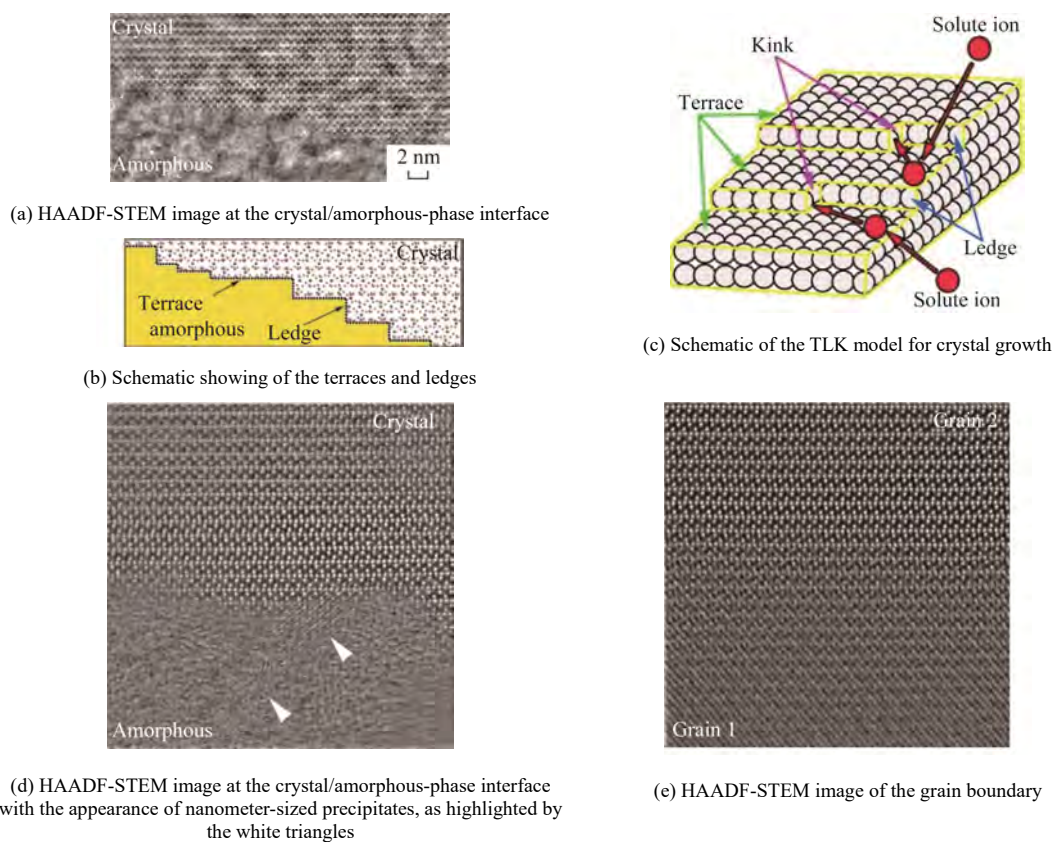
## 2 低温烧结制备工艺

### 2.1 冷烧结

受大自然中珍珠形成、食盐结块等自然现象的启发, 2016 年宾夕法尼亚州立大学 Randall 课题组提出了一种新的烧结方法——冷烧结技术。其设备简单, 利用中间液相(去离子水、乙醇、酸碱溶液等)和单轴压力, 通过非平衡溶解-沉淀过程, 可以在极低的烧结温度( $\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ )实现陶瓷的快速致密化, 且冷烧结样品的微波介电性能可与传统烧结样品相媲美。

由于冷烧结技术提出的时间较短, 其烧结机制的研究还在完善中。目前主要认为冷烧结的致密化

过程为结合中间液相引入导致的非平衡溶解-沉淀过程、压力导致的塑性变形过程的一个多级致密化过程。在工艺相似的基础上, 认为冷烧结与液相烧结有着直接的联系。最近, Guo 等<sup>[15, 40]</sup>和 Maria 等<sup>[41]</sup>通过液相烧结理论和冷烧结陶瓷试样的显微结构(图 4 所示), 将陶瓷的冷烧结过程总结为 3 个阶段: 第一阶段, 溶解-重排过程。以水溶液为主的中间液相均匀的分布在陶瓷粉末中, 在陶瓷颗粒表面形成一层液相薄膜, 增加了其扩散和运输动力, 然后在确定的温度或压力下, 固体颗粒在中间液相的协助下重新排列; 第二阶段, 溶解-沉淀过程。在这个过程中, 颗粒与颗粒之间的非接触区化学势更低, 离子和/或原子团簇为降低体系的表面自由能会优先移动并沉淀到这些间隙区域, 其中沉淀来自于在颗粒表面外延生长的过饱和溶液。陶瓷经过溶解-沉淀完成其致密化过程, 晶粒的形貌和尺寸经过此过程发生了改变; 第三阶段, 晶粒生长。溶解-沉淀过程中形成的沉淀物可分为结晶相和非晶相, 其中, 结晶相导致了晶粒的生长, 而非晶相会包覆在晶粒周围, 抑制晶粒的进一步生长。



Bright-contrasted dots in (a), (d), and (e) are columns of Na atoms

图 4 冷烧结  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  陶瓷的界面结构和晶体生长的台面-台阶-扭折(TLK)模型<sup>[15]</sup>

Fig. 4 Interfaces of cold-sintered  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ceramics and the Terrace-Ledge-Kink (TLK) model for crystal growth<sup>[15]</sup>

制备冷烧结陶瓷的实验操作和实验设备均非常简单, 包括以下步骤: 首先, 在陶瓷粉体中加入少量的中间液相并进行混合, 然后将研磨混合好的润湿粉体装入冷烧结模具中, 采用加热设备对模具进行加热, 同时施加一定的压力 (50~500 MPa), 最终在烧结温度 (一般  $\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

保温保压一段时间, 便可制备出致密的冷烧结陶瓷样品<sup>[42]</sup>。如图 5 所示, 冷烧结样品的致密度及物理化学性能受很多方面的影响, 例如颗粒大小、加入中间液相的量、pH 值、溶质的种类、所施加的压力、烧结温度、保温时间长短以及升温速率大小等<sup>[43]</sup>。

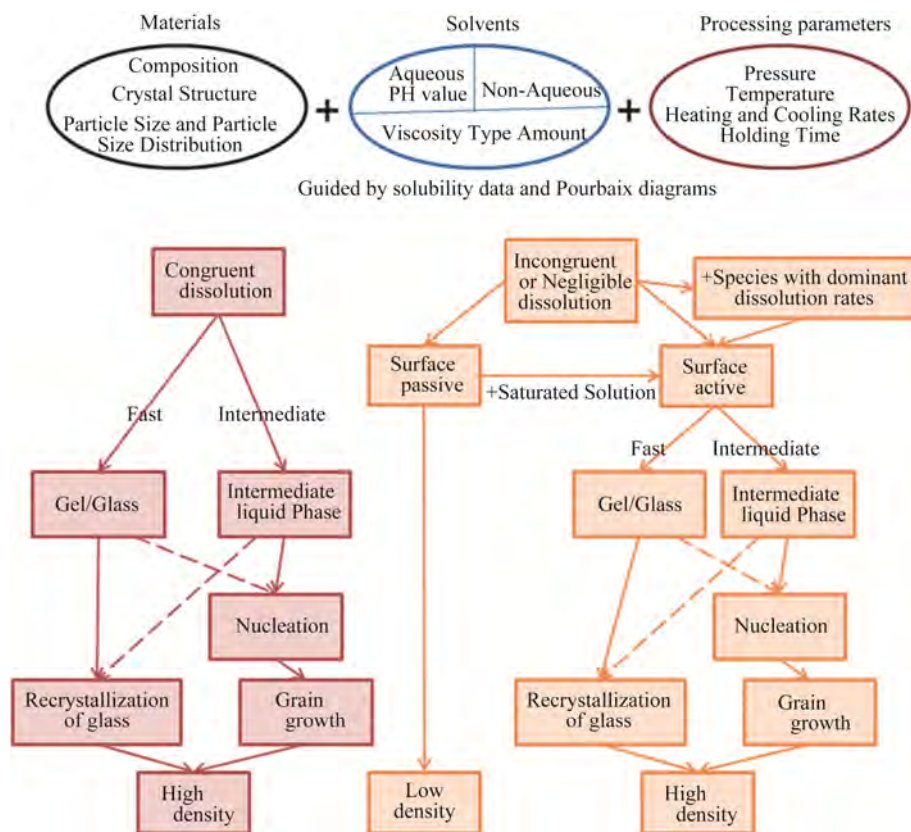


图 5 冷烧结制备不同材料体系的关键烧结参数和不同路径的流程<sup>[43]</sup>

Fig. 5 Flowchart showing the key synthesis parameters and different pathways that cold sintering can take for different materials under different conditions to densify<sup>[43]</sup>

冷烧结技术有 2 个显著的优点, 即极低的烧结温度和快速致密化。从而冷烧结在节能环保和绿色制造领域具有得天独厚的优势, 与其他烧结方法相比, 冷烧结技术极大地降低了能量消耗, 其烧结耗能仅为传统烧结的  $1/10\sim 1/100$ <sup>[44]</sup>。极低的烧结温度使冷烧结具有其他烧结方法难以达到的优势, 如可以致密在高温下不稳定的陶瓷, 为探索和开辟新的微波介质陶瓷体系带来了新机遇; 可以实现陶瓷与其他材料的共烧, 例如陶瓷-金属、陶瓷-聚合物等陶瓷基复合材料, 有利于开发新型高性能复合材料, 满足微波元器件小型化、高性能的发展需求。并且冷烧结的烧结温度低、时间短, 可有效抑制陶瓷晶粒的过度生长, 可以避免在传统烧结过程中由于化学添加剂的挥发而导致的不可控晶界缺陷等问题<sup>[45-46]</sup>。

迄今为止, 冷烧结技术已成功应用于多种体系的微波介质陶瓷, 本节将重点介绍冷烧结技术在钼基、钨基、硼基、磷基、氯基以及陶瓷基复合材料这几种微波介质陶瓷体系上的应用。

**2.1.1 钼基微波介质陶瓷** 钼基微波介质陶瓷的烧结温度低、微波介电性能优异, 是冷烧结技术开发最早的体系。在提出冷烧结概念时, Guo 等<sup>[15]</sup>在  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温  $15\sim 20\text{ min}$  的条件下, 开发出了一系列纯相、高致密 ( $\rho > 90\%$ ) 且微波介电性能可以与传统烧结相媲美的  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  钼基微波介质陶瓷, 为冷烧结技术的可行性研究奠定了基础。他们加入少量去离子水作为中间液相, 在  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温  $15\sim 20\text{ min}$ , 并辅以  $350\text{ MPa}$  单轴压力的条件下, 制备出了高度致密且微波介电性能优异的  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  冷烧结陶瓷 ( $\rho = 95.7\%$ 、 $\varepsilon_r = 5.6$ 、 $Q \times f = 30\,500\text{ GHz}$ 、 $\text{TCF} =$

$-174 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ );  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  冷烧结陶瓷( $\rho=93.7\%$ 、 $\varepsilon_r=13.4$ 、 $Q \times f=14\ 900\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=-90 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ );  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  冷烧结陶瓷( $\rho=94.1\%$ 、 $\varepsilon_r=9.8$ 、 $Q \times f=16\ 000\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=-66 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )。并通过 SEM 图像的对比,发现冷烧结陶瓷与原始粉末的晶粒大小相近,指出冷烧结技术可抑制晶粒的过度生长,在制备纳米级或者亚微米级新型功能陶瓷上具有很大的应用潜力。

Wang 等<sup>[47-48]</sup>开发出了一系列冷烧结钼基微波介质陶瓷,例如  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4$  冷烧结陶瓷( $\rho=84.9\%$ 、 $\varepsilon_r=20.7$ 、 $Q \times f=1\ 500\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=+46 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),  $(\text{Bi}_{0.95}\text{Li}_{0.05})(\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})\text{O}_4$  冷烧结陶瓷( $\rho=73\%$ 、 $\varepsilon_r=30$ 、 $Q \times f=1\ 300\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=+61 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  冷烧结陶瓷( $\rho=100\%$ 、 $\varepsilon_r=6.37$ 、 $Q \times f=26\ 500\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=-70 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{AgNaMoO}_4$  冷烧结陶瓷( $\rho=90.8\%$ 、 $\varepsilon_r=9.3$ 、 $Q \times f=7\ 078\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=-120 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )。Ma 等<sup>[49]</sup>制备出了高度致密化( $\rho>92\%$ )且微波性能优异的  $\text{LiWVO}_6\text{-K}_2\text{MoO}_4$  冷烧结陶瓷,并基于  $30\%\text{LiWVO}_6\text{-}70\%\text{K}_2\text{MoO}_4$  组分冷烧结陶瓷优异的微波性能( $\varepsilon_r=7.8$ 、 $Q \times f=4\ 514\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=-1.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),设计出了具有良好性能的微带

贴片天线。

2.1.2 钼基微波介质陶瓷 Hao 等<sup>[50-51]</sup>系统地研究了  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  陶瓷的冷烧结过程,证明了一些含有结晶水的无机材料可以利用其结晶反应辅助其冷烧结过程,这有利于降低烧结温度和压力等烧结条件。通过优化去离子水含量以及冷烧结后的热处理作用,确定去离子水的添加量为  $3\%$  时样品热处理后微波介电性能为最佳( $\varepsilon_r=5.7$ 、 $Q \times f=70\ 000\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=-70 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),且其性能优于大多数 ULTCC 陶瓷。晶界交汇处的 TEM 数据等实验结果证明,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  陶瓷冷烧结机制以“溶解-沉淀”机制为主,并伴随着  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  和水的结晶与失水反应,如图 6 所示。烧结反应中,烧结参数与烧结机制的关系也是非常重要的,控制好烧结参数可以使样品最大致密化。Hao 等<sup>[51]</sup>系统地研究了结晶水( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  作为初始粉体,无额外添加液体水)在  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  陶瓷冷烧结过程中的作用机制,确定了其影响因素的作用机制以及各个影响因素之间的关系。最终得出结论,水是整个冷烧结过程的主要影响因素,且固态结晶水的分散效果比液体水好很多。

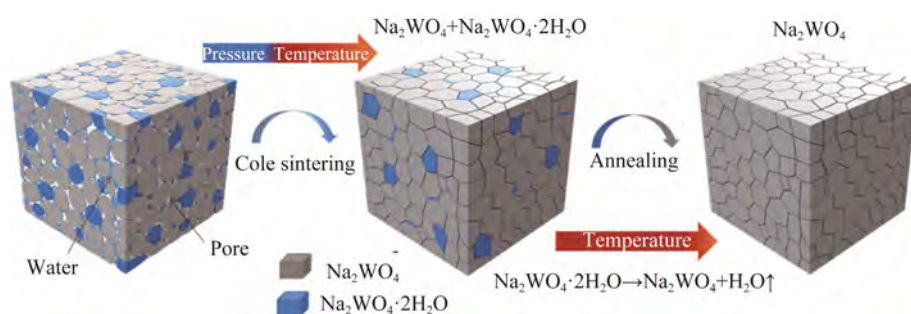


图 6  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  陶瓷冷烧结过程示意图<sup>[50]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ceramics prepared by cold sintering process<sup>[50]</sup>

2.1.3 硼基、磷基微波介质陶瓷 目前,冷烧结技术在硼基、磷基微波介质陶瓷上的应用还处在初步探索的时期。关于硼基冷烧结陶瓷的研究始于 Pang 等<sup>[52]</sup>在低于  $200\ ^{\circ}\text{C}$  的超低温下制备出了  $\text{HBO}_2$  陶瓷( $\rho=70.3\%$ 、 $\varepsilon_r=2.12$ 、 $Q \times f=32\ 700\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=-43 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),但其含有剩余  $\text{H}_3\text{BO}_3$  杂质。在此工作的基础上,Hong 等<sup>[53]</sup>利用无水乙醇为中间液相,在  $120\ ^{\circ}\text{C}$  保温  $10\ \text{min}$ ,并辅以  $500\ \text{MPa}$  单轴压力的条件下制备出了高度致密化且微波介电性能优异的纯相  $\text{HBO}_2\text{-II}$  冷烧结陶瓷( $\rho=94.7\%$ 、 $\varepsilon_r=4.21$ 、 $Q \times f=47\ 500\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=-70.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )。磷酸盐溶于水,故可用于制备冷烧结陶瓷,但是冷烧结磷基微波介质陶瓷大多具有较低的致密度,且 TCF 值较

高。Wang 等<sup>[54]</sup>利用冷烧结技术制备出了  $\text{LiMgPO}_4$ (LMP,  $\rho=93\%$ 、 $\varepsilon_r=6.5$ 、 $Q \times f=16\ 000\ \text{GHz}$ 、 $\text{TCF}=-55 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )微波介质陶瓷。冷烧结技术在硼基和磷基微波介质陶瓷上的应用得到了进一步开发和研究。

2.1.4 氯基微波介质陶瓷  $\text{NaCl}$  陶瓷一般需要较高的烧结温度才能高度致密化,但在 2016 年冷烧结最早提出时,Guo 等<sup>[15]</sup>便在室温下制备出了高致密度的  $\text{NaCl}$  陶瓷,并研究了室温下不同湿度和烧结时间的烧结动力学。将压制成型后致密度约为  $55\%$  的  $\text{NaCl}$  陶瓷放入湿度为  $75\%$  或  $85\%$  的环境中最多  $24\ \text{h}$ ,实验结果表明,室温冷烧结  $\text{NaCl}$  陶瓷的致密度随着湿度和烧结时间的升高而增加,且力

学性能( $\sigma_s=10\sim15$  MPa)可与传统热烧结样品( $\sigma_s=7\sim21$  MPa)的相媲美,通过对比室温冷烧结 NaCl 陶瓷与 600~700 °C 传统热烧结样品的晶粒大小,证明了冷烧结过程中 NaCl 晶粒经历了与其他液相烧结类似的晶粒生长的过程。在此工作的启发下,Induja 等<sup>[55–56]</sup>及 Hong 等<sup>[57]</sup>均对冷烧结氯基微波介质陶瓷进行了研究。Wang 等<sup>[48]</sup>通过冷烧结技术制备了 KCl 冷烧结陶瓷( $\rho=98\%$ 、 $\varepsilon_r=4.74$ 、 $Q\times f=7\,738$  GHz、 $TCF=-149\times10^{-6}/^\circ\text{C}$ )。Santha 等<sup>[58]</sup>在低于 250 °C 的较低温度下制备出了  $Q\times f$  值高达 29 500 GHz 的  $x\text{MgTiO}_3-(1-x)\text{NaCl}$  冷烧结微波介电陶瓷,证明了冷烧结在制备良好微波介电性能  $\text{MgTiO}_3\text{-NaCl}$  复合材料上的潜力。

**2.1.5 陶瓷基复合材料** 在传统热烧结中,由于高温下各组分的热稳定性、收缩开始温度和比例不同以及物理化学不兼容这些问题,故很难实现不同材料体系的共烧。CSP 由于其烧结温度低的天然优势,克服了共烧不同体系材料的天然鸿沟,且已成功应用于多种陶瓷基复合材料。如 $(1-x)\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-}x\text{PTFE}$ 、 $\text{ZnO-PEEK}$ 、 $\text{ZnO-C}_{60}$ 、 $(\text{Ca,Bi})(\text{Mo,V})\text{O}_4\text{-PTFE}$ 、

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-PEDOT:PSS}$  等陶瓷-有机物复合材料<sup>[59–63]</sup>,  $\text{ZnO-MXene}$ 、 $\text{LiFePO}_4\text{-CNF}$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  等陶瓷-无机填料复合材料<sup>[64–66]</sup>, 以及  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-PEI-Ag}$  环形谐振器、 $\text{ZnO-Cu/Fe/AL}$  多层陶瓷等多层共烧材料<sup>[67–68]</sup>。

陶瓷-有机物复合材料由于陶瓷和高分子聚合物优势结合所特有的电学、力学和热学性能,吸引了电子设备发展的广泛关注,且已广泛应用于电子封装、电容器、传感器、射频器件和基板等。然而目前研究的热点主要在探索制备聚合物基复合材料上,在高体积分数陶瓷基复合材料的情况下,因为陶瓷和高分子聚合物不同的加工温度,不破坏有机物相同时致密化陶瓷基复合材料十分具有挑战性。Guo 等<sup>[69]</sup>提出利用冷烧结技术可以制备含有少量和大量聚合物的致密化样品,在这种情况下,陶瓷和聚合物可分别视为基体,陶瓷-有机物复合材料的性能取决于组分材料的性能、体积分数、相连通性、颗粒尺寸、孔隙率等,因此可以通过改变聚合物的含量来调控陶瓷-聚合物复合材料的电学和力学等性能,如图 7 所示。

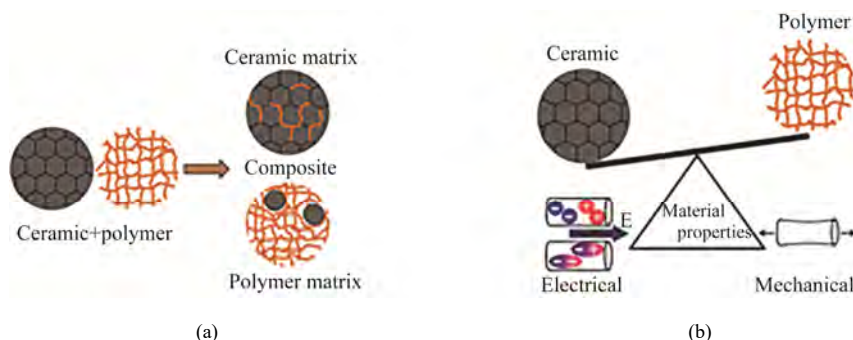


图 7 (a) 不同聚合物含量的冷烧结共烧陶瓷-聚合物复合材料示意图; (b) 陶瓷/聚合物比对材料电学和力学性能影响示意图<sup>[69]</sup>

Fig. 7 (a) Schematic illustration of cold co-sintered ceramic-polymer composites with different amounts of polymer; (b) Schematic illustrating the effect of ceramic/polymer ratio on material electrical and mechanical properties<sup>[69]</sup>

在此启发下, Si 等<sup>[59]</sup>利用冷烧结技术将热塑性聚合物聚醚酮(PEEK)与 ZnO 共烧,成功制备出了致密  $\text{ZnO-PEEK}$  复合材料,并进行了有限元(FEM)分析。实验结果表明,PEEK 的加入显著提高了复合材料的击穿电场等电学性能。有限元法(FEM)分析表明, Von-mises 等效应力集中在陶瓷晶界和陶瓷-有机物界面,高于施加的外部压力(300 MPa),在某些界面位置甚至可达~1 GPa,而且随着有机物粒径的增大而增大。该研究初步使用仿真技术探索了冷烧结过程中温度、应力、应变分布,为冷烧结机制研究提供了一种新的策略。

此外, Guo 等<sup>[67]</sup>利用冷烧结技术在 120 °C 制备

了具有较高的密度( $\rho>90\%$ )、高性能的  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-PEI(NM-PEI)}$  复合材料,以及  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-PEI-Ag}$  环形谐振器,如图 8 所示。实验结果证明,PEI 在冷烧结  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-PEI}$  复合材料中具有良好的分散性。随着 PEI 含量的增加,复合材料的  $\varepsilon_r$  从 13.4 降低到 7.1,遵循经典的对数混合规律,且 PEI 的加入对复合材料的  $Q\times f$  值没有明显的影响,  $Q\times f$  值在 10 000~15 000 GHz 范围内变化。作为集成多层电路的原型,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-PEI-Ag}$  多层环形谐振器具有良好的微波介电性能,可在 120 °C 利用冷烧结共烧技术致密化,且无分层和翘曲现象,证明了冷烧结在陶瓷-聚合物复合集成多层电路中的可行性。

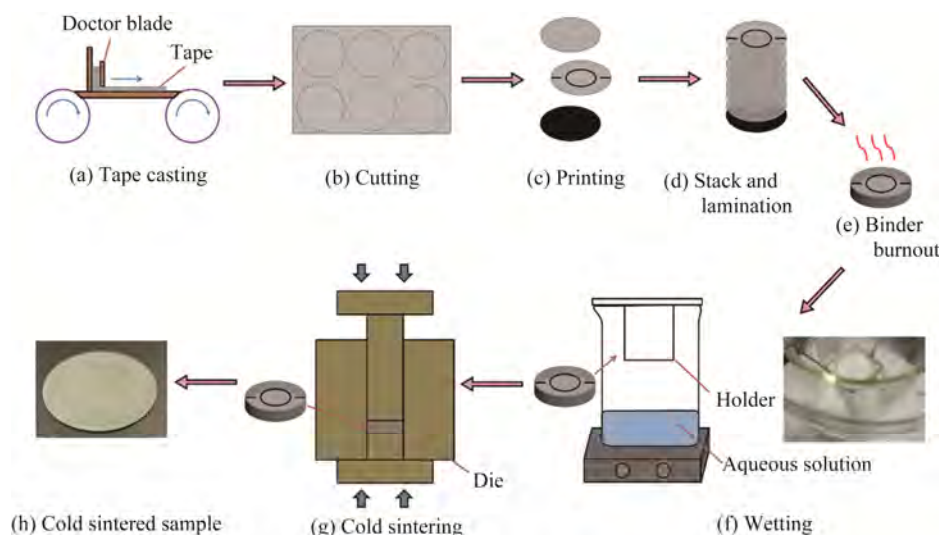


图 8 冷烧结制备 $((1-x)\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-x\text{PEI})-\text{Ag}$ 多层环形谐振器的示意图, 包括(a)流延成型、(b)切片、(c)印刷、(d)堆叠和层压、(e)排粘、(f)润湿, 和(g)烧结。(h)  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 冷烧结 $(80\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-20\text{PEI})-\text{Ag}$ 多层环形谐振器的照片<sup>[67]</sup>

Fig. 8 Schematic illustration of  $((1-x)\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-x\text{PEI})-\text{Ag}$  multilayered ring resonator preparation by cold sintering, which includes (a) tape casting, (b) cutting, (c) printing, (d) stack and lamination, (e) binder burnout, (f) wetting and (g) sintering. (h) Photograph of  $(80\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-20\text{PEI})-\text{Ag}$  multilayered ring resonator cold-sintered at  $120\text{ }^\circ\text{C}$  <sup>[67]</sup>

综上所述, 冷烧结工艺是一种节能环保型绿色制备工艺, 但由于冷烧结的发展时间较短, 目前对其复杂的烧结机理及适用的微波材料体系仍需要进行研究和探索<sup>[17,70]</sup>。

## 2.2 微波烧结

微波烧结是一种通过微波加热技术, 使材料将吸收的微波能转化为内部分子的动能和热能, 均匀加热材料整体, 从而达到致密化的新型烧结方法。自 1968 年 Tinga 等提出了陶瓷材料的微波烧结后, 微波烧结便得到了广泛的关注和研究。微波烧结具有快速高效、低温节能等优点, 并可改善材料微观结构、提高综合性能, 已应用于多种陶瓷材料的性能调控。如通过微波烧结可以在  $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$  且不保温的条件下获得致密度高达 98% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷, 其晶粒比  $1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$  保温 2 h 常规烧结的更细小<sup>[71]</sup>。

目前, 微波烧结也已成功应用于多种微波介质陶瓷。Benavente 等<sup>[72]</sup>在  $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$  制备出具备优异热膨胀系数和微波介电性能( $\epsilon_r=4.1$ 、 $Q\times f=3\ 212\text{ GHz}$ )的  $\text{LiAlSiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合陶瓷, 相比于固相烧结( $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ )和放电等离子体烧结( $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$ )更加节能。Keshavarz 等<sup>[73]</sup>在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  制备出致密度高于常规烧结的  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4/\text{MBS}$  微晶复合材料, 其  $\epsilon_r$ 、 $Q\times f$  和 TCF 值与常规烧结样品相似(常规烧结:  $\epsilon_r=5.8$ 、 $Q\times f=18\ 312\text{ GHz}$ 、 $\text{TCF}=-4.58\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ; 微波烧结:  $\epsilon_r=5.7$ 、 $Q\times f=18\ 294\text{ GHz}$ 、 $\text{TCF}=-13.76\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )。Sindam 等<sup>[74]</sup>在  $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$  制备出致密且具有优异微波介电性能

( $\epsilon_r=29$ 、 $Q\times f=96\ 000\text{ GHz}$ )的  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  陶瓷, 相比于常规烧结, 微波烧结制备的样品平均粒径更小, 证明了微波烧结晶粒生长小的优点。高介电常数材料如  $\text{TiO}_2$  可以在比常规烧结温度降低至少  $150\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下得到致密度高于 99% 的微波烧结样品, 且微波介电性能优异( $\epsilon_r=99$ 、 $Q\times f=19\ 280\text{ GHz}$ )<sup>[75]</sup>。

微波烧结的温度通常在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以上, 烧结温度相对较高, 且应用局限于某些温度范围内可大量吸收微波的陶瓷材料, 目前可成功烧结的微波介质材料种类并不是很多。

## 2.3 放电等离子体烧结

放电等离子体烧结是 20 世纪 90 年代左右发展起来的一种场辅助快速烧结工艺, 又称为等离子活化烧结(PAS)或脉冲电流电压烧结。SPS 结合等离子活化、热压和电阻加热, 具有升温快、效率高、烧结温度低等优点, 能抑制晶粒生长, 在实现低能耗、环保材料方面具有重要意义。

目前, 放电等离子体烧结已成功应用于制备多种陶瓷, 其制备的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{CNT}/\text{Fe}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$  陶瓷具有更合适的硬度、断裂韧性以及弯曲强度等力学性能。Wang 等<sup>[76]</sup>利用 SPS 技术, 在  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  保温 10 min 的条件下, 制备出了高致密  $\text{BPO}_4$  微波介质陶瓷, 其致密度高达 92.7%, 微波介电性能良好:  $\epsilon_r=4.2$ 、 $Q\times f=4\ 000\text{ GHz}$ 、 $\text{TCF}=-20.7\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , 并指出若陶瓷的致密度和微观结构进一步改善,  $\text{BPO}_4$

陶瓷是一种很有前景的微波基板材料。Zhang 等<sup>[77]</sup>研究了升温速率、烧结温度和保温时间对  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) 陶瓷微观结构、微波介电性能的影响,并以  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率,在  $1360^\circ\text{C}$  保温 20 min 的条件下制备出了性能最佳的 SPS 样品,微波介电性能:  $\epsilon_r=10.7$ 、 $Q\times f=105\,934\text{ GHz}$ 、 $\text{TCF}=-54.6\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。Liu 等<sup>[78]</sup>利用 SPS 技术先将样品在  $1300^\circ\text{C}$  保温 10 min,然后放在不同退火温度下保温 12 h,最终在  $1400^\circ\text{C}$  退火温度制备出高致密( $\rho\sim 98\%$ )且具有亚微米结构( $\sim 330\text{ nm}$ )的  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (BZT) 陶瓷,其  $Q\times f$  值可达到  $37\,700\text{ GHz}$ 。Fu 等<sup>[79]</sup>研究了 SPS 对  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷微观结构、力学性能以及微波介电性能的影响,在  $1260^\circ\text{C}$  制备出性能优异的  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  样品( $\epsilon_r=8.71$ 、 $Q\times f=64\,395\text{ GHz}$ 、 $\text{TCF}=-68\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )。

与传统方法相比,SPS 可以有效抑制陶瓷晶粒的生长,但是其过快的升温速率有可能导致样品开裂、影响胚体的烧结。且 SPS 设备昂贵,系统复杂,生产成本较高,进行大规模生产还有很大难度。

## 2.4 液相烧结

液相烧结是指有液相参与的烧结过程,由于液相迁移比固相扩散快,所以烧结体的致密化速度和致密度均得到了大幅提升。大多数具有高品质因子的微波介质材料往往需要较高的烧结温度,为了降低烧结温度,通常会添加烧结助剂( $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  等),经过液相烧结实现样品的低温致密烧结,但烧结助剂会引入第二相从而对微波介电性能产生影响。如今玻璃液相烧结已广泛应用于 LTCC 技术,虽然其烧结温度较低,但是通常也会造成较高的损耗和较低的机械强度。已广泛应用于商业的  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  等玻璃材料, $Q\times f$  值通常在  $500\sim 3\,500\text{ GHz}$  左右,目前正在开发更为复杂的多元玻璃陶瓷体系,以获得性能更优异的微波介质材料<sup>[80]</sup>。

## 2.5 闪烧

闪烧是一种电场辅助快速烧结的新型制备工艺。在闪烧过程中,存在着温场、电场及其耦合作用,烧结机理是基于这些物理过程的综合作用,主要包括 Joule 热效应、快速升温促进致密化理论、缺陷作用和晶界局部热效应等。相比于传统热烧结和 SPS 等其他烧结方法,闪烧的升温速率更快且需要的烧结温度更低,可实现超快速致密化,抑制晶粒生长,且不需要添加烧结助剂和外加压力,是

一种超快速烧结制备技术。闪烧在陶瓷材料中的应用最早为 3YSZ 和 8YSZ,后来应用范围逐渐扩大,包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  绝缘体,  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiC}$  等半导体,以及  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{ZrB}_2$  等类金属性导电陶瓷<sup>[81–84]</sup>。

## 2.6 热压烧结

20 世纪 60~70 年代是热压烧结的活跃期。在高温高压下,烧结体内部发生速率更快的塑性流动传质,使烧结体内部的孔隙快速消除,从而实现了较低温度下的烧结。相比于无压烧结,热压烧结具有降低烧结温度、提高样品致密度、减少烧结助剂添加等优点。其主要烧结机制为塑性流动、晶粒重排滑移和应力增强扩散,但是由于塑性流动是金属和合金主要的高温机制,热压烧结在粉末冶金领域中应用较多,在陶瓷材料中应用很少,且经常应用于超高温陶瓷中,例如  $\text{SiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{ZrC}$  等碳化物陶瓷,  $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{TiB}_2$  等硼化物陶瓷,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  等氧化物陶瓷以及一些慢烧结动力学的介电材料,如  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ <sup>[85–89]</sup>。

## 2.7 水热烧结

水热烧结是一种在密闭的压力容器中,以水作为溶剂使材料发生相反应,从而在溶液中结晶出无水物质的一种工艺方法,其高压和高含水量的特点与 CSP 相似。最早在 1980 年由山崎集团开发和提出,其可以部分致密化硅、羟基磷灰石、锐钛矿和碳酸钙等耐火材料,但是当时材料的相对密度仅为 80%。后来经过大量的研究和改良,其成功应用于致密二氧化硅,并证实了在石英中达到 98% 相对密度的可能性。目前水热烧结已应用于  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BaTiO}_3$  等陶瓷中<sup>[90–95]</sup>。水热烧结可以在非常低的温度下合成粒度超低、纯度高且形貌均匀的陶瓷材料颗粒,从而降低陶瓷的烧结温度。但是该方法工艺非常复杂,成本比较高,很难被工业生产使用。且水热热压和反应水热烧结虽然会实现陶瓷颗粒的凝固,但产物的孔隙率通常很大,影响微波介质陶瓷的致密度及微波介电性能。

# 3 粉体制备技术

高质量原始粉末(纯度高、分散性好、粒径小)是制备高致密化、微波介电性能优异的陶瓷材料的关键,原始粉末的粒径较大会导致反应活性差,从而需要更高的烧结温度。目前大部分陶瓷粉末常用固相反应法合成,但所制备的粉末粒径较大、容易有杂相,无法保证粉体成分的均匀性。为了克服以上不足,研究者们开发了一系列化学(溶胶-凝胶

法、共沉淀法、水热法、熔盐法)和物理方法(高能球磨),有效减小了原始粉末的粒径,提升了陶瓷的性能。

### 3.1 化学方法减小晶粒尺寸

减小晶粒尺寸的化学方法有:溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法、熔盐法。溶胶-凝胶法是目前应用最多的一种方法,是将金属有机或者无机化合物经过水解、缩聚然后进行热处理,最终得到氧化物或其他固体化合物的方法,其制备的粉体粒径小、纯度高、分散性好,且粉末合成温度和烧结温度都较低,缺点是成本高、工艺复杂、周期长。共沉淀法是一种通过加入沉淀剂使金属离子尽量按比例均匀沉淀,并通过 pH 值和浓度的调节来控制沉淀物性能,最终煅烧来得到均匀氧化物混合粉末的方法,其成本低、工艺简单周期短、化学组分均匀,缺点是容易导致化学均匀性的丧失和组成的偏离。水热法是最适合规模化生产的粉体制备方法,基本原理是指在密闭的压力容器中,以水为溶剂合成物质,此方法制备的粉末粒径小、分布均匀、且不用再进行煅烧和球磨等处理,缺点是目前仅适用于氧化物、含氧盐、氢氧化物等。熔盐法是通过引入低熔点盐类作为助熔剂来合成物质的一种合成方法,熔盐法工艺简单周期短、合成温度低,制备的粉末化学组分均匀,且一定程度上可以控制粉末颗粒的形貌,但是熔盐的挥发易对炉体造成污染,此方法制备的微波介质陶瓷的介电性能普遍偏低,仍需进一步研究和改善。

### 3.2 物理方法减小晶粒尺寸

物理方法主要为采用新的球磨工艺,进一步降低陶瓷原料的粒径,增加陶瓷粉末的接触面积,从而降低陶瓷的烧结温度。如采用高能球磨的方法可以将粉末粒径降低至纳米级别,明显降低反应活化能,从而降低烧结温度。

## 4 结语

为了满足现在无线通讯技术对微波电路和微波元器件小型化、高性能化、多功能化的需求,国内外学者一直在努力探索和研究可以实现烧结温度更低、烧结效率更高,且烧结样品致密、微波介电性能优异的节能环保绿色制备工艺。冷烧结等新型烧结技术的提出,为超低温烧结工艺以及新材料体系的开发提供了机会。但目前不同烧结工艺都存在一定的缺陷和局限性,烧结机制仍不完善,需要进一步研究和探索。

### 参考文献:

- [1] SEBASTIAN M T, UBIC R, JANTUNEN H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties[J]. *Int Mater Rev*, 2015, 60(7): 392–412.
- [2] REANEY I M, IDDLIS D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(7): 2063–2072.
- [3] MIRSANEH M, REANEY I M, HAN Y, et al. Low sintering temperature high permittivity glass ceramic composites for dielectric loaded microwave antennas[J]. *Adv Appl Ceram*, 2011, 110(7): 387–393.
- [4] LIU B, HUANG Y H, BAFROOEI H B, et al. Effects of structural transition on microwave dielectric properties of  $\text{Sr}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_7$  ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(15): 4794–4799.
- [5] PIRVARAM A, TAHERI-NASSAJ E, TAGHIPOUR-ARMAKI H, et al. Study on structure, microstructure and microwave dielectric characteristics of  $\text{CaV}_2\text{O}_6$  and  $(\text{Ca}_{0.95}\text{M}_{0.05})\text{V}_2\text{O}_6$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Ba}$ ) ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(9): 5213–5222.
- [6] ZHANG X, FANG Z X, JIANG Y H, et al. Microwave dielectric properties of a low firing and temperature stable lithium magnesium tungstate ( $\text{Li}_4\text{MgWO}_6$ ) ceramic with a rock-salt variant structure[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(16): 171–178.
- [7] YANG H Y, ZHANG S R, YANG H C, et al. Usage of P–V–L bond theory in studying the structural/property regulation of microwave dielectric ceramics: a review[J]. *Inorg Chem Front*, 2020, 7(23): 4711–4753.
- [8] GUO J, BAKER A L, GUO H Z, et al. Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(2): 669–677.
- [9] VARGHESE J, SIPONKOSKI T, NELO M, et al. Microwave dielectric properties of low-temperature sinterable  $\alpha\text{-MoO}_3$ [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1541–1547.
- [10] 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.
- [11] HAO S Z, ZHOU D, HUSSAIN F, et al. Structure, spectral analysis and microwave dielectric properties of novel  $x(\text{NaBi})_{0.5}\text{MoO}_4-(1-x)\text{Bi}_{2/3}\text{MoO}_4$  ( $x=0.2-0.8$ ) ceramics with low sintering temperatures[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(10): 3569–3576.
- [12] COBLE R L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models[J]. *J Appl Phys*, 1961, 32(5): 787–792.
- [13] COBLE R L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts[J]. *J Appl Phys*, 1961, 32(5): 793–799.
- [14] KINGERY W D, BERG M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation–condensation, and self-diffusion[J]. *J Appl Phys*, 1955, 26(10): 1205–1212.
- [15] GUO J, GUO H Z, BAKER A L, et al. Cold sintering: A paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(38): 11457–11461.
- [16] 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 Gao Qun, WANG Hong. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1256–1264.
- [17] 付长利, 李晓萌, 郭靖. 基于冷烧结技术的电介质材料研究进展[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2021, 49(4): 30–42.
- FU Changli, LI Xiaomeng, GUO Jing. J Shanxi Normal Univ (in Chinese), 2021, 49(4): 30–42.
- [18] ZHOU D, PANG L X, QI Z M, et al. Novel ultra-low temperature co-fired microwave dielectric ceramic at 400 degrees and its chemical compatibility with base metal[J]. Sci Rep, 2014, 4:5980.
- [19] LI X M, ZHANG Y, GUO J, et al. Nonstoichiometric microwave dielectric ceramics  $(\text{Na}_{0.5-x}\text{Bi}_{0.5+x/3})_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MoO}_4$  with low sintering temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(14): 7029–7034.
- [20] XUE X, YUAN X F, MA R, et al. Temperature stable  $0.35\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}0.65\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4$  microwave dielectric ceramics with ultra-low sintering temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(13): 3744–3748.
- [21] YUAN X F, XUE X, WANG H. Preparation of ultra-low temperature sintering ceramics with ultralow dielectric loss in  $\text{Na}_2\text{O--WO}_3$  binary system[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(7): 4014–4020.
- [22] ZHOU D, RANDALL C A, PANG L X, et al. Microwave dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  ceramic with ultra-low sintering temperature[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(2): 348–350.
- [23] XIE H D, XI H H, CHEN C, et al. Microwave dielectric properties of two low temperature sintering ceramics in the  $\text{PbO--WO}_3$  binary system[J]. Ceram Int, 2015, 41(8): 10287–10292.
- [24] SASIDHARANPILLAI A, KIM C H, LEE C H, et al. Environmental friendly approach for the development of ultra-low firing  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  ceramic tapes[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(5): 6849–6855.
- [25] CHEN X Y, ZHANG W J, ZALINSKA B, et al. Low sintering temperature microwave dielectric ceramics and composites based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ [J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(10): 3207–3213.
- [26] OHASHI M, OGAWA H, KAN A, et al. Microwave dielectric properties of low-temperature sintered  $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$  ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(12): 2877–2881.
- [27] ZHOU D, PANG L X, WANG D W, et al. High quality factor, ultralow sintering temperature  $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$  microwave dielectric ceramics with ultralow density for antenna substrates[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(8): 11138–11143.
- [28] MAEDA M, YAMAMURA T, IKEDA T. Dielectric characteristics of several complex oxide ceramics at microwave frequencies[J]. Jpn J Appl Phys, 1987, 26 (S2): 76–79.
- [29] UDOVIC M, VALANT M, SUVOROV D. Phase formation and dielectric characterization of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TeO}_2$  system prepared in an oxygen atmosphere[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(4): 591–597.
- [30] NEELAKANTAN U A, KALATHIL S E, RATHEESH R. Structure and microwave dielectric properties of ultralow-temperature cofirable  $\text{BaV}_2\text{O}_6$  ceramics[J]. Eur J Inorg Chem, 2015, 2015(2): 305–310.
- [31] KALATHIL S E, NEELAKANTAN U A, RATHEESH R. Microwave dielectric properties of ultralow-temperature cofirable  $\text{Ba}_3\text{V}_4\text{O}_{13}$  ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(5): 1530–1533.
- [32] YAO G G, PEI C J, XU J G, et al. Microwave dielectric properties of  $\text{CaV}_2\text{O}_6$  ceramics with low dielectric loss[J]. J Mater Sci–Mater Electron, 2015, 26(10): 7719–7722.
- [33] ZHOU D, RANDALL C A, WANG H, et al. Ultra-low firing high-k scheelite structures based on  $[(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_{1-x}][\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}]\text{O}_4$  microwave dielectric ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(8): 2147–2150.
- [34] GUO H H, ZHOU D, LIU W F, et al. Microwave dielectric properties of temperature-stable zircon-type  $(\text{Bi}, \text{Ce})\text{VO}_4$  solid solution ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(1): 423–431.
- [35] LI C C, YIN C Z, KHALIQ J, et al. Ultralow-temperature synthesis and densification of  $\text{Ag}_2\text{CaV}_4\text{O}_{12}$  with improved microwave dielectric performances[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 9(43): 14461–14469.
- [36] 刘伟, 冷寒生, 李波. 钴离子取代对  $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{Co}_x(\text{VO}_4)_6$  陶瓷微波介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 441–447.
- LIU Wei, LENG Hansheng, LI Bo. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 441–447.
- [37] 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): 618–632.
- [38] 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.
- YANG Hui, ZHANG Qilong, WANG Jiabang, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(10): 965–973.
- [39] 陈凯, 沈波, 姚焱, 等. Bi 基微波介质材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1374–1381.
- CHEN Kai, SHEN Bo, YAO Xi, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(11): 1374–1381.
- [40] GUO H Z, BAKER A, GUO J, et al. Cold sintering process: A novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(11): 3489–3507.
- [41] MARIA J P, KANG X Y, FLOYD R D, et al. Cold sintering: Current status and prospects[J]. J Mater Res, 2017, 32(17): 3205–3218.
- [42] GUO J, ZHAO X T, DE BEAUVOIR T H, et al. Recent progress in applications of the cold sintering process for ceramic-polymer composites[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(39): 1801724.
- [43] GUO J, FLOYD R, LOWUM S, et al. Cold sintering: Progress, challenges, and future opportunities[J]. Annu Rev Mater Res, 2019, 49: 275–295.
- [44] HEIDARY D S B, LANAGAN M, RANDALL C A. Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 1018–1029.
- [45] GONZALEZ-JULIAN J, NEUHAUS K, BERNEMANN M, et al. Unveiling the mechanisms of cold sintering of  $\text{ZnO}$  at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy[J]. Acta Mater, 2018, 144: 116–128.
- [46] HAO J Y, GUO J, ZHAO E D, et al. Grain size effect on microwave dielectric properties of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ceramics prepared by cold sintering process[J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 27193–27198.
- [47] WANG D W, ZHOU D, ZHANG S Y, et al. Cold-sintered temperature stable  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4$  microwave composite ceramics[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(2): 2438–2444.
- [48] WANG D W, ZHANG S Y, ZHOU D, et al. Temperature stable cold sintered  $(\text{Bi}_{0.95}\text{Li}_{0.05})(\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})\text{O}_4\text{--Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  microwave dielectric composites[J]. Materials, 2019, 12(9):1370.
- [49] MA M T, SONG K X, JI Y P, et al. 5G microstrip patch antenna and

- microwave dielectric properties of cold sintered  $\text{LiWVO}_6\text{-K}_2\text{MoO}_4$  composite ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(13): 19241–19246.
- [50] HAO J Y, GUO J, MA C S, et al. Cold sintering of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ceramics using a  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-2H}_2\text{O}$  chemistry[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(12): 6029–6034.
- [51] HAO J Y, GUO J, FU C L, et al. The effects of cold sintering parameters on the densification of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ceramics using  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dry powders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(8): 5058–5068.
- [52] PANG L X, ZHOU D, LI W B, et al. High quality microwave dielectric ceramic sintered at extreme-low temperature below  $200^\circ$  and co-firing with base metal[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(9): 3073–3077.
- [53] HONG W B, LI L, YAN H, et al. Cold sintering and microwave dielectric properties of dense  $\text{HfO}_2$ -II ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(10): 5934–5940.
- [54] WANG D W, CHEN J R, WANG G, et al. Cold sintered  $\text{LiMgPO}_4$  based composites for low temperature co-fired ceramic (LTCC) applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(11): 6237–6244.
- [55] 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.
- [56] INDUJA I J, SEBASTIAN M T. Microwave dielectric properties of cold sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaCl}$  composite[J]. *Mater Lett*, 2018, 211: 55–57.
- [57] HONG W B, LI L, CAO M, et al. Plastic deformation and effects of water in room-temperature cold sintering of  $\text{NaCl}$  microwave dielectric ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(9): 4038–4043.
- [58] SANTHA N, RAKHI M, SUBODH G. Fabrication of high quality factor cold sintered  $\text{MgTiO}_3\text{-NaCl}$  microwave ceramic composites[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 255: 123636.
- [59] SI M M, HAO J Y, ZHAO E D, et al. Preparation of zinc oxide/poly-ether-ether-ketone (PEEK) composites *via* the cold sintering process[J]. *Acta Mater*, 2021, 215: 117036.
- [60] SI M M, GUO J, HAO J Y, et al. Cold sintered composites consisting of PEEK and metal oxides with improved electrical properties *via* the hybrid interfaces[J]. *Compos B Eng*, 2021, 226: 109349.
- [61] GUO J, SI M M, ZHAO X T, et al. Altering interfacial properties through the integration of  $\text{C}_{60}$  into  $\text{ZnO}$  ceramic *via* cold sintering process[J]. *Carbon*, 2022, 190: 255–261.
- [62] LI Y Q, ZHENG M P, ZANG M Y, et al. Cold sintering co-firing of  $(\text{Ca,Bi})(\text{Mo,V})\text{O}_4\text{-PTFE}$  composites in a single step[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(10): 6262–6270.
- [63] GUO J, GUO H Z, HEIDARY D S B, et al. Semiconducting properties of cold sintered  $\text{V}_2\text{O}_5$  ceramics and co-sintered  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-PEDOT}$ : PSS composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(4): 1529–1534.
- [64] GUO J, LEGUM B, ANASORI B, et al. Cold sintered ceramic nanocomposites of 2D MXene and zinc oxide[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(32): 1801846.
- [65] SEO J H, VERLINDE K, GUO J, et al. Cold sintering approach to fabrication of high rate performance binderless  $\text{LiFePO}_4$  cathode with high volumetric capacity[J]. *Scripta Mater*, 2018, 146: 267–271.
- [66] FAOURI S S, MOSTAED A, DEAN J S, et al. High quality factor cold sintered  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  composites for microwave applications[J]. *Acta Mater*, 2019, 166: 202–207.
- [67] 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.
- [68] DE BEAUVOIR T H, DURSUN S, GAO L S, et al. New opportunities in metallization integration in cofired electroceramic multilayers by the cold sintering process[J]. *ACS Appl Electro Mater*, 2019, 1(7): 1198–1207.
- [69] GUO J, BERBANO S S, GUO H Z, 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.
- [70] 康晟淋, 赵学童, 张洁心, 等. 冷烧结技术的研究进展及其在电工领域的潜在应用[J]. *电工技术学报*, 2022, 37(5): 1098–1114.
- KANG Shenglin, ZHAO Xuetong, ZHANG Jiexin, et al. *Tran Chin Electrotech Soc (in Chinese)*, 2022, 37(5): 1098–1114.
- [71] BROSNAN K H, MESSING G L, AGRAWAL D K. Microwave sintering of alumina at 2.45 GHz [J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(8): 1307–1312.
- [72] BENAVENTE R, SALVADOR M D, PENARANDA-FOIX F L, et al. High thermal stability of microwave sintered low- $\epsilon_r$   $\beta$ -eucryptite materials[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(10): 13817–13822.
- [73] KESHAVARZ M, EBADZADEH T, BANIJAMALI S. Preparation of forsterite/MBS ( $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) glass-ceramic composites *via* conventional and microwave assisted sintering routes for LTCC application[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(12): 9259–9266.
- [74] SINDAM B, GOUD J P, RAJU K C J. Microwave assisted synthesis of  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  nanoparticles[J]. *Mater Today*, 2016, 3(6): 2101–2106.
- [75] MARINEL S, CHOI D H, HEUGUET R, et al. Broadband dielectric characterization of  $\text{TiO}_2$  ceramics sintered through microwave and conventional processes[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(1): 299–306.
- [76] WANG X, LI L, HONG W B, et al. Preparation and microwave dielectric properties of  $\text{BPO}_4$  ceramics with ultra-low dielectric constant[J]. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2021, 32(5): 6660–6667.
- [77] ZHANG X R, LIU C Y, LIU R, et al. Coordinating microwave dielectric and optical properties of transparent yttrium aluminum garnet ceramics by regulating spark plasma sintering parameters[J]. *Mater Sci Eng B*, 2020, 260: 114628.
- [78] LIU F, LIU S J, CUI X J, et al. Ordered domains and microwave properties of sub-micron structured  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics obtained by spark plasma sintering[J]. *Materials*, 2019, 12(4): 638.
- [79] FU P, WANG Z Y, LIN Z D, et al. The microwave dielectric properties of transparent  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ceramics fabricated by spark plasma sintering[J]. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2017, 28(13): 9589–9595.
- [80] WU J M, HUANG H L. Microwave properties of zinc, barium and lead borosilicate glasses[J]. *J. Non-Cryst Solids*, 1999, 260(1/2): 116–124.
- [81] COLOGNA M, FRANCIS J S C, RAJ R. Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and  $\text{MgO}$ -doping[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(15): 2827–2837.
- [82] M'PEKO J C, FRANCIS J S C, RAJ R. Field-assisted sintering of undoped  $\text{BaTiO}_3$ : Microstructure evolution and dielectric permittivity[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(15): 3655–3660.
- [83] ZAPATA-SOLVAS E, BONILLA S, WILSHAW P R, et al. Preliminary

- investigation of flash sintering of SiC[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(13/14): 2811–2816.
- [84] GRASSO S, SAUNDERS T, PORWAL H, et al. Flash spark plasma sintering (FSPS) of pure ZrB<sub>2</sub>[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(8): 2405–2408.
- [85] ROSSI R C, Fulrath RM. Final stage densification in vacuum hot-pressing of alumina[J]. J Am Ceram Soc, 1965, 48(11): 558–564.
- [86] WU W W, ZHANG G J, KAN Y M, et al. Reactive hot pressing of ZrB<sub>2</sub>–SiC–ZrC ultra high-temperature ceramics at 1 800 °C[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(9): 2967–2969.
- [87] WANG W M, FU Z Y, WANG H, et al. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(7): 1045–1049.
- [88] ZHANG G J, DENG Z Y, KONDO N, et al. Reactive hot pressing of ZrB<sub>2</sub>–SiC composites[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(9): 2330–2332.
- [89] JAEGER R E, EGERTON L. Hot pressing of potassium–sodium niobates[J]. J Am Ceram Soc, 1962, 45(5): 209–213.
- [90] NDAYISHIMIYE A, LARGETEAU A, MORNET S, et al. Hydrothermal sintering for densification of silica. Evidence for the Role of Water[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 1860–1870.
- [91] YANAGISAWA K, NISHIOKA M, IOKU K, et al. Densification of silica gels by hydrothermal hot-pressing[J]. J Mater Sci Lett, 1993, 12(14): 1073–1075.
- [92] YAMASAKI N, KAI T, NISHIOKA M, et al. Porous hydroxyapatite ceramics prepared by hydrothermal hot-pressing[J]. J Mater Sci Lett, 1990, 9(10): 1150–1151.
- [93] YANAGISAWA K, IOKU K, YAMASAKI N. Formation of anatase porous ceramics by hydrothermal hot-pressing of amorphous titania spheres[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(5): 1303–1306.
- [94] YAMASAKI N, WEIPING T, JIAJUN K. Low-temperature sintering of calcium carbonate by a hydrothermal hot-pressing technique[J]. J Mater Sci Lett, 1992, 11(13): 934–936.
- [95] NDAYISHIMIYE A, LARGETEAU A, PRAKASAM M, et al. Low temperature hydrothermal sintering process for the quasi-complete densification of nanometric alpha-quartz[J]. Scr Mater, 2018, 145: 118–121.