

Li₂Mg_{2.95}M_{0.05}TiO₆(M=Mg, Zn, Co, Ca)型 微波介质陶瓷介电性能研究

李玉平^{1†}, 郭爱芬¹, 高应霞¹, 陈功田²

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410082;
2. 郴州功田电子陶瓷技术有限公司, 湖南郴州 423000)

摘要:采用一步法制备了 Li₂Mg_{2.95}M_{0.05}TiO₆(M 为 Mg, Zn, Co, Ca)型微波介质陶瓷, 讨论了掺杂离子种类对陶瓷烧结行为、组成、微观结构和微波介电性能的影响. 结果表明: 所得陶瓷样品的主晶相为 Li₂Mg₃TiO₆, 掺加 Mg²⁺的样品有少量 Mg₂TiO₄ 杂质相; 掺加 Ca²⁺的样品可形成介电常数(ε_r)高达 170, 温度系数(τ_r)达 +800×10⁻⁶/°C 且能够与主晶相共存形成稳定复合体系的 CaTiO₃; 掺 Ca²⁺的样品在 1 370 °C 保温 6 h, 可得到介电常数(ε_r)为 16.7, 品质因数(Q×f)为 83 900 GHz, 谐振温度系数(τ_f)接近于 0×10⁻⁶/°C 的最佳介电性能的样品.

关键词:离子掺杂; 微波介质陶瓷; 介电常数; 品质因素; 谐振温度系数
中图分类号: TB321 **文献标志码:** A

Study on Dielectric Properties of Microwave Dielectric Ceramics Li₂Mg_{2.95}M_{0.05}TiO₆(M=Mg, Zn, Co, Ca)

LI Yuping^{1†}, GUO Aifen¹, GAO Yingxia¹, CHEN Gongtian²

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Gontian Electronic Ceramic Technology Co Ltd, Chenzhou 423000, China)

Abstract: A series of Li₂Mg_{2.95}M_{0.05}TiO₆(M for Mg, Zn, Co, Ca) microwave dielectric ceramics were prepared by one-step reaction method, and the effects of doped ion on ceramic sintering behavior, composition, microstructure and microwave dielectric properties were discussed. The results showed that the main crystal phase of the obtained ceramic sample was Li₂Mg₃TiO₆. There was a little Mg₂TiO₄ impurity phase when Mg²⁺ was doped. The ceramic doped with Ca²⁺ generated the phase CaTiO₃ which had large dielectric constant (ε_r) up to 170, temperature coefficient(τ_r) up to +800×10⁻⁶/°C. The phase CaTiO₃ coexisted with Li₂Mg₃TiO₆ phase and formed a stable complex system. The samples mixed with Ca²⁺ and sintered for 6 h at 1 370 °C demonstrated better dielectric properties: the dielectric constant(ε_r) is 16.7, the quality factor(Q×f) is 83 900 GHz, and the resonant temperature coefficient(τ_f) is close to 0×10⁻⁶/°C.

Key words: ion doping; microwave dielectric ceramics; dielectric constant; quality factors; resonant temperature coefficient

* 收稿日期: 2019-05-02

基金项目: 国家工信部 2015 年工业转型升级强基工程资助项目(0714-EMTC-527-2), The 2015 Industrial Transformation and Upgrading Project to Strengthen the Foundation of the Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China (0714-EMTC-527-2); 湖南省战略性新兴产业科技攻关类资助项目(2014GK1052), Hunan Strategic Emerging Industry Science and Technology Projects (2014GK1052)

作者简介: 李玉平(1962—), 男, 湖南嘉禾人, 湖南大学教授

† 通讯联系人, E-mail: liypli@hnu.edu.cn

低介电常数($\epsilon_r \leq 20$)、高品质因数和接近零值谐振频率温度系数($|\tau_f| < 10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)的微波介质陶瓷在高速发展的电信和雷达通讯中应用日趋广泛,已引起了越来越多学者的研究兴趣. 低介电常数微波介质陶瓷主要有如下体系: Al_2O_3 系列^[1]、 $\text{M}_3(\text{VO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ba}$)系列^[2]、 M_2SiO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$)系列^[3]及 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{BO}_6$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$)系列^[4]. Al_2O_3 系列和 $\text{M}_3(\text{VO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ba}$)系列烧成温度高,分别达到了 1600°C 和 1450°C ; M_2SiO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$)系列易生成可致品质因数降低的第二相而限制了它们的应用.

$\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{BO}_6$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$)呈岩盐结构,属于立方晶系,因介电性能好,烧成温度较低,有望成为理想的低电常数微波介质陶瓷材料. Fu等^[5]制备了 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ 型微波介质陶瓷,获得较好的介电性能: $\epsilon_r = 15.2$, $Q \times f = 152\ 000\ \text{GHz}$, $\tau_f = -39 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$;进一步探究 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{BO}_6$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$)体系微波介质陶瓷的介电性能,三者分别在 $1\ 280^\circ\text{C}$ 、 $1\ 360^\circ\text{C}$ 、 $1\ 380^\circ\text{C}$ 下烧结致密^[4],具有较高的 $Q \times f$ 值,分别为: $\epsilon_r = 15.2$, $Q \times f = 152\ 000\ \text{GHz}$, $\tau_f = -39 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$; $\epsilon_r = 8.8$, $Q \times f = 123\ 000\ \text{GHz}$, $\tau_f = -32 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$; $\epsilon_r = 12.6$, $Q \times f = 86\ 000\ \text{GHz}$, $\tau_f = -36 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. 在此基础又设计了 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ - SrTiO_3 复合微波介质陶瓷^[6],加入 LiF ,可将烧结温度降低至 950°C ,获得了 $Q \times f = 64\ 290\ \text{GHz}$ 的陶瓷试样. Wu等^[7]研究了不同B位元素($\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$)体系微波介质陶瓷,获得了高 $Q \times f$ 值($153\ 000\ \text{GHz}$)的 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ 型微波介质陶瓷. Zhang等^[8]采用离子掺杂方法($\text{Ca}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$)改善了该体系的介电性能, Zn^{2+} 掺杂时,可获得 $Q \times f = 158\ 000\ \text{GHz}$ 的品质因数. Song等^[9]在 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{ZrO}_6$ 型体系中,采用非化学计量比法来提高材料的介电性能,当温度高于 $1\ 100^\circ\text{C}$ 时,试样出现较多杂相,且 Li^+ 逸出较严重. Pan等^[10]掺杂适量 Co^{2+} 将体系的谐振频率温度系数调节到零附近,获得了 $\tau_f = -12.3939 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 的最佳谐振频率温度系数.

上述工作,虽然所获得的 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{BO}_6$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$)系列介质陶瓷具有较高的 $Q \times f$ 值($62\ 490 \sim 168\ 300\ \text{GHz}$),且介电常数始终小于20,但谐振频率温度系数的绝对值仍然较大. 针对 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ 体系,本文通过离子掺杂方法调节陶瓷烧结行为、材料物相组成、显微结构和微波介电性能,以期获得谐振频率温度系数接近于零值($|\tau_f| < 10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)且

$Q \times f$ 值高($>80\ 000\ \text{GHz}$),可用于高频通讯的低介电常数微波介质陶瓷.

1 实验

以分析纯 Li_2CO_3 、 ZnO 、 CaCO_3 、 Co_2O_3 和 TiO_2 为原料,按照 $\text{Li}_2\text{Mg}_{2.95}\text{M}_{0.05}\text{TiO}_6$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ca}$)的化学计量比,设计了实验化学组成(表1). 按照图1所示工艺流程制备样品. 配料后,置于行星球磨机中以 $320\ \text{r/min}$ 的转速球磨6h混料,烘干、过筛、控制粒度分布,升温至 $1\ 000^\circ\text{C}$ 预烧4h. 二次球磨、烘干后,加入质量分数为5%的PVA(聚乙烯醇)水溶液造粒;用油压式粉末压片机加压至 $20\ \text{MPa}$,保压3min,脱模后得到 $\Phi 10 \times 5\ \text{mm}$ 的小圆柱. 将素坯升温至 600°C ,保温3h排除黏结剂,继续升温至 $1\ 250 \sim 1\ 430^\circ\text{C}$,保温6h,制得所需陶瓷试样.

表1 $\text{Li}_2\text{Mg}_{2.95}\text{M}_{0.05}\text{TiO}_6$ 化学成分表

Tab.1 Chemical composition of the

样号	$\text{Li}_2\text{Mg}_{2.95}\text{M}_{0.05}\text{TiO}_6$			mol
	Li_2O	MgO	MO	
S1(M = Mg)	0.217	0.661	—	0.217
S2(M = Zn)	0.215	0.646	0.011	0.215
S3(M = Co)	0.215	0.646	0.012	0.215
S4(M = Ca)	0.215	0.644	0.019	0.215

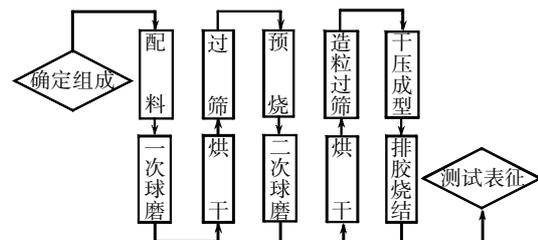


图1 微波介质陶瓷制备流程图

Fig.1 Flow chart of microwave dielectric ceramics preparation

采用阿基米德排水法测定陶瓷样品的相对密度. 采用日本理学公司Ultima IV型多功能X射线衍射仪分析得到陶瓷样品物相. 采用日本日立公司S4800型扫描电子显微镜观察获得陶瓷样品的微观形貌. 采用AgilentE8363A型矢量网络分析仪,用Hakki-Coleman介电柱谐振法测量陶瓷样品在 $5 \sim 15\ \text{GHz}$ 范围内的介电常数及品质因数. 使用高低温交变湿热试验箱测得 $-40 \sim 60^\circ\text{C}$ 温度范围内陶瓷样品的谐振频率温度系数.

2 结果分析

2.1 烧结性能

4 组不同化学组成样品的线收缩率和相对密度随烧成温度的变化情况分别如图 2、图 3 所示. 在 1 250 °C 时, S1、S2 两组样品的线收缩率均只有 3% 左右, 之后随烧成温度的上升有明显的增加. S1 样品的相对密度在 1 250 °C 时为 2.81 g/cm^3 , 在 1 310 °C 时显著增加, 之后随烧成温度的升高变化不大, 说明它在 1 250 °C 烧结后样品致密性较差. S2 样品的相对密度随烧成温度的上升先小幅增加, 但在 1 370 °C 大幅降低. 温度升高使液相增加, 有助于晶粒生长, 但晶粒尺寸分布均匀性变差, 不利于晶粒间紧密结合. S3、S4 两组样品的线收缩率随烧成温度的上升而微量增加, 始终分别稳定在 8% 和 11% 左右, 两组样品的相对密度均随烧成温度的上升而先增加后稍下降, 这与图 2 中线收缩率的变化形势相同.

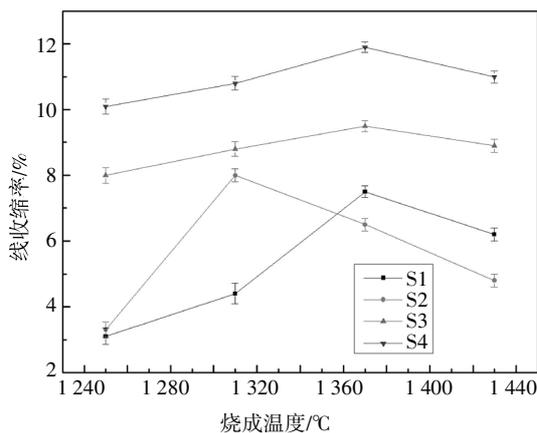


图 2 不同烧成温度下实验样品的线收缩率

Fig.2 Linear shrinkage of test samples at different firing temperatures

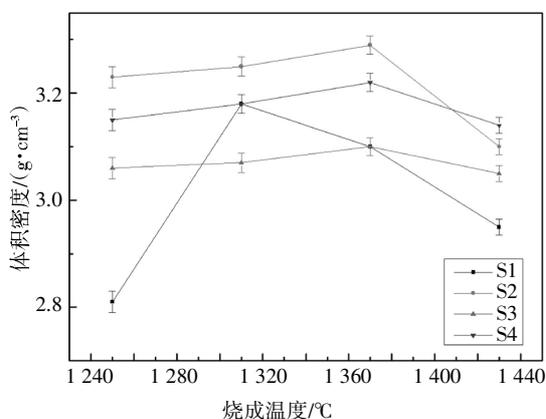


图 3 不同烧成温度下实验样品的相对密度

Fig.3 The relative densities of test samples at different firing temperatures

2.2 物相组成与显微结构

$\text{Li}_2\text{Mg}_{2.95}\text{M}_{0.05}\text{TiO}_6$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ca}$) 陶瓷在 1 310 °C 烧成样品的粉末 XRD 图谱如图 4 所示. 将 4 个 XRD 图谱分别与标准 JCPDS 卡片进行对比, 发现其若干个衍射峰的特征均与 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{SnO}_6$ (JCPDS # 39-0932) 相符合, 只是衍射角略有偏移, Ti^{4+} ($R = 0.0605 \text{ nm}$, $\text{CN} = 6$) 的离子半径比 Sn^{4+} ($R = 0.069 \text{ nm}$, $\text{CN} = 6$) 小, 所以 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ 图谱衍射峰所对应的衍射角较大^[9]. 4 组样品的主晶相均为 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$. 4 个图谱上都存在少量的 Mg_2TiO_4 相 (JCPDS # 25-1157). 按主晶相 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ 化学计量比设计的 S1 样品化学组成, 试样中出现了 Mg_2TiO_4 相, 说明样品出现了 Li^+ 的亏损, 这可能是由少量 Li^+ 在烧结过程中发生了逸失所致. 在 S4 样品的图谱中明显出现了若干个与 CaTiO_3 标准图谱 (JCPDS # 22-0153) 相符合的衍射峰, 说明 S4 样品中确实生成了 CaTiO_3 二次相, 这个结果与前文推测相一致.

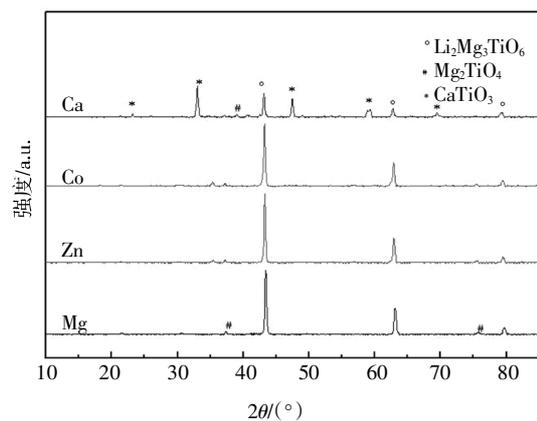


图 4 不同化学组成样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of samples with different chemical compositions

如图 5 所示, 1 250 °C 时, 固相反应速率较小, 晶粒大小不一、未完全长大, 颗粒间结合程度较低, 导致气孔较多, 样品处于欠烧状态 (图 5(a)). 1 310 °C 时, 晶粒明显长大, 晶粒间的气孔相显著减少 (图 5(b)). 1 370 °C 时, 晶粒生长完全, 但由于温度升高, 晶界间出现由锂蒸发导致的气孔相 (图 5(c)). 1 430 °C 时, 气孔急增, 晶粒变形, 样品处于过烧状态 (图 5(d)).

S4 样品在不同温度下烧结的 SEM 形貌图如图 6 所示. 1 250 °C 时, 可见到大小明显不同的两种晶粒 (图 6(a)). 结合 XRD 物相分析结果, 判断大颗粒

A 是 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$, 晶粒尺寸在 $50\ \mu\text{m}$ 左右; 小颗粒 B 是 CaTiO_3 , 晶粒尺寸在 $20\ \mu\text{m}$ 左右. 但由于两者均较为分散、未紧密结合, 导致气孔相偏多. $1310\ \text{C}$ 时, 小晶粒 D 明显长大, 尺寸在 $30\ \mu\text{m}$ 左右, 且与大晶粒 C 紧密结合形成稳定复合结构, 气孔相减少 (图 6(b)). 当烧成温度为 $1370\ \text{C}$ 时, 大、小晶粒愈益结合紧密, 气孔相进一步减少, 但此时晶界析出的杂质相 E 显著增加, 这将会对其性能造成极大影响 (图 6(c)). 而在 $1430\ \text{C}$ 时, 由于温度过高, 晶粒开始软化变形, 气孔相又开始增加 (图 6(d)).

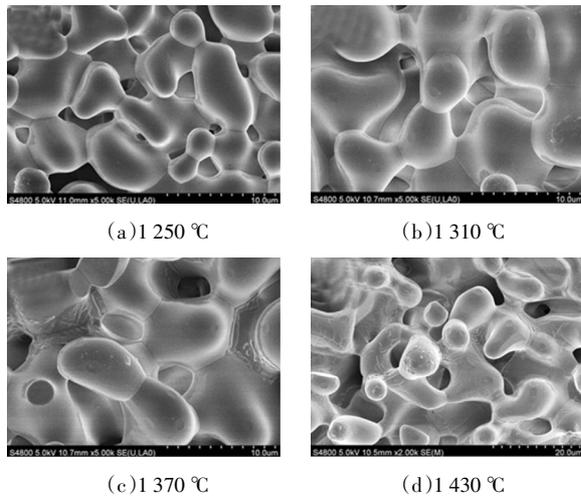


图 5 不同温度下烧结 S1 样品的 SEM 形貌图
Fig.5 SEM morphology of sintered S1 samples at different temperatures

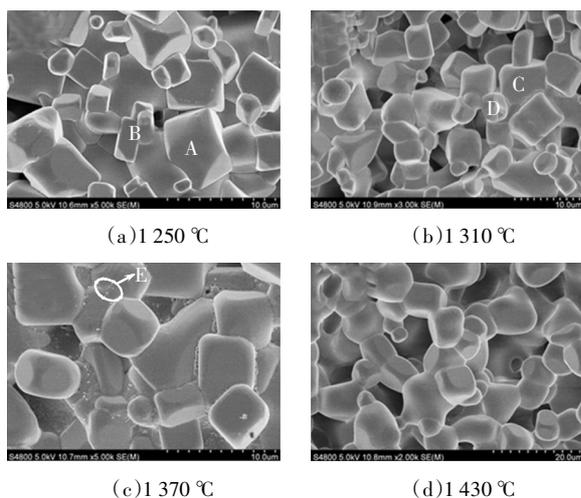


图 6 不同温度下烧结 S4 样品的 SEM 形貌图
Fig.6 SEM morphology of sintered S4 samples at different temperatures

2.3 介电性能

2.3.1 介电常数

掺杂离子种类与烧成温度都可影响陶瓷材料的介电常数 ϵ_r (图 7). 根据介电常数混合物法则:

$$\ln \epsilon_r = V_1 \ln \epsilon_1 + V_2 \ln \epsilon_2 + \dots + V_n \ln \epsilon_n \quad (1)$$

式中: ϵ_r 为混合体系介电常数; V_n 为各相体积分数; ϵ_n 为各相介电常数.

不同的物相, 其介电常数应该是不同的. 不同的掺杂离子, 可形成不同的物相, 从而所得产物的介电常数也是不同的. 具体的介电常数值, 可通过式(1)计算. 依据上式原理及相关参数^[11-13], 因 S4 样品存在着介电常数高达 170 的 CaTiO_3 相, 所以其介电常数可能较大. 但实际情况是, S4 的介电常数虽然略大于其它 3 个样品, 但仍然在小于 20 范围内, 符合期望介电常数值. 这说明, S4 样品中, CaTiO_3 相量所占的比重是很小的. 4 组化学组成样品的介电常数 ϵ_r 均随烧成温度的升高而呈现先上升后下降的趋势.

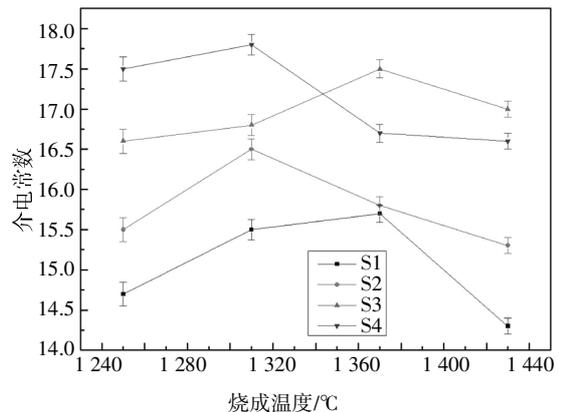


图 7 不同烧成温度下实验样品的介电常数

Fig.7 Dielectric constants of test samples at different firing temperature

2.3.2 品质因数

品质因数 $Q \times f$ 也受掺杂离子的种类及烧成温度等因素的影响 (图 8). 一般而言, 晶粒生长均匀充分、结构均匀致密、杂质和缺陷少的致密烧结体品质因数自然就高. S4 化学组成样品相对密度较高, 烧结较致密, 气孔相较少 (图 6), 显示出最高 $Q \times f$ 值. 相应地, S1 样品烧结情况较差, 晶粒间未紧密结合, 气孔相较多 (图 5), 因而其 $Q \times f$ 值较不理想. 与原体系样品的 $Q \times f$ 值相比, 这四组样品的品质因数

均偏低,这可能就是因为烧成没有致密,样品中存在着杂质、缺陷以及测量误差等因素有关。 Li^+ 逸失,也可能是介电损耗值增大的原因^[9]。

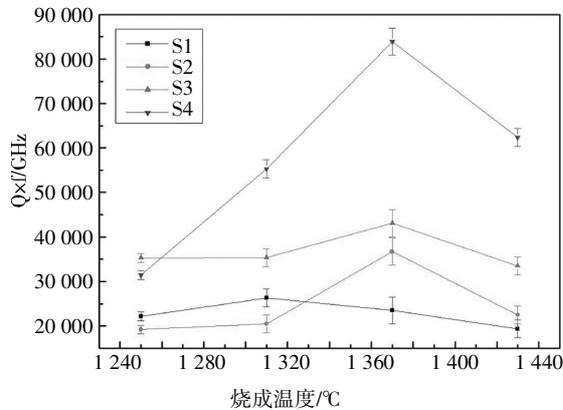


图 8 不同烧成温度下实验样品的品质因数

Fig.8 Quality factors of test samples at different firing temperatures

4 组样品 S1、S2、S3、S4 分别在 1 310 °C、1 370 °C、1 370 °C、1 370 °C 下的 $Q \times f$ 值相对较高,这与分析烧结性能时的预测结果相一致。S4 样品整体 $Q \times f$ 值在整个实验中均相对较高。这是掺 Ca^{2+} 后体系中生成了 CaTiO_3 二次相,填充了因 Li^+ 逸失产生的气孔相,能够与 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ 彼此共存形成稳定的复合体系,从而使品质因数大幅提高,因此掺 Ca^{2+} 样品的整体性能均明显优于其他化学组成样品。

2.3.3 谐振频率温度系数

谐振频率温度系数 τ_f 也随着掺杂离子和烧成温度的不同而有一定变化(图 9)。其中, S1、S2、S3 样品的温度系数始终在原体系($\tau_f = -39 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)范围内上下变动,而 S4 样品温度系数曲线比其他三组样品更趋近于零。显然,这是在主体温度系数为负值的 S4 样品中生成了具有正温度系数($\tau_f = +800 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)的 CaTiO_3 二次相,从而起到了有效的调控作用。

3 结论

1) 制备了主晶相为 $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ 的微波介质陶瓷,可能是由于体系 Li^+ 的逸失,掺加 Mg^{2+} 的陶瓷中形成了少量 Mg_2TiO_4 杂质相,其中掺 Ca^{2+} 的样品还生成了 CaTiO_3 杂质相,由此引起了材料介电性能的变化。

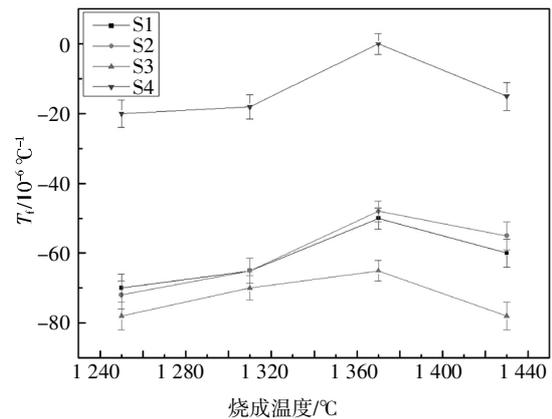


图 9 不同烧成温度实验样品的谐振频率温度系数

Fig.9 Resonant frequency temperature coefficients of samples at different firing temperatures

2) 介电常数 ϵ_r 均在 14~20 范围内,且随烧成温度的升高而呈现先上升后下降的趋势。其中掺 Ca^{2+} 的样品因形成了本征介电常数达 170 的 CaTiO_3 而使样品的介电常数 ϵ_r 值大于其它样品。

3) 掺 Ca^{2+} 样品的 $Q \times f$ 值整体均高于其它 3 组样品,在 1 370 °C 烧结 6 h 的陶瓷样品显示出最佳介电性能: $\epsilon_r = 16.7$, $Q \times f = 83\,900 \text{ GHz}$, $\tau_f = 0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

4) 谐振频率温度系数 τ_f 多在 $-39 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 附近变动,与烧成温度的变化有一定的关系。但掺 Ca^{2+} 样品因为形成了少量的具有较高的正温度系数($\tau_f = +800 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)的 CaTiO_3 相,而使其温度系数比其它三组更趋近于零值,从而起到了有效的调控作用。

5) 该系列微波介质陶瓷可应用于微波陶瓷介质谐振器、GPS 陶瓷天线、高频覆铜板等微波基板和高端微波器件,在民用和军事等领域都有广泛的应用前景。

致谢

感谢湖南大学电气工程学院李皓老师与郴州功田电子陶瓷技术有限公司李秋均高级工程师、肖练平工程师在论文工作过程中给予的帮助。

参考文献

- [1] VANDERAH T A. Talking ceramics [J]. Science, 2002, 298 (5596): 1182—1184.
 - [2] 宋开新. 低介电常数微波介质陶瓷[D]. 杭州: 浙江大学材料科学与工程学院, 2007: 86—87.
- SONG K X. Low dielectric constant microwave dielectric ceramics

- [D]. Hangzhou: School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, 2007: 86—87. (In Chinese)
- [3] 陈东福. CaO-SiO₂-SnO₂ 系低介电常数微波介质陶瓷 [D]. 广州: 华南理工大学材料科学与工程学院, 2012: 42—43.
CHEN D F. CaO-SiO₂-SnO₂ based microwave dielectric ceramics with low dielectric constant [D]. Guangzhou: School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, 2012: 42—43. (In Chinese)
- [4] FU Z F, LIU P, MA J L, *et al.* Novel series of ultra-low loss microwave dielectric ceramics: Li₂Mg₃BO₆, (B=Ti, Sn, Zr) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 36(3): 625—629.
- [5] FU Z F, LIU P, MA J L, *et al.* New high Q low-fired Li₂Mg₃TiO₆ microwave dielectric ceramics with rock salt structure [J]. Materials Letters, 2015, 164: 436—439.
- [6] FU Z F, LIU P, MA J L, *et al.* Novel temperature stable Li₂Mg₃TiO₆-SrTiO₃ composite ceramics with high Q for LTCC applications [J]. Materials Letters, 2017, 200: 264—269.
- [7] WU H T, EUNGSOO K. Correlations between crystal structure and dielectric properties of high-Q materials in rock-salt structure Li₂O-MgO-BO₂ (B=Ti, Sn, Zr) systems at microwave frequency [J]. RSC Advanced, 2016, 53: 47443—47453.
- [8] ZHANG P, XIE H, ZHAO Y H, *et al.* Microwave dielectric properties of low loss Li₂(Mg_{0.95}A_{0.05})₃TiO₆ (A=Ca²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺) ceramics system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 689: 246—249.
- [9] SONG J, ZHANG J, ZUO R Z. Ultrahigh Q values and atmosphere-controlled sintering of Li_{2(1-x)}}Mg₃ZrO₆ microwave dielectric ceramics [J]. Ceramics International, 2017, 43: 2246—2251
- [10] PAN H L, CHENG L, WU H T. Relationships between crystal structure and microwave dielectric properties of Li₂(Mg_{1-x}Co_x)₃TiO₆ (0 ≤ x ≤ 0.4) ceramics [J]. Ceramics International, 2017, 43: 15018—15026.
- [11] 杨秀玲. MgTiO₃-CaTiO₃ 基微波介质陶瓷材料介电性能研究 [D]. 成都: 西华大学材料科学与工程学院, 2009: 92—94.
YANG X L. Study on dielectric behavior of MgTiO₃-CaTiO₃ based microwave dielectric ceramics [D]. Chengdu: School of Materials Science and Engineering, Xihua University, 2009: 92—94. (In Chinese)
- [12] 卢正东. (Mg_{1-x}Co_x)TiO₃ 基微波介质陶瓷改性研究 [D]. 南京: 南京工业大学材料科学与工程学院, 2010: 1—28.
LU Z D. Study on modification of (Mg_{1-x}Co_x)TiO₃-based microwave dielectric ceramics [D]. Nanjing: School of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, 2010: 1—28. (In Chinese)
- [13] 赵莉. (Mg, Zn)TiO₃ 基微波介质陶瓷改性研究 [D]. 南京: 南京工业大学材料科学与工程学院, 2011: 1—17.
ZHAO L. Study on modification of (Mg, Zn)TiO₃-based microwave dielectric ceramics [D]. Nanjing: School of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, 2011: 1—17. (In Chinese)