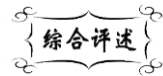


中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2024) 01-0044-15
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2024.01.004



面向 5G 通信的微波介质陶瓷材料的研究进展与展望

张鹏, 林健, 贾强, 杨晓军, 李辉

北京工业大学 材料与制造学部材料加工教研室, 北京 100124

摘要: 微波介质陶瓷材料已成为 5G 通信天线、滤波器等关键部件的重要候选材料。为实现 5G 通信设备的小型化、高集成度, 迫切需要微波陶瓷材料具有高频率稳定性、低损耗、高品质因子等特性。本文针对 5G 通信对微波介质陶瓷材料的新技术需求, 概述了微波陶瓷材料在 5G 通信中的应用, 着重对现有低介电常数、中介电常数和高介电常数微波陶瓷材料体系进行了回顾, 并提出了进一步提升微波陶瓷高频率、低损耗、温度稳定性等性能的发展方向。本文旨在为研发新一代满足 5G 及其以上通信技术需求的微波介质陶瓷材料提供参考。

关键词: 第五代移动通信技术; 微波介质陶瓷; 微波介电性能; 应用

Research Progress and Prospect of Microwave Dielectric Ceramic Materials for 5G Communication

ZHANG Peng, LIN Jian, JIA Qiang, YANG Xiao-Jun, LI Hui

Materials Processing Teaching and Research Section, Faculty of Materials and Manufacturing,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract: Microwave This comprehensive review provides an in-depth exploration of the pivotal role played by microwave dielectric ceramics in the ever-evolving landscape of 5G communication technology. With the advent of 5G, characterized by ultra-high frequency, extensive bandwidth, and low latency, microwave dielectric ceramics have become indispensable components, providing essential support for high-speed data transmission. Their applications extend across critical components such as antennas, filters, and Radio Frequency (RF) front-end modules within

收稿日期: 2023-04-10

收到修改稿日期: 2023-12-15

第一作者: 张鹏(1986-), 男, 河北青县人, 助理研究员。E-mail: peng.zhang@bjut.edu.cn。

通信作者: 李辉(1976-), 男, 湖北枝江人, 副教授。E-mail: Hui.Li@bjut.edu.cn。

microwave communication systems.

As 5G technology advances and communication frequencies escalate, new challenges and heightened technical requirements have surfaced, necessitating continuous research and innovation in the field. This paper delves into key aspects of ongoing research, placing particular emphasis on the imperative to enhance the frequency response range, minimize material loss, and improve quality factors. These advancements are crucial to meeting the demands of high-speed data transmission inherent in 5G communication technology.

The paper categorizes microwave dielectric ceramics into low, medium, and high dielectric constant types, underscoring their irreplaceable roles in 5G communication devices. Applications in 5G antennas, filters, and RF front-end modules are detailed, providing a comprehensive understanding of the diverse and crucial functions these materials perform to enable advanced communication capabilities.

A thorough analysis of key technical requirements follows, with a focus on optimizing high-frequency characteristics, achieving low loss, and attaining high-quality factors. The review then explores the latest advancements in microwave dielectric ceramic materials, presenting developments in low, medium, and high dielectric constant ceramics. Innovations in these areas not only enhance the performance of existing 5G communication systems but also pave the way for the potential development of future-generation communication technologies.

Looking towards the future, the paper outlines essential directions for the field, recognizing the need to develop novel microwave dielectric ceramic materials to meet the evolving requirements of 5G and beyond. Emphasis is placed on optimizing environmentally friendly low-temperature sintering processes, which are integral for sustainable and energy-efficient production. Additionally, the integration of microwave dielectric ceramics with 5G communication devices is highlighted as a crucial area for further exploration.

As 5G progresses and the prospect of 6G looms, the material's frequency stability, high-temperature stability, and environmental temperature reliability become increasingly critical. This necessitates ongoing research and development efforts to ensure the continued success and widespread application of 5G technology.

In conclusion, this extensive review provides valuable insights into the current state, challenges, and future prospects of microwave dielectric ceramics in 5G communication. Addressing these challenges and pursuing the outlined research directions will undoubtedly contribute significantly to the continued innovation and success of 5G technology, ensuring its widespread application and furthering the evolution of communication systems.

Keywords: 5G; microwave dielectric ceramics; microwave dielectric properties; applications

随着移动通信技术的快速发展，5G 正在重塑数字化社会的格局。其超高频、大带宽和低时延的特性，将为人类生活和产业升级带来深刻影响。在支撑 5G 通信技术实现超高速率数据传输的过程中，微波介质陶瓷材料发挥着关键的基础支撑作用。微波介质陶瓷作为一类功能性材料，因其稳定的介电特性、低介电损耗以及良好的温度稳定性，在微波通信系统的天线、滤波器、耦合器等组件

中得到了广泛应用^[1-5]。

然而, 随着通信频段的不断提高, 5G 对微波介质陶瓷材料提出了更高的技术要求和新的挑战。目前的研究重点集中在如何进一步提升微波陶瓷的频率响应范围、降低材料损耗、提高品质因子等关键电性能指标。这些方面的突破将为 5G 通信技术的性能提升和稳定运行提供重要支持。

此外, 开发新型微波陶瓷材料, 实现绿色可控的低温烧结工艺, 以及推动微波陶瓷与 5G 通信电子器件的匹配也是当前研究者面临的新课题。通过探索新的陶瓷材料及制备工艺, 可以进一步拓展 5G 通信技术的应用场景, 并推动行业的可持续发展。

本文将全面回顾微波介质陶瓷材料在 5G 通信技术中的应用背景、关键技术需求和最新研究进展, 并对下一步发展方向进行展望。通过深入研究微波介质陶瓷的特性和性能, 我们可以为 5G 通信技术的进一步创新与升级提供有益的参考和支持, 促进 5G 技术的快速发展与应用普及。

1 微波介质陶瓷在 5G 通信中的应用

1.1 微波介质陶瓷在 5G 天线中的应用

微波介质陶瓷在 5G 天线中扮演着至关重要的角色。作为天线基底材料, 微波介质陶瓷具有优异的介电特性, 能够提供稳定的介电常数和低损耗, 从而实现高频率下的优秀性能。其尺寸适应性也使得陶瓷天线能够灵活适应不同的设计需求, 有助于实现天线小型化和高集成度。此外, 微波介质陶瓷还具有良好的耐高温性能和稳定的机械性能, 使得陶瓷天线在恶劣环境下依然能够保持卓越的性能^[6-9]。

研究人员在微波介质陶瓷的天线应用方面不断进行探索和优化。通过改进陶瓷材料的微结构和组分配比, 以及采用新型陶瓷材料, 可以进一步提高陶瓷天线的频率特性、尺寸精度和性能稳定性。这些技术的应用为 5G 天线的设计和制造提供了更多的选择和可能性。

1.2 微波介质陶瓷在 5G 滤波器和耦合器中的应用

5G 通信系统中的滤波器和耦合器是确保通信信号质量和通信频谱有效利用的重要组件。微波介质陶瓷在滤波器和耦合器中的应用也备受关注。

在滤波器方面, 微波介质陶瓷能够实现较高的品质因子和较低的损耗, 从而保证滤波器的高性能和稳定性。通过优化陶瓷材料的组分和微结构, 可以进一步提高滤波器的性能指标, 满足 5G 通信对滤波器高频特性和尺寸紧凑性的要求^[10-13]。

耦合器在 5G 通信中也具有重要作用, 它用于在不同部件之间传输信号, 确保通信系统的协同运作。微波介质陶瓷在耦合器中的应用, 可以实现耦合器的高效能和低损耗。优化陶瓷材料的特性, 可以进一步提高耦合器的功率处理能力和频率带宽^[14, 15]。

1.3 微波介质陶瓷在 5G 射频前端模块中的作用

射频前端模块是 5G 通信系统的重要组成部分, 负责信号的放大、滤波、混频等处理。微波介质陶瓷在射频前端模块中的应用, 主要涉及关键组件的设计和制造。

在射频前端模块中, 微波介质陶瓷常用于射频滤波器、耦合器和功分器等组件的制造。通过选

择合适的陶瓷材料，并优化材料的加工工艺，可以实现这些组件在高频率和高功率条件下的优异性能。此外，微波介质陶瓷还可以在射频前端模块中用于实现高集成度和小型化设计，为 5G 通信设备的便携性和高效性提供支持^[16-18]。

2 5G 微波介质陶瓷的关键技术需求

2.1 高频率特性优化

5G 通信系统工作在较高的频率范围，因此对微波介质陶瓷的高频率特性提出了更高的要求。其中最关键的参数之一是介电常数，它直接影响着波导的传输速率和天线的辐射性能。为了适应更高频率的应用，需要研发新型微波介质陶瓷材料，使其在高频率下能够保持较高的介电常数稳定性和精确性。

此外，在高频率下，微波介质陶瓷还面临着较大的波导损耗和传输信号的衰减问题。为了优化高频特性，需要进一步降低陶瓷材料的损耗，提高材料的 Q 值（品质因子）。通过控制陶瓷材料的微结构和晶体缺陷等方式，可以有效降低介质的损耗，从而提高通信系统的传输效率和性能稳定性。

2.2 低损耗和高品质因子的实现

低损耗和高品质因子是 5G 微波介质陶瓷的关键技术需求之一。低损耗能够减少信号在陶瓷材料中的衰减，从而保证信号传输的稳定性和可靠性。高品质因子是衡量陶瓷材料能量储存和释放能力的重要指标，它直接影响着材料的频率选择性和信号处理性能。

为了实现低损耗和高品质因子，需要深入研究微波介质陶瓷的化学成分和结晶结构，并优化材料的制备工艺。精密的陶瓷加工工艺可以有效减少材料中的缺陷和损伤，提高材料的质量和稳定性。此外，借助先进的材料表征技术，可以对微波介质陶瓷的性能进行全面分析和评估，为优化材料设计提供科学依据。

2.3 尺寸和重量的优化

在 5G 通信设备中，尺寸和重量的优化至关重要。微波介质陶瓷作为关键组件之一，其尺寸和重量的优化也成为挑战。尺寸小巧的微波介质陶瓷有助于实现通信设备的小型化和高集成度，从而提高设备的便携性和灵活性。

为了优化尺寸和重量，可以采用新型陶瓷材料和成型工艺，以提高陶瓷材料的致密性和机械强度。在设计阶段，通过精确的模拟和仿真技术，可以优化陶瓷天线、滤波器和耦合器等组件的结构，减少不必要的空间占用。

3 微波介质陶瓷材料的研究进展

如图 1 所示，微波介质陶瓷的研究与发展主要集中在三个方向：毫米波通信使用的低介电常数高品质因数的微波介质陶瓷，基站通信使用的中介高品质因数微波介质陶瓷以及移动通信器件小型化使用的高介微波介质陶瓷。

3.1 低介电常数微波介质陶瓷

低介电常数微波介质陶瓷的介电常数 ϵ_r 通常小于 20^[20]。这类微波介质陶瓷材料在高频率下具有高品质因数和低介质损耗, 在 $f \geq 10\text{GHz}$ 的高频微波通讯领域, 例如卫星通信和雷达技术中发挥着关键作用。随着传统星地通信的频段趋近饱和, 对更高频率的毫米波和亚毫米波频段的需求日益增加^[21]。为了满足这些高频率应用的要求, 超低介电常数 ($\epsilon_r < 15$) 且具有高 Q 值和近零谐振频率温度系数的微波介质材料变得越来越受到关注。

低介电常数微波介质陶瓷通常包括以下几种典型的材料体系:

(1) Al_2O_3 体系

Al_2O_3 微波介质陶瓷是一种应用非常广泛的材料, 其晶体结构属于斜方晶系, 呈八面体结构。其中, Al^{3+} 位于八面体的正中位置, O^{2-} 则处于八面体的顶角, 通过共同的棱边连接各个八面体。 Al_2O_3 微波介质陶瓷的微波介电性能为: $\epsilon_r = 9.8$, $Q \times f = 500000\text{ GHz}$, $\tau_f = -60\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。但其烧结温度通常高于 1600°C , 且 τ_f 值较低, 限制了它在一些高温变化环境中的应用^[22]。通过在氧化铝中掺入一定量的二氧化钛可以有效的改善 Al_2O_3 陶瓷的谐振频率温度系数。通过两种氧化物的配比调控, 可以使复合材料的总体频率温度系数通过互补效应调节至接近零的值, 通常可调节至 $-10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 到 $+10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 之间, 从而获得频率稳定性好的陶瓷材料。当二氧化钛的掺杂量约为氧化铝质量的 6% 时, 可获得频率温度系数最接近零的复合氧化铝陶瓷。然而, 引入高价钛离子进入氧化铝晶格会生成电荷失衡, 形成氧空位, 增加结构缺陷, 同时, 高的烧结温度也会导致杂相 Al_2TiO_5 的生成, 增加介电损耗^[23, 24]。

大量研究表明, 通过添加剂改性是改善 Al_2O_3 微波介质陶瓷性能有效手段, 但仍存在一定问题^[25-30]。如何在调控频率温度系数、降低烧结温度的同时, 保持 Al_2O_3 陶瓷低介电损耗的优势, 需要进行深入研究与探索, 以实现 Al_2O_3 陶瓷的性能突破。

(2) 钨酸盐体系

AWO_4 是主要的钨酸盐体系微波介质陶瓷, 其中 A 可以为 Ca、Sr、Ba、Co、Mg、Zn、Ni 等元素^[33-36]。 AWO_4 系列陶瓷的晶体结构主要取决于 A 位的阳离子半径。当 A 为 Ca、Sr、Ba 等较大的阳离子时 (离子半径 $> 0.97\text{\AA}$), 形成四方晶系的白钨矿结构, 在白钨矿结构中 A^{2+} 与 O^{2-} 八配位, W^{6+} 与 O^{2-} 四配位形成 WO_4^{2-} 四面体结构。 A^{2+} 和 WO_4^{2-} 四面体有序立方堆积。所有 O^{2-} 与两个 A^{2+} 和一个 W^{6+} 配位。而当 A 为 Co、Mg、Zn、Ni 等较小的阳离子时 (离子半径 $< 0.97\text{\AA}$), 则形成单斜晶系的黑钨矿结构, 在黑钨矿结构中, A^{2+} 和 W^{6+} 都与 O^{2-} 六配位, 形成八面体结构, 层间八面体有序堆积。一半的 O^{2-} 与两个 W^{6+} 配位, 另一半则与两个 A^{2+} 配位。这种结构差异直接影响了它们的微波介电性能。白钨矿结构的钨酸盐烧结温度较低 ($900\text{--}1000^\circ\text{C}$), $\epsilon_r = 8.33\text{--}10.7$, $Q \times f = 58855\text{--}60000\text{ GHz}$,

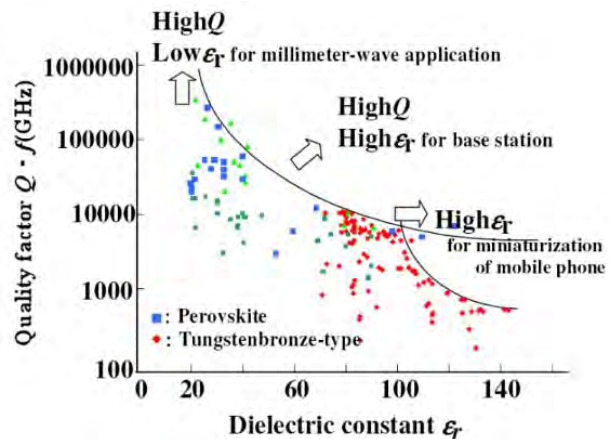


图 1 微波介质陶瓷研究与发展的三个方向^[19]

Figure 1 Three directions of research and development of microwave dielectric ceramics

$\tau_f = -48 \sim -64 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ [37, 38]。黑钨矿结构的钨酸盐烧结温度在 $950 \sim 1200^\circ\text{C}$ 之间, $\varepsilon_r = 9.7 \sim 13.5$, $Q \times f = 5400 \sim 62800 \text{ GHz}$, $\tau_f = -30 \sim -64 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ [39]。通过高能球磨、阳离子取代以及复合材料可以进一步改善材料的微波介电性能, 同时推进钨酸盐的低温共烧制备 [40, 41]。Du [42] 等人通过 Li^{1+} 、 Bi^{3+} 替代 Ca^{2+} 获得了具有可以低温烧结的新型微波介质陶瓷, 在 900°C 烧结的材料 $\varepsilon_r = 10.2$, $Q \times f = 46049 \text{ GHz}$, $\tau_f = +36 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$; Hu [43] 等人通过在 CaWO_4 中复合 $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{WO}_4$ 获得了可低温烧结的微波介质陶瓷, 在 900°C 烧结的材料 $\varepsilon_r = 10.76$, $Q \times f = 28754$, $\tau_f = -0.54 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$, 且与 Ag 电极烧结过程兼容性良好, 具有低温共烧材料的应用前景。

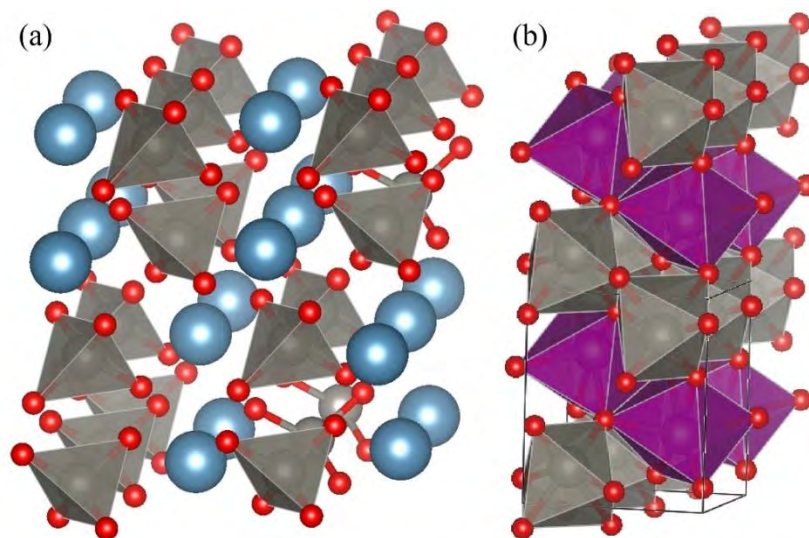


图 2 AWO₄ 晶体结构: (a) 四方白钨矿 CaWO_4 [31]; (b) 单斜黑钨矿 MnWO_4 [32]

Figure 2 Crystal structure of AWO₄: (a) Tetragonal scheelite CaWO_4 [31]; (b) Monoclinic wolframite MnWO_4 [32]

(3) 钛酸盐体系

钛酸盐微波介质陶瓷的种类很多, 具有低介电常数的钛酸盐体系主要是钛酸镁体系, 这类陶瓷质量轻, 原材料价格便宜且具有很好的温度稳定性, 因此具有产业化前景。钛酸镁主要分为以下三种不同的化合物: 正钛酸镁 (Mg_2TiO_4)、偏钛酸镁 (MgTiO_3) 以及二钛酸镁 (MgTi_2O_5)。其中, Mg_2TiO_4 和 MgTiO_3 都具有良好的微波介电性能, 得到了广泛的研究, 而 MgTi_2O_5 因为其晶粒容易常长大, 并且介电损耗较大, 一般是制备过程中避免产生的杂相, 没有实际的研究价值 [46]。

Mg_2TiO_4 是立方晶系的反尖晶石结构, 在这种结构中, O^{2-} 成立方紧密堆积, 半数的 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 占据八面体空隙, 另半数 Mg^{2+} 占据四面体空隙 [47]。 Mg_2TiO_4 的烧结温度为 1450°C , 其介电性能为: $\varepsilon_r = 14$, $Q \times f = 150000 \text{ GHz}$, $\tau_f = -50 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 。高烧结温度、窄烧结范围和绝对值较大的谐振频率温度系数影响了 Mg_2TiO_4 的应用。通过添加烧结助剂和复合掺杂改性可以降低其烧结温度并改善其微波介电性能 [48-50]。采用 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等元素替代 Mg^{2+} 可以改善的 Mg_2TiO_4 微波介电性能, 获得更高的品质因数, 并且陶瓷中不易生成 MgTi_2O_5 相 [51]; 采用 CaTiO_3 、 SrTiO_3 等可以调节 τ_f 值, 在 1200°C 烧结 $0.94(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{TiO}_4-0.06\text{SrTiO}_3$, 其介电性能为: $\varepsilon_r = 18$, $Q \times f = 125600 \text{ GHz}$, $\tau_f = 0 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ [52]。不过, Belous 等的研究发现, 通过 CaTiO_3 等复合掺杂改性的陶瓷材料不易烧结, 且烧结后存在大量气孔, 需要进行进一步的研究。

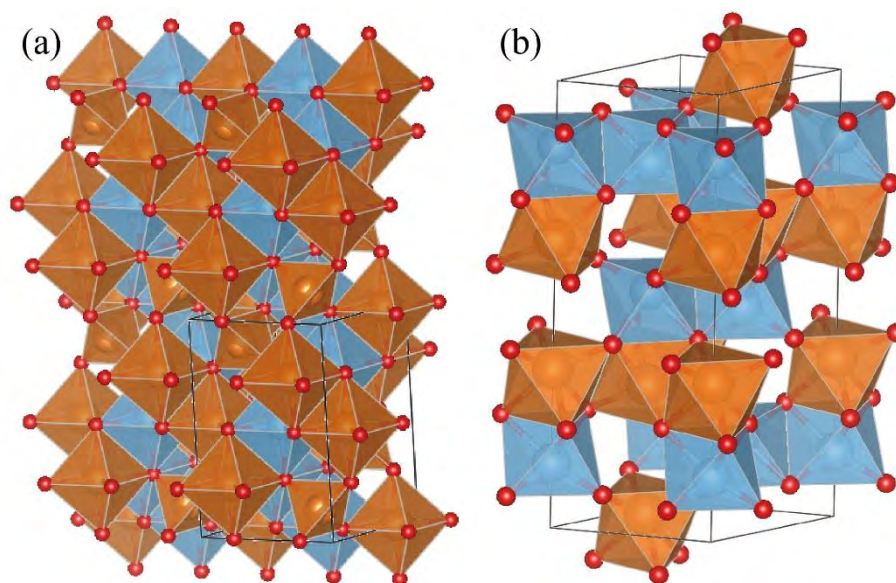


图 3 (a) Mg_2TiO_4 晶体结构^[44]; (b) MgTiO_3 晶体结构^[45]
Figure 3 (a) Crystal structure of Mg_2TiO_4 ^[44]; (b) Crystal structure of MgTiO_3 ^[45]

MgTiO_3 属于六方晶系的钛铁矿结构, 该结构中, 等量的 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 分别与 O^{2-} 形成 MgO_6 和 TiO_6 八面体结构。 MgTiO_3 烧结温度为 1350°C , 具有良好对的微波介电性能: $\varepsilon_r = 17$, $Q \times f = 160000 \text{ GHz}$, $\tau_f = -50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[53]。与 Mg_2TiO_4 相似, 高的烧结温度和较高 τ_f 值限制了其应用。因此, 大多数对于 MgTiO_3 的研究主要集中在降低其烧结温度和改善 τ_f 值。Zhang^[54] 等通过添加 $\text{CuO-B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 助烧剂使得 MgTiO_3 烧结温度降低至 900°C , 但其品质因数下降到了 20300 GHz ; 少量掺杂具有高正 τ_f 的 CaTiO_3 、 SrTiO_3 等可以调节 MgTiO_3 的 τ_f 值到近似 $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, 并提高了复合陶瓷的介电常数^[52, 55]。但 MgTiO_3 烧结温度窄, 较难合成单一相, 如果获得高纯 MgTiO_3 属是实际应用中需要解决的问题。

3.2 中介电常数微波介质陶瓷

中介微波陶瓷是指具有介电常数介于 20 到 70 之间的微波介质陶瓷。这类陶瓷材料在微波军用雷达和微波通讯系统中扮演着重要的角色, 主要应用于介质谐振器件。特别在移动通信基站的小型化需求日益迫切的背景下, 研究和开发频率温度系数小、高 Q 值、中等介电常数的微波介质陶瓷新材料变得尤为重要。

中介电常数微波介质陶瓷通常包括以下几种典型的材料体系:

(1) ABO_3 体系

ABO_3 体系为立方晶系简单钙钛矿结构微波介质陶瓷, O^{2-} 位于立方体的面心位置, 组成氧八面体, A 位离子占据立方晶胞的顶角位置, B 位离子占据晶胞

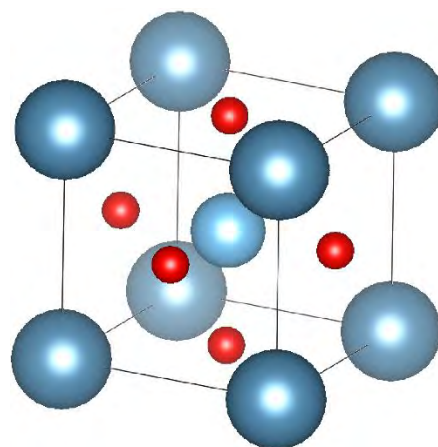


图 4 简单钙钛矿结构^[56]
Figure 4 Simple perovskite structure^[56]

的体心位置, 位于氧八面体中心。中介介电常数的微波介质陶瓷体系主要为大离子半径稀土元素的菱面体钙钛矿结构稀土铝酸盐 LaAlO_3 、 NdAlO_3 、 SmAlO_3 等^[57, 58]。在 1650°C 烧结的 SmAlO_3 的微波介电性能为: $\varepsilon_r = 20.4$, $Q \times f = 65000 \text{ GHz}$, $\tau_f = -74 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。采用化学法制备的超细 SmAlO_3 粉体可以降低其烧结温度 $100 \sim 150^\circ\text{C}$, 并获得良好的微波介电性能: $\varepsilon_r = 20.22 \sim 20.94$, $Q \times f = 74110 \sim 78600 \text{ GHz}$, $\tau_f = -74.6 \sim -69.2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[59]。 LaAlO_3 的微波介电性能为: $\varepsilon_r = 23.4$, $Q \times f = 68000 \text{ GHz}$, $\tau_f = -44 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[60]。采用固相法制备的 NdAlO_3 陶瓷的微波介电性能为: $\varepsilon_r = 22.3$, $Q \times f = 58000 \text{ GHz}$, $\tau_f = -33 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, 而采用化学法制备的超细 NdAlO_3 粉体, 降低了陶瓷的烧结温度, 在 1500°C 烧结后其微波介电性能为: $\varepsilon_r = 23$, $Q \times f = 65320 \text{ GHz}$, $\tau_f = -32.4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[61]。

(2) $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 体系

$\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 型陶瓷材料中 $\text{A} = \text{Ca}$ 、 Ba 、 Sr 等元素, $\text{B}' = \text{Zn}$ 、 Mg 、 Mn 、 Ni 、 Co 等, $\text{B}'' = \text{Nb}$ 、 Ta 。其具有复合钙钛矿六方或立方两种结构, 其中, A^{2+} 与 O^{2-} 形成密堆骨架结构, B'^{2+} 与 B''^{5+} 离子位于与氧八面体间隙, 形成 $\text{B}'\text{O}_6$ 和 $\text{B}''\text{O}_6$ 八面体。当 B'^{2+} 和 B''^{5+} 离子随机占位时为无序的立方相结构, 而当 B'^{2+} 和 B''^{5+} 离子有序的排列时, 结构为有序的六方相结构。研究指出, B 位的离子半径和电荷差距越大时, 越容易形成有序的六方结构。

比较具有代表性的 $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 为 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT)、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT)、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZN) 等^[63]。BMT 的烧结温度在 $1500 \sim 1550^\circ\text{C}$, 其微波介电性能为: $\varepsilon_r = 25$, $Q \times f = 250000 \text{ GHz}$, $\tau_f = +2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[64]。通过共沉淀法制备的超细 BMT 粉体可以降低其烧结温度 $180 \sim 250^\circ\text{C}$, 微波介电性能为: $\varepsilon_r = 23 \sim 25$, $Q \times f = 65000 \text{ GHz}$, $\tau_f = 0 \sim 3 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[65]。BZT 陶瓷的微波介电性能为: $\varepsilon_r = 29$, $Q \times f = 70000 \sim 168000 \text{ GHz}$, $\tau_f = 0.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, 其 Q 值可以通过改进烧结机制来提高, 如延长烧结时间^[66]。BZN 陶瓷的微波介电性能为: $\varepsilon_r = 41$, $Q \times f = 55670 \text{ GHz}$, $\tau_f = +27 \sim 30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, 可以通过复合 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷体系来调整 BZN 的 τ_f 值^[67]。 $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷结构的有序无序度与 Qf 值密切相关, 因此还需要在微观结构与 Qf 值的关系进行更深入的研究。

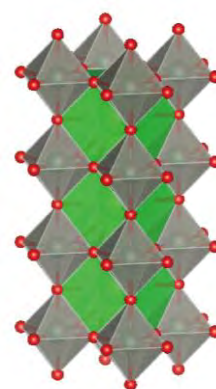


图 5 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的晶体结构^[62]

Figure 5 Crystal structure of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

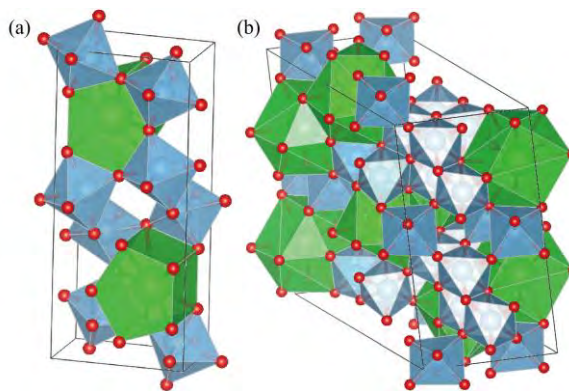


图 6 (a) BaTi_4O_9 晶体结构^[68]; (b) $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 晶体结构^[69]

Figure 6 (a) Crystal structure of BaTi_4O_9 ^[68]; (b) Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ^[69]

(3) BaO-TiO₂ 体系

BaO-TiO₂ 体系因为其价格低且微波介电性能优异而受到关注。其中, BaTi₄O₉ 和 Ba₂Ti₉O₂₀ 是主要用做微波介质陶瓷的两种材料。

BaTi₄O₉ 属于正交晶系, 每一个单胞里有两个 BaTi₄O₉ 分子, 以变形的氧八面体为骨架在三维空间里共边和共角堆积而成, Ti⁴⁺ 位于氧八面体中心附近, 而 Ba²⁺ 在氧八面体之间的空隙处, 有 10 个相近的氧原子。其微波介电性能为: $\epsilon_r = 38$, $Q \times f = 20000 \sim 36000$ GHz, $\tau_f = +15$ ppm/°C。BaTi₄O₉ 在 BaO-TiO₂ 体系中的介电损耗最低, 但是低品质因数及较高的烧结温度 (1300°C) 限制了它的应用^[70]。

Ba₂Ti₉O₂₀ 属于三斜晶系, 其中 Ba²⁺ 和 O²⁻ 以 (hcp)₃ 的排列形成六角密度层结构, Ti⁴⁺ 处于六角密堆的八面体键位处, 不同 Ti 配位的八面体之间共边或者共角连接。采用固相法在 1360°C 烧结制备 Ba₂Ti₉O₂₀ 陶瓷其微波介电性能为: $\epsilon_r = 39.53$, $Q \times f = 33800$ GHz, $\tau_f = +1.68$ ppm/°C^[71]。

3.3 高介电常数微波介质陶瓷

高介电常数微波介质陶瓷是介电常数大于 70 的微波介质陶瓷, 这类材料对器件小型化起到重要的促进作用。高介电常数陶瓷的主要优势在于其在相对小的体积内能够存储更多的电荷和电能。因此, 在 5G 通信微波器件的设计和制造中, 采用这类材料的特性有助于实现更紧凑、高效和高集成度的微波器件。

高介电常数微波介质陶瓷通常包括以下几种典型的材料体系:

(1) BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 体系

BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (BLT) 为类钙钛矿钨青铜结构, Ln 通常为稀土元素。在该结构中, 钛氧八面体 (TiO₆) 共角连接形成钨青铜结构框架。钛氧八面体之间有三种不同的空隙, 分别为: 尺寸最大的五边形空隙、尺寸稍小的菱形空隙以及尺寸最小的三角形空隙。离子半径较大的 Ba²⁺ 一般占据五边形空隙位置, 而 Ln³⁺ 则占据稍小的菱形空隙。当 Ba²⁺ 填满五边形空隙后, 也会占据一部分的四角形空隙, 而最小的三角形空隙通常不被离子占据。因为菱形空隙可以由两种离子填充的特殊性, 使得可以通过适当的离子取代或掺杂, 获得高介低损的微波介质陶瓷体系。BLT 体系的化学通式为 Ba_{6-3x}Ln_{8+2x}Ti₁₈O₅₄, Ln 存在一定的固溶度, 研究表明, Ln 元素的离子半径越大, 其固溶范围就越宽。在 Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 中, x=2/3 时其微波介电性能为: $\epsilon_r = 81$, $Q \times f = 10500$ GHz, $\tau_f = -11.3$ ppm/°C^[73]。通过对 Ba、Ln 和 Ti 元素的同族相互置换、不等价置换和多元素协同置换, 以及复合改性可以进一步调整 BaO-Ln₂O₃-TiO₂ 体系微波介电性能并降低其烧结温度^[74-76]。

(2) (A'_{1-x}A''_x)BO₃ 体系

(A'_{1-x}A''_x)BO₃ 为 A 位离子置换型复合钙钛矿结构微波介质陶瓷。作为高介电常数的微波介质陶瓷研究的主要是 ATiO₃ 陶瓷。传统的钙钛矿陶瓷 CaTiO₃ 的微波介电性能为: $\epsilon_r = 170$, $Q \times f = 3600$ GHz,

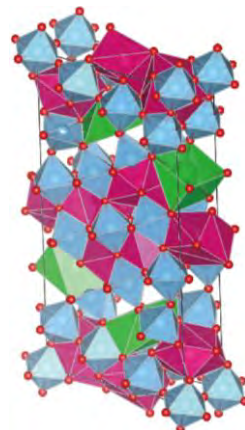


图 7 Ba_{3.87}Sm_{9.4}Ti₁₈O₅₄ 晶体结构^[72]

Figure 7 Crystal structure of Ba_{3.87}Sm_{9.4}Ti₁₈O₅₄^[72]

$\tau_f = +800$ ppm/°C; SrTiO₃ 的微波介电性能为: $\epsilon_r = 300$, $Q \times f = 3000$ GHz, $\tau_f = +1650$ ppm/°C。但较大的正 τ_f 值和较低的品质因数限制了它们的实际应用^[77]。

通常采用碱金属和镧系元素单独或协同替换 A 位元素调整钙钛矿结构从而调整微波介电性能。如 1475°C 烧结的 (Na_{0.5}Sm_{0.5})TiO₃, 其微波介电性能为: $\epsilon_r = 98$, $Q \times f = 8700$ GHz, $\tau_f = +199.7$ ppm/°C^[78]; 在 (Na_{0.5}Sm_{0.5})TiO₃ 加入 1% 的 Cr₂O₃ 可以进一步调整其微波介电性能至: $\epsilon_r = 96$, $Q \times f = 11854$ GHz, $\tau_f = +171.2$ ppm/°C^[79]。因为该体系的 τ_f 绝对值较高, 因此通常不会单独使用, 而是作为补偿材料与其他微波介质陶瓷复合使用。

(3) CaO-Li₂O-Ln₂O₃-TiO₂ 体系

CaO-Li₂O-Ln₂O₃-TiO₂ 是一个复合钙钛矿体系, 实际上是由 (Li_{0.5}Ln_{0.5})TiO₃ 和 CaTiO₃ 复合而成^[80]。如上所述, CaTiO₃ 具有高 ϵ_r 和大的正 τ_f 值, 而 (Li_{0.5}Ln_{0.5})TiO₃ 则具有高 ϵ_r 和较大的负 τ_f 值。因此对这两种材料进行一定比例的复合有望得到高 ϵ_r 和 τ_f 近似零的微波介质陶瓷。Ezaki^[81] 等研究发现, CaO-Li₂O-Sm₂O₃-TiO₂ 在一定比例下具有优异的微波介电性能: $\epsilon_r = 110$, $Q \times f = 4500$ GHz, $\tau_f = +7$ ppm/°C。Chen 等在该体系中加入了一部分 BaO, Ba²⁺ 取代了部分 Ca²⁺ 形成了新相, 在一定比例下经 1325°C 烧结, 获得了优异的微波介电性能: $\epsilon_r = 95.5$, $Q \times f = 7580$ GHz, $\tau_f = -6.9$ ppm/°C。CaO-Li₂O-Ln₂O₃-TiO₂ 在高介微波介质陶瓷中性能较为均衡, 是目前的热点研究方向^[82]。

4 结论与展望

综上所述, 随着 5G 技术在通信系统中的广泛应用, 对微波介质陶瓷材料提出了更高的技术要求。本文概述了微波介质陶瓷在 5G 通信中的重要作用以及关键技术需求。微波介质陶瓷可分为低介电常数、中介电常数和高介电常数三类, 各类材料都在 5G 通信设备中发挥着不可替代的功能。为满足高频率、低损耗和高品质因子等技术需求, 材料的组分设计、微观结构控制和复合改性成为当前研究的热点。一些新型微波介质陶瓷材料也进一步拓展了 5G 通信技术的应用范围。

随着 5G 乃至 6G 通信的飞速发展, 微波介质陶瓷材料未来的发展方向主要应该面向:

- (1) 开发新型微波陶瓷材料, 扩大材料选择范围;
- (2) 优化微波陶瓷的烧结工艺, 实现绿色低温烧结;
- (3) 加强微波陶瓷与 5G 通信器件的协同设计与集成;
- (4) 提高微波陶瓷材料的频率稳定性、高温稳定性和环境可靠性;
- (5) 进行微波介质陶瓷的介电响应激励性研究;
- (6) 发展太赫兹下准确可靠的表征技术, 获得太赫兹下准确的微波介电性能;
- (7) 探索在太赫兹下使用的微波介质陶瓷体系。

参考文献

- [1] 谭可, 宋涛, 沈涛, 等. 低介电常数微波介质陶瓷的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2022, 43(01): 11-29.
TAN K, SONG T, SHEN T, et al. Research progress of microwave dielectric ceramics with low dielectric constant[J]. Advanced Ceramics, 2022, 43(01): 11-29.
- [2] 胡杰, 吕学鹏, 张杰, 等. 微波介质陶瓷制备技术研究进展[J]. 信息记录材料, 2018, 19(11): 6-8.

- HU J, LV XP, ZHANG J, et al. Research progress of microwave dielectric ceramics[J]. Information Recording Materials, 2018, 19(11): 6-8.
- [3] 娄广辉, 张伟伟, 吴宏江. 微波介质陶瓷的研究进展及其粉末合成方法[J]. 现代技术陶瓷, 2008, 29(03): 27-30.
- LOU GH, ZHANG WW, WU HJ. Research progress and powder synthesis methods of microwave dielectric ceramics[J]. Advanced Ceramics, 2008, 29(03): 27-30.
- [4] 章锦泰, 许赛卿, 周东祥, 等. 微波介质材料与器件的发展[J]. 电子元件与材料, 2004(06): 6-9.
- ZHANG JT, XU SQ, ZHOU SX, et al. Development of microwave dielectric materials and devices[J]. Electronic Components and Materials, 2004(06): 6-9.
- [5] 王明哲. 5G 移动通信发展趋势及关键技术研究[J]. 智慧中国, 2022(02): 68-69.
- WANG MZ. 5G mobile communication development trend and key technology research[J]. Wisdom China 2022(02): 68-69.
- [6] LIU B, SHA K, ZHOU M F, et al. Novel low- ϵ_r MgGa_2O_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) microwave dielectric ceramics for 5G antenna applications at the Sub-6 GHz band[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(10): 5170-5175.
- [7] MA M, SONG K, JI Y, 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]. Ceramics International, 2021, 47(13): 19241-19246.
- [8] LOU W, MAO M, SONG K, et al. Low permittivity cordierite-based microwave dielectric ceramics for 5G/6G telecommunications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(6): 2820-2826.
- [9] 杨扬. $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ 微波介质陶瓷材料制备及性能调控[D]. 南京:南京航空航天大学, 2017.
- YANG Y. Preparation and properties control of $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ microwave dielectric ceramics[D]. Nanjing: Nanjing University of aeronautics and astronautics, 2017.
- [10] 吴坚强, 胡飞. $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 微波陶瓷在贴片式介质滤波器上的应用研究[J]. 中国陶瓷, 2010, 46(07): 36-39.
- WU JQ, HU F. Application of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ microwave ceramics in patch dielectric filters[J]. China Ceramics 2010, 46(07): 36-39.
- [11] 刘富海, 崔富义, 韩磊挺, 等. 一种基于光刻打印技术的 5G 微波陶瓷介质滤波器的研制[J]. 固体电子学研究与进展, 2020, 40(05): 356-360+388.
- LIU FH, CUI FY, HAN LT, et al. Development of 5G microwave ceramic dielectric filter based on photolithography and printing technology[J]. Research & Progress of SSE, 2020, 40(05): 356-360+388.
- [12] NI L, LI L, DU M, et al. Wide temperature stable $\text{Ba}(\text{Mg}_x\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics with ultra-high-Q applied for 5G dielectric filter[J]. Ceramics International, 2021, 47(1): 1034-1039.
- [13] WANG D, LI L, DU M, et al. A low-sintering temperature microwave dielectric ceramic for 5G LTCC applications with ultralow loss[J]. Ceramics International, 2021, 47(20): 28675-28684.
- [14] OHSATO H. Functional advances of microwave dielectrics for next generation[J]. Ceramics International, 2012, 38: S141-S146.
- [15] 杨晓. 高温超导高 Q 腔稳频技术研究[D]. 电子科技大学, 2018.
- YANG X. Research on frequency stabilization of high-temperature superconducting high-q cavity[D]. University of Electronic Science and Technology of China, 2018.
- [16] HSU R C, AYAZI A, HOUSHMAND B, JALALI B. All-dielectric photonic-assisted radio front-end technology[J]. Nature Photonics, 2007, 1(9): 535-538.
- [17] XIANG B, LIU Y, LI Y, WU T. Simulation and design on receiver front-end at S band; proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Ubiquitous Wireless Broadband (ICUWB), F, 2016 [C]. IEEE.
- [18] CHEN L, LIU H, JIANG Y, et al. High quality of $\text{LiMg}_{0.9}\text{Zn}_{0.06}\text{Ni}_{0.04}\text{PO}_4\text{-TiO}_2$ microwave ceramic and its application for 5G dielectric waveguide bandpass filter[J]. Materials Today Communications, 2023, 35: 105500.

- [19] OHSATO H. Microwave dielectrics with perovskite-type structure[J]. *Perovskite Materials-Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, 2016: 281-330.
- [20] YANG H, ZHANG S, YANG H, et al. The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10: 885-932.
- [21] 袁丽, 王悦, 王权, 等. Q/V 频段卫星通信发展现状与关键技术分析[J]. *无线电工程*, 2021, 51(01): 78-86.
- YAN L, WANG Y, WANG Q, et al. Development status and key technology analysis of Q/V band satellite communication[J]. *Radio Engineering*, 2021, 51(01): 78-86.
- [22] 文智弘. Al_2O_3 基微波介质陶瓷材料制备及性能研究[D]. 成都:电子科技大学, 2021.
- WEN ZH. Preparation and properties of Al_2O_3 -based microwave dielectric ceramics[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2021.
- [23] WANG X-M, WU J-M, FANG L, et al. High-performance $0.9\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0.1TiO_2 microwave dielectric ceramics prepared by digital light processing[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(1): 126-133.
- [24] 陈涛, 王哲飞, 黄宝玉, 等. 退火工艺对 $0.9\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0.1TiO_2 微波介质陶瓷性能与结构的影响[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(02): 415-419.
- CHEN T, WANG ZF, HUANG BY, et al. Effect of annealing process on properties and structure of $0.9\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0.1TiO_2 microwave dielectric ceramics[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(02): 415-419.
- [25] 文智弘, 孙成礼, 张树人, 等. MgO 掺杂对 Al_2O_3 基微波介质陶瓷材料烧结及介电性能的影响[J]. *电子元件与材料*, 2021, 40(07): 649-653+659.
- WEN ZH, SUN CL, ZHANG SR, et al. Effect of MgO doping on sintering and dielectric properties of Al_2O_3 -based microwave dielectric ceramics[J]. *Electronic Components and Materials*, 2021, 40(07): 649-653+659.
- [26] DONG G, LI W. Microwave dielectric properties of Al_2O_3 ceramics sintered at low temperature[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(14): 19955-19958.
- [27] YOON S O, SHIM S H, KIM K S, et al. Low-temperature preparation and microwave dielectric properties of ZBS glass- Al_2O_3 composites[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(3): 1271-1275.
- [28] CHEN J M, WANG H P, FENG S Q, et al. Effects of CaSiO_3 addition on sintering behavior and microwave dielectric properties of Al_2O_3 ceramics[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(3): 989-993.
- [29] SONG K, WU S, CHEN X. Effects of Y_2O_3 addition on microwave dielectric characteristics of Al_2O_3 ceramics[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(16): 3357-3360.
- [30] YE X, LEI W, LU W Z. Microwave dielectric characteristics of Nb_2O_5 -added $0.9\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0.1TiO_2 ceramics[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(6): 2131-2134.
- [31] A ZALKIN, DH TEMPLETON. X-ray diffraction refinement of the calcium tungstate structure [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1964, 40: 501-504.
- [32] I URCELAY-OLABARRIA, JM PEREZ-MATO, JL RIBEIRO, et al. Incommensurate magnetic structures of multiferroic MnWO_4 studied within the superspace formalism [J]. *Physical Review B*, 2013, 87: 014419.
- [33] CHENG L, LIU P, QU S X, ZHANG H W. Microwave dielectric properties of AWO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) ceramics synthesized via high energy ball milling method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 581: 553-557.
- [34] PULLAR R, FARRAH S, ALFORD N M. MgWO_4 , ZnWO_4 , NiWO_4 and CoWO_4 microwave dielectric ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(2-3): 1059-1063.
- [35] YOON S H, KIM D-W, CHO S-Y, et al. Investigation of the relations between structure and microwave dielectric properties of divalent metal tungstate compounds[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(10-11): 2051-2054.
- [36] 李亮, 沈春英, 丘泰. 低介电常数微波介质陶瓷的研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(S1): 283-286.

- LI L, SHEN CY, QIU T. Research progress of microwave dielectric ceramics with low dielectric constant[J]. *Materials Reports*, 2008, 22(S1): 283-286.
- [37] 严康, 高兆芬, 卞建江. 钨酸盐类陶瓷微波介电性能[J]. *硅酸盐学报*, 2006(02): 251-254.
- YAN K, GAO ZF, BIAN JJ. Microwave dielectric properties of tungstate ceramics[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006(02): 251-254.
- [38] GUI L, YANG H, ZHAO Q, LI E. Synthesis of low temperature firing scheelite-type BaWO_4 microwave dielectric ceramics with high performances[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(1): 1360-1365.
- [39] XIAO E-C, LIU M, REN Q, et al. Phonon characteristics and dielectric properties of a phase pure CoWO_4 ceramic[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 15705-15708.
- [40] GUO B, LIU P, YANG T, et al. Thermal stable microwave dielectric properties of CdWO_4 ceramics prepared by high energy ball milling method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 650: 777-782.
- [41] ZHANG B, LI L. Microstructure and microwave dielectric properties of CuO -modified CoWO_4 ceramics[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28: 3523-3529.
- [42] DU J, ZHANG Q, SU H, TANG X. Low temperature sintered $\text{Ca}_{1-x}(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{WO}_4$ ceramics with enhanced microwave dielectric properties for LTCC applications[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(23): 34446-34453.
- [43] HU X, JIANG J, WANG J, et al. A new additive-free microwave dielectric ceramic system for LTCC applications: $(1-x)\text{CaWO}_4-x(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})\text{WO}_4$ [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31: 2544-2550.
- [44] WECHSLER B A, VON DREELE R B. Structure refinements of Mg_2TiO_4 , MgTiO_3 and MgTi_2O_5 by time-of-flight neutron powder diffraction[J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1989, 45(6): 542-549.
- [45] FERRI E, SCZANCOSKI J, CAVALCANTE L, et al. Photoluminescence behavior in MgTiO_3 powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 117(1): 192-198.
- [46] 贾琳蔚, 李晓云, 丘泰, 等. 微波介质陶瓷分类及各体系研究进展[J]. *材料导报*, 2008(04): 10-13+29.
- JIA LW, LI XY, QIU T, et al. Classification and research progress of microwave dielectric ceramics[J]. *Materials Reports*, 2008(04): 10-13+29.
- [47] BELOUS A, OVCHAR O, DURILIN D, et al. High-Q microwave dielectric materials based on the spinel Mg_2TiO_4 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(11): 3441-3445.
- [48] NONG L, CAO X, LI C, et al. Influence of cation order on crystal structure and microwave dielectric properties in $x\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4-(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) spinel solid solutions[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(15): 7683-7688.
- [49] YANG X, LAI Y, ZENG Y, et al. Spinel-type solid solution ceramic MgAl_2O_4 - Mg_2TiO_4 with excellent microwave dielectric properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 898: 162905.
- [50] BHUYAN R, KUMAR T S, GOSWAMI D, et al. Enhanced densification and microwave dielectric properties of Mg_2TiO_4 ceramics added with CeO_2 nanoparticles[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2013, 178(7): 471-476.
- [51] HUANG C L, LI G J, WANG J J. Microwave dielectric properties of $(1-x)(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})\text{TiO}_3-x(\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramic system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1-2): 497-501.
- [52] HUANG C L, LIU S S, CHEN S H. Dielectric properties of a low-loss $(1-x)(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{TiO}_4-x\text{SrTiO}_3$ ceramic system at microwave frequencies[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 794-797.
- [53] 董丽, 董桂霞, 刘娜, 等. MgTiO_3 基微波介质陶瓷的制备及介电性能的研究[J]. *中国陶瓷工业*, 2015, 22(01): 18-21.
- DONG L, DONG GX, LIU N, et al. Preparation and dielectric properties of MgTiO_3 -based microwave dielectric ceramics[J]. *China Ceramic Industry*, 2015, 22(01): 18-21.

- [54] ZHANG Q L, YANG H, TONG J X. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of MgTiO_3 ceramics with $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ [J]. Materials Letters, 2006, 60(9-10): 1188-1191.
- [55] RABHA S, DOBBIDI P. Structural, electrical properties and stability in microwave dielectric properties of $(1-x)\text{MgTiO}_3\text{-xSrTiO}_3$ composite ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 872: 159726.
- [56] ZHOU J, HUANG J. Photodetectors based on organic-inorganic hybrid lead halide perovskites[J]. Advanced Science, 2018, 5(1): 1700256.
- [57] CHO S Y, KIM I T, HONG K S. Microwave dielectric properties and applications of rare-earth aluminates[J]. Journal of Materials Research, 1999, 14: 114-119.
- [58] KHALYAVIN D D, SALAK A N, SENOS A M, et al. Structure sequence in the $\text{CaTiO}_3\text{-LaAlO}_3$ microwave ceramics—Revised[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(5): 1721-1723.
- [59] LI J, QIU T. Synthesis of SmAlO_3 nanocrystalline powders by polymeric precursor method[J]. Applied Physics A, 2011, 104: 465-469.
- [60] 聂敏, 刘剑, 朱晏军. 成型工艺和烧结温度对 $\text{CaTiO}_3\text{-LaAlO}_3$ 微波介质陶瓷结构与性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(04): 72-76.
- NIE M, LIU J, ZHU YJ. Effects of molding process and sintering temperature on the structure and properties of $\text{CaTiO}_3\text{-LaAlO}_3$ microwave dielectric ceramics[J]. Electronic Components and Materials, 2019, 38(04): 72-76.
- [61] 陈向楠, 吴淑雅, 陈湘明. 共沉淀法合成 NdAlO_3 陶瓷粉末[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(03): 380-385.
- CHEN XN, WU SY, CHEN XM. NdAlO_3 ceramic powder was synthesized by coprecipitation method[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013, 31(03): 380-385.
- [62] MICHAEL W. LUFASO. Crystal Structures, Modeling, and Dielectric Property Relationships of 2:1 Ordered $\text{Ba}_3\text{MM}'_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Mg, Ni, Zn}$; $\text{M}' = \text{Nb, Ta}$) Perovskites [J]. Chemistry of materials, 2004, 16: 2148-2156.
- [63] BARBER D, MOULDING K, ZHOU J, et al. Structural order in $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics[J]. Journal of Materials science, 1997, 32: 1531-1544.
- [64] SHIMADA T. Far-infrared reflection and microwave properties of $\text{Ba}([\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x]_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(6): 1799-1803.
- [65] 郭秀盈, 肖谧, 杜文娟. 复合钙钛矿型介电陶瓷材料的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2006(01): 1-4.
- GUO XY, XIAO M, DU WJ. Research progress of composite perovskite dielectric ceramics[J]. Electronic Components and Materials, 2006(01): 1-4.
- [66] NEDELCO L, TOACSAN M, BANCUI M, et al. Microwave properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ dielectric resonators[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(2): 477-481.
- [67] VARMA M R, SEBASTIAN M. Effect of dopants on microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(8-9): 2827-2833.
- [68] ZHANG J, YUE Z, LUO Y, et al. Understanding the thermally stimulated relaxation and defect behavior of Ti-containing microwave dielectrics: A case study of BaTi_4O_9 [J]. Materials & Design, 2017, 130: 479-487.
- [69] PROJECT T M. Materials Data on $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ by Materials Project [DS]. 2020-04-29,
- [70] 韩伟丹, 董桂霞, 吕易楠, 等. MnO_2 掺杂 BaTi_4O_9 陶瓷微波介电性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2017, 35(06): 411-415+421.
- HAN WD, DONG GX, LV YN, et al. Microwave dielectric properties of MnO_2 -doped BaTi_4O_9 ceramics[J]. Powder Metallurgy Technology, 2017, 35(06): 411-415+421.
- [71] VARMA M R, SREEMOOLANADHAN H, CHANDRASEKARAN V. Effect of different raw materials on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2004, 15: 345-349.

- [72] H. OKUDERA, H. NAKAMURA, H. TORAYA, H. OHSATO. Tungsten Bronze-Type Solid Solutions $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=0.3, 0.5, 0.67, 0.71$) with Superstructure [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 142 (2): 336-343.
- [73] 王旭. $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 基微波介质陶瓷结构与介电性能的调控[D]. 南京:南京航空航天大学, 2017.
WANG X. Structure and dielectric properties of $\text{BaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -based microwave dielectric ceramics[D]. Nanjing: Nanjing University of aeronautics and astronautics, 2017.
- [74] QIN N, CHEN X. Modification of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) Microwave Dielectric Ceramics by Nd/Bi Co-Substitution on A-Site[J]. Key Engineering Materials, 2004, 280: 57-60.
- [75] HUANG X, LIU X, LIU F, et al. Microstructures and microwave dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4(\text{Sm}_{0.4}\text{Nd}_{0.6})_{28/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ solid solutions[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2017, 6: 50-58.
- [76] YUAN C, HUANG X, LIU X, et al. Microstructures and microwave dielectric properties of $(\text{BaSr})(\text{SmNd})\text{TiO}$ solid solutions[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2017, 6(1)
- [77] 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(04): 618-632.
ZHANG YC, HUANG YW, ZHANG YM, et al. Research progress of perovskite and perovskite-like microwave dielectric ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(04): 618-632.
- [78] FANG Z X, TANG B, SI F, ZHANG S-R. Influence of CeO_2 on microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27: 1913-1919.
- [79] FANG Z X, TANG B, LI E, et al. High-Q microwave dielectric properties in the $\text{Na}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{TiO}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramics by one synthetic process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 705: 456-461.
- [80] 胡景川, 邓昭平, 杨敬义, 等. 预烧温度对 $\text{CaO-Li}_2\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 微波介质陶瓷介电性能的影响[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(01): 46-51.
HU JC, DENG ZP, YANG JY, et al. Effect of pre-sintering temperature on dielectric properties of $\text{CaO-Li}_2\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ microwave dielectric ceramics[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2010, 17(01): 46-51.
- [81] EZAKI K, BABA Y, TAKAHASHI H, et al. Microwave dielectric properties of $\text{CaO-Li}_2\text{O-LN}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ceramics[J]. Japanese journal of applied physics, 1993, 32(9S): 4319.
- [82] HL CHEN C H, JL LI. Microwave dielectric properties and microstructures of BaO modified $\text{CaO-Li}_2\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ceramics[J]. Journal of materials science letters, 2000, 19(24): 3.