

超低介电常数 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 微波介质陶瓷的低温烧结

熊思宇¹, 莫尘¹, 朱肖伟¹, 朱国斌¹, 陈德钦¹,
刘来君¹, 施晓东², 李纯纯¹

(桂林理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 物理与电子信息工程学院, 桂林 541004)

摘要: 超低介电常数锂基硅酸盐微波介质陶瓷材料作为介质基板在第五代无线通信技术中显示出极大的潜力。然而, 较高的烧结温度带来的残余应力会导致材料的介电损耗增加, 微波介电性能变差。本工作通过在 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷中引入 B^{3+} 来减少 Al^{3+} 含量, 从而改善 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷的烧结温度和微波介电性能。采用固相反应法与冷等静压技术相结合的方式制备了 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 微波介质陶瓷, 并研究了 B^{3+} 掺杂对该材料的烧结特性、相结构、微观形貌以及微波介电性能的影响。研究表明, 随着掺杂量的增加, 陶瓷的烧结温度由 1400°C 大幅降低至 1000°C 。同时, 相对介电常数(ϵ_r)从 3.95 降低至 3.69, 品质因数($Q \times f$)从 24300 GHz 显著提升至 30560 GHz, 谐振频率温度系数(τ_f)从 $-45.9 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 升高至 $-20.9 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 。具体而言, ϵ_r 的变化主要受材料本征极化率、晶格振动以及共价键强度的共同影响; $Q \times f$ 提升则与填充分数(PF)增加和阻尼系数减小密切相关; τ_f 增大与氧的键价(V_{O})存在较强的关联性。此外, $x = 0.20$ 组分展现出最佳的微波介电性能, 具体表现为 $\epsilon_r = 3.69$, $Q \times f = 30560$ GHz, $\tau_f = -20.9 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 。本研究制备的 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 为未来高性能微波介质陶瓷材料的开发与应用提供了重要的理论依据和实践指导。

关键词: 超低介电常数; 硅酸铝锂; 微波介电性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0536-09

Low-temperature Sintering of $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ Microwave Dielectric Ceramics with Ultra-low Permittivity

XIONG Siyu¹, MO Chen¹, ZHU Xiaowei¹, ZHU Guobin¹, CHEN Deqin¹,
LIU Laijun¹, SHI Xiaodong², LI Chunchun¹

(1. College of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. College of Physics and Electrical Information Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The lithium-based silicate microwave dielectric ceramics with ultra-low permittivity show great potential as substrate materials in the fifth-generation wireless communication technology. However, the residual stress caused by higher sintering temperatures leads to increased dielectric loss, thereby deteriorating the microwave dielectric performance. In this work, B^{3+} was introduced into $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ceramics to reduce Al^{3+} content, aiming to improve their sintering temperature and microwave dielectric performance. $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) microwave dielectric ceramics were prepared using a combination of solid-state reaction and cold isostatic pressing techniques. Effects of

收稿日期: 2024-11-27; 收到修改稿日期: 2024-12-19; 网络出版日期: 2025-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(62061011) National Natural Science Foundation of China (62061011)

作者简介: 熊思宇(2000-), 女, 硕士研究生. E-mail: xionsiyu0927@163.com

XIONG Siyu (2000-), female, Master candidate. E-mail: xionsiyu0927@163.com

通信作者: 李纯纯, 副研究员. E-mail: lichunchun2003@126.com

LI Chunchun, associate professor. E-mail: lichunchun2003@126.com

B^{3+} doping on the sintering characteristics, phase structure, microstructure, and microwave dielectric properties of the materials were characterized. The results show that with a gradual increase in the doping concentration, sintering temperature of the ceramics decreases significantly from 1400 to 1000 °C. Meanwhile, the relative permittivity (ϵ_r) decreases from 3.95 to 3.69, the quality factor ($Q \times f$) increases significantly from 24300 to 30560 GHz, and the temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) increases from -45.9×10^{-6} to -20.9×10^{-6} °C $^{-1}$. Specifically, the change in ϵ_r is mainly influenced by intrinsic polarization, lattice vibrations, and covalent bond strength of the material; the improvement in $Q \times f$ is closely related to the increase in packing fraction (PF) and the decrease in damping coefficient; the increase in τ_f is strongly correlated with the bond valence of oxygen (V_O). Furthermore, the composition with $x = 0.20$ exhibits the best microwave dielectric performance with $\epsilon_r = 3.69$, $Q \times f = 30560$ GHz, and $\tau_f = -20.9 \times 10^{-6}$ °C $^{-1}$. Findings of this study on $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ provide important theoretical guidance and practical insights for development and application of high-performance microwave dielectric ceramics in the future.

Key words: ultra-low permittivity; lithium aluminum silicate; microwave dielectric property

随着移动通信、卫星通信、航空航天等领域的飞速发展,对高性能的微波通信技术和材料提出了新的需求,例如可接受的介电常数、高 $Q \times f$ 和接近于零的 τ_f ^[1-3]。这些材料已在第五代蜂窝系统(5G)中成功实现商用化,并具有高容量、高速率、低延迟等突出特点^[4-5]。对高速通信的持续需求推动了微波通信技术向毫米波甚至太赫兹频段发展,以支持更高速的数据传输和更广泛的网络覆盖^[6-7]。然而,现代电子通信系统在高频波段工作时会有一些挑战,如信号延迟和传输损失^[8-9]。当传输距离 d 一定时,材料较低的 ϵ_r 可以减小相位延迟 φ ,从而提升信号传输速率^[10-11]。其表达式为:

$$\varphi = \frac{2\pi f d \sqrt{\epsilon_r}}{c_0} \quad (1)$$

式中, c_0 为真空中的光速, f 为工作频率。因此,开发低介电常数微波介质陶瓷材料具有重要意义。

硅酸盐由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和其他一些多面体组成。由于 Si-O 键中含有 55% 的共价键,这些较强的共价键限制了多面体中阳离子的 Rattling 效应,从而导致硅酸盐具有较低的 ϵ_r ^[12-13]。 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ^[14]、 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ^[15]、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ^[16]、 LiAlSiO_4 ^[17-18]、 M_2SiO_4 ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)^[19] 等高性能硅酸盐微波介质陶瓷均具有较低的介电常数。然而,由于硅酸盐中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构的稳定性,其需要在较高温(≥ 1300 °C)下进行烧结。这不会增加能源消耗、降低生产效率,还会因烧结过程中产生的残余应力在降温过程中逐渐释放,诱发晶粒内部产生裂纹,导致材料性能下降^[20]。

锂辉石($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)是一种常见的硅铝酸盐矿物, $n(\text{Li}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) = 1 : 1 : 4$ 。根据制备条件的不同, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 可结晶成三种不同的相,即

α - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (单斜相)、 β - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (四方相) 和 γ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (六方相)^[21]。四方锂辉石空间群为 P4_32_12 ($a = b = 0.7541(1)$ nm, $c = 0.9156(2)$ nm; $V = 0.520671(2)$ nm 3 ; $Z = 4$), 具有由 $[\text{LiO}_4]$ 和 $[\text{Al/SiO}_4]$ 四面体构成的三维网状结构,该结构以互锁的 $[\text{Al/SiO}_4]$ 四面体形成的五元环为主,所有五元环平行于 (100) 和 (010) 方向,而 $[\text{LiO}_4]$ 四面体填充在间隙位置,如图 1 所示^[22-23]。值得注意的是, β 相的短程原子结构比 α 相更有序,同时密度更大,有助于减少因温度变化而引起的尺寸变化。此外, β - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 的平均热膨胀系数仅为 0.9×10^{-6} °C $^{-1}$,表明其具有优异的热稳定性^[24]。然而, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 中较强的 Al-O 键使其具有较高的烧结温度,长时间且高温的热处理限制了材料的工业化应用。

降低陶瓷烧结温度的方式有添加低熔点氧化物(如 B_2O_3 、 CuO 、 V_2O_5 、 Bi_2O_3 等)、采用颗粒度较细的粉体以及离子取代等^[25]。先前的研究表明,离子取代的 $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 陶瓷均能获得较低的

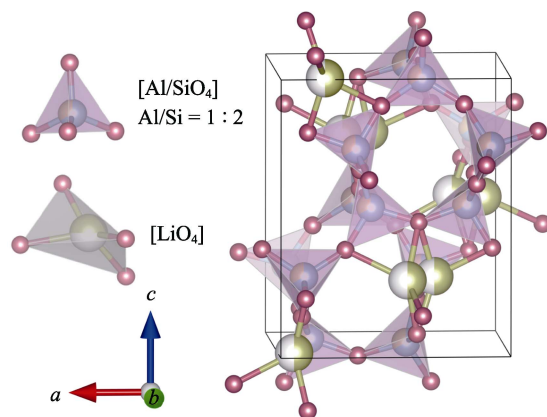


图1 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

烧结温度,并且同时满足较低的介电常数和可观的 $Q \times f$ [26-27]。Wang 等 [17] 证明了强 Al-O 键导致 LiAlSiO_4 的烧结温度极高,而减少 LiAlSiO_4 中 Al^{3+} 含量能有效降低陶瓷的烧结温度。所得 $\text{Li}(\text{Al}_{0.99}\text{Li}_{0.01})\text{SiO}_{3.99}$ 陶瓷在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结下获得了可观的微波介电性能 ($\epsilon_r = 3.49$, $Q \times f = 51358\text{ GHz}$, $\tau_f = -51.48 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)。 $\text{LiB}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{SiO}_4$ 陶瓷在 $875\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结也取得了优异的微波介电性能 ($\epsilon_r = 3.5$, $Q \times f = 25770\text{ GHz}$, $\tau_f = -16.5 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [28]。同样的, Li 等 [29] 在 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 陶瓷中,通过离子取代减少 Al^{3+} 含量,使烧结温度从 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 。这些研究似乎证明在 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 中通过取代 Al 位点同样可行。

本研究通过微结构工程利用 B^{3+} 取代 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷中的 Al^{3+} ,达到同时降低 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷的烧结温度和 ϵ_r 的目的。 B^{3+} 具有与 Al^{3+} 相同的价态,且 B^{3+} 具备较低的离子极化率 (B^{3+} : $\alpha = 0.5 \times 10^{-4}\text{ nm}^3$; Al^{3+} : $\alpha = 7.9 \times 10^{-4}\text{ nm}^3$) [30]。采用具有低烧结温度的偏硼酸锂 (LiBO_2) 作为硼源,改善 B_2O_3 因吸水造成的化学计量比缺失的问题。同时, LiBO_2 具有显著的微波介电性能 ($\epsilon_r = 5.3$, $Q \times f = 18200\text{ GHz}$, $\tau_f = -66.2 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [31]。此外, Xing 等 [32] 首次利用 LiBO_2 作为硼源,成功合成了 LiBGeO_4 陶瓷。基于此,本工作通过精确控制化学计量比,制备了一系列 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷,并研究了 B^{3+} 掺杂对陶瓷的烧结特性、相组成、微观结构以及微波介电性能的影响。

1 实验方法

1.1 制备过程

根据 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 的化学计量比称取 Li_2CO_3 (99.99%, 阿拉丁)、 LiBO_2 (99.99%, 阿拉丁)、 Al_2O_3 (99.99%, 阿拉丁)、 SiO_2 (99.00%, 西陇科学) 粉末,加入去离子水和 ZrO_2 球作为球磨介质和磨球,利用行星式球磨机以 $350\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速充分混合 6 h。将浆料倒出后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h,随后在 $900 \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中预烧 4 h,初步合成 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 物相。将得到的物料粉碎,再次使用球磨机研磨 6 h 后烘干。接着将粉末样品预先以 1 MPa 压力压制成 $\phi 10\text{ mm} \times 6.5\text{ mm}$ 的圆柱形样品,并利用冷等静压设备在 250 MPa 压力下保压 15 min 后取出。最后,将这些圆柱形样品以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率在 $950 \sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结保温 4 h。

1.2 测试表征

本工作使用阿基米德排水法测量烧结后

$\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 样品的密度。采用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical Empyrean, 荷兰, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15406\text{ nm}$) 在 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 扫描范围内分析陶瓷样品的晶体结构和相纯度。利用 FullProf 软件对 XRD 结果进行 Rietveld 精修,根据精修后输出的晶体结构信息计算键价的键长数据。采用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 日本) 观察陶瓷样品的微观形貌 (包括晶粒分布、晶粒形状以及晶粒尺寸)。测试之前,需要对样品进行打磨、抛光、超声清洗处理,并在低于烧结温度的 $50 \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 下热腐蚀 30 min。采用 Nano Measurer 软件分析粒径尺寸。利用微波矢量网络分析仪 (N5230 A, 美国) 测量样品的 ϵ_r 和 $Q \times f$ 。通过记录 $25 \sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的频率漂移来计算样品的 τ_f , 计算公式如下:

$$\tau_f = \frac{f_{T_1} - f_{T_0}}{f_{T_0} (T_1 - T_0)} \quad (2)$$

式中, f_{T_0} 和 f_{T_1} 分别为陶瓷样品在 T_0 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 和 T_1 ($85\text{ }^\circ\text{C}$) 时的中心谐振频率。

2 结果与讨论

$\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷在最佳烧结温度下的 XRD 图谱如图 2(a) 所示。所有 XRD 图谱均与 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 标准卡片 (PDF#01-071-2058) 一致, B^{3+} 掺杂后的样品均为单一四方锂辉石相。与此同时,随着 B^{3+} 掺杂量的增加, $2\theta = 25.5^\circ$ 附近的衍射峰向高角度偏移,根据布拉格方程 [33],可以初步断定 B^{3+} 成功掺入 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 晶格并且没有产生二次相。

为了深入研究 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 固溶体的相组成以及结构演变,采用 Crystallography Open Database (COD) 中 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 的晶体学数据 (ID: 9008140) 作为初始结构模型,并利用 FullProf 软件进行 Rietveld 精修。图 2(b~d) 展示了 $x = 0, 0.12, 0.20$ 时样品的拟合图谱,表 1 列出了相应的晶胞参数以及拟合可靠性数据。拟合的 XRD 图谱 (黑线) 与实验数据 (红叉) 吻合,这可以从差值曲线的平整度和可以接受的可靠性因子 (R_p 、 R_{wp}) 中看出。随着 B^{3+} 离子掺杂量的增加, B^{3+} 与 Al^{3+} 离子半径的差异导致晶胞体积逐渐减小。然而, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 晶体结构主要由相互连接的 $[\text{Al}/\text{SiO}_4]$ 四面体构成的五元环为主,因此随着 B^{3+} 逐渐掺杂,晶体结构更倾向于向中心收缩。

图 3(a) 展示了在 $1300 \sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度范围内 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷的密度变化。随着烧结温度的升高,样品的密度显著增加,在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大值

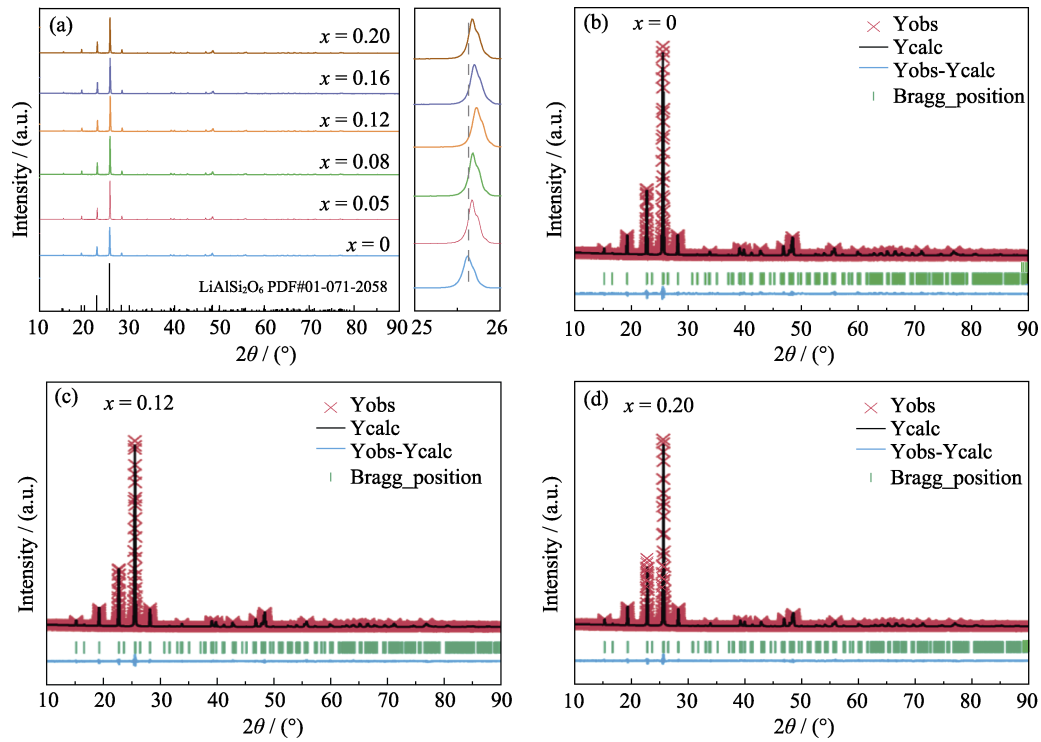


图 2 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ceramics

(a) At the optimum sintering temperature; (b-d) Rietveld refinement fitting patterns at (b) $x = 0$, (c) $x = 0.12$, and (d) $x = 0.20$

表 1 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的 Rietveld 结构精修参数

Table 1 Rietveld refined structural parameters of $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ceramics

x	Lattice parameter				$R_p / \%$	$R_{wp} / \%$	χ^2
	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3			
0	0.75380(5)	0.75380(5)	0.91556(4)	0.52024(4)	7.69	10.8	1.84
0.05	0.75346(3)	0.75346(3)	0.91533(1)	0.51963(9)	7.32	10.1	1.83
0.08	0.75320(5)	0.75320(5)	0.91494(0)	0.51906(2)	7.24	10.2	1.89
0.12	0.75286(8)	0.75286(8)	0.91434(9)	0.51826(2)	7.24	10.2	1.87
0.16	0.75246(2)	0.75246(2)	0.91332(8)	0.51712(5)	7.29	10.1	1.86
0.20	0.75206(4)	0.75206(4)	0.91257(9)	0.51615(5)	7.22	9.98	1.87

a , b , and c are unit cell parameters; V is unit cell volume; R_p and R_{wp} are reliability factors; χ^2 is goodness of fit

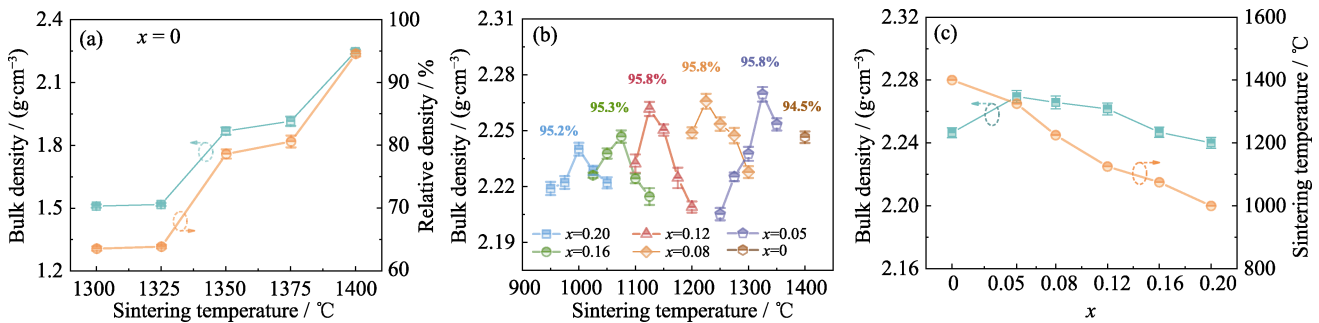


图 3 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的密度与烧结温度的关系

Fig. 3 Relationship between bulk density and sintering temperature of $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ceramics

(a) $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ceramic; (b) $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ceramic; (c) Bulk density and sintering temperature varied with x

$2.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 对应的相对密度为 94.5%。然而, 当温度进一步升高至 1425°C 时, 样品开始出现熔化现象。图 3(b)显示了不同烧结温度下 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$

($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷样品的密度变化趋势, 以及各组分样品在最佳烧结温度下的相对密度。结果表明, 在一定的温度范围内, 提高烧结温度能够有效提升

样品的密度。这是因为较高的烧结温度促进了陶瓷内部晶粒的生长和气孔的排除,从而提高了样品的致密度。图 3(c)展示了密度和烧结温度随组分变化的关系。随着 B^{3+} 掺杂量的增加,样品的最佳烧结温度从 $x = 0$ 时的 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 逐渐降低至 $x = 0.20$ 时的 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当 $x \geq 0.05$ 时,样品在最佳烧结温度下的相对密度均高于 95% ,这表明 B^{3+} 掺杂显著促进了 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 陶瓷致密化。

图 4 展示了在最佳烧结温度下制备的 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷样品的 SEM 照片,插图为相应样品的晶粒尺寸分布和平均晶粒尺寸。所有样品均表现出致密的微观结构且晶粒分布均匀,这与密度测量结果一致。与此同时,随着掺杂量的增加,即 x 从 0 增大到 0.20 时,样品的平均晶粒尺寸从 $9.30\text{ }\mu\text{m}$ 显著减小到 $7.71\text{ }\mu\text{m}$ 。这一现象表明,

B^{3+} 离子掺杂对晶粒生长具有明显的抑制作用,而这种抑制作用可能与烧结温度降低密切相关。

图 5(a)显示了不同烧结温度下 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷的室温拉曼光谱图。所有样品的拉曼振动模式均表现出高度的相似性,未观察到杂峰或者特征峰的分裂现象。从图中可以看出, $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的振动模式主要对应于 $[\text{LiO}_4]$ 四面体中的 Li-O 键的拉伸振动;而 $400\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼带则与桥接氧离子沿着 T-O-T 键角平分线对称拉伸运动有关,其中 T-O-T 是由桥接氧连接的两个 $[\text{Al/SiO}_4]$ 四面体。此外, $700\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼模式归因于 $[\text{Al/SiO}_4]$ 四面体内部的 Al/Si-O 键的拉伸运动^[22]。图 5(b)展示了 493 cm^{-1} 处的拉曼位移和半高宽(FWHM)随组分的变化。随着 x 的增加,拉曼位移向更高波数方向发生蓝移,而 FWHM 逐渐减

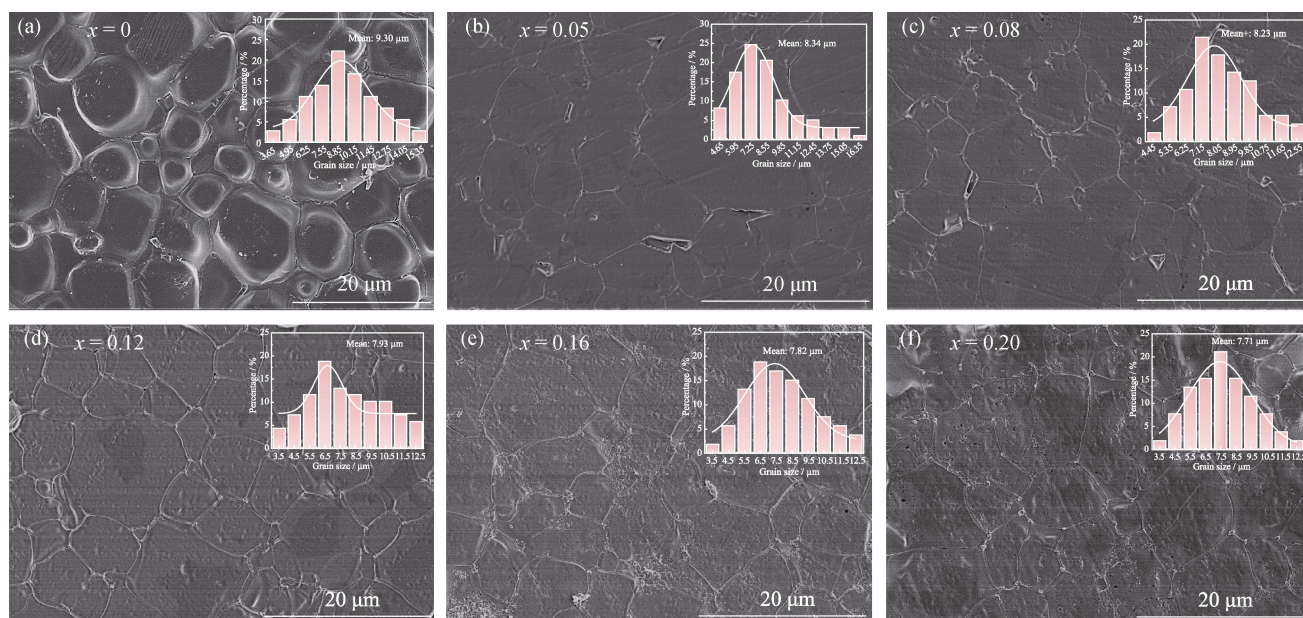


图 4 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的 SEM 照片和晶粒尺寸分布

Fig. 4 SEM images and grain size distributions of $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ceramics

(a) $x = 0$; (b) $x = 0.05$; (c) $x = 0.08$; (d) $x = 0.12$; (e) $x = 0.16$; (f) $x = 0.20$

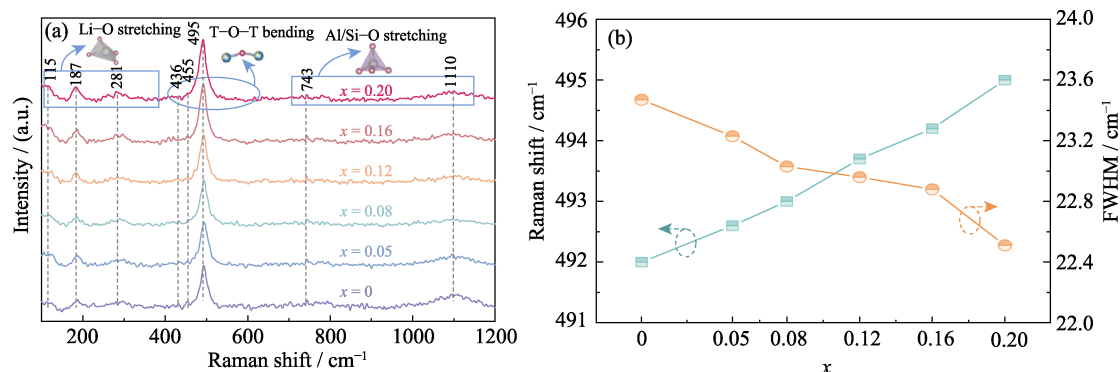


图 5 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的拉曼光谱图及性能参数

Fig. 5 Raman spectra and corresponding parameters of $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ceramics

(a) Raman spectra at different compositions; (b) Raman shift and FWHM at 493 cm^{-1} changed with composition

小。拉曼位移的变化可以用于深入分析介电常数的变化趋势,而与 $Q \times f$ 相关的阻尼因子(γ)可以通过 FWHM 的倒数来近似估算。 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的 FWHM 减小表明其 $Q \times f$ 可能增加。

对最佳烧结温度下制备的 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷样品进行微波介电性能测试。一般来说,陶瓷的微波介电性能受本征因素(如离子极化、晶格振动、PF 和键价)和非本征因素(如二次相、孔隙率、晶粒尺寸和烧结温度)的影响。图 6 展示了 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷的微波介电性能(ε_r 、 $Q \times f$ 、 τ_f)。通过 XRD 及其 Rietveld 结构精修结果可以排除第二相对微波介电性能的影响。考虑到孔隙率对 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷 ε_r 的影响,采用 Bosman 和 Having 公式进行气孔修正计算^[34]。

$$\varepsilon_{\text{corr}} = \varepsilon_r(1 + 1.5p) \quad (3)$$

式中, $\varepsilon_{\text{corr}}$ 为气孔修正介电常数; p 为陶瓷样品的孔隙率,由相对密度(ρ_{relative})计算得到,公式为:

$$p = 1 - \rho_{\text{relative}} \quad (4)$$

图 6(a)显示了 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的 ε_r 与 $\varepsilon_{\text{corr}}$ 随 x 的变化关系。对比发现, $\varepsilon_{\text{corr}}$ 略高于实际测试的 ε_r ,且两者的变化趋势相同。这一结果表明,孔隙率不是导致 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷 ε_r 差异的主要原因。相反,实际测试 ε_r 的组分依赖性可能源于本征极化率。为了验证这一点,利用 Clausius-Mossotti 公式计算了理论介电常数($\varepsilon_{\text{theo}}$)^[35]。

$$\varepsilon_{\text{theo}} = \frac{3 + 8\pi\alpha_t / V_m}{3 - 4\pi\alpha_t / V_m} \quad (5)$$

式中, V_m 为摩尔体积, α_t 为总离子极化率。通过 Shannon 的加和公式计算 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的总离子极化率:

$$\alpha_t \approx \alpha_{\text{Li}^+} + x\alpha_{\text{B}^{3+}} + (1-x)\alpha_{\text{Al}^{3+}} + 2\alpha_{\text{Si}^{4+}} + 6\alpha_{\text{O}^{2-}} \quad (6)$$

上述计算结果列于表 2 中。 $\varepsilon_{\text{theo}}$ 的变化趋势与实际测试 ε_r 类似,表明 ε_r 的组分依赖性确实来源于陶瓷的本征极化率。此外,共价键强度对介电常数也有

显著影响。共价键强度(Col, %)的计算公式如下:

$$\text{Col} = \frac{f_c}{S} \times 100\% = a' \times S^{m-1} \quad (7)$$

式中, f_c 为共价键的填充因子, S 表示单个 Li、Al 和 Si 的键价, a' 为常数, m 为与核内电子有关的经验参数(Li: $a' = 0.6$ a.u., $m = 1.73$; Al, Si: $a' = 0.54$ a.u., $m = 1.64$)^[36]。表 3 列出了 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷体系的共价键强度、键价和以及平均共价键强度随 B^{3+} 离子掺杂量的变化。当 $0.12 \leq x \leq 0.16$ 时,尽管单位晶胞体积内极化率($\alpha \cdot V_m^{-1}$)增加,但随着 B^{3+} 离子进入晶格,体系中的共价键显著增强。随着共价键增强,位于四面体中心的阳离子位移极化大大减弱,从而导致 ε_r 减小。对比发现, 493 cm^{-1} 附近的拉曼位移与 ε_r 呈负相关,这表明 ε_r 的变化受到本征极化率、晶格振动和共价键强度的共同影响。

图 6(b)显示了 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷的 $Q \times f$ 和 PF 随 B^{3+} 离子掺杂量的变化。 $Q \times f$ 主要受陶瓷的 PF 以及晶格振动等本征因素影响,因为这些因素直接反映了晶格振动模式和非谐振动引起的本征损耗。 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的 PF 通过以下公式计算得到:

PF =

$$\frac{4\pi}{3} \times [R_{\text{Li}^+}^3 + xR_{\text{B}^{3+}}^3 + (1-x)R_{\text{Al}^{3+}}^3 + 2R_{\text{Si}^{4+}}^3 + 6R_{\text{O}^{2-}}^3] \times Z \quad (8)$$

表 2 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷样品的 V_m 、 α 、 $\varepsilon_{\text{theo}}$ 、 ε_r 和 α/V_m
Table 2 V_m , α , $\varepsilon_{\text{theo}}$, ε_r , and α/V_m of $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ceramics

x	V_m / nm^3	α / nm^3	$\varepsilon_{\text{theo}}$	ε_r	$\alpha \cdot V_m^{-1}$
0	0.1300610	0.0157900	4.1042	3.95	0.121405
0.05	0.1299098	0.0157530	4.0968	3.90	0.121261
0.08	0.1297655	0.0157308	4.0949	3.85	0.121225
0.12	0.1295655	0.0157012	4.0928	3.81	0.121184
0.16	0.1292813	0.0156716	4.0947	3.76	0.121221
0.20	0.1290388	0.0156420	4.0946	3.69	0.121219

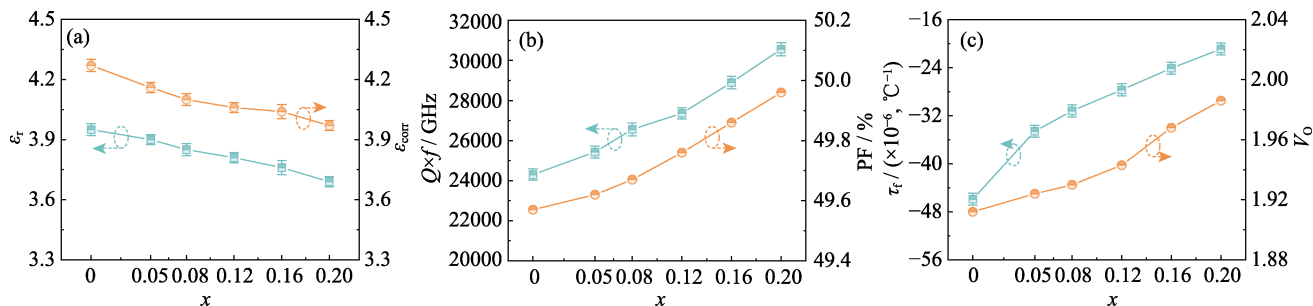


图 6 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷的微波介电性能

Fig. 6 Microwave dielectric properties of $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ceramics
(a) ε_r and $\varepsilon_{\text{corr}}$; (b) $Q \times f$ and PF; (c) τ_f and V_O

式中, R 为各元素的离子半径, V 为精修后的晶胞体积, Z 为单个晶胞中的分子数($Z = 4$)。可以观察到, $Q \times f$ 和 PF 呈正相关, 并且随着 B^{3+} 离子掺杂量的增加而增大。具体而言, $Q \times f$ 和 PF 从 $x = 0$ 时的 24300 GHz 和 49.57% 增加到 $x=0.20$ 时的 30560 GHz 和 49.96%。

同时, $Q \times f$ 与 FWHM 呈负相关, 这一现象在 Li_2SrSiO_4 和 Li_2SiO_3 陶瓷中也有类似的结果^[37-38]。当 $x = 0.20$ 时, $LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6$ 陶瓷获得了最高的 $Q \times f$ (30560 GHz), 对应最大的 PF(49.96%)和最低的 FWHM(22.51 cm^{-1})。较大的 PF 表明晶格振动较弱, 而较低的 FWHM 意味着 $LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6$ 陶瓷中的结构阻尼系数较小, 这有利于降低介电损耗。因此, $Q \times f$ 的增加归因于 PF 的增大和阻尼系数的降低。微波介质陶瓷材料的 τ_f 与介电常数温度系数(τ_ϵ)和热膨胀系数(α_L)密切相关, 其表达式如下:

$$\tau_f = -\frac{1}{2}\tau_\epsilon - \alpha_L \tag{9}$$

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon_r} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_p = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{\epsilon_r} (A + B + C) \tag{10}$$

$$A = -\frac{1}{3V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \tag{11}$$

$$B = \frac{V_m}{\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial V_m} \right)_T \cdot \frac{1}{3V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \tag{12}$$

$$C = \frac{1}{3\alpha_m} \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial V_m} \right)_{V_m} \tag{13}$$

式中, α_m 和 V_m 分别代表离子极化率和摩尔体积; T 和 p 分别为材料所受到的温度和压力; A 和 B 表示与晶胞体积膨胀相关的参数, 均为正值($<10^{-5}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)^[39], C 表示极化与温度的相关关系, 取决于材料的结构参数。对于 $LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6$ 陶瓷而言, 氧化物化学键强度增强

有效地减轻了氧多面体极性, 从而提高了材料的热稳定性。键强由氧的价态决定, V_O 越高, 阳离子与氧之间的键越强。因此, V_O 与 τ_f 有着密切的联系。键价的计算公式如下^[40]:

$$v_{ij} = \exp \left(\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b'} \right) \tag{14}$$

$$V_i = \sum_j v_{ij} \tag{15}$$

式中, R_{ij} 为原子 i 和 j 之间的理论键长(Li-O: 0.1466 nm; Al-O: 0.1651 nm; Si-O: 0.1624 nm), d_{ij} 为精修后 i - j 原子之间的实际键长, b' 是常数(0.037 nm), V_i 为 i 原子的键价。表 3 列出了 $LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷的键价。图 6(c)显示了 $LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷 τ_f 和 V_O 随 B^{3+} 离子掺杂量的变化关系。 τ_f 和 V_O 表现出较强的相关性, 且随着 B^{3+} 离子掺杂量的增加, τ_f 和 V_O 均呈现一致的增加趋势。具体而言, τ_f 从 $-45.9 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ($x=0$) 增加到 $-20.9 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ($x=0.20$)。

表 4 总结了一系列低介电常数硅酸盐微波介质陶瓷的烧结温度和微波介电性能(ϵ_r 、 $Q \times f$ 、 τ_f), 并与

表 3 $LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6$ 陶瓷的键价、共价键强度和平均共价键强度

Table 3 Bond valence, covalence and average covalence of $LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6$ ceramics						
x	V_{Li}	$V_{Si/Al}$	V_O	$C_{Li-O}/\%$	$C_{Si/Al-O}/\%$	Average/ $\%$
0	0.820	3.906	1.912	18.87	53.18	36.03
0.05	0.821	3.935	1.924	18.89	53.44	36.16
0.08	0.823	3.947	1.930	18.92	53.54	36.23
0.12	0.824	3.978	1.943	18.94	53.81	36.37
0.16	0.825	4.036	1.968	18.95	54.31	36.63
0.20	0.829	4.075	1.986	19.02	54.65	36.83

表 4 几种硅酸盐与 $LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6$ 陶瓷的烧结温度(ST)和微波介电性能比较^[17, 19, 26, 28, 38, 41-45]

Table 4 Sintering temperatures (ST) and microwave dielectric properties of several silicates compared with $LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6$ ^[17, 19, 26, 28, 38, 41-45]

Component	ST/ $^\circ\text{C}$	ϵ_r	$Q \times f/\text{GHz}$	$\tau_f/(\times 10^{-6},\text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	Ref.
$LiAlSiO_4$	1350	4.9	36000	-57.3	[17]
$Li(Al_{0.99}Li_{0.01})SiO_{3.99}$	1250	3.49	51358	-51.48	[17]
Ca_2SiO_4	1450	8.6	26100	-89	[19]
Sr_2SiO_4	1575	9.5	19100	-205	[19]
Ba_2SiO_4	1525	13.1	17900	-17	[19]
Zn_2SiO_4	1340	5.7	53000	-16	[41]
$Ba_2ZnSi_2O_7$	1200	8.09	26600	-51.4	[42]
$Sr_2MgSi_2O_7$	1280	6.85	22530	-32	[43]
$Sr_3MgSi_2O_8$	1450	11.6	25375	-57.41	[44]
Li_2SiO_3	1025	6.19	30550	-40.95	[38]
Li_2ZnSiO_4	1250	5.8	14700	-96.6	[45]
Li_2MgSiO_4	1100	5.73	13570	-16.7	[26]
$LiB_xAl_{1-x}SiO_4(0.02 \leq x \leq 0.1)$	875-1100	3.34-3.73	25770-27540	-22.85-16.5	[28]
$LiB_xAl_{1-x}Si_2O_6(0 \leq x \leq 0.20)$	1000-1400	3.69-3.95	24300-30500	-45.9-20.9	This work

本工作所制备的 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷进行了比较。一般情况下, 硅酸盐陶瓷均具有较低的介电常数, 特别是锂基微波介质陶瓷。然而, 这些材料均需要在较高的烧结温度下才能实现致密化, 特别是那些含有碱土金属的陶瓷, 如 Ca_2SiO_4 、 Sr_2SiO_4 和 Ba_2SiO_4 。另一方面, 低介电常数陶瓷都有一个弊端, 即具有较负的 τ_f , 这限制了它们在实际中的应用。对比发现, 通过离子取代来降低 Al^{3+} 含量的确能够有效地降低陶瓷的烧结温度并获得可观的微波介电性能。与介电常数相近的陶瓷相比, $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷具有原料成本低、烧结温度适中、 ϵ_r 较低、 $Q \times f$ 高的优点, 是低温共烧陶瓷的候选材料之一。

3 结论

本研究采用固相反应法制备了超低介电常数的 $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 微波介质陶瓷, 系统研究了 B^{3+} 掺杂对相组成、烧结特性、拉曼振动特性、微观结构以及微波介电性能的影响。XRD 和拉曼光谱分析表明, $\text{LiB}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.20$) 陶瓷均具有四方锂辉石结构, 空间群为 P4_32_12 。与已有报道相比, 烧结温度降低了 $75 \sim 400^\circ\text{C}$ 。拉曼光谱分析表明, ϵ_r 和 $Q \times f$ 分别与拉曼位移和 FWHM 呈负相关。 ϵ_r 与离子极化率和共价键强度密切相关, $Q \times f$ 与 PF 和阻尼因子具有较强的相关性, τ_f 与 V_0 成正比。其中, $\text{LiB}_{0.20}\text{Al}_{0.80}\text{Si}_2\text{O}_6$ 陶瓷在 1000°C 时获得最佳的微波介电性能 ($\epsilon_r = 3.69$, $Q \times f = 30560 \text{ GHz}$, $\tau_f = -20.9 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)。

参考文献:

- [1] ZHOU D, PANG L X, WANG D W, *et al.* High permittivity and low loss microwave dielectrics suitable for 5G resonators and low temperature co-fired ceramic architecture. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(38): 10094.
- [2] XIONG Y, XIE H Y, RAO Z G, *et al.* Compositional modulation in ZnGa_2O_4 via $\text{Zn}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$ co-doping to simultaneously lower sintering temperature and improve microwave dielectric properties. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**(6): 1360.
- [3] LIN Q B, SONG K X, LIU B, *et al.* Vibrational spectroscopy and microwave dielectric properties of $\text{AY}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) ceramics for 5G applications. *Ceramics International*, 2020, **46**(1): 1171.
- [4] CHEN D Q, YAN N, CAO X F, *et al.* Entropy regulation in LaNbO_4 -based fergusonite to implement high-temperature phase transition and promising dielectric properties. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(5): 1067.
- [5] ZHANG P, ZHAO Y G. Influence of Sm^{3+} substitutions for Nd^{3+} on the microwave dielectric properties of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{NbO}_4$ ($x = 0.02 \sim 0.15$) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **654**: 240.
- [6] JABEEN S, KHAN Q U. An integrated MIMO antenna design for

- Sub-6 GHz & millimeter-wave applications with high isolation. *AEU-International Journal of Electronics and Communications*, 2022, **153**: 154247.
- [7] LOU W C, MAO M M, SONG K X, *et al.* Low permittivity cordierite-based microwave dielectric ceramics for 5G/6G telecommunications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(6): 2820.
- [8] XIONG S Y, CHEN D Q, ZHU X W, *et al.* Processing strategy and composite regulation on dielectric performance in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ dielectric systems using SrTiO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(9): 6080.
- [9] WU F F, ZHOU D, DU C, *et al.* Design of a Sub-6 GHz dielectric resonator antenna with novel temperature-stabilized $(\text{Sm}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{NbO}_4$ ($x = 0 \sim 0.15$) microwave dielectric ceramics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(5): 7030.
- [10] LIU B, HU C C, HUANG Y H, *et al.* Crystal structure, infrared reflectivity spectra and microwave dielectric properties of CaAl_2O_4 ceramics with low permittivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **791**: 1033.
- [11] LIU B, LIU X Q, CHEN X M. $\text{Sr}_2\text{LaAlTiO}_7$: a new Ruddlesden-Popper compound with excellent microwave dielectric properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(8): 1720.
- [12] JIANG C, WU S P, MA Q, *et al.* Synthesis and microwave dielectric properties of Nd_2SiO_5 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **544**: 141.
- [13] ZOU Z Y, CHEN Z H, LAN X K, *et al.* Weak ferroelectricity and low-permittivity microwave dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_{7+x}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(9): 3065.
- [14] KRZMANC M M, VALANT M, JANCAR B, *et al.* Sub-solidus synthesis and microwave dielectric characterization of plagioclase feldspars. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(9): 2472.
- [15] SONG X Q, LEI W, ZHOU Y Y, *et al.* Ultra-low fired fluoride composite microwave dielectric ceramics and their application for $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ -based LTCC. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(2): 1140.
- [16] HUANG L, DING S H, YAN X K, *et al.* Structure and microwave dielectric properties of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ceramic with $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ sintering additive. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **820**: 153100.
- [17] WANG Y R, DING S H, HOU Z P, *et al.* Structure and microwave dielectric properties of $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Li}_x)\text{SiO}_4$ ceramics. *Ceramics International*, 2023, **49**(3): 4290.
- [18] KWEON S H, JOUNG M R, KIM J S, *et al.* Low temperature sintering and microwave dielectric properties of B_2O_3 -added LiAlSiO_4 ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(7): 1995.
- [19] JOSEPH T, SEBASTIAN M T. Microwave dielectric properties of alkaline earth orthosilicates M_2SiO_4 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). *Materials Letters*, 2011, **65**(5): 891.
- [20] PELLETANT A, REVERON H, CHÉVALIER J, *et al.* Grain size dependence of pure β -eucryptite thermal expansion coefficient. *Materials Letters*, 2012, **66**(1): 68.
- [21] FERRAZ R F, PEREIRA M D C, OLIVEIRA R A P. Synthesis and characterization of β -spodumene by a new Sol-Gel route assisted by whey protein. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2024, **111**(3): 718.
- [22] WELSCH A M, MURAWSKI D, PREKAJSKI M, *et al.* Ionic conductivity in single-crystal $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$: influence of structure on lithium mobility. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2015, **42**(5): 413.
- [23] WELSCH A M, BEHRENS H, ROSS S, *et al.* Structural control of ionic conductivity in $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ and $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ glasses and single

- crystals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2012, **226(5/6)**: 491.
- [24] SHOU H W, DUAN Y H. Anisotropic elasticity and thermal conductivities of (α , β , γ)-LiAlSi₂O₆ from the first-principles calculation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **756**: 40.
- [25] LI C C, XIANG H C, YIN C Z, *et al.* Ultra-low loss microwave dielectric ceramic Li₂Mg₂TiO₅ and low-temperature firing via B₂O₃ addition. *Journal of Electronic Materials*, 2018, **47(11)**: 6383.
- [26] PENG R, LI Y X, SU H, *et al.* Effect of cobalt-doping on the dielectric properties and densification temperature of Li₂MgSiO₄ ceramic: calculation and experiment. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **827**: 154162.
- [27] PENG R, LI Y X, TANG X L, *et al.* Improved sintering and microwave dielectric properties of Li₂CaSiO₄ ceramic with magnesium atom substitution. *Ceramics International*, 2020, **46(7)**: 8869.
- [28] XIONG S Y, ZHU G B, ZHU X W, *et al.* Microstrip dielectric patch antenna fabrication and characterization using ultra low permittivity and low temperature Co-fired LiAlSiO₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, **45(2)**: 116930.
- [29] LI C, DING S H, SONG T X, *et al.* Structure and microwave dielectric properties of BaAl_{2-2x}Li_{2x}Si₂O_{8-2x} ceramics. *Ceramics International*, 2021, **47(4)**: 4895.
- [30] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 1993, **73(1)**: 348.
- [31] YIN C Z, DU K, ZHANG M, *et al.* Novel low- ϵ_r and lightweight LiBO₂ microwave dielectric ceramics with good chemical compatibility with silver. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(11)**: 4580.
- [32] XING Z, YIN C Z, YU Z Z, *et al.* Synthesis of LiBGeO₄ using compositional design and its dielectric behaviors at RF and microwave frequencies. *Ceramics International*, 2020, **46(14)**: 22460.
- [33] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32(5)**: 751.
- [34] 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. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26(10)**: 2051.
- [35] SU C X, AO L Y, ZHANG Z W, *et al.* Crystal structure, Raman spectra and microwave dielectric properties of novel temperature-stable LiYbSiO₄ ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(12)**: 19996.
- [36] KIM E S, CHUN B S, FREER R, *et al.* Effects of packing fraction and bond valence on microwave dielectric properties of A²⁺B⁶⁺O₄ (A²⁺: Ca, Pb, Ba; B⁶⁺: Mo, W) ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30(7)**: 1731.
- [37] DU Q B, TANG Y, LI J, *et al.* A low- ϵ_r and high- Q microwave dielectric ceramic Li₂SrSiO₄ with abnormally low sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(15)**: 7678.
- [38] HUANG Y W, YANG X H, ZHANG Y C. Novel single-phase Li₂SiO₃ microwave dielectric ceramic with low permittivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, **45(2)**: 116940.
- [39] REANEY I M, IDDLIS D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89(7)**: 2063.
- [40] PARK H S, YOON K H, KIM E S. Effect of bond valence on microwave dielectric properties of complex perovskite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **79(2)**: 181.
- [41] GUO Y P, OHSATO H, KAKIMOTO K I. Characterization and dielectric behavior of willemite and TiO₂-doped willemite ceramics at millimeter-wave frequency. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26(10)**: 1827.
- [42] ZOU Z Y, DU K, LAN X K, *et al.* Anti-reductive characteristics and dielectric loss mechanisms of Ba₂ZnSi₂O₇ microwave dielectric ceramic. *Ceramics International*, 2019, **45(15)**: 19415.
- [43] XIAO M, WEI Y S, SUN H R, *et al.* Crystal structure and microwave dielectric properties of low-permittivity Sr₂MgSi₂O₇ ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, **29(23)**: 20339.
- [44] HE Y H, WEI X L, HE G Q, *et al.* Sintering behavior, phase composition, microstructure, and dielectric properties of low-permittivity alkaline earth silicate Sr₃MgSi₂O₈ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, **33(35)**: 26263.
- [45] DOU G, ZHOU D X, GONG S P, *et al.* Low temperature sintering and microwave dielectric properties of Li₂ZnSiO₄ ceramics with ZB glass. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, **24(5)**: 1601.