

بررسی تفجوشی مایکروویو و اثرات آن بر ساختار بلوری، ریزساختار و خواص مایکروویو

دی الکتریک سرامیک Li_2TiO_3 سمیه غفاری^۱، تورج عبادزاده^{۱*}، مسعود علیزاده^۱، کیوان اسدیان^۲^۱ پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.^۲ پژوهشگاه نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۰/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۱۰/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۳/۰۲

چکیده در این پژوهش تفجوشی سرامیک Li_2TiO_3 به دو روش معمولی و مایکروویو انجام شد. بیشینه چگالی 3.08 g/cm^3 (90.58% درصد چگالی تئوری) به روش تفجوشی معمولی در دمای 1200°C و با زمان نگهداری سه ساعت به دست آمد در حالی که بیشینه چگالی 3.12 g/cm^3 (91.76% درصد چگالی تئوری) به روش تفجوشی مایکروویو در دمای 1300°C و بدون زمان نگهداری به دست آمد. بررسی رفتار حرارتی به روش DTA-TG، بررسی فازی نمونه‌ها به روش XRD و بررسی ریزساختاری نمونه‌ها به روش FE-SEM انجام گرفت. هم‌چنین خواص مایکروویو دی الکتریک نمونه‌های تفجوشی شده اندازه‌گیری شدند. نتایج XRD نشان می‌دهد که پیک (002) که در $2\theta=18.46^\circ$ ظاهر می‌شود و مربوط به منظم شدن لایه‌های کاتیونی در ساختار و تشکیل ابر شبکه است، در تفجوشی مایکروویو از شدت بیشتری برخوردار است. مشاهدات ریزساختاری با SEM نشان می‌دهد که قطعات تفجوشی شده در کوره مایکروویو نسبت به نمونه مشابه در کوره معمولی ریزدانه‌تر هستند. بیشینه خواص مایکروویو دی الکتریک پس از تفجوشی در کوره معمولی در دمای 1200°C حاصل شده و برابر با $\epsilon_r=20.29$ و $Q \times f=26191 \text{ GHz}$ به دست آمد و این در حالی است که بیشینه خواص مایکروویو دی الکتریک پس از تفجوشی در کوره مایکروویو در دمای 1300°C و برابر با $\epsilon_r=20.86$ و $Q \times f=25610 \text{ GHz}$ به دست آمد.

کلمات کلیدی: تفجوشی مایکروویو، Li_2TiO_3 ، خواص مایکروویو دی الکتریک، ریزساختار.

An Investigation on Microwave Sintering and Its Effects on Crystal Structure, Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Li_2TiO_3 Ceramic

Somaye Ghaffari¹, Touradj Ebadzadeh^{1*}, Masoud Alizadeh¹, Keivan Asadian²¹Department of Ceramics, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.²Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

Abstract In this research, Li_2TiO_3 ceramic was sintered via heating procedures of conventional and microwave sintering. The maximum density of 3.08 g/cm^3 at 1200°C with 3 h holding time and 3.12 g/cm^3 at 1300°C without any holding time was achieved through conventional and microwave sintering, respectively. The thermal behavior was investigated using DTA-TG, phase analysis was performed by XRD technique, and microstructures were observed by FE-SEM. Also microwave measurements were performed using Network Analyser. XRD investigations showed a higher intensity of (002) peak located at $2\theta=18.46^\circ$ in microwave sintered part attributed to higher degree of cation ordering and superlattice formation. Microstructural investigations by SEM revealed the finer microstructures of microwave rather than conventionally sintered parts. The maximum microwave characteristics were measured $\epsilon_r=20.29$ and $Q \times f=26191 \text{ GHz}$ for parts sintered in a conventional furnace at 1200°C and $\epsilon_r=20.86$ and $Q \times f=25610 \text{ GHz}$ for parts sintered in microwave at 1300°C .

Keywords: Microwave sintering, Li_2TiO_3 , microwave dielectric properties, microstructure.

* عهده دار مکاتبات

نشانی: البرز، کرج، مشکین دشت، بلوار امام خمینی، پژوهشگاه مواد و انرژی، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰

پیام نگار: t-ebadzadeh@merc.ac.ir

۱- مقدمه

توسعه ارتباطات بی‌سیم مستلزم یافتن ترکیبات مایکروویو دی‌الکتریک با فاکتور کیفیت بالا و قیمت ارزان می‌باشد [1,2]. گرچه ترکیباتی نظیر $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT)، $Ba((ZnCo)_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZCN) و $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT) که اتلاف پایینی دارند توسعه یافته‌اند، اما تلاش برای کاهش قیمت نیروی محرکه تحقیق برای یافتن ترکیبات جدید ارزاتر می‌باشد [2].

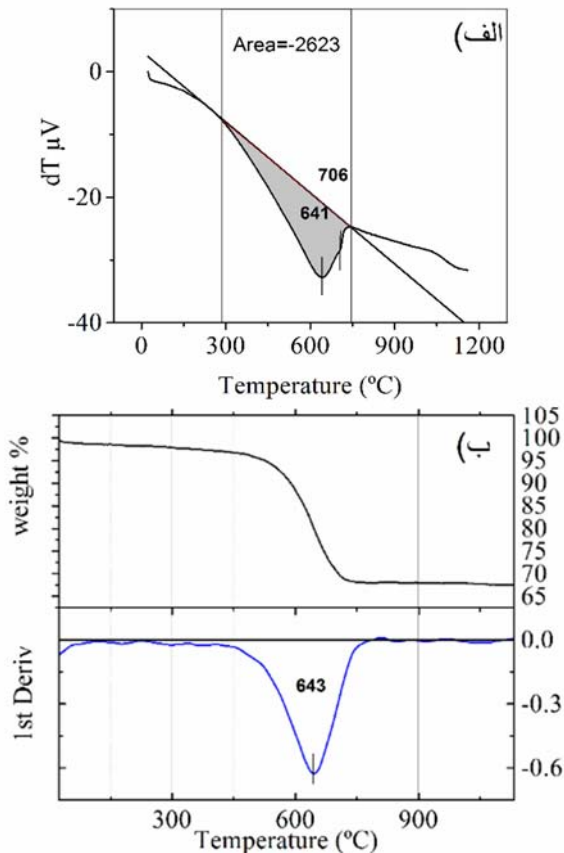
سرامیک Li_2TiO_3 با ساختار نمک طعام دارای خواص مایکروویو دی‌الکتریک مناسب از جمله فاکتور کیفیت $Q \times f$ بالای ۱۵۰۰۰ GHz [3,4] و ثابت دی‌الکتریک متوسط ۲۲ [1,3,4] بوده و به عنوان یک کاندید مایکروویو دی‌الکتریک مطرح می‌باشد. این سرامیک دارای معایبی چون زینترپذیری نامناسب [3]، ریزساختار متخلخل به علت تصعید لیتیوم [4, 5] و تشکیل ترک در دماهای بالای $1150^\circ C$ به علت استحاله مونوکلینیک (منظم) به مکعبی (نامنظم) [4, 6] می‌باشد. روش‌های متفاوتی برای بهبود رفتار زینتر سرامیک Li_2TiO_3 مانند افزودن دوپنت [7-9] و یا استفاده از ترکیبات با دمای ذوب پایین به عنوان کمک‌زینتر بررسی شده است [10-13].

زینتر مایکروویو مواد دی‌الکتریک به علت مزایای مربوط به آن موضوع مقالات بسیاری در دو دهه اخیر بوده است. برهم‌کنش مستقیم مایکروویو با ماده امکان گرمایش سریع، حجمی و انتخابی را فراهم می‌کند [14] که با نوع معمولی که در آن گرما با یکی از سازوکارهای رسانش، تابش و همرفت به ماده انتقال می‌یابد، فرق می‌کند. راندمان بالای مصرف انرژی برابر با ۹۰-۸۰ درصد و ماهیت غیر آلوده‌کننده روش، از مزایای این روش به حساب می‌آیند. این روش منجر به راندمان واکنش بالاتر و چگالش و ریزساختار بهتر می‌شود [15-17].

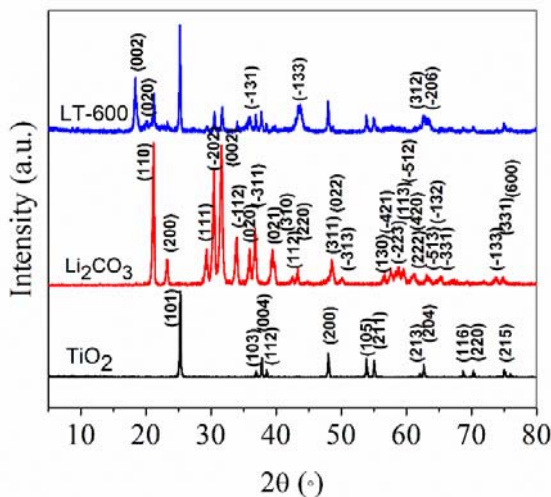
در این تحقیق از گرمایش مایکروویو برای زینتر سرامیک Li_2TiO_3 استفاده شد و نتایج با زینتر در کوره جعبه‌ای الکتریکی مقایسه شدند. ساختار بلوری، ریزساختار و خواص مایکروویو دی‌الکتریک قطعات زینتر شده مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین سنتز سرامیک با استفاده از نتایج آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

از پودر Li_2CO_3 (13010) محصول شرکت Sigma Aldrich با خلوص $\geq 99\%$ و پودر TiO_2 (13463-67-7) محصول شرکت Merck با خلوص $\geq 99\%$ به عنوان مواد اولیه استفاده شد. عمل مخلوط کردن پودرهای اکسیدی و کربناتی مطابق واکنش معادله (۱) در کاپ پلی‌اتیلنی، با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی و در محیط اتانول (خلوص ۹۹٫۷ درصد) و سرعت ۱۳۰ rpm به مدت یک ساعت انجام گرفت. به منظور از بین بردن رطوبت پودر، عمل خشک کردن قبل از وزن کردن در دمای $200^\circ C$ و به مدت دو ساعت انجام شد. پس از عملیات همگن کردن، دوغاب تهیه شده ابتدا در دمای $90^\circ C$ به مدت دو ساعت و سپس در دمای $180^\circ C$ به مدت دو ساعت خشک شد. از کوره مدل Ex-1200-2SE با قابلیت افزایش دما تا $1200^\circ C$ و توان 1 kW برای کلسیناسیون نمونه‌ها استفاده شد. کلسیناسیون در اتمسفر هوا و در دمای $700^\circ C$ و با سرعت گرمایش $5^\circ C/min$ و زمان نگهداری در دمای بیشینه چهار ساعت انجام گرفت. پودرهای کلسینه شده تحت عمل خریداش مجدد قرار گرفته و اندازه ذرات پودر سنتز شده با PSA به دست آمد. سپس پودر سنتز شده با محلول PVA گرانول شده و با استفاده از پرس و قالب با قطر ۹ mm و فشار ۲۰۰ MPa شکل داده شدند. عمل زینتر در دو کوره معمولی و مایکروویو و در محدوده دمایی $1000-1350^\circ C$ انجام گرفت. چگالی ظاهری و درصد تخلخل نمونه‌ها توسط روش غوطه‌وری مطابق استاندارد (ASTM-C373-88) تعیین شد. بررسی فازی با استفاده از دستگاه آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips PW 3710 با طول موج $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ، $CuK\alpha$ ، محدوده روبش $20-70^\circ$ و فیلتر نیکل انجام شد. ولتاژ دستگاه ۴۰kV و جریان نیز ۳۰ mA بود. زمان گام روبش ۰٫۵ ثانیه و اندازه‌گیری‌ها با گام ۰٫۲ درجه انجام شده است. از آنالیز TG-DTA به منظور بررسی واکنش Li_2CO_3 با TiO_2 استفاده شد. آنالیز حرارتی توسط دستگاه STA1640 ساخت شرکت Polymer lab انگلیس با قابلیت افزایش دما تا $1400^\circ C$ انجام گرفت. اتمسفر هوا و سرعت افزایش دما $10^\circ C/min$ و ۵ انتخاب شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل Mira 3-XMU با ولتاژ کاری ۱۵ kV جهت بررسی مورفولوژی، اندازه ذرات و ریزساختار قطعات



شکل ۱. الف) منحنی DTA، ب) منحنی TG-DTG از پیش ماده فاز Li_2TiO_3 با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



شکل ۲. طیف XRD از پیش ماده فاز Li_2TiO_3 آبل شده در دمای 600°C بدون زمان نگهداری به همراه طیف مواد اولیه.

نمودار DTA شکل ۳ نیز نشان می‌دهد که دو پیک گرم‌گیر در دماهای 615°C و 712°C در مخلوط پیش ماده‌های Li_2TiO_3 از

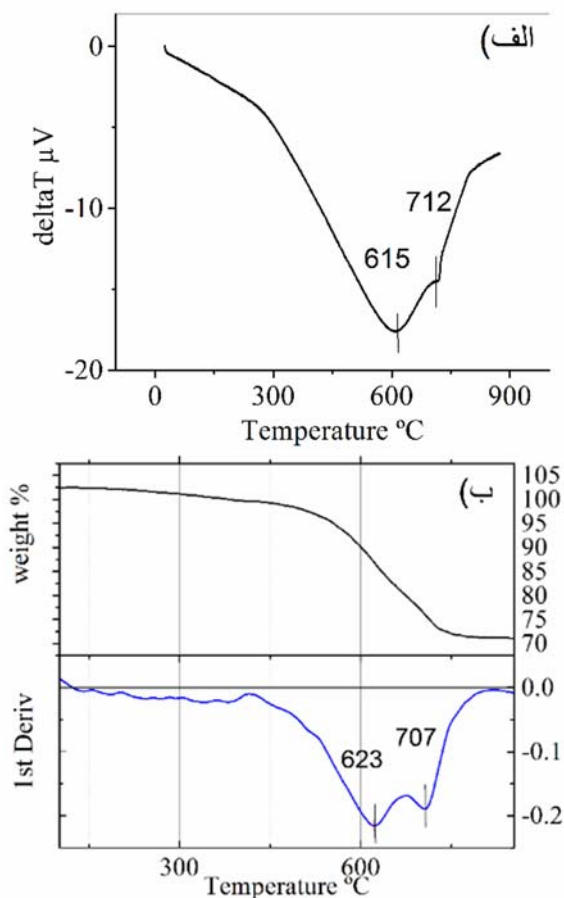
استفاده شد. جهت جلوگیری از تجمع بار الکتریکی بر سطح نمونه‌ها، از پوشش دهی طلا و از دستگاه Network Analyser مدل HP8719C برای اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک و تانژانت تلفات استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

آنالیز حرارتی از مخلوط استوکیومتری پیش ماده‌های سرامیک Li_2TiO_3 با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تهیه و نتیجه در شکل ۱ نشان داده شده است. منحنی DTA حاوی دو پیک گرم‌گیر در دماهای حدود 642°C (پیک پهن و بزرگ) و 706°C (پیک کوچک) است که تقریباً با هم تداخل دارند. میزان کاهش وزن از دمای محیط تا دمای وقوع پیک اول $19/1\%$ و از این دما تا پیک دوم $10/9\%$ است یعنی در مجموع پیش ماده‌ها کاهش وزنی حدود 30% دارند که کمی بیشتر از کاهش وزن تئوری واکنش (۱) است که علت آن می‌تواند وجود رطوبت در مواد اولیه باشد. نمودار مشتق اول TG (DTG) نیز به منظور بررسی بهتر خروج CO_2 در شکل ۱ نشان داده شده است. از روی آن مشخص می‌شود که دمای شروع خروج CO_2 511°C و اتمام آن 768°C بوده است. قابل ذکر است که منحنی DTG نیز حاوی یک پیک بوده که در دمای حدود 644°C (نزدیک به دمای وقوع پیک اول نمودار DT) رخ می‌دهد.

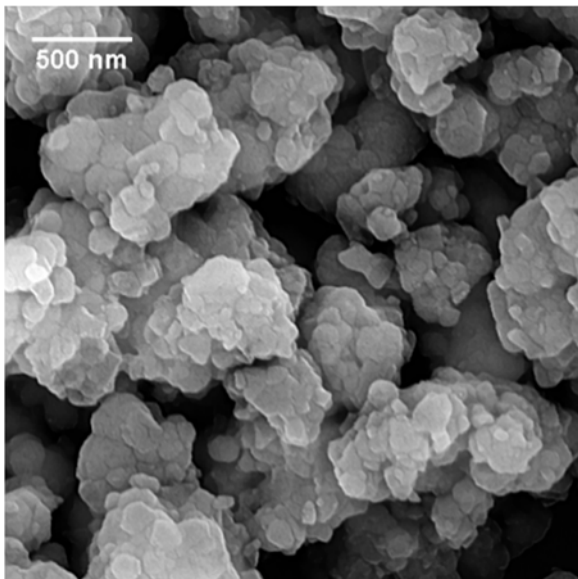


به منظور تعیین ماهیت پیک اول، مخلوط پیش ماده فاز Li_2TiO_3 در دمای 600°C بدون زمان نگهداری در دمای بیشینه آبل شده و از پودر حاصل آنالیز XRD در دمای محیط تهیه شد که طیف حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف حاصل حاوی پیک‌های فاز محصول به همراه پیش ماده‌ها می‌باشد و این نتیجه ثابت می‌کند که پیک اول در نمودار DTA مربوط به واکنش پیش ماده‌ها و تشکیل فاز Li_2TiO_3 است. اما از طرفی هنوز پیک‌های مرتبط به مواد اولیه در طیف XRD مشاهده می‌شود و نیز نمودار TG نشان می‌دهد خروج مواد فرار تا دمای مربوط به پیک اول کامل نشده است. برای بررسی بیشتر، آنالیز حرارتی از مخلوط پیش ماده‌ها با سرعت گرمایش کمتر $5^\circ\text{C}/\text{min}$ تهیه و نتیجه در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. الف) منحنی DTA، ب) منحنی TG-DTG از پیش ماده فاز Li_2TiO_3 با سرعت گرمایش $5^{\circ}C/min$.

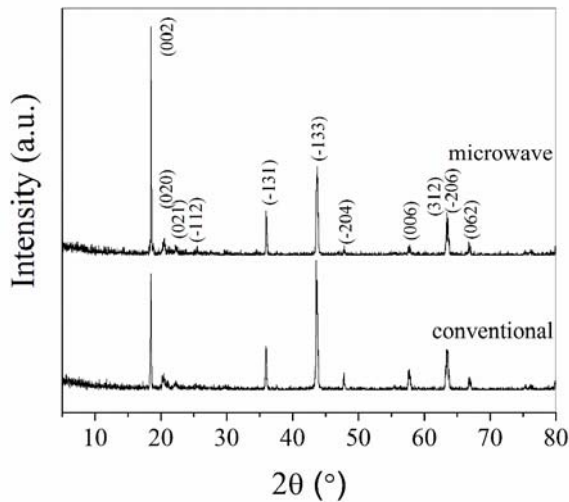
مورفولوژی ذرات پودر Li_2TiO_3 که در دمای $700^{\circ}C$ به مدت ۴ ساعت کلسینه شده در شکل ۴ نشان داده شده است که بصورت آگلومره می‌باشند.



شکل ۴. مورفولوژی پودر Li_2TiO_3 سنتز شده در $700^{\circ}C$.

دمای محیط تا $900^{\circ}C$ با سرعت گرمایش $5^{\circ}C/min$ وجود دارد که نسبت به دماهای مربوط به دو پیک ظاهر شده در نمودار ۱، دمای پیک اول (نسبت به $642^{\circ}C$) به میزان قابل توجهی کاهش و دمای پیک دوم (نسبت به $706^{\circ}C$) به میزان اندکی افزایش یافته است. شایان ذکر است که تغییر دمای پیک رویدادهای حرارتی- شیمیایی نسبت به سرعت گرمایش قابل توجه تر از رویدادهای حرارتی- فیزیکی هستند که دلیل آن ماهیت نفوذی این گونه واکنش‌ها است که زمان‌گیر هستند. با توجه به این مطلب تنها نتیجه محتمل ناشی از مقایسه نمودارهای DTA پیش ماده‌ها با دو سرعت گرمایش مختلف این است که شاید ماهیت پیک اول در نمودار DTA شیمیایی بوده و ماهیت پیک دوم فیزیکی است. نمودار DTG شکل ۳ برخلاف شکل ۱ حاوی دو پیک است که نشان‌دهنده این موضوع است که شیب نمودار کاهش وزن مخلوط پیش ماده‌ها دو بار تغییر می‌کند و شاید بتوان استنتاج کرد که خروج مواد فرار تحت دو سازوکار مختلف رخ می‌دهد. دمای پیک اول DTG $623^{\circ}C$ و دمای پیک دوم $707^{\circ}C$ است که دماهای وقوع این دو پیک به دماهای وقوع دو پیک موجود در نمودار DTA نزدیک است. تجزیه کربنات لیتیوم به روش آنالیز حرارتی DTA/TG توسط [۱] مورد بررسی قرار گرفته است. براساس نتایج آنالیز حرارتی دمای شروع کاهش وزن کربنات لیتیوم کمی کمتر از $750^{\circ}C$ و دمای پایان آن $1076^{\circ}C$ است. سازوکار تجزیه کربنات لیتیوم نیز به این صورت گزارش شده است که ابتدا کربنات ذوب می‌شود و سپس تجزیه آن در فاز مذاب صورت می‌پذیرد. در مورد نتایج آنالیز حرارتی پیش ماده‌های Li_2TiO_3 دمای شروع کاهش وزن فاصله زیادی با $750^{\circ}C$ داشته (حدود $450^{\circ}C$) و بنابراین احتمال اینکه پیک اول مربوط به ذوب و سپس تجزیه کربنات در حالت مذاب باشد وجود ندارد. چنان‌که نتیجه آنالیز حرارتی مخلوط $Li_2CO_3-TiO_2$ در [۱۸] نیز نشان می‌دهد حضور ذرات TiO_2 در کنار Li_2CO_3 سبب کاهش دمای تجزیه کربنات به حدود دمای $600^{\circ}C$ می‌شود که حدود 140 درجه کمتر از دمای ذوب کربنات است. بنابراین شاید بتوان استنتاج کرد که پیک اول مربوط به تشکیل فاز Li_2TiO_3 از پیش ماده‌های Li_2CO_3 و TiO_2 در حالت جامد باشد اما با نزدیک شدن به دمای ذوب Li_2CO_3 ادامه واکنش میان Li_2O ناشی از ذوب Li_2CO_3 و TiO_2 باقی‌مانده صورت می‌پذیرد.

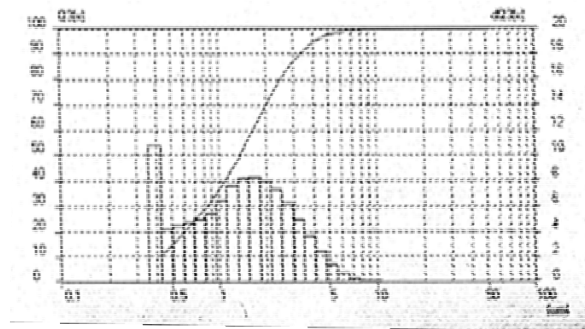
همان‌طور که از شکل مشخص است چگالی در زیتتر معمولی با افزایش دما افزایش یافته و به بیشینه مقدار 3.08 g/cm^3 (90.58) درصد چگالی تئوری) در دمای 1200°C رسیده، در صورتی که با روش زیتتر مایکروویو چگالی بالاتر 3.12 g/cm^3 (91.76) درصد چگالی تئوری) و در دمای بالاتر 1300°C به دست آمده است. این در حالی است که زیتتر به روش معمولی با اعمال زمان ماند سه ساعت در دمای بیشینه انجام گرفته اما زیتتر مایکروویو بدون زمان نگهداری در دمای بیشینه صورت گرفته است. از قطعات زیتتر شده در دمای 1300°C به دو روش مختلف طیف XRD تهیه و نتایج آن در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۷. طیف XRD از قطعات زیتتر شده در دمای 1300°C به دو روش معمولی و مایکروویو.

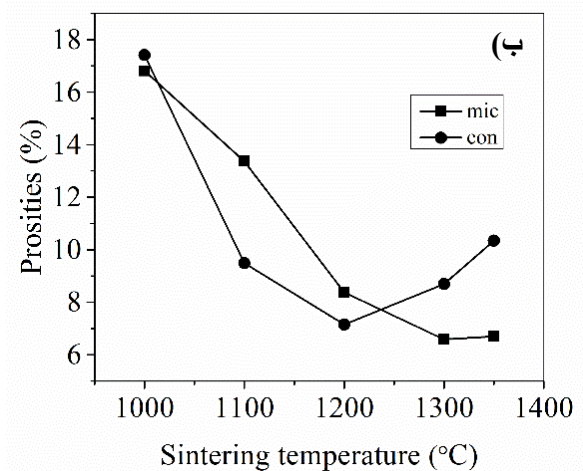
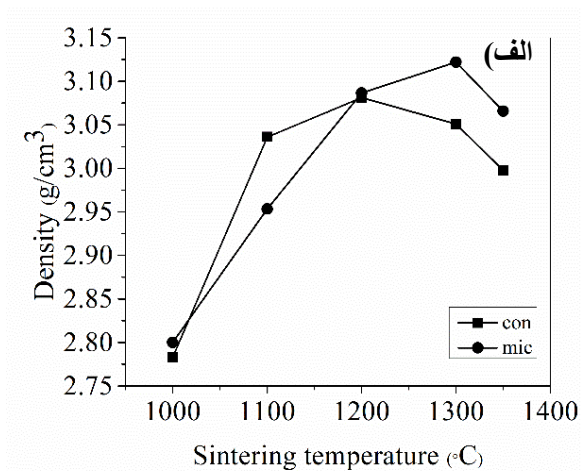
نکته اول در ارتباط با طیف‌های موجود تطابق همه پیک‌های موجود با پیک‌های فاز $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (JCPDS card:33-0831) است که دارای ساختار مونوکلینیک بوده و فاز پایدار در دمای اتاق است. همچنین دقت در دو طیف نشان می‌دهد که پیک (002) که مرتبط با منظم شدن لایه‌های کاتیونی در ساختار Li_2TiO_3 و تشکیل ابرشبکه در آن است در زیتتر مایکروویو از شدت بیشتری برخوردار است. منظم شدن کاتیون‌ها یک فرایند نفوذی است که با توجه به افزایش ضریب نفوذ در حضور امواج مایکروویو این پدیده قابل توجه است. تشکیل ابرشبکه در Li_2TiO_3 همراه با رشد جهت‌دار دانه‌ها در

اندازه ذرات پودر سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پودرهای سنتز شده دارای اندازه ذرات کمتر از 10 میکرون هستند.



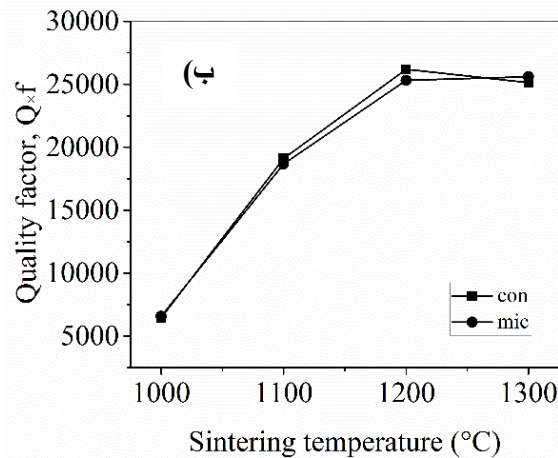
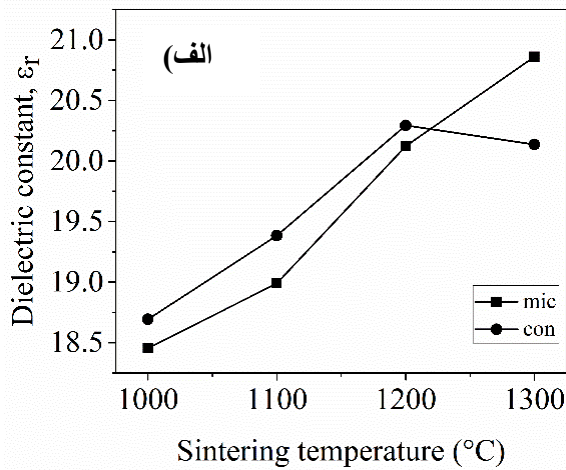
شکل ۵. توزیع اندازه ذرات پودر Li_2TiO_3 سنتز شده در دمای 700°C .

نتیجه چگالی و تخلخل قطعات زیتتر شده به دو روش مختلف در شکل ۶ گزارش شده است.



شکل ۶. الف) چگالی و ب) تخلخل قطعات زیتتر شده به دو روش معمولی (con) و مایکروویو (mic).

با تغییرات چگالی پیروی می‌کنند. بهینه خواص دی‌الکتریک ϵ_r = 20.29 و $Q \times f = 26191$ GHz پس از زینتر در دمای 1200°C در کوره معمولی به دست آمد و این در حالی است که بهینه خواص $\epsilon_r = 20.86$ و $Q \times f = 25610$ GHz پس از زینتر در دمای 1300°C در کوره مایکروویو حاصل شد.



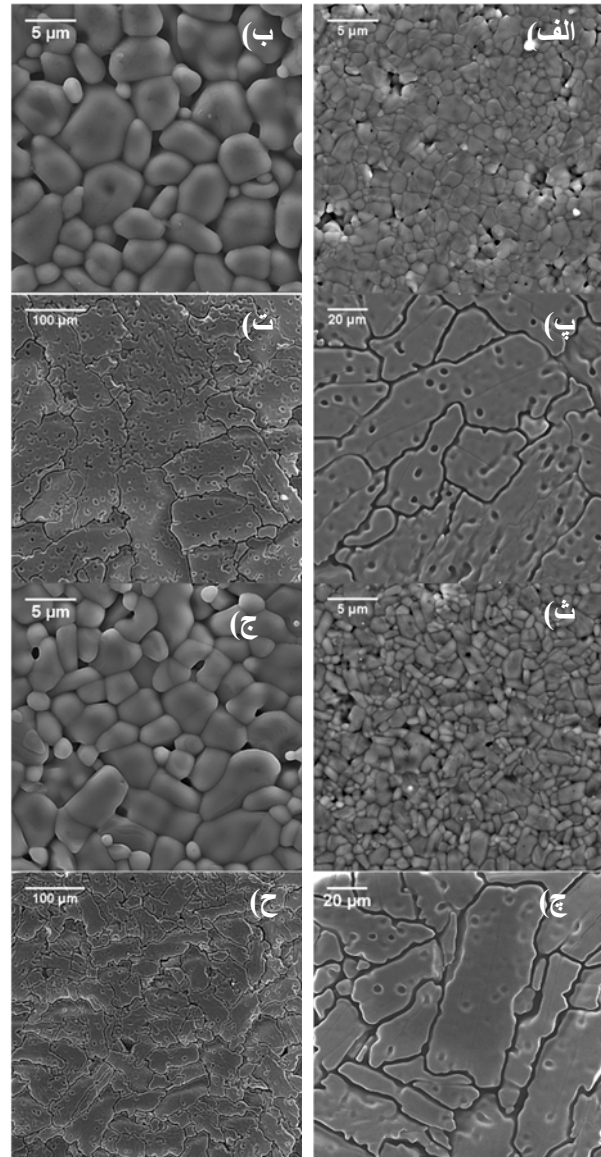
شکل ۹. الف) ثابت دی‌الکتریک ϵ_r ، ب) فاکتور کیفیت $Q \times f$ قطعات زینتر شده به دو روش متفاوت در دماهای مختلف.

۴- نتیجه‌گیری

اندازه‌گیری چگالی قطعات زینتر شده به دو روش مختلف در کوره معمولی و مایکروویو نشان می‌دهد که با کوره معمولی در دمای 1200°C و با سه ساعت نگاه‌داری می‌توان به بیشینه چگالی 3.08 g/cm^3 رسید، اما با استفاده از مایکروویو می‌توان به چگالی بالاتر 3.12 g/cm^3 در دمای 1300°C و بدون هیچ زمان نگاه‌داری دست یافت. این در حالی است که نتایج XRD نشان می‌دهد میزان نظم شبکه بلوری که با شدت پیک

جهت (002) است که هم‌زمان با منظم شدن کاتیون‌ها صورت می‌گیرد.

تصاویر SEM تهیه شده از قطعات در شکل ۸ نشان داده شده است. حضور میکروتُرک‌ها و تخلخل‌های ناشی از تصعید لیتیوم در نمونه‌ها مشهود است. دقت در تصاویر نشان می‌دهد که ریزساختارهای به دست آمده از زینتر مایکروویو تا حدودی ریز-دانه‌تر بوده و رشد جهت‌دار بیشتری نشان می‌دهد.



شکل ۸. تصاویر SEM از قطعات زینتر شده در کوره معمولی در دماهای الف) 1000°C ، ب) 1100°C ، پ) 1200°C ، ت) 1300°C و قطعات زینتر شده در کوره مایکروویو در دماهای ث) 1000°C ، ج) 1100°C ، چ) 1200°C ، ح) 1300°C .

تغییرات ثابت دی‌الکتریک ϵ_r و فاکتور کیفیت $Q \times f$ قطعات نسبت به دمای زینتر در شکل ۹ ترسیم شده است. تغییرات دمایی ثابت دی‌الکتریک و فاکتور کیفیت هر دو از روند مشابهی

14. Sirugudu, R.K., R.K.M. Vemuri, and B. Murty, Microwave Sintering Studies on Low Loss (Zn, Mg)TiO₃ Dielectric Resonator Materials. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 2013. 47(4), 262-269.
15. Saxena, V. and U. Chandra, Microwave synthesis: a physical concept. 2011: INTECH Open Access Publisher.
16. Oghbaei, M. and O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. 494(1), 175-189.
17. Feizpour, M., et al., Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 2014. 40(1), 871-877.

(002) مشخص می‌شود نیز با زیتتر مایکروویو افزایش یافته است. بهینه خواص دی‌الکتریک $\epsilon_r = 20.29$ و $Q \times f = 26191$ GHz در کوره معمولی حاصل شد و این در حالی است که بهینه خواص حاصل از زیتتر مایکروویو برابر $\epsilon_r = 20.86$ و $Q \times f = 25610$ GHz به دست آمد.

مراجع

1. Yuan, L.L. and J.J. Bian, Microwave Dielectric Properties of the Lithium Containing Compounds with Rock Salt Structure. *Ferroelectrics*, 2009. 387(1), 123-129.
2. Bian, J.J. and Y.F. Dong, New high Q microwave dielectric ceramics with rock salt structures: (1-x)Li₂TiO₃+xMgO system (0≤x≤0.5). *Journal of the European Ceramic Society*, 2010. 30(2), 325-330.
3. Hao, Y.-z., et al., Enhanced sintering characteristics and microwave dielectric properties of Li₂TiO₃ due to nano-size and nonstoichiometry effect. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. 22(45), 23885.
4. Hao, Y.-Z., et al., Microwave dielectric properties of Li₂TiO₃ ceramics doped with LiF for LTCC applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 552, 173-179.
5. Liang, J., et al., A new route to improve microwave dielectric properties of low-temperature sintered Li₂TiO₃-based ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013. 24(10), 3625-3628.
6. Bian, J.J. and Y.F. Dong, Sintering behavior, microstructure and microwave dielectric properties of Li_{2+x}TiO₃ (0≤x≤0.2). *Materials Science and Engineering: B*, 2011. 176(2), 147-151.
7. Wang, J., et al., Low-temperature sintered Zn (Nb_{1-x}V_{x/2})₂O_{6-2.5x} microwave dielectric ceramics with high Q value for LTCC application. *Journal of alloys and compounds*, 2005. 392(1), 263-267.
8. Zhang, J., Y. Zhou, and Z. Yue, Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of LiF-doped CaMg_{1-x}Zn_xSi₂O₆ ceramics. *Ceramics International*, 2013. 39, 2051-2058.
9. Pei, J., et al., Microwave dielectric ceramics of hexagonal (Ba_{1-x}A_x)La₄Ti₄O₁₅ (A= Sr, Ca) for base station applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. 459(1), 390-394.
10. Bai, X.-J., et al., Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of LiF-doped Ba(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃-TiO₂ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. 667, 146-150.
11. Sayyadi-Shahraki, A., et al., Microwave dielectric properties and chemical compatibility with silver electrode of Li₂TiO₃ ceramic with Li₂O-ZnO-B₂O₃ glass additive. *Physica B: Condensed Matter*, 2015. 457, 57-61.
12. Lang, J. and W.-Z. Lu, Microwave Dielectric Properties of Li₂TiO₃ Ceramics Doped with ZnO-B₂O₃ Frit. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009. 92(4), 952-954.
13. Liang, J., et al., Microwave dielectric properties of Li₂TiO₃ ceramics sintered at low temperatures. *Materials Science and Engineering: B*, 2011. 176(2), 99-102.