第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190806

Ce^{3+}掺杂对 $0.65CaTiO_3$–$0.35LaAlO_3$ 陶瓷微波介电性能的影响

罗捷宇，李月明，李志科，王竹梅，洪　燕，沈宗洋

(景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院；中国轻工业功能陶瓷材料重点实验室；
江西省能量存储与转换陶瓷材料工程实验室，江西 景德镇 333403)

摘　要：以 EDTA 为络合剂，采用聚合物前驱体法合成了 $0.65CaTiO_3$–$0.35(La_{1-x}Ce_x)AlO_3$(CTLCA–x)微波介质陶瓷。研究了 Ce^{3+}取代 La^{3+}对陶瓷微波介电性能、显微结构以及晶体结构的影响。结果表明：采用聚合物前驱体法合成的 CTLCA–x 陶瓷，相比于传统固相法，烧结温度降低了 125 ℃左右，在所研究的组成范围内均能形成正交相固溶体，随着 Ce^{3+}掺杂量 x 的逐渐增加，单位晶胞体积减小，陶瓷的品质因数 $Q\times f$ 和介电常数 ε_r 均增加，但频率温度系数 τ_f 下降。当 x=0.2 时，CTLCA-0.2 陶瓷在 1 325 ℃保温 3 h 烧结后具有最佳的微波介电性能：ε_r=42.7，$Q\times f$=39 159 GHz，τ_f= -7×10^{-6}/℃。

关键词：微波介质陶瓷；聚合物前驱体法；高品质因数；铈离子取代
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1383–07
网络出版时间：2020–07–13

Effect of Ce^{3+}Doping on $0.65CaTiO_3$–$0.35LaAlO_3$ Microwave Dielectric Ceramics

LUO Jieyu, *LI Yueming*, *LI Zhike*, *WANG Zhumei*, *HONG Yan*, *SHEN Zongyang*
(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute; China National Light Industry Key Laboratory of Functional Ceramic Materials; Energy Storage and Conversion Ceramic Materials Engineering Laboratory of Jiangxi Province; Jingdezhen 333403, Jiangxi, China)

Abstract: $0.65CaTiO_3$–$0.35(La_{1-x}Ce_x)AlO_3$ (CTLCA–x) microwave dielectric ceramic was successfully synthesized by the polymeric precursor method using EDTA as a chelating agent. The effects of Ce^{3+} ion doping on the microwave dielectric properties, microscopic structure and crystal structure were studied. The result indicated that the sintering temperature of CTLCA–x ceramic prepared by polymer precursor method was decreased by about 125 ℃compared with conventional mixed solid method, a single orthorhombic phase for all the compositions can form and the unit cell volume increases linearly with the doping content x. Ce^{3+} ion dopant can increased the quality factor and dielectric constant, but the temperature coefficient of resonant frequency decreased. When x = 0.2, the optimal microwave dielectric properties of ε_r=42.7, $Q\times f$=39 159 GHz, and τ_f= -7×10^{-6}/℃ for the CTLCA–0.2 ceramics could be obtained, which sintered at 1 325 ℃ for 3 h.

Keywords: microwave dielectric ceramic; polymeric precursor method; high quality factor; cerium ion-doped

移动通讯技术在近 10 年来取得了重大突破，通讯器件越发微型化和高性能化。特别是手持移动通讯系统从人工/自动阶段步入了蜂窝程序控制阶段，通讯设备的工作频率从 4G 向 5 G 高频范围扩展，以陶瓷为原材料的通信器件，如介质滤波器、介质导波回路、天线等越来越受到人们的重视，成为支撑此项技术发展必不可少的基础材料[1–2]。在实际应用中，微波元器件使用的原材料需要有较高的介电常数 ε_r、高品质因数 $Q\times f$ 值和接近于零的频率温度系数 τ_f，以满足通信设备的微型化和高稳定性要求[3–4]。

$CaTiO_3$–$LaAlO_3$(简写为 CTLA)基微波介质陶瓷拥有十分优异的微波介电性能。Jancar 等[5]对(1–x)$CaTiO_3$–$xLaAlO_3$ 进行了研究，发现 $0.65CaTiO_3$–

收稿日期：2019–12–11。　修订日期：2019–12–15。
基金项目：江西省科技落地计划(KJLD12084)。
第一作者：罗捷宇(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：李月明(1965—)，男，教授。

Received date: 2019–12–11.　**Revised date**: 2019–12–15.
First author: LUO Jieyu (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 774500045@qq.com
Correspondent author: LI Yueming (1965–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lym6329@163.com

0.35$LaAlO_3$ 陶瓷有最佳的微波介电性能：ε_r=44，$Q\times f$=30 000 GHz，τ_f= –2×10^{-6}/℃，但烧结温度高于1 450 ℃，生产成本较高。因此，近年来，关于 CTLA 基微波介质陶瓷的研究主要集中在如何降低烧结温度并进一步提高介电性能上。制备工艺上，研究者们几乎都采用传统固相法来合成 CTLA 陶瓷。该方法制备工艺简单，但制备的粉体颗粒不够均匀和细，陶瓷的烧结温度较高。聚合物前驱体法是将金属阳离子与 EDTA 溶液络合，在一定温度下通过酯化反应生成金属离子均匀分布的聚合物，再通过低温煅烧得到纳米级的前驱体粉末。相比传统固相法，该方法在细化粉体、降低陶瓷烧结温度、提高组分均匀性方面具有明显的优势[6]。同时，采用离子掺杂的方法改善功能陶瓷的性能是最常用的方法，Dou 等[7]在 CTLA 陶瓷的 *A* 位添加一定量的 Nd^{3+}来替换 La^{3+}，有效降低了陶瓷的气孔率。当添加 0.2%(质量分数)Nd_2O_3，在 1 380 ℃下能够得到最佳微波介电性能：ε_r=45，$Q\times f$=37 890 GHz，τ_f=7.8×10^{-6}/℃。Zheng 等[8]也研究了离子掺杂对 0.65$CaTiO_3$–0.35$LaAlO_3$ 陶瓷性能的影响，通过添加 0.75%(质量分数)的低熔点氧化物 CuO 和 0.75%(质量分数)的 $MnCO_3$，CTLA 陶瓷能够在 1 320 ℃烧结致密，同时其性能分别为：ε_r=43，$Q\times f$=32 800 GHz，τ_f=10×10^{-6}/℃。

本研究中采用聚合物前驱体法的制备工艺，以 0.65$CaTiO_3$–0.35$LaAlO_3$ 为基础，添加适量的稀土离子 Ce^{3+}取代 La^{3+}形成固溶体，研究其对烧结温度和微波介电性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用分析纯钛酸四丁酯[$Ti(OC_4H_9)_4$]、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二醇(EG)、硝酸(HNO_3)、氨水($NH_3\cdot H_2O$)、碳酸钙($CaCO_3$)、硝酸铝($Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$)、硝酸镧($La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$)和硝酸铈($Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$)(＞99%，质量分数)为原料。先将 EDTA 溶于氨水，并加入 EG 作为胶溶剂和分散剂，形成澄清溶液 *F*。按 0.65$CaTiO_3$–0.35$(La_{1-x}Ce_x)AlO_3$(简称 CTLCA–*x*，*x*=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)式的化学计量配比将 $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$、$La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$、$Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 和 $CaCO_3$ 溶解在稍过量的浓 HNO_3 中制得混合溶液 G。然后将装有溶液 F 的烧杯放置在 80 ℃的恒温磁力搅拌机中，缓慢滴入化学计量比的钛酸四丁酯和溶液 G，调节 pH 值为 6，形成淡黄色澄清溶液。继续搅拌加热，水分不断蒸发至凝胶状态。然后再升温至 130 ℃保温 2 h 进行酯化，再加热到 250 ℃保温 30 min，酯化后的样品将焦化为黑褐色的蓬松物。研磨后过 100 目筛(筛孔尺寸为 150 μm)，经 950 ℃保温 3 h，获得预烧后的 CTLCA–*x* 陶瓷粉体。

预烧后的粉体再次研磨过筛，并添加 5%(质量分数)的胶黏剂 PVA 造粒，在冷等静压机的 250 MPa 压力下，压制成ϕ13 mm×7 mm 的圆柱体。经 650 ℃煅烧排出有机物，在 1 275~1 350 ℃保温 3 h 烧结得到陶瓷样品。

1.2 样品表征

使用 D8–Advance 型衍射仪分析陶瓷样品的晶体结构。使用 JSM–6700F 型高分辨率扫描电子显微镜观察陶瓷样品的微观形貌。使用 LabRAM–HR800 型 Raman 光谱仪测试陶瓷样品的 Raman 光谱。用 Archimedes 法对样品的体积密度进行表征。陶瓷样品的ε_r、$Q\times f$值和τ_f值用 HP872 型网络分析仪测定。其中：τ_f在 20~80 ℃测量，并用 20 ℃时的谐振频率作为标准频率，其计算公式：

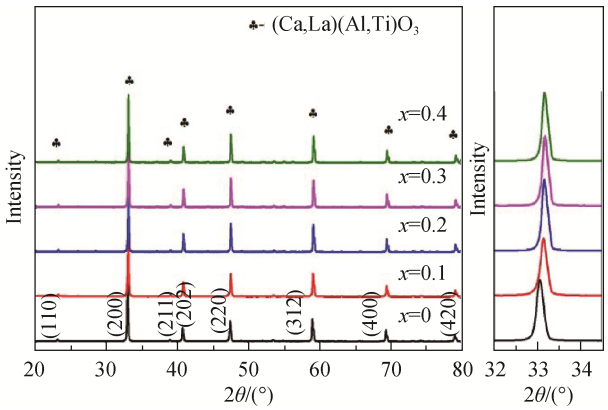
$$\tau_f=\frac{1}{f(20)}\times\frac{f(80)-f(20)}{80-20} \quad (1)$$

式中：$f(20)$和$f(80)$分别 20 ℃和 80 ℃的谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 1 325 ℃保温 3 h 的 CTLCA–*x* 陶瓷 XRD 谱。图 2 为 CTLCA–0.2 样品的 XRD 精修谱。从图 1 可以看出，所研究的组成范围，陶瓷样品均显示单一正交钙钛矿结构，未检测到其他杂相。说明 Ce^{3+}取代 CTLA 陶瓷的 La^{3+}进入了 ABO_3 型钙钛矿结构的 *A* 位，形成了固溶体。同时，随着 *x* 的增加，衍射峰右移，这是因为 Ce^{3+}的半径(0.103 nm)小于 La^{3+}的半径(0.106 nm)，Ce^{3+}取代 La^{3+}进入晶格使陶瓷单位晶胞体积减小。为了进一步研究 CTLCA 陶瓷的结构特征，采用 GSAS 精修软件对图 1 不同的 Ce^{3+}含量的陶瓷的 XRD 图进行 Rietveld 精修，以正交钙钛矿结构作为基础模型，改变峰型参数、背底函数等参数进行拟合精修，其中 CTLCA–0.2 样品精修结果如图 2 所示。将根据精修出的结构数据，具体分析不同组分 CTLCA 陶瓷样品的结构特征，如容差因子、氧八面体畸变程度、离子键价等。



(a) 2θ=2°–8°　　(b) 2θ=3°–3°

图 1　CTLCA–*x* 陶瓷在 1 325 ℃的 XRD 谱

Fig. 1　X-ray diffraction patterns of CTLCA–*x* ceramics at 1 325 ℃ for 3 h

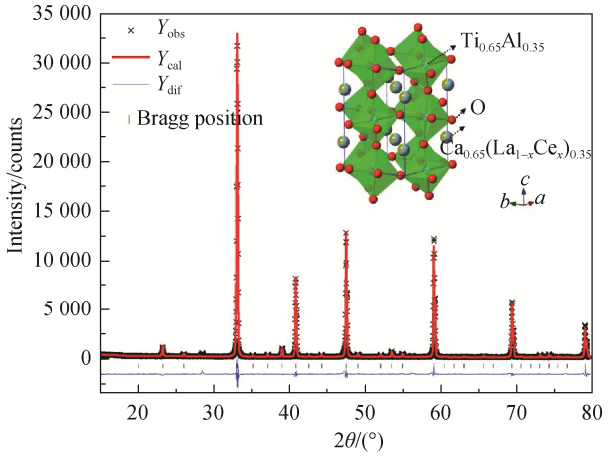


图 2　CTLCA–0.2 样品精修谱

Fig. 2　XRD patterns obtained from Rietveld refinement of CTLCA–0.2 sample sintered at 1 325 ℃ for 3 h

2.2　体积密度分析

图 3 为 1 275~1 350 ℃烧结温度 CTLCA–*x* 陶瓷样品的体积密度随 Ce^{3+}含量变化的曲线。从图 3 可以看出，相比于传统固相法，采用聚合物前驱体法制备出的 $0.65CaTiO_3$–$0.35LaAlO_3$ 陶瓷，最佳烧结温度降低了 125 ℃左右，这主要是因为液相法获得的陶瓷粉体粒径小、活性高[9]。同时，CTLCA–*x* 陶瓷样品随着 Ce^{3+}含量的逐渐增加和温度的逐渐升高，密度呈现先增大后减小的现象，在 1 325 ℃，Ce^{3+}含量 *x* 为 0.2 时，样品体积密度达到最大值。实际测得的体积密度除以理论计算的体积密度(从 XRD 标准卡片中得到)定义为相对体积密度，从图 3 还可以看出，CTLCA–*x* 陶瓷相对密度最大值为 98.8%，说明适量添加 Ce^{3+}能促进陶瓷的烧结，提高相对密度。

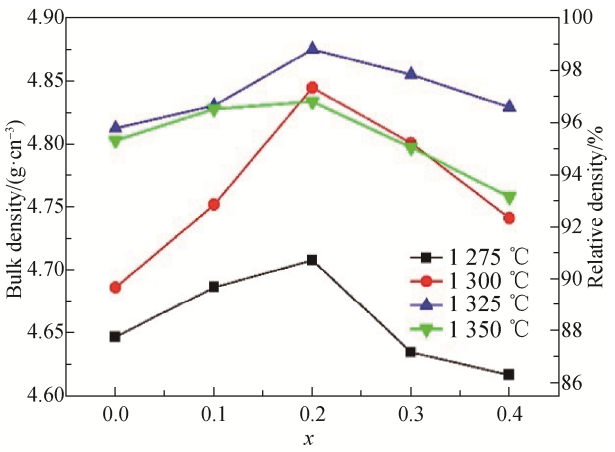


图 3　不同烧结温度下保温 3 h 后的 CTLCA–*x* 陶瓷体积密度与相对密度

Fig. 3　Bulk density and relative density of CTLCA–*x* ceramics at different sintering temperature for 3 h

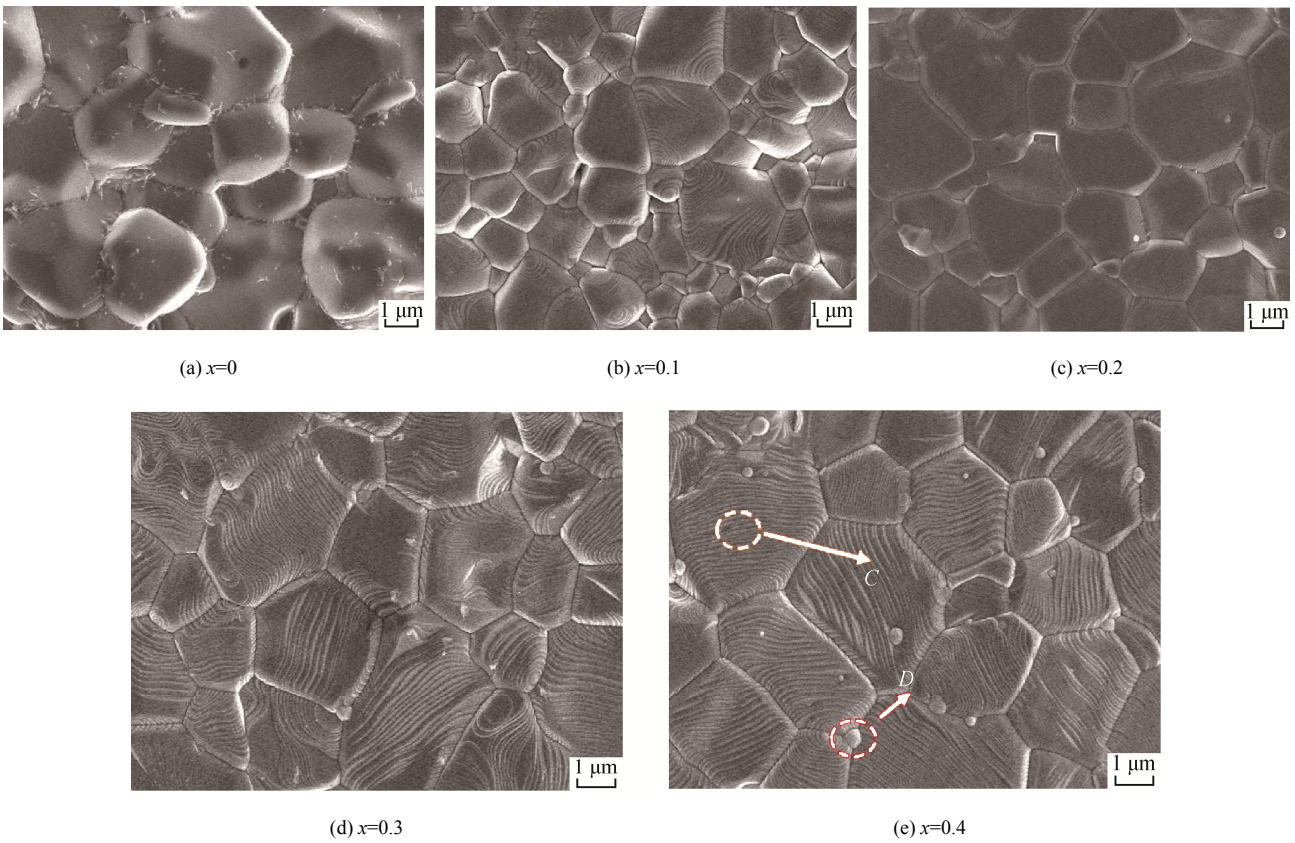
2.3　显微结构分析

图 4 为 CTLCA 陶瓷在 1 325 ℃保温 3 h 后的断面扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 4 可以看出，所有组分范围内都得到了致密的双模生长晶粒，没有明显的气孔出现，这种双模分布主要是由于一些小颗粒的快速不连续生长所造成的[10]。其中小晶粒尺寸在 0.5~1.0 μm 之间，大晶粒尺寸在 2.0~4.0 μm 之间。随着 Ce^{3+}含量的增加，双模尺寸分布差别会越来越大，晶粒逐渐变平整，晶界边缘的气孔减少，晶粒尺寸先减小后增加。通过对 *C*、*D* 两点的 EDS 点扫描分析，结果如表 1 所示。可以发现，*A* 点出现了 Ce、O 元素的增多，表明椭圆形小颗粒为 CeO_2 杂质。这是因为 Ce^{3+}与 La^{3+}有不同的离子半径，随着取代量的增加，造成了陶瓷组分的偏析。因为杂质 CeO_2 的存在使 CTLCA 陶瓷致密度降低。因此，当 *x*=0.2 时陶瓷晶粒致密性和均匀性最好，这与图 3 的 CTLCA 陶瓷体积密度变化规律基本一致。陶瓷的晶体生长按螺旋位错在晶体表面形成阶梯，当形成二维核的过饱和度发生变化或生长中有杂质吸附时，会形成生长层的重叠。随着 Ce^{3+}含量的增加，晶体生长速率发生变化，生长层重叠更明显，这也和环境条件如生长介质温度、热腐蚀、杂质含量等有关[11]。

2.4　Raman 光谱分析

图 5 为 CTLCA-*x* 陶瓷在 100 cm^{-1}–1 000 cm^{-1} 范围内的室温 Raman 光谱。CTLCA 陶瓷具有正交钙钛矿结构，因此应该具有跟 $CaTiO_3$ 类似的振动光谱[12]。为了进一步研究离子的振动情况，采用

Lorentz 函数拟合 Raman 峰，其中图 6 为 CTLCA–0 的 Lorentz 拟合 Raman 光谱。从图 6 可以看出，CTLCA 陶瓷 Raman 光谱可以分解为 10 个峰，按照低频到高频的顺序标记为 $v1$ 到 $v10$。



(a) x=0 (b) x=0.1 (c) x=0.2

(d) x=0.3 (e) x=0.4

图 4 CTLCA–x 陶瓷在 1 325 ℃保温 3 h 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photograph of CTLCA–x ceramics sintered at 1 325 ℃ for 3 h

表 1 CTLCA–0.4 样品的 EDS 点扫描元素分析结果

Table 1 EDS spectrum result of points *C* and *D* in Fig. 3(e) for CTLCA–0.4

Spot	Mole faction/%					
	O	Ca	Ti	La	Ce	Al
A	46.41	10.85	9.67	6.94	14.78	11.36
B	38.07	16.15	14.81	10.04	7.75	13.18

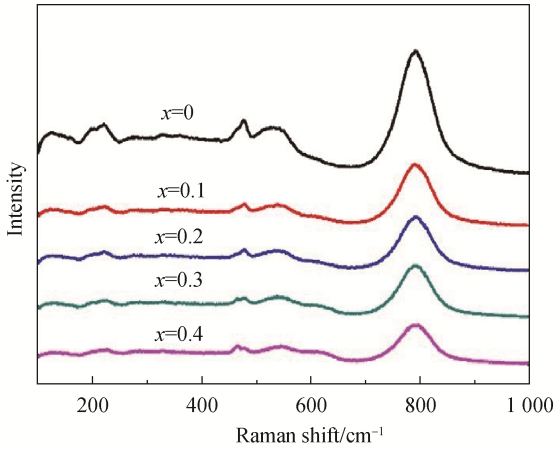


图 5 CTLCA–x 陶瓷 Raman 光谱

Fig. 5 Raman Spectra of CTLCA–x ceramics

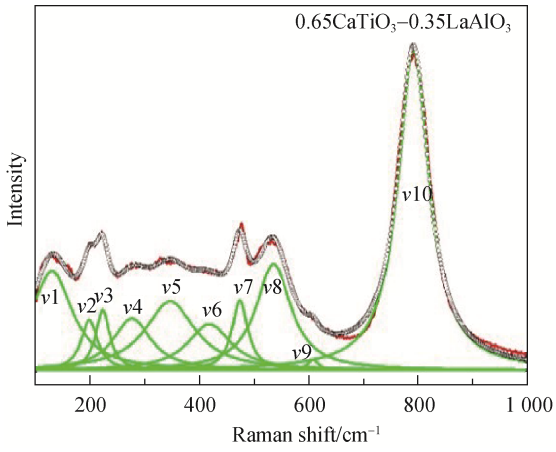


图 6 CTLCA–0 的 Lorentz 拟合 Raman 光谱

Fig. 6 Raman patterns of CTLCA–0 ceramic

图 7 为 $v1$ Raman 峰的半高峰宽值，$v1$ Raman 峰与 A 位离子的振动有关，其半高峰宽值可以表征离子的有序度，半高峰宽值越小，离子有序度越大[13]。从图 7 可以看出，当 Ce^{3+}含量 x>0.2 时，$v1$ 拉曼峰的半高峰宽值增大，此时 A 位离子有序度减

小，而 *A* 位离子的无序性会扰乱电荷的周期排布，从而加大陶瓷的介电损耗，CTLCA 陶瓷的 $Q\times f$ 值因此减小。

*v*1 振动模与 *A* 位离子的振动有关[14]；*v*2 和 *v*3 振动模则与氧八面体的扭转有关；*v*7 和 *v*8 则与 Ti/Al–O 八面体的弯曲和内部振动有关；*v*10 则是 *B* 位离子有序的特征峰。

图 8 为 CTLCA–*x* 陶瓷样品在不同振动模的 Raman 位移图。从图 8 可以看出，*v*1 向高频偏移，这可能是因为 Ce–O 键强于 La–O 键使 *v*1 模频率升高。*v*2、*v*3、*v*7、*v*8 振动模逐渐向高频移动，这是因为氧八面体产生一定的倾斜和畸变[15]。

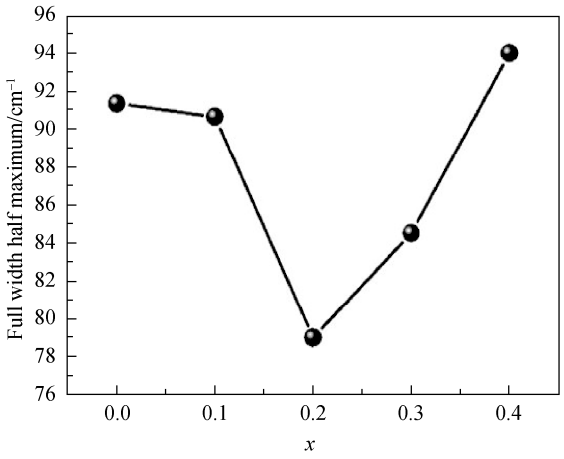
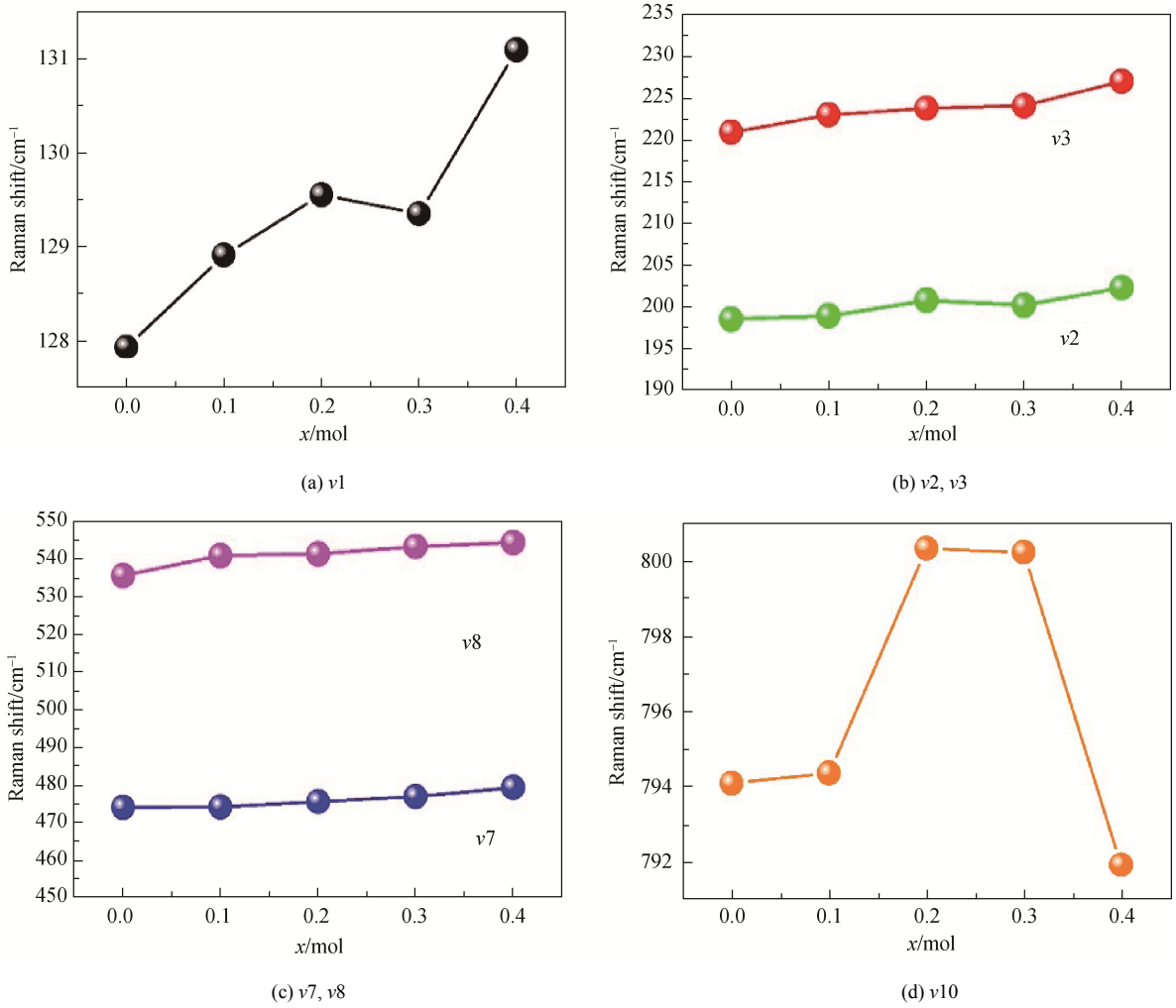


图 7　*v*1 Raman 峰的半高峰宽值

Fig. 7　Full wave at half maximum of *v*1 Raman peak



(a) *v*1　(b) *v*2, *v*3　(c) *v*7, *v*8　(d) *v*10

图 8　CTLCA–*x* 陶瓷 Raman 模随不同组分的变化

Fig. 8　Compositional dependence of Raman modes for CTLCA–*x* ceramics

2.5　介电性能分析

图 9 为 1 275–1 350 ℃的 CTLCA–*x* 陶瓷样品的 ε_r、$Q\times f$ 值随 Ce^{3+}含量变化曲线。从图 9 可以看出，在相同组分下，提高烧结温度，ε_r 先增大后减小。这是因为烧结温度的提高有利于陶瓷样品致密度的提高。致密度高的陶瓷，单位体积内的离子极化数目多，介电常数因此更大；但烧结温度过高时，陶瓷晶粒会有异常长大的现象，材料的致密度降低，从而介电常数减小。另外，添加 Ce^{3+}后，ε_r 增大，因为 Ce^{3+}的加入使陶瓷单位晶胞体积减小，根据微

波介电性能的制约关系，ε_r与单位晶胞体积成反比，单位晶胞体积变小，ε_r 变大[16]。同时晶粒长大，ε_r也会随之提高。

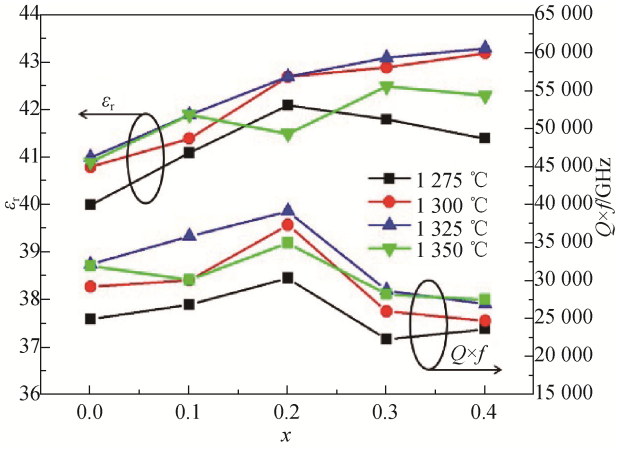


图 9 不同烧结温度 CTLCA–x 陶瓷样品介电常数、品质因数随 Ce^{3+}含量变化曲线

Fig. 9 Dielectric constants ε_r and quality factor $Q\times f$ of CTLCA–x ceramics at different sintering temperatures as a function of Ce^{3+} contents

从图 9 还可以看出，添加 Ce^{3+}后，样品的 $Q\times f$ 值大幅提高，在 x=0.2 时，$Q\times f$ 值最大，此时 $Q\times f$=39 159 GHz。此后继续增加 Ce^{3+}，$Q\times f$ 值减小。材料在微波频率下的损耗分为本征介质损耗和非本征介质损耗。本征介质损耗主要是由晶格振动模式控制，与材料本身的性质有关[17]。当 Ce^{3+}含量 x>0.2 时，过量的 Ce^{3+}取代 La^{3+}，A 位离子有序度降低使陶瓷 $Q\times f$ 值减小。非本征介质损耗主要与材料的微观特性有关，陶瓷的气孔、第二相、杂质都会影响品质因数值。因此，合适的 Ce^{3+}添加量有助于 CTLCA 陶瓷烧结致密，但过多添加 Ce^{3+}会产生 CeO_2 杂质，降低陶瓷 $Q\times f$ 值。

图 10 为不同烧结温度下 CTLCA–x 陶瓷样品频率温度系数 τ_f随 Ce^{3+}含量变化的曲线。从图 10 可以看出，当 CTLCA–x 陶瓷烧结致密后，τ_f受烧结温度的影响较小，随着 Ce^{3+}的增加，τ_f 值向负值增加。在一个倾斜的钙钛矿结构中，烧结温度对 τ_f值的影响是有限的，而晶体结构对 τ_f值起着决定性作用。

表 2 为 CTLCA–x 陶瓷的容差因子、氧八面体畸变程度和 A 位离子键价的数值。在钙钛矿结构中，容差因子能表示氧八面体的倾斜程度，它的数值越接近 1 表示钙钛矿结构对称性越好，结构越稳定[18]。其表达式被定义为：

$$t=\frac{xr_{A1}+(1-x)r_{A2}+r_O}{\sqrt{2}(yr_{B1}+(1-y)r_{B2}+r_O)} \tag{2}$$

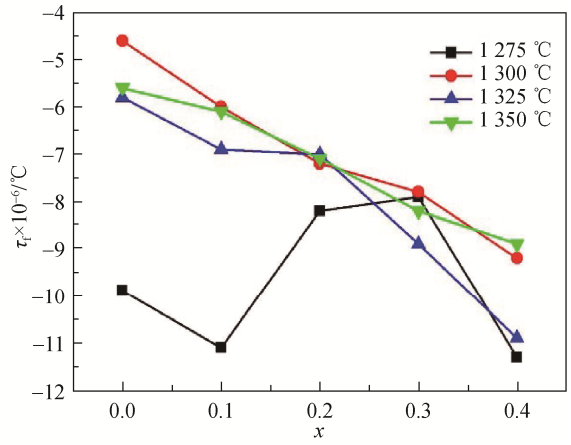


图 10 不同烧结温度 CTLCA–x 陶瓷样品频率温度系数 τ_f随 Ce^{3+}含量变化曲线

Fig. 10 Temperature coefficients of resonant frequency τ_f of CTLCA–x ceramics at different sintering temperatures as a function of Ce^{3+} contents

其中：r_A、r_B、r_O 分别为 A 位、B 位及 O^{2-}离子的半径，CTLCA 陶瓷阳离子半径的改变会影响氧八面体的畸变程度。氧八面体畸变程度增加，则谐振频率温度系数向负方向移动[19]。钙钛矿结构 ABO_3 的氧八面体畸变的计算如式(3)所示：

$$\Delta_{\text{octahedral distortion}}=\frac{d(B-O)_{\max}-d(B-O)_{\min}}{d(B-O)_{\text{mean}}} \tag{3}$$

其中：$d(B—O)$为 B 位离子与氧离子的离子键键长。

如表 2 所示，因为 Ce^{3+}半径比 La^{3+}半径小，导致 CTLCA–x 陶瓷的容差因子随着 x 的增加而减小，氧八面体畸变程度随着 x 的增加而增加。说明 CTLCA–x 陶瓷晶体结构对称性降低，氧八面体倾斜程度和畸变程度的增加导致 τ_f值向负值移动。在氧八面体倾斜和畸变程度的基础上，研究了 A 位离子键价对频率温度系数的影响。τ_f与 A 位阳离子的键价密切相关，键价增加，键能相应增大，恢复氧八面体晶格畸变时所需要的恢复力增加，谐振频率温度系数随之降低[20]。对于每一个给定的离子 i，它的键价值 I_i 被定义为这个离子的所有键强值的总和，其计算公式如下：

$$I_{ij}=\sum V_{ij} \tag{5}$$

$$V_{ij}=\exp[(\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b'})] \tag{6}$$

其中：R_{ij} 为键强参数[21]；d_{ij} 为离子 i、j 间的键长；b'为通用常数，其值等于 0.37。CTLCA–x 陶瓷 A 位离子键价的数据如表 2 所示。从表 2 可以看出，随着 Ce^{3+}含量的增加，A 位阳离子的键价值增大，因此 τ_f值向负值移动。

表 2　CTLCA–*x* 陶瓷的容差因子(*t*)、氧八面体畸变程度(Δ)和 *A* 位离子键价

Table 2　Tolerance factor (*t*), octahedral distortion (Δ) and *A*-site bond value of the CTLCA–*x* ceramics

x	*t*	Δ	*A*-site bond value	$\tau_f\times10^{-6}$/℃
0	0.904 4	0.012 7	2.369	–5.8
0.1	0.904 1	0.016 3	2.373	–6.9
0.2	0.903 7	0.018 8	2.379	–7.0
0.3	0.903 3	0.022 5	2.388	–8.9
0.4	0.902 9	0.033 9	2.432	–10.9

3　结论

1) 相比于传统固相法，聚合物前驱体法制备的 CTLCA–*x* 陶瓷烧结温度降低了 125 ℃左右。

2) Ce^{3+}取代 CTLCA 陶瓷中的 La^{3+}可以有效提高材料的 ε_r 和 $Q\times f$ 值，但 τ_f 值向负值增加。当 Ce^{3+} 的取代量为 x=0.2、烧结温度为 1 325 ℃时，$0.65CaTiO_3$–$0.35(La_{0.8}Ce_{0.2})AlO_3$ 陶瓷具有最佳微波介电性能：ε_r=42.7，$Q\times f$=39 159 GHz，$\tau_f=-7\times10^{-6}$/℃。

3) 随着 Ce^{3+}取代量的增加，CTLCA 陶瓷单位晶胞体积的减小导致介电常数 ε_r 的增加，品质因数 $Q\times f$ 值的先增加后减小则归因于 *A* 位离子有序度和体积密度的变化，氧八面体倾斜和畸变程度的增加导致 τ_f 值下降，另一方面，*A* 位离子键价的增加也表明了 CTLCA 陶瓷的 τ_f 值将向负值增加。

参考文献:

[1] CAVA R J. Dielectric materials for applications in microwave communications[J]. J Mater Chem, 2001, 11(1): 54–62.

[2] ZHOU D, PANG L X, WANG D W, et al. High permittivity, low loss microwave dielectrics suitable for 5G resonator and low temperature co-fired ceramic architecture[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(38): 10094–10098.

[3] REANEY I M, IDDLES D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks.[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(7): 2063–3072.

[4] 朱建华, 吕文中, 梁飞, 等. 新型低介微波介质陶瓷的结构及性能[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(3): 9–11.
ZHU J H, LU W Z, LIAN F, et al. J Electr Comp Mater(in Chinese), 2006, 25(3): 9–11.

[5] JANCAR B, SUVOROV D, VALANT M．Microwave dielectric properties and microstructure characteristics of aliovalently doped perovskite ceramics based on $CaTiO_3$ [J]. Key Eng Mater, 2001, 206(213): 1289–1292.

[6] 赵九蓬, 权茂华, 张蕾, 等. 用聚合物前驱体法低温合成铌酸锂纳米粉体[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(10): 4–8.
ZHAO J F, QUAN M H, ZHANG L, et al. J Chin Ceram, 2005, 33(10): 4–8.

[7] DOU Z M, WANG G, JIANG J, et al. Effect of Nd_2O_3 on the Microwave Dielectric Properties of $0.67CaTiO_3$ –$0.33LaAlO_3$ Ceramics[J]. Key Eng Mater, 2017, 726(2): 215–219.

[8] ZHENG J S, ZHANG C, XIONG Z X,et al．Influence of CuO or $MnCO_3$ additive on the dielectric properties of $Ca_{0.65}Ti_{0.65}La_{0.35}Al_{0.35}O_3$ ceramic[J]. J Phys, 2009, 152(1): 9–12.

[9] 黄国华. 聚合物前驱体法合成 $CaTiO_3$ 基微波介质陶瓷的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.
HUANG G H. Study on preparation of $CaTiO_3$–based microwave dielectric ceramics via polymeric precursor method (in Chinese, dissertation).Wuhan: Huazhong university of Science and Technology, 2004.

[10] LOWNDES R, AZOUGH F, CEMIKE R, et al. Structures and microwave dielectric properties of Ca $(1–x)Nd_{2x/3}TiO_3$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(14): 3791–3799.

[11] 王文魁. 晶体形貌学[M]. 中国地质大学出版社, 2001: 8–15.
WANG W K. Crystal morphology (in Chinese). Wuhan: China University of Geosciences Press. 2001: 8–15.

[12] KIM W S, YOON K H, KIM ES. Microwave dielectric properties and far-infrared reflectivity characteristics of the $CaTiO_3$–$Li_{(1/2)-3x}Sm_{(1/2)+x}TiO_3$ Ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(9): 2327–2329.

[13] DOU Z M, JIANG J, ZHANG T J, et al. Effect of Ga^{3+} substitution on the microwave dielectric properties of $0.67CaTiO_3$–$0.33LaAlO_3$ ceramics[J]. Ceram Int, 2016, 42(6): 6743–6748.

[14] 窦占明. CTLA 基陶瓷的改性及其微波介电性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2016.
DOU Z M. Modification and microwave dielectric properties of CTLA–based ceramics (in Chinese, dissertation).Wuhan: Hubei University, 2016.

[15] HIRATA T, ISHIOKA K, KITAJIMA M. Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds $Sr_{1-x}M_xTiO_3$(M=Ca, Mg; 0≤x≤1)[J]. J Solid State Chem, 1996, 124(2): 353–359.

[16] 洪倩, 李月明, 谢志翔, CuO 掺杂对 $ZnZrNb_2O_8$ 微波介质陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3): 354–359.
HONG Q, LI Y M, XIE Z X, et al. J Chin Ceram,2017, 45(3): 354–359.

[17] GUREVICH V L, TAGANTSEY A K, Intrinsic dielectric loss in crystals[J]. Adv Phys, 1991, 40(6): 719–767.

[18] COLLA E L, REANEY I M, SETTER N. Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity[J]. J Appl Phys, 1993, 74(5): 3414–3425.

[19] KIM E S, CHOIL W. Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of $BiNbO_4$[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(10/11): 1761–1766.

[20] LIAO Q W, LI L X, DING X. A new temperature stable microwave dielectric material $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Ti\ Nb_2O_8$[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95 (5): 1501–1503.

[21] BRESE N E, O'KEEFFEK M. Bond-valence parameters for solids[J]. Acta Crystallogr, Section B (Structural Science), 1991, 47(2): 192–197.