第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200798

综 合 评 述

钙钛矿和类钙钛矿型微波介质陶瓷的研究进展

张迎春，黄延伟，张远谋，蒋航宇，葛昌纯

(北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083)

摘 要：钙钛矿和类钙钛矿型微波介质陶瓷因其独特的化学结构而具有非常优异的介电性能，已广泛应用于卫星通信、雷达、民用移动通信等领域，在微波通讯技术中扮演着重要的角色，是目前功能陶瓷领域的研究热点之一。综述了近年来钙钛矿和类钙钛矿型微波介质陶瓷的研究进展，介绍了钙钛矿型陶瓷的晶体结构、微波介电性能。总结了不同位离子置换、复合改性以及低温烧结等对钙钛矿和类钙钛矿型陶瓷微波介电性能的影响，提出了目前该类微波介质陶瓷研究所存在的主要问题，并对其发展方向进行了展望。

关键词：钙钛矿结构；类钙钛矿；微波介质陶瓷；介电性能
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0618–15
网络出版时间：2021–03–16

Research Progress on Perovskite and Perovskite-like Microwave Dielectric Ceramics

ZHANG Yingchun, *HUANG Yanwei*, *ZHANG Yuanmou*, *JIANG Hangyu*, *GE Changchun*
(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The perovskite and perovskite-like microwave dielectric ceramics have some excellent dielectric properties due to their unique crystal structure. They play an important role in microwave communication technology and can be widely used in satellite communications, radar, and civil mobile communication. In this review, we summarized recent work on the microwave dielectric properties of perovskite and perovskite-like microwave dielectric ceramics. The crystal structure and microwave dielectric properties of a series of perovskite and perovskite-like compounds were discussed. The effects of ion substitution, combined modification and low-temperature sintering on the dielectric properties of the ceramics were analyzed. Finally, the existing main problems were summarized and the future development direction was prospected.

Keywords: perovskite structure; perovskite-like; microwave dielectric ceramics; dielectric properties

微波介质陶瓷是指应用于微波频段电路中作为介质材料并能完成一种或多种功能的陶瓷材料，是制备介质谐振器、陶瓷滤波器等微波元器件的关键材料，被广泛应用于移动通信、军事雷达、全球卫星定位与导航、航空航天等众多领域[1–3]。近几年，随着移动通信技术迅速发展，尤其是 5G 规模化商用，作为移动通信基站关键材料的微波介质陶瓷受到研究人员的广泛关注。大规模建立 5G 基站对微波介质陶瓷材料提出了高速、高频、高度集成化和超低损耗等性能要求。因此，开发出具有低损耗、高稳定性等优异性能的微波介质陶瓷材料是近年功能陶瓷方向研究的重点之一。

在功能陶瓷领域，钙钛矿型微波介质陶瓷因其结构具有广泛的应用性，而使得大量不同性能的微波介质陶瓷被开发出来。近年来，许多优异的钙钛矿型微波介质陶瓷材料已被报道，例如：高介电常数的 $CaTiO_3$[4]、$SrTiO_3$[4]等简单钙钛矿型陶瓷；中介电常数的 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$[5]、$Ca_{0.66}Ti_{0.66}R_{0.34}Al_{0.34}O_3$ (R=Sm、Nd、La)[6]等复合钙钛矿型陶瓷；低介电常数的 $LnAlO_3$ (Ln=La、Nd、Sm)[7]等钙钛矿型陶瓷。

收稿日期：2020–10–23。　修订日期：2020–11–17。
基金项目：中国科学院学部学科发展战略研究项目(XK2019JSA001)；国家自然科学基金(51772022)。
第一作者：张迎春(1969—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–10–23.　**Revised date:** 2020–11–17.
First author: ZHANG Yingchun (1969–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zycustb@163.com

钙钛矿型微波介质陶瓷具有低损耗、谐振频率温度系数可调等优异性能，在未来微波元器件的应用中具有极大的发展潜力。此外，由 ABO_3 型钙钛矿陶瓷衍生出来的类钙钛矿型陶瓷，也具有非常优异的微波介电性能，是制备微波元器件所用的候选材料之一。然而部分钙钛矿型微波介质陶瓷具有较高的烧结温度，而当添加各种低熔点氧化物来降低烧结温度时，又会一定程度的恶化其微波介电性能，很难保证材料在低温烧结条件下仍具有良好的综合微波介电性能。近年来，为调控钙钛矿型微波介质陶瓷的微波介电性能，人们主要对钙钛矿结构的 *A* 位置换、*B* 位置换及 *A/B* 位协同置换、复合改性、低温烧结等方面进行了广泛研究，并取得了丰硕成果，对此进行了综述。

1　钙钛矿结构化合物的分类

钙钛矿型陶瓷是功能陶瓷中性能比较优异的一类陶瓷，其结构通式为 ABX_3，其中 *A* 位为+1、+2、+3 价的金属阳离子，*B* 位是+5、+4 或+3 价的阳离子，而 *X* 通常为 O^{2-}，具体可以表示为：$A^{1+}B^{5+}O_3$、$A^{2+}B^{4+}O_3$ 或 $A^{3+}B^{3+}O_3$。理想的钙钛矿结构属于立方晶系，空间群为 $Pm\bar{3}m$，其中，*A* 位离子占据晶胞的顶角位置，*B* 位离子占据立方体的体心位置，处在氧八面体的中心位置，O^{2-}占据立方体的面心位置，如图 1 所示。*A*、*B*、O 离子的离子配位数分别为 12、6 和 8。

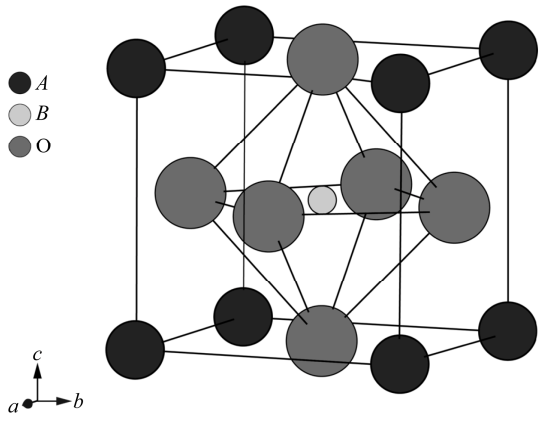


图 1　理想立方钙钛矿的结构图

Fig. 1　Ideal structure of cubic perovskite

然而，当 *A* 位离子尺寸与八面体间隙的尺寸不匹配时，多数钙钛矿化合物的结构会发生一定的扭曲，导致晶体结构发生改变，从而影响各体系的微波介电性能。Goldschmidt[8]提出了容差因子的概念，并表示容差因子可以表征这种八面体间隙尺寸与 *A* 位离子尺寸的匹配程度，公式为：

$$t=\frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \tag{1}$$

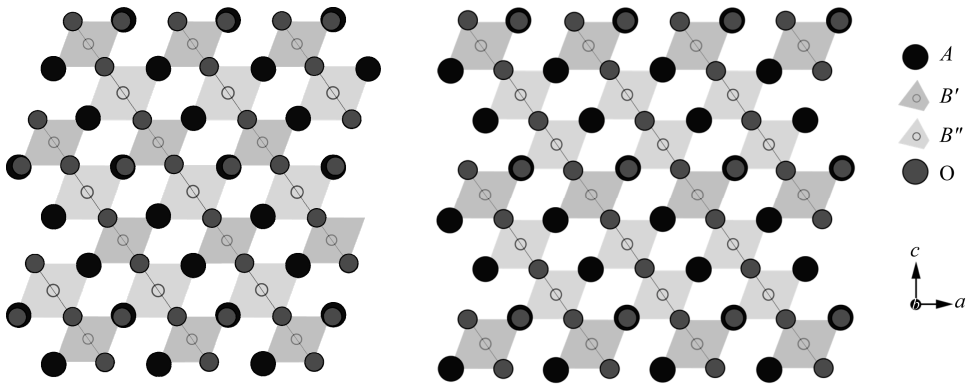
其中：*t* 为容差因子，决定钙钛矿结构的稳定性；r_A、r_B、r_O 分别为 *A* 位、*B* 位阳离子及氧离子的有效半径。稳定的钙钛矿结构的 *t* 值在 0.77~1.10 范围内，当 *t*=1 时，为理想的钙钛矿结构，典型代表为 $SrTiO_3$。

当钙钛矿结构中八面体发生倾斜或扭曲时，会造成钙钛矿本身结构的变化，从而产生新的与钙钛矿相关的晶体结构，如钨青铜结构。此外，钙钛矿结构还会受到化学计量比的影响，当具有 ABO_3 钙钛矿结构的材料的化学比偏离 1:1:3 时，钙钛矿晶格就会出现 *A* 位、*B* 位或氧离子缺陷，这类具有缺陷的钙钛矿结构，通常称为类钙钛矿。

目前，研究人员已报道了大量钙钛矿结构的微波介质材料，其中，很多钙钛矿型陶瓷已被广泛应用到各种微波陶瓷材料与器件中。钙钛矿型微波介质陶瓷可以划分为 3 大类：1) 简单钙钛矿型陶瓷；2) 复合钙钛矿型陶瓷；3) 钙钛矿型化合物复合陶瓷。

以 $CaTiO_3$ 为代表的简单 ABO_3 型钙钛矿化合物，*A* 位通常为碱土金属和稀土元素，如 Ca^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}、Sm^{3+}、La^{3+}等，*B* 位为 Al^{3+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}等金属阳离子。晶胞尺寸以及 *A/B* 位离子半径比值的大小会影响微波介质陶瓷材料的介电常数，并且不同的离子形成 *A*–O、*B*–O 键的适配需要氧八面体扭转来进行调和，而氧八面体不同程度的扭转会对微波介质材料的谐振频率温度系数产生直接影响。

当简单钙钛矿结构中的 *A* 位、*B* 位或 *A/B* 位被 2 种或 2 种以上不同价态和半径的离子所占据时，将会形成复合钙钛矿结构。对于 *A* 位置换的研究，主要集中在双置换(A_1A_2) BO_3 体系和多置换($A_1A_2A_3$…) BO_3 体系。当 *B* 位被不同离子置换时，便形成了 *B* 位复合钙钛矿结构，这类陶瓷种类繁多，主要是在 *B* 位形成了 1:1[9]或 1:2[10]有序离子排列，如：$A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 体系和 $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 体系，其结构具体如图 2 所示。复合钙钛矿结构还有一种形式，即异价阳离子协同置换 *A/B* 位离子，常见的陶瓷材料有 $Ca_{0.66}Ti_{0.66}R_{0.34}Al_{0.34}O_3$ (*R*=La、Sm、Nd 等)[6]体系。



(a) 1:1 (b) 1:2

图 2 *B* 位有序复合钙钛矿沿[010]方向的晶体结构图

Fig. 2 Structure of *B*-site ordered complex perovskite along [010]

性能优异的微波介质陶瓷需要具备合适的介电常数、高的品质因数以及接近零的谐振频率温度系数，但在开发优异微波介质陶瓷材料时，仅靠单一组分的材料很难同时满足 3 个关键性能指标，因此，可以采用多项复合技术将具有不同介电性能的陶瓷进行一定规律的复合，从而制备出一定范围内材料介电性能连续可调且具有稳定温度系数、低损耗的新型微波介质材料。钙钛矿型化合物之间的复合是将具有正负谐振频率温度系数的钙钛矿型陶瓷进行复合，最终获得接近零的谐振频率温度系数，主要包括以 $CaTiO_3$ 为基的复合陶瓷体系、以 $SrTiO_3$ 为基的复合陶瓷体系和以 $LnAlO_3$ 为基的复合陶瓷体系。如 $CaTiO_3$–$LnAlO_3$(Ln=La、Sm、Nd 等)体系[11–13]、$LaGaO_3$–$SrTiO_3$[14]等体系。

2 简单钙钛矿结构微波介质陶瓷

简单 ABO_3 型钙钛矿微波介质陶瓷晶体结构具有较高的对称性，主要包括钛酸盐($ATiO_3$)、铝酸盐($LnAlO_3$)、锆酸盐($AZrO_3$)等陶瓷体系。$CaTiO_3$、$SrTiO_3$ 钙钛矿型陶瓷具有较高的介电常数，但也具有较大的正谐振频率温度系数，常作为复合陶瓷的正温度系数端材料；稀土铝酸盐($LnAlO_3$，Ln=La、Sm、Nd)具有较高的品质因数，常作为介电谐振器和高温超导微波设备的基板材料。具体的微波介电性能见表 1。

2.1 钛酸盐

2.1.1 钛酸钙($CaTiO_3$) 理想的 $CaTiO_3$ 具有面心立方结构，合成方法主要包括：固相法、溶胶凝胶法和化学共沉淀法等。Wise 等[4]利用固相法制备了 $CaTiO_3$ 陶瓷，样品在 1 350 ℃烧结后具有最佳微波介电性能：ε_r=170，$Q\times f$=3 600 GHz，τ_f=+800×10^{-6} ℃$^{-1}$。Patil 等[15]利用化学共沉淀法合成了[$CaTiO(C_2O_4)_2\cdot 6H_2O$](CTO)，然后采用微波加热技术，在低至 500 ℃的温度下通过加热 CTO 合成了钙钛矿 $CaTiO_3$。与固相法相比，$CaTiO_3$ 合成温度大大降低。$CaTiO_3$ 陶瓷一直是微波介质陶瓷研究的重点，但其具有较大的正频率温度系数和较低的品质因数，在实际应用中受到了限制，因此，目前对于 $CaTiO_3$ 的研究主要集中在以其为基元的复合陶瓷方面。

2.1.2 钛酸锶($SrTiO_3$) $SrTiO_3$ 是典型的立方钙钛矿结构陶瓷，具有巨大的介电常数，已被广泛应用于电容器、滤波器等器件中。Wise 等[4]利用固相法合成了 $SrTiO_3$ 陶瓷，其微波介电性能为：ε_r=300，$Q\times f$=3 000 GHz，τ_f=+1 650×10^{-6} ℃$^{-1}$。为改善 $SrTiO_3$ 陶瓷介电性能，Yan 等[16]研究了 $SrTiO_3$ 陶瓷在不同温度烧结时的介电性能，研究发现，当随烧结温度升高时，样品的介电常数会增大，在 1 200 ℃烧结时具有最高介电常数。

表 1 简单钙钛矿陶瓷的微波介电性能

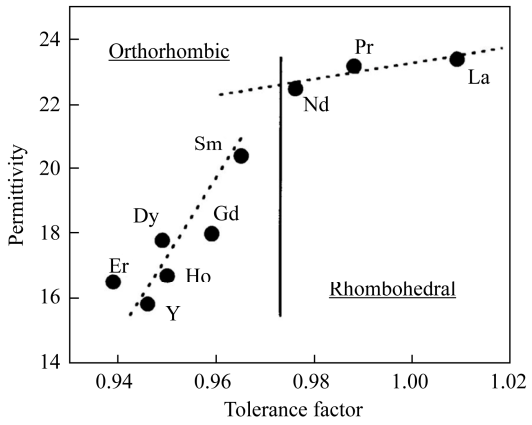
Table 1 Microwave dielectric properties of simple perovskite ceramics

Materials	Sintering temperature/℃	ε_r	$Q\times f$/GHz	$\tau_f\times10^6$/℃	References
$CaTiO_3$	1 350	170.0	3 600	+800	[4]
$SrTiO_3$		300.0	3 000	+1 650	[4]
$SmAlO_3$	1 650	20.4	65 000	–74	[7]
$LaAlO_3$	1 650	23.4	68 000	–44	[7]
$NdAlO_3$	1 600	22.3	58 000	–33	[20]

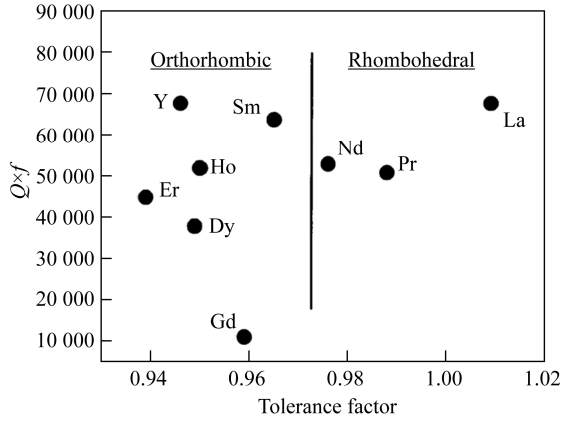
2.2 稀土铝酸盐

对于稀土铝酸盐，不同的容差因子使其具有不

同稳定性的晶体结构。稀土铝酸盐的介电常数与容差因子之间的关系，如图 3a 所示。可以发现：菱面体型钙钛矿结构稀土铝酸盐的介电常数高于正交型钙钛矿结构稀土铝酸盐。此外，两种化合物随容差因子变化的斜率也不相同，这可能与稀土阳离子的尺寸有关，稀土阳离子与氧离子键合的离子化程度发生了变化。图 3b 为稀土铝酸盐品质因数与容差因子的关系，可以看出二者之间并未有明显的关联性。



(a) Plot of permittivity as a function of tolerance factor



(b) Plot of quality factor as a function of tolerance factor

图 3　稀土铝酸盐微波介质陶瓷的介电常数、$Q\times f$ 值与容差因子关系曲线[7]

Fig. 3　Relationship between dielectric constant, $Q\times f$ value and tolerance factor of $LnAlO_3$ microwave dielectric materials[7]

Cho 等[7]制备出了一系列稀土铝酸盐($LnAlO_3$，Ln=Dy、Er、Gd、La、Nd、Pr、Sm 和 Y)陶瓷，研究了它们的微波介电性能，并绘制出样品介电性能与其容差因子之间的关系，如图 3 所示。研究发现：$SmAlO_3$ 样品在 1 650 ℃烧结 2 h 后具有最佳的微波介电性能：ε_r=20.4，$Q\times f$=65 000 GHz，τ_f=–74×10^{-6} ℃$^{-1}$。$LaAlO_3$ 陶瓷也具有较好的微波介电性能：ε_r=23.4，$Q\times f$=68 000 GHz，τ_f=–44×10^{-6} ℃$^{-1}$。之后，Li 等[17–19]先后使用不同络合剂的溶胶凝胶法合成了 $SmAlO_3$ 粉体，并研究了样品的微波介电性能。发现以乙二胺四乙酸作为络合剂制备的陶瓷样品，在 1 550 ℃烧结 2 h 后获得介电性能为：ε_r=20.94，$Q\times f$=78 600 GHz，τ_f=–71.8×10^{-6} ℃$^{-1}$；而采用柠檬酸络合剂获得的样品介电性能为：ε_r=20.54，$Q\times f$=75 380 GHz，τ_f=–69.2×10^{-6} ℃$^{-1}$；与前面 2 种络合剂相比，硬脂酸可避免水解沉淀现象，1 500 ℃烧结 $SmAlO_3$ 陶瓷，获得的介电性能为：ε_r=20.22，$Q\times f$=74 110 GHz，τ_f=–74.6×10^{-6} ℃$^{-1}$。

Khalyavin 等[20]通过固相法制备出 $NdAlO_3$ 陶瓷，其介电性能为：ε_r=22.3，$Q\times f$=58 000 GHz，τ_f=–33×10^{-6} ℃$^{-1}$。2008 年，Maciel 等[21]以尿素为燃料的自蔓延燃烧合成了 $NdAlO_3$ 粉末，但燃烧产物需要在 900 ℃进行煅烧，才能转化为单相 $NdAlO_3$。陈向楠等[22]采用共沉淀法合成了 $NdAlO_3$ 陶瓷，并研究了合成过程中沉淀剂与硝酸盐溶液的混合顺序、硝酸盐溶液浓度对 $NdAlO_3$ 粉末相组成和粉末形貌的影响。Li 等[23]利用硬脂酸溶胶凝胶法合成了 $NdAlO_3$ 陶瓷，样品在 1 500 ℃烧结 4 h 后，致密度高达 98.7%，并具有良好的微波介电性能：ε_r=23.02，$Q\times f$=65 320 GHz，τ_f=–32.4×10^{-6} ℃$^{-1}$。

3　复合钙钛矿结构微波介质陶瓷

3.1　*A* 位离子置换型

钙钛矿结构中的氧八面体扭转在一定程度上影响着介质陶瓷谐振频率温度系数，可对钙钛矿型微波陶瓷的介电性能产生直接影响，因此，研究者通常利用半径不同的阳离子对 *A*、*B* 或 *A*/*B* 位进行置换研究来改变氧八面体的结构变化程度，从而获得优异介电性能的微波介质陶瓷。ABO_3 (*B*=Ti、Zr 等)钙钛矿结构陶瓷的 *A* 位置换研究主要包括：1) 双置换$(A_1A_2)BO_3$ 体系；2) 多置换$(A_1A_2A_3\ldots)BO_3$ 体系。其中，*A* 可以是+1 价的 Na^+、Li^+或+2 价的 Ca^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}以及稀土元素 Sm^{3+}、Nd^{3+}、La^{3+}等。这一大类代表性陶瓷体系以及它们的微波介电性能见表 2。

3.1.1　$(A_1A_2)TiO_3$ 体系　$CaTiO_3$、$SrTiO_3$ 陶瓷因有较高的介电常数和正的温度系数而备受关注，但较低的品质因数($CaTiO_3$：$Q\times f$=3 600 GHz；$SrTiO_3$: $Q\times f$=3 000 GHz)极大的限制了它们的实际应用。在

保持较高介电常数的同时又能提高品质因数来降低损耗是研究的关键，为解决这一问题，Takahashi 等[24]提出使用+1 价和+3 价离子各占 1/2 来等价置换原来的 Ca^{2+}、Sr^{2+}，研究发现，当 Li^{+}与+3 价离子组合时，出现了负的谐振频率温度系数，但其品质因数并未得到较大提升，仍不能满足实际应用。Kim 等[25]最先发现利用三价镧系元素离子(La^{3+}、Nd^{3+}、Sm^{3+}等)对 *A* 位的 Ca^{2+}、Sr^{2+}进行置换可以显著提高 $Q\times f$ 值。随后，对于钙钛矿 *A* 位置换的相关研究引起了广泛关注。

表 2 *A* 位置换钙钛矿陶瓷的微波介电性能

Table 2 Microwave dielectric properties of perovskite ceramics with *A*-site substitution

Materials	Sintering temperature/℃	ε_r	$Q\times f$/GHz	$\tau_f\times10^{-6}$/℃	References
$(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$	1 475	98	8 700	+199.7	[27]
$(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$–0.6%CeO_2	1 425	103.1	9 640	+192.8	[27]
$(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$–1.0%Cr_2O_3	1 450	96	11 854	+171.2	[28]
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	1 450	990	1 150	+4 050.0	[32]
$Sr_{0.92}Nd_{0.08}TiO_3$	1 460	160	6 602	+883.0	[33]
$Ca_{0.3}Li_{0.35}Sm_{0.35}TiO_3$	1 300	114	3 700	+11.5	[37]
$Ca_{0.2}Li_{0.4}Nd_{0.4}TiO_3$	1 300	110	2 600	+65.0	[38]
$Ca_{0.4}Li_{0.3}Sm_{0.05}Nd_{0.25}TiO_3$–1.75%$BaCu(B_2O_5)$	925	93.5	6 486	+5.0	[39]

Sun 等[26]使用固相法合成了一系列$(Na_{1/2}Ln_{1/2})TiO_3$(Ln=La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 和 Tb)钙钛矿型陶瓷，并指出这些样品因阳离子半径不同而具有不同的介电性能。为改善$(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$陶瓷微波介电性能，Fang 等[27–28]先后研究了添加不同含量的 CeO_2、Cr_2O_3 对$(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$陶瓷微观结构、烧结行为和介电性能的影响。当 CeO_2 含量在 0.0%–1.2% (质量分数)范围变化时，$(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$陶瓷的 $Q\times f$ 先从 8 803 GHz 升高至 9 640 GHz 然后又急剧下降到 7 740 GHz，而 τ_f 值从$+199.7\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$降至$+185.1\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。CeO_2 含量为 0.6%时，样品在 1 425 ℃烧结 2 h 后获得最佳的微波介电性能：ε_r=103.1，$Q\times f$=9 640 GHz，$\tau_f=+192.8\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。当 Cr_2O_3 含量从 0.25%变化至 1.0%时，$(Na_{1/2}Sm_{1/2})TiO_3$陶瓷 ε_r 随 Cr_2O_3 含量的增加先略有增加随后又减小；$Q\times f$ 从 8 993 GHz 增加到 11 854 GHz，τ_f 值从$+199.3\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$降低到$+160.8\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。

钛酸锶钡($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$，BST)钙钛矿陶瓷是一种重要的$(A_1A_2)TiO_3$型介电材料，是由 $BaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 组成的固溶体。为适应各种应用，通常改变 Ba 与 Sr 化学计量比来调控 BST 陶瓷的介电性能。Selvam 等[29]开发了一种简单的直接沉淀法来制备 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 粉末。随后，Selvam 等[30]又报道了 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 陶瓷中 Ba、Sr 化学计量比与钙钛矿相的形成机理之间的关系。王疆瑛等[31]采用溶胶凝胶法制备了 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 陶瓷,研究发现，BST 粉体合成温度及烧结温度分别为 7 00 ℃及 1 250 ℃，均低于固相法相应的温度。当 $x<0.4$ 时，陶瓷样品形成了四方钙钛矿相；当 $x\geqslant0.4$ 时，其为立方钙钛矿相。目前，$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 体系中研究最多的是 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 陶瓷。Song 等[32]通过溶胶凝胶法结合固相反应合成了 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 陶瓷，在 1 450 ℃烧结 16 h 后获得最佳的介电性能：ε_r=990，$Q\times f$=1 150 GHz，$\tau_f=+4\,050\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。该系列陶瓷具有极高的介电常数，广泛应用于存储设备、电容器等。

此外，还有其他类型的置换研究，如 Bian 等[33]通过固相法合成了 $Sr_{1-x}Nd_xTiO_3$ (x=0.08~0.140)陶瓷并研究了离子置换对该陶瓷介电性能的影响。结果表明，Nd^{3+}置换 Sr^{2+}可有效降低氧空位，从而提高 $Sr_{1-x}Nd_xTiO_3$ 陶瓷的相对密度和 $Q\times f$ 值。随着 Nd 含量的增加，样品的 ε_r 值降低，τ_f 值从$+883\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$降低到$+650\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$，虽然 τ_f 值仍然很大，但与之前的 $SrTiO_3$ 陶瓷相比，稳定性得到了大幅度的提升。当 x=0.08 时，$Sr_{0.92}Nd_{0.08}TiO_3$ 在 1 460 ℃烧结后具有良好的微波介电性能：ε_r=160，$Q\times f$=6 602 GHz，$\tau_f=+883\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。

3.1.2 $(A_1A_2A_3\ldots)TiO_3$ 体系　多置换$(A_1A_2A_3\ldots)TiO_3$体系的研究主要集中在常见的+1、+2 价金属阳离子和稀土元素的+3 价离子共同占据钙钛矿结构的 *A* 位。文献[34–36]利用固相法合成了具有钙钛矿结构的 $Ca_{0.3}(Li_{1/2}Sm_{1/2})_{0.7}TiO_3$ 陶瓷，并先后报道了添加 Na_2O–CaO–B_2O_3(NCB)、42BaO–45B_2O–

13SiO_2(BBS)、$CaO–B_2O_3–SiO_2$(CBS)烧结助剂对$Ca_{0.3}(Li_{1/2}Sm_{1/2})_{0.7}TiO_3$陶瓷微波介电性能的影响。研究发现，添加适量的烧结助剂可有效降低烧结温度，介电性能虽略有恶化，但样品的ε_r和$Q\times f$仍能满足高介多层微波器件设计要求。

Kim 等[37]报道了$Ca_{0.3}Li_{0.35}Sm_{0.35}TiO_3$钙钛矿型陶瓷在 1 300 ℃烧结 3 h 后获得的介电性能为：ε_r=114，$Q\times f$=3 700 GHz，τ_f=+11.5×10^{-6} ℃$^{-1}$。Abdel Aziz 等[38]利用固相法合成了$Ca_{0.2}Li_{0.4}Nd_{0.4}TiO_3$陶瓷，并研究了其介电性能，样品在 1 300 ℃烧结 3 h 后的介电性能为：ε_r=110，$Q\times f$=2 600 GHz，τ_f=+65×10^{-6} ℃$^{-1}$。Gu 等[39]研究了 BaCu(B_2O_5)对$Ca_{0.4}Li_{0.3}Sm_{0.05}Nd_{0.25}TiO_3$陶瓷晶体结构、烧结行为和微波介电性能的影响，研究表明，添加 1.75% BaCu(B_2O_5)，样品的烧结温度从 1 300 ℃降至 925 ℃，并获得相对优异的微波介电性能：ε_r=93.5，$Q\times f$=6 486 GHz，τ_f=+5.0×10^{-6} ℃$^{-1}$。

3.2　*B* 位置换型

钙钛矿 *B* 位置换研究最为广泛，体系众多，但研究的思路大致相同，即：在 *B* 位形成 1:1、1:2 甚至 1:3 的离子有序排列的结构，其通式可以用$A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$、$A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$、$A(B'_{1/4}B''_{3/4})O_3$表示，*A* 一般为Ca^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}，而 *B* 通常为Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ta^{5+}、Nb^{5+}等。研究发现，1:3 离子有序排列的$A(B'_{1/4}B''_{3/4})O_3$陶瓷体系非常少，结构稳定较差，品质因数较低，未得到实际应用。这一大类陶瓷体系以及它们的微波介电性能见表 3。

3.2.1　$A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 体系　　$A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 型钙钛矿陶瓷介电常数一般在 20~40 范围内，具有较负的谐振频率温度系数，是一类很有应用前景的微波介质材料。Takata 等[40]利用固相法合成了一系列 *B* 位置换钙钛矿 $A(B^{3+}_{1/3}B^{5+}_{1/3})O_3$(*A*=Ba、Ca、Sr；$B^{3+}$=La、Nd、Sm、Yb；$B^{5+}$=Nb、Ta)陶瓷，研究发现，在不同烧结温度和气氛中烧结的样品具有不同的介电性能，其中$Sr(Sm_{1/2}Ta_{1/2})O_3$陶瓷在 1 500 ℃的O_2气氛中烧结 10 h 后获得最高的 $Q\times f$ 值，介电性能为：ε_r=27.7，$Q\times f$=59 500 GHz，τ_f= –62.5×10^{-6} ℃$^{-1}$。Kagata 等[41]也报道了一系列 *B* 位置换钙钛矿 $Ca(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$($B^{3+}$=Al、Mn、Fe、Cr；$B^{5+}$=Nb、Ta)陶瓷，其中，介电性能最优异的是$Ca(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$陶瓷($\varepsilon_r$=40，$Q\times f$=20 000 GHz，$\tau_f$= –76×$10^{-6}$ ℃$^{-1}$)。Li 等[42]使用改进的谐振腔方法在 3.4~9.5 GHz 微波频率下评估了$Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$和$Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$陶瓷的介电性能，两种陶瓷在 20 ℃时的介电常数约为 43.9 和 40.4，几乎与频率无关；$Q\times f$ 值随频率增加而显著增加。

2015 年，Ma 等[43]研究了$Sr(Ga_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO_3$($x$=0.0、0.1、0.2 和 0.3)陶瓷的微波介电性能，结果表明，x=0.3 时，可获得最佳微波介电性能：ε_r=46.6，$Q\times f$=42 200 GHz，τ_f=+5.0×10^{-6} ℃$^{-1}$。Zhang 等[44]研究了 $Ca(Ga_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO_3$ (x=0.0、0.1、0.3、0.47 和 0.5)陶瓷的微波介电性能及其结构演变。研究发现，随着 x 的增加，样品的介电常数逐渐增大，并且谐振频率温度系数从负值调谐到正值。在 x=0.47 时获得最佳的微波介电性能，ε_r=51.6，$Q\times f$=34 100 GHz，τ_f=–0.3×10^{-6} ℃$^{-1}$。Chen 等[45]通过固相法制备了$CaTi_{1-x}(In_{1/2}Nb_{1/2})_xO_3$ ($0.1\leqslant x\leqslant 0.7$)陶瓷，发现样品 ε_r 值和 τ_f 值随 x 的增加而降低，而 $Q\times f$ 值随 x 增大而增大，x=0.6 时除外。在 x=0.65 时，$Ca(In_{1/2}Nb_{1/2})_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ 陶瓷获得了最佳的微波介电性能：ε_r=43.72，$Q\times f$=12 453 GHz，τ_f=+3.07×10^{-6} ℃$^{-1}$。

3.2.2　$A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ 体系　$A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$(A=Ca、Sr、Ba；B'=Mg、Ni、Zn 等；B''=Nb、Ta)陶瓷体系具有较高的品质因数以及较小的温度系数，被广泛用作介质谐振器和滤波器材料。一般情况，Ca 基和 Sr 基的 1:2 离子有序结构的介电常数要比 Ba 基的小，但具有极高的 $Q\times f$ 值和较负的 τ_f 值，而 Ba 基通常具有较高的 $Q\times f$ 值和较小的正 τ_f 值。

Kagata 等[41]研究了 Ca 基复合钙钛矿 $Ca(B^{3+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$($B^{3+}$=Mg、Ni、Zn、Cr、Co、Mn；$B^{5+}$=Nb、Ta)系列陶瓷，此系列陶瓷 ε_r 在 20~35 之间，τ_f 值在 –80×10^{-6} ℃$^{-1}$ 至 –22×10^{-6} ℃$^{-1}$ 范围内，其中，$Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$陶瓷具有最高的 $Q\times f$ 值，介电性能为：ε_r=21，$Q\times f$=78 000 GHz，τ_f= –61×10^{-6} ℃$^{-1}$。之后，Sindam 等[5]报道了 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 陶瓷在 1 550 ℃烧结 4 h 后获得优异的介电性能：ε_r=30，$Q\times f$=102 000 GHz，τ_f=+0.3×10^{-6} ℃$^{-1}$。

Chen 等[46]利用固相法合成 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$(BMT)陶瓷，并研究了样品在不同烧结温度和烧结气氛下的介电性能。样品在 1 650 ℃的空气中烧结 24 h 后获得最佳介电性能：ε_r=24.5，$Q\times f$=254 800 GHz，τ_f=+1.7×10^{-6} ℃$^{-1}$。此外，研究人员还研究了低熔点氧化物 B_2O_3[47]和 La_2O_3[48]对 BMT 烧结行为和介电性能的影响，研究发现，B_2O_3、La_2O_3 的添加，能有效降低烧结温度，并使材料的相对密度和介电常数得到提升，尤其适量的 La_2O_3 可显著增加 BMT 陶瓷的品质因数。

Nomura 等[49]报道了 $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(BMN)陶

瓷在 1 550 ℃烧结后具有 ε_r=32，$Q\times f$=56 000 GHz，τ_f= –33×10^{-6} ℃$^{-1}$ 的介电性能。Peng 等[50]研究了添加 ZrO_2 对 BMN 陶瓷介电性能的影响，当 ZrO_2 含量为 8.0%时，烧结温度从 1 550 ℃降至 1 400 ℃，其微波介电性能为：ε_r=32.9，$Q\times f$=106 410 GHz，τ_f=+0.7×10^{-6} ℃$^{-1}$。

Ma 等[51]研究了 Mg 置换对 $Ba[(Co_{0.6}Zn_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ 复合钙钛矿陶瓷微观结构和微波介电性能的影响。研究发现，随着 Mg 含量的增加，$Ba[(Co_{0.6-x/2}Zn_{0.4-x/2}Mg_x)_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$($x$=0.0、0.1、0.2 和 0.3)陶瓷的 Q 值得到显著提升，而介电常数、谐振频率温度系数略有下降。x=0.3 时，样品获得最佳微波介电性能：ε_r=33.7，$Q\times f$=93 800 GHz，τ_f=+9.6×10^{-6} ℃$^{-1}$。

此外，非化学配比 $Ca(Li_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-\delta}$(CLN)复合钙钛矿型陶瓷由于优异的介电性能和较低的烧结温度(约 1 150 ℃)而备受关注。为进一步降低 CLN 陶瓷的烧结温度，提高其介电性能，Liao 等[52]研究了 ZnO 对 CLN 烧结行为、微观结构和介电性能的影响，添加 1.0% ZnO，材料的烧结温度从 1 150 ℃降低到 1 090 ℃，并且 $Q\times f$ 值从 18 920 GHz 上升到 20 950 GHz。George 等[53]用 Ti^{4+}取代$(Li_{1/3}Nb_{2/3})^{3.67+}$，在 $Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Ti_{0.2}]O_{3-\delta}$ 添加 5.0%Li_2O–B_2O_3–SiO_2(LBS)，经 950 ℃烧结后，介电性能为：ε_r=30.5，$Q\times f$=14 700 GHz，τ_f= –18×10^{-6} ℃$^{-1}$。

表 3 *B* 位置换钙钛矿陶瓷的微波介电性能

Table 3 Microwave dielectric properties of perovskite ceramics with *B*-site substitution

Materials	Sintering temperature/℃	ε_r	$Q\times f$/GHz	$\tau_f\times10^6$/℃	References
$Sr(Sm_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	1 500	27.7	59 500	–62.5	[40]
$Ca(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$		40.0	20 000	–76.0	[41]
$Sr(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_{0.7}Ti_{0.3}O_3$	1 550	46.6	42 200	+5.0	[43]
$Ca(Ga_{1/2}Nb_{1/2})_{0.53}Ti_{0.47}O_3$	1 300	51.6	34 100	–0.3	[44]
$Ca(In_{0.5}Nb_{0.5})_{0.65}Ti_{0.35}O_3$	1 520	43.72	12 453	+3.07	[45]
$Ca(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$		21.0	78 000	–61.0	[41]
$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	1 550	30.0	102 000	+0.3	[5]
$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	1 650	24.5	254 800	+1.7	[46]
$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$–0.5%B_2O_3 (Mole fraction)	1 500	24.0	195 000	+4.74	[47]
$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$–4.0%La_2O_3	1 400	25.9	112 000	+0.3	[48]
$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	1 550	32.0	56 000	–33.0	[49]
$Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–8.0%ZrO_2	1 400	32.9	106 410	+0.7	[50]
$Ba[(Co_{0.45}Zn_{0.25}Mg_{0.3})_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$		33.7	93 800	+9.6	[51]
$Ca(Li_{1/3}Nb_{2/3})TiO_{3-\delta}$–1.0%ZnO	1 090	27.8	20 950	–23.57	[52]
$Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{0.8}Ti_{0.2}]O_{3-\delta}$–5.0%$Li_2O$–$B_2O_3$–$SiO_2$	950	30.5	14 700	–18.0	[53]

3.3 *A*/*B* 位置换型

A/*B* 位协同置换研究主要基于之前的 *A* 位置换和 *B* 位置换研究。傅茂森[54]基于 *A* 位和 *B* 位置换研究，合成了 *A*/*B* 位协同置换的$(Ca_{1-0.39x}Nd_{0.26x})[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$(CNMNT)陶瓷和$(Ca_{1-0.3x}La_{0.2x})[(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{1-x}\ Ti_x]O_3$(CLMTT)陶瓷，并研究了协同置换对样品微波介电性能的影响。研究发现：*A*/*B* 位协同置换破坏了 *B* 位离子有序，结构由单斜变化为正交。另外，*A* 位阳离子空位的存在使样品的 $Q\times f$ 显著降低，但阳离子空位导致容差因子下降以及小的 *B* 位置换离子加剧了离子扰动，使谐振频率温度系数反而变小。对于$(Ca_{1-0.3x}La_{0.2x})[(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$ ($0.1\leqslant x\leqslant0.5$)陶瓷[55]，研究发现，*A*/*B* 位协同置换使氧八面体发生倾斜而改变了微观结构，x=0.5 时样品具有最佳的微波介电性能：ε_r=48，$Q\times f$=21 000 GHz，τ_f=+2.2×10^{-6} ℃$^{-1}$。Fang 等[56]研究了 Sn 含量的变化对 $Na_{0.5}Nd_{0.2}Sm_{0.3}Ti_{1-x}Sn_xO_3$ (NNST，x=0.0~0.5)陶瓷的烧结行为、微观结构和微波介电性能的影响。研究发现，随着 x 的增加，样品的 ε_r 从 110 降至 47，$Q\times f$ 先升高后降低，τ_f 在–5.5×10^{-6} ℃$^{-1}$ 至 +203×10^{-6} ℃$^{-1}$ 范围，当 x=0.4 时，可获得接近零的 τ_f 值；当 x=0.3 时，样品在 1 350 ℃烧结 2 h 表现出良好的微波介电性能：ε_r=56，$Q\times f$=10 734GHz，τ_f=+22×10^{-6} ℃$^{-1}$。

Lin 等[57]研究了 $Ba_{1-x}Sr_x(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ (x=0.0、0.25、0.5 和 0.75)陶瓷的晶体结构和介电性能，当 x<0.5 时，样品的烧结温度从 1 575 ℃降至 1 400 ℃，但有少量第二相析出，使样品的性能劣化明显。Wang 等[58]报道了 $Ba_{1-x}Sm_{2x/3}(Co_{0.7}Mg_{0.3})_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ($0.01\leqslant x\leqslant0.04$)陶瓷的介电性能，当 x=0.02 时，样

品在 1 420 ℃烧结后具有最佳的介电性能：ε_r=32.9，$Q\times f$=50 309 GHz，τ_f=+6.0×10^{-6} ℃$^{-1}$，并证明了少量的 Sm 置换促进了样品致密化。之后，Wang 等[59]又通过固相法合成了 $Ba_{1-x}Ln_{2x/3}(Co_{0.7}Mg_{0.3})_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ($0.01\leqslant x\leqslant 0.04$，Ln=La、Nd)陶瓷，并研究了其烧结行为、微观结构和微波介电性能。x=0.01 的 La 置换组合物获得了良好的微波介电性能：ε_r=32.5，$Q\times f$=79 812 GHz，τ_f=+4.0×10^{-6} ℃$^{-1}$。

Xu 等[6]利用固相法制备了具有正交结构的 $Ca_{0.66}Ti_{0.66}R_{0.34}Al_{0.34}O_3$ (R=Sm、Nd、La)钙钛矿型陶瓷，研究了稀土元素的置换对其晶体结构和微波介电性能的影响，并证明了微波介电性能和阳离子与氧之间的键长有关。当 R=Sm、Nd 和 La 时，$Q\times f$ 值分别为 43 621 GHz、41 293 GHz 和 38 390 GHz，τ_f 值从 $Ca_{0.66}Ti_{0.66}Sm_{0.34}Al_{0.34}O_3$ 陶瓷的+4.99×10^{-6} ℃$^{-1}$ 增加至 $Ca_{0.66}Ti_{0.66}La_{0.34}Al_{0.34}O_3$ 陶瓷的+9.92×10^{-6} ℃$^{-1}$。

表 4　*A*/*B* 位置换钙钛矿陶瓷的微波介电性能

Table 4　Microwave dielectric properties of perovskite ceramics with *A*/*B*–site collaborative substitution

Materials	Sintering temperature/℃	ε_r	$Q\times f$/GHz	$\tau_f\times10^6$/℃	References
$(Ca_{0.85}La_{0.1})[(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{0.5}Ti_{0.5}]O_3$		48.0	21 000	+2.2	[55]
$Na_{0.5}Nd_{0.2}Sm_{0.3}Ti_{0.6}Sn_{0.4}O_3$	1 350	56.0	10 734	+22.0	[56]
$Ba_{0.98}Sm_{0.04/3}(Co_{0.7}Mg_{0.3})_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	1 420	32.9	50 309	+6.0	[58]
$Ba_{0.99}La_{0.02/3}(Co_{0.7}Mg_{0.3})_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	1 380	32.5	79 812	+4.0	[59]
$Ca_{0.66}Ti_{0.66}Sm_{0.34}Al_{0.34}O_3$	1 500	42.19	43 621	+4.99	[6]
$Ca_{0.66}Ti_{0.66}Nd_{0.34}Al_{0.34}O_3$	1 500	44.93	41 293	+8.63	[6]
$Ca_{0.66}Ti_{0.66}La_{0.34}Al_{0.34}O_3$	1 450	47.64	38 390	+9.92	[6]

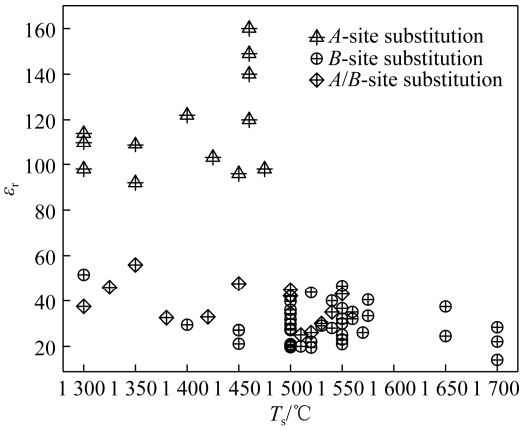
3.4　复合钙钛矿结构与性能关联性

通过汇总复合钙钛矿型微波介质陶瓷，得到各体系材料的介电常数、$Q\times f$ 值、频率温度系数与烧结温度之间的关系，如图 4 所示。通过对比不同位置换类型的复合钙钛矿型微波介质陶瓷可以发现：介电常数大于 90 的陶瓷，都来自 A 位复合陶瓷体系的贡献，其烧结温度位于 1 300~1 500 ℃区间，但谐振频率温度系数非常大、品质因数也相对较低(<12 000 GHz)；B 位复合钙钛矿型陶瓷体系是目前研究的热点，体系繁多，介电常数在 20~40 范围内，品质因数较高，这主要是由于不同阳离子在 B 位上形成了 1:1、1:2 有序结构，而这种离子有序结构在一定程度上可降低材料的介质损耗，其中，1:2 有序结构陶瓷的微波介电性能最为优异，尤其是 $Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$(B'=Mg、Zn 等；B''=Nb、Ta)系列陶瓷。但该系列复合钙钛矿结构陶瓷的烧结温度较高(1 500~1 700 ℃)；A/B 位协同置换形成的钙钛矿型陶瓷体系具有良好的综合微波介电性能：1 300 ℃$\leqslant T_s\leqslant$1 550 ℃、$25\leqslant\varepsilon_r\leqslant$56、6 000 GHz$\leqslant Q\times f\leqslant$80 000 GHz、$-60\times10^{-6}$ ℃$^{-1}\leqslant\tau_f\leqslant+10\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。

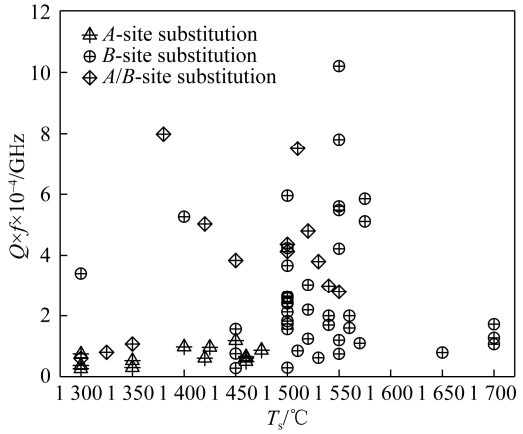
通过将目前的 $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ (A=Ca、Sr、Ba；B'=Mg、Ni、Zn 等；B''=Nb、Ta)陶瓷体系的研究数据进行汇总，得到 Ca 基、Sr 基、Ba 基钙钛矿型微波介质陶瓷的 $Q\times f$ 值、频率温度系数与介电常数的相互关系，如图 5 所示。可以发现：Ba 基介电常数要大于 Ca 基，部分大于 Sr 基微波介质陶瓷；但 Ba 基陶瓷材料的 $Q\times f$ 值却要小于其它两种微波介质陶瓷材料。这可能是因为当晶格振动模式对极化的贡献增大时，往往也会使损耗增大，从而 Q 值降低。此外，由图 5 可知：$Ca(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 和 $Sr(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 复合钙钛矿型陶瓷的 τ_f 均为负值，而相对介电常数较大的 $Ba(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 陶瓷的 τ_f 通常为正值。这是因为 A 位的 Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+} 3 种阳离子半径逐渐增大，导致容差因子 t 增大，而氧八面体倾斜与容差因子 t 有关。在一定的 t 值范围内，氧八面体的倾斜角随着 t 增大而减小，当氧八面体被逐渐拉直后非简谐性振动回复力会增加，从而导致介电常数温度系数 τ_ε 的减小。同时，谐振频率温度系数在一定条件下与 τ_ε 和热膨胀系数 α 存在 $\tau_f=-(\alpha+1/2\tau_\varepsilon)$的关系，对于微波介质陶瓷，$\alpha$ 大小及变化都不大(在 10×10^{-6} ℃$^{-1}$ 左右)，即 τ_f 值主要取决于 τ_ε。当 τ_ε 减小时，τ_f 随之增大。另外，$Ba(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 陶瓷的 τ_f 从 $+118.3\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$ 变化到 -7.6×10^{-6} ℃$^{-1}$，这种变化主要取决于 B 位离子的种类。

通过将目前的 $Ca(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ (B'=Mg、Ni、Zn、Co 和 Ca；B''=Nb、Ta)陶瓷体系的研究数据进行汇总，得到 Ca 基钙钛矿型微波介质陶瓷的 $Q\times f$ 值、频率温度系数与介电常数的相互关系，如图 6 所示。对比 $Ca(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$、$Ca(B_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (B=Mg、Ni、Zn、Co 和 Ca) 2 种陶瓷体系，可以发现：$Ca(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 陶瓷材料的介电常数较大、频率温度系数相对较小，但 $Q\times f$ 值要低于 $Ca(B_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 陶

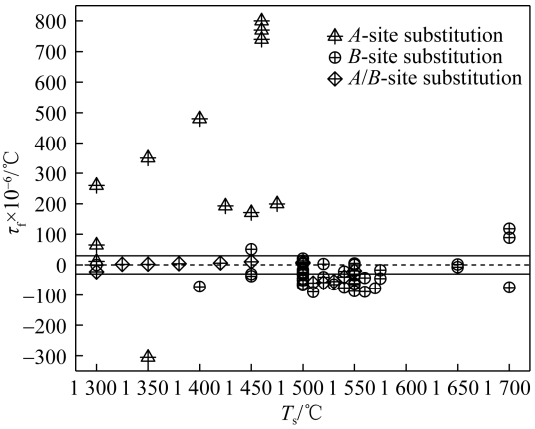
瓷体系，除 $Ca(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 外。这是因为 B'与 B'' 阳离子的半径差不同导致晶体结构以及在 B 位的离子有序程度发生了变化，使得两种微波介质陶瓷体系的微波介电性能有所差异。



(a) ε_r and T_s



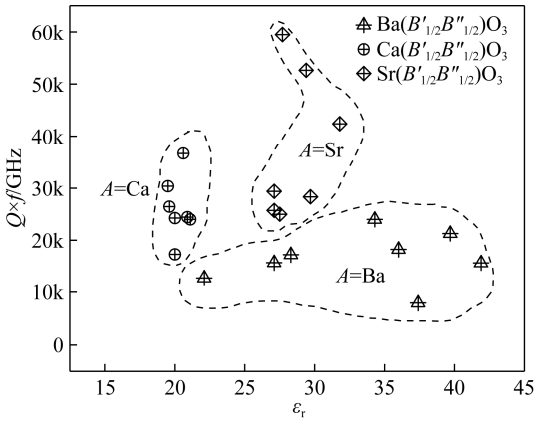
(b) $Q\times f$ and T_s



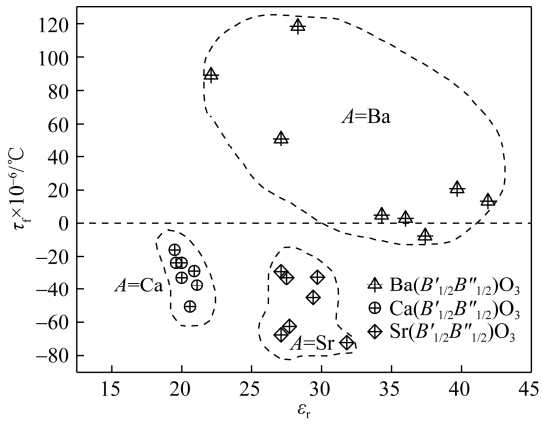
(c) τ_f and T_s

图 4 复合钙钛矿微波介质材料的介电常数、$Q\times f$ 值、频率温度系数与烧结温度关系曲线

Fig. 4 Relationship between dielectric constant, $Q\times f$ value, temperature coefficient of frequency and sintering temperature of the complex perovskite material systems



(a) $Q\times f$ and ε_r



(b) τ_f and ε_r

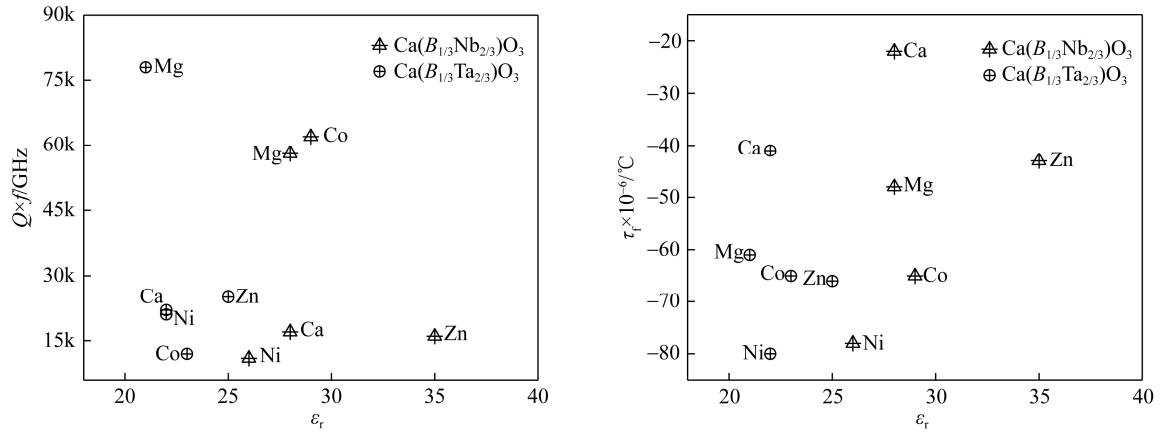
图 5 $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ 复合钙钛矿型陶瓷的 $Q\times f$、频率温度系数与介电常关系曲线

Fig. 5 Relationship between $Q\times f$ value, temperature coefficient of frequency and dielectric constant of the $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ complex perovskite ceramics

4 钙钛矿型化合物复合陶瓷

这类陶瓷体系旨在获得接近零谐振频率温度系数，通常利用具有相反温度系数的钙钛矿型陶瓷进行复合。一般采用 $CaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 等作为正温度系数端元材料，$LnAlO_3$ (Ln=La、Sm、Nd)等作为负温度系数端元材料，然后分别与具有负温度系数和正温度系数的钙钛矿型陶瓷进行复合，从而获得介电常数可调，品质因数适中，且温度系数接近零的陶瓷体系，这一类陶瓷体系的微波介电性能见表 5。

肖谧等[60]合成了不同配比的 $CaTiO_3$–$SrTiO_3$ 钙钛矿体系，并研究了不同含量 Bi_2O_3 对该体系微波介电性能的影响。研究发现，当 $SrTiO_3$:$CaTiO_3$ 的配比逐渐增加时，样品的介电常数增大，温度系数向负向迁移；添加适量 Bi_2O_3，样品仍保持钙钛矿结构，材料的介电常数得到提高。



(a) $Q\times f$ and ε_r　　(b) τ_f and ε_r

图 6　Ca($B'_{1/3}B''_{2/3}$)O_3 复合钙钛矿型陶瓷的 $Q\times f$ 值、频率温度系数与介电常数相互关系曲线

Fig. 6　Relationship between $Q\times f$ value, temperature coefficient of frequency and dielectric constant of the Ca($B'_{1/3}B''_{2/3}$)O_3 complex perovskite ceramics

表 5　复合改性钙钛矿陶瓷的微波介电性能

Table 5　Microwave dielectric properties of perovskite ceramics with combined modification

Materials	Sintering temperature/℃	ε_r	$Q\times f$/GHz	$\tau_f\times10^6$/℃	References
$0.7CaTiO_3$–$0.3SmAlO_3$	1 450	45.0	42 000		[61]
$0.67CaTiO_3$–$0.33La(Al_{0.9}Ga_{0.1})O_3$	1 420	45.81	34 152	+3.09	[62]
$0.45LaAlO_3$–$0.55SrTiO_3$	1 500	34.0	60 700	–8.0	[63]
$0.6SrTiO_3$–$0.4LaAlO_3$+0.25%CaO–0.5%SnO_2	1 400	44.87	65 277	–1.56	[64]
$0.8Ca_{0.85}Nd_{0.10}TiO_3$–$0.2SmAlO_3$	1 400	58.0	14 600	+12.8	[65]
$0.6(Sr_{0.4}Na_{0.3}La_{0.3})TiO_3$–$0.4NdAlO_3$	1 580	45.2	38 000	+1.2	[66]

此外，$(1–x)CaTiO_3$–$xLnAlO_3$(Ln=Sm、Nd、La)复合陶瓷体系也得到了广泛研究。Jancar 等[61]利用固相法合成了$(1–x)CaTiO_3$–$xREAlO_3$(RE=La、Sm、Nd)系列陶瓷，发现 x=0.3 的 $0.7CaTiO_3$–$0.3SmAlO_3$ 陶瓷具有良好的介电性能，ε_r=45，$Q\times f$=42 000 GHz，τ_f 接近零。之后，Dou 等[62]研究了 Ga^{3+}置换 Al^{3+}对 $0.67CaTiO_3$–$0.33La(Al_{1–x}Ga_x)O_3$ ($0.0\leqslant x\leqslant0.4$)陶瓷微波介电性能的影响，随着 x 的增大，离子极化率增加并导致介电常数增大，同时对 τ_f 值也产生了影响。当 x=0.1 时，$0.67CaTiO_3$–$0.33La(Al_{0.9}Ga_{0.1})O_3$ 陶瓷在 1 420 ℃下烧结 4 h 后获得了优异的微波介电性能，ε_r=45.81，$Q\times f$=34 152 GHz，τ_f=+3.09×10^{-6} ℃$^{-1}$。

Sun 等[63]通过固相法合成了$(1–x)LaAlO_3$–$xSrTiO_3$ ($0.0\leqslant x\leqslant1.0$)陶瓷，发现当 x 不断增大时，ε_r 值和 τ_f 值不断地增大，而 $Q\times f$ 先升高后降低。在 x=0.55 时，$0.45LaAlO_3$–$0.55SrTiO_3$ 陶瓷具有优异的介电性能：ε_r=34，$Q\times f$=60 700 GHz，τ_f=–8.0×10^{-6} ℃$^{-1}$。Huang 等[64]研究了 CaO–SnO_2 对 $0.6SrTiO_3$–$0.4LaAlO_3$ 微波介电陶瓷的烧结行为、微观结构和介电性能的影响。添加 0.25%CaO–0.5%SnO_2，材料烧结温度可从 1 550 ℃降至 1 400 ℃，并具有最佳的微波介电性能：ε_r=44.87，$Q\times f$=65 277 GHz，τ_f=–1.56×10^{-6} ℃$^{-1}$。

Kim 等[65]研究了 $LnAlO_3$ 含量对 $(1–x)Ca_{0.85}Nd_{0.10}TiO_3$–$xLnAlO_3$(Ln=Sm、Dy、Er；$0.05\leqslant x\leqslant0.25$)陶瓷晶体结构与微波介电性能的影响，发现 $0.8Ca_{0.85}Nd_{0.10}TiO_3$–$0.2SmAlO_3$ 陶瓷在 1 400 ℃烧结 4 h 后具有最佳性能，ε_r=58，$Q\times f$=14 600 GHz，τ_f=+12.8×10^{-6} ℃$^{-1}$。Liu 等[66]通过传统的固相法制备了$(1–x)(Sr_{0.4}Na_{0.3}La_{0.3})TiO_3$–$xLnAlO_3$ (Ln=Sm、Nd；$0.25\leqslant x\leqslant0.4$)陶瓷，对于含 $SmAlO_3$ 的样品，在 $0.25\leqslant x\leqslant0.4$ 范围内获得了具有钙钛矿状结构的单相。但是，当烧结温度为 1 580 ℃时，x=0.4 的 $NdAlO_3$ 样品中检测到少量的第二相。$0.6(Sr_{0.4}Na_{0.3}La_{0.3})TiO_3$–$0.4NdAlO_3$ 陶瓷的最优介电性能为：ε_r=45.2，$Q\times f$=38 000 GHz，τ_f=+1.2×10^{-6} ℃$^{-1}$。

5　类钙钛矿型微波介质陶瓷

类钙钛矿化合物一般可以分为六方钙钛矿化合物、层状钙钛矿化合物和钙钛矿缺陷化合物，3 种化合物都具有良好的微波介电性能，但目前研究最

多的是 *B* 位阳离子缺失的新型六方钙钛矿和层状钙钛矿化合物，它们具有非常优异微波介电性能：高介电常数、较小的温度系数以及低损耗，是制备微波天线、介质谐振器等微波元器件最佳的候选材料。以下将主要对 *B* 位空缺六方钙钛矿和层状钙钛矿进行讨论。

5.1 *B* 位空缺的六方钙钛矿型

在离子有序排列时，若出现 *B* 位离子缺失将会形成六方钙钛矿，可用通式 $A_nB_{n-1}O_{3n}$ (n=4~8)表示。与由立方紧密堆积形成的 ABO_3 钙钛矿不同，$A_nB_{n-1}O_{3n}$ 六方钙钛矿是按照六方 AO_3 层和立方 AO_3 层混合堆积或按照六方堆积而成。该类微波介质陶瓷与前面介绍的钙钛矿结构陶瓷相比，合成工艺简单，不需要控制合成工艺来保持离子的有序性，具有中、高介电常数、低损耗以及接近零的温度系数等优异特性。目前，研究较多的主要包括 $A_5B_4O_{15}$、$A_4B_3O_{12}$ 和 $A_8B_7O_{24}$ 体系。

Jawahar 等[67]研究了 $A_5B_4O_{15}$ (A=Ba、Sr、Mg、Ca、Zn；B=Nb、Ta)系列陶瓷的微波介电性能，研究发现，这一系列陶瓷的 ε_r 在 11–51 之间，$Q\times f$ 的范围为 2 400~88 000 GHz，τ_f 在 -73×10^{-6} ℃$^{-1}$ 至 $+232\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$ 范围内，其中，$Ba_5Ta_4O_{15}$ 具有最优异的微波介电性能：ε_r=28，$Q\times f$=31 600 GHz，τ_f=$+12\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。Tohdo 等[68]通过固相法合成了 $ALa_4Ti_4O_{15}$ (A=Ba、Sr、Ca)系列陶瓷，发现 $SrLa_4Ti_4O_{15}$ 在 1 550 ℃烧结 48 h 后获得良好的介电性能，ε_r=43.7，$Q\times f$=46 220 GHz，τ_f= -8.4×10^{-6} ℃$^{-1}$。

Zhang 等[69]制备了一种新型的 $Ba_3LaTa_3O_{12}$ 微波介电陶瓷，该化合物属于 $A_4B_3O_{12}$ 型 *B* 位阳离子缺失钙钛矿。研究发现，样品在 1 520 ℃烧结时表现出良好的介电性能：ε_r=36.8，$Q\times f$=21 965 GHz，τ_f= -49.6×10^{-6} ℃$^{-1}$。同年，Rawal 等[70]通过固相法成功合成 $Ba_3LaNb_3O_{12}$ 陶瓷，并研究了其介电性能：ε_r=43.5，$Q\times f$=9 047 GHz，τ_f= -100×10^{-6} ℃$^{-1}$。

Thirumal 等[71]通过两阶段烧结工艺在 1 400 ℃形成了具有优异微波介电性能的 $Ba_8ZnTa_6O_{24}$ 陶瓷样品，介电性能为 ε_r=30.5，$Q\times f$=62 300 GHz，τ_f=$+36\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。Tao 等[72]通过高温固相反应合成了一种新型的八层六方钙钛矿型 $Ba_8NiNb_6O_{24}$ 陶瓷，并研究了样品的介电性能。与具有高 Q 值的 $Ba_8ZnTa_6O_{24}$ 相比，$Ba_8NiNb_6O_{24}$ 陶瓷的 $Q\times f$ 值较低，样品的介电性能为 ε_r=40，$Q\times f$=41 319 GHz，τ_f=$+60\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。

近几年，这类陶瓷的相关研究主要集中在对其 *A* 位、*B* 位或 *A*/*B* 位进行改性以及添加烧结助剂来降低烧结温度等。例如：Hu 等[73]通过固相法制备了 $Ba_{3-x}Sr_xLaNb_3O_{12}$ (x=0.0–3.0)陶瓷，随着 x 增加，$Q\times f$ 从 16 000 GHz 显着增加到 45 327 GHz，τ_f 从 -96×10^{-6} ℃$^{-1}$ 提高到 -9.0×10^{-6} ℃$^{-1}$，ε_r 从 44.8 逐渐变化到 35.8。Li 等[74]研究了 La_2O_3–B_2O_3–TiO_2(LBT)玻璃添加对 $Ba_{0.2}Sr_{0.8}La_4Ti_4O_{15}$ 陶瓷微观结构和微波介电性能的影响，研究发现，掺有 LBT 样品的介电常数 ε_r 和品质因数 Q 值均得到提高。

5.2 层状钙钛矿型

层状钙钛矿结构可用通式 $A_nB_nO_{3n+2}$ (n=4、5、6)表示，因其优异的介电性能而受到了广泛关注，其中，$A_5B_5O_{17}$ 系列的层状钙钛矿陶瓷因在微波频率下具有良好的稳定性和低损耗等特点而成为近年来微波介质陶瓷研究的热点。

Joseph 等[75]通过固相法制备 $Ca_5A_4TiO_{17}$(A=Nb、Ta)层状钙钛矿型陶瓷，发现在 1 475 ℃烧结 2 h 的 $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ 具有优异的介电性能：ε_r=44.9，$Q\times f$= 17 600 GHz，τ_f= -112.9×10^{-6} ℃$^{-1}$；$Ca_5Ta_4TiO_{17}$ 在 1 600 ℃烧结 2 h 后的微波介电性能为：ε_r=40.1，$Q\times f$=16 450 GHz，τ_f= -53.6×10^{-6} ℃$^{-1}$。Chen 等[76]研究了 $CaLa_{4-x}Nd_xTi_5O_{17}$ 陶瓷的微波介电性能，对于在 1 500 ℃烧结 4 h 的 $CaLa_{3.995}Nd_{0.005}Ti_5O_{17}$ 陶瓷，具有最佳的介电性能：ε_r=57.2，$Q\times f$=15 700 GHz，τ_f= -14×10^{-6} ℃$^{-1}$。可以看出，目前对于该类陶瓷的研究主要通过采用不同价态和半径的阳离子来取代该结构晶胞中的 *A* 位或 *B* 位的方法来调节和优化陶瓷的介电性能。

表 6 类钙钛矿陶瓷的微波介电性能

Table 6 Microwave dielectric properties of perovskite-like ceramics

Materials	Sintering temperature/℃	ε_r	$Q\times f$/GHz	$\tau_f\times10^6$/℃	References
$Ba_5Ta_4O_{15}$	1 610	28.0	31 600	+12	[67]
$SrLa_4Ti_4O_{15}$	1 550	43.7	46 220	–8.4	[68]
$Ba_3LaTa_3O_{12}$	1 520	36.8	21 965	–49.6	[69]
$Ba_3LaNb_3O_{12}$	1 350	43.5	9 047	–100	[70]
$Ba_8ZnTa_6O_{24}$	1 400	30.5	62 300	+36	[71]
$Ba_8NiNb_6O_{24}$	1 400	40.0	41 319	+60	[72]
$Ca_5Nb_4TiO_{17}$	1 475	44.9	17 600	–112.9	[75]
$Ca_5Ta_4TiO_{17}$	1 600	40.1	16 450	–53.6	[75]
$CaLa_{3.995}Nd_{0.005}Ti_5O_{17}$	1 500	57.2	15 700	–14	[76]

6 钙钛矿型微波介质陶瓷的低温烧结

近年来，为满足 5G 通信技术超高速、超低延时、更低功耗以及海量连接等需求，微波介质陶瓷类微波元器件逐渐向高频化、集成化、小型化和低成本化方向发展，而以低温共烧陶瓷技术(Low temperature co–fired ceramic，LTCC)为基础的多层结构设计可有效减小器件体积，是实现微波元器件向高速、高频、轻质、低成本、高可靠性方向发展的重要途径。LTCC 技术的关键是能够制备出与 Ag、Cu 等电极共烧的微波介质陶瓷。目前，钙钛矿型微波介质陶瓷虽然具有优异的微波介电性能，但是其烧结温度普遍较高(>1 300 ℃)，远不能满足与 Ag、Cu 等电极共烧的要求。因此，探索低温烧结钙钛矿型微波介质陶瓷已成为今后发展的一个重要趋势。

为实现钙钛矿型微波介质陶瓷与 Ag、Cu 等电极共烧，研究人员尝试通过多种方法来降低钙钛矿型微波介质陶瓷的烧结温度。目前，降低烧结温度的方法主要包括：1) 利用新的烧结技术降低烧结温度，比如：放电等离子烧结技术(SPS)、冷烧结(CS)、微波烧结等；2) 通过新的湿化学法合成表面活性较高的粉体降低合成和烧结温度，例如：溶胶–凝胶法、共沉淀法、水热合成法、熔盐法等；3) 添加玻璃($Li_2O–B_2O_3–SiO_2$)和低熔点氧化物(B_2O_3、La_2O_3、CuO 等)等来降低烧结温度。

Cheng 等[11]采用火花等离子体烧结合成了 $0.7CaTiO_3–0.3NdAlO_3$ 陶瓷，对于在 1 250 ℃下施压(30 MPa)30 min 后在氧气中进行退火的样品，获得了 ε_r=46，$Q\times f$=32 000 GHz，τ_f=-2.4×10^{-6} ℃$^{-1}$ 的良好微波性能，与固相法(T_s=1 450 ℃)相比，烧结温度降低了近 200 ℃。Patil[15]等采用微波加热技术，在低至 500 ℃的温度下通过加热[$CaTiO(C_2O_4)_2\cdot6H_2O$](CTO)合成了钙钛矿 $CaTiO_3$，与固相法(T_s=1 350 ℃)相比，合成温度大幅度降低。

此外，Girish 等[77]利用水热合成法在低至 650~700 ℃条件下合成了单相钙钛矿 $LnAlO_3$(Ln=Sm、La)粉体，与固相法(1 500~1 700 ℃)所需温度相比，其结晶温度非常低。Lee 等[78]通过熔盐法制备出 $NdAlO_3$，其合成温度为 1 100 ℃，与固相法相比，合成温度低了近 500 ℃。Tian 等[79]通过燃烧合成工艺制备了纯的 $LaAlO_3$ 粉末，研究表明，在 700 ℃煅烧 2 h 后可形成粒径范围为 78~100 nm 的纯钙钛矿型 $LaAlO_3$ 粉末，在 1 500 ℃烧结 12 h 的样品显示出最高的致密度，并具有最佳的微波介电性能：ε_r=23，$Q\times f$=38 000 GHz，$\tau_f\approx0\times10^{-6}$ ℃$^{-1}$。

文献 [34–36] 先后研究了添加 $Na_2O–CaO–B_2O_3$(NCB)、$42BaO–45B_2O–13SiO_2$(BBS)、$CaO–B_2O_3–SiO_2$(CBS) 等玻璃烧结助剂对 $Ca_{0.3}(Li_{1/2}Sm_{1/2})_{0.7}TiO_3$(CLST)陶瓷烧结特性及微波介电性能的影响。研究发现，添加 12.5% NCB 可使 CLST 陶瓷的烧结温度由 1 300 ℃降至 900 ℃，但 $Q\times f$ 值从 2 215 GHz 降至 1 583 GHz，介电性能恶化；BBS 玻璃能有效降低 CLST 陶瓷的烧结温度，由 1 300 ℃降低至 1 000 ℃。但随着 BBS 添加量的增大，陶瓷的介电常数、品质因数及频率温度系数均呈下降趋势；适量添加 CBS 复合氧化物，可使 CLST 陶瓷的烧结温度降低约 300 ℃，但使 τ_f 值显著增大，介电性能下降。可以看出，由于大多数钙钛矿陶瓷具有非常高的烧结温度，使其低温烧结变得非常困难，而且往往伴随着介电性能的恶化。因此，对于这一类体系，必须针对其具体的应用，在降低烧结温度和材料微波介电性能恶化之间寻求一个平衡点。

7 结语与展望

近年来，研究人员对钙钛矿以及类钙钛矿型微波介质陶瓷的研究已经取得一定的进展，获得了大量具有优异介电性能的微波陶瓷体系。而且，通过 *A*、*B* 位或 *A*/*B* 位协同置换及复合调控等方法使得陶瓷的微波介电性能得到了改善，获得了良好的综合性能：介电常数可调、高品质因数(低损耗)和接近零的谐振频率温度系数。

但目前钙钛矿和类钙钛矿型微波介质陶瓷仍存在一些问题，主要包括：1) 对于微波介质陶瓷性能的研究，主要集中在离子置换、合成工艺等相关的研究，多数研究主要以实验为基础进行的经验性总结，很少通过计算模拟等进行理论分析，相关机理性理论研究还不够充分，尤其是晶体结构变化、介质损耗机制以及微观介电性能三者之间的调控机理仍需深入研究；2) 目前大多数钙钛矿型陶瓷的烧结温度很高，基本都在 1 300 ℃以上，一般烧结助剂的添加会一定程度上恶化介电性能，很难调节好低温与优异性能之间的关系；3) 材料介电常数覆盖范围不够，目前，钙钛矿结构微波介质陶瓷材料介电常数主要分布在 20~50 和 90~120 之间，介电常数低于 20 或 60~80 的相关钙钛矿型微波介质陶瓷材料还缺乏探索。

近几年，随着 5G 通讯技术实现商业化，微波技术也逐渐向微型化、多频化、高度集成化方向发

展，尤其是向民用(手持移动设备)的大产量和低成本方向的快速发展，使得微波介质陶瓷的研制工作成为了功能陶瓷的研究热点。针对目前及未来一段时间的技术需求，对于 ABO_3 系列钙钛矿陶瓷和类钙钛矿结构材料的研究应围绕以下几个重点展开：1) 进一步提高材料微波介电性能，继续开发新的钙钛矿型陶瓷体系，尤其是超低介电常数(ε_r<20)和中高介电常数(ε_r=60~80)的材料；2) 利用先进测试表征技术(透射电子显微镜、Raman 光谱分析等)从晶体结构等本征因素出发来研究钙钛矿和类钙钛矿材料的介电响应机理；另外，利用复杂的化学键计算方法来探索本征因素与微波介电性能之间的联系，了解离子掺杂对晶体结构影响机制；通过热激励去极化电流谱等技术研究非本征因素(缺陷)对介质损耗的影响机制等也都将是未来一段时间研究的重点；3) 另一方面，随着低温共烧陶瓷技术(LTCC)的发展，微波介质材料需要具有较低的烧结温度(950 ℃以下)。烧结温度低时仍具有优异介电性能是目前研究的关键课题，需深入研究钙钛矿陶瓷与烧结助剂之间的相溶性，深入探索烧结助剂的降温机理，开发出新型烧结助剂。

参考文献:

[1] 杨辉, 张启龙, 王家邦, 等. 微波介质陶瓷及器件研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 965–973.
YANG Hui, ZHANG Qilong, WANG Jiabang, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(10): 965–973.

[2] 南策文, 王晓慧, 陈湘明, 等. 信息功能陶瓷研究的新进展与挑战[J]. 中国材料进展, 2010, 29(8): 30–36.
NAN Cewen, WANG Xiaohui, CHEN Xiangming, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 29(8): 30–36.

[3] 张高群, 汪宏. 超低温烧结微波介质陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1256–1264.
ZHANG Gaoqun, WANG Hong. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1256–1264.

[4] WISE P L, RENANEY I M, LEE W E, et al. Structure–microwave property relations in $(Sr_xCa_{1-x})_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(10): 1723–1726.

[5] SINDAM B, JAMES RAJU K C. Microwave dielectric properties of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ for application in high power waveguide window[J]. Eur Phys J B, 2016, 89(4): 92.

[6] XU Y, FU R L, AGATHOPOULOS S, et al. Influence of rare earth substitution in $Ca_{0.66}Ti_{0.66}R_{0.34}Al_{0.34}O_3$ (R=La, Sm, Nd) ceramics on crystal structure and microwave dielectric properties[J]. J Alloy Compd, 2017, 693: 454–461.

[7] CHO S Y, KIM I T, HONG K S. Microwave dielectric properties and applications of rare–earth aluminates[J]. J Mater Res, 1999, 14(1): 114–119.

[8] GOLDSCHMIDT V M. Die Gesetze der Krystallochemie[J]. Naturwissenschaften, 1926, 14(21): 477–485.

[9] RANDALL C A, BHALLA A S. Nanostructural–property relations in complex lead perovskites[J]. Jpn J Appl Phys, 1900, 29(2): 327–333.

[10] LIU R, XUAN Y, JIA Y Q. A simple method for judging order or disorder in $A(B'B'')O_3$ perovskite compounds[J]. J Solid State Chem, 1997, 134(2): 420–422.

[11] CHENG L J, JIANG S W, MA Q, et al. Sintering behavior and microwave properties of dense $0.7CaTiO_3$–$0.3NdAlO_3$ ceramics with sub-micron sized grains by spark plasma sintering[J]. Scr Mater, 2016, 115: 80–83.

[12] HU L S, ZHOU H Q, SUN Q L, et al. Effects of ZrO_2–ZnO on the sintering behavior and microwave dielectric properties of $0.65CaTiO_3$–$0.35SmAlO_3$ ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2016, 27(12): 12834–12839.

[13] JIANG J, FANG D H, LU C, et al. Solid-state reaction mechanism and microwave dielectric properties of $CaTiO_3$–$LaAlO_3$ ceramics[J]. J Alloy Compd, 2015, 638: 443–447.

[14] WANG Z X, YUAN C L, ZHU B H, et al. Sintering behavior, phase evolutions and microwave dielectric properties of $LaGaO_3$–$SrTiO_3$ ceramics modified by CeO_2 additives[J]. Ceram Int, 2018, 44(6): 6601–6606.

[15] PATIL B M, SRINIVASA R S, DHARWADKAR S R. Synthesis of $CaTiO_3$ from calcium titanyl oxalate hexahydrate (CTO) as precursor employing microwave heating technique[J]. Bull Mater Sci, 2007, 30(3): 225–229.

[16] YAN L C, HASSAN J, HASHIM M, et al. Effect of sintering temperatures on the microstructure and dielectric properties of $SrTiO_3$[J]. World Appl Sci J, 2011, 14(7): 1091–1094.

[17] LI J M, QIU T. Synthesis of $SmAlO_3$ nanocrystalline powders by polymeric precursor method[J]. Appl Phys A, 2011, 104(1): 465–469.

[18] LI J, QIU T. Synthesis and characterization of $SmAlO_3$ dielectric material by citrate precursor method[J]. J Sol–Gel Sci Technol, 2012, 61(1): 112–118.

[19] LI J M, ZHANG C M, LIU H, et al. Structure, morphology, and microwave dielectric properties of $SmAlO_3$ synthesized by stearic acid route[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(3): 1–9.

[20] KHALYAVIN D D, SALAK A N, SENOS A M R, et al. Structure sequence in the $CaTiO_3$–$LaAlO_3$ microwave ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(5): 1721–1723.

[21] MACIEL G S, RAKOV N, ZANON R A S, et al. Red photoluminescence in $NdAlO_3$ crystalline ceramic powders prepared by combustion synthesis[J]. Chem Phys Lett, 2008, 465(4–6): 258–260.

[22] 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(3): 380–385.
CHEN Xiangnan, WU Shuya, CHEN Xiangming. J Mater Sci Eng, 2013, 31(3): 380–385.

[23] LI J M, ZHANG C M, LI L, et al. Synthesis of $NdAlO_3$ with good microwave dielectric properties by stearic acid method[J]. Ceram Int, 2020, 46(11): 18940–18947.

[24] TAKAHASHI H, BABA Y, EZAKI K, et al. Dielectric Characteristics of $(A^{1+}_{1/2}A^{3+}_{1/2})TiO_3$ ceramics at microwave frequencies[J]. Jpn J Appl Phys, 1991, 30(9B): 2339–2342.

[25] KIM I S, JUNG W H, INAGUMA Y, et al. Dielectric properties of *A*-site deficient perovskite–type lanthanum calcium titanium oxide solid solution system $[(1-x)La_{2/3}TiO_3$–$xCaTiO_3$ $(0.1\leqslant x\leqslant 0.96)]$[J]. Mater Res Bull, 1995, 30(3): 307–316.

[26] SUN P H, NAKAMURA T, SHAN Y J, et al. High temperature

quantum paraelectricity in perovskite-type titanates $Ln_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and Tb)[J]. Ferroelectrics, 1997, 200(1/4): 93–107.

[27] FANG Z X, TANG B, SI F, et al. Influence of CeO_2 on microstructure and microwave dielectric properties of $Na_{1/2}Sm_{1/2}TiO_3$ ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2016, 27(2): 1913–1919.

[28] FANG Z X, TANG B, LI E Z, et al. High–Q microwave dielectric properties in the $Na_{0.5}Sm_{0.5}TiO_3$+Cr_2O_3 ceramics by one synthetic process[J]. J Alloy Compd, 2017, 705: 456–461.

[29] SELVAM I P, KUMAR V. Synthesis of nanopowders of $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$[J]. Mater Lett, 2002, 56(6): 1089–1092.

[30] SELVAM I P, ASHITA P A, KUMAR V. Novel synthesis of nanocrystalline $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$[J]. Ferroelectrics, 2005, 324(1): 31–35.

[31] 王疆瑛, 姚熹. 溶胶凝胶法制备钛酸锶钡$(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 陶瓷及其介电性能的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(3): 389–392.
WANG Jiangying, YAO Xi. J Funct Mater, 2007, 38(3): 389–392.

[32] SONG Z, XU Q, ZHANG S J, et al. The role of microstructure on microwave dielectric properties of $(Ba,Sr)TiO_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(3): 905–910.

[33] BIAN W J, LU X C, LI Y Y, et al. Influence of Nd doping on microwave dielectric properties of $SrTiO_3$ ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2018, 29(4): 2743–2747.

[34] 李月明, 宋婷婷, 尤源, 等. $Ca_{0.3}(Li_{1/2}Sm_{1/2})_{0.7}TiO_3$ 微波介质陶瓷的低温烧结研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(6): 1293–1297.
LI Yueming, SONG Tingting, YOU Yuan, et al. J Inorg Mater, 2008, 23(6): 1293–1297.

[35] 宋婷婷, 李月明, 张斌, 等. BBS 掺杂的 $Ca_{0.3}(Li_{1/2}Sm_{1/2})_{0.7}TiO_3$ 微波介质陶瓷的中温烧结研究[J]. 陶瓷学报, 2009, 30(2): 166–170.
SONG Tingting, LI Yueming, ZHANG Bin，et al. J Ceram, 2009, 30(2): 166–170.

[36] 李月明, 张斌, 尤源, 等. CBS 掺杂 CLST 微波介质陶瓷低温烧结研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(7): 20–23.
LI Yueming, ZHANG Bin, YOU Yuan, et al. J Wuhan Univ Technol, 2010, 32(7): 20–23.

[37] KIM E S, YOON K H. Microwave dielectric properties of $(1–x)CaTiO_3–xLi_{1/2}Sm_{1/2}TiO_3$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(14): 2397–2401.

[38] ABDEL Aziz D A, STERIANOU I, REANEY I M. $(1–x)CaTiO_3–x(Li_{0.5}Nd_{0.5})TiO_3$ for ultra-mall dielectrically loaded antennas[J]. J Mater Sci, 2009, 44(23): 6247–6250.

[39] GU Y J, LI C, HUANG J L, et al. Effect of $BaCu(B_2O_5)$ on the sintering and microwave dielectric properties of $Ca_{0.4}Li_{0.3}Sm_{0.05}Nd_{0.25}TiO_3$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 4673–4679.

[40] TAKATA M, KAGEYAMA K. Microwave Characteristics of A($B^{3+}_{1/3}B^{5+}_{2/3}$)O_3 Ceramics (A=Ba, Ca, Sr, B^{3+}=La, Nd, Sm, Yb, B^{5+}=Nb, Ta)[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(10): 1955–1959.

[41] KAGATA H, KATO J. Dielectric properties of Ca-based complex perovskite at microwave frequncies[J]. Jpn J Appl Phys, 1994, 33(9B): 5463–5465.

[42] LI L, ZHANG W, CHEN X M, et al. Dielectric properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, and $Sr(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ giant permittivity ceramics at microwave frequencies[J]. J Appl Phys, 2012, 111(6): 673.

[43] MA P P, LIU X Q, ZHANG F Q, et al. $Sr(Ga_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}Ti_xO_3$ low-loss microwave dielectric ceramics with medium dielectric constant[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(8): 2534–2540.

[44] ZHANG S L, MA P P, LIU X Q, et al. Structure and microwave dielectric characteristics of $Ca(Ga_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(10): 3185–3191.

[45] CHEN G H, CHEN J S, KANG X L, et al. Structural characteristics and microwave dielectric properties of In^{3+} and Nb^{5+} co–doped $CaTiO_3$ ceramics[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2017, 28(8): 6301–6307.

[46] CHEN X M, SUZUKI Y, SATO N. Sinterability improvement of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ dielectric ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 1994, 5(4): 244–247.

[47] KIM B J, KIM M H, NAHM S, et al. Effect of B_2O_3 on the microstructure and microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(2/3): 1065–1069.

[48] PENG S, WU M Q, XU J M, et al. Effect of La_2O_3 addition on the microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2017, 28(4): 3349–3355.

[49] NOMURA S. Ceramics for microwave dielectric resonator[J]. Ferroelectrics, 2011, 49(1): 61–70.

[50] PENG S, LUO G F, WU M Q, et al. Effect of ZrO_2 doping on the microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics[J]. J Electron Mater, 2017, 46(4): 2172–2178.

[51] MA P P, YI L, LIU X Q, et al. Effects of Mg substitution on order/disorder transition, microstructure, and microwave dielectric characteristics of $Ba(Co_{0.6}Zn_{0.4})_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ complex perovskite ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(6): 1795–1800.

[52] LIAO J H, DAI Y, CHEN W, et al. Microwave dielectric properties of $Ca(Li_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-\delta}$ ceramics with ZnO additive[J]. Mater Sci Forum, 2011, 687: 144–150.

[53] GEORGE S, SEBASTIAN M T. Effect of lithium-based glass addition on the microwave dielectric properties of $Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_{3-\delta}$ ceramics for LTCC applications[J]. J Alloy Compd, 2009, 473(1/2): 336–340.

[54] 傅茂森. 复合钙钛矿微波介质陶瓷的结构与性能[D], 杭州: 浙江大学, 2009.
FU Maosen. Structure and microwave dielectric properties of complex perovskite ceramics (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2009.

[55] FU M S, NI L, CHEN X M. Abnormal variation of microwave dielectric properties in A/B site co-substituted $(Ca_{1-0.3x}La_{0.2x})(Mg_{1/3}Ta_{2/3})_{1-x}Ti_xO_3$ complex perovskite ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(4): 813–823.

[56] FANG Z X, TANG B, LI Y X, et al. Microstructures and microwave dielectric properties of $Na_{0.5}Nd_{0.2}Sm_{0.3}Ti_{1-x}Sn_xO_3$ ceramics (x=0.0 to 0.5)[J]. J Electron Mater, 2015, 44(11): 4236–4242.

[57] LIN Y J, WANG S F, CHEN S H, et al. Microwave dielectric properties of $(Ba_{1-x}Sr_x)(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ ceramics[J]. Ceram Int, 2015, 41(7): 8931–8935.

[58] WANG Z F, YAO J Y, YIN S L, et al. Structure and microwave dielectric properties of $(Ba_{1-x}Sm_{2x/3})[(Co_{0.7}Mg_{0.3})_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ ceramics[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2017, 28(14): 10277–10282.

[59] WANG Z F, ZHAI C Y, LU J F, et al. Structural ordering and microwave dielectric properties of $(Ba_{1-x}Ln_{2x/3})[(Co_{0.7}Mg_{0.3})_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ (Ln=La, Nd) ceramics[J]. Ceram Int, 2018, 44(6): 6775–6779.

[60] 肖谧, 李玲霞, 王洪儒, 等. $CaO–SrO–TiO_2–Bi_2O_3$ 系统介电性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(3): 294–298.
XIAO Mi, LI Lingxia, WANG Hongru, et al. J Chin Ceram Soc, 2000, 28(3): 294–298.

[61] JANCAR B, SUVOROV D, VALANT M. Microwave dielectric

properties and microstructural characteristics of aliovalently doped perovskite ceramics based on $CaTiO_3$[J]. Key Eng Mater, 2001, 206/213: 1289–1292.

[62] DOU Z M, JIANG J, WANG G, 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.

[63] SUN P H, NAKAMURA T, SHAN Y J, et al. Dielectric behavior of (1–*x*)$LaAlO_3$–*x*$SrTiO_3$ solid solution system at microwave frequencies[J]. Jpn J Appl Phys, 1998, 37(1): 5625–5629.

[64] HUANG C E, XIAO L R, LU M Y, et al. Effect of CaO/SnO_2 additives on the microstructure and microwave dielectric properties of $SrTiO_3$–$LaAlO_3$ ceramics[J]. Ceram Int, 2017, 43(13): 10624–10627.

[65] KIM E S, CHUN B S, KANG D H. Effects of structural characteristics on microwave dielectric properties of (1–*x*)$Ca_{0.85}Nd_{0.1}TiO_3$–*x*$LnAlO_3$ (Ln=Sm, Er and Dy) ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(8/9): 3005–3010.

[66] LIU F, LIU X Y, YUAN C L, et al. Microstructures and microwave dielectric properties of (1–*x*)$(Sr_{0.4}Na_{0.3}La_{0.3})TiO_3$–*x*$LnAlO_3$ (Ln=Sm, Nd) ceramic systems[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(7): 2091–2098.

[67] JAWAHAR I N, MOHANAN P, SEBASTIAN M T. $A_5B_4O_{15}$ (A=Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B=Nb, Ta) microwave dielectric ceramics[J]. Mater Lett, 2003, 57(24/25): 4043–4048.

[68] TOHDO Y, KAKIMOTO K, OHSATO H, et al. Microwave dielectric properties and crystal structure of homologous compounds $ALa_4Ti_4O_{15}$ (A=Ba, Sr and Ca) for base station applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(10/11): 2039–2043.

[69] ZHANG H, WU Y, MENGA S, et al. Crystal structure and microwave dielectric properties of a new $A_4B_3O_{12}$–type cation–deficient perovskite $Ba_3LaTa_3O_{12}$[J]. J Alloy Compd, 2008, 460: 460–463.

[70] RAWAL R, FETEIRA A, HYATT N C, et al. Microwave dielectric properties of hexagonal 12R–$Ba_3LaNb_3O_{12}$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(1): 332–335.

[71] THIRUMAL M, DAVIES P K. $Ba_8ZnTa_6O_{24}$: A new high Q dielectric perovskite[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(8): 2126–2128.

[72] TAO F Q, WANG X M, GONG M L, et al. New eight-layer twinned hexagonal perovskite microwave dielectric ceramic $Ba_8NiNb_6O_{24}$[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(3): 1212–1220.

[73] HU C, FANG L, SU H, et al. Effects of Sr substitution on microwave dielectric properties of $Ba_3LaNb_3O_{12}$ ceramics[J]. J Alloy Compd, 2009, 487(1/2): 504–506.

[74] LI Y X, SI F, TANG B, et al. Microwave dielectric properties of $Ba_{0.2}Sr_{0.8}La_4Ti_4O_{15}$ ceramic with La_2O_3–B_2O_3–TiO_2 doping[J]. J Electron Mater, 2016, 45(2): 1011–1016.

[75] JOSEPH T, ANJANA P S, LETOURNEAU S, et al. Structure and microwave dielectric properties of $Ca_5A_4TiO_{17}$ (A=Nb, Ta) ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2010, 121(1/2): 77–82.

[76] CHEN Y C, CHEN K C, WANG S C. Enhancement the quality factor of $CaLa_4Ti_5O_{17}$ microwave ceramics replacing La^{3+} with Nd^{3+} for application in rectenna[J]. Ferroelectrics Lett, 2010, 37(5): 83–89.

[77] GIRISH H N, VIJAYA KUMAR M S, BYRAPPA K, et al. Hydrothermal synthesis of some of lanthanide aluminium perovskites–$LnAlO_3$ (Ln=La, Sm and Gd)[J]. Mater Rese Innov, 2015, 19(4): 270–274.

[78] LEE J S. Molten salt synthesis of $NdAlO_3$ powders[J]. J Ceram Process Res, 2014, 15(1): 17–20.

[79] TIAN Z Q, YU H T, WANG Z L. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline $LaAlO_3$ powders[J]. Mater Chem Phys, 2007, 106(1): 126–129.