

高 Q 值 $(1-x)(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3$ - $x\text{Nd}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$ 微波陶瓷的微结构及介电性能研究

屈婧婧¹, 魏 星¹, 经本钦¹, 刘 飞², 袁昌来²

(1. 桂林航天工业学院, 桂林 541004; 2. 桂林电子科技大学, 桂林 541004)

摘 要: 采用固相法制备了 $(1-x)(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3$ - $x\text{Nd}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$, SNCT-NTM x) 系微波介质陶瓷材料, 并研究了该体系的相组成、显微结构、烧结性能和微波介电性能之间的关系。结果表明: 在 $x = 0.3 \sim 0.35$ 范围内, SNCT-NTM x 陶瓷形成了正交钙钛矿固溶体, 并伴随有少量未知第二相; 当 x 增至 0.4 时, 第二相含量有所增加。介电性能研究结果显示: 随着 x 的增加, 体系介电常数(ϵ_r)减小, 但品质因子($Q \times f$)得到改善; 此外, 体系谐振频率温度系数(τ_f)随 NTM 含量的增加逐渐向负值方向移动。当 $x = 0.35$, 陶瓷样品在 1520℃ 烧结 4 h 得到的微波介电性能较优: $\epsilon_r = 50.1$, $Q \times f = 44910 \text{ GHz}$, $\tau_f = -1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关 键 词: $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3$; $\text{Nd}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$; 钙钛矿; 微波介电性能

中图分类号: TM277 文献标识码: A

Microstructure and Microwave Dielectric Property of $(1-x)(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3$ - $x\text{Nd}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics with High Quality Factor

QU Jing-Jing¹, WEI Xing¹, JING Ben-Qin¹, LIU Fei², YUAN Chang-Lai²

(1. Guilin University of Aerospace Technology, Guilin 541004, China; 2. Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: $(1-x)(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3$ - $x\text{Nd}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$, SNCT-NTM x) ceramics were prepared by solid state reaction technique. In addition, the crystal structure, microstructures, sintering properties, and microwave dielectric properties of the SNCT-NTM x ceramics were investigated. These results showed that an orthorhombic perovskite structure with a minor amount of unknown secondary phase was formed in the ceramics with the compositions of $0.3 \leq x \leq 0.35$. Additionally, the content of the second phase gradually increased with increasing x value to 0.4. For the SNCT-NTM x ceramics with an increase in NTM content, the dielectric constant (ϵ_r) decreased, while the quality factor ($Q \times f$) effectively improved, and the temperature coefficient of resonant frequencies (τ_f) gradually shifted to negative direction. An optimized microwave dielectric properties with $\epsilon_r \sim 50.1$, $Q \times f \sim 44,910 \text{ GHz}$ and $\tau_f \sim -1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ could be obtained for the ceramics with $x = 0.35$ after being sintered at 1520℃ for 4 h.

Key words: $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3$; $\text{Nd}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$; perovskite; microwave dielectric properties

收稿日期: 2015-04-01; 收到修改稿日期: 2015-04-27

基金项目: 广西自然科学基金(2014GXNSFBA118286); 国家自然科学基金(11464006); 广西壮族自治区教育厅科研项目(YB2014433); 桂林航天工业学院院级基金(YJ1410); 广西优秀中青年骨干教师培养工程 Guangxi Natural Science Funds(2014GXNSFBA118286); National Natural Science Foundation of China(11464006); The Department of Education Scientific Research Project of Guangxi(YB2014433); Fund Project of Guilin University of Aerospace Technology (YJ1410); The Funding Achievement of the Project of Outstanding Young and Middle-aged Excellent Teachers' Training in Higher Education Institutions of Guangxi

作者简介: 屈婧婧(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: qujingjing@guat.edu.cn

通讯作者: 魏 星, 副教授. E-mail: weixingguat@163.com

目前,在高技术陶瓷领域,微波介质陶瓷材料已成为世界范围内的研究热点之一。从已经实用化和正在研发的材料体系来看,具有低介电常数(ϵ_r)和高品质因子($Q \times f$)的微波陶瓷材料($\epsilon_r=10\sim30$, $Q \times f=25000\sim100000$)已经得到较好的发展^[1]。随着移动通讯和卫星通讯的迅速发展,尤其是数字卫星电视与介质天线的普及,对微波器件的小型化、片式化和集成化提出了更高的要求,这需要进一步提高陶瓷材料的微波介电性能。在理论上,可实现微型化的微波陶瓷材料中,具有钙钛矿结构的陶瓷总体上最具潜质。其中 $\text{CaTiO}_3\text{-Li}_{0.5}\text{RE}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($\text{RE}=\text{Sm}, \text{Nd}$), $\text{Ca}_{1-x}\text{Re}_{2x/3}\text{TiO}_3\text{-Li}_{1/2}\text{Ln}_{1/2}\text{TiO}_3$ ($\text{RE}=\text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$; $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Nd}$) 体系表现出较高的介电常数^[2-3],但可惜的是,虽然这些材料的谐振频率温度系数(τ_f)接近零,但 $Q \times f$ 值却大幅度降低($2000\sim7500\text{GHz}$),这就难以满足高端通讯电子器件对微波介质陶瓷介电性能的高要求。因此,国内外学者相继对既能缩小器件尺寸,又具有低损耗性能的高 Q 值、中高介电微波介质陶瓷进行了研究^[4-5]。这些陶瓷材料在满足热稳定性要求的同时,具有较高的 $Q \times f$ 值($\geq 20000\text{GHz}$)。

我们前期工作显示钙钛矿结构的($\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488}$) TiO_3 (SNCT)固溶体陶瓷具有较高的 $\epsilon_r \approx 130$, $Q \times f \approx 9600\text{GHz}$ 和相对较低的正谐振频率温度系数 $\tau_f \approx 310 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[6]。因此,本研究以 SNCT 陶瓷为基础材料,按不同比例复合具有负谐振频率温度系数钙钛矿结构的 $\text{Nd}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$ ($\epsilon_r=26$, $Q \times f \approx 60000\text{GHz}$, $\tau_f = -72 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, NTM)^[7-8]陶瓷。通过固相反应法,制备具有中高介电常数的 $(1-x)(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})\text{TiO}_3\text{-}x\text{Nd}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_3$ (SNCT-NTM $_x$)陶瓷体系。其中,对于所研究的 SNCT 材料,A 位实际上是引入了三价的 Nd 离子,那么 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Nd^{3+} 则随机分布在 A 位,为了保持 SNCT-NTM $_x$ 材料的晶格电中性,就需要由 B 位离子的分布来补偿。在局部 Nd^{3+} 离子富集的区域, Mg 与 Ti 离子比例趋近于 1:1,致使 B 位离子的平均价态为三价,从而保持电中性;同样,在局部 A 位离子为 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 富集的区域, B 位离子则主要由 Ti^{4+} 来构成,可减少阳离子空位,从而保持电中性。此外,进一步分析了 SNCT-NTM $_x$ 体系中相组成、显微结构、烧结性能与介电性能间的关系。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验采用高纯 CaCO_3 、 SrCO_3 、 MgCO_3 、 Nd_2O_3 和 TiO_2 (99.9%)为原料。将原料在烘箱(100°C)内烘

24 h 后,按照 SNCT-NTM $_x$ ($x=0.3, 0.35, 0.4$)化学计量配料,在尼龙罐中以 ZrO_2 球作为球磨介质,加去离子水球磨 24 h(料、球、水的质量比为 1:2:1);出料后烘干,在 1100°C 预烧 2 h。预烧后的粉料再经过 12 h 球磨、干燥、过筛等工艺后,制成所需瓷料。然后在瓷料中加入 5wt%PVA,烘干后在 150 MPa 下压制成 $\phi 10\text{mm} \times (4.5\sim 5.5)\text{mm}$ 的圆柱试样。样品在 $1480\sim 1580^\circ\text{C}$ 进行烧结,保温时间为 4 h,然后自然冷却到室温。

1.2 性能测试

用 Archimedes 方法测量烧结样品的体积密度;采用 XRD(Bruker-D8Advance)分析烧结样品的物相组成;采用扫描电镜 SEM(JEOL-JSM-5600LV)观察样品的显微形貌;采用矢量网络分析仪(Agilent-N5230A)测量微波频率下的介电性能,测试频率为 2.5~4.6 GHz。测量方法采用由 Kobayashi 和 Courteny 等改进的 Hakki-Coleman 平行板谐振器法^[9-10]。谐振频率温度系数(τ_f)由公式(1)进行计算^[11]。

$$\tau_f = \frac{\Delta f_0}{f_0 \Delta T} = \frac{f_{75} - f_{25}}{f_{25} \times 50} \quad (1)$$

式中 f_{75} 和 f_{25} 分别为样品在 75°C 和 25°C 下测得的谐振频率。

2 结果与讨论

图 1 为 1520°C 烧结 SNCT-NTM $_x$ 陶瓷的 XRD 图谱。从图中可以看出,在 $x=0.3\sim 0.35$ 范围内,SNCT-NTM $_x$ 陶瓷都显示出钙钛矿结构,所有的衍射峰都能很好的与钙钛矿结构正交晶系晶胞相符

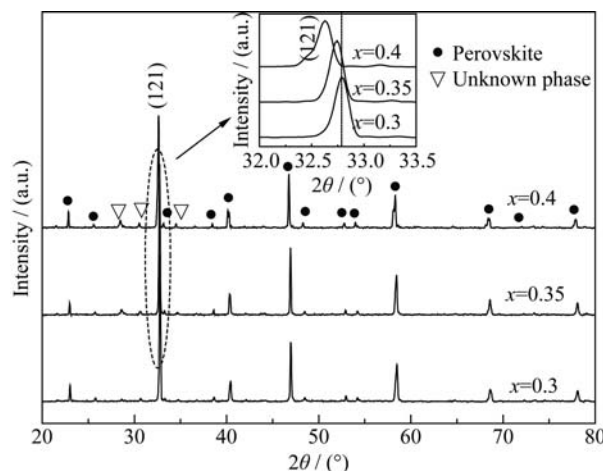


图1 SNCT-NTM $_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$)陶瓷 1520°C 烧结 4 h 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of SNCT-NTM $_x$ ($0.3 \leq x \leq 0.4$) specimens sintered at 1520°C for 4 h

The inset represents the enlarged figures of the (121) peaks

合。但在 $2\theta=28.6\sim34.7^\circ$ 附近存在第二相的峰, 经 PDF 卡片对比, 未能准确确定其物相。当 x 增至 0.4 时, XRD 图谱中未知相的峰强度有所增强。由图 1 还可以看出, 随着 NTM 含量的增加, 物相晶面(121)衍射峰逐渐向较低的 2θ 角度方向偏移, 由布拉格方程可知(晶面间距与衍射角度成反比例关系), 体系晶体结构的晶面间距随着 Nd^{3+} 和 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})^{3+}$ 含量的增加而加大。表 1 列出了通过 XRD 数据计算所得 SNCT-NTM x ($0.3\leq x\leq 0.4$)样品的晶格常数及晶胞体积, 随着 NTM 含量的增加, 晶胞参数 a 、 b 变化不大, 而 c 逐渐增大, 这是由于在 B 位的 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})^{3+}$ 的平均离子半径(0.066 nm)大于 Ti^{4+} 离子半径 (0.0605 nm), 而从 A 位离子的取代量分析, Nd^{3+} 的离子半径(0.127 nm)也大于 $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})^{2+}$ 的平均离子半径(0.1206 nm)^[12], 离子半径的差异导致钙钛矿结构的氧八面体产生倾斜和扭曲, 同时晶胞体积逐渐增大。

不同 x 值的 SNCT-NTM x 陶瓷在 1520°C 烧结 4 h 的微观形貌(样品表面经喷金处理)如图 2(a)~(c)所示。由图 2(a)看出, 当 $x=0.3$ 时, 其微结构均匀且致

密, 晶粒多呈五边形块状, 平均粒径为 $3\sim5\ \mu\text{m}$, 晶界清晰; 当 $x=0.35$ 时, 晶粒形状没有发生改变, 但可观察到少量片状晶粒置于晶界处, 这对晶粒整体致密度没有影响, 气孔极少, 平均晶粒尺寸稍有增大, 为 $4\sim6\ \mu\text{m}$, 如图 2(b)所示; 当 $x=0.4$, SNCT-NTM x 陶瓷的显微结构变化很大。从图 3(c)可以看出, 尽管其微结构依然致密, 但晶粒形状明显分为块状和片状两组, 且片状晶粒随机分布在几个块状晶粒的晶界处。此外, 片状晶粒的出现抑制了块状晶粒的充分生长, 平均晶粒尺寸有所减小, 这主要是由于第二相的形成对晶界迁移有一定的钉轧作用, 致使晶粒生长时间变短, 抑制了晶粒生长。

为了弄清第二相的组成, 对 $x=0.4$ 的 SNCT-NTM x 陶瓷样品做了 EDS 分析, 结果如图 2(d)、(e)所示, 块状晶粒和片状晶粒(A 点和 B 点)的成分分析显示二者的组成成分相同。在 A 点处, Sr 和 Nd 的原子比接近于 1:5, Nd 和 O 的原子比近似于 1:6, 符合 SNCT-NTM x ($x=0.4$)的化学计量配比。然而在 B 点处, 虽 O、Ti 和 Nd 依然是主要成分, 但除 O 元素以

表 1 1520℃保温 4 h 烧结的 SNCT-NTM x ($0.3\leq x\leq 0.4$)陶瓷晶格常数、晶胞体积及介电性能
Table 1 Lattice parameters, unit cell volume and dielectric properties of the SNCT-NTM x ($0.3\leq x\leq 0.4$) ceramics sintered at 1520°C for 4 h

x	a/nm	b/nm	c/nm	Unit cell volume/ nm^3	ε_r	$Q\times f/\text{GHz}$	$\tau_f/(\times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1})$
0.3	0.54593	0.77355	0.54090	0.22842	55.2	35090	9.2
0.35	0.54624	0.77367	0.54211	0.22910	50.1	44910	-1.7
0.4	0.54647	0.77221	0.54901	0.23171	47.1	46290	-18.2

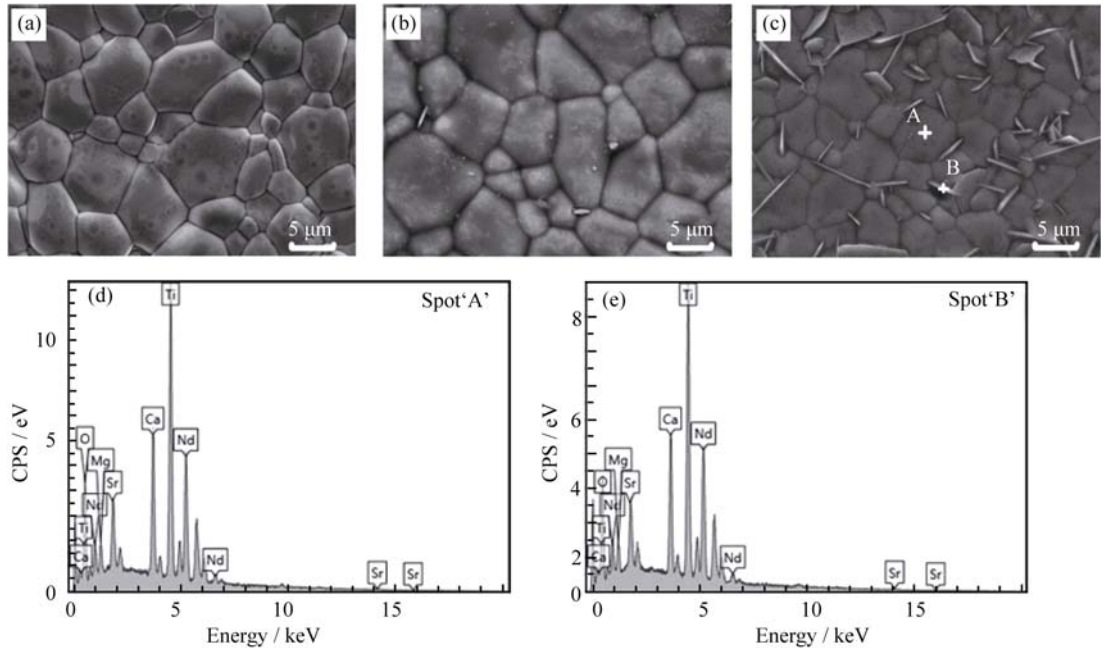


图 2 1520℃保温 4 h 烧结的 SNCT-NTM x ($0.3\leq x\leq 0.4$)样品喷金后的 SEM 照片(a-c)及 EDS 图谱(d,e)
Fig. 2 Surface SEM images (a-c) and EDS patterns (d,e) of the SNCT-NTM x ($0.3\leq x\leq 0.4$) specimens sintered at 1520°C for 4 h

外,以 Nd 含量最多,远大于 Ti 含量,而 Mg 和 Sr 的含量较 A 点处更低;Sr 和 Nd 的原子比约为 1:10, Nd 和 O 的原子比则为 2:5。可以看出,第二相的成分很复杂,极有可能是一种新相,这与 XRD 的分析结果一致。

图 3 显示了不同温度烧结的 SNCT-NTM x 陶瓷的体积密度,由图可知,体积密度随着烧结温度的升高而增大,并在一定程度达到最大值后又逐渐降低。对于 $x=0.3$ 和 $x=0.35$ 的两个组分,陶瓷样品的致密化发生在 1520℃;而对于 $x=0.4$,陶瓷样品的致密化温度则为 1550℃左右。这说明随着 x 值的增加,SNCT-NTM x 陶瓷的烧结温度有所升高。由图 3 还可看出,在同一烧结条件下,体积密度先降后升,这是由于随着 NTM 含量增加,晶胞体积增加(表 1 所示),致使其密度降低,但随着 NTM 添加量进一步加大,第二相的含量也逐渐升高,引起体积密度有较大的变化,这可能是由于未知第二相具有较大的质量分数,致使密度有所提升。

图 4(a)为不同组分的 SNCT-NTM x 陶瓷样品分别在 1480~1580℃烧结,保温 4 h 的介电常数(ϵ_r)变化曲线。如图所示,各组分 ϵ_r 随烧结温度的变化趋势与体积密度随烧结温度的变化规律相似(图 3 所示),这说明样品的致密性与介电常数密切相关。对于 $x=0.3$ 和 $x=0.35$ 组分, ϵ_r 在 1520℃烧结 4 h 达到最大值,分别为 55.2 和 50.1,它们的致密化烧结温度也为 1520℃。由图 4(a)还可看出,SNCT-NTM x 陶瓷的 ϵ_r 随着 x 值的增大而减小。从理论角度分析,ABO₃ 型钙钛矿陶瓷材料的介电常数(ϵ_r)正比于晶胞体积^[13]。由表 1 可知随着 NTM 含量的增加,SNCT-NTM x 陶瓷的晶胞体积增大,B 位阳离子 Ti⁴⁺在氧八面体中的活动空间增大,致使 Ti⁴⁺、O²⁻离子构成的内电场增强,

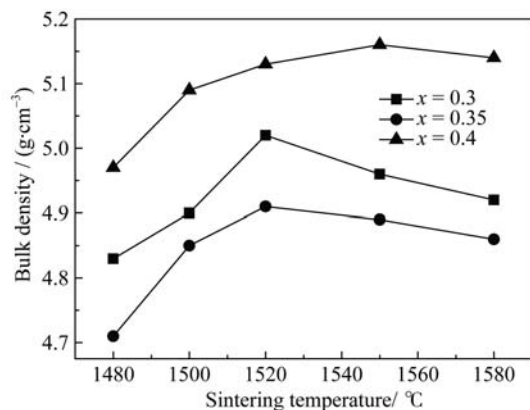


图 3 SNCT-NTM x ($0.3 \leq x \leq 0.4$)陶瓷的体积密度随烧结温度的变化

Fig. 3 Bulk density of the SNCT-NTM x ($0.3 \leq x \leq 0.4$) ceramics as a function of sintering temperature

耦合极化升高,介电常数应随之增大;但实际上 ϵ_r 却随 NTM 含量的增加而下降,这是由于:一方面,在 SNCT-NTM x 陶瓷体系中,Nd³⁺离子 A 位置换 Sr²⁺、Ca²⁺离子属电荷非平衡置换,过剩的 Nd³⁺会产生过多未平衡的电荷,导致第二相的形成^[14]。遵循多相混合规则,可推测 SNCT-NTM x 体系中产生的未知第二相具有较低的 ϵ_r ;另一方面,随着 x 值逐渐增大,Mg²⁺含量增加,由于 Mg²⁺的离子极化率(0.00132 nm³)低于 Ti⁴⁺(0.00293 nm³)的离子极化率^[15],从而引起氧八面体中心 B 位离子整体极化率的降低, ϵ_r 也随之减小。

图 4(b)显示了 SNCT-NTM x 陶瓷样品的品质因子($Q \times f$)随烧结温度的变化趋势,可以看出,烧结温度对 $Q \times f$ 值的影响程度不大。对于组分为 $x=0.3$ 和 $x=0.35$ 的陶瓷样品,最大的 $Q \times f$ 值依然在致密化烧结温度 1520℃下获得;而组分为 $x=0.4$ 陶瓷的 $Q \times f$ 值则在 1500℃时就达到最大值 47040 GHz($f=4.54$ GHz)。影响 $Q \times f$ 值的因素较为复杂。一般认为,微波介质陶瓷材料的非本征损耗主要受杂质第二相、晶界数量、晶粒尺寸大小以及致密程度等的影响^[16-17]。本研究中,SNCT-NTM x 陶瓷体系的 $Q \times f$ 值随 x 值的增加而升高,主要是由于 NTM 具有较高的 $Q \times f$ 值(≈ 60000 GHz)。

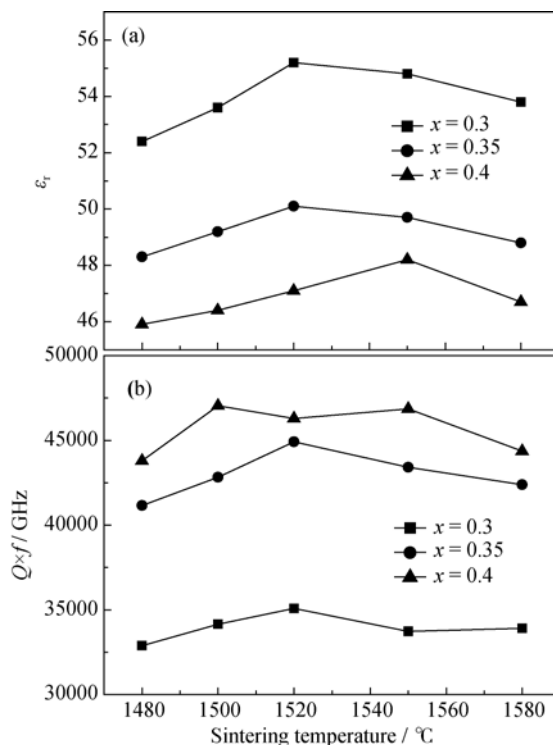


图 4 SNCT-NTM x ($0.3 \leq x \leq 0.4$)陶瓷 ϵ_r (a)和 $Q \times f$ (b)值随烧结温度的变化

Fig. 4 Dielectric constant (a) and $Q \times f$ (b) value of the SNCT-NTM x ($0.3 \leq x \leq 0.4$) ceramics as a function of sintering temperature

但随着未知第二相含量的增加, 陶瓷的晶粒尺寸减小, 晶界及缺陷增多, 这些因素必然会造成介电损耗增加。所以, 在同样烧结温度下, 当 x 从 0.35 增至 0.4 时, SNCT-NTM x 陶瓷 $Q \times f$ 值的增加幅度较 $x=0.3 \sim 0.35$ 时有所减缓。

1520℃保温 4h 烧结的 SNCT-NTM x 陶瓷的微波介电性能如表 1 所示。其中, 谐振频率温度系数(τ_f)随 x 的增加而逐渐向负值移动, 在 $x=0.35$ 时获得近零的 $\tau_f = -1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。对于 SNCT-NTM x 陶瓷的 τ_f 值, 预期的理论值也是在 SNCT($\tau_f \approx 310 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)和 NTM ($\tau_f = -72 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)陶瓷的谐振频率温度系数之间呈线性变化。此外, 由于 Nd^{3+} 的离子半径大于 $(\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.208}\text{Ca}_{0.488})^{2+}$ 的平均离子半径, 造成了晶格 A 位离子半径增大, 致使钙钛矿结构氧八面体的厚度发生变化, 温度稳定性增强^[18-19], 因此 τ_f 值逐渐减小。

3 结论

1) 由固相反应法合成的 SNCT-NTM x ($0.3 \leq x \leq 0.4$) 陶瓷的主晶相为正交晶系类钙钛矿结构, 并伴随有第二相的出现; 随着 NTM 含量的增加, 第二相的含量也随之增加。

2) 随着 NTM 含量的增加, SNCT-NTM x 陶瓷的介电常数(ϵ_r)减小, 品质因子($Q \times f$)增加; 而谐振频率温度系数(τ_f)从正值变为负值。

3) 当 $x=0.35$ 时, SNCT-NTM x 陶瓷样品在 1520℃ 烧结 4 h 得到的微波介电性能较优: $\epsilon_r=50.1$, $Q \times f=44910 \text{ GHz}$, $\tau_f = -1.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。SNCT-NTM x 陶瓷具有优异的综合介电性能, 而对于未知第二相物相的确定及其对该体系微波介电性能影响的进一步分析值得深入研究。

参考文献:

- [1] 李标荣, 王蓓珍, 张绪礼. 无机电介质. 武昌: 华中理工大学出版社, 1995: 154-166.
- [2] KIM E S, YOON K H. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**: 2397-2401.
- [3] YOON K H, Chang Y H, Kim W S, *et al.* Dielectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}\text{TiO}_3-\text{Li}_{1/2}\text{Ln}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996,

35: 5145-5149.

- [4] LIANG FEI, YE FANG-PING, LÜ WEN-ZHONG. Study on $0.7\text{CaTiO}_3-0.3(\text{La}_x\text{Nd}_{1-x})\text{AlO}_3$ microwave dielectric ceramics. *Electronic Components and Materials*, 2012, **31**(11): 1-5.
- [5] TONG QI-MING, ZHONG CHAO-WEI, LI PAN-MIN, *et al.* Study on $\text{NdAlO}_3-\text{CaTiO}_3$ microwave dielectric ceramics. *Electronic Components and Materials*, 2011, **30**(9): 1-4.
- [6] LIU F, YUAN C L, LIU X Y, *et al.* Microstructures and dielectric properties of $(1-x)\text{SrTiO}_3-x\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3$ ceramic system at microwave frequencies. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2015, **26**(1): 128-133.
- [7] CHO S Y, KIM C H, KIM D W, *et al.* Dielectric properties of $\text{Ln}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ as substrates for high T_c superconductor thin films. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**: 2484-2487.
- [8] KIM J B, YOON K H, CHO Y S. Compositional dependence of microwave dielectrics in $(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{Nd}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**: 1159-1161.
- [9] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. *IRE. Trans. Microw. Theory. Tech.*, 1960, **8**: 402-410.
- [10] COURTNEY W E. Analysis and evaluation of a method of measuring complex permittivity and permeability of microwave materials. *IEEE. Trans. MTT.*, 1970, **18**: 476-485.
- [11] NISHIKAWA T, WAKINO K, TAMURA H. Precise measurement method for temperature coefficient of microwave dielectric resonator material. *IEEE MTT-S Int Microwave Symp. Dig.*, 1987, **3**: 277-280.
- [12] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *J. Acta Cryst. A*, 1976, **32**: 751-767.
- [13] LI YUE-MING, SONG TING-TING, YOU YUAN, *et al.* Study on the microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaTiO}_3-x(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(6): 696-699.
- [14] YANG QIU-HONG, KIM EUNG-SOO, XU JUN. Effect of A-site substitution by Nd^{3+} on the microwave dielectric properties of $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **18**(5): 1053-1055.
- [15] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(1): 348-366.
- [16] HSUN C H, TSAI S H. Dielectric characteristics of Sr substitution on $\text{Ca}_{0.4}\text{Sm}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics at microwave frequency. *Ceramics International*, 2014, **40**: 10111-10114.
- [17] KUCHEIKO S, CHOI J W, KIM H J, *et al.* Microwave dielectric properties of $\text{CaTiO}_3-\text{Ca}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 2739-2740.
- [18] LU WEN-ZHONG, WANG HONG-LING. The structure, dielectric behavior and research development of microwave dielectric ceramics with high ϵ_r . *Journal of Functional Materials*, 2000, **31**(6): 572-576.
- [19] KHALYAVIN D D, SALAK A N, SENOS A M R, *et al.* Structure sequence in the $\text{CaTiO}_3-\text{LaAlO}_3$ microwave ceramics revised. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(5): 1721-1723.