

H₃BO₃ 或 SiO₂ 掺杂对 CTLA 陶瓷微波介电性能的影响

刘 林¹, 方有维¹, 庄文东², 唐 斌¹, 周晓华¹, 张树人¹

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件重点实验室, 四川 成都 610054; 2. 成都泰格微波技术股份有限公司, 四川 成都 611731)

摘 要:研究了 H₃BO₃ 或 SiO₂ 掺杂(质量分数为 0.02%~2.00%)对 0.61CaTiO₃-0.39LaAlO₃ 陶瓷的烧结温度、晶体结构及微波介电性能的影响。结果表明,微量的 H₃BO₃ 或 SiO₂ 掺杂可使 0.61CaTiO₃-0.39LaAlO₃ 陶瓷的烧结温度从 1 380 ℃降至 1 340 ℃,2.00% 以内的 H₃BO₃ 或 SiO₂ 掺杂不会改变陶瓷的物相组成。在 H₃BO₃ 掺杂质量分数为 2.00% 时,样品的微观形貌发生了很大的改变,烧成的陶瓷稀疏多孔,密度急剧下降。研究表明, H₃BO₃ 或 SiO₂ 掺杂对 0.61CaTiO₃-0.39LaAlO₃ 陶瓷的介电常数 ϵ_r 及谐振频率温度系数 τ_f 没有很大的影响,但降低了陶瓷的品质因数 Q 。当质量分数为 0.02% 时, H₃BO₃ 或 SiO₂ 掺杂后的 0.61CaTiO₃-0.39LaAlO₃ 陶瓷的微波介电性能最佳, H₃BO₃ 掺杂的陶瓷样品的 $\epsilon_r = 41.65$, 品质因数与频率之积 $Q \times f = 48\,565\text{ GHz}$, $\tau_f \approx -1\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; SiO₂ 掺杂的陶瓷样品的 $\epsilon_r = 41.48$, $Q \times f = 39\,491\text{ GHz}$, $\tau_f \approx -1\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

关键词:腔体滤波器;微波介质陶瓷;频率温度系数;CaTiO₃;LaAlO₃

中图分类号:TM 534

文献标识码:A

Influence of H₃BO₃ or SiO₂ Additive on the Microwave Dielectric Properties of CTLA Ceramics

LIU Lin¹, FANG Youwei¹, ZHUANG Wendong², TANG Bin¹, ZHOU Xiaohua¹, ZHANG Shuren¹

(1. State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China 2. Chengdu Tiger Microwave Technology Co., Ltd., Chengdu 611731, China)

Abstract: The influence of H₃BO₃ or SiO₂ additive (0.02%-2.00%) on the sintering temperatures, crystal structures and microwave dielectric properties of 0.61CaTiO₃-0.39LaAlO₃ ceramics were investigated. The results showed that the sintering temperature of 0.61CaTiO₃-0.39LaAlO₃ ceramics could be lowered from 1 380 ℃ to 1 340 ℃ by doping low-level addition of H₃BO₃ or SiO₂ and no phase change was observed when the addition was less than 2.00%. The microstructure of the specimen with 2.00% addition of H₃BO₃ was changed greatly and the density decreased rapidly because many pores were appeared. The dielectric constant (ϵ_r) and the temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) of 0.61CaTiO₃-0.39LaAlO₃ ceramics were not significantly affected by doping H₃BO₃ or SiO₂, but the quality factors ($Q \times f$) dropped. The excellent microwave dielectric properties were obtained for 0.61CaTiO₃-0.39LaAlO₃ ceramics with 0.02% addition of H₃BO₃ or SiO₂. The features of the ceramic specimen with H₃BO₃ addition are that ϵ_r is equal to 41.65, $Q \times f$ is equal to 48 565 GHz, and τ_f is equal to $-1\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $\epsilon_r = 41.48$, $Q \times f \approx 39\,491\text{ GHz}$, and $\tau_f = -1\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for SiO₂ doped ceramic sample.

Key words: cavity filter; microwave dielectric ceramic; temperature coefficient of resonant frequency; CaTiO₃; LaAlO₃

0 引言

随着无线通信技术的快速发展,对小型化、高性能的微波电路及微波元器件的需求日益剧增,微波介质材料(MWDC)的研究引起了广泛关注。为使微波元器件进一步小型化,因此要求介质材料具有高相对介电常数 ϵ_r 、品质因数 Q ^[1-2]。在现在的微波介质材料中,已研制出了许多具有高 ϵ_r 及高 $Q \times f$

(f 为频率)的材料配方体系,如 BaO-TiO₂-ZnO ($\epsilon_r = 36$, $Q \times f = 42\,000\text{ GHz}$) 和 ZnNb₂O₈-TiO₂ ($\epsilon_r = 37$, $Q \times f = 29\,000\text{ GHz}$)^[3-4]。对于应用在移动通信基站中的微波介质谐振腔滤波器,要求其具有体积小,低损耗,高 Q 及温度稳定性好的优点,因而高性能介质材料是微波介质谐振腔滤波器的核心。通常用于微波介质腔体滤波器中的介质材料有

收稿日期:2011-08-02

基金项目:国家国际科技合作基金资助项目(0102010DFB13800)

作者简介:刘林(1987-),女,湖北省武穴市人,硕士生,师承张树人教授,主要从事微波介质陶瓷的研究。通信作者:唐斌,副教授。E-mail: tangbin@uestc.edu.cn

$\text{CaTiO}_3\text{-NdAlO}_3$ (CTNA) 和 $\text{SrTiO}_3\text{-LaAlO}_3$ (STLA) 复合体系^[5]。 $\text{CaTiO}_3\text{-NdAlO}_3$ 系陶瓷的 $\epsilon_r=45$, $Q=16\,000$ ($f=2.7\text{ GHz}$); $\text{SrTiO}_3\text{-LaAlO}_3$ 系陶瓷的 $\epsilon_r=39$, $Q=35\,000$ ($f=2\text{ GHz}$)。另外, 由于 CaTiO_3 材料在微波频率下具有高 ϵ_r 、低 Q 、较大的正谐振频率温度系数 τ_f ^[6], 而 LaAlO_3 具有高 ϵ_r 和较大的负 τ_f ^[7], 因而两者复合制备可得到高 ϵ_r 和零 τ_f 的微波介质材料。J. H. Moon^[8-9] 等研究了 $(1-x)\text{CaTiO}_3\text{-}x\text{LaAlO}_3$ 体系陶瓷的微波介电性能。在烧结温度为 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $0.65\text{CaTiO}_3\text{-}0.35\text{LaAlO}_3$ 陶瓷具有优良的微波介电性能: $\epsilon_r=37$, $Q\times f=47\,000\text{ GHz}$ ($f=7\text{ GHz}$) 及 $\tau_f=-2\text{ }\mu\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。然而, 该体系的烧结温度过高不利于降低生产成本, 因而不能广泛应用于工业生产, 因此该体系的降烧研究成为当前热点。已有研究表明, 掺入 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 使陶瓷烧结温度降至 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$, 但 $Q\times f$ 降低了 15% ^[10]。

本文主要研究传统助烧剂 H_3BO_3 和 SiO_2 掺杂对 $0.61\text{CaTiO}_3\text{-}0.39\text{LaAlO}_3$ 陶瓷烧结温度、微观结构及微波介电性能的影响。

1 实验流程

将高纯度的 CaCO_3 (99.9%)、 La_2O_3 (>99.0%)、 TiO_2 (99.5%) 和 Al_2O_3 (99.5%) 原料按 $0.61\text{CaTiO}_3\text{-}0.39\text{LaAlO}_3$ 化学计量比进行配料, 由固相反应法合成 $0.61\text{CaTiO}_3\text{-}0.39\text{LaAlO}_3$ 粉体。以去离子水作助磨剂, 用氧化锆球磨 6 h。将球磨后的浆料烘干后放入氧化铝坩埚, 在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下一次预烧 2 h, 合成 $0.61\text{CaTiO}_3\text{-}0.39\text{LaAlO}_3$ 主晶相。分别掺入不同的 H_3BO_3 (99.9%)、 SiO_2 (99.5%) 球磨 4 h, 烘干后在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 下二次预烧 2 h。

加入质量分数为 5% 的 PVA, 对制备的粉体进行研磨造粒, 分别在 25 MPa 和 30 MPa 的压力下制成厚 1 mm 、直径 $\varnothing 18\text{ mm}$ 的圆片及厚 10 mm 、直径 $\varnothing 30\text{ mm}$ 的圆柱, 分别在 $1\,260\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,340\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,380\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 12 h 后随炉冷却。圆片双面刷 Ag 浆, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 Ag 电极后以备测试。

利用阿基米德原理测试陶瓷的密度。采用 Philips X'pert Pro MPD 型 X 线衍射 (XRD) 仪对烧结后所得粉体及陶瓷样品进行分析, 并利用与之配套的 X'pert Highscore 软件分析样品的物相组成。用 Jeol JSM-6490LV 型电子扫描显微镜 (SEM) 观察陶瓷样品的微观形貌。采用 HP83752A 矢量网络分析仪结合电子科大微波中心自制夹具测量其微波介电性能 (Hakki-Coleman 法), 谐振模式为 TE_{011} , 测量范围为 $1\sim 4\text{ GHz}$ 。在 $25\sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 内测量

τ_f , 并以 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的谐振频率 $f(25)$ 为标准频率, 其计算公式

$$\tau_f = \frac{1}{f(25)} \times \frac{f(85) - f(25)}{85 - 25} \quad (1)$$

式中 $f(85)$ 为 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 的谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同量的 H_3BO_3 或 SiO_2 掺杂后烧成的 $0.61\text{CaTiO}_3\text{-}0.39\text{LaAlO}_3$ 陶瓷的 XRD 图谱。由图可得, 掺杂后的 $0.61\text{CaTiO}_3\text{-}0.39\text{LaAlO}_3$ (CTLA) 陶瓷样品为四方晶系复合钙钛矿结构, 均只含有单一的 $\text{Ca}_{0.61}\text{La}_{0.39}\text{Al}_{0.39}\text{Ti}_{0.61}\text{O}_3$ 主晶相 (JCPDS No. 00-052-1773)。这说明质量分数在 2.00% 内的 H_3BO_3 或 SiO_2 掺杂不会改变陶瓷的物相组成。

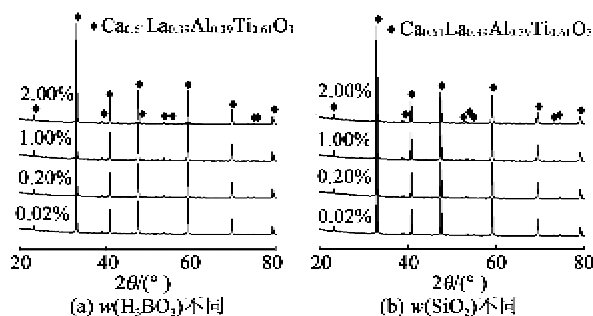


图 1 不同量的 H_3BO_3 或 SiO_2 掺入后 CTLA 陶瓷的 XRD 图谱

根据图 1 衍射峰的位置和布喇格方程, 采用最小二乘法计算出不同量的 H_3BO_3 或 SiO_2 掺杂的 $0.61\text{CaTiO}_3\text{-}0.39\text{LaAlO}_3$ 陶瓷的晶格参数 (a, b, c) 及晶胞体积 (V), 其变化规律如图 2 所示。随着 H_3BO_3 含量的增多, a, c 及 V 逐渐减小 (见图 2(a))。由图 2(b) 可看出, a, c 及 V 随着 SiO_2 含量的增多而变大。

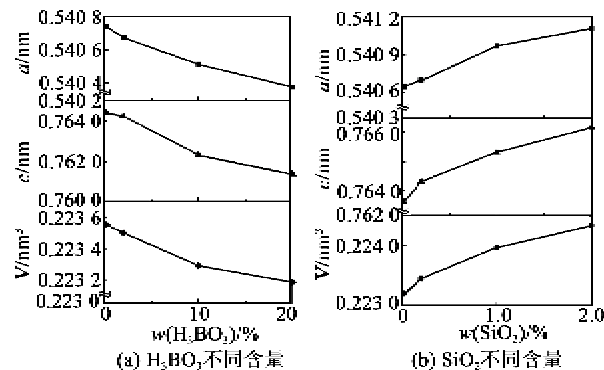


图 2 不同含量的 H_3BO_3 或 SiO_2 掺杂的 $0.61\text{CaTiO}_3\text{-}0.39\text{LaAlO}_3$ 陶瓷的晶格参数及 V

2.2 密度分析

图 3 为掺入 H_3BO_3 在不同的烧结温度下陶瓷

样品的体积密度变化曲线。由图可看出,陶瓷样品的体积密度随着烧结温度的增大而逐渐上升,在 $1340\text{ }^\circ\text{C}$ 时达最大值。根据 JCPDS No. 00-052-1773 的数据可知,陶瓷的理论密度为 4.94 g/cm^3 。不掺杂时,陶瓷的体积密度最大(为 4.932 g/cm^3)。在 $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0.02\%$ 、烧结温度为 $1340\text{ }^\circ\text{C}$ 时,陶瓷的体积密度与无掺杂、 $1340\text{ }^\circ\text{C}$ 时的体积密度相近,为理论密度的 99% 。这说明少量的 H_3BO_3 掺入能降低烧结温度。当玻璃相掺杂量逐渐增大时,陶瓷烧结过程中晶体气孔率增大,陶瓷不致密,因此样品的体积密度逐渐减小。在 $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2.00\%$ 时,陶瓷样品的体积密度最小,仅为理论值的 95% 。

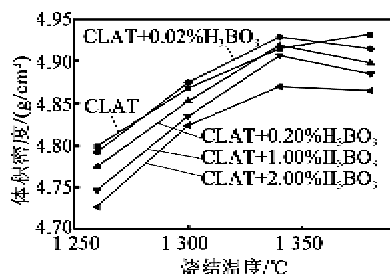


图3 掺入 H_3BO_3 陶瓷样品的体积密度随烧结温度的变化

图4为 SiO_2 掺入在不同的烧结温度下陶瓷样品体积密度的变化。由图可知,陶瓷的体积密度随着掺杂量的增大而减小。在烧结温度为 $1340\text{ }^\circ\text{C}$ 时,陶瓷的密度达到最大值,均超过体积密度的

97% 。在掺杂量为 0.02% 、烧结温度 $1340\text{ }^\circ\text{C}$ 时,陶瓷的密度达到最大值(为 4.931 g/cm^3)。

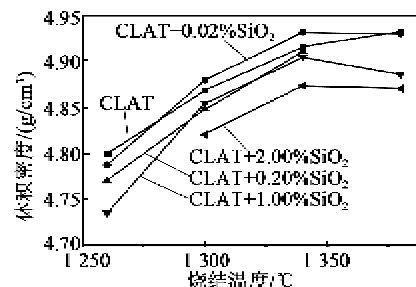
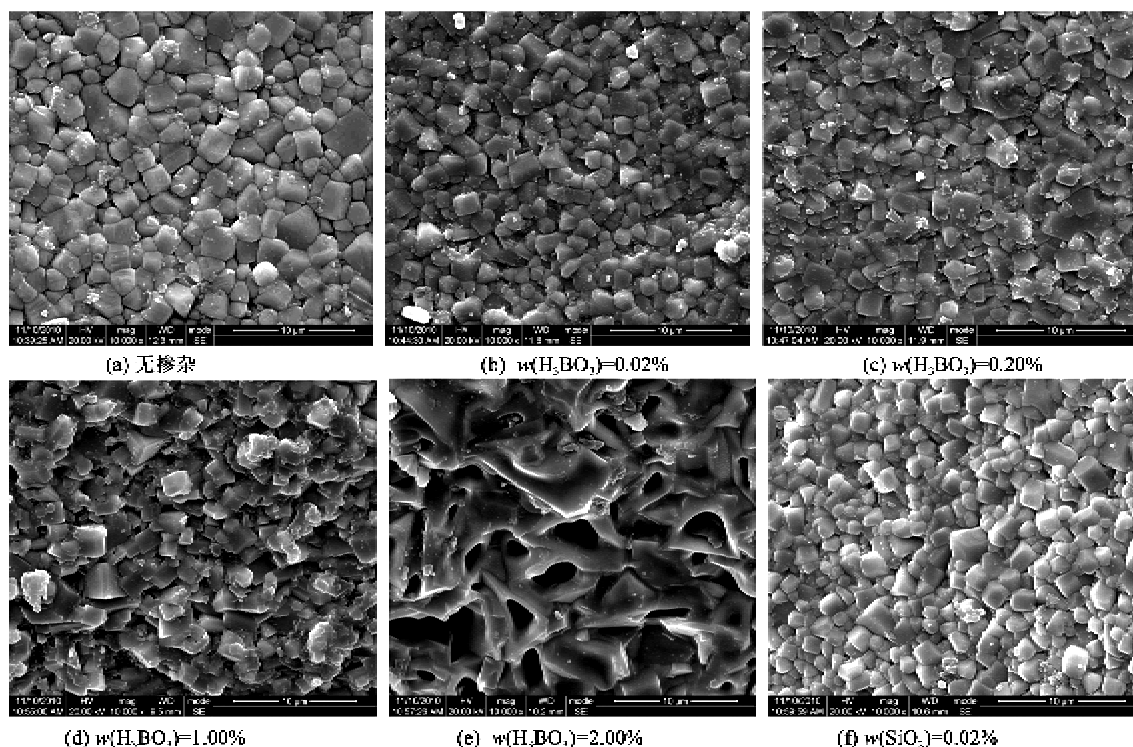


图4 掺入 SiO_2 陶瓷样品的体积密度随烧结温度的变化

2.3 微观结构分析

烧结温度为 $1340\text{ }^\circ\text{C}$ 时,未掺杂的 CTLA 陶瓷及掺入不同含量的 H_3BO_3 或 SiO_2 后 CTLA 陶瓷的微观形貌图如图5所示。由图5(a)可看出,未掺杂的 CTLA 陶瓷晶粒尺寸约为 $\varnothing(1\sim4)\text{ }\mu\text{m}$,晶粒清晰,呈多边形结构,存在气孔。由图5(b)~(e)可看出,掺入 H_3BO_3 后晶粒边界不清晰,与无掺杂时相比,晶粒较大。随着 H_3BO_3 含量的增大,晶粒表面的玻璃相聚集,晶界模糊且逐渐连在一起,直至 $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2.00\%$ 时,多个晶粒聚集相连,气孔增大,呈多孔状,晶体形态发生了很大的变化。比较图5(b)、(d)还可看出, H_3BO_3 含量较少时晶粒表面平滑,随着 H_3BO_3 含量的增大,晶粒尺寸稍有长大,晶粒表面棱角更分明。



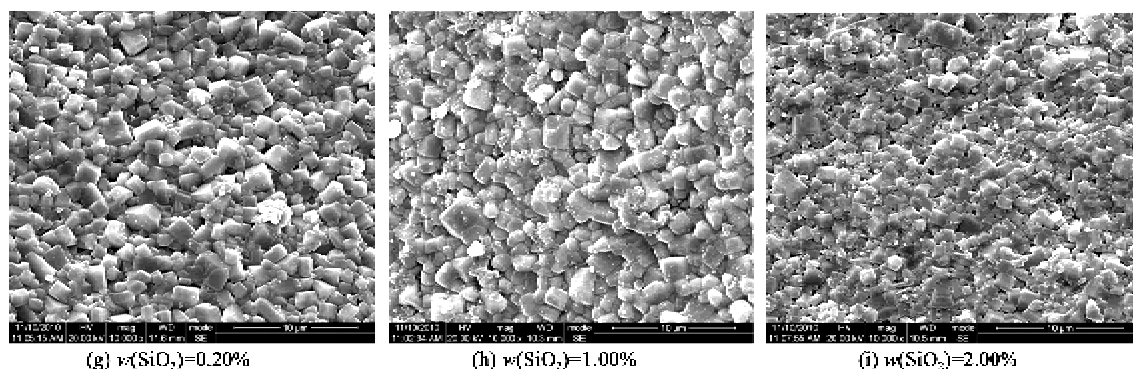
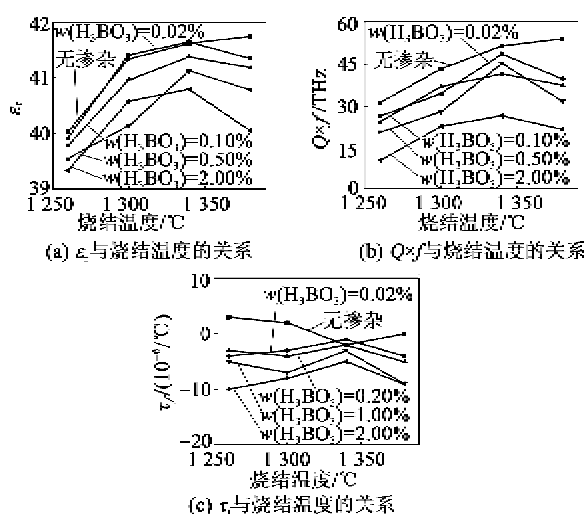


图5 不同含量掺杂及无掺杂时 CTLA 陶瓷样品的 SEM 形貌图

由图 5(f)~(i) 可看出, 晶粒尺寸约为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$, 随着 SiO_2 含量的增大, 晶粒逐渐减小, 玻璃相在晶粒表面的凝聚增多。在 $w(\text{SiO}_2) = 2.00\%$ 时, 玻璃相凝聚过多, 从而在晶粒表面或晶界处形成细小晶粒。

2.4 微波介电性能分析

图 6 为掺入不同含量 H_3BO_3 的微波介电性能随烧结温度的变化曲线。由实验结果计算可得出, 未掺杂时 CTLA 陶瓷的 ϵ_r 为 $40 \sim 42$, 在 1380°C 烧结时, ϵ_r 达到最大值 (为 41.75)。掺入不同含量 H_3BO_3 后, CTLA 陶瓷样品的烧结温度下降 50°C 左右, 说明掺入 H_3BO_3 能降低烧结温度。与未掺杂时相比, ϵ_r 没有发生很大的变化, 因此掺入少量的 H_3BO_3 对 CTLA 陶瓷的 ϵ_r 没有很大的影响。与图 3 的陶瓷密度与烧结温度的变化曲线相比, 发现 ϵ_r 的变化趋势与密度一致。这说明 ϵ_r 与陶瓷的密度有关。影响 ϵ_r 的主要因素包括晶体结构、缺陷及气孔等。

图6 不同 H_3BO_3 掺杂量的 CTLA 陶瓷样品介电性能与烧结温度的变化规律

由图 5(b)~(e) 可看出, 随着玻璃相 H_3BO_3 含量的增多, 晶界模糊, 晶粒相连, 最终烧成的陶瓷稀疏多孔, 晶粒中的气孔逐渐增多且变大, 导致晶体致密度下降, 晶体形态也发生了很大的变化, 因此 ϵ_r 逐渐减小。

一般认为, 材料在微波频段产生的介电损耗 ($\tan \delta$) 主要包括本征损耗 (由主晶相即完整晶格的振动模式引起) 及非本征损耗 (由晶粒尺寸大小、致密度、缺陷、第二相及气孔等微观结构引起) 两类。掺入玻璃相 H_3BO_3 后陶瓷的 $\tan \delta$ 主要归结于非本征损耗。由图 5(b)~(e) 可得出, H_3BO_3 的掺入使陶瓷样品的晶体形态发生很大改变, 且气孔逐渐增大, 增加了材料的非本征损耗, 因此材料的 $\tan \delta$ 增大。比较图 5(a)、(b) 可看出, 玻璃相的掺入使 CTLA 陶瓷的晶界模糊, 因此 H_3BO_3 对晶格振动也有一定程度的影响。

由图 6 可得出, 随着 H_3BO_3 含量的增多, 陶瓷的介电损耗逐渐增大, 即品质因数 $Q \times f$ 逐渐减小。在烧结温度为 1340°C 、 $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0.02\%$ 时, 样品的 $Q \times f$ 达到最大值 (为 48585 GHz)。由图 6 还可看出, H_3BO_3 的掺杂对材料的 τ_f 影响不大。未掺杂时, CTLA 陶瓷的 τ_f 为 $-2 \mu\text{C}^{-1} \sim 0$ 。掺入 H_3BO_3 后, 温度稳定性下降, 但不同含量的掺杂对材料的 τ_f 影响不大。这主要是因为 CTLA 陶瓷材料本身的温度稳定性良好, 由于 $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2.00\%$ 内掺杂无第二相产生, 不会导致陶瓷的频率温度特性恶化。

综上所述, 在 $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0.02\%$ 、烧结温度为 1340°C 时, 陶瓷材料的综合微波介电性能最佳: $\epsilon_r = 41.65$, $Q \times f = 48585 \text{ GHz}$, $\tau_f \approx -1 \mu\text{C}^{-1}$ 。

图 7 为掺入不同含量 SiO_2 的微波介电性能随烧结温度的变化曲线。不同含量 SiO_2 掺杂的陶瓷样品的 ϵ_r 随烧结温度的上升先增大后减小, 随着掺

杂量的增大而减小。CTLA 陶瓷中的 A 位离子主要由 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 及 La^{3+} 共同占据的。掺入 SiO_2 后, 由于 Si^{4+} (0.026 nm) 半径远小于 Ca^{2+} (0.10 nm) 和 Al^{3+} (0.054 nm), 引入 B 位中使得晶格结构发生畸变, 因而氧八面体中心的 Ti^{4+} 的可移动空间减小, 离子极化率减小。另外, 比较图 5(a)、(i) 可看出, 晶粒周围生成了其他化合物(如硅酸盐), 而硅酸盐的 ϵ_r 较小, 因此 ϵ_r 相应减小。

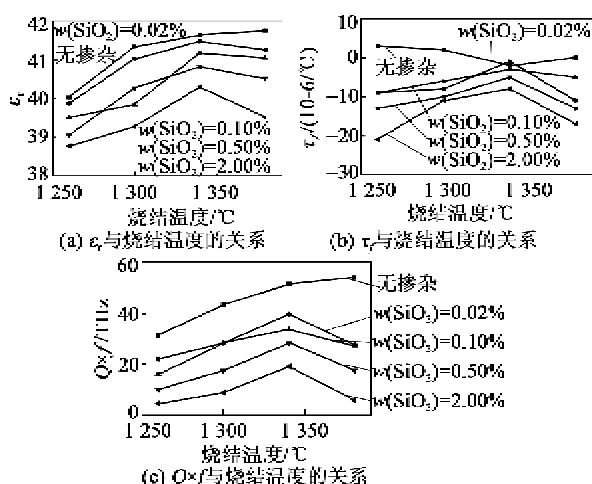


图7 不同 SiO_2 掺杂量的 CTLA 陶瓷样品的介电性能与烧结温度的变化规律

由图 7(c) 可看出, 掺入 SiO_2 后, 陶瓷样品的品质因数随着烧结温度的增大先增大后减小, 并随着 SiO_2 掺杂量的增大而减小。比较图 5(f)~(i) 与 5(a) 可看出, 掺入 SiO_2 后的陶瓷晶粒尺寸较大, 但微观结构整体差异不大, 因此, 非本征损耗对材料的 $\tan \delta$ 影响较小。少量的 SiO_2 掺杂引起了氧八面体发生倾斜及扭曲, 从而影响了晶格振动, 增大了材料的本征损耗, 因此材料的品质因数 ($Q = 1/\tan \delta$) 减小。与未掺杂的陶瓷材料相比, 掺入 SiO_2 后样品的 τ_f 较小, 不同含量的 SiO_2 对材料的 τ_f 影响较小, 材料的温度稳定较好。

综上所述, 在 $w(\text{SiO}_2) = 0.02\%$ 、烧结温度为 1340 °C 时, 陶瓷材料的综合微波介电性能最佳: $\epsilon_r = 41.48$, $Q \times f = 39491 \text{ GHz}$, $\tau_f \approx -1 \mu\text{s}^\circ\text{C}^{-1}$ 。

3 结论

1) 在烧结温度为 1340 °C 时, 不同含量的 H_3BO_3 或 SiO_2 掺杂后陶瓷样品的物相仍为 0.61CaTiO_3 - 0.39LaAlO_3 四方晶系复合钙钛矿结构主晶相, 2.00% 内的 H_3BO_3 或 SiO_2 掺入未改变其物相组成。掺杂后的陶瓷烧结成瓷良好, 当掺杂量低于 2.00% 时, 体积密度达到理论密度的 98%。

2) H_3BO_3 或 SiO_2 掺入降低了烧结温度, 促进晶粒长大, 对材料的介电常数及谐振频率温度系数影响较小。然而, 材料的品质因数均减小。因而, H_3BO_3 或 SiO_2 不能改善 CTLA 体系的微波介电性能, 但有降低烧结温度的作用。

3) 当掺杂量为 0.02%、烧结温度为 1340 °C 时, H_3BO_3 或 SiO_2 掺杂后的 0.61CaTiO_3 - 0.39LaAlO_3 陶瓷的微波介电性能最佳: H_3BO_3 掺杂的陶瓷样品的 $\epsilon_r = 41.65$, $Q \times f = 48565 \text{ GHz}$, $\tau_f \approx -1 \mu\text{s}^\circ\text{C}^{-1}$; SiO_2 掺杂的陶瓷样品的 $\epsilon_r = 41.48$, $Q \times f = 39491 \text{ GHz}$, $\tau_f \approx -1 \mu\text{s}^\circ\text{C}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] OHSATO H. Research and development of microwave dielectric ceramics for wireless communications [J]. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 2005, 113(11):703-711.
- [2] ZHENG J, ZHANG C, XIONG Z, et al. Influence of CuO or MnCO_3 additive on the dielectric properties of $\text{Ca}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}\text{La}_{0.35}\text{Al}_{0.35}\text{O}_3$ ceramics [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2009, 152(1):012062.
- [3] WU S, WANG G, ZHAO Y, et al. BaO-TiO_2 microwave ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(14):2565-2568.
- [4] KIM D W, KO K H, KWON D K, et al. Origin of microwave dielectric loss in ZnNb_2O_6 - TiO_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(5):1169-1172.
- [5] REANEY I, WISE P, UBIC R, et al. On the temperature coefficient of resonant frequency in microwave dielectrics [J]. Philosophical Magazine, 2001, 81(2):501-510.
- [6] XIAO Y, CHEN X, LIU X. Stability and microwave dielectric characteristics of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{LaAlO}_4$ ceramics [J]. Journal of Electroceramics, 2008, 21(1):154-159.
- [7] SUVOROV D, VALANT M, JANCAR B, et al. CaTiO_3 -based ceramics: microstructural development and dielectric properties [J]. Acta Chimica Slovenica, 2001, 48(1):87-100.
- [8] MOON J, JANG H, PARK H, et al. Sintering behavior and microwave dielectric properties of $(\text{Ca}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$ ceramics [J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38(1):6821-6826.
- [9] JANCAR B, SUVOROV D, VALANT M. Microwave dielectric properties and microstructural characteristics of aliovalently doped perovskite ceramics based on CaTiO_3 [J]. Key Engineering Materials, 2001(206/213):1289-1292.