

ZnO 掺杂对 $\text{Ca}_{0.25}(\text{Li}_{0.43}\text{Sm}_{0.57})_{0.75}\text{TiO}_3$ 陶瓷烧结性能和微波介电性能的影响

李海涛, 李 谦, 闫焉服, 许荣辉

(河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_{0.25}(\text{Li}_{0.43}\text{Sm}_{0.57})_{0.75}\text{TiO}_3$ (CLST) 微波介质陶瓷纳米粉体, 研究了 ZnO 掺杂量和烧结温度对 CLST+ x mol% ZnO 陶瓷烧结性能和微波介电性能的影响。XRD 分析结果表明: 随着 ZnO 掺杂量 x 的增加, 陶瓷的晶体结构从正交相变为伪立方相, 并在 $x \geq 1.5$ 的样品中出现了杂相。CLST+ x mol% ZnO 陶瓷的致密化烧结温度随 x 的增加而降低, $x=1.0$ 的样品的致密化烧结温度比 $x=0$ 的降低了 200 °C。介电常数 ϵ_r 和频率品质因数 Qf 随 x 增加和烧结温度的升高具有最优值, 频率温度系数则单调降低。 $x=1.0$ 的样品在 1100 °C 烧结时具有优异的综合性能: $\rho = 4.85 \text{ g/cm}^3$, $\epsilon_r = 102.8$, $Qf = 5424 \text{ GHz}$, $\tau_f = -8.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。表明 ZnO 掺杂的 CLST 陶瓷是一种很有发展潜力的微波介质陶瓷。

关 键 词: 溶胶-凝胶; CLST; 微波介质陶瓷; 致密化烧结

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of ZnO-doping on Sinterability and Microwave Dielectric Property of $\text{Ca}_{0.25}(\text{Li}_{0.43}\text{Sm}_{0.57})_{0.75}\text{TiO}_3$ Ceramics

LI Hai-Tao, LI Qian, YAN Yan-Fu, XU Rong-Hui

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The $\text{Ca}_{0.25}(\text{Li}_{0.43}\text{Sm}_{0.57})_{0.75}\text{TiO}_3$ (CLST) ceramic nano-powder was prepared by Sol-Gel method. The influences of ZnO doping content and sintering temperature on sintering behavior and microwave dielectric properties of CLST ceramics were investigated. A phase transition from orthorhombic to pseudo cubic symmetry was identified by XRD analysis, and a impure phase was found in the $x \geq 1.5$ samples. The densification sintering temperature of the CLST+ x mol% ZnO ceramics decrease with increasing ZnO doping content, and it reduces from 1300 °C to 1100 °C when the amount of ZnO doping increase from $x=0$ to $x=1.0$. The results also reveal that both the dielectric constant ϵ_r and the quality factor Qf possess a peak value with increasing ZnO doping content or sintering temperature, whereas the frequency temperature coefficient τ_f decrease monotonously. The $x=1.0$ sample sintered at 1100 °C for 2 h has optimal microwave dielectric properties: $\rho = 4.85 \text{ g/cm}^3$, $\epsilon_r = 102.8$, $Qf = 5424 \text{ GHz}$, $\tau_f = -8.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, respectively, which indicates that the CLST ceramic doped with 1.0mol% ZnO is a promising microwave dielectric ceramic.

Key words: Sol-Gel; CLST; microwave dielectric ceramic; densification sintering temperature

收稿日期: 2014-07-08; 收到修改稿日期: 2014-09-15

基金项目: 国家自然科学基金(51175151); 河南科技大学博士科研启动基金(09001542)

National Natural Science Foundation of China (51175151); Start-up Fund Dr of Henan University of Science and Technology (09001542)

作者简介: 李海涛(1973—), 男, 博士, 副教授. E-mail: listone@163.com

近年来,以微波应用为代表的通讯技术发展迅猛,使得通讯设备趋向小型、轻量、高频、多功能、高性能方向发展。这对以微波介质陶瓷材料为基础的微波电路元器件提出了更高要求。低成本、低能耗、可以与高导电率的贱金属电极材料(如银、铜、镍等)共烧成为微波介质陶瓷研究和发展的方向^[1-5]。MO-Li₂O-Ln₂O₃-TiO₂(M=Ba、Ca, Ln=La、Pr、Sm、Eu、Gd等)是上世纪90年代初提出的一个微波介质陶瓷体系,具有较高的介电常数($\epsilon_r \approx 100$),适中的介电损耗,有望成为小型化高频通讯设备的介质材料,引起了人们的广泛兴趣^[6-8]。Ezaki等^[9]首先报道了非化学计量比的CaO₂-Li₂O-Sm₂O₃-TiO₂(摩尔比为16:9:12:63)陶瓷具有较好的温度稳定性、较高的介电常数和适中的品质因数(Qf),但此类陶瓷的烧结温度高达1300℃,很难与熔点较低的相对廉价的金属Ag(961℃)、Cu(1064℃)共烧,因此限制了其发展应用。Huang等^[10]研究了烧结温度(1250~1370℃)对CLST陶瓷的微波性能的影响,发现烧结温度对陶瓷的微观形貌和介电性能都有较大影响,经1310℃烧结的陶瓷样品具有优异的介电性能: $Qf=5700$ GHz, $\epsilon_r=108$; 经1350℃烧结的样品, $\tau_f=8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 介电常数和品质因数有所降低。Yoon等^[11]通过在(Ca_{0.275}Li_{0.25}Sm_{0.4})TiO₃中掺杂B₂O₃-Li₂O来提高陶瓷的烧结性能,当B₂O₃-Li₂O掺杂量达到5wt%时,陶瓷体的密度达到理论密度的99%,并且烧结温度也有所降低,不过仍然在1200℃以上。Gu等^[7]通过添加BaCu(B₂O₅)使CaO₂-Li₂O-Sm₂O₃-TiO₂的烧结温度降到1050℃,但其微波介电性能较低: $\tan\delta=0.0212$, $\epsilon_r=81.4$ 。因此,如何在保持较高微波介电性能的基础上,降低CLST陶瓷的烧结温度成为人们研究的焦点。

目前,降低CLST陶瓷烧结温度的方法主要有以下几种:选择固有烧结温度低的陶瓷基体(如含Bi的陶瓷);选择低熔点的化合物(如CuO、B₂O₃等)或玻璃相(如ZnO-B₂O₃系玻璃、SiO₂-B₂O₃系玻璃等)作为助烧剂;利用湿化学法制备纳米级陶瓷粉体等。本工作采用溶胶-凝胶法制备纳米CLST陶瓷粉体,以ZnO为烧结助剂,研究了ZnO掺杂量及烧结温度对陶瓷烧结性能及微波介电性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

以分析纯的CaCO₃(纯度>99%)、Li₂CO₃(纯度>99.9%)、Sm₂O₃(纯度>99.9%)、C₁₆H₃₆O₄Ti(纯度>99%)及ZnO(纯度>99.5%)为原料。按化学式

Ca_{0.25}(Li_{0.43}Sm_{0.57})_{0.75}TiO₃进行配料,先将Sm₂O₃溶解于硝酸中配成溶液1;CaCO₃、Li₂CO₃溶解于去离子水中配成溶液2;钛酸四丁酯缓慢注入硝酸,边注入边搅拌直到完全溶解,形成溶液3。三种溶液配好后,再将溶液1和2在80℃电磁搅拌1h混合均匀,然后加入适量的柠檬酸,调节pH=6。将混合后的溶液和溶液3混合均匀,调节pH=5~6,100℃下电磁搅拌4h反应生成溶胶。充分反应后的溶胶在80℃干燥成为凝胶。凝胶在红外干燥器中脱水干燥,脱水后的干凝胶在空气中加少量乙醇点燃,变成黑色灰粉,燃烧后的产物在900~950℃煅烧4h合成纳米Ca_{0.25}(Li_{0.43}Sm_{0.57})_{0.75}TiO₃陶瓷粉体,合成的粉体加入适量的聚乙二醇用超声波分散10min。

按化学式Ca_{0.25}(Li_{0.43}Sm_{0.57})_{0.75}TiO₃+xmol% ZnO (CLST+xmol% ZnO)(x=0、0.5、1.0、1.5、2.0)精确配料。称好的料放入氧化锆球磨罐中,用无水乙醇为球磨介质,在行星式球磨机中球磨6h。烘干后的粉体加入5wt%的PVA做为粘结剂造粒,干压成型,制成 $\phi 10$ mm×6 mm的圆柱体。制成的生坯分别在不同温度(1050℃、1100℃、1150℃、1200℃和1250℃)下烧结2h,制备陶瓷样品。

1.2 性能检测

用阿基米德排水法测试陶瓷样品的密度,用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, Rigaku RAD-B system, Japan)分析其相结构,用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, JSM-6460LV, JEOL, Japan)观察其显微结构,用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM, Philips CM200, Netherlands)分析粉体颗粒的大小和形貌。用网络分析仪(network analyzer, PNA-L, Agilent, America)测试样品的微波介电性能,谐振模式为TE₀₁₁。在25~80℃采用谐振腔法测量谐振频率温度系数 τ_f ,其计算公式为:

$$\tau_f = \frac{f(80) - f(25)}{f(25) \cdot (80 - 25)} \quad (1)$$

式中: $f(25)$ 为25℃时的谐振频率, $f(80)$ 为80℃时的谐振频率。

2 结果与讨论

2.1 纳米粉体形貌

图1是950℃煅烧4h的溶胶-凝胶法制备的纳米CLST陶瓷粉体的TEM照片。由图1(a)可以看出粉体颗粒尺寸在30~40nm之间,颗粒大小均匀,但团聚现象比较严重。这主要是由于前驱体在干燥和

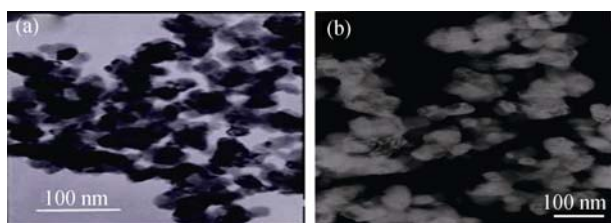


图1 950 °C煅烧4 h CLST 陶瓷粉体颗粒的 TEM 照片

Fig. 1 TEM micrographs of CLST ceramic powders calcinated at 950 °C for 4 h before (a) and after (b) being dispersed

煅烧过程中, 相邻颗粒表面的羟基氢键转化成强度更高的桥氧键而使颗粒形成硬团聚; 另外, 水分脱除过程中, 前驱体凝胶网络之间产生的毛细管力, 使颗粒收紧重排, 也是造成颗粒团聚的一个重要原因。图 1(b) 为经 0.5wt% 的聚乙二醇分散后的纳米 CLST 陶瓷粉体的 TEM 照片, 与图 1(a) 相比, 粉体颗粒分散较均匀, 团聚程度降低。由于纳米颗粒比表面积较大, 活性较强, 因此对其进行分散处理至关重要。只有这样才能真正发挥其颗粒较小的优势, 增加其烧结活性, 降低烧结温度。

2.2 陶瓷的相结构

图 2 为 CLST+ $x\text{mol}\%$ ZnO 陶瓷的 XRD 图谱, 由图可知, 当 $x < 1.5$ 时, 陶瓷 CLST 特征衍射峰在衍射角为 47° 附近分裂成 2 个, 陶瓷主晶相为正交钙钛矿结构(PDF 78-1013)。当 $x \geq 1.5$ 时, 47° 附近的特征衍射峰合并成一个峰, 陶瓷主晶相变为伪立方钙钛矿结构^[12], 在 30° 附近出现微弱的第二相衍射峰, 经 Jade 软件分析可知, 第二相为 $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ (PDF 78-1013), 且随着掺杂量 x 的增加, 第二相衍射峰逐渐增强。表明当 $x < 1.5$ 时, Zn^{2+} 进入 CLST 陶瓷主晶相晶格形成均一、稳定的固溶体; $x \geq 1.5$ 时, Zn^{2+} 在 CLST 晶格中的固溶度已达到固溶极限, 多余的 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 结合生成第二相 $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$; 过多 Zn^{2+} 的进入使陶瓷晶格结构发生畸变, 晶相由正交相变为

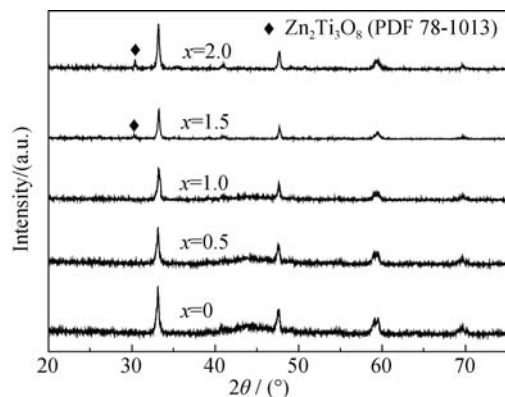


图2 CLST+ $x\text{mol}\%$ ZnO 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the CLST+ $x\text{mol}\%$ ZnO ceramics

伪立方相。由图还可以看出, 随掺杂量 x 的增大, 陶瓷主晶相衍射峰逐渐向高角度偏移, 由布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$ 可知陶瓷的晶面间距缩短, 晶胞体积缩小。这是由于 Zn^{2+} 与 Ca^{2+} 具有相同的化合价和电性能, 故 Zn^{2+} 进入晶格的 A 位取代 Ca^{2+} , 而 Zn^{2+} 半径 (0.074 nm) 比 Ca^{2+} 的半径 (0.099 nm) 小, 因此使晶面间距变短, 晶胞体积收缩。

2.3 陶瓷的致密度

图 3 为不同 ZnO 掺杂量的陶瓷样品经 1050、1100、1150、1200 和 1250 °C 温度烧结的体积密度曲线。由图 3 可以看出, 当 $x=0$ 时, 即不掺杂 ZnO 陶瓷的体积密度随烧结温度的升高而增大, 据报道 CLST 陶瓷的致密化烧结温度为 1300 °C, 已超出了本研究所考查的温度范围上限 1250 °C; 当 $x=2.0$ 时, 陶瓷的体积密度则随烧结温度的升高而减小, 说明陶瓷的致密化烧结温度小于本研究所考查的烧结温度下限 1050 °C; 当 $x=0.5\sim 1.5$ 时, 陶瓷的体积密度则随着烧结温度的升高先增大后减小, 当 $x=0.5$ 时, 1200 °C 烧结陶瓷的密度达最大值 4.69 g/cm^3 ; 当 $x=1.0$ 和 $x=1.5$ 时, 1100 °C 烧结陶瓷的密度分别达最大值 4.85 和 4.89 g/cm^3 , 总的来说陶瓷的致密化烧结温度随 ZnO 掺杂量的增大而降低。这说明 ZnO 发挥了助烧作用, 使 CLST 陶瓷的致密化烧结温度从 1300 °C 降到 1050 °C 甚至更低。当烧结温度高于陶瓷的致密化烧结温度后, 更高的烧结温度并不能提高陶瓷的致密度, 反而会因个别晶粒过分长大, 而使陶瓷晶粒变得不均匀, 从而降低其体积密度^[13-15]。

2.4 陶瓷的显微结构

图 4 为不同温度烧结的 CLST+1.0mol%ZnO 陶瓷断面 SEM 照片, 由图可以看出, 在 1050 °C 温度烧结时晶粒较小且不均匀, 并有较多气孔, 这是因为烧结温度较低, 晶粒没有发育完全的缘故, 如图

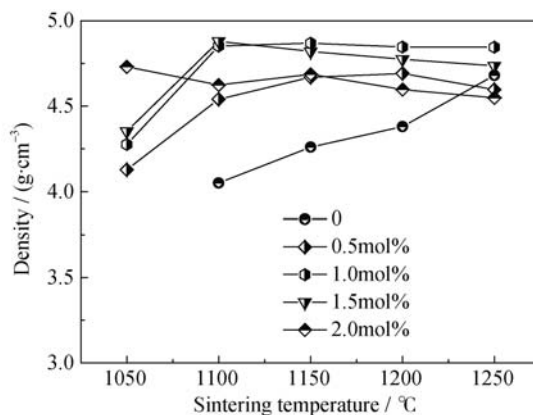


图3 CLST+ $x\text{mol}\%$ ZnO 陶瓷的密度-烧结温度曲线

Fig. 3 Bulk density vs sintering temperature of CLST+ $x\text{mol}\%$ ZnO ceramics

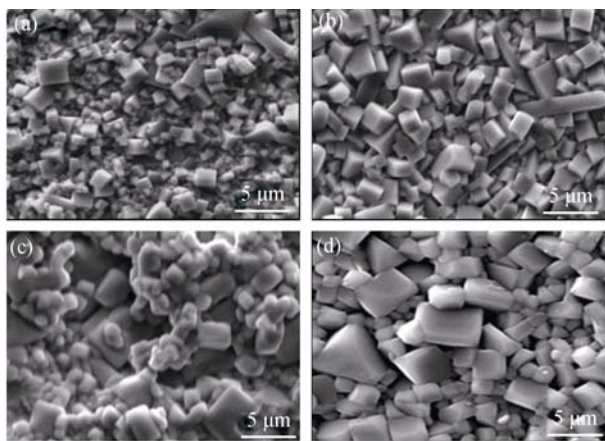


图 4 不同烧结温度下 CLST+1.0mol% ZnO 陶瓷断口 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of CLST+1.0mol% ZnO ceramics sintered at different temperatures

(a) 1050°C; (b) 1110°C; (c) 1150°C; (d) 1200°C

4(a)所示;当烧结温度为 1100°C 时,陶瓷致密且粒径均匀,晶粒发育较好,粒径约为 2~3 μm (图 4(b));当烧结温度升到 1150°C 时,由于温度较高而使某些晶粒出现异常长大现象,陶瓷的粒径差别较大,较大的粒径达到 4~5 μm ,较小的粒径约为 1~2 μm (图 4(c));当烧结温度升高到 1200°C 时,异常长大的晶粒数量进一步增多,粒径也进一步增大,较大的粒径达到 5~6 μm ,较小的粒径约为 2~3 μm ,由于晶粒分布不均匀,晶界间有较多气孔存在,导致陶瓷体积密度下降(图 4(d))。实验中的烧结时间只有 2 h,在如此短的烧结时间内陶瓷粒径增长的如此快的现象可用液相烧结来解释^[13]。ZnO 的熔点在 1500°C 以上,液相的成分不可能是单纯的 ZnO,有可能是 ZnO 和 Li_2O 或 ZnO、 Li_2O 和 CaO 的混合物。烧结前期液相降低晶粒长大的临界驱动力,促进晶粒的发育;烧结后期液相进入主晶相晶格补偿烧结过程中形成的空位。在烧结剂量一定时,生成的液相量只与烧结温度有关。当烧结温度较低,生成的液相量较少时,陶瓷晶粒发育不完全,如图 4(a)所示;当烧结温度适宜,生成适量的液相,陶瓷晶粒完全发育,显微结构较好,此时的烧结温度就是该陶瓷的致密化烧结温度,如图 4(b)所示;当烧结温度高于致密化烧结温度时,生成较多的液相,使得陶瓷的部分晶粒出现异常长大的现象,粒径呈现较大差异,导致致密度下降,显微结构变差,如图 4(c)、(d)所示。

2.5 陶瓷的介电性能

图 5 为 CLST 陶瓷样品在 1100°C 烧结时,介电常数 ϵ_r 、频率品质因数 Qf 和频率温度系数 τ_f 随着 ZnO

掺杂量 x 的变化曲线。由图 5 可以看出, ϵ_r 和 Qf 都随 x 的增加先增大后减小, ϵ_r 在 $x=1.0$ 时达到最大值 102.8, Qf 在 $x=1.5$ 时达到最大值 5545 GHz。陶瓷的介电常数受致密度、掺杂元素及第二相等多种因素的影响。一方面, ZnO 做为助烧剂能够促进 CLST 陶瓷的烧结,降低致密化烧结温度,提高其致密度,使介电常数增大;另一方面,从离子半径和离子电荷方面分析, Zn 掺杂主要进入 CLST 陶瓷的 A 位取代 Ca^{2+} 的位置,由于 Zn^{2+} 半径小于 Ca^{2+} 半径,两者的半径差会导致 CLST 陶瓷的晶胞体积减小,引起八面体的收缩,使外场作用下 Ti 离子可移动的空间减小,从而使陶瓷的介电常数减小^[16];另外,杂相也是使介电常数减小的因素之一。因此, ϵ_r 在 $x=1.0$ 时达到最大值是上述几方面因素共同作用的结果。CLST 陶瓷的 Qf 受致密度、晶粒尺寸、气孔及缺陷和相组成等多种因素的影响,其变化趋势是这几种因素共同作用的结果。 τ_f 随 x 的增加而减小,从 $x=0$ 时的 $20.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 到 $x=2.0$ 时的 $-15.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。不掺杂 ZnO 的 CLST 陶瓷样品 τ_f 为正值,添加 ZnO 后 τ_f 向负方向移动,有效地调节了 CLST 陶瓷的正温度系数。适当的 ZnO 掺杂量可获得 τ_f 接近于 0 的 CLST 微波介质陶瓷,这与我们的前期报道相一致^[2]。

图 6 为掺杂量 $x=1.0$ 的 CLST 陶瓷样品的介电常数 ϵ_r 、频率品质因数 Qf 、频率温度系数 τ_f 随烧结温度的变化曲线。由图 6 可以看出, ϵ_r 和 Qf 都随烧

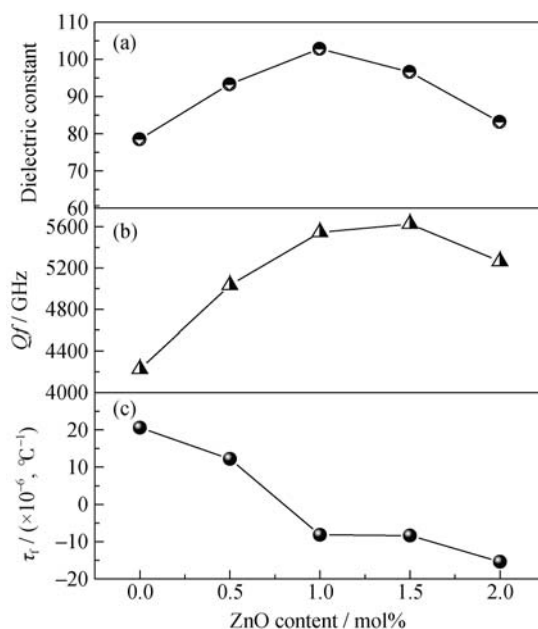


图 5 不同 ZnO 掺杂量 CLST 陶瓷的介电常数(a)、频率品质因数(b)和频率温度系数(c)

Fig. 5 Dielectric constant (ϵ_r) (a), quality factor (Qf) (b) and frequency temperature coefficient (τ_f) (c) of CLST+xmol% ZnO ceramics

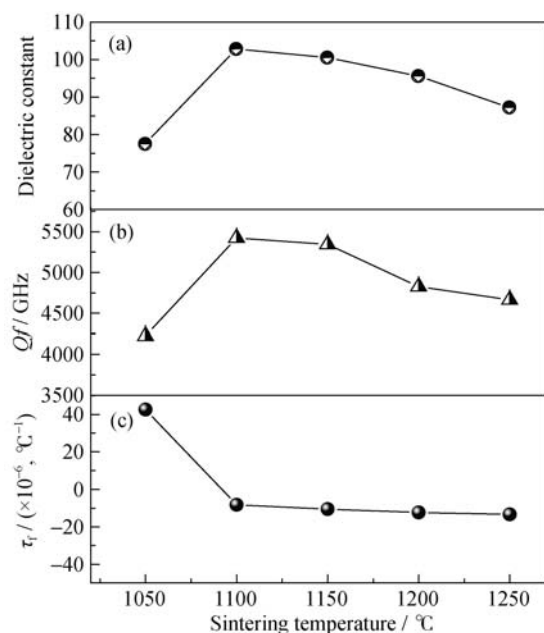


图6 CLST+1.0mol% ZnO 陶瓷的介电常数(a)、频率品质因数(b)和频率温度系数(c)随烧结温度的变化曲线

Fig. 6 Dielectric constant (ϵ_r) (a), quality factor (Qf) (b) and frequency temperature coefficient (τ_f) (c) of CLST+1.0mol% ZnO ceramics sintered at different temperatures

结温度的升高先增大后减小, 1100℃烧结时分别达到最大值 102.8 和 5424 GHz。根据上面的分析, 当掺杂量 x 相同时, ϵ_r 和 Qf 主要受致密度的影响。结合图 3 和图 4, $x=1.0$ 的样品在 1100℃烧结时密度最大, 粒径比较均匀, 气孔较少。因此, 样品在 1100℃烧结时 ϵ_r 和 Qf 达到最优值。 τ_f 随烧结温度的升高而减小, 当烧结温度高于 1100℃后变化比较平缓。这是由于随烧结温度升高, 陶瓷中液相增多, 而液相的频率温度系数 τ_f 为负值, 因此 τ_f 随烧结温度的升高而减小, 这与李月明等报道结果相一致^[17]。

3 结论

1) 利用溶胶-凝胶法成功合成了 CLST 陶瓷纳米粉体, 加入聚乙二醇超声分散能很好地解决 CLST 纳米陶瓷粉体的团聚问题。

2) 随 ZnO 掺杂量的增加和烧结温度的升高, CLST 陶瓷的介电常数、频率品质因数都呈现先增大后减小的趋势, 频率温度系数则不断减小。

3) 1100℃烧结的掺杂量为 $x=1.0$ 的样品具有优异的介电性能: $\epsilon_r=102.8$, $Qf=5424$ GHz, $\tau_f = -8.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

4) 添加适量的 ZnO 能够调节 CLST 陶瓷的正温度系数接近 0, 增加了该类陶瓷的温度稳定性。

参考文献:

- [1] DONG JIN-WEN, XU JIAN-MEI, ZHANG DE, *et al.* The low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2\text{-BiNbO}_4$ composite ceramics. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2010, **38**(3): 381–386.
- [2] LU YIN, LI HAI-TAO, LI QIAN, *et al.* Microstructure and microwave dielectric properties of ZnO- B_2O_3 added $(\text{Ca}_{0.25}\text{Li}_{0.19}\text{Sm}_{0.14})\text{TiO}_3$ ceramics. *Rare Metals*, 2010, **29**(3): 243–247.
- [3] LIN XU-PING, MA JING-TAO, ZHANG BAO-QING, *et al.* Microwave dielectric properties of low-temperature fired $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics with $\text{CuO-V}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2010, **38**(8): 1388–1391.
- [4] MI YUE-AN, LI EN-ZHU, YU SHAO-YANG, *et al.* Effect of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass on low temperature sintering and microwave dielectric properties of M-phase $\text{Li}_{1.0}\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics. *Electronic Components and Materials*, 2014, **33**(2): 68–71.
- [5] YOU H W, KOO S M, HA J G, *et al.* Microstructure and dielectric properties of Li_2CO_3 doped 0.7(Ba,Sr) $\text{TiO}_3\text{-0.3MgO}$ ceramics. *Current Applied Physics*, 2009, **9**: 875–879.
- [6] LI YUE-MING, JIN YUN-HAI, SHEN ZONG-YANG, *et al.* Effects of composite sintering additives on properties of CSLST microwave dielectric ceramics. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, **41**(5): 1221–1226.
- [7] GU YONG-JUN, HUANG JIN-LIANG, WANG YING, *et al.* Low temperature firing of $\text{CaO-Li}_2\text{O-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ceramics with $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$ addition. *Solid State Communications*, 2009, **149** (13-14): 555–558.
- [8] CHO J Y, YOON K H, KIM E S, *et al.* Microwave dielectric properties of layered $\text{Mg}_{0.93}\text{Ca}_{0.07}\text{TiO}_3\text{-(Ca}_{0.3}\text{Li}_{0.14}\text{Sm}_{0.42})\text{TiO}_3$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **79**: 239–242.
- [9] EZAKI K, BABA Y, TAKHASHI H, *et al.* Microwave dielectric properties of $\text{CaO-Li}_2\text{O-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: 4319–4322.
- [10] HUANG C L, TSAI J T, LI J L. Microwave dielectric properties of $(1-x)\text{CaO-xBaO-Li}_2\text{O-(1-y)Sm}_2\text{O}_3\text{-yNd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ceramics system. *Journal of Material Science*, 2000, **35**: 4901–4905.
- [11] YOON K H, PARK M S, CHO J Y, *et al.* Effect of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ on microwave dielectric properties of $(\text{Ca}_{0.275}\text{Sm}_{0.4}\text{Li}_{0.25})\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**(14): 2423–2427.
- [12] WANG K, LI J F. Analysis of crystallographic evolution in $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoceramics by X-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 262902–1–3.
- [13] PARK H Y, CHO K H, NAHM S, *et al.* Microstructure and piezoelectric properties of the $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{-NbO}_3\text{-xCaTiO}_3$ lead-free ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**: 124101.
- [14] SEO I T, CHO K H, PARK H Y, *et al.* Effect of CuO on the sintering and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-0.05SrTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(12): 3955–3960.
- [15] LI HAI-TAO, ZHANG BO-PING, CUI MIN, *et al.* Microstructure, crystalline phase, and electrical properties of ZnO-added $\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.48})_{0.94}\text{NbO}_3$ ceramics. *Current Applied Physics*, 2011, **11**: 184–188.
- [16] XU HONG-YU, LI QIAN, HUANG JIN-LIANG. Effect of ZnO addition on sintering and dielectric properties of CLST microwave dielectric ceramics. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2008, **14**(4): 835–838.
- [17] LI YUE-MING, ZHANG BIN, ZHANG HUA, *et al.* Research on low -temperature sintering of $\text{Ca}_{0.2}(\text{Li}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_{0.8}\text{TiO}_3$ microwave dielectric ceramics. *Journal of Ceramics*, 2010, **31**(2): 208–212.