

Sb₂O₃ 对富钛型钛酸锶钡基陶瓷结构及性能的影响

张晨^{1,2},白雪¹,杜艺兰¹,孙磊¹

(1. 江苏科技大学材料科学与工程学院,江苏镇江 212003;2. 苏州攀特电陶瓷科技股份有限公司,江苏苏州 215000)

摘要:采用传统固相法制备 Sb₂O₃ 掺杂 (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ 系介电陶瓷,通过扫描电镜、X 线衍射仪及 LCR 测试系统,研究不同含量的 Sb₂O₃ 及烧结工艺参数对 TiO₂ 过量的钛酸锶钡体系微观结构及介电性能的影响。结果表明,随 Sb₂O₃ 掺杂量增大,(Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ 陶瓷由立方钙钛矿结构单相固溶体转变为多相化合物。在 TiO₂ 过量的 (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ 陶瓷中,Sb³⁺ 进入钙钛矿晶格 A 位。Sb₂O₃ 添加量较大时,(Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ 基陶瓷晶粒异常长大,粒径分布不均匀,且有柱状晶粒出现。随 Sb₂O₃ 掺杂量增大,(Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ 基陶瓷居里温度及介电常数峰先增大后减小。提高 (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ 基陶瓷的烧结温度并延长保温时间有利于改善 Sb₂O₃ 掺杂量较高时 (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ 基陶瓷室温的介电性能。

关键词:钙钛矿;钛酸锶钡;介电性能;微观结构;TiO₂ 过量

中图分类号:TN384;TM28 **文献标识码:**A

Effects of Sb₂O₃ on the Structure and Dielectric Properties of Ti-rich Barium Strontium Titanate Ceramics

ZHANG Chen^{1,2}, BAI Xue¹, DU Yilan¹, SUN Lei¹

(1. Dept. of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China;

2. Suzhou Pante Electric Ceramics Tech. Co. Ltd., Suzhou 215000, China)

Abstract: The microstructures and dielectric properties of Sb₂O₃-doped (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ (BST) ceramics for capacitor applications prepared by conventional solid state method were investigated with variation of Sb₂O₃ content and different sintering process by scanning electron microscope, X-ray diffractometer and LCR measure system. It is found that with the increase of Sb₂O₃ addition content, (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ ceramics transform from single phase solid solution with cubic perovskite structure to multiphase compounds. And Sb³⁺ ions mainly occupy the A sites of perovskite structure in (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ ceramics with excessive TiO₂. The abnormal grain growth accompanied by the appearance of cylindroid grains and nonuniform distribution of grain size are observed in (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ ceramics with high Sb₂O₃ concentration. The Curie temperature and dielectric constant maximum of (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ ceramics increase and then diminish with the increase of Sb₂O₃ doping content. At room temperature the dielectric properties of (Ba_{0.7}Sr_{0.3})Ti_{1.005}O₃ ceramics with high Sb₂O₃ content can be improved by properly increasing the sintering temperature and prolonging the sintering process.

Key words: perovskite; barium strontium titanate; dielectric properties; microstructure; excessive TiO₂

0 引言

钛酸锶钡 (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) 作为 BaTiO₃ 与 SrTiO₃ 的无限固溶体,兼顾了 BaTiO₃ 的高介电性与 SrTiO₃ 低损耗性的特点^[1]。为实现钛酸锶钡陶瓷性能优化,满足不同应用领域的需求,各类等价及不等价离子对钛酸锶钡陶瓷的改性研究应运而生^[2-5]。1998年,B. S. Chiou等^[6]发现,随着 Sb 掺杂浓度增大,BaTiO₃ 陶瓷晶胞常数比 c/a 及居里温度 T_C 减

小。在各类金属元素氧化物改性剂中,Sb₂O₃ 能显著降低钛酸锶钡基陶瓷的平均粒径,提高其介电性^[7-8]。 $\omega(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 1.6\%$ 掺杂的 (Ba_{0.952}Sr_{0.048}Y_{0.008})TiO_{3.004} 陶瓷表现出优良的综合性能,其室温相对介电常数 $\epsilon_r > 3000$,介电损耗 $\tan \delta < 0.015$, $-25 \sim +85$ °C 内介电常数温度系数低于 $\pm 17\%$ ^[9]。与此同时,不同 $r(\text{Ba}/\text{Ti})$ 对 BaTiO₃ 基陶瓷微观结构及性能的影响逐渐为人们所知^[10-11]。过量 BaO

收稿日期:2014-11-24

基金项目:江苏省高校自然科学基金资助项目(11KJB430007)

作者简介:张晨(1981-),女,河北邯郸人,副教授,博士,主要从事钙钛矿型铁电陶瓷的研究。E-mail: zhch1234581@163.com.

或过量 TiO_2 在钛酸锶钡陶瓷中的作用同样受到关注。H. Dong 等^[12]发现,过量 TiO_2 ($r(\text{TiO}_2) = 4\%$)可减小晶粒尺寸,并改善钛酸锶钡陶瓷介电温度稳定性。

本文在以往研究基础上继续以 Sb_2O_3 作为掺杂剂,通过固相法制备工艺获得 Sb_2O_3 ($w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0 \sim 1.0\%$)掺杂非化学计量比的 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 系电容器介质陶瓷,进一步系统研究 Sb_2O_3 对 TiO_2 过量的钛酸锶钡陶瓷微观形貌、晶体结构及介电性能的影响,揭示其在钙钛矿晶格的取代特性及微观结构与宏观性能的相互关系。

1 实验

1.1 原料的制备

本实验采用传统固相法陶瓷制备工艺,以 BaCO_3 (分析纯, $> 99.0\%$)、 SrCO_3 (分析纯, $> 99.0\%$)、 TiO_2 (化学纯, $> 98.0\%$) 为主要原料。根据分子式 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ (BST) 将起始原料 BaCO_3 、 SrCO_3 及 TiO_2 按比例混合,置于直径 $\varnothing 13\text{ cm}$ 的玛瑙研钵中干法研磨 1 h,所得粉体在 $1080\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 预合成,随炉冷却后加入质量分数为 $w(\text{MgO}) = 0.2\%$ (分析纯, $> 98.5\%$)、 $w(\text{MnO}_2) = 0.2\%$ (分析纯, $> 97.5\%$)、 $w(\text{ZnO}) = 0.2\%$ (分析纯, $> 99.0\%$) 及 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0 \sim 1.0\%$ (分析纯, $> 99.0\%$),二次研磨 1 h 后加入 5% 的聚乙烯醇(PVA)造粒,过 40 目筛后在 250 MPa 下压成直径 $\varnothing 10\text{ mm}$ 的坯体,各试样经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 排胶 20 min,在 $1320\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 0.5 h 或 2 h 制得介电陶瓷。烧成的试样经超声波清洗后,涂覆 BQ-5311 表面银浆在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧银 10 min。

1.2 测试方法

室温下各试样的电容量 C 和损耗因子 D 采用台湾固纬 LCR-8101G 高精度 LCR 测试仪在 1 kHz 下进行测试,体系的介电温谱则由该 LCR 测试仪结合 THP-F-100 智能温度控制系统在 1 kHz 下测得。试样的 ϵ_r 及 $\tan \delta$ 分别为

$$\epsilon_r = \frac{14.4Ch}{\phi^2} \quad (1)$$

$$\tan \delta = \frac{fD}{1000} \quad (2)$$

式中: h 为试样的厚度; ϕ 为试样的电极直径; f 为测试频率。

采用日本电子 JSM-6480 型扫描电子显微镜对各超声波清洗后的陶瓷试样进行表面微观形貌观

察。利用日本岛津 XRD-6000 型 X 线衍射仪 (Cu 靶、 $\text{K}\alpha$ 谱线)进行晶体结构分析。

2 结果与讨论

2.1 Sb_2O_3 掺杂对 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷结构及性能的影响

2.1.1 Sb_2O_3 对 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷微观结构的影响

图 1 为 Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 陶瓷的 XRD 图谱。空白 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 陶瓷试样及 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.4\%$ 掺杂试样在室温下均为立方钙钛矿结构单相固溶体,其空间群为 $Pm\bar{3}m(221)$ 。当 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.8\%$ 时, $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 陶瓷出现第二相。随 Sb_2O_3 掺杂量增大, X 线衍射峰位(如(110)、(111)、(211)等晶面)发生右移。这是由于 Sb^{3+} 离子半径 ($r_{\text{Sb}^{3+}} = 0.076\text{ nm}$, 配位数为 6) 小于 Ba^{2+} 离子半径 ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 0.161\text{ nm}$, 配位数为 12) 及 Sr^{2+} 离子半径 ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.144\text{ nm}$, 配位数为 12), 当 Sb^{3+} 占据 A 位取代 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 使晶胞体积减小,因而 X 线衍射峰向大角度移动。

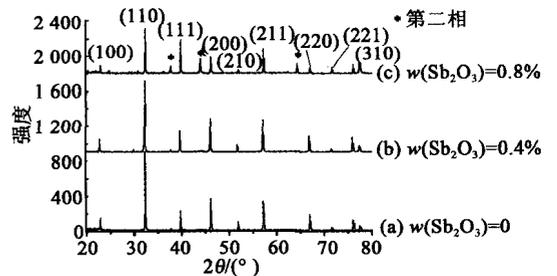
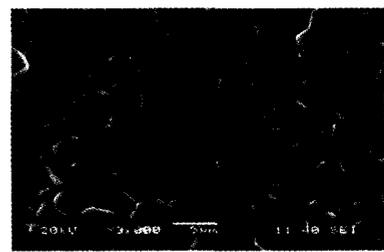
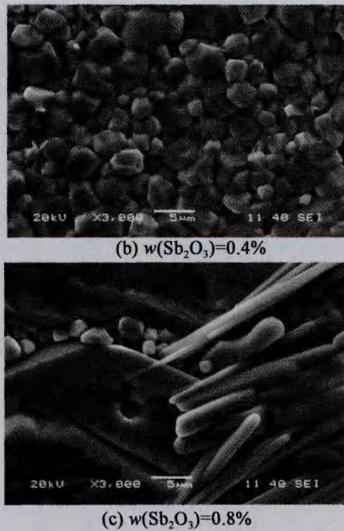


图 1 Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 陶瓷的 XRD 图谱

图 2 为 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h 后 Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的表面微观形貌。 Sb_2O_3 掺杂量较小时,陶瓷试样烧结致密,粒径均匀, $w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.4\%$ 掺杂的 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷粒径较未掺杂试样略有减小。当 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.8\%$ 时, $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷晶粒出现异常长大,粒径呈不均匀分布,且有柱状晶粒出现,这与 XRD 图谱中 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.8\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 陶瓷有第二相产生相一致。



(a) $w(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0$



(b) $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.4\%$

(c) $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.8\%$

图 2 Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷表面微观形貌
2.1.2 Sb_2O_3 对 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷介电性能的影响

表 1 为经 1 350 °C 烧结 2 h 后, Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷 1 kHz 测试频率下室温介电性能。该陶瓷体系的室温 ϵ_r 随 Sb_2O_3 掺杂量的增加提高, 当 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.8\%$ 时室温 ϵ_r 达到最大, $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=1.0\%$ 时, 室温 ϵ_r 开始降低。随 Sb_2O_3 掺杂量的增加, 该体系介电陶瓷的 $\tan \delta$ 显著增大。

表 1 Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷室温介电性能 (1 kHz)

$w(\text{Sb}_2\text{O}_3)/\%$	$\tan \delta$	ϵ_r
0	0.002 72	2 268
0.4	0.002 96	2 887
0.8	0.004 02	3 905
1.0	0.007 46	3 340

图 3 为 1 kHz、1 350 °C 下烧结 2 h 后 Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷试样的 ϵ_r 随温度 T 变化曲线。在测试温度范围内, 陶瓷试样 ϵ_r 随温度升高出现居里峰。随着 Sb_2O_3 掺杂量增大, T_C 略向正温方向移动后继而有所降低。当 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.4\%$ 时, $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷 $T_C=-6$ °C。当 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.6\%$ 时, T_C 为 -5 °C。当 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.8\%$ 时, T_C 升高至 -1 °C。当 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=1.0\%$ 时, T_C 降至 -7 °C。此外, 随 Sb_2O_3 掺杂量增大, 居里峰对应的介电常数最大值亦出现先增大后减小的趋势, $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.8\%$ 时, $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷 T_C 附近 ϵ_r 达 13 000。

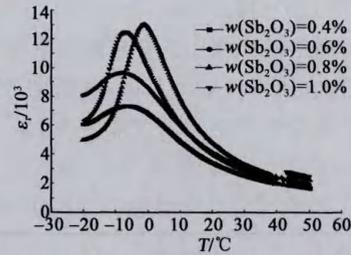


图 3 Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷 ϵ_r 随 T 变化曲线

Sb_2O_3 掺杂对 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 体系 T_C 的影响主要是由于 Sb^{3+} 占据 ABO_3 型钙钛矿晶格 A 位引起晶胞结构改变所致。在 $(\text{Ba}+\text{Sr})/\text{Ti}<1$ 的陶瓷体系中, 钙钛矿晶格 A 位存在一定数量的空位点缺陷 V''_A , 随着 Sb_2O_3 掺杂量增大, Sb^{3+} 进入晶格 A 位, 使晶胞畸变有所减小, 铁电性有所增强, 因而 T_C 向正温方向移动, ϵ_r 峰值增大。当钙钛矿晶格 A 位处空位均由 Sb^{3+} 填充后, 再继续增大 Sb_2O_3 掺杂量, Sb^{3+} 便取代晶格 A 位的 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} , 由于 Sb^{3+} 离子半径小于 Ba^{2+} (或 Sr^{2+}) 半径, 因此晶胞畸变反而增大, 钙钛矿晶胞 B 位的 Ti^{4+} 活动进一步受限, 铁电性进而降低, 相应此时 T_C 降低, ϵ_r 峰值开始下降。而室温 ϵ_r 随 Sb_2O_3 掺杂量增大, 出现先增大后减小的现象也是由 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷铁电性的改变决定的。

2.2 烧结工艺对 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷介电性能的影响

2.2.1 烧结温度对 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷介电性能的影响

表 2 为 1 kHz 测试频率下, 经不同温度烧结 2 h 后 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.2\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷室温介电性能。在 1 320 °C 下烧结获得的 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.2\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷与 1 350 °C 烧结试样相比具有较高的室温 ϵ_r 及较低的 $\tan \delta$, 因此 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.2\%$ 掺杂的 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷最佳烧结温度取为 1 320 °C。

表 2 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=0.2\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷室温介电性能 (1 kHz)

烧结温度/°C	$\tan \delta$	ϵ_r
1 320	0.002 79	2 589
1 350	0.002 88	2 457

表 3 为 1 kHz 测试频率下, 经不同温度烧结 2 h 后 $w(\text{Sb}_2\text{O}_3)=1.0\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷室温介电性能。在 1 350 °C 下烧结获得的

$\omega(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 1.0\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷与 1320°C 烧结试样相比具有较高的室温 ϵ_r 及较低的 $\tan\delta$, 因此 $\omega(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 1.0\%$ 掺杂的 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷最佳烧结温度取为 1350°C 。

表3 $\omega(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 1.0\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷室温介电性能 (1 kHz)

烧结温度/ $^\circ\text{C}$	$\tan\delta$	ϵ_r
1320	0.013 50	2 167
1350	0.007 46	3 340

对比不同 Sb_2O_3 掺杂量下 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷最佳烧结温度可发现, 随着 Sb_2O_3 掺杂量增大, 需提高 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的烧结温度以改善室温介电性能。

2.2.2 保温时间对 BST 基陶瓷介电性能的影响

表4为1kHz测试频率下, 经 1320°C 烧结保温不同时间后 $\omega(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.4\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷室温介电性能。与烧结2h试样相比, 在 1320°C 下烧结0.5h获得的 $\omega(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.4\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷具有较低的室温 ϵ_r 及较高的 $\tan\delta$, 因此, 适当延长保温时间有利于提高 Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷室温介电性能。

表4 $\omega(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.4\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷室温介电性能 (1 kHz)

保温时间/h	$\tan\delta$	ϵ_r
0.5	0.005 95	2 616.9
2.0	0.003 35	3 459.9

3 结束语

采用固相法制备工艺获得 $\omega(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0 \sim 1.0\%$ 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 系介电陶瓷, 研究了不同 Sb_2O_3 含量对体系微观形貌、晶体结构及介电性能的影响。结果表明, 随 Sb_2O_3 掺杂量增大, $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷由立方钙钛矿结构单相固溶体转变为多相化合物, Sb^{3+} 进入钙钛矿晶格 A 位取代 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 。适量添加 Sb_2O_3 后 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷粒径有所减小; Sb_2O_3 添加量较大时, $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷晶粒出现异常长大, 粒径分布不均匀, 且有柱状第二相晶粒出现。由于 Sb^{3+} 占据 ABO_3 型钙钛矿晶格 A 位引起晶胞结构及宏观铁电性的改变导致 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷居里温度及介电常数峰值随 Sb_2O_3 掺杂量增大先增大进而减小。随着 Sb_2O_3 掺杂量增大, 需

提高 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷的烧结温度以改善室温介电性能, 且适当延长保温时间有利于改善 Sb_2O_3 掺杂 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{Ti}_{1.005}\text{O}_3$ 基陶瓷室温介电性能。

参考文献:

- [1] 王平, 吴思华, 李之锋, 等. 钛酸锶钡基高压陶瓷电容器材料的研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(2): 336-340. WANG Ping, WU Sihua, LI Zhifeng, et al. Study on the $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -based high voltage ceramics capacitor materials [J]. Bull Chin Ceram Soc, 2009, 28(2): 336-340.
- [2] KANG D S, HAN M S, LEE S G, et al. Dielectric and pyroelectric properties of barium strontium calcium titanate ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(3): 515-518.
- [3] HERNER S B, SELMI F A, VARADAN V V, et al. The effect of various dopants on the dielectric properties of barium strontium titanate[J]. Mater Lett, 1993, 15(5/6): 317-324.
- [4] LIU S J, ZENOU V Y, SUS I, et al. Structure dielectric property relationship for vanadium- and scandium-doped barium strontium titanate[J]. Acta Mater, 2007, 55(8): 2647-2657.
- [5] RADHAPIYARI L, THAKUR O P, PRAKASH C. Structure and dielectric properties of the system $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$ [J]. Mater Lett, 2003, 57(12): 1824-1829.
- [6] CHIOU B S, WANG I H. Effect of MgO addition on the electrical transport properties of highly Sb-doped BaTiO_3 ceramics [J]. J Mater Sci, Mater Electron, 1998, 9(2): 145-150.
- [7] ZHANG C, QU Y. Influences of antimony oxide on dielectric properties of barium strontium titanate based ceramics[J]. Mater Sci Poland, 2009, 27(2): 443-452.
- [8] ZHANG C, QU Y, MA S. Dielectric properties of Sb_2O_3 -doped $\text{Ba}_{0.672}\text{Sr}_{0.32}\text{Y}_{0.008}\text{TiO}_3$ [J]. Mater Lett, 2007, 61(4/5): 1007-1010.
- [9] ZHANG C, QU Y, MA S. Structural and dielectric properties of Sb_2O_3 -doped $(\text{Ba}_{0.992-x}\text{Sr}_x\text{Y}_{0.008})\text{TiO}_{3.004}$ ceramics [J]. Mater Sci Eng B, 2007, 136(2/3): 118-122.
- [10] QI J Q, SUN L, WANG Y, et al. Low-temperature synthesis and analysis of barium titanate nanoparticles with excess barium [J]. Adv Powder Technol, 2011, 22(3): 401-404.
- [11] LEE S, LIU Z K, KIM M H, et al. Influence of non-stoichiometry on ferroelectric phase transition in BaTiO_3 [J]. J Appl Phys, 2007, 101(5): 054119/1-8.
- [12] DONG H, JIN D, XIE C, et al. Compositionally inhomogeneous Ti-excess barium strontium titanate ceramics with a robust dielectric temperature stability [J]. Mater Lett, 2014, 135: 83-86.