

添加 KNN 和 BBS 对 BaTiO₃ 陶瓷微结构和介电性能的影响

陈国华^{1,2}, 杨云^{1,2}, 王丽娜¹, 孙乾坤¹, 袁昌来^{1,2}, 江民红^{1,2}

- (1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004;
2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 采用固相法制备添加 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃(KNN)和 BBS 玻璃(BBS)的 BaTiO₃ 电容器陶瓷。借助 X 射线衍射仪、扫描电镜和阻抗分析仪研究掺杂对晶体结构、微观组织及介电性能的影响。结果表明: 单独添加 KNN 的样品呈单一的钙钛矿结构。随 KNN 的增加, 陶瓷样品高温端的电容变化率减小。掺杂 3%~5%KNN(摩尔分数)陶瓷满足 X7R 特性。掺杂 1%BBS(质量分数)对含 3%KNN(摩尔分数)陶瓷的晶体结构无影响。BBS 超过 3%(质量分数)时, 有第二相 Bi₄B₂O₉ 和 BaTi₅O₁₁ 生成。1 100 °C 烧结掺杂 3%BBS(质量分数)和 1%KNN(摩尔分数)的 BaTiO₃ 陶瓷具有中等介电常数(1.045), 低的介电损耗(0.74%)和较高的体积电阻率(5.5×10¹¹ Ω·cm), 在-55、125 和 150 °C 的电容变化率分别为-6.6%、-1.7%和-13.2%, 有望用于中温制备的 X8R 型多层陶瓷电容器。

关键词: 钛酸钡; 掺杂; 微结构; 介电性能; 多层陶瓷电容器

中图分类号: TM534

文献标志码: A

Effects of adding KNN and BBS glass on microstructure and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics

CHEN Guo-hua^{1,2}, YANG Yun^{1,2}, WANG Li-na¹, SUN Qian-kun¹, YUAN Chang-lai^{1,2}, JIANG Min-hong^{1,2}

- (1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: BaTiO₃ (BT) capacitor ceramics with K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ (KNN) and BBS glass (BBS) were prepared by the solid state reaction route. The effects of doping KNN and BBS on the crystal structure, microstructure and dielectric properties were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and impedance analyzer. The results show that KNN-doped BT ceramics exhibit pure perovskite structure. $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$ values at high temperature obviously decrease with increasing KNN content. 3%–5% (mole fraction) KNN-doped BT ceramics are satisfied with the EIA X7R specification. Adding 1% (mass fraction) BBS and 3% (mole fraction) KNN have no effect on the crystal structure of BT ceramic. However, the secondary phases, Bi₄B₂O₉ and BaTi₅O₁₁, occur when BSS content is more than 3% (mass fraction). BT ceramic sample with 3%BBS (mass fraction) and 1%KNN (mole fraction) sintered at 1 100 °C shows medium dielectric constant (1.045), low dielectric loss (0.74%), high volume resistivity (5.5×10¹¹ Ω·cm). The variation of dielectric permittivity for BT-KNN ceramic compared with room temperature is about -6.6% at -55 °C, -1.7% at 125 °C and -13.2% at 150 °C. The as-prepared ceramic material has great potential as X8R multilayer ceramic capacitors at intermediate temperature.

Key words: barium titanate; doping; microstructure; dielectric properties; multilayer ceramic capacitor

钛酸钡(BaTiO_3 , BT)是最早发现的一种具有 ABO_3 型钙钛矿晶体结构的典型铁电体,它具有优秀的铁电、压电和正温度系数效应,被广泛地应用于多层陶瓷电容器(MLCC)、多层基片、自动温控发热组件和发光器件等领域。X7R型MLCC电容器因具有较好的温度稳定性($-55\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TCC}(|\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}|)\leq 15\%$,其中 ΔC 是以 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的电容量($C_{25^\circ\text{C}}$)为基准的其他温度点的电容量(C)变化($\Delta C=C-C_{25^\circ\text{C}}$)受到人们的广泛关注。JAIN等^[1-2]将 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 加入到含Mn的 BaTiO_3 体系,制备出满足X7R特性的MLCC陶瓷材料。LI等^[3]研究掺杂 Co_2O_3 和 Li_2CO_3 对X7R型 $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 体系介电性能的影响。CHEN等^[4]研究 $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Co}_2\text{O}_3$ 体系介电性能和容温特性的影响。发现掺杂0.34%(质量分数)的Nb/Co的陶瓷能够满足X7R要求。近年来,新型车载用电子控制装置,如发动舱内安装的发动机电控单元(ECU)、防抱死系统(ABS)、燃料喷射程序控制模块(PGMFI)、应用于航空航天设备的发动机系统、大功率相控阵雷达等军用电子设备的工作条件更为苛刻,要求系统中元器件的工作温度上限 $\geq 150\text{ }^\circ\text{C}$ 。而现有X7R瓷料无法在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 以上实现稳定的介电性能。因此,制备出满足EIA X8R特性($-55\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TCC}(|\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}|\leq 15\%$)的MLCC显得十分迫切^[5-6]。同时,要求在MLCC的组成中不含 Cr_2O_3 和 PbO 等有害化合物以满足绿色电子制造的要求。此外,陶瓷的烧结温度尽可能低,以期能够使用贱金属作为内电极来降低生产成本。梁一帅等^[8]在 $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ 中掺杂10%(质量分数)的 BiNbO_4 ,获得了满足X8R标准的陶瓷。DU等^[9]发现添加硼硅酸盐玻璃(CBS)能够降低 $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ 体系的烧结温度到 $1150\text{ }^\circ\text{C}$,并获得了满足X8R的瓷料。后来,他们又在该系中掺杂高居里点的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 同样制备出满足X8R的瓷料^[10]。

与 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 类似, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN)是另一类重要的无铅压电陶瓷材料^[11-12]。KNN是A位复合离子钙钛矿型铁电体,具有居里温度高($410\text{ }^\circ\text{C}$)和介电常数大(429)等优良特性。在 BaTiO_3 陶瓷中添加KNN有望提高材料的居里温度,增加介电性能的高温稳定性。MIRSANEH等^[13]报道了一种 BiNbO_4 基玻璃(BBS),该材料晶化后具有良好的温度稳定性。迄今为止,有关在 BaTiO_3 陶瓷中添加BBS和KNN进行改性的研究少见文献报道。本文作者将KNN和BBS掺杂到 BaTiO_3 陶瓷中,以期获得满足X7R和X8R的新型陶瓷材料,重点研究KNN和BBS的含量对 BaTiO_3 陶瓷的烧结、微结构和电容量温度特性的影响。

1 实验

1.1 KNN的合成

以分析纯 Na_2CO_3 (99.8%,质量分数)、 K_2CO_3 (99.0%)和 Nb_2O_5 (99.5%)为原料,按 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN)化学计量比称量,将配好的粉料以无水乙醇为介质,混合球磨12h后,烘干、过筛,在坩埚内预合成KNN粉体,合成温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$,保温2h,经XRD证实合成的KNN粉体为钙钛矿结构。

1.2 BBS玻璃的制备

以分析纯 Bi_2O_3 (99.0%)、 Nb_2O_5 (99.5%)、 H_3BO_3 (99.5%)和 SiO_2 (99.0%)为原料,按文献[13]的配方称取质量。将配好的料以无水酒精为介质,球磨混合12h,烘干,将配合料置于刚玉坩埚在电炉中于 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 保温2h熔化呈玻璃液,将玻璃液倒入冷水中成玻璃渣,之后球磨成细粉,经XRD分析为典型的非晶态。

1.3 陶瓷样品的制备

将自制的KNN掺杂到市购的BT(广东风华高科公司生产,纯度 $\geq 99.0\%$, $D_{50}=0.5\text{ }\mu\text{m}$)中。KNN掺杂量分别为0.5%、1%、3%和5%(摩尔分数)。按照设定配方称取原料,以无水乙醇为介质,球磨12h,烘干、过筛,再与5%(质量分数)的聚乙烯醇溶液(PVA)混合造粒,在 100 MPa 下压成 $d15\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的圆片,然后置于箱式电阻炉中在气氛中烧结2h,烧结温度为 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (为防止高温时样品中KNN挥发,在样品周围铺埋相同组成的KNN粉,并用坩埚罩住)。而后随炉冷却至室温。在最佳的BT-KNN体系组成基础上,再分别添加1%、3%和5%(质量分数)的自制的BBS,按照上述的方法球磨、烘干、造粒、压片和烧结,烧结温度为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 性能测试

采用德国Brucker公司生产的D8-Advance型X射线衍射仪(Cu K_α 辐射线, $\lambda=0.1541\text{ nm}$,在 $10^\circ\sim 80^\circ$ 范围内以步长 0.02° 连续扫描)对样品进行物相分析。采用日本生产的JSM-5610LV型扫描电镜观察样品的表面形貌。把烧好的样品被覆银电极采用Aglient公司生产的HP-4292A LCR阻抗分析仪在 1 kHz 、 1 V 下测试圆片电容器的介电性能($-55\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$),升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用上海精密仪器仪表有限公司生产的

ZC46A 型高阻仪测试样品的体积电阻率。采用 GF-300D 高精度密度天平, 利用阿基米德法测定陶瓷样品的密度。

2 结果与讨论

2.1 BT-KNN 体系的 XRD 谱

图 1 所示为掺杂不同含量 KNN 陶瓷的 XRD 谱。由图 1(a)可知, 所有样品都呈单一的钙钛矿结构, 没有观察到第二相特征峰出现。这说明添加的少量 KNN 能够和 BT 形成固溶体。图 1(b)所示为衍射角 $2\theta=45^\circ$ 附近的 XRD 放大图。从图中可知, 未掺杂样品的(002)与(200)衍射峰分裂, 为典型的四方结构。随着 KNN 掺杂量的增加, (002)与(200)峰逐渐合并, 陶瓷变为立方相结构。根据结晶化学原理, 在钙钛矿结构化合物中, K^+ (0.138 nm)和 Na^+ (0.102 nm)都应取代半径与

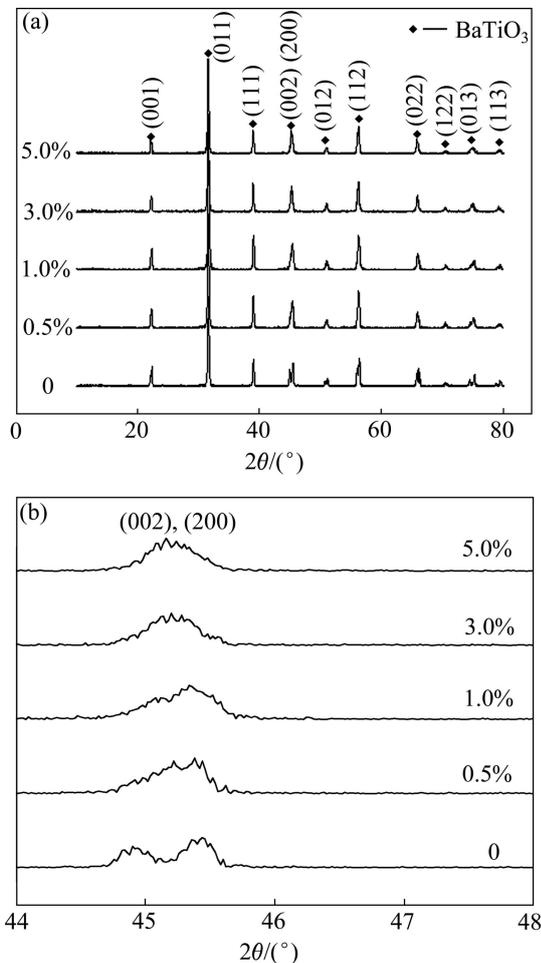


图 1 不同含量 KNN 掺杂 BT 陶瓷的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of BT ceramics with different KNN contents

之相近的 A 位 Ba^{2+} (0.160 nm), 属于受主掺杂; Nb^{5+} (0.064 nm)应取代 B 位的 Ti^{4+} (0.061 nm), 属于施主掺杂。 K^+ 和 Na^+ 的半径比 Ba^{2+} 的小, 而 Nb^{5+} 的半径比 Ti^{4+} 的大, 因此, 两方面的协同作用使 KNN 掺杂对 BaTiO₃ 陶瓷的晶胞体积影响不大, 表现为衍射角随 KNN 掺杂基本维持不变(见图 1(a))。

2.2 BT-KNN 体系烧结特性

图 2 所示为 BT 陶瓷的相对密度随 KNN 掺杂量的变化。由图 2 可见, 相对密度随 KNN 量增加呈先快增后降的变化趋势。当 KNN 的掺杂量为 3%(摩尔分数)时, 相对密度达到最大值。这说明掺杂少量 KNN 可促进陶瓷的烧结致密化, 而过量掺杂反而不利。由于 KNN 的熔点低于 1300 °C, 在 1300 °C 烧结时, 陶瓷中会有液相产生。根据烧结理论^[14]可知, 烧结中少量液相的出现可以润湿固体粉粒, 由于表面张力作用使固体粉粒拉近, 故加速传质过程, 使气孔减少, 因而促进陶瓷的致密化。同时, 在烧结过程中出现少量的液相(玻璃相)分布于晶界可抑制晶粒长大, 使陶瓷具有细晶结构。当 KNN 掺杂量过多(5%, 摩尔分数)时, 烧结时产生的较多液相会导致晶粒异常生长, 使得晶粒大小不一致和气孔增多, 反而造成致密度的下降。

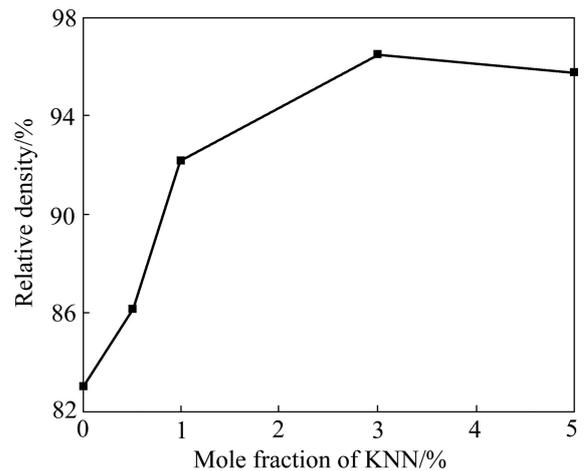


图 2 BaTiO₃ 陶瓷的相对密度随 KNN 掺杂量的变化曲线
Fig.2 Relative density of BT ceramics as a function of KNN contents

图 3 所示为不同掺杂量 KNN 陶瓷样品的表面形貌。掺杂 0.5%(摩尔分数)样品的晶粒较粗, 大小不一, 平均晶粒约 2~3 μm , 且气孔较多。随着 KNN 掺杂量增加(从 0.5%到 3%), 样品的晶粒明显减小且较均匀, 平均晶粒小于 1 μm , 气孔明显减少, 致密度增加。当 KNN 掺杂量为 5%(摩尔分数)时, 样品的晶

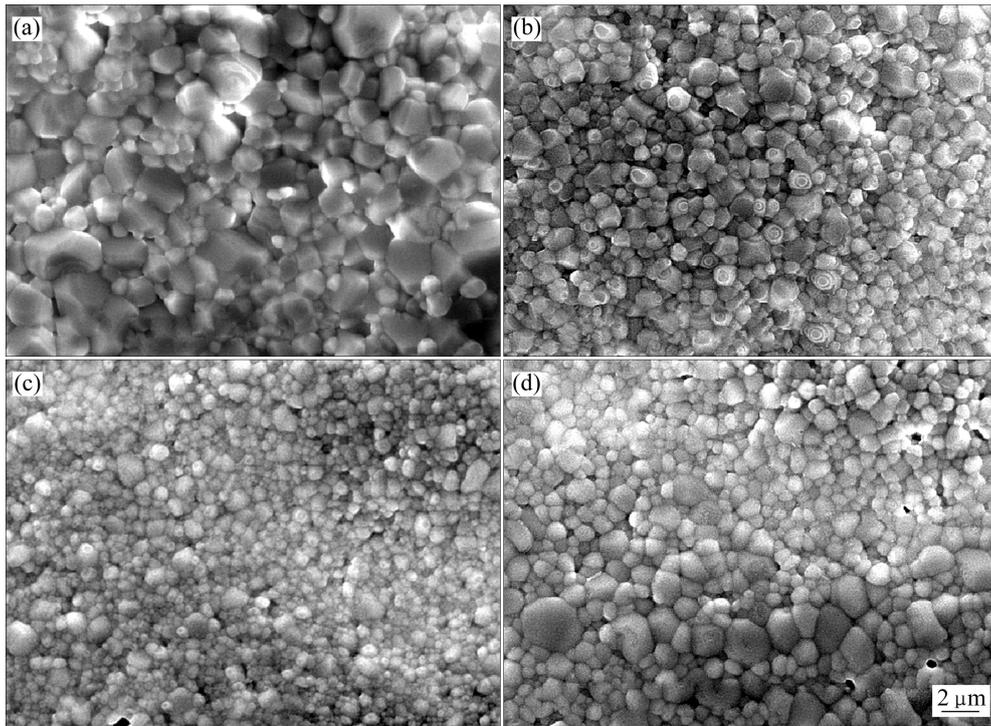


图3 不同KNN掺杂量样品的SEM像

Fig. 3 SEM images of surface of BT ceramic samples with various KNN contents: (a) 0.5%; (b) 1.0%; (c) 3.0%; (d) 5.0%

粒尺寸有所增加,大小不一,气孔率增大(见图3(d))。样品微观组织随KNN含量的变化趋势与相对密度的变化相吻合(见图2)。从图3还可看出,随着KNN掺杂量的增加,晶粒的四方相形貌变得不明显(见图3(b)~(d)),这和图1(b)中(002)与(200)衍射峰随KNN掺杂量的变化趋势相吻合。

2.3 BT-KNN体系介电性能

图4所示为不同KNN掺杂量陶瓷样品的介电常数随温度的变化。由图4可知,掺杂0.5%和1%KNN(摩尔分数)的样品,介温曲线的形状相似,都呈明显的“双峰”。随着KNN量的增加,容温曲线上低温端和高温端的介电峰都变得平坦,且高温端居里点的介电常数逐渐减小。当KNN掺杂量为3%和5%(摩尔分数)时,电容量变化率(TCC)温度曲线在-55~125 °C的范围内变得平缓(见图5)。研究认为^[10, 15],细晶BT陶瓷的这种平缓的介温曲线与其细晶结构和掺杂剂的不均匀分布(壳-芯结构)有关。当晶粒尺寸 $<1\ \mu\text{m}$ 时,晶粒间形成强大的内应力,加上微量掺杂剂在晶粒中的不均匀分布,在陶瓷中形成居里点不同的电畴区,于是细晶瓷体的居里点就弥散成居里区,居里峰也因弥散而展宽。同时,在BT中掺杂KNN也有一定的抑峰和展峰的作用。CHOWDARY和SUBBARAO^[16]研

究证实,在BT体系中由于Nb离子在BT晶粒中的扩散速率很低,易形成晶粒“壳-芯”结构。同理,可推断在BT中掺杂KNN也会形成晶粒“壳-芯”结构。具有“壳-芯”结构的细小晶粒间形成强大的内应力,从而导致四方相BT转变为赝立方相结构(见图1)。掺杂KNN引起BT陶瓷微结构的变化必将影响到陶瓷的介电常数随温度变化的特性。表1所列不同掺杂量KNN陶瓷的电学性能。由表1可知,体积电阻率和介

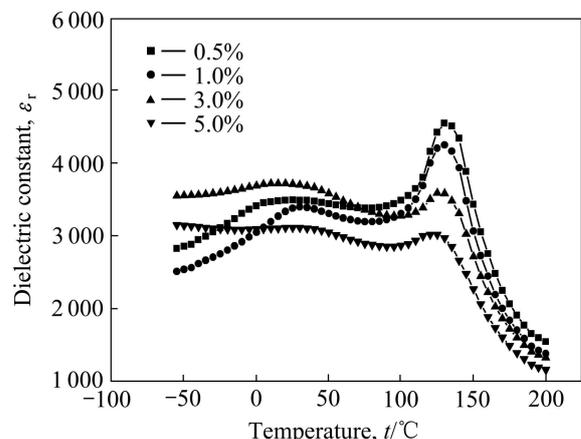


图4 不同含量KNN掺杂BT陶瓷的 ϵ_r-t 曲线

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant for BT ceramics with various KNN contents

电损耗随着 KNN 含量的增加而减少, 掺杂 KNN 为 3.0% 和 5% (摩尔分数) 的样品完全符合 X7R 标准。由于掺杂 3% KNN (摩尔分数) 的样品具有较高的室温介电常数和较好的容温特性, 故选择该组成 (记为 BT-3KNN) 作为后续添加 BBS 的基础组成。

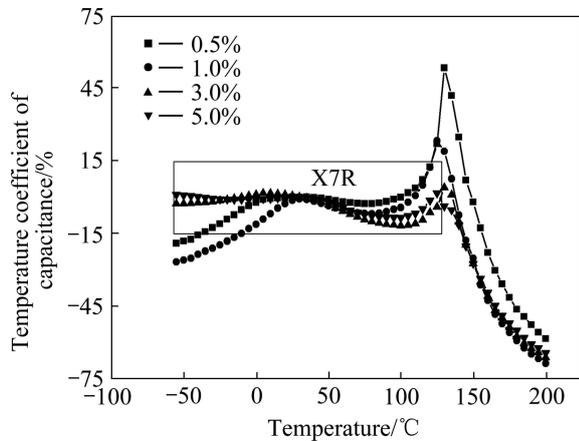


图 5 不同含量 KNN 掺杂 BT 陶瓷的 TCC—*t* 曲线
 Fig. 5 Temperature coefficient of capacitance (TCC) as function of temperature of BT ceramics with different KNN contents

表 1 KNN 掺杂 BT 陶瓷的性能

Table 1 Properties of BT ceramics with different KNN contents

<i>x</i> (KNN)/%	$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$	$\tan(\delta)/\%$	$\rho/(\Omega\cdot\text{cm})$	Temperature coefficient of capacitance/%		
				-55 °C	125 °C	150 °C
0.5	3 488	2.0	2.0×10^{10}	-19.1	22.0	-2.0
1	3 376	2.3	1.3×10^{10}	-26.7	23.3	-25.2
3	3 706	1.3	1.5×10^{10}	-2.7	-4.0	-27.4
5	3 111	0.9	1.3×10^{10}	1.1	1.7	-27.3

$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$: Permittivity at 25 °C; ρ : Resistivity; TCC: Temperature coefficient of capacitance.

2.4 BT-3KNN-BBS 体系的 XRD 谱

图 6 所示为 1 100 °C 烧结不同含量 BBS 掺杂 BT-3KNN 陶瓷的 XRD 谱和在衍射角 40°~50°范围内的 XRD 谱。由图 6 可知, 添加 1%BBS (质量分数) 的 BT-3KNN 陶瓷样品仍呈单一的钙钛矿结构。当 BBS 添加量为 3% (质量分数) 时, 已有第二相 Bi₄B₂O₉ 和 BaTi₅O₁₁ 析出。当 BBS 添加量为 5% (质量分数) 时, Bi₄B₂O₉ 衍射峰有所减弱, 而 BaTi₅O₁₁ 相消失。从图 6(b) 可看出, 添加 BBS 的所有样品在 2 θ =45°处 (200) 和 (002) 的衍射峰合并成单峰, 陶瓷呈立方结构, 四方率 (*c/a*) 不变。

2.5 BT-3KNN-BBS 体系的介电性能

图 7 所示为 1 100 °C 下不同掺杂量 BBS 的 BT-3KNN 陶瓷的介电常数随温度的变化。由图 7 可看出, 随 BBS 量增加, 介温曲线的“单峰”越来越不明显, 介电温度曲线逐渐变得平坦, 这与陶瓷的细晶结构、掺杂物质的不均匀分布以及产生第二相有关。图 8 所示为不同 BBS 掺杂量 BT-3KNN 样品的 SEM 像。

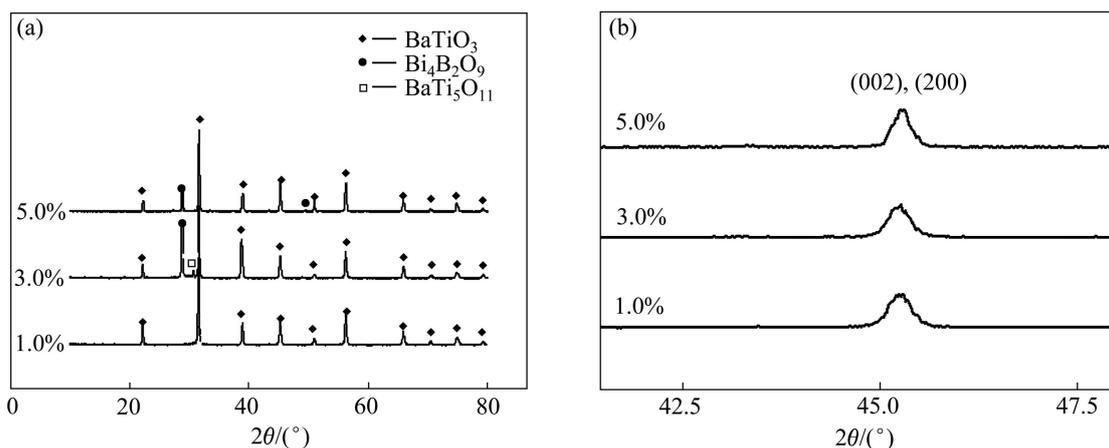


图 6 不同含量 BBS 掺杂 BT-3KNN 陶瓷的 XRD 谱
 Fig. 6 XRD patterns of BT-3KNN ceramics with different BBS contents

由图 8 可知, 掺杂 1%BBS(质量分数)样品只有基质 BT 晶粒, 3%和 5%BBS(质量分数)的样品中明显可见至少有两种晶粒存在, 较细小的为 BT 晶粒, 第二相晶粒呈板状或长条状(见图 8(b)和(c))。BBS 含量较高时(5.0%, 质量分数), 基质晶粒尺寸有所增加。总之, 添加 BBS 能细化晶粒, 有利于获得较为平坦的容量温度变化率曲线, 这与 DU 等^[9]的研究结果相一致。正是第二相的出现, 使得每个基质 BT 晶粒不但受到包围该晶粒的所有 BT 晶粒的定向作用, 还受到和该晶粒临近的第二相的应力作用。第二相的生成改变了陶瓷体系的内应力结构, 进而影响到电容量温度曲线。表 2 所列为添加不同含量 BBS 的 BT-3KNN 体系陶瓷的性能。由表 2 可知, 3%BT-3KNN 样品的室温介电常数和介电损耗分别为 1 045 和 0.74%, 电阻率为

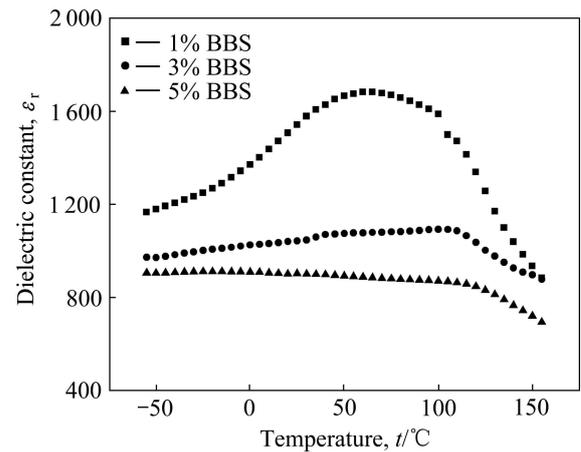


图 7 不同含量 BBS 掺杂 BT-3KNN 陶瓷的 ϵ_r-t 曲线
Fig. 7 Temperature dependence of dielectric constant of BT-3KNN ceramics with various BBS contents

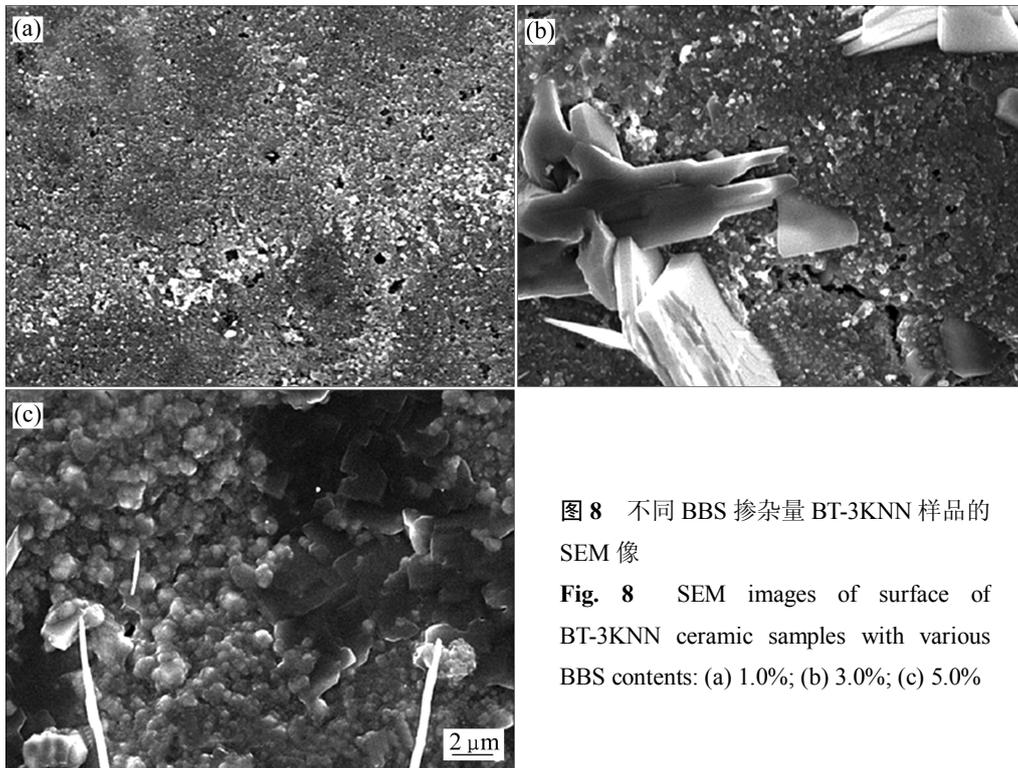


图 8 不同 BBS 掺杂量 BT-3KNN 样品的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of surface of BT-3KNN ceramic samples with various BBS contents: (a) 1.0%; (b) 3.0%; (c) 5.0%

表 2 添加不同含量 BBS 的 BT-3KNN 体系陶瓷的性能

Table 2 Properties of BT-3KNN system ceramics with different BBS contents

Mass fraction of BBS/%	$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$	$\tan(\delta/\%)$	$\rho/(\Omega\cdot\text{cm})$	Temperature coefficient of capacitance/%		
				-55 °C	125 °C	150 °C
1	1 543	1.9	7.4×10^{10}	-24.5	-18.7	-39.4
3	1 045	0.74	5.5×10^{11}	-6.6	-1.7	-13.2
5	904	0.55	3.3×10^{12}	0.27	-8.0	-20.3

$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$: Permittivity at 25 °C; ρ : Resistivity; TCC: Temperature coefficient of capacitance

$5.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 在 -55°C 和 150°C 的电容变化率分别为 -6.6% 和 -13.2% , 符合EIA X8R标准。

3 结论

1) 单独掺杂KNN的陶瓷均呈单一的钙钛矿结构。随着KNN掺杂量增加, 晶体结构由四方结构变为立方结构。

2) 随KNN的增加, BT陶瓷在高温端的电容变化率减小, 晶粒尺寸随KNN增加($\text{KNN} \leq 3\%$)而变小, 这与材料的晶体结构及体系内的内应力密切相关。掺杂 $3\% \sim 5\%$ KNN的BT陶瓷满足X7R特性。

3) 在BT-3KNN-BBS体系中开发一种新的X8R瓷料。添加1%BBS对BT-3KNN样品的晶体结构无影响, 当BBS含量超过3%时, 出现第二相 $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 和 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 。经 1100°C 烧结3%BBS陶瓷样品的室温介电常数为1045, 介电损耗为0.74%, 电阻率为 $5.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 在 -55°C 和 150°C 的电容变化率分别为 -6.6% 和 -13.2% , 有望用于制备中温烧结X8R型多层陶瓷电容器。

REFERENCES

- [1] JAIN T A, CHEN C C, FUNG K Z. Effects of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ addition on the microstructure and dielectric properties of Mn-doped BaTiO_3 -based X8R ceramics[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 476(1/2): 414-419.
- [2] JAIN T A, CHEN C C, FUNG K Z. Effects of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ addition on the microstructure and dielectric properties of modified BaTiO_3 under a reducing atmosphere[J]. *J Euro Ceram Soc*, 2009, 29(12): 2595-2601.
- [3] LI Qi, QI Jian-quan, WANG Yong-li, GUI Zhi-lun, LI Long-tu. Improvement of temperature-stable BaTiO_3 -based dielectrics by addition of Li_2CO_3 and Co_2O_3 [J]. *J Euro Ceram Soc*, 2001, 21(12): 2217-2220.
- [4] CHEN Ren-zheng, WANG Xiao-hui, LI Long-tu, GUI Zhi-lun. Effects of Nb/Co ratio on the dielectric properties of BaTiO_3 -based X7R ceramic[J]. *Mater Sci Eng B*, 2003, 99(1/3): 298-301.
- [5] 邓湘云, 李建保, 王晓慧, 李龙土. MLCC的发展趋势及在军用电子设备中的应用[J]. *电子元件与材料*, 2006, 25(5): 1-6.
DENG Xiang-yun, LI Jian-bao, WANG Xiao-hui, LI Long-tu. Development tendency of MLCC and its application in high technology military electronic equipment[J]. *Electronic Components and Materials*, 2006, 25(5): 1-6.
- [6] WANG S, WU S H, SU H, WANG X Y. Effect of $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ doping and sintering temperature on dielectric properties of novel temperature-stable BaTiO_3 -based X8R ceramics[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2010, 109(6): 309-312.
- [7] SUN Chang-ku, WANG Xiao-hui, MA Chao, LI Long-tu. Low-temperature sintering barium titanate-based X8R ceramics with Nd_2O_3 dopant and $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ flux agent[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(7): 1613-1616.
- [8] 梁一帅, 杨成韬, 周晓华, 唐彬, 徐洋. BiNbO_4 掺杂对钛酸钡陶瓷介电性能的影响[J]. *压电与声光*, 2008, 30(5): 618-620.
LIANG Yi-shuai, YANG Cheng-tao, ZHOU Xiao-hua, TANG Bin, XU Yang. Effects of BiNbO_4 dopants upon dielectric properties of BaTiO_3 ceramics[J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2008, 30(5): 618-620.
- [9] DU Min, LI Yan-rong, YUAN Ying, ZHANG Shu-ren, TANG Bin. A novel approach to BaTiO_3 -based X8R ceramics by calcium borosilicate glass ceramic doping[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36(10): 1389-1394.
- [10] 杜旻, 袁颖, 张树人, 唐斌, 李言荣. 钛酸铋钠掺杂对 $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ 系统介电性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(2): 267-270.
DU Min, YUAN Ying, ZHANG Shu-ren, TANG Bin, LI Yan-rong. Effects of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ addition on the dielectric properties of $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ system[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(2): 267-270.
- [11] ZANG Guo-zhong, YI Xiu-jie, XU Zhi-jun, PU Xi-peng, FU Peng, ZHAO Li-min. Lead-free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}(\text{LiSb})_{0.05}\text{-Nb}_{0.95}\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics[J]. *J Electroceram*, 2010, 25(1): 85-88.
- [12] LIU Nan, WANG Ke, LI Jing-feng, LIU Zong-huai. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(8): 1884-1887.
- [13] MIRSANEH M, ZALINSKA B, LEISTEN O, REANEY I M. Bismuth niobate-based glass-ceramics for dielectrically loaded microwave antennas[J]. *Funct Mater Lett*, 2008, 1(1): 25-30.
- [14] CHEN Guo-hua, QI Bing. Effect of CASP glass doping on sintering and dielectric properties of SBN ceramics[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 473(1/2): 414-417.
- [15] HENNINGS D, ROSENSTEIN G. Temperature-stable dielectrics based on chemically inhomogeneous BaTiO_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1984, 67(4): 249-254.
- [16] CHOWDARY K R, SUBBARAO E C. Liquid phase sintered BaTiO_3 [J]. *Ferroelectrics*, 1981, 37(1/4): 689-692.

(编辑 李艳红)