

文章编号:2095-0411(2017)01-0007-05

$\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷的介电特性

胡长征, 朱其华, 孙 振

(桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西有色金属及特色材料加工省部共建国家重点实验室培育基地, 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 有色金属氧化物电功能材料与器件广西高校重点实验室, 广西桂林 541004)

摘要:采用传统固相法合成了 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷, 通过 X 射线衍射仪分析其物相结构, 表明 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷均为纯相, 是空间群为 pnma 的正交结构; 通过扫描电子显微镜观察陶瓷样品表面形貌, 发现陶瓷样品颗粒均匀且致密性良好; 通过精密阻抗分析仪测试其常温和高温介电性能, 结果表明: 室温时, 介电常数和介电损耗均随频率增大而减小; 常温至 300°C , 3 种陶瓷的介电常数和介电损耗均保持稳定, 1MHz 下电容变化率为 $\pm 10\%$; 铁电性能测试显示 $\text{Sr}_4\text{PrTiNb}_9\text{O}_{30}$ 具有微弱的铁电性。

关键词: 钨青铜结构; 介电常数; 介电损耗; 温度稳定型; 陶瓷电容器; 铁电性

中图分类号: TB 303

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2017.01.002

Dielectric Properties of $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) Ceramics

HU Changzheng, ZHU Qihua, SUN Zhen

(College of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guangxi Ministry-Province Jointly-Constructed Cultivation Base for State Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, Guangxi Universities Key Laboratory of Non-Ferrous Metal Oxide Electronic Functional Materials and Devices, Guilin 541004, China)

Abstract: $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) ceramics were prepared by the traditional solid state method. The X-ray diffraction result showed that the ceramics are pure phase with pnma orthorhombic structure. The ceramics have homogeneous and compact fine grains by scanning electron microscope. The room and high temperature dielectrics properties testing by precision impedance analyzer showed that the room dielectric constant and loss of the three ceramics decrease with increasing frequencies, while the dielectric constant and loss keep stable and permittivity change about $\pm 10\%$ at 1MHz from room temperature to 300°C . The ferroelectric testing system indicated that $\text{Sr}_4\text{PrTiNb}_9\text{O}_{30}$ has weak ferroelectricity.

Key words: tungsten bronze structure; dielectric constant; dielectric loss; temperature stable; ceramic capacitance; ferroelectric

温度稳定性是陶瓷电容器广泛应用所必不可少的重要先决条件, 随着电子行业的发展, 现有 X7R 型(使

收稿日期: 2016-11-14。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11564009); 广西自然科学基金资助项目(2013GXNSFBA019230, 2014GXNSFAA118350)。

作者简介: 胡长征(1979—), 男, 湖北广水人, 博士, 副研究员, 主要从事电容器材料研究。

用温度 $-55^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$)的陶瓷电容器已经无法满足一些特殊的使用要求,开发更高使用温度的陶瓷电容器变得越来越迫切。根据国际电子工业协会 EIA(Electronic Industries Association) 标准,X9R 型多层陶瓷电容器(MLCC)在 200°C 时仍可具有稳定的介电特性^[1-2]。

钨青铜结构陶瓷是电子陶瓷领域仅次于钙钛矿结构陶瓷的一类介电陶瓷,具有优良的介电、铁电、非线性光学性能。与钙钛矿结构类似,钨青铜结构同样由共顶联结的 BO_6 氧八面体构成的空间网络结构,但钨青铜结构具有更多类型的阳离子间隙位置,分别是五元环 A2、四元环 A1 和三元环 C 位置,可以通过控制不同位置的阳离子的种类和数量进行结构和性能调控,从而受到广泛关注。钨青铜结构的通式是 $\text{A}_{12}\text{A}_2\text{B}_4\text{B}_2\text{C}_4\text{O}_{30}$,如果所有的空位全部被阳离子占据,称为完全填满型钨青铜结构;若 C 位置为空,而 A、B 位置全部被填满,则为填满型钨青铜结构;若 C 位为空,且部分 A 位也没有并填充,则为未填满型钨青铜结构^[3]。目前对于钨青铜的研究主要集中在填满型钨青铜结构,而且大多致力于其优越的光学和铁电性能,但其介电常数和介电损耗温度稳定性都不理想^[4]。一些研究者报道了具有温度稳定性的诸如 $\text{Ba}_5\text{LnTi}_3\text{M}_7\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_4\text{Ln}_2\text{Ti}_4\text{M}_6\text{O}_{30}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Bi}; \text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) 填满型钨青铜结构陶瓷^[5-9]。相对于填满型钨青铜结构,未填满型钨青铜结构由于 A 位阳离子间隙没有被全部填满,更容易形成弛豫型铁电体,从而具有更好的温度稳定性。近年来,研究发现未填满型钨青铜结构陶瓷 $\text{Ba}_4\text{MNb}_x\text{Ta}_{10-x}\text{O}_{30}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) 具有可观的介电常数可调性^[10-12]。一般来说, Sr 取代 Ba,可以降低钨青铜结构陶瓷的顺电-铁电相转变温度,从而让陶瓷在室温附近具有更好的温度稳定性,但 Sr 取代后会不会引起结构和性能的改变,这是个值得探讨的问题。通过设计 Sr 基未填满型钨青铜结构陶瓷,并利用不同半径的稀土阳离子占据 A1 位,探讨不同半径的离子取代对陶瓷结构和性能的影响。实验采用传统固相反应法来制备部分 A 位缺失的未填满型钨青铜结构陶瓷 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) (分别简称为 SLTN、SPTN、SNTN),并系统研究了该系列陶瓷的物相、结构和介电、铁电性能。

1 实验部分

1.1 实验仪器

PANalyticalX'Pert PRO 粉末衍射仪(铜靶,波长 $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$;Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜;配备温度控制系统的 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪;配备 TREK 610E 高压放大器的 aixACCT TF Analyzer 2000 铁电分析仪。

1.2 实验试剂

碳酸锶(SrCO_3 ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),氧化钛(TiO_2 ,电子级,湖北中星电子材料有限公司),氧化镧、氧化镨、氧化钕(La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、99.99%,赣州安盛稀土服务部),五氧化二铌(Nb_2O_5 ,99.99%,从化钨钼冶炼厂),无水乙醇(EtOH ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),聚乙烯醇(PVA,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 实验步骤

利用固相反应法制取陶瓷样品,实验原料为 SrCO_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 和 Nb_2O_5 。按照化学计量比称量相应的原料,初步混合后将粉末置于尼龙球磨罐中,球磨介质为氧化锆球和无水乙醇,使用行星球磨机球磨 12h。将球磨后的料浆倒入表面皿置于 120°C 烘箱中烘干,之后将粉末压制成柱状,然后放入马弗炉中,在 $1\,200^{\circ}\text{C}$ 温度下预烧,保温 4h。把预烧后的块体用玛瑙研钵研制成粉末,二次球磨后加入 5% 的聚乙烯醇(PVA)进行造粒过筛,取过 120 目筛后的粉末,用直径为 12mm 的模具在压片机中施加 100MPa 压力,压成厚度约 1~2mm 的生坯,然后将生坯放入马弗炉中在 600°C 保温 4h 排胶。排胶后升温至 1250°C 保温 12h 进行烧结,随炉冷却。将烧结后的陶瓷片进行表面抛光,然后在超声波清洗仪中清洗干净,将清洗后的陶瓷片的两面分别被银,随后放入马弗炉中在 800°C 保温 30min 烧制银电极。

2 实验结果与讨论

2.1 物相分析与形貌特征

图 1 是 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷样品在室温下的 XRD 衍射图谱, 由图可知, 各衍射峰都很尖锐, 由 Highscore plus 数据软件分析知其均为单一物相, 并且各衍射峰都能指标化, 分析可知 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷样品均为 pnma 正交结构, 经过修正后, 陶瓷样品的晶胞参数分别为 SLTN: $a=1.1018\text{nm}$, $b=0.7652\text{nm}$, $c=0.5557\text{nm}$, $V=0.47018\text{nm}^3$; SPTN: $a=1.1012\text{nm}$, $b=0.7632\text{nm}$, $c=0.5560\text{nm}$, $V=0.46729\text{nm}^3$; SNTN: $a=1.1018\text{nm}$, $b=0.7633\text{nm}$, $c=0.5557\text{nm}$, $V=0.46740\text{nm}^3$ 。值得注意的是, 文献[12]报道的 $\text{Ba}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 均为四方钨青铜结构, 晶胞体积也较大, 而 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 却是正交结构, 晶胞体积也较小。主要是因为十二配位 Sr^{2+} (0.144nm) 的离子半径比 Ba^{2+} (0.165nm) 的小, Sr 完全取代 Ba 后, Sr 占据原来有 Ba 占据的五元环 A2 位置, 导致整个晶体结构的收缩, 从而使整个晶体结构由四方变为正交结构。图 2 为 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷样品的微观表面形貌图, 进一步证实由图可知 3 种陶瓷均为单一物相组成, 样品的表面颗粒生长较为均匀, 比较致密且孔隙率低, 晶粒多为短柱状。SLTN 的晶粒大小约为 $3\sim 15\mu\text{m}$; SPTN 的晶粒大小约为 $2\sim 10\mu\text{m}$; SNTN 的晶粒大小约为 $5\sim 15\mu\text{m}$ 。

2.2 介电性能分析

图 3 为 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷样品在常温下的介电频谱, 图中展示了介电常数和损耗因子在 $40\text{Hz}\sim 1\text{MHz}$ 频率范围内变化的情况, 随着频率的升高, 3 种陶瓷的介电常数和介电损耗值都减小。介质内部的极化机制有电子位移极化, 偶极子极化, 离子位移极化以及空间电荷极化等多种机制, 低频时样品的介电常数较大, 这是由于此时各种极化机制均对陶瓷样品的介电性能产生作用, 而且载流子在长程运动中亦有能量的损失, 故而其介电损耗也较大。在高频时, 由于低频阶段的极化机制无法与增大的频率同步, 比如空间电荷极化和偶极子极化由于其响应周期较长, 无法与外加交变电场的频率同步, 此时则无法对陶瓷的介电特性产生影响, 因此介电常数和介电损耗值都变小^[13-14]。室温时, SLPN, SPTN, SNTN 的介电常数分别从 325, 1 087, 1 733 降低到 42, 45, 48, 介电损耗分别从 6.07, 7.76, 6.56 降低到 0.09, 0.15, 0.19。随着稀土原子半径的减小, 介电常数逐渐增大。

图 4 分别展示了 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 3 种陶瓷样品在 5 个频率 (100Hz 、 1kHz 、 10kHz 、

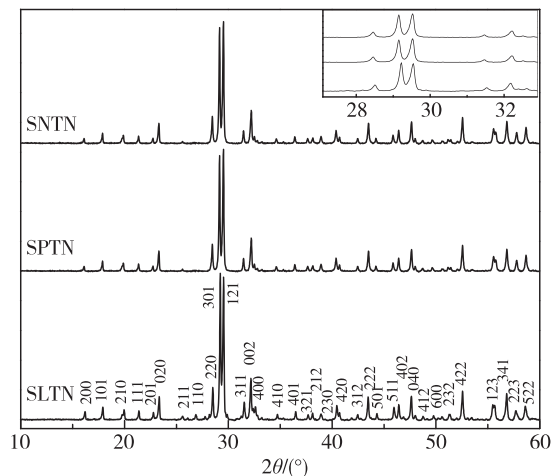


图 1 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷的室温 X 射线衍射图

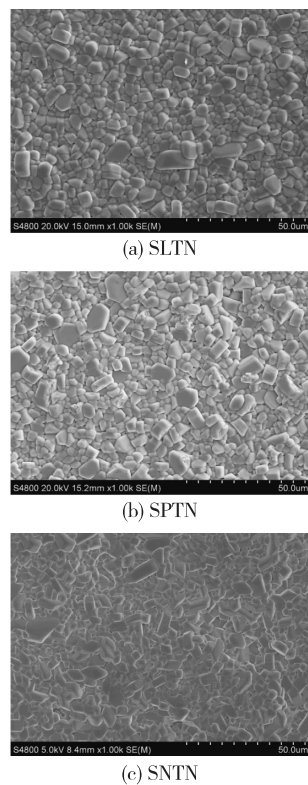


图 2 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷的扫描电镜图

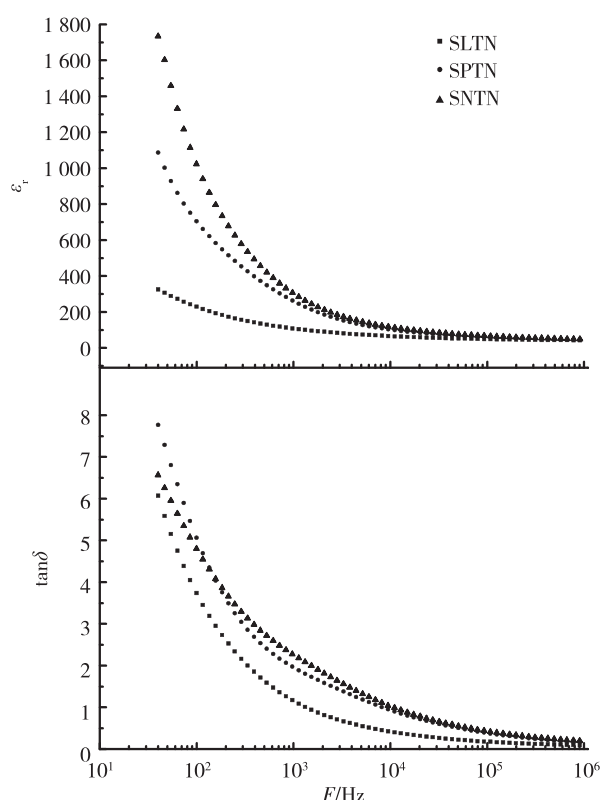


图3 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷样品的常温频谱图

100kHz、1MHz)下,室温到 600℃ 温度范围内的介电性能(介电常数和介电损耗)随着温度的变化关系,插入图给出了室温到 300℃ 的介电常数和介电损耗温谱。由图可知,从常温至 300℃ 范围内,3 种陶瓷样品的介电常数和介电损耗变化不明显,趋于平稳;高温时由于氧分压下降从而使陶瓷介质产生了氧空位,这些氧空位在外加电场的作用下具有较显著的电导特性,故当温度继续上升至 500℃ 时,3 种陶瓷样品的介电常数和介电损耗都明显的增大,低频(100Hz, 1kHz)时介电常数和介电损耗随着温度的升高而快速增大,主要是由于在低频段空间电荷极化机制占主导地位。从插入图中可以看出,3 种陶瓷在 200℃ 以下介电常数和介电损耗均基本保持稳定。相对于文献[12]报道的 $\text{Ba}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 陶瓷, Sr 基陶瓷的介电常数数值变小,可能是由于 Sr 取代 Ba 后,相转变温度进一步降低,使得最高介电常数偏离室温附件,而向低温方向偏移,由于设备受限,没有测试出低温时的介电常数。图 5 给出了陶瓷样品在 1MHz 下介电常数变化率和温度的关系图,从图中可以在室温到 400℃ 的范围内,3 种陶瓷样品的介电常数变化率都在 $\pm 10\%$ 之内。这些陶瓷样品具有这样优异的介电常数稳定性,表明其在稳定稳定型陶瓷电容器中存在着潜在应用。

2.3 铁电性能分析

图 6 为室温时 $\text{Sr}_4\text{PrTiNb}_9\text{O}_{30}$ 陶瓷样品的极化强度跟外加电场的变化关系,即电滞回线($P-E$)。由图可知 SPTN 具有较弱的铁电性。其剩余极化强度(P_r)为 $0.1\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$,矫顽场强(E_c)为 $4.88\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$,

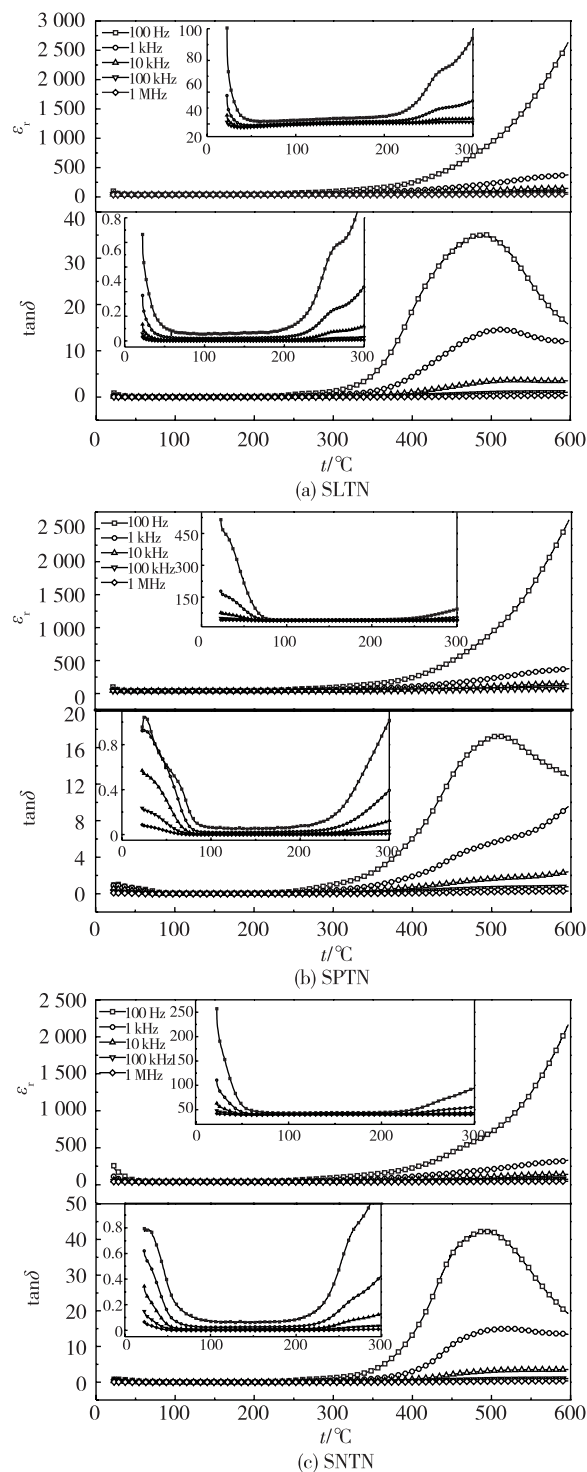


图4 3 种陶瓷样品在 5 种频率下介电性能随温度变化情况

表明 SPTN 陶瓷样品室温时具有微弱的铁电性。其他 2 种样品 SLTN 和 SNTN 因为漏导较大,不能得到合理的电滞回线。 $\text{Sr}_4\text{PrTiNb}_9\text{O}_{30}$ 陶瓷具有电滞回线主要是氧八面体中的具有铁电活性的 Ti、Nb 原子偏离中心所致^[15-16]。

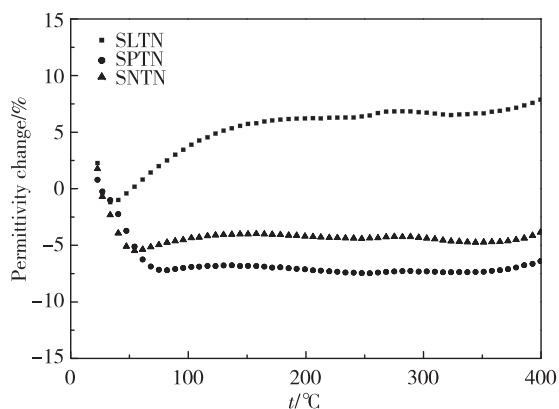


图 5 1MHz 时 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 陶瓷样品的介电常数变化率

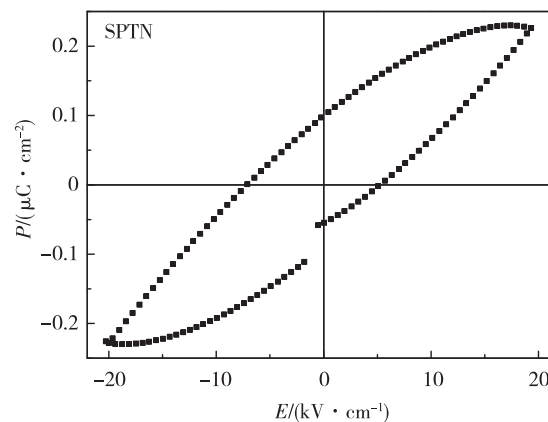


图 6 室温下 $\text{Sr}_4\text{PrTiNb}_9\text{O}_{30}$ 陶瓷的电滞回线

3 结 论

实验采用传统固相反应法,在 1250°C 烧结 12h 得到了 $\text{Sr}_4\text{RTiNb}_9\text{O}_{30}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 3 种具有 pnma 正交结构的陶瓷样品。3 种陶瓷样品的表面颗粒生长较为均匀,比较致密且孔隙率低。室温时,3 种陶瓷样品的介电常数和介电损耗值都随着频率的升高而不断减小;常温至 300°C ,3 种陶瓷的介电常数和介电损耗均保持稳定,1MHz 下介电常数变化率为 $\pm 10\%$;SPTN 陶瓷的剩余极化强度 (P_r) 为 $0.1\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$,矫顽场强 (E_c) 为 $4.88\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这 3 种陶瓷样品具有优良的介电性能温度稳定性,可用于制备温度稳定型陶瓷电容器材料。

参考文献:

- [1] WANG S F, LI J H, HSU Y F, et al. Dielectric properties and microstructures of non-reducible high-temperature stable X9R ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(10): 1793-1799.
- [2] LI L, HAN Y, ZHANG P, et al. Synthesis and characterization of BaTiO_3 -based X9R ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(20): 5563-5568.
- [3] SIMON A, RAVEZ J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials[J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9(10): 1268-1276.
- [4] ZHENG X H, CHEN X M. Co-modification of $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Ta}_7\text{O}_{30}$ dielectric ceramics by substitution and introducing secondary phase[J]. Journal of Electroceramics, 2002, 8(3): 195-202.
- [5] BIJUMON P V, KOHLI V, PARKASH O, et al. Dielectric properties of $\text{Ba}_5\text{MTi}_3\text{A}_7\text{O}_{30}$ [$\text{M}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ and Bi ; $\text{A}=\text{Nb}, \text{Ta}$] ceramics[J]. Materials Science and Engineering: B, 2004, 113(1): 13-18.
- [6] KOSHY P, KUMARI L P, SEBASTIAN M T. Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{Ba}_3\text{Ln}_3\text{Ti}_5\text{Nb}_5\text{O}_{30}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) ceramics[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1998, 9(1): 43-45.
- [7] CHEN X M, SUN Y H, ZHENG X H. High permittivity and low loss dielectric ceramics in the $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(10): 1571-1575.
- [8] STENNETT M C, MILES G C, SHARMAN J, et al. A new family of ferroelectric tetragonal tungsten bronze phases, $\text{Ba}_2\text{MTi}_2\text{X}_3\text{O}_{15}$ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(12): 2471-2475.
- [9] FANG L, PENG X, LI C, et al. $\text{Ba}_4\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Eu}$): Temperature-stable low loss dielectrics with a tungsten bronze structure[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(4): 945-947.

- [J]. Science of the Total Environment, 2014, 476: 434-439.
- [2] GAO J, ZHOU H F, PAN G Q, et al. Factors influencing the persistence of organochlorine pesticides in surface soil from the region around the hongze lake, China[J]. Science of the Total Environment, 2013, 443: 7-13.
- [3] 亓学奎, 马召辉, 王英, 等. 太湖沉积物柱状样中有机氯农药的垂直分布特征[J]. 环境化学, 2015, 34(5): 918-924.
- [4] 朱英月, 刘全永, 李贺, 等. 辽东与山东半岛土壤中有机氯农药残留特征研究[J]. 土壤学报, 2015, 52(4): 888-900.
- [5] 冯精兰, 余浩, 刘书卉, 等. 新乡市地表水体 HCHs 和 DDTs 的分布特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2849-2856.
- [6] PENG L B, DENG D Y, GUAN M Y, et al. Remediation HCHs POPs contaminated soil by activated persulfate technologies; Feasibility impact of activation methods and mechanistic implications[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 150: 215-222.
- [7] 张春玲, 吕晓华, 王晓慧, 等. 化工厂场地土壤污染情况调查及修复的研究[J]. 河南科学, 2014, 32(8): 1613-1617.
- [8] 郭涓. 活化过硫酸盐氧化技术修复有机污染土壤[J]. 宁德师范学院学报(自然科学版), 2014, 26(4): 376-379.
- [9] DENG D Y, LIN X T, OU J M, et al. Efficient chemical oxidation of high levels of soil sorbed phenanthrene by ultrasound induced, thermally activated persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 265: 176-183.
- [10] WENG C H, Tsai K L. Ultrasound and heat enhanced persulfate oxidation activated with Fe^0 aggregate for the decolorization of C. I. Direct Red 23[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29: 11-18.
- [11] MONTEAGUDO J M, DURAN A, GONZALEZ R, et al. In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe^{2+} ions, and H_2O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176: 120-129.
- [12] 魏海江, 杨兴伦, 叶茂, 等. 活化过硫酸钠氧化法修复 DDTs 污染场地土壤研究[J]. 土壤, 2014, 46(3): 504-511.
- [13] 赵进英, 张耀斌, 全燮. 加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化降解 4-CP 的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1233-1238.
- [14] LIANG C J, CLIFFORD J B, MICHAEL C M, et al. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries[J]. Soil & Sediment Contamination, 2003, 12(2): 207-228.
- [15] 栾海彬, 杨立翔, 鲁帅, 等. 热活化过硫酸盐对双酚 A 的降解及其机理[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2459-2464.
- [16] CHEN X Q, MUTHU M, ZHANG Y R. Degradation of p-Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1357-1365.

(责任编辑: 李艳)

【上接第 11 页】

- [10] WANG L, SAKKA Y, RUSAKOV D A, et al. Novel incipient ferroelectrics based on $\text{Ba}_4\text{M}\text{Nb}_x\text{Ta}_{10-x}\text{O}_{30}$ where $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(10): 2586-2594.
- [11] WEI T, WANG Y Q, ZHOU Q J, et al. Bright reddish-orange emission and enhanced electrical properties of Sm-doped unfilled tetragonal tungsten bronze $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_9\text{O}_{30}$ [J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 16647-16651.
- [12] HU C, HOU L, FANGL, et al. Preparation and dielectric properties of unfilled tungsten bronze ferroelectrics $\text{Ba}_4\text{RET-iNb}_9\text{O}_{30}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581: 547-552.
- [13] BODEUX R, MICHAU D, JOSSE M, et al. Dielectric properties of tetragonal tungsten bronze films deposited by RF magnetron sputtering [J]. Solid State Sciences, 2014, 38: 112-118.
- [14] HU C, SUN Z, ZHU Q, et al. Dielectric and ferroelectric properties of unfilled tungsten bronze $\text{KBa}_3\text{RNb}_{10}\text{O}_{30}$ ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(1): 515-520.
- [15] JOSSE M, BIDAULT O, ROULLAND F, et al. The $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ “tetragonal tungsten bronze”: towards RT composite multiferroics [J]. Solid State Sciences, 2009, 11(6): 1118-1123.
- [16] ROULLAND F, JOSSE M, CASTEL E, et al. Influence of ceramic process and Eu content on the composite multiferroic properties of the $\text{Ba}_{6-2x}\text{Ln}_{2x}\text{Fe}_{1+x}\text{Nb}_{9-x}\text{O}_{30}$ TTB system [J]. Solid State Sciences, 2009, 11(9): 1709-1716.

(责任编辑: 李艳)