

研究与试制

 $Ba_5(Nb_{1-x}Sb_x)_4O_{15}$ 微波介电陶瓷的低温烧结张冲¹, 肖芬², 邱虹¹, 熊兆贤¹

(1. 厦门大学 化学化工学院 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 物理系, 福建 厦门 361005)

摘要: 添加质量分数为 1% 的 H_3BO_3 为助烧剂。研究了 $Ba_5(Nb_{1-x}Sb_x)_4O_{15}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 陶瓷的烧结特性、显微结构和微波介电性能。结果表明: 当 $x \leq 0.15$ 时, 该类陶瓷可在 900 °C 附近烧结, 并伴有少量 $BaSb_2O_6$ 和 BaB_2O_4 相; 随着 x 从 0 增加到 0.2, ϵ_r 和 τ_f 均有较大幅度下降; $Q \cdot f$ 先升后降。在 900 °C 烧成温度下, x 为 0.15 的陶瓷获得较好的微波介电性能: ϵ_r 为 29.21, $Q \cdot f$ 为 13 266 GHz, τ_f 为 $11 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 并能与 Ag 电极很好相容, 基本满足 LTCC 工艺的要求。

关键词: 无机非金属材料; 微波介电性能; $Ba_5(Nb_{1-x}Sb_x)_4O_{15}$; 低温共烧 (LTCC)

中图分类号: TQ174.75; O782.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-2028 (2007) 08-0055-04

Low temperature sintering of $Ba_5(Nb_{1-x}Sb_x)_4O_{15}$ microwave dielectric ceramics

ZHANG Chong¹, XIAO Fen², QIU Hong¹, XIONG Zhao-xian¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China; 2. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China)

Abstract: The sinterability, microstructure and microwave dielectric properties of $Ba_5(Nb_{1-x}Sb_x)_4O_{15}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ceramics doped with H_3BO_3 were investigated. It is found that all of the $Ba_5(Nb_{1-x}Sb_x)_4O_{15}$ ($x \leq 0.15$) ceramics with the addition of 1% H_3BO_3 could be sintered at about 900 °C. The interactions between $Ba_5(Nb_{1-x}Sb_x)_4O_{15}$ and H_3BO_3 lead to the formation of $BaSb_2O_6$ and BaB_2O_4 phases. With x increasing from 0 to 0.2, ϵ_r and τ_f decrease greatly. Quality factor increase and then decrease. At a sintering temperature of 900 °C, the ceramic of $Ba_5(Nb_{0.85}Sb_{0.15})_4O_{15}$ with addition of 1% H_3BO_3 exhibit the optimal microwave dielectric properties of $\epsilon_r = 29.21$, $Q \cdot f = 13\,266$ GHz, $\tau_f = 11 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and good compatibility with silver electrodes, which is a suitable low-temperature cofired ceramic (LTCC).

Key words: non-metallic inorganic material; microwave dielectric properties; $Ba_5(Nb_{1-x}Sb_x)_4O_{15}$; low temperature cofired ceramics (LTCC)

为了满足现代移动通信、卫星通信、广播电视等数字化通信技术对微波电路集成化、微型化、高可靠性和低成本的要求, 开发片式化多层结构的微波器件受到了广泛的重视。为降低制造成本, 一般要求多层结构中的陶瓷介质材料能与廉价的内电极金属银共烧。而银的熔点为 961 °C, 为能实现共烧, 就必需研制烧结温度在 960 °C 以下的陶瓷介质材料。

Galasso and Katz^[1]等报道了常温下稳定存在的 $Ba_5Ta_4O_{15}$, $Ba_5Nb_4O_{15}$ 和 $Sr_5Ta_4O_{15}$ 陶瓷。这类 $A_5B_4O_{15}$

陶瓷被认为是具有六方晶系, B 位阳离子缺位的钙钛矿结构, 并由 A 位离子同 O 离子六方紧密堆积而成^[2]。近年来, $Ba_5Nb_4O_{15}$ 陶瓷在微波领域的研究受到了广泛重视^[3, 4]。其中 Jawaha^[4]等报道了 $Ba_5Nb_4O_{15}$ 陶瓷 1380 °C 烧结时的微波介电性能为 $\epsilon_r = 39$, $Q \cdot f = 23\,700$ GHz, $\tau_f = 78 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。因其较高的烧成温度和 τ_f 值, 未能满足市场需求。因而 Kim^[5, 6]等采用掺杂 B_2O_3 和引入 $BaNb_2O_6$ 相的方法来降低其烧结温度, 同时调节温度频率系数 τ_f , 获

收稿日期: 2007-03-26 通讯作者: 熊兆贤

作者简介: 熊兆贤 (1962—), 男, 福建永定人, 教授, 研究方向为电子材料与元器件。Tel: (0592) 8818063; E-mail: Zxxiong@xmu.edu.cn;

张冲 (1979—), 男, 江苏武进人, 研究生, 研究方向为电子材料与元器件。Tel: 136969238568; E-mail: Coathzz@yahoo.com.cn。

得了较好的效果。

由于 Sb⁵⁺与 Nb⁵⁺价态相同,两种离子的半径相近,并且 Wang 等^[7]曾用 Sb 替代 BiNbO₄中的 Nb 发现, Sb 取代 Nb 能有效降低其 τ_f 值。因此笔者也采用 Sb 取代 Nb,并用 H₃BO₃ 做为烧结助剂,研究该系列陶瓷的低温烧结性能、物相结构以及微波介电性能。最后对 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 和 Ag 电极的相容性进行检验,发现未出现分层及 Ag 电极扩散等缺陷,此陶瓷基本能应用于 LTCC 工艺中。

1 实验过程

Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷的合成采用传统固相反应法。原料选用分析纯的 BaCO₃、Nb₂O₅ 和 Sb₂O₅。按 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅(x=0~0.2)配比称量后混合球磨 2 h,其中以蒸馏水和锆球作为球磨介质;球磨后的浆料烘干后,在马弗炉中分别以 1000 的温度预烧 2 h;预烧后的粉料配入 1% (质量分数) H₃BO₃,再经过球磨 2 h,烘干后采用适当浓度的 PVA 对其进行造粒;然后,此粉料在 200 MPa 的压力下干压成型,分别压成厚度为 2 mm 左右,直径 13 mm 的圆片试样及厚度为 6 mm 左右的圆柱试样;样品在 880~1000 之间进行烧结,升温速率 5 min/°, 到达预定温度并保温 2 h,然后自然冷却到室温。

试样的密度采用 Archimedes 法测量;物相结构采用粉末 X 射线衍射仪 (Panalytical X—pert) 测定, Cu-K α 衍射线,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 60^\circ$;样品的微观形貌观察及成分分析采用扫描电镜 SEM 和 EDS (Philips XL—30E 和 Leo 1530, INCA300);微波频率下试样的介电性能采用矢量网络分析仪测量 (Agilent E8362B),测试频率在 5~8 GHz 之间,测量方法采用由 Kobayashi 和 Courtney 等改进的 Hakki-Coleman 平行板谐振器法。谐振频率的温度系数 τ_f 由公式(1)进行计算:

$$\tau_f = \frac{f_2 - f_1}{f_1(t_2 - t_1)} \quad (1)$$

式中: t_1 为 25°, t_2 为 80°, f_1 、 f_2 分别是温度 t_1 、 t_2 时的谐振中心频率。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

掺杂 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 在 900 °C 烧结成瓷样品的 XRD 谱如图 1 所示。为了鉴别第二相而采用相同工艺制备 $x=0.3$ 在 1080 °C 烧结成瓷的试样。可见,当 $x\leq 0.025$ 时, XRD 谱显示的是单一六方钙钛矿结构相。当取代量 x 值增加到 0.05 时开始出

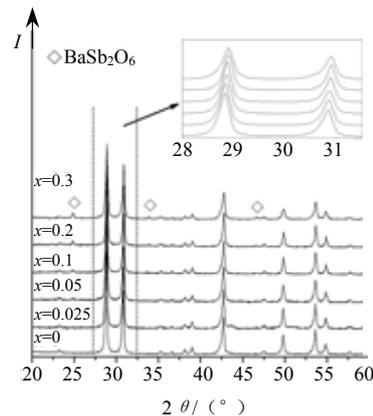


图1 掺杂 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷的 XRD 谱,其中 $x=0\sim 0.20$ 在 900 °C 烧结, $x=0.3$ 在 1080 °C 烧结
Fig.1 The XRD patterns of Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ with 1% of H₃BO₃ additive, $x=0\sim 0.20$ sintered at 900 °C, $x=0.3$ sintered at 1080 °C

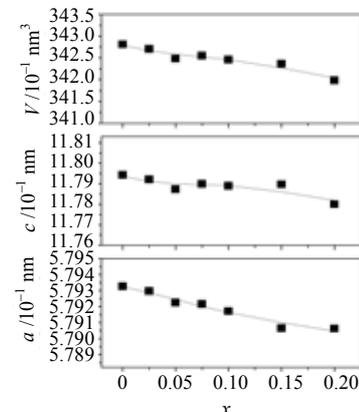


图2 经 900 °C 烧结 1% H₃BO₃ 掺杂的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷晶格常数随 x 值的变化曲线
Fig.2 Lattice parameters of Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ doped with 1% H₃BO₃ as a function of x value

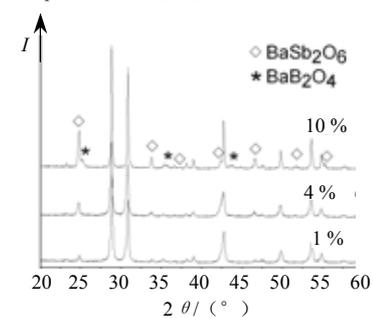


图3 掺杂不同含量 H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{0.7}Sb_{0.3})₄O₁₅ 陶瓷 XRD 谱,其中掺杂 1% H₃BO₃ 的在 1080 °C 烧结,掺杂 4% 和 10% 的在 900 °C 烧结
Fig.3 The XRD patterns of Ba₅(Nb_{0.7}Sb_{0.3})₄O₁₅ with different amounts of addition, sintered at 1080 °C for 1% H₃BO₃; sintered at 900 °C for 4% and 10% H₃BO₃, respectively

的衍射峰强度明显增强,同时还发现 BaB₂O₄ 相。由此可知 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ ($x>0$)与 H₃BO₃ 反应后会生成 BaSb₂O₆ 相和 BaB₂O₄ 相,这与 Kim^[5]等报道 Ba₅Nb₄O₁₅ 中掺入 B₂O₃ 会有具有六方晶系结构的 BaNb₂O₆ 相和 BaB₂O₄ 相生成相似,不同的是用 Sb 取

现第二相 BaSb₂O₆ 的衍射峰,并且随着 x 值进一步的增加,此衍射峰的强度略有增加。此外,通过对图 1 中 XRD 谱的局部放大后可以看出,其衍射峰位置随 x 值的增大而略微向高角度移动。因此根据 Rietveld^[8] 方法采用 Jade5.0 软件对其晶格常数进行计算,结果如图 2 所示。可以发现,随着 x 值的增加,

Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷的 a 轴和 c 轴位置以及晶胞体积 V 均随 x 值的增加而减少,这主要是 Sb⁵⁺半径 (0.06 nm) 比 Nb⁵⁺ (0.065 nm) 更小, Sb 取代 Nb 后晶格畸变所造成,这说明部分 Sb⁵⁺ 进入了主晶格而形成固溶体。实验中还研究了 H₃BO₃ 对 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 相的影响,图 3 为采用相同工艺对 Ba₅(Nb_{0.7}Sb_{0.3})₄O₁₅ 掺入 4%, 10% 的 H₃BO₃ 并在 900 °C 烧结成瓷后的 XRD 谱。可以看出随着 H₃BO₃ 掺入量的增加,第二相 BaSb₂O₆

代 Nb 后生成的是 BaSb₂O₆ 相而不是 BaNb₂O₆ 相, 这表明 Sb 取代 Nb 后会抑制 BaNb₂O₆ 相的生成。

2.2 陶瓷烧结行为

掺杂 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷密度与烧结温度关系见图 4。从图中可见, 掺入 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷基本可在 1 000 °C 以下获得最大密度, 相比 Ba₅Nb₄O₁₅ 陶瓷在 1 400 °C 左右烧结^[4], 可见助烧效果明显。其助烧机理应与 Kim 等^[5]报道一致, 即高温下 B₂O₃ 与 BaO 作用生成含 BaB₂O₄ 的液相从而促进烧结。当 x 值从 0 增加到 0.200, 样品获得最大体积密度时的烧结温度也从 900 °C 增高到 1 000 °C,

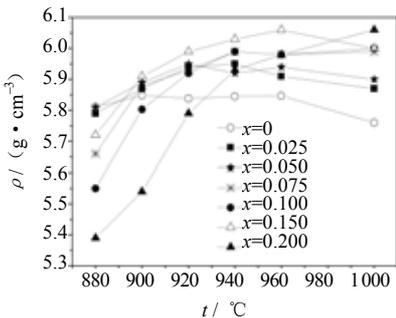
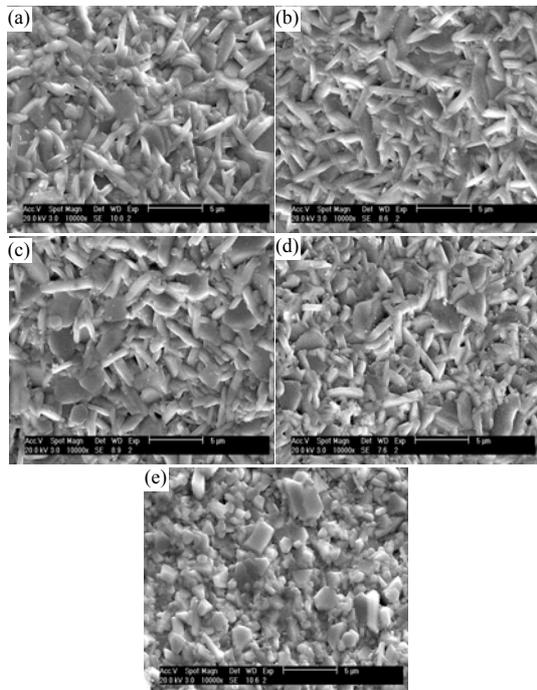


图 4 掺杂 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷密度与烧结温度关系
Fig.4 Bulk densities of Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ ceramics with 1% H₃BO₃ addition as a function of sintering temperature

其原因应与生成的高温相 BaSb₂O₆ 相(1 300 °C 左右烧结)有关。此外, Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷的最大体积密度表现出随着 x 值的增加而增大, 这主要是因为 Sb 比 Nb 具有更大的摩尔质量。

2.3 显微形貌特征

掺杂 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷在 900 °C 烧结时的 SEM 照片见图 5。从图 5 可看出, 各组分的



(a) x=0; (b) x=0.050; (c) x=0.075; (d) x=0.100; (e) x=0.150
图 5 掺杂 1% H₃BO₃ 经 900 °C 烧结的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷 SEM 照片
Fig.5 SEM micrographs of Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ ceramics sintered at 900 °C with 1% H₃BO₃ addition

瓷体在 900 °C 下烧结均较为致密, 气孔较少, 这表明 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷在 x ≤ 0.15 时均可在此温度下烧结成瓷。并且随着 x 值的增加, Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷的显微结构变化较大: 对于 x ≤ 0.05 时晶粒主要以长板状为主, 晶粒在长轴方向的平均尺寸约为 5 μm; 当 x=0.075 时, 部分晶粒形状开始由长板状向圆板状转变; 当 x=0.1 时, 平均晶粒尺寸有所减少且部分圆板状晶粒开始出现棱角; 随 x 继续增大到 0.15, 晶粒形状已完全转变为多面块状颗粒, 晶粒平均尺寸减小到 2 μm 左右且大小不均。这些晶粒形貌的变化说明 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷随 Sb 取代量的增加晶体的生长习性会发生明显的变化。此外, 随 x 值的增加晶粒尺寸减小, 也反映了 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷需要更高的烧结温度。

2.4 微波介电特性

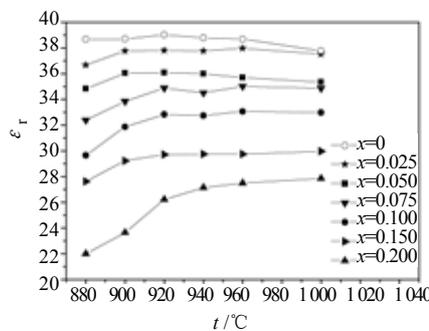


图 6 含 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷 ε_r 与烧结温度的关系
Fig.6 Dielectric constants of 1% H₃BO₃-doped Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ ceramics as a function of sintering temperature

不同烧结温度 1% H₃BO₃ 掺杂 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷的 ε_r 值见图 6。可见, 对于同一组分在不同烧结温度下烧结的试样, ε_r 随烧结温度的变化趋势与其体积密度随烧结温度的变化趋势相同。而同一温度下不同组分试样的 ε_r 却随 x 值增大而逐渐下降, 且下降较为明显。各组分最大 ε_r 随 x 值从 0 增大到 0.200, 由 39.03 逐渐降低到 27.84。由于陶瓷中第二相 BaSb₂O₆ 的微波介电性能未见报道, 因此本实验对其微波介电性能进行研究, 结果发现采用相同工艺在 1 340 °C 烧结的 BaSb₂O₆ 陶瓷微波介电性能为: ε_r=8.71, Q · f=17 362 GHz 和 τ_f=-45 × 10⁻⁶ / °C。因此根据介电常数的混合法则, 样品 ε_r 下降的原因应与 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷掺入 1% H₃BO₃ 后生成的低 ε_r 相 BaSb₂O₆ 有关。此外, 根据克劳修斯^[9]方程:

$$\epsilon_r = 1 + N\alpha E_i / (\epsilon_0 E) \quad (2)$$

式中: N 为电介质每单位体积中的分子数; α 为离子极化率, E_i 为有效电场。降低 N, α 和 E_i 均可以降低 ε 值。本实验中由于 Sb 取代 Nb 后晶胞体积的减少(如图 2)导致了 NbO₆ 八面体向内收缩, 体积变小, 从而降低了 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷的离子极化率, 这也导致 ε_r 随 Sb 取代量的增加而减少^[7]。

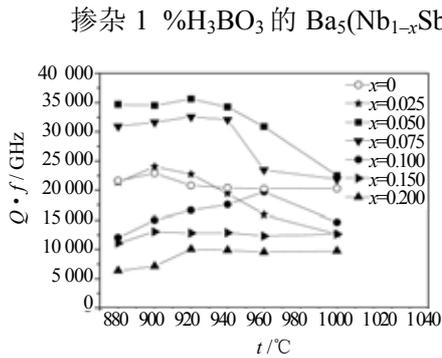


图7 掺杂1% H₃BO₃的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷的 $Q \cdot f$ 值与烧结温度的关系曲线
Fig.7 Quality factors of Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ ceramics with 1% H₃BO₃ additions sintering at different temperature

基本上随 x 值的增大呈现先升高后下降的趋势。当 x 从 0 增大到 0.050, 各组分最大 $Q \cdot f$ 值由 22 890 GHz 升高至 35 630 GHz。这可能与具有较高 $Q \cdot f$ 值的 BaSb₂O₆ 相随 x 值的增大逐渐取代陶瓷样品中的低 $Q \cdot f$ 值相 BaNb₂O₆ ($Q \cdot f = 4\ 000$ GHz)^[5] 有关; 当 x 由 0.050 继续增大到 0.200, 各组分最大 $Q \cdot f$ 值则逐渐降低到 10 069 GHz。其原因主要有两方面: 一是 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷中随 x 值增大而增加的第二相 BaSb₂O₆ 具有较低的 $Q \cdot f$ 值, 此相和主晶相复合后导致总体的 $Q \cdot f$ 值下降; 二是 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷在 $x > 0.050$ 后晶粒尺寸开始逐渐减小 (如图 5), 这增加了晶界的数量, 同时也增加了由晶界所导致的缺陷, 如气孔、空位、和杂相等, 从而也降低了材料的 $Q \cdot f$ 值。

采用 1% H₃BO₃ 掺杂 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷在 900 烧结时的谐振频率温度系数 τ_f 随 x 值变化如图 8 所示。随着 x 从 0 增加到 0.200, 烧结样品的 τ_f 值从 $62 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ 持续降低到 $7.7 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ 。Lee 等^[10]通过对 MNb₂O₆ 体系研究时发现, 材料晶相组成保持不变时,

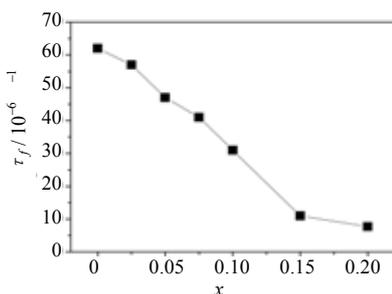


图8 经 900 烧结掺杂 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷谐振频率温度系数 τ_f 随 x 值的变化曲线
Fig. 8 The temperature coefficients of resonant frequency of 900 sintered Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ ceramics with 1% H₃BO₃ additions as a function of x

陶瓷的 τ_f 值下降。

2.5 共烧实验

掺杂 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{0.8}Sb_{0.2})₄O₁₅ 陶瓷与丝网

印刷 Ag 浆在 900 共烧后的 SEM 断面照片如图 9(a)。可以看出 Ag 电极与 Ba₅(Nb_{0.8}Sb_{0.2})₄O₁₅ 陶瓷之间相容性较好, 未出现裂纹和分层。此外, EDS 对试样中 Ag 元素分布的线扫描如图 9(b), 可见在 Ag 电极和陶瓷的交接附近并未有明显的 Ag 扩散现象。

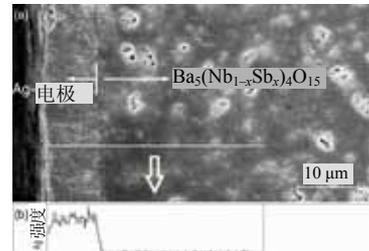


图9 掺杂 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{0.8}Sb_{0.2})₄O₁₅ 陶瓷与 Ag 浆 900 共烧后 SEM 断面照片(a)及 Ag 元素分布 EDS (b)
Fig.9 SEM image (a) and EDS (b) of Ba₅(Nb_{0.8}Sb_{0.2})₄O₁₅ with 1% H₃BO₃ cofired with Ag electrode in air at 900 for 2 h

3 结论

Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ ($x=0 \sim 0.150$) 陶瓷通过掺杂 1% H₃BO₃ 后均可在 900 左右烧成, 其助烧机理是高温时形成 BaB₂O₄ 液相促进烧结; Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷中掺入 1% H₃BO₃ 会有少量 BaSb₂O₆ 相和 BaB₂O₄ 相生成; Sb 取代 Nb 对 Ba₅(Nb_{1-x}Sb_x)₄O₁₅ 陶瓷的微波性能有较大影响, 随 x 值从 0 增大到 0.200 不同烧成温度各组分试样的最大 ϵ_r 由 39.03 线性降低到 27.84, $Q \cdot f$ 值则先由 $x=0$ 时的 22 890 GHz 升高至 $x=0.050$ 时的 35 630 GHz, 后又降低到 $x=0.200$ 时的 10 069 GHz; 900 烧结时陶瓷样品的谐振频率温度系数 τ_f 随 x 增加逐渐从 $62 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ 降低到 $7.7 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$ 。在 900 的烧成温度下掺杂 1% H₃BO₃ 的 Ba₅(Nb_{0.85}Sb_{0.15})₄O₁₅ 陶瓷有较好的微波介电性能: $\epsilon_r=29.21$, $Q \cdot f=13\ 266$ GHz, $\tau_f=11 \times 10^{-6} \text{ } ^{-1}$, 并能与 Ag 电极有较好的相容性, 基本满足 LTCC 工艺需求。

参考文献:

- [1] Galasso F, Katz L. Preparation and Structure of Ba₅Ta₄O₁₅ and Related Compounds [J]. Acta Crystallogr, 1961, 14: 647-650.
- [2] Huang Q W, Wang P L, Cheng Y B, et al. XRD analysis of formation of strontium barium niobate phase [J]. Mater Lett, 2002, 56 (6): 915-920.
- [3] Sreemoolanadhan H, Isaac J, Solomon S, et al. Dielectric properties of Ba₅Nb₄O₁₅ ceramics [J]. Phys Status Solid, 1994, 143: 45-48.
- [4] Jawaha I N, Mohananb P, Sebastiana M T. A₅B₄O₁₅ (A=Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B=Nb, Ta) microwave dielectric ceramics [J]. Mater Lett, 2003, 57: 4043-4048.
- [5] Kim D W, Kim J R, Yoon S H, et al. Microwave dielectric properties of low-fired Ba₅Nb₄O₁₅ [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(11): 2759-2762.
- [6] Kim D W, Youn H J, Hong K S, et al. Microwave dielectric properties of (1-x) Ba₅Nb₄O₁₅-xBaNb₂O₆ mixtures [J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41(6A): 3812-3816.
- [7] Wang N, Zhao M Y, Li W, et al. The sintering behavior and microwave dielectric properties of Bi(Nb, Sb)O₄ ceramics [J]. Ceram Int, 2004, 30: 1017-1022.
- [8] Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [J]. J Appl Crystallogr, 1969, 2: 65-71.
- [9] 李翰如. 电介质物理导论[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1990.
- [10] Lee H J, Kim I T, Hong K S. Dielectric properties of AB₂O₆ compounds at microwave frequencies (A = Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Zn, and B = Nb, Ta) [J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: 1318-1320.

(编辑: 曾革)