

Al₂O₃ 掺杂对 Ba₄Sm_{9.33}Ti₁₈O₅₄ 陶瓷显微结构和介电性能的影响

姚晓刚, 林慧兴, 姜少虎, 陈 玮, 罗 澜

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 采用固相反应法制备了 Ba₄Sm_{9.33}Ti₁₈O₅₄ (简称 BST)·xwt%Al₂O₃ (x=0~1.5)微波介质陶瓷. 研究了掺杂 Al₂O₃ 对 BST 陶瓷的显微结构和介电性能的影响. 扫描电镜和能谱分析结果显示: 未掺杂的 BST 陶瓷中有少量 Sm₂Ti₂O₇ 相, 随着增加 Al₂O₃ 掺入量, Sm₂Ti₂O₇ 相消失, BST 陶瓷中先后产生了 BaTi₄O₉ (x≥0.6) 和 BaAl₂Ti₅O₁₄ (x≥1.0) 两种新相. 介电性能测试结果表明 Sm₂Ti₂O₇ 相的消失以及少量 BaTi₄O₉ 相的形成, 能显著提高 BST 陶瓷的 Qf 值, 但会降低陶瓷的介电常数. 当 Al₂O₃ 的掺入量从 0.6wt% 增加到 1.0wt% 时, BaTi₄O₉ 相的量逐渐增加, 引起 BST 陶瓷的 Qf 值略微下降. BaAl₂Ti₅O₁₄ 相的产生会同时降低 BST 陶瓷的介电常数和 Qf 值. 掺入 0.6wt% Al₂O₃ 的 BST 陶瓷在 1340℃ 烧结 3 h 后具有最佳的介电性能: $\epsilon_r=74.7$, $Qf=10980$ GHz, $\tau_f=-11.8\times10^{-6}/^\circ\text{C}$.

关 键 词: 微波介质陶瓷; Ba₄Sm_{9.33}Ti₁₈O₅₄; Al₂O₃; 介电性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effects of Al₂O₃-doping on the Microstructure and Dielectric Properties of Ba₄Sm_{9.33}Ti₁₈O₅₄ Ceramics

YAO Xiao-Gang, LIN Hui-Xing, JIANG Shao-Hu, CHEN Wei, LUO Lan

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Ba₄Sm_{9.33}Ti₁₈O₅₄ (BST) · xwt%Al₂O₃ (x=0~1.5) microwave dielectric ceramics were prepared by solid state reaction method. The effects of Al₂O₃ on the microstructure and dielectric properties of BST ceramics were studied. With the increasing amount of Al₂O₃, the Sm₂Ti₂O₇ phase observed in the undoped BST ceramics disappeared and new phases BaTi₄O₉ (x≥0.6) and BaAl₂Ti₅O₁₄ (x≥1.0) were found in BST ceramics successively as identified by SEM and EDS analysis. It was showed that the disappearance of Sm₂Ti₂O₇ phase and the formation of a small amount of BaTi₄O₉ phase significantly improved the Qf values of the BST ceramics, at the cost of dielectric constant. Further increasing the amount of Al₂O₃ produced more BaTi₄O₉ led to a slight decrease in Qf values. However, both the dielectric constant and Qf values were deteriorated with the appearance of BaAl₂Ti₅O₁₄. BST ceramics with 0.6wt% Al₂O₃ doped sintered at 1340℃ for 3 h obtained the best dielectric properties: $\epsilon_r=74.7$, $Qf=10980$ GHz, $\tau_f=-11.8\times10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Key words: microwave dielectric ceramics; Ba₄Sm_{9.33}Ti₁₈O₅₄; Al₂O₃; dielectric properties

微波介质陶瓷广泛地应用于移动通信和卫星通信领域, 主要用来制作微波介质谐振器、滤波器和介质天线等等^[1-3]. 与传统的金属谐振腔相比, 用高介电常数微波介质陶瓷制作的谐振腔能够保证大部

分场都在电介质内, 且成本低、尺寸和重量小很多, 更容易与微波集成电路组合, 因此具有非常广阔的应用前景^[4].

用于制作谐振器和滤波器的微波介质陶瓷材料

收稿日期: 2012-03-29; 收到修改稿日期: 2012-05-24

作者简介: 姚晓刚(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: rockyao@student.sic.ac.cn

通讯作者: 罗 澜, 教授. E-mail: lanluo@mail.sic.ac.cn

需要满足三个要求: 1) 尽可能高的介电常数 ϵ_r ; 2) 高品质因数 Qf (低介电损耗); 3) 近零的谐振频率温度系数 τ_f ^[5]. 在众多高介电常数微波介质陶瓷体系中, 最重要的是具有类钨青铜型钙钛矿结构的 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ln}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, 0 \leq x \leq 2/3$) 体系^[6]. 其中的 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 系统具有高的介电常数 (≈ 80), 以及较小的谐振频率温度系数 ($\approx -6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[7], 受到了广泛关注. 但是 BST 系统的不足之处在于 Qf 值不高 ($\approx 8000 \text{ GHz}$), 如何提高 BST 系统的 Qf 值是急需解决的问题. Ohsato^[8] 研究发现当 $x=2/3$ 时, Ba^{2+} 和 Sm^{3+} 在晶格中有序分布, 此时 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 系统的结构具有最小的内应力, 从而具有最高的品质因数. Chen 等^[9] 用 Nd 和 Sn 同时分别取代 Sm 和 Ti, 得到了 $\epsilon_r=82$, $Qf=10000 \text{ GHz}$, $\tau_f=17 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 的微波介质陶瓷. 前期研究发现, 添加少量受主氧化物如 MgO 或 Al_2O_3 可以有效地阻止 BST 系统中的 Ti^{4+} 被还原, 从而提高 BST 陶瓷的 Qf 值^[10], 但并未研究这些氧化物掺入量的变化对 BST 陶瓷介电性能的影响. 本工作主要通过改变 Al_2O_3 的掺入量, 来研究 Al_2O_3 含量的变化对 BST 陶瓷显微结构和介电性能的影响.

1 实验部分

1.1 BST-A 陶瓷的制备

采用传统的固相反应法来制备 $\text{Ba}_4\text{Sm}_{9.33}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 微波介质陶瓷. 以 BaCO_3 (99.9%)、 Sm_2O_3 (99.9%) 和 TiO_2 (99.9%) 为起始反应物, 按上述化学式精确称量后球磨混合 24 h. 随后将混合料烘干并在 1150°C 煅烧 3 h. 煅烧后的 BST 陶瓷粉按计量比 $\text{Ba}_4\text{Sm}_{9.33}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54} \cdot x\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5$) 分别加入 Al_2O_3 (99.9%) 后球磨混合 24 h. 混合料烘干后加入 6wt%~8wt% 的 PVA 造粒, 然后压成 $\phi 16 \text{ mm} \times (8 \sim 10) \text{ mm}$ 的圆柱体. 将这些样品在 500°C 保温 1 h 后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升到 $1300 \sim 1380^\circ\text{C}$, 在空气气氛下烧结 3 h 后得到 BST-A 微波介质陶瓷.

1.2 结构表征和介电性能测试

BST-A 陶瓷的密度用阿基米德法测定. 采用 Rigaku RAX-10 型 X 射线衍射仪对 BST-A 陶瓷粉进行物相分析. 用 JEOL JSM-6360LV 场发射扫描电子显微镜对陶瓷样品的表面形貌进行观察. 用 Agilent E8363A 网络分析仪对表面抛光后的 BST-A 陶瓷进行介电性能测试. 在测定谐振频率温度系数 τ_f 时, 测试设备放入自动调温器中, 测试温度范围

为 20°C 到 80°C . τ_f 可以通过记录频率的改变后根据 (1) 式来计算得出

$$\tau_f = \frac{f_2 - f_1}{f_1(T_2 - T_1)} \quad (1)$$

此处 f_1 和 f_2 分别代表在 20°C 和 80°C 测得的频率.

2 结果和讨论

2.1 BST-A 陶瓷的显微结构

图 1 是掺入不同含量 Al_2O_3 的 BST-A 陶瓷密度与烧结温度的关系曲线, 从图中可以看到, 随着烧结温度的升高, BST-A 陶瓷的密度先增加后降低, 在 $1340 \sim 1360^\circ\text{C}$ 达到最大值, 掺入 Al_2O_3 并未引起 BST-A 陶瓷烧结温度的变化. 未添加 Al_2O_3 的 BST 陶瓷的最大密度约为 5.83 g/cm^3 , 相对密度达到 98.5%. 随着 Al_2O_3 掺入量的增加, BST-A 陶瓷的密度逐渐下降.

图 2 为掺入不同含量 Al_2O_3 的 BST-A 陶瓷的粉末 XRD 图谱. 从图 2(a) 中可以看到, 随着 Al_2O_3 掺入量的增加, 并未发现除主晶相 $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 以外的晶相. 这是因为 Al_2O_3 的掺入量较小, 即使产生了新相, 也难以通过 XRD 鉴别出来, 另外也可能由于新相衍射峰与主晶相重叠. 从图 2(b) 中可以看出, 随着 Al_2O_3 的掺入量从 0 增加到 1.2wt%, 衍射峰逐渐向 2θ 值减小的方向移动, 根据 Bragg 衍射公式可以推知晶胞参数在逐渐变大. Ohsato 等^[11] 曾用 Al 取代 Ti, 并且通过改变 $(\text{Ba}_{4.2}\text{Sm}_{9.2})$ 的组成来平衡电荷, 结果发现晶胞参数随着 Al 的增加逐渐减小. 这两个截然相反的结果是由于掺杂原理的不同引起的. 在本工作的 BST-A 系统中, 晶胞参数随着 Al_2O_3 掺入量的增加而增大, 这是由于 Al^{3+} 进入了 BST 晶格结构的间隙位置, 引起晶格结构扩张的结果. 因为

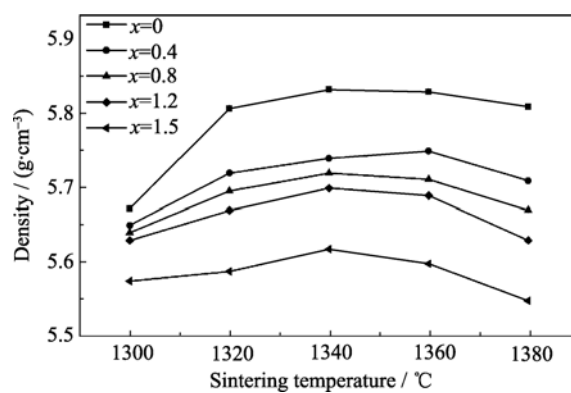


图 1 不同 Al_2O_3 掺入量的 BST-A 陶瓷密度与烧结温度的关系曲线

Fig. 1 Relationship between the densities of BST-A ceramics doped with different amounts of Al_2O_3 and sintering temperature

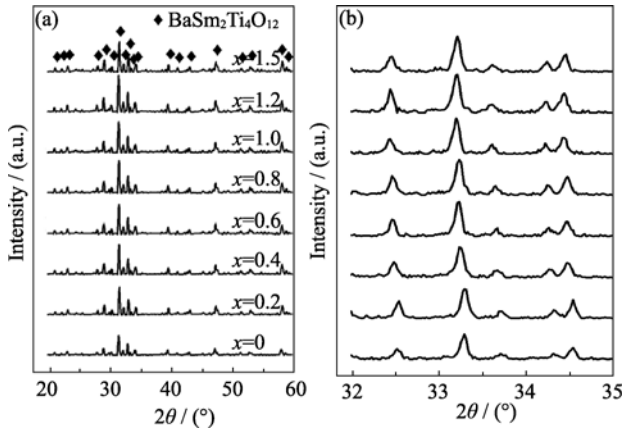


图 2 不同 Al₂O₃ 掺入量的 BST-A 陶瓷的粉末 XRD 图谱
Fig. 2 Powder XRD patterns of BST-A ceramics doped with different amounts of Al₂O₃
(a) Whole diffraction scale; (b) Partial enlarged

无论是 Ti⁴⁺(*r*=0.0605 nm) 被半径更小的 Al³⁺(*r*=0.0535 nm) 取代^[12], 还是 BaTi₄O₉ 和 BaAl₂Ti₅O₁₄ 相的形成, 都会使 BST 系统的晶格结构

收缩. 可以推知, Al₂O₃ 在 Ba₄Sm_{9.33}Ti₁₈O₅₄ 系统中的固溶极限约为 1.2wt%.

图 3 为不同 Al₂O₃ 掺入量的 BST-A 陶瓷热腐蚀后的 SEM 照片. 从图 3(a)中可以观察到未添加 Al₂O₃ 的 BST 陶瓷中有少量的非棒状第二相(图 3(a)中的 A), 能谱分析显示晶相 A 的组成为 Sm₂Ti₂O₇, 见表 1. 掺入少量 Al₂O₃ 后, Sm₂Ti₂O₇ 相消失, 得到单相的 BST-A 陶瓷, 如图 3(b)、(c)所示. 当 Al₂O₃ 的掺入量达到 0.6wt%~0.8wt%时, BST 系统中产生了少量的 BaTi₄O₉ 相(图 3(e)中的 B). 继续增加 Al₂O₃ 的掺入量, BaTi₄O₉ 相逐渐增加, 同时主晶相的晶粒尺寸逐渐减小, 如图 3(f)所示. 从图 3(g)和(h)中可以观察到, 当 Al₂O₃ 的掺入量达到 1.2wt%时, 产生了一种新相(图 3(g)中的 C), 能谱分析确定为 BaAl₂Ti₅O₁₄, 可以断定这是 BaTi₄O₉ 与逐渐增加的 Al₂O₃ 反应生成的新相.

2.2 BST-A 陶瓷的介电性能

图 4 是 BST-A 陶瓷的介电常数随着 Al₂O₃ 掺入

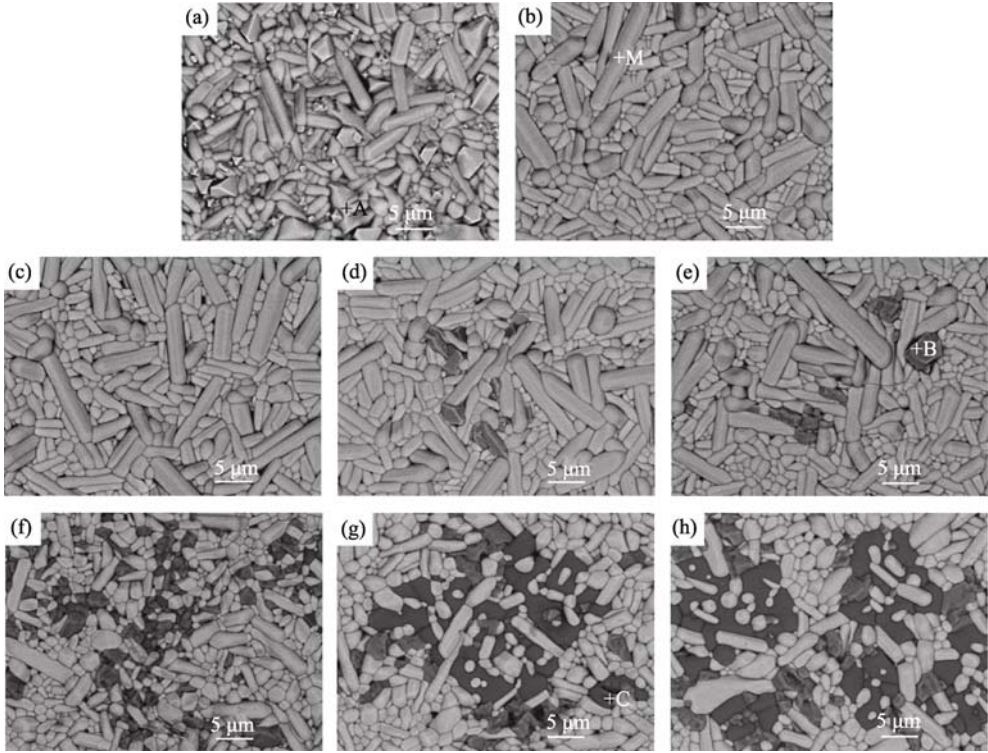
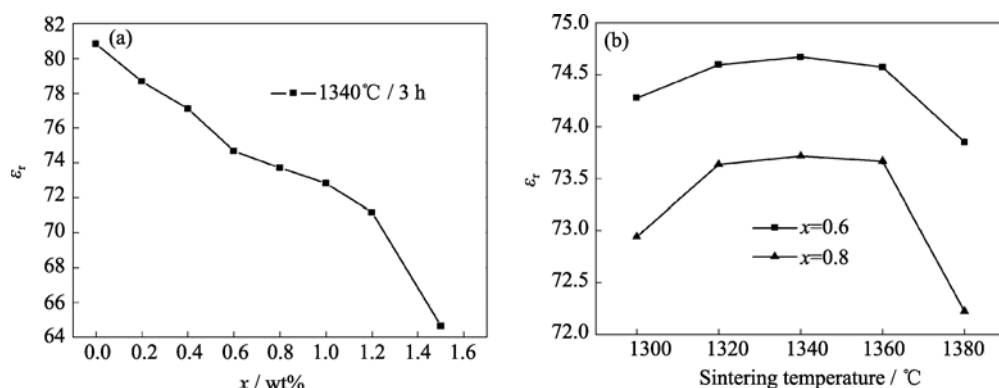


图 3 不同 Al₂O₃ 掺入量的 BST-A 陶瓷 1260℃热腐蚀 30 min 后的表面 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of BST-A ceramics doped with different amounts of Al₂O₃ after hot corrosion at 1260℃ for 30 min
(a) 0; (b) 0.2wt%; (c) 0.4wt%; (d) 0.6wt%; (e) 0.8wt%; (f) 1.0wt%; (g) 1.2wt%; (h) 1.5wt%

表 1 图 3 中晶相的 EDS 能谱分析结果

Table 1 EDS analysis results of all the phases appeared in Fig. 3

Phase	Ba/at%	Sm/at%	Al/at%	Ti/at%	O/at%	Atomic ratio	Composition
M	4.86	9.56	—	22.02	63.55	1:1.97:4.53:13.07	BaSm ₂ Ti ₄ O ₁₂
A	—	18.52	—	19.00	62.48	1:1.03:3.37	Sm ₂ Ti ₂ O ₇
B	7.12	0.24	—	28.88	63.75	1:4.06:8.95	BaTi ₄ O ₉
C	4.43	0.22	8.58	22.98	63.79	1:1.94:5.18:14.4	BaAl ₂ Ti ₅ O ₁₄

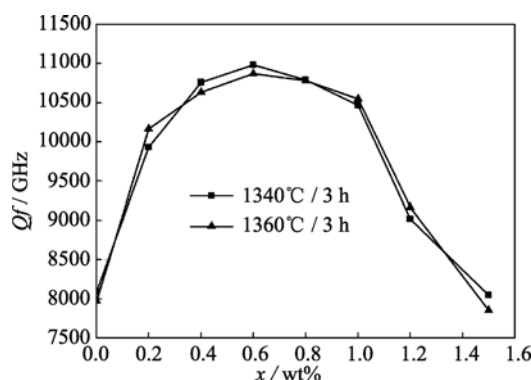
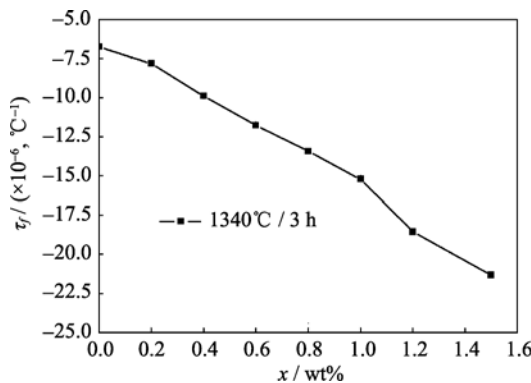
图 4 BST-A 陶瓷的介电常数与(a) Al_2O_3 掺入量和(b)烧结温度的关系曲线Fig. 4 Relationships between the dielectric constant of BST-A ceramics and amount of Al_2O_3 (a) and sintering temperature (b)

量和烧结温度的变化曲线. 从图 4(a)中可以发现, BST-A 陶瓷的介电常数随着 Al_2O_3 掺入量的增加逐渐降低, 与图 2 中密度随 Al_2O_3 掺入量的变化规律相似. 因为对于同一种陶瓷体来说, 密度越高意味着气孔率越低, 从而介电常数越高. 另一方面, 随着 Al_2O_3 掺入量的增加, 系统中产生了新相 BaTi_4O_9 ($\epsilon=37$)^[13] 和 $\text{BaAl}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ ($\epsilon=35$), 根据对数混合规律^[14]可知, 低介电常数相的产生会降低系统的介电常数. 从图 4(b)中可以观察到, BST-A 陶瓷的介电常数随着烧结温度的升高, 先增加后降低, 在 1340°C 具有最大值. 并且当烧结温度高于 1360°C 时, 介电常数明显下降, 这是过烧的缘故. 陶瓷过烧^[15]会导致晶粒异常长大, 气孔率增加, 从而降低系统的介电常数.

图 5 是 BST-A 陶瓷的 Qf 值随 Al_2O_3 掺入量的变化曲线. 从图中可以看到, 在 1340 和 1360°C 烧结 3 h 后, BST-A 陶瓷的 Qf 值均随着 x 的增加, 先增加后降低, 在 $x=0.6$ 处具有最大值. 影响微波介质陶瓷介电损耗的因素包括内在因素和外在因素两个方面. 内在因素主要与晶格结构以及晶格振动模式有关; 外在因素则与晶格的完美性, 如有无杂质、缺陷、气孔, 晶粒大小及晶界有关^[16-17]. 结合图 3 可知, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相的消失以及 BaTi_4O_9 相的产生, 显著提高了 BST-A 陶瓷的 Qf 值. $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相具有烧绿石结构, 其中存在氧离子电导, 常用于固体氧化物燃料电池作为电解质^[18]. 在 BST 系统中, 少量 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相的形成会产生离子电导, 增加系统的介电损耗. 而 BaTi_4O_9 相具有较低的介电损耗, 其 Qf 值约为 22700 GHz ^[19], 因此少量 BaTi_4O_9 的形成对提高 BST 陶瓷的 Qf 是有利的. 当 x 大于 0.6 时, 主晶相 BST 的晶粒尺寸逐渐减小; 另一方面, 随着系统中产生的 BaTi_4O_9 相逐渐增加, BST 晶格结构中 Ba^{2+} 离子的空位缺陷也逐渐增加. 这两者共同作用, 使 BST-A 陶瓷的介电损耗增加, Qf 下降. 当 x 大于 1.0 时, 形

成了介电损耗较大的 $\text{BaAl}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 相 ($Qf=3500\text{ GHz}$), 导致 BST-A 陶瓷的 Qf 值急剧下降. 掺入 0.6wt% 的 Al_2O_3 在 1340°C 烧结 3 h 后, 能将 BST-A 陶瓷的 Qf 值从 8090 GHz 提高到 10980 GHz .

图 6 是 BST-A 陶瓷的谐振频率温度系数随 Al_2O_3 掺入量的变化曲线, 从图中可以发现, 随着 Al_2O_3 掺入量的增加, BST-A 陶瓷的 τ_f 单调递减. Reaney 等^[20]研究发现钨青铜型钙钛矿结构的

图 5 BST-A 陶瓷的 Qf 值与 Al_2O_3 掺入量的关系曲线Fig. 5 Relationship between Qf of BST-A ceramics and amount of Al_2O_3 图 6 BST-A 陶瓷的谐振频率温度系数与 Al_2O_3 掺入量的关系曲线Fig. 6 Relationship between the temperature coefficient of resonator frequency (τ_f) of BST-A ceramics and amount of Al_2O_3

BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=La、Pr、Nd 和 Sm) 微波介质陶瓷的 τ_f 值与结构的容忍因子有关. 他们认为 τ_f 随着容忍因子的增大而增大, 随着容忍因子的减小而减小. 并且提出 Ba_{6-3x}Ln_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ 系统的容忍因子可按式(2)计算^[21]:

$$t = \frac{\left[\left(\frac{4}{5} + \frac{x}{5} \right) R_{\text{Ln}^{3+}} + \left(\frac{1}{5} - \frac{x}{5} \right) R_{\text{Ba}^{2+}} \right] + R_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2}(R_{\text{Ti}^{4+}} + R_{\text{O}^{2-}})} \quad (2)$$

在本工作中, 随着 Al₂O₃ 掺入量的增加, BaTi₄O₉ 相以及 BaAl₂Ti₅O₁₄ 相的形成降低了固溶体结构中 Ba²⁺ 的含量, 减小了 Ba²⁺ 的平均离子半径, 导致了容忍因子 t 的降低, 所以 τ_f 会单调递减.

3 结论

采用固相烧结法制备了 Al₂O₃ 掺杂的 Ba₄Sm_{9.33}Ti₁₈O₅₄ 微波介质陶瓷 (BST-A), 研究了 Al₂O₃ 掺杂对 BST 陶瓷的显微结构和介电性能的影响. 研究发现, 掺入 Al₂O₃ 能使原 BST 系统中产生的 Sm₂Ti₂O₇ 相消失, 显著提高系统 Qf 值. 随着 Al₂O₃ 掺入量的增加, Al³⁺ 进入固溶体结构中, 导致晶格膨胀, 先后产生了 BaTi₄O₉ 和 BaAl₂Ti₅O₁₄ 两种晶相. 少量 BaTi₄O₉ 的产生能提高 BST 陶瓷的 Qf 值. 随着 Al₂O₃ 掺入量的增加, BST 陶瓷的密度逐渐下降, 介电常数和谐振频率温度系数也单调递减. 掺入 0.6wt%Al₂O₃ 的 BST 陶瓷, 在 1340℃ 烧结 3 h 后具有最佳的介电性能: $\epsilon_r=74.7$, $Qf=10980$ GHz, $\tau_f=-11.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

参考文献:

- [1] Reaney I M, Iddles D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(7): 2063–2072.
- [2] Wersing W. Microwave ceramics for resonators and filters. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1996, **1**(5): 715–731.
- [3] Iqbal Y, Manan A., Reaney I M. Low loss Sr_{1-x}Ca_xLa₄Ti₅O₁₇ microwave dielectric ceramics. *Mater. Res. Bull.*, 2011, **46**(7): 1092–1096.
- [4] 波 扎. 微波工程, 3 版. 北京: 电子工业出版社, 2006.
- [5] Bahel S, Narang S B. Optimization of dielectric properties of barium rare earth titanate by complex substitution. *Ceram. Int.*, 2010, **36**: 251–255.
- [6] Yu X H, Zhou D X, Gong S P. Development of BaO-Ln₂O₃-TiO₂ microwave dielectric ceramics. *Materials Review*, 2007, **21**(2): 30–33.
- [7] Ohsato H, Ohhashi T, *et al.* Microwave dielectric properties and structure of the Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ solid solution. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**: 187–191.
- [8] Ohsato H. Science of tungstenbronze-type like Ba_{6-3x}R_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ (R=rare earth) microwave dielectric solid solutions. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 2703–2711.
- [9] Chen X M, Li Y. A- and B site cosubstituted Ba_{6-3x}Sm_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ microwave dielectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(3): 579–584.
- [10] Yao X G, Lin H X, Chen W, *et al.* Anti-reduction of Ti⁴⁺ in Ba_{4.2}Sm_{9.2}Ti₁₈O₅₄ ceramics by doping with MgO, Al₂O₃ and MnO₂. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(4): 3011–3016.
- [11] Mizuta M, Ohsato H, Uenoyama K, *et al.* Formation of tungsten bronze-type (Ba_{6-3x}Sm_{8+2x})₄Ti_{18-y}Al_yO₅₄ ($\alpha=l+y/36$) solid solutions and microwave dielectric properties. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: 5065–5068.
- [12] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A*, 1976, **32**(5): 751–767.
- [13] Mhaisalkar S G, Readey D W, Akbar S A. Microwave dielectric properties of doped BaTi₄O₉. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(4): 1894–1898.
- [14] Wu J M, Chang M C, Yao P C. Reaction sequence and effects of calcination and sintering on microwave properties of (Ba,Sr)O-Sm₂O₃-TiO₂ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(6): 1599–1605.
- [15] 姜建华. 无机非金属材料工艺原理. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [16] Guo M, Gong S P, *et al.* A new temperature stable microwave dielectric ceramics: ZnTiNb₂O₈ sintered at low temperatures. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(20): 5988–5995.
- [17] Li M, Feteira A, Mirsaneh M, *et al.* Influence of nonstoichiometry on extrinsic electrical conduction and microwave dielectric loss of BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(12): 4087–4095.
- [18] Lyashenko L P, Belov D A, Shcherbakova L G. Conductivity of Sm₂TiO₅ and Sm₂Ti₂O₇. *Inorg. Mater.*, 2008, **44**(12): 1349–1353.
- [19] Mhaisalkar S G, Readey D W, Akbar S A. Microwave dielectric properties of doped BaTi₄O₉. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(8): 1894–1898.
- [20] Ubic R, Reaney I M, Lee W E. Microwave dielectric properties of solid-solution phase in system BaO-Ln₂O₃-TiO₂ (Ln=Lanthanide cation). *Int. Mater. Rev.*, 1998, **43**(5): 205–219.
- [21] Reaney I M, Ubic R. Dielectric and structural characteristics of perovskites and related materials as a function of tolerance factor. *Ferroelectrics*, 1999, **228**(1): 23–38.