

DOI: 10.11973/jxgccl201906015

钡掺杂对 $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 陶瓷结构和介电性能的影响

张东¹, 丁士华²

(1. 乐山职业技术学院, 乐山 614000; 2. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘要: 采用固相烧结法制备了 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$, 物质的量比) 陶瓷, 研究了钡掺杂量 x 对陶瓷烧结性能、结构和介电性能的影响。结果表明: 掺杂钡后陶瓷的烧结温度从 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 降至 $960\ ^\circ\text{C}$, 其物相均为单一焦绿石相, 且其衍射峰随钡掺杂量的增加向小角度方向偏移; 陶瓷的介电常数和介电损耗随钡掺杂量的增加而增大; 不同频率下, 不同钡掺杂量陶瓷在低温区域均出现介电弛豫现象; 介电弛豫峰随钡掺杂量的增加逐渐宽化和平坦化, 且向高温方向移动; 随着钡掺杂量的增加, 陶瓷的弛豫程度先减小后增大, 弛豫激活能和温度系数先增大后减小。

关键词: 钡掺杂; $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 陶瓷; 介电弛豫

中图分类号: TM28

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2019)06-0077-05

Effect of Barium Doping on Structure and Dielectric Properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ Ceramics

ZHANG Dong¹, DING Shihua²

(1. Leshan Vocational & Technical College, Leshan 614000, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$, molar ratio) ceramics were prepared by solid sintering method. The effects of barium doping on sintering property, structure and dielectric property of the ceramics were studied. The results show that the sintering temperature of the ceramics decreased from $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ to $960\ ^\circ\text{C}$ after barium doping. The phase of the ceramics was composed of single pyrochlorite, and its diffraction peak shifted to a small angular direction as the doping amount of barium increased. The dielectric constant and dielectric loss of the ceramics increased with increasing barium doping amount. Under different frequencies, the ceramics with different barium doping amount showed dielectric relaxation at low temperatures. The dielectric relaxation peak became widening and flattening with increasing barium doping amount, and shifted to high temperature directions. With increasing barium doping amount, the dielectric relaxation degree of the ceramics decreased first and then increased, and the relaxation activation energy and temperature coefficient increased first and then decreased.

Key words: barium doping; $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ ceramics; dielectric relaxation

0 引言

$\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ (BZN) 微波介质陶瓷具有介电常数高、介电损耗较小、烧结温度较低等优点, 非常适应现代通信微型化、低成本化的发展要求, 可以用作电容器、滤波器、微波谐振器等电子元器件的介质材料^[1]。但是该陶瓷在微波频率下的介电损耗大,

影响了其广泛应用; 通常认为低温介电弛豫是导致室温微波频率下其介电损耗增大的根本原因^[2]。研究人员采用添加低熔点氧化物^[3]、玻璃相掺杂^[4]、离子掺杂改性^[5]以及改变配比^[6]等方法来降低 BZN 基陶瓷的烧结温度以降低其生产成本, 同时提高其介电性能。其中, 在采用与陶瓷基体离子化合价不同的离子进行掺杂改性时, 不同化合价离子取代后需要氧空位来平衡电荷, 由此产生的缺陷偶极子^[5]会增强介电弛豫的影响, 从而增大陶瓷在室温区的介电常数, 因此可以改变介电弛豫峰的位置, 从而达到降低介电损耗的目的。

收稿日期: 2018-12-10; 修订日期: 2019-05-06

基金项目: 四川省教育厅项目(18ZA0248)

作者简介: 张东(1981—), 男, 四川彭山人, 副教授, 硕士

为了探索常温介电性能与低温介电弛豫的关系,作者采用较大半径的 Ba^{2+} 替代 A 位 Bi^{3+} 制备了 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$, 物质的量比,下同)微波介质陶瓷,研究了钡掺杂量对其烧结特性、结构和介电性能的影响,为今后开发高性能微波介质材料体系提供试验依据。

1 试样制备与试验方法

试验原料包括 Bi_2O_3 粉(纯度 99.54%,成都蜀都纳米科技公司)、 Nb_2O_5 粉(纯度 99.575%,株洲硬质合金厂)、 ZnO 粉(纯度 99%,天津恒兴化学试剂)、 BaCO_3 粉(纯度 99%,成都科龙化工)。

采用固相反应法制备钡掺杂 BZN 陶瓷。按照组成为 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 进行配料,将原料与去离子水混合后,在行星式球磨机上进行混料,球磨转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、球磨时间 8 h。将浆料倒入烧杯,放入 100°C 烘箱中烘干。烘干后的粉料过 200 目筛后,在 10 MPa 压力下压制成型。将成型坯体置于烧结炉内进行预烧,预烧温度 800°C 、升温速率 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、保温时间 2.5 h,随炉冷却。将预烧块破碎,手动研磨成粉,过 100 目筛后,放入球磨罐中二次球磨 8 h,浆料烘干后,过 200 目筛,添加质量分数 10% 的聚乙烯醇(PVA)进行造粒。粒料重叠在一起的 80 目筛和 100 目筛,取中间粒径为 $150 \sim 178 \mu\text{m}$ 的粒料,在 300 MPa 压力下干压成尺寸 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的圆片,在烧结炉中于 550°C 保温 5 h 以脱除黏结剂,升温时间为 7 h、升温速率 $1.2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,随炉冷至室温;再将圆片放入烧结炉内,以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $900 \sim 1020^\circ\text{C}$,保温 1 h 烧结。

采用排水法测定试样密度。使用 X'Pert 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。烧结试样用砂纸抛光后被银,置于马弗炉内升温到 810°C ,保温 10 min 形成银电极,采用 Keithley 型高阻计测试电阻率;用 Agilent 4282A 型频谱分析仪和 DWX-1B 型低温介电温谱试验箱进行介电性能检测,试验温度为 $-195 \sim 150^\circ\text{C}$,升温速率为 $2.0^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 烧结密度与电阻率

未掺杂钡的 α -BZN 陶瓷的烧结温度在 1050°C 左右^[5]。由图 1 可见,掺杂钡后,试样均在 960°C 致密成瓷,说明钡掺杂能降低 BZN 陶瓷的烧结温度。

这是因为 BaCO_3 的熔点为 811°C ,略低于 Bi_2O_3 的 (825°C);低熔点组分的掺杂能在一定程度上降低烧结温度。如无特指,后文研究对象均为在 960°C 烧结致密的陶瓷试样。

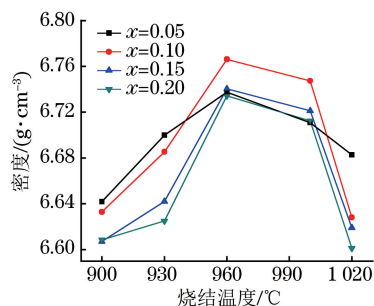


图1 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 试样的密度与烧结温度的关系曲线

Fig.1 Curves of density with sintering temperature of $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ samples

当钡掺杂量 x 分别为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 时, 960°C 烧结试样的密度分别为 6.738, 6.766, 6.741, $6.734 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 可见密度随掺杂量的增加先增大后减小。密度先增大的原因是钡掺杂量越多,在高温烧结过程中形成的液相越多,传质作用越快;液相流入晶界缝隙,排除气孔,使空隙减少^[7],组织变得致密。密度后减小的原因是钡的相对原子质量低于铋的,其大量掺杂使得陶瓷的相对分子质量下降,密度减小。

当钡掺杂量分别为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 时,试样的电阻率分别为 5.05×10^{11} , 4.10×10^{11} , 5.30×10^{11} , $6.65 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见电阻率随钡掺杂量的增加先减小后增大,与密度的变化规律相反。这是因为陶瓷越致密,空隙越少,晶粒越饱满,电阻率越小。

2.2 物相组成及结晶化学特性

由图 2 可知:不同钡掺杂量试样均由单一立方焦绿石相组成,未出现其他杂相。由表 1 可知,随着钡掺杂量的增加,试样的衍射峰向小角度方向移动。根据布拉格公式和晶面间距公式计算晶格常数。当

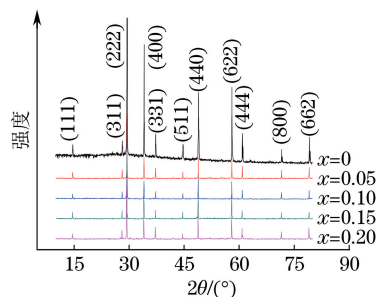


图2 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 试样的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ samples

钡掺杂量分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 时, 晶格常数 a 分别为 1.052 50, 1.053 20, 1.053 75, 1.054 29, 1.055 11 nm; 晶格常数随钡掺杂量的增加而增大。这是因为当掺杂钡后, Ba^{2+} 进入 BZN 晶格, 取代 A 位 Bi^{3+} 形成了置换型固溶体。八配位 Ba^{2+} 的半径为 0.142 nm, 大于 Bi^{3+} 的 (0.117 nm), 其对 Bi^{3+} 的取代使得晶胞中的原子变得更紧凑, 且晶胞体积膨胀, 因此晶格常数随钡掺杂量的增加而增大。

表 1 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 试样部分衍射峰对应的衍射角

Table 1 Diffraction angles corresponding to partial diffraction peaks of $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ samples ($^\circ$)

x	衍射晶面							
	(111)	(311)	(222)	(400)	(331)	(440)	(622)	(800)
0	14.65	28.17	29.45	34.09	37.25	48.91	58.05	71.59
0.05	14.62	28.12	29.42	34.07	37.22	48.87	58.02	71.57
0.10	14.60	28.10	29.40	34.05	37.2	48.85	58.00	71.55
0.15	14.58	28.08	28.37	34.03	37.18	48.83	57.98	71.53
0.20	14.55	28.05	29.35	34.00	37.15	48.80	57.95	71.50

以键价理论为基础, 通过计算键与键之间的强度来判断偶极矩极化能力对介电弛豫的影响。立方相 BZN 的晶胞结构和离子占位^[2]模型为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, 其中 O' 为第 7 位氧, 其偏移量对介电弛豫有直接的影响^[5]。由键价与键长的关系式^[8-9]计算得到, 当钡掺杂量分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 时, A 位阳离子与第 7 位 O' 的平均键长 $R_{(\text{O}'-\text{A})}$ 分别为 2.278 7, 2.280 2, 2.281 4, 2.282 6, 2.284 3 nm。由键价和的计算公式^[8-9]计算得到不同钡掺杂量下四面体间隙中 O' 的键价和 $\text{AV}(\text{O}')$, 如表 2 所示, 其中 $\text{AV}(\text{O}')$ [Bi_4] 表示位于 4 个 Bi^{3+} 所构成的四面体间隙中 O' 的键价和, 以此类推。由表 2 可知, 四面体中 $\text{AV}(\text{O}')$ 随钡掺杂量的增加呈减小趋势, 表明键与键之间的结合力减弱, 即钡离子与其他离子之间的束缚能力减弱, 试样结构变得更加松弛, 这与大尺寸离子掺杂

表 2 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 试样四面体中 O' 的键价和

Table 2 Tetrahedral bond-valence sums of O' of $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ samples

x	不同四面体					
	$[\text{Bi}_4]$	$[\text{Bi}_3\text{Zn}]$	$[\text{Bi}_2\text{Zn}_2]$	$[\text{BiZn}_3]$	$[\text{Ba}_3\text{Zn}]$	$[\text{Ba}_2\text{Zn}_2]$
0	2.401 8	2.012 9	1.624 0	1.235 1	3.304 3	2.484 9
0.05	2.392 0	2.004 6	1.617 3	1.230 0	3.290 8	2.474 8
0.10	2.384 3	1.998 2	1.612 1	1.226 1	3.280 3	2.466 8
0.15	2.376 7	1.991 9	1.607 1	1.222 2	3.269 9	2.459 1
0.20	2.365 4	1.982 4	1.599 4	1.216 4	3.254 3	2.447 3

引起晶胞体积增大的结论相吻合。铋、钡、氧的电负性分别为 2.02, 0.89, 3.44, 可见 $\text{Bi}-\text{O}$ 键的共价键和高于 $\text{Ba}-\text{O}$ 键的, 即 $\text{Bi}-\text{O}$ 共价键的相互作用力强于 $\text{Ba}-\text{O}$ 键的, 因此钡掺杂后四面体内总的结合力减弱, 这与表 2 中 $\text{AV}(\text{O}')$ 的变化规律一致。

2.3 介电频率特性

由图 3(a) 可见: 在低频段, 试样的介电常数随频率的增大快速减小, 其极化响应时间较长, 这主要是因为受到了空间电荷极化的影响^[10]; 随着测试频率的增大, 介电常数逐渐趋于稳定。在频率为 1 MHz 下, 当钡掺杂量由 0.05 增至 0.20 时, 试样的介电常数由 135.1 增大到 153.2, 原因在于钡的极化率 ($6.40 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) 高于铋的 ($6.04 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$), 掺杂钡后试样内离子的总极化率增大^[11], 导致介电常数增大。此外, 由 $\text{AV}(\text{O}')$ 随钡掺杂量的变化结果可知, 键与键之间的结合力随钡掺杂量的增加而减弱, 导致在相同外加电场作用下的极化变得更容易, 因此介电常数增大。

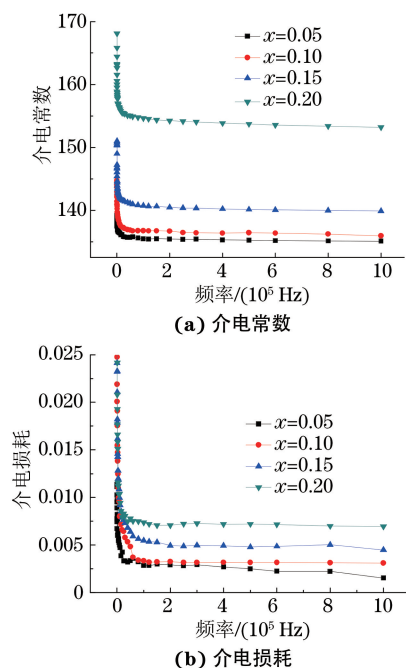


图 3 室温下 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 试样的介电常数和介电损耗随频率的变化曲线

Fig. 3 Curves of dielectric constant (a) and dielectric loss (b) with frequency of $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ samples at room temperature

介电损耗主要受极化损耗和漏导损耗影响, 同时也会受密度、缺陷、杂质等因素的影响。由图 3(b) 可知: 在频率为 1 MHz 下, 当钡掺杂量由 0.05 增至 0.20 时, 试样的介电损耗由 1.52×10^{-3} 增大到 6.95×10^{-3} , 其原因在于尺寸较大的 Ba^{2+} 取代尺寸较小的 A 位 Bi^{3+} 后, 晶胞体积增大, 结构变得疏松,

晶界之间出现较大空隙且氧空位增多,导致漏导损耗增大^[12];不同钡掺杂量试样稳定后的介电损耗较小,均在 10^{-3} 数量级以内。

2.4 介电温度特性

由图 4 和表 3 可知,不同钡掺杂量试样均在一 $100\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内出现介电弛豫现象,介电弛豫峰值温度随测试频率的增大或钡掺杂量的增加而升高。这是因为:随外加电场频率的增大,电场变化周期逐渐短于弛豫极化周期,弛豫时间也逐渐缩短,

极化滞后于电场的变化;但掺杂钡后体系内缺陷偶极子增多,需要更高的温度来维持偶极子对极化响应,因此出现弛豫峰值温度随频率增大向高温方向移动的现象。不等价掺杂容易形成带电荷的氧空位,在外电场作用下形成缺陷偶极矩,偶极子对随掺杂量增加逐渐增多,但温度较低时的极化响应时间较长^[10];当温度升高时,极化粒子热运动逐渐增强,极化响应时间缩短,弛豫极化完全来得及实现极化响应,所以峰值温度随钡掺杂量增加逐渐升高。

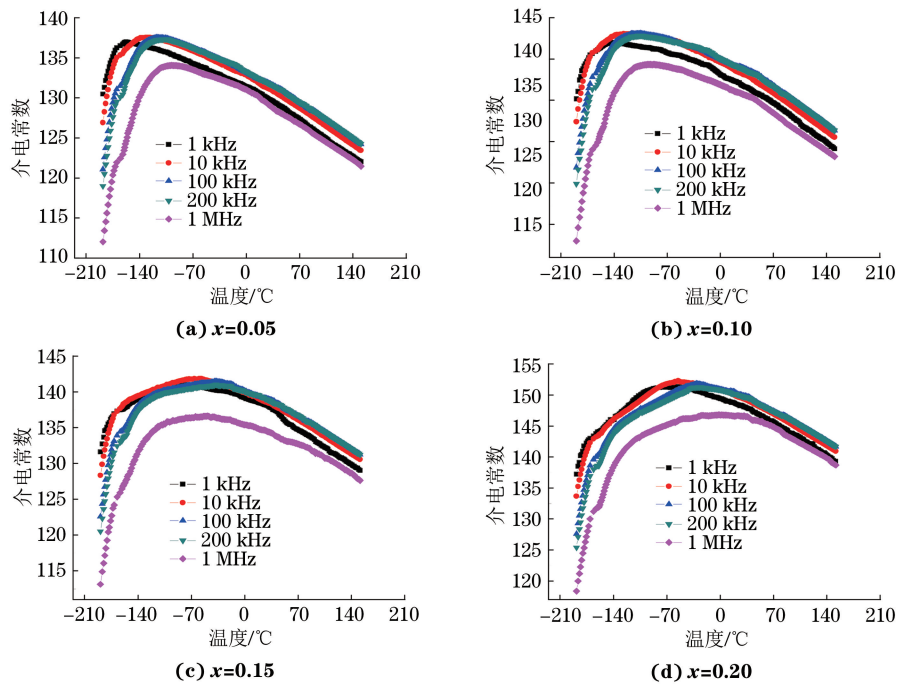


图 4 不同测试频率下 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 试样的介电温谱

Fig.4 Dielectric temperature spectra of $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ samples at different test frequencies

表 3 不同测试频率下 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 试样的介电弛豫峰值温度

Table 3 Dielectric relaxation peak temperatures of $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ samples at different test frequencies $^{\circ}\text{C}$

x	测试频率/kHz				
	1	10	100	200	1 000
0.05	-157.3	-127.5	-115.9	-108.5	-97.8
0.10	-143.1	-127.1	-114.1	-106.5	-94.5
0.15	-90.9	-59.3	-39.0	-37.6	-36.2
0.20	-75.4	-55.1	-31.3	-25.7	-2.4

采用 $\Delta T_{\text{relaxor}}$ 表示介电弛豫程度的大小,其计算公式为

$$\Delta T_{\text{relaxor}} = T_{\text{m}(1\text{ MHz})} - T_{\text{m}(1\text{ kHz})} \quad (1)$$

式中: $T_{\text{m}(1\text{ MHz})}$ 为频率 1 MHz 下的介电弛豫峰值温度; $T_{\text{m}(1\text{ kHz})}$ 为频率 1 kHz 下的介电弛豫峰值温度。

在频率 1 MHz 下,通常用弛豫范围内测试温度

区间介电常数的变化量 $\Delta\epsilon$ 来表征介电弛豫峰值温度的变化。 $\Delta\epsilon$ 越小,弛豫峰越平坦。 $\Delta\epsilon$ 的计算公式为

$$\Delta\epsilon = \epsilon(t_1) - \epsilon(t_0) \quad (2)$$

式中: $\epsilon(t_1)$ 和 $\epsilon(t_0)$ 分别为温度 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的介电常数。

选取 1 kHz、1 MHz 下的介电弛豫峰值温度,根据 Debye 模型^[10] 计算弛豫激活能;在频率 1 MHz 下,选取温度分别为 20, 100 $^{\circ}\text{C}$ 时的介电常数来计算温度系数 τ_f ^[7]。

由表 4 可知,随着钡掺杂量的增加, $\Delta T_{\text{relaxor}}$ 先降低后升高,说明试样的弛豫程度先减小后增大。BZN 陶瓷的介电弛豫程度与其结构转变有关^[13]:当钡掺杂量由 0.05 增至 0.10 时,陶瓷由焦绿石结构向规则立方体结构转变,弛豫程度减小;当钡掺杂量由 0.10 增至 0.20 时,陶瓷结构向正八面体转变,弛

豫程度增大。随着钡掺杂量的增加, $\Delta\epsilon$ 减小,说明介电弛豫峰逐渐宽化和平坦化。当钡掺杂量由0.05增至0.15时,弛豫激活能增大,原因是试样中形成的缺陷偶极子对数量增多,需要更高的能量才能使偶极子的转向跟上外电场的变化;当钡掺杂量增至0.2时,试样结构向正八面体转变,偶极子对称性加强,极化能力增大,导致激活能下降。温度系数随钡掺杂量的增加先增大后减小,说明采用尺寸较大 Ba^{2+} 替代尺寸较小 A 位 Bi^{3+} 的设计方案,可以对温度系数的大小进行调节。

表 4 $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 试样的介电弛豫性能

Table 4 Dielectric relaxation performance of

$\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ samples

x	$\Delta T_{\text{relaxor}}/\text{K}$	$\Delta\epsilon$	激活能/eV	$\tau_f/(10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1})$
0.05	59.5	2.98	0.203	-482.2
0.10	48.6	2.38	0.285	-442.6
0.15	54.7	0.43	0.470	-330.0
0.20	73.0	-3.14	0.437	-349.7

3 结 论

(1) $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 试样均在 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结致密,该烧结温度略低于 $\alpha\text{-Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 陶瓷的,说明钡掺杂有利于降低烧结温度;在 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结后, $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 陶瓷的物相组成与未掺杂钡的一致,均为单一焦绿石相,其衍射峰随钡掺杂量增加向小角度方向偏移,晶胞体积增大。

(2) 在频率 1 MHz 下,随着钡掺杂量的增加, $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 陶瓷的介电常数和介电损耗增大;四面体间隙中第 7 位氧(O')的键价和随钡掺杂量增加呈下降趋势,说明键与键之间的结合力减弱,极化变得更容易,介电常数增大;大尺寸 Ba^{2+} 替代小尺寸 Bi^{3+} 后,晶胞体积增大,陶瓷结构变得疏松,导致漏电损耗增大,介电损耗增大。

(3) 不同频率下, $\text{Bi}_{1.5-x}\text{Ba}_x\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ 陶瓷在低温区域出现介电弛豫现象,介电弛豫峰随着钡掺杂量的增加逐渐宽化和平坦化,且向高温方向移动;随着钡掺杂量的增加,试样的弛豫程度先减小后增大,弛豫激活能和温度系数先增大后减小。

参考文献:

- [1] QASRAWI A F, MERGEN A. Structural, electrical and dielectric properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6.92}$ pyrochlore ceramics[J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 581-587.
- [2] NINO J C, LANAGAN M T, RANDALL C A. Dielectric relaxation in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ cubic pyrochlore[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(8): 4512-4516.
- [3] 金彪, 汪潇, 杨留栓. 掺杂和包覆 H_3BO_3 对 BZN 陶瓷烧结和介电性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(5): 1243-1246.
- [4] 龚雨庭, 钟朝位. $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃掺杂对 BZN 陶瓷介电性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2015, 34(10): 6-9.
- [5] 徐琴, 丁士华, 张倩, 等. Er^{3+} 掺杂对立方焦绿石陶瓷结构与介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(12): 1615-1620.
- [6] WANG Q, WANG H, YAO X. Structure, dielectric and optical properties of $\text{Bi}_{1.5+x}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_{7+1.5x}$ pyrochlores[J]. Ceramics International, 2009, 35(1): 143-146.
- [7] 张东, 丁士华. Co^{2+} 替代 Bi^{3+} 对 $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ 陶瓷介电性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(12): 36-38.
- [8] 彭小松, 丁士华, 宋天秀, 等. Ta_2O_5 掺杂 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ 陶瓷的晶体结构、结晶化学及介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(6): 716-722.
- [9] 胡盛志. 键价理论的研究进展[J]. 大学化学, 2007, 22(6): 1-12.
- [10] 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 39-56.
- [11] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. Journal of Applied Physics, 1993, 73(1): 348-366.
- [12] ZHANG M L, WANG H, YAO X. Effect of Ca substitution on structure and dielectric properties of bismuth-based microwave ceramics[J]. Journal of Electroceramics, 2008, 21(1/2/3/4): 461-464.
- [13] HUANG S M, FENG C D, CHEN L D, et al. Dielectric properties of $\text{SrBi}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramics ($x=0, 0.04$ and 0.2) [J]. Solid State Communications, 2005, 133(6): 375-379.

(上接第 57 页)

- [4] LIAO R D, SUM Y J, ZHANG W Z. Nonlinear analysis of axial-load and stress distribution for threaded connection[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2009, 22(6): 869-875.
- [5] 杜运兴, 欧阳卿, 周芬. 螺栓杆应力集中系数的研究[J]. 工程力学, 2014, 31(10): 174-180.
- [6] 赵少汴. 抗疲劳设计手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2015:

79-83.

- [7] 周志鸿, 李静. 螺栓疲劳强度计算方法的对比与选择[J]. 凿岩机械气动工具, 2005(4): 6-10.
- [8] 陈海平, 曾攀, 方刚, 等. 螺纹副承载的分布规律[J]. 机械工程学, 2010, 46(9): 171-178.
- [9] 马小明, 周阳. 高速双螺杆挤出机螺杆轴断裂失效分析[J]. 机械工程材料, 2017, 41(3): 107-111.