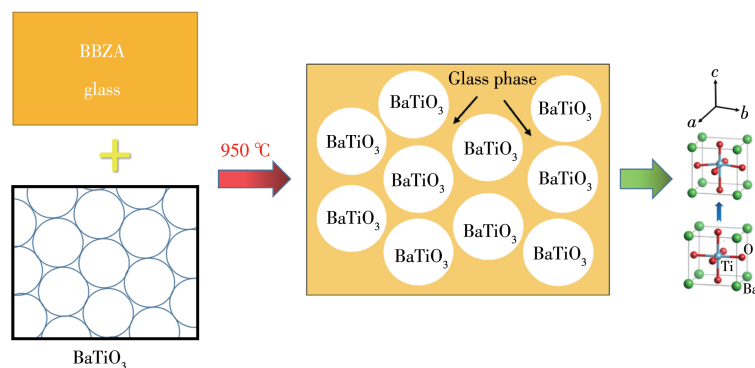


Effect of B_2O_3 - Bi_2O_3 - ZnO - Al_2O_3 glass additive on sintering condition, crystal structure, and dielectric properties of $BaTiO_3$ ceramics

YUAN Qi, LIU Gao-Bin, WANG Sen

DOI:10.11862/CJIC.2023.014

Chinese J. Inorg. Chem., **2023**,**39**(00):-



Using B_2O_3 - Bi_2O_3 - ZnO - Al_2O_3 glass as sintering aid to reduce the sintering temperature of $BaTiO_3$ ceramics and change its lattice constant can inhibit and broaden the Curie peak.

$\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃助烧剂对 BaTiO_3 陶瓷烧结条件、晶体结构和介电性能的影响

袁 琦 刘高斌 王 森*

(辽宁科技大学材料与冶金学院, 鞍山 114051)

摘要: 通过调节 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (BBZA) 玻璃的添加量研究其对钛酸钡 (BaTiO_3) 陶瓷烧结条件、晶体结构和介电性能的影响。结果表明: 添加适量的 BBZA 玻璃能够有效地将 BaTiO_3 陶瓷烧结温度由 1 350 °C 降至 950 °C, 并使其致密化。同时, 添加 BBZA 玻璃后, BaTiO_3 的晶体结构随着烧结温度的升高而发生转变(立方相→四方相)。另外, BBZA 玻璃的引入使 BaTiO_3 陶瓷的居里峰得到了有效的抑制和拓宽。陶瓷微观形貌显示, 玻璃相均匀分布在 BaTiO_3 晶粒表面。优化的 BaTiO_3 陶瓷制备条件如下: BBZA 添加量(质量分数)为 2.0%, 烧结温度为 950 °C。在该条件下制备的 BaTiO_3 陶瓷介电常数达到 1 364, 介电损耗低至 1.2%。

关键词: BaTiO_3 ; $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃; 低温烧结

中图分类号: TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2023)00-0000-07

DOI: 10.11862/CJIC.2023.014

Effect of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ glass additive on sintering condition, crystal structure, and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics

YUAN Qi LIU Gao-Bin WANG Sen*

(School of Materials and Metallurgy Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning 114051, China)

Abstract: The effects of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (BBZA) glass on the sintering conditions, crystal structure, and dielectric properties of barium titanate (BaTiO_3) ceramics were investigated. The results show that the addition of the appropriate amount of BBZA glass powder can effectively reduce the sintering temperature of BaTiO_3 ceramics from 1 350 to 950 °C and make it densified. Consequently, the structure of BaTiO_3 phase changed (cubic phase → tetragonal phase) with the increase of sintering temperature after adding BBZA glass. Additionally, the Curie peak of BaTiO_3 ceramics were effectively suppressed and broadened. The ceramic microstructure showed that the glass phase was uniformly distributed on the surface of BaTiO_3 grains. The optimized preparing conditions for the BaTiO_3 ceramics were as follows: the addition (mass fraction) of BBZA glass was 2.0% and the sintering temperature was 950 °C. The BaTiO_3 ceramics prepared under these conditions had a dielectric constant of 1 364 and a dielectric loss as low as 1.2%. When the sintering temperature was higher than 950 °C, the addition amount of BBZA glass should not be greater than 2.0%, too much BBZA glass will lead to the semiconducting of BaTiO_3 .

Keywords: BaTiO_3 ; $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ glass; low-temperature sintering

收稿日期: 2022-09-23。收修改稿日期: 2022-12-12。

辽宁省教育厅项目(No.2019FWDF01)资助。

*通信联系人。E-mail: wsenl@yeah.net

0 引言

钛酸钡(BaTiO_3)是典型的钙钛矿(ABO_3)型结构,具有高介电常数、低介电损耗和温度特性,被广泛应用于诸多领域,如片式多层陶瓷电容器(multi-layer ceramic capacitors, MLCC)的介质材料、多层基片和电子陶瓷元件等方面,是集成电路模块不可或缺的基础材料^[1-3]。低温共烧陶瓷(low temperature co-fired ceramic, LTCC)技术打破传统集成电路模块表面焊接独立元件(如 MLCC)的方式,直接将元件埋入陶瓷基板中。这种方式与传统的集成方式相比,具有良好的高频特性、高速传输特性和高组装密度等。LTCC 技术已成为电子陶瓷发展的主流方向,而这种技术大多要求电子陶瓷材料与廉价金属(Ag、Cu 等)实现共烧,其烧结温度应低于 950 °C^[4]。然而, BaTiO_3 烧结温度高达 1 350 °C,无法满足 LTCC 烧结温度要求,所以降低 BaTiO_3 陶瓷致密化烧结温度,具有十分重要的意义。

Valant 等^[5]向 BaTiO_3 中添加 Li_2O ,将其作为烧结助剂,降低 BaTiO_3 烧结温度至 820 °C,且相对密度大于 95%;Naghieb-zadeh 等^[6]以 LiF 为烧结助剂,使 BaTiO_3 烧结温度降至 900 °C,相对密度达到 98%。这种烧结助剂添加方式,虽然有效降低了 BaTiO_3 陶瓷的烧结温度,但是会导致第二相的产生。如果将烧结助剂以玻璃相形式引入,不仅可以降低烧结温度,还可以避免第二相的产生,为此人们开发了适合不同体系 BaTiO_3 陶瓷的玻璃助烧剂。

Hsiang 等^[7]向 BaTiO_3 中加入 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃,在 900 °C 烧结得到相对密度为 95%,介电常数为 994,介电损耗为 0.016 的 BaTiO_3 陶瓷;Jeon 等^[8]向 BaTiO_3 引入 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃,使烧结温度降低至 900 °C,相对密度为 93%,介电常数高达 2 781。这 22 种玻璃助烧剂可以成功降低 BaTiO_3 陶瓷的烧结温度。然而,既可以降低 BaTiO_3 烧结温度,又可以调控其介电性能(如:拓宽居里峰)的报道少之又少^[9]。使用氧化物玻璃助烧 BaTiO_3 的同时也会起到掺杂作用,所以氧化物的选择,要考虑对 BaTiO_3 掺杂的影响。 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 和 Bi_2O_3 作为 BaTiO_3 的助烧剂效果十分明显,不仅如此,这 3 种氧化物对 BaTiO_3 的居里峰也有很好的抑制作用,尤其是在 X8R 电容器方面^[10-11]。虽然助烧剂可以降低 BaTiO_3 烧结温度,但容易引起 BaTiO_3 晶粒的二次再结晶,文献^[12]报道 Al_2O_3 对 BaTiO_3 二次再结晶有很好的抑制效果。所以我们采用 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 和 Al_2O_3 制备氧化物玻

璃,以其作为 BaTiO_3 的助烧剂。

以 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (BBZA)系玻璃作为助烧剂,研究其对 BaTiO_3 陶瓷烧结温度、晶体结构及介电性能的影响。发现 BBZA 玻璃可以有效降低 BaTiO_3 陶瓷烧结温度,同时改善介电性能,抑制并拓宽居里峰。与此同时,采用各种表征手段研究 BBZA 玻璃中改性剂(B_2O_3)对玻璃和 BaTiO_3 陶瓷之间的烧结行为和化学反应的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

原料主要包括 BaTiO_3 (99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、 B_2O_3 (98.0%,开原化学试剂厂)、 Bi_2O_3 (99.99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、 ZnO (99.0%,中国医药集团有限公司)、 Al_2O_3 (99.0%,中国医药集团有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 BBZA 玻璃制备

采用 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 ZnO 按照物质的量之比 6:2:2 混合,然后加入质量分数为 2.0% 的 Al_2O_3 。将原料放入行星球磨机中球磨 2 h,然后放入烘箱中 100 °C 干燥 1 h。再放入马弗炉中 1 000 °C 下熔融 25 min,将玻璃液倒入去离子水中淬火,获得 BBZA 玻璃。将 BBZA 玻璃碾磨成玻璃粉,其软化温度为 584 °C。

1.2.2 陶瓷样品配比与制备

首先将 BaTiO_3 粉料在 5 MPa 的单轴压力下成型,放入马弗炉中 900 °C 预烧结 2 h 备用。将制备好的 BBZA 玻璃分别按照质量分数 1.0%、2.0% 和 3.0% 加入到 BaTiO_3 中,在乙醇介质中球磨 4 h,球粉比重为 8:1,球磨速度为 400 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。然后将粉末在 100 °C 的烘干箱中干燥 1 h,再将干燥后的粉末放入玛瑙研钵中,加入 5% 的聚乙烯醇(PVA)溶液研磨 30 min,混合均匀,5 MPa 单轴压力下成型,对制备好的生坯进行冷等静压,压力大小为 200 MPa。最后,将生坯放入高温炉中以 4 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 600 °C 保温 1 h(排胶),然后以 3 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速度升至烧结温度,并保温 2 h。样品制备过程见图 1。

采用阿基米德法测定了陶瓷样品的体积密度,而加热过程中坯体样品的线收缩行为则是用 NetzschDIL 402C 型热膨胀仪表征。样品的晶体结构和显微结构分别采用 X 射线衍射仪(XRD,工作电压 40 mV,工作电压 40 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,波长 $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$,扫描范围 $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$,步长 0.01°)和扫

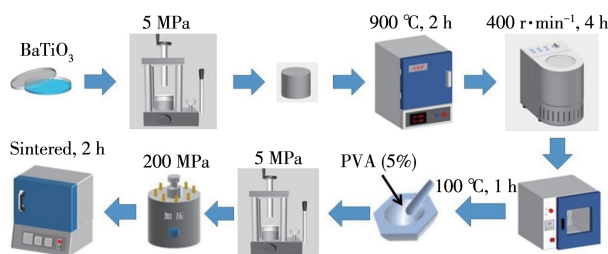


图1 实验流程图

Fig.1 Flow chart of experiment

描电子显微镜(SEM, 加速电压 10 kV)表征。陶瓷材料的介温特性和介频特性分别使用 LCR 数字电桥 (TH2810D, 检测频率为 10 kHz) 和精密 LCR 测试仪 (E4980A, 检测频率为 0~300 kHz) 进行监测。

2 结果与讨论

2.1 密度及线收缩

图2显示了最后一次在高温炉中不同温度下烧结的陶瓷样品体积密度与 BBZA 玻璃添加量的关系。各温度下烧结的陶瓷样品体积密度(BaTiO_3 理论密度为 $6.017 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[13] 随玻璃添加量的增大呈上升趋势, 其中添加量为 3.0% 的陶瓷样品在 950 °C 下烧结密度最大为 $5.55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 这说明 BBZA 玻璃有助于陶瓷样品的烧结。

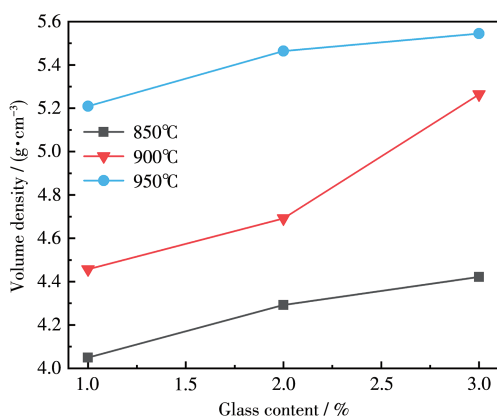


图2 各种温度下烧结陶瓷样品体积密度和相对密度随 BBZA 玻璃添加量变化曲线

Fig.2 Volume densities and relative densities of sintered ceramic samples at various temperatures varied with the amount of BBZA glass added

从图3中可以看出 BBZA 玻璃添加量不同的陶瓷样品收缩情况 (dL/L_0 , dL 为线变化量, L_0 为起始线长度)。3 种 BBZA 玻璃添加量的样品线收缩趋势相同, 添加量为 1.0% 的样品生坯从 650.1 °C 开始收缩; 添加量为 2.0% 的样品生坯从 630.6 °C 开始收缩; 添

加量为 3.0% 的样品生坯从 613.6 °C 开始收缩。当温度达到 950 °C 左右, 3 种陶瓷样品线收缩率相近。

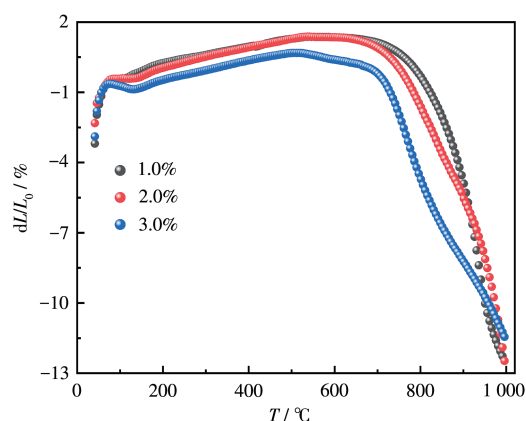


图3 不同 BBZA 玻璃添加量的陶瓷样品线收缩情况

Fig.3 Linear shrinkage of ceramic samples with different BBZA glass additions

2.2 微观形貌及相组成

图4为 BBZA 玻璃添加量不同的陶瓷样品经 950 °C 烧结后的 SEM 照片。从图中可以看出, BBZA 玻璃添加量为 1.0% 时, 陶瓷样品晶粒形状最为明显; BBZA 玻璃添加量为 2.0% 时, 陶瓷样品晶粒形状开始有些模糊, 这是由于晶界处被玻璃相填充; BBZA 玻璃添加量为 3.0% 时, 玻璃相最多, 晶粒被玻璃相完全包覆, 晶粒形状更加模糊, 但该陶瓷样品最为致密。陶瓷样品在烧结过程中, BBZA 玻璃会形成液相, 填充晶粒间隙, 从而促进陶瓷样品致密化。

图5显示, 添加 2.0% BBZA 玻璃的 BaTiO_3 陶瓷在 850、900 和 950 °C 下烧结均未产生新相, 但随着烧结温度的升高, BaTiO_3 衍射峰在 22°、45°、50°、56°、66°、70°、74° 和 79° 处出现拓宽和劈裂现象, 且各峰值均有所增强。850 °C 下烧结 BaTiO_3 陶瓷呈立方相 (PDF No.98-002-8850), 950 °C 下烧结 BaTiO_3 陶瓷呈四方相 (PDF No.01-075-1169)。图5中橙色框区域为 $2\theta=45^\circ\sim 46^\circ$ 局部放大图, 粉色框为局部峰晶面指数。放大图为 (002) 和 (200) 晶面峰劈裂最明显的位置, 可以明显观察到, 添加 BBZA 玻璃后, 升高烧结温度后 (002) 晶面峰向低角度偏移且峰值逐渐增大, (200) 晶面峰则向高角度偏移, 说明晶格常数 c 增大, a 减小, 这是 BaTiO_3 从立方相向四方相转变的典型特征^[16]。这可能是由于玻璃相中的阳离子进入 BaTiO_3 晶格 (Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 占据 A 位, B^{3+} 占据 B 位)^[17-19], 这种 A 位或 B 位的取代使晶格常数发生变化 (c/a 值增大), 如表1所示。

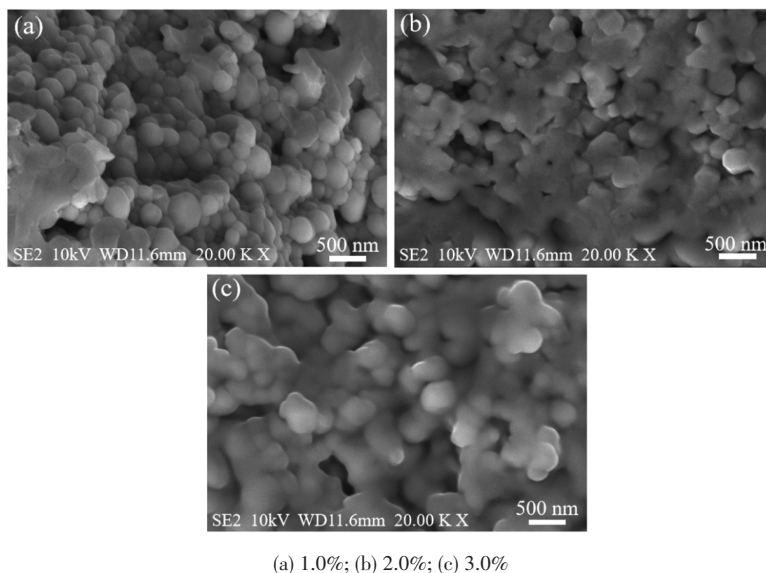


图4 不同BBZA玻璃添加量的陶瓷样品经950 °C烧结后的SEM照片

Fig.4 SEM images of ceramic samples with different BBZA glass additions sintered at 950 °C

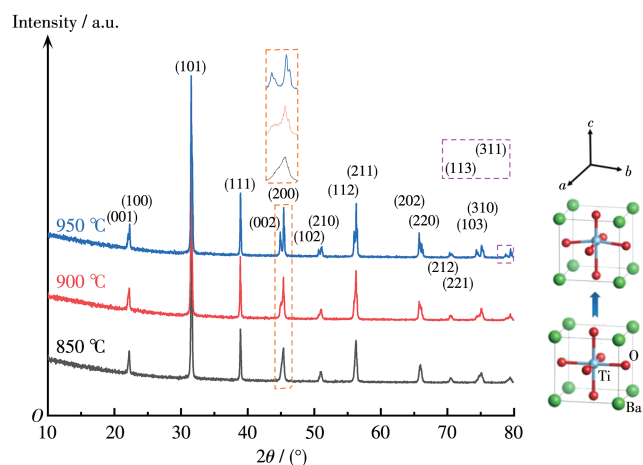


图5 添加2.0% BBZA玻璃在不同温度下烧结的陶瓷样品的XRD图及晶体结构变化^[14]

Fig.5 XRD patterns and crystal structure changes^[14] of ceramic samples sintered with 2.0% BBZA glass at different temperatures

表1 添加2.0% BBZA玻璃在不同温度下烧结的BaTiO₃的晶格常数

Table 1 Lattice constants of BaTiO₃ sintered at different temperatures by adding 2.0% BBZA glass

Temperature / °C	<i>a</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>V</i> / nm ³	<i>c/a</i>
850	0.401 2	0.401 2	0.064 6	1
900	0.399 5	0.403 1	0.064 3	1.008 9
950	0.399 1	0.403 6	0.064 3	1.011 2

* $V=a^2c$ ^[15].

2.3 介电性能

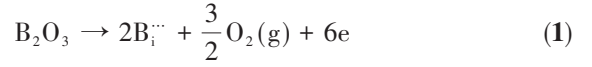
图6为不同BBZA玻璃添加量陶瓷样品的介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan \delta$)随温度的变化曲线。从图中可以看出,各烧结温度下烧结的陶瓷样品 ϵ_r 随BBZA玻璃添加量的增大而降低,唯有950 °C下BBZA玻璃添加量为3.0%时 ϵ_r 发生突变。还可以清

晰地观察到,BBZA玻璃的引入使陶瓷样品的居里峰不再尖锐。BBZA玻璃添加量越多居里峰越平坦,950 °C下烧结且BBZA玻璃添加量为2.0%的样品, ϵ_r -*T*曲线最为平坦。各烧结温度下,添加2.0% BBZA玻璃的陶瓷样品 $\tan \delta$ 均低于添加1.0% BBZA玻璃的陶瓷样品。这可能是因为,在高温烧结过程

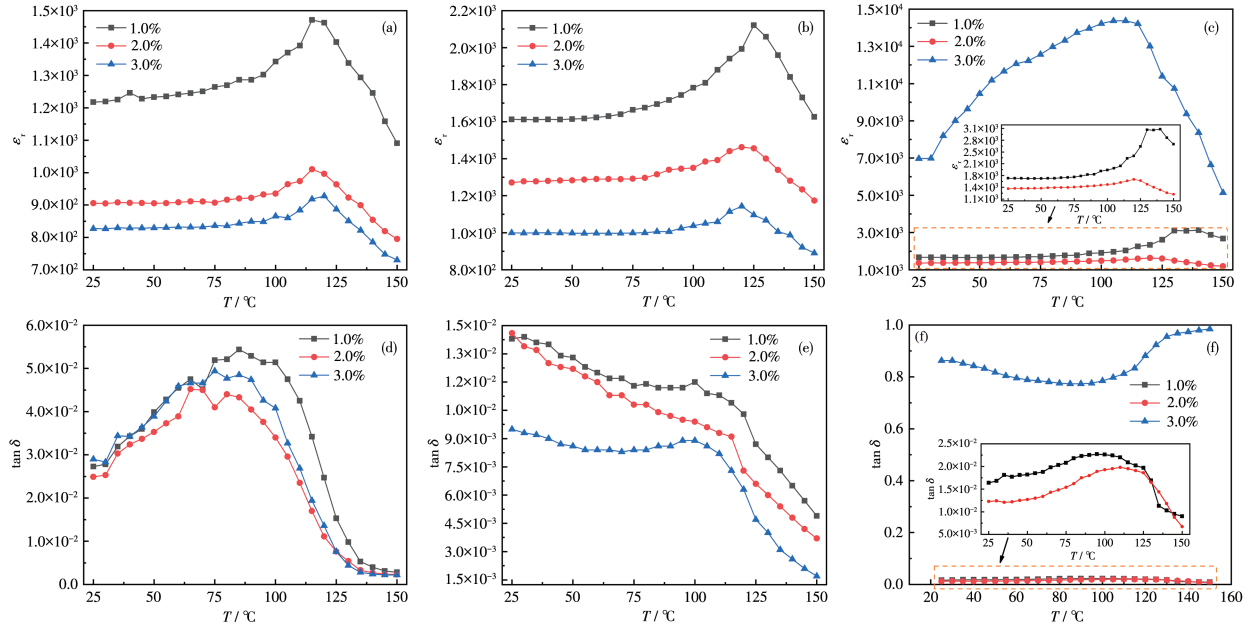
中, BBZA 玻璃中金属氧化物产生金属阳离子, 同时释放电子对氧空位进行补偿。BBZA 玻璃添加量越多释放电子越多, 电子平衡氧空位的电荷越多, 导致带电的氧空位越少, 进而降低 $\tan \delta$ ^[20]; 850 °C 烧结陶瓷样品的 $\tan \delta$ 较高, 可能是陶瓷样品密度较低所导致^[21]。

950 °C 下添加 3.0% BBZA 玻璃的 $BaTiO_3$ 陶瓷的 ε_r 发生突变, 出现巨介电常数情况, 最大值达到

14 368。相应的 $\tan \delta$ 也发生突变, 其值大于 0.77。这可能是玻璃相中含有较多 B^{3+} 导致 $BaTiO_3$ 半导体化, B^{3+} 半径远小于 Ba^{2+} 无法形成 A 位取代, 但是 B^{3+} 可能留在 $BaTiO_3$ 晶格的间隙位置, 缺陷方程式见式 1:



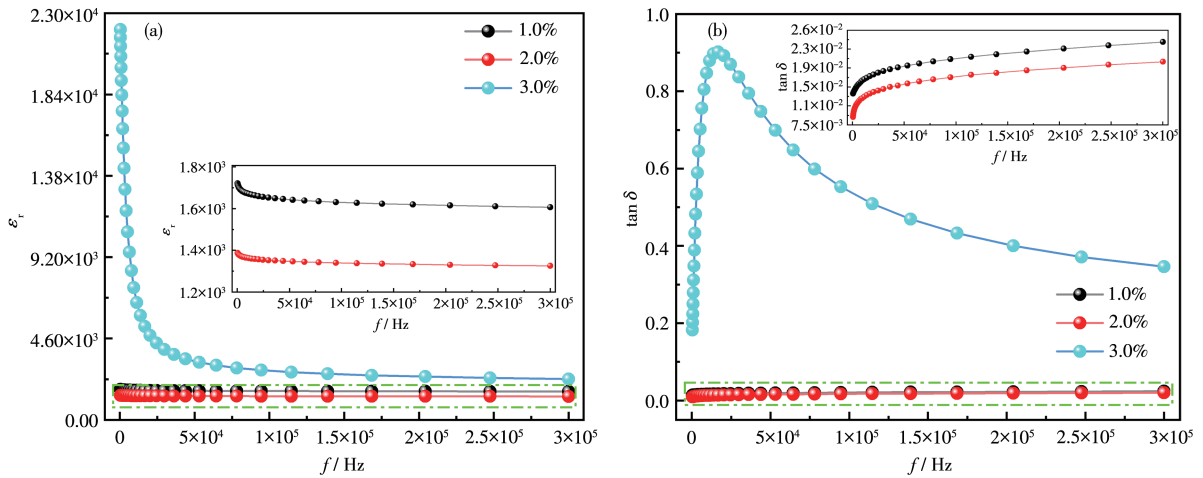
其中, $B_i^{\bullet\bullet}$ 表示 B^{3+} 位于晶格间隙位置, e 表示电子。



ε_r - T curves: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C; $\tan \delta$ - T curves: (d) 850 °C, (e) 900 °C, (f) 950 °C; Inset: the corresponding enlarged diagrams

图6 不同BBZA玻璃添加量和不同烧结温度陶瓷样品的介温图(10 kHz)

Fig.6 Dielectric diagrams of ceramic samples with different BBZA glass additions and different sintering temperatures (10 kHz)



Inset: the corresponding enlarged diagrams

图7 950 °C下烧结不同添加量BBZA玻璃的陶瓷样品室温介频图: (a) ε_r - f 曲线; (b) $\tan \delta$ - f 曲线

Fig.7 Room temperature dielectric frequency diagrams of ceramic samples sintered with different additions of BBZA glass at 950 °C: (a) ε_r - f curves; (b) $\tan \delta$ - f curves

上述过程中会产生电子,为了保持电中性, Ti^{4+} 将俘获1个电子形成 Ti^{3+} ,导致 BaTiO_3 半导体化^[22]。所以当烧结温度大于950℃时,BBZA玻璃添加量不宜大于2.0%。

整体来看,烧结温度越高陶瓷样品的 ϵ_r 越大, $\tan \delta$ 越小。随着烧结温度的升高, BaTiO_3 晶粒会逐渐长大。从图4中可以看出, BaTiO_3 晶粒均小于1 μm 。当晶粒尺寸小于1 μm 时,晶粒长大明显减少低 ϵ_r 的晶界数量,这对陶瓷样品介电性能有良好的改善效果^[23]。

图7显示不同BBZA玻璃添加量的陶瓷样品介电常数和介电损耗随频率(f)的变化。各样品 ϵ_r 均随频率的升高而降低,3种添加量的陶瓷样品下降趋势基本相同,其中添加3.0% BBZA玻璃的 BaTiO_3 陶瓷下降幅度最大;添加1.0%和2.0% BBZA玻璃的 BaTiO_3 陶瓷, $\tan \delta$ 上升趋势基本相同。添加3.0% BBZA玻璃的 BaTiO_3 陶瓷 $\tan \delta$ 随频率升高先增大后减小。烧结过程中玻璃相会对 BaTiO_3 晶粒进行包覆,如图8所示,导致晶界处充满玻璃相。空间电荷极化机制交换电子时,电子一定会穿过电介质的晶粒和晶界及玻璃相,引起晶界效应,导致 ϵ_r 在低频区迅速降低^[24];且晶界处的玻璃网络结构容易被破坏,导致离子发生移动,造成 $\tan \delta$ 增大^[25-26];其次,随外电场频率逐渐升高,偶极子转向难度增加,松弛极化减弱,二者与频率变化不协同,对介电性能影响明显减弱,造成 ϵ_r 减小, $\tan \delta$ 增加^[27-28]。

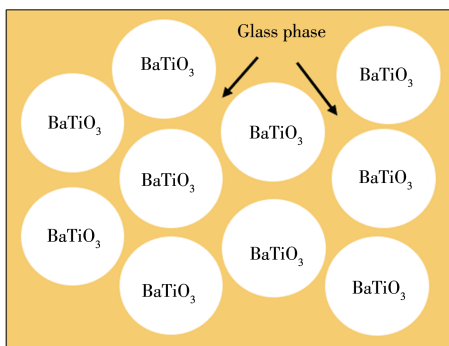


图8 玻璃相包裹 BaTiO_3 晶粒示意图

Fig.8 Schematic diagram of BaTiO_3 grain wrapped by glass phase

3 结论

为了降低 BaTiO_3 陶瓷烧结温度,以 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 Al_2O_3 为原料,制备出BBZA玻璃。研究不同BBZA玻璃添加量对 BaTiO_3 陶瓷致密化烧结温度及

介电性能影响:(1) BBZA玻璃的添加成功将 BaTiO_3 陶瓷致密化烧结温度降至950℃以下,添加量为3.0%的样品在950℃下烧结密度最大为 $5.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; (2) 添加BBZA玻璃后升高烧结温度会使 BaTiO_3 晶体结构从立方相向四方相转变,这是因为助烧剂中阳离子占据Ba位、Ti位或间隙;(3) BBZA玻璃的引入,可以明显降低介电损耗,并使居里峰展宽;(4) BBZA玻璃可以明显降低 BaTiO_3 陶瓷烧结温度,并改善其介电性能。若升高烧结温度,则BBZA玻璃添加量不宜大于2.0%,过多的 B_2O_3 将引起缺陷反应,导致 B^{3+} 进入 BaTiO_3 晶格间隙, BaTiO_3 半导体化。

参考文献:

- [1] Gotor F J, Perez-Maqueda L A, Criado J M. Synthesis of BaTiO_3 by applying the sample controlled reaction temperature (SCRT) method to the thermal decomposition of barium titanyl oxalate. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2003**, *23*(3):505-513
- [2] 周舟. 钛酸钡基陶瓷的制备及掺杂改性研究. 广州: 广东工业大学, **2014**:3-11
ZHOU Z. *Study on preparation and doping modification of barium titanate based ceramics*. Guangzhou: Guangdong University of Technology, **2014**:3-11
- [3] Shaifudin M S, Ghazali M S M, Abdullah W R W, Lkhmal W M, Kassim S. Microstructure and electrical properties of low-voltage barium titanate doped zinc oxide varistor ceramics. *International Journal of Recent Technology and Engineering*, **2019**, *8*:2713-2718
- [4] Glitzky C, Rabe T, Eberstein M, Schiller W A, Töpfer J, Barth S, Kipka A. LTCC-modules with integrated ferrite layers—Strategies for material development and Co-sintering. *J. Microelectron. Electron. Packag.*, **2009**, *6*(1):49-53
- [5] Valant M, Suvorov D, Pullar R C, Sarma K, Alford N M. A mechanism for low-temperature sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**, *26*(13):2777-2783
- [6] Naghib-zadeh H, Glitzky C, Dörfel I, Rabe T. Low temperature sintering of barium titanate ceramics assisted by addition of lithium fluoride-containing sintering additives. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2010**, *30*(1):81-86
- [7] Hsiang H I, Hsi C S, Huang C C, Fu S L. Sintering behavior and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics with glass addition for internal capacitor of LTCC. *J. Alloy. Compd.*, **2008**, *459*(1/2):307-310
- [8] Jeon H P, Lee S K, Kim S W, Choi D K. Effects of $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass additive on densification and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, *94*(2/3):185-189
- [9] Tian Y S, Gong Y S, Zhang Z L, Meng D W. Phase evolutions and electric properties of BaTiO_3 ceramics by a low-temperature sintering process. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2014**, *25*(12):5467-5474
- [10] Wang S, He H, Su H. Effect of Bi_2O_3 doping on the dielectric properties of medium-temperature sintering BaTiO_3 -based X8R ceramics.

- J. Mater. Sci.-Mater. Electron., **2013**,**24**(7):2385-2389
- [11]Sun C K, Wang X H, Ma C, Li L T. Low-temperature sintering barium titanate-based X8R ceramics with Nd_2O_3 dopant and $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ flux agent. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**,**92**(7):1613-1616
- [12]Fisher J G, Lee B K, Choi S Y, Wang S M, Kang S J L. Inhibition of abnormal grain growth in BaTiO_3 by addition of Al_2O_3 . *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**,**26**(9):1619-1628
- [13]Chen Y, Ye H H, Wang X S, Li Y X, Yao X. Grain size effects on the electric and mechanical properties of submicro BaTiO_3 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2020**,**40**(2):391-400
- [14]Buscaglia V, Buscaglia M T, Canu G. BaTiO_3 -based ceramics: Fundamentals, properties and applications// *Encyclopedia of materials: Technical ceramics and glasses: Vol.3*. Elsevier, **2021**:311-344
- [15]Nièpce J C, Pizzagalli L. Structure and phase transitions in nanocrystals// Bréchnignac C, Houdy P, Lahmani M. *Nanomaterials and nanochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, **2008**:35-54
- [16]Wang H X, Zhao P Y, Chen L L, Li L T, Wang X H. Energy storage properties of $0.87\text{BaTiO}_3 - 0.13\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})_{1/3})\text{O}_3$ multilayer ceramic capacitors with thin dielectric layers. *J. Adv. Ceram.*, **2020**,**9**(3):292-302
- [17]Wei M, Zhang J H, Wu K T, Chen H W, Yang C R. Effect of BiMO_3 ($\text{M}=\text{Al, In, Y, Sm, Nd, and La}$) doping on the dielectric properties of BaTiO_3 ceramics. *Ceram. Int.*, **2017**,**43**(13):9593-9599
- [18]Gao W L, Deng H M, Huang D J, Yang P X, Chu J H. Microstructure and optical properties of Zn-doped BaTiO_3 thin films. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2011**,**276**(1):012163
- [19]Wang J, Huang Y F, Guo W L, Xing Z G, Wang H D, Lu Z L, Zhang Z N. First-principles calculations of electronic and optical properties of A and B site substituted BaTiO_3 . *Vacuum*, **2021**,**193**:110530
- [20]Niu X, Jian X D, Chen X Y, Li H X, Liang W, Yao Y B, Tao T, Liang B, Lu S G. Enhanced electrocaloric effect at room temperature in Mn^{2+} doped lead-free $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ ceramics via a direct measurement. *J. Adv. Ceram.*, **2021**,**10**(3):482-492
- [21]Feteira A, Sarma K, Alford N M N, Reaney I M, Sinclair D C. Microwave dielectric properties of gallium-doped hexagonal barium titanate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**,**86**(3):511-513
- [22]Zhao Q Z, Xiao P Z. Reduction of Ti^{4+} to Ti^{3+} in boron-doped BaTiO_3 at very low temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2013**,**96**(11):3504-3510
- [23]Buscaglia V, Buscaglia M T, Viviani M, Mitoseriu L, Nanni P, Trefiletti V, Piaggio P, Gregora I, Ostapchuk T, Pokorný J, Petzelt J. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**,**26**(14):2889-2898
- [24]El-Shaarawy M G, Rashad M M, Shash N M, Maklad M H, Afifi A F. Structural, AC conductivity, dielectric behavior and magnetic properties of Mg-substituted LiFe_3O_8 powders synthesized by sol-gel auto-combustion method. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2015**,**26**(8):6040-6050
- [25]Chiang C C, Wang S F, Wang Y R, Wei W C J. Densification and microwave dielectric properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics. *Ceram. Int.*, **2008**,**34**(3):599-604
- [26]Wang F, Lou Y H, Li Z J, Lei W, Lu Y, Dong Z W, Lu W Z. Improved flexural strength and dielectric loss in Al_2O_3 -based LTCC with $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass. *Ceram. Int.*, **2021**,**47**(7):9955-9960
- [27]Cai W, Fu C L, Chen G, Gao R L, Deng X L. Dielectric and ferroelectric properties of $x\text{BaZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3 - (1-x)\text{BiFeO}_3$ solid solution ceramics. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2015**,**26**(1):322-330
- [28]Arshad M, Du H, Javed M S, Maqsood A, Ashraf I, Hussain S, Ma W, Ran H. Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped BaTiO_3 ceramics. *Ceram. Int.*, **2020**,**46**(2):2238-2246