

文章编号: 1000-324X(2006)04-0939-07

# 复相陶瓷 BSTN 的相组成和微观结构与 Sr/Ba 比的关系

周宗辉<sup>1</sup>, 程 新<sup>1</sup>, 杜丕一<sup>2</sup>

(1. 济南大学材料学院, 济南 250022; 2. 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 按配方  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  制备不同 Sr/Ba 比的钙钛矿 / 铌青铜复相陶瓷, 用 XRD 和 SEM 研究其组成和结构与 Sr/Ba 比的关系. 结果表明, 改变 Sr/Ba 比对两相稳定共存没有影响; 受同一体系中两相不同固溶能力控制, 钙钛矿相中  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  之间的置换几率远大于铌青铜相中, 其 Sr/Ba 比随体系 Sr/Ba 比变化, 而铌青铜相的 Sr/Ba 比维持约 0.667 基本不变; 控制体系 Sr/Ba 比偏离该值, 钙钛矿相的晶格常数相应偏离标准值, 而铌青铜相基本不变; 提高 Sr/Ba 比, 钙钛矿相晶粒尺寸减小, 而铌青铜相变化不明显. 两相共存体系中, 当两相都可形成固溶体但固溶能力不同时, 固溶度大的一相优先参与置换, 并抑制另一相的固溶.

**关键词:** BSTN 复相陶瓷; Sr/Ba 比; 相组成; 微观结构

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A

## 1 引言

钛酸锶钡  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST) ( $0 \leq x \leq 1$ ) 是  $\text{ABO}_3$  复合型钙钛矿结构铁电材料,  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  可随机地同时占据 A 位. 铌酸锶钡  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) ( $0.25 \leq x \leq 0.75$ ) 具有四方铌青铜结构<sup>[1]</sup>, 单位晶胞可表示为  $(A_1)_2(A_2)_4C_4B_{10}O_{30}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  优先占据  $A_2$  位置,  $\text{Sr}^{2+}$  则占据  $A_1$  位置或同时占据  $A_1$  和  $A_2$  位置. 在前期研究工作中, 制备了钙钛矿 BST(Nb) 和铌青铜 SBN(Ti) 两相稳定共存的复相陶瓷  $0.7\text{BaO}\cdot 0.3\text{SrO}\cdot (1-y)\text{TiO}_2\cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[2]</sup>, 并对其结构和性能与  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  比的关系进行了深入的研究<sup>[3]</sup>. 根据文献报道, 改变 Sr/Ba 比, 单一相的 BST 和 SBN 的微观结构<sup>[4~6]</sup>、结晶程度<sup>[7]</sup>、烧结温度<sup>[8,9]</sup>、居里温度<sup>[10,11]</sup> 以及介电、热释电和铁电等性能都将随之发生相应变化. 因此, 改变 Sr/Ba 比, 复相陶瓷  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot (1-y)\text{TiO}_2\cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$  的结构和性能也必然会受到影响. 本文固定  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  比为 3/7, 系统研究了复相陶瓷  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  的相组成和微观结构与 Sr/Ba 比的关系.

## 2 实验

用分析纯化学试剂  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 按组成  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3$

收稿日期: 2005-08-11, 收到修改稿日期: 2005-11-11

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金 (20020335017); 国家重大基础研究计划 (973) 项目 (2002CB613302)

作者简介: 周宗辉 (1960-), 男, 博士, 教授. E-mail: mse\_zhouzh@ujn.edu.cn

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  (简称为 BSTN) 配料, 其中  $x=0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.3$ 、 $0.4$  和  $0.5$ . 将配合料加入无水乙醇, 在聚四氟乙烯塑料球罐中混合 12h, 干燥后在  $1100^\circ\text{C}$  下预烧 2h, 然后, 再加入无水乙醇, 在玛瑙球罐中球磨 8h, 干燥后加入聚乙烯醇水溶液研磨造粒, 在 200MPa 压力下, 压成直径 15mm, 厚度 1.5mm 的坯片. 在高温炉中, 于  $1250^\circ\text{C}$  下煅烧 4h 制成陶瓷样品. 用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶  $\text{K}\alpha$  线, 波长  $0.15405\text{nm}$ , 步宽  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ) 对样品的相组成进行测试; 用日本电子公司 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行分析.

### 3 结果和讨论

图 1 是  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  体系中不同 Sr/Ba 比陶瓷样品的 XRD 图谱. 由图 1 可见, 各样品均为 BST(Nb) 和 SBN(Ti) 两相共存的复相陶瓷. 因为 BST(Nb) 和 SBN(Ti)

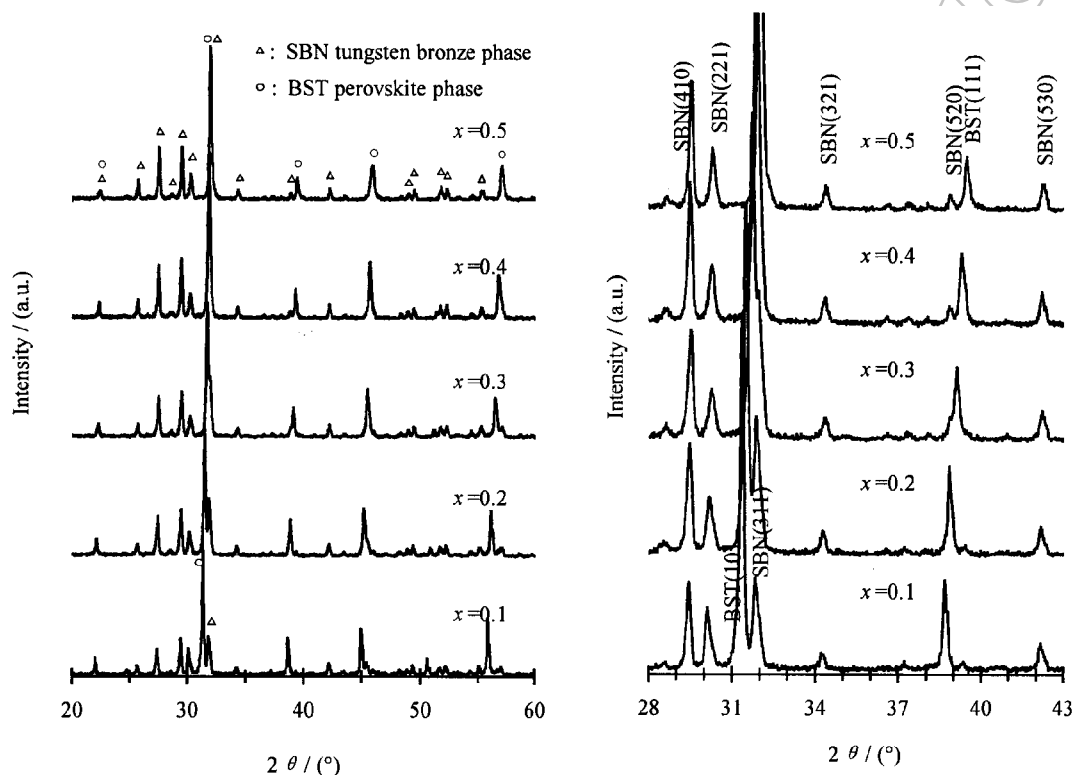


图 1 不同 Sr/Ba 比的  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  composite ceramics  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ , sintered at  $1250^\circ\text{C}$  for 4h

图 2 不同 Sr/Ba 比的  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  陶瓷样品在  $2\theta$  为  $28^\circ \sim 43^\circ$  范围的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  composite ceramics between  $28^\circ$  and  $43^\circ$  in  $2\theta$

两相的稳定共存, 是通过控制体系中  $\text{TiO}_2$  或  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  相对过剩而实现的<sup>[2]</sup>, 改变 Sr/Ba 比, 不会改变  $\text{TiO}_2$  或  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的过剩量, 因此对两相稳定共存不产生明显的影响. 图 2 为陶瓷样品在  $2\theta$  为  $28^\circ \sim 43^\circ$  范围的放大 XRD 图谱. 由图 2 可见, 复相陶瓷中钙钛矿相的衍射峰,

如 BST(111) 峰, 当  $x$  从 0 变化到 0.5 时, 逐渐向高角度位移; 而钨青铜相的峰, 如 SBN(530) 峰, 基本上不产生位移. 这表明, 随着 Sr/Ba 比增大, 复相陶瓷 BSTN 中钨青铜相的晶格常数基本不变, 而钙钛矿相的晶格常数逐渐减小. 考虑到  $\text{Sr}^{2+}$  半径  $<$   $\text{Ba}^{2+}$  半径, 所以又表明, 钙钛矿相中  $\text{Sr}^{2+}$  的固溶量随体系 Sr/Ba 比的增大而增加, 而  $\text{Ba}^{2+}$  的固溶量则相应降低; 同理, 钨青铜相的 XRD 峰不随  $x$  产生位移, 则反映出  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  在钨青铜相中的固溶基本上不随体系 Sr/Ba 的改变而变化. 实际上, 这与两相共存及两相的固溶度差异相关. 一方面, 在钙钛矿相结构中,  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  所占据的位置完全相同, 均为  $A$  位, 而在钨青铜相结构中,  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  占据的位置略有差异,  $\text{Ba}^{2+}$  优先占据  $A_2$  间隙位置,  $\text{Sr}^{2+}$  则占据  $A_1$  或同时占据  $A_1$  和  $A_2$  位置<sup>[1]</sup>; 另一方面, 钙钛矿相中  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  可以连续置换形成连续固溶体<sup>[12]</sup>, 而对于钨青铜相, 已有的研究表明, 四方钨青铜结构的  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  有一定的固溶度限制, 在  $0.25 \leq x \leq 0.75$  范围<sup>[1]</sup>, 亦即 Sr/Ba 比应在 0.3333~3 之间. 考虑到复相体系  $(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot 0.7\text{TiO}_2 \cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  中的钨青铜相与纯  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  钨青铜相的主要结构特征一致, 因此, 复相体系中的钨青铜相也应该存在一个固溶度范围. 由于固溶度不同, 相对而言,  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  在钙钛矿相中的固溶要比在钨青铜相中容易, 再则, 当两个具有不同固溶能力的相处在同一复合体系中时, 固溶度大的一相首先表现出大的固溶能力, 而另一相则可能不发生置换, 也即改变 Sr/Ba 比时, 钙钛矿相中表现出大的置换量, 而钨青铜相则可能极小, 因而当改变体系的  $x$  值时,  $\text{Sr}^{2+}$  主要表现为在钙钛矿相中对  $\text{Ba}^{2+}$  的置换, 而在钨青铜相中的置换量较小. 由此可见, 在复相体系中, 当共存的两相固溶能力不同并都可能形成固溶体的情况下, 固溶度大的一相将优先参与置换, 而抑制另一相的固溶. 钙钛矿和钨青铜两相共存时, 钙钛矿相中  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  的置换几率远大于在钨青铜相中  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  间的置换, 钨青铜相中的 Sr/Ba 基本保持不变. 从本质上分析, 正是由于复相体系中钨青铜相的 Sr/Ba 比维持基本不变的某一恒定值, 决定了钙钛矿相晶格常数随 Sr/Ba 比变化的规律.

复相体系  $(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot 0.7\text{TiO}_2 \cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  中钨青铜相的 Sr/Ba 比维持基本不变这一固溶特点, 对共存两相的相对含量也产生作用. 从图 2 可见, 随着  $x$  值增大, 钙钛矿相的衍射峰强度逐渐降低, 而钨青铜相的峰则逐渐增高. 当  $x$  为 0.3 时,  $(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot 0.7\text{TiO}_2 \cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  复合体系中钙钛矿相和钨青铜相的含量约各占 50mol%<sup>[2]</sup>, 据此, 分别以该样品的钨青铜相 (410) 和钙钛矿相 (111)XRD 衍射峰峰强代表 50mol% 为基准, 近似计算其他  $x$  值的复合体系中两相的晶体含量, 结果如图 3 所示. 由图 3 可见, 随着  $x$  值增大, 钙钛矿相的含量逐渐降低, 而钨青铜相的含量则逐渐增高. 实际上, 这与复相体系中两相不同的固溶特点有

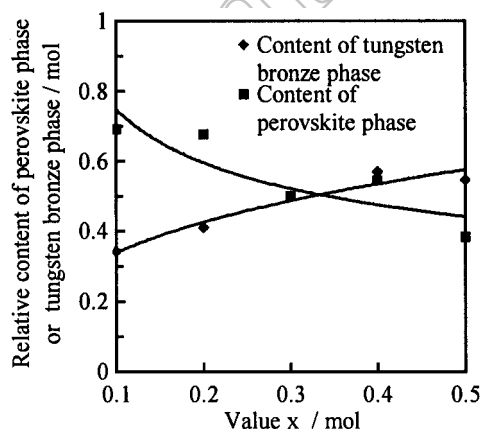


图 3  $(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot 0.7\text{TiO}_2 \cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  陶瓷样品中归一化钙钛矿相和钨青铜相含量随  $x$  值的变化关系图

Fig. 3 Normalized content of both perovskite phase and tungsten bronze phase as a function of  $x$  value in  $(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot 0.7\text{TiO}_2 \cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  composite ceramic system

关. 由于复相体系中的钨青铜相存在一相对稳定的 Sr/Ba 比, 当配方的  $x$  值较低时, 体系中 SrO 的含量较低, 其平均的 Sr/Ba 比低于复相体系中钨青铜相的 Sr/Ba 比, 这时钨青铜相的生成量由于受 SrO 含量的限制而较少, 有更多的 BaO 和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  参与钙钛矿相固溶体的形成, 致使钙钛矿相的含量较高. 随着  $x$  增大, 体系中 SrO 含量增加, SrO 将结合较多的 BaO 和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  形成钨青铜相并使其含量增加, 而用于形成钙钛矿相的 BaO 量则相应减少, 从而使钙钛矿相含量降低. 总之, 在所研究的复相体系中, 受钨青铜相中恒定 Sr/Ba 比的影响, 随着 SrO 含量增加, 钙钛矿相含量下降而钨青铜相增加.

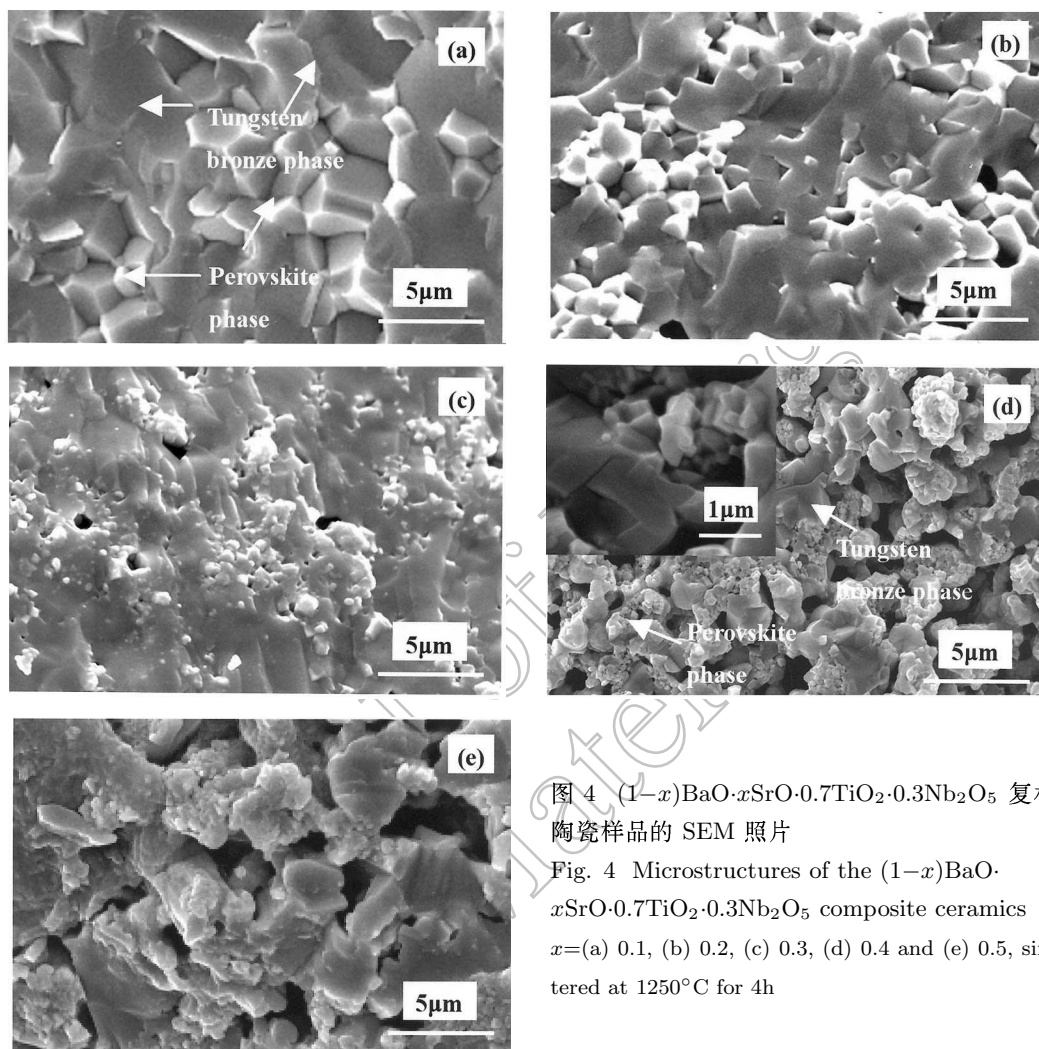


图 4  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  复相陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 4 Microstructures of the  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  composite ceramics  $x=(a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4$  and  $(e) 0.5$ , sintered at  $1250^\circ\text{C}$  for 4h

复相体系中钨青铜相 Sr/Ba 比维持基本不变的固溶特点, 对其微观结构同样产生影响. 图 4 为不同 Sr/Ba 比的 BSTN 陶瓷样品的 SEM 照片. 由图 4 可见, 随着  $x$  增大, 特别是在  $x \leq 0.4$  时, 钙钛矿相的晶粒尺寸显著减小, 而钨青铜相的晶粒尺寸变化不大; 另外, 复相陶瓷的致密度随着 Sr/Ba 比增大逐渐降低. 根据研究报告<sup>[8,13]</sup>, 单一相钙钛矿  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  和单一相钨青铜  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  的晶体生长速率, 均随  $x$  值增大而降低. 由前面的讨论可知, 当体系的  $x$  值变化时,  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  复相体系中钨青铜相的 Sr/Ba

比维持基本不变, 反映在微观形貌上其晶体生长不受体系  $x$  值变化的影响, 所以晶体尺寸变化不大; 而对于钙钛矿相, 其 Sr/Ba 比随体系  $x$  值增大而提高, 因此其晶体生长速率随  $x$  值增大而降低, 表现为晶体尺寸的减小, 正是由于钙钛矿相生长速率的降低, 不能充分填充钨青铜相大晶粒间的孔隙, 使复相陶瓷的致密度降低.

综上所述,  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  体系中原位形成的 BST(Nb)/SBN(Ti) 复相陶瓷中的钨青铜相具有一近似恒定的 Sr/Ba 比, 这一固溶特点决定了复相陶瓷的组成、结构和形貌等. 通过将复相陶瓷与单一相对比进一步分析, 图 5 是复相陶瓷中的钙钛矿相与具有相同 Sr/Ba 比的纯钙钛矿  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  的 XRD 比较图. 由图 5 可见, 在  $x$  较小时, 前者的 XRD 衍射峰处于低角度位置, 随着  $x$  增大逐渐接近纯钙钛矿相的峰位, 至  $x=0.4$  时, 两者峰位相等, 再增大  $x$  至 0.5, 则复合相中钙钛矿相的峰位继续向高角度位移, 并超过纯钙钛矿相. 实际上, 当  $x$  值较小时, 即体系的 Sr/Ba 比小于钨青铜相固有的 Sr/Ba 比时, 由于体系中 SrO 的含量较低, 在维持钨青铜相的 Sr/Ba 比不变的情况下, 钙钛矿相中固溶的  $\text{Sr}^{2+}$  的量相对较少, 钙钛矿相实际的 Sr/Ba 比低于体系设计的 Sr/Ba 比, 从而使复相体系中钙钛矿相的晶格常数大于相同  $x$  值的纯钙钛矿 BST 的晶格常数, 也即其 XRD 衍射峰与纯钙钛矿 BST 的衍射峰比较处于更低角度; 另一方面, 当  $x$  较小时, 受 SrO 含量较低的限制, 钨青铜相的含量也较低 (如图 3 所示), 从而使更多的 Nb 固溶到钙钛矿相中, 这也是导致复相体系中钙钛矿相晶格常数比相同  $x$  值的纯钙钛矿 BST 的晶格常数大的一个原因. 随着体系中 SrO 的含量逐渐增多, 钙钛矿相中固溶的  $\text{Sr}^{2+}$  的量增加, 同时, 由于钨青铜相含量的增加, 钙钛矿相中固溶的 Nb 的量降低, 从而使钙钛矿相的晶格常数减小, 并逐渐接近甚至低于纯钙钛矿 BST 相的晶格常数, 也即 BSTN 中的钙钛矿相的 XRD 衍射峰位逐渐接近于或高于纯钙钛矿 BST 的相应峰位. 很明显, 如图 5 所示, 在  $x=0.4$  时, 两者的峰位相等, 可见, 这时复相体系中钙钛矿相的 Sr/Ba 比与纯钙钛矿相中的相同, 也即体系中 SrO 和 BaO 的含量同时也刚好满足钨青铜相固溶度的要求, 体系的 Sr/Ba 比与钨青铜相的 Sr/Ba 比和钙钛矿相的 Sr/Ba 比三者相等. 所以复合体系中钨青铜相中稳定维持的 Sr/Ba

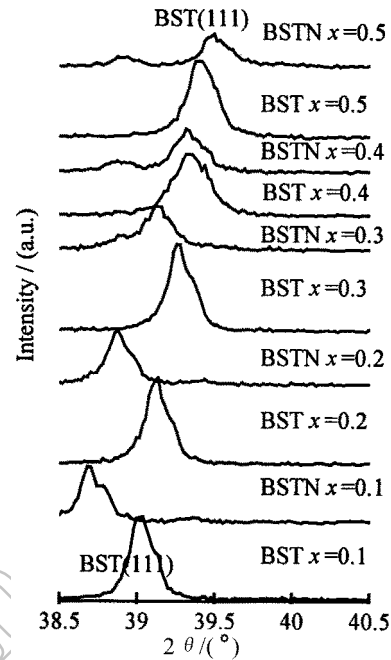


图 5 BSTN 复相陶瓷中的钙钛矿相和钨青铜相特有的 XRD 峰与相应纯钙钛矿 BST 和钨青铜 SBN 的 XRD 峰的比较

Fig. 5 Comparison of the XRD patterns of perovskite phase in  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  (BSTN) composite ceramics with pure  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot \text{TiO}_2$  (BST) for the same  $x$  value

比约在 0.4/0.6, 即 Sr/Ba 比约为 0.6667.

## 4 结论

改变复相体系  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot 0.7\text{TiO}_2\cdot 0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$  的 Sr/Ba 比值, 不会改变  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  以及  $(\text{BaO}+\text{SrO})$  的过剩量, 对钨青铜和钙钛矿两相稳定共存没有影响. 受同一体系中两相不同固溶能力的影响, 钙钛矿相中  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  之间的置换几率远大于在钨青铜相中的置换; 当体系的 Sr/Ba 比在一定范围内变化时, 钙钛矿相中  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  之间的置换量随之改变, 而钨青铜相中的 Sr/Ba 比维持在约 0.667 基本不变. 受钨青铜相具有相对确定 Sr/Ba 比的作用, 控制体系的 Sr/Ba 比偏离该确定值, 钙钛矿相的晶格常数和晶相含量相应将偏离标准值, 而钨青铜相的晶格常数则基本不变, 但其晶相含量随着改变. 同样由于钨青铜相具有确定 Sr/Ba 比的作用, 提高 Sr/Ba 比, 钨青铜相的晶粒尺寸变化不大, 而钙钛矿相的晶粒尺寸减小, 并使复相陶瓷的致密度降低. 在两相共存的复相体系中, 当共存两相都可能形成固溶体但其固溶能力不同时, 固溶度大的一相将优先参与置换, 并抑制另一相的固溶.

## 参考文献

- [1] Jamieson P B, Abrahams S C, Bernstein J L. *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, **48**: 5048–5057.
- [2] 周宗辉, 杜丕一, 翁文剑, 等. (ZHOU Zong-Hui, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(6)**: 1322–1328.
- [3] Zhou Zong-hui, Du Pi-yi, Weng Wen-jian, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **87**: 430–434.
- [4] Trubelja M P, Ryba E, Smith D K. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**: 1435.
- [5] Fang T-S, Wu N-T, Shiao F-S. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, **13**: 1746–1748.
- [6] Lee W-J, Fang T-T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 193–199.
- [7] Lee W-J, Fang T-T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 1019–1024.
- [8] VanDamme N S, Sutherland A E, Jones L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 1785–1792.
- [9] Junmo Koo, Jae Hyeok Jang, Byeong-Soo Bae. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**: 193–199.
- [10] Jaffe B, Cook Jr W R, Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press, 1971. 94.
- [11] Jong Chao-An, Gan Jon-Yiew. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**: 545–550.
- [12] Basjamine A, Devries R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1957, **40**: 373.
- [13] Yoo J H, Gao W, Yoon K H. *Journal of Materials Science*, 1999, **34**: 5361–5369.

## Relationship of Composition and Microstructure to Sr/Ba Ratio of BSTN Composite Ceramics

ZHOU Zong-Hui<sup>1</sup>, CHENG Xin<sup>1</sup>, DU Pi-Yi<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China; 2. State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** In our previous work, the BSTN composite ceramics in which two phases of the perovskite (BST) and the tungsten bronze (SBN) coexist were successfully prepared *in situ* by controlling excess components in  $\text{BaO}\text{-SrO}\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  system. What the formation, microstructure and properties of BST and SBN mainly depend on Sr/Ba ratio is well known. The Sr/Ba

ratio may affect the structure and properties of the composite ceramics, too. In this paper, the effects of Sr/Ba ratio on the phase composition and microstructure of the composite ceramics were investigated in detail. X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the phase composition and microstructure of the composite ceramics. The results show that the Sr/Ba ratio increases in the perovskite phase and keeps almost constant in the tungsten bronze phase with increasing the content of strontium in the two-phase-coexistence composite BSTN system. The constant Sr/Ba ratio in the tungsten bronze phase is about 0.667. The crystal lattices of the perovskite phase in composite system are larger or smaller respectively than them in pure  $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot\text{TiO}_2$  system when the Sr/Ba ratio is respectively  $<0.667$  or  $>0.667$ . The crystal lattices of the perovskite phase in both systems show the same crystal lattices when the Sr/Ba ratio is 0.667. Affected by the ratio of Sr/Ba required in the tungsten bronze phase in the composite system, the contents of the perovskite phase decreases while the tungsten bronze phase increases with increasing ratio of Sr/Ba. For the same reason, the average grain size of the perovskite phase and the density of the composite ceramics decrease as the ratio of Sr/Ba increases. If the substitution of ions can take place both in the two phases in a composite system with two phases, the substitution will take place first in the phase with higher solubility of ions while it will be restrained in the other phase.

**Key words** BSTN composite ceramics; Sr/Ba ratio; phase composition; microstructure

Journal of Inorganic Materials  
Materials