

文章编号: 1000-324X(2004)06-1322-07

钙钛矿 / 钨青铜两相复合 BSTN 陶瓷的形成与性能研究

周宗辉, 杜丕一, 翁文剑, 韩高荣, 沈 鸽

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 设计了特殊配方 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$, 通过过量组成控制, 制备了钙钛矿相和钨青铜相共存的复相陶瓷. 用 XRD 和阻抗仪测试了相结构及介电常数. 结果表明, 在形成以钙钛矿为主相的体系中, Nb_2O_5 过量 6mol% 以上时开始形成钨青铜相; 在形成以钨青铜为主相的体系中, BaO 和 SrO 过量 11mol% 以上时开始形成钙钛矿相. 两相含量相当的体系中, 钙钛矿相几乎不固溶 Nb_2O_5 , 而钨青铜相固溶一定量 TiO_2 . 复相陶瓷的介电性能具有 BST 和 SBN 两相的特点. BSTN 复相体系中钨青铜相的铁电 / 顺电转变温度随固溶 TiO_2 量增加而降低, 随钙钛矿相增加而升高, 其最低转变温度约在 200°C , 比纯 SBN 相下降 90°C .

关 键 词: BSTN 复相陶瓷; 钙钛矿; 钨青铜; 过量组成控制

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) 和铌酸锶钡 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) 都是重要的铁电材料, 除了两者都具有优良的热释电性能^[1~7]和铁电性能^[8,9]外, BST 还具有介电常数高、结构稳定和机械强度好等特点^[10], 而 SBN 则具有更好的电光性能^[6,11]和热辐射吸收性能^[12]以及红外探测的响应时间快^[13]等特点. 考虑到在热释电领域的应用, BST 和 SBN 两相复合材料对提高热辐射吸收性能及改善热释电性能将起到积极作用. 然而, 复相材料的制备、晶相的形成、晶界的状态等对材料的各种性能将产生很大的影响^[14~16], 特别对铁电、介电、热释电等的复相材料, 其复合相的晶粒^[15]、晶界^[16]等将直接对材料的功能特性产生重要的影响. 通过改变制备方法, 控制两相的形成、两相的均匀性和分散性^[17]以及两相间的失配度, 在很大程度上可以直接调节材料的性能.

本文利用传统的氧化物烧结方法, 对直接原位形成 BST 和 SBN 两相共存的 BaO - SrO - TiO_2 - Nb_2O_5 系统复相陶瓷的制备、晶相形成及相关性能进行了较深入的分析和研究.

2 实验

采用分析纯化学粉末试剂 BaCO_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 , 按 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ (简称为 BSTN) 配方配料, 其中 $y=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ 和 1.0 . 将配合料加入无水乙醇, 在塑料球罐中混合 12 h, 干燥后在 1100°C 下预烧 2 h, 然后, 再加入

收稿日期: 2003-10-13, 收到修改稿日期: 2003-12-11

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); 教育部留学回国基金

作者简介: 周宗辉 (1960-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 杜丕一. E-mail: dupy@zju.edu.cn

无水乙醇, 在玛瑙球罐中球磨 6 h, 干燥后加入聚乙烯醇水溶液研磨造粒, 在 350MPa 压力下, 压成直径 15 mm, 厚度 1.5 mm 的坯片, 在高温炉中, 于 1250°C 下煅烧 4 h 制成陶瓷样品. 采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (CuK α 靶, 波长 1.5405Å, 步宽 0.02°, 扫描速度 4°/min) 对样品的相结构状态进行测试; 用 KEITHLEY 3330 阻抗仪对用碳化硅砂纸磨薄至 0.5mm 并将表面抛光后溅射 Al 电极的样品的介电性能进行测试.

3 结果

图 1 为不同组成 (y)BSTN 陶瓷样品的 XRD 图谱. 谱线 (a)~(i) 分别为 $y=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ 和 1.0 的样品. 实际上, 谱线 (a) 和 (i) 分别给出了纯 BST 和纯 SBN 的 XRD 图谱. 图 2 为 2θ 在 35~45° 范围的放大图. 由图 1 和图 2 可见, 谱线 (a) 和 (b) 只有 BST 的峰, 从 (c) 开始出现了 SBN 的峰, 从 SBN(530) 峰看, 峰的强度由 (c)~(i) 逐渐增强; 与此同时, 2θ 约为 39° 的 BST(111) 峰则逐渐减弱, 至 (g) 几

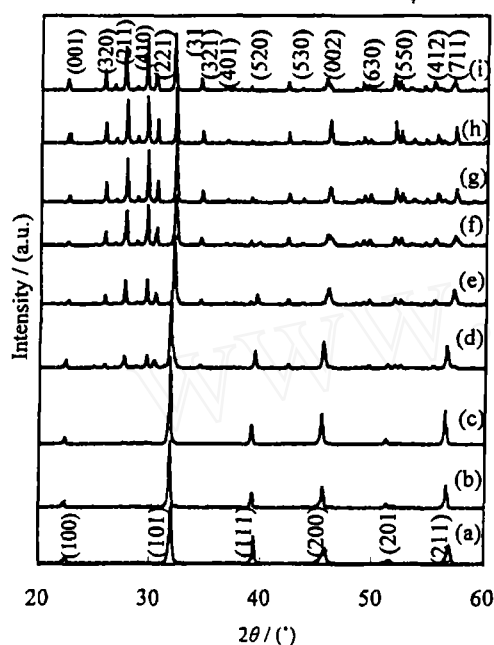


图 1 在 1250°C 烧结 4h 不同组成 BSTN 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BSTN ceramics sintered at 1250°C for 4h

With $y=(a) 0; (b) 0.05; (c) 0.1; (d) 0.2; (e) 0.3; (f) 0.5; (g) 0.7; (h) 0.9; (i) 1$

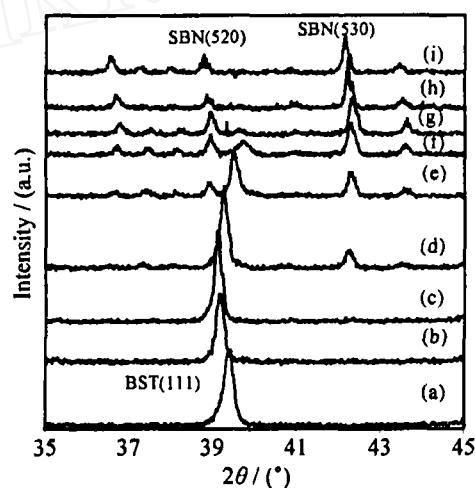


图 2 图 1XRD 谱线中 2θ 为 35~45° 范围的放大图

Fig. 2 Detailed XRD patterns of BSTN ceramics between 35° and 45° in 2θ

乎完全消失, 而从 (d) 开始出现了 SBN 的 (520) 峰, 其中 (d)~(g) 出现了两相峰的共存. 另外, 从图 2 可见, 两相的衍射峰随组成不同均产生有规律的偏移. BST 相的峰从 (a)~(c) 向低角度偏移, 尔后又向高角度偏移, (d) 以后基本不变化; 而 SBN 相的峰, 从 (i)~(g) 向高角度偏移, (g)~(f) 向低角度偏移, 从 (f)~(c) 基本没有偏移. 具体的位移关系如图 3 所示. 图 4 为分别以 BST(111) 和 SBN(530) 峰为基础, 并以纯 BST(111) 峰和纯 SBN(530) 峰的强度为 100 画出的在不同组成下对应峰强变化的归一化值. 可见, 对于 BST 相, 在 y 为 0~0.2 范围内, 峰强变化不大, 与纯 BST 峰相当, 在 0.2~0.8 范围, 随 y 增高, 峰强逐步下降, 而

在 y 为 0.8~1.0 时已不出现 BST 相的峰; 对 SBN 相, 在 y 为 0~0.1 范围, 几乎不出现 SBN

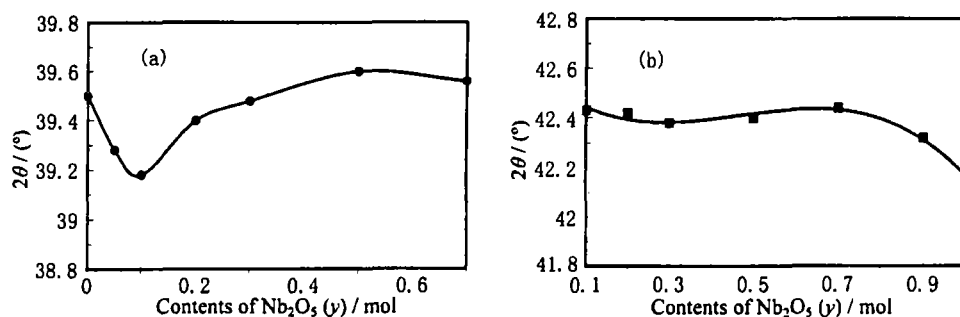


图 3 BST(111)(a) 和 SBN(530)(b) 的 XRD 衍射峰位与 Nb_2O_5 含量 (y) 的关系曲线

Fig. 3 Peak shifts of (a) BST (111) and (b) SBN (530) respectively appear with the content of Nb_2O_5 (y)

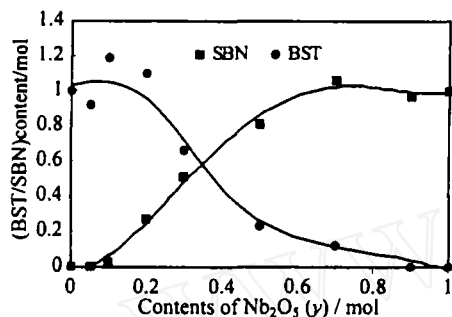


图 4 BSTN 陶瓷样品中归一化峰强 BST(111) 和 SBN(530) 随 Nb_2O_5 含量 (y) 的变化关系图
Fig. 4 Normalized intensity of both BST (111) and SBN (530) peaks as a function of the content of Nb_2O_5 (y) in BSTN system

峰, 在 y 为 0.1~0.7 范围, 随 y 增加, 其峰强逐步增大到与纯 SBN 相的对应峰强相当, 在 y 为 0.7~1.0 范围, 其对应峰强基本保持不变. 图 5 为 BSTN 样品在 1kHz 下的介电常数与温度的关系曲线. 可以看出, 纯 BST 的介电常数几乎在整个温度范围内都高于其它样品, 尤其在 50°C 附近出现一强介电峰. 然而, 几乎所有样品在 200~400°C 范围内都出现另一介电峰, 并随着组成的变化, 峰位出现有规律的偏移. 由图 6 可见, y 从 0.05 变化至 0.5 时, 出现介电峰的对应温度由约 400°C 下降到 200°C, 随 y 继续增加, 又重新升高到 $y=1$ 时的约 290°C.

4 讨论

图 1 中纯 BST 和 SBN 样品的 XRD 图谱分别与已报道的 $\text{Ba}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 的标准谱一致. 可见分别形成了钙钛矿相 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 和钨青铜相 $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$. 结合图 2 分析, 随 y 在 0~1 之间变化, BSTN 系统出现了钙钛矿和钨青铜两相共存的情况. 实际上, 两相共存与配方设计直接相关. 本文按 $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ 设计配方, 仔细分析该配方并参照在 BST 中掺 Nb_2O_5 形成固溶体的标准配方 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5z/4)}\text{Nb}_z\text{O}_3$ ^[18] 及在 SBN 中掺 TiO_2 形成固溶体的标准配方 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ ^[19], 可以看出, 若考虑成在 BST 中掺入 Nb_2O_5 , 按标准配方将本文配方给出的 Nb_2O_5 或 TiO_2 消耗完, 则分别有 TiO_2 或 Nb_2O_5 过剩 (见表 1), 考虑到 y 较小时体系更可能以标准配方形成掺杂 Nb_2O_5 的钙钛矿相^[18], 所以更易出现 Nb_2O_5 过量, 随 y 增加, 过剩的 Nb_2O_5 增加, 达一定程度时, 就会消耗一定量的 TiO_2 和 BaO 、 SrO 形成掺杂 TiO_2 的钨青铜 SBN 相. 同样, 若考虑在 SBN 中掺入 TiO_2 , 则会出现 TiO_2 或 Nb_2O_5 和 BaO 、 SrO 过量 (见表 2), 考虑到在 y 较大时, 体系通常按标准配方形成掺杂 TiO_2 的钨青铜相^[19], 因而更易出现 TiO_2 和 BaO 、 SrO 的过量, 随 y 由 1 不断减小, TiO_2 和 BaO 、 SrO 的过剩增加, 并结合少量 Nb_2O_5 形成钙

钛矿相。可见, 本文的配方设计将促使在形成一种晶相的同时形成第二相。具体从图 4 和表 1、2 中看, 在形成以 BST 钙钛矿为主相的 BSTN 体系中, 当 Nb_2O_5 过量 6mol% 以上时开始形成第二相钨青铜相; 在形成以 SBN 钨青铜为主相的 BSTN 体系中, 当 BaO 和 SrO 过量达 11mol% 以上时开始形成第二相钙钛矿相。BSTN 中两相的组成随着过量情况的不同发生改变。XRD 峰位移(图 3)反映了 BST 和 SBN 分别固溶 Nb_2O_5 和 TiO_2 的情况。在低 Nb_2O_5 含量时, 体系以钙钛矿相存在, 随着 Nb_2O_5 的增加, 由于半径较大的 Nb^{5+} 取代较小的 Ti^{4+} , 使晶格常数增大, 衍射峰向小角度偏移, 也即 Nb_2O_5 在钙钛矿相中的固溶度增加。出现第二相后, 可能由于第二相晶核的诱导作用, 大部分 Nb_2O_5 用于形成钨青铜新相, 由图 4 可知, 在 y 为 0.3 时, 形成的钨青铜相已达 50%, 可见钨青铜相的形成速度远快于 Nb_2O_5 的增加, 因而随着新相的出现, Nb_2O_5 的消耗量远大于增加量, 从而使形成的钙钛矿相中固溶的 Nb_2O_5 量下降, 最终, 反映晶格常数的峰位恢复至与纯 BST 相的峰位几乎相当。反之, 在高 Nb_2O_5 含量时, 体系以钨青铜相存在, 随着 Nb_2O_5 含量下降及 TiO_2 和 BaO、SrO 过剩量增加, 由于较小的 Ti^{4+} 取代较大的 Nb^{5+} , 使晶格常数减小, 钨青铜相的峰位向大角度偏移, 随着第二相出现, 峰位基本不再变化。同样从图 4 分析, 在 TiO_2 含量增加到 0.7($y=0.3$)mol 时, 形成的钙钛矿相才达 50%, 即形成速度比 TiO_2 的增加慢, 因而随钙钛矿相增加, 仍有足够的 Ti^{4+} 可以固溶于钨青铜相中, 但是, Ti^{4+} 的固溶度有一定限制, 不会无限增加。实际上, 从 TiO_2 含量为 0.3mol 开始, 其固溶度已不再增加。综上所述可见, 在两相含量相近的 BSTN 复相体系中, 相对 Nb_2O_5 含量欠缺而 TiO_2 含量过剩, 形成的钙钛矿相几乎不固溶 Nb_2O_5 或固溶量极少, 而形成的钨青铜相则固溶一定量的 TiO_2 。

表 1 按 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5z/4)}\text{Nb}_z\text{O}_3$ 和实际配方计算的各组分的关系Table 1 Relationship among the components in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{(1-5z/4)}\text{Nb}_z\text{O}_3$ and $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$

Actual content of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{mol}$	Actual content of TiO_2/mol	Calculating content of TiO_2 for Nb_2O_5 used up/mol	Calculating content of Nb_2O_5 for TiO_2 used up/mol	Excess TiO_2 when Nb_2O_5 used up/mol	Excess Nb_2O_5 when TiO_2 used up/mol
0	1	1	0	0	0
0.05	0.95	0.875	0.02	0.075	0.03
0.1	0.9	0.75	0.04	0.15	0.06
0.2	0.8	0.5	0.08	0.3	0.12
0.3	0.7	0.25	0.12	0.45	0.18
0.4	0.6	0	0.16	0.6	0.24
0.5	0.5		0.2		0.3
0.7	0.3		0.28		0.42
0.8	0.2		0.32		0.48
0.9	0.1		0.36		0.54
1	0		0.4		0.6

随着体系中两相的共存、相对含量的变化及固溶度的不同, BSTN 的介电性能也发生改变。多相材料的介电常数取决于各相的介电常数、体积浓度以及匹配关系, 因而 BSTN

复相陶瓷的介电温谱上将出现分别表示两相各自发生铁电 / 顺电相转变的介电峰. 纯 BST 和 SBN 的居里点都主要取决于 Ba/Sr 比例, 而 BSTN 考虑到离子固溶和样品制备条件的变化, 对居里点可能产生影响, 图 5 所示的介电温谱中, 在室温及以下的介电峰为钙钛矿相的峰, 在室温以上为钨青铜相的峰. 如图 5 所示, 在 200~400°C 范围内出现的实际为钨青铜

表 2 按 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ 和实际配方计算的各组分的关系
Table 2 Relationship among the components in $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-x/2}$ and $0.7\text{BaO} \cdot 0.3\text{SrO} \cdot (1-y)\text{TiO}_2 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$

Actual content of TiO_2 /mol	Calculating content of Nb_2O_5 for TiO_2 used up /mol	Actual content of Nb_2O_5 /mol	Calculating content of TiO_2 /mol	Calculating content for Nb_2O_5 used up /mol	Excess TiO_2 when Nb_2O_5 used up /mol	Excess (BaO+SrO) when Nb_2O_5 used up /mol	Calculating content of Nb_2O_5 when TiO_2 used up /mol	Excess Nb_2O_5 when TiO_2 used up /mol	Excess (BaO+SrO) when TiO_2 used up /mol
0	1	1	0	0	0	0			
0.1	0.95	0.9	0.2	0.095	0.005	0.053	0.45	0.45	0.5
0.2	0.9	0.8	0.4	0.178	0.022	0.111	0.4	0.4	0.5
0.3	0.85	0.7	0.6	0.247	0.053	0.176	0.35	0.35	0.5
0.4	0.8	0.6	0.8	0.3	0.1	0.25	0.3	0.3	0.5
0.5	0.75	0.5	1	0.333	0.167	0.333	0.25	0.25	0.5
0.7	0.65	0.3	1.4	0.323	0.377	0.538	0.15	0.15	0.5
0.8	0.6	0.2	1.6	0.266	0.534	0.667	0.1	0.1	0.5
0.9	0.55	0.1	1.8	0.164	0.736	0.818	0.05	0.05	0.5
1	0.5	0	2	0	1	1			

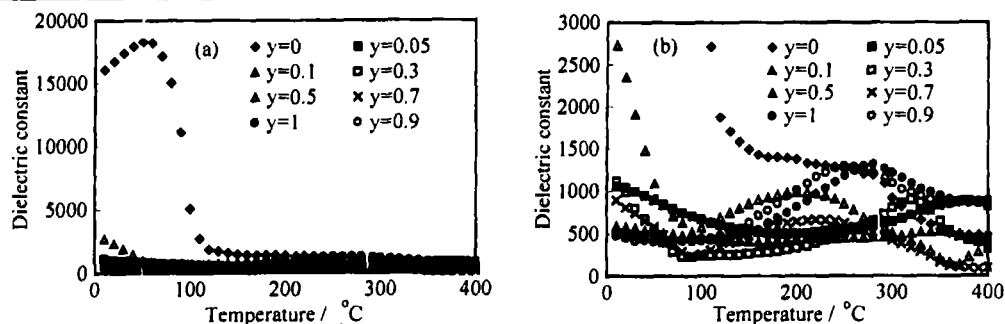


图 5 不同组成 BSTN 陶瓷样品在 1kHz 频下介电常数与温度的关系 (a) 及相应的放大图 (b)

Fig. 5 Dielectric constants of BSTN ceramics as a function of temperatures under the applied frequency of 1kHz (a) and their enlarged figure (b)

相的介电峰^[20]. 纯 SBN 相在 290°C 左右出现介电峰, 随着 TiO_2 的增加, SBN 中固溶 TiO_2

的量增加, 出现介电峰的温度逐渐下降, 当到达 y 约为 0.5 时, 从图 3 看出钨青铜相的固溶度已达饱和, 因而其介电峰的温度不再下降而达最低点; 另一方面, 随 y 继续下降, 从图 4 看出钨青铜相的含量已逐步下降而钙钛矿相的含量明显增加, 同时考虑到本研究中两相在同一体系中同时形成, 因而具有高度弥散均匀分布的特点, 受到大量钙钛矿相的束缚及可能的应力作用, 钨青铜相的相变变得越来越困难, 所以随钙钛矿相含量的增加, 相变温度随之升高. 综合分析可知, BSTN 复相体系的介电性能具有 BST 和 SBN 两相的特点. 钨青铜相的铁电 / 顺电转变温度与钨青铜相中固溶 TiO_2 量相关, 随固溶量增加, 转变温度降低, 而受复合体系中钙钛矿相的影响, 随钙钛矿相含量的增加, 转变温度升高. BSTN 复相体系中钨青铜相的最低铁电 / 顺电转变温度约在 200°C , 比纯 SBN 相下降 90°C .

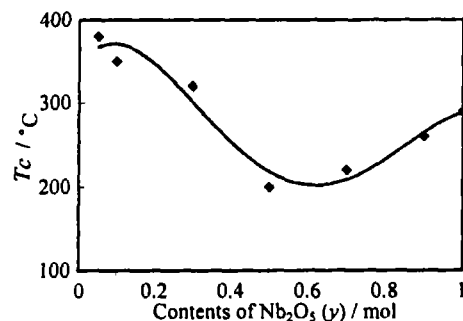


图 6 BSTN 陶瓷样品的居里温度与组成的关系
Fig. 6 Dependence of Curie temperature with composition (y) of the BSTN ceramics

5 结论

采用传统陶瓷工艺, 通过特殊配方设计, 对组成进行一定的过量控制, 制备了具有钙钛矿相和钨青铜相两相稳定共存的 BSTN 复相陶瓷. 在形成以钙钛矿 BST 为主相的 BSTN 体系中, 当 Nb_2O_5 过量 6mol% 以上时开始形成第二相钨青铜相; 在形成以钨青铜 SBN 为主相的体系中, 当 BaO 和 SrO 过量达 11mol% 以上时开始形成第二相钙钛矿相. 在两相含量相差不多的 BSTN 复相体系中, 相对 Nb_2O_5 含量欠缺而 TiO_2 含量过剩, 形成的钙钛矿相几乎不固溶 Nb_2O_5 或固溶量极少, 而形成的钨青铜相则固溶一定量的 TiO_2 . BSTN 复相陶瓷的介电性能具有 BST 和 SBN 两相的特点. 钨青铜相的铁电 / 顺电转变温度与钨青铜相中固溶 TiO_2 量有关, 随固溶量增加, 转变温度降低, 同时, 受复相体系中钙钛矿相的影响, 随钙钛矿相含量的增加, 转变温度升高. BSTN 复相体系中钨青铜相的最低铁电 / 顺电转变温度约在 200°C , 比纯 SBN 相下降 90°C .

参考文献

- [1] Whatmore W R, Watton R. *Ferroelectrics*, 2000, **236**(1-4): 259-279.
- [2] Owen R, Belcher J, Beratan H, et al. *SPIE(Orlando)*, 1996, **2746**: 101-112.
- [3] Lee Jae-Shin, Park Jae-Seok, Kim Jin-Sup, et al. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, **38**(5B): L574-L576.
- [4] Duran Cihangir, Trolrier-McKinstry Susan, Messing Gary L. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(9): 2203-2214.
- [5] Liu Shaobo, Liu Meidong, Jiang Sheng. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2003, **99**(1-3): 511-515.
- [6] Granzow T, Woike Th, Rammensee W, et al. *physica status solidi (a)*, 2003, **197**(3): R2-R4.
- [7] Xia H R, Xia H R, Chen H C, et al. *physica status solidi (b)*, 1998, **210**(1): 47-59.
- [8] Dietz G W, Schumacher M, Waser R, et al. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 2359.
- [9] Cheng Jian-Gong, Tang Jun, Chu Jun-Hao. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**(7): 1035-1037.
- [10] Kim Tae Song, Kim Chang Hee, Oh Myung Hwan. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(7): 4316-4322.

- [11] Horikawa T, Mikami N, Ito H, *et al.* *IEICE Trans. Electron*, 1994, **E77**: 385-341.
- [12] 张福学, 孙 慷. 压电学 (下), 第一版. 北京: 国防工业出版社, 1984. 189-190.
- [13] Glass A M. *Appl. Phys. Lett.*, 1968, **13**: 147-149.
- [14] Banno H, Sugimoto N, Hayashi T. *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1996, **1**: 523-526.
- [15] Yening Wang, Xiaobing Ren, Jianshe Liu, *et al.* *Ferroelectrics*, 1999, **231**(1-4): 589-598.
- [16] Zhang NingXin, Li LongTu, Li BaoRang, *et al.* *Materials Science and Engineering*, 2002, **B90**(1-2): 185-190.
- [17] Sohn Jeong-Ho, Cho Jin-Woo, Lee Joon-Hyung, *et al.* *Solid State Ionics*, 1998, **108**: 141-149.
- [18] Garcia S, Font R, Portelles J, *et al.* *Journal of Electroceramics*, 2001, **6**(2): 101-108.
- [19] Amorin H, Portelles J, Guerrero F, *et al.* *Journal of Electroceramics*, 1999, **3**(4): 371-375.
- [20] Guerrero Fidel, Amorin Harvey, Portelles Jorge, *et al.* *Journal of Electroceramics*, 1999, **3**(4): 377-385.

Formation and Properties of the BSTN Composite Ceramics with Perovskite and Tungsten Bronze Phases

ZHOU Zong-Hui, DU Pi-Yi, WENG Wen-Jian, HAN Gao-Rong, SHEN Ge
(State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Special compositions of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3} \cdot (1-y)\text{TiO}_3 \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$ were designed for preparing the BSTN system by the traditional ceramic method. The composite ceramics in which the two phases of the perovskite (BST) and the tungsten bronze (SBN) coexist were successfully prepared by this composition controlled in the excessiveness of some components. XRD and LCR were used to measure the structure and dielectric constants of the composite ceramics. It is found that, in the perovskite (BST) structured system of BSTN ceramics, the second phase SBN starts to appear when the excessive content of Nb_2O_5 is up to about 6mol%. Similarly, in the tungsten bronze (SBN) structured system, the second phase of BST can also begin to form while the excessive content of (BaO+SrO) is up to about 11mol%. However, both the perovskite and the tungsten bronze phases formed in a system exhibit the different minorities of Nb_2O_5 and TiO_2 solved respectively with changing the excessiveness. Especially in the case of the two phases being equivalent to each other in BSTN composite ceramics, Nb_2O_5 is hardly to be solved into the perovskite phase due to shortage of Nb_2O_5 and excessiveness of TiO_2 in composition. However, a few of TiO_2 is easily to be solved in the tungsten bronze phase due to excessiveness of TiO_2 . There is a dual characteristic shown by the perovskite phase and the tungsten bronze phase in temperature dependence curve of dielectric constant in the BSTN. The Curie temperature of the tungsten bronze phase decreases with the increase in solubility of TiO_2 in the phase structure. Conversely, the Curie temperature increases with increasing perovskite phase due to the primary effect of the tungsten bronze phase being restricted by a lot of perovskite. The lowest transition temperature between ferroelectric and paraelectric phases in the BSTN is at about 200°C and it is 90°C lower than that of the SBN without TiO_2 solved in the present work.

Key words BSTN composite ceramics; the perovskite phase; the tungsten bronze phase; excessive components control