

# The Phase Transition and Dielectric Performance of BiNbO<sub>4</sub> Ceramics Prepared by a Citrate Method

Haifa Zhai<sup>1,2\*</sup>, Panpan Zhang<sup>1</sup>, Dandan Shi<sup>1</sup>, Yixiao He<sup>1</sup>, Jien Yang<sup>1</sup>, Hairui Liu<sup>1</sup>, Zhiyong Liu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Henan Province Key Laboratory of Photovoltaic Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxing Henan

<sup>2</sup>National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing Jiangsu  
Email: haifazhai@126.com

Received: Mar. 3<sup>rd</sup>, 2017; accepted: Mar. 26<sup>th</sup>, 2017; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

BiNbO<sub>4</sub> have been successfully prepared by a citrate method using home-made water-soluble Nb-citrate-peroxide. Pure  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> powders are obtained at 700°C and 1050°C respectively, and observed the abnormal phase transition from low temperature  $\beta$  to  $\alpha$  phase. Compared to BiNbO<sub>4</sub> powders, the ceramic samples have residual Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> phase under the same calcination condition, which results in the existence of pores and locally abnormal grain growth in ceramics. The ceramics calcined at 1000°C and 1050°C have denser structures and smaller change of dielectric performance versus frequency and temperature. The dielectric permittivity and dielectric loss of BiNbO<sub>4</sub> ceramics calcined at 1000°C and 1050°C are 44, 0.026 and 35, 0.018 at 1 MHz respectively.

## Keywords

Citrate Method, BiNbO<sub>4</sub>, Phase Transition, Dielectric Performance

# 柠檬酸法制备BiNbO<sub>4</sub>陶瓷及其相变和介电性能研究

翟海法<sup>1,2\*</sup>, 张盼盼<sup>1</sup>, 石丹丹<sup>1</sup>, 何奕晓<sup>1</sup>, 杨纪恩<sup>1</sup>, 刘海瑞<sup>1</sup>, 刘志勇<sup>1</sup>

<sup>1</sup>河南师范大学物理与电子工程学院, 河南省光伏材料重点实验室, 河南 新乡

<sup>2</sup>南京大学固体微结构国家重点实验室, 江苏 南京

Email: haifazhai@126.com

\*通讯作者。

文章引用: 翟海法, 张盼盼, 石丹丹, 何奕晓, 杨纪恩, 刘海瑞, 刘志勇. 柠檬酸法制备 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷及其相变和介电性能研究[J]. 材料科学, 2017, 7(2): 149-155. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.72019>

收稿日期：2017年3月3日；录用日期：2017年3月26日；发布日期：2017年3月29日

## 摘要

以自制的水溶性过氧化柠檬酸铌为原料，利用柠檬酸法制备BiNbO<sub>4</sub>介电材料。纯的β相BiNbO<sub>4</sub>粉体可以在700℃和1050℃获得并在低温β相的BiNbO<sub>4</sub>粉体中观测到奇异相变：低温β相转变为α相。与同等退火条件的粉体相比，陶瓷样品的结构中存在Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>晶相残余，这导致陶瓷样品中有气孔出现并有局部的晶粒异常长大。1000℃和1050℃烧结获得的BiNbO<sub>4</sub>陶瓷比较致密，介电性质随频率和温度变化较小；在1 MHz，1000℃和1050℃烧结BiNbO<sub>4</sub>陶瓷的介电常数和介电损耗分别为44，0.026和35，0.018。

## 关键词

柠檬酸法，BiNbO<sub>4</sub>，相变，介电性能

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

上世纪八十年代以来，以微波应用为代表的雷达及通讯技术发展迅速，尤其在信息化的今天，移动通信设备如卫星电视、手机等的需求迅速增长，这为微波介质材料提供了广阔的应用前景。同时，现代的通讯设备和便携式终端正趋于轻量化、小型化和集成化，这要求微波陶瓷材料为基础的微波电路元器件更快的发展。在微波电路中，实现微型化的主要途径是发展以低温共烧陶瓷(LTCC)技术为基础的多层式元件技术。多层式微波器件要求微波介质材料具有较低的烧结温度，以便与高导电率金属电极如Ag、Cu等共烧制备多层微波器件。

研究比较多的低烧结温度微波介质陶瓷体系主要有ZnO-TiO<sub>2</sub>体系、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>体系、BiNbO<sub>4</sub>体系和一些掺入助熔剂的化合物体系。1992年Kagata等首次报道了铋基介质陶瓷的微波介电性，认为该系材料是中等介电常数的微波介质陶瓷材料[1]。在此之后，人们对Bi基微波介质陶瓷进行了广泛研究，其中，BiNbO<sub>4</sub>体系材料是一种很有发展前景的低温烧结微波介质材料[2] [3] [4] [5]。

BiNbO<sub>4</sub>有两种晶相：低温α相和高温β相。1962年，Roth和Waring首先报道了正交相BiNbO<sub>4</sub>的存在(低温α相)，X射线衍射(XRD)结果显示α相与钽酸铋(SbTaO<sub>4</sub>)结构类似[6] [7]。而β相为三斜相，属于P1 (No. 2)空间群[8]。研究认为，α-BiNbO<sub>4</sub>在900℃合成，当温度超过1020℃时，α-BiNbO<sub>4</sub>就会发生不可逆相变，转变为β-BiNbO<sub>4</sub>，二者结构的不同是不可逆相变的根本原因。但是在2007年，西安交通大学的Zhou等首次在陶瓷样品中观测到了高温β相向低温α相的相转变，他们认为，陶瓷样品中存在的应力和加热过程中的热能导致了该相变的发生；类似的现象也出现在高压/高压工艺制备的BiNbO<sub>4</sub>陶瓷中[9]。但是他们也表示，在降温过程或者粉体样品中不能实现该相变[10]。而在我们之前的工作中，我们首次通过柠檬酸法合成了低温β相BiNbO<sub>4</sub>粉体(定义为Low-β)，并在粉体中观测到β相向α相的奇异相变[11]。

与传统的固相法相比，柠檬酸法可以合成稳定的前驱体并制备出符合化学计量比的粉体，在各种简单和复杂氧化物制备中得到了广泛的应用[12]。对于BiNbO<sub>4</sub>而言，柠檬酸法可以有效的防止组分偏析

及由于 Bi 挥发导致的化学计量比偏离,同时有效降低其制备温度。在我们之前工作中,Low- $\beta$  的合成温度为 700°C,远低于传统工艺的 1020°C。低温  $\beta$  相 BiNbO<sub>4</sub> 粉体的出现可以归结为柠檬法的特点:溶液中优先出现高活性的中间化合物 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>。相比于  $\alpha$  相, Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 转变为  $\beta$  相需要更少的能量[11]。本文以自制的水溶性 Nb 前体为原料,通过柠檬酸法合成 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷,研究其相变效应及 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 前体对 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷介电性能的影响。

## 2. 实验方法

### 2.1. 样品制备

主要原料:硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 国药分析纯), 过氧化柠檬酸铋, 氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 国药分析纯)。其中, 过氧化柠檬酸铋的制备工艺在之前的文献中已经详细说明[13]。

BiNbO<sub>4</sub> 粉末的制备工艺: 首先配置 BiNbO<sub>4</sub> 前体溶液。在制备过程中, 按计量比将硝酸铋和过氧化柠檬酸铋混合, 其中为了弥补热处理工艺中 Bi 元素的挥发, 硝酸铋过量 5%。混合好的溶液在 60°C 条件下搅拌, 加入氨水调节 pH 值到 7~8, 溶液为无色透明液体。过滤, 然后将配好的溶液放在 180°C 的烘箱中烘 4 小时得到黑褐色粉末。最后把前体粉末在 550°C~1100°C 退火获得不同温度下的 BiNbO<sub>4</sub> 粉末。

BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的制备工艺: 180°C 烘干后的 BiNbO<sub>4</sub> 前体粉末研磨, 在 550°C 退火 3 h, 获得 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 前体粉末。预烧后掺入质量比 10% 的聚乙烯醇溶液(PVA:H<sub>2</sub>O = 1:9), 混合、干燥、研磨, 10 MPa 下成型为陶瓷圆片, 最后分别进行 700°C、1000°C 和 1050°C 烧结, 时间 3 h。

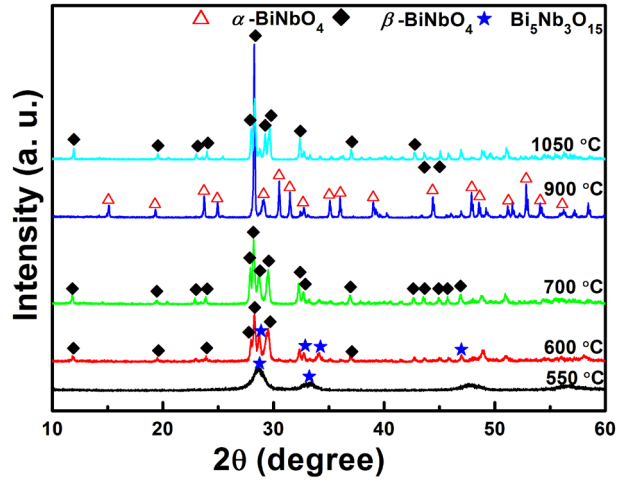
### 2.2. 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku-D/Max 2000, Tokyo, Japan)表征 BiNbO<sub>4</sub> 粉体和陶瓷的物相结构; 采用热重-差示扫描热量分析仪(TG/DSC, NETZSCH STA 409 PC/PG, Bavaria, Germany)探究陶瓷的热分解特性; 采用扫描电子显微镜(SEM, Philips XL-30, Eindhoven, Netherlands)表征陶瓷的微观结构; 采用电脑控制阻抗分析仪(Agilent4294A, California, USA)表征陶瓷的介电性能。

## 3. 结果和讨论

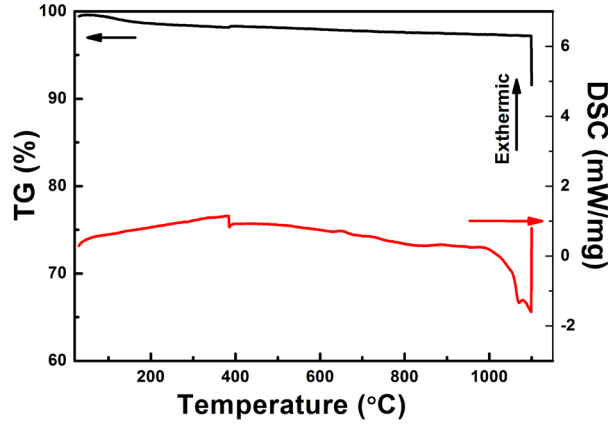
图 1 为不同退火温度下的 BiNbO<sub>4</sub> 粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 550°C 时粉体的主晶相为中间相 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>。600°C 时, 主晶相为 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 和  $\beta$  相 BiNbO<sub>4</sub> 共存; 而在 700°C, 只有纯的  $\beta$  相 BiNbO<sub>4</sub> 存在。低温  $\beta$  相 BiNbO<sub>4</sub>(定义为 Low- $\beta$ ) 的生成可能是由于中间相 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 的提前生成。根据 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>、 $\alpha$  相和  $\beta$  相 BiNbO<sub>4</sub> 的晶体结构可知, Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 和  $\beta$  相 BiNbO<sub>4</sub> 有着类似的堆垛单元[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]和[NbO<sub>4</sub>]。随着温度的升高, Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 中[BiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]单元的 Bi 元素选择性挥发、[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]和[NbO<sub>4</sub>]单元保留导致了  $\beta$  相 BiNbO<sub>4</sub> 的生成[11]。同时, 柠檬酸法合成的 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 有着大的反应活性, 也有利于 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 的分解[14]。而在 900°C,  $\beta$  相全部转化为  $\alpha$  相的 BiNbO<sub>4</sub>, 这表明, 在粉体中  $\beta$  相向  $\alpha$  相的奇异相变是可以发生的。1050°C, 满足热力学条件,  $\alpha$  相再次转化为  $\beta$  相。在图 1 中, 700°C 可以制备出纯的  $\beta$  相 BiNbO<sub>4</sub>, 而我们知道, 根据热力学条件, 900°C 下最稳定的 BiNbO<sub>4</sub> 晶相为  $\alpha$  相。所以可以认为, Low- $\beta$  为热力学不稳定相, 有向热力学稳定相  $\alpha$  相转变的趋势。同时, 相比于高温的  $\beta$  相, Low- $\beta$  相具有更大的比表面积和晶面的不完整发育, 这导致了 Low- $\beta$  相有着大的反应活性, 使得  $\beta$  相向  $\alpha$  相的奇异相变得以实现。

图 2 为 550°C 退火粉体压制陶瓷片后的 TG-DSC 图谱。从上面可以看出, 在 380°C 有一吸热峰, 可能对应于 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 分解, 转变为  $\beta$  相的 BiNbO<sub>4</sub> 的温度。在 1070°C 出现的吸热峰是  $\alpha$  相的 BiNbO<sub>4</sub> 向  $\beta$  相的 BiNbO<sub>4</sub> 的相转变温度, 与文献的 1020°C 相比, 高出 50°C, 其原因可能是由于升温速率导致的差别, 因为图 1 XRD 测试结果显示, 在 5°C/min 的升温速率下, 1050°C 出现的是纯的  $\beta$  相的 BiNbO<sub>4</sub>。在 TG 曲



**Figure 1.** XRD patterns of BiNbO<sub>4</sub> powders sintered at different temperatures for 3 h

**图 1.** 不同退火温度下的 BiNbO<sub>4</sub> 粉体的 XRD 图谱



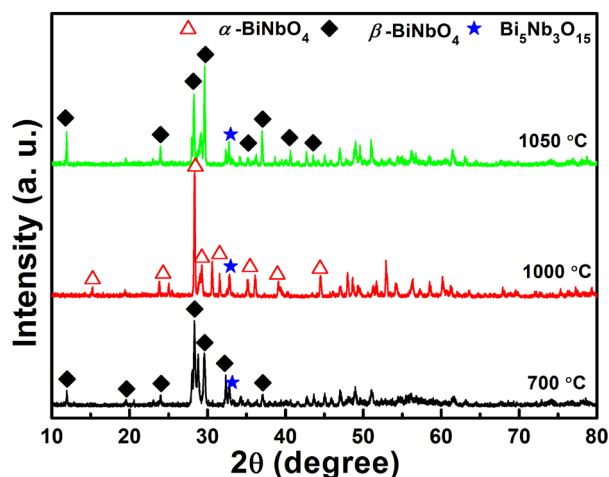
**Figure 2.** TG/DSC curves of BiNbO<sub>4</sub> pellet sintered at 550 °C

**图 2.** 550 °C退火粉体压制陶瓷片后的 TG-DSC 图谱

线上，陶瓷的质量变化很小，表明预烧已经有效的去除了有机物，而小的质量变化是由于随温度的升高，Bi 元素的挥发所致。在 1100 °C 出现的质量迅速降低对应于 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的熔融分解。从图 2 可以看出，Low-β 相向 α 相的奇异相变热效应很小，没有表现出明显的热效应和质量突变，这是由于二者的转变为介稳相向稳定相的转变过程，是个渐进的过程。

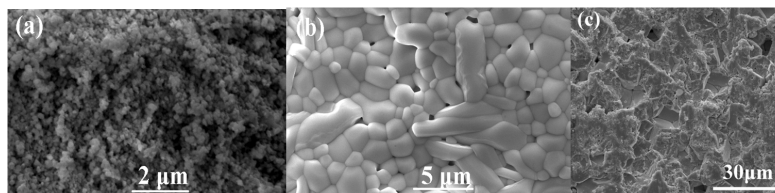
以 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 前体粉末压制成型的陶瓷圆片，分别进行 700 °C，1000 °C 和 1050 °C 烧结，保温时间为 3 h，其 XRD 图谱如图 3 所示。经过 700 °C 和 1050 °C 烧结的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷样品，其主晶相为 β 相 BiNbO<sub>4</sub>，而 1000 °C 烧结的样品主晶相为 α 相的 BiNbO<sub>4</sub>。与图 1 的粉体 XRD 图谱相比可以发现，无论哪种烧结温度，陶瓷样品都残余有 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 晶相，这可能是由于陶瓷样品中 Bi 原子迁移和挥发受到抑制，使得 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 晶相分解变的困难，导致有少量的残余。而这残余的 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 晶相在升温过程中会持续缓慢分解，必然会对陶瓷的整体介电性能产生重要影响。

扫描电镜用来观测 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的微观结构，图 4 为不同烧结温度的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的断面 SEM 照片。从图(a)中可以看到，700 °C 的烧结温度无法获得致密的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷，颗粒尺寸在 200 nm 左右，大量的气孔存在。经过 1000 °C 和 1050 °C 烧结获得的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷结构致密，但是仍然存在部分气孔，可能是



**Figure 3.** XRD patterns of BiNbO<sub>4</sub> ceramics sintered at different temperatures for 3 h

**图 3.** 不同烧结温度下的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的 XRD 图谱



**Figure 4.** The SEM images of the fracture surfaces of BiNbO<sub>4</sub> ceramics sintered at (a) 700 °C, (b) 1000 °C and (c) 1050 °C for 3 h

**图 4.** BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷在(a) 700 °C、(b) 1000 °C和(c) 1050 °C烧结 3 h 的 SEM 照片

由于残余的 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 晶相分解产生的 Bi 元素挥发所致。图(b)中，陶瓷的晶粒尺寸在 2 μm 左右，有部分异常长大晶粒达到 5~6 μm，这是由于局部的 Bi 元素富集导致晶粒的生长环境不同，引起晶粒的异常长大。图(c)中，晶粒生长进一步致密，气孔进一步减少。

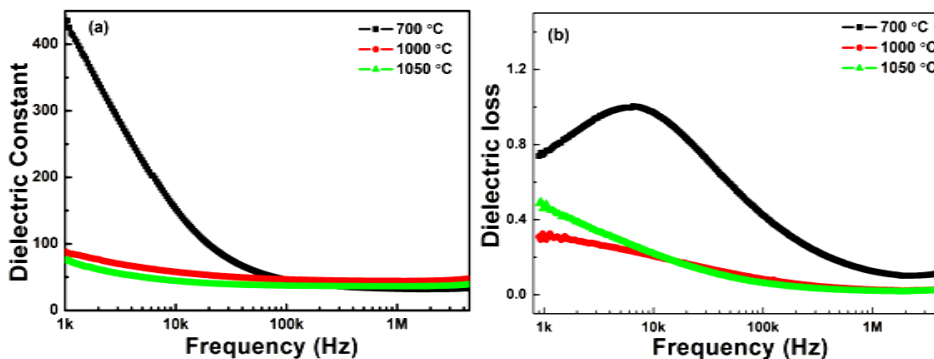
图 5 为不同烧结温度下制备的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的介电频谱。从图中可以看出，700 °C 烧结的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷随测试频率的增加，介电常数和介电损耗变化巨大，原因是 700 °C 的烧结温度制备的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷不致密，存在大量的气孔，这与图 4(a)相对应。而经过 1000 °C 和 1050 °C 烧结获得的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷，其介电常数和介电损耗随频率变化较小。1~10 kHz 表现出较大的介电常数和介电损耗跟陶瓷内部存在的 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 有关，这是由于低频下陶瓷内部的杂质和缺陷电荷可以跟上外电场的变化。在 1 MHz，陶瓷的介电常数和介电损耗稳定，其中 700 °C，1000 °C 和 1050 °C 烧结 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的介电常数和介电损耗分别为 32，0.12；44，0.026 和 35，0.018。高温烧结获得的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷表现出更高的介电常数和更低的介电损耗。

图 6 为不同烧结温度下制备的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的介电温谱，测试频率为 100 kHz。从图中可以看出，各烧结温度的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的介电常数随温度变化比较小。而介电损耗，700 °C 的烧结温度制备的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷在低温损耗比较大，这与其内部存在大量的气孔有关；1000 °C 和 1050 °C 烧结获得的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的介电损耗随温度变化比较小，介电损耗在 0.01 左右，说明高温获得 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷比较致密。相比于固相法制备的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷，该方法可以获得更小的介电损耗，这有利于 BiNbO<sub>4</sub> 介电陶瓷的应用。

#### 4. 结论

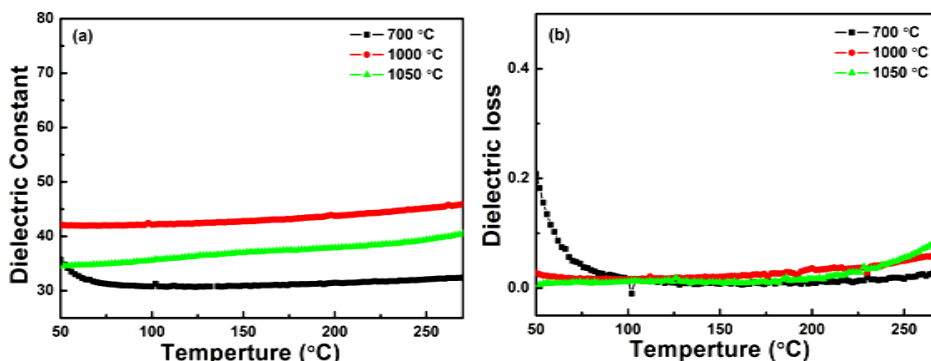
以自制的水溶性过氧化柠檬酸铌为原料，利用柠檬酸法制备 BiNbO<sub>4</sub> 介电材料。纯的 β 相 BiNbO<sub>4</sub> 粉





**Figure 5.** (a) The dielectric permittivity and (b) dielectric loss of BiNbO<sub>4</sub> ceramics as a function of frequency

**图 5.** 不同烧结温度下的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的介电频谱(a) 介电常数-频率曲线; (b) 介电损耗-频率曲线



**Figure 6.** (a) The dielectric permittivity and (b) dielectric loss of BiNbO<sub>4</sub> ceramics as a function of temperature

**图 6.** 不同烧结温度下的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的介电温谱: (a) 介电常数 - 温度曲线; (b) 介电损耗 - 温度曲线

体可以在 700 °C 和 1050 °C 获得并在低温  $\beta$  相的 BiNbO<sub>4</sub> 粉体中观测到奇异相变: 低温  $\beta$  相转变为  $\alpha$  相。与同等退火条件的粉体相比, 陶瓷样品的结构中存在 Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> 晶相残余, 这导致陶瓷样品中有气孔出现并有局部的晶粒异常长大。1000 °C 和 1050 °C 烧结获得的 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷比较致密, 介电性质随频率和温度变化较小; 在 1 MHz, 1000 °C 和 1050 °C 烧结 BiNbO<sub>4</sub> 陶瓷的介电常数和介电损耗分别为 44, 0.026 和 35, 0.018。

### 基金项目

国家自然科学基金(51202107), 固体微结构国家重点实验室开放基金(No. M26017), 河南师范大学博士科研启动基金(5101029170260)。

### 参考文献 (References)

- [1] Kagata, H., Inoue, T., Kato, J. and Kameyama, I. (1992) Low-Fire Bismuth-Based Dielectric Ceramics for Microwave Use. *Japanese Journal of Applied Physics*, **31**, 3152-3155. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.3152>
- [2] Zhou, D., Wu, W., Wang, H., Jiang, Y.S. and Yao, X. (2007) The Two Element Antennas Using BiNbO<sub>4</sub> Ceramics as the Substrate. *Materials Science & Engineering A*, **460**, 652-655. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.050>
- [3] Kim, E.S. and Choi, W. (2006) Effect of Phase Transition on the Microwave Dielectric Properties of BiNbO<sub>4</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, 1761-1766. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.003>

- [4] Kim, D.M., Kim, S., Kim, K.S., Yoon, S.O. and Park, J.G. (2009) Low-Temperature Sintering and Dielectric Properties of the  $\text{Bi}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_4$  System. *Journal of Electroceramics*, **23**, 164-168. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9350-9>
- [5] Sales, A.J.M., Oliveira, P.W.S., Almeida, J.S., Costa, M.M., Rodrigues, H.O. and Sombra, A.S.B. (2012) Copper Concentration Effect in the Dielectric Properties of  $\text{BiNbO}_4$  for RF Applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **542**, 264-270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.025>
- [6] Roth, R.S. and Waring, J.L. (1962) Phase Equilibrium Relations in the Binary System Bismuth Sesquioxide-Niobium Pentoxide. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, **66A**, 451-463. <https://doi.org/10.6028/jres.066A.046>
- [7] Roth, R.S. and Waring, J.L. (1963) Synthesis and Stability of Bismutotantalite, Stibiotantalite and Chemically Similar  $\text{ABO}_4$  Compounds. *The American Mineralogist*, **48**, 1348-1356.
- [8] Muktha, B., Darriet, J., Madras, G. and Row, T.N.G. (2006) Crystal Structures and Photocatalysis of the Triclinic Polymorphs of  $\text{BiNbO}_4$  and  $\text{BiTaO}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 3919-3925. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.032>
- [9] Zhou, D., Xu, C., He, D.W., Fu, M.S., Guo, J., Zhou, H.F., Pang, L.X. and Yao, X. (2014) Dielectric Properties and Phase Transitions of  $\text{BiNbO}_4$  Ceramic. *Scripta Materialia*, **81**, 40-43. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.02.022>
- [10] Zhou, D., Wang, H., Yao, X., Wei, X.Y., Xiang, F. and Pang, L.X. (2007) Phase Transformation in  $\text{BiNbO}_4$  Ceramics. *Applied Physics Letters*, **90**, 172910. <https://doi.org/10.1063/1.2732833>
- [11] Zhai, H.F., Qian, X., Kong, J.Z., Li, A.D., Gong, Y.P., Li, H. and Wu, D. (2011) Abnormal Phase Transition in  $\text{BiNbO}_4$  Powders Prepared by a Citrate Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 10230-10233. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.077>
- [12] Marcilly, C., Courty, P. and Delmon, B. (1970) Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, **53**, 56-57. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12003.x>
- [13] Li, A.D., Cheng, J.B., Tang, R.L., Shao, Q.Y., Tang, Y.F., Wu, D. and Ming, N.B. (2006) A Novel Simple Route to Synthesize Aqueous Niobium and Tantalum Precursors for Ferroelectric and Photocatalytic Applications. *Mrs Online Proceeding Library*, **942**, 0924-W04-03.
- [14] Choy, J.H., Han, Y.S., Kim, J.T. and Kim, Y.H. (1995) Citrate Route to Ultra-Fine Barium Polytitanates with Microwave Dielectric Properties. *Journal of Materials Chemistry*, **5**, 57-63. <https://doi.org/10.1039/jm9950500057>

#### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)