

研究简报

新铈酸盐 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的合成与介电性能

方 亮* 张 辉 鄢俊兵 杨卫明

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

关键词: 新铈酸盐 钨青铜结构 介电特性 X 射线衍射
分类号: O614.512

一些铁电铈酸盐具有优良的电光性能和非线性光学性能, 因此该类化合物的人工合成、结构与性能的研究受到了重视, 其中钨青铜结构的系列晶体(例如 SBN、KNSBN、SCNN)在材料的制备和器件的设计方面都取得了很大进展, 它们在实时全息存储、集成光学与光信号处理等领域具有广泛的应用前景^[1]。Neurgaonkar 等人报道了在 $\text{BaO-Nb}_2\text{O}_5$ 体系中通过掺 Ti^{4+} 合成了四方钨青铜结构新铈酸盐 $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$, 并认为该类晶体在光折变、电光转化以及压电等方面具有较好的应用前景^[2]。为了探索新型介电、铁电材料, Panigrahi 等合成了通式为 $\text{Ba}_5\text{RTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sm}$) 系列新化合物, 并进行了介电特性研究^[3,4]。最近我们也进行了新铈、钽酸盐 $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_5\text{YTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_5\text{BiTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的合成与介电特性研究^[5-7]。在本文中, 我们采用高温固相反应法合成了新铈酸盐 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$, 采用粉晶 XRD 对其结构进行了分析, 并测试了其烧结体的介电特性。

1 实验部分

1.1 铈酸盐 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的合成

原料采用分析纯试剂 BaCO_3 、 Nd_2O_3 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 , 按化学计量比配料, 磨细混合均匀后, 在 Pt 坩埚加热至 1250°C , 保温 48h 进行固相反应, 可以获得灰色长条状的多晶体。

1.2 样品的测试

分别采用化学分析及电子探针元素定量分析法

(EPMA) 测定了化合物多晶体的成份, 所用仪器为 JCSA-733 型电子探针微区分析仪。将样品放入玛瑙研钵中磨细至 $5 \sim 10\mu\text{m}$, 在日本理学 D/MAX-RB 型转靶 X 射线衍射仪进行测试。测试条件为: 工作电压 40kV, 工作电流 120mA; 步进扫描, 步距 0.01° , Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射 ($\lambda = 0.154060\text{nm}$), 石墨单色器。

将固相反应得到的多晶体磨细后, 在 30MPa 下压制成圆片状, 再在 200MPa 下冷等静压提高生坯密度, 然后置于 Pt 片上在 1350°C 烧结 4h, 将烧结后的样品刷银电极, 在 600°C 保温 20min。用排水法测量陶瓷体的密度。用 HP4284 型 LCR 测量仪测量了 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 烧结体的介电-温度特性与室温下的介电-频率特性, 温度变化范围为室温 $\sim 600^\circ\text{C}$, 频率变化范围: $1 \sim 1000\text{kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的表征

化合物多晶体分别经化学分析及电子探针 (EPMA) 定量分析, 综合测试结果 (见表 1), 可以确定该化合物的分子式为 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 。

$\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 与 $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ 的 X 射线衍射谱见图 1, 采用改编的 WDS11 程序对 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的 X 射线衍射数据进行指标化, 结果见表 2, 其中每一个衍射峰都能得到较好的指标, 品质因子 $F_{30} = 75(0.044, 60)$, 表明合成的样品为 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 纯相。通过最小二乘法修正后的 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 晶胞参数为 $a = 1.24424(4)\text{nm}$, $c =$

收稿日期: 2002-06-05。收修改稿日期: 2002-08-19。

国家自然科学基金资助项目 (No. 50002007), 教育部重大项目及国际衍射数据中心 (ICDD) Grant-in-Aid 基金资助项目 (No. 01-40)。

* 通讯联系人。E-mail: fangliang001@263.net

第一作者: 方 亮, 男, 31 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机功能材料。

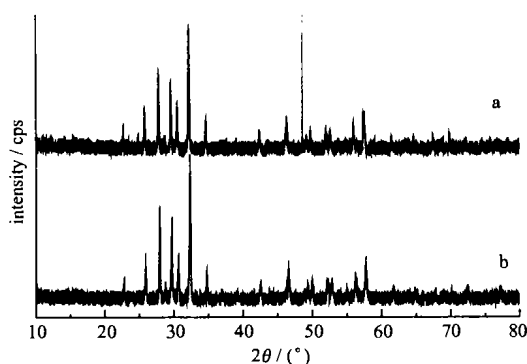
表 1 化合物的成分定量分析结果

Table 1 Results of Quantitative Analysis of Elements

methods	wt%				chemical formula
	Ba	Nd	Ti	Nb	
chemical analysis	32.58	6.80	6.81	30.95	$\text{Ba}_5\text{Nd}_{0.99}\text{Ti}_{3.01}\text{Nb}_{7.03}\text{O}_{30.08}$
EPMA	32.52	6.77	6.87	31.06	$\text{Ba}_5\text{Nd}_{0.99}\text{Ti}_{3.03}\text{Nb}_{7.06}\text{O}_{30.19}$

表 2 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的 X 射线粉末衍射数据Table 2 X-ray Powder Diffraction Data of $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$

$d/\text{\AA}$	I/I_0	h	k	l	$d/\text{\AA}$	I/I_0	h	k	l	$d/\text{\AA}$	I/I_0	h	k	l
8.8208	2	1	1	0	2.3977	2	4	1	1	1.6787	3	6	3	1
5.5591	3	2	1	0	2.3105	7	5	2	0	1.6519	11	4	1	2
4.3969	4	2	2	0	2.2741	4	4	2	1	1.6074	28	5	5	1
3.9468	17	0	0	1	2.1996	3	5	5	0	1.5684	3	7	2	1
3.6001	3	1	1	1	2.1340	20	5	3	0	1.5088	8	8	2	0
3.4505	37	3	2	0	2.0752	6	5	1	1	1.4664	7	6	6	0
3.3325	4	2	0	1	1.9940	5	5	2	1	1.4563	2	8	3	0
3.2202	73	2	1	1	1.9739	29	0	0	2	1.4490	5	5	3	2
3.1112	10	4	0	0	1.8773	4	5	3	1	1.3847	4	5	4	2
3.0176	71	4	1	0	1.8551	6	6	3	0	1.3663	3	8	3	1
2.9380	35	2	2	1	1.8358	10	6	0	1	1.3135	5	5	5	2
2.7862	100	3	1	1	1.7610	13	6	2	1	1.2480	4	3	1	3
3.5977	22	3	2	1	1.7435	12	5	4	1	1.2158	3	7	4	2
2.4436	5	4	0	1	1.7135	3	3	2	2					

图 1 (a) $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$, (b) $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ 的 X 射线衍射谱Fig. 1 XRD patterns of (a) $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ and (b) $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$

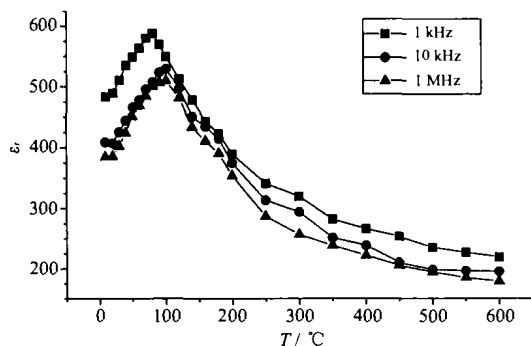
0.39476(2) nm, 理论密度为 $5.719\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 陶瓷体测量密度为 $5.570\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 致密度为 97.4%。

与四方钨青铜结构铌酸盐 $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ 的 X 射线粉末衍射谱对比, 可以发现二者衍射峰的位置与强度分布都极为相似, 晶胞参数也极为相近, 从而表明二者具有相同的晶体结构, 都属于四方钨青铜结构。四方钨青铜结构单位晶胞中含有 10 个 $[\text{BO}_6]$ 八面体, 相互以顶角连接形式形成沿晶体纵轴 (c 轴) 并穿过整个晶体结构的四角、五角和三角间隙。晶体结构中有两种类型的 A 晶位: 2 个 A_1 和 4 个 A_2

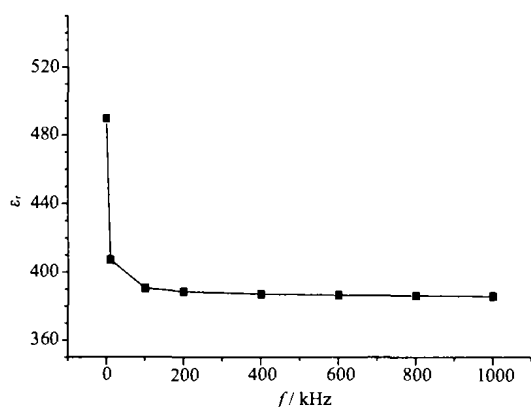
位置, 由离子半径较大的低价阳离子所占据, 同时还有两种类型的 B 晶位: 2 个 B_1 和 8 个 B_2 位置, 通常由高价、小半径的阳离子占据。此外还有一种较小的 C 晶位, 通常是空的^[1]。 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 晶体结构中 A 晶位均被 Ba^{2+} 和 Nd^{3+} 占据, B 晶位被 Nb^{5+} 和 Ti^{4+} 占据, C 晶位是空的, $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 属于填满型钨青铜结构。由于四方钨青铜结构只呈现一次相变, 即铁电相 ($4mm$ 点群) 与顺电相 ($4/mmm$ 点群) 转变, 仅采用 X 射线衍射法很难区分铁电相与顺电相, 因此须采用介电特性测试才能确定 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的室温结构类型^[2]。

测试频率为 1kHz、10kHz 与 1MHz 时 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 陶瓷的介电常数 ϵ_r 随温度变化曲线见图 2, 随温度升高 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 陶瓷只呈现一次相变即铁电相 ($4mm$ 点群) 与顺电相 ($4/mmm$ 点群) 转变, ϵ_r 在居里温度 T_c 处出现极大值, 其 1kHz 时 T_c 为 90°C , 10kHz 时为 100°C , 1MHz 时为 120°C , 因此可以确定 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 室温时属于四方钨青铜结构铁电相, 空间群为 $P4bm$ 。 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的居里温度 T_c 随频率的升高而向高温方向移动, 具有明显的弛豫性铁电体特征。

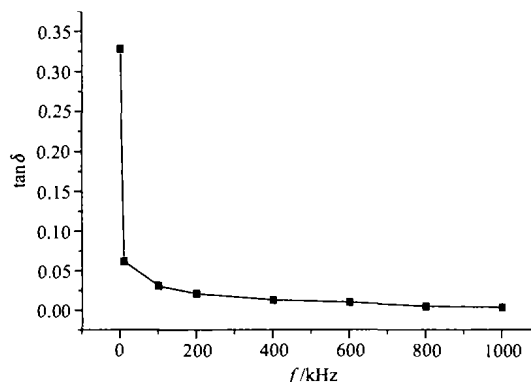
室温 20°C 时, $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 陶瓷的相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 随频率变化曲线分别见图

图 2 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的介电常数随温度变化曲线Fig. 2 Curves of dielectric constant with temperature variation for $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$

3 与图 4。当测试频率从 1kHz 增加到 100kHz, $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 室温介电常数 ϵ_r 从 489 迅速降低到 390, 介电损耗 $\tan\delta$ 也从 0.33 减小到 0.031; 随着测试频率增加, ϵ_r 基本保持不变 ($\epsilon_r \approx 385$), 介电损耗 $\tan\delta$ 进一步降低到 0.0032。这是由于 100kHz 以下 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 陶瓷存在较大的松弛极化, 因此介电常数较高, 低频松弛极化引起的介电损耗较大。随频率增加, 极化粒子跟不上电场变化, 松弛极化的影响就越小, 离子位移极化占主导地位。

图 3 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的室温介电常数与频率的关系Fig. 3 Dielectric constant vs frequency for $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ at room temperature

对比 Neurgaonkar 等人报道的 (1kHz 时) $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ 介电常数 - 温度曲线^[2], $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ 的居里温度 T_c 较高 (180°C), 介电常数极大值 $\epsilon_{\max}$ 都在 600 附近, 而 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 室温介电常数 ϵ_{RT} 为 489, 明显高于 $\text{Ba}_6\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ 。由此可见, Nd 取代部分 Ba 导致铁电居里温度 T_c 下降, 而且室温介电常数 ϵ_{RT} 明显提高。与 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ ($R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$)

图 4 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的室温介电损耗与频率的关系Fig. 4 Dielectric loss vs frequency for $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ ceramic at room temperature

系列化合物介电特性 (1kHz 时) 相比 (见表 3)^[3-6], 显然 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 的居里温度 T_c 最低, 而且室温介电常数 ϵ_{RT} 、介电常数极大值 $\epsilon_{\max}$ 都明显高于其它化合物。

表 3 $\text{Ba}_5\text{RTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ ($R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$) 化合物的介电特性Table 3 Comparison of Dielectric Properties of $\text{Ba}_5\text{RTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$

R	$T_c/^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\max}$	ϵ_{RT}
Y	100	408	368
Nd	90	600	489
Sm	263	273	130
Eu	264	230	135
Gd	282	297	17

3 结 论

采用高温固相反应合成了钙青铜结构新铌酸盐 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 。室温时 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 为四方钙青铜结构铁电相, 晶胞参数为 $a = 1.24424(4) \text{ nm}$, $c = 0.39476(2) \text{ nm}$ 。 $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ 为弛豫性铁电体, 其居里温度 T_c 随频率的升高而向高温方向移动, 其中 1kHz 时 T_c 为 90°C; 其室温介电常数与介电损耗随频率的升高而降低。

参 考 文 献

- [1] Neurgaonkar R. R., Cory W. K. *J. Opt. Soc. Am.*, **1986**, **3** (B), 276.
- [2] Neurgaonkar R. R., Nelson J. G., Oliver J. R. *Mater. Res. Bull.*, **1992**, **27**(6), 677.
- [3] Singh N. K., Choudhary R. N. P., Panigrahi A. *J. Mater. Sci. Letters*, **2001**, **20**, 707.

- [4] Singh N. K., Choudhary R. N. P., Panigrahi A. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, **74**, 112.
- [5] ZHANG Hui(张 辉), FANG Liang(方 亮), YUAN Run-Zhang(袁润章) *Wuli Huaxue Xuebao*(*Acta Phys. -Chim. Sin.*), **2001**, **17**, 749.
- [6] ZHANG Hui(张 辉), FANG Liang(方 亮), WU Bo-Lin (吴伯麟) et al *Fenxi Ceshi Xuebao*(*Chinese J. Instrumental Analysis*), **2001**, **20**(3), 46.
- [7] FANG Liang(方 亮), ZHANG Hui(张 辉), YUAN Run-Zhang(袁润章) *Yiqi Yibiao Xuebao*(*Chinese J. Scientific Instrument*), **2001**, **22**(4), 389.

Synthesis and Dielectric Properties of a New Niobate $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$

FANG Liang* ZHANG Hui YAN Jun-Bin YANG Wei-Ming

(*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*)

The New Niobate $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ was synthesized by solid state reaction at 1250°C for 48h. The crystal structure and dielectric properties of $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ were determined by X-ray powder diffraction and dielectric measurements. The results show that $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ belongs to ferroelectric phase of tetragonal tungsten bronze structure at room temperature with unit cell parameters: $a = 1.24424(4)$ nm, $c = 0.39476(2)$ nm, calculated density $5.719\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ belongs to relaxor ferroelectrics. The phase transition temperature (T_c) of $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ from ferroelectric to paraelectric is found to shift toward higher temperature side at higher frequency, and T_c is 90°C at 1kHz. At room temperature, the dielectric constant (ϵ_r) and dielectric loss of $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ decrease with the increase of frequency, and $\text{Ba}_5\text{NdTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ ceramic have high dielectric constant 489 at 1kHz.

Keywords: niobate tungsten bronze structure XRD dielectric property