

类钙钛矿新铌酸盐 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 的合成、结构与介电特性

张辉 黄涛华 方亮* 孟范成 刘韩星 袁润章
(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: 铌酸盐 类钙钛矿结构 介电特性
分类号: O614.512

为满足现代通信技术的小型化、集成化与高可靠性的迫切要求,探索具有高介电常数、低介电损耗与低温系数微波介电材料引起了材料科学、化学、物理、电子等领域科学工作者的广泛关注,并已开发出复合钙钛矿结构 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、钨青铜结构 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ln}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 及 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 等实用化的高性能材料^[1-5]。考虑到以上材料均由氧八面体共顶连接而且氧八面体内(B位)、外(A位)阳离子比例等于或大于1,我们推测在B位与A位阳离子比例略小于1的类钙钛矿结构中也极有可能存在具有优良介电性能的新材料,因此对通式为 $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n=5, 6, 7, 8$) 系列新化合物进行了系统的合成、结构与介电性能研究^[6,7]。本文报道了在 $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 体系中合成了六层类钙钛矿结构新铌酸盐 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$, 发现它具有好的介电性能。

1 实验部分

1.1 铌酸盐 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 的合成

以纯度为99.99%的 BaCO_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 和 Nb_2O_5 为起始原料,按物质的量之比6:0.5:3:1.5配料,加热至1420~1480℃,保温12h进行固相反应,可以获得淡灰色的六方短柱状多晶体。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1420℃烧结4h,将烧结后的陶瓷样品刷银电极,在600℃保温20min。

1.2 样品的测试

采用化学分析法及电子探针元素定量分析法(EPMA)分别测定了化合物的成分,所用仪器为JCSA-733型电子探针微区分析仪。用日本电子JSM-5610LV型扫描电镜(SEM)进行陶瓷体断面的显微结构分析。使用TAS-100热分析仪(DTA)研究了化合物的热性质。固相反应产物的X射线衍射物相分析在Rigaku D/MAX-RB型X射线衍射仪进行。选择合适的单晶体,用Rigaku RASA-5RP大功率转靶四圆单晶衍射仪进行了初步的晶体结构分析。用HP4284型LCR测量仪测量了10kHz~1MHz频段陶瓷体的介电-温度特性,温度变化范围为20~140℃。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 的表征

化学分析及电子探针(EPMA)定量分析确定该化合物的化学式为 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 。差热分析(DTA)及淬冷试验表明,该化合物为一致熔化合物,熔点为1505℃,晶体的生成温度范围为1380~1505℃。

X射线单晶衍射结果表明, $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 晶体为三方晶系,空间群 $R\bar{3}m(166)$, 晶胞参数 $a=0.573\ 88(2)\ \text{nm}$, $c=4.928\ 3(3)\ \text{nm}$, $Z=3$, 理论密度 $6.083\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。其晶体结构(见图1)可以描述为6个 $[(\text{Nb},\text{Ti})\text{O}_6]$ 八面体共顶连接沿c轴方向形成类钙钛矿层,两个类钙钛矿层之间通过Ba原子联结形成三维结构。类钙钛矿层内的Ba与La原子位于由8个八面体通过共用角顶相联所围成的空隙中,配位数为12;

收稿日期:2003-09-22。收修改稿日期:2003-12-15。

国家自然科学基金(No.50002007),教育部重大项目(No.0201)及国际衍射数据中心(ICDD)Grant-in-Aid基金(No.02-05,02-40)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:fangliang001@263.net

第一作者:张辉,女,33岁,副教授;研究方向:无机功能材料的合成、结构与性能研究。

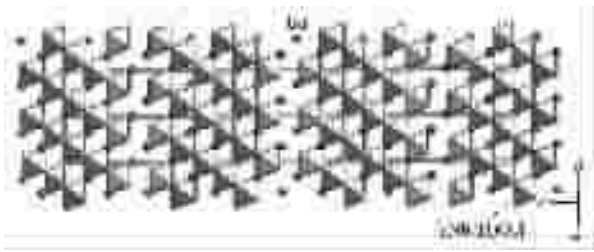


图 1 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 晶体结构

Fig.1 Crystal structure of $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$

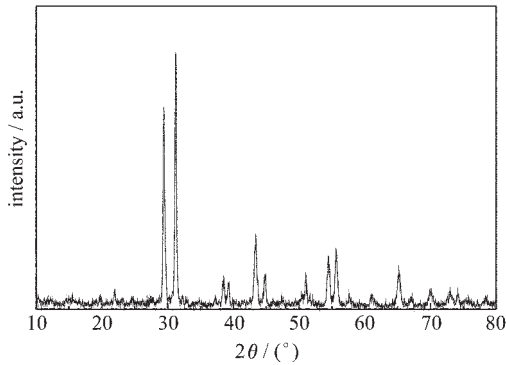


图 2 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD pattern of $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$

层间的 Ba 原子与周围 6 个“孤立”的 $[(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_6]$ 八面体相连,其配位数为 9。其粉晶 X 射线衍射谱(见图 2)中每一个衍射峰都能得到较好的指标,经指标化后的 X 射线粉晶衍射数据见表 1。

陶瓷体的 SEM 照片(图 3)进一步证实 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 由单一的物相组成,显微结构致密,晶粒大小约为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$,可见规则的六方状晶粒。陶瓷体测量密度为 $5.791\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,致密度为 95.2%。

2.2 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 的介电特性

$\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 陶瓷的介电常数 ε_r 随温度变化曲线见图 4,测试频率为 10 kHz、100 kHz 与 1 MHz 时,陶瓷的室温介电常数 ε_r 随频率变化小,分别为

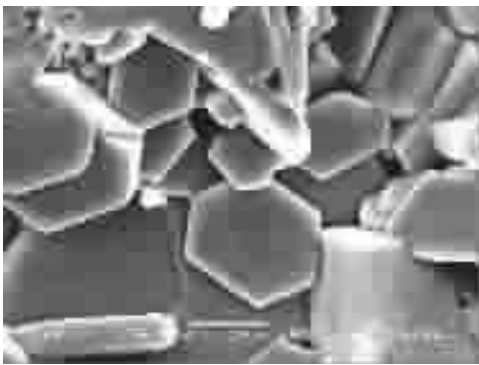


图 3 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 的扫描电镜照片

Fig.3 SEM micrograph of $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$

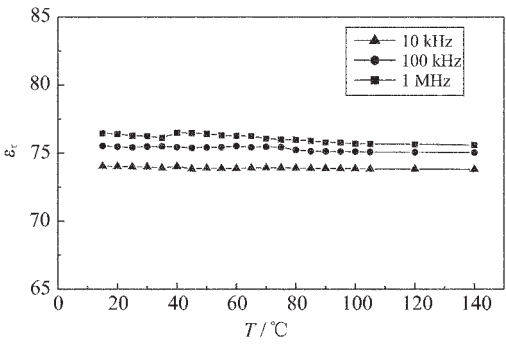


图 4 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 介电常数与温度关系

Fig.4 Dielectric constant vs temperature for $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$

76.4, 75.5 与 74.1, 这与 Clausius-Mossotti 公式 $\varepsilon_r = (3V + 8\pi a_m) / (3V - 4\pi a_m)$ (式中 V 为单位晶胞体积, a_m 为该化合物的总离子极化率^[8]计算值(72.98)基本一致。随着温度上升至 $140\ ^\circ\text{C}$, 介电常数基本保持不变, 1 MHz 时介电常数温度系数 τ_ε 为 $-69 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 介电损耗 $\tan\delta$ 为 4.7×10^{-4} 。

对于单主晶相的 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 陶瓷,对介电性能起主要贡献的只有电子式极化与离子式极化机制,这两种极化机制在低频段与微波频段的表现

表 1 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 的粉末衍射数据

Table 1 X-ray Powder Diffraction Data for $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$

d / nm	I / I_0	h	k	l	d / nm	I / I_0	h	k	l	d / nm	I / I_0	h	k	l
0.444 2	3	0	1	5	0.234 8	11	0	0	21	0.165 9	23	2	1	13
0.406 5	5	1	0	7	0.230 7	7	2	0	8	0.150 8	3	2	0	26
0.387 2	3	0	1	8	0.230 2	4	1	0	19	0.143 6	14	2	2	0
0.350 3	2	1	0	10	0.208 1	26	0	2	13	0.140 4	4	2	0	29
0.301 7	75	1	0	13	0.193 6	11	0	2	16	0.133 6	5	1	2	26
0.287 3	100	1	1	0	0.181 7	5	2	1	7	0.132 6	4	1	1	33
0.262 1	3	1	0	16	0.177 3	13	0	1	26	0.129 7	5	1	3	13
0.241 2	5	2	0	5	0.168 5	19	2	1	13	0.122 5	3	2	2	21

基本一致^[9], 因此可以根据低频段的介电性能推断其微波介电性能。由于 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 具有紧密的类钙钛矿晶体结构, 而且 A 位阳离子 (Ba^{2+} , La^{3+}) 与 B 位阳离子 (Ti^{4+} , Nb^{5+}) 都具有大的离子极化率, 决定了该化合物具有高的介电常数, 明显高于 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 等微波介电陶瓷 ($\varepsilon_r=25\sim40$), 与目前最热门的钨青铜结构高介电常数微波介电陶瓷 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ln}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 的介电常数 ($\varepsilon_r=75\sim95$) 相近^[2], 十分有利于微波元器件的小型化与集成化; 其温度系数和介电损耗也小, 而且烧结温度较低, 容易获得致密的显微结构, 因此极有可能成为一种新型的微波介质陶瓷材料, 而且由于该类化合物中 A、B 位均可能被电价与半径不同的阳离子在较宽的范围内取代, 所以其综合性能有望得到进一步优化。

3 结 论

采用高温固相反应合成了六层类钙钛矿结构新铌酸盐 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 。 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 晶体为三方晶系, 空间群 $R\bar{3}m(166)$, 晶胞参数 $a=0.573\ 88(2)\ \text{nm}$, $c=4.928\ 3(3)\ \text{nm}$, $Z=3$ 。1 MHz 时 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 陶瓷具有较高的室温介电常数 74, 低的介电损耗 4.7×10^{-4} , 与小的介电常数温度系数 $-69\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 因此 $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ 极有可能成为一种新型的微波介质

陶瓷材料。

参 考 文 献

- [1] GAN Fu-Xi (干福熹) *Information Materials* (信息材料), Tianjin: Tianjin University Press, **2000**, p219~222.
- [2] Uric R., Reaney I. M., Lee W. E. *International Materials Reviews*, **1998**, **43**(5), 205.
- [3] Kolar D., Stadler Z., Gaberscek S. et al. *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **1978**, **55**(7), 346.
- [4] Ohstao H., Ohashi T., Nishigaki S. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, **32**(B), 4323.
- [5] Venkatesh J., Sivasubramanian V., Subramanian V. et al. *Mater. Res. Bull.*, **2000**, **35**, 1325.
- [6] ZHANG Hui (张 辉), FANG Liang (方 亮), HONG Xue-Kun (洪学鹍) et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chinese Univ.), **2003**, **24**(9), 1552.
- [7] ZHANG Hui (张 辉), FANG Liang (方 亮), HONG Xue-Kun (洪学鹍) et al. *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), **2003**, **19**(10), 1121.
- [8] Shannon R. D. *J. Appl. Phys.*, **1993**, **73**(1), 348.
- [9] JIN Xia (金 霞), ZHANG Xu-Li (张绪礼), WANG Xiao-Zhen (王筱珍) *Huazhong Ligong Daxue Xuebao* (J. Huazhong Univ. Sci-Tech.), **1998**, **29**(1), 75.

Synthesis, Structure and Dielectric Properties of A New Pervoskite-related Niobate $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$

ZHANG Hui HUANG Tao-Hua FANG Liang* MENG Fan-Cheng LIU Han-Xing YUAN Run-Zhang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

A New Niobate $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ was synthesized by high temperature solid state reaction in the $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system. The chemical compositions, crystal structure, microstructure, density and melting point of the new compound were characterized by EPMA, XRD, DTA and so on. $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ crystallizes the rhombohedral system with unit cell parameters $a=0.573\ 88(2)\ \text{nm}$, $c=4.928\ 3(3)\ \text{nm}$, and space group $R\bar{3}m$, $Z=3$. The structure may be described as six $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_6$ octahedra corner-sharing along c -axis to form perovskite layer connected by Ba atoms. The $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ ceramics exhibits high dielectric of 74.1, low dielectric loss of 4.7×10^{-4} and small temperature coefficient of dielectric constant of $-69\ \text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ at 1 MHz due to its close structure and relative high dielectric polarizabilities of Ba^{2+} , La^{3+} , Ti^{4+} and Nb^{5+} . $\text{Ba}_6\text{LaTi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{21}$ might be a suitable candidate of high ε_r microwave dielectric ceramics.

Keywords: niobate perovskite-related structure dielectric property