

类钙钛矿新铌酸盐 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 的合成、结构与介电特性

胡长征¹ 张辉^{1,2} 方亮^{*,1,2} 吴伯麟¹

(¹ 桂林工学院有色金属材料及加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

(² 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: 新铌酸盐; 类钙钛矿; 介电特性; X射线衍射

中图分类号: O614.512

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1155-04

Synthesis, Crystal Structure and Dielectric Properties of a New Perovskite-like Niobate $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$

HU Chang-Zheng¹ ZHANG Hui^{1,2} FANG Liang^{*,1,2} WU Bo-Lin¹

(¹Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology, Ministry of education, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004)

(²State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: A new niobate compound $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ has been synthesized and characterized. Through Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data, $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ is identified as the $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$ type cation-deficient perovskites with space group of $P\bar{3}m1(164)$ and lattice constants $a=0.572\ 38(1)$ nm, $c=1.169\ 48(1)$ nm, $V=0.331\ 81(1)$ nm³, and $Z=1$. The crystal structure can be described as consisting of identical perovskite-like blocks, four corner-sharing (Ba,L a)O₆ octahedra thick, separated by layers of vacant octahedral. The (Ba,L a)-O bond lengths range from 0.267 to 0.321 nm and the (Ti,Nb)-O bond lengths range from 0.175 to 0.213 nm. The $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ ceramic has a high dielectric constant of 53.3, high quality factors (Q) 3 650 (at 6.402 5 GHz), and low temperature variation of resonant frequency (τ_f) $+69.3 \times 10^{-6}$ K⁻¹.

Key words: new niobate; perovskite-like structure; X-ray diffraction; dielectric properties

随着现代通信技术的迅猛发展,为满足通信系统与器件的小型化、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、物理和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 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 和钨青铜结构 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ln}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 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)阳离子比例等于或略大于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B位阳离子缺位型类钙钛矿新化合物进行了系统的合成、结构与微波介电性能研究^[6-10]。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5层类钙钛矿

收稿日期:2006-03-13。收修改稿日期:2006-04-30。

国家自然科学基金(No.50572078、No.20571059)、教育部留学回国基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail:fangliangskl@yahoo.com.cn

第一作者:胡长征,男,27岁,讲师,硕士;研究方向:无机功能材料。

结构新铌酸盐 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$, 对其晶体结构进行了分析, 并测试了陶瓷体的显微结构与微波介电特性, 发现该材料具有好的介电性能。

1 实验部分

1.1 铌酸盐 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 的合成

将纯度为 99.99% 的 BaCO_3 , La_2O_3 , TiO_2 和 Nb_2O_5 磨细、按化学计量比混合均匀后, 在 Pt 坩埚中加热至 1320~1350 °C, 保温 12 h 进行固相反应, 然后停止加热, 冷却至室温, 获得淡黄色的多晶体。将固相反应得到的多晶体磨细后, 在 100 MPa 下压制成圆片状, 再在 200 MPa 下冷等静压提高生坯密度, 然后置于 Pt 片上, 在 1400 °C 烧结 4 h, 获得致密的陶瓷样品。

1.2 样品的测试

采用化学分析及日产 JCXA-733 型电子探针微区分析仪(EPMA)分别测定了化合物的组成。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。将样品放入玛瑙研钵中磨细至 5~10 μm , 采用德国 HUBER G670 相机图象系统收集 X 射线粉末衍射数据, 条件为: 步进扫描, 步距 0.005°, 扫描范围 5°~100°; 曝光时间 12 h; Cu 靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\,059\,8\text{ nm}$)。利用 WinXPOW 程序^[11]获得最小二乘法修正的晶胞参数; 采用 Fullprof-Suite 程序^[12]在各向同性热参数近似条件下进行 Rietveld 结构精修。采用 HP8722ET 矢量网络分析仪测量陶瓷的微波介电性能。谐振频率温度系数的测量是把整个夹具置入烘箱内, 根据样品在 15~85 °C 温度下谐振频率的变化计算而来。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 的晶体结构

将固相反应得到的化合物多晶体, 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 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 。

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	La	Ti	Nb	
Chemical analysis	43.81	10.75	3.82	22.45	$\text{Ba}_4\text{La}_{0.97}\text{TiNb}_{3.03}\text{O}_{15.03}$
EPMA	43.72	10.83	3.81	22.48	$\text{Ba}_4\text{La}_{0.98}\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{3.04}\text{O}_{15.05}$

其 XRD 数据经过寻峰后进行指标化得到晶胞参数, 属于三方晶系, $a=0.572\,38(1)\text{ nm}$, $c=1.169\,48(1)\text{ nm}$, $V=0.331\,81(1)\text{ nm}^3$, $\rho=6.28\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 通过比较其与 $\text{A}_3\text{B}_4\text{O}_{15}$ 型化合物 $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 晶胞参数^[13], 结合原料配比和结晶化学原理分析, 可以推断为同构化合物, 因此利用 $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 晶体结构数据^[13]作为初始值, 采用 Fullprof-Suite 程序进行 Rietveld 结构精修, 最后得到 $R_p=3.35\%$, $R_{wp}=4.98\%$, $\chi^2=4.71\%$, 表明精修的结果是比较满意的。精修的各原子位置坐标与温度因子见表 2, 主要键长见表 3, 其中 Ba/La-O 键长介于 0.267~0.321 nm 之间, (Ti, Nb)-O 键长在 0.175~0.213 nm 之间。 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 粉末的 X 射线衍射慢扫图谱(实线)及 Rietveld 拟合的计算图谱(虚线)及其差值见图 1。

$\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 的空间群为 $P\bar{3}m1(164)$, 其晶体结构(见图 2)可以描述为可以描述为 4 个 $[(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_6]$ 八面体沿 $[111]$ 方向共用角顶联结形成在 c 轴方向上平行于 (001) 晶面的类钙钛矿层。类钙钛矿层内阳离

子的配位数和配位方式与钙钛矿型结构类似, $[(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_6]$ 八面体中的 Nb 和 Ti 呈无序分布, 配位数为 6; Ba 或 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, 它与共角顶的 12 个氧原子相连, 因此其配位数为 12; 层间的 Ba 或 La 原子与周

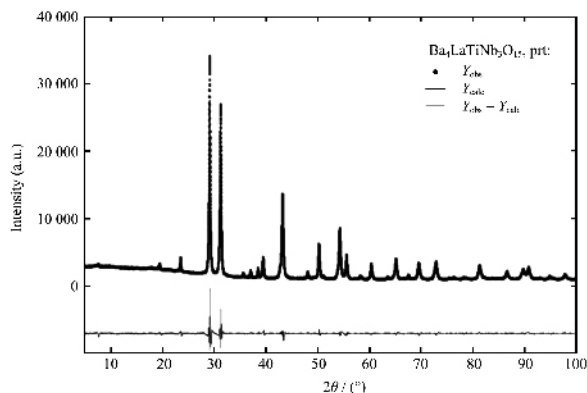


图 1 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 粉末 XRD 图、拟合图及其差值
Fig.1 Observed, calculated and difference XRD patterns for $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$

表 2 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 的原子位置及温度因子
Table 2 Atomic positional and temperature factors of $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$

Atom	Site	x/a	y/b	z/c	Occu.	$B_{\text{iso}}/\text{nm}^2$
O1	3e	1/2	0	0	1	0.002 2(8)
O2	6i	0.148 7(9)	0.851 3(9)	0.200 5(7)	1	0.002 2(8)
O3	6i	0.159 3(6)	0.840 7(6)	0.619 0(7)	1	0.002 2(8)
Ba1/La1	1a	0	0	0	0.8/0.2	0.000 3(1)
Ba2/La2	2d	1/3	2/3	0.793 4(2)	0.8/0.2	0.000 3(1)
Ba3/La3	2d	1/3	2/3	0.426 3(2)	0.8/0.2	0.000 3(1)
Nb1/Ti1	2d	1/3	2/3	0.107 6(4)	0.75/0.25	0.000 3(3)
Nb2/Ti2	2c	0	0	0.317 2(3)	0.75/0.25	0.000 3(3)

表 3 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 的主要键长
Table 3 Selected interatomic distances
for $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ (nm)

Ba1/La1-O1	$6 \times 0.286\ 2$
Ba1/La1-O2	$6 \times 0.277\ 0(7)$
Ba2/La2-O1	$3 \times 0.292\ 7(2)$
Ba2/La2-O2	$6 \times 0.286\ 8(5)$
Ba2/La2-O3	$3 \times 0.267\ 1(7)$
Ba3/La3-O2	$3 \times 0.321\ 3(7)$
Ba3/La3-O3	$3 \times 0.283\ 7(7)$
Ba3/La3-O3	$6 \times 0.291\ 1(4)$
Nb1/Ti1-O1	$3 \times 0.207\ 7(3)$
Nb1/Ti1-O2	$3 \times 0.212\ 9(6)$
Nb2/Ti2-O2	$3 \times 0.200\ 9(7)$
Nb2/Ti2-O3	$3 \times 0.174\ 7(5)$

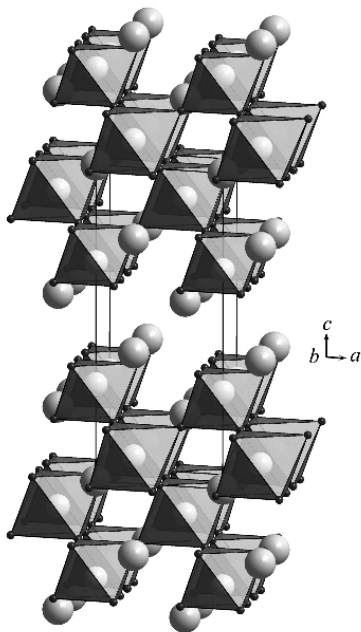


图 2 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 的晶体结构
Fig.2 Crystal structure of $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$

围 6 个“孤立”的 $[(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_6]$ 八面体相连, 其配位数为 12。2 个相邻的类钙钛矿层面上的一对 $[(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_6]$ 八面体的各自 3 个氧原子共同构成“空的氧八面体” $[\square\text{O}_6]$, 整个结构可以看成是“空的氧八面体”与上、下 2 个类钙钛矿层共面连结构成的三维结构。

2.2 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 的显微结构与微波介电性能

陶瓷体断面的 SEM 照片 (图 3) 进一步证实 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 由单一的物相组成, 显微结构致密, 晶粒大小约为 $2\sim 10\ \mu\text{m}$, 可见规则的六方短柱状晶粒。陶瓷体测量密度为 $5.979\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 致密度为 95.2%。

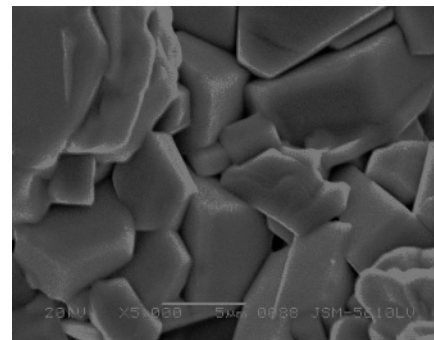


图 3 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷扫描电镜断面形貌
Fig.3 SEM micrograph of the fracture surfaces of $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ ceramic

在微波频率下采用开腔法测得 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷在 TE_{011} 模式下的介电常数 ϵ_r 为 53.3, 谐振频率为 6.402 5 GHz 时, 品质因子 Q 值为 3 650。样品在 $15\sim 85\ ^\circ\text{C}$ 温度下谐振频率随温度的变化曲线见图 4, 通过计算可获得谐振频率温度系数 τ_f 为 $+69.3 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ 。通过 Clausius-Mosotti 公式 ($\epsilon_r = (3V + 8\pi a_m)/(3V - 4\pi a_m)$), 式中 V 为单位晶胞体积, a_m 为该化合物的总离子极化率, 其中 Ba^{2+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} 与 O^{2-} 离子极化率采用 Shannon^[14] 数据, La^{3+} 极化率采用 Davies 等修正后的 4.82^[15] 计算 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 的理论介电常数 ϵ_{calc}

为 60.47。经过气孔率修正后的实测介电常数 $\varepsilon_{\text{corr}}$ (57.33) 基本一致, 其中气孔率修正采用的是 Rushman-Strivens^[16] 公式 ($\varepsilon_{\text{corr}} = \varepsilon_{\text{obs}}(2+V_2)/2(1-V_2)$, 式中 V_2 为气孔率, ε_{obs} 为实际测量值)。

$\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷具有较高的 Q.f 值, 而且室温介电常数明显高于 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($\varepsilon_{\text{obs}}=39.1$)、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\varepsilon_{\text{obs}}=43$) 等 $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 四元体系中已报道 $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$ 型化合物^[15], 这十分有利于微波移动通信元器件的小型化; 其温度系数 τ_f 也低于 $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 的相应值 ($+78 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。通过与温度系数为负值的 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\tau_f = -17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[15] 进行复合可以获得接近于零的 τ_f 值, 有望成为一类实用化的新型微波介电陶瓷材料。

3 结 论

采用高温固相反应合成了 $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$ 型五层类钙钛矿结构新铌酸盐 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 。 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 晶体为三方晶系, 空间群 $P\bar{3}m1(164)$, 晶胞参数 $a=0.57238(1) \text{ nm}$, $c=1.16948(1) \text{ nm}$, $V=0.33181(1) \text{ nm}^3$, $Z=1$ 。 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷在微波频段具有较高的室温介电常数 53.3, 具有较高的 Q.f 值 23,369, 与小的谐振频率温度系数 $+69.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 因此 $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_3\text{O}_{15}$ 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**, 219~222
- [2] Ubic R, Reaney I M, Lee W E. *International Materials Reviews*, **1998**, **43**:205~219
- [3] Kolar D, Stadler Z, Gaberscek S, et al. *Ber Dt Keram Ges*, **1978**, **55**:346~351
- [4] Ohstao H, Ohashi T, Nishigaki S, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, **32**(B):4323~4425
- [5] Venkatesh J, Sivasubramanian V, Subramanian V, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2000**, **35**:1325~1329
- [6] ZHANG Hui(张 辉), FANG Liang(方 亮), HONH Xue-Kun(洪学昆), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**:1150~1152
- [7] ZHANG Hui(张 辉), HUANG Tao-Hua(黄涛华), FANG Liang(方 亮), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(4):426~428
- [8] Zhang H, Fang L, Dronskowski R, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:4007~4011
- [9] Zhang H, Fang L, Elsebrock R, et al. *Materials Chemistry and Physics*, **2005**, **93**(2~3):450~454
- [10] Fang L, Chen L, Zhang H, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2005, **16**(3):149~151
- [11] *Stoe WinXpow Version 1.06*, Stoe & Cie., **1999**.
- [12] Roisnel T, Rodriguez-Carvajal J. *FullProf Suite V2.50*, LLB JRC, **2003**.
- [13] Shannon J, Katz L. *Acta Crystallogr.*, **1970**, **B26**:102~107
- [14] Shannon R D. *J. Appl. Phys.*, **1993**, **73**(1):348~366
- [15] Rushman D F, Strivens M A. *Proc. Phys. Soc.*, **1947**, **59**:1011~1015
- [16] Vineis C, Davies P K. *Mater. Res. Bull.*, **1996**, **31**(5):431~435