

新钽酸盐 $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) 的结构与介电性能*

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)

摘要 通过固相反应法合成了四方钨青铜结构新钽酸盐 $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 与 $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$, 分别进行了 X 射线衍射分析与介电性能测试. 结果表明, $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 室温时晶胞参数为 $a = 1.242\ 64(5)$ nm, $c = 0.391\ 57(2)$ nm, 为四方钨青铜结构顺电相; $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 室温时晶胞参数为 $a = 1.236\ 46(4)$ nm, $c = 0.388\ 60(2)$ nm, 为四方钨青铜结构铁电相, 铁电相与顺电相转变温度为 $180\ ^\circ\text{C}$. 频率为 $1\ \text{MHz}$ 时, $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷的室温相对介电常数为 194, 介电损耗也降低至 8×10^{-4} . $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷的室温相对介电常数为 107.

关键词: 钽酸盐, 钨青铜结构, X 射线衍射, 介电性能

中图分类号: O614.513

一些钨青铜结构铁电钽酸盐(例如 SBN、KNS-BN、SCNN) 具有优良的电光性能和非线性光学性能, 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, 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, 但是有关钽酸盐的研究则较少^[1-3]. 近年来, Sebastian、陈湘明等^[4-5]对钨青铜结构钽酸盐如 $\text{Ba}_5\text{SmTi}_3\text{Ta}_7\text{O}_{30}$ 等进行了介电性能研究, 发现它们具有较高的介电常数, 而且介电损耗较小, 因此成为一类新型高介电常数微波介质材料, 有望在移动通信、卫星通信及全球卫星定位系统(GPS)等方面得到应用. 在钨青铜结构钽酸盐 $\text{Ba}_3\text{TiTa}_4\text{O}_{15}$ 的研究基础上^[6], 为了进一步提高室温介电常数, 降低介电损耗, 我们通过取代部分 Ba, 合成了通式为 $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Bi}, \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) 的系列钽酸盐, 并进行了介电特性测试. 本文报导了新钽酸盐 $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 与 $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的结构与介电特性.

1 实验部分

1.1 合成实验

原料采用分析纯试剂 BaCO_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 和 Ta_2O_5 , 分别按化学计量比配料, 在玛瑙研钵中磨细混合均匀后, 在 Pt 坩埚加热至 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$, 保温 48 h 进行固相反应, 可以获得淡黄色的多晶体, 光学显微镜下观察其形貌为条状.

1.2 X 射线衍射分析

将样品放入玛瑙研钵中磨细, 用理学 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 40 kV, 工作电流 120 mA; 步进扫描, 步距 0.02° , 扫描范围 $15 \sim 70^\circ$, 扫描时间 2 s; Cu $K_{\alpha 1}$ 辐射 ($\lambda = 0.154\ 06$ nm), 石墨单色器.

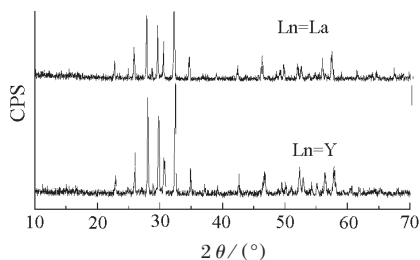
1.3 介电特性测试

将固相反应得到的多晶体磨细后, 在 30 MPa 下压制成圆片状, 再在 200 MPa 下经冷等静压处理以提高生坯密度, 然后置于 Pt 片上在 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 烧结 4 h, 采用排水法进行密度测量. 将烧结后的陶瓷样品刷银胶, 在 $600\ ^\circ\text{C}$ 保温 20 min 形成银电极. 用 HP4284 型 LCR 测量仪分别测量陶瓷在 $20\ ^\circ\text{C}$ 下的介电-频率特性, 频率变化范围为 $1\ \text{kHz} \sim 1\ \text{MHz}$; 在 $1\ \text{MHz}$ 下, 分别测量了陶瓷的介电-温度特性, 温度变化范围为 $20 \sim 600\ ^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的 XRD 分析

$\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 与 $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的 X 射线衍射谱见图 1. 采用改编的 WDS11 程序对 X 射线衍射数据进行指标化, 每一个衍射峰都能得到较好的指标, 表明合成的样品为纯相, 晶胞为四方晶系. 通过最小二乘法修正后的 $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 晶胞参数为 $a = 1.236\ 46(4)$ nm, $c = 0.388\ 60(2)$ nm, 理论密度为 $6.944\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 陶瓷体测量密度为 $6.570\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 致密度为 94.6%; $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 晶胞参

图 1 $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的 X 射线粉末衍射图Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$

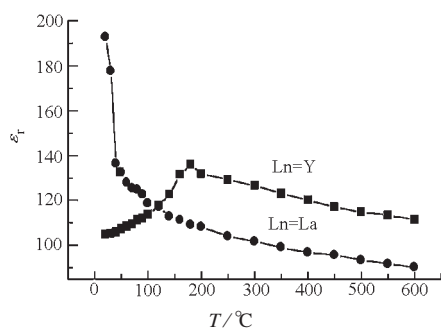
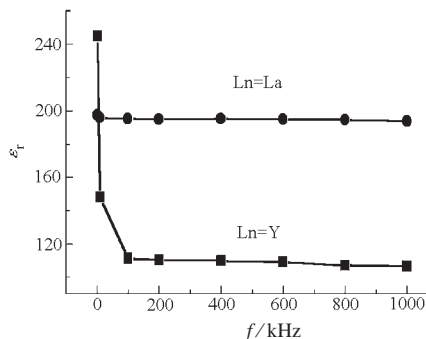
数为 $a = 1.242\ 64(5)$ nm, $c = 0.391\ 57(2)$ nm, 理论密度为 $7.098\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 陶瓷体测量密度为 $6.616\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 致密度为 93.2%.

通过与四方钨青铜结构钽酸盐 $\text{Ba}_3\text{TiTa}_4\text{O}_{15}$ 的 X 射线粉末衍射数据对比, 二者衍射峰的位置与强度分布都极为相似, 从而表明它们具有相同的晶体结构, 都属于填满型四方钨青铜结构; 由于离子半径较小的 Y^{3+} 与 La^{3+} 取代离子半径较大的 Ba^{2+} , 因此 $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 和 $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 晶胞参数较 $\text{Ba}_3\text{TiTa}_4\text{O}_{15}$ 略小.

2.2 $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的介电特性

图 2 为测试频率为 1 MHz 时 $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷的相对介电常数 ϵ_r 随温度变化曲线. 由于四方钨青铜结构铁电陶瓷随温度升高只呈现一次相变即铁电相 ($4mm$ 点群) 与顺电相 ($4/mmm$ 点群) 转变, 在居里温度 T_c 处 ϵ_r 出现极大值^[2]. $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的相对介电常数 ϵ_r 随温度变化十分明显, 随着温度升高, ϵ_r 由 107 逐渐变大, 在 180 °C 出现极大值 140, 然后随着温度升高逐渐降低. 因此可以确定其铁电相与顺电相转变温度为 180 °C, 从而表明 $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 室温时属于四方钨青铜结构铁电相.

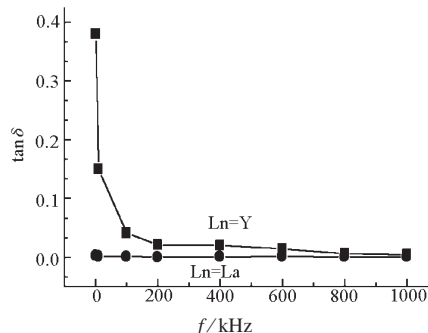
$\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的相对介电常数 ϵ_r 随温度升高而降低, 经历两个阶段: 20 ~ 40 °C, ϵ_r 从 197 迅速下降到 140; 40 ~ 600 °C, 相对介电常数 ϵ_r 下降较

图 2 $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的介电常数与温度的关系Fig. 2 Dielectric constant vs temperature for $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ at 1 MHz图 3 $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的室温介电常数与频率的关系Fig. 3 Dielectric constant vs frequency for $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ at 20 °C

缓慢, 对温度的依赖性小. 显然 ϵ_r 极大值出现在室温以下, 因此可以确认 $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 室温时属于四方钨青铜结构顺电相. 需要指出的是, 室温附近 $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷介电常数的温度系数较大, 这有待于通过组成调整降低居里点温度, 使室温附近介电常数 ϵ_r 的温度曲线更为平坦, 从而降低介电常数的温度系数, 提高器件的热稳定性.

室温 20 °C 时, $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 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 3 与图 4. 当测试频率从 1 kHz 增加到 100 kHz, $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 室温介电常数 ϵ_r 从 245 迅速降低到 111, 介电损耗 $\tan\delta$ 也从 0.38 减小到 0.041; 随着测试频率增加, ϵ_r 基本保持不变 ($\epsilon_r \approx 110$), 介电损耗 $\tan\delta$ 进一步降低到 4.1×10^{-3} . 这是由于 100 kHz 以下 $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 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.

相比之下, $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 随测试频率从 1 kHz 上升到 1 MHz, 其室温介电常数 ϵ_r 从 197 缓慢降低到 194, 基本保持不变; 而且介电损耗 $\tan\delta$ 非常小,

图 4 $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的室温介电损耗与频率的关系Fig. 4 Dielectric loss vs frequency for $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ ceramic at 20 °C

其中 1 kHz 时为 2.6×10^{-3} , 1 MHz 时为 8×10^{-4} , 这表明 $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 中松弛极化很弱, 介电常数 ϵ_r 具有很好的频率稳定性, 这对于提高器件的选频特性非常有利. 对于单主晶相的离子晶体陶瓷材料, 由于离子位移极化在低频段与微波频率段的表现是基本一致的^[7], 故可以用 1 MHz 时 $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷的介电特性来估算其微波介电特性. 1 MHz 下 $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 陶瓷的室温相对介电常数为 197, 远大于目前研究的 $\text{Ba}_{6-3x}\text{Ln}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ 系高介电常数微波介质陶瓷材料 ($\epsilon_r = 80 \sim 95$), 较 $\text{Ba}_3\text{TiTa}_4\text{O}_{15}$ ($\epsilon_r = 114$) 也有明显提高. 由此可见, La 取代部分 Ba 可以导致室温介电常数显著提高, 这十分有利于微波移动通信元器件的小型化.

3 结 论

在钽酸盐 $\text{Ba}_3\text{TiTa}_4\text{O}_{15}$ 中通过取代部分 Ba, 合成了钨青铜结构新钽酸盐 $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 与 $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$. $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 室温时为四方钨青铜结构铁电相, 晶胞参数为 $a = 1.236\ 46(4)$ nm, $c = 0.388\ 60(2)$ nm, 理论密度为 $6.944\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 其铁电相 - 顺电相转变温度为 180 °C. $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 铁电相 - 顺电相转变温度在室温以下附近, 晶胞参数为 $a = 1.242\ 64(5)$ nm, $c = 0.391\ 57(2)$ nm, 理论密度为 $7.098\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

室温 20 °C, 频率为 1 MHz 时, $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 相对介电常数 ϵ_r 为 107. $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ 的 ϵ_r 为 194, 较 $\text{Ba}_3\text{TiTa}_4\text{O}_{15}$ ($\epsilon_r = 114$) 有明显提高, 而且对频率依赖性小, 介电损耗也降低至 8×10^{-4} . 经过优化组成与制备工艺, 进一步降低介电常数的温度系数与介电损耗, 则有望成为一种新型的高介电常数微波介电陶瓷材料.

References

- 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. *Material Research Bulletin*, **1992**, **27**(6): 677
- 3 Fang, L.; Zhang, H.; Wu, B. L. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **2000**, **40**(2): 161
- 4 Sebastian, M. T. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **1999**, **10**(4): 475
- 5 Chen, X. M.; Yang, J. S. *Journal of European Ceramic Society*, **1999**, **19**: 139
- 6 Zhang, H.; Fang, L.; Yuan, R. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2001**, **17**(8): 747 [张 辉, 方 亮, 袁润章. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(8): 747]
- 7 Jin, X.; Zhang, X. L.; Wang, X. Z. *J. Huazhong Univ. of Sci.-Tech.*, **1998**, **26**(2): 91 [金 霞, 张绪礼, 王筱珍. 华中理工大学学报 (*Huazhong Ligong Daxue Xuebao*), **1998**, **26**(2): 91]

Structure and Dielectric Properties of New Tantalates $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ (Ln = Y, La) *

Fang Liang Zhang Hui Yan Jun-Bing, Yang Wei-Ming

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

Abstract New tantalates $\text{Ba}_2\text{LnTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ (Ln = Y, La) were synthesized by Ln partial substitution for Ba in the crystal structure of $\text{Ba}_3\text{TiTa}_4\text{O}_{15}$. The crystal structure and dielectric properties were determined by X-ray powder diffraction and dielectric measurements. The results show that $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ belongs to ferroelectric phase of tetragonal tungsten bronze structure at room temperature with unit cell parameters: $a = 1.236\ 46(4)$ nm, $c = 0.388\ 60(2)$ nm. The phase transition of $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ from ferroelectric to paraelectric occurred at 180 °C. $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ belongs to paraelectric phase of tetragonal tungsten bronze structure at room temperature with unit cell parameters: $a = 1.242\ 64(5)$ nm, $c = 0.391\ 57(2)$ nm. At room temperature, the dielectric constant (ϵ_r) of $\text{Ba}_2\text{YTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ approached 107, while $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ ceramic approached 194, combined with a low dielectric loss of 8×10^{-4} at 1 MHz. $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ might be a suitable candidate of high ϵ_r microwave dielectric ceramics.

Keywords: Tantalate, Tungsten bronze structure, XRD, Dielectric property