Ba[Mg_{(1-x)/3}Zr_xNb_{2(1-x)/3}]O₃ 微波介质陶瓷的红外光谱

岳战险, 石锋*, 顾玉芬, 李翠霞

兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050

* E-mail: sf751106@sina.com

收稿日期: 2014-09-26; 接受日期: 2014-11-28

国家自然科学基金(批准号: 21071009)资助项目

摘要 利用传统固相陶瓷烧结工艺在 1520℃ 下制备 Ba[Mg_{(1-x)/3}Zr_xNb_{2(1-x)/3}]O₃(BMZN, $x=0, 0.10, 0.15$)微波介质陶瓷. 通过远红外光谱(FIR)来分析研究 B 位 Zr⁴⁺取代对 BMN 陶瓷晶体结构和介电性能的影响. 研究发现, 随着 Zr⁴⁺取代的增加, 红外光谱上在 370 cm⁻¹附近的振动模发生分裂而出现新的极化模式; 410 cm⁻¹附近的振动模消失; 230, 290 和 510 cm⁻¹附近的振动模的频率向高波数偏移且强度明显降低. 这些红外振动模的变化表明随着 BaZrO₃ 的增加, 陶瓷的晶体结构发生转变, 由六方晶系逐步转变为立方晶系. 分析了陶瓷介电性能与红外模式的内在联系.

关键词微波介质陶瓷
振动光谱
红外光谱
晶体结构
介电性能

1 引言

Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(BMN)是 A(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ (A 为 Ba 或 Sr, B' 为 Mg, Co, Zn 或 Ni, B'' 为 Nb 或 Ta)型复合钙钛矿微波介质陶瓷^[1,2]中的一种, 具有较好的微波介电性能^[3-6]: 高的介电常数($\epsilon_r \approx 25.4$), 高的品质因数($Q \cdot f \approx 5600, 10.5 \text{ GHz}$)和低的容量温度系数($\tau_c \approx -24 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 因此可以作为微波器件材料被广泛应用于微波通信系统^[7-10].

复合钙钛矿微波介质材料的 B 位阳离子排序被认为是影响相应的微波介质陶瓷材料介电性能的一个非常重要的因素^[9,11,12], 因此通过固溶体的掺杂来调控陶瓷的结构和性能是十分必要的^[10,13-18]. BMN 属于六方晶系, 空间群为 $P\bar{3}m1$ ^[2]; BaZrO₃(BZ)陶瓷

属于立方晶系, 空间群为 $Pm\bar{3}m$ ^[19], $a=0.4180 \text{ nm}$; BMN 的 B 位置离子(Mg_{1/3}Nb_{2/3})的平均离子半径为 0.667 Å, 而 Zr⁴⁺的离子半径为 0.72 Å^[16,20], 两者相差为 7.9%, 远小于 15%, 可以形成连续(完全)固溶体 Ba[Mg_{(1-x)/3}Zr_xNb_{2(1-x)/3}]O₃^[21].

BMN 陶瓷的 B 位取代、有序结构与介电性能已得到较多的研究^[16,18,21], 大部分的研究是通过 X 射线衍射(XRD)来分析 BMN 陶瓷的晶体结构及其相变^[12,22,23], 但对于 B 位 Zr⁴⁺取代时性能、结构和晶格振动关系则少有研究. 固体材料的远红外反射光谱可反映其晶格振动特征, 红外反射峰是由于极化晶格振动的吸引产生的^[24], 因此红外光谱与介电性能密切相关, 与晶体结构也有一定关系. 本文在本组前面工作的基础上^[21], 利用红外光谱深入分析 BMZN

引用格式: 岳战险, 石锋, 顾玉芬, 等. Ba[Mg_{(1-x)/3}Zr_xNb_{2(1-x)/3}]O₃ 微波介质陶瓷的红外光谱. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 1247-1253

Yue Z X, Shi F, Gu Y F, et al. Far-infrared reflection study of Ba[Mg_{(1-x)/3}Zr_xNb_{2(1-x)/3}]O₃ microwave dielectric ceramics (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 1247-1253, doi: 10.1360/N092014-00174

陶瓷的晶体结构与介电性能, 以红外振动模式为媒介分析研究其结构与性能之间的内在联系。

2 实验

实验原料采用 BaCO_3 (分析纯), ZrO_2 (分析纯), Nb_2O_5 (99.99%) 和碱式碳酸镁 (分析纯), 将原料按比例混合球磨 12 h, 去离子水作为球磨介质, 球磨后的浆料放入烘箱中干燥后, 在 1200°C 下预烧 2 h, 预烧后的粉料再经过 12 h 球磨、干燥过筛等工艺后, 在 8 MPa 的压力下干压成型, 分别制成厚度为 1 mm, 直径为 15 mm 的圆片试样。圆片样品在 1520°C 下烧结 3 h, 然后随炉自然冷却到室温, 被银后测试其性能。

使用 HEWLETT PACKARD 4278A 测试样品的电容量 C 及介电损耗 $\tan\delta$, 测试频率为 1 MHz。利用 6425 型 WAYNEKERR 电桥, GZ-ESPEC MC-710F 高低温箱及 HM27002 型电容器 C-T/V 特性专用测试仪测量容量温度系数。

采用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max-RB, Japan) 分析陶瓷的结构, 并采用 Topas 软件进行精修。远红外反射光谱由 Nexus 670 傅里叶变换红外光谱仪在真空中测得, 选取受其影响较小的 $30\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 远红外反射光谱进行分析。在进行 X 射线衍射光谱与远红外光谱测试之前, 样品的表面利用微米级的 Al_2O_3 粉末抛光成镜面。

3 结果与分析

$\text{Ba}[\text{Mg}_{(1-x)/3}\text{Zr}_x\text{Nb}_{2(1-x)/3}]\text{O}_3$ 陶瓷样品利用 Topas 软件进行 X 射线衍射的精修光谱如图 1 所示, 精修参数和晶胞参数如表 1 所示。由 X 射线衍射的精修结果, 可以看出, 随着 BaZrO_3 添加量的增加, BMZN 陶瓷晶体结构发生转变, 从六方晶系 (空间群 $P\bar{3}m1$) 转变为立方晶系 (空间群 $Pm\bar{3}m$); 转变后的陶瓷晶体的晶格常数随着 BaZrO_3 的增加在变大。这些结果与 Zhang 等人^[21]的研究结果相吻合。

BMZN 陶瓷的远红外反射光谱如图 2 所示。根据群论分析的结果, 具有六方结构 ($P\bar{3}m1$) 或立方结构 ($Pm\bar{3}m$) 的 B 位 1:2 有序的 BMN 微波介质陶瓷晶体都具有 16 个红外活性的振动模 ($\Gamma_{\text{IR}}=7A_{2u}+9E_u$)^[25]。远红外反射光谱中, 不同振动模对应于不同的反射带。

但是由于仪器分辨率及振动模之间相互影响的原因, 我们很难得到且分辨出所有的 16 个振动模的反射带。振动模式的指认参照 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ^[18,26] 相关文献的研究进行分析指认。根据各个红外模式所对应的振动, 可以将 BMZN 陶瓷的红外光谱分为以下三个区域, 如图 2(a) 所示, (I) 在 160 cm^{-1} 以下的声子与 Ba^{2+} 相对于 $(\text{MgNb})\text{O}_6$ 八面体的振动有关; (II) 在 $170\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 的振动被认为是 $(\text{MgNb})\text{-O}$ 或 $(\text{ZrNb})\text{-O}$ 的伸缩振动; (III) 高于 500 cm^{-1} 的振动则被指认为是 $\text{O}-(\text{MgNb})\text{-O}$ 或 $\text{O}-(\text{ZrNb})\text{-O}$ 的畸变振动模式。

红外光谱中可以分辨的 8 个振动模已经标出, 各个组分的远红外光谱外形基本相似, 但是 BaZrO_3 的掺杂对振动模的强度和位置都产生了影响。如图 2(a) 所示, 当 $x\geq 0.10$ 时, 在 370 cm^{-1} 附近的振动模 4 发生了分裂而出现一新的极化模式 (如图向下箭头所示)。Nagai 等人^[27]指出, 红外模式的出现是发生氧八面体畸变的一般特征。另外随着 BaZrO_3 的添加, 410 cm^{-1} 附近的振动模 5 消失了。红外模式谱峰的分裂及消失均表明陶瓷发生了氧八面体畸变, 本文中陶瓷晶体发生了氧八面体扭转畸变。而氧八面体畸变是导致相转变发生的根本原因^[27,28]。所以随着 BaZrO_3 的添加, 由于氧八面体逆向畸变, 从而导致陶瓷晶体发生相转变, 即晶体结构从六方晶系 (空间群 $P\bar{3}m1$) 转变为立方晶系 (空间群 $Pm\bar{3}m$)。

另外, 如图 2(a) 所示, 随着 Zr^{4+} 取代的增加, 振动模 2, 3 和 7 (分别在 $230, 290$ 和 510 cm^{-1} 附近) 的频率向高波数偏移而且强度明显降低。红外模式的偏移也表明陶瓷晶体结构发生了变化。而如图 2(b) 和 (c), 振动模 6 和 8 (分别在 440 和 655 cm^{-1} 附近) 的频率在 $x=0.10$ 时波数最大, 这与氧八面体畸变度有关; 即, 随着 Zr^{4+} 取代的增加, 氧八面体畸变度减弱。

复介电常数 $\epsilon(\omega)=\epsilon'(\omega)+i\epsilon''(\omega)$ 的虚部和实部描述了声子对电磁波的吸收特性。一种最常用的从反射光谱中获取声子参数的方法是利用 Kramers-Krönig (K-K)^[29] 关系转化。在这里, 对图 2 中所示的 BMZN 陶瓷红外光谱进行了 K-K 关系转化, 计算出 BMZN 陶瓷的复介电常数 ($\epsilon(\omega)=\epsilon'(\omega)+i\epsilon''(\omega)$), 并对其介电常数实部和虚部进行了详细分析。图 3 为 BMZN 陶瓷固溶体经 K-K 转化后的介电常数实部 $\epsilon'(\omega)$ 图像。

如图 3 所示, 对于 BMZN 陶瓷固溶体, 可以清楚

图1 BMZN 陶瓷 X 射线衍射的精修模式图

表 1 BMZN 陶瓷 X 射线衍射的精修参数与晶胞参数

	BMN	0.10	0.15
$a(\text{\AA})$	5.7788	4.1019	4.1084
$b(\text{\AA})$	5.7788	4.1019	4.1084
$c(\text{\AA})$	7.081	4.1019	4.1084
$R_p(\%)$	7.33	11.52	11.8
$R_{wp}(\%)$	10.99	17.96	17.35
Structure	Hexagonal	Cubic	Cubic

图 2 BMZN 陶瓷固溶体的远红外反射光谱

(a) 30~700 cm⁻¹ 波数的总体远红外光谱; (b) 400~480 cm⁻¹ 范围振动模式; (c) 610~700 cm⁻¹ 范围振动模式

图 3 K-K 转化得到的 BMZN 陶瓷的介电常数实部(ϵ')的色散曲线

地观察到 3 个不同的模式. 这些模式随着 Zr⁴⁺ 含量不同在形状, 强度和位置上都发生了变化. 当介电常数实部 ϵ' 取最大值时可以近似看作极化模式的横光学模式 $\omega_{TO}^{[30]}$, 因此峰值频率随 Zr⁴⁺ 含量变化与 BMZN 固溶体极化模式 TO 频率变化有关. 值得注意的是模式 1 的强度在 $x \geq 0.10$ 开始变弱, 后几近消失; 即, 随着掺杂量的增多, 色散明显减弱, 表明此区间内, 存在一个强烈的吸收. 色散减弱与氧八面体畸变发生有关. 模式 2 和 3 的频率在 $x=0.10$ 开始突然向低频突然偏移, 这与晶格常数增大有关.

图 4 显示了介电常数实部 ϵ' 峰值频率位置和陶瓷固溶体的介电性能随 Zr⁴⁺ 含量的变化.

如图 4 所示, 模式 2 和 3 与介电性能有着密切联系, 其峰值频率位置与陶瓷的介电常数 ϵ_r 呈负相关, 与容量温度系数 τ_c 呈现正相关.

图 5 为经 K-K 转化后得到的 BMZN 固溶体的介

图 4 BMZN 介电常数实部 ϵ' 峰值频率位置和介电性能随 Zr⁴⁺ 含量的变化, y-axis 表示通过 BMN 峰值频率标准化后的峰值频率位移 $\{(\omega(x) - \omega(0)) / \omega(0)\}$

图5 K-K转化得到的BMZN虚部的介电常数虚部(ϵ'')的色散曲线

电常数虚部(ϵ'')色散关系. 在虚部图像中可以清楚地观察到5个不同的模式, 这些模式随着 Zr^{4+} 含量的不同在形状、强度和位置上都发生了变化. 从图像中我们可以清晰地看出, BMN 虚部图线与 $x=0.10$ 和 $x=0.15$ 图线明显不同, 这与 BMZN 陶瓷实部分析结果相吻合.

图6 是介电常数虚部 ϵ'' 峰值频率位置和陶瓷固溶体的介电性能随 Zr^{4+} 含量的变化.

如图6所示, 随着 Zr^{4+} 含量的增加, 模式1, 2和

3呈线性变化且向低频偏移. 模式1, 2和3与介电常数呈负相关, 其峰值频率位置与陶瓷的温度系数 τ_c 呈正相关. 而模式4和5的峰值频率位置在 $x=0.10$ 处达到极大值, 这与陶瓷的损耗 $\tan\delta$ 有着相似的变化趋势, 即呈正相关.

4 结论

采用传统的固相陶瓷烧结工艺在 1520°C 制备了 $\text{Ba}[\text{Mg}_{(1-x)/3}\text{Zr}_x\text{Nb}_{2(1-x)/3}]\text{O}_3$ 微波介质陶瓷. 通过 X 射线衍射光谱和远红外光谱研究了 BaZrO_3 的添加对 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷晶体结构和介电性能的影响. 研究表明, 随着 Zr^{4+} 取代的增加, 红外模式的频率和强度都发生了变化. 红外光谱上在 370 cm^{-1} 附近的振动模发生分裂而出现新的极化模式; 410 cm^{-1} 附近的振动模消失; $230, 290$ 和 510 cm^{-1} 附近的振动模的频率向高波数偏移且强度明显降低; 与此同时陶瓷的晶体结构在 $x=0.10$ 时发生转变, 从六方晶系(空间群 $P\bar{3}m1$) 转变为立方晶系(空间群 $Pm\bar{3}m$). 研究表明, 红外振动模式不仅仅与介电性能密切相关, 且与晶体结构也有关系. 本文建立了红外振动模式与介电性能和晶体结构之间的联系.

图6 BMZN 介电常数虚部 ϵ'' 峰值频率位置和介电性能随 Zr^{4+} 含量的变化, y-axis 表示通过 BMN 峰值频率标准化后的峰值频率位移($\{\omega(x)-\omega(0)\}/\omega(0)$)

参考文献

- Galasso F, Pyle J. Preparation and study of ordering in A(B'_{0.33}Nb_{0.67})O₃ Perovskite -type compounds, J Phys Chem, 1963, 67, 1561–1562
- Galasso F, Pyle J. Ordering in compounds of the A (B'_{0.33}Ta_{0.67})O₃ type. Inorg Chem. 1963, 2, 482–484
- Kawashima S, Nishida M, Ueda I, et al. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies, J Am Ceram Soc, 1983, 66, 421–423
- Desu S B, O'Bryan H M. Microwave loss quality of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics. J Am Ceram Soc, 1985, 68, 546–551
- Tamura H, Konoike T, Sakabe Y, et al. Improved high Q dielectric resonator with complex perovskite structure, J Am Ceram Soc, 1984, 67, C59–C61
- Lee C T, Lin Y C, Huang C Y. Cation ordering and dielectric characteristics in barium zinc niobate. J Am Ceram Soc, 2007, 90, 483–489
- Hughes H, Iddles D M, Reaney I M. Niobate-based microwave dielectrics suitable for third generation mobile phone base stations. Appl Phys Lett, 2001, 79, 2952–2954
- Vanderah T A. Talking ceramics. Science, 2002, 298: 1182–1184
- Yang J I, Nahm S, Choi C H, et al. Microstructure and microwave dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with ZrO₂ addition. J Am Ceram Soc, 2002, 85: 165–168
- Shi F, Dong H L. Correlation of phonon characteristics and crystal structural of Ba[Zn_{1/3}(Nb_{1-x}Ta_x)_{2/3}]O₃ solid solutions. J Appl Phys, 2012, 111: 014–111
- Molodetsky I, Davies P K. Effect of Ba(Y_{1/2}Nb_{1/2})O₃ and BaZrO₃ on the cation order and properties of Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave ceramics. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 2587–2591
- Lufaso M W. Crystal structures, modeling, and dielectric property relationships of 2:1 ordered Ba₃MM'₂O₉ (M=Mg, Ni, Zn; M'=Nb, Ta) Perovskites. Chem Mater, 2004, 16, 2148–2156
- Davies P K, Tong J, Negas T. Effect of ordering-induced domain boundaries on low-loss Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃-BaZrO₃ perovskite microwave dielectrics. J Am Ceram Soc, 1997, 80: 1727–1740
- Matsumoto H, Tamura H, Wakino K. Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-BaSnO₃ high-Q dielectric resonator. Jpn J Appl Phys, 1991, 30: 2347–2349
- Endo K, Fujimoto K, Murakawa K. Dielectric properties of ceramics in Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ solid solution. J Am Ceram Soc, 1987, 70: 215–218
- Akbas M A, Davies P K. Ordering-induced microstructures and microwave dielectric properties of the Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BaZrO₃ system. J Am Ceram Soc, 1998, 81: 670–676
- Diao C L, Shi F. Correlation among dielectric properties, vibrational modes and crystal structures in Ba[Sn_xZn_{(1-x)/3}Nb_{2(1-x)/3}]O₃ solid solutions. J Phys Chem C, 2012, 116: 6852–6858
- Chen Y C, Cheby H F, Liu H L, et al. Correlation of microwave dielectric properties and normal modes of xBa(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-(1-x)Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics: II. IR spectroscopy. J Appl Phys, 2003, 94: 3365–70
- Ahmed I, Eriksson S G, Ahlberg E, et al. Proton conductivity and low temperature structure of In-doped BaZrO₃. Solid State Ionics, 2006, 177: 2357–2362
- Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr, 1976, A32: 751–767
- Zhang H, Diao C L, Liu S L, et al. XRD and Raman study on crystal structures and dielectric properties of Ba[Mg_{(1-x)/3}Zr_xNb_{2(1-x)/3}]O₃ Solid solutions. Ceramics Int, 2014, 40: 2427–2434
- Dias A, Moreira R L. Far-infrared spectroscopy in ordered and disordered Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ microwave ceramics, J Appl Phys, 2003, 94: 3414–3421
- Tian Z Q, Wang H, Huang W J, et al. Effect of preparation methods on microstructures and microwave dielectric properties of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics. J Mater Sci Mater Electron, 2008, 19: 227–232
- Kamba S, Hughes H, Noujni D, et al. Relationship between microwave and lattice vibration properties in Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based microwave dielectric ceramics. J Phys D Appl Phys, 2004, 37: 1980–1986
- Siny I G, Tao R, Katiyar R S, et al. Raman spectroscopy of Mg-Ta order-disorder in Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃. J Phys Chem Solids, 1998, 59: 181–195
- Tamura H, Sagala D A, Wakino K. Lattice vibrations of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ crystal with ordered perovskite structure. Jpn J Appl Phys, 1986, 25: 787–791
- Nagai T, Sugaiyama M, Sando M, et al. Anomaly in the infrared active phonon modes and its relationship to the dielectric constant of

- (Ba_{1-x}Sr_x)(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ compound. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: 5163–5167
- 28 Ahtee M, Glazer A M, Hewat A W. High-temperature phases of SrZrO₃. Acta Crystallogr, 1978, B34: 752–758
- 29 Roessler D M. Kramers-krönig analysis of reflection data. 3. approximations with reference to sodium iodide. Bri J Appl Phys, 1966, 17: 1313
- 30 Nakagawa I. Shindo Bunkogaku (Vibrational Spectroscopy). Tokyo: Gakkaishuppan-Center, 1987. 205

Far-infrared reflection study of Ba[Mg_{(1-x)/3}Zr_xNb_{2(1-x)/3}]O₃ microwave dielectric ceramics

YUE ZhanXian, SHI Feng, GU YuFen & LI CuiXia

School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Ba[Mg_{(1-x)/3}Zr_xNb_{2(1-x)/3}]O₃ (BMZN, $x=0, 0.10, 0.15$) microwave dielectric ceramics were synthesized at 1520°C using the conventional solid-state sintering technique. Effect of Zr⁴⁺ substitution on crystal structures and dielectric properties of the BMZN ceramics was studied by far-infrared spectroscopy (FIR). The results show that with increasing Zr⁴⁺ concentration the IR active modes near 370 cm⁻¹ split and new phonon modes appear; the IR active modes near 410 cm⁻¹ disappear; the frequencies of the IR active modes near 230, 290 and 540 cm⁻¹ shift towards high frequency and the intensities of these modes decrease. Studies about the FIR spectra show that with increasing Zr⁴⁺ concentration the crystal structures of the BMZN ceramics transformed from hexagonal to cubic structure. The correlations between dielectric properties and IR modes were established with vibration modes as the media.

microwave dielectric ceramics, vibrational spectrum, far-infrared spectroscopy, crystal structures, dielectric properties

doi: 10.1360/N092014-00174