

# Sc<sup>3+</sup>和 Ru<sup>4+</sup>联合取代 BZN 基陶瓷结构与介电性能的研究

张 倩, 丁士华, 宋天秀, 彭小松, 刘 旭, 蒋旭峰

(西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

**摘 要:** 采用传统的固相反应法制备致密的 Bi<sub>1.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>ZnNb<sub>1.5-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷样品, 研究 Sc<sup>3+</sup>, Ru<sup>4+</sup>共同替代对 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 陶瓷的相结构、晶体化学特性和介电性能的影响。结果表明: 当掺杂量  $x \leq 0.055$  mol 时, 样品保持单一的立方焦绿石结构。当掺杂量  $x=0.055$  mol 时, X 射线衍射峰强度变弱, 峰形变宽。随着掺杂量的增加 ( $0 \leq x \leq 0.04$  mol), 陶瓷样品的晶格常数  $a$  和 A 位离子与第 7 个氧 O' 平均键长  $R_{(A-O')}$  逐渐减小, 结晶化学参数键价和  $AV(O')[A_4]$  增大,  $AV(O)[A_2B_2]$  减小, 48f(O) 偏移量  $\zeta$  增加。室温下样品的介电常数随着掺杂量的增加而减小, 介电损耗逐渐增加, 介电松弛特征减弱。低温下样品呈现明显的弛豫现象, 峰值温度  $T_m$  随着掺杂量的增加向高温方向移动。利用修正的 Curie-Weiss(C-W) 公式对样品  $\epsilon_r-T$  曲线进行最小二乘法拟合, 得出样品的弛豫度  $\gamma$  由 R0 样品的 1.57 减小到 R40 样品的 1.33。

**关 键 词:** 立方焦绿石陶瓷; 48f(O) 偏移量  $\zeta$ ; 修正 Curie-Weiss 公式; 介电弛豫

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

## Structure and Dielectric Properties of Sc<sup>3+</sup>- and Ru<sup>4+</sup>-doped BZN Based Ceramics

ZHANG Qian, DING Shi-Hua, SONG Tian-Xiu, PENG Xiao-Song, LIU Xu, JIANG Xu-Feng

(College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

**Abstract:** The dense Bi<sub>1.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>ZnNb<sub>1.5-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>7</sub> ceramics were prepared by traditional solid state reaction. The effect of Sc<sup>3+</sup> and Ru<sup>4+</sup> co-substitution on the phase structure, crystal chemistry and dielectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were investigated. The results reveal that all doped samples show a pure  $\alpha$ -BZN phase structure. When  $x=0.055$  mol, the intensity of X-ray diffraction becomes weak and diffraction peaks broaden. With the increase of  $x$ , the lattice constant  $a$  and the average distance  $R_{(A-O')}$  of the ceramics decrease. The bond valance calculation show that the  $AV(O')[A_4]$  and oxygen  $\zeta$  parameter of 48f(O) increase, but the  $AV(O)[A_2B_2]$  gradually decreases with the amount of Ru<sup>4+</sup> increasing. Meanwhile, the dielectric constant of samples decreases and the dielectric loss increases. The dielectric relaxation characteristics are weakened at room temperature while the relaxation behavior at low temperature is obvious. With increasing dopant,  $T_m$  shifts toward higher temperature. The  $\epsilon_r-T$  curves of samples are fitted by the modified Curie-Weiss's (C-W) formula. The calculations show that the degree of dielectric relaxation ( $\gamma$ ) decreases from 1.57 to 1.33 when the Ru<sup>4+</sup> content increases from 0 to 0.04 mol.

**Key words:**  $\alpha$ -BZN; oxygen parameter  $\zeta$  at 48f site; modified Curie-Weiss's formula; dielectric relaxation

收稿日期: 2014-04-08; 收到修改稿日期: 2014-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(11074203); 教育部春晖计划(Z2011077); 四川省教育厅重点项目(14ZB0126); 西华大学研究生创新基金(YCJJ2014046, YCJJ2014049, YCJJ2014050)

National Natural Science Foundation of China(11074203); Chunhui Project of Ministry of Education(Z2011077); Major Project of Education Department in Sichuan(14ZB0126); The Graduate Innovation Foundation of Xihua University(YCJJ2014046, YCJJ2014049, YCJJ2014050)

作者简介: 张 倩(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhangqiangogogo@126.com

通讯作者: 丁士华, 教授. E-mail: dshihua@263.net

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (简称 BZN)系介质陶瓷是我国 70 年代首创的低温不含铅的 I 类高频电容器材料,它以高介电常数,低介电损耗,频率特性好等优良介电性能引起国际上的广泛关注<sup>[1-5]</sup>。这种介质陶瓷具有焦绿石结构,分子式一般为  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ ,对于  $\alpha\text{-BZN}$  陶瓷,即  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  来说:半径较大的  $\text{Bi}^{3+}$  占据 A 位,半径较小的  $\text{Nb}^{5+}$  占据 B 位,处于中间大小的  $\text{Zn}^{2+}$  既可以占据 A 位也可以进入 B 位<sup>[6]</sup>。

近年来,国内外研究者致力于解决这种材料在低温区出现的介电弛豫现象。美国 Nino、捷克 Kamba 和西安交通大学汪宏等<sup>[7-10]</sup>研究认为焦绿石结构的介电弛豫来源于结构中 A 位离子和 O' 位离子的本征跃迁。Withers 等<sup>[11]</sup>通过研究非化学计量比的 BZN 陶瓷,表明金属离子的短程有序和联合应变导致了立方焦绿石的结构弛豫。还有研究者利用不同价态离子替代研究该材料体系低温介电弛豫机制,杜慧玲等<sup>[12]</sup>利用  $\text{Ti}^{4+}$  取代 B 位  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$ 、Song 等<sup>[13]</sup>利用  $\text{MgO}$  对  $\alpha\text{-BZN}$  的 A 位  $\text{Bi}^{3+}$  和 B 位  $\text{Zn}^{2+}$  替代,徐琴等<sup>[14]</sup>通过  $\text{Er}^{3+}$  替代  $\text{Bi}^{3+}$ ,上述研究表明替代离子对低温下样品介电弛豫有系统的影响。

本工作选择满电子壳层的  $\text{Sc}^{3+}$  离子替代  $\alpha\text{-BZN}$  的 A 位  $\text{Bi}^{3+}$ ,4 价过渡金属离子中六配位半径小、具有 d 轨道的  $\text{Ru}^{4+}$  离子对  $\alpha\text{-BZN}$  的 B 位  $\text{Nb}^{5+}$  离子进行替代,探讨 BSZNR- $x$  陶瓷材料的组成、结构与性能间的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

$\alpha\text{-BZN}$  陶瓷晶体为面心立方结构,此结构中 A、B 位允许进行大量的离子置换。本实验用  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$  分别替代  $\alpha\text{-BZN}$  陶瓷 A 位  $\text{Bi}^{3+}$ 、B 位  $\text{Nb}^{5+}$ ,即  $(\text{Bi}_{1.4}\text{Sc}_{0.1}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5-x}\text{Ru}_x)\text{O}_7(x=0, 0.025, 0.040, 0.055)$ , 分别标记为 R0、R25、R40、R55), 样品简称为 BSZNR 陶瓷。

实验以分析纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  和  $\text{RuO}_2$  粉末为主要原料,用传统的二次球磨固相反应法制备 BSZNR 样品。把原料按一定化学计量比混合,球磨,烘干,过筛,预烧,二次球磨,加入 7% 的聚乙烯醇的水溶液,造粒压制直径为 10 mm 的圆片,并在温度 1000℃ 下烧结成瓷。

### 1.2 样品表征

采用 DX-2500 型 X 射线衍射仪对烧结后的样品进行相结构分析,扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ ; 烧结完的陶瓷片两面被银作为电极,利用 KEITHLEY 精密电流计进行电导率测试,Agilent4284A 型精密

LCR 仪对其介电性能进行表征,测试频率范围为 0.1 kHz~1 MHz,测试温度为  $-182\sim 130^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为不同  $\text{Ru}^{4+}$  掺杂量的 BSZNR 陶瓷样品的 XRD 图谱,从图可以看出,所有陶瓷样品呈现单一的立方焦绿石结构;当  $\text{Ru}^{4+}$  掺杂量  $x=0.055$  mol 时,衍射峰强度变弱,峰形变宽,晶胞结晶化程度降低。

在掺杂量  $x<0.055$  mol 范围内,BSZNR 陶瓷样品 XRD 曲线的部分衍射峰(311)、(222)、(400)从 R0 样品的  $27.76^\circ$ 、 $29.12^\circ$ 、 $33.8^\circ$  增加到 R40 样品的  $28.025^\circ$ 、 $29.324^\circ$ 、 $33.999^\circ$ ,即衍射角  $2\theta$  向高角度方向移动。这是由于  $\text{Sc}^{3+}$  的八配位离子半径(0.087 nm)小于  $\text{Bi}^{3+}$  的八配位离子半径(0.117 nm), $\text{Ru}^{4+}$  的六配位离子半径(0.06 nm)小于  $\text{Nb}^{5+}$  的六配位离子半径(0.064 nm),两种小半径离子的引入导致晶格收缩,因此引起晶面间距  $d$  值减小。利用最小二乘法原理,取衍射峰对应的晶面指数( $hkl$ )及角度( $2\theta$ )值,计算各样品的晶格常数  $a$  列于表 1 中。由表 1 可知样品晶格常数  $a$  随着替代量的增加( $0\leq x\leq 0.04$  mol)呈减小的趋势,与布拉格公式  $2d\sin\theta=n\lambda$  推导结果相符:当 X 射线的衍射角向高角度方向移动时,晶胞的晶面间距减小。

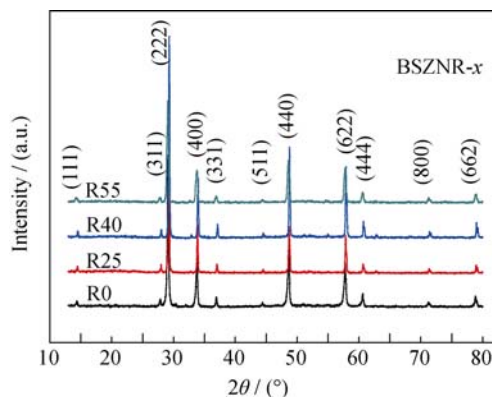


图 1 不同  $\text{Ru}^{4+}$  掺杂量的 BSZNR 陶瓷样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of BSZNR samples being doped with different amounts of  $\text{Ru}^{4+}$

表 1 BSZNR 陶瓷样品的晶格常数  $a$ 、平均键长  $R_{(\text{A-O})}$  和理想键长  $R_{(\text{B-O})}$

Table 1 Lattice constant  $a$ , average distance of A-O' and expected average B-O bond length for BSZNR samples

Sample	$a/\text{nm}$	$R_{(\text{A-O})}/\text{nm}$	$R_{(\text{B-O})}/\text{nm}$
R0	1.0588	0.2292	0.19967
R25	1.0561	0.2287	0.19968
R40	1.0543	0.2283	0.19969
R55	1.0609	0.2297	0.19969

2.2 结晶化学

BZN 材料具有焦绿石结构, 可以用失去全部 8a 位阴离子的萤石结构表示。在其结构中, 由于 8a 位氧离子空位的存在, 导致配位多面体中的 A、B 位阳离子无法同时满足同一对称性(D<sub>3d</sub>), 因此 A 位为 8 配位变形六面体结构, B 位为 6 配位变形八面体结构<sup>[15]</sup>。

在(Bi<sub>1.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.5</sub>)(Zn<sub>0.5</sub>Nb<sub>1.5-x</sub>Ru<sub>x</sub>)O<sub>7</sub>陶瓷样品中, A 位离子与 O'的平均键长  $R_{(A-O')}$ 仅取决于晶格常数  $a$ <sup>[16]</sup>, 如公式(1)所示; B 位离子与 48f 位 O 的理想键长  $R_{(B-O)}$ 由焦绿石结构中 48f 氧离子的坐标  $\xi$  和晶格常数  $a$  共同决定, 如公式(2)所示。

$$R_{(A-O')} = \frac{\sqrt{3}}{8}a \tag{1}$$

$$R_{(B-O)} = \sqrt{\left(\xi - \frac{1}{4}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{1}{8}\right)^2} \times a \tag{2}$$

根据键价理论, 键价与键长的关系式、键价和可用下列公式表示:

$$S = \exp\left\{\frac{R_0 - R_{(A-O')}}{0.37}\right\} \tag{3}$$

$$AV = \sum_i^n S_i \tag{4}$$

其中  $\xi$  为 48f(O)的坐标值;  $R_0$  为经验参数<sup>[17]</sup>, 利用公式(3)计算键价  $S$ , 利用(4)式分别计算键价和  $AV(O')[A_4]$ 和  $AV(O)[A_2B_2]$ , 计算结果如表 2 和表 3 所示。以  $AV(O')[Bi_4]$ 为例,  $AV(O')[Bi_4]$ 表示位于 4 个 Bi<sup>3+</sup>所构成的四面体间隙中 O'的键价和。

表 1 为 BSZNR 陶瓷样品的平均键长  $R_{(A-O')}$ 和理想键长  $R_{(B-O)}$ 。由表 1 可知, 随着 Ru<sup>4+</sup>替代量的增加 ( $x < 0.055$  mol), A 位平均键长  $R_{(A-O')}$ 逐渐减小, B 位理想键长  $R_{(B-O)}$ 增大, 但增大趋势不明显。从理论上讲, 晶格常数  $a$  减小会引起整个晶胞体积收缩, 晶胞

内所有键长减小, 如 A 位阳离子平均键长  $R_{(A-O')}$ 的变化。然而, 当 Ru<sup>4+</sup>替代 Nb<sup>5+</sup>进入晶格, 引起 B 位阳离子与氧离子电负差值减小(Ru<sup>4+</sup>的电负性为 2.2, Nb<sup>5+</sup>的电负性为 1.6), 共价键上的共用电子对相互拉开, 因此 B 位理想键长  $R_{(B-O)}$ 却随 Ru<sup>4+</sup>替代量的增加而略有增大。当掺杂量为 0.055 mol 时, R55 样品的键长  $R_{(A-O')}$ 突然增大, 这可能与晶体的结晶度降低有关。故后续以 R0、R25、R40 三个样品为研究对象。

由表 2 和表 3 可知, 随着 Ru<sup>4+</sup>替代量的增加, 键价和  $AV(O')[A_4]$ 增大,  $AV(O)[A_2B_2]$ 逐渐减小, 两种键价和的变化与表 1 中两种键长的变化趋势一致。以键价和  $AV(O')[Bi_4]$ 和  $AV(O)[Bi_2Ru_2]$ 为例说明其变化程度: 当 Ru<sup>4+</sup>替代量从 0 mol 增加到 0.04 mol, 键价和  $AV(O')[Bi_4]$ 增大了 2.67%, 而键价和  $AV(O)[Bi_2Ru_2]$ 仅下降了 0.02%, 这表明 Ru<sup>4+</sup>离子的替代对 A 位离子的影响较明显。

键价和  $AV(O')[Bi_4]$ 、 $AV(O')[Bi_3Zn]$ 、 $AV(O')[Bi_2Zn_2]$ 、 $AV(O')[Sc_3Zn]$ 随着 Ru<sup>4+</sup>替代量的增加均增大, 这表明 BSZNR 陶瓷样品晶胞中阴阳离子之间束缚力增强, 即键与键之间的强度增加, 晶体结构变得更加紧密, 这与离子半径  $R_{(Ru^{4+})} < R_{(Nb^{5+})}$ 、 $R_{(Sc^{3+})} < R_{(Bi^{3+})}$ 、A 位平均键长  $R_{(A-O')}$ 和 XRD 谱部分峰向高角度移动的变化相吻合。

2.3 微观形貌分析

图 2 为 BSZNR 陶瓷样品的表面微观形貌, 由图可见所有样品都致密成瓷。R0(图 2(a))陶瓷表面晶粒呈多边形, 晶界清晰, Ru<sup>4+</sup>掺杂使晶粒尺寸减小。当替代量从 0.025 mol 增加到 0.055 mol 时, 样品的晶粒尺寸基本不变, 密度从样品 R25 的 6.64 g/cm<sup>3</sup> 增加到样品 R55 的 6.78 g/cm<sup>3</sup>。这表明大分子质量 Ru<sup>4+</sup>含量的升高使样品密度增加, 但对晶粒尺寸没有明显的影响。

2.4 频谱分析

图 3(a)为室温下 BSZNR 陶瓷样品的介电常数与频率的关系曲线。由图可知, 随 Ru<sup>4+</sup>掺杂量的增加, (Bi<sub>1.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.5</sub>)(Zn<sub>0.5</sub>Nb<sub>1.5-x</sub>Ru<sub>x</sub>)O<sub>7</sub> 陶瓷样品的介电常数减小。由于 Sc<sup>3+</sup>的极化率小于 Bi<sup>3+</sup>, 当 Sc<sup>3+</sup>进入晶格后会

表 2 (Bi<sub>1.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.5</sub>)(Zn<sub>0.5</sub>Nb<sub>1.5-x</sub>Ru<sub>x</sub>)O<sub>7</sub> 样品的键价和  $AV(O')$ s

Table 2 The  $AV(O')$ s for O' dependent upon local  $[A_4]$  stoichiometry for (Bi<sub>1.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.5</sub>)(Zn<sub>0.5</sub>Nb<sub>1.5-x</sub>Ru<sub>x</sub>)O<sub>7</sub> samples

$AV(O')[A_4]$	$[Bi_4]$	$[Bi_3Zn]$	$[Bi_2Zn_2]$	$[Sc_3Zn]$
R0	2.3154	1.9405	1.5656	1.1093
R25	2.3517	1.9709	1.5901	1.1267
R40	2.3773	1.9924	1.6074	1.1390

表 3 (Bi<sub>1.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.5</sub>)(Zn<sub>0.5</sub>Nb<sub>1.5-x</sub>Ru<sub>x</sub>)O<sub>7</sub> 样品的键价和  $AV(O)$ s

Table 3 The  $AV(O)$ s for O dependent upon local  $[A_2B_2]$  stoichiometry for (Bi<sub>1.4</sub>Sc<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.5</sub>)(Zn<sub>0.5</sub>Nb<sub>1.5-x</sub>Ru<sub>x</sub>)O<sub>7</sub> samples

$AV(O)[A_2B_2]$	$[Bi_2Ru_2]$	$[Bi_2RuNb]$	$[BiZnRu_2]$	$[BiZnRuNb]$
R0	1.2944	1.4435	1.7449	1.6678
R25	1.2942	1.4432	1.7444	1.6673
R40	1.2941	1.4430	1.7444	1.6670

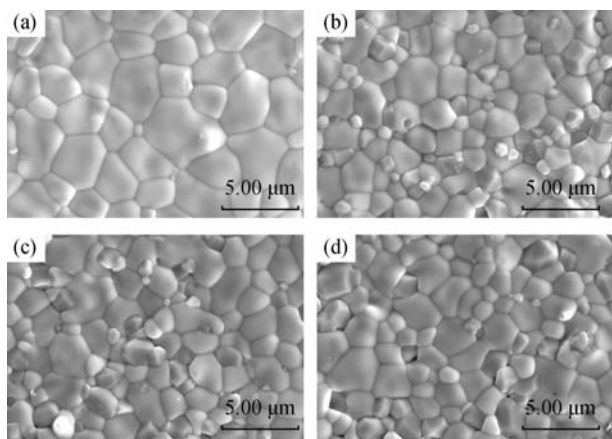


图 2 BSZNR 陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of BSZNR samples

(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.025$  mol; (c)  $x=0.040$  mol; (d)  $x=0.055$  mol

品 R0 的介电常数相对较大; 另外, 样品的键价和  $AV(O)[A_4]$  随着替代量的增加而增大, 使得阴阳离子之间的束缚能力增强, 从而在同样的外界条件下其极化变得困难, 因此样品的介电常数减小。

图 3(b) 为室温下 BSZNR 陶瓷样品介电损耗与频率关系曲线。由图中放大区域可知, 随着掺杂量的增加, 样品损耗增大, 且变化趋于平缓。结合图 2 可知, 虽然 BSZNR 陶瓷样品表面晶粒致密, 晶界清晰, 但是由于  $Ru^{4+}$  掺杂量的增加, 由不等价替代产生的氧空位浓度的增加, 引起体系内其他弱系离子的迁移,

使样品的电导率增大(R0、R25 和 R40 电导率分别为  $2.8312 \times 10^{-12}$ 、 $3.8350 \times 10^{-12}$ 、 $3.9965 \times 10^{-12}$  S/cm), 因此样品松弛极化引起的介电损耗特征被掩盖, 介电损耗曲线变得平滑, 损耗值增大。

## 2.5 弛豫分析

图 4 为 BSZNR 陶瓷样品的介电温谱图。由图可知 BSZNR 陶瓷样品在低温较宽的温度范围内均呈现明显的介电弛豫现象。BSZNR 陶瓷材料的介电弛豫现象同钙钛矿  $ABO_3$  中先兆型铁电体的铁电-顺电相变特征相似, 故利用修正的 Curie-Weiss 公式来描述 BSZNR 材料的介电弛豫特性。利用公式(5)对样品在 1 MHz 频率下的  $\epsilon_r-T$  曲线进行最小二乘法拟合, 线性拟合系数均大于 0.999, 拟合曲线如图 5 所示, 拟合参数见表 4。修正的 Curie-Weiss 公式为:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{C}{(T - T_m)^\gamma} \quad (5)$$

其中  $\epsilon$  为测试频率 1 MHz, 测试温度为  $T$  时样品的相对介电常数;  $\epsilon_m$  为样品介电弛豫峰峰对应的最大介电常数;  $C$  为样品的 Curie 常数;  $T_m$  为样品介电弛豫峰值温度;  $\gamma$  为样品的弛豫度。

由表 4 可知, 随着  $Ru^{4+}$  替代量的增加, BSZNR 陶瓷样品在 1 MHz 下的最大介电常数  $\epsilon_m$  逐渐减小, 介电常数峰值温度  $T_m$  向高温方向, 介电弛豫度  $\gamma$  减小,  $48f(O)$  的偏移量  $\zeta$  逐渐增大。

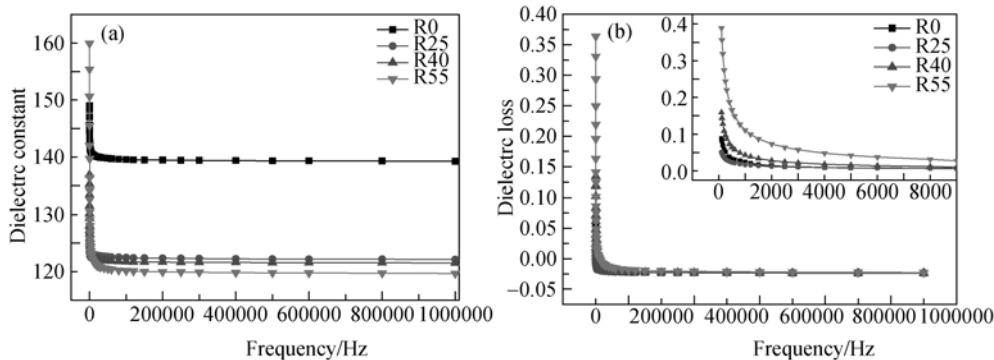


图 3 BSZNR 样品介电常数和损耗随频率的变化曲线

Fig. 3 Frequency dependence of dielectric properties of BSZNR samples

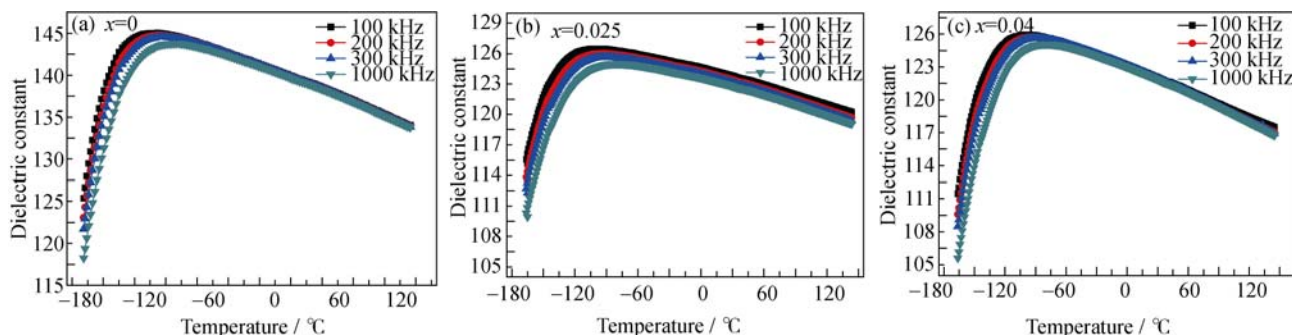


图 4 BSZNR 陶瓷样品的介电温谱图

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant of BSZNR ceramics

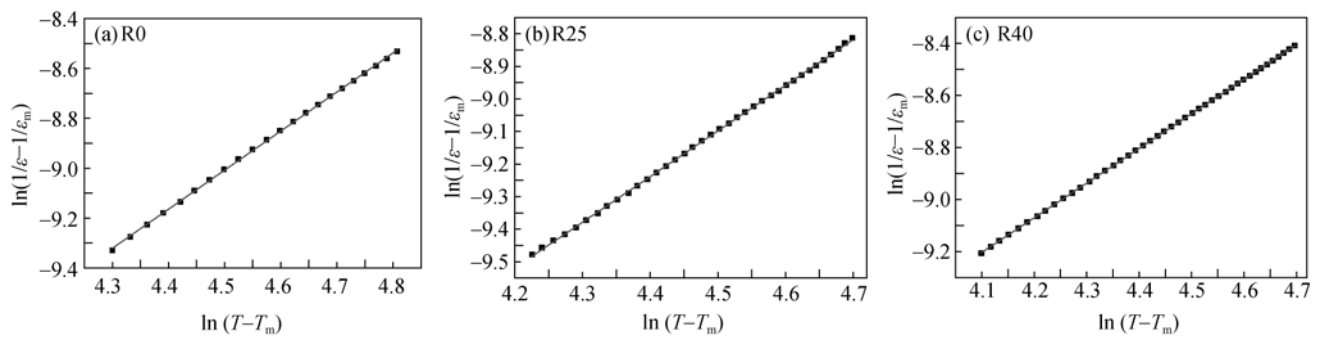


图 5 BSZNR 样品的介电频谱图在 1MHz 下居里外斯拟合曲线  
Fig. 5 Fitted curves and experimental data of modified C-W law of BSZNR samples at 1 MHz

表 4 1 MHz 频率下 BSZNR 样品的介电弛豫峰温度 $T_m$ , 最大介电常数 $\epsilon_m$ , 48f(O) 的偏移量 $\zeta$ 和 C-W 弛豫拟合参数 Table 4 Temperature of maximum dielectric constant $T_m$ , maximum dielectric constant $\epsilon_m$ , oxygen parameter $\zeta$ at 48f site and parameter of C-W relaxation					
Sample	$\epsilon_m$	$T_m(1\text{MHz})/^{\circ}\text{C}$	$\zeta/\text{nm}$	$C/\text{K}$	$\gamma$
R0	143.6470	-108.1	0.03157	$1.0628 \times 10^7$	1.57
R25	125.0102	-92.6	0.03171	$2.0416 \times 10^7$	1.40
R40	125.0039	-91.3	0.03180	$4.3057 \times 10^7$	1.33

焦绿石结构中配位体的变形程度一般以(48f)位阴离子的偏移量  $\zeta$  来表示。McCauley 指出当(48f)位阴离子的偏移量  $\zeta$  大于或小于 0.03125 nm 时,  $\text{BO}_6$  八面体会沿着  $\bar{3}$  轴拉伸或挤压。当  $\text{BO}_6$  八面体越是接近于正八面体, 则 A 位离子组成的多面体越是扭曲, 反之亦然<sup>[18]</sup>。随着  $\text{Ru}^{4+}$  替代量的增加, BSZNR 陶瓷样品(48f)位氧离子的偏移量  $\zeta$  由 R0 样品的 0.03157 nm 增加到 R40 样品的 0.03180 nm, 这表明由 6 个 48f(O)组成的八面体 $[\text{BO}_6]$ 结构逐渐变得扭曲。杜慧玲等<sup>[12]</sup>研究发现氧八面体的畸变与晶体内部复杂缺陷的结合力有很大关系, 当  $\text{Ru}^{4+}$  替代  $\text{Nb}^{5+}$  进入晶格, 荷负电的替代原子引入的电荷不平衡就会由荷正电的氧空位所补偿。为保持电中性, 氧空位必然与晶胞内部带相反电荷的缺陷相平衡, 在库仑力的作用下形成缺陷对 $[2\text{Ru}'_{\text{Nb}}-\text{V}''_{\text{O}}]$ , 缺陷对之间较强的相互作用力将引起氧八面体结构发生畸变。

Kamba 等<sup>[7]</sup>研究表明,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  材料的弛豫特性是由 A 位离子  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和 O' 动态无序的移动造成的。随  $\text{Ru}^{4+}$  替代量的增加, 在八面体 $[\text{BO}_6]$  结构变得扭曲的同时, A 位离子组成的多面体则越接近于正六面体, 其结构越稳定, 这与表 1 和表 2 中 A 位平均键长  $R_{(\text{A}-\text{O})}$  减小, 键价和  $AV(\text{O})'[\text{A}_4]$  增大相符。结构稳定性的增加, 使处于多面体中心的  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  离子越难以移动, 同时也降低了网络结构中  $\text{A}_2\text{O}'$  的静态可位移性, 这两者的共同作用增加了 A 位离子的有序度, 从而使样品的弛豫度  $\gamma$  减弱。

### 3 结论

采用固相反应法制备  $\text{Sc}^{3+}$  和  $\text{Ru}^{4+}$  取代 A, B 位离子的陶瓷样品。随着  $\text{Ru}^{4+}$  替代量的增大, 样品的晶格常数  $a$  和 A 位离子与第 7 个氧 O' 平均键长  $R_{(\text{A}-\text{O})}$  减小, B 位离子与 48f 位 O 的理想键长  $R_{(\text{B}-\text{O})}$  增大, 但没有破坏  $\alpha$ -BZN 立方焦绿石结构。 $\text{Ru}^{4+}$  离子进入晶格引起晶胞收缩, 键价和  $AV(\text{O})'[\text{A}_4]$  增大, 键价和  $AV(\text{O})[\text{A}_2\text{B}_2]$  逐渐减小, 但是  $\text{Ru}^{4+}$  替代对 A 位离子的影响较明显。室温下样品的介电常数随掺杂量的增加而减小, 介电损耗逐渐增大。掺杂量的增加引起 48f(O) 的偏移量增大,  $\text{BO}_6$  八面体的变形程度增加, 同时 A 位离子组成的多面体越接近于正六面体, A 位离子有序度增加, 因此通过修正的 Curie-Weiss 公式对样品在 1 MHz 下的  $\epsilon_r$ - $T$  曲线拟合得到弛豫度  $\gamma$  降低。

### 参考文献:

[1] WANG X X, TANG X G, KWOK K W, *et al.* Effect of excess  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the electrical properties and microstructure of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  ceramics. *Applied Physics A*, 2005, **80(5)**: 1071–1075.  
[2] VALANT M, DAVIES P K. Synthesis and dielectric properties of pyrochlore solid solutions in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$  system. *Journal of Materials Science*, 1999, **34(22)**: 5437–5442.  
[3] VALANT M, DAVIES P K. Crystal chemistry and dielectric properties of chemically substituted  $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$  and  $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3})\text{O}_7$  py-

- rochlores. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(1): 147–153.
- [4] KIM J S, CHEON C I, NAHM S. Phase relation and dielectric properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  based ceramics. *Ferroelectrics*, 2002, **272**(1): 273–278.
- [5] YOUN H J, SOGABE T, RANDALL C A, *et al.* Phase relations and dielectric properties in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Ta}_2\text{O}_5$  system. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(11): 2557–2562.
- [6] CHEN K, SHEN B, YAO X, *et al.* Research progress of bismuth-based microwave dielectric materials. *Journal-Chinese Ceramic Society*, 2006, **34**(11): 1374–1381.
- [7] KAMBA S, POROKHONSKYY V, PASHKIN A, *et al.* Anomalous broad dielectric relaxation in  $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  pyrochlore. *Journal of Physical Review B*, 2002, **66**(5): 054106–054108.
- [8] NINO J C, LANAGAN M T, RANDALL C A. Dielectric relaxation in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  cubic pyrochlore. *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**(8): 4512–4516.
- [9] NINO J C, LANAGAN M T, RANDALL C A, *et al.* Correlation between infrared phonon modes and dielectric relaxation in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  cubic pyrochlore. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(23): 4404–4406.
- [10] WANG HONG, KAMBA STANISLAV, DU HUILING, *et al.* Microwave dielectric relaxation in cubic bismuth based pyrochlores containing titanium. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(1): 014105-1–7.
- [11] WITHERS R L, WELBERRY T R, LARSSON A K, *et al.* Local crystal chemistry induced strain and short range order in the cubic pyrochlore  $(\text{Bi}_{1.5-\alpha}\text{Zn}_{0.5-\delta})(\text{Zn}_{0.5-\gamma}\text{Nb}_{1.5-\delta})\text{O}_{(7-1.5\alpha-\beta-\gamma-2.5\delta)}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(12): 231–244.
- [12] DU H L, YAO X, ZHANG X, *et al.* Defect structure and dielectric properties of Bi-based pyrochlores probed by positron annihilation. *Applied Surface Science*, 2006, **253**(4): 1856–1860.
- [13] SONG T X, DING S H, XU Q, *et al.* The effect of MgO on the structure and dielectric properties of  $\alpha$ -BZN ceramics. *Ferroelectrics*, 2013, **451**(1): 62–67.
- [14] XU Q, DING S H, ZHANG Q, *et al.* Influence of  $\text{Er}^{3+}$  doping on structure and dielectric properties of  $\alpha$ - $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$  ceramics. *Journal of The Chinese Society Ceramics*, 2013, **41**(12): 1615–1620.
- [15] WANG H, WANG X L, YAO X, *et al.* Prochlore phase and phase distribution in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  system. *Chinese Journal of Material Research*, 1998, **12**(2): 167–170.
- [16] LIU Y, WITHERS R L, WELBERRY T R, *et al.* Crystal chemistry on a lattice: the case of BZN and BZN-related pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, **179**(7): 2141–2149.
- [17] BRESE N E, O'KEEFFE M. Bond-valence parameters for solid. *Acta Crystallographica Section B*. 1991, **47**(2): 192–197.
- [18] MCCAULEY R A. Structural characteristics of pyrochlore formation. *Journal of Applied Physics*, 1980, **51**(1):290–297.