

文章编号: 1000-324X(2006)06-1443-06

## 聚合物分解法合成 $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

左名文, 李 蔚, 施剑林

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 以  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  及  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  为原料, 采用柠檬酸盐前驱体法制备  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , 并与草酸盐共沉淀法制备  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  粉体过程作了比较. 结果发现, 利用聚合物分解法, 可以在  $1000^\circ\text{C}$  的较低温度下得到单相结晶的  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , 而草酸盐沉淀法则需要  $1300^\circ\text{C}$  的高温才能合成纯的  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  相. 研究表明, 这两种液相法所需合成温度相差很大, 是由于不同的相演化过程及反应步骤所致. 在共沉淀法中, 当煅烧前驱体时, 中间相  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  与  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  和  $\text{BaTiO}_3$  反应生成  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  相, 其过程与固相法相类似. 而在聚合物分解法中, 前驱体在热分解过程中生成  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  相, 导致了与固相过程完全不同的反应机制, 促进了  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  相的形成.

**关 键 词:**  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ; 微波陶瓷; 湿化学法; 反应机制

**中图分类号:** TQ174      **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来, 随着微波通讯的快速发展, 高性能微波介质陶瓷越来越受到工业和学术界的重视, 其主要用途为微波谐振器、滤波器及振荡器. 根据  $\lambda \propto \epsilon_r^{-1/2}$ , 器件尺寸与  $\epsilon_r^{-1/2}$  成正比. 为了满足移动通讯终端便携化、微型化的需要, 微波介质材料必须具有高的介电常数, 从而使得高介电常数材料  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $\text{Ln}=\text{La-Gd}$ ) ( $\epsilon_r=80\sim 100$ ) 的研究具有十分重要的意义<sup>[1]</sup>.

作为  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  体系的一员,  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  以其高的介电常数、适中的  $Q \times f$  值及低的谐振频率温度系数 ( $\epsilon_r=80.35$ ,  $Q \times f=8805\text{GHz}$ ,  $\tau_f=-11.7\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )<sup>[2]</sup> 引起了人们的广泛关注. 但通常  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  陶瓷采用传统固相混合法制备, 存在诸如高的煅烧、烧结温度及组分不均匀等固有缺点, 常导致高的能耗及烧结体微结构的不均匀性<sup>[1]</sup>.

为克服固相混合法的这些缺点, 诸如水热、溶胶 - 凝胶、微乳液、共沉淀及燃烧合成等湿化学法已被广泛采用<sup>[3~10]</sup>. 在这些湿化学方法中, 以聚合物为前驱体的溶胶 - 凝胶过程由于具有简单、灵活及低的合成温度等特点而受到了广泛关注<sup>[11]</sup>. 最近, 对于  $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  粉体的溶胶 - 凝胶合成也有一些文献报道. 如 Xu 等人<sup>[12,13]</sup> 研究了  $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  ( $x=2/3$ ) 的 EDTA 聚合物分解合成; Hoffmann 等人<sup>[14]</sup> 通过溶胶 - 凝胶法制备了  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  粉体, 并研究了在不同温度下煅烧对其介电性能的影响.

收稿日期: 2005-12-27, 收到修改稿日期: 2006-03-07

作者简介: 左名文 (1979-), 男, 博士研究生.

在本论文中,我们以柠檬酸盐为前驱体采用聚合物分解法合成  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , 研究了该过程的相演化及反应步骤, 并将其过程与草酸盐共沉淀法合成  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  作了比较.

## 2 实验过程

### 2.1 样品制备

聚合物分解法的工艺流程如图 1 所示. 采用  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  及  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  为原料, 先称取一定量的  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , 在其中加入适量的乙二醇后搅拌. 然后往上述溶液中加入一定量的柠檬酸溶液, 在磁力搅拌器中搅拌. 待整个溶液变澄清后, 加入  $\text{BaCO}_3$ , 完全溶解后, 加入化学计量的  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  溶液, 充分搅拌后用稀释的氨水调节溶液的 pH 值至 6. 在  $80^\circ\text{C}$  的温度下油浴蒸发掉过量的水后, 溶液逐渐变为高粘度的透明凝胶. 在  $140^\circ\text{C}$  的温度下加热 2h 以促进酯化反应的发生, 之后进一步在  $250^\circ\text{C}$  加热 30min, 凝胶变为黑色蓬松的海绵状物质. 整个过程中未出现浑浊或沉淀的迹象. 为进一步得到  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  陶瓷粉体, 上述树脂状物质被碾碎后在  $600\sim 1200^\circ\text{C}$  加热 3h.

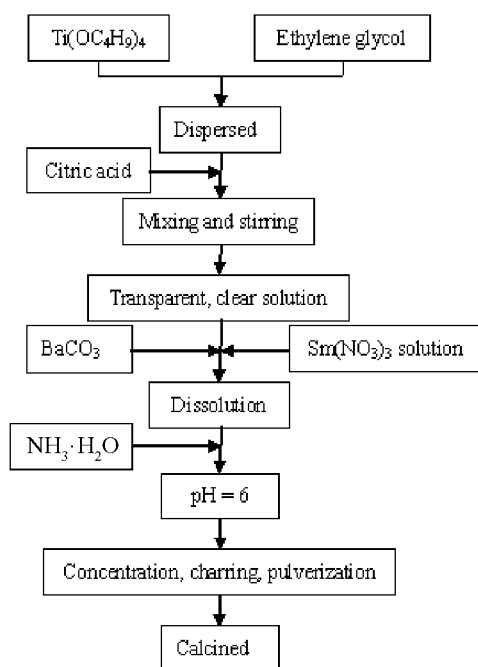


图 1 聚合物分解法制备  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  的工艺流程

Fig. 1 Flow chart for the preparation of  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic powders by the polymeric precursor method

在共沉淀法中, 采用  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  及  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  为原料, 工艺流程如图 2 所示. 在烧杯里称取一定量的  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , 加入  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . 加入一定量的  $\text{HNO}_3$  溶液搅拌后得到一澄清透明的溶液, 用于滴定草酸铵水溶液 (摩尔比为  $\text{Ba}^{2+}:\text{Sm}^{3+}:\text{Ti}^{4+}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-}=1:2:4:13.5$ ). 滴定速率约为  $5\text{mL}/\text{min}$ , 滴定过程中溶液的 pH 值用稀释的氨水控制在  $7\sim 8$  之间.

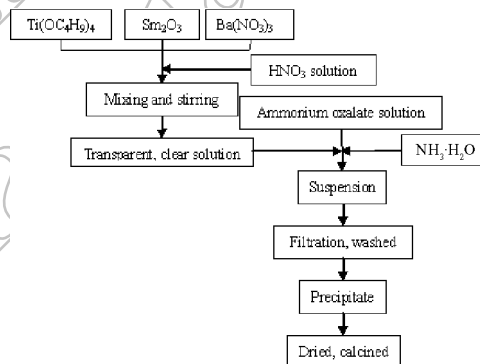


图 2 草酸盐共沉淀法制备  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  的工艺流程

Fig. 2 Processing procedure used for preparing  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic powders by the controlled co-precipitation method

滴定完成后, 沉淀物先水洗三次, 然后用无水乙醇洗三次. 在  $80^\circ\text{C}$  烘干后在不同温度煅烧以得到纯的  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  的完全沉淀用以下反应控制:  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  反应生成白色  $\text{BaSO}_4$  沉淀,  $\text{Sm}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  反应生成白色  $\text{SmF}_3$  沉淀, 在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的存

在下,  $\text{Ti}^{4+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成黄色  $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2$  溶液. 检验结果发现, 滤液中不存在明显的  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$ , 表明这些离子已完全进入沉淀物中.

## 2.2 表征分析

采用微分热分析 (DTA) 和热重分析 (TG)(STA 449C, Netzsch, Germany) 来研究前驱体的分解过程, 升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , 采用空气气氛. 用傅立叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Nicolet 7000-C) 分析前驱体在不同温度煅烧后的结构. 煅烧粉体的晶相组成通过 XRD 衍射分析 (XRD, Model D/max Rint2550 Rigaku CO., Tokyo, Japan) 得到, 采用  $\text{CuK}\alpha$  衍射, 扫描速率为  $4^\circ/\text{min}$ ,  $2\theta$  范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ . 粉体的粒径分布和形貌采用场发射扫描电镜观测.

## 3 结果和讨论

图 3 给出了  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  聚合物分解法制备的粉体的热分析结果. 在  $100^\circ\text{C}$  之前出现第一次质量损失, 对应于 DTA 曲线中位于  $80^\circ\text{C}$  附近的吸热峰, 是由前驱体的脱水造成. DTA 曲线中在 345 和  $460^\circ\text{C}$  附近出现两个放热峰, 同时伴随着第一次和第二次质量的急剧损失, 是由有机物分解和氧化所致. TG 曲线显示前驱体在  $700^\circ\text{C}$  后质量几乎不再发生大的变化.

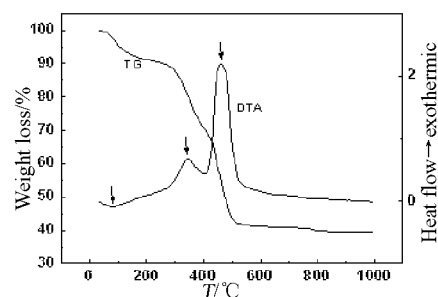


图 3  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  聚合物前驱体的 TG 和 DTA 曲线

Fig. 3 TG and DTA results for the  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  polymeric precursor

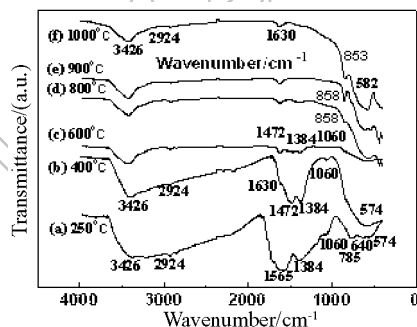


图 4  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  聚合物前驱体在不同温度煅烧后的 FT-IR 谱

Fig. 4 FT-IR patterns of  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  polymeric precursor calcined at different temperatures

图 4 给出了聚合物前驱体在不同温度煅烧后的 FT-IR 谱. 谱图 (a) 中位于  $3426$ 、 $2924\text{cm}^{-1}$  的吸收带分别对应于 O-H 和 C-H 的伸缩振动模<sup>[15,16]</sup>,  $1565\text{cm}^{-1}$  处的吸收带对应于桥键络合物中 COO 的反对称伸缩振动模<sup>[17]</sup>,  $1384\text{cm}^{-1}$  处的吸收带对应于单齿络合物中 COO 的伸缩振动模,  $1060\text{cm}^{-1}$  处的吸收带对应于  $\text{CO}_3^{2-}$  的振动<sup>[15,16]</sup>,  $785$ 、 $640$ 、 $574\text{cm}^{-1}$  处的吸收带对应于 Ti-O 振动<sup>[15~18]</sup>. 在  $400^\circ\text{C}$ ,  $1565\text{cm}^{-1}$  处吸收带消失, 在  $1472$ 、 $1630\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收带分别对应于  $\text{CO}_3^{2-}$  的吸收带<sup>[19,20]</sup> 和单齿络合物中 COO 的振动<sup>[15]</sup>. 随温度的进一步升高,  $1472$ 、 $1384$ 、 $1060\text{cm}^{-1}$  等吸收带逐渐变弱, 在  $800^\circ\text{C}$  完全消失, 表明此时有机物的分解已基本完成. 谱 (d) 中出现的位于  $853\text{cm}^{-1}$  处的吸收带对应于 Sm-O 的伸缩振动模<sup>[21]</sup>, 随煅烧温度的升高其强度有所增强.

图 5 为  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  聚合物分解法制备粉体在不同温度煅烧后的 XRD 衍射图谱, 作为

对比, 图 6 给出了草酸盐法制备的沉淀物在不同温度煅烧后的 XRD 衍射图谱. 可以看到, 在聚合物分解法中, 在  $1000^{\circ}\text{C}$  的较低温度下就可以得到纯的  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  相; 而在共沉淀法中, 与固相法相似, 需要  $1300^{\circ}\text{C}$  的高温才能得到纯的  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  相<sup>[1,22]</sup>. 通常在粉体制备中, 化学法的合成温度比普通固相法要低很多, 因为前者反应各组分的均匀性要远远好于后者, 而上面的结果却很难用制备过程中粉体各组分混合的均匀度来解释, 因为, 一般而言, 共沉淀法合成粉体时反应物各组分的分布也是相当均匀的, 至少比普通固相法的均匀性要好很多, 但粉体的煅烧温度却与固相法相似. 进一步的研究表明, 导致所需不同合成温度的更重要的原因是两者具有完全不同的相演化行为与反应步骤. 在聚合物分解法中, 其相变过程如图 5 所示, 粉体在  $600^{\circ}\text{C}$  加热 3h 后仍呈现无定型态. 加热到  $800^{\circ}\text{C}$ , 出现  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  与  $\text{SmTiO}_3$  相, 其中  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  为主晶相. 进一步加热到  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SmTiO}_3$  相消失, 开始出现  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  与  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  相的衍射峰. 当温度上升至  $1000^{\circ}\text{C}$  时, 除了  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  外, 未发现其他相的存在. 概括而言, 在聚合物过程中, 前驱体受热分解产生  $\text{SmTiO}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  和  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  中间相, 它们通过以下反应生成  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  相:



与 XRD 的分析结果相比, 图 3 中的 DTA 曲线自  $500^{\circ}\text{C}$  后即未能再观测到明显的热效应峰, 这可能是由于反应过程中吸热、放热效应相抵消或反应本身热效应不明显所致, 在一些文献<sup>[13,17,23]</sup>中也出现了类似现象.

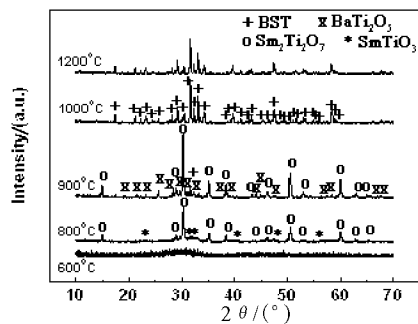


图 5 聚合物分解法制备粉体在不同温度煅烧后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  polymeric precursor calcined at various temperatures for 3h in air

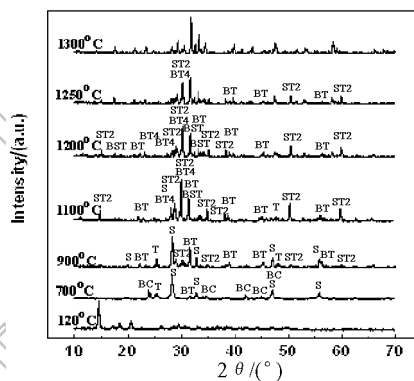
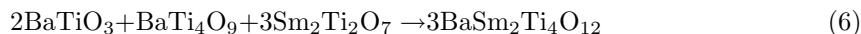
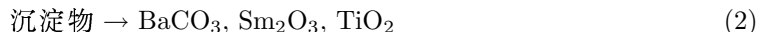


图 6 草酸盐共沉淀法制备粉体在不同温度煅烧后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  precipitated precursor calcined at different temperatures for 3h in air

S= $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , T= $\text{TiO}_2$ , BC= $\text{BaCO}_3$ , BT= $\text{BaTiO}_3$ , ST<sub>2</sub>= $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , BT<sub>4</sub>= $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , BST= $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

与聚合物分解法相比, 共沉淀法的相演变行为完全不同. 如图 6 所示, 在  $700^{\circ}\text{C}$  煅烧后, 粉体的 XRD 图谱呈现出  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的衍射峰 (沉淀物的组成还有待进一步确定). 在  $900^{\circ}\text{C}$  加热, 开始出现  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  相的衍射峰, 同时  $\text{BaCO}_3$  相消失. 升温至  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  相量逐渐减少,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 、 $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  相开始形成. 继续加热至  $1200^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  相消失. 在  $1300^{\circ}\text{C}$ , 单一相的  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  形成. 根据上述相演变过程, 我们推导出以下的反应步骤:



显然, 该反应步骤与固态反应相类似<sup>[1,22]</sup>.

图 7 给出了聚合物分解法制备的粉体在  $1000^\circ\text{C}$  煅烧 3h 后的 SEM 照片. 可以看到, 所得粉体为比较小的一次粒子的团聚体. 柠檬酸和乙二醇形成的硬树脂状中间体及相对较高的温度导致合成过程中粉体不可避免地产生团聚<sup>[24]</sup>.

## 4 结论

采用聚合物分解法合成了  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  粉体, 在  $1000^\circ\text{C}$  的低温下煅烧前驱体获得单一相的  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , 相比之下, 在草酸盐共沉淀法中则需要  $1300^\circ\text{C}$  的高温才能得到纯的  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . 两者所需的合成温度截然不同主要是由于具有不同的相演变行为和反应步骤所致. 在共沉淀法中, 反应步骤与在固相法中相似, 故其合成温度高; 而在聚合物分解法中, 由于生成了  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  中间相, 从而促进了  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  相在低温下的形成.

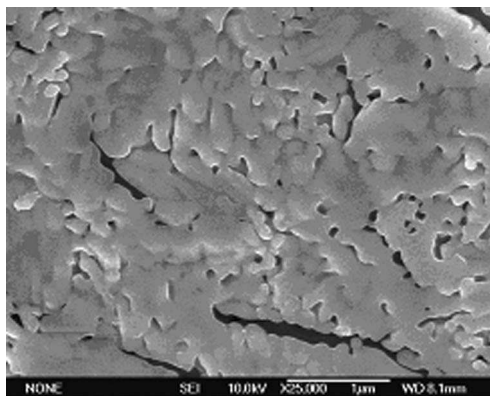


图 7 聚合物分解法制备粉体在  $1000^\circ\text{C}$  煅烧 3h 后的 SEM 照片

Fig. 7 FESEM micrograph of  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  polymeric precursor heated at  $1000^\circ\text{C}$  for 3h in air

## 参考文献

- [1] Belous A G, Ovchar O V. *J. Mater. Res.*, 2001, **16** (8): 2350-2356.
- [2] Ohsato H, Ohhashi T, Kato H, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34** (1): 187-191.
- [3] Chen D, Jiao X, Zhang M. *Mater. Res. Bull.*, 2000, **35**: 2101-2108.
- [4] 杨群保, 李永祥, 殷庆瑞, 等 (Yang Qun-Bao, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (6): 1135-1140.
- [5] Weng M H, Liang T J, Huang C L. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 1693-1698.
- [6] 柯 华, 许雪芹, 王 文, 等 (KE Hua, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 373-378.
- [7] Lee Y C, Liang M H, Hu C T, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 2755-2758.
- [8] 潘庆谊, 徐甲强, 刘宏民, 等 (PAN Qing-Yi, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (1): 83-89.
- [9] Kakegawa K, Wakabayashi T, Sasaki Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **69** (4): C82-C83.
- [10] Yue Z X, Zhou J, Wang X H, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**: 189-193.
- [11] Saha S K, Pathak A, Pramanik P. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14**: 35.
- [12] Xu Y B, Huang G H, He Y Y. *Ceram. Int.*, 2005, **31**: 21-25.
- [13] Xu Y B, He Y Y. *Ceram. Int.*, 2002, **28**: 75-78.
- [14] Hoffmann C, Waser R. *Ferroelectrics.*, 1997, **201**: 127-135.

- [15] Durán P, Capel F, Gutierrez D, *et al. J. Mater. Chem.*, 2001, 11: 1828–1836.
- [16] Durán P, Capel F, Tartaj J, *et al. J. Mater. Res.*, 2001, **16**: 197–200.
- [17] Xu Y B, Lu P X, Huang G H, *et al. Mater. Chem. Phys.*, 2005, **92**: 220–224.
- [18] Durán P, Gutierrez D, Tartaj J, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 797–807.
- [19] Hennings D, Mayr W. *J. Solid. State. Chem.*, 1978, **26**: 329–338.
- [20] Nyquist R A, Kagel R O. *Infrared spectra of inorganic compounds*, New York: Academic Press, 1971. 79.
- [21] Liu T, Zhang Y H, Shao H Y, *et al. Langmuir*, 2003, **19**: 7569–7572.
- [22] Cheng P S, Yang C F, Chen Y C, *et al. Ceram. Int.*, 2000, **26**: 877–881.
- [23] Xu Y B, Yuan X, Lu P X, *et al. Mater. Chem. Phys.*, 2006, **96**: 427–432.
- [24] Pechini M P. United States Patent No. 3,330,697, 11 July 1967.

## Synthesis of $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ *via* Polymeric Precursor method

ZUO Ming-Wen, LI Wei, SHI Jian-Lin

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** A polymeric precursor method by using citric acid as the chelating agent was investigated and single-phase and well-crystallized  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powder was synthesized at  $1000^\circ\text{C}$  for 3h. As a comparison, an oxalate co-precipitation method was applied to synthesize  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powder, but  $1300^\circ\text{C}$  was needed to get the pure  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . The different phase behavior and reaction sequences are here believed to answer for the different calcining temperatures needed *via* these two wet chemical methods. In the co-precipitation method, when heating the precipitate, intermediate phase  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  reacts with  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  and  $\text{BaTiO}_3$  to produce  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , which is similar to the solid-state route. As to the polymeric precursor route, however,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  intermediate phase produces during the thermal decomposition process, which results in totally different reaction sequences from the solid-state reaction mechanism, and promotes the formation of  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  phase.

**Key words**  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ; microwave ceramics; chemical synthesis; reaction mechanism