

锶钽氧氮化物功能陶瓷的高效合成、致密化及介电性能研究

李俊生, 曾良, 刘荣军, 王衍飞, 万帆, 李端

(国防科技大学空天科学学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘要: AB(O,N)₃ 型钙钛矿氮氧化物是一类新型功能陶瓷材料, 具有独特的介电/磁/光催化等性能, 在能源存储与转化领域应用前景广阔, 但传统制备工艺耗时且产物纯度较低。本研究以尿素为氮源、金属氧化物为前驱体, 采用无压放电等离子烧结设备一步合成了钙钛矿氮氧化物 SrTa(O,N)₃ 陶瓷粉体, 并实现了快速致密化。深入研究了升温速率和合成温度对粉体组成与微观形貌的影响, 并对优化后制备的陶瓷块体进行了介电性能表征。结果表明, 较高的升温速率和适中的合成温度有利于氮化反应的充分进行, 在 100 °C/min 和 1000 °C 下制得的 SrTa(O,N)₃ 粉体纯度最高, 氧氮化物相含量约 97%, 粒径分布区间为 100~300 nm, Sr、Ta、O、N 四种元素分布均匀。较优的致密化工艺为烧结温度 1300 °C、升温速率 300 °C/min、保温时间 1 min, 经烧结制得的 SrTa(O,N)₃ 陶瓷试片致密度可达 94% 以上, 且纯度很高, 该材料在 300 Hz 时的介电常数高达 8349, 介电损耗为 10⁻⁴ 量级, 优于文献报道值。本研究制备的 SrTa(O,N)₃ 陶瓷的高介电常数与致密度和纯度的调控密不可分, 这是因为气孔和杂质会降低材料介电常数, 高致密度和高纯度是 SrTa(O,N)₃ 氧氮化物陶瓷获得优异介电性能的关键。

关键词: 钙钛矿; 氧氮化物; 尿素; 放电等离子烧结; 介电常数

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Functional Strontium Tantalum Oxynitride Ceramics: Efficient Synthesis, Densification and Dielectric Performance

LI Junsheng, ZENG Liang, LIU Rongjun, WANG Yanfei, WAN Fan, LI Duan

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The perovskite-type oxynitride with AB(O,N)₃ formula is a new type of functional ceramic materials, which have unique dielectric/magnetic/photocatalytic properties and prospective applications in the field of energy storage and conversion. However, the traditional preparation process takes a long time and the product purity is low. In this study, SrTa(O,N)₃ ceramic powder was synthesized and densified by a pressureless spark plasma sintering equipment with urea as nitrogen source and metal oxides as precursors. Effects of heating rate and synthesis temperature on the composition and microstructure of the powder were deeply investigated, and the dielectric properties of the optimized ceramic bulks were characterized. The results show that higher heating rate and moderate synthesis temperature are beneficial to sufficient nitridation, while the SrTa(O,N)₃ powder prepared at 100 °C/min and

收稿日期: 2023-01-16; 收到修改稿日期: 2023-02-09; 网络出版日期: 2023-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(51702361) National Natural Science Foundation of China (51702361)

作者简介: 李俊生(1982-), 男, 副研究员. E-mail: charlesljs@163.com

LI Junsheng (1982-), male, associate professor. E-mail: charlesljs@163.com

通信作者: 李端, 副研究员. E-mail: duan_li_2016@163.com

LI Duan, associate professor. E-mail: duan_li_2016@163.com

1000 °C possesses the highest purity (~97% oxynitride phase content) with a particle size distribution of 100–300 nm. Elements of Sr, Ta, O and N are evenly distributed. The optimized densification process is firstly sintering at 1300 °C, with heating rate of 300 °C/min, and dwelled for 1 min. After sintering, the density of SrTa(O,N)₃ ceramic pellet can reach >94% with a high purity. Dielectric constant and loss tangent of the material are 8349 and 10⁻⁴ level at 300 Hz, respectively, which are superior to that reported in the literature. The high dielectric constant prepared in this study is closely related to standard density and purity, because the existence of pores and impurities can reduce the dielectric constant of materials. Therefore, high density and purity are the key factors to obtain excellent dielectric properties of SrTa(O,N)₃ oxynitride ceramics.

Key words: perovskite; oxynitride; urea; spark plasma sintering; dielectric constant

钙钛矿类氧氮化物(Perovskite-type Oxynitride)是一类新型功能陶瓷材料。它由相应的钙钛矿类氧化物晶体结构中引入氮原子得到,分子式多为 ABO₂N 或 A₂BO₃N,其中 A 通常为稀土元素、碱土元素或碱金属元素, B 为过渡金属元素。1982 年, Marchand 等^[1]首次合成了 Nd₂AlO₃N 氧氮化物,1986 年,钙钛矿 SrNbO₂N 被同一课题组报道^[2]。与传统的氧化物或氮化物材料相比,氧氮化物在光学、光催化、高介电、铁电/压电和巨磁阻等领域有一系列新特性^[3-5]。例如,钙钛矿氧化物粉末一般为白色,而氧氮化物可呈现出多种不同的颜色^[6-7];相比于氧化物,其有较宽的可见光吸收带^[8],可作为催化剂进行可见光催化水产氢气或氧气^[9];另外,一些氧氮化物具有优异的铁电性或极高介电常数^[10]。钙钛矿氧氮化物 SrTa(O,N)₃ 的晶体空间群为 I4/mcm (四方晶系), Ta 元素与 O/N 元素形成 Ta(O,N)₆ 八面体, Ta 元素位于八面体中心, Sr 元素位于八面体间隙。八面体倾斜导致晶体极化增加,赋予材料优异的介电性能。Kim 等^[11]合成了 SrTaO₂N,其介电常数可达 3000。Zhang 等^[12]通过加入烧结助剂对 SrTaO₂N 粉体进行烧结,得到致密的氧氮化物块体,其介电常数高达 7800。

SrTa(O,N)₃ 粉体的制备方法主要有高温固相-氮化合成法、软化学合成法和一步合成法等。高温固相-氮化法由两步实现,首先合成氧化物前驱体 (Sr₂Ta₂O₇),然后在高温和氮气气氛中(>1000 °C)进行氮化,最后得到氧氮化物材料。Chen 等^[13]和 Hosono 等^[14]采用固相合成法,将一定配比的 SrCO₃-Ta₂O₅ 混合物于 1200 °C 煅烧数次,得到 Sr₂Ta₂O₇ 粉体,再与氮气反应得到 SrTaO₂N。软化学法是采用溶胶-凝胶、共沉淀等湿化学方式制备前驱体 Sr₂Ta₂O₇,再在高温(>1000 °C)下氮化处理。Rachel 等^[15]通过软化学法制备 Sr₂Ta₂O₇,即先将化学计量比的 Sr(NO₃)₂ 与 TaCl₅ 粉末溶解于无水乙醇和柠檬酸中,搅拌 12 h 即得到稳定的 Sr-Ta-柠檬酸

络合物,将溶剂在 90 °C 加热 12 h,得到一种多泡的凝胶,继续加热至 120、200 °C 并在 650 °C 灼烧后得到干凝胶前驱体。最后在 1000 °C 空气气氛中煅烧 24 h,得到前驱体 Sr₂Ta₂O₇。一步法是以同时含有两种金属阳离子和氮元素的化合物为原料,高温下一步反应得到氧氮化物。Clarke 等^[16]采用 SrO 与 TaON 在 1500 °C 氮气气氛中反应 3 h,得到纯相 SrTaO₂N。Sun 等^[17]以 Ta₃N₅ 和 SrCO₃ 为原料,在 1100 °C 氮气中煅烧后制得纯相 SrTaO₂N。然而,上述方法的共同缺点是制备工艺复杂、反应时间较长。

近年来,以尿素为氮源合成氧氮化物陶瓷的工艺被广泛关注^[18]。其基本原理是,将尿素和含有金属阳离子的化合物混合,在较低温度下直接反应制得氧氮化物,即 AO_x+BO_y+CO(NH₂)₂ → AB(O,N)₃+H₂O+CO₂。与其他方法相比,其原料价格低廉,制备效率高,易于实现大规模生产。常规加热方法的升温速率低、加热时间长,且反应温度高,尿素在低温下就大量分解,导致氮化效率和产物纯度偏低。放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS)技术是近几十年来快速发展的新型烧结技术^[19-20]。其基本原理是利用焦耳效应和电场效应进行高效加热,相对传统烧结方法具有升温快、温度低、耗时短等优点,适用于难烧结材料的快速致密化。改造 SPS 设备可快速合成陶瓷粉体^[21-22],结合尿素法制备氧氮化物,制备时间比传统工艺大幅缩短,是一种高效合成粉体的新方法。

将氧氮化物粉体固结制成陶瓷块体不仅对材料性能评价很重要,而且对其在功能器件上的应用也是必要的^[1,6-8]。研究表明,钙钛矿型氧氮化物很难烧结,因为所需的完全致密化温度往往超过其热力学分解温度^[8]。Hosono 等^[23]向 BaTaO₂N 粉体中加入质量分数 2.5% 的 BaCO₃ 粉末作为烧结助剂,先后在 46 MPa 轴向压力、150 MPa 冷等静压压力下进行压片,然后在 0.2 MPa N₂、1400 °C 下烧结制得

BaTaO₂N 陶瓷, 并在高温下氮化处理, 最终得到的产物相对密度为 73.0%。该工艺需在较高温度下进行长时间保温, 导致氧氮化物的严重分解, 进而影响产物纯度。因此, 获得高纯度(氧氮化物相 $\geq 95\%$ (质量分数))和高密度(相对密度 $>93\%$)钙钛矿氧氮化物陶瓷是研究中的关键问题。Li 等^[20]以 LaTiO₂N 为研究对象, 在热稳定性研究的基础上, 利用 SPS 在 1350 °C、125 MPa 烧结压力制得致密 LaTiO₂N 块体, 其相对密度为 94%, LaTiO₂N 相含量为 86%(质量分数)。这表明 SPS 有望在稀土钙钛矿氧氮化物致密块体中得到应用, 其相较传统烧结方法显示出了巨大优势。

本研究采用改进的无压 SPS 设备快速合成 SrTa(O,N)₃ 粉体, 并利用 SPS 技术高效致密化。同时, 研究升温速率和制备温度等合成条件对粉体组成与微观形貌的影响, 最后对陶瓷的介电性能进行表征分析。

1 实验方法

1.1 实验原料

实验所用的碳酸锶(SrCO₃)粉体, 平均粒径为 0.5 μm, 纯度 99.9%, 由上海麦克林生化科技有限公司提供; 五氧化二钽(Ta₂O₅)粉体, 平均粒径为 0.5 μm, 纯度 99.99%, 由上海麦克林生化科技有限公司提供; 尿素(CO(NH₂)₂), 纯度 99.0%, 由台山市粤侨试剂塑料有限公司提供; 烧结气氛氮气(N₂), 纯度 99.999%, 由长沙京湘气化工厂提供; 球磨介质无水乙醇(C₂H₅OH), 分析纯, 由湖南师范大学化学试剂厂生产。

1.2 样品制备

SrTa(O,N)₃ 陶瓷试片的制备流程如图 1 所示。

粉体合成: 将一定比例的 SrCO₃、Ta₂O₅ 与 CO(NH₂)₂ 溶于无水乙醇制成浆料, 球磨使其均匀混合, 然后充分干燥, 得到混合前驱体, 根据课题组前期对 ATaO₂N(A=Ba, Eu)氧氮化物的合成工艺探索经验, SrCO₃、Ta₂O₅ 与 CO(NH₂)₂ 的最优物质的量比例为 1:1:8, 最优球磨时间为 4 h; 将混合前驱体放入氧化铝坩埚中, 在放电等离子烧结设备中进行无压煅烧, 氮化反应在氮气气氛中进行, 以一定的速率升到合成温度并保温 1 min, 最后自然冷却至室温。通过改变升温速率(10 °C/min(传统无压烧结炉), 100 °C/min(无压 SPS 炉))和合成温度(800、900、1000、1100 和 1200 °C), 得到不同的氧氮化物粉体(表 1), 其样品编号分别为 STON-1000-10(合

成温度 1000 °C、升温速率 10 °C/min)、STON-800-100(合成温度 800 °C、升温速率 100 °C/min, 下同)、STON-900-100、STON-1000-100、STON-1100-100 和 STON-1200-100。

粉体烧结: 以合成的高纯度 SrTaO₂N 粉体作为前驱体, 采用放电等离子烧结装置(SPS-3.20 mkII, Sumitomo Coal Mining, Tokyo, Japan)在加压条件下进行。将~2 g 的 SrTaO₂N 粉末预压装入内径为 10 mm 的圆柱形石墨模具中, 在前 3 min 内, 温度自动升高到 600 °C; 随后, 通过聚焦在模具表面的辐射测温计监测温度, 并持续施加 100 MPa 的单向机械压力直到加热结束, 自然冷却至室温, 烧结气氛为氮气(约 7.09×10^4 Pa)。将烧结后的样品表面进行打磨, 以除去残碳。样品分别标记为 STON-SPS-1~STON-SPS-8。

1.3 实验表征

采用 Bruker Advanced D8 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD)测试粉末的物相组成, 并用 TOPAS 4.2 数据软件进行 Rietveld 精修。采用 Bruker Senterra 型拉曼光谱仪研究粉末的化学键结构。采用 Thermo ESCALAB 250 Xi 型光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析样品的元素组成, 能谱仪以 Al K_α 单色化 X 射线(1486.6 eV)为光源, 束斑直径 500 nm, 功率 150 W, 能量分析器固定透射能为 20 eV。采用日本 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察样品的微观形貌, 并利用能谱仪测元素分布及含量, 测试前对样品喷金处理 2 min。采用阿基米德法测量计算试片的密度和气孔率。采用平行板电容法在 Partul DMS-2000 高低温介电温谱测量系统上测试试片的介电性能(相对介电常数 ϵ_r 和损耗角正切 $\tan\delta$), 测试时将氧氮化物粉体制成 $\phi 10$ mm \times 1 mm 的圆片, 双面涂敷 Ag 电极。测试频率范围为 40 Hz~1 MHz。

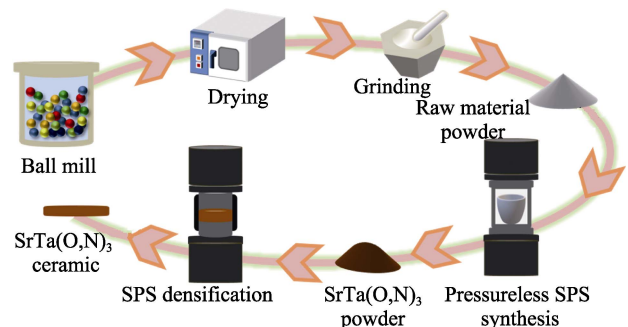


图 1 SrTa(O,N)₃ 陶瓷试片的制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of the SrTa(O,N)₃ ceramic bulk

2 结果与讨论

2.1 升温速率对 SrTaO₂N 粉体组成和微观形貌的影响

升温速率是尿素法工艺的关键参数之一。根据化学热力学原理,尿素在较低温度下即可发生分解反应,大量氮源过早损失,导致反应体系达到生成氧氮化物的较高温时氮化程度低,产物纯度不高。因此,须从调控化学动力学入手,即调节升温速率来抑制氧氮化物分解。研究采用的样品为 STON-1000-10 和 STON-1000-100,其他合成工艺条件(尿素含量 8 倍化学计量比、球磨时间 2 h、反应温度 1000 °C、保温时间 1 min)均相同,结果如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,当升温速率为 10 °C/min 时, O/N 为 3.37,远高于化学计量比 2.0,表明氮化程度低;而当升温速率为 100 °C/min 时, O/N 为 1.68,与理论值较接近,氮化程度明显提高。这是由于当升温速率较高时,尿素处于低温的时间短,分解少,保留了大量氮源至合成氧氮化物所需的高温,从而抑制了分解。

图 2 为不同升温速率所得产物的 XRD 谱图(a)和 Raman 谱图(b)。图 2(a)中 STON-1000-100 呈现

出 SrTaO₂N 的特征峰: 22.0°(110)、31.4°(112)、44.9°(004)、50.6°(130)、55.9°(132)、65.5°(224)、70.0°(042)、74.4°(240); 而 STON-1000-10 则出现了大量 Sr₂Ta₂O₇ 和 Ta₃N₅ 的特征峰,且 Sr₂Ta₂O₇ 的衍射峰较 SrTaO₂N 还要强图 2(b)中,在拉曼位移为 250、450、670 和 840 cm⁻¹附近的特征峰为 Ta(O,N)₆ 八面体的振动峰,470 cm⁻¹附近的尖峰为 Ta-N 的特征峰。可见,在较低的升温速率下,尿素在低温下缓慢分解,只有极少部分氮源参与了高温时的反应,原料中的 SrCO₃ 与 Ta₂O₅ 化合生成 Sr₂Ta₂O₇, 导致产物为以 Sr₂Ta₂O₇(白色)为主相的混合物。

进一步由图 3 的光学和 SEM 照片可以看出,两种样品的颜色呈现出明显差异:纯度较高的 SrTaO₂N 样品为亮黄绿色;STON-1000-10 则为白色,表明氧氮化物含量很少,这与 XRD 及 Raman 结果一致。SEM 照片中,STON-1000-10 颗粒形状不规则,尺寸分布较宽;而 STON-1000-100 颗粒较为规则均匀,粒径主要分布在 100~300 nm,这进一步验证了提高升温速率可使氮化反应更充分,产物纯度更高。

2.2 制备温度对 SrTaO₂N 粉体组成和微观形貌的影响

合成温度也是尿素法工艺中的关键参数之一,同时影响化学动力学和热力学。研究采用的样品为

表 1 样品合成条件(升温制度)及元素含量

Table 1 Synthesis conditions (heating strategy) and element content

Sample	Synthesis temperature /°C	Heating rate /(°C·min ⁻¹)	Composition/% (in atomic)				O/N
			Sr	Ta	O	N	
STON-1000-10	1000	10	9.19	11.05	61.51	18.25	3.37
STON-800-100	800	100	14.59	7.74	57.10	20.57	2.78
STON-900-100	900	100	12.60	10.98	50.24	26.18	1.92
STON-1000-100	1000	100	11.74	11.92	47.83	28.51	1.68
STON-1100-100	1100	100	10.63	13.02	44.86	31.49	1.42
STON-1200-100	1200	100	10.11	13.50	44.17	32.22	1.37

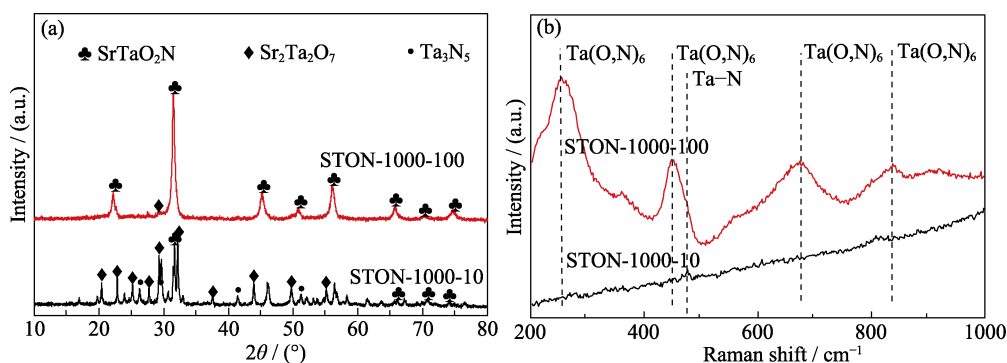


图 2 不同升温速率所得产物的 XRD 谱图(a)和 Raman 谱图(b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of the products obtained at different heating rates

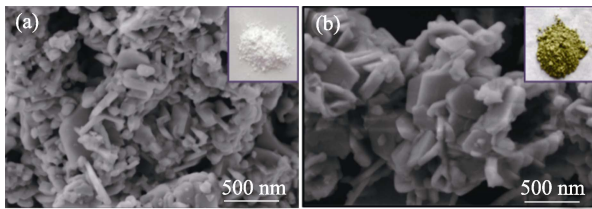


图 3 不同升温速率所得产物的光学与 SEM 照片
Fig. 3 Optical and SEM images of the products obtained at different heating rates
(a) 10 °C/min; (b) 100 °C/min

STON-800-100、STON-900-100、STON-1000-100、STON-1100-100 和 STON-1200-100, 其他合成工艺条件(原料配比尿素量 8 倍、球磨时间 2 h、升温速率 100 °C/min、保温时间 1 min)均相同。

图 4 为不同合成温度所得产物的 XRD 和 Raman 谱图。通过对比 XRD 图谱可以看出, 1000 °C 制备的样品, 其衍射峰均为 SrTaO₂N 特征峰, 没有其他杂峰; 而 800 °C 制备的样品含有大量杂相 Sr₂Ta₂O₇ 和 Ta₃N₅, 900、1100 和 1200 °C 制备的样品也含有少量杂相 Sr₂Ta₂O₇。Raman 谱图则表明, STON-800-100 几乎没有氧氮化物特征峰, 而 STON-1100-100 和 STON-1200-100 则存在 Ta-N 特征峰(强度较小)。同时从表 1 可知, 随着制备温度升高, 样品中 O/N 比逐渐减小, 表明氮化程度逐渐提高。虽然合成温度为 900 °C 时的 O/N 比为 1.92, 相比 1000 °C(1.68)更接近于化学计量比, 但其物相中含有杂相

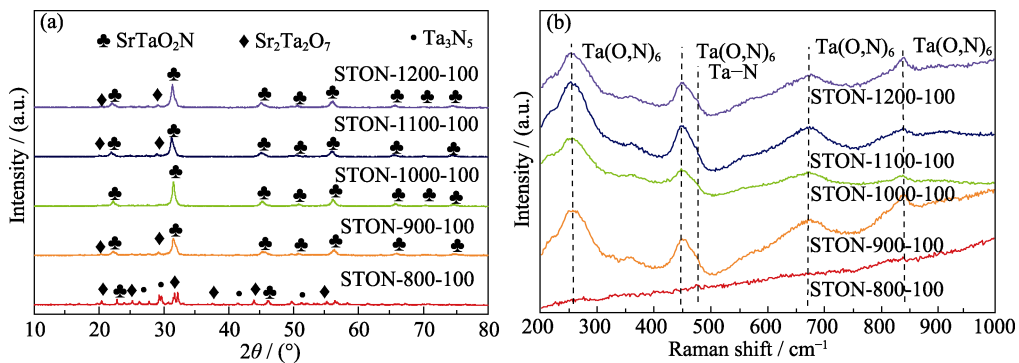


图 4 不同合成温度所得产物的 XRD 图谱(a)和 Raman 图谱(b)
Fig. 4 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of the products obtained at different synthesis temperatures

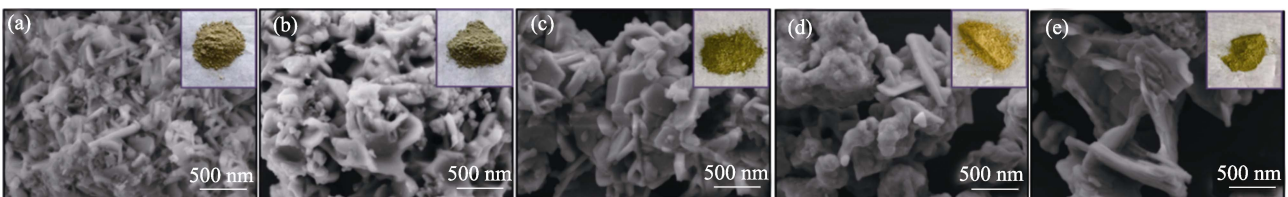


图 5 不同合成温度所得产物的光学与 SEM 照片
Fig. 5 Optical and SEM images of the products obtained at different synthesis temperatures
(a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1000 °C; (d) 1100 °C; (e) 1200 °C

Sr₂Ta₂O₇。根据化学热力学与动力学, 当合成温度较低时(1000 °C 以下), 生成 Sr₂Ta₂O₇ 及 Sr₂Ta₂O₇ 氮化的反应无法充分进行, SrTaO₂N 产物纯度低; 而过高的反应温度(1200 °C 以上)会加快 SrTaO₂N 产物的分解, 当其分解速率大于 Sr₂Ta₂O₇ 氮化的速率时, 产物中的杂质相增多。因此, 合成纯相 SrTaO₂N 需要温度适中。

进一步由图 5 的光学和 SEM 照片可以看出, STON-800-100 呈黄绿色, STON-1100-100 和 STON-1200-100 为亮黄绿色, STON-900-100 展现为褐棕色, 而 STON-1000-100 为棕绿色, 与纯相 SrTaO₂N 的颜色最接近, 表明其杂质含量最低, 这与 XRD 及 Raman 结果相吻合。从 SEM 照片中也可看出, 产物形貌呈球状或多面体状, 随着制备温度升高, 产物粒径逐渐增大, 1000 °C 制备的粉体平均颗粒尺寸为 100~300 nm。

2.3 优化工艺后制得 SrTa(O,N)₃ 粉体的结构与微观形貌

经上述分析得到制备高纯度 SrTa(O,N)₃ 粉体的较优工艺条件为: 升温速率 100 °C/min, 合成温度 1000 °C。采用优化工艺制备了 SrTa(O,N)₃ 粉体, 并表征该粉体的组成与微观结构。

图 6 为 SrTa(O,N)₃ 粉体 X 射线衍射的 Rietveld 精修谱图。结果显示, 产物主要含有 SrTaO₂N 和 Sr₂Ta₂O₇ 两相, 其质量分数分别为 96.88%和

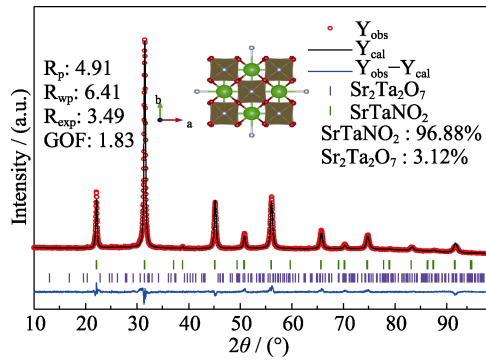


图 6 $\text{SrTa}(\text{O},\text{N})_3$ 粉体 X 射线衍射的 Rietveld 精修谱图
Fig. 6 Rietveld refinement of XRD pattern for $\text{SrTa}(\text{O},\text{N})_3$
Vertical marks indicate the standard Bragg position for SrTaNO_2 (upper) and $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (lower)

3.12%。同时,从图 7 样品 EDS 能谱图中可以看出,四种元素从微观上分布较为均匀,经定量分析得到元素物质的量的比为 $\text{Sr}/\text{Ta}=1.00$, $\text{N}/\text{O}=0.58$,其中 N/O 比略高于理论值(0.5)。这充分说明合成的粉体的纯度很高。

2.4 $\text{SrTa}(\text{O},\text{N})_3$ 陶瓷粉体的致密化及介电性能研究

为得到致密度和纯度都较好的氧氮化物陶瓷块体,研究了上述合成的粉体经不同 SPS 工艺烧结后陶瓷的致密度和相组成。在 100 MPa 压力下,将其在不同温度、保温时间和升温速率下烧结,然后测

量并计算得到陶瓷块体的致密度、开气孔率以及开气孔率与总气孔率之比,结果列于表 2(SrTaO_2N 的理论密度取值 $8.021 \text{ g}/\text{cm}^3$)。表中数据表明,随着 SPS 烧结温度、保温时间和升温速率升高,氧氮化物的致密度也随之提高,其中样品 STON-SPS-7 和 STON-SPS-8 的致密度较高,分别达 94.13% 和 95.62%。图 8 为部分样品的 XRD 谱图,样品 STON-SPS-5 和 STON-SPS-8 中含有明显的 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 杂质,这是由于较长的保温时间和较高的烧结温度导致了氧氮化物部分分解。图 9 为 SPS 烧结所得部分 $\text{SrTa}(\text{O},\text{N})_3$ 样品的 SEM 照片。可以看出,随着烧结温度升高,氧氮化物陶瓷的晶粒长大并不明显,其中样品 STON-SPS-7 的平均晶粒尺寸为 200 nm,显示出 SPS 工艺在提高致密度和抑制晶粒长大方面的巨大优势。综合分析可知,当 SPS 烧结温度为 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、升温速率为 $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保温时间为 1 min 时(即样品 STON-SPS-7), $\text{SrTa}(\text{O},\text{N})_3$ 致密度(94.13%)和纯度综合较好。因此,在此条件进行烧结,可以制得具有较高致密度和纯度的氧氮化物陶瓷。

采用相对介电常数(ϵ_r)和介电损耗角正切($\tan\delta$)两个重要参数评价样品 STON-SPS-7 的介电性能。图 10 为室温、300 Hz~1 MHz 范围内测得的 $\text{SrTa}(\text{O},\text{N})_3$ 陶瓷的介电常数与损耗值。可以看出,介电常数均随频率增大而减小,而介电损耗的变

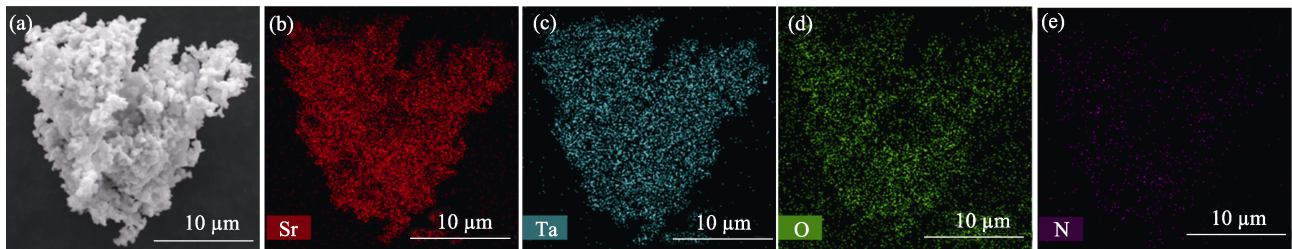


图 7 优化合成制得 $\text{SrTa}(\text{O},\text{N})_3$ 粉体的 SEM 照片和 EDS 元素分布图
Fig. 7 SEM image and EDS mappings of $\text{SrTa}(\text{O},\text{N})_3$ powder prepared under optimized conditions
(a) SEM image; (b) Sr; (c) Ta; (d) O; (e) N

表 2 不同 SPS 工艺所得氧氮化物陶瓷的密度及孔隙率(100 MPa)

Table 2 Density and porosity of oxynitride ceramics prepared by different SPS processes (100 MPa)

Sample	Heating rate/ ($^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Sintering temperature/ $^\circ\text{C}$	Dwell time/min	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Relative density/%	Open porosity/%	(Open porosity/ Total porosity)/%
STON-SPS-1	300	1100	1	5.69	70.94	3.12	10.77
STON-SPS-2	300	1200	1	6.30	78.54	7.54	35.28
STON-SPS-3	300	1250	0	6.93	86.40	4.37	21.90
STON-SPS-4	300	1250	1	7.13	88.89	0.43	3.89
STON-SPS-5	300	1250	3	7.24	90.26	0.57	5.88
STON-SPS-6	200	1300	1	7.37	91.88	0.69	8.53
STON-SPS-7	300	1300	1	7.55	94.13	0.55	9.52
STON-SPS-8	300	1400	1	7.67	95.62	0.49	11.53

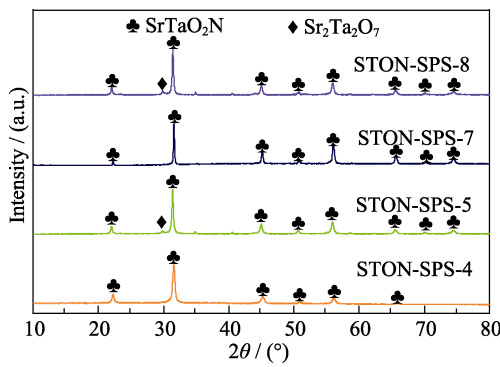


图 8 SPS 烧结所得 SrTa(O,N)₃ 块体的 XRD 谱图
Fig. 8 XRD patterns of SrTa(O,N)₃ bulk obtained by SPS

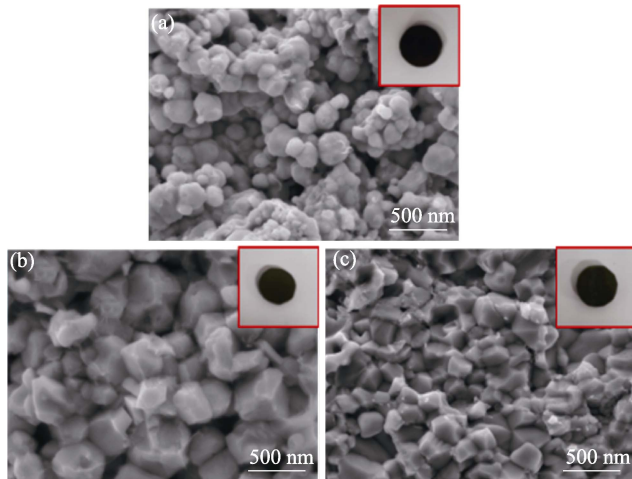


图 9 SPS 烧结所得 SrTa(O,N)₃ 块体的 SEM 和光学照片
Fig. 9 SEM and optical images of SrTa(O,N)₃ bulk obtained by SPS process
(a) STON-SPS-1; (b) STON-SPS-4; (c) STON-SPS-7

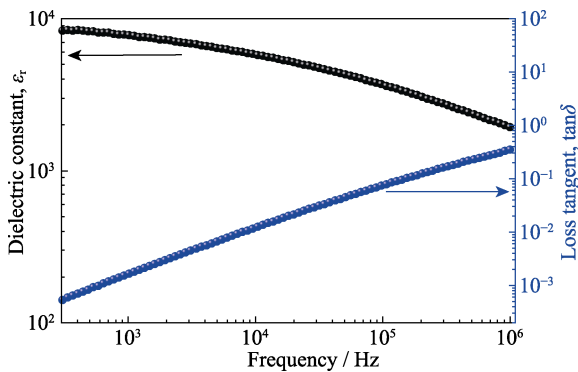


图 10 SrTa(O,N)₃ 陶瓷块体的介电特性曲线(300 Hz~1 MHz)
Fig. 10 Dielectric performance curves of SrTa(O,N)₃ ceramic bulk (300 Hz~1 MHz)

化趋势则相反。在 300 Hz 时, 其介电常数最大为 8349, 损耗仅为 0.00053。由于单相介电材料的介电常数主要取决于电介质的极化, 而 SrTa(O,N)₃ (I4/mcm) 由于 O/N 阴离子的排布可形成极性八面体单元, 同时 O/N 一定程度偏离化学计量比又增大了这种极性, 故其具有极高的介电常数。图 11 为文献报道的致密 SrTa(O,N)₃ 陶瓷在低频下测得

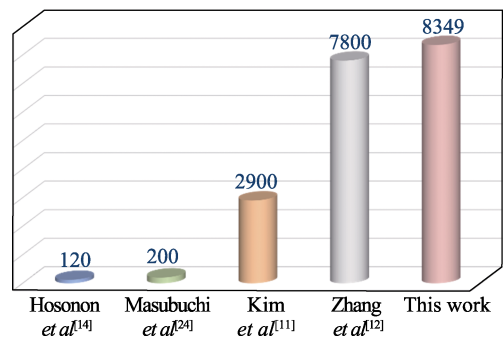


图 11 本工作制备的 SrTa(O,N)₃ 陶瓷低频介电常数与文献报道值比较^[11-12,14,24]

Fig. 11 Dielectric constants at low frequency ranges of SrTa(O,N)₃ ceramic bulk in this work and literatures^[11-12, 14, 24]

的介电常数, 通过比较可以看出, 本研究制备的 SrTa(O,N)₃ 陶瓷常温低频介电常数在所列文献中最高, 这与上述致密度和纯度的调控密不可分: 气孔(与致密度相关)会降低材料介电常数, 而杂质相也会拉低材料的介电常数(Sr₂Ta₂O₇ 介电常数远低于 SrTa(O,N)₃)。因此, 高致密度和高纯度是 SrTa(O,N)₃ 氧氮化物陶瓷获得优异介电性能的关键。

3 结论

研究采用尿素法和放电等离子煅烧技术一步合成了 SrTa(O,N)₃ 粉体, 并通过放电等离子烧结实现了快速致密化。研究了升温速率和合成温度对粉体组成与微观形貌的影响, 并对优化后制备的陶瓷块体进行了介电性能表征。结论如下:

1) 快速升温能从动力学上抑制尿素的分解, 在保留大量氮源的前提下, 使反应体系温度迅速达到氧氮化物生成的温度, 氮化反应更充分, 产物纯度较高; 合成温度需适中, 过高会使氧氮化物分解, 过低则使氮化反应不充分; 优化后的合成温度为 1000 °C, 升温速率为 100 °C/min;

2) 优化后制得的 SrTa(O,N)₃ 粉体纯度最高, 氧氮化物相含量约 97%, 粒径分布区间为 100~300 nm, Sr、Ta、O、N 四种元素分布均匀;

3) 较优的 SPS 工艺为烧结温度 1300 °C、升温速率 300 °C/min、保温时间 1 min。经烧结制得的 SrTa(O,N)₃ 陶瓷试片致密度可达 94% 以上, 且纯度很高;

4) 经测试, 本研究制备的 SrTa(O,N)₃ 陶瓷块体最高介电常数在 300 Hz 时为 8349, 损耗为 0.00053, 远高于相关文献报道值。这得益于材料高的致密度和氧氮化物相纯度。

参考文献:

- [1] MARCHAND R, PASTUSZAK R, LAURENT Y, *et al.* Structure cristalline de $\text{Nd}_2\text{AlO}_3\text{N}$. Détermination de L Ordre oxygène-azote par diffraction de neutrons. *Revue Dechimie Minerale*, 1982, **19(6)**: 684.
- [2] MARCHAND R, PORS F, LAURENT Y. Préparation et caractérisation de nouveaux oxynitrides à structure perovskite. *Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires*, 1986, **23(1)**: 11.
- [3] ZHANG X, LIU X, YAN J, *et al.* Preparation and property of high entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2})\text{TiO}_3$ perovskite ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(4)**: 379.
- [4] LI S, SONG G, ZHANG Y, *et al.* Preparation and physical property of BTO-based multiferroic Ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(1)**: 79.
- [5] FUERTES A. Metal oxynitrides as emerging materials with photocatalytic and electronic properties. *Materials Horizons*, 2015, **2(5)**: 453.
- [6] AGUIAR R. Synthesis, Properties and Applications of $\text{AB}(\text{O},\text{N})_3$ Oxynitride Perovskites. Augsburg: University of Augsburg PhD Thesis, 2009.
- [7] LI W. Formability, Synthesis and Properties of Perovskite-type Oxynitrides. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt PhD Thesis, 2015.
- [8] EBBINGHAUS S G, AGUIAR R, WEIDENKAFF A, *et al.* Topotactical growth of thick perovskite oxynitride layers by nitridation of single crystalline oxides. *Solid State Sciences*, 2008, **10(6)**: 709.
- [9] SEO J, NISHIYAMA H, YAMADA T, *et al.* Visible-light-responsive photoanodes for highly active, stable water oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57(28)**: 8396.
- [10] LI D, ZENG L, LI B, *et al.* Rapid synthesis of dielectric tantalum-based oxynitrides. *Materials and Design*, 2020, **187**: 108416.
- [11] KIM Y I, WOODWARD P M, BABA-KISHI K Z, *et al.* Characterization of the structural, optical, and dielectric properties of oxynitride perovskites AMO_2N (A=Sr, Ba, Ca; M=Ta, Nb). *Materials Chemistry*, 2004, **16(7)**: 1267.
- [12] ZHANG Y R, MASUBUCHI Y, MOTOHASHI T, *et al.* Hot isostatic press sintering and dielectric properties of SrTaO_2N ceramics. *Ceramics International*, 2013, **39(3)**: 3377.
- [13] CHEN D, HABU D, MASUBUCHI Y, *et al.* Partial nitrogen loss in SrTaO_2N and LaTiO_2N oxynitride perovskites. *Solid State Sciences*, 2016, **54(1)**: 2.
- [14] HOSONO A, MASUBUCHI Y, KIKKAWA S, *et al.* Sintering behavior of dielectric SrTaO_2N under high pressure of nitrogen. *Ceramics International*, 2017, **43(2)**: 2737.
- [15] RACHEL A, EBBINGHAUS S G, GÜNGERICH M, *et al.* Tantalum and niobium perovskite oxynitrides: synthesis and analysis of the thermal behaviour. *Thermochim Acta*, 2006, **438(1)**: 134.
- [16] CLARKE S J, HARDSTONE K A, MICHIE C W, *et al.* Rosseinsky. High-temperature synthesis and structures of perovskite and $n=1$ Ruddlesden-popper tantalum oxynitrides. *Chemistry of Materials*, 2002, **14(6)**: 2664.
- [17] SUN S K, MOTOHASHI T, MASUBUCHI Y, *et al.* Direct synthesis of SrTaO_2N from $\text{SrCO}_3/\text{Ta}_3\text{N}_5$ involving CO evolution. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(16)**: 4451.
- [18] LI D, ZHANG C R, LI B, *et al.* Research progress in preparation of nitride ceramic materials by urea process. *Aerospace Material Technology*, 2011, **41(5)**: 1.
- [19] WANG M H, ZHONG H B, FAN Y C, *et al.* Spark plasma sintering of bioactive $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ Ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(8)**: 825.
- [20] LI D, LI W, FASEL C, *et al.* Sinterability of the oxynitride LaTiO_2N with perovskite-type structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **586**: 567.
- [21] LI D, MORAES E G, GUO P, *et al.* Rapid sintering of silicon nitride foams decorated with one-dimensional nanostructures by intense thermal radiation. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014, **15(4)**: 045003.
- [22] LI D, SHEN Z. Rapid sintering of ceramics with gradient porous structure by asymmetric thermal radiation. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(12)**: 3631.
- [23] HOSONO A, SUN S K, MASUBUCHI Y, *et al.* Additive sintering and post-ammonolysis of dielectric BaTaO_2N oxynitride perovskite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(14)**: 3341.
- [24] MASUBUCHI Y, KAWAMURA F, TANIGUCHI T, *et al.* High pressure densification and dielectric properties of perovskite-type oxynitride SrTaO_2N . *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(4)**: 1191.