

准等静压制备 ANbTeO_6 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)透明陶瓷的结构与光学性能李 燕^{1,2}, 赵倩倩¹, 靖正阳¹, 涂兵田^{1,2}, 王 皓^{1,2}

(1. 武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 湖北隆中实验室, 湖北 襄阳 441000)

摘 要: 具有立方晶体结构的缺陷烧绿石 ANbTeO_6 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)陶瓷是一类颇具潜力的新型透明陶瓷材料, 但 RbNbTeO_6 透明陶瓷制备鲜见报道, 且 A 位离子对透明陶瓷的结构及其光学性能的影响尚缺乏研究。本工作采用固相反应合成了 KNbTeO_6 (KNT)和 RbNbTeO_6 (RNT)单相陶瓷粉体, 通过无压预烧结合准等静压烧结制备出了光学性能优良的透明陶瓷, 系统比较了二者的光学带隙、折射率与色散、红外截止波长。结合对 2 种材料的晶体结构分析, 发现晶格常数随 A 位离子半径从 $10.2479 \text{ \AA}$ (KNT)增大为 $10.2580 \text{ \AA}$ (RNT), 但 $(\text{Nb/Te})-\text{O}$ 键长变化不大。与 KNbTeO_6 (2.23 eV)相比, RbNbTeO_6 透明陶瓷的带隙减小到 2.20 eV, 导致可见光吸收边略微红移; 分子电子极化率和晶胞体积增大使材料在 589.3 nm 处的光学折射率从 1.973 (KNT)上升至 2.013 (RNT); $(\text{Nb/Te})\text{O}_6$ 八面体振动的减弱使 RNT 的红外截止波长拓宽了约 $0.3 \mu\text{m}$ 。本研究有助于加深对 ANbTeO_6 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)缺陷烧绿石透明陶瓷组成、结构与光学性能关系的认识。

关键词: 缺陷烧绿石; 透明陶瓷; 准等静压; 晶体结构; 光学性能

中图分类号: TQ131.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0836-09

网络出版时间: 2024-02-05



ABBO_6 (A 为碱、碱土金属元素, B, B' 为 p 区或过渡金属元素)作为一类具有立方对称性(空间群 $Fd\bar{3}m$)的缺陷烧绿石, 不仅在光催化^[1-2]、离子交换^[2-3]等方面应用广泛, 且其陶瓷也能应用于微波介电^[4]、离子导体^[5]等。最近人们制备出了 KNbTeO_6 透明陶瓷并赋予其光学性能, 使其在红外成像、窗口^[6]、光学透镜^[7]方面展现出应用潜力。如 Dolhen 等^[8]采用放电等离子烧结 (SPS)成功制备了该透明陶瓷, 但由于使用纳米级粉体而产生了光学散射的第二相杂质; 而本课题组 Zhao 等^[9]利用准等静压 (PHIP) 技术获得了更高致密度且无第二相的 KNbTeO_6 透明陶瓷, 使其直线透过率达到 80% 以上。

Weiss 等^[10]的研究表明 ANbTeO_6 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)化合物具有相同的晶体结构, 并证明碱金属阳离子的选择对缺陷烧绿石 ANbTeO_6 的晶体结构和光学带隙等产生影响。透明陶瓷的光学性能与材料的组成、结构密切相关。Wang 等^[11]通过 Gd 含量来控制 $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ 烧绿石透明陶瓷的能带从而影响紫外吸收边。Yang 等^[12]通过引入 Ga^{3+} 取代部分 Al^{3+} 制备了 $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 透明陶瓷, 相比于 MgAl_2O_4 , 晶

胞明显膨胀、静折射率增大、红外透过范围拓宽。因此, 在多重配位 ANbTeO_6 缺陷烧绿石中, 阐明 A 位离子的改变对透明陶瓷的结构和光学性能的影响尤为重要。但目前 RbNbTeO_6 透明陶瓷及其制备尚未报道, 且透明陶瓷的结构及其光学性能与 A 位离子的关系仍缺乏研究。

本工作通过固相反应法合成了 ANbTeO_6 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)单相粉体, 采用 Rietveld 方法分析了 2 种陶瓷的晶体结构; 经无压预烧结合 PHIP 工艺制备出了高光学透过率的 ANbTeO_6 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)透明陶瓷; 通过比较二者之间的光学性能, 分析了可见光区吸收边红移的原因、透明陶瓷组成以及晶体结构对光学折射率的影响, 探讨了晶格振动与材料中红外吸收的关系。

1 实验

1.1 样品制备

表 1 给出了 KNbTeO_6 、 RbNbTeO_6 (分别缩写为 KNT、RNT)粉体合成、陶瓷预烧以及透明陶瓷 PHIP 烧结的工艺条件, KNT 透明陶瓷采取 Zhao 等^[9]工

收稿日期: 2023-08-20。 修订日期: 2023-09-25。

基金项目: 国家自然科学基金(52272072)。

第一作者: 李 燕(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王 皓(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-20. Revised date: 2023-09-25.

First author: LI Yan (2000—), female, Master candidate.

E-mail: ly17607162835@163.com

Correspondent author: WANG Hao (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shswangh@whut.edu.cn

艺条件制备, 制备工艺流程简述如下。以高纯(质量分数) K_2CO_3 (99.99%)、 Rb_2CO_3 (99%)、 Nb_2O_5 (99.99%)、 TeO_2 (99.99%) 粉体为原料, 按照 1:1:2 的摩尔比混合均匀后, 经 2 次固相反应合成 KNT、RNT 2 种陶瓷粉体。以无水乙醇、氧化锆球为介质分别球磨上述 2 种粉体 48 h、干燥后过 200 目筛(筛孔尺寸为 $75\ \mu\text{m}$) 作为制备透明陶瓷的原料。取 2.5 g 粉体

用 FY-60 型压片机在 5 MPa 条件下压制成直径为 20 mm、厚约 3 mm 的圆片。使用 LDJ100/320-300 型冷等静压机在 200 MPa 条件下保压 5 min 得到陶瓷素坯, 随后经 SX-8-16 型马弗炉无压预烧得到预烧体, 最后在 HP D 60/0 型 SPS 设备中经 PHIP 工艺烧结得到陶瓷样品。所得陶瓷样品用磨床进行研磨, 最后用抛光机两面抛光。

表 1 KNT、RNT 的粉体合成、陶瓷预烧和烧结工艺条件

Table 1 Conditions of powders synthesis, ceramics pre-sintering and PHIP sintering of KNT and RNT

Sample	Synthesis of powders		Pre-sintering temperature/ duration	PHIP sintering			
	First step	Second step		Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Pressure/MPa	Heating rate/ $(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	Duration/min
KNT	600 $^{\circ}\text{C}$ /2 h	650 $^{\circ}\text{C}$ /2 h	650 $^{\circ}\text{C}$ /2 h	600	80	50	20
RNT	650 $^{\circ}\text{C}$ /4 h	650 $^{\circ}\text{C}$ /4 h	750 $^{\circ}\text{C}$ /2 h	650	80	50	30

1.2 样品表征

采用 X'Pert PRO, Panalytical 型 X 射线衍射仪确定粉末和陶瓷的物相组成, 测试条件为: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA; 获取晶体结构精修的 XRD 谱时的测试条件为: 扫描范围 $10.01^{\circ}\sim 139.989^{\circ}$, 步长 0.013° , 停留时间为 44.37 s。采用 FEG250 型场发射扫描电子显微镜观察粉体及陶瓷样品热刻蚀表面的形貌。用 M-2 000 V 型椭圆偏振光谱仪, 测量 193~1 690 nm 波长范围内材料的折射率, 其中, 样品单面抛光, 反射模式测量、入射角为 65° 。样品的光学透过率由双面抛光后的 1 mm 厚陶瓷样品表征: 用 Model UV-2 550 型紫外-可见分光光度计收集材料在 500~2 500 nm 范围内的直线透过光谱; 用 Nicolet 6 700 型 Fourier 变换红外光谱仪收集材料在 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的直线透过光谱。采用 LabRAM Odyssey 型激光共聚焦显微 Raman 光谱仪测试透明陶瓷的 Raman 振动光谱。上述所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷粉体及晶体结构

图 1 为 KNT 和 RNT 粉体的 SEM 照片、相应的粒径分布以及实验测定和全谱拟合 XRD 谱和晶体结构示意图。由图 1a 和图 1b、图 1d 和图 1e 可见, 2 种粉体颗粒均细小均匀, KNT 和 RNT 粉体的粒径分别为 $(376\pm 12)\text{ nm}$ 和 $(342\pm 20)\text{ nm}$ 、粒径分布窄, 适合于透明陶瓷的制备。如图 1c, KNT、RNT 的 XRD 衍射峰位分别与 PDF 25-0666、PDF 25-0735 一一对应, 表明样品均为立方缺陷烧绿石结构。

为了解二者的晶体结构特征, 采用 Rietveld 全

谱拟合法精修了 XRD 衍射数据。详细的精修数据由表 2 给出, 所有 R_p 、 R_{wp} 和 χ^2 均在可靠范围内, 证明精修结果合理。2 种缺陷烧绿石均在 $Fd\bar{3}m$ (No.227) 空间群中结晶良好, $Z=8$ 。其中 K^+ (Rb^+) 占据 $32e$ (x, x, x) 位置的 $1/4$, $\text{Nb}^{5+}/\text{Te}^{6+}$ 随机占据 $16d$ ($0.500, 0.500, 0.500$) 位置的 $1/2$, O^{2-} 占满 $48f$ ($x, 0.125, 0.125$) 的位置。由于 K^+ ($1.51\ \text{\AA}$) 和 Rb^+ ($1.61\ \text{\AA}$) 的离子半径差别, 晶格常数从 $10.2479\ \text{\AA}$ (KNT) 增大为 $10.258\ 0\ \text{\AA}$ (RNT), 晶胞体积则从 $1\ 076.24\ \text{\AA}^3$ (KNT) 增大到 $1\ 079.41\ \text{\AA}^3$ (RNT)。这与 Weiss^[10] 和 Mayer 等^[13] 的结果接近。如图 1f 所示, B 位阳离子与 6 个 O 配位, 形成 BO_6 八面体, BO_6 八面体之间共顶点连接形成笼状结构; 而 A 位阳离子则位于结构的通道中, 与 6 个 O^{2-} 配位形成变形的八面体。Nb/Te—O 键在 2 种晶体结构中也略有不同, 键长从 $1.945\ \text{\AA}$ (KNT) 略微缩短为 $1.943\ \text{\AA}$ (RNT)。这些晶体结构的变化将影响材料的光学性能。

2.2 透明陶瓷的显微结构

图 2 为 KNT、RNT 透明陶瓷的 XRD 谱和 SEM 照片以及 KNT、RNT 预烧体的 SEM 照片, 由图 2a 可见, KNT、RNT 样品的衍射峰分别与其粉体及标准卡片一一对应, 说明烧结后陶瓷仍保持立方缺陷烧绿石结构。从图 2b 和图 2d 可见, 样品处于烧结中后期、存在连通气孔, 相对密度分别约为 92% 和 85%, 平均晶粒尺寸约为 383 nm 和 356 nm, 图 2c、图 2e 为经 PHIP 烧结后 KNT、RNT 透明陶瓷刻蚀表面的 SEM 照片, 可见样品中残余气孔很少, 晶界弯曲不规则, 晶粒尺寸分布窄, 平均晶粒尺寸分别在约 417 nm、约 378 nm, 此时透明陶瓷的相对密度已达 99.78%、99.55%。图 3、图 4 分别为 KNT、

RNT 透明陶瓷表面元素的 EDS 分析, 面扫描结果证明了在 KNT、RNT 透明陶瓷中各元素分布均匀; 在测量的误差范围内, 所选点的分子式确定为

$K_{0.98}Nb_1Te_{0.99}O_{5.78}$ 、 $Rb_{1.01}Nb_1Te_{1.01}O_{5.93}$, 均接近设计组成, 进一步表明烧结未对陶瓷的组成及元素分布产生明显影响。

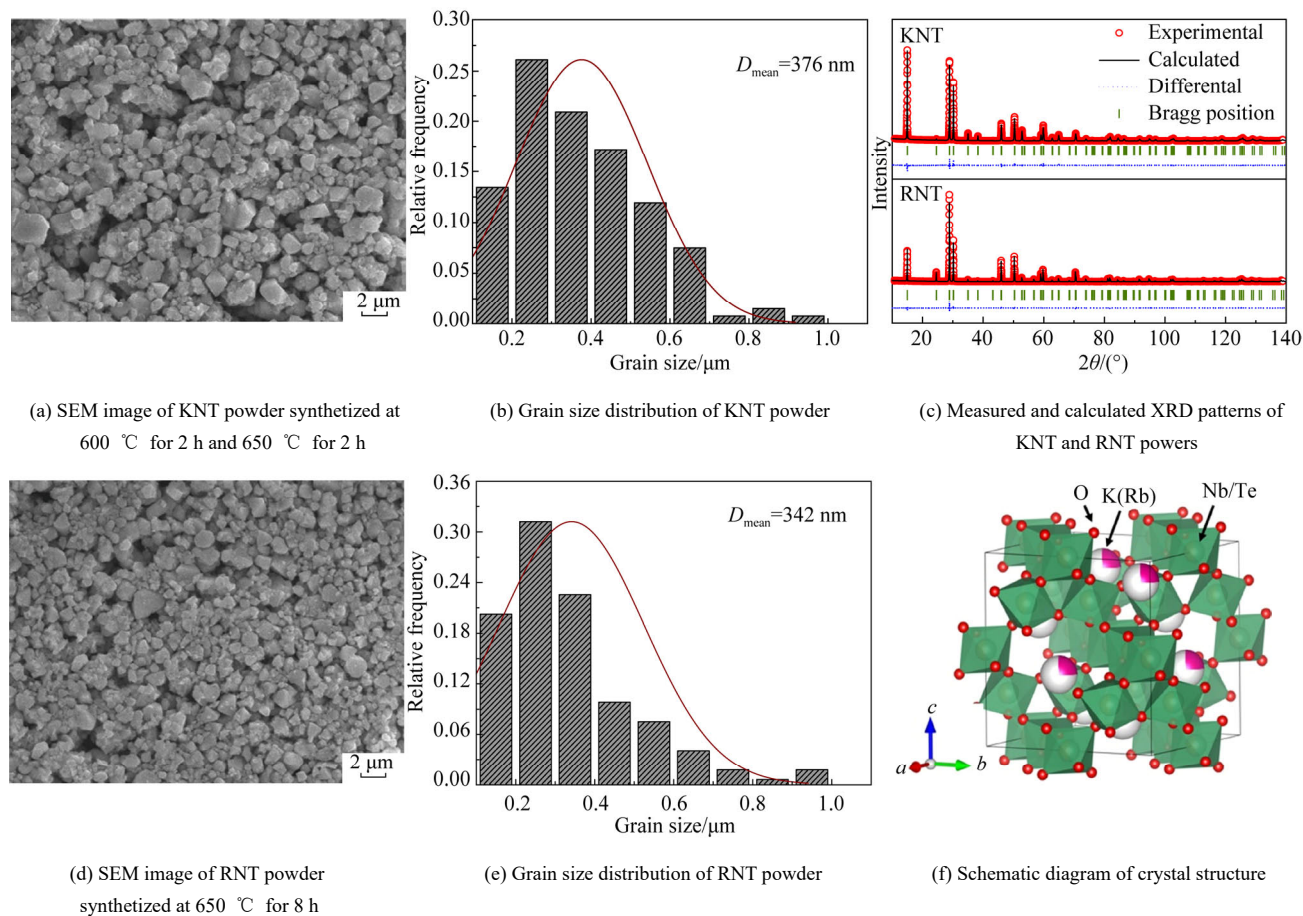


图1 KNT 和 RNT 粉体的 SEM 照片、相应的粒径分布以及实验测定和全谱拟合 XRD 谱和晶体结构示意图
Fig. 1 SEM images, corresponding particle size distribution, measured and calculated XRD patterns and schematic diagram of crystal structure of KNT and RNT powders

表2 精修得到的 KNT、RNT 晶体结构参数

Table 2 Crystallographic data of KNT and RNT obtained from XRD Rietveld refinement

Sample	Space group	$a/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	O, 48f	K(Rb), 32e	K(Rb)-O/ $\text{\AA}$	(Nb/Te), 16d	Nb/Te-O/ $\text{\AA}$	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$	χ^2
KNT	$Fd\bar{3}m$	10.2479	1076.24	4.390	(0.431, 0.125, 0.125)	(0.105, 0.105, 0.105)	2.942/3.358	(0.500, 0.500, 0.500)	1.945	7.89	9.94	2.86
RNT	$Fd\bar{3}m$	10.2580	1079.41	4.947	(0.432, 0.125, 0.125)	(0.127, 0.127, 0.127)	3.130/3.169	(0.500, 0.500, 0.500)	1.943	7.68	11.0	1.62

a —Lattice parameters; V —Unit cell volume; ρ —Relative density; R_p , R_{wp} , χ^2 —Rietveld discrepancy factors.

Zhao 等^[9]指出由于 PHIP 烧结中产生的剪切变形提供了致密化的额外驱动力, 从而可在较低温度下获得致密度高、显微结构优良的 KNT 透明陶瓷提高了材料的光学性能。本工作制备 KNT 和 RNT 透明陶瓷的显微结构与其相似, 这是 KNT、RNT 透明陶瓷具有良好光学性能的基础。

2.3 透明陶瓷的光学性能

KNT、RNT 透明陶瓷的光学透过谱如图 5a 所示。2 种透明陶瓷的透过波长范围覆盖 0.5~7.2 μm 。

在可见光区域 2 种透明陶瓷具有相近的直线透过率, 但远低于材料的理论透过率, 这是由于样品中少量的残余纳米级孔隙与晶粒界面之间产生的光散射^[14]。KNT 中 3 μm 左右的宽吸收带和 RNT 中 2.7 μm 处的吸收峰均是由于 O—H 键的伸缩振动^[7], 2 种材料在 4.3 μm 处显示出的弱吸收峰可能是由于 CO_2 的存在^[15], 来源于 PHIP 的烧结环境。其中, KNT 透明陶瓷最高直线透过率为 80.25% (@2677 nm), RNT 透明陶瓷最高直线透过率为 80.14% (@3876 nm),

均接近其理论值。图 5b 和图 5c 为样品的表观照片, 2 种陶瓷外观均为均匀的红色, 与可见光区的吸收边一致, 透过样品可以看见远处的建筑。为了解 KNT、RNT 透明陶瓷光学性能差异的原因,

进一步阐明光学性能与其材料组成、结构的关系, 接下来将从价电子带间跃迁、分子电子极化率以及晶格声子振动等方面讨论 KNT、RNT 透明陶瓷的光学性能。

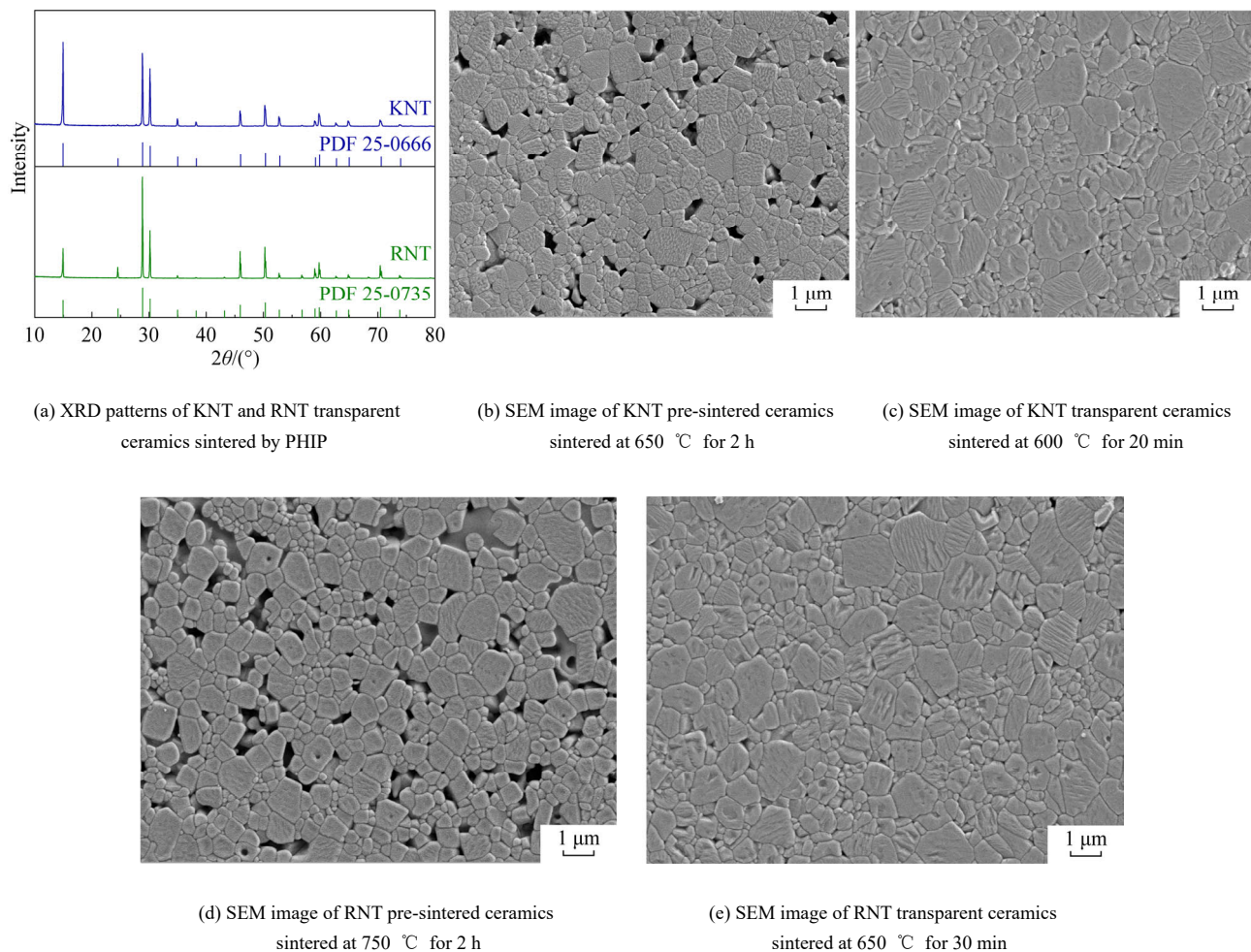


图 2 KNT、RNT 透明陶瓷的 XRD 谱和 SEM 照片以及 KNT、RNT 预烧体的 SEM 照片

Fig. 2 XRD patterns and SEM images of KNT and RNT transparent ceramics, SEM images of KNT and RNT pre-sintered ceramics

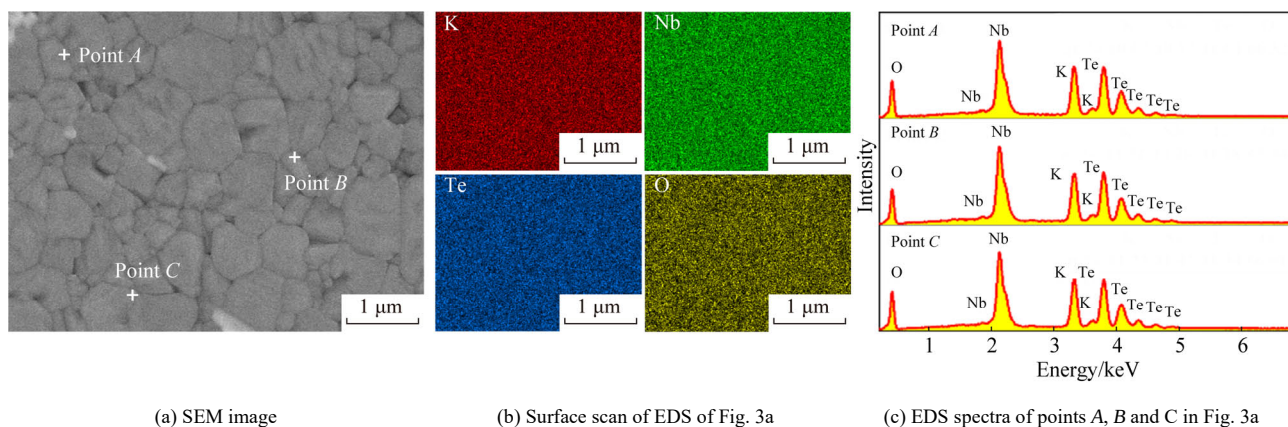


图 3 KNT 透明陶瓷的 EDS 谱

Fig. 3 EDS images of KNT transparent ceramics

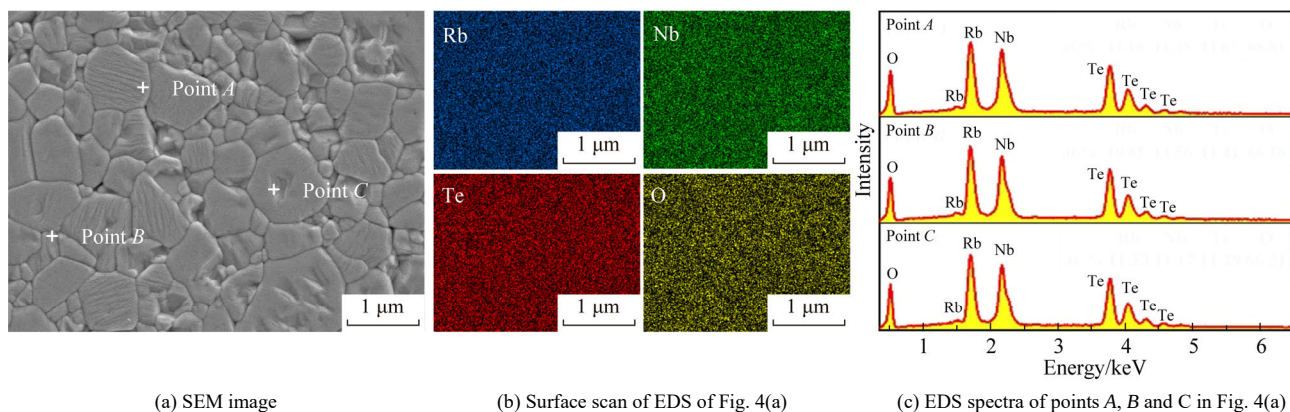


图 4 KNT 透明陶瓷的 EDS 谱

Fig. 4 EDS images of KNT transparent ceramics

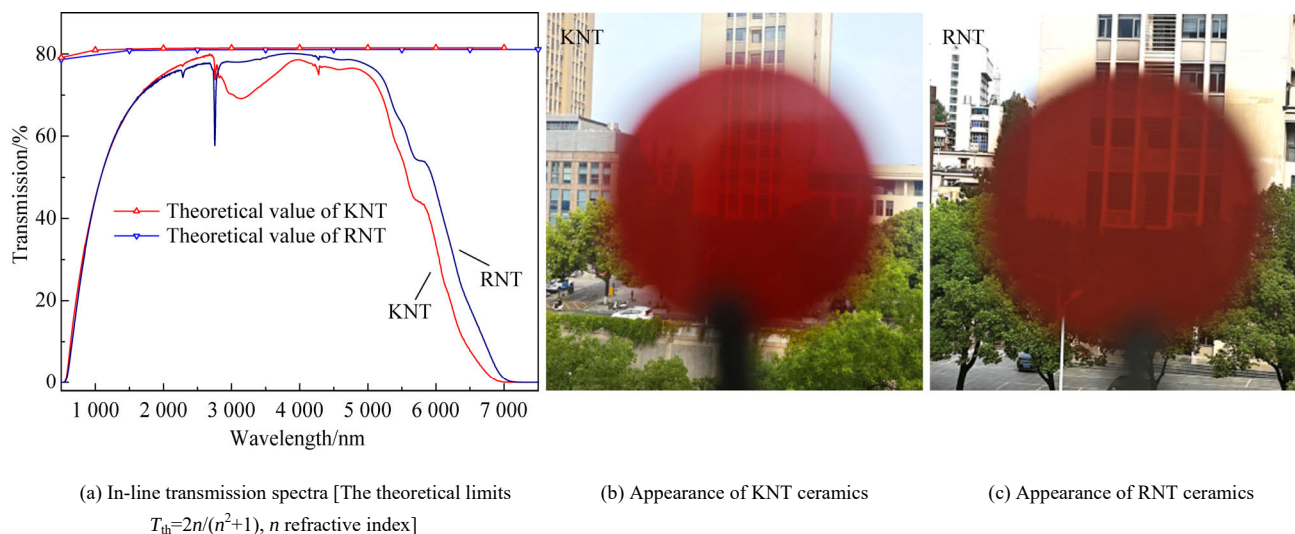


图 5 1 mm 厚 KNT、RNT 透明陶瓷在紫外-可见-红外区的直线透过率谱图和表观照片

Fig. 5 In-line transmission spectra and the appearances of KNT and RNT transparent ceramics with 1 mm thickness

2.3.1 光学带隙 图 6a 为 KNT、RNT 透明陶瓷 $(ahv)^2$ 与入射光子能量 (hv) 的关系曲线, 将图中直线部分外推至 $(ahv)^2=0$ 即可获得材料的光学带隙。从图 6b 中的可见光区吸收边位置可见, RNT 的吸收边相比 KNT 向长波长方向略微移动。该吸收边主要是由价带到导带的电子跃迁引起, 截止波长由能带带隙决定^[16]。为进一步理解可见光区吸收边的红移, 通过 Tauc 方程从材料的吸收系数 (α) 得到其光学带隙 (E_g) :

$$\alpha hv = C(hv - E_g)^n \quad (1)$$

式中: C 为常数; hv 为入射光能量, 由于该体系为直接跃迁^[17], n 为 $1/2$ 。材料的吸收系数通过下式计算^[18]:

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2R^2 T} \quad (2)$$

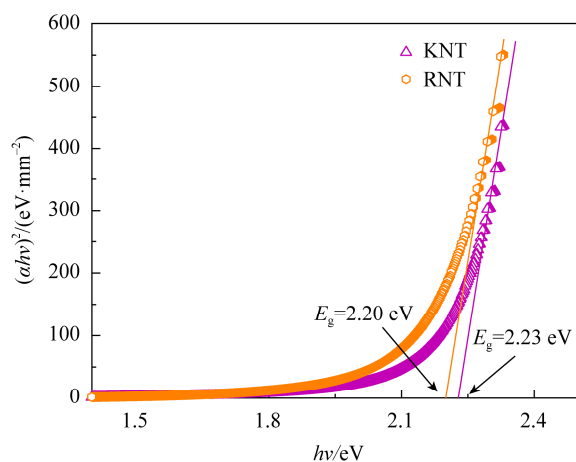
其中: L 为样品厚度; T 为样品直线透过率; R 为表面反射率 $(R=(n-1)^2/(n+1)^2)$; n 为折射率。将图 6a 中直线部分外推至 $(ahv)^2=0$, 得到 KNT、RNT 的光学带隙分别为 2.23 eV 和 2.20 eV。Wachayee 等计算了 KNT 的态密度, 发现其价带顶部由 O-2p 电子态决定, 而导带底由 Nb-4d 和 O-2p 电子态共同决定, 导带较高的部分为 K 和 Te 的杂化^[17]。从 Wachayee 等^[19]对 $AA\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ($A=\text{K}, \text{Rb}$) 的电子结构分析可知, Rb-4p 轨道高于 K-3p 轨道, 扩大 $\text{RbAl}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ 的价带, 从而减小带隙。

2.3.2 光学折射率与色散 基于正常光学色散行为, 采用 Sellmeier 方程对不同波长 (λ) 下 KNT、RNT 透明陶瓷的光学折射率 (n) 进行拟合^[20], 拟合结果分别为:

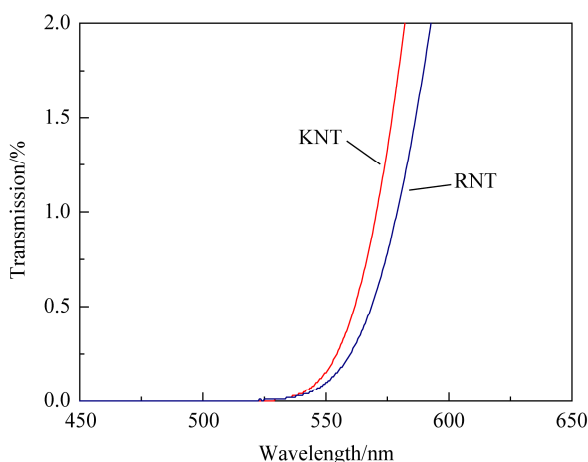
$$n^2 - 1 = \frac{2.66\lambda^2}{\lambda^2 - 166.09^2} + \frac{0.10\lambda^2}{\lambda^2 - 309.42^2} \quad (\text{KNT}) \quad (3)$$

$$n^2 - 1 = \frac{1.90\lambda^2}{\lambda^2 - 127.09^2} + \frac{0.92\lambda^2}{\lambda^2 - 240.73^2} \quad (\text{RNT}) \quad (4)$$

图 7 为 2 种材料经 Sellmeier 方程拟合得到的曲线。



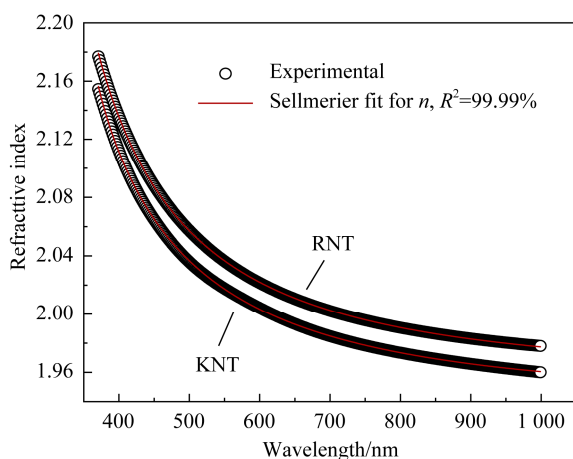
(a) $(ahv)^2$ vs incident photon energy ($h\nu$)



(b) In-line transmission spectra of ceramics within 450–650 nm

图 6 KNT、RNT 透明陶瓷 $(ahv)^2$ 与入射光子能量 ($h\nu$) 的关系和在 450–650 nm 内的直线透过率图

Fig. 6 $(ahv)^2$ vs incident photon energy ($h\nu$) and in-line transmission spectra within 450–650 nm for transparent KNT and RNT ceramics



Curves represented the Sellmerier fitting of refractive index.

图 7 KNT、RNT 透明陶瓷的光学折射率与入射波长的关系图
Fig. 7 Refractive index versus incident wavelength for the transparent KNT and RNT ceramics

$$\alpha_T = \sum_{i=1}^N m_i \cdot \alpha_{ei} \quad (5)$$

式中: N 是分子式中离子类型的总数; m_i 和 α_{ei} 分别是分子式中 i 型离子的数量和电子极化率。根据 Shannon 的数据库^[21], 可知 $\alpha(\text{Rb}^+) = 2.370 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{K}^+) = 1.500 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{Nb}^{5+}) = 5.780 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{Te}^{6+}) = 4.430 \text{ \AA}$, 并计算出各自材料的 $\alpha(\text{O}^{2-})$ 。此外, Anderson-Eggletton 方程^[22]关联了材料折射率(n_{AE}), 分子电子极化率(α_T)和晶体的摩尔体积(V_m):

由于材料的折射率与其分子电子极化率(α_T)、晶胞体积(V_m)有关, 基于 Shannon^[21]建立的晶体折射率和离子电子极化率数据库, 可以通过加和法则计算氧化物的分子电子极化率:

$$n_{\text{AE}} = \sqrt{\frac{4\pi\alpha_T}{(c-b)\alpha_T + V_m} + 1} \quad (6)$$

式中: n_{AE} 为材料在 589.3 nm 处的折射率; $c=2.26$; $b=4\pi/3$ 。表 3 为 KNT、RNT 中 O^{2-} 的电子极化率、分子电子极化率和 589.3 nm 处折射率的值。由表 3 可知, 计算值与实验值吻合良好, 偏差 < 3%。此外, RNT 在 589.3 nm 处的折射率略大于 KNT, 这是由于 Rb^+ 的电子极化率比 K^+ 大, 增大了材料分子的总电子极化率。另外, 从表 2 可知, 当半径较小的 K^+ 被 Rb^+ 取代时, 晶格发生膨胀, 晶胞摩尔体积增大。根据式(6), 分子电子极化率增大是 RNT 拥有更高折射率的本质原因。

表 3 KNT、RNT 中 O^{2-} 离子的电子极化率、分子电子极化率、589.3 nm 处的折射率计算值与实验值及其偏差

Table 3 Electron polarizability of oxygen ion ($\alpha(\text{O}^{2-})$), the molecular electron polarizability (α_T), the calculated (n_{AE}) and experimental ($n_{\text{AE exp}}$) values of refractive index at 589.3 nm and their deviations (σ).

Sample	$\alpha(\text{O}^{2-})/\text{\AA}$	$\alpha_T/\text{\AA}$	$V_m/\text{\AA}^3$	n_{AE}	$n_{\text{AE exp}}$	$\sigma/\%$
KNT	1.623	21.448	134.53	1.973	2.007	1.68
RNT	1.624	22.322	134.93	2.013	2.024	0.54

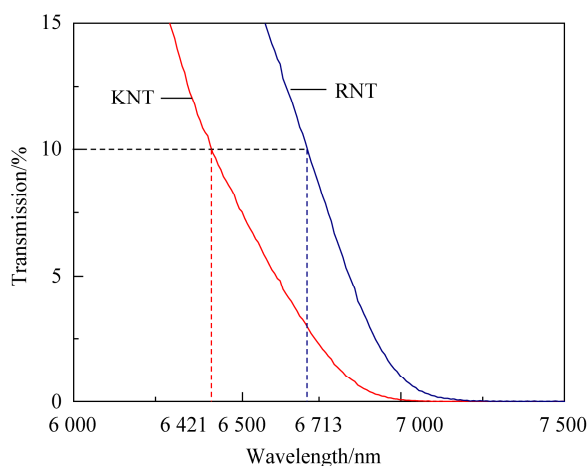
Abbe 数(v_D)反映材料折射率的色散, v_D 越大, 则材料色散越小, 运用以下公式可以计算材料的 v_D :

$$v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (7)$$

式中： n_D 、 n_F 、 n_C 分别表示样品在 587.6、486.1、656.3 nm 处的折射率^[7]，可根据拟合后的 Sellmeier 方程得到。根据式(7)计算得到 RNT(18.86)的 Abbe 数略低于 KNT(19.45)，这表明 RNT 透明陶瓷的色散略高于 KNT。

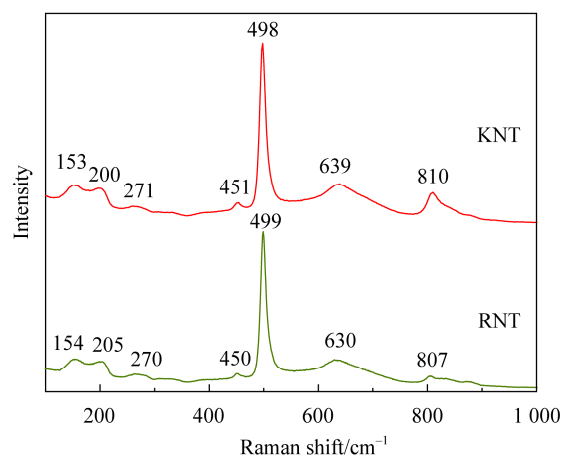
2.3.3 中红外吸收 图 8 为 KNT、RNT 透明陶瓷在 6 000~7 500 nm 内的直线透过率曲线和拉曼光谱图。如图 8a 所示，在中红外范围内由直线透过率为 10% 时对应的入射波长可知，RNT 透明陶瓷较 KNT 红外透过范围拓宽约 0.3 μm 。透明陶瓷的中红外透过取决于其晶格多声子振动吸收^[23]，为探究 KNT、RNT 透明陶瓷晶格振动与其中红外吸收的关系，对其 Raman 光谱进行了分析。由图

8b 可以看出，2 种具有相似结构的陶瓷也具有相似的 Raman 光谱。根据已发表的文献[24]，对 Raman 中的峰位进行归属。其中，在约 807 cm^{-1} 处的振动归因于 BO_6 八面体的 $\nu_1(\text{T}_{2g})$ 对称伸缩振动，约 630 cm^{-1} 处的振动模式归因于 BO_6 八面体的 $\nu_2(\text{T}_{1g})$ 的不对称伸缩振动，由于如表 2 所示 Nb、Te 在 16d 位置的混合及随机占据，破坏了这些振动带的简并。在约 499 cm^{-1} 处的窄且强的 A_{1g} 振动对应 BO_6 八面体弯曲振动和 AO_6 八面体伸缩振动的耦合；270~450 cm^{-1} 范围内的振动皆与 BO_6 八面体的弯曲振动和平移有关，205 cm^{-1} 左右的振动是由于 BO_6 和 A 位离子的平移，154 cm^{-1} 左右处的 T_{2g} 振动则与 A 位离子的平移相关。



Dashed lines are the wavelength at 10% transmittance.

(a) In-line transmission spectra within 6 000–7 500 nm



(b) Raman spectra of KNT and RNT ceramics

图 8 KNT、RNT 透明陶瓷在 6 000~7 500 nm 内的直线透过率图 and Raman 光谱

Fig. 8 In-line transmission spectra within 6 000–7 500 nm and Raman spectra of transparent KNT and RNT ceramics

从光谱的分析中可知该体系的高频晶格振动模式与 BO_6 八面体的化学键振动有关，与 KNT 相比，RNT 中的高频振动峰向低波数偏移。这是由于 $\text{Rb}^+(0.79)$ 较 $\text{K}^+(0.82)$ 电负性更小，使 $\text{Rb}-\text{O}$ 键的离子性增强、O 离子附近存在更多的价电子，而该 O 离子形成的 $(\text{Nb}/\text{Te})-\text{O}$ 键长变化不大，因此该 $(\text{Nb}/\text{Te})-\text{O}$ 键的离子性增强，导致 $(\text{Nb}/\text{Te})\text{O}_6$ 八面体振动频率的降低，从而使 Raman 峰位向低波数偏移^[25]，并拓宽了红外透过范围。

3 结论

1) 采用固相反应合成出颗粒均匀细小的纯相 KNT、RNT 粉体，通过无压预烧结合 PHIP 烧结获得了高致密度、无第二相的 KNT、RNT 透明陶瓷，两种透明陶瓷的最高直线透过率均超过了 80%。

2) 通过对 2 种陶瓷的晶体结构精修可知，A 位离子半径的增大使晶胞膨胀，但 B–O 键长变化不大。

3) 与 KNT 相比，RNT 透明陶瓷的带隙减小导致可见光吸收边红移，分子电子极化率和晶胞体积增大导致折射率上升、色散略高， BO_6 八面体振动的减弱导致红外截止波长的拓宽。

缺陷烧绿石 ANbTeO_6 (A=K, Rb) 型透明陶瓷在红外波段拥有良好的光学透明性以及较高的折射率使得该类材料在红外透镜、器件小型化方面具有潜力。

参考文献:

- [1] IKEDA S, ITANI T, NANGO K, et al. Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure[J].

- Catal Lett, 2004, 98(4): 229–233.
- [2] WEISS M, BREDOW T, MARSCHALL R. The influence of tin(II) incorporation on visible light absorption and photocatalytic activity in defect-pyrochlores[J]. Chemistry, 2018, 24(69): 18535–18543.
- [3] ZENG X, CHEN Y, JIAO S H, et al. Sn-doped defect pyrochlore oxide $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ microcrystals and their photocatalytic reduction of CO_2 [J]. New J Chem, 2018, 42(8): 5753–5758.
- [4] YU M Y, TANG Y, LI J, et al. Microwave dielectric properties and chemical compatibility with alumina electrode of two novel ultra-low temperature firing ATeMoO_6 ($a=\text{Mg, Zn}$) ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(16): 25619–25625.
- [5] KAR T, CHOUDHARY R N P. Structural, dielectric and electrical conducting properties of $\text{CsB}^{\text{'}}\text{B}^{\text{'}}\text{O}_6$ ($\text{B}^{\text{'}}=\text{Nb, Ta}$; $\text{B}^{\text{'}}=\text{W, Mo}$) ceramics[J]. Mater Sci Eng B, 2002, 90(3): 224–233.
- [6] KIM H, AKDIM B, PARK J, et al. IR transmission prediction, processing, and characterization of dense $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ [J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(11): 5659–5670.
- [7] HUANG M Z, LI L Y, FENG Y J, et al. Y_3NbO_7 transparent ceramic series for high refractive index optical lenses[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(11): 5776–5783.
- [8] DOLHEN M, CARREAUD J, DELAIZIR G, et al. New KNbTeO_6 transparent tellurate ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(12): 4164–4170.
- [9] ZHAO Q Q, WANG H, TU B T, et al. KNbTeO_6 transparent ceramics prepared by the combination of pressure-less sintering and pseudo hot isostatic pressing[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(9): 4226–4231.
- [10] WEISS M, WIRTH B, MARSCHALL R. Photoinduced defect and surface chemistry of niobium tellurium oxides ANbTeO_6 ($a = \text{K, Rb, Cs}$) with defect-pyrochlore structure[J]. Inorg Chem, 2020, 59(12): 8387–8395.
- [11] WANG Z J, ZHOU G H, ZHANG F, et al. Fabrication and properties of $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ transparent ceramics[J]. J Lumin, 2016, 169: 612–615.
- [12] YANG J Y, WANG H, TU B T, et al. Preparation and optical properties of highly transparent $\text{MgAl}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ ceramics via aqueous gel-casting method[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(10): 4506–4516.
- [13] MAYER S, FALCÓN H, FERNÁNDEZ-DÍAZ M, et al. The crystal structure of defect $\text{KBB}^{\text{'}}\text{O}_6$ pyrochlores ($\text{B, B}^{\text{'}}: \text{Nb, W, Sb, Te}$) revisited from neutron diffraction data[J]. Crystals, 2018, 8(10): 368.
- [14] JIANG N, LIU Q, XIE T F, et al. Fabrication of highly transparent AlON ceramics by hot isostatic pressing post-treatment[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(13): 4213–4216.
- [15] AYMAN M T, YOON D H. Fabrication of transparent polycrystalline $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore via direct solid-state reaction sintering[J]. J Solid State Chem, 2023, 325: 124136.
- [16] HE C J, XU F, WANG J M, et al. Composition dependence of dispersion and bandgap properties in PZN-xPT single crystals[J]. J Appl Phys, 2011, 110(8): 083513–083517.
- [17] WAEHAYEE A, WATTTHAISONG P, WANNAPAIBOON S, et al. Effects of different exchanging ions on the band structure and photocatalytic activity of defect pyrochlore oxide: A case study on KNbTeO_6 [J]. Catal Sci Technol, 2020, 10(4): 978–992.
- [18] ZHANG H W, ZHANG Q H, ZHAO X Y, et al. Optical dispersion and interband transition in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}\%\text{BaTiO}_3$ lead-free relaxor ferroelectric single crystals[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(20): 1434–1437.
- [19] WAEHAYEE A, EKNAPAKUL T, CHANLEK N, et al. Electrical properties of $(\text{Cs}_{1-x}\text{A}_x)\text{Al}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ ($a=\text{K}$ and Rb) mixed valence pyrochlores[J]. J Alloys Compd, 2017, 718: 215–222.
- [20] WEMPLE S H, DIDOMENICO M. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials[J]. Phys Rev B, 1971, 3(4): 1338–1351.
- [21] SHANNON R D, FISCHER R X. Empirical electronic polarizabilities of ions for the prediction and interpretation of refractive indices: Oxides and oxysalts[J]. Am Mineral, 2016, 101(10): 2288–2300.
- [22] EGGLETON R. Gladstone-Dale constants for the major elements in silicates; coordination number, polarizability, and the Lorentz–Lorentz relation[J]. Can Mineral, 1991, 29: 525–532.
- [23] ZONG X, WANG H, GU H G, et al. A novel spinel-type $\text{Mg}_{0.55}\text{Al}_{2.36}\text{O}_{3.81}\text{N}_{0.19}$ transparent ceramic with infrared transmittance range comparable to c -plane sapphire[J]. Scr Mater, 2020, 178: 428–432.
- [24] PARAGUASSU W, KNYAZEVA V, CORRÊA G B Jr, et al. Lattice dynamics and high-pressure properties of K-ionic conducting system KNbTeO_6 [J]. J Raman Spectrosc, 2020, 51(12): 2517–2524.
- [25] ALLRED A L, ROCHOW E G. A scale of electronegativity based on electrostatic force[J]. J Inorg Nucl Chem, 1958, 5(4): 264–268.

Structure and Optical Properties of ANbTeO_6 ($A=\text{K, Rb}$) Transparent Ceramics Prepared by Pseudo-Hot Isostatic Pressing

LI Yan^{1,2}, ZHAO Qianqian¹, JING Zhengyang¹, TU Bingtian^{1,2}, WANG Hao^{1,2}

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Longzhong Laboratory, Xiangyang 441000, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction The defect pyrochlore $\text{ABB}^{\text{'}}\text{O}_6$ with a cubic crystal structure is widely used in photocatalysis, ion exchange, microwave dielectric ceramics and ion conductors. Recently, KNbTeO_6 transparent ceramics with a high density and no secondary phase were prepared by a pseudo-hot isostatic pressing (PHIP) technology. The in-line transmittance of over 80% was obtained in this material, demonstrating potential applications in infrared imaging, windows, and optical lenses, etc.. The optical properties of transparent ceramics are closely related to their composition and structure. ANbTeO_6 ($A=\text{K, Rb}$) compounds have a defect pyrochlore structure, and the alkali metal cations affect the crystal structure and optical bandgap of ANbTeO_6 . It is thus important to elucidate the impact of A -site ions on the structure and optical properties of the ANbTeO_6 defect pyrochlore transparent ceramics. This paper was

to investigate the composition, structure and optical properties of ANbTeO_6 ($A=\text{K}, \text{Rb}$) transparent ceramics.

Methods KNbTeO_6 and RbNbTeO_6 (abbreviated as KNT, RNT) powders were synthesized *via* solid-state reaction in air with K_2CO_3 (99.99%), Rb_2CO_3 (99.99%), Nb_2O_5 (99.99%), and TeO_2 (99.99%) as raw materials in a ratio of 1:1:2. The synthesized and ball-milled powders were pressed into disks with 20 mm diameter and 3 mm thickness in a uniaxial pressure at 5 MPa, and then cold-isostatically pressed at 200 MPa for 5 min. The green bodies were sintered in air to obtain the pre-sintered bodies, and then the pre-sintered bodies were placed in a model HP D60/0 SPS apparatus (FCT Co., Germany) for PHIP processing. The obtained ceramic samples were ground and finally polished on the both sides.

The phase composition of KNT and RNT powders and ceramics was examined by a model PANalytical X-ray diffractometer with Cu K_α radiation (XRD). The microstructure of powders and ceramics was determined by a model FEG250 field emission scanning electron microscope (FEI Quanta). The refractive indices of the ceramics in a wavelength range of 193–1 690 nm were measured by a model M-2 000 V elliptical polarization spectrometer. The in-line transmittance spectra were collected from the ceramics polished on the both sides with the thickness of 1 mm. The Raman vibration spectra of transparent ceramics were measured by a model LabRAM laser confocal microscopy Raman spectrometer. All the tests were conducted at room temperature.

Results and discussion The XRD patterns of both powders exactly correspond to KNT and RNT with a cubic defect pyrochlore structure, respectively. The Rietveld method was used to refine the XRD patterns of the powders to obtain the information of crystal structure. Clearly, the lattice constant increases from 10.247 9 Å (KNT) to 10.258 0 Å (RNT) and the cell volume expands from 1 076.24 Å³ (KNT) to 1 079.41 Å³ (RNT) with little change in the length of (Nb/Te)-O bond. The composition and element distribution of the PHIP-ed ceramics with a few residual pores and an irregular grain boundary are not affected by sintering, according to the EDS spectra. The relative density of the both ceramics is 99.78% (KNT) and 99.55% (RNT), respectively. The grain size distribution is narrow, and the average grain size is 417 nm (KNT) and 378 nm (RNT), respectively.

The optical transmission range of two transparent ceramics is 0.5–7.2 μm. The maximum in-line transmittances reach 80.25% (KNT, @ 2 677 nm) and 80.14% (RNT, @ 3 876 nm), which are similar to their theoretical values. The optical properties of KNT and RNT transparent ceramics were further discussed through valence electron band transitions, molecular electron polarizability, and lattice phonon vibrations. Compared with KNT, RNT transparent ceramic exhibits a slight red-shift in the absorption edge of visible light because of the reduction of the band gap from 2.23 eV (KNT) to 2.20 eV (RNT). The optical refractive index at 589.3 nm increases from 1.973 (KNT) to 2.013 (RNT) obtained from the fitted Sellmeier equation. The electron polarization of Rb^+ is greater than that of K^+ , increasing the total molecular electron polarization, and K^+ has a smaller radius than Rb^+ , expanding the lattice and increased the cell molar volume. The Abbé number of RNT (*i.e.*, 18.86) is slightly lower than that of KNT (*i.e.*, 19.45), indicating that the dispersion of RNT transparent ceramic is greater than that of KNT. Based on the Raman spectroscopy analysis, the high-frequency vibration in RNT shifts towards a low wavenumber, *i.e.*, weakening in (Nb/Te) O_6 octahedral vibration, which broadens the infrared cutoff wavelength of RNT by 0.3 μm.

Conclusions Pure defect pyrochlores ANbTeO_6 ($A=\text{K}, \text{Rb}$) ceramic powders were synthesized *via* solid-state reaction, and the transparent ceramics with the maximum in-line transmittance of 80% both were fabricated *via* pressure-less sintering and pseudo-hot isostatic pressing sintering. Based on the crystal structure analysis, the increase in the radius of A-site cations led to the cell expansion with a little change in the length of (Nb/Te)-O bond. Compared with KNT, RNT transparent ceramics had a red-shift in a visible light absorption edge, an increase in refractive index with a slightly higher dispersion, and a wider infrared cutoff wavelength. Defective pyrochlore ANbTeO_6 ($A=\text{K}, \text{Rb}$) transparent ceramics had a potential application in miniaturization of mid-infrared lenses and devices with a good optical transparency and a high refractive index in the infrared area.

Keywords defect pyrochlore; transparent ceramics; pseudo hot isostatic pressing; crystal structure; optical properties