

含铋层状结构铁电体 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的 X 射线衍射数据的测定

郭常霖 吴毓琴

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1979 年 11 月 19 日收到

提 要

用衍射仪和 Guinier 聚焦相机收集了含铋层状结构铁电体 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 的 X 射线粉末衍射图谱 ($\text{Cu K}\alpha$), 给出了 d 值大于 $1.13 \text{ \AA}$ 的 88 和 76 条衍射线的衍射数据和指标. 它们都属正交晶系, 空间群 $Bb2_1m(C_{2v}^{12})$, 点阵常数和 X 射线理论密度为

$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$: $a = 5.431 \text{ \AA}$, $b = 5.459 \text{ \AA}$, $c = 41.36 \text{ \AA}$; $Z = 4$; $D_x = 7.986 \text{ g/cm}^3$.

$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$: $a = 5.428 \text{ \AA}$, $b = 5.438 \text{ \AA}$, $c = 40.94 \text{ \AA}$; $Z = 4$; $D_x = 7.447 \text{ g/cm}^3$.

含铋层状结构化合物是一种重要的电子材料^[1-7], 具有高居里点、高矫顽场、高自发极化、高工作频率、高稳定性、低损耗、低介电常数等特性. 已发现的含铋层状结构化合物超过六十多种, 其化学结构通式为

$$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-},$$

其中 A 代表 Bi, Pb, Ba, Sr, Ca 等离子; B 代表 Ti, Nb, Ta, W 等离子; m 为 1—5. $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 为顺电性铋层, $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 为铁电性锕钙钛矿层.

$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 是含铋层状结构铁电体中的一类, 其 $m = 4$, 它们的晶体结构是由一层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 和四层锕钙钛矿结构的 $[\text{Bi}_2(\text{Pb}, \text{Sr})\text{Ti}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ 交替叠合而构成的. 文献中曾报道^[1,4] $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 属四方晶系, 点阵常数分别为: $a = 5.437 \text{ \AA}$, $c = 41.35 \text{ \AA}$; $a = 5.420 \text{ \AA}$, $c = 40.95 \text{ \AA}$. 而 X 射线粉末衍射数据未见发表, 国际 X 射线粉末衍射数据标准委员会 (JCPDS) 也未收集过^[8].

一、试 样

$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 试样由铁电陶瓷材料研究小组陈大任提供. 原料为含量 $> 99\%$ 的化学纯或分析纯等的 Bi_2O_3 , SrCO_3 , TiO_2 和 PbO . 根据待合成试样的分子式中氧化物的含量及原料的分析纯度配料称量, 混料 15 小时. 原料经搅拌、烘干后, 以 $1 \text{ T} \cdot \text{cm}^{-2}$ 压力压块; 在 850°C , 2 小时条件下进行合成煅烧; 然后粗粉碎并经 24 小时球磨细粉碎后, 以 $2 \text{ T} \cdot \text{cm}^{-2}$ 静水压成型为直径 20—25mm 的圆柱体; 最后在密闭的刚玉坩埚中烧成. 对 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的烧成温度分别约为 1100°C (1 小时) 和 1200°C (1 小时).

将合成好的柱状陶瓷试样在玛瑙研钵中仔细研磨成细粉供 X 射线衍射分析使用。

二、实验方法

用 X 射线单色四重聚焦相机和衍射仪收集衍射数据。并用 Bunn 图按四方晶系作了初步指标化。从四重聚焦照相数据发现,一般 h, k 指数不同的衍射线均分成强度很接近的双线,分离距离和强度有一定的规律,很明显应定为正交晶系 (a, b 十分接近)。根据含铋层状化合物晶胞参数规定的惯例,假定 $a < b$, 则 h, k 不等的所有双线正交晶系指标即可确定,由此得出全部衍射线的正交晶系初步指标。选出指标较确定、衍射强度较大而无干扰的十几条衍射线在衍射仪上作点阵常数精密测定。衍射仪经仔细调整,用纯硅粉作标准校正角度值。将所测得的各衍射线布拉格角 θ 的精确数据,用线组联立方程法^[9]在电子计算机中算出点阵常数值。当 2θ 测定精度为 $\pm 0.01^\circ$ 时,点阵常数准确度为万分之四^[9]。以此点阵常数值用电子计算机求出 $d > 1.10 \text{ \AA}$ 的所有可能的晶面间距值^[9]。将此计算数据 $d_{\text{计算值}}$ 与经四重聚焦照相准确测得的各衍射线 $d_{\text{测定值}}$ 作比较,以最后标定所有衍射线的指标。对 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 成功地指标了 $d > 1.13 \text{ \AA}$ 的 88 条和 76 条衍射线。

由于这两个化合物的 a, b 值十分接近,对 a, b 差值均作了仔细测定。对 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, 在四重聚焦照相中可清晰地分清 h, k 不等的 $(hkl), (khl)$ 的一组组双线。用比长仪精密测定这些双线的线距,求得平均的 a, b 差值为 $0.028 \text{ \AA}$ 。对 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, 在四重聚焦照相中这些双线不能明显分开,故用衍射仪测定 h, k 不同以及 h, k 相同的衍射线半高宽,显然前者的线比后者的宽,根据计算可知, a, b 差值为 $0.010 \text{ \AA}$ 。

衍射线的强度用衍射仪收集。对于衍射仪中无法看出的弱线以及无法分辨的双线,则用四重聚焦照相(图 1)中的线按相对比较的办法补充读出。

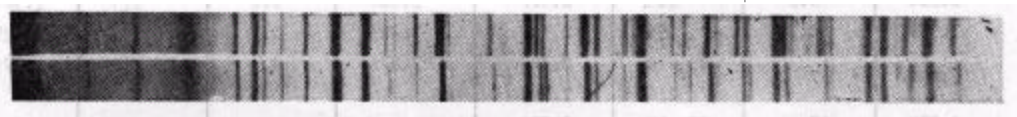


图 1 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (上图) 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (下图) 的 Guinier X 射线单色四重聚焦粉末照相(过度曝光以显示弱线)

三、X 射线衍射数据

$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 属于正交晶系,空间群为 $Bb2_1m(C_{2v}^{12})$ 。其点阵常数、单位晶胞分子数 Z 及 X 射线理论密度 D_x 分别为

$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$: $a = 5.431 \text{ \AA}$, $b = 5.459 \text{ \AA}$, $c = 41.36 \text{ \AA}$; $Z = 4$; $D_x = 7.986 \text{ g/cm}^3$ 。

$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$: $a = 5.428 \text{ \AA}$, $b = 5.438 \text{ \AA}$, $c = 40.94 \text{ \AA}$; $Z = 4$; $D_x = 7.447 \text{ g/cm}^3$ 。

它们的粉末 X 射线衍射数据列于表 1。由于 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 一般的衍射图中, (hkl) 的 h, k 不等的双线不能明显地分开,故按四方晶系指标化,其 $d_{\text{计算值}}$ 按 $\bar{a} = 5.433 \text{ \AA}$, $c = 40.94 \text{ \AA}$ 计算。

表1 PbBi₄Ti₄O₁₅ 和 SrBi₄Ti₄O₁₅ 的粉末X射线衍射数据

PbBi ₄ Ti ₄ O ₁₅				SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅			
$d_{\text{测定值}}(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)	$d_{\text{计算值}}(\text{\AA})$	$d_{\text{测定值}}(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)	$d_{\text{计算值}}(\text{\AA})$
20.7	0.2	002	20.68	20.5	4	002	20.47
10.3	3	004	10.34	10.2	5	004	10.24
6.88	6	006	6.893	6.82	7	006	6.823
5.17	16	008	5.170	5.12	15	008	5.118
4.54	0.5	105	4.540	4.53	0.5	105	4.527
4.14	11	00, 10	4.136	4.09	13	00, 10	4.094
3.83	25	111	3.834	3.82	21	111	3.825
3.71	3	113	3.708	3.70	3	113	3.698
3.49	2	115	3.491	3.48	3	115	3.478
3.45	1	00, 12	3.447	3.41	1	00, 12	3.412
3.225	6	117	3.226	3.21	8	117	3.211
2.955	100	{00, 14 119	2.954 2.951	2.935 2.920	100 2	119 00, 14	2.935 2.924
2.730	19	020	2.730				
2.715	19	200	2.716	2.720	39	200	2.717
2.690	1	11, 11	2.690	2.675	0.3	11, 11	2.673
2.640	0.5	024	2.639				
2.626	0.5	204	2.626	2.627	1	204	2.626
2.585	3	00, 16	2.585	2.560	4	00, 16	2.559
2.538	1	026	2.538				
2.528	1	206	2.527	2.524	3	206	2.524
2.453	1	11, 13	2.453	2.437	3	11, 13	2.436
2.430	0.2	210	2.431				
2.415	2	{212 028	2.415 2.414	2.415	0.1	212	2.413
2.405	3	208	2.404	2.399	5	208	2.399
2.368	0.5	214	2.367	2.365	0.2	214	2.364
2.339	0.5	125	2.339	2.329	0.5	125	2.329
2.300	7	{00, 18 216	2.298 2.293	2.275	4	00, 18	2.274
2.278	12	02, 10	2.278				
2.270	12	20, 10	2.270	2.265	25	20, 10	2.264
2.242	2	11, 15	2.242	2.225	3	11, 15	2.225
2.135	0.5	{02, 12 20, 12	2.1398 2.1330	2.125	1	20, 12	2.1251
2.068	2	00, 20	2.0680	2.048	3	00, 20	2.0470
2.057	3	11, 17	2.0567	2.041	3	11, 17	2.0405
2.002	1	{02, 14 20, 14	2.0048 1.9992	1.991	3	20, 14	1.9903
1.926	19	220	1.9251	1.921	27	220	1.9209
1.895	8	{11, 19 224	1.8949 1.8926	1.888 1.880	0.2 8	224 11, 19	1.8879 1.8793
1.880	0.1	00, 22	1.8800				
1.874B	3	{02, 16 20, 16	1.8769 1.8723	1.862	7	{20, 16 00, 22	{1.8626 1.8609

表 1 (续)

$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$				$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$			
$d_{\text{测定值}}(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)	$d_{\text{计算值}}(\text{\AA})$	$d_{\text{测定值}}(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)	$d_{\text{计算值}}(\text{\AA})$
1.854	0.8	226	1.8541	1.850	0.5	226	1.8490
				1.816	0.1	12, 15	1.8148
1.804	3	228	1.8041	1.799	3	228	1.7983
1.768	0.2	305	1.7685	1.767	0.2	305	1.7683
		{02, 18	1.7578				
1.755	16	{20, 18	1.7541	1.744	15	20, 18	1.7439
		{11, 21	1.7534	1.740	3	{22, 10	1.7390
1.745	3	22, 10	1.7453			{11, 21	1.7385
1.723	3	00, 24	1.7233	1.717	6	311	1.7166
1.716	3	038	1.7165	1.705	1	{00, 24	1.7058
1.705	0.4	313	1.7051			{313	1.7046
1.688	0.4	135	1.6890	1.681		135	1.6814
1.680	0.8	22, 12	1.6807	1.675	0.5	22, 12	1.6738
1.656	1	137	1.6562				
		{317	1.6500	1.648	3	317	1.6484
1.648B	2	{02, 20	1.6483				
		{20, 20	1.6452	1.635	1	20, 20	1.6348
1.630	1	11, 23	1.6293	1.615B	0.3	11, 23	1.6151
		{139	1.6153				
1.615	13	{22, 14	1.6129	1.606	28	{319	1.6072
1.610	14	319	1.6095			{22, 14	1.6055
		{13, 11	1.5682				
1.565	0.3	{31, 11	1.5628	1.560	0.2	31, 11	1.5599
		{02, 22	1.5483				
1.545	2	{20, 22	1.5457	1.535	3	{22, 16	1.5362
		{22, 16	1.5440			{20, 22	1.5352
1.521	3	11, 25	1.5200	1.505	4	11, 25	1.5061
				1.479	0.3	03, 16	1.4782
1.476	8	{22, 18	1.4756	1.467	8	22, 18	1.4675
		{10, 27	1.4743	1.460	0.1	10, 27	1.4605
		{31, 15	1.4583	1.454	0.3	31, 15	1.4540
1.457B	1	{02, 24	1.4572				
		{20, 24	1.4551	1.444	0.3	20, 24	1.4446
1.424	5	11, 27	1.4233	1.410	4	11, 27	1.4104
1.410	2	22, 20	1.4091			{22, 20	1.4007
1.406B	1	{13, 17	1.4074	1.399	3	{31, 17	1.3986
		{31, 17	1.4035				
1.374B	0.1	{02, 26	1.3744				
		{20, 26	1.3726			{20, 26	1.3603
		{040	1.3647	1.360B	6	{32, 13	1.3593
1.364	2	{32, 13	1.3632			{400	1.3582
1.358	3	400	1.3578				
		{044	1.3530				
1.350B	3	{13, 19	1.3522				
		{31, 19	1.3487				
		404	1.3462	1.346	3	404	1.3464

表 1 (续)

PbBi ₄ Ti ₄ O ₁₅				SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅			
$d_{\text{测定值}}(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)	$d_{\text{计算值}}(\text{\AA})$	$d_{\text{测定值}}(\text{\AA})$	I/I_0	(hkl)	$d_{\text{计算值}}(\text{\AA})$
1.338	1	{ 046 11, 29	1.3388 1.3374	1.339	0.2	23, 14	1.3395
1.332	0.1	{ 30, 21 406	1.3328 1.3322	1.326	0.5	{ 30, 21 11, 29	1.3268 1.3251
1.320	0.5	048	1.3195	1.314B	0.3		
1.314	0.5	{ 412 408	1.3149 1.3132			{ 412 408	1.3150 1.3128
1.298B	2	{ 02, 28 13, 21 20, 28 04, 10 10, 31	1.2991 1.2978 1.2976 1.2960 1.2957	1.290	3	{ 40, 10 31, 21 20, 28	1.2892 1.2890 1.2875
1.292	0.5	00, 32	1.2925	1.283	1	10, 31	1.2833
1.284	1	{ 22, 24 331	1.2840 1.2828	1.280	0.2	{ 331 00, 32	1.2799 1.2794
1.278	0.1	333	1.2779				
1.269	0.1	335	1.2682				
1.262	0.4	{ 40, 12 23, 18 21, 28 11, 31	1.2633 1.2629 1.2624 1.2606	1.252	0.5	{ 21, 28 337	1.2528 1.2509
1.254	0.2	337	1.2541	1.236	0.1	13, 23	1.2362
1.245	0.4	13, 23	1.2450	1.233	6	339	1.2327
1.236	5	339	1.2361	1.215	5	240	1.2149
1.218B	5	{ 240 00, 34 420 33, 11	1.2194 1.2165 1.2157 1.2146	1.205	0.1	00, 34	1.2041
1.207	0.1	04, 16	1.2069	1.200	0.2	40, 16	1.1997
1.202	0.2	40, 16	1.2020	1.186	2	31, 25	1.1854
1.193	2	{ 13, 25 31, 25	1.1941 1.1918	1.182	0.4	428	1.1820
1.186	0.2	248	1.1868	1.165	5	40, 18	1.1661
1.183	0.2	428	1.1834	1.137	4	31, 27	1.1369
1.173	3	04, 18	1.1734				
1.169	4	40, 18	1.1689				
1.144	3	{ 13, 27 31, 27	1.1455 1.1434				
1.135	0.8	33, 17	1.1351				

四、与有关结构的比较

对于含铋层状结构化合物的结构, Aurivillius^[10,11], Subbarao^[1], Исмаи́лзаде^[12,13] 等做过不少工作,认为是四方晶系,空间群 $I4/mmm$, 或正交晶系,空间群 $F2nm$. 例如,与本

文的 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 同属四层结构的相似化合物 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, 就定为四方晶系, 空间群 $14/mmm^{[10]}$. 从本文的结果看, 这显然是错误的. 即使定为正交晶系 $F2mm$ 也是错误的. 从表 1 可知, 衍射线的消光规律显然不是对 (hkl) 必须全奇、全偶才出现衍射. 有一系列弱线, 如 (105) , (210) , (214) , (125) , (305) , (038) 等符合的衍射条件是 $h+l=2n$. 对实验结果的分析表明, $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 应属于 $Bb2_1m(C_{2v}^{12})$ 空间群. 上述作者漏测了这些弱线才错定了空间群, 或因未能区分 a , b 轴较小的差别 ($b/a=1.007$ 和 1.002) 而错定了晶系.

Newnham 等^[11]对一、二、三层结构的一些化合物做过晶体结构测定, 正确地确定为正交晶系, 空间群为 $B2cb$ (奇数层结构) 和 $A2_1am$ (偶数层结构). 这与本文结果相同. 由于他们取轴 $a > b$, 所以偶数层结构空间群为 $A2_1am(C_{2v}^{12})$.

参 考 文 献

- [1] E. C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**(1962), 665; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**(1962), 166; *J. Chem. Phys.*, **34**(1961), 695.
- [2] S. E. Cummins and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 2268.
- [3] S. E. Cummins, *Proc. IEEE*, **55**(1967), 1536.
- [4] 本间健佑、和田正信, *エレクトロニク・セラミクス*, **4**[8](1973), 9.
- [5] S. Ikegami and I. Veda, *Japan. J. Appl. Phys.*, **13**(1974), 1572.
- [6] Г. А. Смоленский, В. А. Исупов и А. И. Аграновская, *Физ. твёрд. тела*, **1**(1959), 169; **3**(1961), 895.
- [7] И. Г. Исмаиладзе, *Изв. АН СССР*, **24**(1960), 1198.
- [8] L. G. Berry, Ed., "Powder Diffraction File Alphabetical Index", (1977), Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- [9] 郭常霖、黄月鸿, 待发表.
- [10] B. Aurivillius, *Arkiv für Kemi*, **1**(1949), 463, 499; **2**(1950), 519; **5**(1953), 39.
- [11] B. Aurivillius and P. H. Fang, *Phys. Rev.*, **126**(1962), 893.
- [12] И. Г. Исмаиладзе и др., *Кристаллография*, **8**(1963), 852; **12**(1967), 468.
- [13] И. Г. Исмаиладзе и Ф. А. Миришвили, *Изв. АН СССР (Неорг. матер.)*, **3**(1967), 2121.
- [14] R. E. Newnham, R. W. Wolfe, M. I. Kay, et al., *Solid State Commun.*, **7**(1969), 1797; *Ferroelectrics*, **3**(1971), 1, 17; *Mater. Res. Bull.*, **6**(1971), 1029; **8**(1973), 1183.

X-RAY POWDER DIFFRACTION STUDY OF MIXED BISMUTH OXIDE FERROELECTRICS WITH LAYER TYPE STRUCTURE $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ AND $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

GUO CHANG-LIN WU YU-QIN

(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The X-ray powder diffraction patterns of mixed bismuth oxide ferroelectrics with layer type structure $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ were obtained with a counter diffractometer and a Guinier focusing camera using $\text{Cu } K_\alpha$ radiation. The detail indexed powder diffraction data of 88 and 76 diffraction lines of which d value are larger than 1.13 Å were given. The crystals belong to the orthorhombic system with a space group of $Bb2_1m(C_{2v}^{12})$. The lattice parameters and density calculated from X-ray measurements are:

$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$: $a = 5.431\text{Å}$, $b = 5.459\text{Å}$, $c = 41.36\text{Å}$; $Z = 4$; $D_x = 7.986\text{g/cm}^3$.

$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$: $a = 5.428\text{Å}$, $b = 5.438\text{Å}$, $c = 40.94\text{Å}$; $Z = 4$; $D_x = 7.447\text{g/cm}^3$.