

# $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 系统铁电陶瓷相界的 X 射线研究

郭常霖 吴毓琴 王天宝

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981 年 12 月 5 日收到

## 提 要

用 X 射线衍射方法测定了  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  系统不同组分试样的点阵常数和相变温度,确定了四方-三方相界组成。给出了  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  和  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  的多晶 X 射线衍射数据。

含铋钙钛矿结构的陶瓷是很有希望的一类铁电体材料。 $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  系统铁电陶瓷很有可能发展成为一种无铅的压电、热释电新材料。然而,有关该系统晶体学研究的报道不多。Смоленский 等<sup>[1,2]</sup> 发现了  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  和  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  有铁电性。Иванова 等<sup>[3]</sup> 给出了这两个化合物的晶系和点阵常数。Bührer<sup>[4]</sup> 曾报道该系统化合物点阵常数随温度和组分的变化关系,但恰在相变组分和温度附近的数据未详细给出。众所周知,压电陶瓷性能优良的组分往往就在相界附近。本文给出  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  系统相界附近组分化合物的 X 射线研究结果。

## 一、试样制备

原料为化学纯的无水碳酸钾、无水碳酸钠、 $Bi_2O_3$  及含量  $>99\%$  的工业一级  $TiO_2$ 。原料经预处理, $Bi_2O_3$  用刚玉球在有机玻璃球磨筒中加水球磨 36 小时后烘干, $TiO_2$  经  $900^\circ\text{C}$  煅烧两小时后过筛。各种原料均先经  $110^\circ\text{C}$  干燥两至三小时,然后根据化学式  $(K_{1-x}Na_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  的理论含量配料称量,其中  $x = 1.00, 0.95, 0.90, 0.87, 0.85, 0.83, 0.81, 0.79, 0.77, 0.75, 0.73, 0$ , 共 12 个配方试样。将每个配成的粉料加无水酒精球磨混合六小时。料浆烘干后敲碎过 30 目尼龙筛,装入刚玉坩埚,在电炉中加热至  $900^\circ\text{C}$  保温一小时,然后升温至  $1100^\circ\text{C}$  保温两小时,自然冷却。合成后试样呈淡黄色,与坩埚没有反应。

在合成  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  和  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (即  $x = 0$  和  $1.00$ ) 两个纯化合物时,采用  $800^\circ\text{C}$  保温两小时再升温至  $950^\circ\text{C}$  保温四小时的条件。

二、 $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  和  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  的

## 多晶 X 射线衍射数据

用 X 射线单色四重聚焦相机和衍射仪收集衍射数据。用纯硅粉作标准校正仪器常数。实验方法同前<sup>[5]</sup>。将所测得的各衍射线布喇格角  $\theta$  的精确数据,用联立方程组法<sup>[6]</sup>求出点阵常数,用叠代修正法<sup>[7]</sup>指标化并精化点阵常数。

$K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (略称 KBT) 和  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (略称 NBT) 的 Cu  $K_{\alpha}$  辐射多晶 X 射线衍射数据如表 1 所示。在单色 X 射线聚焦照相上发现还存在少数未能指标化的弱线,其衍射强度一般小于 1% (相对于最强线)。对 KBT 这些弱线的  $d$  值为 3.68, 3.055, 2.980, 2.695, 2.650, 1.900 (单位均为  $\text{\AA}$ ); 对 NBT 为 2.345, 1.778, 1.494。可能系原料不纯等原因所致。

KBT 属四方晶系, NBT 属三方晶系, 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

$$K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3: a = 3.918 \text{ \AA}, c = 4.013 \text{ \AA}; z = 1; D_x = 5.928 \text{ g/cm}^3.$$

$$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3: a = 3.886 \text{ \AA}, \alpha = 89.60^\circ; z = 1; D_x = 5.994 \text{ g/cm}^3.$$

表 1  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  和  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  的粉末 X 射线衍射数据 (Cu  $K_{\alpha}$ )

| $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$        |         |             |                               | $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$       |         |             |                               |
|-------------------------------|---------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|---------|-------------|-------------------------------|
| $d_{\text{测定值}} (\text{\AA})$ | $I/I_0$ | $(hkl)$     | $d_{\text{计算值}} (\text{\AA})$ | $d_{\text{测定值}} (\text{\AA})$ | $I/I_0$ | $(hkl)$     | $d_{\text{计算值}} (\text{\AA})$ |
| 4.02                          | 6       | 001         | 4.013                         | 3.90                          | 35      | 100         | 3.885                         |
| 3.92                          | 10      | 100         | 3.918                         | 2.76                          | 100     | 110         | 2.757                         |
| 2.804                         | 100     | 101         | 2.803                         | 2.74                          | 80      | $1\bar{1}0$ | 2.738                         |
| 2.772                         | 25      | 110         | 2.770                         | 2.260                         | 9       | 111         | 2.259                         |
| 2.280                         | 26      | 111         | 2.280                         | 2.240                         | 35      | $1\bar{1}1$ | 2.238                         |
| 2.007                         | 6       | 002         | 2.006                         | 1.945                         | 70      | 200         | 1.9427                        |
| 1.960                         | 20      | 200         | 1.9587                        | 1.743                         | 9       | 210         | 1.7425                        |
| 1.786                         | 4       | 102         | 1.7857                        | 1.733                         | 8       | $2\bar{1}0$ | 1.7328                        |
| 1.757 <sub>B</sub>            | 3       | 201         | 1.7602                        | 1.595                         | 13      | 211         | 1.5955                        |
|                               |         | $2\bar{1}0$ | 1.7520                        | 1.584                         | 44      | $2\bar{1}1$ | 1.5844                        |
| 1.625                         | 7       | 112         | 1.6249                        | 1.379                         | 8       | 220         | 1.3785                        |
| 1.605                         | 17      | 211         | 1.6056                        | 1.369                         | 11      | $2\bar{2}0$ | 1.3689                        |
| 1.402                         | 5       | 202         | 1.4015                        | 1.302                         | 3       | 221         | 1.3033                        |
| 1.385                         | 4       | 220         | 1.3850                        | 1.293 <sub>B</sub>            | 3       | 300         | 1.2951                        |
| 1.336                         | <1      | 003         | 1.3375                        |                               |         | $2\bar{2}1$ | 1.2911                        |
| 1.320                         | 2       | 212         | 1.3196                        | 1.231                         | 7       | 310         | 1.2313                        |
| 1.306                         | <1      | 300         | 1.3058                        | 1.227                         | 10      | $3\bar{1}0$ | 1.2261                        |
| 1.266                         | 1       | 103         | 1.2658                        | 1.178                         | <1      | $3\bar{1}1$ | 1.1767                        |
| 1.241                         | 3       | 301         | 1.2417                        | 1.171                         | 2       | $3\bar{1}1$ | 1.1708                        |
| 1.205                         | <1      | 113         | 1.2045                        | 1.130                         | 1       | 222         | 1.1295                        |
| 1.185                         | 1       | 311         | 1.1837                        | 1.119                         | 4       | 222         | 1.1190                        |
| 1.140                         | 3       | 222         | 1.1398                        |                               |         |             |                               |

### 三、点阵常数和相变温度随组分的变化

用 X 射线衍射方法仔细测定了上述所有组分试样的点阵常数, 结果列于图 1. 实验结果表明,  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  系统的四方-三方相变的相界在  $x = 0.81$  (NBT 为 0.81 克分子) 组分处.

用 Guinier-Lenne X 射线单色聚焦高温照相机拍摄了 KBT, NBT 以及上述相界附近组分试样在不同温度下的一系列 X 射线衍射图谱, 仔细确定了它们的四方或三方结构转变到立方结构的相变温度. 相变温度随组分变化的关系示于图 2 中.

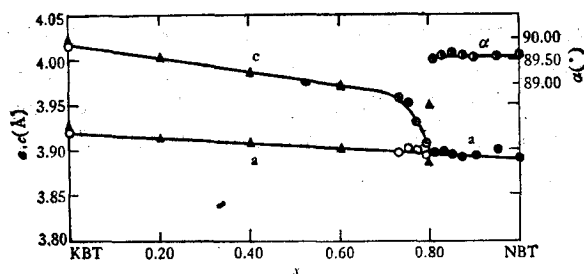


图1  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  系统点阵常数随组分的变化  
○ 为本文的测定结果; ● 为三方晶系固溶体的  $a$  值; ● 为  $c$  值;  
○, ⊗ 为四方晶系固溶体的  $a$ ,  $c$  值; ▲ 为 Buhrer<sup>[4]</sup> 测定结果

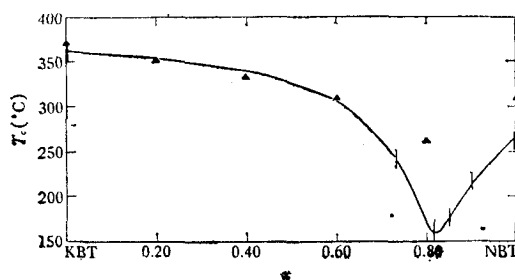


图2  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  系统相变温度随组分的变化  
—— 为本文的测定结果及误差范围; ▲ 为 Buhrer 测定结果

### 参 考 文 献

- [1] Г. А. Смоленский и А. И. Аграновская, *Физ. твер. тела*, **1** (10) (1959), 1562.
- [2] Г. А. Смоленский, В. А. Исупов и дру., *Физ. твер. тела*, **2**(11) (1960), 2982.
- [3] В. В. Иванова, А. Г. Капышев и дру., *Изв. АН СССР, серия физ.*, **26** (3) (1962), 354.
- [4] С. F. Buhrer, *J. Chem. Phys.*, **36** (1962), 798.
- [5] 郭常霖, 吴毓琴, *物理学报*, **29** (1980), 1490.
- [6] 郭常霖, 黄月鸿, *物理学报*, **30** (1981), 124.
- [7] 郭常霖, 黄月鸿, *物理学报*, **31** (1982), 972.

## X-RAY STUDY ON THE PHASE BOUNDARY OF FERROELECTRIC CERAMICS OF $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ SYSTEM

GUO CHANG-LIN WU YU-QIN WANG TIAN-BAO

(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

By means of X-ray diffraction method, we determined the lattice parameters and phase transition temperatures of specimen of  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  system with various components, as well as the component of the boundary between tetragonal and rhombohedral forms. The X-ray powder diffraction data of  $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  polycrystals are also given.