

研究简报

PbBi₂Nb₂O₉ 的 晶 体 结 构

李德宇 王佩玲 徐月英

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1984 年 6 月 11 日收到

提 要

PbBi₂Nb₂O₉ 晶体属正交晶系, 空间群为 $D_{2h}^{14}-Fmmm$. 晶胞参数为 $a = 5.4806(7) \text{ \AA}$, $b = 5.4791(7) \text{ \AA}$, $c = 25.416(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0(0)^\circ$, $V = 763.2(2) \text{ \AA}^3$. 单位晶胞内化学式数 $z = 4$, $D_{\text{obs}} = 7.91 \text{ g/cm}^3$, $D_x = 8.26 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{Mo}, K_\alpha) = 678.38 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1603$. 用直接法 (Multan-78 程序) 及 Fourier 方法测定了结构, 对结构的原子位置参数、各向同性及各向异性热参数进行了块对角矩阵最小二乘方修正, $R = 0.107$. Nb-O 八面体为 $O_h \rightarrow C_{4v}$ 型畸变, 处于八面体内的 Nb 原子沿 c 轴方向与中心位置偏离 0.225 \AA , Nb-O 八面体的畸变及 Nb 原子的这种偏离可能是 PbBi₂Nb₂O₉ 晶体具有铁电性能的主要结构原因.

Aurivillius^[1] 首先对 PbBi₂Nb₂O₉ 晶体进行了 X 射线结晶学研究, 并用尝试法提出它的结构模型. 以后, Smolenskii 等人^[2] 发现它是铁电体 ($T_c \approx 520^\circ\text{C}$), 引起了人们对通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{Me}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1})$ ($\text{Me} = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}$ 及稀土元素等一价、二价或三价离子, $\text{R} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ 等, $m = 1, 2, 3, 4$ 或 5) 这一类层状化合物铁电性能研究的兴趣^[3]. 1975 年有将 PbBi₂Nb₂O₉ 晶体用于制备声光器件的报道^[4], 表明它是一种具有多种功能的晶体材料. 我们按照文献 [5, 6] 提出的方法, 估算了 PbO-Bi₂O₃-Nb₂O₅ 系统的声光品质指数, 对于已知的几种化合物: PbO·Bi₂O₃·Nb₂O₅, 2PbO·Bi₂O₃·5 Nb₂O₅ 及 4 PbO·Bi₂O₃·Nb₂O₅ 的 M_2^* 分别为 17, 13 和 17, 较已经得到实际应用的声光晶体 PbO·MoO₃ 的品质指数估算值 $M_2^* = 11$ ^[7] 为好, 因而从开拓新声光晶体的角度, 也有兴趣研究这一体系的相关性及结晶化学问题.

测定 PbBi₂Nb₂O₉ 的晶体结构, 除提供较准确的原子位置参数及键长数据外, 亦是作为研究 PbO-Bi₂O₃-Nb₂O₅ 系的相关性、结构、超结构与性能关系工作的组成部分.

一、实验与结构分析

用高纯化学试剂 Bi₂O₃ (99.999%), PbO (99.99%) 及 Nb₂O₅ (99.99% 以上, 在 800°C 保温 10h 进行去除含氟杂质预处理) 按化学剂量比配料, 在玛瑙研钵中仔细混料, 压成 $\phi 10\text{mm}$ 薄片, 在铂金丝炉内大气氛下烧至 1350°C, 保温 6h 后控制缓慢冷却 ($3^\circ\text{C}/\text{h} \downarrow$), 可生长得到适于 X 射线结晶学研究的淡黄色透明小晶体, 在立体显微镜下选取得尺寸约为 $0.15 \times 0.05 \times 0.4 \text{ mm}^3$ 的不规则状晶体, 用于收集晶体结构分析用的衍射强度数据.

在 RASA-IIS 四圆单晶衍射仪上 (MoK_α 辐射, 石墨单色器), 以 $2\theta/\omega$ 扫描方式, 扫描常数 $\Delta\omega = 1.1987 + 0.5\text{tg}\theta$, ω 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 背景扫描时间 8s , 在 $3^\circ < 2\theta < 65^\circ$ 测量范围内收集了 443 个独立反射, 其中可观察反射数 ($|F_o| > 3\sigma(|F|)$) 为 396 个. 衍射强度的消光条件为 $hkl: h+k, k+l, (h+l) \approx 2n$ 消光, 具有这一消光条件的空间群有 $Fmmm$, $F222$ 及 $Fmm2$. 用 Wilson 法求得比例因子 $k = 2.285$, 晶体的各向同性温度因子 $B = 1.036(\text{\AA}^2)$. 根据实验归一化结构振幅的分布 (见表 1), 结构为中心对称, 较可能的空间群应为 $D_{3h}^{32}-Fmmm$, 这一结论为结构分析的结果所证实.

表 1 实验归一化结构振幅的分布

实 验 值	理 论 值	
	中心对称	非中心对称
$\langle E \rangle$ 0.689	0.798	0.886
$\langle E^2 - 1 \rangle$ 0.845	0.968	0.735
$ E > 2$ 5.4%	5.0%	1.8%
$ E > 1$ 31.6%	32.0%	36.8%

使用 Multan-78 直接法程序解得结构, 107 个 $E \geq 1.2$ 的反射用于测定相角的过程, 由重原子参数计算的 Fourier 和差值 Fourier 确定了 O 原子的位置, 用块对角矩阵最小二乘方对结构进行了修正, 对于可观察反射, $R = 0.107$ (原子各向异性热参数). 原子的位置及热参数结果示于表 2.

表 2 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的原子位置及 B_j

	x/a	y/b	z/c	B_j
Pb	0(0)	0(0)	0(0)	2.1(2)
Bi	0(0)	0(0)	0.2009(1)	0.92(7)
Nb	0.5(0)	0(0)	0.0882(2)	1.0(2)
O ₁	0(0)	0(0)	0.5(0)	11(10)
O ₂	0.5(0)	0(0)	0.1587(17)	2(2)
O ₃	0.25(0)	0.25(0)	0.25(0)	1(2)
O ₄	0.25(0)	0.25(0)	0.0769(33)	5(3)

Pb 与 Bi 的原子序数仅相差 1, 用 X 射线衍射的方法无法区别两者的位置, Pb 与 Bi 原子的分布是通过键价 (bond-valence)^[6] 的计算确定. 处于 8 配位的阳离子, 其键价之和为 2.63, 处于 12 配位的阳离子, 其键价之和为 2.30, 表明前一位置为 Bi 原子所占据, 后一位置为 Pb 原子所占据. 由于未校正晶体的吸收, O 原子的各向同性温度因子及其标准偏差明显不合理, 同时, 键价之和与中心原子的原子价的偏离为 15% 左右, 也可能是吸收对原子位置参数(原子间距离)的影响所致.

根据文献[2]的结果, $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 晶体在常温下应属非中心对称群, 因此, 有必要讨论原子按非中心对称群分布的可能性. 若将 $Fmmm$ 群变换为 $C_{2v}^{18}-Fmm2$ 群, 原分别占据 (4a) 及 (4b) 等效点系上的 Pb 及 O₁ 原子位置不变, 而在 $Fmmm$ 中占据 (8i) 等效点系上的 Bi, Nb 及 O₂ 将分布在 C_{2v}^{18} 中的两套 (4a) 等效点系上, 它们的分布有破坏中心对称的可能, 分布在 (8f) 及 (16j) 等效点系上的 O₃ 及 O₄ 将分别占据 C_{2v}^{18} 中的 (8b) 及

两套(8b)等效点系上,其分布也有破坏中心对称的可能. 由于 Fmm 2 群的原点的选择在 z 轴上有一个自由度, 将 $Fmmm$ 变换至 Fmm 2 时为使 F_B 不为 0, 我们将坐标原点移至 $(0, 0, -0.13)$ 进行块对角矩阵最小二乘方修正, 修正的结果除 O_2 的 z 坐标值偏离中心对称关系确定的值为 5σ 外, 其余原子均未产生与中心对称位置有意义的偏离. 对于 D_2^2-F222 群, 除 D_{2h}^{22} 中的 $(16j)$ 为 D_2^2 中的两套(8h)等效点位置所代替, 其分布属有破坏中心对称的可能外, 其余原子的位置均不变, 根据 Fmm 2 群修正的结果可知, 按 $F222$ 群进行修正不会产生与中心对称有意义的偏离的原子位置, 因此, 在我们测定结构的精度范围内, $PbBi_2Nb_2O_9$ 属中心对称 $Fmmm$ 群.

二、结果与讨论

$PbBi_2Nb_2O_9$ 结构中原子间距离数据列于表 3. 从表 3 可以看出, Nb-O 八面体为 $O_h \rightarrow C_{4v}$ 型畸变, Nb-O 的平均距离为 1.98 \AA , 但是 Nb-O₂ 的距离较短, 仅为 1.79 \AA , 而 Nb-O₁ 距离较大, 为 2.24 \AA , 表明 Nb 原子沿 4 次轴方向偏离中心位置 0.225 \AA , Nb-O 八面体的畸变及 Nb 原子的这种偏离可能是 $PbBi_2Nb_2O_9$ 晶体具有铁电性能的主要结构原因.

表 3 $PbBi_2Nb_2O_9$ 的原子间距离

Nb-O 八面体	Bi-O 八角十面体
Nb-O ₁ × 4: $1.96(8) \text{ \AA}$	Bi-O ₂ × 4: $2.95(5) \text{ \AA}$
Nb-O ₁ : $2.24(1) \text{ \AA}$	Bi-O ₃ × 4: $2.304(3) \text{ \AA}$
Nb-O ₂ : $1.79(6) \text{ \AA}$	平均: 2.63 \AA
平均: 1.98 \AA	Pb-O 十二角十四面体
O ₁ -O ₁ × 4: $2.77(8) \text{ \AA}$	Pb-O ₁ × 4: $2.74(1) \text{ \AA}$
O ₂ -O ₁ × 4: $2.82(10) \text{ \AA}$	Pb-O ₂ × 8: $2.77(8) \text{ \AA}$
O ₁ -O ₁ ' × 4: $2.74(17) \text{ \AA}$	平均: 2.76 \AA
平均: 2.78 \AA	
O ₁ -O ₂ : $4.03(10) \text{ \AA}$	
O ₂ -Nb-O: $98(3)^\circ$	

Aurivillius^[1] 对通式为 $(Bi_2O_2)^{2+} (Me_{m-1}R_mO_{3m+1})^{2-}$ 的层状结构已有描述. 在 $PbBi_2Nb_2O_9$ 结构中(见图 1), $PbNbO_3^{1+}$ 成钙钛矿单胞构型, 畸变为近似四方型,

$$a_0 \sim \frac{\sqrt{2}}{2} a = 3.87 \text{ \AA}, \quad c_0 = 3.91 \text{ \AA},$$

与立方钙钛矿型晶胞参数 $a_0 \sim 3.8 \text{ \AA}$ 相近. 从图 1 可以看出, 沿 c 轴方向假设的钙钛矿型层 $PbNb_2O_7^{2-}$ 与 $(Bi_2O_2)^{2+}$ 层交替重叠, $PbNb_2O_7^{2-}$ 与 $Bi_2O_7^{2+}$ 两层构成的结构块(赝胞)的周期为 12.708 \AA (见图 2), 由于结构块与相邻结构块之间沿 b 方向位移 $\frac{1}{2}b$ 的距离, 因而使 $PbBi_2Nb_2O_9$ 的 c 方向重复周期为结构块周期的两倍. $[001]$ 及 $[100]$ (或 $[010]$) 方向的电子衍射结果表明(见图 3 及图 4), 沿这一晶体的 a, b 及 c 方向没有超结构衍射点, 因此, 结构修正后的 R 因子仍偏高, 可能是试样对 X 射线的吸收过大引起的.

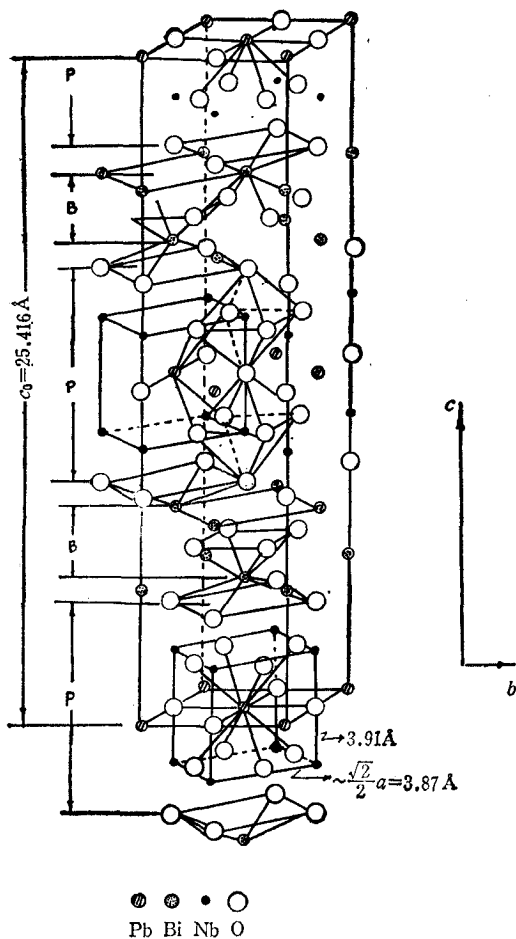


图1 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 的结构
 P 为假设的钙钛矿型结构层 $\text{PbNb}_2\text{O}_7^{2-}$;
 B 为 $\text{Bi}_2\text{O}_7^{2+}$ 层

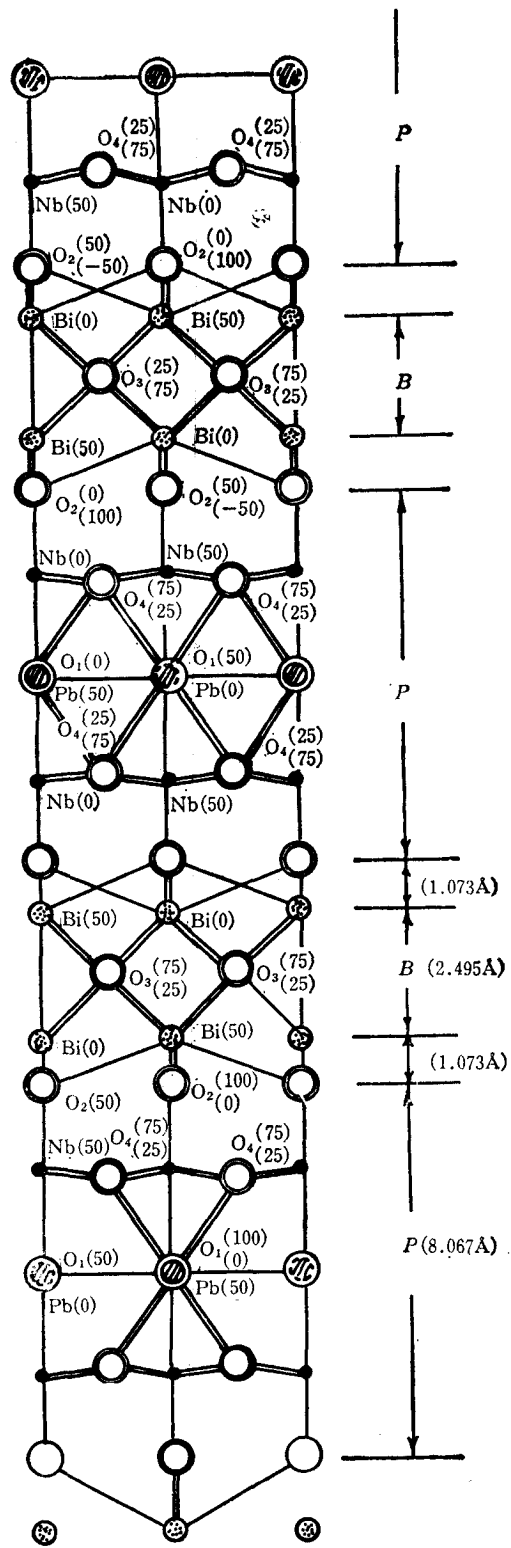


图2 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 结构
 沿 a 方向的投影

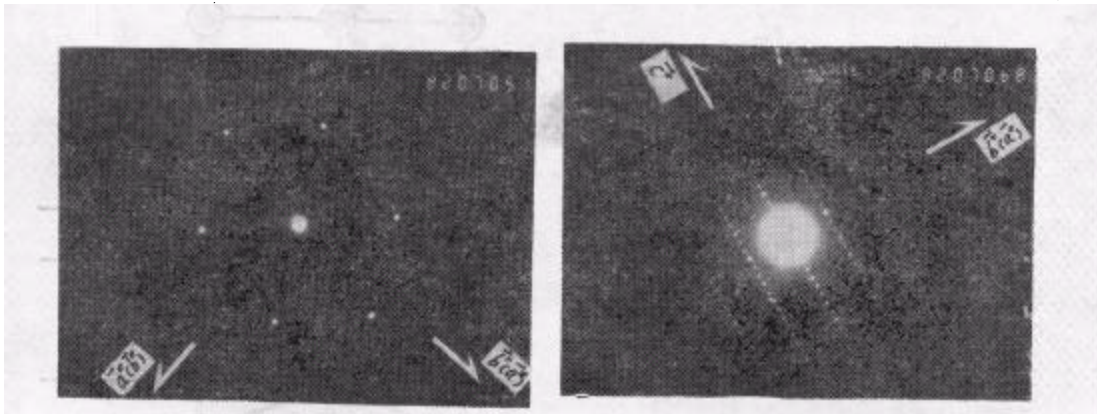


图3 沿[001]方向的电子衍射
(图中消光点的出现,是二次衍射的结果)

图4 沿[100]或[010]方向的电子衍射

参 考 文 献

- [1] Bent Aurivillius Arkiv for Kemi B. 1 nr 54, (1949), 463.
- [2] G. A. Smolenskii *et al.*, *Fizika tverdogo tela*, 1(1959), 169.
- [3] E. C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids*, 23(1967), 665.
- [4] 日本特许公报, 75-05, (1975), 299.
- [5] 李德宇, *硅酸盐学报*, 12(1)(1984), 10.
- [6] 李德宇、王佩玲, *分子科学与化学研究*, 4(6)(1984), 235.
- [7] D. A. Pinnow, *IEEE. J. Quantum Electron*, QE-6 (4) (1970), 223.
- [8] D. Brown, "Structure and bonding in crystal" V. II Edited by Michael O' Keefe and Alexandro Navrotsky, Academic press, (1981), p. 1.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

LI DE-YU WANG PE-LING XU YUE-YING

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Crystal of $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ belongs to orthorhombic system with space group $D_{2h}^{23} - Fmmm$, $z = 4$ and cell parameters $a = 5.4806(7) \text{ \AA}$, $b = 5.4791(7) \text{ \AA}$, $c = 25.416(3) \text{ \AA}$, $V = 763.2(2) \text{ \AA}^3$, $D_{\text{obs}} = 7.91 \text{ g/cm}^3$, $D_x = 8.26 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{Mo}, K_\alpha) = 678.38 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1608$. The crystal structure was determined by the direct method (Mutan-78) and Fourier technique. The coordinations of atoms, isotropic and anisotropic thermal parameters were refined to $R = 0.107$ for 396 independent reflections by block-diagonal least-squares refinement technique. The Nb-O octahedra are deformed from O_h to C_{4v} and the atoms Nb deviate 0.225 \AA from the center along the directions of the 4-fold axes. The deformation of the Nb-O octahedra and the position deviation of metal ions Nb may be the structural reasons resulting in the ferroelectric properties of $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.