

$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 结晶学表征及其 固溶体的 X 射线研究*

周 放 徐月英 李德宇 何崇藩 高 敏 王天宝

中国科学院上海硅酸盐研究所

1988 年 10 月 25 日收到

$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系统在一定组成范围内是性能优良而独特的超声换能器陶瓷新材料。本文工作用 X 射线粉末衍射方法精确测定了单组分 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的晶胞参数, 提出与前所报道不同的新的晶胞类型; 在此基础上给出该系统不同组成点的晶格参数, 并对性能、晶格参数和组成之间关系和关系作初步讨论。

一、引 言

超声技术目前已广泛应用于疾病的诊断和治疗, 工业探伤, 测厚等许多领域。为了得到高的测量精度和更清晰的图象, 对超声换能器材料提出了更高的要求。目前国内外使用的超声换能器材料大多为 PZT 陶瓷, 即 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 陶瓷固溶体, 但因其径向耦合系数 (K_p) 和介电系数 (ϵ_{33}^T) 都太大, 频率常数 (N_p) 较低, 故应用尚不太满意; 且此类陶瓷都含有 70% 左右的氧化铅, 在合成过程中易挥发而使得材料的制造工艺复杂, 成本提高, 铅毒还引起公害。因此自 60 年代中期以来, 国际上已在非铅化压电陶瓷新材料方面作了不少探索。

$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 系统是我们对一系列非铅陶瓷材料系统进行探索、研究中获得的有很大开发应用价值的压电材料新系统之一, 并获得了国家发明专利权¹⁾。从该系统中开发出的压电新材料 BNNE^[1] 比目前广泛使用的 PZT 陶瓷有其独到之处和优良的压电性能。如 K_r 和 N_p 高, K_p 和 ϵ_{33}^T 相对较低, 有较大的 K_r/K_p 比, 较小的体积密度。因此, 探头的波形单纯、清晰, 分辨率高, 有利于电路和声阻抗匹配, 能应用于更高的频率范围。在工艺上, 这类陶瓷所用原料价廉, 没有公害; 烧结温度低, 组成挥发少, 无需密封烧结。因此是一种工艺较为简单、成本较低、无公害而性能优良的压电陶瓷新材料。

用 X 射线衍射研究纯组分 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (以下简称 NBT) 及以此为基的固溶体系统, 国内外已有人作过一些工作^[2-7], 但关于 NBT-BaTiO₃ 系统则未见报道。我们根据本工作的研究结果, 提出 NBT 的与前人报道不同的新的晶胞类型, 揭示出 NBT-BaTiO₃ 系统性能、晶格参数和组成之间的关系, 并作了初步讨论。

* 本文曾在全国结构化学第四次学术讨论会上宣读, 福州, 1988 年 11 月。

1) 发明专利号为 ZL85100426。

二、样品的制备

取化学纯 Na_2CO_3 , BaCO_3 , Bi_2O_3 和工业纯 TiO_2 作原料. 先将 TiO_2 在 900°C 煅烧 2h, Bi_2O_3 加水球磨 36h, 烘干过筛, 然后按化学式 $(\text{Na}_x\text{Ba}_{1-x})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($1 \leq x \leq 0.81$) 配料. 式中 x 为 1.00; 0.99; 0.97; 0.95; 0.94; 0.93; 0.92; 0.89; 0.85; 0.81. 由于原料中 Na_2CO_3 溶解于水, 故用无水乙醇作介质球磨混合, 时间为 6h. 干燥后过筛, 置刚玉坩埚中合成. 合成条件为 $750\text{--}850^\circ\text{C}/1\text{h}$, 尔后升温至 $900\text{--}1000^\circ\text{C}/2\text{h}$. 熟料为淡黄色, 研细后待作 X 射线衍射分析.

三、实验方法与数据处理

用 XDC-1000 Guinier-Hägg 精密单色聚焦相机和微机控制 LS-18 线扫描系统^[8] 收集 X 射线粉末衍射数据. 相机系统采用 Cu 靶, 通过石英(10 $\bar{1}$ 1)弯晶单色器获得严格的单色聚焦 Cu $K_{\alpha 1}$ 辐射, $\lambda = 1.540598$. 相机直径为 100 mm, 衍射光路为透射非对称式. 在试样中掺入适量纯硅粉作内标物质. 底片的显微光密度计逐点扫描数据是由 LS-18 线扫描系统结合 SCAN^[9] 程序获得的, 扫描线步长为 $40\mu\text{m}$, 相当于 θ 步长为 0.01146° . 然后用 SCANPI^[9] 程序加以处理 (其中包括根据对内标线条的抛物型最小二乘方修正校正衍射线条的误差), 得到精确和高分辨的衍射数据, 其偏差 $\Delta (= |\sin^2\theta_{\text{测}} - \sin^2\theta_{\text{标}}|) \leq 0.00045$. 再用 TREOR^[10] 程序对衍射数据进行计算, 确定样品所属晶系和晶胞参数初始值, 接着用 PIRUM^[11] 程序作最小二乘方修正精化晶胞参数. TREOR 程序的计算步骤详见以下部分.

四、实验与计算结果

1. NBT 的晶胞参数

1962 年 Иванова 等人^[2] 的报道认为 NBT 属三方晶系, 其晶胞参数, 单位晶胞分子数 z 和 X 射线理论密度 D_x 为 $a = 3.886\text{Å}$, $\alpha = 89.60^\circ$; $z = 1$; $D_x = 5.994\text{g}/\text{cm}^3$.

1982 年郭常霖等人^[3] 用 X 射线研究 NBT- $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 系统相界时也采用了此结论.

但是我们套用上述三方点阵参数对 NBT 粉末衍射谱指标化时遇到了有近半数的线条不能指标化的问题. 为排除意外因素, 我们又重新收集衍射数据, 并且对文献[3]的衍射数据用 PIRUM 程序重新指标化, 发现也有同样情况. 此外, 还曾尝试将晶胞参数成倍增加后指标化, 但未得满意结果, 因此这个现象也不会是超结构所致. 而且 NBT 的不同方向的电子衍射分析结果也表明无超结构存在, 图 1 示出其中的一张照片. 显然, 上述三方点阵难以与实验结果符合.

于是我们用 TREOR 程序, 按由高级到低级晶系的顺序, 对所有 7 个晶系进行了大量反复的普查性计算, 最后在单斜晶系中得到一个最佳方案; 然后用 PIRUM 程序作最小

表 1 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 的结晶学数据和 X 射线粉末衍射数据

晶系	单斜	单位晶胞分子数 z	3
$a(\text{Å})$	5.553(3)	理论密度 $D_r(\text{g/cm}^3)$	5.987
$b(\text{Å})$	6.675(3)	实测密度 $D(\text{g/cm}^3, 19^\circ\text{C 时})$	5.934
$c(\text{Å})$	5.520(1)	晶胞体积 $V(\text{Å}^3)$	176.21
$\beta(^{\circ})$	120.54(2)	品质因子 ^[12] $M(2\theta)$	14
可能的空间群*	$P2_1, Pm$	$\lambda(\text{CuK}\alpha_1)$	1.540598

本 实 验 的 衍 射 数 据						文 献[3]的 衍 射 数 据	
hkl	$\sin^2\theta_{\text{测}}$	$\sin^2\theta_{\text{计}}$	$\Delta \times 10^{-4}$	$d_{\text{测}}(\text{Å})$	I/I_0	$d_{\text{测}}(\text{Å})$	I/I_0
110	0.03922	0.039258	-0.4	3.890	19	3.90	35
$\bar{1}02$	0.07808	0.077914	1.7	2.757	100	2.76	100
101}	0.07886	0.078716	1.4	2.743	97	2.74	80
$\bar{1}21$		0.078947	-0.9				
120}		0.079214	-3.5				
210	0.11709	0.117075	1.5	2.2511	7	2.260	9
012	0.11827	0.118338	-0.7	2.2399	24	2.240	35
220	0.15708	0.157031	0.5	1.9436	66	1.945	70
$\bar{2}13$	0.19410	0.194236	-1.4	1.7484	3	1.743	9
$\bar{1}13$	0.19592	0.195984	-0.6	1.7403	2		
211}		0.196373	-4.5				
$\bar{2}31$	0.19715	0.196836	3.1	1.7348	5	1.733	8
112}		0.197320	-1.7				
$\bar{3}22$		0.232614	-0.6				
$\bar{3}21$	0.23352	0.233415	1.1	1.5940	5	1.595	13
300}		0.233451	0.7				
$\bar{2}23$		0.234192	-2.9				
$\bar{1}23$	0.23626	0.235941	3.2	1.5848	59	1.584	44
003}		0.236292	-0.3				
221}		0.236330	-0.7				
$\bar{2}04$	0.31193	0.311656	2.7	1.3792	7	1.379	8
202	0.31494	0.314862	0.8	1.3726	6	1.369	11
$\bar{2}42$	0.31579	0.315788	0.0	1.3708	12		
						1.293	3
342	0.39199	0.392440	-4.5	1.2303	10	1.231	7
$\bar{1}24$	0.39333	0.393202	1.3	1.2282	5	1.227	10
341}		0.393241	0.9				
$\bar{2}43$		0.394018	1.2				
						1.178	<1
						1.171	2
						1.130	1
024	0.47322	0.473350	-1.3	1.1198	7	1.119	4

* 该衍射群 ($a/mp-1$) 的 $P2_1/m$, 因 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 具有铁电性而被排除。

二乘方修正得到精确的晶胞参数。NBT 的粉末衍射数据和晶胞参数列于表 1。

2. NBT-BaTiO₃ 系统晶胞参数随组分变化规律

对该系统的 9 个样品, 采用与前述同样方法收集了粉末衍射数据; 采用 PIRUM 程

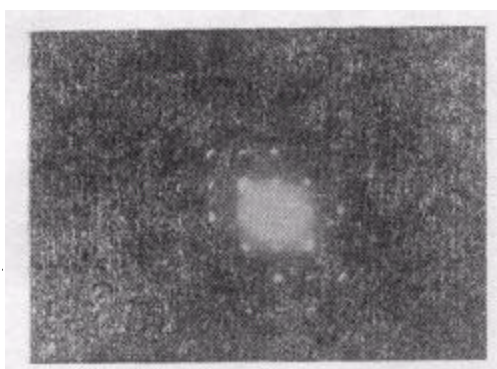
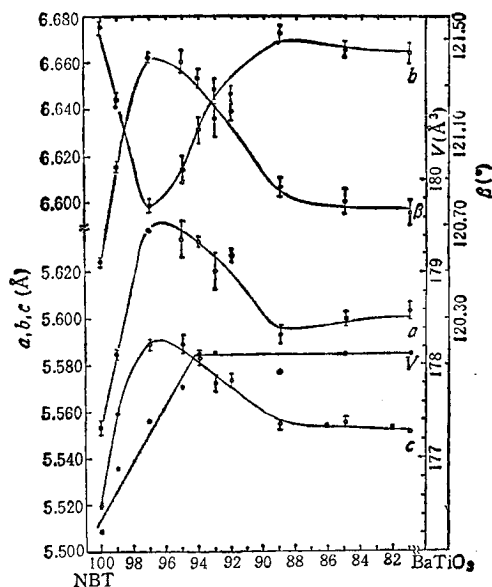


图1 NBT 的选区电子衍射照片

图2 NBT-BaTiO₃ 系统不同组成点的晶胞参数和体积 V

序修正晶胞参数, 以前一样品的数据作为后一样品晶胞参数修正的初始值。根据所得结果作图, 如图 2 所示。

五、结论与讨论

1. $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 为单斜晶系, $a = 5.553(3)\text{Å}$, $b = 6.675(3)\text{Å}$, $c = 5.520(1)\text{Å}$, $\beta = 120.54(2)^\circ$ 。

将 Иванова 的三方参数按六方表示则为 $a(\text{H}) = b(\text{H}) = 5.476\text{Å}$, $c(\text{H}) = 6.778\text{Å}$, $\gamma = 120^\circ$ 。与单斜参数对比可知, 按一定取向, 两种晶胞实际上是相近的, 如图 3 所示。也许是由于两者间的差别细微和实验精度所限, Иванова 等人把 NBT 定为三方晶系。此外, 也可能三方晶胞是存在的, 为不同工艺条件下的产物; 或在一定条件下两者之

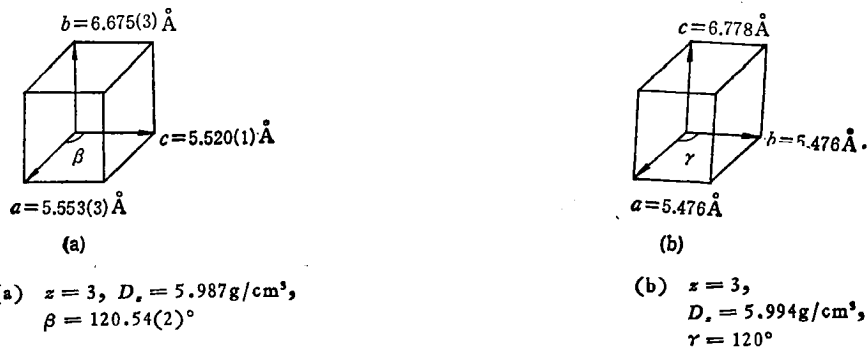


图3 本实验测定的 NBT 单斜晶胞 (a) 与 Иванова 的三方晶系的六方格子单位 (b) 的对比

间有互为微小畸变的关系。这有待结合样品不同的制备条件作进一步的对比研究。

2. NBT-BaTiO₃ 系统在 $x = 0.94$ 附近铁电压电性能出现极值^[4]: 机电耦合系数 (K_p)、介电常数 (ϵ_0 , ϵ_{33}^T) 出现极大值; 矫顽场强 (E_c) 出现极小值。这可从结构上予以解释。如图 2 所示, 该系统的晶胞参数在此范围处于明显的逆转过程中, a , c 和 β 由线性上升转而下降; b 由线性下降转而上升; 作为 a , b , c 和 β 有增有减的综合结果, 体积 V 从 $x = 0.94-0.95$ 间起开始持平。晶胞参数的这种逆转性变化, 是晶胞内离子处于介稳状态的反映, 这易于造成结构的畸变和松动, 因而有利于外电场作用下的自发极化转向和电畴运动。因此反映在性能上, K_p 和 ϵ_0 , ϵ_{33}^T 有极大值, E_c 有极小值。类似的现象在其他压电材料中, 如 KNbO₃-NaNbO₃ 系统^[13]等, 也有发现。

3. 原先估计, 与 NBT-(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ (四方) 系^[3]相类似, NBT-BaTiO₃ (四方) 系中也能直接形成固溶体。但是计算结果表明, 在 $x \leq 0.95$ 以后的所有样品的衍射数据, 并不能与四方 BaTiO₃ 晶胞相符或相近, 因此 NBT 和 BaTiO₃ 之间并非简单的固溶关系。由此可认为, 在 NBT 和 BaTiO₃ 之间甚或在三元范围内有一未知新相存在, 而该相与 NBT 固溶。若该系统确应从三元范围考虑, 则相界线或固溶极限线的测定, 对铁电体固态化学而言是很有意义的。这将在今后进行。

此外, 由图 2 知, a , b , c 和 β 在 $x = 0.89$ 前均有曲折变化; 此后各参数(包括体积 V) 趋于平稳, 因此, NBT-BaTiO₃ 赝二元系或截面的固溶极限应在 $x = 0.89$ 附近。

4. 电子衍射分析还表明, NBT 晶粒中有孪晶存在, 其衍射谱特征为互相错开一定角度的两套衍射斑点(见图 1)。一般来说, 孪晶的形成与样品制备工艺, NBT 的相变^[14-15]等因素有关^[16], 但这已不是本文所讨论的范围。

5. 另外, 表 1 本文数据中与文献[3] d 值 1.743 和 1.595 相应地分别有 2 根和 3 根线条, 而且这些对应线条的强度值总和与后者的数据相符。这说明这两个 d 值所分别对应的衍射峰实际上是几个峰的重叠, 由于本工作的 X 射线衍射和数据处理系统的分辨率较高而能加以区分。

从各线条的强度及其级序看, 不同方法得到的两套强度数据是基本一致的。但在低角度区两者差别较大, 这除了由于实验方法不同外, 估计还与试样的择优取向有关。

电子衍射分析由宋祥云工程师进行的; 祝炳和副研究员提供了有关资料。在此谨致谢意。

- [1] 王天宝、高敏等, 无机材料学报, **2**(3)(1987), 223.
- [2] В. В. Иванова и др., Изв. АН СССР, Серия физ., **26**(3) (1962), 354.
- [3] 郭常霖等, 物理学报, **31**(1982), 1119.
- [4] С. F. Bührer, J. Chem. Phys., **36**(1962), 798.
- [5] Н. П. Герцен и др., Изв. АН СССР, Георг. мат., **15**(12)(1979), 2202.
- [6] К. Sakama, Y. Masuda, Ferroelectrics, **7**(1-4)(1974), 347.
- [7] В. В. Богатко, и др., Изв. АН СССР, Георг. мат., **16**(1)(1980), 92.
- [8] K. E. Johansson et al., J. Phys. E, **13**(1980), 1289.
- [9] G. Malmros, P. E. Werner, Acta Chem. Scand., **27**(1973), 493.
- [10] P. E. Werner, Z. Krist., **120**(1964), 375.
- [11] P. E. Werner, Arkiv. Kemi., **31**(1969), 513.
- [12] P. M. De Wolff, J. Appl. Cryst., **1**(1968), 108.
- [13] V. J. Tennery, K. W. Hang, A.D. 671905, 1961-1968 Final Rept.

- [14] J. A. Zvirgzds *et al.*, *Ferroelectrics*, **40**(1-2) (1982), 75.
[15] В. А. Исулов, Т. В. Крузца, *Изв. АН СССР, Серия физ.*, **47**(3) (1983), 616.
[16] 罗谷风, 结晶学导论, 地质出版社, (1985), 第八章.

X-RAY STUDY ON THE CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF FERROELECTRIC CERAMICS: $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ AND ITS SOLID SOLUTION SYSTEM

ZHOU FANG XU YUE-YING LI DE-YU HE CHONG-FAN
GAO MIN WANG TIAN-BAO

Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica

(Received 25 October 1988)

ABSTRACT

The $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system, at certain composition range, is a new kind of ultrasonic transducer ceramics material which has good and unique properties. By means of X-ray powder diffraction method, we precisely determined the cell parameters of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, and propose a new type of lattice structure for it different from that in previous reports. For this system, the lattice parameters at different compositions were determined. And the preliminary discussions on the relations between the properties, cell dimensions and compositions as well as the phase relation were also given.