

# PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系中新相 Pb<sub>3</sub>Bi<sub>0.1</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8.15</sub>单晶的熔剂法 生长及其结晶学研究\*

聂淑仪 李德宇 徐月英

蒲芝芬

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

(嘉定中试基地)

计算PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系化合物的声光品质因数M<sub>2</sub><sup>\*</sup>在14—19范围,可与PbO·MoO<sub>3</sub>相比,故选择此系统作为开拓新声光材料的研究对象。

用X-射线相分析、电子探针、差热分析等手段,确定了一个新的化合物,其组成为3PbO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=20:1(mole),属3PbO·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三元系中一稳定化合物,采用熔剂法生长了外形为六角形、深桔色的透明片状单晶。用透射Laue、Weissenberg照相及四圆衍射仪,对其结晶学特征进行了研究。

**关键词:** 新声光晶体 烧绿石 结晶学

自Smolenskii等<sup>[1]</sup>发现pbBi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体是铁电体(T<sub>c</sub>≈520℃),引起了人们对通式为(Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(Me<sub>m-1</sub>R<sub>m</sub>O<sub>2m+1</sub>)(Me=Bi、Pb、Ba、Sr、Ca、Na、K和稀土元素, R=Ti<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>、W<sup>6+</sup>、Mo、Fe、Co、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。1975年有将PbBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体用于制备声光器体的报道<sup>[2]</sup>。我们用李德宇等提出的方法<sup>[3-5]</sup>估算了PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系的声光品质因数,大部分组分区域的M<sub>2</sub><sup>\*</sup>分布在14—19范围,其中已知的几种化合物PbO·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、2PbO·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及4PbO·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的M<sub>2</sub><sup>\*</sup>分别为17、13和17,较已经得到实际应用的声光晶体PbO·MoO<sub>3</sub>的品质因数估算值M<sub>2</sub><sup>\*</sup>=11<sup>[6]</sup>为好。因此,从开拓新声光晶体的角度,有兴趣研究这一体系的相关系及结晶学问题。

本文于1986年6月12日收到。

\* 本课题由中国科学院基金局给予的1985—1986年科学基金提供资助。

## 新化合物的组成

我们曾根据 $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 系中有 $2\text{PbO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 化合物的存在,选择了在 $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系中 $2\text{PbO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 组成截面上寻找新化合物。采用差热分析、X-射线多晶衍射的方法,确定了一组成为 $\text{PbO}:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 8:4:3$  (mole)、在 $875^\circ\text{C}$ 熔融分解的化合物,我们也试图用含Pb熔剂生长这一晶体<sup>(7,8)</sup>。无论是采用三元熔剂 $\text{PbO}-\text{PbF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 或二元熔剂 $\text{PbO}-\text{PbF}_2$ 和 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,稳定生长出的晶体经电子探针及化学分析,其组分为 $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$  (见表1),符合 $3\text{PbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 三元体系中 $3\text{PbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 20:1$  (mole)的比例关系,是一致熔化的稳定化合物。从粉晶样品的差热分析(图1),测得熔点为 $1258^\circ\text{C}$ ,析晶温度为 $1228^\circ\text{C}$ 。

## 单晶的熔剂法生长

### 一、原料的制备

以光谱纯 $\text{PbO}$  (黄色)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和高纯 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末作为原料,按克分子比为 $8:4:3$ 配成混合料,在玛瑙研钵中充分研细、混匀,再经玛瑙球磨混匀。在 $80-100\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下压成 $\phi 18\text{mm}$ 的小园片,在 $850^\circ\text{C}$ 保持6小时进行固相反应,这样合成得到的 $8\text{PbO} \cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ 作为原料备用。

### 二、熔剂与炉料的配制

使用光谱纯 $\text{PbO}$  (黄色)、 $\text{PbF}_2$ 及 $\text{B}_2\text{O}_3$ 粉末作为原料,按 $\text{PbO}:\text{PbF}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 1.17:1:0.35$  (mole)配成熔剂(二元熔剂则按 $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1.17:0.35$ 或 $\text{PbO}:\text{PbF}_2 = 1.17:1$  (mole)配制)。磨细混匀后,将熔质( $8\text{PbO} \cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ )与熔剂按 $1:9$ 、 $2:8$ 或 $2.5:7.5$  (重量比)配比,经充分研磨混匀,即成为生长 $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$ 单晶所用的炉料。

表1 化学成分定量分析结果

Table 1 Quantitative Analysis of Chemical Compositions

composition	wt% (by JCXA-733 electron probe)	wt% (by chemical analysis)	wt% (theoretical composition)
PbO	71.566	64.97	69.84
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.457	2.06	2.43
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	25.808	32.89	27.73

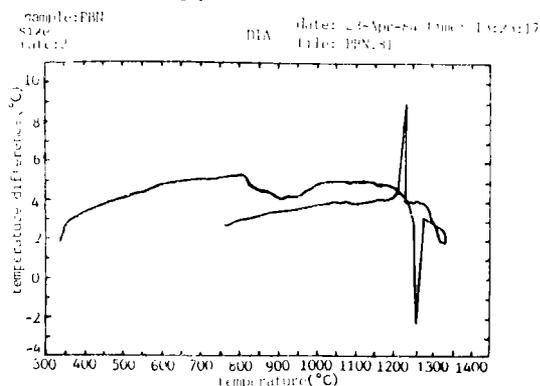


图1  $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$  的DTA  
Fig. 1 DTA of  $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$

### 三、单晶生长

将盛炉料的铂金坩埚（有盖），置于铂金丝炉内恒温带处，按250 C/小时的速度升温至1200℃，保温2.5小时，关闭电源自发冷却至室温。

将盛熔块的铂金坩埚浸入稀硝酸中，煮沸3—4小时，滤去清液，经水洗后，在显微镜下可挑选得到呈六角形、深桔色透明的片状单晶。

## X—射线结晶学研究

由透射劳厄（垂直解理方向为3m对称）及沿a（或b）轴方向零层Weissenberg照片测得该晶体属三方晶系，衍射群为 $D_{3d} = 3m$ 。用CAD-4型四圆衍射仪测得晶胞参数为： $a = 7.454 \text{ \AA}$ ， $c = 96.277 \text{ \AA}$ 。晶体的可能空间群为P312、P321、P3m1、P31m、P3m1或P31m，强衍射点符合R3m、R3m或R32。

X-射线多晶衍射用直径为100mm的Guinier-Hagg聚焦相机拍摄，严格单色化 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射（ $\lambda = 1.5405981 \text{ \AA}$ ），加Si粉（25℃， $a = 5.430880(35) \text{ \AA}$ ）作为内标，为避免双层膜底片可能引起的衍射线重影，使用上海CT单层膜底片。底片的测量在计算机控制的LS-18线性扫描系统<sup>[9]</sup>上进行，用PIRUM程序<sup>[10]</sup>对晶胞参数进行最小二乘方修正，其结果为： $a = 7.4600(8) \text{ \AA}$ ， $c = 96.356(13) \text{ \AA}$ ，给出了指标的粉末衍射数据列于表2。若将这一化合物的化学式按化学计量比写成 $\text{Pb}_{60}\text{Bi}_2\text{Nb}_{40}\text{O}_{163}$ ，则由化合物的密度测量值 $d_{\text{obs}} = 7.96 \text{ g/cm}^3$ （比重瓶法）及晶胞参数可计算得单位晶胞内化学式数 $Z = 1$ 。

若将这一化合物的晶胞参数及空间群与 $\text{PbQ} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ 系若干化合物<sup>[11、12]</sup>比较， $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$ 与 $5\text{PbO} \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$ 较接近，仅前者空间群属P格子，后者属R格子。两化合物的多晶衍射图<sup>[13]</sup>亦很类似，三根最强衍射的指标有两根完全相同，但强度顺序有差别：对于前者这三根衍射线由强到弱的顺序为 $d_{(2010)}$ ， $d_{(2020)}$ 及 $d_{(220)}$ ；对于后者这一顺序为 $d_{(024)}$ ， $d_{(2010)}$ 及 $d_{(2020)}$ 。因此， $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$ 亦可能归属于沿c轴方向具有超点阵的新型烧绿石层状结构。

表2  $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$  粉末衍射图2 $\theta$ 测量值与计算值Table 2 Observed and Calculated 2 $\theta$  Values for Powder Pattern of  $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$ 

(Calculated data are given for multipleindexed lines up to the 40th observed line)

$h k l$	2 $\theta_{\text{obs.}}(^{\circ})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$I/I_0$
0 0 12	11.038	0.028	8,009	36
{ 0 0 15		0.068		
1 0 2	13,812	0.023	6,393	151
1 0 4	14,201	0.019	6,232	34
1 0 5	14,451	0.002	6,124	20
{ 1 0 8	15,545	-0.007	5,696	20
0 0 17		0.077		
{ 1 0 10				
1 0 18	16,572	0.025	5,345	20
{ 1 1 0		0.029		
1 1 1	23,865	0.010	3,7256	20
1 1 2		-0.011		
1 0 22	24,536	0.000	3,3652	30
1 1 12	26,337	0.013	3,3812	61
1 0 26		0.028		
{ 2 0 3		0.022		
0 0 30	27,756	0.003	3,2115	546
2 0 4		-0.088		
1 0 27		0.051		
{ 2 0 8	28,605	0.018	3,1181	29
1 1 17		-0.021		
0 0 31		-0.093		
{ 2 0 10	29,134	0.001	3,0626	1623
1 1 18		-0.023		
{ 1 1 21		0.042		
1 0 32	32,788	0.000	2,7292	26
2 0 19		-0.058		
2 0 20	33,372	0.003	2,6828	920
{ 1 1 25		-0.031		
0 0 36		-0.080		
0 0 37		0.076		
{ 2 0 22	34,486	0.014	2,5986	20
1 0 34		-0.046		
2 1 0		0.051		
{ 2 1 1		0.039		
2 1 2	36,828	0.002	2,4386	75
2 0 26		-0.055		

续表 2

Table 2 Observed and Calculated  $2\theta$  Values for Powder Pattern of  $\text{Pb}_3\text{Bi}_{n-1}\text{Nb}_2\text{O}_{8-1.5}$ 

(Calculated data are given for multipleindexed lines up to the 40th observed line)

$h k l$	$2\theta_{\text{obs.}}(^{\circ})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$I/I_0$
} 2 1 3		-0.059		
	1 1 30			
} 2 0 27		0.025		
	2 1 8	37,550	-0.003	2,3933
1 0 38	38,088	-0.006	2,3607	53
2 1 16	39,777	-0.026	2,2613	20
2 0 32	40,917	-0.024	2,2038	20
} 2 1 22		0.057		
	2 0 34	42,401	0.006	2,1300
} 3 0 7		0.051		
	3 0 12	43,116	-0.027	2,0812
3 0 18	45,361	0.008	1,9976	21
} 3 0 22		0.020		
	2 0 40	47,001	-0.018	1,9317
} 2 2 0		-0.009		
	2 2 1	48,782	-0.018	1,8653
} 2 2 2		-0.018		
	3 1 0	50,926	0.004	1,7917
} 3 1 1		-0.005		
	2 2 15		-0.020	
} 3 1 2		-0.031		
	1 0 56		0.019	
} 0 0 58		0.000		
	2 0 50	55,218	0.000	1,6613
2 0 50	55,459	-0.019	1,6555	260
} 4 0 2		0.051		
	3 1 26		0.011	
} 2 2 30		-0.003		
	4 0 4	57,056	-0.003	1,6129
} 4 0 3		0.008		
	4 0 6		0.017	
} 0 0 60		0.005		
	3 0 40	57,331	0.005	1,6058
} 4 0 10		-0.013		
	4 0 10	57,831	-0.007	1,5931
} 2 1 19		0.003		
	4 0 20	60,394	0.003	1,5315
} 4 1 22		-0.005		
	4 1 22		0.018	
} 1 1 67		0.008		

续表 2

$h k l$	$2\theta_{\text{obs.}}(^{\circ})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$I/I_0$
{ 2 1 60 4 0 10	70,077	0.004	1,3117	189
		-0.011		
{ 5 0 15 2 0 70	71,942	0.038	1,2662	128
		0.010		
{ 3 3 7 4 0 50	76,978	0.013	1,2377	113
		0.010		
{ 4 2 6 2 2 60	78,544	0.003	1,2169	223
		-0.012		
{ 4 1 40 4 2 10	79,009	0.027	1,2109	355
		0.015		
{ 3 3 18 3 0 68	81,239	0.014	1,1832	345
		0.031		
{ 3 2 49 4 2 20	86,073	0.026	1,1287	59
		0.007		
{ 3 3 25 2 0 80	86,073	-0.014	1,1287	59
		-0.040		
{ 2 2 68				

note  $M(2\theta) = 9$  (M CF.J.Appl.Cryst.1(1968)108)

$F(2\theta) = 11$  (F CF.J.Appl.Cryst.12(1979)60)

\*  $\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}}$

对于 $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ 系化合物的烧绿石层状结构,大阳离子Pb位于8配位6角复锥内,小阳离子Nb为6配位,成Nb-O八面体。沿着平行于层的方向观察,可以看到HTB(类六方铌青铜结构)层通过孤立的八面体层(八面体不直接相连)相互连结起来。

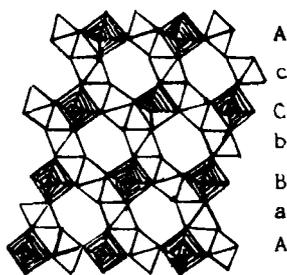


图2  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ 的烧绿石结构  
Fig.2 Chlorite type structure  
of  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$

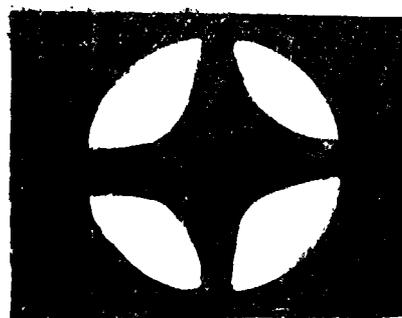


图3  $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$ 的光学  
特征—轴晶(负光性)  
Fig.3 Optical characterization of  
 $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$  monoaxial  
crystal (negative phototropism)

HTB层中A、B离子的比例是1:3, 孤立八面体层中为3:1, 通常用A、B、C表示等价的HTB层, 用a、b、c表示孤立的八面体层,  $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ 即属于AaBbCc这一种烧绿石型结构(见图2), 每一小层的高度 $\sim 3.18 \text{ \AA}$ , 亚晶胞 $C_0(1^2)$ 相当于3小层组合的结果, 即 $\sim 9.5 \text{ \AA}$ 。由此可见,  $Pb_3Bi_{0.1}Nb_2O_{8.15}$ 晶胞沿c轴方向应是由30小层组合而成。

## 声光品质因数的计算

按照熔剂法生长的晶体的成分, 用Bridgman方法生长出了尺寸为 $\phi 1.5 \text{ cm}$ ,  $l > 2 \text{ cm}$ 透明完整单晶(结果将另行报道), 偏光显微镜下观察到其光学特征为一轴晶、负光性(见图3)。  $n_o = 2.605$ ,  $n_e = 2.556$ , 平均折射率 $\bar{n} = 2.589$ , 沿c轴方向的声速测量值 $V_{(001)} = 3 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ , 若光弹分量用标量值 $0.21^{(5)}$ , 则计算得 $Pb_3Bi_{0.1}Nb_2O_{8.15}$ 的 $M_2^* = (M_2/M_2, SiO_2) = 40$ , 表明这种晶体是一种有实用前景的新声光材料。

## 结 论

1. 由熔剂法生长的 $Pb_3Bi_{0.1}Nb_2O_{8.15}$ 晶体是一致熔化的稳定化合物, 熔点为 $1258^\circ\text{C}$ 。用Bridgman方法生长出了尺寸适合于性能测试用的透明完整单晶。由测定的平均射率 $\bar{n}$ 、密度 $d_{obs.}$ 及声速 $V_{(001)}$ 值, 计算得声光品质因数 $M_2^* = 40$ , 表明 $Pb_3Bi_{0.1}Nb_2O_{8.15}$ 是有实际应用前景的新声光晶体。

2. X-射线结晶学研究表明,  $Pb_3Bi_{0.1}Nb_2O_{8.15}$ 晶体属新型烧绿石层状结构, 沿c方向具有超点阵、由30HTB层的序列排列而成。

## 参 考 文 献

- [1] Smolenskii, G.A., et al., *Fizika tverdogo tela*, 1 169(1959).
- [2] 日本特许公报, 75-05(1979)299.
- [3] 李德宇、王佩玲, 分子科学与化学研究, 1(6), 235(1981).
- [4] 李德宇, 硅酸盐学报, 12(1), 10(1984).
- [5] Li De-yu et al., *Progress in Crystal Growth and Characterization* 11 (4), 305(1985).
- [6] Pinnow, D.A., *IEEE, J. Quantum Electron* QE-6(4), 223(1970).
- [7] Бычков, В.З., Фэдупов, С.А., *Изв. АН УССР, Сер. Физ.-Мат. Наук.*, 12(6), 1113(1976).
- [8] Бычков, В.З., Фэдупов, С.А., *Кристаллография*, 20(1), 202(1975).
- [9] Johansson, K.E., Palm, T. and Werner, P.-E., *J. Phys. E*, 13, 1289(1980).
- [10] Werner, P.-E., *Arkiv for Kemi*, 31(13), (1969).
- [11] Bernotat-wulf, H., Hoffmann, W., *Naturwissenschaften*, 67, 141(1980).
- [12] Bernotat-wulf, H., Hoffmann, W., *Zeil fur Krist.*, 153, 101(1982).
- [13] 徐月英、金孝银、谭浩然, 应用科学, 1(2), 143(1983).
- [14] 彭志忠、沈今川、陆琦, 地质研究, 1, 11(1982).

FLUX GROWTH AND CRYSTALLOGRAPHIC  
INVESTIGATIONS OF A NEW COMPOUND  
 $\text{Pb}_3\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_{8.15}$  IN  $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$  SYSTEM

Nie Shuyi Li Deyu Xu Yueying

(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica*)

Pu Zhifen

(*Jiading medium test base*)

According to calculation method proposed by Li Deyu et al., the acousto-optic figures of merit of compounds in  $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$  system range in 14-19, which are comparable with that of  $\text{PbMoO}_4$  crystal, widely used in practice. Therefore, selection of this system as object of investigations aims at exploring new acousto-optic materials.

A new compound with composition of  $3\text{PbO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in ratio of 20 and 1 (mole) is found by using X-ray phase analysis, electron probe and differential thermal analysis. This compound is congruente in pseudobinary system  $3\text{PbO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3$  according to its composition. The transparent crystal of dark orange colour in form of hexagonal plate can be grown by flux method. The crystallographic studies were carried out by transmission laue, Weissenberg photographs and four circle diffractometer.

**Keywords** new acousto-optical crystal chlorite crystallography