

Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 的 X 射线粉末衍射数据^{*}

X-ray Powder Diffraction Data for Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃

欧俊^{1,2}

Ou Jun^{1,2}

(1. 桂林工学院材料化学系 桂林市建干路 541004; 2. 省部共建有色金属材料
及其加工新技术教育部重点实验室 桂林市建干路 541004)

(1. Dept. of Material and Chemical Engineering, Guilin Univ. of Technology, Jianganlu, Guilin,
Guangxi, 541004, China; 2. Key Lab. of Nonferrous Mate. and New Proc. Tech., Ministry
of Education, Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 用固相合成方法制备 Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 钙钛矿型复合氧化物, 并通过 XRD 方法对产物的物相、形貌和组成进行表征。结果表明, 产物为立方钙钛矿结构, 粒度为 610⁴m 的多晶粉末, 晶胞参数为 $a=0.4138\text{nm}$, 空间群为 Pm $\bar{3}$ m, 衍射数据指标化可靠因子 $F_8=17.6(0.037, 12)$ 。

关键词 Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 相 钙钛矿结构 粉末衍射数据

中图法分类号 TG111.5

Abstract A perovskite-type oxides Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ was synthesized by solid state reaction. The phase, morphology and particle size of the product were characterized by XRD and other techniques. The results indicated that the Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ oxides shows a cubic perovskite-type structure with a cell parameter $a=0.4138\text{nm}$ and spacegroup Pm $\bar{3}$ m. The Smith and Snyder figure of the merit F_8 for this compound is 17.6 (0.037, 12). The particle size is in the range from 6 to 10 μm .

Key words Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ phase, Perovskite-type structure, powder diffraction data

锡、锑、铟是我国的稀有金属, 其存储量和产量均在世界前列。广西大厂铟的储量居世界第一, 它们的氧化物 SnO₂、Sb₂O₃、In₂O₃ 及其复合氧化物是轻工、化工、电子工业的重要原料。开展锡、锑、铟化合物的研究对广西稀有金属资源的开发和有效利用有着十分重要的意义。

复合氧化物作为无机材料的一个重要组成部分, 发展到今天种类已经十分广泛, 其组成元素几乎覆盖整个周期表, 和复合氧化物种类多样性密切相关的是其结构和性质的多样性。一方面, 从结构上看, 复合氧化物可分为多种结构类型, 常见的有: 钙钛矿型, 烧绿石型, 尖晶石型, 萤石型, 白钨矿型及岩盐型等。另一方面, 它们常常具备优异的物理特性, 如电学性质、磁学性质、光学性质等, 并在实际应用方面具有巨大的潜力。近几十年来, 国内外学者对钙钛矿型化合物

的组成配比、合成方法、结构特性及性能等方面进行了大量研究, 取得了丰硕的成果, 但人们对其衍生化合物的探索还远远不够^[5]。

理想的钙钛矿结构组成为 ABO₃, 它是以 B 位或者 A 位阳离子为结点的立方晶体, A 位阳离子和氧离子同在一个密堆层, 其相互作用在钙钛矿结构的演变中起决定作用。B 位阳离子则必须调整其电子轨迹的组合状态, 即价态发生变化, 而 B 位阳离子价态变化随之会改变其配位数, 并引起其配位多面体结构演变, 以适应周围氧离子环境的变化。多数过渡金属具有此能力, 例如, 在 BaPb_{0.8}Bi_{0.2}O₃ 中, Pb、Bi 交替占据 B 位置; 在 Pb(Ti, Zr)O₃ 中, Ti、Zr 的化学比可以连续变化并交替占据 B 位置。由此产生了钙钛矿结构的各种变体以及新的性能出现。用适宜的高价或低价元素的离子置换 A 位或 B 位离子是常见的“掺杂”手段, 这是钙钛矿结构演变为各种氧化物功能材料的基础^[2, 3]。我们在成功地合成一系列 Ba(Mg_{x/3}Ta_{2x/3}Zr_{12-3x})O₃ (3.33 ≤ x < 4) 新化合物的基础上, 对 Ba

2004-03-25 收稿。

* 广西自然科学基金项目(桂科 0229034)和广西教育厅项目(桂教科 20021214)。

(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 进行了无机高温固相合成。现将初步结果报道如下。

1 实验方法和仪器

采用分析纯以上的试剂 In₂O₃、BaCO₃、Nb₂O₅ 作为原料, 严格按化学配比在分析天平上准确称量, 并在玛瑙研钵中充分研磨成极细的粉末, 放于铂金坩埚中, 在箱式电炉中进行固相无机高温合成反应, 缓慢升温至 1450 °C, 以免剧烈分解和挥发带走其它物质, 造成组分偏差。在 1450 °C 保温 1 h。然后以 10 °C/h 速度降到室温。按这样的合成过程反复, 直至 X 射线成粉末衍射图样不变为止。

实验所用 X 射线粉末衍射仪为日本 Rigaku D/max-Rc 型石墨单色器转靶衍射仪, 仪器条件设置为 CuK α 辐射 ($\lambda=0.15406\text{nm}$), 管压 50kV, 管流 180mA, 发散狭缝为 1°, 接受狭缝为 0.15mm。收集衍射数据前, 仪器灵敏度由美国国家标准局提供的 NIST SRM 1976 标样进行核准。确定试样衍射的 2θ 值时, 用 Rigaku 公司提供的高纯 Si 粉作内标。测量强度采用国际衍射数据中心建议的 Rear Loading Sample 装样技术, 以减少制样过程中可能引起的择优取向。 2θ 值在 $20^\circ\sim 100^\circ$ 范围内对样品进行步进扫描, 步阶为 0.02° , 停留时间为 2s。测量时温度为 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$, 衍射峰强度由峰高确定, 数据处理用 D/max 软件完成。

2 实验结果与分析

2.1 产物物相和形貌表征

产物为白色粉末, 其 XRD 谱表明产物为立方钙钛矿结构, 且结晶度较高。将产物溶于热 HNO₃ 中的元素分析表明产物钡、铌摩尔比为 $n(\text{Ba}) : n(\text{In}) = 1 : 0.48\sim 0.51$ 。产物的偏光显微结构表明, 单偏光下为短柱状晶形, 正高突起, 折射率 1.66 以上, 出现横向解理, 正交偏光下, 小晶体全黑, 稍大颗粒的干涉色为一级暗灰, 光性为负延性, 粒度为 $610\ \mu\text{m}$ 。

2.2 产物的 X 射线粉末衍射数据及晶体结构参数测定

Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 的 X 射线粉末衍射数据见表 1, 所有的衍射线均能按立方晶系指标化, 经最小二乘法精化后得到 $a=0.4138\text{nm}$ 。根据 Smith 和 Synder 的可靠性因子^[3,6] $F_N = (1/|\Delta 2\theta|)(\text{Nobs}/\text{Ncalc})$, 其中 Nobs 为被观察到的衍射线数目, Ncalc 是计算到第 N 条观察衍射线位置所可能有的独立衍射线数目, 但由于点阵类型和对称元素所引起的系统消光应排除在外, 由 $|\Delta 2\theta| = \sum |\Delta 2\theta| / N$ 可得 $F_8 = 17.6(0.037, 12)$,

说明指标化程度可靠性高。从表 1 可见 Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 的 X 射线衍射消光规律与空间群 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 相符。参考 Ba(Ni_{0.5}Mo_{0.5})O₃ (JCPDS #89-3086) 型结构的原子位置进行理论衍射强度的计算^[7], 结果表明衍射强度的计算值和观察值符合得较好, 表明 Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 的晶体结构与 Ba(Ni_{0.5}Mo_{0.5})O₃ 的同构。因此 Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 的晶体为立方晶系, 空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, 晶胞参数 $a=0.4138\text{nm}$, 每个晶胞有 1 个化合式量, 计算密度 $D_x = 6.781\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

表 1 Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 的 X 射线衍射数据

Table 1 X-ray powder diffraction data for Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃

d (nm)	I/I_0	2θ	hkl	$\Delta 2\theta$
0.2925	100	30.539	110	-0.012
0.2386	3.4	37.335	111	0.009
0.2069	37	43.726	200	0.005
0.1689	31	54.256	211	0.006
0.1463	11	63.509	220	-0.011
0.1309	9	72.077	310	-0.004
0.1195	2	80.247	222	0.029
0.1107	7	88.193	321	0.017

3 结论

在高温 1450 °C 下合成 Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 是可行的。产物的结构初步分析表明, Ba(In_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 可能具有 B 位离子完全无序排列的立方复合钙钛矿结构, 晶胞参数为 $a=0.4138\text{nm}$, 空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, 计算密度 $D_x = 6.781\text{g}/\text{cm}^3$ 。

参考文献

- 1 钱逸泰. 结晶化学导论. 合肥: 中国科技大学出版社, 2002.
- 2 陈敬中. 现代晶体化学——理论与方法. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- 3 梁敬魁. 粉末法测定晶体结构. 北京: 科学出版社, 2003.
- 4 Wang Z L, Kang Z C. Functional and smart material: structure evolution and structure analysis. New York: Plenum Press, 1998. 8793.
- 5 Galasso Layden. Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds. London: Pergamon Press 1969. 110-127.
- 6 Smith G S, Synder R L A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder pattern indexing. J Appl Cryst 1979 12: 6065.
- 7 Briner L H. JCPDS(89-3086). 1976.

(责任编辑: 邓大玉 韦廷宗)