六方晶型 MgTiO, 温致微结构变化 及其原位拉曼光谱研究*

王丽红1) 尤静林1)2)* 王媛媛1) 郑少波1) 西蒙·派特里克2) 侯 敏1) 季自方1)

1)(上海大学材料科学与工程学院,上海 200072)

2)(法国国家科学研究中心高温和辐射研究所45071 和奥尔良大学,奥尔良 45067,法国)(2011年1月13日收到;2011年1月23日收到修改稿)

采用固相烧结法制备了六方晶型结构的 MgTiO₃ 粉体. 经高温原位 X 射线衍射分析(293—1473 K)进行了表 征与确认,获得了晶胞参数及其随温度的变化,测量了高温原位拉曼光谱(273—1623 K),并运用第一性原理理论 计算方法对应核实了拉曼谱峰的归属. 结果表明,随着温度升高,MgTiO₃ 晶面间距和晶格常数增大,从而反映对于 拉曼光谱较为敏感的键长和键角的变化;温致拉曼位移可以反映 Ti—O,Mg—O 等键长以及 Ti—O—Ti,Ti—O—Mg 与 Mg—O—Mg 等键角随温度的细微变化,相关关系则独立于温度,有效提升了原位拉曼光谱微探针诊断技术的分 析能力;拉曼谱峰随温度升高而展宽,表明原子瞬间运动振幅加剧,弥散性增加,稳定性有所下降,但仍维持六方 晶型.

关键词: MgTiO₃, 微结构, 拉曼光谱, 高温 PACS: 42.55. Ye

1. 引 言

钛酸镁(MgTiO₃)作为一种基础的介电原材料, 被广泛应用于制造热稳定陶瓷电容器和微波介质 谐振器以及电容陶瓷基础板等精密电子陶瓷领 域^[1,2].由于其成本低廉,原料丰富以及应用广泛, 对钛酸镁的研究引起了许多研究者的密切 关注^[3-7].

在 TiO₂-MgO 二元系中可生成正钛酸镁(2MgO· TiO₂),钛酸镁(MgO·TiO₂,又称偏钛酸镁),二钛酸 镁(MgO·2TiO₂)等钛酸盐.正钛酸镁和偏钛酸镁的 介电性能良好,但前者的介电损耗比较高,达不到 介电材料的要求^[8].偏钛酸镁 MgTiO₃,具有刚玉 (α-Al₂O₃)结构,属于钛铁矿晶体.

MgTiO₃等微波介电材料的介电性质与其晶格 振动有关^[9,10].因此,研究 MgTiO₃的晶格振动对其 性质的认识是很有必要的.介电材料一般具有高的 介电常数以及良好的温度稳定性^[11-13],晶格振动对 温度敏感的材料不适用于介电领域^[14].Ferri等 人^[15]用 XANES 证明了 MgTiO₃ 主要由[TiO₆]和 [MgO₆]团簇构成,并指出微观结构影响其宏观性 能. 王春海等^[16]通过第一性原理计算,得到了在常 温下 MgTiO₃ 的 拉曼 活 性 振 动 模 信 息. Parthasarathy^[17]研究表明 MgTiO₃ 在 1000 K 时电阻 系数以及热容等宏观性能具有良好的稳定性. 但研 究较少涉及高温下 MgTiO₃ 的结构信息.本文主要 采用了固相烧结法制备 MgTiO₃,通过高温 X 射线衍 射分析得到了晶胞参数随温度的变化,然后对其进 行高温原位拉曼光谱测定结合第一性原理进行理 论计算,得到了升温过程中 MgTiO₃ 微结构变化及 其对应的谱学信息.

2. 实验方法

2.1. 样品制备

MgTiO₃ 粉体制备采用碱式碳酸镁(Mg(CO₃)₄· Mg(OH)₂·5H₂O,分析纯,上海埃彼化学试剂有限公 司)与二氧化钛超细粉(江苏南通奥新电子科技公

^{*}国家自然科学基金(批准号:50932005,20973107,40973046)和法国 LE STUDIUM 机构资助的课题.

^{*}通讯联系人. E-mail: jlyou@ staff. shu. edu. cn, jlyou@ cnrs-orleans. fr

^{©2011} 中国物理学会 Chinese Physical Society

司)按照 n(MgO): n(TiO₂) = 1:1.03 进行配比^[8], 研磨 30 min 后,将其放入氧化铝坩埚,置于马弗炉 中,分别在 973,1173 和 1273 K 保温 1,1 和 5 h,然 后随炉冷却至室温,即得到固相 MgTiO₃. X 射线衍 射分析结果如图 1 所示,主晶相为 MgTiO₃,晶型为 六方晶型结构,其中残余少量的金红石型 TiO₂ 原 料,不影响原位拉曼测量与结构分析.



图 1 实验室固相反应法制备的 MgTiO₃ 的常温 XRD 图

2.2. 测试仪器及条件

采用上海大学 Horiba Jobin Y'von LabRAM HR800型拉曼光谱仪进行原位高温拉曼光谱测量^[18],选用波长为355 nm 的紫外激光(功率为0.8 W)和 CCD 探测器.将样品放入铂金坩埚(ϕ 5 nm ×2 nm),置于显微高温热台(Linkam,TMS94/TS1500)内进行原位光谱记录,热台升温速率为30 K/min,温度范围为293—1623 K,温度精度在±1 K 之内.同时,样品采用上海大学分析测试中心的 X 射线衍射仪(DLMAX-2200)对 MgTiO₃进行常温和高温 X 射线衍射实验,高温实验升温速率为20 K/min,温度范围为293—1473 K^[19].样品也经法国国家科学研究中心高温和辐射研究所的 Jobin Y'von T64000型拉曼光谱仪^[20],配合532 nm 的脉冲激光和 ICCD(增强型)探测器进行了高温原位测量,结果一致.

通过 X 射线衍射分析软件 Jade6. 0^[21]可由衍射数据计算不同温度下 MgTiO₃ 的晶格常数,并进而获得键长键角等结构参数.

3. 计算方法

对六方相 MgTiO, 晶体的拉曼光谱的计算,采

用基于密度泛函理论^[22]的平面波赝势法^[23],运用 CASTEP(cambridge serial total energy package)计算 模块对 MgTiO₃ 晶体结构模型进行结构优化,然后 实施拉曼光谱的模拟计算. CASTEP 模块的参数设 置:截断能为 550 eV,精度为 1.0×10^{-8} eV/atom, *K* 点为 $3 \times 3 \times 3^{[24]}$.

4. 结果与讨论

4.1. 计算结果

4.1.1. 晶体结构

MgTiO₃ 属六方晶系,空间群为 R3,理想晶体的 晶胞参数为 a = b = 5.056 nm, c = 13.90 nm, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ[25]}$. 由图 2 看出 MgTiO₃ 晶体中,所有 氧原子都等价,每个氧原子分别连接两个钛原子和 两个镁原子,每个钛原子与镁原子分别连接六个氧 原子形成氧八面体. 主要结构单元以共棱方式连接 成分层结构的[TiO₆]八面体和[MgO₆]八面体^[26]. [TiO₆]八面体和[MgO₆]八面体之间分别以共面和 共点的形式交替连接.



图 2 六方晶型 MgTiO3 的晶体模型

4.1.2. MgTiO3 晶体的拉曼光谱计算及实验结果

图 3 中(a)与(b)所示分别为实验制备 MgTiO₃ 的常温拉曼光谱与计算得到的拉曼光谱,结果表 明,计算值与实验值的拉曼峰对应较好,其中,特征 峰的平均差值小于 10 cm⁻¹,各拉曼谱峰对应的振 动模式如表1所示.



图 3 MgTiO₃ 晶体在常温下的实验光谱和计算光谱(曲线 a 为 实验结果,b 为计算结果)

表1 MgTiO3晶体特征谱峰的实验和计算结果及其振动模式归属

| 波数/cm ⁻¹ | | 医动横式 |
|---------------------|--------|-------------------------------|
| 实验值 | 计算值 | 抓列侠八 |
| 224. 2 | 222. 5 | Ti 原子与 Mg 原子沿 z 轴振动 |
| 281.1 | 268.0 | [MgO ₆]八面体反对称伸缩振动 |
| 307.7 | 296.9 | Ti 原子与 Mg 原子沿 z 轴振动 |
| 327.3 | 317.9 | Mg—O—Mg 弯曲振动 |
| 352.0 | 365.9 | Mg—O—Mg键对称伸缩振动 |
| 396.9 | 378.8 | Ti—O—Mg(I)弯曲振动 |
| 484. 8 | 478.0 | Ti—O—Ti 弯曲振动 |
| 510. 2 * | 509.8 | Ti—O—Mg(Ⅱ)弯曲振动 |
| 641.9 | 674.9 | Ti—O—Ti 的对称伸缩振动 |
| 714.2 | 707.0 | [TiO ₆]八面体对称伸缩振动 |

* 此实验频率为解谱结果.

Ferri 等^[15]认为 MgTiO₃ 振动模式主要归属于 氧八面体的振动以及 Ti 原子与 Mg 原子参与的振 动. 由表 1 看出,计算频率在 222.5,296.9 cm⁻¹处 振动模式归属于 Ti 原子与 Mg 原子沿 z 轴振动,前 者振动幅度稍大于后者;268.0,365.9 cm⁻¹处振动 模式归属于 Mg—O 键伸缩振动;707.0 cm⁻¹处振动 模式归属于 Ti—O 键的对称伸缩振动;478.0 cm⁻¹ 处的振动模式归属于 Ti—O—Ti 的弯曲振动;674.9 cm⁻¹处的振动模式归属于 Ti—O—Ti 的对称伸缩振 动;378.8,509.8 cm⁻¹处的振动模式为两类 Ti— O—Mg(I和II类)的弯曲振动;317.9 cm⁻¹处振动 模式为 Mg—O—Mg 的弯曲振动.可见,MgTiO₃ 晶 体拉曼活性振动模主要归属于氧八面体的伸缩振 动以及 X—O—X(X = Mg, Ti)弯曲振动. 即 MgTiO₃ 晶体拉曼谱峰对应的振动模式主要为 Mg—O 键, Ti—O 键的伸缩以及 Mg—O—Mg, Ti—O—Ti 与 Ti—O—Mg 的弯曲振动.

4.2. MgTiO, 高温拉曼光谱分析

由 MgTiO₃ 的高温拉曼光谱(图4,其中×2/4/8 分别表示1273,1473,1623 K时拉曼光谱相对强度 放大2,4,8 倍)及特征谱峰波数对温度的依赖曲线 (图5).可以看出,随着温度升高,各振动频率均有 不同程度的红移和谱峰展宽,相对强度减弱,并未 出现新的谱峰,说明升温导致晶体内部原子瞬间运 动振幅加大,结构弥散性增大,但未发生相变.随着 温度升高,224.2,641.9 cm⁻¹处谱峰展宽并逐渐退 化;327.3,352.0 cm⁻¹处谱峰展宽并逐渐融为一个 宽峰;714.2,484.8,396.9,281.1 cm⁻¹处谱峰在 1623 K时仍然显现,这说明在较高温度条件下 MgTiO₃ 晶体总体上仍保持近程和长程的有 序性^[27].



图 4 MgTiO₃ 晶体的升温拉曼光谱

4.3. MgTiO, 高温 X 射线衍射分析

MgTiO₃ 的高温 X 射线衍射分析以及 MgTiO₃ 各 特征谱线对应衍射角对温度依赖曲线如图 6 和图 7 所示.

由图 6 看出, MgTiO₃ 在升温过程中未发生相 变, 主晶相为六方晶型结构.图 7 显示, 随着温度 升高, 衍射角 2 θ 减小, 根据布拉格公式 2dsin θ = $n\lambda$ (其中 n,λ 为常数), θ 减小时, 晶面间距d 增大. 这说明温度升高导致 MgTiO₃ 晶格面间距增大, 结 构变得疏松.通过 X 射线衍射结果计算得出, 不 同温度下的晶格常数随温度变化曲线如图 8



图 5 MgTiO,特征拉曼谱峰对温度依赖曲线



图 6 MgTiO, 的升温 X 射线衍射分析



图 7 MgTiO₃ 各特征衍射角对温度依赖曲线

所示.

结果显示,晶体晶胞参数 *a* = *b* ≠ *c*,温度从 293 K 升到 1473 K 过程中,其值都增大,说明 MgTiO₃ 体 积膨胀.



图 8 MgTiO, 晶格常数对温度依赖曲线

晶格常数与晶格面间距增大,以及晶型未发生 变化说明,MgTiO,在升温过程中,体积膨胀,但是宏 观结构没发生改变,未发生相变.这与高温拉曼光 谱结果得到的结论一致.而拉曼光谱还提供了原子 瞬间运动情况变化的信息.

拉曼谱峰发生偏移,与原子间相对位置的改变 密不可分,也即与键长或键角的变化相关联.在无 相变及较小的距离和角度变化情况下,对称伸缩振 动频率与键长,对称弯曲振动与键角存在简单的线 性关系.将计算得到的晶格常数导入 Materials Studio(MS)^[28]计算软件,即可得到 MgTiO₃ 特征拉 曼谱峰对应的振动键长键角及其随温度的变化.相 关关系如图9 所示.

图 9 可以看出, MgTiO₃ 晶体中 Ti—O 键, Mg— O 键从 293 K 升至 1473 K 过程中, 键长都变长, 这 是由于升温过程中 MgTiO₃ 晶体体积膨胀所致; 484.4, 327.3 cm⁻¹ 对应的振动键角 Ti—O—Ti, Mg—O—Mg 从 293 K 升至 1273 K 时减小; 396.9 cm⁻¹对应的 Ti—O—Mg(I)键角随温度升高增大; Ti—O—Mg(I)键角对应的拉曼频率 501.2 cm⁻¹为 484.4 cm⁻¹的肩峰, 在升温过程中变化不明显, 故在 上图中未标出.图中显示, 温度升高致使拉曼位移 向低波数偏移, Mg—O 键与 Ti—O 键键长随拉曼位



图9 MgTiO, 键长键角对温度以及频率依赖曲线

移向低波数偏移变长;键角 Mg—O—Mg,Ti—O—Ti 随拉曼位移向低波数偏移而减小;Ti—O—Mg 键角 随拉曼位移向低波数偏移而增大.这也表明,同类 [TiO₆]或[MgO₆]八面体随着温度的升高有相对自 聚的趋势.

随着温度升高, MgTiO₃ 的拉曼频率发生偏移, 其本质在于晶体键长或键角发生了变化. 温度升高 导致拉曼频率向低波数偏移, 晶体微结构表现为 Mg—O 键长以及 Ti—O 键长变长, 键角 Ti—O—Ti 与 Mg—O—Mg 减小, 键角 Ti—O—Mg 增大. 即温 度升高直接引起 MgTiO₃ 晶体键长与键角发生变 化, 从而导致拉曼振动频率发生位移.

5. 结 论

采用固相烧结法制备了六方晶型 MgTiO₃ 粉体, 并得到了 X 射线衍射实验的确认.原位高温拉曼光 谱实验及其数据分析表明,拉曼光谱不仅可以提供晶 体随温升膨胀信息,还可以表征相关晶体微结构中各 类键长和键角的细微变化,这种相关关系本身并不依 赖于温度.此外,随着温度的升高,同类[TiO₆]或 [MgO₆]八面体随着温度的升高有相对自聚的趋势, 同时,拉曼谱峰的展宽反映了原子瞬间运动振幅加 剧,结构弥散性增加,但仍保持六方晶型.

- Jong-Gab Baek, Tetsuhiko Isobe, Mamoru Senna 1996 Solid State Ionics 90 269
- [2] Parthasarathy G 2007 Materials Letters 61 4329
- [3] Wang M N, Qiu T, Yang J, Shen C Y 2007 China Ceramics 43
 15 (in Chinese) [王美娜、丘 泰、杨 建、沈春英 2007 中国
 陶瓷 43 15]
- [4] Liu X G, Chen D M, Tong J F, Li B W 2006 China Powder Science and Technology 15 (in Chinese) [刘晓光、陈大明、全 建峰、李宝伟 2006 中国粉体技术 15]
- [5] Papthasarathy G, Manorama S V 2006 Indian Academy of Sciences 19
- [6] Zhu C G , Chen Y H , Chu D B 2005 Chinese Journal of

Inorganic Chemistry **21** 919 (in Chinese) [朱传高、陈永红、褚 道葆 2005 无机化学学报 **21** 919]

- [7] Wang Y M, Li M Q, Peng J Z 1996 Powder Technology 2 13 (in Chinese) [王毅敏、李懋强、彭建中 1996 粉体技术 2 13]
- [8] Deng C, Zhang S R, Tang B 2009 Electronic Components and Materials 28 9 (in Chinese) [邓 超、张树人、唐 斌 2009 电 子元件与材料 28 9]
- [9] Hirata T, Ishioka K, Kitajima M 1996 Journal of Solid State Chemistry 124 353
- [10] Eung Soo Kim, Chang Jun Jeon 2010 Journal of the European Ceramic Society 30 341
- [11] Freer R, Azough F 2008 Journal of the European Ceramic Society 28 1433
- [12] Xiang W, Shan Q, Leonid Dubrovinsky 2010 Geoscience Frontiers 1 69
- [13] Yuan B C, Cheng L H, Shih Hung Lin 2009 Journal of Alloys and Compounds 480 897
- [14] Qi J Q, Li W, Wang Y L, Du Z L, Li L S 2002 Journal of Inorganic Materials 12 1199 (in Chinese) [齐建全、李 雯、王 永力、桂治轮、李龙土 2002 无机材料学报 12 1199]
- [15] Ferri E A V, Sczancoski J C, Cavalcante L S, Paris E C, Espinosa J W M, de A T Figueiredo, Pizani P S, Mastelaro V R, Varelab J A, Longo E 2009 Materials Chemistry and Physics 117 192
- [16] Wang C H, Jing X P, Lv J 2007 Advanced Functional Materials
 4 54 (in Chinese) [王春海、荆西平、吕 进 2007 第六届功能

材料及其应用学术会议454]

- [17] Parthasarathy G 2007 Materials Letters 61 3208
- [18] You J L, Jiang G C, Chen H, Xu K D 2006 Rare Metals 25 431
- [19] YangY, LiuY L, Zhu K, Zhang L Y, Ma S Y, Liu J, Jiang Y J 2010 Chin. Phys. B 19 037802
- [20] Simon P, Moulin B, Buixaderas E, Raimboux, Herault E, Chazallon B, Cattey H, Magneron N, Oswalt J, Hocrelle D 2003 *Journal of Raman Spectroscopy* 34 497
- [21] Jade 5.0, Materials Data Inc., MDI XRD Pattern Processing Software
- [22] Milman V, Refson K, Clark S J, Pickard C J, Yates J R, Gao S P, Hasnip P J, Probert M I J, Perlov A, Segall M D 2010 Journal of Molecular Structure 954 22
- [23] Segall M D, Philip, Lindan J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 Journal of Physics: Condensed Matter 14 2717
- [24] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso 2001 Reviews of Modern Physics 73 515
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1976 Physical Review B 13 5188
- [26] Ruslan P Liferovich, Roger H 2004 Acta Crystallographica B 60 496
- [27] Chen Y S, Yang S E, Wang J H, Lu J X, Gao X Y, Gu J H 2010 Chin. Phys. B 19 057205
- [28] Materials Studio Materials Studio Overview Web page: www. Materials-studio. com

Temperature dependent Raman spectra and micro-structure study of hexagonal MgTiO₃ crystal*

Wang Li-Hong¹) You Jing-Lin^{1)2)†} Wang Yuan-Yuan¹) Zheng Shao-Bo¹

Simon Patrick²⁾ Hou Min¹⁾ Ji Zi-Fang¹⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

2) (CNRS UPR3079, Conditions Extrêmes et Matériaux - Haute Température et Irradiation, CEMHTI, 45071 Orléans Cedex 2,

et Université d'Orléans, 45067 Orléans Cedex 2, France)

(Received 13 January 2010; revised manuscript received 23 January 2011)

Abstract

Hexagonal MgTiO₃ crystal powder is prepared by solid-phase sintering method and characterized by X-ray diffraction method. Temperature dependent crystal cell parameters (293-1473 K) are deduced from the results of in-situ X-ray diffraction measurement with temperature increasing. In-situ Raman spectra are recorded (293-1623 K) at various temperatures and all the vibrational modes were assigned with the aid of theoretical calculation of first principles. It is demonstrated that temperature dependent Raman spectra are sensitive and can show the delicate variations of different bond lengths and angles between various atoms of local structure. But the relationship between Raman shift and bond length and angle can be independent of temperature. Those observed Raman vibrational bands being wider and overlapped with the increasing temperature reveals the enhanced amplitude of atomic instantaneous movement, which leads atoms to diffuse more heavily and the stability of the crystal to decrease, although MgTiO₃ remains hexagonal crystal type.

Keywords: MgTiO₃, micro-structure, Raman spectroscopy, high temperature **PACS**: 42. 55. Ye

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50932005, 20973107, 40973046), and LE STUDIUM in France.

[†] Corresponding author. E-mail: jlyou@ staff. shu. edu. cn, jlyou@ cnrs-orleans. fr