

## 单晶 X 射线衍射在功能材料研究中的应用

王 俊<sup>1</sup>, 叶鑫鑫<sup>1</sup>, 李鹏飞<sup>1</sup>, 石泽伸夫<sup>2</sup>

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院 呼和浩特 010051; 2. 日本名古屋工业大学 陶瓷研究所, 日本岐阜 5070071)

**摘要:** 近年由于制作技术发展和晶体结构分析软件的完善,单晶 X 射线衍射仪在功能材料研究中拥有了广泛的应用前景。单晶 X 射线衍射仪在晶体结构分析、相变、功能机理的研究中的独特应用以  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 、 $LaAlO_3$  和  $FeCO_3$  的研究为例被详细说明。

**关键词:** 单晶 X 射线衍射; 功能材料;  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ;  $LaAlO_3$ ;  $FeCO_3$

**中图分类号:** O723 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3575(2014)03-0130-06

APPLICATIONS OF SINGLE X – RAY DIFFRACTION METHOD  
IN FUNCTIONAL MATERIALS RESEARCHWANG Jun<sup>1</sup>, YE Xin-xin<sup>1</sup>, LI Peng-fei<sup>1</sup>, Ishizawa nobuo<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;  
2. Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Tajimi 507-0071, Japan)

**Abstract:** Single crystal X – ray diffraction technology is more and more widely applied in the research of functional materials because of the perfection of both manufacturing technique in equipment itself and crystal structure analytical software. This paper have introduced the special usages of single crystal X – ray method, through three examples of  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ,  $LaAlO_3$  and  $FeCO_3$ , in the functional materials research such as crystal structure, phase transition, functional mechanism.

**Key words:** Single crystal X – ray diffraction; functional material;  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ;  $LaAlO_3$ ;  $FeCO_3$

## 引言

无机功能材料的研究与开发在广泛领域里受到关注。无机功能材料的晶体结构千姿百态,而且随着温度、压力等条件的变化而变化。通过研究无机材料的晶体结构,可以更彻底的了解无机化合物的物理性质和化学性质,甚至可以应用于新的无机化

合物的设计与开发。X 射线衍射法在材料科学中被广泛应用<sup>[1-2]</sup>。尤其,单晶 X 射线衍射法在晶体结构分析研究中有着重要的用途。单晶(single crystal),即晶体内部的微粒在三维空间呈有规律地、周期性地排列,晶轴不随晶体中的位置而改变。单晶材料应用于各种高性能的功能材料,如半导体材料<sup>[3]</sup>、压电晶体<sup>[4]</sup>、分光器件以及材料结构的基

\* 收稿日期: 2012-01-07

基金项目: 内蒙古高等学校科学研究项目(NJZY12065); 内蒙古工业大学科学研究项目(X201214)。

作者简介: 王俊(1982-),男,蒙古族,博士,讲师,主要从事功能材料的研究。

基础研究等。单晶 X 射线衍射是利用单晶体对 X 射线的衍射效应来测定晶体结构实验方法。单晶 X 射线衍射作为晶体结构分析的实验手段已有很长的历史,利用 X 射线衍射的方法可以研究原子和分子在晶体中的排列,甚至可以从物质的微观结构分析出其物理化学性能。

从 20 世纪 90 年代开始成像板(IP)与电荷耦合元件(CCD)等二维检测器被应用到实验室光源的单晶衍射实验中。二维检测仪的测试时间与单胞的大小无关,与以往的点检测仪相比大幅度的缩短了测试速度。因此,单晶 X 射线衍射法在日新月异的功能材料的研究中具有重要的意义和应用价值。WingX<sup>[5]</sup>, SIR<sup>[6]</sup>, JANA<sup>[7]</sup>, PLATON<sup>[8]</sup>, ORTEP<sup>[9]</sup>等晶体结构软件的快速发展实现了利用二维检测仪采取的数据计算出三维空间中倒易点阵的强度分布,对孪晶、超结构、调制结构(modulation structure)<sup>[10]</sup>、局部规整(topotactic)<sup>[11]</sup>固态反应也提供了简便快捷的分析手段。

## 1 单晶 X 射线衍射仪在晶体结构分析中的应用

利用单晶 X 射线衍射的数据可以分析晶体结构,如单胞的尺寸、体积、电子密度分布、原子在单胞中的相对位置、原子的振动情况和原子位置的占有率等。这些因子对功能材料的物理化学性质都

具有直接或间接地影响,因此也对功能材料的功能机理的研究与性能改善有着重要的意义。

### 1.1 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 晶体结构的分析

$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (NKN) 与带有其它掺杂元素的同一系列无铅压电材料<sup>[12,13]</sup>具有较好的压电性能而有望取代传统的含铅压电材料,解决制备压电材料时对环境带来的铅污染的难题。NKN 为钙钛矿晶体结构,Nb 离子的配位数为 6,周围的氧离子形成八面体,氧离子八面体给予了物质丰富多彩的物性。Nb 离子在居里温度以下的温度范围里偏离于八面体中心是 NKN 材料产生压电性能的主要原因。这就意味着在单一室温下的晶体结构是无法完整的解释其压电性能。但是因为 NKN 的结构域(domain structure)的复杂性,高温的晶体结构的分析一直没有被确定。带有高温装置的单晶 X 射线衍射仪<sup>[14]</sup>就对此提供了较为全面的信息<sup>[15]</sup>。通过单晶 X 射线衍射实验和晶体结构分析得知 NKN 从室温到高温的晶体结构分别有正交晶系、四方晶系和立方晶系三种。 $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  在正交系、四方系、立方系中单胞体积的温度变化如图 1 所示,为了方便对比正交系的单胞被换算成立方。由图可以看出在升温过程中 479K 和 677K 两个温度点上晶体体积有不连续的变化,降温过程中 462K 和 671K 上同样发生两次不连续的相变。

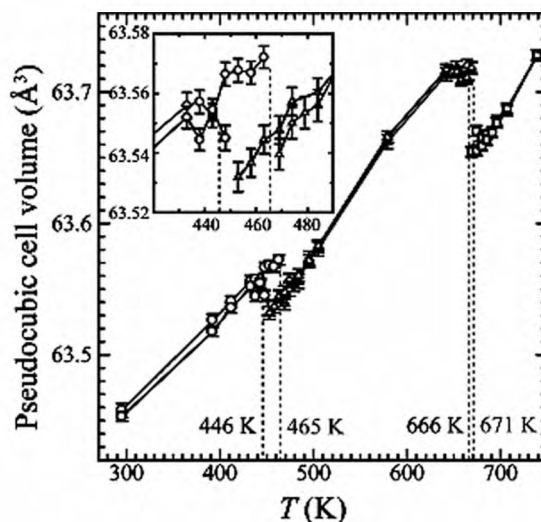


图1 NKN 的单胞体积在升温(红线)和降温(黑线)过程中随温度的变化

Fig. 1 The temperature dependency of cell volume for NKN on heating (red) and cooling (black) process

Nb-O 原子间距可以分为长、中、短三种类型。由于 NKN 的原子偏移导致氧八面体的表型,三种 Nb-O 间距的数量随着晶体结构的变化而变化。NKN 的压电性能是源于晶体中原子的偏移,因此从

原子的偏移度以及各个原子化学键可计算其自发极化的大小(图 2)。这也是单晶 X 射线衍射法在功能材料的机理研究中的用途之一。

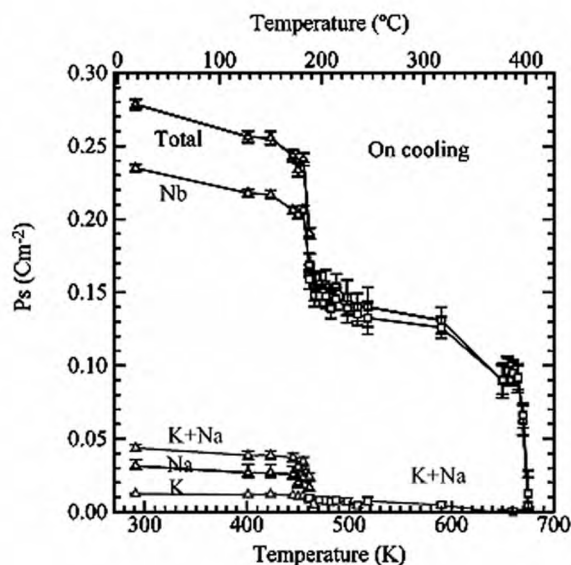


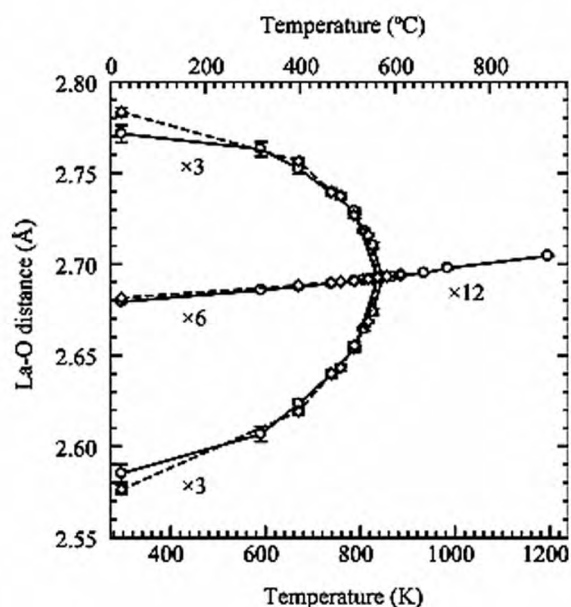
图2 NKN 中各元素自发极化强度随温度的变化(降温过程)

Fig. 2 The temperature dependency of Ps of each element in NKN at cooling process

### 1.2 $\text{LaAlO}_3$ 晶体结构的分析

铝酸镧( $\text{LaAlO}_3$ ) 晶体具有钙钛矿结构, 由于具有低微波损耗、低介电常数以及良好的晶格匹配等性能常被用作衬底材料。良好衬底材料要求具有良好的热稳定性, 因此有必要了解  $\text{LaAlO}_3$  的相变和热膨胀。单晶 X 射线衍射实验<sup>[16]</sup> 结果表明  $\text{LaAlO}_3$  在

室温到 839K 的范围里具有三方亚系结构, 839K 以上时转变为立方晶系结构, 但是在单胞尺寸随温度的变化中只观测到现行的热膨胀。三方亚系结构中的  $\text{AlO}_6$  八面体有微小的旋转, 旋转角度为  $\varphi$ 。随着温度的升高  $\varphi$  变小, 到了立方晶系的时则变为零。

图3  $\text{LaAlO}_3$  的 La - O 原子间距随温度的变化Fig. 3 Temperature dependency of La - O distance in  $\text{LaAlO}_3$ 

如图3所示从原子间距随温度的变化中能更清楚的看到三方亚系与立方晶结构的相互转变。在三方亚

系结构中 La - O 有长(L)、中(M)、短(S)三种原子间距, 随着温度的升高三种原子间距的差距越来越小, 变

成立方晶系时变得完全一致。在理想的钙钛矿结构中氧原子在  $x$  轴上的相对位置为 0.5, 但由于三方亚系结构中  $\text{AlO}_6$  八面体的旋转, 氧原子从 0.5 偏移。随着温度的升高  $x$  的值越来越接近 0.5, 当转成立方晶系时变成 0.5。如上所示, 单晶 X 射线衍射仪法对晶体结构的分析提供很多详细的数据。

### 1.3 $\text{FeCO}_3$ 的晶体结构与其热分解的分析

利用废铁来吸收二氧化碳缓解温室效应<sup>[17]</sup> 和 Fe 系燃料电池<sup>[18]</sup> 等新兴的研究都急需更全面的了解  $\text{FeCO}_3$  的性质。

实验测得  $\text{FeCO}_3$  晶体结构为三方亚系结构(空间群:  $R-3c$ ),  $\text{FeCO}_3$  分子中的  $\text{CO}_3^{2-}$  分子以碳元素为中心处在一个平面上, 相邻的  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  原子之间的键角为  $120^\circ$ , 三个 O 原子构成一个平面正三角形。Fe 原子周围有 6 个氧原子形成八面体, Fe 原子在八面体空隙中, 即 Fe 的配位数为 6。在每个温度上采集三个小时的 X 射线衍射数据的试验结果表明, 从  $255^\circ\text{C}$  开始晶体颜色从透明慢慢变黑, 因  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体具有黑色, 可以推断  $\text{FeCO}_3$  已经开始热分解。然而, 在  $255^\circ\text{C}$  的衍射斑点还未发现  $\text{FeCO}_3$

以外别的物质的衍射斑点, 从  $307^\circ\text{C}$  开始出现了尖晶石结构的氧化铁 ( $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 的衍射斑点。如图 4 所示蓝色的圆圈内的斑点为尖晶石结构的铁氧化物, 白色的圈子是  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 白色和蓝色的双圈是  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (或  $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 的衍射峰重叠在一起。从  $359^\circ\text{C}$  开始出现刚玉型赤铁矿的斑点。  $\text{FeCO}_3$  形成的铁氧化物不仅取决于温度, 而且与时间的长短有关, 例如, 当样品在  $255^\circ\text{C}$  的低温加热时间超过 30h, 就会分解出尖晶石型尖晶石结构的铁氧化物。在  $462^\circ\text{C}$  时  $\text{FeCO}_3$  斑点完全消失, 这说明在  $462^\circ\text{C}$  后  $\text{FeCO}_3$  分解完毕, 其分解产物为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (或  $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 和  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。利用  $464^\circ\text{C}$  以上的衍射数据成功的分析了生成的  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶体结构并对其进行晶体尺寸随温度的变化进行了分析。X 射线衍射实验结束后, 切开样品在光学显微镜下面观测其断面发现晶体内部呈现红色, 接近表面的已成为黑色。这表明晶体表面形成的产物为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (或  $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 内部形成的是  $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。这是因为晶体表面和内部的压强和气氛环境不同所引起的。

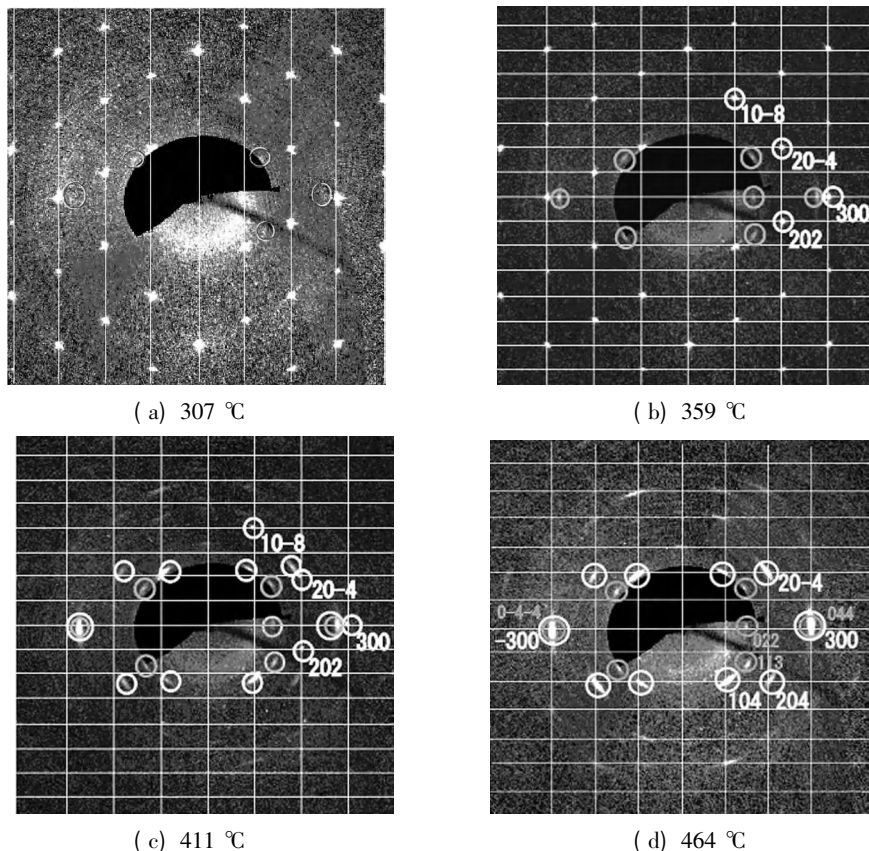


图4  $\text{FeCO}_3$  不同温度下 ( $h0l$ ) $^*$  面上的衍射斑点  $307^\circ\text{C}$  (a)、 $359^\circ\text{C}$  (b)、 $411^\circ\text{C}$  (c) 和  $464^\circ\text{C}$  (d)

Fig. 4 The ( $h0l$ ) $^*$  sections of the reciprocal space of the  $\text{FeCO}_3$  parent phase at  $307^\circ\text{C}$  (a),  $359^\circ\text{C}$  (b),  $411^\circ\text{C}$  (c) and  $464^\circ\text{C}$  (d)

## 2 单晶 X 射线衍射法对相变研究的用途

从 NKN 的单胞体积随温度的变化中可以看出在升温过程中 479K 和 677K 两个温度点上晶体体积有不连续的变化,降温过程中 462K 和 671K 上同样发生两次不连续的相变(图 1)。这是在温度升高和降低的过程中晶体均发生两次相变引起的,经过晶体结构解析发现一次是由正交系变成四方系(O-T),一次是由四方系变成立方体(T-C)。在升温 and 降温过程的相变温度不同,这是一级相变的特征。 $\text{LaAlO}_3$  的晶格尺寸随温度的变化却没有类似的不连续变化,从而也无法看出有相变。但是相变在 La-O 的原子间距、氧八面体的旋转角度以及氧原子 x 坐标轴随温度的变化中是一目了然的。晶格常数和晶胞体积的膨胀曲线并没有发生突变,分析得出铝酸镧晶体发生的结构相变是属于二级相变。在三方亚系结构中  $\text{AlO}_6$  八面体围绕立方体的<sup>[111]</sup>轴有轻微的旋转。旋转的角度跟氧原子的分数坐标有关,关系如下:

$$\tan\varphi = 2\sqrt{3}(X_0 - 0.5) \quad (1)$$

如果相变是二级相变,在三方亚系中  $\varphi^2$  在靠向相变温度点  $T_c$  附近呈线性递减性<sup>[19]</sup>,图 5 所示,加热过程中在 590K 到 826K 的温度范围内呈现线性关系,关系式如下:

$$\varphi^2 = 8.561 \times 10^{-3} - 1.02 \times 10^{-5}T \quad (2)$$

根据方程(2), $\varphi = 0$  时推算得出的相变温度是 839K。图 5 也显示了粉末中子衍射数据,按照同样的推算,得出相变温度为  $T_c = 841\text{K}$ ,这与本研究的结果接近。与中子粉末的衍射数据<sup>[20]</sup>相比,晶体中八面体的旋转角度普遍很小。 $\varphi^2$  在冷却时比加热时大,这很有可能是因为在加热处理时部分内部应力被释放而导致的。

$\text{FeCO}_3$  的局部规整热分解是属于重构型热分解(reconstructive phase transition)。单晶 X 射线衍射法不仅在晶体颜色以及倒易点阵的变化确认了热分解过程,还从晶体结构的角度分析了热分解而产生的是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的合理性。

## 3 单晶 X 射线衍射在功能机理研究中的应用

在 NKN 的研究中利用一下公式计算了自发极化强度:

$$P_s = \{cS/V\}e,$$

$$S = \sum_i^{\text{cell}} Q_i \delta z_i$$

将  $i$  个原子的化合价  $Q_i$ ,参考点沿极轴  $c$  的微量变化  $\delta z_i$ ,单位晶胞体积  $V$  和基础电荷电量  $e (= 1.602 \times 10^{-19}\text{C})$ 。

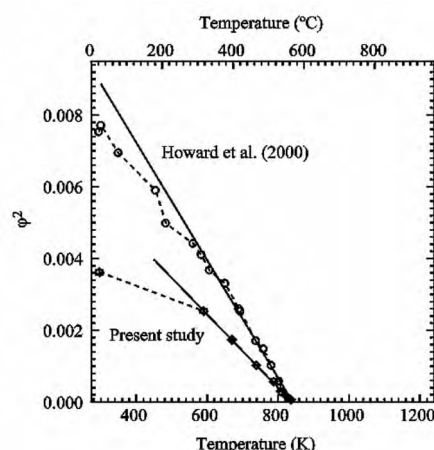


图 5 三方亚系  $\text{LaAlO}_3$  中  $\text{AlO}_6$  八面体旋转角度的二次方随温度的变化

Fig. 5 Temperature dependency of the squared rotation angle (in radian) of  $\text{AlO}_6$  octahedron in

由图 2 可以看出各元素中, Nb 原子对自发极化强度的贡献最大。相比较之下, K 和 Na 元素的自发极化弱一些。利用各温度的原子的偏移度和电荷计算自发极化结果表明,在室温斜方晶时约  $0.28\text{C}/\text{m}^2$ ,高温的正方晶时约  $0.14\text{C}/\text{m}^2$ 。由于随着温度的升高每个原子的偏移变小,发生相变时这个偏移的变化较大,从而各相内的自发极化随着温度的升高而减小,并且在相变点附近骤然下降。加热过程和冷却过程中产生的自发极化强度区别不大。尽管自发极化强度总值主要由 Nb 的氧化物组分提供, K 和 Na 为自发极化强度总值贡献较小,但是据估算在正交晶系和四方晶系中, Na 和 K 的贡献达到总极化强度的 15%,这对 NKN 压电材料来说也有着重大意义。很明显, Na 的贡献还要大于 K,这是因为原子半径小的 Na 在多面体缝隙中的移动范围要比 K 大,也就是说 Na 的偏移度要比 K 大。

在  $\text{LaAlO}_3$  的研究中,从用单胞体积随温度变化计算出热膨胀系数,如图 6 所示。从上图可以看出,  $\text{LaAlO}_3$  的热膨胀系数在相变温度(839K)附近出现不连续现象。Inaba 等人<sup>[21]</sup>用热膨胀系数测量仪也测到了这种不连续变化。通过单晶 X 射线衍射数据计算的热膨胀系数在低温领域接近 Howard 等人<sup>[20]</sup>的粉末 X 射线衍射的数据,而在高温领域与 Boudali 等人<sup>[22]</sup>的理论计算值接近。

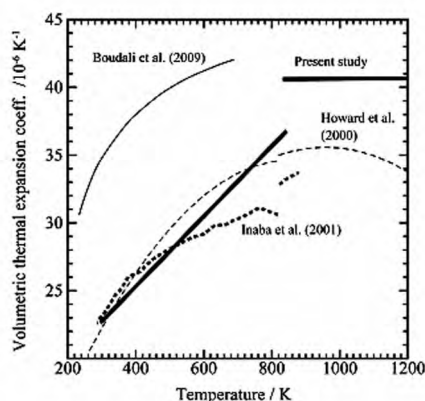


图6  $\text{LaAlO}_3$  的体积热膨胀系数随温度的变化  
(粗线是本论文的数据)

Fig. 6 Temperature dependency of volumetric thermal expansion coefficient of  $\text{LaAlO}_3$

## 4 结论

通过单晶 X 射线衍射法不仅计算出了自发极化、热膨胀系数等宏观的性能指标,更进一步的从晶体结构、原子半径等微观的角度分析材料的功能机理,这对于材料的合成制备以及应用也有一定的参考价值。

## 参 考 文 献

- [1] 王欣, 周定国. 香根草微/纳纤丝改性 MF 浸渍树脂的研究 [J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2012, 33 (3): 201 - 204.
- [2] 盛显良, 赵卫东, 孙景琦, 等. 电喷多孔  $\text{ZnO}$  薄膜及其在染料敏化太阳能电池中的应用 [J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2009, 30 (4): 235 - 240.
- [3] Fuechsle M, Mahapatra S, Zwanenburg F A, et al. Spectroscopy of few - electron single - crystal silicon quantum dots [J]. Nature Nanotechnology, 2010, Volume: 5 : Pages: 502 - 505. Year published: DOI:
- [4] Wada S, Kakemoto H, Tsurumi T. Enhanced Piezoelectric Properties of Piezoelectric Single Crystals by Domain [J]. Engineering Materials Transactions, 2004, 45 (2): 178 - 187.
- [5] Farrugia L J. WinGX Suite for Single Crystal Small Molecule Crystallography [J]. J. Appl. Cryst., 1999, 32: 837 - 838.
- [6] Burla M C, Camalli M, Carrozzini B et al. SIR2002: the program [J]. J. Appl. Cryst., 2003, 36: 1103.
- [7] Petricek V, Dusek M, Palatinus L. The crystallographic computing system [CP]. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, <http://Jana.fzu.cz/> (2006).
- [8] Spek A L. PLATON A Multipurpose Crystallographic Tool [J]. J. Appl. Cryst., 2003, 36: 7 - 13.
- [9] Burnett M N, Johnson C K. ORTEP III [CP]. Report ORNL - 6895, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, (1996), USA.
- [10] Dusek M, Petricek V, Palatinus L. Advances in solution of modulated structures reflected by Jana system [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2010, 226 (1): 012014.
- [11] Ishizawa N, Tateishi K. Diffusion of Li atoms in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  - a structural point of view - [J]. J. Ceram. Soc. Jpn., 2009, 117 (1): 6 - 14.
- [12] Saito Y, Takao H, Tani T et al. Lead - free piezoceramics [J]. Nature, 2004, 432: 84 - 87.
- [13] Guo Y P, Kakimoto K, Ohsato H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  -  $\text{LiNbO}_3$  ceramics [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 4121 - 4123.
- [14] Ishizawa N, Kondo S, Hibino H et al. Development of High - Temperature Single - Crystal X - ray Diffraction System for Electron Density Distribution Analyses [J]. Annual report of ceramics research laboratory, Nagoya Inst. Technol., 2007, 6: 12 - 18.
- [15] Ishizawa N, Sakakura T et al. Structural evolution of  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  at high temperatures [J]. J. S. S. Chem., 2010, 183: 2731 - 2738.
- [16] Wang J, Ishizawa N, Mochizuki K. Thermal Expansion of the CZ - Grown  $\text{LaAlO}_3$  Single Crystal at High Temperature [J]. Journal of Flux Growth, 2010, 5: 2 - 5.
- [17] James L P, Robert J R, Yousif K K. Ferric iron in sediments as a novel  $\text{CO}_2$  mineral trap:  $\text{CO}_2$  -  $\text{SO}_2$  reaction with hematite [J]. Applied Geochemistry, 2005, 20: 2038 - 2048.
- [18] Rau G H. Possible use of  $\text{Fe}/\text{CO}_2$  fuel cells for  $\text{CO}_2$  mitigation plus  $\text{H}_2$  and electricity production [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45: 2143 - 2152.
- [19] Salje E K H. Phase Transitions in Ferroelastic and Co - Elastic Crystals [M]. Cambridge University Press, 1992: 13 - 19.
- [20] Howard C J, Kennedy B J, Chakoumakos B C. Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare - earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition [J]. J. Phys.: Condens. Matter, 2000, 12: 349 - 365.
- [21] Inaba H, Hayashi H, Suzuki M. Structural phase transition of perovskite oxides  $\text{LaMO}_3$  and  $\text{LaSrMO}$  with different size of B - site ions [J]. Solid State Ionics, 2001, 144: 99 - 106.
- [22] Boudali A, Amarani B, Driss K M et al. First - principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of  $\text{LaAlO}_3$  perovskite [J]. Computational Materials Science, 2009, 45: 1068 - 1072.