文章编号:1000-5773(2007)03-0264-05

斜锆石(ZrO_2)高温高压相变的 Raman 光谱研究*

张 红[1],肖万生[1],谭大勇[1],罗崇举[2],李延春[2],刘 景[2]

(1. 中国科学院广州地球化学研究所,广东广州 510640;
2. 中国科学院高能物理研究所,北京 100049)

摘要:以 Ar 作压力介质,在 0～23 GPa 压力范围内,利用金刚石压腔装置(DAC)和激光加温技术,采用显微拉曼光谱进行原位测试,对处于准静水压力条件下的斜锆石开展高温高压相变研究。研究结果表明:室温下斜锆石 ZrO_2 于3.4 GPa时开始发生相变,到10.4 GPa时其明显转变成一个空间群为 *Pbca* 的斜方相。此新相随着压力升高,直到15.3 GPa,仍稳定存在。通过研究,首次获得了 *Pbca* 相的拉曼谱图。随后在15.3 GPa压力下进行了激光加温后淬火,结果发现,加热前的 *Pbca* 相又转变成了空间群为 *Pnam* 的 $PbCl_2$ 结构类型的高压相,该相直到实验最高压力 23 GPa 仍稳定存在。

关键词:斜锆石;高温高压相变;拉曼光谱;*Pbca* 相;*Pnam* 相
中图分类号:O521.2;P574.1 **文献标识码**:A

1 引 言

ZrO_2 是现代工艺最重要的陶瓷原料之一,在光学、薄膜、高温固体电极等方面有广泛应用,引起了相关研究者的极大兴趣。它的多功能性与其相变有密切关系。与其它二氧化物一样,ZrO_2 的压致相变类似于地幔中 SiO_2 的高压相变,因而与地球下地幔的研究有着重要联系。常压下 ZrO_2 为单斜晶系的斜锆石型结构,空间群 $P2_1/c$。随着温度升高,ZrO_2 先后相变为四方相($P4_2/nmc$)和立方相($Fm3m$)。

对纯 ZrO_2 的压致相变已通过显微拉曼光谱和 X 射线衍射进行了原位研究,也同样研究了 ZrO_2 高温高压淬火的结构相[1-8]。由于原位研究和淬火实验结果并不总是一致,即使同样进行原位实验,X 射线衍射和显微拉曼光谱的研究结果也有分歧,因而对于 ZrO_2 压致相变序列、高压相的晶体结构仍存在争议。

目前,对 ZrO_2 研究采用 X 射线衍射原位测试方法居多,用拉曼光谱仅对低压单斜相、高压 $PbCl_2$ 相进行了研究。本研究利用激光加温金刚石对顶砧技术及原位拉曼光谱测试技术,在 0～23 GPa、1 000～1 500 ℃范围内对处于准静水压力条件下的斜锆石开展高温高压相变研究,获得了一些有意义的研究结果。

2 实 验

实验样品为光谱级的 ZrO_2(美国 Alfa 公司),为斜锆石型结构。为获得高压,采用 Mao-Bell 型金刚石压腔装置(DAC)。对顶砧顶面直径为600 μm,样品孔直径约200 μm,厚度为254 μm的 T301 不锈钢

* **收稿日期**:2006-03-08;**修回日期**:2006-04-30
基金项目:国家自然科学基金(10299040);中国科学院知识创新工程方向项目(KJCX-SW-N20)
作者简介:张 红(1976—),女,硕士研究生,主要从事高温高压实验矿物学研究. E-mail:hongzhang@gig.ac.cn
通讯作者:肖万生,男,博士,副研究员,主要从事高温高压实验矿物学研究. E-mail:wsxiao@gig.ac.cn

片作封垫,封垫的预压厚度为 64 μm。粉末 ZrO_2 样品被压成薄片后放入样品腔中。用液氮冷却的方法往样品孔中充入液 Ar 作压力介质,以保持实验过程中样品处于较好的准静水压力状态。实验压力通过红宝石荧光漂移法确定[9],图 1 为典型的压力谱图,表明样品在测试过程中的准静水压力状态良好。

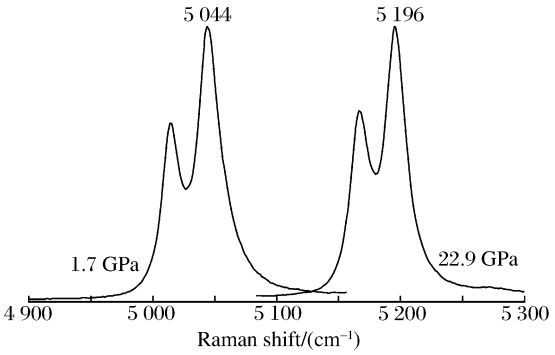


图 1　用拉曼光谱仪测得的红宝石荧光光谱

Fig. 1　Measurement results of the ruby pressure gauge under quasihydrostatic conditions

实验过程中先在常温对 ZrO_2 样品直接加压到 15.3 GPa,然后激光加热后淬火,对淬火相继续加压到 22.9 GPa,再激光加热后淬火。其中采用 YAG 连续激光器对样品进行加温。加热斑点直径约 10 μm(30 倍物镜聚焦),扫描加热范围约为样品直径的一半,加热时间约 30 min。由于没有测温系统,根据样品加热斑点的亮度和色调,经验估计加热温度大致为 1 000～1 500 ℃。

高压原位拉曼光谱测试在广州地球化学研究所拉曼光谱实验室进行,所用仪器为英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型显微激光拉曼光谱仪,采用 30 倍长焦距物镜。激发光源为波长 514.5 nm 的 Ar 离子激光,功率为 20 mW,收集时间为 90～150 s,波数范围为 100～900 cm^{-1},分辨率为 2 cm^{-1}。

3　结果和讨论

在室温下对斜锆石样品加压到 15.3 GPa,进行拉曼光谱的原位测试。图 2 为 5 个典型的拉曼光谱测试结果。

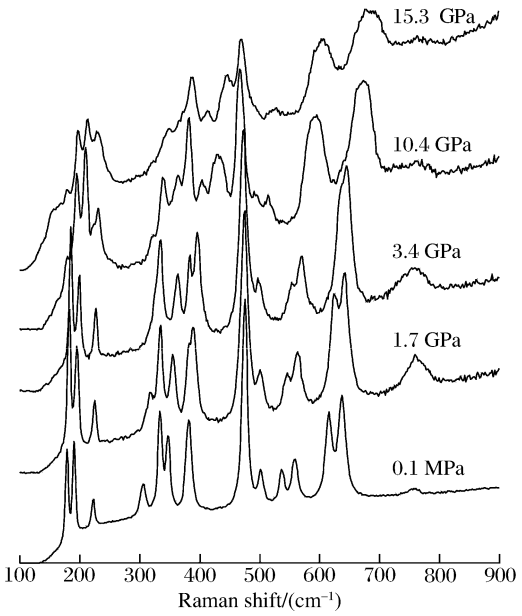


图 2　室温下 ZrO_2 的高压拉曼光谱

Fig. 2　High pressure Raman spectra of ZrO_2 at room temperature

3.1　常压单斜相($P2_1/c$)

常压下单斜相 ZrO_2,空间群为 $P2_1/c$,每个原始单胞含有 4 个 ZrO_2 分子。群论分析该晶体结构应有 18 个拉曼活性模式($9A_g+9B_g$)。本实验 ZrO_2 常压拉曼谱图如图 2(0.1 MPa)所示,可观察到 16 个拉曼活性模式,表现为 14 个谱带,见表 1。常压下斜锆石拉曼谱带的频率与先前 Kourouklis 等[1]和 Quintard[2]等对粉末 ZrO_2 单斜相的研究一致(Quintard 等[2]关于 270 cm^{-1}的谱带因太弱而未观察到)。根据 Quintard 等[2]的研究对 ZrO_2 单斜相拉曼模式进行指认。由于拉曼光谱仪使用带宽滤波器来消除激发光波长的信号,但同时也截止了波数低于 150 cm^{-1}的波段信号,故本研究不考虑低于 150 cm^{-1}的拉曼谱带。

3.2　高压斜方Ⅰ相(*Pbca* 相)

充入 Ar 气的斜锆石样品,最初压力为 1.7 GPa。0.1 MPa 时的 382 cm^{-1}拉曼谱带在此压力下分裂为 382 cm^{-1}和 385 cm^{-1}两个谱带。对样品加压到 3.4 GPa,306 cm^{-1}、616 cm^{-1}两个拉曼谱带强度逐渐变弱,分别与 334 cm^{-1}、637 cm^{-1}处的拉曼谱带合并为一宽带。同时,在 345 cm^{-1}和 502 cm^{-1}处出现新的微弱谱带,随着压力增加到 10.4 GPa,该谱带变得非常明显。

在 0～15.3 GPa 压力范围内,ZrO_2 拉曼谱带频率与压力的关系如图 3 所示,其中加压分两段:0～15.3 GPa 和 14.0～22.9 GPa。在 15.3 GPa 和 22.9 GPa 分别对样品先激光加温再淬火,加温时间 30 min,温度 1 000～1 500 ℃。当压力低于 3.4 GPa 时, 222 cm^{-1}和 334 cm^{-1}两个拉曼谱带在压力不断

提高的过程中，基本上未发生漂移，保持着恒定的频率；475 cm^{-1}(A_g)和 501 cm^{-1}(B_g)两个拉曼谱带，随着压力增加，向着低频方向漂移；其余的谱带则随着压力的增加，朝高频方向漂移。当压力高于 3.4 GPa 时，除去 475 cm^{-1}(A_g)和 501 cm^{-1}(B_g)两个拉曼谱带继续向着低频方向漂移外，其它谱带均随着压力增加或多或少地朝高频方向漂移。

表 1 ZrO_2 单斜相和高压相的拉曼光谱数据

Table 1 Raman spectral data of the monoclinic and high pressure phases of ZrO_2

Monoclinic phase($P2_1/c$)				Orthorhombic phase($Pbca$)	Orthorhombic phase($Pnam$)	
Symmetry	Kourouklis[1]	Quintard[2]	This study	This study	Haines[6]	This study
A_g	97	102(s)		179(m)	149(m)	172(w)
A_g+B_g	177	179(s)	179(s)	198(s)	163(s)	188(s)
A_g	190	190(m)	190(s)	213(s)	167(m)	196(w)
B_g	222	224(m)	222(m)	229(m)	201(vw)	263(w)
		270(w)		349(w)	239(w)	323(w)
A_g	306	305(m)	306(m)	372(w)	279(w)	413(m)
B_g	335	334(s)	334(s)	387(s)	341(vw)	418(m)
A_g	347	348(m)	347(m)	413(m)	362(m)	434(m)
B_g	383	381(s)	382(s)	446(m)	378(m)	456(w)
B_g	383	385(s)	382(s)	470(s)	387(m)	470(s)
A_g	477	476(s)	475(s)	493(vw)	413(m)	593(w)
B_g	503	505(m)	501(m)	525(w)	436(s)	624(s)
B_g	538	536(m)	537(m)	593(m)	561(m)	661(s)
A_g	558	556(m)	558(m)	608(s)	569(m)	675(m)
B_g	615	616(s)	616(s)	682(s)	601(m)	725(m)
A_g	638	637(s)	637(s)	763(w)	622(m)	
B_g		757(w)	757(w)		661(m)	

Note: Band intensity, s—strong, m—medium, w—weak, v—very.

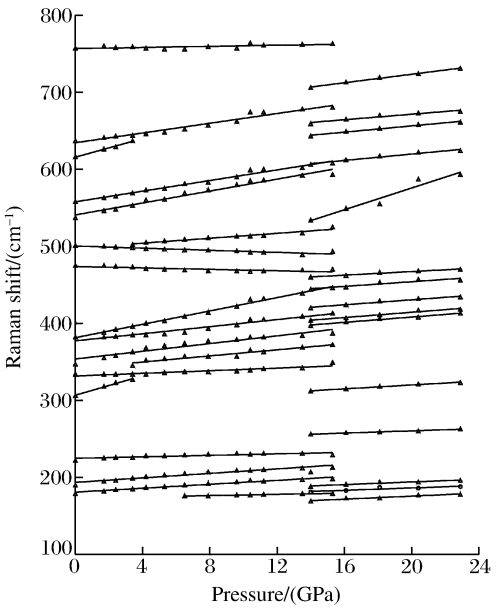


图 3 ZrO_2 拉曼谱带的波数值与压力的关系

Fig. 3 Pressure dependence of Raman shift for ZrO_2

由此可得出结论，单斜 ZrO_2 约在 3.4 GPa 时发生相变，压力达到 10.4 GPa 时，相变显著。直到激光加温前的最高压力 15.3 GPa，新高压相仍稳定存在，如图 3 所示。

Leger 等[4]和 Desgreniers 等[7]先后进行了原位 X 射线粉末衍射研究，结果表明，ZrO_2 约在 10 GPa 从单斜相转变为斜方 Ⅰ 相($Pbca$，$Z=4$)，直到 25 GPa 该相仍稳定存在。Ohtaka[8]在 3～4 GPa、温度低于 600 ℃的高温高压原位观测结果支持 Leger 等[4]和 Desgreniers 等[7]的结论。而 Kourouklis[1]等利用拉曼光谱研究，认为斜锆石相变为四方相，从四方相的拉曼谱中至少可观察到 19 个拉曼谱带。这与 Quintard 等[2]得出四方相仅有 6 个拉曼模式的结论相矛盾。但 Kourouklis 等[1]的拉曼光谱模式与本研究结果基本一致。因在文献中并未见到 ZrO_2 的 $Pbca$ 相的拉曼光谱测试结果，但根据本研究新相形成条件及稳定范围，可认为在 3.4 GPa 形成的新相即为 Leger 等[4]和 Desgreniers

等[7]指认的 *Pbca* 相。这与 Arashi 等[3]和 Ohtaka 等[5]的实验结果一致。*Pbca* 相的拉曼数据如表 1 所示。要对 *Pbca* 相各谱带的归属进行指认,还需要进一步的研究。

3.3　高压斜方Ⅱ相(*Pnam* 相)

在 15.3 GPa 压力时,利用激光加热样品,淬火到室温,样品压力降到 14.0 GPa,与未加温之前进行比较,拉曼光谱模式发生了明显的变化,其谱带变尖,数目增多,表明有新的高压相形成(图 4(a));继续加压,样品的拉曼光谱模式基本不再变化,只是各谱带随着压力的升高而向高频方向移动(图 4(b)~图 4(d));实验压力达到 22.9 GPa 时,激光再次对样品进行加热,淬火后样品压力降至 20.4 GPa(图 4(e)),加温前后样品拉曼模式基本没有变化,可认为未发生新的相变,仍为同一高压相。在两次淬火及加压的过程中,其谱带波数值与压力的关系如图 3 中的 14.0~20.4 GPa 压力范围所示。

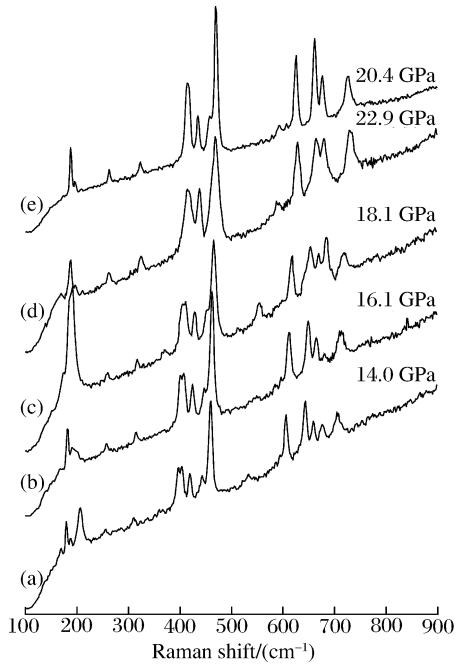


图 4　激光加热淬火后 ZrO_2 常温下的高压光谱
(在 15.3 和 22.9 GPa 分别对样品进行激光加热,
时间 30 min,温度 1 000~1 500 ℃,
加热后均淬火到室温采谱)

Fig. 4　High pressure Raman spectra of ZrO_2 heated by laser at 15.3 and 22.9 GPa respectively and quenched to room temperature

Haines 等[6]研究了从 20 GPa、750~800 ℃淬火的 ZrO_2 粉末样品,其常温常压下的拉曼测试表明,淬火后的 ZrO_2 为斜方晶系的 $PbCl_2$ 结构相,至少可观察到 17 个拉曼谱带。除去 201 cm^{-1} 和 341 cm^{-1} 两个极弱拉曼谱带,Haines 等[6]的拉曼模式与本实验得到的拉曼模式极其一致。Desgreniers 等[7]的同步辐射 X 射线衍射实验证实,*Pbca* 相在压力大于 25 GPa 时,加温后淬火形成 $PbCl_2$ 相,空间群 *Pnam*($Z=4$)。Ohtaka 等[8]的高温高压原位观测研究也证明 *Pbca* 相在压力高于 12.5 GPa 转变为 $PbCl_2$ 结构,该相在 1 800 ℃、24 GPa 仍稳定存在。由此可认为,*Pbca* 相经高温高压淬火后转变为斜方 $PbCl_2$ 相,$PbCl_2$ 相的拉曼数据见表 1。由于 $PbCl_2$ 相谱带较多,已有的拉曼光谱研究均未对其各谱带归属进行指认。

4　结　论

(1) 室温下拉曼光谱原位测试表明,处于准静水压力状态的斜锆石 ZrO_2 于 3.4 GPa 时开始发生相变,到 10.4 GPa 时其明显转变成一个空间群为 *Pbca* 的斜方相。此新相随着压力升高,直到 15.3 GPa,仍稳定存在。通过本研究首次获得了 *Pbca* 相的拉曼谱图。

(2) *Pbca* 相在 15.3 GPa 经激光加温淬火,转变为另一斜方高压 $PbCl_2$ 相,空间群 *Pnam*。该相直到实验最高压力 23 GPa 仍稳定存在。

References:

[1] Kourouklis G A, Liarokapis E. Pressure and Temperature Dependence of the Raman Spectra of Zirconia and Hafnia [J]. Am Ceram Soc, 1991, 74(3): 520-523.

[2] Quintard P E, Barberis P, Mirgorodsky A P, et al. Comparative Lattice-Dynamical Study of the Raman Spectra of Monoclinic and Tetragonal Phases of Zirconia and Hafnia [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(7): 1745-1749.

[3] Arashi H, Yagi T, Akimoto S, et al. New High-Pressure Phase of ZrO_2 above 35 GPa [J]. Phys Rev B, 1990, 41

(7):4309-4313.

[4] Leger J M, Tomaszewski P E, Atouf A, et al. Pressure-Induced Structural Phase Transition in Zirconia under High Pressure [J]. Phys Rev B, 1993, 47(21): 14075-14083.

[5] Ohtaka O, Yamanaka T, Kume S, et al. Structural Analysis of Orthorhombic ZrO_2 by High Resolution Neutron Powder Diffraction [J]. Proc Jpn Acad, 1990, 66(B): 193-196.

[6] Haines J, Leger J M, Hull S. Characterization of the Cotunnite-Type Phases of Zirconia and Hafnia by Neutron Diffraction and Raman Spectroscopy [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(7): 1910-1914.

[7] Desgreniers S, Lagarec K. High-Density ZrO_2 and HfO_2: Crystalline Structures and Equations of State [J]. Phys Rev B, 1999, 59(13): 8467-8472.

[8] Ohtaka O, Fukui H, Kunisada T, et al. Phase Relations and Equations of State of ZrO_2 under High Temperature and High Pressure [J]. Phys Rev B, 2001, 63(17): 174108.

[9] Mao H K, Xu J, Bell P M. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasihydrostatic Conditions [J]. J Geophys Res, 1986, 91(B5): 4673-4676.

Investigation of Phase Transitions of ZrO_2 under High-Pressure and High-Temperature Conditions by Raman Spectroscopy

ZHANG Hong[1], XIAO Wan-Sheng[1], TAN Da-Yong[1],
LUO Chong-Ju[2], LI Yan-Chun[2], LIU Jing[2]

(1. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou* 510640, *China*;
2. *Instutute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: Using argon as a pressure medium, the phase transitions of monoclinic-structured ZrO_2 under high-pressure and high-temperature have been investigated by means of *in-situ* Raman spectra method and a laser-heated diamond anvil cell (DAC). At room temperature, the baddeleyite-type ZrO_2 begins to transform to a new phase at 3.4 GPa, Raman bands from the new phase become prominent at 10.4 GPa, and this new high-pressure structure retains up to 15.3 GPa, the highest pressure before heated. The new phase has been identified as *Pbca* phase. Raman spectrum of *Pbca* phase is presented for the first time based on our experiments. At pressure of 15.3 GPa the *Pbca* phase was heated by YAG laser to about 1000～1500 ℃, and then it transforms to a $PbCl_2$ phase. This phase is stable up to 23 GPa, the highest pressure in this study.

Key words: baddeleyite; high-pressure and high-temperature phase transition; Raman spectra; *Pbca* phase; *Pnam* phase