

高压下金红石的拉曼光谱分析^①

张红^{②a} 肖万生 陈晋阳^b 翁克难 律广才

(中国科学院广州地球化学研究所 广州市广园东快速路五山路段 1131 信箱 510640)

a(中国科学院研究生院 北京市 100049)

b(上海大学环化学院 上海市 201800)

摘 要 常温下利用金刚石压腔装置(DAC)对金红石加压至 40GPa,进行拉曼光谱的原位分析。发现压力约为 13GPa 时,金红石结构转变为斜锆石结构(ZrO_2)。21.1GPa 相变完全。直至实验最高压力,没有进一步相变出现。在卸压中,斜锆石结构转变为 α - PbO_2 结构。实验压力通过红宝石用拉曼光谱测压的计算方法确定,快速方便。

关键词 金红石,拉曼光谱,高压,相变,金刚石压腔装置。

中图分类号: O657.37

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)01-0001-04

1 引言

金红石是自然界中 TiO_2 分布最广的变体,化学性质稳定。它作为氧化物半导体,在电学,热力学和光学方面有着广泛的用途。因没有毒性和良好的光散射效应,广泛的用作白色颜料和遮光剂。同时,金红石也是生产稀有金属钛的主要原料。

金红石是重要的陶瓷原料之一。陶瓷氧化物的高压相在地球物理中引起了极大的兴趣。特别是,金红石随着压力的提高经历了一系列相变的过程,相似于地幔中超石英的经历,但金红石发生相变的压力更易达到。这对于地球下地幔中二氧化硅行为的研究提供了一种模式^[1]。

拉曼光谱测试因其光谱结构与晶体中原子排列紧密相联,快速方便,为研究物质的相变提供了一种有效的方式,是对顶砧压腔装置的一个很重要的分析测试手段^[2]。本文将通过金刚石压腔装置对高压下金红石的拉曼光谱进行研究。

2 实验部分

金红石的天然样品由广州地化所提供。为获得高压,我们使用了 Mao-Bell 型金刚石压腔装置(DAC),Chen 等已有报道^[3]。金刚石压砧顶面直径 0.6mm,采用厚度为 0.254mm 的 T301 不锈钢片作封垫,样品室孔径 0.2mm。先往样品室中放入压过的金红石天然样品,再放入红宝石微粒,通过注射器向样品腔内加入甲醇:乙醇=(4:1)混合液作为传压介质以确保静水压环境。

实验压力通过红宝石用拉曼光谱测压的计算方法确定。

室温下高压拉曼光谱的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

① 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-SW-N03),国家自然科学基金(40302012)

② 联系人,电话:(020)85290241(办);(020)85291547(宅);E-mail, hongzhang@gig.ac.cn

作者简介:张红(1976—),女,四川省绵竹市人,硕士,从事高温高压谱学研究。

收稿日期:2005-08-20;接受日期:2005-09-06

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 514.5nm 的 Ar^+ 离子激光,作用在样品上的功率为 20mW,狭缝大小为 $45\mu\text{m}$,收集时间为 30s,波数范围为 $50\text{--}9000\text{cm}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 不同分段的拉曼光谱峰

实验得到的拉曼光谱峰分 $100\text{--}2000\text{cm}^{-1}$ 和 $4000\text{--}6000\text{cm}^{-1}$ 两段(如图 1 和图 2 所示)。金红石、金刚石的光谱峰出现在 $100\text{--}2000\text{cm}^{-1}$ 的范围内,而红宝石的 R_1 线则在 $4000\text{--}6000\text{cm}^{-1}$ 范围内。从图 1 可知金刚石拉曼峰对实验样品和红宝石的拉曼峰基本没有影响。

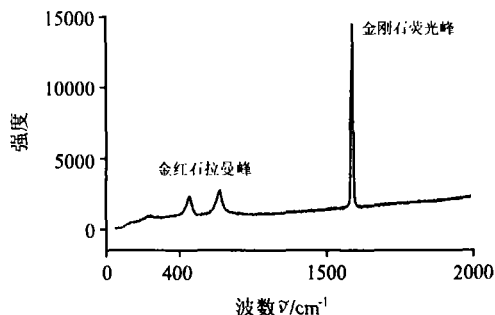


图 1 压力为 0.2GPa 时金红石和顶砧金刚石的拉曼光谱

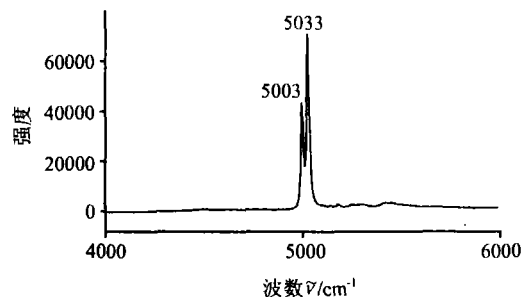


图 2 压力为 0.2GPa 时红宝石的拉曼峰

3.2 红宝石用拉曼光谱测压的计算方法

金刚石压腔装置高压实验压力的确定,主要有相变法、红宝石荧光漂移法、状态方程法等几种。由于红宝石 R_1 谱带尖而窄,随压力增加红移量较大,用该方法测量压力简单、快速,因而作为金刚石压腔实验压力测量的常用方法。

通常根据红宝石荧光峰位(λ)随压力(P)增加发生红移的规律就可得出 $P\text{--}\Delta\lambda$ 的关系式。实验中测出 $\Delta\lambda$,代入关系式即可得出压力值 P 。而本实验中,根据拉曼光谱测出的是红宝石 R_1 线的拉曼位移 $\Delta\nu$,而不是 $\Delta\lambda$,因而需要得出的是 $P\text{--}\Delta\nu$ 的关系式。红宝石用拉曼光谱测压的计算公式如下:

$$P(\text{GPa}) = \frac{1904}{B} \left\{ \left[\frac{10^7 \lambda_{514.5}}{\lambda_0 (10^7 - \Delta\nu \lambda_{514.5})} \right]^B - 1 \right\}$$

式中 $\lambda_0 = 694.2\text{nm}$, $\lambda_{514.5}$ 为拉曼光谱仪所用激光的波长 514.5nm,在静水压条件下,指数 $B = 7.665$,非静水压条件下 $B = 5$ 。本实验取 $B = 7.665$ 。

图 3 为几个不同压力下红宝石 R_1 线的拉曼变化。从图 3 中可以看出,红宝石拉曼光谱峰在压力的不断变化下发生漂移,随着压力的增加,向着高波数的方向移动。其强度随着压力的增高明显降低,谱带变宽。不同压力的拉曼谱中,红宝石的荧光 R_1 线对应着不同的 $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$,根据上面推导的 $P\text{--}\Delta\nu$ 关系式,即可确定实验压力 $P(\text{GPa})$ 。

在压力增加的过程中,红宝石 R_2 线强度逐渐变弱,直至消失。 R_1 线的强度则随着压力的增高明显降低,峰宽变大。这与实验所处的静水压条件有关。当压力较低且在传压介质满足的静水压环

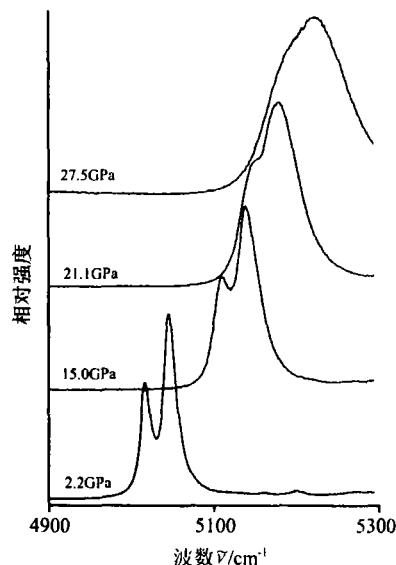


图 3 随压力升高红宝石 R_1 线的拉曼变化

境时,样品腔静水压条件较好,红宝石 R_1 的峰形质量高;压力越高,静水压条件越差, R_1 、 R_2 合二为一。

3.3 不同压力下金红石的拉曼光谱

图4可见,常温常压下金红石的拉曼光谱与文献[4]一致。压力为 101.325kPa 时,金红石在 237cm^{-1} 附近有一异常强的峰,这归于多光子散射。根据拉曼和中子衍射实验,Hara 和 Nical 认为金红石的格子是无序的,这个强峰就是由无序导致的。压力增高,强度降低,则可能与有序度的增大有关。

压力增加到 13.4GPa,拉曼光谱开始发生变化,在 223cm^{-1} 、 246cm^{-1} 左右出现了新的拉曼谱峰,意味着压力导致相变的出现。在 15.0GPa,拉曼光谱的变化更为明显,在 322cm^{-1} 、 414cm^{-1} 、 445cm^{-1} 附近又分别出现新的拉曼谱峰。峰数不仅增多,而且变得尖锐。且随着压力增大,新峰的强度增强。21.1—27.5GPa 之间,样品的拉曼峰没有发生根本性的变化,这说明在 21.1GPa,相变已经完全。之后没有发生本质变化,没有进一步的相变出现。

图5可见,压力达到 31.8GPa 时,样品拉曼信号变弱,峰数变少,峰宽变大。增加扫描次数,延长扫描时间以及改变激光的作用功率,图谱改善不多。采用激光对样品进行加温,完全冷却后,进行拉曼光谱测试。发现拉曼峰数目增多,峰形变好,同时压力降到 29.4GPa。对样品加压到 35.6GPa,用激光再次进行加温。完全冷却后得到的拉曼谱与第一次加温后的相比较为一致。两者均和加温前比较,谱图变化很大。这和加温消除样品内应力、缺陷,改善晶体结构有关。此时压力降到 35.0GPa。直到 40GPa,没有发现新的相变。实验中样品完全冷却后压力的降低与退火过程中出现的偏应力有关。偏应力源于封垫、样品、压腔快速淬火所产生的机械应力[5]。

本实验所得到新相的拉曼光谱的常温压力条件与 Sato 和 Gerward[6,7]使用同步辐射对金红石进行原位高温高压 X 射线粉末衍射得出的接近,由此可得出结论:通过拉曼光谱发现的新相对应于 Sato 和 Gerward 报道的新相,即常温 13.4GPa,金红石型结构开始转变为斜锆石型结构。

在卸压过程中,斜锆石结构主要的拉曼光谱峰到 11.4GPa 一直可见,最强的拉曼光谱线保留到 7.6GPa。当压力为 4.9GPa 时,此时拉曼光谱与 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构的拉曼谱一致,证明在卸压中,斜锆石结构转变成了 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构。直至卸压完毕, $\alpha\text{-PbO}_2$ 相惟一稳定存在的相。

4 结论

通过使用 DAC 对天然金红石粉末加压到 40GPa,分析了常温下金红石拉曼光谱和压力的关系。新高压相的拉曼峰在常温 13.4GPa 时出现。室温下随着压力的增加,新的高压相与金红石相共

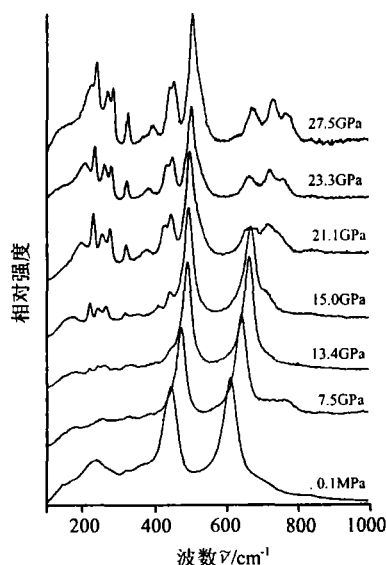


图4 常温下不同压力金红石的拉曼光谱

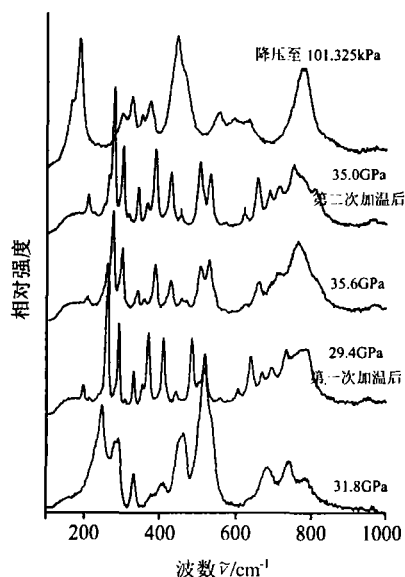


图5 加热前后金红石的拉曼光谱

存。到 21.1 GPa, 相变完全。直到 40 GPa, 没有发现新的相变。卸压过程中, 在 5 GPa 左右, 转变成了具有 α -PbO₂ 结构的另外一个相。这与 Gerward 和 Sato 通过使用同步辐射对金红石进行了原位高温高压 X 射线粉末衍射得出新相的温度压力条件一致。证实了在 ~ 13 GPa, 金红石结构转变为斜锆石结构(ZrO₂)。在卸压中 ~ 5 GPa, 斜锆石结构转变成了 α -PbO₂ 结构。

参考文献

- [1] Liu L G. A Fluorite Isotype SnO₂ of and a New Modification of TiO₂; Implications for the Earth's Lower Mantle[J]. *Science*, 1978, **199**(4327): 422—424.
- [2] 陈晋阳, 张红, 肖万生等. 金刚石压腔高温高压原位谱学研究的评述[J]. *光谱实验室*, 2004, **21**(2): 209—216.
- [3] Chen J, Zheng H, Xiao W, Zeng Y. High-Temperature and High-Pressure Cubic Zirconia Anvil Cell for Raman Spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, **57**(10): 1295—1299.
- [4] Mammine J F, Sharma S K, Nicol M. Raman Study of Rutile(TiO₂) at High Pressure[J]. *Solid State Commun.*, 1980, **34**(10): 799—802.
- [5] Kavner A, Duffy T S. Pressure-Volume-Temperature Paths in the Laser-Heated Diamond Anvil Cell[J]. *Applied Physics*, 2001, **89**(3): 1907—1914.
- [6] Sato H, Endo S, Sugiyama M *et al.* Baddeleyite-Type High-Pressure Phase of TiO₂[J]. *Science*, 1991, **251**(4995): 786—788.
- [7] Gerward L, Olsen J S. Post-Rutile High-Pressure in TiO₂[J]. *Appl. Crystallogr.*, 1997, **30**(3): 259—264.

Investigation of Structural Transformations in Rutile (TiO₂) at High Pressure by Raman Spectroscopy

ZHANG Hong^a XIAO Wan-Sheng CHEN Jin-Yang^b WENG Ke-Nan LU Guang-Cai

(Guangzhou Institute of Geochemistry, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China)

^a(Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

^b(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, P. R. China)

Abstract The structural transformations in rutile to 40 GPa was investigated by Raman spectrometry with a diamond anvil cell at room temperature in a 4 : 1 mixture of methanol and ethanol. The phase transformation from rutile phase to the baddeleyite (ZrO₂) starts at 13.4 GPa, and completed at approximately 21.1 GPa. No further phase transition was found. On the pressure released process, the ZrO₂ structure transforms to the α -PbO₂ structure. Pressures were determined quickly and conveniently by the Raman shift of the sharp ruby R1 method.

Key words Rutile, Raman Spectroscopy, High Pressure, Phase Transition, DAC.

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2003 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gpss.chinajournal.net.cn>