

含 12mol% 铈的四方氧化锆多晶的 变温喇曼散射研究*

程光煦 张杏奎

南京大学现代分析中心及固体微结构实验室, 南京, 210008

1989年9月4日收到

对含 12 mol% 铈的四方氧化锆多晶耐高温材料从 17—505 K 温度范围进行了 50—800 cm^{-1} 的喇曼散射研究, 同时还实测了线膨胀系数随温度的变化. 降温时, 在 $165 \pm 1 \text{ K}$ 观察到了类四方相向类单斜相的转变, 而升温时, 在 $450 \pm 2 \text{ K}$ 发生了与之相反的转变. 为了探讨该转变的原因, 对布里渊区声子凝聚和可能引起的相转变做了较仔细的说明.

PACC: 7830; 6470; 8120L

一、引言

氧化锆是最重要的耐高温材料之一. 为了克服纯氧化锆的 3% 左右体膨胀变成完全稳定的氧化锆, 往往在其中掺入少量的 MgO , Y_2O_3 , CaO 等^[1], 使其具有较好的抗热冲击阻力. 对这类材料, 虽然人们已研究了不同温度下一些特性, 但多数研究只是升温过程, 即属于高温转变. 现已证明^[2]: CeO_2 含量超过 9.5 mol% 的 ZrO_2 , 室温下总是类四方相. 对含有 12 mol% 铈的 ZrO_2 , 我们已完成了从室温降到 17 K, 再由 17 K 升到 505 K 的喇曼散射测量. 在降温、升温的过程中, 发生了相的转变及热滞后现象, 喇曼光谱中亦充分地展现了这些信息.

二、实验方法

大小为 $15 \times 15 \times 4 \text{ mm}^3$ 的氧化锆样品中, 抛光的一面做为喇曼散射测量面, 用 2 W Ar^+ 激光器的 $4880 \text{ \AA}$ 线照射于 180° 配置的样品上. 由双单色仪收集到的信号经光电倍增管接收, 再转换成模拟电信号, 最后由微处理数据系统得到喇曼光谱谱图.

降温过程中, 样品安放在牛津仪器公司生产的 CF100 型低温恒温器中, 由金-铁热电偶控温、检测样品温度, 温控精度达 $\pm 1 \text{ K}$. 升温过程采用专门的热炉, 改用铜-康铜热电偶控温、测量样品的温度. 控温精度达 $\pm 2 \text{ K}$.

* 本工作是作者 1988 年在澳大利亚 Monash 大学和 Australia Telecommunication Research Laboratory 工作时完成的.

三、结果与讨论

Alzyab 和 Perry^[3] 近期所得的结论证明纯 ZrO_2 常有几个相. 室温下, 在单斜结构中允许的 18 个一级喇曼激活模中已观察到 14 个模, 其中有少量的稀土元素或其它元素掺在纯 ZrO_2 中, 它仍保留单斜结构, 但是, 若杂质含量超过某值(如 9.5 mol% 的 CeO_2), 结构将变成四方相, 故常称之为室温下的类四方相. 图 1 是测得的室温 12mol% 铈的四方氧化锆多晶的喇曼光谱, 这些峰直接地关系到 A_{1g} , $2B_{1g}$ 和 $3E_g$ 模式, 由对称性预测, 应得到如下的频率模式: 142, 253, 316, 458, 607, 636 cm^{-1} . 根据商群理论, 142, 253 和 316 cm^{-1} 应分别归属于 B_{1g} , E_g 和 B_g 模式.

图 2 是 12 mol% 铈的四方氧化锆喇曼散射测量随温度而变的喇曼光谱图. 测试温度从室温降到 $161.5 \pm 1K$, 喇曼光谱中峰的位置和模式没有变化, 一旦降到 $165 \pm 1K$ 便发生了变化, 光谱中出现 15 个峰, 表 1 列出不同测试温度

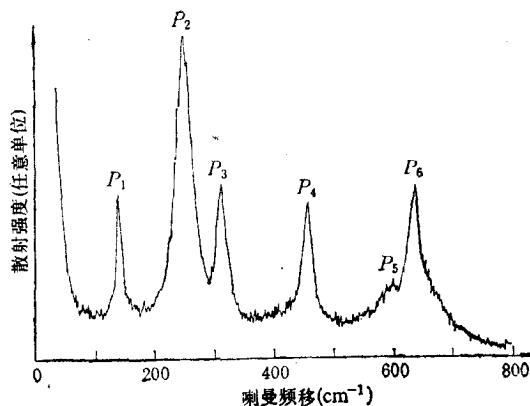


图 1 室温下 12 mol% 铈的四方氧化锆多晶的喇曼光谱

下喇曼光谱中各峰的位置, 明瞭的是: 在变温的始末, 光谱中属四方相的 6 个峰都未消失.

表 1 变温过程中 12 mol% 铈的四方氧化锆多晶各峰的位置及其对称性

峰编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
对称性及峰位置 (cm^{-1})		B_{1g}	$A_g + B_g$	A_g	B_g	E_g	A_g	B_g	$A_g + B_g$	$A_g M$	B_g	B_g	A_g	$B_g M$ $A_g I$	$A_g M$ $E_g I$	
$T(K)$																
室温		142				253		316		458				607	636	
215		142				255		316		460				609	636	
165	55.8	142	170	191	214	255	329	375	467	502	530	553	602	629	746	
73	55.7	142	170	195	214	254	289	329	375	468	502	530	551	602	626	744
39	55.3	142	171	185	214	254	290	329	375	468	503	530	553	602	627	746
17	54.9	142	171	185	215	255	289	331	375	468	500	531	556	602	626	746
83	55.6	142	171	184	214	254	290	329	375	468	504	531	551	602	626	744
150	55.7	143	171	185	214	253	288	330	375	468	500	530	550	602	625	745
220	55.6	142	170	184	213	252	287	329	374	468	500	529	550	601	623	744
300	55.6	143	170	184	212	251	287	328	373	466	500	529	550	601	624	741
350	55.4	141	169	184	212	250	287	328	373	465	501	527	549	601	622	740
400	55.2	141	169	183	210	250	287	326	372	464	489	527	549	599	621	738
450	54.6	141	168	182	209	249	284	326	371	462	489	525	547	598	620	738
480	54.7	141				249		312		452				580	634	
505	55.3	141				249		312		452				580	631	

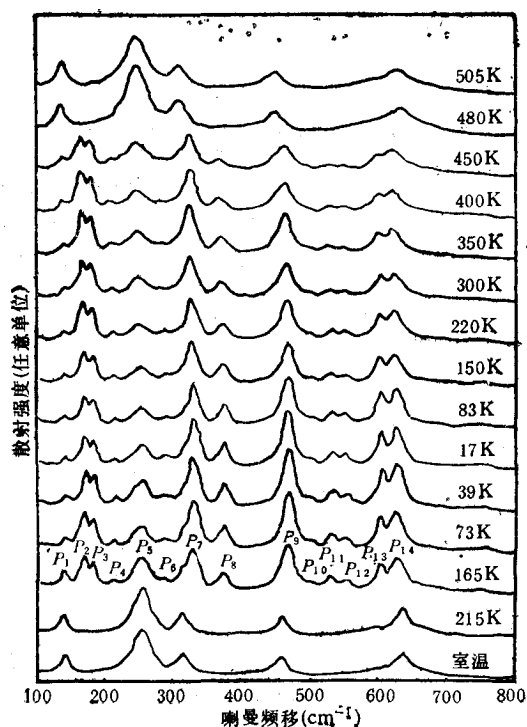
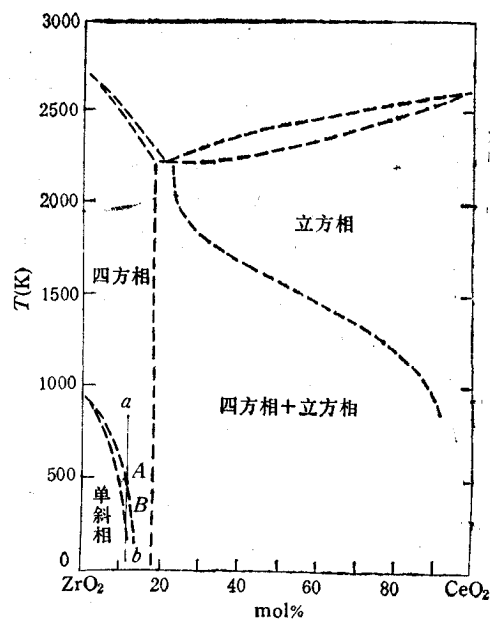


图2 不同温度下 12mol% 铈的四方氧化锆多晶喇曼光谱

图3 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 相图表2 几种不同样品喇曼光谱峰位 (cm^{-1}) 的比较

峰位 (cm^{-1})	诸样品	[1]* $\leq 4\%$ Y_2O_3	[2]* 99.92% 纯	* 2.8mol% MgO	[3]* 0wt% Y_2O_3	† 12mol% CeO_2
P_1		108	102		103	141.7
P_2		180	179	179	178	170.0
P_3		197	190	190	190	191.0
P_4		225	222	225	221	214.3
P_5		320	305	305	305	254.5
P_6		335	335	336	332	289.1
P_7		352	348	347	346	329.8
P_8		385	375	382	381	375.4
P_9		485	476	477	474	466.6
P_{10}		510	500	508	500	502.4
P_{11}		545	534	538	536	529.7
P_{12}		565	556	588	557	552.6
P_{13}		625	615	619	615	602.3
P_{14}		648	637	643	635	628.7
P_{15}		775	740	788		746.0

* 为室温下的结果; † 为低温下的结果

另一方面,新增长的峰约有 9 个,降温过程中,在 $165 \pm 1\text{K}$ 之前,这 9 个峰没有出现。升温过程中约在 $450 \pm 2\text{K}$ 发生了相反的情况。这可以从 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 相图(见图 3)中方便

地得以解释: 图 3 中相应于 12mol% CeO_2 含量的 ab 直线与该相图中的两曲线相交 A, B 两点。 $450 \pm 2\text{K}$ 恰巧就落在该相图中 AB 区域, 即由单斜相与四方相互变的区域。

在 170, 185, 214, 289, 375 cm^{-1} 等波数处还有些新峰, 可以认为: 这是因为在 ZrO_2 基质中 CeO_2 含量已超过 9.5 mol%, 出现了新的成核过程, 因自由能的改变及 ΔE_s 和 ΔE_t (分别相应于表面能之差, 比容突变而产生的弹性胁强能差), 产生了一些新的能级(带)。光谱的另一个特点是存在 501, 530, 553 cm^{-1} 附近的荧光带^[4], 这是原材料中稀土元素杂质的特征。与前人的工作结果相比较(见表 2), 低温下测得的光谱中各峰位置均向低波数移动了一些波数, 这正是由于铈而引起的结果。图 4 是该样品喇曼散射频率与温度的关系, 不难看出: 从 300K 降到 17K, 再从 17K 升到 505K。喇曼散射频率可以分为明显的两个区域, 即单斜相区和四方相区。而两区交界的断裂处正是发生相转变的温区, 其热滞后迴线的宽度约为 285K。显然, 对如此高的相转变温度, 如此宽的迴线宽度, 目前还无法正确说清其物理机制。

由喇曼光谱中单斜相, 四方相特征峰强度之比, 即

$$C_m = (I_m^{182} + I_m^{196}) / [f(I_t^{142} + I_t^{246}) + I_m^{182} + I_m^{196}],$$

可算出在各不同温度下类四方相占据的百分

数, 即 $C_t = 1 - C_m$ 。显然, 对所测的温区是合理的(式中 m, t 分别表示单斜, 四方相, f 取 0.95—0.97)。进而做出如图 5 的热滞后迴线, 它直观的反映了几种氧化锆材料中单斜相与四方相互转变的快慢, 迴线面积的大小及线宽, 热滞后起始温度的高低等物理量。显然 12 mol% 铈的四方氧化锆多晶的抗热冲击阻力的性能较好些。

此外, 在线性热膨胀系数的测量中, 也在 $163.2 \pm 0.8\text{K}$ 处发生了突然的变化(见图 6)。

可以认为: 在四方相布里渊区中心 Γ 点和边界 M 点, 某些凝聚声子模的反常引起了四方相向单斜相的转变。这些点处的所有模都是双重简并的。图 7 给出单斜元胞中锆原子和氧原子的位振方位。做为加 3 倍的元胞, 配位数 z 从 2 倍增到 4 倍, 即发生了相转变。图 8 给出单斜原胞和四方相原胞中, 锆原子、氧原子一并投影到 ab (基矢) 平面后的情况, 图 8 中的 $a_m, b_m; a_t, b_t$ 分别是单斜、四方原胞的平移基矢。由单斜原胞和四方原胞平移基矢投影的分析得出: 单斜晶胞 ab 轴相对于四方晶胞的平移基矢轴旋转了 45° , 而且单斜相晶格沿四方相 a, b 轴向的周期变成四方相的两倍。这些均可以归结为四方相布里渊区边界 M 点 ($K_m = \pi/a, \pi/a, 0$) 声子的凝聚。表 3 列出布里渊区中心 Γ 点和边界 M

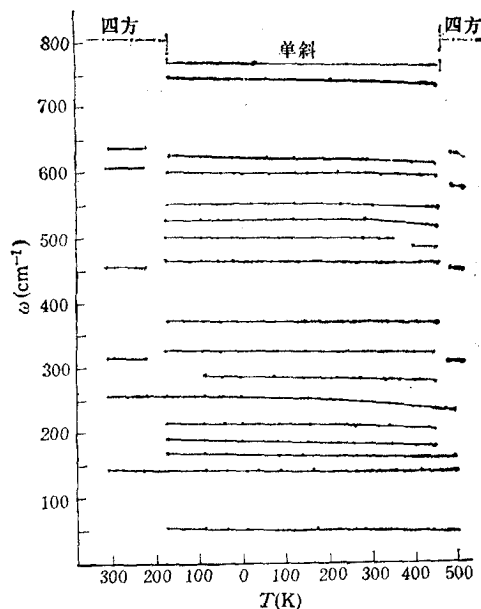
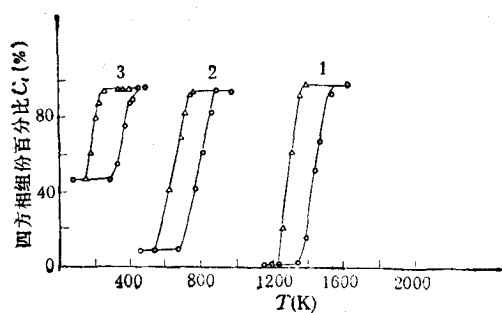


图 4 12mol% 铈的四方氧化锆多晶喇曼散射频率与温度的关系

图 5 不同掺杂量 ZrO_2 的热滞后回线及其比较

样品编号	各层 $\frac{dG}{dT}$	回线面积	热滞后起 始温度	C_t (%)
1	大	大	高	少
2	中	中	中	中
3	小	小	低	多

1 为纯 ZrO_2 ; 2 为 3wt% Y_2O_3 的四方氧化锆多晶; 3 为 12 mol% 铈的四方氧化锆多晶;
 ○ 为升温; △ 为降温

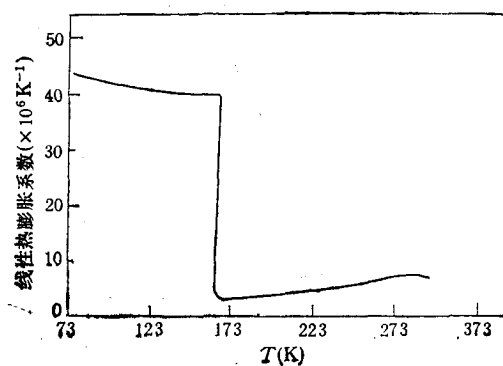
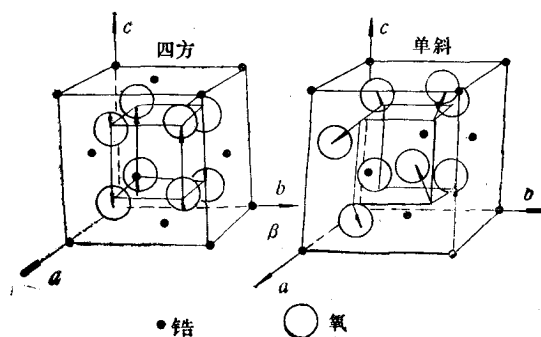
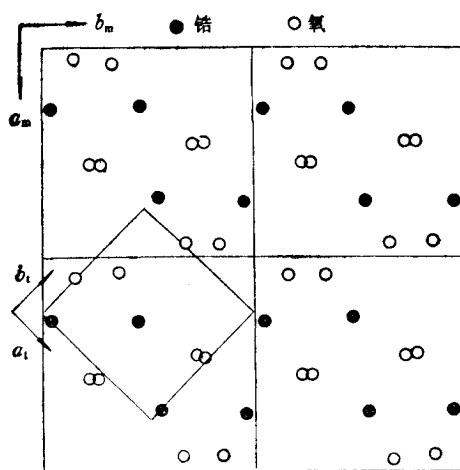
图 6 12 mol% 铈的四方氧化锆多晶的热膨胀系数
随温度的变化

图 7 四方相和单斜相中氧原子相对位振方向

图8 四方相和单斜相原胞在 ab 平面上的投影

点的声子模,在 M 点所有模都是双重简并的,对 Γ 点和 M 点声子模本征矢的分析可知:这两点声子的复杂凝聚作用 ($M_g + M_1 + M_2$) 能诱发单斜原胞中锆原子、氧原子的位移。

表 3

Γ 点	$A_{2u}E_uB_{1g}$	E_g	$B_{1g}E_gA_{1g}$	E_g	$B_{2u}E_uA_{2u}$	E_u
M 点	$M_1M_2M_3$		$M_1M_2M_3$		$M_2M_1M_3$	

四、结 论

通常室温下纯 ZrO_2 最一般的结构是单斜相,但是,其中稀土元素含量超过某一值(如 CeO_2 含量大于 12 mol%),常转变成类四方相结构。当温度从室温降到 $165 \pm 1K$ 时,结构经历了类四方相向类单斜相的转变。升温过程中,相反的转变发生在 $450 \pm 2K$ 。低温下,由于布里渊区中心 Γ 点和边界 M 点声子的复杂凝聚作用诱发了一些新的模式,使之能在一级喇曼散射激活模中被观察到。

对澳大利亚联邦科学工业研究组织材料科学部 M. Swain 博士提供的样品;全澳大利亚 1988 年物理年会上美国康乃尔大学 Neil W. Ashcroft 教授的有益讨论,一并表示感谢。

- [1] D. C. Larsen, J. W. Adams *et al.*, Ceramic Materials for Advanced Heat Engines, Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, USA, (1985), p. 250.
- [2] Koji Tsukuma, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10) (1986), 1368.
- [3] B. Alzyab and C. H. Perry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10)(1987), 760.
- [4] R. E. Benner and A. S. Nagelberg, *Thin Solid Films*, **84** (1981), 89.

VARYING TEMPERATURE RAMAN SCATTERING STUDIES OF 12 mol% Ce-TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTAL

CHENG GUANG-XU ZHANG XING-KUI

*Center of Materials Analysis and Laboratory of Solid State
Microstructures, Nanjing University, Nanjing, 210008*

(Received 4 September 1989)

ABSTRACT

Raman scattering studies have been carried out on 12 mol% Ce-Tetragonal Zirconia Polycrystal over $50\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, and a range of temperature $17\text{--}505\text{ K}$, a phase transition was observed from the tetragonal-like to monoclinic-like phase at approximately $165\pm 1\text{ K}$ when the temperature was lowering. The reverse transition occurred at approximately $450\pm 2\text{ K}$ when the temperature was raising.

In order to study the reason of this transition, the condensation of the phonons in Brillouin zone and possible phase transition have been carefully discussed.

PACC: 7830; 6470; 8120L