

## 金红石高温高压相变的 Raman 光谱特征

肖万生<sup>1</sup>, 张红<sup>1</sup>, 谭大勇<sup>1</sup>, 翁克难<sup>1</sup>, 李延春<sup>2</sup>, 罗崇举<sup>2</sup>, 刘景<sup>2</sup>, 谢鸿森<sup>3</sup>

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
3. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002

**摘要** 以 Ar 作压力介质, 在准静水压力条件下, 利用激光加热 DAC 技术和显微 Raman 光谱原位测试技术, 在 0~35 GPa 压力范围开展金红石的高温高压相变研究。在室温条件下, 金红石结构 TiO<sub>2</sub> 于 13.4 GPa 开始转变成斜锆石相, 于 21 GPa 时转变完全, 并直到 35 GPa 时斜锆石相稳定存在。在压力分别为 29.4 和 35.0 GPa 时, 用 YAG 激光器发出的波长为 1.064 μm 的红外激光束扫描加热样品, TiO<sub>2</sub> 斜锆石高压相转变成另一 Pbc<sub>a</sub> 结构高压相。卸压时, Pbc<sub>a</sub> 相于 26.3 GPa 时转变成斜锆石相。斜锆石相转变成 Pbc<sub>a</sub> 相需要加热才能发生, 而卸压时却在较小的压力区间即迅速转变完全, 两相转变压力边界在 28 GPa 左右。进一步卸压, 斜锆石相直到 11 GPa 仍稳定, 在 7.6 GPa 时斜锆石相与 α-PbO<sub>2</sub> 相两相共存, 5 GPa 时完全转变成 α-PbO<sub>2</sub> 相, 并直到常压该相以亚稳定态存在。

**关键词** 金红石; 高温高压相变; Raman 光谱, 斜锆石相, Pbc<sub>a</sub> 相; α-PbO<sub>2</sub> 相

**中图分类号:** O433.4; O4.141 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)07-1340-04

### 引言

自然界 TiO<sub>2</sub> 存在几种多型, 如金红石、锐钛矿、板钛矿。近年来在超高压变质岩<sup>[1, 2]</sup> 和陨石坑<sup>[3, 4]</sup> 中发现有 TiO<sub>2</sub> 的高压多型, 这些发现对于了解其赋存岩石所经历的高温高压历史具有重要的地学指示意义。金红石结构作为 MO<sub>2</sub> 型氧化物的一种重要的典型结构, 并且 TiO<sub>2</sub> 本身是一种重要的电子、陶瓷材料, 其结构随压力的变化特征受到物理学和材料科学的关注并被深入研究<sup>[5, 6]</sup>, 特别是近年来随着激光加温金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)技术的发展并与同步辐射光源相结合, 又发现了它的一些新的高压相并对相变条件进行了初步研究<sup>[7-9]</sup>。

Raman 光谱是表征物质结构及其变化的一种重要手段, DAC 超高压实验技术与激光显微 Raman 光谱测试方法相结合, 为高压下物质结构相变研究提供了一种有效途径。目前, 对金红石的高压相变研究主要采用同步辐射 X 射线衍射原位测试方法, 用 Raman 光谱仅对 α-PbO<sub>2</sub> 相和斜锆石相两种 TiO<sub>2</sub> 高压相进行了研究。本研究利用激光加温 DAC 技术, 在 0~35 GPa 压力范围对金红石高温高压相变进行了高压原位 Raman 光谱研究, 获得了一些新的结构相变信息。

### 1 实验及测试方法

实验样品为天然的金红石晶体, 在刚玉研钵中研磨成粒度为 μm 级的粉末, 并用 DAC 装置预压成大约 20 μm 厚的小片备用。实验采用 Mao-Bell 型 DAC 高压装置, 金刚石对顶砧顶面直径 400 μm, 用厚度为 0.25 mm 的 T301 不锈钢片作封垫, 预压到厚度约 35 μm, 样品孔径 150 μm。往样品孔中放入直径约 100 μm、厚约 20 μm 的样品片, 并放入大小 10~15 μm 的红宝石微粒, 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。实验压力用红宝石荧光漂移法测定, 采用静水压力的计算公式<sup>[10]</sup>。压力测量在显微 Raman 光谱仪上进行, 代表性测量结果如图 1 所示。实验的压力范围 0~35 GPa。

高压原位 Raman 光谱测试仪器为 Renishaw 2000 型显微激光 Raman 光谱仪, 采用 CCD 探测器获取样品信号, 光栅为 1 800 线, 狭缝宽 45 μm, 分辨率 2 cm<sup>-1</sup>。激发光源为 Ar<sup>+</sup> 离子激光器, 波长 514.5 nm, 功率 20 mW。显微镜物镜为 30 倍焦距镜头(工作距离 16 mm), 采谱时间 90 s。采集样品 Raman 信号时, 测试波段范围为 100~1 000 cm<sup>-1</sup>。

实验过程中, 于压力为 29.4 和 35.0 GPa 时, 利用 YAG

收稿日期: 2006-03-09, 修订日期: 2006-07-24

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向项目(KJJCX-SW-N20)和国家自然科学基金项目(10299040)资助

作者简介: 肖万生, 1968 年生, 中国科学院广州地球化学研究所副研究员 e-mail: wsxiao@gig.ac.cn

激光器发出的  $1.064 \mu\text{m}$  波长红外激光扫描加热样品, 加热斑点直径约  $10 \mu\text{m}$  (30 倍物镜聚焦), 扫描加热范围约为样品直径的一半, 每一压力点的加热时间约为  $0.5 \text{ h}$ 。根据样品加热斑点的亮度和色调估计加热温度大致为  $1\ 000\sim 1\ 500 \text{ }^\circ\text{C}$  (没有测温系统)。由于扫描加热未遍及整个样品, 在加热之后的测试过程中, 仍可通过测量未加热区域样品的 Raman 光谱, 来了解室温、更高压力下样品的状态, 并可与加热区域进行对比, 了解温度对相变的影响。

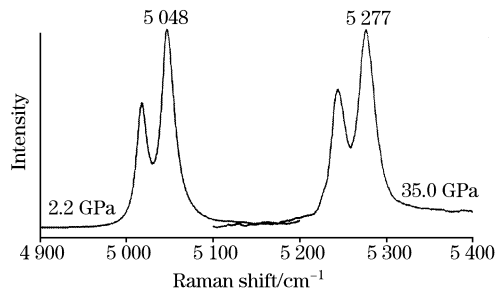


Fig. 1 Ruby pressure scales determined by Raman method (excitation laser wavelength  $514.5 \text{ nm}$ ) under quasihydrostatic conditions

## 2 结果与讨论

### 2.1 室温下金红石的压致相变

室温下对样品进行加压, 并在高压下原位测量样品的 Raman 光谱。图 2 所示为 6 个代表性的 Raman 光谱测试结果。常压下金红石出现 5 个 Raman 谱带(图 2a), 分别为  $144 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $446 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $608 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $826 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{2g}$ ),  $234 \text{ cm}^{-1}$  (非基频振动模), 与金红石的标准 Raman 谱带是一致的。随着压力的增加, 几个弱峰变得更弱甚至消失, 其位置读数不准确, 因此仅对两个强峰( $E_g$ ,  $A_{1g}$ )频率随压力的变化进行线性拟合, 结果如图 3 所示, 其斜率分别为  $(3.4 \pm 0.1) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  ( $E_g$ ),  $(3.7 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  ( $A_{1g}$ )。当加压到  $13.4 \text{ GPa}$  时, 出现几个新的小峰(如图 2 箭头所指), 在  $15.0 \text{ GPa}$  时这种变化更加明显, 直到  $21.1 \text{ GPa}$  时这种变化较完全, 直到  $35.0 \text{ GPa}$  时样品的 Raman 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, 但不同谱带的漂移速率不同, 以致出现谱带的重叠与分离现象。据此, 作者认为, 金红石在  $13.4 \text{ GPa}$  压力开始发生相变, 直到  $21.1 \text{ GPa}$  时相变完全, 新相直到本研究实验最高压力仍稳定存在。Sato 等<sup>[6]</sup>、Gerward 等<sup>[11]</sup>对金红石压致相变的 X 射线衍射研究结果表明, 金红石大约于  $12 \text{ GPa}$  开始转变成斜锆石结构高压相; Lagarec 等<sup>[12]</sup>利用 Raman 光谱方法研究锐钛矿的高压相变, 于  $13\sim 17 \text{ GPa}$  时形成斜锆石相, 其 Raman 光谱的模式与本研究结果一致。由于谱带较多, 已有斜锆石相的 Raman 光谱研究结果均未对其各谱带归属进行指认。根据已有研究结果, 作者认为, 本研究于  $13.4 \text{ GPa}$  开始出现的新的相应为斜锆石结构, 这一转变过程延续到  $21 \text{ GPa}$ , 并且在室温条件下, 斜锆石相直到  $35 \text{ GPa}$  仍保持稳定, 这与 Dubrovinsky 等<sup>[7]</sup>、Dubrovinskaia 等<sup>[8]</sup>以及

Mattesini 等<sup>[9]</sup>的实验结果是一致的。

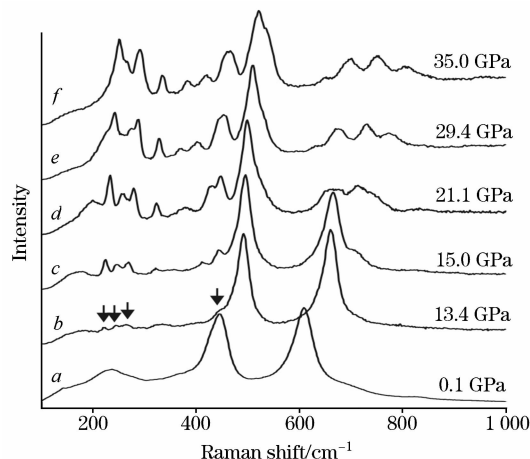


Fig. 2 The Raman spectra of rutile pressure-induced phase transformation at different pressures and temperature of  $300 \text{ K}$

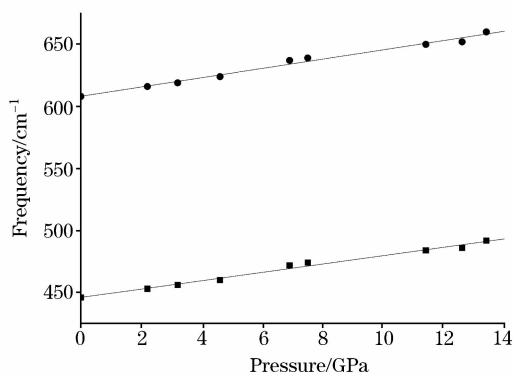


Fig. 3 The changes in frequencies of rutile Raman bands of  $E_g$  and  $A_{1g}$  with pressure

### 2.2 高温高压相变

实验过程中, 于压力为  $29.4$  和  $35.0 \text{ GPa}$  时, 利用 YAG 激光器对样品进行扫描加热, 然后在室温下同时对经过加温的区域和未经加温的区域进行 Raman 光谱测量, 结果如图 4 所示, 其中曲线  $b$  和  $c$  为经过加热后样品的 Raman 光谱图, 而曲线  $a$  和  $d$  为未经加热样品的 Raman 光谱结果。可见样品经加温后, Raman 光谱模式发生了明显的变化, 其谱带相对斜锆石相更尖锐, 谱带数也较多, 反映新的高压相的形成; 而两个经加热后的 Raman 光谱, 其模式基本一致, 反映为同一高压相。Dubrovinskaia 等<sup>[8]</sup>于压力为  $28\sim 32 \text{ GPa}$  时, 采用激光加热样品至  $1\ 300\sim 1\ 500 \text{ K}$ , X 射线衍射原位测试结果表明斜锆石相转变成一新相, 并认为该新相为  $Pbca$  结构, 该新相直到  $38 \text{ GPa}$  仍稳定。虽然本研究未对该新相进行 X 射线衍射原位结构测量, Dubrovinskaia 等<sup>[8]</sup>的研究也未对  $Pbca$  相进行 Raman 光谱研究, 迄今文献中也未见到  $\text{TiO}_2$  的  $Pbca$  相的 Raman 光谱测试结果, 但根据本研究加热后新相的形成条件及其压力稳定范围, 作者认为该新相即为 Dubrovinskaia 等<sup>[8]</sup>指认的  $Pbca$  相, 且该结构相必须要经过

加热才能形成。

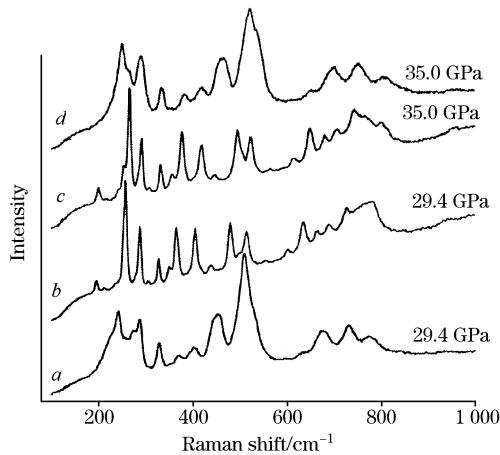


Fig. 4 The Raman spectra comparison between baddeleyite and  $Pbcu$  phases of  $TiO_2$  induced by high-pressure and high temperature

### 2.3 卸压时的相变

未经加热的样品,卸压直到 11.4 GPa,如图 5 所示,Raman 模式未见明显变化,Raman 谱带仅随压力的降低而向低波数漂移,但不同的 Raman 谱带的漂移速率有所不同,说明样品仍保持斜锆石结构,这与已有文献的结论是一致的<sup>[6-9, 11, 12]</sup>。而经过加热的样品,卸压至 26.3 GPa 时其 Raman 模式如图 5c 所示,与图 4 曲线 b 和 c 所示的  $Pbcu$  相 Raman 模式明显不同,反映在卸压至 26.3 GPa 时,发生了相变且相变完全。比较图 5 曲线 b 和 c,其 Raman 模式基本相同,均为斜锆石结构。与前述加热导致斜锆石相向  $Pbcu$  相转变的压力条件对照,加压过程中在 29.4 GPa 时斜锆石相转变成  $Pbcu$  相,卸压过程中于 26.3 GPa 从  $Pbcu$  相转变成斜锆石相,相变压力区间相对较窄,反映  $Pbcu$  相向斜锆石相转变是一个较快速的过程。考虑到相变滞后的现象,作者认为斜锆石相与  $Pbcu$  相转变的压力大致在 28 GPa 左右。Dubrovinskaia 等<sup>[8]</sup>的实验在卸压过程中, $Pbcu$  相转变成斜锆石相发生在 20 GPa 左右,比本研究显示的转变压力稍低。

卸压至 7.6 GPa 时,样品的 Raman 光谱测试结果如图 5e 所示,其 Raman 模式与较高压力时明显不同,也与卸压至 4.9 GPa(如图 5f 所示)时完全不同,而 4.9 GPa 时样品的 Raman 模式与卸压常压时(如图 5g 所示)完全一致。与 Mammone 等<sup>[5]</sup>, Lagarec 等<sup>[12]</sup> 以及 Arashi<sup>[13]</sup> 所进行的 Raman 光谱研究进行对照,本研究卸压至 4.9 GPa 和常压时的 Raman 模式与上述研究所指认的  $\alpha-PbO_2$  相完全相同,也

与天然发现的  $\alpha-PbO_2$  相的 Raman 测试结果相同<sup>[3]</sup>。已有的衍射研究结果表明,常压下不同的  $TiO_2$  多型经  $>20$  GPa 的高压后均转变成斜锆石结构,卸压时斜锆石相于大约 7 GPa 转变成  $\alpha-PbO_2$  相,直到常压时  $\alpha-PbO_2$  相以亚稳态存在<sup>[6-9]</sup>。对照图 5d, e 和 f 三条曲线,可以发现曲线 e 的 Raman 谱带实际上包含曲线 g 和 f 的 Raman 峰,如图 5 中虚线椭圆所示,7.6 GPa 压力时新出现的 Raman 峰可归属为  $\alpha-PbO_2$  相,表明实验中压力为 7.6 GPa 时样品为斜锆石相与  $\alpha-PbO_2$  相的混合相,卸压时斜锆石相于此压力附近转变成  $\alpha-PbO_2$  相,于 5 GPa 时转变完全。

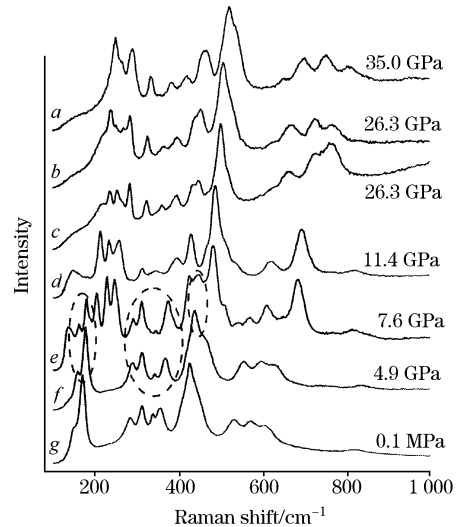


Fig. 5 The Raman spectra changes resulting from phase transformations of  $TiO_2$  on unloading

## 3 结 论

(1) 在准静水压力条件下,金红石结构  $TiO_2$  于 13.4 GPa 时开始转变成斜锆石相,于 21 GPa 时转变完全,并直到本研究最高实验压力(35 GPa)斜锆石相稳定存在。

(2)  $TiO_2$  斜锆石相于 29.4 GPa 时经激光加温,转变成  $Pbcu$  相,该结构相直到 35.0 GPa 再经加热后仍保持稳定;卸压时  $Pbcu$  相于 26.3 GPa 时转变成斜锆石相。 $TiO_2$  的斜锆石相转变成  $Pbcu$  相是一个惰性的过程,需要加温才能转变;而由  $Pbcu$  相转变成斜锆石相则是一个相对快速的过程。 $TiO_2$  的斜锆石相和  $Pbcu$  相的相变压力大致为 28 GPa。

(3) 卸压过程中,在 7.6 GPa 时  $TiO_2$  的斜锆石相和  $\alpha-PbO_2$  相共存,表明两相转变压力在 7 GPa 左右,且常压下  $\alpha-PbO_2$  相以亚稳态形式存在。

## 参 考 文 献

- [1] Hwang S L, Shen P Y, Chu H T, et al. *Science*, 2000, 288: 321.
- [2] Wu X L, Meng D W, Han Y J. *Am. Mineral*, 2005, 90(8-9): 1458.
- [3] Goresy A El, Chen M, Gillet P, et al. *Earth Planet Sci. Lett.*, 2001, 192: 485.
- [4] Goresy A El, Chen M, Dubrovinsky L, et al. *Science*, 2001, 293: 1467.
- [5] Mammone J F, Sharma S K, Nicol M. *Solid State Communications*, 1980, 34: 799.
- [6] Sato H, Endo S, Sugiyama M, et al. *Science*, 1991, 251: 786.
- [7] Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, Swamy V, et al. *Nature*, 2001, 410: 653.
- [8] Dubrovinskaia N A, Dubrovinsky L S, Prokopenko V B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87(27): 275501.
- [9] Mattesini M, Almeida J S de, Dubrovinsky L S, et al. *Phys. Rev. B*, 2004, 70(21): 212101.
- [10] Mao H K, Xu J, Bell Q M. *J. Geophys Res.*, 1986, 91(B5): 4673.
- [11] Gerward L, Olsen J S. *J. Appl. Cryst.*, 1997, 30: 259.
- [12] Lagarec K, Desgreniers S. *Solid State Communications*, 1995, 94(7): 519.
- [13] Arashi H. *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, 53(3): 355.

## Raman Characterization of Rutile Phase Transitions under High-Pressure and High-Temperature

XIAO Wan-sheng<sup>1</sup>, ZHANG Hong<sup>1</sup>, TAN Da-yong<sup>1</sup>, WENG Ke-nan<sup>1</sup>, LI Yan-chun<sup>2</sup>, LUO Chong-ju<sup>2</sup>, LIU Jing<sup>2</sup>, XIE Hong-sen<sup>3</sup>

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

**Abstract** The pressure-induced phase transition of rutile-structured TiO<sub>2</sub> was investigated by *in-situ* Raman spectrum method in a laser-heated diamond anvil cell (DAC). The experiment was conducted at 35 GPa under quasihydrostatic conditions using argon as medium. At room temperature, the rutile-type TiO<sub>2</sub> begins to transform to baddeleyite-type phase at 13.4 GPa and completes at 21 GPa, and this new high-pressure structure retains up to 35 GPa, the utmost pressure used in this study. At the pressure of 29.4 GPa the sample of baddeleyite-type TiO<sub>2</sub> was heated by an YAG laser to about 1 000-1500 °C, and then the baddeleyite phase transformed to a *Pbca* phase. The *Pbca* phase was heated again at 35.0 GPa and it was still stable. The sample then began to be decompressed, and the *Pbca* phase of TiO<sub>2</sub> transformed to baddeleyite structure at 26.3 GPa, which stayed stable to 11.4 GPa. The formation of *Pbca* phase from baddeleyite phase needs the condition of high temperature, it transforms back to baddeleyite structure completely at pressure of a little below that on its formation, which suggests the boundary of the two phases can be determined at about 28 GPa. At 7.6 GPa, and the Raman spectrum shows the characteristics of the mixture of two phases of baddeleyite-type and  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type, which indicates that the baddeleyite phase transforms to  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> phase at about 7 GPa. The  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-type TiO<sub>2</sub> is metastable under ambient condition.

**Keywords** Rutile; High-pressure and high-temperature phase transformations; Raman spectra; Baddeleyite phase; *Pbca* phase;  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> phase

(Received Mar. 9, 2006; accepted Jul. 24, 2006)