

应用 Rietveld 方法研究氧化锆的晶体结构

王大宁 郭永权 梁开明 陶 琨

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要 采用 XRD 及 Rietveld 粉末衍射峰形拟合方法对氧化锆的晶体结构及其相变进行了研究. 当掺杂 CeO_2 和 Y_2O_3 后, 氧化锆的晶体结构发生了由单斜向四方的转变. 四方氧化锆的空间群为 $P4_2/nmc$, $Z=2$, 对于 CeO_2 , Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 其晶格常数分别为 $a=0.3626(5)\text{nm}$, $c=0.5226(3)\text{nm}$ 及 $a=0.3602(8)\text{nm}$, $c=0.5179(1)\text{nm}$, 单胞中阳离子 Zr^{4+} , $M(M=\text{Ce}^{4+}, \text{Y}^{3+})$ 和阴离子 O^{2-} 分别占据空间群的 2b 和 4d 晶位, 还从晶体学角度讨论了立方、四方、单斜 3 种不同结构的氧化锆之间的相互转换关系.

关键词 氧化锆 晶体结构 Rietveld 分析 结构相变

纯氧化锆 (ZrO_2) 在不同的温度范围内通常表现为 3 种不同的结构, 即室温时的单斜 (m) 相、1 440~2 640 K 之间的四方 (t) 相及更高温度时的立方 (c) 相. 通过掺杂适当的氧化物 (如 CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2 等), 立方和四方结构的氧化锆可以在室温条件下亚稳存在. 这些部分或完全稳定的 ZrO_2 固溶体具有优良的电学、光学及力学性能, 它们在燃料电池、氧传感器、结构和耐磨部件等方面都显示了良好的应用前景, 这又进一步促进了人们对 ZrO_2 各种晶体结构及其相互转变机制的研究.

McCullough 和 Trueblood^[1] 于 1959 年对天然斜锆石单晶进行了 X 射线衍射研究, 首次较准确地确定了单斜氧化锆的晶体结构, Smith 和 Newkirk^[2] 对人工合成的斜锆石单晶的 X 射线研究验证了 McCullough 等人的结果. Carter 和 Roth^[3], Steele 和 Fender^[4], 文献 [5] 等在不同温度下对立方结构的 $\text{Zr}(\text{Ca}, \text{Y})\text{O}_{2-x}$ 固溶体进行了 X 射线或中子衍射研究. 关于四方 ZrO_2 的结构, Teufer^[6] 于 1962 年首先报道了他的研究成果, 他通过高温 X 射线衍射确定的晶格常数为 $a=0.364\text{nm}$, $c=0.527\text{nm}$ (1 250 °C), Teufer 的结果得到了多数人的认可并被多次引用. 进入 90 年代以来, 关于四方 ZrO_2 结构的描述出现了一些与 Teufer 不同的报道, Cheng^[7] 在对氮稳定的氧化锆进行研究时给出了一个点阵参数为 $a=0.5102\text{nm}$, $c=0.5178\text{nm}$ 的体积偏大的四方氧化锆晶胞, Li^[8] 在描述 Y_2O_3 稳定的四方氧化锆晶体结构时所提供的数据也与 Cheng 的结果相接近. Sanchez-Bajo^[9] 通过对 X 射线衍射数据的精确修正, 认为存在 t 和 t' 两种不同结构的四方氧化锆, 后者在结构上更接近于立方相.

本文将报道用 Rietveld 方法对 ZrO_2 3 种晶体结构进行精修的结果, 并讨论了各种结构之间的关系.

1 实验

用于 X 射线衍射数据收集的样品分别为纯 ZrO_2 , CeO_2 稳定的 ZrO_2 及 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 . 纯 ZrO_2 粉为一般的商业高纯超细氧化锆粉(北京大华陶瓷厂提供), CeO_2 , Y_2O_3 稳定的氧化锆粉料由共沉淀法制备, CeO_2 及 Y_2O_3 的加入量分别为 12mol% 和 3mol%, 粉料经干压成型后, 于 1 873 K 温度下在空气中烧结 4 h, 获得致密的多晶陶瓷.

XRD 数据的收集均是在室温下于 Rigaku 型阳极转靶自动衍射仪上进行, X 射线发生器功率为 12 kW, 采用 $CuK\alpha_1$ 辐射($\lambda=0.154\ 05\ nm$)及石墨单色器. 步进扫描模式为每步 $0.02^\circ(2\theta)$, 停留时间为 2 s. 衍射峰位用高纯 Si 作为内标来校正, 用 TREOR 程序^[10] 对衍射线进行指标化, 采用 Rietveld 粉末衍射峰形拟合方法^[11] 对衍射数据进行修正, 从而确定晶体结构参数.

2 结果与讨论

2.1 单斜氧化锆的晶体结构

图 1 所示是应用 Rietveld 法修正后的纯氧化锆粉末的 XRD 谱, 图中“+”表示实验数据, 与其叠加的实线表示计算的数据, 最下面的曲线代表两者间的差值, 中间的短竖线代表单斜相的峰位. 精修的可信度因子分别为剩余因子 $R_p=3.07\%$, 加权剩余因子 $R_{wp}=4.09\%$, 拟合因子 $s=2.1$. 具体的精修结构列于表 1 中, 而晶胞中的离子配位数及键长如表 2 所示.

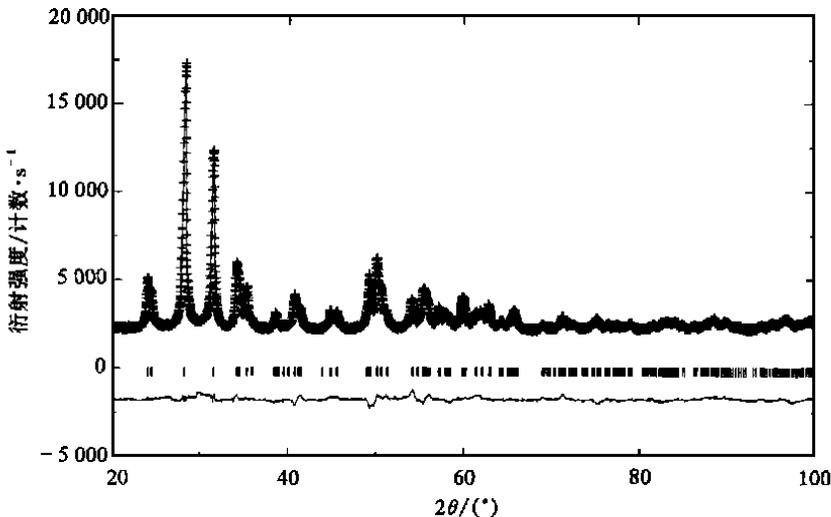


图 1 $m-ZrO_2$ 精修后的 XRD 谱

纯氧化锆的结构是单斜对称的, 空间群为 $P2_1/c$, $Z=4$, 其中的 Zr^{4+} 和 O^{2-} 均占据 3 种不等价的 4e 晶位, Zr 为七配位, 每个 Zr 周围包含有 3 个 O_I 离子及 4 个 O_{II} 离子, 这与 McCullough^[1] 及 Smith^[2] 的结果是一致的.

表 1 精修后 ZrO_2 各种晶相的结构参数

| 晶相 | 空间群 | 晶格常数/nm | 原子占位及坐标 | | | | | | |
|----------------------|------------|---|---------------|----|-----------|-----------|-----------|----------|------|
| | | | 离子 | 晶位 | x | y | z | B/nm^2 | N |
| 纯 ZrO_2 | $P2_1/c$ | $a=0.5146(7)$ | Zr^{4+} | 4e | 0.2728(2) | 0.0337(2) | 0.2088(4) | 0.0078 | 4.0 |
| | | $b=0.5205(1)$ | O_I^{2-} | 4e | 0.0773(9) | 0.3133(8) | 0.3046(3) | 0.0036 | 4.0 |
| | | $c=0.5313(6)$ | O_{II}^{2-} | 4e | 0.4619(1) | 0.7882(5) | 0.4362(3) | 0.0305 | 4.0 |
| 单斜 | $Z=4$ | $\beta=99.1(8)^\circ$ $V=0.1405\text{ nm}^3$ | | | | | | | |
| CeO_2 稳定的 ZrO_2 | $P4_2/nmc$ | $a=0.3626(5)$ | Zr^{4+} | 2b | 0.7500 | 0.2500 | 0.2500 | 0.0028 | 1.76 |
| | | $c=0.5226(3)$ | Ce^{4+} | 2b | 0.7500 | 0.2500 | 0.2500 | 0.0045 | 0.24 |
| | | $V=0.0687\text{ nm}^3$ | O^{2-} | 4d | 0.2500 | 0.2500 | 0.0482(6) | 0.0097 | 4.0 |
| 四方 | $Z=2$ | | | | | | | | |
| Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 | $P4_2/nmc$ | $a=0.3602(8)$ | Zr^{4+} | 2b | 0.7500 | 0.2500 | 0.2500 | 0.0030 | 1.88 |
| | | $c=0.5179(1)$ | Y^{3+} | 2b | 0.7500 | 0.2500 | 0.2500 | 0.0006 | 0.12 |
| | | $V=0.0672\text{ nm}^3$ | O^{2-} | 4d | 0.2500 | 0.2500 | 0.0493(8) | 0.0092 | 3.76 |
| 四方 | $Z=2$ | | | | | | | | |
| Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 | $Fm3m$ | $a=0.5135(9)$ | Zr^{4+} | 4a | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0072 | 4.0 |
| | | $V=0.1354\text{ nm}^3$ | O^{2-} | 8c | 0.2500 | 0.2500 | 0.2500 | 0.0157 | 8.0 |
| 立方 | $Z=4$ | | | | | | | | |

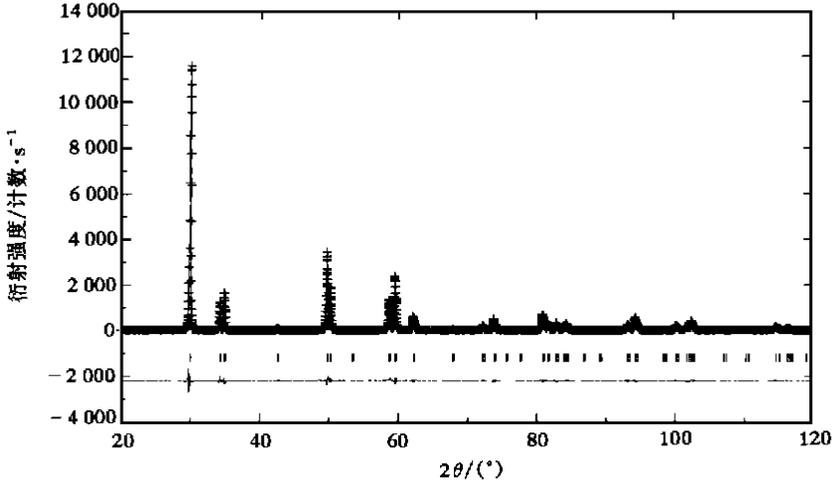
表 2 单斜 ZrO_2 中的离子配位数及键长

| 离子 | Zr^{4+} | O_I^{2-} | O_{II}^{2-} | |
|-------|-----------|------------|-------------------|-------------------------|
| 配位数 | 7 | 10 | 10 | |
| 键长/nm | $Zr-O_I$ | 0.1885 | O_I-2O_I 0.2738 | $O_{II}-2O_{II}$ 0.2686 |
| | $-O_I$ | 0.2218 | $-2O_I$ 0.2756 | $-O_{II}$ 0.3087 |
| | $-O_I$ | 0.2360 | $-O_I$ 0.2599 | $-O_I$ 0.2598 |
| | $-O_{II}$ | 0.1914 | $-O_{II}$ 0.2868 | $-O_I$ 0.2868 |
| | $-O_{II}$ | 0.2133 | $-O_{II}$ 0.2872 | $-O_I$ 0.2872 |
| | $-O_{II}$ | 0.2336 | $-Zr$ 0.1885 | $-Zr$ 0.1914 |
| | $-O_{II}$ | 0.2511 | $-Zr$ 0.2128 | $-Zr$ 0.2133 |
| | | | $-Zr$ 0.2360 | $-Zr$ 0.2336 |
| | | | | $-Zr$ 0.2551 |

2.2 CeO_2 稳定的氧化锆的晶体结构

XRD 分析显示, 当一定量的 CeO_2 掺杂入 ZrO_2 中后, 氧化锆的结构发生了由单斜向四方相的转变, 图 2 是对 12mol% CeO_2 - ZrO_2 的衍射数据进行 Rietveld 修正后的 XRD 谱, 图中各种符号及线的意义与图 1 相同. 精修选用的峰形函数为 Pseudo-Voigt 函数, 可信度因子分别为剩余因子 $R_p=9.61\%$, 加权剩余因子 $R_{wp}=11.5\%$, 拟合因子 $s=1.48$. 表 1 中列出了经修正后四方单胞的结构参数, 离子配位数、键长及 $O-Zr-O$ 键角等数据则列于表 3 中.

将目前的精修结果与 Teufer 的数据相比较, 在对四方氧化锆晶体结构的描述上两者基本相同, 其空间群均为 $P4_2/nmc$, $Z=2$, 每个 Zr^{4+} 离子周围被 8 个 O^{2-} 离子所包围, 其中 4 个

图 2 CeO₂ 稳定的 ZrO₂ 精修后的 XRD 谱表 3 CeO₂ 及 Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ 中离子配位数及键长、键角

| CeO ₂ 稳定的 ZrO ₂ | | | | Y ₂ O ₃ 稳定的 ZrO ₂ | | | |
|--|-----|-------------|---------|--|-----|------------|---------|
| 离子 | 配位数 | 键长/nm | | 离子 | 配位数 | 键长/nm | |
| (Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺) | 8 | (Zr, Ce)—4O | 0.209 8 | (Zr ⁴⁺ , Y ⁴⁺) | 8 | (Zr, Y)—4O | 0.208 0 |
| | | 4O | 0.239 1 | | | 4O | 0.237 7 |
| O ²⁻ | 10 | O—2(Zr, Ce) | 0.209 8 | O ²⁻ | 10 | O—2(Zr, Y) | 0.208 0 |
| | | 2(Zr, Ce) | 0.239 1 | | | 2(Zr, Y) | 0.237 7 |
| | | 6O | 0.261 3 | | | 2O | 0.259 0 |
| | | | | | | 4O | 0.259 8 |
| O—Zr—O 键角 | | | | O—Zr—O 键角 | | | |
| 135.94° | | | | 135.92° | | | |

Zr—O 键较短, 形成扁平的四面体, 而另 4 个 Zr—O 键较长, 形成较狭长的四面体. 但两者对离子占位的描述有所不同. Teufer 认为^[6], 在四方相中, 2 个 Zr⁴⁺ 离子和 4 个 O²⁻ 离子分别占据空间群的 2a(x=0, y=0, z=0) 和 4d(x=0, y=0, z=0.185) 位置, 但我们的结果则是 2Zr⁴⁺ 和 4O²⁻ 分别占据 2b 和 4d 位置. 造成这种差别的原因是由于晶胞的原点选择不同. 在晶体学国际表中, P4₂/nmc 空间群有两种不同的晶胞选择, 一种选择是原点在 $\bar{4}m2/n$, Teufer 即采用了此种选择; 另一种选择为原点在 $\bar{1}$, 我们的结果采用的是后一种选择. 事实上, 如果将原点由 $\bar{1}$ 变换到 $\bar{4}m2$, 那么表 1 中的数据则变为:

$$\begin{array}{ll} \text{Zr}^{4+} & 2b \quad 0, 0, 1/2 \\ \text{O}^{2-} & 4d \quad 0, 1/2, z \end{array}$$

然后再将 Zr⁴⁺ 离子沿 c 轴发生 1/2 位移, 那么我们的结果就与 Teufer 的描述等同了, 因此两者在本质上是一致的.

根据晶体学原理, 晶胞的选择应当使其体积尽可能地小, 这样晶体的结构更加稳定. 在

Cheng^[7]及 Li^[8]的报道中,四方 ZrO_2 的晶格常数 a 值大约为 0.510~0.520 nm, 将其除以 $\sqrt{2}$ 后的结果(0.360~0.365 nm)正好与 Teufer 和我们所报道的 a 值数据相接近, 因而可以说, Cheng 和 Li 所选择的四方晶胞在体积上似乎是最小晶胞体积的 2 倍. 另外, Sanchez Bajo 等^[9]还认为在氧化锆固溶体中存在两种不同结构的四方相 t 和 t' , 但根据目前的 XRD 精修结果, 没有发现第 2 种四方相.

2.3 Y_2O_3 稳定氧化锆的晶体结构

对掺杂 3mol% Y_2O_3 的氧化锆试样的 XRD 分析表明, 存在四方(t)和立方(c)两种不同结构的 ZrO_2 , 图 3 是其精修的 XRD 谱, 图中各种符号及线的意义如前所述, 稍有不同的一点是, 第二相立方相衍射峰的峰位同样以短竖线的形式给出. 峰形拟合函数仍然采用 Pseudo-Voigt 函数, 精修的可信度因子分别为 $R_p = 8.53\%$, $R_{wp} = 10.5\%$, $s = 1.56$. 具体的修正结果分别如表 1 和表 3 所示.

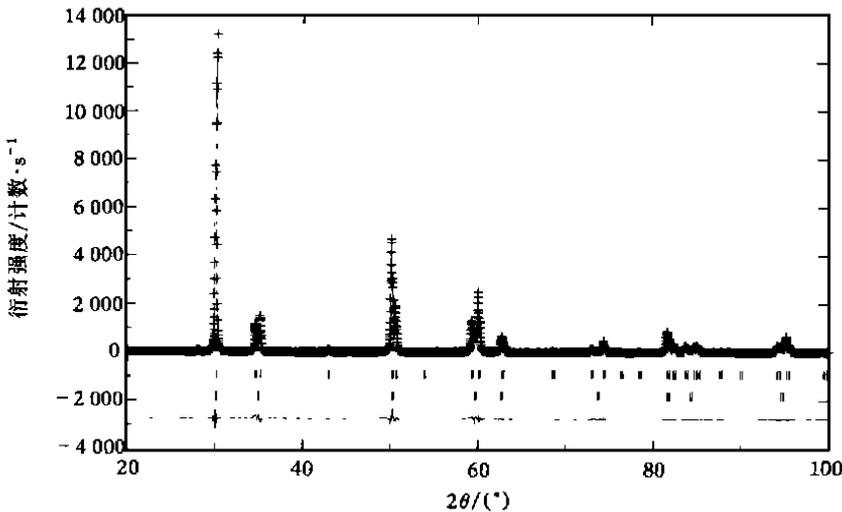


图 3 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 精修后的 XRD 谱

对于四方相, 其空间群仍为 $P4_2/nmc$, $Z = 2$, 这与前面的描述是相同的. 由表 1 看出, 在 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 中, Y^{3+} 离子占据 2b 晶位, 即 Y^{3+} 无序地取代了部分 Zr^{4+} 的位置, 同时在 4d 晶位上的 O^{2-} 离子并没有完全填满, 而是有一定的缺位, 这与 Li^[12], Kountouros 和 Petzow^[13] 等人的描述是一致的, 即低价的 Y^{3+} 离子取代了 Zr^{4+} 离子的位置, 为了保持电荷平衡, 而在晶格中产生了一定量的氧空位.

根据 Wiles 和 Young 的公式^[14], 可以计算出固溶体中四方和立方相的含量分别为 76% 和 24%, 立方氧化锆的空间群为 $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, Zr^{4+} 离子和 O^{2-} 离子分别占据 4a 和 8c 晶位, 与标准的萤石结构(CaF_2)相一致, 具体结果列于表 1 中.

2.4 ZrO_2 各种变体间的结构关系

氧化锆的 3 种晶形(立方、四方、单斜)之间的晶体学关系如表 4 所示. 立方氧化锆属萤石结构, 单斜晶胞可以由立方晶胞经简单畸变而得到, 在此转变过程中晶胞体积无明显变化. 立

方到四方的相变为位移型相变, 当相变发生时, 立方结构中 4a 晶位的 4 个 Zr^{4+} 离子分裂为二组, 分别占据四方晶胞的 2b 晶位, 同样, 立方相中 8c 晶位上的 O^{2-} 离子也分裂为二组, 分别占据四方相的 4d 晶位, 四方相的晶格常数 a_t 变为立方相晶格常数 a_c 的 $1/\sqrt{2}$, 而其晶胞体积则为立方相晶胞体积的一半. 因而, 可以认为, 在 $c \rightarrow t$ 的转变过程中, 1 个立方单胞分裂为 2 个四方单胞.

表 4 氧化锆 3 种结构之间的晶体学关系

| 晶相 | 立方 | 四方 | 单斜 |
|------|--|--|--|
| 空间群 | Fm3m | $P4_2/nmc$ | $P2_1/c$ |
| 消光规律 | $hkl; h+k, k+l, l+h = 2n$ $0kl; k, l = 2n$ $hhl; h+l = 2n$ $h00; h = 2$ | $hk0; h+k = 2n$ $hhl; l = 2n$ $00l; l = 2n$ $h00; h = 2n$ | $h0l; h+l = 2n$ $0k0; k = 2n$ $h00; h = 2n$ $00l; l = 2n$ |
| Z | 4 | 2 | 4 |
| 晶格常数 | a_c | $a_t = b_t \approx a_c/\sqrt{2}$ $c_t \approx a_c$ | $a_m \neq b_m \approx a_c$ $c_m > a_c$ |
| 晶胞体积 | $V_c = a_c^3$ | $V_t \approx V_c/2$ | $V_m \approx 2V_t$ |
| 离子占位 | Zr^{4+} | Zr^{4+} | Zr^{4+} |
| | 4a | 2b | 4e |
| | O^{2-} | O^{2-} | O^{2-} |
| | 8c | 4d | O_I 4e O_{II} 4e |

与此相反, 在 $t \rightarrow m$ 相的转变过程中, 则是四方单胞中两组 2b 晶位的 Zr^{4+} 合并为单斜相中 4e 晶位的 Zr^{4+} , 而四方相中两组 4d 晶位的 O^{2-} 则分别转变为单斜相中的 $4O_I$ 和 $4O_{II}$, 即 2 个四方单胞合并为 1 个单斜单胞, 这一点从其晶胞体积上也可以反映出来. $t \rightarrow m$ 的转变是重构型转变, Zr^{4+} 的近邻位置发生了明显的改变, 在四方 ZrO_2 中, 每个 Zr^{4+} 离子周围被 8 个 O^{2-} 离子所包围, 存在两种不等价的 Zr—O 键长; 而在单斜 ZrO_2 中, 每个 Zr^{4+} 离子周围有 3 个 O_I 离子和 4 个 O_{II} 离子, 其配位数为 7, 所有的 Zr—O 键长都是不等价的.

参 考 文 献

- 1 McCullough J D, Trueblood K N. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2). Acta Cryst, 1959, 12: 507~511
- 2 Smith D K, Newkirk H W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 . Acta Cryst, 1965, 18: 983~991
- 3 Carter R E, Roth W L. In: Alcock C R, ed. Electronmotive Force Measurement in High Temperature Systems. New York: The Institute of Mining and Metallurgy, 1968. 125~144
- 4 Steele D, Fender B E F. The structure of cubic ZrO_2 ; $YO_{1.5}$ solids solutions by neutron scattering. J Phys C, 1974, 7: 1~11
- 5 Morinaga M, Cohen J B. X-ray diffraction study of $Zr(Ca, Y)O_{2-x}$ I. The average structure. Acta Cryst, 1979, A35: 789~795
- 6 Teufel G. The crystal structure of tetragonal ZrO_2 . Acta Cryst, 1962, 15: 1 187
- 7 Cheng Y, Thompson D P. Nitrogen-containing tetragonal zirconia. J Am Ceram Soc, 1991, 74(5): 1 135~1 138
- 8 Li P, Chen I W, Penner-Hahn J E. Effect of dopants on zirconia stabilization—An X-ray absorption study: I, trivalent dopants. J Am Ceram Soc, 1994, 77(1): 118~128

- 9 Sanchez-Bajo F, Cachadina I, Solier J D, et al. Differentiation between pseudocubic and cubic phases in Y-ZrO_2 using Rietveld analysis. *J Am Ceram Soc*. 1997, 80(1): 232~236
- 10 Winner P E. On the determination of unit cell dimensions from inaccurate powder diffraction data. *J Appl Cryst*. 1976, 9: 216~220
- 11 Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Cryst*. 1969, 2: 65~71
- 12 Li P, Chen I W, Penner-Hahn J E. X-ray absorption studies of zirconia polymorphs. II. Effect of Y_2O_3 dopant on ZrO_2 structure. *Phys Rev B*. 1993, 48(14): 10 074~10 081
- 13 Kountouros P, Petzow G. Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystal. In: Badwal S P S, ed. *Science and Technology of Zirconia V*. Lancaster: Technomic Publishing Co, 1993. 30~48
- 14 Wiles D B, Young R A. A new computer program for Rietveld analysis of X ray powder diffraction patterns. *J Appl Cryst*. 1981, 14: 149~151