

Моноклинно-тетрагональный фазовый переход в оксиде гафния: исследования методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света

© Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: sobol@lst.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2007 г.)

Методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы спектры диоксидов циркония и гафния при температурах 300–2080 К. Указанная температурная область включала интервалы моноклинно-тетрагонального фазового перехода в этих материалах. Изучены закономерности изменения спектров как моноклинных (m), так и тетрагональных (t) модификаций ZrO_2 и HfO_2 с температурой. С использованием поляризованных спектров комбинационного рассеяния метастабильных t -форм в твердых растворах на основе диоксидов циркония и гафния проведена идентификация симметрии колебаний в спектрах тетрагональных форм чистых ZrO_2 и HfO_2 , существующих при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16482).

PACS: 64.70.Kb, 78.30.Hv

1. Введение

Оксиды циркония и гафния являются важными компонентами жаропрочных и жаростойких материалов, а также оптических тонкопленочных покрытий. Монокристаллы твердых растворов $ZrO_2-Ln_2O_3$ и $HfO_2-Ln_2O_3$ (Ln — редкоземельные металлы и Y), синтезированные методом из „холодного контейнера“, находят применение как оптические материалы с высоким коэффициентом преломления и как подложки для выращивания тонкопленочных полупроводниковых структур [1]. В этой связи характер структурных превращений при изменении температуры в ZrO_2 и HfO_2 представляет как научный, так и практический интерес.

Чистые оксиды циркония и гафния проявляют сходство химических и физических свойств и существуют при атмосферном давлении в виде трех модификаций: моноклинной (C_{2h}^5) [2], тетрагональной (D_{4h}^{15}) [3] и кубической (O_h^5) [4]. При комнатной температуре стабильна моноклинная форма (m), которая при нагревании трансформируется в тетрагональную (t) и далее в кубическую (c) модификации. Фазовые переходы относятся к бездиффузионным мартенситным превращениям по схеме $m \leftrightarrow t \leftrightarrow c$ [5,6]. Тетрагональную и кубическую формы чистых ZrO_2 и HfO_2 невозможно сохранить при комнатной температуре даже с помощью сверхбыстрой закалки. Поэтому в отличие от моноклинной фазы, стабильной при 300 К, строение и колебательные спектры t - и c -структур ZrO_2 и HfO_2 можно изучать лишь в области температур их существования. В этой связи приобретает важность разработка методов регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) не только при комнатной, но и при высоких температурах.

Спектры КРС моноклинных ZrO_2 и HfO_2 детально исследовались ранее в [7,8]. Температура $m \leftrightarrow t$ превра-

щения в ZrO_2 сравнительно невысока (1400–1500 К), и регистрация спектров КРС в области этого фазового перехода была возможна с помощью стандартной аппаратуры [8,9]. Однако фазовый переход в HfO_2 происходит при температурах на 500 К выше [6], и для его изучения методом КРС необходима аппаратура и нагревательная ячейка, дающая возможность регистрировать спектры КРС до температур 2000 К и выше. В [10] для этих целей использовали возбуждение спектров КРС УФ-линией аргонового лазера с длиной волны 363.8 нм, что позволяло регистрировать спектры КРС в интервале длин волн, где интенсивность теплового излучения от образца и нагревательного элемента была незначительной. Разработанная нами ранее методика позволяет исследовать спектры КРС при температурах до 2200 К не только в кристаллическом, но и расплавленном состояниях [11,12].

Целью настоящей работы являлось детальное изучение температурного изменения спектров КРС для чистых ZrO_2 и HfO_2 в интервале 300–2080 К, включающем $m \leftrightarrow t$ -превращение в этих материалах, с целью обнаружения сходства и различия в поведении колебательных спектров этих кристаллохимических аналогов.

2. Образцы и методика эксперимента

Изучены образцы ZrO_2 и HfO_2 , полученные плавлением исходных реактивов световым нагревом. Для идентификации симметрии колебаний метастабильной тетрагональной фазы в поляризованных спектрах КРС исследовали монокристаллические ориентированные образцы твердых растворов $HfO_2-Y_2O_3$ (7 mol.%) и $ZrO_2-Eu_2O_3$ (8 mol.%), синтезированные методом из „холодного контейнера“ [1]. Эти образцы подверга-

ли контролируемому отжигу согласно методике работ [13,14] для формирования в объеме монокристаллов ориентированных *t*-доменов с концентрацией редкоземельной примеси менее 3.5 mol.% в твердых растворах на основе ZrO_2 и менее 6 mol.% в $HfO_2-Y_2O_3$.

Спектры КРС при 300 К регистрировались на спектрометре „Spex–Ramalog 1403“ с разрешением 0.5 cm^{-1} при возбуждении излучением аргонового лазера с $\lambda = 488\text{ nm}$. Возбуждение спектров КРС при высокотемпературных исследованиях производили излучением лазера на парах меди с $\lambda = 510.5\text{ nm}$, работающего в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов 15 kHz. Высокая мощность (до 30 kW) и малая длительность (10 ns) импульса позволили получить высокий контраст спектра КРС с уровнем теплового фона при регистрации спектра в зеленой области, где оптические фотоприемники обладают наивысшей чувствительностью. В качестве регистрирующего фотоприемника использовали стробируемый фотоумножитель ФЭУ-132. Применялась схема совпадения с временным окном, равным длительности лазерного импульса [11]. Спектры КРС в температурном интервале 300–1900 К регистрировали с разрешением $0.5\text{--}1\text{ cm}^{-1}$, а в интервале 1900–2080 К — с разрешением 5 cm^{-1} .

Трубчатая печь с сопротивлением из проволоки Pt–Rh30% служила нагревательным элементом для экспериментов при температурах 300–1900 К на воздухе. Точность измерения температуры с помощью термопары Pt–Rh6%–Pt–Rh30% составляла 1 К. Для температур 1900–2080 К использовался нагревательный элемент из Ir-полосы размером $30 \times 8 \times 0.1\text{ mm}$. Нагревание проводили в атмосфере инертного газа. Температуру измеряли пирометром с точностью 50 К. Образец весом 10–15 mg помещался непосредственно на полосу, нагреваемую проходящим через нее электрическим током. Возбуждение и регистрацию спектров КРС в экспериментах при высоких температурах осуществляли в 180° -геометрии [11].

3. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Рис. 1 иллюстрирует температурную зависимость спектров КРС в области 300–1900 К для ZrO_2 и 300–2080 К для HfO_2 . Спектры КРС *m*-форм ZrO_2 и HfO_2 при 300 К были практически идентичны и содержали соответственно 14 и 16 линий, что совпадает с ранее опубликованными данными [15]. В наблюдаемых спектрах регистрировали меньшее число колебательных мод, активных в спектрах КРС, чем следует из теоретико-группового анализа для моноклинной структуры C_{2h}^5 [7,8]. Это обстоятельство обусловлено тем, что часть колебаний имеет близкие частоты, которые невозможно разделить в неполяризованных спектрах КРС поликристаллических образцов [7,8]. В спектре КРС тетрагональной фазы D_{4h}^{15} число колебательных

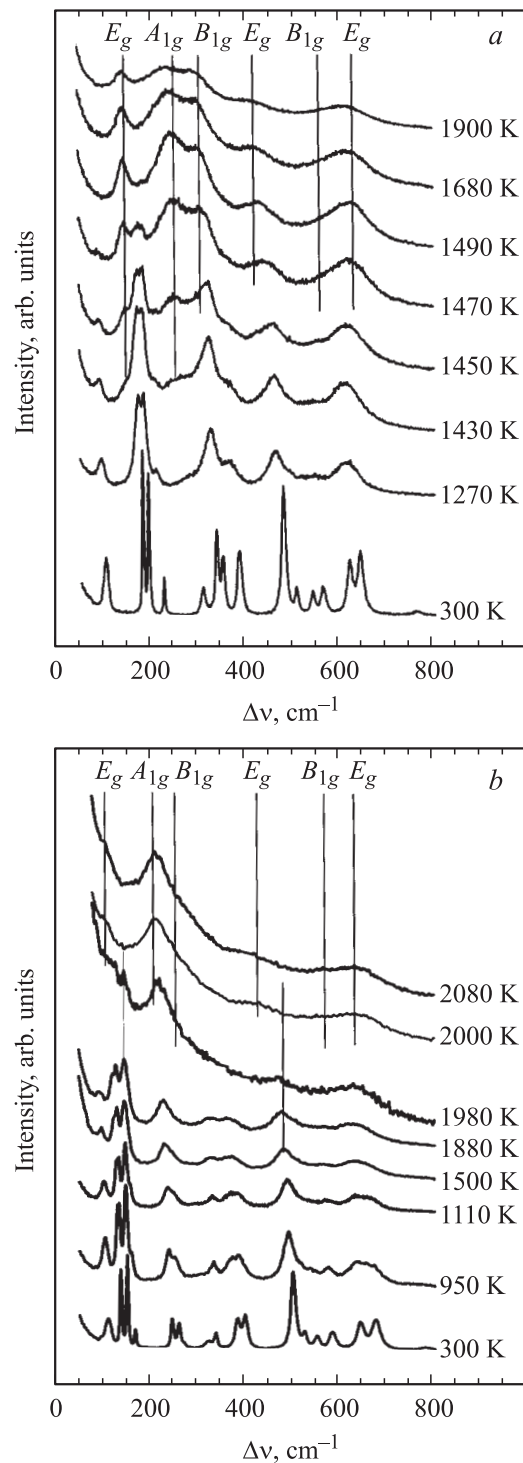


Рис. 1. Изменение спектров КРС с температурой для ZrO_2 (a) и HfO_2 (b). Для тетрагональных фаз указаны симметрии наблюдаемых колебаний.

мод, активных в спектрах КРС, должно сократиться до шести ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) [15]. Таким образом, факт моноклинно-тетрагонального фазового перехода $C_{2h}^5 \rightarrow D_{4h}^{15}$ может быть легко зарегистрирован по резкому сокращению числа наблюдаемых в спектрах КРС

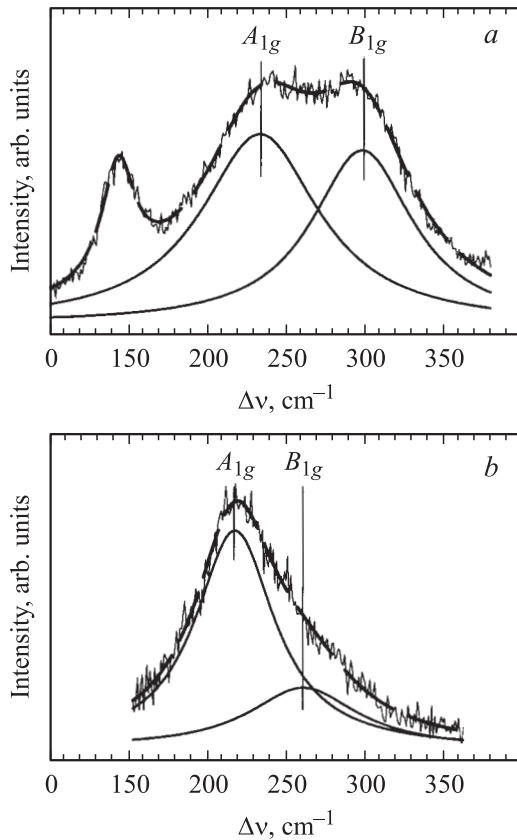


Рис. 2. Разложение линий в области частот $150\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ в спектрах КРС тетрагонального ZrO_2 при 1990 K (a) и в спектрах HfO_2 при 2000 K (b).

линий с изменением температуры. Как видно из рис. 1, такое явление имеет место в спектрах КРС ZrO_2 в интервале $1300\text{--}1500\text{ K}$ и в интервале $1950\text{--}2000\text{ K}$ в спектрах КРС HfO_2 . При этом высокотемпературные спектры обоих материалов содержат по шесть линий, которые должны наблюдаться в спектрах КРС тетрагональной фазы D_{4h}^{15} . Полученные нами интервалы температур для $m\text{--}t$ -фазовых переходов в ZrO_2 и HfO_2 совпадают с температурными областями, определенными в [16] для этих материалов методом высокотемпературной рентгенографии. В работе [10] приводится интервал температур $m\text{--}t$ -перехода для HfO_2 на 80 K выше зарегистрированного нами в настоящей работе. По-видимому, такое расхождение обусловлено погрешностью измерения температуры или чистотой HfO_2 , используемого авторами для эксперимента.

Сравнение спектров КРС тетрагональных фаз для ZrO_2 и HfO_2 в близких температурных интервалах обнаруживает различие в их спектрах в области частот $150\text{--}350\text{ cm}^{-1}$, где регистрируется дублет наиболее интенсивных линий (рис. 2). На этом рисунке показано разложение контуров двух перекрывающихся линий в спектрах КРС $t\text{-ZrO}_2$ и HfO_2 , иллюстрирующее существенно меньшую интенсивность для более высокока-

стотной линии этого дублета в спектре HfO_2 , чем в спектре КРС ZrO_2 .

Температурные зависимости спектров КРС обнаружили также новые особенности колебательного спектра для моноклинной структуры диоксида гафния. Как было указано выше, в спектрах КРС как ZrO_2 , так и HfO_2 регистрировали меньшее число линий, чем предсказано теоретико-групповым анализом. Это противоречие было частично снято в работе [8], где обнаружили, что часть линий в спектрах КРС природного монокристалла ZrO_2 при 300 K принадлежит нескольким колебательным модам с одинаковой частотой и их можно разделить только в поляризованных спектрах КРС. Существование такого же явления можно было ожидать и при исследовании спектров КРС моноклинного HfO_2 при 300 K . Однако проблема заключалась в том, что природных монокристаллов моноклинного HfO_2 не существует и, следовательно, провести исследование его поляризованных спектров КРС невозможно. Поскольку колебательные моды разной симметрии нередко имеют различную температурную зависимость частот, в спектрах КРС при высоких температурах можно зарегистрировать присутствие нескольких близкорасположенных линий, которые при низких температурах наблюдаются в виде одного контура. На рис. 3 показано изменение спектров КРС в низкочастотной области $50\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ для моноклинного HfO_2 в районе $300\text{--}1900\text{ K}$, записанных с высоким

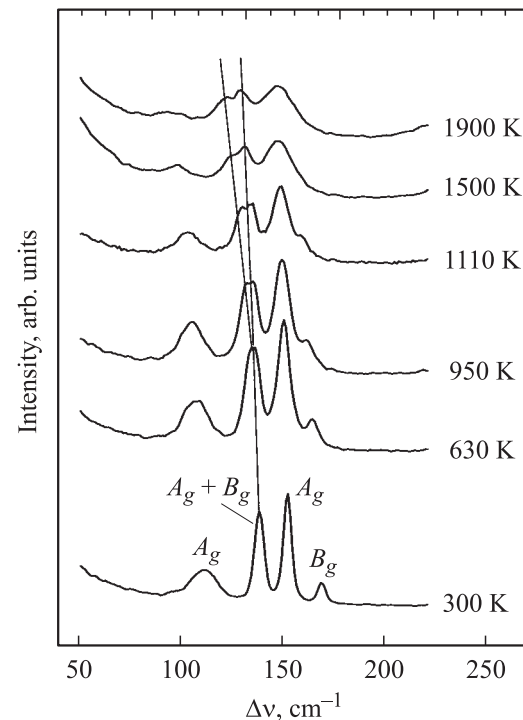


Рис. 3. Изменение спектров КРС моноклинного HfO_2 с температурой в области частот $50\text{--}250\text{ cm}^{-1}$. Симметрия колебаний моноклинной фазы HfO_2 при 300 K обозначена с учетом результатов работы [8] по идентификации линий КРС в моноклинном ZrO_2 .

Частоты колебательных мод (в cm^{-1}), активных в спектрах КРС в метастабильных t -формах в твердых растворах на основе ZrO_2 и HfO_2 и в спектрах тетрагональных структур в чистых ZrO_2 и HfO_2

Симметрия	$\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (8 mol.%), 300 К	ZrO_2 , 1900 К	$\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (7 mol.%), 300 К	HfO_2 , 2080 К
E_g	147	140	115	105
A_{1g}	265	231	270	212
B_{1g}	323	295	252	255
E_g	462	418	479	427
B_{1g}	607	558	600	571
E_g	640	603	650	644

разрешением (0.5 cm^{-1}). При 300 К в этом частотном интервале регистрируются четыре линии с частотами 109, 136, 150 и 167 cm^{-1} . Поскольку спектры КРС моноклинных ZrO_2 и HfO_2 при 300 К полностью идентичны, на рис. 3 симметрии этих четырех линий в спектре КРС для $m\text{-HfO}_2$ были обозначены по аналогии с идентификацией таких же колебательных мод в спектре КРС для $m\text{-ZrO}_2$ в работе [8]. В этом случае линия с частотой 136 cm^{-1} в спектре $m\text{-HfO}_2$ при 300 К должна соответствовать двум колебательным модам $A_{1g} + B_{1g}$. Как видно из рис. 3, с ростом температуры эта линия расщепляется на две, что свидетельствует о существовании в низкочастотной области спектра КРС моноклинного HfO_2 пяти колебательных мод, подобно спектру $m\text{-ZrO}_2$. Следует отметить, что присутствие пяти линий было зарегистрировано также и в поляризованных спектрах КРС при 300 К в низкочастотном интервале моноклинных γ_1 - и γ_2 -фаз в твердых растворах на основе HfO_2 [17,18].

Представляет интерес идентифицировать симметрию колебаний t -формы HfO_2 . Проблема идентификации заключается в том, что провести исследования поляризованных спектров КРС t -формы HfO_2 в области температур ее существования невозможно, поскольку монокристаллов как m -, так и t -модификаций чистого HfO_2 не существует. Та же проблема возникает и при идентификации спектров КРС для $t\text{-ZrO}_2$, который можно было бы на первый взгляд получить в монокристаллической форме, нагрев образец природного $m\text{-ZrO}_2$ выше температуры m - t -фазового перехода. Однако в этом случае после фазового превращения образец $t\text{-ZrO}_2$ не сохранит свойства прозрачного монокристалла. В работах [14,19] была проведена идентификация симметрии колебательных мод метастабильной при 300 К тетрагональной формы в твердых растворах на основе ZrO_2 и HfO_2 и в эпитаксиальных монокристаллических пленках чистого ZrO_2 [20] с использованием поляризованных спектров КРС. Результаты этих исследований можно использовать и для идентификации симметрии колебаний в спектрах КРС для t -структур чистых ZrO_2 и HfO_2 в области температур их существования, поскольку структуры метастабильных тетрагональных форм подобны t -структурам чистых ZrO_2 и HfO_2 [5,6].

Поляризованные спектры КРС при 300 К метастабильной t -формы в монокристалле $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (8 mol.%) показаны на рис. 4, а. В геометрии $x(zz)\bar{x}$ наблюдается интенсивная линия, соответствующая единственной A_{1g} -моду, которая должна существовать в спектре тетрагональной формы D_{4h}^{15} . Линии остальных $2B_{1g} + 3E_g$ -колебаний регистрировались в геометрии $x(zy)\bar{x}$ (рис. 4, а). Такой характер поляризованных спектров на рис. 4, а обусловлен тем, что в твердых растворах на основе ZrO_2 метастабильная t -фаза присутствует в виде наноразмерных доменов, равновероятно ориентированных вдоль осей четвертого порядка (C_4)

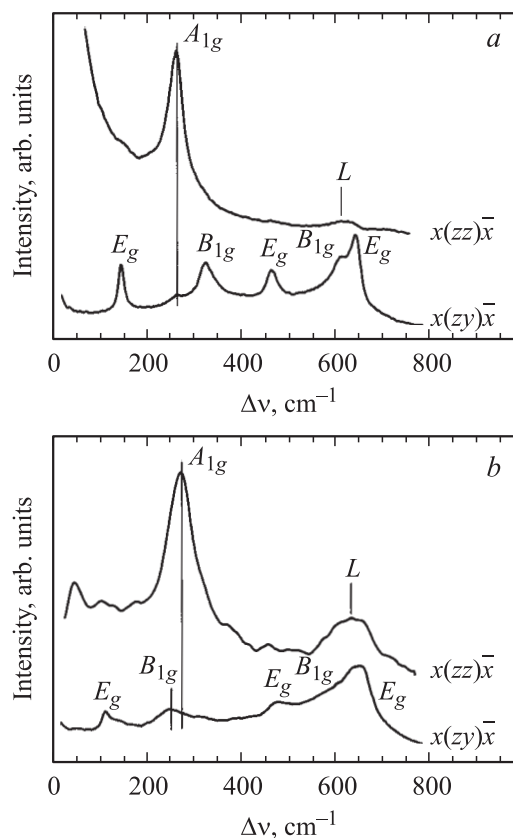


Рис. 4. Поляризованные спектры КРС при 300 К метастабильных тетрагональных фаз в твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (8 mol.%) (а) и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (7 mol.%) (б).

в объеме кубического твердого раствора [14,19]. В этой связи для разделения линий B_{1g} - и E_g -колебаний необходимо проводить исследования поляризованных спектров КРС в образце, подвергнутом внешней деформации для создания условий преимущественной ориентации t -доменов вдоль одной из осей C_4 , что было сделано в работе [19]. С учетом результатов этой работы на рис. 4, *a* показана идентификация всех шести колебаний метастабильной t -фазы. В поляризованных спектрах метастабильной t -формы в твердых растворах на основе HfO_2 (рис. 4, *b*) существуют такие же изменения при переходе от геометрии $x(zz)\bar{x}$ к геометрии $x(zy)\bar{x}$, как и в спектрах твердых растворов на основе ZrO_2 . На основе этого на рис. 4, *b* показана идентификация шести фундаментальных колебаний в спектре КРС при 300 К метастабильной t -фазы в твердом растворе на основе HfO_2 . На рис. 4, *a, b* помимо спектра КРС t -модификации при наблюдении в геометрии $x(zz)\bar{x}$ регистрируются также линии, обозначенные как L . Как было показано в [21], эти линии соответствуют колебаниям, индуцированным примесями Ln_2O_3 в твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$. Учитывая сходство спектров КРС метастабильных тетрагональных фаз при 300 К и t -структур чистых ZrO_2 и HfO_2 , которые регистрируются при высоких температурах, на рис. 1 и 2 показана идентификация симметрии колебаний в спектрах КРС тетрагональных ZrO_2 и HfO_2 . В таблице приведены частоты идентифицированных нами колебательных мод в спектрах КРС тетрагональных модификаций как в чистых ZrO_2 и HfO_2 , так и в твердых растворах на их основе. Следует отметить, что данные по идентификации частот и симметрии колебательных мод тетрагональной формы HfO_2 , полученные в настоящей работе, существенно отличаются от результатов, приведенных в [10]. Обусловлено это тем, что авторы работы [10] в своих исследованиях использовали ошибочные результаты работы [22] по изучению спектра КРС тетрагонального твердого раствора на основе ZrO_2 .

4. Заключение

КРС при высоких температурах (до 2080 К) позволило регистрировать моноклинно-тетрагональное превращение в чистых ZrO_2 и HfO_2 . Спектры КРС тетрагональных форм ZrO_2 и HfO_2 содержат по шесть линий, предсказанных теорией для тетрагональной структуры D_{4h}^{15} . Спектры КРС тетрагональных форм ZrO_2 и HfO_2 подобны. При этом, однако, интенсивность линии B_{1g} в интервале частот $150\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ заметно меньше в спектре КРС $t\text{-HfO}_2$ по сравнению со спектром $t\text{-ZrO}_2$. Показано, что в области частот $130\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ в спектре КРС моноклинного HfO_2 при высоких температурах присутствует колебание, которое невозможно зарегистрировать в этом спектре при 300 К. На основе исследования спектров КРС при 300 К метастабильных тетрагональных форм в твердых растворах на основе ZrO_2

и HfO_2 проведена идентификация симметрии колебаний в спектрах $t\text{-ZrO}_2$ и HfO_2 при высоких температурах.

Авторы благодарят Е.Е. Ломонову, Н.И. Маркова и М.А. Зуфарова за предоставление образцов для исследования.

Список литературы

- [1] В.И. Александров, В.В. Осико, А.М. Прохоров, В.М. Татаринцев. Вестн. АН СССР 12, 29 (1973).
- [2] J.D. McCullough, K.N. Trueblood. Acta Cryst. 12, 507 (1959).
- [3] G. Teufer. Acta Cryst. 15, 1187 (1962).
- [4] D.K. Smith, C.F. Cline. J. Am. Ceram. Soc. 45, 249 (1962).
- [5] H.G. Scott. J. Mater. Sci. 10, 1527 (1975).
- [6] Диоксид циркония и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / Под ред. Э.К. Келера. Наука, Л. (1984). С. 126.
- [7] E. Anastassakis, B. Papanicolaou, I.M. Asher. J. Phys. Chem. Sol. 36, 667 (1975).
- [8] M. Ishigame, T. Sacurai. J. Am. Ceram. Soc. 60, 307 (1972).
- [9] Ю.К. Воронько, Б.В. Игнатъев, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико, А.А. Соболев. ФТТ 22, 1034 (1980).
- [10] H. Fujimori, M. Yoshima, M. Kakihana, M. Yoshimura. J. Am. Ceram. Soc. 84, 663 (2001).
- [11] Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, В.В. Осико, А.А. Соболев. В сб.: Рост кристаллов / Под ред. Х.С. Багдасарова, Э.Л. Лубэ. Наука, М. (1988). Т. 16. С. 178.
- [12] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин. Неорган. материалы 42, 1080 (2006).
- [13] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, Л.И. Цымбал. Неорган. материалы 34, 439 (1998).
- [14] A.A. Sobol, Yu.K. Voronko. J. Phys. Chem. Sol. 65, 1103 (2004).
- [15] D. Michel, M. Perez, Y. Jorba, R. Collonge. J. Raman spectroscopy 5, 163 (1976).
- [16] G.M. Wolten. J. Am. Ceram. Soc. 46, 418 (1963).
- [17] Ю.К. Воронько, М.А. Зуфаров, В.В. Осико, А.А. Соболев. Неорган. материалы 23, 958 (1987).
- [18] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, Л.И. Цымбал. Неорган. материалы 34, 1306 (1998).
- [19] Ю.К. Воронько, М.А. Зуфаров, Б.В. Игнатъев, В.В. Осико, Е.Е. Ломонова, А.А. Соболев. Опт. и спектр. 51, 569 (1981).
- [20] T. Merle, R. Guinebretiere, A. Mirgorodsky, P. Quintard. Phys. Rev. B 65, 144 302 (2002).
- [21] Ю.К. Воронько, А.В. Горбачев, А.А. Соболев. ФТТ 37, 1939 (1995).
- [22] A. Fienberg, C.H. Perry. J. Phys. Chem. Sol. 42, 513 (1981).