

拉曼光谱对含 Cr 镁铝尖晶石热处理及其有序-无序相变研究

王成思¹, 沈锡田^{1*}, 刘云贵², 张倩¹

1. 中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 河北地质大学宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031

摘要 尖晶石的有序-无序相变作为尖晶石的一种重要性质, 在国内缺少相关研究成果。运用拉曼光谱仪通过 785 nm 激光在液氮环境下激发含 Cr 的宝石级天然粉红色尖晶石, 避免了 532 nm 激光激发下产生的 469 nm 的荧光峰和在常温测试下由于热振动对光谱的影响, 得到清晰尖锐的拉曼光谱, 为拉曼光谱参数的分析奠定基础。同时通过对一颗 Cr 元素致色的天然粉色镁铝尖晶石进行热处理使尖晶石逐步发生有序-无序相变, 并反映在拉曼光谱的谱峰参数之中。各项参数分析结果显示, 尖晶石的拉曼光谱主要由 E_g , $T_{2g}(1)$, $T_{2g}(2)$, N_3 和 A_g , 五种振动模式产生, 其谱峰位置分别为 407.8, 312.4, 667.5, 720.0 和 769.0 cm^{-1} ; 尖晶石拉曼光谱谱峰参数在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时发生突变: 各谱峰半高宽和各峰相对主峰 E_g 峰的相对强度明显增大, 常温下几乎不可见的 N_3 峰在高温处理后出现, 并且 $T_{2g}(1)$ 峰向低波数偏移, $T_{2g}(2)$ 向高波数偏移, 同时峰的对称性逐渐消失。研究结果表明尖晶石的有序-无序相变可以通过拉曼光谱检测并且可以通过谱峰参数: 半高宽、谱峰相对高度等进行半定量表征。由于拉曼光谱具有的无损检测特点, 使其成为宝石级热处理尖晶石鉴定应用的重要参考依据之一。

关键词 尖晶石; 有序-无序相变; 拉曼光谱; 热处理鉴别

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0109-05

引言

尖晶石作为一种广泛存在并具有特殊性质的矿物, 一直在地质学和材料科学领域被广泛研究。在其众多性质之中, 有一种被各领域关注和研究的性质: 有序-无序相变。尖晶石族矿物属于立方晶系, 在其氧原子形成的最紧密堆积中, 有 1/8 的四面体和 1/2 的八面体位置被阳离子所占据, 其化学通式为 AB_2O_4 。在正尖晶石中, 所有二价金属阳离子均占据四面体位置, 正三价金属阳离子均占据八面体位置; 相反的, 若所有四面体位置被三价阳离子占据而八面体位置被二价和三价阳离子占据, 则形成反尖晶石结构^[1]。当正尖晶石结构尖晶石被加热到其有序-无序相变温度之上, 其四面体与八面体位上的二价阳离子和三价阳离子会发生位置互换, 向反尖晶石结构转变。这一过程称之为有序-无序相变, 属于二级相变, 通常以三价阳离子占据四面体位置的比例来定义尖晶石的有序度^[6]。这一性质常被地质学家用来研究尖晶石

地质热历史^[2-5]和产地信息鉴别^[7]之中, 在材料学中也有广泛的应用^[8]。同时, 随着宝石级尖晶石的价值在珠宝市场上的走高, 尖晶石的热处理技术也应运而生。美国宝石学院(GIA)^[9]和瑞士宝石研究实验室(GRS)^[11-12]分别在 2004 年和 2015 年对尖晶石的热处理问题进行了研究, 在 GRS 的报道中详细的展示尖晶石的热处理过程及其处理的成果, 并在市场上发现了热处理尖晶石的存在。如何有效的鉴别热处理及合成尖晶石成为了一个不得不得行业所重视的问题^[9-12]。

作为被广泛应用于各领域的尖晶石材料, 对于其重要性——有序-无序相变的研究一直是科研领域关注的问题。目前国外已有一些研究进展: 在使用中子衍射对相变的研究中, 通过对尖晶石结构和有序度参数的研究, 科学家们证实了尖晶石有序-无序相变的发生, 并将相变温度确认在 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 之间^[13-14]; X 射线衍射作为一种更加容易获得晶体信息的手段被更多地应用于尖晶石相变的研究之中, 并获得与中子衍射相似的结果^[5, 10, 15-17]; 也有一些运用拉曼光谱谱峰信息对尖晶石内部有序-无序相变发生进行探测的研

收稿日期: 2017-10-24, 修订日期: 2018-03-18

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41502029), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(CUGL170218), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(CIGTXM-S20141)资助

作者简介: 王成思, 女, 1992 年生, 中国地质大学(武汉)博士研究生 e-mail: 578871876@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: ahshen@foxmail.com

究^[18-19]。但国内尚未发现与尖晶石有序-无序相变相关的研究成果发表。本工作使用拉曼光谱仪,通过加热处理对尖晶石中有序-无序相变过程中谱峰的变化进行表征与分析,填补国内研究空白并对拉曼光谱在这一问题研究中的应用进行探究。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

样品为一颗产自缅甸的粉红色刻面尖晶石,经过双面平行抛光处理。使用电子探针(EPMA)及激光剥蚀等离子质谱仪(LA-ICP-MS)分别对尖晶石样品的主量元素和微量元素进行测试。实验均在中国地质大学(武汉)地质过程及矿产资源国家实验室进行,电子探针仪器型号为EOL JXA-8100,加速电压为15 kV,加速电流为20 nA,光斑大小为1 μm ,并使用ZAF算法对数据进行处理。LA-ICP-MS测试使用193 nm ArF激光器(GeoLas 2005)搭配Agilent 7500a ICP-MS质谱仪,测试条件为:剥蚀时间50 s,激光频率8 Hz,激光直径44 μm ,参考标样为SRM 610, BHVO-2G和BCR-2G。实验结果如表1所示。根据成分测试的结果,尖晶石样品成分的化学式为:($\text{Mg}_{0.952}\text{Fe}_{0.059}\text{Co}_{0.005}\text{Zn}_{0.003}$)($\text{Al}_{1.995}\text{Cr}_{0.005}\text{V}_{0.001}$) O_4 。

表 1 样品成分测试结果及误差

Table 1 Composition and standard error of sample

	Average ICP /Wt%	Esd	Average EPMA /Wt%	Esd
MgO			27.36	0.046
Al ₂ O ₃			72.56	1.03
TiO ₂	0.003 8	0.000 6		
Cr ₂ O ₃	0.295	0.004	0.2	0.1
V ₂ O ₃	0.063 7	0.000 8		
FeO	0.226	0.000 8		
ZnO	0.166	0.002		
SiO ₂	0.89	0.04		
P ₂ O ₅	0.032	0.003		
MnO	0.001 2	0.000 09		
CoO	0.000 27	0.000 03		
NiO	0.003 1	0.000 2		
Ga ₂ O ₃	0.039 8	0.000 6		

1.2 样品处理

为了进行对比试验,将样品切割成3片(图1),并标号B1-1, B1-2, B1-3,作为不同温度下热处理的研究对象。使用科晶GSL-1700X管式炉在不同的温度梯度下对其进行加热处理。由于样品大小限制,无法将样品切割至足够多份以满足温度梯度的需求,本实验中通过采取效果积累的方式对样品进行热处理使其发生进阶式的有序无序相变。通过对同一块样品在高温下的保温使较高温处理的相变效果覆盖较低温度的相变效果。加热速率为2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,在目标温度保温1 h后,在空气中淬火以保持样品在该温度下的结构状态,具

体加热温度如表2所示。



图 1 尖晶石样品照片

Fig. 1 Photograph of spinel sample

表 2 样品处理温度及过程

Table 2 Sample treatment temperature and process

Step	Heating and quenching temperature/ $^{\circ}\text{C}$	B1-1 /h	B1-2 /h	B1-3 /h
1	232			1
2	420	1		
3	600			1
4	650	1		
5	700		1	
6	750		1	
7	800			1
8	900		1	
9	1 000			1
10	1 300		1	

1.3 拉曼光谱测试及条件

主要的拉曼光谱测试在河北地质大学珠宝检测中心进行,使用Renishaw inVia拉曼光谱仪,使用532和785 nm光源激发拉曼光谱,在液氮环境下(-77 K)来获得更加清晰的尖锐的谱峰。测试条件为:光栅1 200 $\text{l} \cdot \text{mm}^{-1}$;曝光时间5 s;激光功率250 mW;积分3次。

2 结果与讨论

图2为以532和785 nm激光作为激发光源分别对尖晶石进行测试的结果,实线为532 nm光源激发得到的拉曼光谱,其在469 cm^{-1} 处会存在一个荧光包导致光谱严重变形,尖晶石的所有谱峰都受到这个峰的严重影响而被抬高。若对拉曼峰进行定量分析则需要对光谱进行处理,去掉该峰的影响,此过程会有许多不定因素从而导致最终数据误差较大。而通过785 nm光源激发的光谱(图2虚线)可以规避这个在主峰附近的荧光包,获得一个基线平稳且谱峰清晰的拉曼光谱。这为接下来谱峰定量分析的可行性和准确性提供条件。为了方便比较光谱之间的区别,结果中所有光谱均以谱峰最大值为基准进行归一化处理。

图3为尖晶石在加热过程中,785 nm激光激发下拉曼光谱的变化。图中光谱强度已以主峰 E_g 峰位标准进行归一化。未经过处理的天然尖晶石的拉曼光谱由峰 E_g (407.8

cm^{-1}), $T_{2g}(1)$ (312.4 cm^{-1}), $T_{2g}(2)$ (667.5 cm^{-1}) 和 A_g (769.0 cm^{-1}) 组成, 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 前的光谱与天然未加热的尖晶石拉曼光谱几乎一致。随着加热温度的升高, 拉曼光谱中出现了在未处理前极其微弱的 N_3 峰 (720.0 cm^{-1}), 并不断增强。同时其他峰 $T_{2g}(1)$, $T_{2g}(2)$ 和 A_g 峰其相对 E_g 峰而言, 强度均有所增加。此外, 各谱峰同时变宽, 尤其是 E_g 峰, 在变宽的同时伴随着明显的不对称变化, 短波数方向变宽更显著。

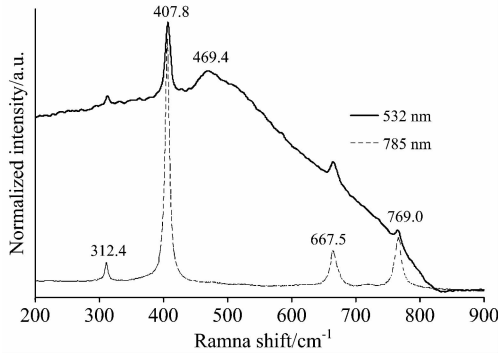


图 2 532 和 785 nm 光源激发下的尖晶石样品拉曼光谱
Fig. 2 Raman spectra of spinel sample excited by 532 and 785 nm lasers

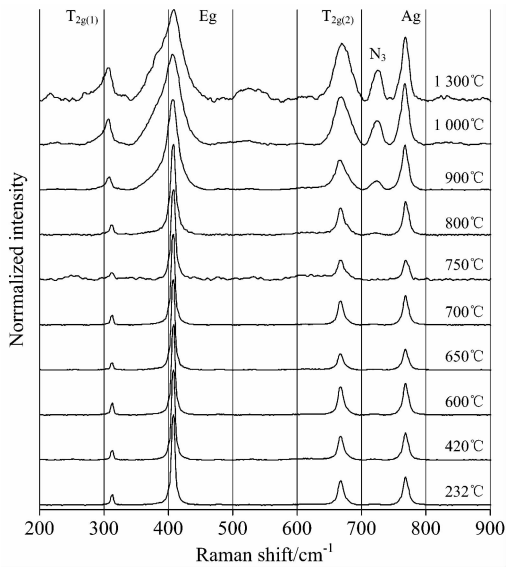


图 3 在不同温度下热处理后尖晶石样品的拉曼光谱 (785 nm 激光激发)

Fig. 3 Raman spectra of heated samples of different temperatures (excited by 785 nm)

为了更进一步的得到光谱所表达的信息, 针对谱峰的三个重要参数: 峰位, 峰宽和峰强进行具体分析: 图 4 为 E_g 峰的半高宽 (FWHM) 随热处理温度升高发生变化的趋势图, 半高宽从 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始发生轻微的变化, 随后在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 发生突然的升高; 图 5 为 $T_{2g}(1)$, $T_{2g}(2)$, N_3 和 A_g 峰相对 E_g 峰强度比值的变化, 与半高宽的变化相似, 各峰相对强度的突变发生在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 随处理温度的升高峰的相对高度不断增大;

同样的结果也在从 $T_{2g}(1)$ 和 $T_{2g}(2)$ 的峰位随热处理温度变化的趋势中体现 [图 6(a) 和 (b)], $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 之后二者的峰位随处理温度升高发生偏移, 同时逐渐变得不对称。

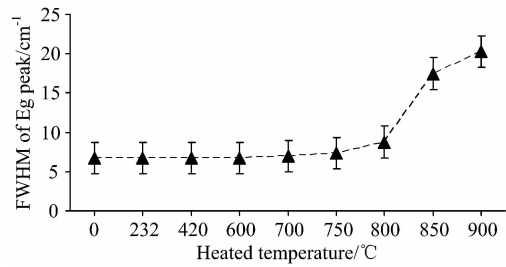


图 4 E_g 峰半高宽随温度变化趋势
Fig. 4 Variation trend of E_g FWHM

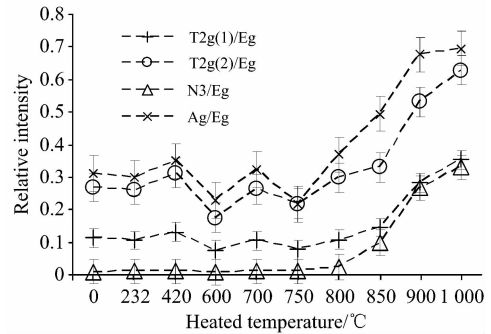


图 5 各峰与 E_g 峰相对高度随温度变化趋势
Fig. 5 Variation trend of relative intensity between E_g peak and the other peaks

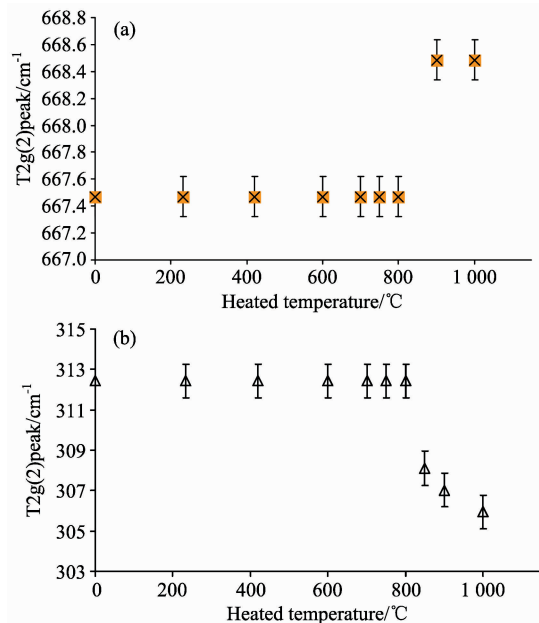


图 6 $T_{2g}(1)$ 和 $T_{2g}(2)$ 峰峰位随温度变化趋势
Fig. 6 Variation trend of peak positions of $T_{2g}(1)$ peak and $T_{2g}(2)$ peak

前人通过中子衍射、X 射线衍射等手段, 认为尖晶石有

序-无序相变温度在 600~800 °C 之间^[13-17]。拉曼谱峰的突变代表着尖晶石结构中相关的键在 800 °C 时发生了突然的变化,这一现象与前人对尖晶石有序-无序相变温度的研究相符合。

3 结 论

(1)通过 785 nm 激光对尖晶石的激发,可以规避在 532 nm 激光下产生的位于 469 nm 附近的荧光包对光谱的影响。同时液氮环境下测试也是提高拉曼光谱质量的有效手段。

(2)尖晶石的拉曼光谱主要由 E_g , $T_{2g}(1)$, $T_{2g}(2)$, N_3 和 A_g , 5 种振动模式产生,其谱峰位置分别为 407.8, 312.4, 667.5, 720.0 和 769.0 cm^{-1} 。

(3)从拉曼光谱谱峰参数的突变温度来看,在热处理过程中尖晶石的有序-无序相变发生在 800 °C。

(4)在发生有序-无序相变的过程中, E_g 峰及其他谱峰的高宽随相变程度的加深均发生了明显的增大。

(5)在相变过程中,光谱中的其他峰与 E_g 峰的相对高度随相变程度的加深而明显增大,在未加热的尖晶石中几个不

可见的 N_3 峰在相变后变得尤为明显。

(6)在相变过程中, $T_{2g}(1)$, $T_{2g}(2)$ 峰位随相变程度的加深而发生偏移, $T_{2g}(1)$ 峰向低波数偏移, $T_{2g}(2)$ 向高波数偏移,同时对称性逐渐消失。

(7)尖晶石的有序-无序相变可以通过拉曼光谱检测并且可以通过谱峰参数:半高宽、谱峰相对高度等进行半定量表征。因此拉曼光谱是探测并表征尖晶石有序-无序相变的有效手段。

拉曼光谱对光晶石有序-无序相变分析结果与前人研究成果的吻合证实了拉曼光谱对尖晶石有序-无序相变研究的可行性。虽然该结果其他研究结果相似,但拉曼光谱相对于中子衍射和 X 射线衍射探测仪器而言更容易获得,并且除抛光外无更多样品预处理过程,更加方便、快速,适用于大量样品的快速甄别;除此之外由于其显微分析的特点,使得微小岩石样品中尖晶石的原位分析也成为可能;更重要的是,拉曼光谱作为一种无损检测手段,在宝石检测中相比于 X 射线衍射等手段有着无可替代的优势。

致谢:感谢河北地质学院珠宝检测中心的王礼胜教授对光谱测试提供的无私帮助。

References

- [1] LI Sheng-rong(李胜荣). Crystallography and Mineralogy(结晶学与矿物学). Beijing: Geology Press(北京:地质出版社), 2008.
- [2] Bosi F, Halenius U, D'Ippolito V, et al. American Mineralogist, 2012, 97(11-12): 1834.
- [3] Perinelli C, Bosi F, Andreozzi G B, et al. American Mineralogist, 2014, 99(4): 839.
- [4] Princivalle F, Della Giusta A, De Min A, et al. Mineralogical Magazine, 1999, 63(2): 257.
- [5] Uchida H. American Mineralogist, 2005, 90(11-12): 1900.
- [6] Schmocker U, Waldner F. Journal of Physics and Chemistry: Solid State Physics, 1976, 9: L235.
- [7] Lenaz D, Lughì V. American Mineralogist, 2017, 102(1-2): 327.
- [8] Ganesh I. International Materials Reviews, 2013, 58(2): 63.
- [9] Shen A H, Breeding M. Dino De Ghionno. 2004, 40(2): 8.
- [10] Widmer R, Malsy A K, Armbruster T. Physics and Chemistry of Minerals, 2015, 42(4): 251.
- [11] Peretti A, Günther D. Contributions to Gemology, 2015, 11: 269.
- [12] Peretti A, Bieri W, Alessandri M. Contributions to Gemology, 2015, 11: 285.
- [13] Yamanaka T, Takeuchi Y. Zeitschrift Fur Kristallographie, 1983, 165(1-4): 65.
- [14] Redfern S A T, Harrison R J, Hugh St C O'Neill, et al. American Mineralogist, 1999, 84: 299.
- [15] Andreozzi G B, Princivalle F, Skogby H, et al. American Mineralogist, 2000, 85(9): 1164.
- [16] Martignago F, Andreozzi G B, Negro A D. American Mineralogist, 2006, 91(2-3): 306.
- [17] Verger L, Dargaud O, Rousse G, et al. Physics and Chemistry of Minerals, 2016, 43(1): 33.
- [18] D'Ippolito V, Andreozzi G B, Bersani D, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2015, 46(12): 1255.
- [19] Slotznick S P, Shim S H. American Mineralogist, 2008, 93(2-3): 470.

Raman Spectra Study of Heating Treatment and Order-Disorder Transition of Cr³⁺-Doped MgAl₂O₄ Spinel

WANG Cheng-si¹, Andy Hsitiien Shen^{1*}, LIU Yun-gui², ZHANG Qian¹

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Gemology and Material Technology, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

Abstract Order-disorder transition is one of the important properties of spinel, but seldom research can be found about it. One nature Burma pink spinel were tested by Raman spectroscopy, excited by 785 nm laser in the liquid nitrogen atmosphere to obtain the clear and sharp Raman spectra. In this way, one can avoid the 469 nm fluorescence peak induced by the 532 nm laser, and the thermal affection of the room temperature test. One nature pink Cr-doped MgAl₂O₄ spinel were used in this study. The Raman spectra were obtained after the samples were heated at different temperatures to present the process of Raman spectra variation during spinel order-disorder transition. The parameter analysis showed the results that: the Raman peaks of MgAl₂O₄ spinel are caused by 5 vibrational mode, E_g , $T_{2g}(1)$, $T_{2g}(2)$, N_3 and A_g , at 407.8, 312.4, 667.5, 720.0 and 769.0 cm^{-1} ; The parameter of Raman peaks have a sudden change at around 800 °C, including the increase of HWFM of all the peaks and the relative intensities of the other peaks and the main peak E_g ; the appearance of N_3 peak; and position movement of $T_{2g}(1)$ (to the low wavenumber direction) and $T_{2g}(2)$ (to the high wavenumber direction) peaks with the disappearance of peak symmetry. This study indicates that the peak parameters of Raman peaks can be used to show the order-disorder transition of spinel, and it can be widely used in the identification of heat treated spinel gems.

Keywords Spinel; Order-disorder transition; Raman spectroscopy; Heating treatment identification

(Received Oct. 24, 2017; accepted Mar. 18, 2018)

* Corresponding author