

Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇烧绿石的快速合成 及其组织结构研究

谢 华,唐敬友

(西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室,四川 绵阳 621010)

摘要:为探索 Gd₂Zr₂O₇ 烧绿石快速固化高放废物中锕系核素的新途径,实验用高温高压固相反应法在 3~4 GPa 压力、1 573~1 673 K 温度范围内合成了 Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ 烧绿石固化体,并利用 X 射线衍射仪、扫描电镜对样品进行了分析。结果表明:高温高压固相反应法可在极短时间(15 min)内合成完全固溶的 Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ 立方烧绿石固化体,较常用制备方法(一般合成时间不低于 48 h)快近 200 倍;用该技术合成的样品在常温常压下的相转变温度及压力得以显著提高,烧绿石相更趋稳定;样品晶格常数随 Nd 含量的增加及合成温度的升高而逐渐增大,随合成压力的增加而逐渐减小。这种快速高效的合成方法为未来开展高放核素的工业固化提供了一种新的技术途径和基本数据参考。

关键词:Gd₂Zr₂O₇ 烧绿石;高温高压;高放废物固化

中图分类号:TL941

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2012)04-0390-06

Rapid Synthesis and Microstructural Characterization of Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ Pyrochlore

XIE Hua, TANG Jing-you

(Key Laboratory of Defensive Discipline on Nuclear Wastes and Environmental Safety,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to explore a rapid synthesis method for Gd₂Zr₂O₇ pyrochlore immobilizing actinide elements from radioactive wastes, Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ pyrochlore was synthesized via solid-state reactions for 15 min under high pressure (3-4 GPa) and high temperature (1 573-1 673 K). The products were characterized by powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results indicate that among all the compositions, Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ solid solution with a cubic pyrochlore structure is synthesized within only 15 min. This period is approximate 200 times faster than other common preparation methods with synthesis time of not less than 48 h. The phase transition pressure and temperature of the samples are expanded under high pressure and temperature conditions. The stability of the pyrochlore phase is found to increase. The

收稿日期:2011-08-04;修回日期:2011-10-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51074131);国防基础科研计划资助项目(B3120110001)

作者简介:谢 华(1979—),女,四川绵阳人,助理研究员,硕士,从事核废物处理处置研究

lattice parameters of Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ solid solutions gradually increase with the neodymium content and the synthesis temperature, and decrease with the increase of the synthesis pressure.

Key words: Gd₂Zr₂O₇ pyrochlore; high temperature and high pressure; high-level waste immobilization

随着核能的大力开发与利用,含铈、镧等放射性废物因具有放射性强、发热量大、毒性大、半衰期长等特点,其长期安全处置已成为全球各有核国家关注的热点问题。2000年,美国Weber等^[1]研究发现,钐烧绿石(Gd₂Zr₂O₇)具有很好的抗外辐照损伤能力,他们指出,当Gd₂Zr₂O₇中承载10%的²³⁹Pu时,在Pu的自辐照条件下,其抗辐射能力能达3 000万年,已超过1 000个²³⁹Pu的半衰期(24 100 a),而过去公认的候选固化基材Gd₂Ti₂O₇在相同条件下不到800年就已无定形化。因此,近10年来,各国专家针对固化锕系核素的Gd₂Zr₂O₇基材纷纷开展了基础研究,除了用铈、钐等作铈的替代物进行模拟实验^[2-4]外,还开展了元素周期表中从Th到Cf的真实锕系核素在Gd₂Zr₂O₇基材中的固化^[5-6]以及在α衰变下的自辐照研究^[7-11],获得了大量的科学数据,并进一步证明了Gd₂Zr₂O₇烧绿石具有优良的抗辐射能力。

然而,Gd₂Zr₂O₇是一种难合成的材料,其制备技术尚不成熟,目前国内外报道的Gd₂Zr₂O₇烧绿石及其固化体的合成方法仍主要采用常压下的高温固相反应法^[12]和机械球磨法^[13],其合成工艺复杂、合成时间长(一般不低于48 h)。唐敬友等^[14]采用高温高压技术成功制备了具有单一相的立方烧绿石Gd₂Zr₂O₇,其合成工艺简单、合成时间大幅缩短(仅需30 min),为Gd₂Zr₂O₇烧绿石及其固化体的制备提供了一种新的技术和方法。

为进一步探索Gd₂Zr₂O₇陶瓷基材固化模拟锕系核素的高温高压合成工艺及该技术对固化体组织结构、相稳定性等方面的影响,本文拟采用模拟元素Nd代替三价锕系核素,以Nd₂O₃、ZrO₂和Gd₂O₃混合粉末为原料,采用高温高压技术合成包容10%Nd(摩尔分数为0.4)的Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇烧绿石固化体。

1 实验

1.1 实验材料及样品合成

实验选用ZrO₂粉末(津科密欧化学试剂开发中心,分析纯)、Gd₂O₃粉末(美国ACROS公司,纯度>99.9%)、Nd₂O₃粉末(广州金华大化学试剂有限公司,纯度>99.99%)作为初始原料,按摩尔比计算、准确称量后加入无水乙醇混合研磨。将混合粉体置于玛瑙研钵体内研磨30 min,使粉体混合均匀,以备成型使用。将混合粉料(不使乙醇完全挥发,以增加成型密度)经约4 MPa压力预压成φ6 mm×9.6 mm的圆柱生坯(其密度约为理论密度的60%),将成型生坯在红外烘箱中烘干后,放入高压烧绿石晶体的组装腔体中。高压合成腔组装示意图如图1所示。合成设备采用张家口探矿机械厂制造的DS6×800A型铰链式六面顶压机。合成实验前,压机首先按标准程序标定室温下的压力和样品温度,分别得到合成腔内压力与压机增压缸中的油压关系曲线及合成腔内温度与加热功率曲线。实验时,利用这些曲线的对应关系,确定合成腔内的压力和温度。

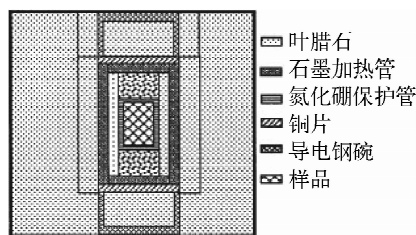


图1 高压合成腔组装示意图

Fig. 1 Scheme of cubic assembly chamber for high pressure synthesis

文献^[14]表明,采用高温高压固相反应法合成Gd₂Zr₂O₇烧绿石时,合成压力和温度是影响烧绿石相形成的关键因素,而延长合成时间却无明显促进Gd₂Zr₂O₇烧绿石生成的作用。本文在总结前人工作基础上,固定样品合成时

间为 15 min, 仅考查固相反应温度和压力对样品相选择的影响, 固化体制备工艺参数如表 1 所列, 样品实物如图 2 所示。

表 1 $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ 烧绿石固化体制备工艺参数

Table 1 Technical parameters of $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ pyrochlore

样品号	压力/GPa	温度/K
1#	3.0	1 573
2#	3.5	1 573
3#	4.0	1 573
4#	3.0	1 673
5#	3.5	1 673
6#	4.0	1 673

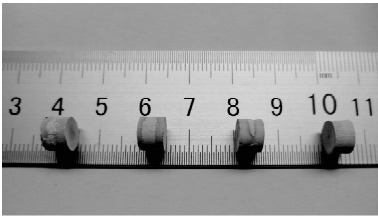


图 2 样品合成实物图

Fig. 2 Appearance scheme of prepared synthetic samples

1.2 测试及表征

烧绿石固化体经切片、打磨、抛光后进行性能测试。用排水法和煮水法测定样品密度和显气孔率, 用 HV-1000Z 型自动转塔显微硬度计测定其硬度, 用 X'pert-PRO 型 X 射线衍射仪 (荷兰帕那科公司) 对合成样品进行物相分析 (Cu 靶, 步进 0.03° , 扫描角度 $10^\circ \sim 70^\circ$)。用 STE-REOSCAN-440 型扫描电镜 (英国 Leica Cambridge 公司) 观察合成样品形貌。用 X'Pert Plus Version 2.0 (Philips) 软件对所有样品的晶胞参数进行计算, 在计算前将样品衍

射峰的 $K_{\alpha 2}$ 剔除, 理论密度根据样品晶体结构和 XRD 晶胞参数精修值计算而得。

2 结果及讨论

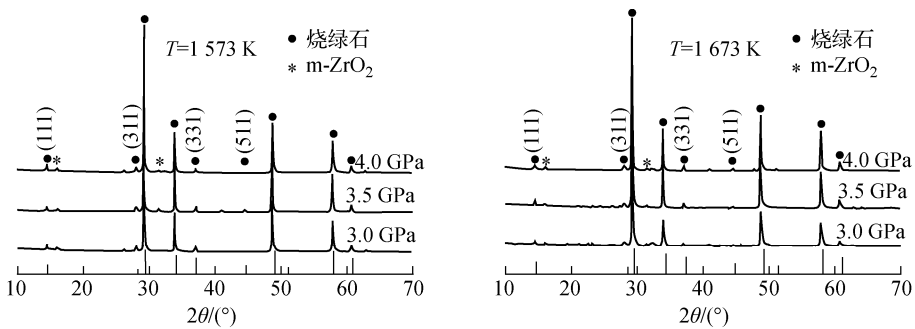
$Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ 烧绿石固化体的物理性能数据列于表 2。可看出, 6 组样品均具有较小的显气孔率, 且实测密度接近理论密度 ($>98\%$ 理论密度, 单相 $Gd_2Zr_2O_7$ 烧绿石理论密度为 6.99 g/cm^3 [15]), 说明所制备样品结合致密, 且固化体具有较高的硬度, 这与杨建文等 [16] 报道的富烧绿石人造岩石固化体硬度相近。

所有样品的 XRD 图示于图 3。从图 3 可知, 各样品均获得了立方烧绿石相, 表征立方烧绿石相的超结构峰 $2\theta = 14^\circ (111)$ 、 $27^\circ (311)$ 、 $37^\circ (331)$ 、 $45^\circ (511)$ (用 Cu 靶作为辐照源) 非常明显, 这与 Mandal 等 [3] 采用高温固相反应法 (反应时间不低于 48 h) 制备的 $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$ 系列烧绿石观察到的超结构峰完全一致。另外, 所有 XRD 图谱均未发现有 Nd_2O_3 相, 说明本实验掺杂的 Nd^{3+} 离子已完全固溶进入立方烧绿石相中。对比 $Gd_2Zr_2O_7$ 立方烧绿石的标准谱线 (卡片号为 00-016-0799) 发现, 图 3 中所有衍射峰均向左略有偏移, 说明当用离子半径较大的 Nd^{3+} 取代 Gd^{3+} (Nd^{3+} 的八配位离子半径为 0.1109 nm , Gd^{3+} 的八配位离子半径为 0.1053 nm) [17] 时, 将导致晶格膨胀, 晶面间距增大。另外还观察到, 在烧绿石主相中还含有少量 $m\text{-ZrO}_2$ 相 (单斜相, $a = 0.53129 \text{ nm}$, $b = 0.52125 \text{ nm}$, $c = 0.51471 \text{ nm}$), 该现象与 Kutty 等 [18] 研究的 $Gd_{2-x}U_xZr_2O_7$ ($0 \leq x \leq 2$) 体系所观察到的结果类似, 他们发现, 当 $x \geq 0.3$ 时, $Gd_{2-x}U_xZr_2O_7$ 固化体相结构将从烧绿

表 2 $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ 烧绿石固化体的物理性能

Table 2 Physical properties of $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ pyrochlore samples

样品编号	$\rho_{\text{实}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{理}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	显气孔率/%	维氏硬度 / ($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$)
1#	6.70	6.82	0.06	1 047
2#	6.71	6.85	0.07	1 058
3#	6.75	6.87	0.07	1 045
4#	6.68	6.81	0.06	1 072
5#	6.74	6.81	0.09	1 048
6#	6.75	6.82	0.07	1 080

图3 不同合成温度和压力下 Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇烧绿石的 XRD 图Fig. 3 XRD patterns of Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ compositions synthesized at different pressures and temperatures

石相向萤石相发生转变;当 $0.9 \leq x \leq 1.5$ 时,样品将由萤石相和 t-ZrO₂ 两相组成。本研究中 Nd 的含量超过 0.3,但烧绿石相结构并未发生转变,而 m-ZrO₂ 相却已提前形成,该相的生成可能是少量 Nd 取代部分 Zr 位致使 ZrO₂ 相脱溶析出所致,但真实原因尚待进一步研究。由于 ZrO₂ 矿相在样品中含量较少,且是自然界中稳定存在的矿相,并据 Weber 等^[1]报道,晶体内部的钷、钆、氧原子结构均能有效吸收镭等核素的 α 衰变能。因此认为 m-ZrO₂ 相的形成对固化体的性能并无不利影响。

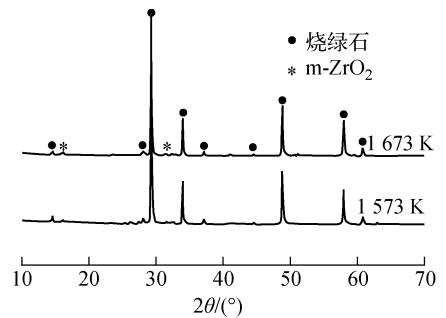
Kumar 等^[19]研究了室温下 Gd₂Zr₂O₇ 烧绿石的高压稳定性,证实了 Gd₂Zr₂O₇ 在压力 3 GPa 以下无结构相变,在 3~45 GPa 之间将出现两相(烧绿石结构与单斜结构)共存。而从图 3 可看出,当合成压力 ≥ 3 GPa 时, Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ 烧绿石相并未从立方相向单斜相转变。由此说明,采用高温高压技术制备 Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ 固化体将扩大相转变的压力上限,获得的固化体具有更好的相稳定性。

Subramanian 等^[20]研究了常压下烧绿石(一般式为 A₂B₂O₇)的高温相稳定性。他们认为,烧绿石相的稳定性将由 r_A/r_B 离子半径比决定(r_A 、 r_B 分别表示烧绿石分子式中 A 和 B 位阳离子半径)。当 r_A/r_B 介于 1.46~1.78 之间时,烧绿石将获得稳定结构;当 r_A/r_B 低于 1.46 时,烧绿石将形成缺陷型萤石结构(萤石结构的空位群为 Fm-3m,晶格常数是烧绿石的 1/2);当 r_A/r_B 高于 1.78 时,烧绿石将从立方相向单斜相转变。Gd₂Zr₂O₇ 烧绿石离子半径比恰好等于 1.46,它居于烧绿石稳定态的边缘,当样品被加热到超过 1 803 K 后,Gd₂Zr₂O₇ 烧

绿石结构将向萤石结构转变。

基于以上结论,本文对比了样品在 4 GPa 下,烧结温度(1 573 K 和 1 673 K)对样品相选择的影响,其 XRD 图如图 4 所示。当用 Nd 替换 Gd₂Zr₂O₇ 中的 Gd 位时, r_B 可由下式计算得到:

$$r_B = (1 - x/2)r(\text{Gd}^{3+}) + x/2 \cdot r(\text{Nd}^{3+}) \quad (1)$$

图4 Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇烧绿石在 4 GPa、不同合成温度下的 XRD 图Fig. 4 XRD patterns of Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr₂O₇ synthesized at different temperatures and 4 GPa

经计算,Gd_{2-x}Nd_xZr₂O₇ 烧绿石的离子半径比可从 1.46(Gd₂Zr₂O₇) 变到 1.54(Nd₂Zr₂O₇),居于 1.46~1.78 之间,而合成温度亦在 1 803 K 以下,因此本实验并未观察到相转变。但文献^[14]采用高温高压固相反应法制备 Gd₂Zr₂O₇ 立方烧绿石,即使温度达到 1 873 K 时仍未观察到相转变,因此有理由相信高温高压技术可扩大 Gd₂Zr₂O₇ 烧绿石及固化体在常压下的相转变温度。另外,从图中还可看出,随着温度的增加,物相结构无明显变化,说明在较低合成温度(1 573 K)下即可获得理

想的相结构,较单纯制备 $Gd_2Zr_2O_7$ 烧绿石的合成温度低,300 K,制备条件更加温和安全。

利用 X'Pert Plus Version2.0 软件对 6 个样品的晶胞参数进行计算,所得数据列于表 3。分析表中数据可知:所有样品晶格常数均发生了不同程度的膨胀($Gd_2Zr_2O_7$ 立方烧绿石 PDF 卡片中晶格参数 $a=1.05010$ nm);随着温度升高,晶胞参数增大;随着压力增大,晶胞参数减小。我们认为,所有样品晶格参数膨胀归因于用离子半径较大的 Nd^{3+} 成功替换了 Gd^{3+} 位,这也从侧面印证了 Nd 已进入晶格中取代 Gd 位的事实,与 XRD 谱线左移相符;温度升高将进一步加剧晶格畸变,从而导致晶格常数增大;压力增加导致晶格常数减小,这归因于更高压力将加速扩散传质和体积收缩、粉体致密度增加、晶粒不易长大。

表 3 $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ 样品在不同温度、压力下的晶胞参数

Table 3 Lattice parameters at different temperatures and pressures for $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$

样品号	温度/K	压力/GPa	晶胞参数精修值/nm
1#	1 573	3.0	1.055 80
2#	1 573	3.5	1.054 23
3#	1 573	4.0	1.053 33
4#	1 673	3.0	1.056 39
5#	1 673	3.5	1.056 20
6#	1 673	4.0	1.055 78

图 5 为 $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ 烧绿石在合成温度为 1 573 K,合成压力为 3.5、4.0 GPa 工艺下,放大 20 000 倍的 SEM 图。由图可看出,样品的晶界清晰,晶粒尺寸分布在 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间,致密度高。随着压力增加,样品晶粒度更加均匀,气孔更少且小。文献[17]报道的用高温固相法制备的 $(Nd_{1-x}Gd_x)_2(Ce_{1-x}Zr_x)_2O_7$ 烧绿石样品的 SEM 图显示,其晶粒较大,平均尺寸大致分布在 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 之间,组织中孔洞多且大。而本实验用高温高压法制备的样品晶粒明显细化,气孔少且孔径小。故认为晶粒细化主要归因于加压后烧结时间大幅缩短,晶粒来不及进一步长大。而气孔少则归因于高压下样品中气体排泄更加充分,样品致密度高。

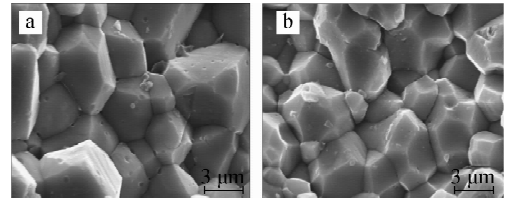


图 5 $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ 烧绿石的 SEM 图

Fig. 5 SEM patterns of $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$

a—3.5 GPa,1 573 K;b—4.0 GPa,1 573 K

3 结论

1) 采用高温高压固相反应法在极短时间(15 min)内成功制备出完全固溶的 $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ 立方烧绿石固化体,较单纯制备 $Gd_2Zr_2O_7$ 烧绿石的合成条件更加温和(本实验的合成温度、压力、时间均有所降低),较其它 $Gd_2Zr_2O_7$ 烧绿石制备方法合成时间(一般不低于 48 h)节约近 200 倍,效率可观。

2) XRD 结果表明,采用高温高压固相反应法合成 $Gd_{1.6}Nd_{0.4}Zr_2O_7$ 立方烧绿石固化体,可显著扩大样品在常温、常压下的相转变压力和温度,增加了烧绿石相的稳定性。

3) SEM 图像表明,样品的微观组织致密,晶粒细小,气孔小且少,较一般合成方法制备的烧绿石品质更加优良。

4) 样品的晶格常数变化规律为:随 Nd 含量的增加及合成温度的升高而逐渐增大,随合成压力的增加而逐渐减小。

实验证明,高温高压固相反应法是一种高效、快速的合成烧绿石及其固化体的方法,本文的研究可为未来开展高放核素工业固化提供一种新的技术途径和基础数据参考。

参考文献:

- [1] WEBER W J, EWIN G R C. Plutonium immobilization and radiation effects[J]. Science, 2000, 289: 2 051-2 052.
- [2] PATWE S J, TYAGI A K. Solubility of Ce^{4+} and Sr^{2+} in the pyrochlore lattice of $Gd_2Zr_2O_7$ for simulation of Pu and alkaline earth metal[J]. Ceram Intern, 2006, 32(5): 545-548.
- [3] MANDAL B P, TYAGI A K. Preparation and high temperature-XRD studies on a pyrochlore series with the general composition $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007,

- 437(1-2): 260-263.
- [4] LIU Zhanguo, OUYANG Jiahu, ZHOU Yu, et al. Preparation and microstructural characterization of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ solid [J]. *Ceram Int*, 2009, 35(6): 2 387-2 392.
- [5] NÄSTREN C, JARDIN R, SOMERS J, et al. Actinide incorporation in a zirconia based pyrochlore $(\text{Nd}_{1.8}\text{An}_{0.2})\text{Zr}_2\text{O}_{7-x}$ (An = Th, U, Np, Pu, Am) [J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182(1): 1-7.
- [6] KUTTY K V G, ASUVATHRAMAN R, MADHAVAN R R, et al. Actinide immobilization in crystalline matrix: A study of uranium incorporation in gadolinium zirconate [J]. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66(2-4): 596-601.
- [7] SYKORA R E, RAISON P E, HAIRE R G. Self-irradiation induced structural changes in the transplutonium pyrochlores $\text{An}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (An = Am, Cf) [J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178(2): 578-583.
- [8] LIAN J, YUDINTSEV S V, STEFANOVSKY S V, et al. Ion beam irradiation of U-, Th- and Ce-doped pyrochlores [J]. *J Alloys Compd*, 2007, 444-445: 429-433.
- [9] EWING R C. The design and evaluation of nuclear-waste forms; Clues from mineralogy [J]. *Canad Miner*, 2001, 39(3): 697-715.
- [10] YUNDINSEV S V, LUKINYKH A N, TOMILIN A A, et al. Alpha-decay induced amorphization of Cm-doped $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [J]. *J Nucl Mater*, 2009, 385(2-3): 200-203.
- [11] TODOROV I T, PURTON J A, ALLAN N, et al. Simulation of radiation damage in gadolinium pyrochlores [J]. *J Phys Condens Matter*, 2006, 18(7): 2 217-2 233.
- [12] MORENO K J, RODRIGO R S, FUENTES A F, et al. Direct synthesis of $\text{A}_2(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$ (A = Gd³⁺, Y³⁺) solid solutions by ball milling constituent oxides [J]. *J Alloy Compd*, 2005, 390(2): 230-235.
- [13] EHARA T, KOTO K, KANAMARU F. Stability and antiphase domain structure of the pyrochlore solid solution in the $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system [J]. *Solid State Ionics*, 1987, 23(1-2): 137-143.
- [14] 唐敬友, 陈晓谋, 潘社奇, 等. 立方烧绿石 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的高温高压合成 [J]. *原子能科学技术*, 2010, 44(4): 394-399.
- TANG Jingyou, CHEN Xiaomou, PAN Sheqi, et al. Synthesis of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore with cubic structure at high pressure and high temperature conditions [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2010, 44(4): 394-399 (in Chinese).
- [15] BOCCACCINI A R, BERTHIER T, SEGLEM S. Encapsulated gadolinium zirconate pyrochlore particles in soda borosilicate glass as novel radioactive waste form [J]. *Ceramics International*, 2007, 33(7): 1 231-1 235.
- [16] 杨建文, 汤宝龙, 罗上庚. 富烧绿石型人造岩石固化模拟铀系元素废液的研究 [J]. *核化学与放射化学*, 2000, 22(3): 178-183.
- YANG Jianwen, TANG Baolong, LUO Shang-geng. Immobilization of simulation actinides in pyrochlore-rich synroc [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2000, 22(3): 178-183 (in Chinese).
- [17] ROHRER G S. Structure and bonding in crystalline materials [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [18] KUTTY K V G, ASUVATHRAMAN R, MADHAVAN R R, et al. Actinide immobilization in crystalline matrix: A study of uranium incorporation in gadolinium zirconate [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66(2-4): 596-601.
- [19] KUMAR N R, CHANDRA N V, SHEKAR C, et al. Pressure induced structural transformation of pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Solid State Commun*, 2008, 147(9-10): 357-359.
- [20] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, RAO G V S. Oxide pyrochlores: A review [J]. *Prog Solid State Chem*, 1983, 15(2): 55-143.