

文章编号: 1004-5929(2009)02-0142-06

CaCrO₄ 与 YCrO₄ 的高压拉曼及晶体结构相变研究

龙有文, 杨留响, 靳常青

(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

摘 要: 利用原位高压拉曼散射的方法, 在 6.0 GPa 及 3.0 GPa 分别观察到锆石型化合物 CaCrO₄ 与 YCrO₄ 压力诱导的晶体结构相变。卸压后的拉曼光谱表明了结构相变的不可逆性。并且, 通过比较与实验的方法, 高压新相被确认为白钨矿相。在锆石-白钨矿相变中, 晶体对称性由 I₄₁/amd (No. 141, Z= 4) 降低为 I₄₁/a (No. 88, Z= 4)。

关键词: 原位高压; 拉曼光谱; 结构相变

中图分类号: O437 文献标识码: A

A Study on High-Pressure Raman Scattering and Crystal Structural Phase Transition of CaCrO₄ and YCrO₄

LONG You-wen, YANG Liu-xiang, JIN Chang-qing

(National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: By using *in situ* high-pressure Raman scattering method, pressure-induced crystal structural phase transition was observed at 6.0 and 3.0 GPa in the zircon-type CaCrO₄ and YCrO₄ compounds, respectively. Pressure-released Raman spectra show that the phase transition is irreversible. Moreover, the high-pressure new phase was determined to be a scheelite structure by means of comparison and experiment. During the zircon-scheelite phase transition, the crystal symmetry was reduced from I₄₁/amd (No. 141, Z= 4) to I₄₁/a (No. 88, Z= 4)

Key words: in situ high pressure; Raman spectrum; structural phase transition

1 引言

锆石型(Zircon-type)与白钨矿型(Scheelite-type)化合物具有 ABX₄ 构型的通用化学式, 式中 A 通常代表碱土与稀土元素, B 可为 Cr、Mo、W、V、Si、P、As 等多种元素, X 可以是 O、F 等元素。在自然界中, 锆石型化合物是普遍存在的。而且, A、B 位可以具有多种不同的电荷组合, 比

如常压下 Ca²⁺ Cr⁶⁺ O₄、Y³⁺ V⁵⁺ O₄、Hf⁴⁺ Si⁴⁺ O₄ 及 Ta⁵⁺ B³⁺ O₄ 等不同电荷耦合的化合物均具有锆石结构。丰富的电荷组合使得材料呈现出各种各样的物理特性, 因而锆石及白钨矿型化合物成为重要的功能材料, 可应用于固态闪烁、固态激光、光电设备等领域^[1-3]。

常压下锆石型化合物的空间群为 I₄₁/amd (D_{4h}¹⁹, No. 141, Z= 4)。如图 1(a) 所示, BX₄ 四

收稿日期: 2007-06-30

面体及 AX₈ 十二面体是构成该化合物的基本结构单元。沿着 α 轴方向, 较大的 AX₈ 十二面体彼此共边相连; 在 e 轴方向, BX₄ 四面体与 AX₈ 十二面体交错共边相连。尽管 BX₄ 四面体中 4 个 B-X 键长相等, 但是, 因与 AX₈ 多面体共用的 2 个 X-X 键长度与其他 4 个不共用的 X-X 键长度不一致, 因此多面体 BX₄ 稍有扭曲, 为非正四面体。研究表明, 锆石化合物晶体构型松散, 且含有较多的结构空隙。因而, 锆石结构对外界温度与压力比较敏感, 低温与高压下往往发生晶体结构的相变。例如, 在较低温度下, 四方锆石型化合物 TbMO₄、DyMO₄ (M = Cr, V) 将转变为正交结构^[4-6]。更普遍的是, 在一定外加压力作用下, 四方锆石结构往往不可逆地转变为另外一种四方白钨矿结构^[7-13]。伴随着这一结构的转变, 晶体结构的对称性降低为 I4₁/a (C_{4h}⁶, No. 88, Z = 4), 材料密度增加约 10%。图 1(b) 显示了四方白钨矿相的晶体结构示意图, 其基本结构单元仍为 BX₄ 四面体与 AX₈ 十二面体。而且实验表明, 在更高压力作用下, 白钨矿相对称性将进一步降低为更加紧密的单斜结构^[14]。此时, B 位原子配位数目将有所增加。由此可见, 锆石型化合物展示了饶有兴趣的高压结构行为。

常压下 CaCrO₄ 与 YCrO₄ 均结晶为四方锆石型晶体结构。本文将通过原位高压拉曼散射的方法, 来研究这两种化合物高压下的结构相变。并且, 利用比较与实验的方法确定了高压相的晶体结构。

2 实验方法

CaCrO₄ 与 YCrO₄ 均使用标准的固相反应方法制备而成^[13]。原位高压由金刚石压砧装置产生, 详细的压力产生与标定方法可参考文献 [10] 和 [12]。各压力下的拉曼光谱由背散射几何配置的方法所获得。实验中所用拉曼设备为法国 JOBIN-YVON 公司生产的 HR800 激光共焦拉曼光谱仪, 激发光源为 $\lambda = 532$ nm 的 Verdi-2 固态激光, 采谱频率范围为 100~1000 cm⁻¹。因 Cr⁵⁺ 离子对热相当敏感, 在 YCrO₄ 的高压拉曼实验中, 激光输出功率 ≤ 1 mW, 采谱时间 > 100 s。受金刚石压砧装置的限制, 样品至激光输出物镜的距离较大 (~ 2 cm)。因此, 为了更好

地进行激光聚焦并收集散射光, 必须使用 25 \times 的显微物镜。以上所有实验均在室温下完成。

3 结果与讨论

图 2 显示了 CaCrO₄ 在不同压力下的拉曼光谱。群论计算表明^[15], 空间群为 I4₁/amd 的锆石结构具有 12 个拉曼激活模式 (2A_{1g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g)。常压时 (0 GPa) 在 CaCrO₄ 粉末样品的拉曼光谱中可观察到 6 个清晰的拉曼峰。根据 Jayaraman 等人描述的方法^[7,8], 它们被认为是对称拉伸模式 $\nu_1(A_g)$, 反对称拉伸模式 $\nu_3(B_g/E_g)$, 对称弯曲模式 $\nu_2(A_g, B_g)$ 及反对称弯曲模式 $\nu_4(B_g, E_g)$ 。文献 [16] 总结指出, 对于锆石型化合物, ν_1 与 ν_3 拉曼振动模式常出现在高频端, ν_2 与 ν_4 振动模式常出现在低频端。而且, $\nu_1(A_g)$ 具有最强的拉曼强度, $\nu_2(B_g)$ 具有最弱的拉曼强度。从图 2 可知, 常压时 CaCrO₄ 的拉曼光谱很好的遵循这个规律。

随着压力增大, 高频端 (800~1000 cm⁻¹) 的拉曼峰显著往较高频率的方向移动, ν_1 与 ν_3 拉曼模式随压力移动的速率分别达到 5.29 cm⁻¹ · GPa⁻¹ 及 5.22 cm⁻¹ · GPa⁻¹, 但低频端 (150~500 cm⁻¹) 拉曼峰移动的速率比较缓慢。同时, 压力的增加可明显导致 $\nu_2(B_g)$ 模式的宽化, 致使该模式在 2.1 GPa 时变得模糊。在 0~4.3 GPa 压力范围内, 所有拉曼峰均来自锆石结构, 没有其他新的拉曼峰的出现。但是, 当压力达到 6.0 GPa 时, 在 878 cm⁻¹ 处出现一个新的拉曼峰。此外, 锆石相拉曼峰的强度大大减弱, 而且 $\nu_4(B_g)$ 模式明显宽化。这些现象表明样品晶体结构相变的发生。当压力进一步增大至 7.7 GPa 时, 在 337 cm⁻¹ 与 920 cm⁻¹ 处观察到另外两个新的拉曼峰, 而且锆石相的 $\nu_4(A_g)$ 模式已经消失。10.5 GPa 以上, 锆石相的拉曼峰已全部消失。在实验所用最高压力 26.2 GPa 时, 所有拉曼峰严重宽化以至不可辨认。高压下静水压条件的降低以及压力驱使的结构无序甚至非晶化都是导致拉曼峰宽化的可能原因。最后, 当压力逐渐释放直到 0.1 GPa 时, 只有新相的拉曼峰出现。并且, 我们把卸压后的样品在常温常压条件下保留一周后再次测试其拉曼光谱时, 仍旧只能观察到新相的拉曼峰。因此, CaCrO₄ 中压力诱导的结构相变是不可逆的。

在此我们将通过与 RVO_4 ($R = Y, Tb, Dy$) 的比较, 来确定 $CaCrO_4$ 高压新相的结构。常压下 $CaCrO_4$ 与 RVO_4 均具有锆石型晶体结构, 相近的晶格参数, 并且 B 位的 Cr^{6+} 离子与 V^{5+} 离子具有相同的外层电子分布 ($3d^04s^0$)。因而可以推断 $CaCrO_4$ 与 RVO_4 应当具有相似的高压结构特性。Jayaraman 及其合作者研究了 RVO_4 的高压拉曼散射, 并在 6~ 8 GPa 压力范

围内观察到材料不可逆的结构相变^[7,8]。此外他们对卸压后的样品进行了 X 光的衍射研究, 确认新相具有白钨矿结构, 空间群为 $I4_1/a$ 。比较可知, $CaCrO_4$ 展示了与 RVO_4 类似的常压与高压拉曼特性。因此, 可以推断 $CaCrO_4$ 的高压新相应为白钨矿结构。这个结果与原位高压同步辐射 X 光衍射所得到的是一致的^[11]。

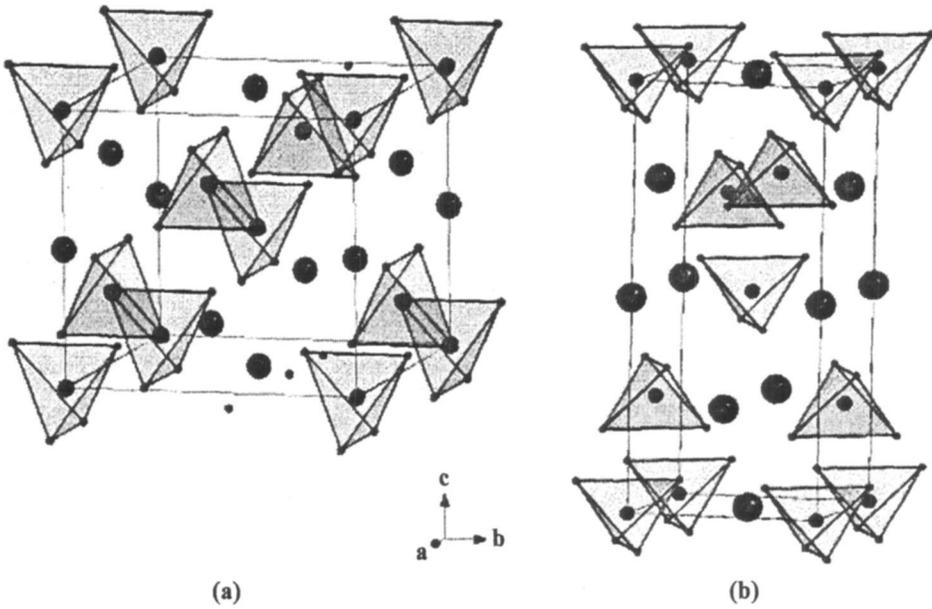


Fig. 1 Crystal structure of the ABX_4 -type (a) zircon and (b) scheelite phase. The large, middle, and small balls present A, B, and X atoms, respectively, and BX_4 tetrahedra are shown

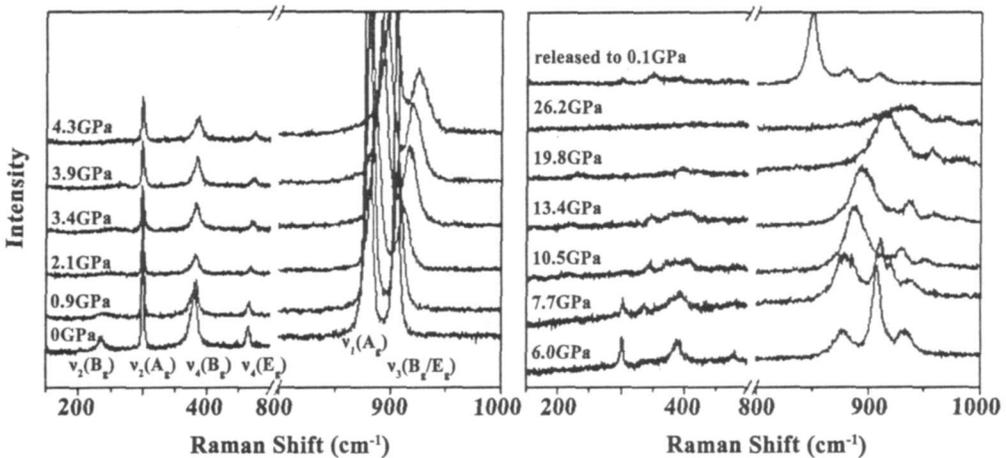


Fig. 2 Raman spectra of $CaCrO_4$ at different pressures

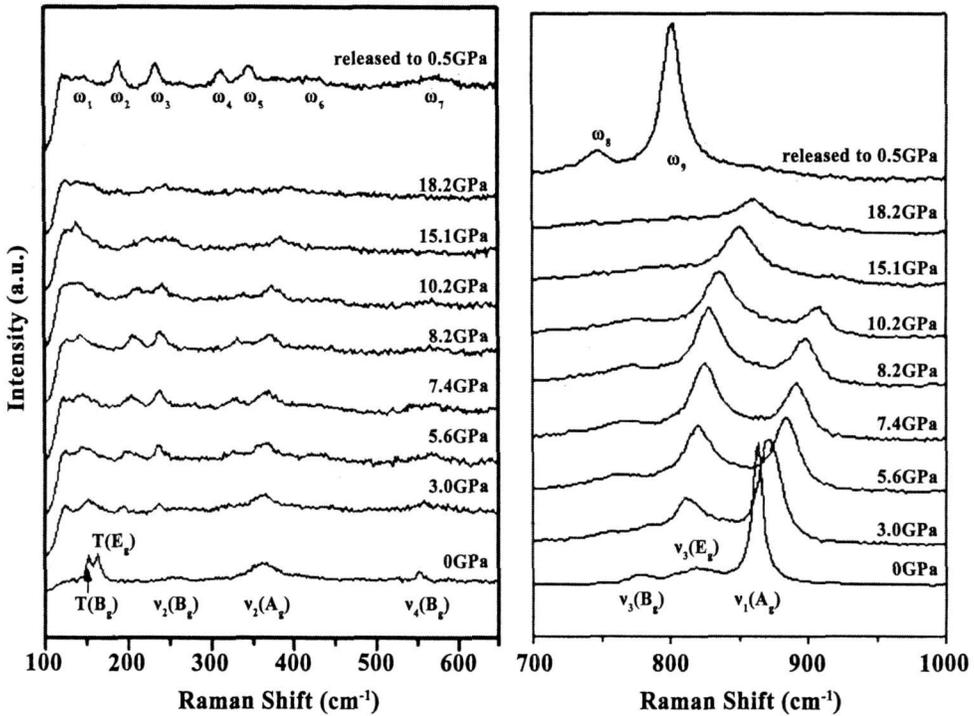


Fig. 3 Raman spectra of YCrO₄ at different pressures

图 3 显示了低频端 (100~ 650 cm⁻¹) 与高频端 (700~ 1000 cm⁻¹) YCrO₄ 的高压拉曼光谱。因为在这两个频率区间内拉曼峰的强度有很大差异, 因此我们分频段显示相应的拉曼光谱。在 YCrO₄ 粉末样品的拉曼谱中, 常压下可观察到 8 个明显的拉曼峰。其中的 6 个可指认为 CrO₄ 四面体的内部振动模式: 即对称拉伸模式 $\nu_1(A_g)$, 反对称拉伸模式 $\nu_3(B_g, E_g)$, 对称弯曲模式 $\nu_2(A_g, B_g)$, 反对称弯曲模式 $\nu_4(B_g)$; 另外 2 个可指认为 CrO₄ 四面体的外部平移模式: $T(B_g, E_g)$ 。正如在 CaCrO₄ 的拉曼光谱中所观察到的, 常压下 YCrO₄ 的 $\nu_1(A_g)$ 拉曼模式具有最强的散射, 而 $\nu_2(B_g)$ 最弱。但不同之处在于后者 $\nu_4(B_g)$ 振动模式的声子频率很大程度上大于前者相应拉曼模式的频率。我们认为, 这与等结构材料内 B 位离子的不同外层电子分布是相关的。

如图 3 所示, 当压力达到 3.0 GPa 时, 低频端钙石相的所有拉曼模式及高频端的 $\nu_3(E_g)$ 模式均已消失, 同时出现 7 个新的拉曼峰, 在图中分别标为 $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_5, \omega_7, \omega_8, \omega_9$ 。这些特征清楚地预示着材料中晶体结构相变的发生。随着

压力进一步增大至 5.6 GPa 时, 可观察到另外 2 个新的拉曼峰 (ω_4, ω_6), 同时钙石相的 $\nu_3(B_g)$ 模式消失。从图中看来, 钙石相的 $\nu_1(A_g)$ 拉曼模式在较大的压力范围内与新相的拉曼峰共存, 直至 15.1 GPa 时才完全消失。此外, YCrO₄ 的拉曼峰随压力增大而宽化的效应已相当明显。当压力达到 18.2 GPa 时, 只有新相的 ω_9 模式可以辨认。随后当压力逐渐释放时, 高压相的拉曼峰慢慢恢复。如图所示, 当压力释放至最低 0.5 GPa 时, 高压新相的拉曼峰全部显示出来, 而钙石相的拉曼峰不再出现。由此可知, 该晶体结构相变也是不可逆的。

根据 YCrO₄ 的高压拉曼光谱可知, 尽管结构相变在 3.0 GPa 开始发生, 但室温下结构的转变是缓慢的, 需要较宽的压力区间 (3.0~ 15.1 GPa)。众所周知, 温度与压力都可以给系统提供相变所需的能量。因此, 我们尝试利用六面顶压机高压合成装置 (可达到的最高压力与温度分别是 6.0 GPa 与 1600 °C), 在一定的压力与温度条件下直接合成 YCrO₄ 的高压相。考虑到高压结构相变的不可逆性, 一旦制备出高压新相, 卸压后该相便能在通常条件下得到很好的保留。

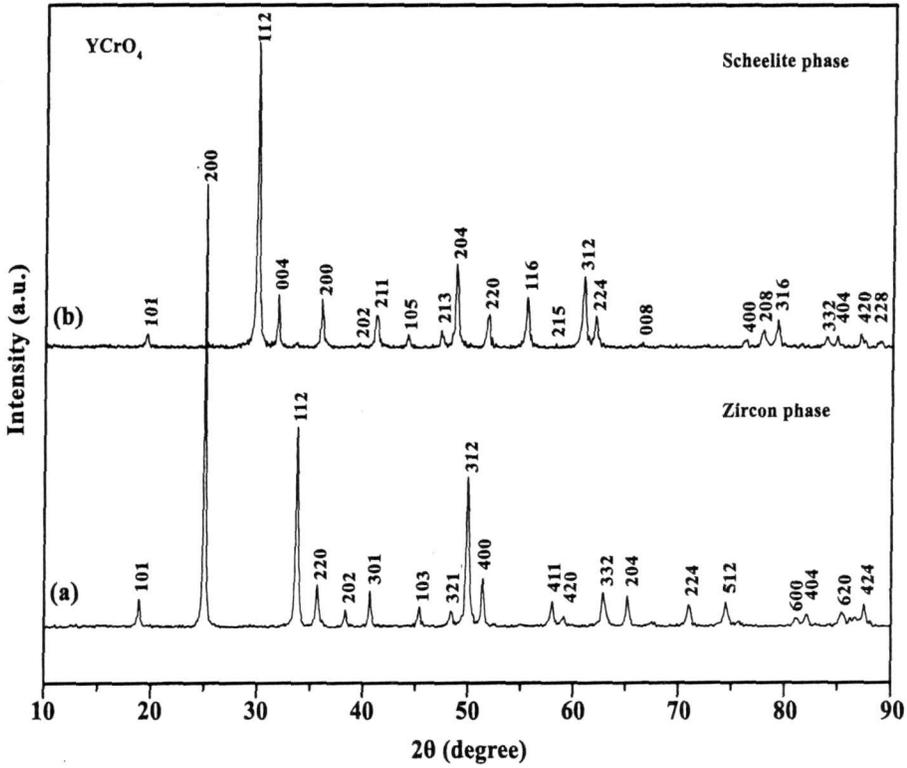


Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns and the corresponding indices for the zircon- and scheelite-type $YCrO_4$

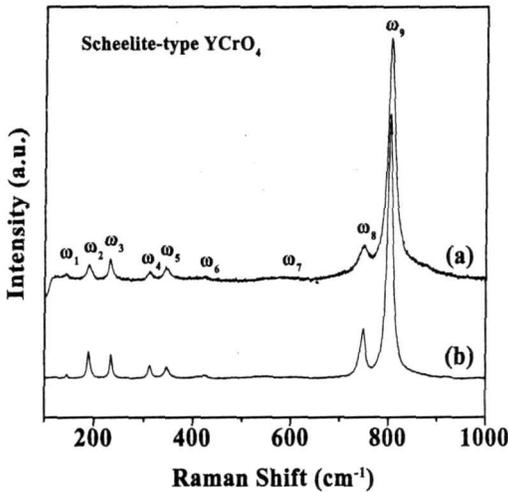


Fig. 5 Raman spectra of (a) the pressure released $YCrO_4$ to 0.5 GPa and (b) the scheelite-type $YCrO_4$ prepared at 6 GPa and 450°C

相的 $YCrO_4$ 的 X 光衍射谱, 谱中所有样品衍射峰均能按各自的空间群指标化。

我们对高压合成的白钨矿样品进行了常压下的拉曼散射测试, 结果如图 5 所示。为了比较, 我们把高压拉曼散射实验中卸压至最低压力时(0.5 GPa)的拉曼光谱在图 5 中也已给出。由图可知, 二者展示了极为相似的拉曼行为。因此, 可以确定高压拉曼散射实验中观察到的新相的确属于白钨矿相, 这与 $CaCrO_4$ 中得到的结果是完全一致的。

4 结论

利用原位高压拉曼散射的方法, 研究了锆石型化合物 $CaCrO_4$ 与 $YCrO_4$ 的高压结构性质。拉曼光谱的急剧变化表明这两种化合物分别在 6.0 GPa 及 3.0 GPa 时发生晶体结构相变。并且, 卸压后的拉曼光谱表明, 材料中压力诱导的结构相变是不可逆的。通过与等结构化合物 RVO_4 的比较, 高压新相被确认为白钨矿相。在这一结构相变中, 晶体对称性由 $I4_1/amd$ 降低为 $I4_1/a$ 。此外, 使用高压高温合成装置, 制备了大

这有利于对高压相的结构和物性进行详细的研究。通过多次尝试, 我们最终在 6 GPa 以及 450°C 的条件下制备出 $YCrO_4$ 的高压新相。并且, 通过 X 光的衍射分析, 新相被确认为白钨矿结构。图 4 显示了锆石相与高压合成的白钨矿

块 YCrO₄ 的白钨矿高压新相。该相展示了与卸压后样品相似的拉曼行为,从而直接证实材料在高压下的锆石-白钨矿相变。

参考文献:

- [1] M G Jani, F L Naranjo, N P Barnes, et al. Diode pumped long-pulse-length Ho: Tm: YLiF₄ laser at 10 Hz [J]. *Opt. Lett.*, 1995, 20: 872– 874.
- [2] N Faure, C Borel, M Couchaud, et al. Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO₄ and NaGd(WO₄) [J]. *Appl. Phys. B: Laser and Optics*, 1996, 63: 593– 598.
- [3] M Nikl, P Bohacek, N Mihokova, et al. Enhanced efficiency of PbWO₄: Mo, Nb scintillator [J]. *J. Appl. Phys.* 2002, 91: 5041– 5044.
- [4] G Buisson, F Tcheou, F Sayetat, et al. Crystallographic and magnetic properties of TbCrO₄ at low temperature (X-ray and neutron experiments) [J]. *Solid State Commun.* 1976, 18: 871– 875.
- [5] R T Harley, W Hayes, S R P Smith. Raman study of phase transitions in rare earth vanadates [J]. *Solid State Commun.* 1971, 9: 515– 517.
- [6] K Tezuka, Y Hinatsu. Magnetic and Crystallographic Properties of LnCrO₄ (Ln = Nd, Sm, and Dy) [J]. *J. Solid State Chem.* 2001, 160: 362– 367.
- [7] A Jayaraman, G A Kourouklis, G P Espinosa, et al. A high-pressure Raman study of yttrium vanadate (YVO₄) and the pressure-induced transition from the zircon-type to the scheelite-type structure [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1987, 48: 755– 759.
- [8] S J Duclos, A Jayaraman, G A Kourouklis, et al. Raman and optical absorption studies of the pressure induced zircon to scheelite structure transformation in TbVO₄ and DyVO₄[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1989, 50: 769– 775.
- [9] K Kusaba, T Yagi, M Kikuchi, et al. Structural considerations on the mechanism of the shock-induced zircon-scheelite transition in ZrSiO₄[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1986, 47: 675– 679.
- [10] Y W Long, W W Zhang, L X Yang, et al. Pressure-induced structural phase transition in CaCrO₄: Evidence from Raman scattering studies [J]. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87: 181901.
- [11] Y W Long, L X Yang, S J You, et al. Crystal structural phase transition in CaCrO₄ under high pressure [J]. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2006, 18: 2421– 2428.
- [12] Y W Long, L X Yang, Y Yu, et al. High-pressure Raman scattering and structural phase transition in YCrO₄[J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 74: 054110.
- [13] Y W Long, L X Yang, Y Yu, et al. Synthesis, structure, magnetism and specific heat of YCrO₄ and its zircon-to-scheelite phase transition [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 75: 104402.
- [14] D Errandonea, J P Porres, F J Manj n, et al. High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO₄ and SrWO₄[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 174106.
- [15] S A Miller, H H Caspers, H E Rast. Lattice vibrations of yttrium vanadate [J]. *Phys. Rev.* 1968, 168: 964– 969.
- [16] A Muller, E J Baran, R O Carer. Vibrational spectra of oxo-, thio-, and selenometallates of transition elements in the solid state [J]. *Struct. Bonding*, 1976, 26: 81– 139.