

HoVO₄ 相变的高压拉曼光谱和理论计算研究*陈元正¹⁾²⁾ 李硕²⁾ 李亮²⁾ 门志伟²⁾ 李占龙²⁾ 孙成林²⁾ 里佐威²⁾ 周密^{1)2)†}

1) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (吉林大学物理学院, 长春 130012)

(2013年5月30日收到; 2013年9月20日收到修改稿)

利用高温固相反应法制备了纯相的 HoVO₄, 并在 0—21.25 GPa 压强范围内测定了 HoVO₄ 的拉曼光谱. 通过分析其拉曼峰的频移和劈裂变化情况, 发现 HoVO₄ 在 9.3 GPa 发生相变. 根据第一性原理选取并优化相似体系的高压晶体结构, 将其与 HoVO₄ 的常压锆石矿型 $I4_1/amd$ 结构进行了能量比较, 确认 HoVO₄ 相变结构为白钨矿型结构 ($I4_1/a$). 研究表明, HoVO₄ 具有 ScVO₄ 和 YVO₄ 体系的从锆石矿型结构 ($I4_1/amd$) 至白钨矿型结构的相变过程. 分析对应结构相的体积随压强的变化, 发现体积坍塌对该相变起重要作用. 上述研究结果有助于了解 HoVO₄ 的高压结构以及该材料在高压特殊条件下的应用.

关键词: 锆石矿型结构, 白钨矿型结构, 拉曼光谱, 第一性原理

PACS: 61.50.Ks, 61.50.-f, 33.20.Fb, 61.50.Ah

DOI: 10.7498/aps.62.246101

1 引言

钒酸盐 RVO_4 ($R = Sc, Y, La-Lu$ 等) 体系在磁学、光学、电子学领域具有广阔的应用前景^[1,2]. 原位高压测量技术和成熟的计算物理方法为钒酸盐的高压结构相研究提供了手段^[3-5]. 通过系列钒酸盐体系的研究, 发现其在高压下的晶体结构主要分为锆石矿、黑钨矿、白钨矿、磷铈钨矿和褐钇铋矿等类型^[4,6-9]. HoVO₄ 作为钒酸盐中一类特殊的化合物, 具有较好的双折射率, 可用于制备激光器件和掺杂纳米材料, 在一些特殊环境(如高压)下, 该材料具有优越的应用价值. 因此, 对其高压晶体结构的研究显得尤为重要.

在常压下, HoVO₄ 的结构与 ScVO₄ 和 YVO₄ 体系一样都具有锆石矿物结构(空间群为 $I4_1/amd$, $Z=4$), V 离子 (V^{5+}) 与 O 构成正四面体结构, Ho 与 O 形成 8 配位^[10,11]. 文献报^[4, 12]道了在 ScVO₄ 和 YVO₄ 体系高压结构中存在高压锆石矿结构 → 白钨矿结构的相变过程. 但是, HoVO₄ 的高压结构

相是否存在白钨矿结构的疑问有待解答.

本文利用高压拉曼光谱和第一性原理的从头计算方法研究了 HoVO₄ 的高压晶体结构. 测量了 HoVO₄ 在 0—21.25 GPa 的高压拉曼光谱, 并分析了 HoVO₄ 拉曼峰在整个压强范围内的频移和劈裂变化现象, 得出了 HoVO₄ 的相变压强. 根据能量最低原理, 发现其在压强大于 10.8 GPa 时最稳定的结构为白钨矿类型. 在理论与实验误差的允许范围内, 计算得到的相变压强与实验数据符合得较好, 证实了 HoVO₄ 在高压下存在锆石矿 → 白钨矿的相变过程.

2 实验与计算方法

2.1 实验

通过 Ho₂O₃ 和 V₂O₅ 传统固相反应获得 HoVO₄ 样品. 首先将粉体在研钵内混合均匀, 加热到 800 °C 并保温 24 h, 然后自然降温到常温, 将粉体再次研磨, 加热至 1000 °C 并保温 24 h. 本文

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11104107)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20110061120008)、中国博士后科学基金(批准号: 20110491320, 2012T50285)和吉林省基础研究计划(批准号: 20130522189JH)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mzhou@jlu.edu.cn

使用的拉曼光谱仪为 Renishaw 公司生产的 InVia 型共聚焦拉曼光谱仪, 激发光源是美国光谱物理公司生产的 160 M 型氩离子激光器, 波长为 514.5 nm, 其通过 50 倍物镜发生背向散射, 激光功率为 12 mW, 积分时间为 30 s. 实验前拉曼光谱仪通过 Si 的 520 cm^{-1} 拉曼线定标. 高压样品池为 Mao-Bell 金刚石压砧, 两金刚石砧面直径为 $500\text{ }\mu\text{m}$. 将 $250\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 T301 钢片预压到 $80\text{ }\mu\text{m}$, 然后钻直径为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的孔, 将 HoVO_4 和红宝石 (直径约为 $10\text{ }\mu\text{m}$) 装入压腔内. 压腔内的压强通过红宝石荧光测定. 所有的测量都在室温下进行.

2.2 计算方法

利用密度泛函理论 (DFT) 和投影缀加平面波 (PAW) 的 VASP^[13] 程序计算总能量 (焓), 平面波的截断能取 600 eV 时满足收敛. 电子交换关联采用的是广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式的交换关联函数^[14]. 选取 Ho, V, O 元素的 PAW 赝势, 其对应的电子轨道分别为 $4f^{11}6s^2$, $3d^34s^2$, $2s^22p^2$. 原子弛豫选取 Monkhorst-Pack 的 K 点^[15], 并确保每个原子的焓收敛到 1 meV 以内. 对于 $I4_1/amd$, $P2/c$, $I4_1/a$, $P2_1/c$ 和 $C2/c$ 这些不同的结构, 选取相同的能量收敛精度 (10^{-5}).

3 结果与分析

在常压下, HoVO_4 的晶体结构为 $I4_1/amd$, 分子点群为 D_{4h} . 其中 VO_4 的振动模式分为内模和外模两部分. 外模分为 VO_4 的翻转 (T) 和旋转 (R) 模式, 内模分为四种模式 ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$). VO_4 具有的拉曼活性模式为

$$\Gamma = A_{1g}(\nu_1, \nu_2) + B_{1g}(2T, \nu_3, \nu_4) + B_{2g}(\nu_2) + E_g(2T, R, \nu_3, \nu_4).$$

拉曼谱线可划分为 $250\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ 和 $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ 两部分, 其中低频区主要是弯曲振动模式, 高频区主要由对称伸缩振动 $\nu_1(A_{1g})$ 模式和反对称伸缩振动 $\nu_3(B_g)$ 和 $\nu_3(E_g)$ 模式组成.

图 1 所示为在 $0\text{--}21.25\text{ GPa}$ 压强范围内 HoVO_4 的拉曼光谱图. 从图 1 可以看出, 在常温常压下制备样品所对应的拉曼谱线与 HoVO_4 $I4_1/amd$ 结构的拉曼谱线一致, 进而确认了 Ho_2O_3 和 V_2O_5 固相反应合成了 HoVO_4 化合物. 在常压

下呈现出 6 条明显的拉曼谱线, 发现 914 cm^{-1} [$\nu_1(A_{1g})$] 拉曼谱线的峰强最大, 与 ScVO_4 的拉曼谱线^[12] 相似, 这说明 $I4_1/amd$ 结构中有明显的 V—O 键作用. 对于 VO_4 的弯曲模式, 观察到了 494 cm^{-1} [$\nu_4(B_{1g})$], 356 cm^{-1} [$\nu_2(A_{1g})$] 和 263 cm^{-1} [$\nu_2(B_{2g})$] 三个振动峰.

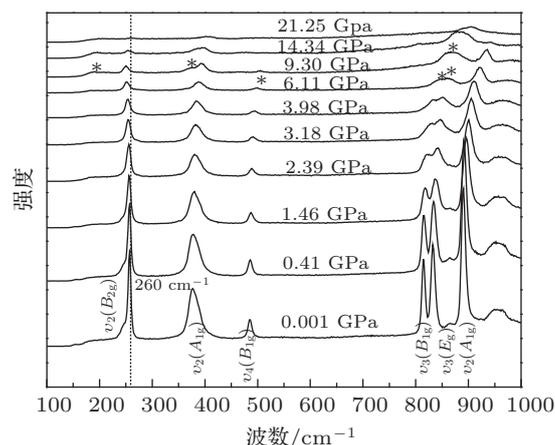


图 1 在 $0\text{--}21.25\text{ GPa}$ 压强范围内 HoVO_4 的拉曼光谱

从图 1 可以看出, 817 cm^{-1} [$\nu_3(B_{1g})$] 拉曼峰随压强的增加逐渐减弱. 在压强大于 9.3 GPa 的情况下, 494 cm^{-1} [$\nu_4(B_{1g})$] 拉曼峰消失, 并且 815 cm^{-1} [$\nu_3(B_{1g})$] 与 826 cm^{-1} [$\nu_3(E_g)$] 拉曼峰合并成一个峰, 其半高宽明显增加. 在低波数区, 同时观察到 185 和 375 cm^{-1} 两个微弱的新峰出现. 拉曼谱线的变化表明 HoVO_4 在 9.3 GPa 压强下发生了相变. 为了进一步验证该相变, 我们分析了在整个压强区间内拉曼峰随压强的频移变化, 结果如图 2 所示. 除了 263 cm^{-1} [$\nu_2(B_{2g})$] 拉曼峰外, 所有的拉曼峰随压强的增加发生蓝移. 在 $0\text{--}9.3\text{ GPa}$ 和 $9.3\text{--}21.25\text{ GPa}$ 两个压强区间内, 拉曼峰的频移随压强的增大发生明显变化. 将样品卸压到常压, 发现经过高压-卸压过程后的拉曼谱图与常压的拉曼谱图明显不一样, 但仍保留了高压拉曼峰的形貌 (图 3), 表明该相变为不可逆过程. 值得注意的是, $\nu_2(B_{2g})$ 出现了负的压强频移系数, 反映出 V—O 键长随压强的非连续性变化和该模式的软化 (红移), 进而也反映出其体积的非连续性变化. 这导致该晶体结构随压强的增加发生扭曲, 说明该常压下的结构 $I4_1/amd$ 在高压下是不稳定的. 而 $\nu_4(B_{1g})$ 和 $\nu_3(E_g)$ 的拉曼峰变化反映出体积坍塌和相变现象. 事实上, 文献 [4] 报道了一个相似的体系 (YVO_4) 在 5.9 GPa 压强下

发生体积坍塌, 从 $I4_1/amd$ 相变成 $I4_1/a$ 结构, 这也进一步表明 HoVO_4 在 9.3 GPa 压强下发生相变.

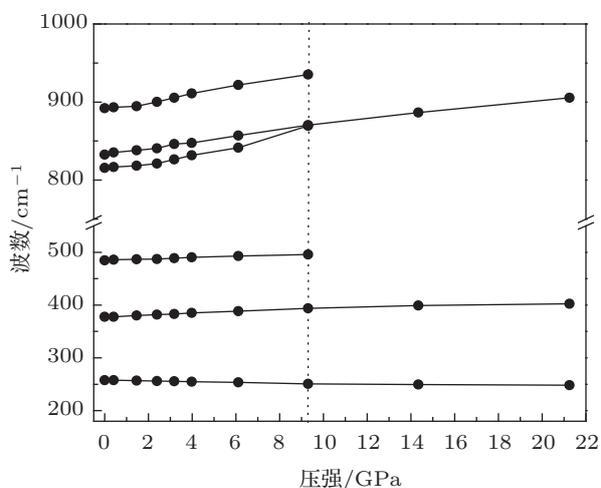


图 2 在 0—21.25 GPa 区间内的拉曼峰随压强的平移变化

为了进一步确认 HoVO_4 相变的结构, 我们利用 DFT 和 PAW 计算焓的变化以寻找能量最稳定的结构. CrVO_4 ^[16], YVO_4 ^[4], GdVO_4 ^[5], LuVO_4 ^[10], ScVO_4 ^[12] 等相似体系在高压下的晶体结构如下: 锆石矿 ($I4_1/amd$, $Z = 4$), 黑钨矿 ($P2/c$, $Z = 2$), 白钨矿 ($I4_1/a$, $Z = 4$), 磷铈钨矿 ($P2_1/c$, $Z = 4$), 褐钨铋矿 ($C2/c$, $Z = 4$), 如图 4 所示. 将它们作为 HoVO_4

的高压候选结构. 用 Ho 原子替代候选结构的阳离子, 将得到的结构在 0—30 GPa 内进行优化, 并与 HoVO_4 的常压锆石矿 $I4_1/amd$ 结构进行能量比较, 计算得到的焓差随压强的变化如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 当压强大于 10.8 GPa 时, 白钨矿结构 ($I4_1/a$) 的焓最低. 说明 HoVO_4 体系在压强大于 10.8 GPa 时最稳定结构为白钨矿. 在实验与理论允许的误差范围内, 计算得到的相变压力点同本文实验得到的相变压强 (9.3 GPa) 相一致.

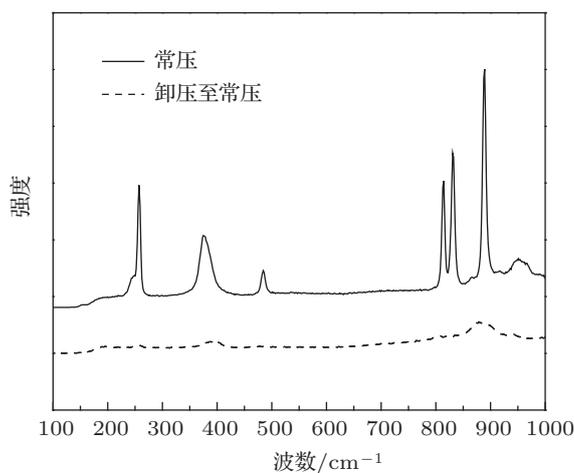


图 3 样品的常压拉曼谱和经高压卸压至常压的拉曼谱

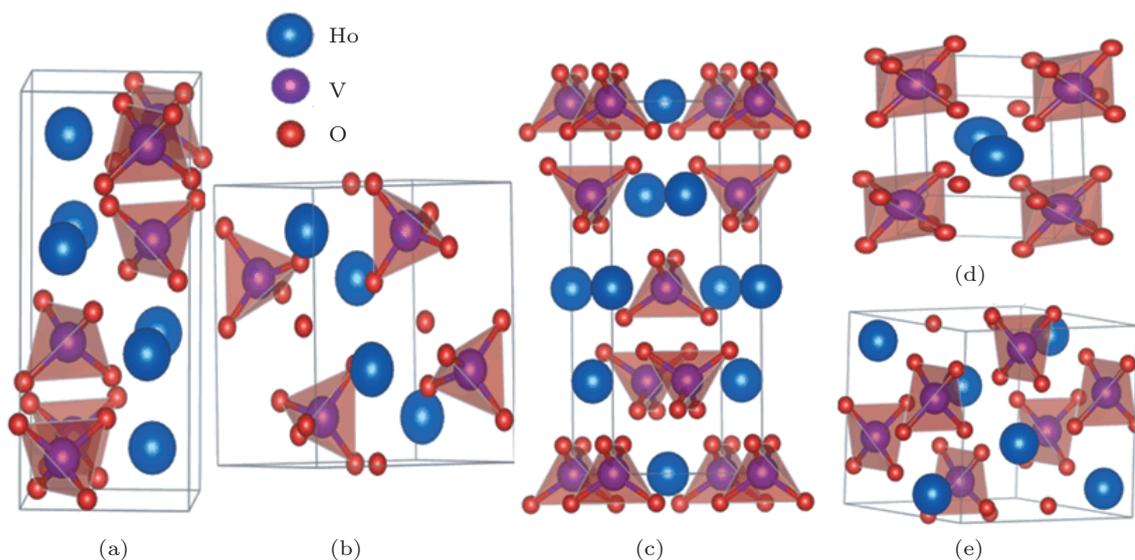


图 4 相似体系的晶体结构图 (a) 褐钨铋矿; (b) 磷铈钨矿; (c) 白钨矿; (d) 黑钨矿; (e) 锆石矿

白钨矿为四方 $I4_1/a$ 结构, 如图 4(c) 所示 V 与 O 同样构成正四面体, Ho 占据在相邻 VO_4 结构单元间, 每个 Ho 周围近邻三个 VO_4 正四面体. 在压强

为 12 GPa 时, 它的优化结构参数为 $a = b = 5.165 \text{ \AA}$, $c = 11.795 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; 原子占位为 $\text{Ho}(0, 0.5, 0.75)$, $\text{V}(0, 0.5, 0.25)$, $\text{O}(0.25, 0.368, 0.171)$. 该结

构满足 C_{4h}^d 点群, 有以下 13 种拉曼活性模式:

$$\Gamma = \nu_1(A_g) + \nu_2(A_g) + \nu_2(B_g) + \nu_3(B_g) + \nu_3(E_g) + \nu_4(B_g) + \nu_4(E_g) + R(A_g) + R(E_g) + 2T(B_g) + 2T(E_g).$$

在相变压强点 9.3 GPa 附近, 图 1 中谱线变化明显的是对称伸缩振动 $\nu_1(A_g)$ 模式的峰变宽, 这与其他钒酸盐相似, 表明 HoVO_4 结构向低对称的四方 $I4_1/a$ 相转变.

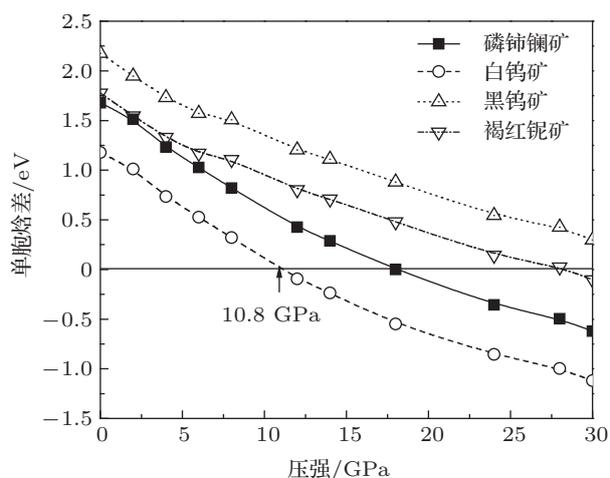


图 5 相关候选结构与锆石矿结构的单胞焓差随压强的变化

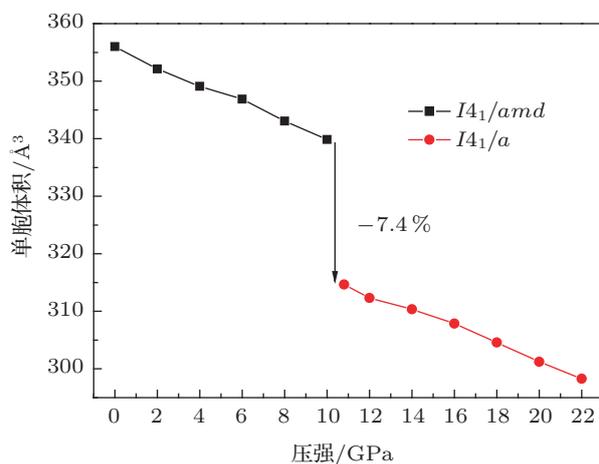


图 6 $I4_1/amd$ 和 $I4_1/a$ 结构单胞体积在对应压强范围内的变化

为了解 HoVO_4 相变机制, 分析了 $I4_1/amd$ 和 $I4_1/a$ 结构单胞体积随压强的变化, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以发现, 从 $I4_1/amd \rightarrow I4_1/a$ 单胞

的体积陡然坍塌了 -7.4% . 这是由于压力使原子间距离变短, 形成更稠密的原子排布所致. 对应的体积减小量 (ΔV) 比压强增加量 (ΔP) 绝对数值大, 因而 $\Delta(PV)$ 对焓形成负增加量, 使得在压强大于 10.8 GPa 时 $I4_1/a$ 的焓比 $I4_1/amd$ 的焓更低, 从而形成更稳定的结构. 在 $I4_1/a$ 结构中, 每个阳离子周围围绕着 4 个同类型阳离子和 8 个不同类型阳离子. 所有阳离子按面心立方排布占据格点, 其阳离子间距离约为 $3.6\text{--}4.5 \text{ \AA}$, 约等于晶格参数 c/a 的 2 倍. 在这两个结构中, $V\text{--}O$ 都形成 VO_4 正四面体, $V\text{--}O$ 键的振动频率在 900 cm^{-1} , 随压强的增加导致 $V\text{--}O$ 键长变短, 使得其振动频率向高波数方向移动. 然而, 在 $I4_1/amd$ 与 $I4_1/a$ 相变阶段 $V\text{--}O$ 的振动频率有软化现象, 说明 $V\text{--}O$ 键长随压强的增强有非连续变化, 类似的变化也存在于 TbVO_4 和 DyVO_4 中 [17,18].

4 结论

在高温条件下, 我们通过 Ho_2O_3 和 V_2O_5 固相反应法制备了 HoVO_4 , 并测量了在 $0\text{--}21.25 \text{ GPa}$ 内 HoVO_4 的高压拉曼光谱. 分析 HoVO_4 拉曼峰的平移和劈裂变化可知, 在压强大于 9.3 GPa 时, 观察到 494 cm^{-1} [$\nu_4(B_{1g})$] 拉曼峰消失, 815 cm^{-1} [$\nu_3(B_{1g})$] 与 826 cm^{-1} [$\nu_3(E_g)$] 两个拉曼峰合并成一个峰. 同时还分析了在整个压强区间内拉曼峰随压强的平移变化, 发现它们随压强的平移在 $0\text{--}9.3 \text{ GPa}$ 和 $9.3\text{--}21.25 \text{ GPa}$ 区间内呈现出明显变化, 拉曼谱线的变化表明 HoVO_4 在 9.3 GPa 发生相变. 通过第一性原理探索其对应的相变结构, 选取了相似体系的多个高压结构, 与 HoVO_4 的常压锆石矿结构 ($I4_1/amd$) 进行能量比较, 发现在压强大于 10.8 GPa 时最稳定的结构为白钨矿类型. 在理论与实验误差允许的范围内, 计算得到的相变压力点与本文的实验数据相符合, 表明 HoVO_4 体系同 ScVO_4 和 YVO_4 体系一样在高压下有一个不可逆的从锆石矿结构至白钨矿结构的相变过程. 通过分析 $I4_1/amd$ 和 $I4_1/a$ 结构体积随压强的变化, 发现体积坍塌对该相变起重要作用.

- [1] Shafi S P, Kotyk M W, Cranswick L M D 2009 *Inorg. Chem.* **48** 10553
 [2] Mullica D F, Sappenifield E L, Abraham M M, Boatner L A 1996 *Inorg. Chim. Acta* **248** 85
 [3] Errandonea D, Lacomba-Perales R, Ruiz-Fuertes J, Segura A, Achary S N, Tyagi A K 2009 *Phys. Rev. B* **79** 184104
 [4] Manjon F J, Rodriguez-Hernandez P, Munoz A, Romero A H, Errandonea D, Syassen K 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075202
 [5] Zhang C C, Zhang Z M, Dai R C, Wang Z P 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 18279
 [6] Panchal V, Errandonea D, Segura A, Rodriguez-Hernandez P, Munoz A, Lopez-Moreno S, Bettinelli M 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 043723
 [7] Ruiz-Fuertes J, Lopez-Moreno S, Errandonea D, Pellicer-Porres J 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 083506
 [8] Bandiello E, Errandonea D, Martinez-Garcia D, Santamaria-Perez D, Manjon F J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 024108
 [9] Errandonea D 2005 *Phys. Status Solidi B* **242** R125
 [10] Au C T, Zhang W D 1997 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** 1195
 [11] Santos C C, Silva E N, Ayala A P, Guedes I 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 053511
 [12] Panchal V, Manjon F J, Errandonea D, Rodriguez-Hernandez P, Lopez-Solano J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 064111
 [13] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
 [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [15] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
 [16] Lopez-Moreno S, Errandonea D 2012 *Phys. Rev. B* **86** 104112
 [17] Duclos S J, Jayaraman A, Espinosa G P, Cooper A S, Maines G R 1989 *J. Phys. Chem. Solids* **50** 769
 [18] Harley R T, Hayes W, Smith S R P 1971 *Solid State Commun.* **9** 515

Study of phase transition of HoVO_4 under high pressure by Raman scattering and *ab initio* calculations*

Chen Yuan-Zheng¹⁾²⁾ Li Shuo²⁾ Li Liang²⁾ Men Zhi-Wei²⁾ Li Zhan-Long²⁾
 Sun Cheng-Lin²⁾ Li Zuo-Wei²⁾ Zhou Mi^{1)2)†}

1) (State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 30 May 2013; revised manuscript received 20 September 2013)

Abstract

The aim of this work is to confirm that the HoVO_4 has a zircon-to-scheelite phase transition as reported in ScVO_4 and YVO_4 . Firstly, we prepare HoVO_4 samples used in the experiments by solid state reaction of appropriate quantities of pre-dried Ho_2O_3 and V_2O_5 . And the Raman spectra of HoVO_4 are measured in a pressure range from ambient pressure to 21.25 GPa at room temperature by using a diamond anvil cell. The discontinuities on Raman mode shifts and the occurrence of new Raman bands provide strong evidence for a phase transition at 9.3 GPa. Secondly, *ab initio* calculations are performed and the results reveal a zircon-type ($I4_1/amd$) to scheelite-type ($I4_1/a$) structure in this phase transition. The results are compared with those previously reported for the relevant ScVO_4 and YVO_4 with a common zircon-to-scheelite phase transition, mainly duo to volume collapses. The results in this work may improve our understanding of the high phase and structure of HoVO_4 and benefit the application of this material.

Keywords: zircon-type structure, scheelite-type structure, Raman spectrum, first principle

PACS: 61.50.Ks, 61.50.-f, 33.20.Fb, 61.50.Ah

DOI: 10.7498/aps.62.246101

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104107), the Specialized Research Foundation for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20110061120008), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 20110491320, 2012T50285), and the Research Foundation for Basic Research of Jilin Province, China (Grant No. 20130522189JH).

† Corresponding author. E-mail: mzhou@jlu.edu.cn