

# 正磷酸盐晶体 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 高温拉曼光谱研究\*

张季<sup>1)2)3)</sup> 王迪<sup>1)</sup> 张德明<sup>1)</sup> 张庆礼<sup>1)†</sup> 万松明<sup>1)</sup> 孙敦陆<sup>1)</sup> 殷绍唐<sup>1)</sup>

1) (中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) (安徽新华学院, 合肥 230088)

(2012年9月18日收到; 2013年1月11日收到修改稿)

测量了碱土金属正磷酸盐  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  常温及高温拉曼光谱, 对拉曼振动模式进行指认, 并分析了晶体拉曼振动光谱及晶体结构在高温下的变化. 在温度升高的过程中, 拉曼振动频率向低频移动且振动峰宽度展宽, 晶体中的 P-O 平均键长随温度升高而变长, 但 O-P-O 的键角并未发生变化. 晶体在 900 °C 以下无结构相变发生.

**关键词:**  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ , 高温拉曼光谱, 振动模式, 高温结构

**PACS:** 78.30.Er, 61.50.Ah, 63.20.Dj

**DOI:** 10.7498/aps.62.097802

## 1 引言

碱土金属正磷酸盐,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  是稀土离子  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Yb}^{2+}$  重要的荧光材料掺杂基质<sup>[1-4]</sup>. 在地球科学中, 锶和钡的正磷酸盐与相应元素的正钒酸盐和砷酸盐有着相同的晶形结构<sup>[5-7]</sup>. 并且  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  与  $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  同属于磷钙石结构, 由于后者是磷灰石的分解物, 故被认为是上地幔中大量亲岩元素和稀土元素的重要寄主, 且结构稳定<sup>[8,9]</sup>. 因此,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  作为稀土元素的寄主在深地幔中也可能具有稳定的结构.  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体在常态和高压环境下的物理性质被广泛研究<sup>[10-13]</sup>. 然而, 碱土金属正磷酸盐  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  在高温情况下的物理行为未见报道. 本文对晶体随温度变化的高温拉曼光谱进行测量, 并对主要谱峰进行了识别和指认, 重点分析了晶体在高温下的拉曼光谱特征和结构特征, 以及升温过程中的结构变化规律.

晶体结构分析表明<sup>[14,15]</sup>,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  结构相同, 同属三角晶系, 具有  $R-3m$  (No. 166,  $Z=3$ ) 空间对称性, 如图 1 所示. 在晶体结构中, 磷原子与周围的氧原子形成四配位结构, 在  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体中, 其中一个 P-O 键长为 1.542 Å, 其余三个 P-O 键长均为 1.549 Å. 对于  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ , 相应的 P-O 键长分别为 1.522 Å 和 1.549 Å, 磷氧构成稍有形变的四面体结构; 而金属阳离子则有两种原子占位: 其中, Ba(1) 或 Sr(1) 格位周围有 12 个氧, 平均键长为 2.986 Å; Ba(2) 或 Sr(2) 格位周围有 10 个氧, 平均键长为 2.865 Å. 沿着  $c$  轴方向, 磷氧四面体与金属离子多面体按照  $\text{PO}_4\text{-M}(2)\text{O}_{12}\text{-M}(2)\text{O}_{10}\text{-PO}_4$  的顺序依次排列成链, 构成  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体的特征结构.

## 2 实验部分

实验样品采用标准的固相合成法制备. 把一定比例的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{MCO}_3$  ( $M = \text{Ba}$  和  $\text{Sr}$ ) 粉末充分混合, 在 30 MPa 的压力下压成直径 6 mm 的薄

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50932005, 51102239, 90922003, 51172236, 91122021) 和安徽省自然科学基金 (批准号: KJ2013B106) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zql@aiofm.ac.cn

饼并放置在马弗炉中, 温度升至 1300 K 煅烧 48 h 成相. 把制备好的样品进行 XRD 分析以确保样品成  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  单相.

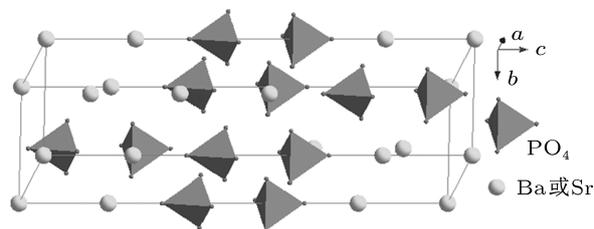


图1  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体结构

$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  的高温拉曼光谱由高温拉曼光谱仪测量得到. 实验装置包括两部分: 共焦显微拉曼光谱仪 (Jobin Y'von LABRAM HR800) 和样品高温加热炉. 共焦显微拉曼光谱仪采用 LD 抽运脉冲激光器作为激光输出光源; 激光波长 532 nm, 输出功率 60 mW, 激光光束由 Olympus BH-2 显微镜聚焦. 光路采用背散射共焦收集系统, 聚焦于单色仪的入射狭缝上, 狭缝宽度为 300  $\mu\text{m}$ . 单色仪最高分辨率 0.2  $\text{cm}^{-1}$ , 积分时间 2 s, 步长 2  $\text{cm}^{-1}$ . 样品的显微形态可以通过显微目镜直接观察也可通过安装在光谱仪上的电荷耦合器件 (CCD) 把显微图像显示在显示屏上. 高温加热炉带有水冷与温控装置, 待测样品被置于炉腔内的 12 mm  $\times$  7 mm  $\times$  2 mm 铂金舟内, 温控精度 1  $^\circ\text{C}$ . 将样品置于铂金舟内, 实验首先记录了  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  样品在常温下的拉曼光谱, 然后缓慢升温, 到达每个测试温度下控温 5 min 达到热平衡后, 记录下当前温度的拉曼光谱. 最后, 对观测的拉曼光谱进行扣除背底修正.

### 3 结果与分析

由于  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体同属  $R-3m$  ( $D_{3d}^5$ ) 空间群, 根据因子群分析二者具有相同的振动模式<sup>[10]</sup>, 属于拉曼活性的振动模式如下:

$$\Gamma = 5A_{1g} + 6E_g. \quad (1)$$

在这 11 个拉曼振动模式中, 属于  $\text{PO}_4$  四面体的内振动有 6 个模式. 两个反对称伸缩振动 ( $A_{1g} + E_g$ ,  $\nu_3$ ), 一个对称伸缩振动 ( $A_{1g}$ ,  $\nu_1$ ), 两个形变弯曲振动 ( $A_{1g} + E_g$ ,  $\nu_4$ ) 和一个弯曲振动 ( $E_g$ ,  $\nu_2$ ). 此外, 外振动模式包括  $\text{PO}_4$  四面体的平动模 ( $A_{1g} + E_g$ ),

Ba 和 Sr 的平动模 ( $A_{1g} + E_g$ ) 和  $\text{PO}_4$  四面体的天平动 ( $E_g$ ).

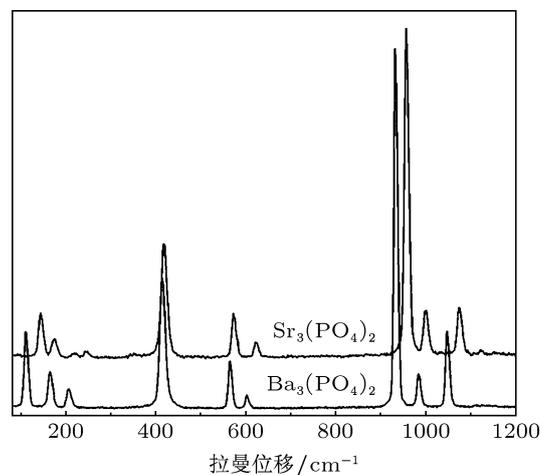


图2  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体常温拉曼光谱

图 2 显示了室温下  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体的拉曼光谱. 由于两种晶体结构相同, 二者的拉曼光谱也十分相似. 400  $\text{cm}^{-1}$  以上的六个振动峰相互对应, 在 400  $\text{cm}^{-1}$  以下的振动峰差别很大. 据此, 我们可以推断 400  $\text{cm}^{-1}$  以上的六个振动峰均来自  $\text{PO}_4$  四面体的内振动, 而 400  $\text{cm}^{-1}$  以下的振动峰则为  $\text{PO}_4$  和 Ba-O 或 Sr-O 振动引起的外振动模式. 规则的  $\text{PO}_4$  四面体具有 4 支简正振动模:  $\nu_1$  ( $A_1$ )938  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$  ( $E$ )420  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$  ( $F_2$ )1017  $\text{cm}^{-1}$  和  $\nu_4$  ( $F_2$ )515  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>. 对于  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体, 1073 和 999  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_3$  ( $A_{1g} + E_g$ ), 956  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_1$  ( $A_{1g}$ ), 622 和 572  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_4$  ( $A_{1g} + E_g$ ), 417  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_2$  ( $E_g$ ), 外振动模式出现在 242, 213, 174 和 143  $\text{cm}^{-1}$  处; 对于  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体, 1047 和 983  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_3$  ( $A_{1g} + E_g$ ), 931  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_1$  ( $A_{1g}$ ), 602 和 564  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_4$  ( $A_{1g} + E_g$ ), 413  $\text{cm}^{-1}$  对应  $\nu_2$  ( $E_g$ ), 外振动模式在 205, 165 和 110  $\text{cm}^{-1}$  处被观察到. 具体峰位和振动模式列于表 1 中. 通过比较  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  与  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  相应的内振动模式可以看出, 前者的拉曼振动频率普遍高于后者, 这是因为  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  中 P-O 键长短于  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  的缘故, 这与参考文献 [14, 15] 给出的结果是相同的.

图 3 显示了  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体随温度变化的拉曼光谱. 在温度升高的过程中, 各拉曼振动模式的频率都存在不同程度的移动, 各个模式的频移量随温度变化情况显示在图 4 中. Popovic 研究发现在磷酸盐晶体中 P-O 键长与拉曼振动频率存在如下线性关系<sup>[18]</sup>:

表1 Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的峰位和振动模式

Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		
实验值	文献 [10]	实验值	文献 [10]	
143	143	110	113	外振动
174	174	165	166	模式
213	218	—	—	
242	244	205	207	
417	418	413	413	v <sub>2</sub> (E <sub>g</sub> )
572	573	564	563	v <sub>4</sub> (A <sub>1g</sub> + E <sub>g</sub> )
622	622	602	601	
956	954	931	929	v <sub>1</sub> (A <sub>1g</sub> )
999	997	983	980	v <sub>3</sub> (A <sub>1g</sub> + E <sub>g</sub> )
1073	1071	1047	1043	

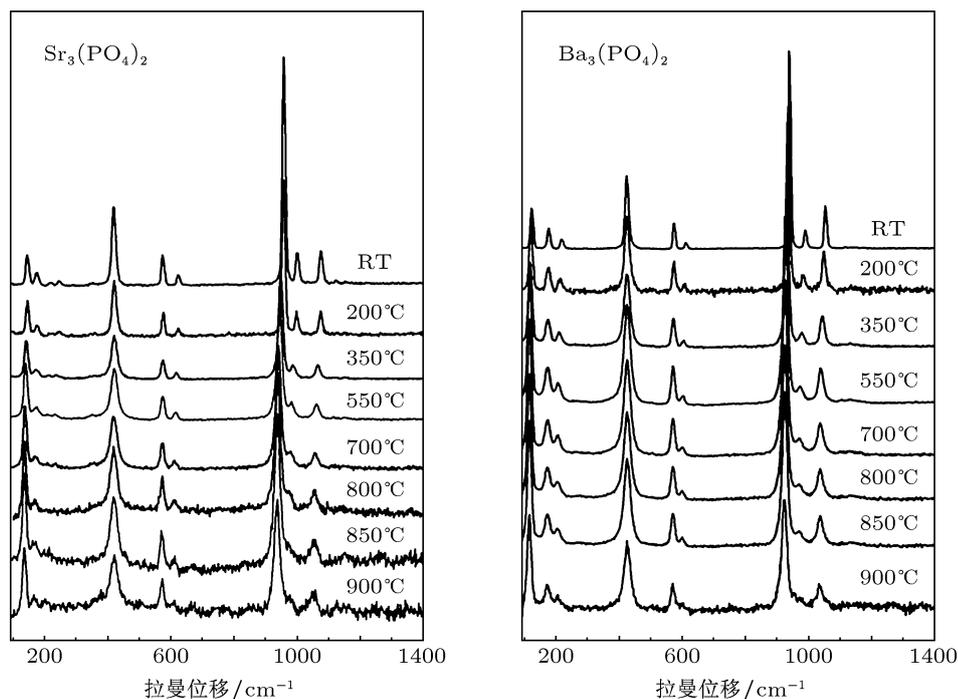


图3 Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体变温拉曼光谱

$\nu = a + bR$  ( $a = 6.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b = -34.3 \text{ pm}^{-2}$ ),  $\nu$  为表征 P-O 伸缩振动模的拉曼频移量,  $R$  为晶体中原子处于平衡位置时 P-O 平均键长. 随着温度的升高, 晶体的拉曼振动频率发生变化, 表明了晶体中原子间的距离随温度改变.

对 Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体而言, 二者有着相同的变化规律. 首先, 拉曼振动频率越高, 频移量越大. Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体在 1075 cm<sup>-1</sup> 振

动峰移动了 19 cm<sup>-1</sup>, 965 cm<sup>-1</sup> 振动峰移动了 15 cm<sup>-1</sup>; Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体在 1047 cm<sup>-1</sup> 振动峰移动了 20 cm<sup>-1</sup>, 931 cm<sup>-1</sup> 振动峰移动了 20 cm<sup>-1</sup>. 而 Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体的 564 和 413 cm<sup>-1</sup> 振动峰, Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体的 572 和 417 cm<sup>-1</sup> 振动峰只是在 2 个波数间震荡. 由此可见, PO<sub>4</sub> 四面体的伸缩振动比弯曲振动对温度变化更为敏感. 表现在结构上, P-O 键长随温度升高而变长, 但 O-P-O 的键角并未

随温度升高而变化,这与  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  晶体中  $\text{SiO}_4$  四面体随温度变化相似<sup>[19]</sup>. 另一方面,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体的外振动模式分别出现 6—9  $\text{cm}^{-1}$  的频移量,表明晶体中金属阳离子与其周围氧原子间的键长也随温度的升高而增长. 然而,在温度升高的过程中,拉曼振动峰未见分裂或合并现象,表明晶体在 900  $^{\circ}\text{C}$  以下没有结构相变发生.

随着温度升高,拉曼峰强度和线宽随温度也发生明显变化. 表征晶体内振动模式的拉曼峰,如  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  的 931 振动峰,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  的 956 振动

峰,其拉曼峰强度随着温度的升高而减弱,这与  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  晶体变温拉曼光谱显示出同样的变化趋势<sup>[19]</sup>;但是,表征晶体外振动模式的拉曼峰,如  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  的 110 峰,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  的 143 振动峰,其拉曼峰强度随着温度的升高反而增强. 此外,随着温度的升高,不论是外振动还是内振动模式的拉曼峰宽都有所展宽. 拉曼峰宽的变化是物质无序性的表现,随着温度的升高,晶体中原子平衡键距和键角呈现一定宽度的分布成为拉曼峰展宽的主要原因.

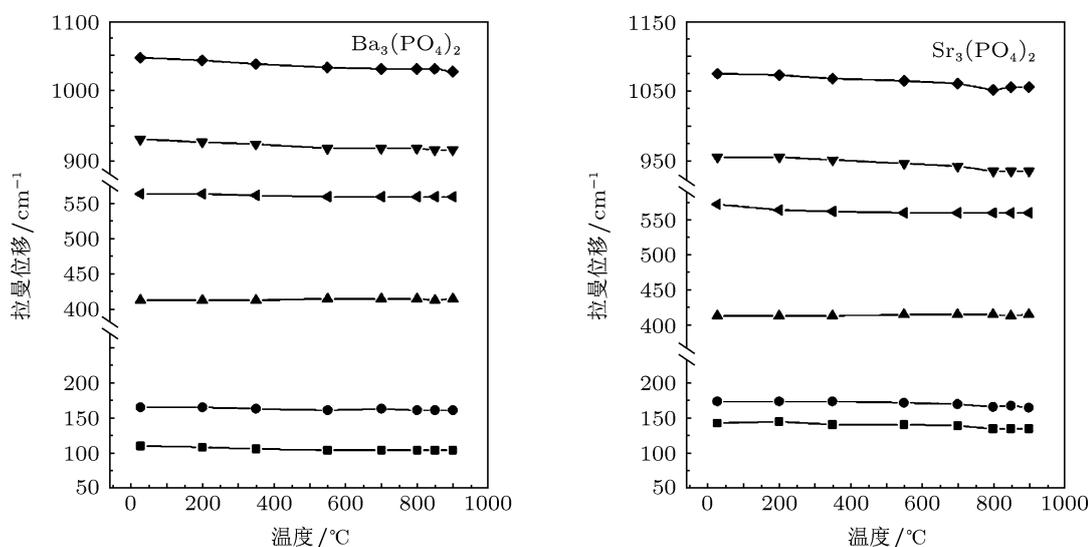


图4  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体拉曼振动模式频率随温度的变化

## 4 结论

本文测量了  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体常温及高温拉曼振动光谱,指认了拉曼振动模式,并根据晶体的高温拉曼振动光谱分析了晶体随温度升高的结构变化. 随着温度的升高,拉曼振动频率向

低频移动且振动峰宽度展宽, P-O 平均键长随温度而变长,但 O-P-O 的键角并未发生变化. 这种变化在高温趋于稳定,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体在 900  $^{\circ}\text{C}$  以下没有相变发生,晶体的结构在高温条件下表现出很强的稳定性.

- [1] Looney J R, Brown J J 1971 *J Electrochem. Soc.* **118** 470
- [2] Lizzo S, Klein Nagelvoort E P, Erens R, Meijerink A, Blasse G 1997 *J. Phys. Chem. Solids* **58** 963
- [3] Toma S Z 1984 *J. Lumin.* **31** 727
- [4] Dorenbos P 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 2645
- [5] Zachariassen W H 1948 *Acta Crystallogr.* **1** 263
- [6] Durif A 1959 *Acta Crystallogr.* **12** 420
- [7] Süsse P, Burger M J 1970 *Z. Krist.* **131** 161
- [8] Murayama J K, Nakai S, Kato M, Kumazawa M 1986 *Phys. Earth Planet. Inter.* **44** 293

- [9] Sugiyama K, Tokonami M 1987 *Phys. Chem. Miner.* **15** 125
- [10] Zhai S, Liu A, Xue W, Song-Solid Y 2011 *State Communications* **151** 276
- [11] Mooney R W, Toma S Z, Goldsmith R L 1968 *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30** 1669
- [12] Poloznikova M E, Fomichev V V 1994 *Russ. Chem. Rev.* **63** 399
- [13] Popović L, Manoun B, de Waal D 2002 *J. Alloys Compd.* **343** 82
- [14] Sugiyama K, Tokonami M 1990 *Mineral. J.* **15** 141
- [15] Manoun B, Popović L, de Waal D 2003 *Powder Diffr.* **18** 122
- [16] Yano T, Kunimine N, Shibata S, Yamane M 2003 *J. Non-Cryst. Solids.*

321 137

- [17] Kugel G E, Brehat F, Wyncke B, Fontana M D, Marnier G, Carabatos-Nedelec C, Mangin J 1988 *J. Phys. C: Solids. State. Phys.* **2** 5565  
 [18] Popović L, de Waal D, Boeyens J C A 2005 *J. Raman Spectrosc.* **36** 2

- [19] Qiu H L, Wang A H, You J L 2005 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **25** 222 (in Chinese) [仇怀利, 王爱华, 尤静林 2005 光谱学与光谱分析 **25** 222]

## Temperature-dependent Raman spectroscopic study on orthophosphates $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ \*

Zhang Ji<sup>1)2)3)</sup> Wang Di<sup>1)</sup> Zhang De-Ming<sup>1)</sup> Zhang Qing-Li<sup>1)†</sup>  
 Wan Song-Ming<sup>1)</sup> Sun Dun-Lu<sup>1)</sup> Yin Shao-Tang<sup>1)</sup>

1) (*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Nahui Xin Hua University, Hefei 230088, China*)

( Received 18 September 2012; revised manuscript received 11 January 2013 )

### Abstract

Temperature-dependent Raman spectroscopic study on orthophosphates  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  were carried out up to 900 °C. The change of Raman lines and crystal structure has been investigated at high-temperatures. It is found that all the Raman lines exhibit a decrease in frequency shifts and the width of the Raman lines increases with the increase in temperature. The P-O bond lengths in the crystal increase in high-temperature, but the O-P-O bond angles have less change. No phase changes have been observed under 900 °C.

**Keywords:**  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ , high temperature Raman spectrum, vibration mode, high temperature structure

**PACS:** 78.30.Er, 61.50.Ah, 63.20.Dj

**DOI:** 10.7498/aps.62.097802

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50932005, 51102239, 90922003, 51172236, 91122021), and the Natural Science Foundation of Nahui Province, China (Grant No. KJ2013B106).

† Corresponding author. E-mail: zql@aiofm.ac.cn