

高压物理学报

BiFeO₃ 高压拉曼光谱研究

韩茜, 吴也, 黄海军

引用本文:

韩茜, 吴也, 黄海军. BiFeO₃ 高压拉曼光谱研究 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(5): 051202.

HAN Xi, WU Ye, HUANG Haijun. High Pressure Raman Investigation of BiFeO₃ [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(5): 051202.

[当期更多内容 >>](#)

您可能感兴趣的其他文章:

[高氯酸钠高压相变的拉曼光谱证据](#)

何运鸿, 田雨, 赵慧芳, 姜峰, 谭大勇, 肖万生

DOI: 10.11858/gywlxb.20180543

[高压下 Fe_{0.5}O_{2.2}S_{5.3} 的熔化温度](#)

冯磊, 黄海军, 冷春蔚, 杨刚

DOI: 10.11858/gywlxb.2017.06.004

[四甲基硅烷的高压拉曼散射研究](#)

秦振兴, 张建波

DOI: 10.11858/gywlxb.2016.05.005

[人工翡翠的高温高压合成及表征](#)

胡艺, 贺端威, 胡启威, 刘方明, 刘银娟, 王永坤, 张瑜

DOI: 10.11858/gywlxb.2015.04.001

[NaCl-O₂ 体系高温高压化学反应的拉曼光谱证据](#)

田雨, 刘雪廷, 何运鸿, 赵慧芳, 姜峰, 谭大勇, 肖万生

DOI: 10.11858/gywlxb.2017.06.003

BiFeO₃ 高压拉曼光谱研究*

韩 茜, 吴 也, 黄海军

(武汉理工大学理学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: BiFeO₃ 是少数在室温下同时具有铁电有序和铁磁有序的多铁材料之一。BiFeO₃ 在室温下呈扭曲的三方钙钛矿结构, 满足 *R3c* 空间群。通过六面顶大压机在高温高压下合成纯的 BiFeO₃ 粉晶, 并结合高压拉曼光谱测试技术, 得到了 0~44 GPa 压强下 BiFeO₃ 的拉曼光谱。结果表明: 随着压强的增加, 低波数的拉曼峰逐渐向高波数迁移并展宽, 位于 145、177 和 231 cm⁻¹ 的拉曼峰强度逐渐减弱。第一次相变发生在 5 GPa 左右, 位于 145 cm⁻¹ 左右的拉曼峰消失, 与此同时在 217 cm⁻¹ 左右出现新的拉曼峰。当压强增加到 11 GPa 时, 明显观察到位于 340 cm⁻¹ 左右的拉曼峰出现, 而低波数 (<200 cm⁻¹) 的拉曼峰则全部消失, 标志 BiFeO₃ 发生第二次相变, 转为正交晶系的 *Pnma* 结构。压强增加到 38 GPa 时, BiFeO₃ 发生第三次相变, 位于 340 cm⁻¹ 左右的拉曼峰消失, 谱线上不存在明显的拉曼峰, BiFeO₃ 可能由正交晶系的 *Pnma* 结构转变为 *Pnmm* 结构或高对称的立方晶系结构。

关键词: BiFeO₃; 高压; 拉曼光谱; 相变

中图分类号: O521.23 **文献标识码:** A

多铁材料是指在一定温度范围内同时具有两种或两种以上铁性体特征的材料, 铁性体特征包括铁电性(反铁电性)、铁磁性(反铁磁性)、铁弹性(反铁弹性)等^[1-4]。BiFeO₃ 是少数在室温下同时具有铁电性和铁磁性的单相多铁材料之一。BiFeO₃ 的铁电居里转变温度为 1104 K, 反铁磁尼尔转变温度为 643 K。BiFeO₃ 在室温下为扭曲的三方钙钛矿结构, 空间群为 *R3c*。自从 20 世纪 60 年代 BiFeO₃ 被发现以来, 其结构和性质已有广泛的研究。高压下 BiFeO₃ 晶体结构变化一直是研究的热点。2006 年, Ravindran 等^[5]通过第一性原理计算预测, 当压强升高到 13 GPa 时, BiFeO₃ 将从 *R3c* 结构转变为正交相 *Pnma* 结构。Haumont 等^[6]和 Guennou 等^[7]的研究也证实了这一点。但是 Haumont 等^[6]认为在 BiFeO₃ 从 *R3c* 结构转变为正交相 *Pnma* 的过程中, 还存在一个不确定的过渡相; 随后他们采用 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)测试确定了过渡相为单斜晶系 *C2/m*^[8]。而 Guennou 等^[7]则认为在 *R3c* 和 *Pnma* 之间还存在 3 种过渡的正交相。至今在 0~20 GPa 压强范围内, BiFeO₃ 晶体结构的变化一直存在争议。

图 1 列出了 2006 年以来关于 BiFeO₃ 在高压下结构变化的部分研究结果。由图 1 可以看出, BiFeO₃ 从 *R3c* 结构完全转变为正交相 *Pnma* 发生在 10 GPa 左右。在 40 GPa 以上的高压区, BiFeO₃ 的结构变化依旧存在一定争议。随着压强的升高, 正交相 *Pnma* 可能转变为正交相 *Pnmm*, 也可能转变为更高对称性的立方晶系。

原位 XRD 测试和拉曼光谱测试是获得高压下结构转变行为最主要的两种测试方法。本研究利用原位拉曼光谱和金刚石压腔(Diamond Anvil Cell, DAC)技术, 测量 0~44 GPa 下 BiFeO₃ 的拉曼光谱。

* 收稿日期: 2017-12-26; 修回日期: 2018-02-25

基金项目: 973 项目(2014CB845904); 国家自然科学基金(41322028); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2015 III 035, 2014 VII 006)

作者简介: 韩 茜(1993—), 女, 硕士, 主要从事高压下钙钛矿结构测试研究. E-mail: hanxi@whut.edu.cn

通信作者: 黄海军(1976—), 男, 教授, 主要从事高压物理与固体地球物理研究. E-mail: hjhuang@whut.edu.cn

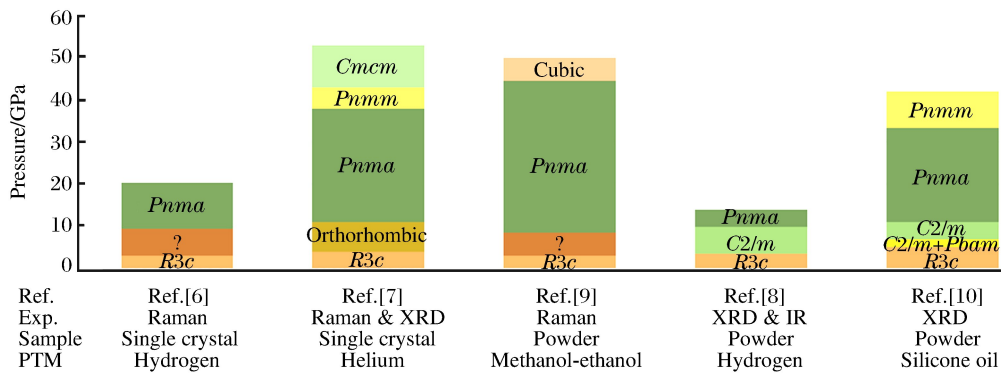


图 1 BiFeO₃ 的高压拉曼光谱测试实验结果总结(其中 PTM 代表传压介质)

Fig. 1 Schematic summary of Raman of BiFeO₃ (Where PTM denotes pressure transmitting medium)

1 实 验

BiFeO₃ 粉晶采用六面顶大压机在高温高压下合成^[11]。将高纯金属氧化物 Bi₂O₃ (纯度 ≥ 99.9%) 和 Fe₂O₃ (纯度 ≥ 99.9%) 粉末按化学计量比混合, 研磨均匀后利用模具压制成片。样品置于钨样品腔中, 采用叶蜡石为传压介质, 石墨管加热。将立方体组装块放入六面顶大压机中, 在 3 GPa 压强下加热至 800 °C, 保温 15 min 后降低加热功率使样品温度降至室温, 然后缓慢卸压。合成的样品通过充分研磨后进行铜靶 X 射线衍射测试, 对样品进行结构分析。

高压拉曼光谱实验中使用对称型金刚石压腔对 BiFeO₃ 粉晶进行加压, 金刚石对顶砧台面直径为 300 μm。采用厚度为 250 μm 的金属铌作为垫片, 垫片预压厚度约为 40 μm, 样品孔直径约为 120 μm。BiFeO₃ 样品经充分研磨后被压成薄片放入样品腔内, 充入氩气作为传压介质, 在靠近样品的位置放一颗红宝石, 通过红宝石的荧光峰计算压强^[12]。原位拉曼光谱测试在型号为 Omni-λ500 的国产三光栅拉曼光谱仪上完成, 激发光源为 532 nm 激光, 测量波数范围为 0~500 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

常压下 BiFeO₃ 粉晶样品的 X 射线衍射谱如图 2 所示。仪器型号为德国布鲁克 AXS 公司生产的 D8 Advance X 射线衍射仪, 扫描步长为 0.02°, 扫描范围为 10°~80°。

从图 2 中可以看出, BiFeO₃ 样品 XRD 图谱的每个衍射峰均能指标化为 R3c 结构, 无多余的衍射峰。这说明所合成的 BiFeO₃ 粉晶样品为纯相结构, 没有其他杂相。相比于传统的固相烧结法, 高压下合成 BiFeO₃ 纯相具有加热时间短、化学反应彻底的优势。

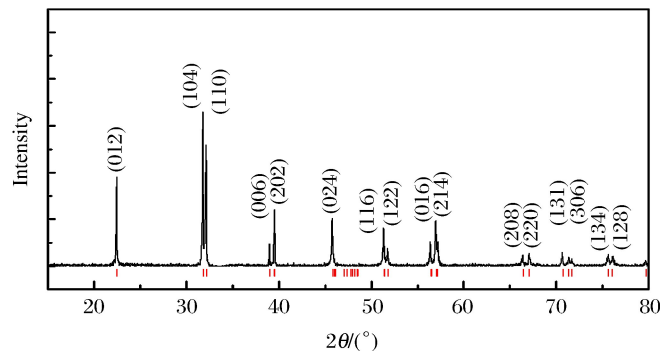


图 2 常温常压下 BiFeO₃ 粉晶样品的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of BiFeO₃ powder at ambient conditions

2.2 微结构表征

图 3 为 BiFeO₃ 粉晶粉末样品的扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 二次电子像。仪器型号为 JSM-IT300, 放大倍数为 500 倍, 加速电压为 20 kV。

由图 3 中可以看出, BiFeO₃ 晶粒比较均匀, 晶粒边缘清晰, 粒径 (直径) 约为 10 μm。图 4 为 BiFeO₃ 粉末样品经过镀碳处理后测得的元素能谱图 (Energy Dispersive Spectrum, EDS)。元素 Bi 和 Fe 的摩尔比约为 1 : 1。

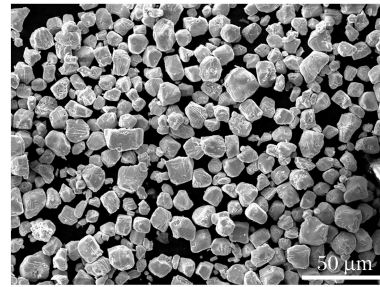


图 3 BiFeO₃ 样品 SEM 像

Fig. 3 SEM image of BiFeO₃ sample

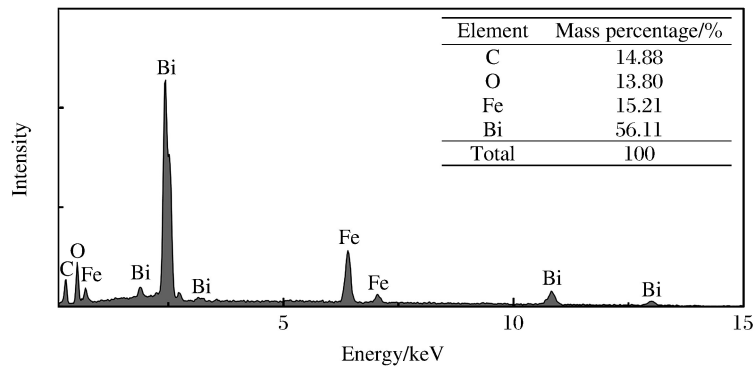


图 4 BiFeO₃ 样品的元素能谱图

Fig. 4 EDS spectrum of BiFeO₃ sample

2.3 高压拉曼光谱分析

图 5 为 BiFeO₃ 粉晶在不同压强下的拉曼光谱。在室温下, BiFeO₃ 样品为扭曲的三方钙钛矿结构, 空间群为 *R3c*。根据群论分析, $\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_1 + 9E$, 其中只有 *A*₁ 模式位于 100 cm⁻¹ 以下。从图 5 可以看出, 随着压强的升高, 低波数的拉曼峰开始向右迁移并变宽。位于 145、177 和 231 cm⁻¹ 的拉曼峰逐渐减弱, 表明 BiFeO₃ 晶体结构开始发生变化。直到压强升至 5 GPa 左右, 位于 145 cm⁻¹ 的拉曼峰消失, 与此同时在 217 cm⁻¹ 处出现新的拉曼峰, 标志着 BiFeO₃ 发生第 1 次相变。由 BiFeO₃ 拉曼振动模式随压强的变化 (见图 6) 可以看出, 大约 5 GPa 时, 177 cm⁻¹ 处的拉曼峰突然向高波数偏移, 与 Yang 等^[9] 的实验结果一致。第 2 次相变发生在 11 GPa 左右, 位于 340 cm⁻¹ 处的拉曼峰显现, 与此同时低波数 (<200 cm⁻¹) 拉曼峰消失, 谱线上只剩下两个明显的拉曼振动峰。Buhot 等^[13] 的实验显示: 在 BiFeO₃ 转变为 *Pnma* 结构时, 整条谱线上仅有两个明显的拉曼峰; 并且随着压强的增大, 高波数的拉曼峰向右偏移, 而低波数的拉曼峰向左偏移。这说明在 13.3 GPa 时, BiFeO₃ 已经完全转变为正交晶系 *Pnma* 结构。Guennou 等^[7] 和 Haumont 等^[8] 的实验显示, BiFeO₃ 从 *R3c* 结构转变为 *Pnma* 结

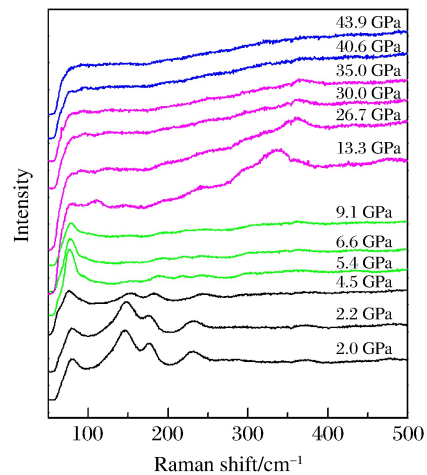


图 5 不同压强下 BiFeO₃ 的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of BiFeO₃ under different pressures

构的过程中存在一个过渡相,可能为正交晶系或者单斜晶系 $C2/m$ 。由此可以暂时推论, BiFeO_3 在 5~11 GPa 的压强区间内,可能处于从 $R3c$ 结构向正交晶系 $Pnma$ 结构转变的过渡结构,确定其空间群还需要进一步的 XRD 实验。随着压强的继续增加,位于 340 cm^{-1} 处、属于正交晶系 $Pnma$ 结构的拉曼峰强度逐渐减弱,并在压强达到 40.6 GPa 之后消失。此时谱线上并无任何明显的拉曼振动峰,说明 BiFeO_3 在 38 GPa 左右处发生了第 3 次结构相变。根据前人研究结果, BiFeO_3 在 40 GPa 附近可能会由 $Pnma$ 结构转变为 $Pnmm$ 或更高对称性的立方晶系结构,拉曼光谱无法给出高压相的晶体结构,还需通过高压下的原位 XRD 实验确定。

3 结 论

通过六面顶大压机在高温高压下合成了纯的 BiFeO_3 粉晶样品,并结合金刚石压腔和拉曼光谱测试,得到了 BiFeO_3 粉晶在高压下拉曼光谱的变化。结果表明, BiFeO_3 粉晶在 0~44 GPa 的压强变化过程中发生了 3 次结构相变:(1) 在 5 GPa 左右, BiFeO_3 由常压下扭曲的 $R3c$ 结构可能转变为单斜晶系 $C2/m$ 或者特征峰不明显的正交晶系;(2) 在 11 GPa 左右, BiFeO_3 进一步转变为正交晶系 $Pnma$ 结构;(3) 在 38 GPa 附近, BiFeO_3 发生第 3 次结构转变,可能由正交晶系 $Pnma$ 结构转变为 $Pnmm$ 结构或更高对称的立方晶系。整体相变过程与 Yang 等^[9]的实验结果类似,在 5~11 GPa 的过渡区间和 38 GPa 以上的压强区间不能确定晶体结构。 BiFeO_3 高压相的具体晶体结构将在之后的研究中结合原位高压 XRD 实验确定。

参考文献:

- [1] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, et al. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures [J]. *Science*, 2003, 299(5613): 1719-1722.
- [2] GUENNOU M, VIRET M, KREISEL J. Bismuth-based perovskites as multiferroics [J]. *Comptes Rendus-Physique*, 2015, 16(2): 182-192.
- [3] GILIOLI E, EHM L. High pressure and multiferroics materials; a happy marriage [J]. *IUCrJ*, 2014, 1(6): 590-603.
- [4] CHEONG S W, MOSTOVOY M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(1): 13-20.
- [5] RAVINDRAN P, VIDYA R, KJEKSHUS A, et al. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO_3 [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(22): 4070-4079.
- [6] HAUMONT R, BOUVIER P. Raman scattering of the model multiferroic oxide BiFeO_3 : effect of temperature, pressure and stress [J]. *Phase Transitions*, 2006, 79(12): 1043-1064.
- [7] GUENNOU M, BOUVIER P, CHEN G S, et al. Multiple high-pressure phase transitions in BiFeO_3 [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(17): 4327-4331.
- [8] HAUMONT R, BOUVIER P, PASHKIN A, et al. Effect of high pressure on multiferroic BiFeO_3 [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(18): 1-10.
- [9] YANG Y, BAI L G, ZHU K, et al. High pressure Raman investigations of multiferroic BiFeO_3 [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(38): 1-5.

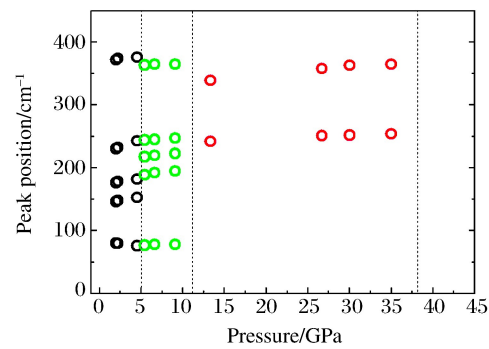


图6 不同压强下 BiFeO_3 的振动模式

Fig. 6 Pressure dependence of all the vibrational modes of BiFeO_3 sample

- [10] ZHANG X L, WU Y, ZHANG Q, et al. Pressure-induced phase transitions of multiferroic BiFeO₃ [J]. Chinese Physics C, 2013, 37(12): 109-113.
- [11] 鄂元龙, 贾洪声, 马根龙, 等. BiFeO₃ 的高压合成及其结构和形貌研究 [J]. 通化师范学院学报, 2015, 36(12): 32-35.
- E Y L, JIA H S, MA G L, et al. High pressure synthesis of BiFeO₃ and the studies of its structure and morphology [J]. Journal of Tonghua Normal University, 2015, 36(12): 32-35.
- [12] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research Solid Earth, 1986, 91(B5): 4673-4676.
- [13] BUHOT J, TOULOUSE C, GALLAIS Y, et al. Driving spin excitations by hydrostatic pressure in BiFeO₃ [J]. Physical Review Letters, 2015, 115(26): 1-5.

High Pressure Raman Investigation of BiFeO₃

HAN Xi, WU Ye, HUANG Haijun

(School of Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: BiFeO₃ is one of the most promising multiferroics that exhibits both magnetic and ferroelectric properties above room temperature. The room-temperature structure of BiFeO₃ is a highly rhombohedrally distorted perovskite with space group *R3c*. In this study, we prepared BiFeO₃ powder under high temperature and high pressure using multi-anvils, and investigated the phase transition of BiFeO₃ in the 0–44 GPa range combining with Raman spectrum. Upon compression, the low-frequency Raman modes of BiFeO₃ shift to higher angles and become broadening, and the vibrational modes at 145, 177 and 231 cm⁻¹ begin to decrease. The first phase transition takes place at the pressure of about 5 GPa, shown by the disappearance of the mode at 145 cm⁻¹ and the emergence of the mode at 217 cm⁻¹. The second phase transition is indicated by the emergence of the mode at 340 cm⁻¹ and the disappearance of the mode below 200 cm⁻¹ at 11 GPa. After this phase transition, the structure of BiFeO₃ transfers to orthorhombic phase *Pnma*. The third phase transition takes place at the pressure of 38 GPa, all the Raman modes including the mode at 340 cm⁻¹ disappear, and the structure of BiFeO₃ may transfer to cubic or higher symmetry orthorhombic crystals.

Keywords: BiFeO₃; high-pressure; Raman spectrum; phase transition