高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

DOI：10.11858/gywlxb.20251269

高压下层状钙钛矿 $Sr_2Ta_2O_7$ 陶瓷中晶格动力学与相变的拉曼散射研究*

钱超[1,2]，亓文明[2,3]，MATTURSUN Abliz[4]，胡清扬[2]，王元元[1]，董洪亮[2]，陈斌[2]

(1. 上海第二工业大学能源与材料学院，上海 201209；
2. 北京高压科学研究中心，上海 201203；
3. 山东理工大学物理与光电工程学院，山东 淄博 255000；
4. 华东师范大学极性材料与器件教育部重点实验室，上海 200062)

摘要：铌钽酸盐 $Sr_2Ta_2O_7$ 是一种空间群为正交 *Cmcm* 相的陶瓷，凭借其在多铁性材料领域的潜在应用前景，已成为近年来的研究热点。然而，静水压力对其复杂晶格结构的调控机制及相变行为尚未明确，这在一定程度上限制了对该材料“结构-性能”关系的深入理解。利用原位高压拉曼光谱技术，系统研究了高达 30 GPa 压力范围内正交 *Cmcm* 相 $Sr_2Ta_2O_7$ 的晶格动力学响应特性，这是该材料体系迄今报道的最高压力研究。结果表明：当压力达到 5 GPa 时，材料的拉曼振动模式出现显著变化，这一现象源于对称性破缺引发的相变，对应从公度相到非公度相的转变，与既往相关 $Sr_2Nb_2O_7$ 的研究结论一致；随着压力进一步升高至 20 GPa，材料可能发生第二次相变，该相变过程为与晶格无序化密切相关的一级相变，但高压相的具体晶体结构仍有待未来进一步确认。拉曼光谱分析结果提示，该高压相的结构畸变可能遵循正交→单斜的转变路径。

关键词：高压；钙钛矿；相变；拉曼光谱

*收稿日期：2025-11-27；修回日期：2025-12-25
基金项目：国家自然科学基金（42150101）；国家重点研发计划（2021YFA0718900）
作者简介：钱 超（1998—），男，硕士研究生，主要从事高压钙钛矿材料结构与性能研究.
E-mail：chao.qian@hpstar.ac.cn
通信作者：亓文明(1993—)，男，博士，主要从事高压下凝聚态物理、光学与地球物理研究.
E-mail：wenming.hp@outlook.com
王元元(1983—)，女，博士，教授，主要从事微纳尺度载流子输运性质研究.
E-mail：wangyuanyuan@sspu.edu.cn
董洪亮(1983—)，男，博士，副研究员，主要从事高压等极端条件下材料的合成、结构、物性以及服役行为研究. E-mail：hongliang.dong@hpstar.ac.cn
陈 斌（1968—），男，博士，研究员，主要从事高压物理研究. E-mail：chenbin@hpstar.ac.cn

最新录用，非最终出版稿

通式为 $A_2B_2O_7$的层状钙钛矿材料，凭借其优异的铁电性能与光催化活性，在“金属-绝缘体-金属”（MIM）电容器、紫外光催化剂及其他能源相关半导体器件领域展现出重要应用潜力[1-4]。对于钙钛矿类材料而言，温度或压力的改变往往会诱发晶体相变，进而使单一化合物呈现出多样化的物理特性，然而，其高压下的相变路径、临界压力及相变机制尚未见报道，因此静水压条件下简单钙钛矿化合物的相变规律研究已成为相关领域的活跃方向与重点研究内容。前人通过原位高压 X 射线衍射（XRD）、拉曼光谱、中子散射及热力学性质表征等多种实验手段，并结合第一性原理计算与分子动力学模拟，开展了系统研究并形成以下核心共识[5-6]：

（a）当 A 位阳离子与 B 位阳离子的半径比（MA/MB）＜1 时，温度升高会导致钙钛矿材料的体积与熵值同步增加，且钙钛矿材料在低温或高压环境下会发生向更高对称性结构的相变[5]；

（b）当 MA/MB＞1 时，随着环境从低温、低压向高温、高压转变，钙钛矿材料同样会发生向更高对称性结构的相变，该相变过程伴随熵增效应，但材料体积呈现收缩趋势[5]；

（c）当钙钛矿材料中 BX_6 八面体的结构刚度高于晶格框架外 A 位阳离子的刚度时，材料的相变温度会随压力的升高而单调增长[6]。

在钙钛矿材料相变规律研究中，M 的核心用途是通过 MA（A 位阳离子刚度参数）与 MB（B 位阳离子刚度参数）的比值、或与晶格框架刚度的对比，判断相变特性。上述参数 M 满足下列公式：

$$M_i = \frac{R_i N_i}{B} exp\left(\frac{R_0 - R_i}{B}\right) \quad (1)$$

其中，R_i 为室温条件下结构中的平均键长，N_i 为阳离子位点的配位数，R_0 是仅取决于阳离子-阴离子对的键价参数（可通过文献数据获取），B 为通用常数[7]。

具有通式 $A_nB_nX_{3n+1}$ 的层状钙钛矿（n 为每层 BX_6 八面体数量）统称为 Brandon-Megaw 家族化合物，其对称性常因八面体畸变与倾斜而降低 [8,9]。该家族成员 $Sr_2Nb_2O_7$ 在高压下（~6.5 GPa）表现出由非公度相（*Pbn2₁*）向公度相（*Cmc2₁*）的转变，且理论预测与实验值吻合，两相均保持铁电性 [10]。作为同族重要成员，$Sr_2Ta_2O_7$ 与 $Sr_2Nb_2O_7$ 因 Ta/Nb 同族而性质相似，已知其在常压下为 n=2 的铁电体，居里温度 T_c = 166℃ [11]，且因低矫顽力与低介电常数在无铅铁电器件，比如非易失性铁电存储器件（FRAM）、场效应晶体管电容器（FET）及光波导器件中具应用潜力 [4,12-15]。前期研究通过布里渊光谱、拉曼光谱、介电谱、电子显微镜与电子衍射等技术，明确了 $Sr_2Ta_2O_7$ 在温度场下的相变路径：约 170 ℃

最新录用，非最终出版稿

发生顺电相变（$Cmcm \rightarrow P2_1/m$），约-107 ℃发生铁电相变（$P2_1/m \rightarrow P2_1$）[16-19]。然而，与此形成鲜明对比的是，其高压下的相变行为与晶格动力学信息仍不明确。为此，本研究将视角从温度场拓展至压力场，利用原位高压拉曼光谱（最高压力达 30 GPa，为该体系迄今最高压力的研究），系统探究了其高压晶格振动和潜在的相变行为。结果首次揭示，$Sr_2Ta_2O_7$ 陶瓷在高压下会发生两次相变，分别对应于结构对称性的破缺以及向“有序-无序”的转变。

1 实验方法

实验所用 $Sr_2Ta_2O_7$ 陶瓷材料购自日本 Furuuchi Chemical 公司。高压实验采用 Mao-Bell 型金刚石对顶砧（DAC）装置，金刚石砧面直径 300 μm；样品腔通过铼片密封垫圈（初始厚度 375 μm，预压后 42 μm）构建，腔体孔径约 160 μm，实验时确保样品处于准静水压环境且避免与周围介质发生物理化学作用（图 1（b）所示）。压力标定通过监测红宝石 R_1 荧光峰的频移实现，计算公式为：

$$P(\mathrm{GPa}) = \frac{A}{B}\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^B - 1\right] \#(2)$$

式中，A 为 1904，是压力标定公式中的固定常数（由红宝石荧光峰压力响应的实验规律推导得出，无需额外调整）。λ 为高压环境中，红宝石 R_1 荧光峰的实际测量波长，λ_0 为常温常压下，红宝石 R_1 荧光峰的基准波长（未受压时的原始波长）；参数 B 在不同压力环境中取值不同，100 GPa 以下静水压条件下 B=7.665，准静水压条件下 B=5.665，通过红宝石两荧光峰 R_1 与 R_2 峰的峰位间距及峰宽变化验证实验处于准静水压状态。

所有拉曼光谱均使用雷尼绍 inVia 拉曼系统采集，该系统配备 532 nm 激发激光器，在信号采集前已通过单晶硅的 520.7 cm^{-1} 拉曼峰进行校准。高压原位实验中，采用氖气作为传压介质[20]。

2 结果和讨论

最新录用，非最终出版稿

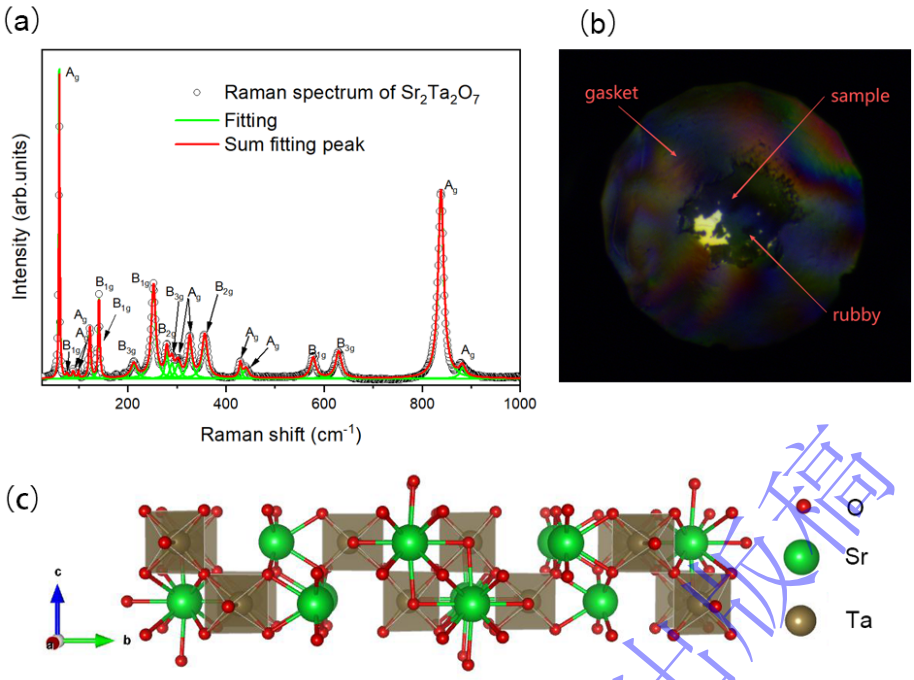

图 1 常压下正交相 $Sr_2Ta_2O_7$ 陶瓷的拉曼光谱图（a），高压下 $Sr_2Ta_2O_7$ 的晶体结构（b）和 $Sr_2Ta_2O_7$ 的晶体结构示意图（c）。观测数据以黑色空心圆圈表示，绿色实线代表各分峰拟合结果，红色实线为拟合峰叠加之和

Fig. 1 （a）Raman spectrum of orthorhombic $Sr_2Ta_2O_7$ ceramic under ambient conditions. (b) Crystal structure of $Sr_2Ta_2O_7$ under high pressure. (c) Crystal structure of $Sr_2Ta_2O_7$。The observed data is represented by black hollow circles. The green solid lines represent the individual fitting peaks. The red solid line represents the sum fitting peak

与其他 Brandon-Megaw 家族成员一致，$Sr_2Ta_2O_7$ 在常温常压下为正交晶系，空间群为 *Cmcm* (D17 2h) 。根据群论分析，该结构具有 66 个声子模，其不可约表示可分解为：

$$\Gamma_{total} = 10A_g + 3A_u + 8B_{1g} + 12B_{1u} + 2B_{2g} + 12B_{2u} + 10B_{3g} + 9B_{3u} \#(3)$$

其中，光学活性模式分为红外活性与拉曼活性两类。红外活性模式对应 B_{1u}、B_{2u}、B_{3u} 对称类，拉曼活性模式可表示为：

$$\Gamma_{Raman} = 10A_g + 8B_{1g} + 2B_{2g} + 10B_{3g} \#(4)$$

从原子位移方面看，A_g 和 B_{3g} 振动模对应垂直于 a 轴方向上的原子振动，B_{1g} 与 B_{2g} 振动模对应沿 a 轴方向上的原子振动。如图 1（a）所示，常压下共观测到 8 个 A_g 模、5 个 B_{1g} 模、2 个 B_{2g} 模及 4 个 B_{3g} 模，其振动模按波数区间呈现明确分区特征：高频区（>500 cm^{-1}）：振动源于氧离子沿 Ta-O 键的位移，主要包括 *A*1 g（838.7 cm^{-1}）和 *B*1 3g （629.9 cm^{-1}）模；中频区（200-500 cm^{-1}）：振动源于氧离子垂直于 Ta-O 键的位移，具体为 *A*2 g（443.3 cm^{-1}）、*A*3 g（441 cm^{-1}）、*A*4 g（428 cm^{-1}）、*A*5 g（326 cm^{-1}）、*B*1 1g （252.6 cm^{-1}）、*B*1 2g （279.5 cm^{-1}）、*B*2 2g （357.6 cm^{-1}）、*A*2 3g（290.6 cm^{-1}）和 *B*3 3g（212.4 cm^{-1}）模；低频区（<200 cm^{-1}）：振动与晶格整体运动相关，其中 *A*5 g（99.1 cm^{-1}）、*A*6

最新录用，非最终出版稿

g（89.4 cm^{-1}）、*B*2 1g（143.4 cm^{-1}）和 *B*3 1g（141.4 cm^{-1}）模对应 Sr^{2+}的位移；*A*7 g（122.6 cm^{-1}）和 *B*4 1g（75.6 cm^{-1}）模对应 TaO_6 八面体的整体平动。需特别说明：TaO_6 基团内部运动的振动模（Ta-O 伸缩振动）定义为“内模”，以区分涉及 Sr^{2+}/Ta^{5+}晶格振动的“外模”；低频区（<200 cm^{-1}）的弱谱带因低电荷态原子与高配位数导致键能减弱，归属为晶格振动外模。

压力诱导的晶体体积变化主要受晶格振动相关的化学键影响，因此，优先分析低频区（<200 cm^{-1}）晶格振动外模的高压响应，结果如图 2 所示。

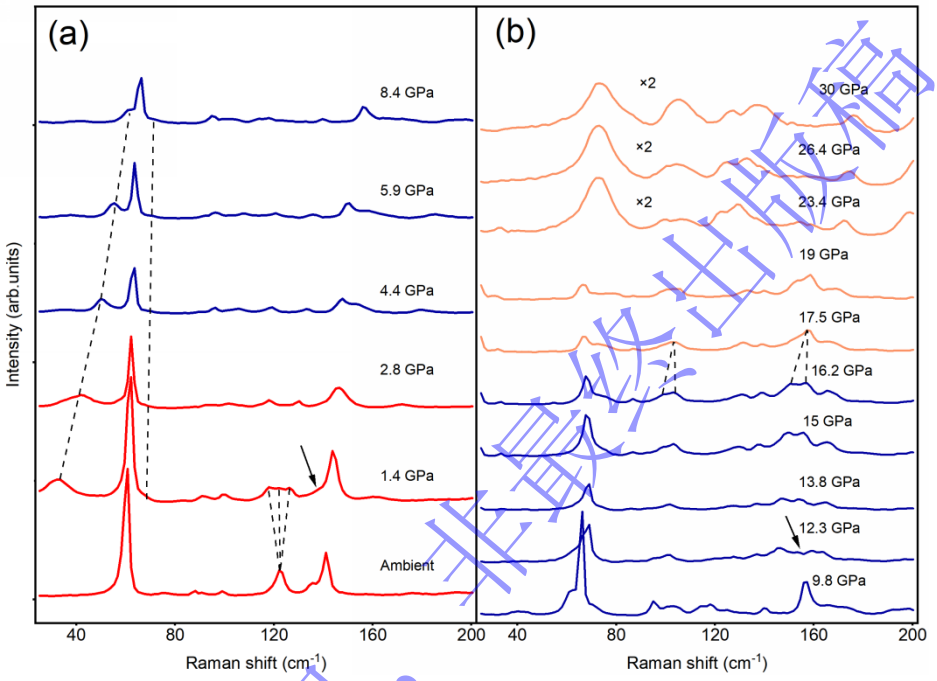

图 2 高压下的晶格振动外模。(a) 0 至 8.4 GPa 压力区间 $Sr_2Ta_2O_7$ 在低频区（25-200 cm^{-1}）的拉曼光谱；(b) 9.8 至 30 GPa 压力区间 $Sr_2Ta_2O_7$ 在低频区（25-200 cm^{-1}）的拉曼光谱

Fig. 2 Lattice vibrational external modes under high pressure. (a) Raman spectra of $Sr_2Ta_2O_7$ in low-frequency (25-200 cm^{-1}) region between 0 and 8.4 GPa. (b) Raman spectra of $Sr_2Ta_2O_7$ in low-frequency (25-200 cm^{-1}) region between 9.8 and 30 GPa.

如图 2（a）所示，在 2 GPa 压力左右，低频区（25-200 cm^{-1}）出现 33、69、118、122、128 cm^{-1} 等新振动模，33 cm^{-1} 处振动模最为明显，这其中包括二阶拉曼峰与新对称性诱导的振动模。不仅如此，常压下 135 cm^{-1} 处的拉曼峰还出现了消失，这一现象表明，$Sr_2Ta_2O_7$ 在此压力区间发生对称性破缺相变，此时晶格对称性降低导致单斜晶格选择定则失效，原本被禁止的振动模被激活并可被观测，这说明相变起始于约 2 GPa。同时我们能够明显看出对应 Sr^{2+}的位移的模式 A_g 峰（33 cm^{-1}）的强度发生明显的降低。随着压力升至 9.8-30 GPa（图 2（b）所示），103 和 158 cm^{-1} 附近的振动模在 16 GPa 附近呈现“双峰→单峰”的特征转变，同时低频区所有振动模强度减弱、压力敏感性降低，甚至

最新录用，非最终出版稿

出现 B_{2g} 模（约 157 cm^{-1}）消失的现象，同样，这说明第二次相变起始于约 16 GPa，且该变化趋势持续至本研究最高压力 30 GPa，预示着材料开始发生第二次相变。

拉曼光谱中 $Sr_2Ta_2O_7$ 的中高频区（>200 cm^{-1}）振动模可归因于 TaO_6 八面体内模（Ta-O 键的伸缩与弯曲振动）[21]。众所周知，压力诱导相变的特征之一是峰位-压力斜率的突变[22]，结合图 3 对中高频内模的分析，进一步验证了两次相变的存在，并揭示其本质。如图 3（a）与（b）所示，在中频区（200-400 cm^{-1}）同样观测到首次相变的明确拉曼证据：在 5 GPa 左右，两个振动模（B_{2g}：252 cm^{-1} 与 B_{3g}：280 cm^{-1}）呈现相反的斜率变化趋势，并在 250-300 cm^{-1} 区间出现新对称性特征（包括一个振动模的分裂和两个振动模的耦合），结合上文提到的低频外模观测到的“2 GPa 左右对称性破缺相变，相变起始于约 2 GPa”说明当压力达到 2 GPa 时发生相变，至 5 GPa 时，拉曼谱发生全局性改变，标志着相变完成。进一步证实首次相变的发生。这可能是因为 A 位大离子（Sr^{2+}）在高压下增强了层间的耦合作用，这种增强的层间约束抑制了晶体整体对称性的升高，反而诱发了 TaO_6 八面体的倾斜与晶格对称性的破缺。这表明，在层状钙钛矿体系中，结构的维度与层间相互作用可能对高压相变路径产生主导性影响，从而展现出不同于理想二维钙钛矿的相变行为，这与规律（1）（2）所预测的对称性升高方向不完全一致。

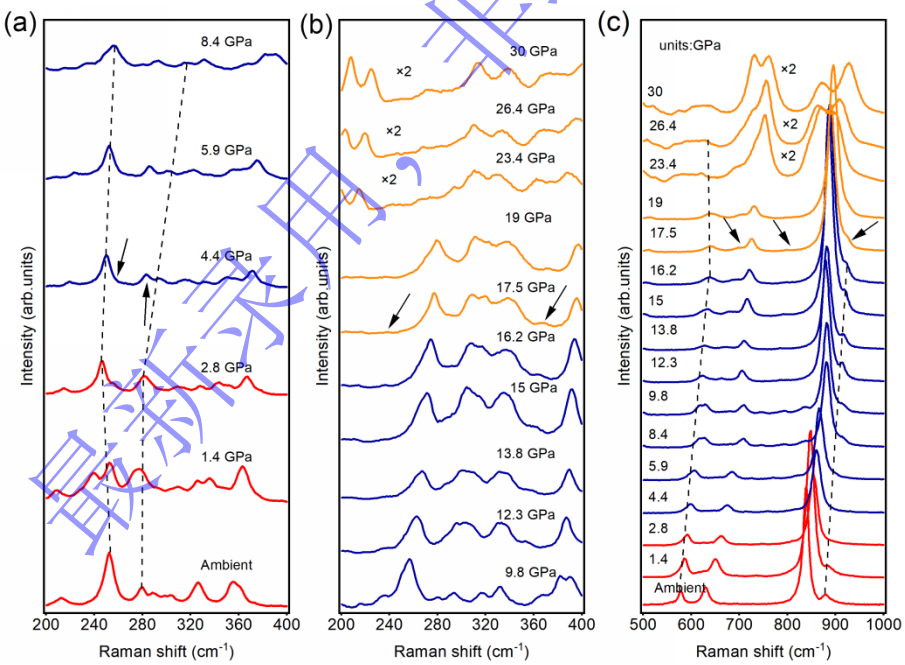

图 3 高压下的 TaO_6 八面体内模。(a) 0 至 8.4 GPa 压力区间 $Sr_2Ta_2O_7$ 在中频区（200-400 cm^{-1}）的拉曼光谱；(b) 9.8 至 30 GPa 压力区间 $Sr_2Ta_2O_7$ 在中频区（200-400 cm^{-1}）的拉曼光谱；(c) 0 至 30 GPa 压力区间 $Sr_2Ta_2O_7$ 在高频区（550-1000 cm^{-1}）的拉曼光谱

Fig. 3 TaO_6 octahedral internal modes under high pressure. (a) Raman spectra of $Sr_2Ta_2O_7$ in medium-frequency (200-400 cm^{-1}) region between 0 and 8.4 GPa. (b) Raman spectra of $Sr_2Ta_2O_7$ in medium-frequency (200-400 cm^{-1}) region between 9.8 and 30 GPa. (c) Raman spectra of $Sr_2Ta_2O_7$ in high-frequency (550-1000 cm^{-1}) region between 0 and 30 GPa.

最新录用，非最终出版稿

如图 3（b）和（c）所示，当压力升至 9.8-30 GPa，$Sr_2Ta_2O_7$ 的大部分中高频振动模在 16 GPa 左右（开始发生第二次相变）逐渐消失（图 3（b）和 3（c）中通过箭头标示）；高频区（550-1000 cm^{-1}）750、850 cm^{-1} 处模的半高宽在 16.2 GPa 后显著增大，且最强 A_g 模（约 850 cm^{-1}）强度减弱、此时常压下的最强模 A_g（60.8 cm^{-1}）压力依赖斜率由正转负（图 3（c）中用虚线表示）。这些现象表明，第二次相变属于"有序-无序"效应的软模相变。结合层状介电材料特性，"有序-无序"相变常与层间滑移行为相关（类似二维范德华材料的层间滑移）[23,24]，因此推测 $Sr_2Ta_2O_7$ 的第二次相变，本质是高压诱导 TaO_6 八面体层间的滑移所致。对于具体的结构的变化需要进行 SXRD 实验进行验证。

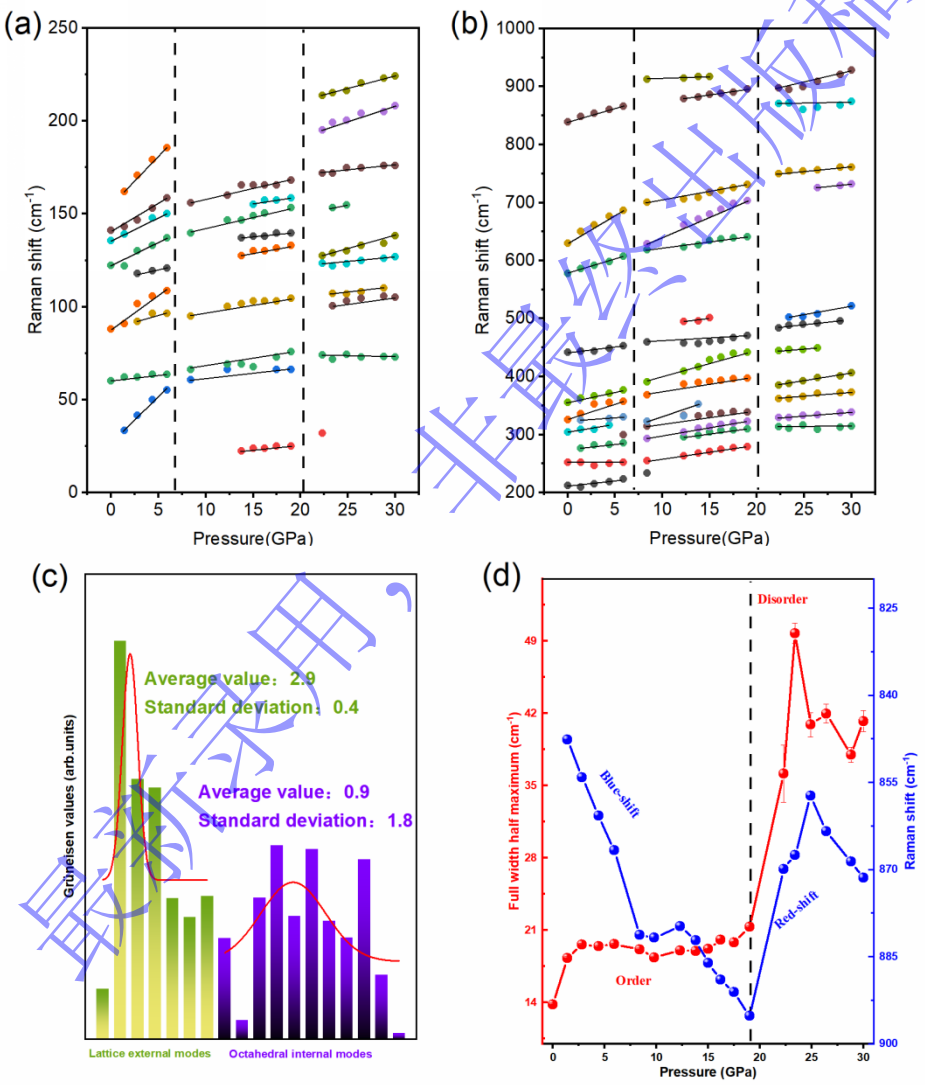

图 4 $Sr_2Ta_2O_7$ 拉曼活性模频移随压力的变化关系：(a) 低频区，(b) 高频区。(c) $Sr_2Ta_2O_7$ 晶格外模与八面体内模的格林艾森参数。(d) $Sr_2Ta_2O_7$ 特征峰拉曼位移与半高宽随压力的变化趋势

Fig. 4 Pressure dependence of the shifts of Raman active modes for $Sr_2Ta_2O_7$ in (a) low frequency and (b) high frequency. (c) Mode Grüneisen parameters of lattice external modes and octahedral modes in $Sr_2Ta_2O_7$. (d) Pressure dependence of the Raman shift and the full width at half maximum in the symbolic peak of $Sr_2Ta_2O_7$,

最新录用，非最终出版稿

respectively.

如图 4(a)所示，约 5 GPa 处多个振动模消失，也伴随一些新振动模（含二阶拉曼峰）出现，且 150 cm^{-1} 以下外模的压力斜率相较于高频发生明显突变，表明该相变属于伴随对称性破缺的朗道二级相变，且对低频外模（200 cm^{-1} 以下）敏感，推测源于 $Sr_2Ta_2O_7$ 钙钛矿结构层间滑移诱导的拉曼选择定则变化。如图 4(b)所示，约 20 GPa 处大量振动模合并、消失，标志着第二次相变的完成，而图 3(c)显示当压力在 20 GPa 左右时，此时强度最高的振动模式 A_g(838.9 cm^{-1})发生了明显地劈裂，于此同时B_{3g}(630 cm^{-1})峰的强度发生了明显地上升，这直接说明了在 20 GPa 这个加压过程中 $Sr_2Ta_2O_7$ 钙钛矿完成了第二次相变。高频区八面体内模（200 cm^{-1} 以上）与 $Sr_2Ta_2O_7$ 中的 TaO_6 八面体振动直接相关。

压缩结构中缩减的空间维度持续增强库仑相互作用，导致多面体畸变并引发拉曼光谱变化。其中，模式格林艾森参数（γ）可用于检验高压下振动模的非谐效应。为推导模 γ 值，采用以下计算公式：

$$\gamma = \left(B_0/\omega_0\right)\left(d\omega/dP\right) \#(5)$$

式中，B_0 为体弹模量，ω_0 为 0 GPa 的模频率。根据文献可知，$Sr_2Ta_2O_7$ 的 B_0=102 GPa[25]。通过对图 4(a)、(b)数据线性拟合得到斜率($d\omega/dP$)，进一步计算 *Cmcm* 相各拉曼模的零压频率(ω_0)、一阶压力导数($d\omega/dP$)及 γ 参数（结果见表 1）。

表 1 *Cmcm* 相中各拉曼模的零压频率(ω_0)、一阶压力导数(dω/dP)及模式格林艾森参数(γ)

Table 1 The Raman frequencies at 0 GPa (ω_0), first derivatives of pressure (dω/dP) of each Raman modes and mode Grüneisen parameters (γ) in *Cmcm* phase.

Lattice modes	ω_0 (cm^{-1})	dω/dP	γ	Octahedral modes	ω_0 (cm^{-1})	dω/dP	γ
A_g	60.8	0.45	0.75	B_{3g}	212.4	1.8	0.86
B_{1g}	71.5	4.2	5.99	B_{1g}	252.4	-0.4	-0.16
A_g	88.4	3.39	3.91	B_{2g}	280.3	3.34	1.21
A_g	99.2	3.68	3.78	B_{3g}	288.3	4.7	1.66
A_g	122.1	2.53	2.11	A_g	304	3.15	1.056
B_{1g}	135.6	2.44	1.84	A_g	326	5.22	1.63
B_{1g}	141.3	2.98	2.15	B_{2g}	355.5	3.54	1.015
				B_{1g}	578.3	4.93	0.87
				B_{3g}	630	9.54	1.54
				A_g	838.9	4.53	0.55

最新录用，非最终出版稿

	A_g	880.1	0.42	0.0486

为直观对比晶格振动与八面体振动的模压缩性并对 γ 参数进行统计分析。晶格外模与八面体内模的 γ 值均符合高斯函数分布，数据显示晶格外模的平均 γ 值(2.93)远高于八面体内模(0.93)，表明外模对压力更敏感，压缩性更强；晶格外模 γ 值标准偏差(0.4)小于八面体内模(1.8)，反映不同外模间的压缩性差异显著，这与外模涵盖 Sr^{2+}位移、八面体平动/转动等多种振动类型相关。随着压力的增大。

我们发现，图 3(c)与 4(b)中 $Sr_2Ta_2O_7$ 位于约 850 cm^{-1} 的特征峰，其压力诱导频移斜率在约 20 GPa 处发生明显的展宽与转折，暗示此处开始发生第二次相变。为探究该相变的“有序—无序”特性，我们重点分析了该特征峰的压力依赖性。由于氖气的静水压梯度较小，且每次加压后测试都为样品的同一位置，因此可以忽略非静水压对样品带来的影响（峰的展宽），图 4(d)展示了其拉曼位移与半高宽随压力的演化关系：在 20 GPa 之前，特征峰因晶格压缩而持续蓝移；超过 20 GPa 后，峰位转为红移，同时半高宽由 14 cm^{-1} 显著展宽至 35 cm^{-1}（增幅约 2.5 倍）。这与上文提到的 20 GPa 左右 $Sr_2Ta_2O_7$ 完成了相变相一致，进一步证实第二次相变的发生。如此大的相变区间说明此时为一级相变。同时，峰位的反常红移与半高宽的大幅增加，共同表明高压下 Ta-O 原子阵列发生"有序-无序"转变，从而确认第二次相变具有软模驱动的无序化特征。

对于第二次相变可以做出如下总结：该相变最直接的特征源于晶格振动原子的无序化，具体表现为特征峰的半高宽显著展宽与峰位反转红移。在 20 GPa 之前，受晶格压缩作用，约 60.8 cm^{-1} 处的常压最强 A_g 模持续蓝移；而压力超过 20 GPa 后，峰位由蓝移转为红移，同时约 850 cm^{-1} 的特征峰半高宽从 14 cm^{-1} 大幅展宽至 35 cm^{-1}（增幅约 2.5 倍），这一现象直接反映高压下 Ta-O 原子阵列的长程有序性被破坏，原子振动的均匀性降低，是“无序化”转变的核心拉曼证据。此外，相变过程中伴随的振动模合并与消失进一步佐证了结构有序性的丧失。比如，中高频区（200-1000 cm^{-1}）多个振动模在 16 GPa 左右逐渐消失，低频区部分振动模强度减弱甚至湮灭（如 B_{2g} 模），这是由于无序化导致晶格对称性改变，拉曼选择定则发生调整，原本有序晶格中允许的振动模因结构无序而无法被观测。

3 结 论

本研究利用原位高压拉曼光谱（最高压力 30 GPa），首次系统研究了层状钙钛矿 $Sr_2Ta_2O_7$ 陶瓷的高压晶格动力学行为与相变机制，获得以下核心结论：

最新录用，非最终出版稿

1. 两次压力诱导相变：$Sr_2Ta_2O_7$ 在高压下经历两次相变。首次相变发生于约 5 GPa，属于对称性破缺型相变，表现为表现为拉曼选择定则改变，新振动模被激活，拉曼光谱上出现新振动模激活及模频移斜率突变；第二次相变发生于 20 GPa，为无序主导型的一级相变，伴随大量振动模式消失、谱线半高宽显著展宽以及频移斜率反转，推测高压相为 *Cmcm* 原型相经单斜畸变所致。
2. 晶格非谐性差异：基于模式格林艾森参数的分析显示，晶格外模（平均 $\gamma=2.93$）对压力的响应较八面体内模（平均 $\gamma=0.93$）更为敏感，且外模之间的压缩性存在显著差异，反映了不同振动模式在高压下非谐效应的明显区别。
3. 相变机制与性能展望：第二次相变与 TaO_6 八面体的层间滑移密切相关，层间滑移可能导致长程有序破坏，引发拉曼谱线的宽化，并可能伴随铁电性的转变。后续研究应重点关注该相变过程中铁电性能的演化规律，以完善对 $Sr_2Ta_2O_7$ 高压下“结构-性能”关联的深入认识。

参考文献

[1] T. Leijtens, K. A. Bush, R. Prasanna and M. D. McGehee. Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors[J]. Nature Energy, 2018, 3(10): 828-838.

[2] Tobias G, Canadell E. Nature of the bottom t_{2g}-block bands of layered perovskites. Implications for the transport properties of phases where these bands are partially filled[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(13): 4318-4329.

[3] Liu P, Nisar J, Ahuja R, et al. Layered perovskite $Sr_2Ta_2O_7$ for visible light photocatalysis: a first principles study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(10): 5043-5050.

[4] Lukosius M, Wenger C, Pasko S, et al. Atomic vapor deposition of strontium tantalate films for MIM applications[J]. IEEE transactions on electron devices, 2008, 55(8): 2273-2277.

[5] Angel R J, Zhao J, Ross N L. General rules for predicting phase transitions in perovskites due to octahedral tilting[J]. Physical review letters, 2005, 95(2): 025503.

[6] Tohei T, Kuwabara A, Yamamoto T, et al. General Rule for Displacive Phase Transitions in Perovskite Compounds Revisited by First Principles Calculations[J]. Physical review letters, 2005, 94(3): 035502.

[7] Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database[J]. Structural Science, 1985, 41(4): 244-247.

[8] Lichtenberg F, Herrnberger A, Wiedenmann K, et al. Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2}$= ABO_X type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2001, 29(1-2): 1-70.

[9] Brandon J K, Megaw H D. On the crystal structure and properties of $Ca_2Nb_2O_7$,“calcium pyroniobate”[J]. Philosophical Magazine, 1970, 21(169): 189-194.

最新录用，非最终出版稿

[10] Alanis J, Ojeda-Galván H J, Rodríguez-Aranda M C, et al. High-pressure structural change in the ferroelectric layered perovskite $Sr_2Nb_2O_7$[J]. Physical Review B, 2019, 100(5): 054110.

[11] Nanamatsu S, Kimura M, Kawamura T. Crystallographic and dielectric properties of ferroelectric $A_2B_2O_7$ (A= Sr, B= Ta, Nb) crystals and their solid solutions[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1975, 38(3): 817-824.

[12] Park B H, Kang B S, Bu S D, et al. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories[J]. Nature, 1999, 401(6754): 682-684.

[13] Noguchi Y, Miyayama M, Kudo T. Direct evidence of A-site-deficient strontium bismuth tantalate and its enhanced ferroelectric properties[J]. Physical Review B, 2001, 63(21): 214102.

[14] Fan Z, Chen J, Wang J. Ferroelectric HfO_2-based materials for next-generation ferroelectric memories[J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2016, 6(02): 1630003.

[15] Takahashi I, Sakurai H, Yamada A, et al. Ferroelectric $Sr_2(Ta_{1-x},Nb_x)_2O_7$ with a Low Dielectric Constant by Plasma Physical Vapor Deposition and Oxygen Radical Treatment[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2003, 42(4): 2050.

[16] Yamamoto N, Yagi K, Honjo G, et al. New phases of $Sr_2Ta_2O_7$ and $Sr_2Nb_2O_7$ found by electron microscopy and diffraction[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1980, 48(1): 185-191.

[17] Hushur A, Shabbir G, Ko J H, et al. The phase transitions of ferroelectric $Sr_2Ta_2O_7$ crystals by MDSC, Brillouin and dielectric spectroscopy[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, 37(7): 1127.

[18] Hushur A, Kojima S. Brillouin scattering study on ferroelectric single crystal $Sr_2Ta_2O_7$[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 442(1-2): 35-38.

[19] Kojima S, Ohi K, Nakamura T. Soft optic phonon responsible for the structural phase transition in $Sr_2Ta_2O_7$ at 170°C[J]. Solid State Communications, 1980, 35(1): 79-81.

[20] Mao H K, Xu J A, 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.

[21] Fujimori H, Kawanishi I, Matsushita N. In situ observation of 15 mol% Ba-substituted strontium tantalate up to 1773 K by ultraviolet laser Raman spectroscopy[J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2018, 43(1): 7-12.

[22] Qi W, Xie C, Hushur A, et al. Pressure-induced successive phase transitions and Fano resonance engineering in lead-free piezoceramics $KNbO_3$[J]. Applied Physics Letters, 2023, 122：23.

[23] Cha S, Lee G, Lee S, et al. Order-disorder phase transition driven by interlayer sliding in lead iodides[J]. Nature communications, 2023, 14(1): 1981.

[24] Liu Z R, Duan W, Gu B L, et al. Soft modes in order–disorder ferroelectrics[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(9): 1333-1335.

[25] Hui J, Hushur A, Hasan A, et al. Effect of Temperature and Pressure on Low-Frequency Raman Scattering from Strontium Tantalate Ceramic Material[J]. Physics of the Solid State, 2024, 66(5): 121-128.

最新录用，非最终出版稿

Raman Scattering Study of Lattice Dynamics and Phase Transitions in Layered Perovskite $Sr_2Ta_2O_7$ Ceramics under High Pressure

QIAN Chao[1,2], QI Wenming[2,3]*, MATTURSUN Abliz[4], HU Qingyang[2], WANG Yuanyuan[1], DONG Hongliang[2], CHEN Bin[2]

(1. *School of Energy and Materials, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;*

2. *Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China;*

3. *School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China;*

4. *Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China)*

最新录用，非最终出版稿

Abstract：The strontium tantalate $Sr_2Ta_2O_7$ is a ceramic with an orthogonal *Cmcm* space group. Due to its potential applications in the field of multiferroics, it has become a research hotspot in recent years. However, the regulatory mechanism and phase transition behavior of hydrostatic pressure on its complex lattice structure remain unclear, which, to some extent, limits the in-depth understanding of the "structure-property" relationship of this material. This study systematically investigates the lattice dynamic response characteristics of orthogonal *Cmcm* $Sr_2Ta_2O_7$ under high pressure up to 30 GPa by using in-situ high-pressure Raman spectroscopy, marking the highest pressure on this system to date. The results manifest that when the pressure reaches 5 GPa, significant changes occur in the Raman vibrational modes of the material. This phenomenon is attributed to a commensurate-to-incommensurate structural transition induced by symmetry breaking, consistent with previous research findings on $Sr_2Ta_2O_7$. As the pressure further increasing to 20 GPa, a second phase transition may occur, which is identified as a first-order phase transition closely related to lattice disordering. However, the specific crystal structure of this high-pressure phase remains to be further confirmed in future studies. The Raman spectroscopy analysis suggests that the structural distortion of this high-pressure phase may follow a transformation pathway from orthogonal to monoclinic.

Keywords: high-pressure; perovskite; phase transition; Raman spectroscopy