

DOI: 10.11858/gywlxb.20251286

立方萤石结构 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 的高压复分解反应合成与物性表征

寇行健, 刘静仪, 王扬斌, 雷力*

(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: Ce 的 4f 电子长久以来就因其独特的离域机制, 以及对原子结构、相变行为、磁性结构的影响而受到广泛的关注。通过改变前驱体 (CeCl_3 、 MgO 粉末) 化学配比的方式, 在大腔体压机提供的高温高压 (1873 K、5 GPa) 条件下, 通过对高压固相复分解反应 (HSM) 进行调控, 合成了立方萤石结构的 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 。利用金刚石对顶砧 (DAC)、高压原位同步辐射 X 射线衍射、扫描电子显微镜、能谱仪、高压拉曼光谱对其进行表征, 获得了压力-比容 (P - V) 曲线, 并与 CeO_2 进行比较, 发现 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 更易压缩, 得到了高压拉曼声子光谱 (F_{2g}), 发现非静水压下 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 随压力变化关系在 0~2 GPa 区间以及 15 GPa 附近存在异常。分析认为, Cl 元素的掺入带来氧空位, 使得 Ce^{3+} 浓度升高, 进而引起 4f 电子离域现象所致。本研究开发了新型铈基化合物的高压合成途径, 揭示了其在高压条件下的行为。

关键词: 高压固相复分解反应; CeO_2 ; 同步辐射; 拉曼散射; 高温高压; 4f 电子

中图分类号: O521.2

文献标志码: A

镧系金属氧化物是指由镧、铈等镧系元素和氧元素组成的化合物。这类化合物由于其未完全填充的 4f 电子层而具有特殊的物理化学特性, 如光学、磁学和电子性能^[1]。其中铈原子有着更加独特的电子结构: $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$, 其 4f、5d 和 6s 轨道电子填充顺序存在交错, 4f 电子能级与 5d 轨道非常接近, 导致 4f 电子会发生离域现象, 在能级间进行转移, 或者进入导带, 这一独特的现象使得 Ce 的化合价更易于在 +3 价与 +4 价之间发生涨落, 含有 Ce 元素的物质更加容易发生物理与化学性质的转变。长久以来, Ce 的 4f 电子受到广泛的关注, 被用于解释含 Ce 化合物的物理与化学性质^{[2]-[3]}。许多研究者通过各种合成方式对铈的氧化物进行掺杂, 而高温高压环境是一种合成新物质的优良方法^{[1][4]}。那么, 如果通过高温高压环境为 Ce 原子提供能量, 能否发现其更多有趣的性质?

传统的复分解反应指的是两个前驱体相互交换组分的反应。在以往的认知中, 复分解反应只能在液体与液体之间发生^[4]。但在上世纪九十年代, Kaner^{[5]-[6][7]}和 Chen^{[8]-[9][10][9]}等人发现在特定的固体金

* 收稿日期: 2025-12-29; 修回日期: 2026-02-03

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (2020SCUNL107); 国家自然科学基金 (12374013)

作者简介: 寇行健 (2000-), 男, 硕士研究生, 主要从事高压新材料合成与表征研究. Email: 1245402119@qq.com

通信作者: 雷力 (1980-), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压物理与化学研究. E-mail: lei@scu.edu.cn

属卤化物和碱金属/碱土金属的主基化合物也可以发生复分解反应, 这类反应被命名为固相复分解反应 (solid-state metathesis, SSM), SSM 反应有前驱体的选择受到严格限制、产物结晶性很差、反应的稳定性较差等桎梏^[11]。高压化学反应是一种产生新材料的有效途径。四川大学高压科学与技术实验室的雷力和贺端威在 2009 年首次报道了一种新型的高压固相复分解反应 (high-pressure solid-state metathesis, HSM), 他们发现镓酸锂 (LiGaO_2) 和六方相或立方相的氮化硼 (BN) 在高温高压下可以通过发生高压固相复分解反应制备结晶质量较好的氮化镓 (GaN), HSM 化学反应方程为: $\text{LiGaO}_2 + \text{BN} \rightarrow \text{GaN} + \text{LiBO}_2$ 。该反应在常压下是不能发生的, 但是, 高压下反应能够顺利进行^[12]。

研究发现, 金属氧化物在高压下的氮化是一个热力学有利的过程。高压的封闭环境使氮能够不受氧气竞争的阻碍地参与化学反应, 增大试剂之间的接触面积, 抑制前驱体和产物的热分解行为^[11]。利用密度泛函理论 (DFT) 对几个典型 HSM 反应的热力学研究表明, 高压约束环境有利于降低反应焓 (ΔH), 提高活化能 (E_a), 在热力学上有利于金属原子与硼原子之间的离子交换并生成结晶度良好的过渡金属氮化物^[4]。

从 2009 年至今, 高压实验室通过高压固相复分解反应不断地合成出来许多金属氮化物, 逐渐从两种前驱体合成的二元金属氮化物发展到三种前驱体合成的三元金属氮化物^{[13]-[14]}。除此之外, 还有金属硼化物、金属卤氧化物^{[15]-[16]}、金属与碳的合金等其他产物^[17]。

2018 年, 四川大学高压科学与技术实验室的张雷雷等人通过高压固相复分解反应, 在 5 GPa 和 1873 K 的条件下合成了结晶度相较于传统方法更加良好的 CeOCl ^[15], 这种材料有望成为半导体材料, 除此之外, 张雷雷等人还通过高压拉曼实验以及第一性原理计算, 发现 CeOCl 在 7 GPa 下压力诱导的等结构相变, 这是由于 Ce^{3+} 的 4f 层电子在压力驱使下的跃迁^[16]。

能否通过改变化学配比的方式, 对高压固相复分解反应进行调控, 使其产生新的产物? 针对此问题, 在本工作中, 我们在原有的高压固相复分解反应合成结晶良好的 CeOCl 的实验基础上, 改变了前驱体之间的比例, 合成了新型的 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$, 并使用同步辐射光源、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、能量色散 X 射线谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 以及高压实验室自制的综合极端条件光谱平台 (ESL) 对其进行研究。

1. 实验

高温高压化学反应合成实验在四川大学原子与分子物理研究所高压实验室 $6 \times 14 \text{ MN}$ 国产铰链式六面顶压机上进行。本实验采用的是实验室的标 A 组装, 利用已知高压相变点的铋 (Bi)、铊 (Tl) 和钡 (Ba) 进行压强的标定, 用热电偶进行测温^[4]。实验前, 将 CeCl_3 和 MgO 作为前驱体, 摩尔比为 1.2:1, 放入三维混料机中混合 12 小时, 接着利用千斤顶预压成直径为 8 mm、高度为 8 mm 的圆柱块体, 使用标 A 组装包裹隔绝样品, 然后置于压机大腔体中进行合成反应^{[18]-[19]}。

本实验的合成温度约为 1600 °C, 压力约为 5 GPa, 保温时间约为 10 min。首先用 23 min 将腔体压力提升到 5 GPa 并保压, 然后用 16 min 将温度升至设定温度 1600 °C, 并保温 10 min, 保温结束后, 以与升温升压速率相同的速率降温降压至环境温度和压力。合成反应完结, 得到样品之后, 将样品用蒸

馏水浸泡，搅拌均匀后静置沉淀，随后用注射器吸取多余液体，然后放在马弗炉里以 70 °C 的温度烘干 3 h，以此去除溶于水的反应副产物及多余前驱体，即得到 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 样品。对高温高压合成样品进行喷金 (Pt) 处理后，采用日本 JSM-IT500HR 型 SEM 观察样品的表面形貌，具体参数为：加速电压 20 kV, 束斑大小 60 μm , 束流 92 mA, 工作距离 13 mm。此外，采用 EDS 检测高温高压合成样品的元素分布。

使用对称型金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 对样品进行封装，砧面直径为 500 μm 。将厚度为 250 μm 的 T301 钢片预压至 30 μm 左右，利用波长为 1064 nm 的激光在预压封垫中部切割出一个直径约 90 μm 的圆形样品腔。实验分为静水压实验与非静水压实验，其中静水压实验采用按照体积比为 4: 1 混合的乙二醇作为传压介质，非静水压实验不使用传压介质。

高压原位同步辐射 X 射线衍射实验在上海同步辐射光源高性能膜蛋白晶体学光束线站 (SSRF-BL17UM) 上进行，同步辐射波长 0.5237 Å。样品点光斑尺寸约 2×3 μm ，拖尾直径 ~20×20 μm ，光子能量为 23.7 keV。高压原位同步辐射 X 射线衍射实验采用 Pt 标定 DAC 压强。

高压拉曼光谱实验在四川大学原子与分子物理研究所的综合极端条件光谱平台 (ESL) 上进行。高压拉曼实验采用波长为 532 nm 的激光作为激发光源 (RGB Nova Pro, 300mW)，光栅光谱仪 (Andor SR-303i-B) 耦合 EMCCD (Andor DU970P-UVB) 采集样品的拉曼光谱，采用分辨率为 0.5 cm^{-1} 的 1800 g/mm 全息光栅测量拉曼光谱，采谱曝光时间为 3 s，累积次数为 20，激光器的输出功率设为 45 mW，实验前通过硅 (Si) 的拉曼光谱对系统进行校准，采用应力红宝石荧光峰沿标压法标定样品腔的压强^[20]。通过 Origin 软件，采用 Lorentz 函数对所测光谱数据进行分析处理^{[20]-[21][22][23][24]}。

2. 结果与讨论

图 1 为 0 GPa 下同步辐射实验所得 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 样品的 X 射线衍射图，其中浅灰色圆圈为实验所得

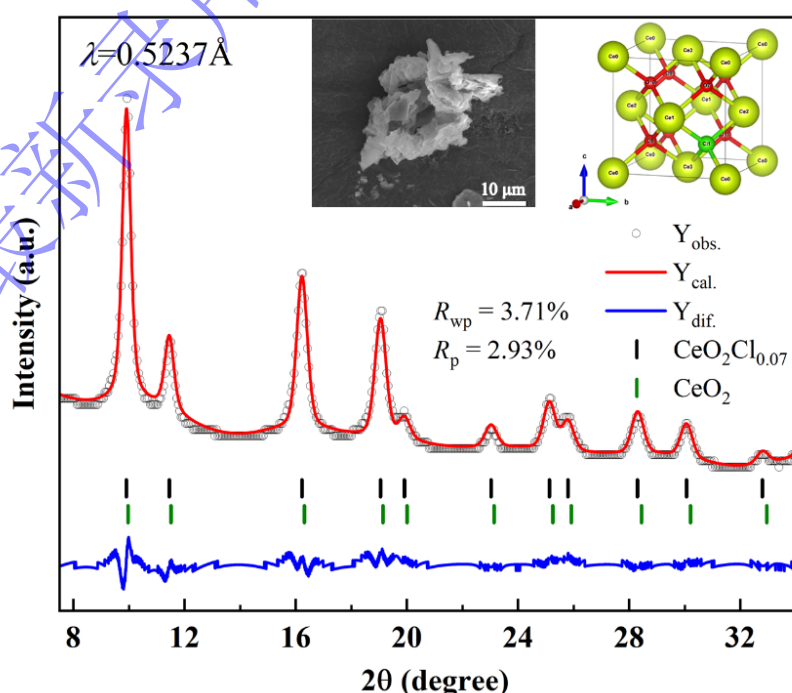


图 1 0GPa 下同步辐射实验所得 CeO₂Cl_{0.07} 样品的 X 射线衍射图, 插图左为 CeO₂Cl_{0.07} 扫描电子显微镜图, 插图右为 CeO₂Cl_{0.07} 晶体结构示意图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of CeO₂Cl_{0.07} samples obtained from synchrotron radiation experiments at 0GPa. The left inset shows a scanning electron microscope image of

数据, 红色曲线为 CeO₂Cl_{0.07}, 插图右为 CeO₂Cl_{0.07} 晶体结构示意图。可以看到 CeO₂Cl_{0.07} 的 XRD 峰。R_{wp} 与 R_p 分别为加权方差因子与方差因子, 证明 XRD 精修结果良好。可以看到样品的 XRD 峰大致和文献的 CeO₂ 峰相符。零压下的晶格参数为: $a=5.4198(1)\text{Å}$, $b=5.4198(1)\text{Å}$, $c=5.4198(1)\text{Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 晶胞体积为 $159.20(3)\text{Å}^3$, 样品晶胞体积相较于 CeO₂ 来说更大 (未掺杂的 CeO₂ 晶胞体积为 158.4Å^3), 印证了体积大于 O 原子的 Cl 原子成功掺入 CeO₂ 晶格中。

产物 CeO₂Cl_{0.07} 的晶体结构示意图如图 1 插图右所示, 为立方萤石结构。用扫描电子显微镜以及能谱仪对样品进行了表征, 图 1 插图左为表征的结果, 从 SEM 图像来看, 样品的光学特征是粉末状物体, 粒径在 40 μm 左右。通过 EDS 点扫描模式测量确定产品的成分, 得到它的元素组成是 Ce、O 和 Cl, 原子摩尔比的平均值比例为: Ce: O: Cl=45: 52: 3。以 Ce 的原子比例为基准 (设为 1), 计算得 Cl 的相对原子比例约为: $3 \div 45 \approx 0.07$ (误差范围 ± 0.015)。

尽管所测得的 O 元素的原子摩尔比平均值未达到 Ce 元素的两倍, 但由于样品在测试时置于含 C 导电胶上, 在排除 C 元素干扰的过程中, 原子序数与 C 相近的 O 元素信号可能被部分抑制, 从而导致其测量值偏低。结合该样品与 CeO₂ 具有相同的晶体结构, 最终将其化学式确定为 CeO₂Cl_{0.07}。

后续用同样的条件再次进行了高压合成实验, 得到了同样的样品, 证明合成实验的可重复性。

本研究中的合成化学反应方程式为:



CeO₂Cl_x 和 CeO₂ 相同, 具有立方萤石型结构, 属于 $O_h^5 (Fm3m)$ 空间群。只有一个具有 Γ_{25} 对称性的三重简并拉曼活性光学声子 (F_{2g}), 它只给出一条约 460cm^{-1} 的一阶拉曼谱线。

对比 CeO₂Cl_{0.07} 样品与 CeO₂ 样品 ($\geq 99.9\%$ metals basis) 在 0 GPa 下的拉曼峰 (如图 2), 可见 CeO₂Cl_{0.07} 拉曼峰位的波数低于 CeO₂, 这是因为 Cl 元素的掺入产生带有效正电荷的氧空位。为维持电荷平衡, 部分 Ce⁴⁺ 还原为离子半径更大的 Ce³⁺。Ce³⁺ 的产生导致局域晶格膨胀, Ce-O 键长增加, 键强

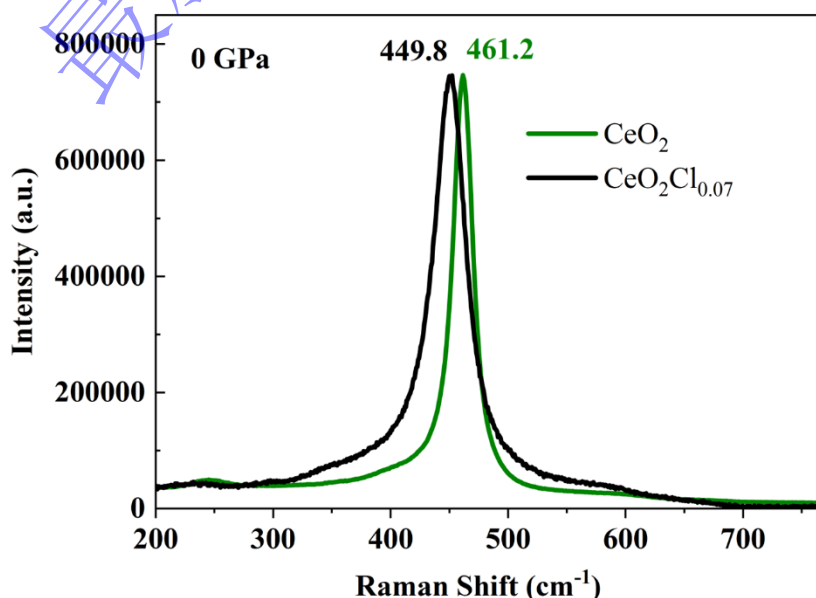


图2 CeO₂Cl_{0.07}与CeO₂在0 GPa下的拉曼峰

Fig.2 The Raman peaks of CeO₂Cl_{0.07} and CeO₂ at 0 GPa

减弱。另外, Cl⁻的离子半径比O²⁻大, 在晶格中产生畸变和拉伸, 产生内应力, 进而导致周围的 Ce-O 键被拉长、削弱。而原子振动频率与化学键强度成正比, 化学键强弱使得 CeO₂Cl_{0.07} 原子振动频率降低, 拉曼峰因此红移。CeO₂Cl_{0.07} 的拉曼峰相比 CeO₂ 的拉曼峰出现了宽化现象, 是因为 Cl⁻的掺入使得原本有序的结构变得无序, 原本均一的振动环境变得不均匀, 振动频率的分布变得更广, 进而拉曼峰出现宽化的现象。

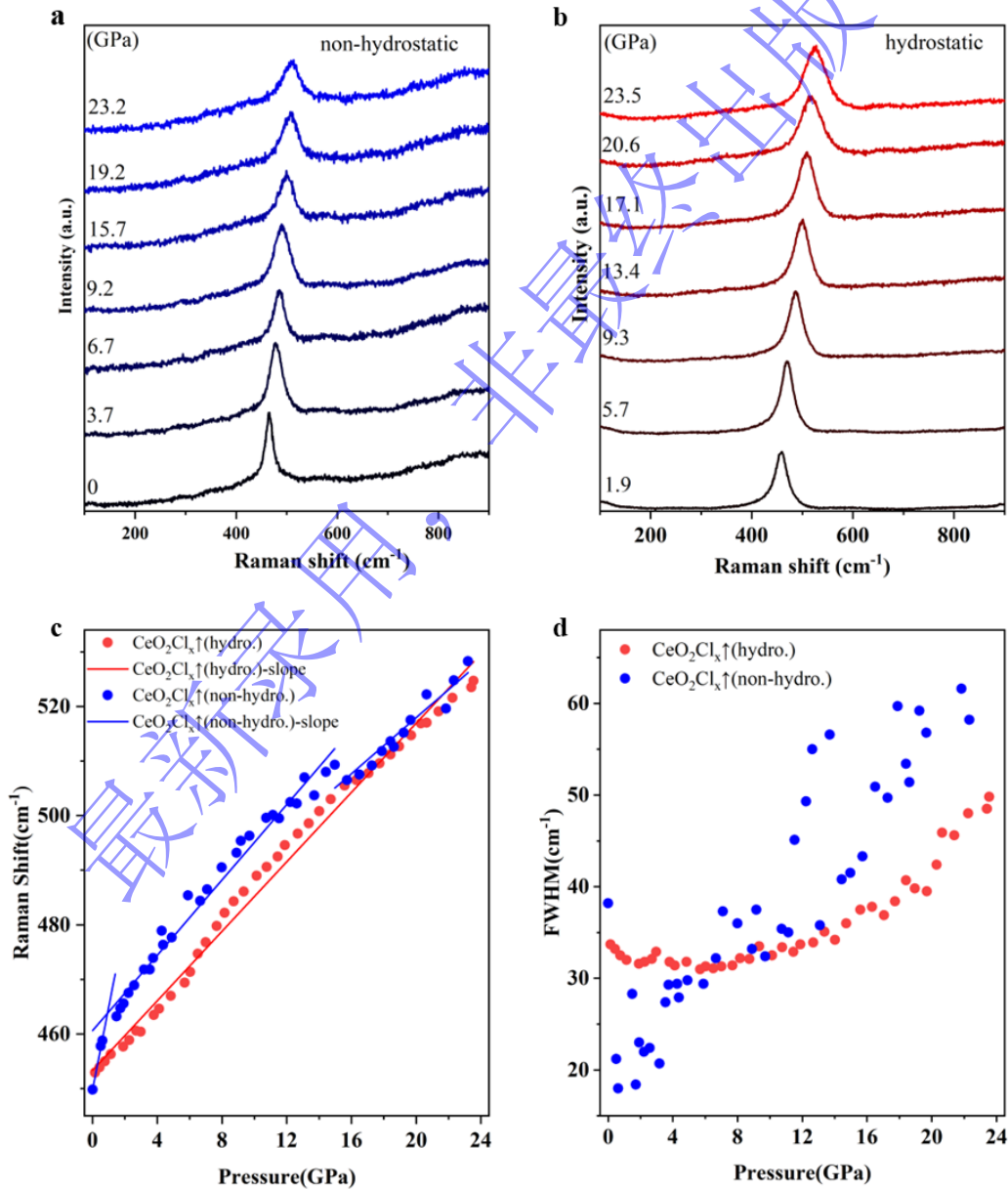


图3 (a) CeO₂Cl_{0.07} 非静水压升压拉曼谱瀑布图, (b) CeO₂Cl_{0.07} 静水压升压拉曼谱瀑布图, (c) CeO₂Cl_{0.07} 非静水压升压与静水压升压拉曼峰散点图, (d) CeO₂Cl_{0.07} 非静水压升压与静水压升压拉曼峰半峰宽散点图

Fig.3 (a) CeO₂Cl_{0.07} non-hydrostatic pressure boost Raman spectrum waterfall diagram; (b) CeO₂Cl_{0.07} hydrostatic pressure boost Raman spectrum waterfall diagram; (c) Raman peak scatter plot of CeO₂Cl_{0.07} non-hydrostatic pressure boost and

图 3 为 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 样品在静水压与非静水压环境下的高压拉曼结果。从图 3(a)和图 3(b)中可以看出, 样品拉曼峰随着压力的增大出现宽化以及蓝移现象, 这一点图 3(d)也可以体现出来, 压力增大会缩短原子间距离, 导致化学键缩短, 键强增加, 原子振动频率与化学键强成正比, 化学键强增加使得 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 原子振动频率降低, 拉曼峰因此蓝移。 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 样品内部有 Cl 原子、氧空位以及 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的混合价态等缺陷, 其在同样的压力会发生不同的变化, 使得原子振动环境变得无序, 拉曼峰因此宽化。从图 3(c)中可以看出, $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 样品在非静水压条件下在 0-2GPa 以及 15GPa 时, 拉曼峰-压力散点图发生了斜率突变(图中蓝色直线代表非静水压条件下的斜率), 表明样品在这两个压力范围处发生相变, 而静水压条件下则没有相变(图中红色直线代表静水压条件下的斜率), 我们认为可能是电子结构转变引起的, 非静水压产生的切应力会导致样品晶格畸变, 从而改变化学键角和增强轨道重叠, 降低 Ce 的 4f 电子离域所需的能垒, 增加 4f 电子离域现象, 导致样品发生等结构相变, 而静水压环境压力均匀, 没有相变。

图 4(a)为 XRD 随压力变化的瀑布图, 图中绿色竖线为 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 的 XRD 峰, 橙色竖线为 Pt 的 XRD 峰。随着压力的增加, 所有衍射峰都向更大的衍射角移动, 并且衍射峰都变宽。图 4(b)黑色散点为 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 样品的 P - V 曲线图, 通过 B-M 方程进行拟合(玫红色曲线), 得到 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 在非静水压加压时 $B_0=133.9$ GPa, 而 $B_0'=19.7$ 。绿色散点为 Qiming Wang 等人的 P - V 曲线图, 绿色曲线为其 B-M 方程拟合曲线^[28]。图中可以看到, 样品的晶胞体积随着压力的增大而减小, P - V 曲线在实验压力范围内连续变化, 未出现斜率突变, 表明长程晶体结构未发生改变。而拉曼光谱在约 2GPa 和 15GPa 附近呈

现明显的声子行为异常, 两者结合说明样品在高压下发生了由电子结构或晶格振动行为突变所导致的

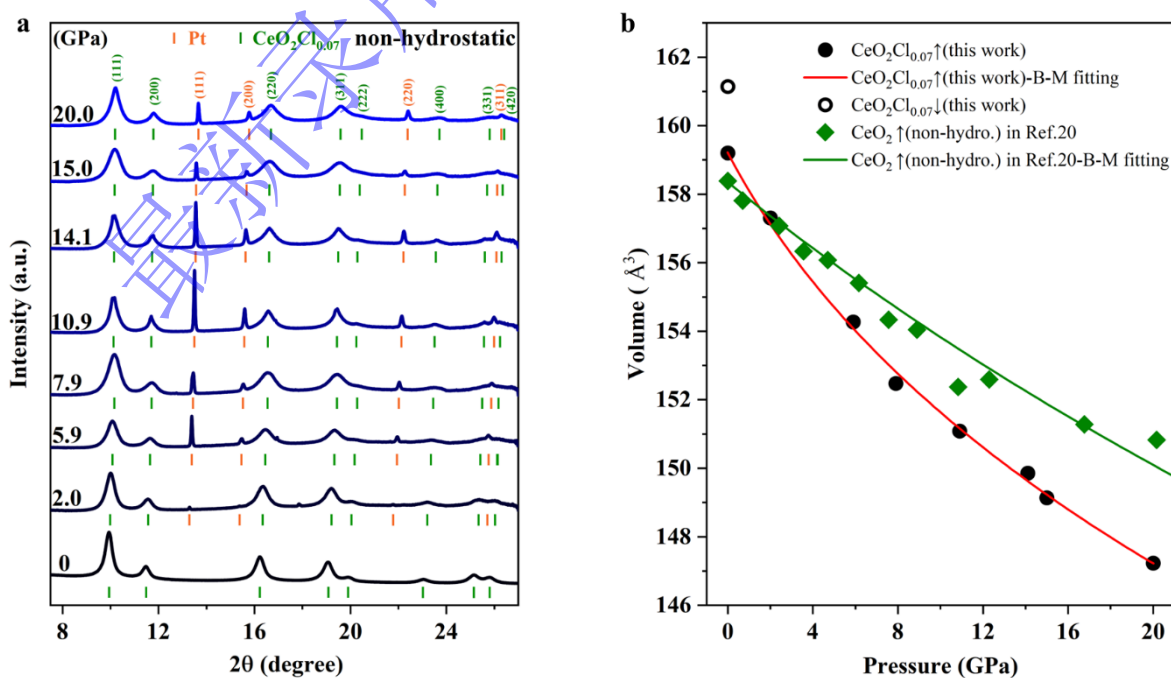


图4 (a) $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 非静水压升压 XRD 谱瀑布图,
(b) $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 样品以及参考文献 CeO_2 的 P - V 曲线图

Fig.4 (a) $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ non-hydrostatic pressure boost XRD pattern waterfall

等结构相变。相变多,证明其在相同的压力下更容易被压缩,这是因为 Cl 原子体积大于 O 原子, Cl 原子的掺入使得 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 晶格发生畸变,处于一种被撑开的亚稳态,所以外部压力可以更轻松地推动原子,表现出更容易被压缩的性质。除此之外,氯离子的掺入引入了键强相对于 Ce-O 键而言更弱的 Ce-Cl 键,其带来的氧空位使得 Ce^{3+} 的浓度,即 4f 电子的浓度提升,引起的晶格畸变也会增强轨道重叠,使 4f 电子离域能垒降低,4f 电子离域现象因此更加频繁,进而其内部的化学键键长增加,键角改变,使其晶格强度降低,从而更容易被压缩。

图5是对样品进行高压拉曼实验所得的压力-拉曼峰关系图进行对比。灰色的部分是 Bo Liu 等人^[25]、Sugandha Dogra 等人^[26]以及 G.A.Kourouklis 等人^[27]进行的未掺杂氧化铈的高压拉曼实验结果,Bo Liu 等人的结果表明,晶粒尺寸在 5 nm 左右的 CeO_2 在 34 GPa 之前没有相变。Sugandha Dogra 等人的结果表明, F_{2g} 立方相峰随着压力的增加而变宽并转移到更高的波数,在环境条件下,在 4.5 GPa 的压力下可以清楚地观察到除主峰之外的较弱的峰值,但随着压力的进一步增加,它们的强度降低,这些峰值在 15.3 GPa 以上变得不可见。G.A.Kourouklis 等人的结果表明,在 34.7 GPa 的最高研究压力下,观察到许多新的峰值。在环境温度下, CeO_2 在 31 GPa 附近发生了压力诱导相变,新相有七个拉曼峰。绿色部分为本研究中氧化铈样品(粒径约 5-40 μm)在非静水压环境下的高压拉曼实验结果,可以看到,在升压过程中未出现相变,黑色部分为本研究中 $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ 样品在非静水压环境下的高压拉曼实验结果,升压至 0-2 GPa 和 15 GPa 时发生了相变。如同上文所说,氯离子的掺入会使得 Ce 的 4f 电子离域现象

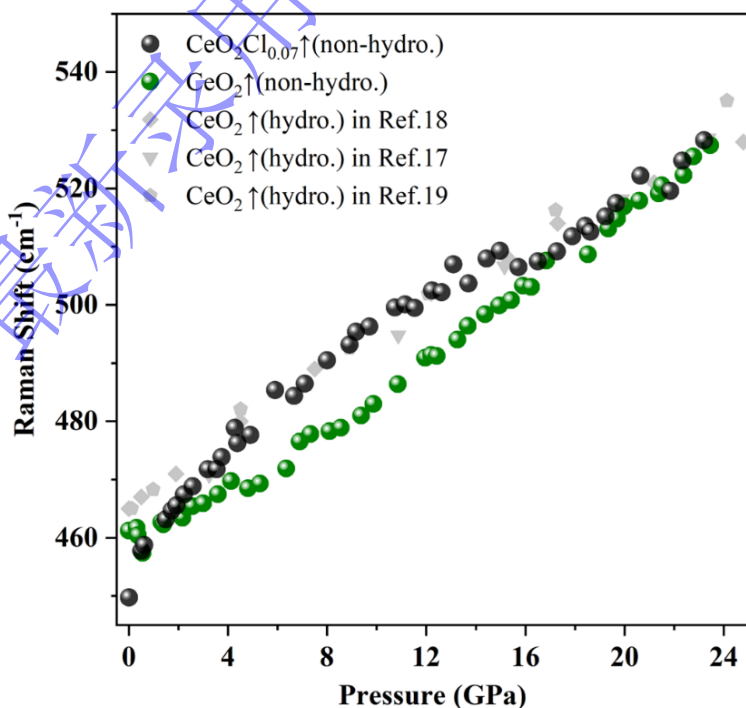


图5 CeO₂Cl_{0.07}样品非静水压升压, CeO₂样品非静水压升压
以及参考文献 CeO₂静水压升压拉曼峰对比图

Fig.5 Raman peak comparison chart of non-hydrostatic pressure rise of CeO₂Cl_{0.07} sample, non-hydrostatic pressure rise of CeO₂ sample and hydrostatic pressure rise of CeO₂ in references

更加频繁, 而 4f 电子离域现象会导致等结构相变; 另一方面, 氯离子的掺入使得样品存在缺陷以及无序性, 这些处于亚稳态的原子相变势垒更低, 并且会和非静水压带来的切应力强烈耦合, 在局部产生超过整体平均值的应变, 从而触发在更低压力下的相变, 所以 CeO₂Cl_{0.07} 样品存在当前压力范围内存在高压相变, 而 CeO₂ 没有。

3. 结 论

利用新型 HSM 反应, 通过调控前驱体化学计量比的方式, 成功合成新型立方萤石结构 CeO₂Cl_{0.07}, 通过高压原位同步辐射 XRD 发现晶格畸变及 4f 电子离域使 CeO₂Cl_{0.07} 样品更易被压缩, 揭示了 Ce 原子 4f 电子高压诱导下的非局域化行为。通过高压原位拉曼实验, 证明了 Cl 元素掺入带来的氧空位使 CeO₂Cl_{0.07} 样品相对于未掺杂的 CeO₂ 拉曼峰红移, 并发现了非静水压环境导致 Ce 的 4f 电子离域现象, 使得样品在 0-2 GPa 区间以及 15 GPa 附近发生等结构相变。本工作拓展了新型铈基化合物的高压合成方式, 展现了高压下铈基化合物的行为。

参考文献

- [1] IQBAL J, JAN T, AWAN S M, et al. Mg doping induced effects on structural, optical, and electrical properties as well as cytotoxicity of CeO₂ nanostructures [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(2): 1363-1368.
- [2] ISHII H, MIYAHARA T, TAKAYAMA Y, et al. Resonant photoemission study of CeRu₄Sb₁₂ [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2005, 144(C): 643-645.
- [3] MIMURA K, WATANABE Y, MIZOHATA H, et al. High-resolution resonant photoemission study of CeSi [J]. Physica B: Physics of Condensed Matter, 2004, 351(3): 295-297.
- [4] 张恒源. 高压耦联反应合成 Fe₃N/Re_xN 复合材料及其物性表征 [D]. 成都: 四川大学, 2023: 7-10.
ZHANG H Y. High-pressure coupling reactions to produce Fe₃N/Re_xN composite and study on the physical properties [D]. Chengdu: Sichuan University, 2023: 7-10.
- [5] GILLAN E G, KANER R B. Synthesis of refractory ceramics via rapid metathesis reactions between solid-state precursors [J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(2): 333-343.
- [6] PARKIN I P. Solid state metathesis reaction for metal borides, silicides, pnictides and chalcogenides: ionic or elemental pathways [J]. Chemical Society Reviews, 1996, 25(3): 199.
- [7] O'LOUGHLIN J L, WALLACE C H, KNOX M S, et al. Rapid solid-state synthesis of tantalum, chromium, and molybdenum nitrides [J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(10): 2240-2245.
- [8] ZHAO H Z, LEI M, YANG X A, et al. Route to GaN and VN assisted by carbothermal reduction process [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(45): 15722-15723.

- [9] SONG B, JIAN J K, WANG G, et al. Facile and general route to nitrides by a modified solid state metathesis pathway [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(6): 1497–1502.
- [10] SONG B, CHEN X L, HAN J C, et al. Facile route to nitrides: transformation from single element to binary and ternary nitrides at moderate temperature through a new modified solid-state metathesis [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(22): 10519–10527.
- [11] LEI L, ZHANG L L. Recent advance in high-pressure solid-state metathesis reactions [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2018, 3(3): 95-103..
- [12] LEI L, HE D W. Synthesis of GaN crystals through solid-state metathesis reaction under high pressure [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(3): 1264-1266.
- [13] LEI L, YIN W W, JIANG X D, et al. Synthetic route to metal nitrides: high-pressure solid-state metathesis reaction [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(23): 13356-62.
- [14] 刘德璞, 张恒源, 陶雨, 等. 高压偶联反应合成铂族金属氮化物OsN_x [J]. *高压物理学报*, 2025, 39(6): 3-10.
LIU D P, ZHANG H Y, TAO Y, et al. Synthesis of platinum-group metal nitride OsN_x through high-pressure coupling reaction [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2025, 39(6): 3-10.
- [15] ZHANG L L, CHENG Y, LEI L, et al. High-pressure synthesis of CeOCl crystals and investigation of their photoluminescence and compressibility properties [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(3): 1843-1847.
- [16] ZHANG L, CHENG Y, WANG X L, et al. High-pressure Raman spectroscopy of CeOCl: observation of the isostructural phase transition [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019, 50(12): 1962-1968.
- [17] JIA X, ZHANG L L, TIAN Y, et al. Synthesis of large-sized spherical Co-C alloys with soft magnetic properties through a high-pressure solid-state metathesis reaction [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(11): 7490-7498.
- [18] 龙海东, 陈杰, 肖雄, 等. 高熵过渡金属二硼化物的高温高压合成 [J]. *高压物理学报*, 2024, 38(6): 3-9.
LONG H D, CHEN J, XIAO X, et al. High-temperature and high-pressure synthesis of high-entropy transition metal diborides [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2024, 38(6): 3-9.
- [19] 陈春华, 郭睿昂, 贺端威, 等. WC-5Co硬质合金的高温高压烧结及性能表征 [J]. *高压物理学报*, 2025, 39(12): 20-29.
CHEN C H, GUO R A, HE D W, et al. Sintering and characterizing of WC-5Co cemented carbide under high temperature and high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2025, 39(12): 20-29.
- [20] 张雷雷, 雷力, 胡启威, 等. 高压下Al_{0.86}Ga_{0.14}N半导体合金“双模”拉曼声子行为研究 [J]. *高压物理学报*, 2017, 31(5): 521-528.
ZHANG L L, LEI L, HU Q W, et al. Two-mode behavior in Raman spectra of Al_{0.86}Ga_{0.14}N alloy under high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(5): 521-528.
- [21] 刘静仪, 张雷雷, 吴彬彬, 等. 钷在高压下发生电子拓扑转变的拉曼谱学证据 [J]. *光散射学报*, 2023, 35(1): 1-7.
LIU J Y, ZHANG L L, WU B B, et al. Raman spectroscopic evidence of an electron topological transition in osmium at high pressure [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2023, 35(1): 1-7.
- [22] 陶雨, 刘静仪, 吴彬彬, 等. 固态氨的极端条件光散射谱学研究进展 [J]. *光散射学报*, 2022, 34(4): 261-272.
TAO Y, LIU J Y, WU B B, et al. Recent progress in extreme condition light scattering spectroscopy of solid ammonia [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2022, 34(4): 261-272.
- [23] 张峰, 陶雨, 唐琦琪, 等. 三氧化二镓的高压拉曼光谱研究 [J]. *光散射学报*, 2021, 33(1): 40-44.

- ZHANG F, TAO Y, TANG Q Q, et al. High-pressure Raman spectroscopy of Ga_2O_3 [J]. The Journal of Light Scattering, 2021, 33(1): 40-44.
- [24] 刘静仪, 吴彬彬, 陶雨, 等. 关于层状结构聚合氮存在性的探讨 [J]. 高压物理学报, 2024, 38(4): 46-55.
- LIU J Y, WU B B, TAO Y, et al. On the existence of layered polymeric nitrogen. [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2024, 38(4): 46-55.
- [25] LIU B, LIU B B, LI Q J, et al. High-pressure Raman study on CeO_2 nanospheres self-assembled by 5 nm CeO_2 nanoparticles [J]. Physica Status Solidi (B), 2011, 248(5): 1154-1157.
- [26] DOGRA S, SHARMA D N, SINGH J, et al. High pressure behavior of nano-crystalline CeO_2 up to 35 GPa: a Raman investigation [J]. High Pressure Research, 2011, 31(2): 292-303.
- [27] KOUROUKLIS G A, JAYARAMAN A, ESPINOSA G P. High-pressure Raman study of CeO_2 to 35 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure [J]. Physical Review B, 1988, 37(8): 4250-4253.
- [28] WANG Q M, HE D W, PENG F, et al. Unusual compression behavior of nanocrystalline CeO_2 [J]. Scientific Reports, 2014, 4(4441): 1-8.

High-Pressure Metathesis Synthesis and Physical Property Characterization of Cubic Fluorite-Structured $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$

KOU Xingjian, LIU Jingyi, WANG Yangbin, LEI Li*

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: The 4f electron of Ce has long attracted extensive attention due to their unique delocalization mechanism and their influence on atomic structure, phase transformation behavior, and magnetic structure. We synthesized $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ with a cubic fluorite structure by changing the stoichiometry of the precursors (CeCl_3 , MgO powder) and regulating the high-pressure solid-state metathesis reaction (HSM) under the high temperature and pressure conditions provided by a large volume press (1873 K, 5 GPa). We characterized the sample using diamond anvil cell (DAC), high-pressure *in-situ* synchrotron X-ray diffraction, scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), and high-pressure Raman spectroscopy. By comparing the obtained *P-V* curve with CeO_2 , we finding that $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ is more compressible. The high-pressure Raman phonon spectrum (F_{2g}) is obtained, and indicates that the relationship of $\text{CeO}_2\text{Cl}_{0.07}$ with pressure changes in the 0-2 GPa range and near 15 GPa also shows abnormality under non-hydrostatic pressure conditions. We believe that the doping of Cl elements introduces oxygen vacancies, which increases the concentration of Ce^{3+} , thereby causing the delocalization of 4f electron and resulting in the observed phenomenon. This study developed a new high-pressure synthesis pathway for cerium-based compounds and revealed their behavior under high-pressure conditions.

Keywords: high-pressure solid-state metathesis reaction; CeO_2 ; synchrotron radiation; Raman scattering; high-temperature and high-pressure; 4f electron

最新录用，非最终出版稿