

# 金刚石压腔结合拉曼光谱技术进行 Pb 掺杂 对二氧化锡高压结构性能的影响研究

王世霞, 高金金

上海理工大学理学院, 上海 200093

**摘要** 因稳定的分子结构和物理化学性质, 近年来  $\text{SnO}_2$  在光、电、磁等方面应用日益广泛。为拓宽  $\text{SnO}_2$  应用范围, 对高压条件下纯  $\text{SnO}_2$  和 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  结构的相变行为和拉曼光谱活性振动模的变化进行了探究。实验采用水热法制备了纯  $\text{SnO}_2$  和 Pb 掺杂量为 10% 的  $\text{SnO}_2$  样品。扫描电子显微镜 (SEM) 图表明, 上述制备样品由多个纳米棒从中心发散排列而成, 整体成类花状。X 射线衍射图谱表明, 样品在常温常压下晶体结构为四方金红石型  $\text{SnO}_2$  (空间群  $P_{42}$ )。采用 Mao-Bell 型金刚石压腔结合原位拉曼光谱探究了金红石型  $\text{SnO}_2$  和 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  两种材料的高压相变过程。研究结果显示, 两种材料加压至 26 GPa 过程中, 纯  $\text{SnO}_2$  和 Pb 掺杂的  $\text{SnO}_2$  的活性拉曼振动模 ( $B_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{2g}$ ) 均向高频移动。在 14 GPa 时, 纯  $\text{SnO}_2$  的  $E_g$  峰分裂,  $563 \text{ cm}^{-1}$  处出现新峰, 表明  $\text{SnO}_2$  从常压四方金红石型结构向  $\text{CaCl}_2$  型结构相变。Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  在常压拉曼谱图中出现了  $577 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰。当加压至 13 GPa 时,  $B_{1g}$  振动模向  $A_g$  模转变, 材料发生一级相变。上述对比表明 Pb 掺杂的  $\text{SnO}_2$  具有更低的一级相变压力点 13 GPa, 结果归因于  $\text{SnO}_2$  晶胞中 Pb 离子代替 Sn 离子, 原子之间间距变小, 离子大小不同造成掺杂后价态差异表面缺陷, 导致  $\text{SnO}_2$  结构稳定性降低, 进而降低了相变压力。此外 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  在压力 12 GPa 时, 晶体的对称性降低,  $577 \text{ cm}^{-1}$  和  $639 \text{ cm}^{-1}$  处特征峰宽化开始合并成包状峰, 表明有部分晶体表面原子无序性程度增加, 出现晶体向非晶的转变过程。继续加压至 26 GPa, 两种材料特征峰渐渐消失, 并未观测到其他特征峰的出现。非静水压对相变压力也存在一定程度影响。非静水压条件下部分晶体更易趋向于非晶, 晶界处存在较大的应力使纳米晶体在晶界处极易形成高压相成核点, 导致相变发生, 进而降低相变压力。本文研究不同条件下  $\text{SnO}_2$  的相变行为, 丰富了极端条件下  $\text{SnO}_2$  的物理化学性质的多样性研究。

**关键词**  $\text{SnO}_2$ ; 掺杂; 纳米棒; 拉曼光谱; 金刚石压腔; 非晶化; 相变

**中图分类号:** O521.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0415-05

## 引言

$\text{SnO}_2$  是典型的宽带系 N 型透明半导体材料, 其热稳定性和化学稳定性较高, 具有可调的光学、磁学和电学性能, 是重要的半导体传感器。与体材料相比, 纳米  $\text{SnO}_2$  具有较强的表面效应和量子效应。高温下结构稳定, 在气敏、电导、光敏吸收方面应用广泛<sup>[1]</sup>。除了高温对  $\text{SnO}_2$  结构的影响, 近年来对高压条件下  $\text{SnO}_2$  结构性质的研究日益广泛<sup>[2-5]</sup>。

常温常压下,  $\text{SnO}_2$  稳定的结构为金红石型, 属于四方晶系 (空间群  $P_{42}$ )。在  $\text{SnO}_2$  晶胞中,  $\text{Sn}^{4+}$  处于晶胞顶角和体心处, 配位数为 6, 周围存在 6 个  $\text{O}^{2-}$  构成八面体, 每个  $\text{O}^{2-}$  为

3 个  $\text{Sn}^{4+}$  所共享。Shieh 等<sup>[2]</sup>用 X 射线衍射研究发现压力增加至 117 GPa 时,  $\text{SnO}_2$  晶体结构发生改变, 依次为: 金红石型— $\text{CaCl}_2$  型—黄铁矿型—正交系  $\text{ZrO}_2$  型—正交系  $\text{PbCl}_2$  型。Girao 等<sup>[3]</sup>研究发现压力将会诱导  $\text{SnO}_2$  亚晶格出现无序, 并且这种无序具有选择性渗入。Shen 等<sup>[4]</sup>通过原位阻抗测量和同步 X 射线衍射 (XRD) 研究高压下  $\text{SnO}_2$  电输运性质, 结果表明压力可以显著改善  $\text{SnO}_2$  的导电性能。高温压条件可以改变材料的结构性质, 结构的变化也会影响电输运性质。当前研究多集中于纯的  $\text{SnO}_2$  的高温压性能研究, 对于具有优良电学性能 F、Pb 等掺杂的  $\text{SnO}_2$  压敏材料高温高压性能研究较少。Grinblat 等<sup>[5]</sup>研究认为掺杂 Fe 的  $\text{SnO}_2$  纳米粒子比纯  $\text{SnO}_2$  纳米粒子更具有可压缩性, Fe 取代 Sn 导

收稿日期: 2019-09-06, 修订日期: 2019-12-30

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (41103002), 上海理工大学科技发展项目 (16KJFZ080) 资助

作者简介: 王世霞, 女, 1983 年生, 上海理工大学理学院讲师 e-mail: wangshixia@usst.edu.cn

致  $\text{SnO}_2$  的体积模量增强。Sarangi 等<sup>[6]</sup>在  $\text{SnO}_2$  中掺杂 Pb 离子并计算掺杂后的禁带宽度,当掺杂 Pb 量为 10% 时能有效降低  $\text{SnO}_2$  的禁带宽度。虽然掺杂与未掺杂的  $\text{SnO}_2$  具有相同的晶格结构,但掺杂可能改变结构的稳定性,从而改变  $\text{SnO}_2$  材料的光电性能及材料的温压适用范围。为研究掺杂对  $\text{SnO}_2$  材料性能的影响,引入 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$ , Pb 具有较大的原子半径和更多的核外电子,并应用金刚石压腔结合高压拉曼光谱技术,来探究 Pb 掺杂对  $\text{SnO}_2$  的高压结构性能影响,为进一步研究  $\text{SnO}_2$  电学性质提供结构基础,丰富了极端条件下  $\text{SnO}_2$  物理化学性质的研究。

## 1 实验部分

实验试剂:五水合四氯化锡( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、聚乙二醇(PEG400)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。称取 0.526 g 的五水合四氯化锡和 0.6 g 氢氧化钠溶于 20 mL 去离子水中,加入 20 mL 无水乙醇,搅拌至呈现均匀的乳白色溶液,最后加入 10 mL PEG400 充分搅拌制成溶液 A。在上述溶液中加入 10%  $\text{PbCl}_2$  制成溶液 B,分别移至 100 ml 高压反应釜中,填充率为 0.5,并在 200 °C 下加热 24 h,待反应结束后自然冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次。干燥分别得到产物 A(纯  $\text{SnO}_2$ )和 B(Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$ )。

高压实验采用 Mao-Bell 型金刚石压腔<sup>[7-8]</sup>。上下金刚石砧面直径 500  $\mu\text{m}$ ,垫片选择高硬度的 T301 不锈钢片,垫片预压厚度 70  $\mu\text{m}$ ,打孔直径 100  $\mu\text{m}$ 。本实验不采用传压介质,将纳米  $\text{SnO}_2$  粉末加入少量红宝石粉末充分研磨并混合均匀,在显微镜下进行样品的填充,多次少量反复使两砧面对样品进行压实。

X 射线衍射数据使用日本理学 Rigaku Ultimate IV 型仪器测得,拉曼光谱检测数据使用 HORIBA LabRAM HR Evolution 新一代高分辨显微共焦拉曼光谱仪测得,该光谱仪具有先进的 2D 和 3D 共焦成像性能,同时适用于显微样品与大样品测量,可在亚微米尺度获得极高空间分辨率结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纯 $\text{SnO}_2$ 和 Pb 掺杂 $\text{SnO}_2$ 形貌分析

图 1 所示样品由实验室水热法制备所得。纯的  $\text{SnO}_2$  样品整体为花状,直径约为 2  $\mu\text{m}$ 。单个  $\text{SnO}_2$  纳米棒呈柱形,直径约为 100 nm 长度约为 1  $\mu\text{m}$ ,达到纳米材料级别,从中心向四周延伸,组成较均匀,整体堆簇成花状。此外,NaOH 和 PEG 的加入量会影响生成的纳米  $\text{SnO}_2$  的形貌,可生成球状、中空球状和棒状纳米等。本实验所制得花状纳米棒是由于 NaOH 和 PEG 的加入量所致。掺杂 Pb 的  $\text{SnO}_2$  样品形貌相对于纯  $\text{SnO}_2$  排列更加密集且均匀,这表明 Pb 离子均匀掺杂到  $\text{SnO}_2$  晶格中,使得纳米棒排列有序,形貌稳定。

### 2.2 纯 $\text{SnO}_2$ 和 Pb 掺杂 $\text{SnO}_2$ 的 X 射线衍射分析

标准金红石型  $\text{SnO}_2$  衍射峰位  $2\theta$  为 26.461, 33.901, 37.786, 38.970, 42.461, 51.679, 54.510, 57.820, 61.621,

64.848, 65.777, 71.366 和 78.477 的位置,分别与金红石型  $\text{SnO}_2$  的(110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202)和(321)晶面相对应(图 2 所示)。图中纯  $\text{SnO}_2$  和 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  的 XRD 衍射峰形较尖锐,样品结晶度较好,晶形完整,均为四方晶系金红石型。与金红石型  $\text{SnO}_2$  标准 XRD 卡片相比,Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  的 XRD 衍射峰峰位整体稍向小角度移动,归因于大离子半径的 Pb 进入 Sn 晶格中导致晶格常数变大,且无其他杂质峰,表明未出现明显第二相,Pb 离子均匀掺杂进  $\text{SnO}_2$  晶格中。

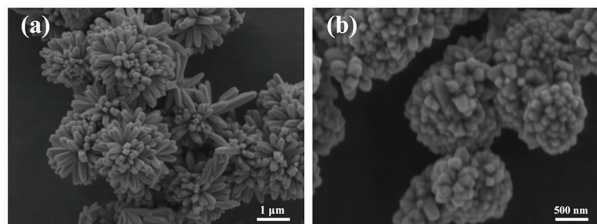


图 1 (a)纯  $\text{SnO}_2$  扫描电镜图像,(b) Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  的扫描电镜图像

Fig. 1 (a) SEM images of Pure  $\text{SnO}_2$ , (b) SEM images of Pb doped  $\text{SnO}_2$

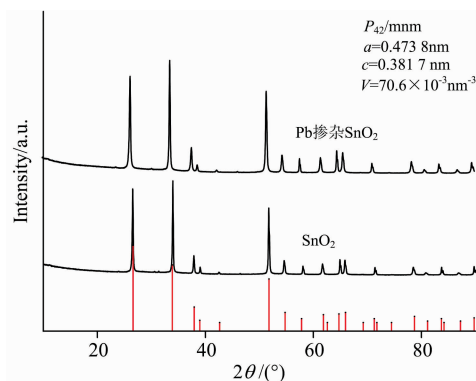


图 2 两种材料 XRD 衍射图谱(黑线),金红石型  $\text{SnO}_2$  标准 XRD 卡片(红线)

Fig. 2 XRD patterns of two materials (black line), rutile  $\text{SnO}_2$  standard XRD card (red line)

### 2.3 纯 $\text{SnO}_2$ 和 Pb 掺杂 $\text{SnO}_2$ 的高压拉曼光谱研究

常压下  $\text{SnO}_2$  为四方金红石型,一级相变为  $\text{CaCl}_2$  型<sup>[3]</sup>。 $\text{SnO}_2$  主要有  $E_g$ ,  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  四种拉曼活性振动模式(图 3 所示)。其中  $E_g$  表征 O—O 平面内平行于  $c$  轴的振动,拉曼峰位置在 475  $\text{cm}^{-1}$  处; $A_{1g}$  和  $B_{2g}$  表征 Sn—O 伸缩振动,拉曼峰位置分别对应 633 和 777  $\text{cm}^{-1}$ ;  $B_{1g}$  振动模与绕  $c$  轴旋转的氧原子有关,拉曼峰位置对应 95  $\text{cm}^{-1}$ 。 $B_{1g}$  振动模存在着较大的争议且不易被观测,前人在 87~184  $\text{cm}^{-1}$  均观测到  $B_{1g}$  振动模拉曼谱峰<sup>[9]</sup>。当晶粒尺寸不同或掺杂不同离子,可直接影响内部原子,导致内部声子散射强度发生变化,模态扩展转移,振动模的特征峰可向左或右频移<sup>[10]</sup>。本文采用逐次加压进行拉曼测试,每次加压均在相同的条件下(ND Filter=100%, Acq time=10 s, Accumulation=10),利用红宝石荧光法标定每次加压条件下所对应压力。

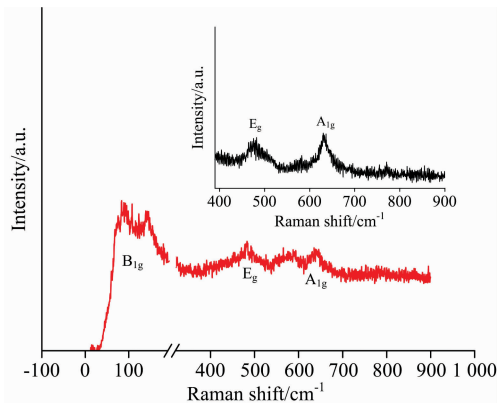


图 3 常温常压下  $\text{SnO}_2$  (黑线) 和 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  拉曼光谱 (红线)

Fig. 3 Raman spectra of  $\text{SnO}_2$  (black line) and Pb doped  $\text{SnO}_2$  (red line)

### 2.3.1 纯 $\text{SnO}_2$ 高压拉曼光谱研究

图 4 为纯  $\text{SnO}_2$  拉曼谱峰随压力变化趋势图, 其中  $475$  和  $632 \text{ cm}^{-1}$  是由  $\text{SnO}_2$  样品 O—O 面内振动和 Sn—O 对称伸缩振动导致。此外, 白色纳米  $\text{SnO}_2$  样品有很强的瑞利散射造成  $B_{1g}$  模不易被观测到。随体系压力增大至  $3.3 \text{ GPa}$  时,  $\text{SnO}_2$  拉曼谱峰变宽, 向高波数移动, 这是由体系压力增加, 分子间键长缩短, 相互作用增强所致。当加压至  $7 \text{ GPa}$  时, 出现了  $\text{SnO}_2$  的  $B_{2g}$  振动模。继续加压特征峰不断宽化并向高频移动, 值得注意的是, 该  $\text{SnO}_2$  样品的  $B_{2g}$  振动模在整个拉曼实验过程中活性并不明显。体系加压至  $14 \text{ GPa}$  时, O—O 面内振动拉曼峰进一步向高波数移动至  $492 \text{ cm}^{-1}$ , Sn—O 对称伸缩振动拉曼峰向高波数移动至  $670 \text{ cm}^{-1}$ , 同时  $563 \text{ cm}^{-1}$  处 (如图 4 箭头处) 产生新的微弱的馒头峰。

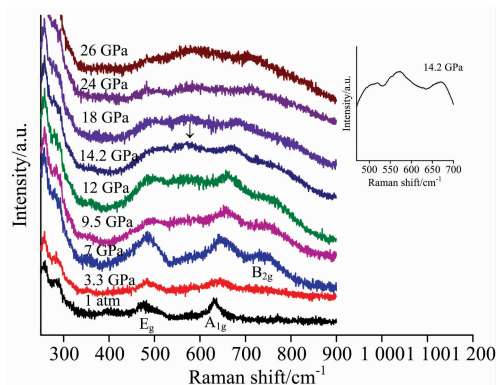


图 4  $\text{SnO}_2$  高压拉曼光谱图

Fig. 4 High pressure Raman spectra of  $\text{SnO}_2$

前人研究指出, 金红石型  $\text{SnO}_2$  相变为  $\text{CaCl}_2$  型  $\text{SnO}_2$  过程, 会引起  $B_{1g}$  峰突变和  $E_g$  声子的分裂<sup>[11]</sup>。本文认为在  $14 \text{ GPa}$  时,  $563 \text{ cm}^{-1}$  处新峰的出现表明体系发生了  $\text{SnO}_2$  向  $\text{CaCl}_2$  的一级相变。随着体系压力进一步增大,  $\text{SnO}_2$  拉曼特征峰继续向高波数移动, 峰型宽化。当体系压力至  $26 \text{ GPa}$  时,  $\text{SnO}_2$  各特征峰均在不断宽化至几乎消失。

### 2.3.2 Pb 掺杂 $\text{SnO}_2$ 高压拉曼光谱研究

图 5 所示, 样品特征拉曼峰  $88 \text{ cm}^{-1}$  处归属于  $B_{1g}$  振动模、 $480 \text{ cm}^{-1}$  处归属于  $E_g$  振动模、 $639 \text{ cm}^{-1}$  处归属于  $A_{1g}$  振动模, 与纯  $\text{SnO}_2$  拉曼图相比, 掺杂 Pb 使得  $E_g$  和  $A_{1g}$  峰值向右移动  $5 \sim 7 \text{ cm}^{-1}$ , 此外在  $577 \text{ cm}^{-1}$  处出现新的拉曼峰是由于 Pb 离子掺杂引起的。元素掺杂进晶格过程会导致氧缺位, 氧缺位会导致新的拉曼谱峰出现。McBride 等<sup>[12]</sup> 研究表明, 掺杂了 La 和 Pr 等的  $\text{CeO}_2$  的拉曼谱图在  $570 \text{ cm}^{-1}$  处出现氧缺位的拉曼峰。

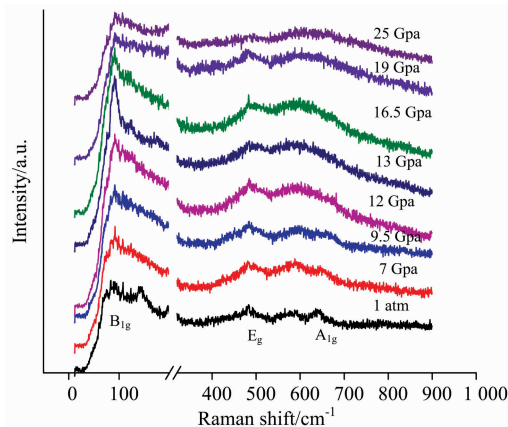


图 5 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  高压拉曼光谱图

Fig. 5 High pressure Raman spectra of Pb doped  $\text{SnO}_2$

随体系压力升高至  $9.5 \text{ GPa}$ ,  $\text{SnO}_2$  拉曼特征峰整体向高频移动, 峰形从尖锐到逐渐宽化, 并无其他新峰的产生。继续加压至  $12 \text{ GPa}$ ,  $577 \text{ cm}^{-1}$  处和  $639 \text{ cm}^{-1}$  处拉曼特征峰宽化合并成一个峰。结合  $\text{SnO}_2$  结构特征, 此宽化可能与微晶畴形核初期的无序和局域化相关。随后压力增加阶段, 表征 O—O 面内振动的  $480 \text{ cm}^{-1}$  拉曼峰向高波数移动同时不断宽化变弱,  $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$  处的合并宽化峰继续宽化变弱, 直至压力达到  $25 \text{ GPa}$  宽化消失。表征位于  $88 \text{ cm}^{-1}$  处的  $B_{1g}$  振动模的拉曼峰在  $13 \text{ GPa}$  时明显增强。前人研究结果表明,  $\text{SnO}_2$  中  $B_{1g}$  振动模向  $A_g$  的转变代表  $\text{SnO}_2$  由金红石向  $\text{CaCl}_2$  相转变<sup>[11]</sup>。本研究 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  高压拉曼谱图表明,  $13 \text{ GPa}$  时  $B_{1g}$  振动模增强向  $A_g$  模转变,  $\text{SnO}_2$  发生了一级相变, 相变压力由  $14 \text{ GPa}$  降至  $13 \text{ GPa}$ 。我们认为这是由于 Pb 离子半径远大于 Sn 离子半径, 因此当  $\text{SnO}_2$  晶格中 Sn 被 Pb 取代后原子之间间距减小, 掺杂离子造成价态差异表面缺陷, 进而降低了  $\text{SnO}_2$  结构稳定的压力范围。同时在加压  $12 \text{ GPa}$  时  $A_{1g}$  振动模和  $577 \text{ cm}^{-1}$  拉曼峰开始合并宽化,  $\text{SnO}_2$  产生这一现象的可能原因: 一是出现类似非晶态振动模, 随压力不断地增加, 粒子表层无序程度增加, O—O 和 Sn—O 振动谱峰强度不断减小, 分布方向发生变化, 合并成一个宽峰。二是体系随压力增加出现更小的微晶, 继续加压到  $16.5 \text{ GPa}$  时, 馒头峰强度并未增强, 表明此加压过程中  $\text{SnO}_2$  晶粒尺寸保持不变, 故此本研究认为在加压至  $12 \text{ GPa}$  时 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  纳米材料开始出现了非晶化。随着体系压力继续升高, 特征峰宽化程度继续增大。当体系压力增至  $25 \text{ GPa}$  时, 位于  $480 \text{ cm}^{-1}$  处的  $E_g$  振动模完全消失, 非晶态宽峰严重弱化。

根据前人研究压力会导致  $\text{SnO}_2$  内部原子无序程度增大时, 总结为  $\text{SnO}_2$  的二级相变为黄铁矿相<sup>[3]</sup>。但本文拉曼光谱除了特征峰的宽化消失外, 并未出现新的拉曼特征峰。此外, 关于  $\text{SnO}_2$  的二级相变至黄铁矿型或萤石型, 前人使用拉曼研究手段不易于准确区分二者的不同, 探究  $\text{SnO}_2$  在高压条件下的二级相变拉曼特征峰等问题还有待进一步研究。

前人研究结果指出, 半导体材料相变压力与能带宽度之间具有  $P_{\text{tr},\Delta V} = E_g/2$  关系, 能带宽度越小, 相变压力越低<sup>[13]</sup>。Lu 等<sup>[14]</sup>通过第一性原理计算了 Fe 的相变压力随着非静水压力程度的增加而降低。本文通过 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  高压拉曼光谱实验, 验证了掺杂 10% Pb 将降低  $\text{SnO}_2$  由金红石性转变为  $\text{CaCl}_2$  型的相变压力。随着体系压力增加, 非静水压力也可造成晶粒间的过度接触引起局部剪切应力, 使得无定型晶胞数量增加, 引发了  $\text{SnO}_2$  向非晶态转变。同时晶界处较大的应力, 使纳米晶体在晶界处极易形成高压相成核点, 导致相变的发生, 降低了相变的压力。

### 3 结 论

采用金刚石压腔结合高压拉曼光谱作为研究手段, 研究了金红石型  $\text{SnO}_2$  和 Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  两种纳米材料的高压相变行为, 研究结果如下:

(1) 相对于纯的  $\text{SnO}_2$ , Pb 掺杂可降低  $\text{SnO}_2$  纳米棒的相变压力, 使金红石型  $\text{SnO}_2$  变为  $\text{CaCl}_2$  型  $\text{SnO}_2$  的相变压力由 14 GPa 降为 13 GPa。

(2) 体系压力 12 GPa 条件下, Pb 掺杂  $\text{SnO}_2$  出现两峰合并成包状, 开始出现非晶化, 相变过程伴随着晶体非晶化过程。

(3) 体系非静水压条件可造成晶粒间的过度接触, Pb 离子掺杂  $\text{SnO}_2$  出现向非晶态转变过程, 纯  $\text{SnO}_2$  未出现非晶态过程。Pb 掺杂使得  $\text{SnO}_2$  氧亚晶格无序、缺陷数量增多、密度增大, 从而引发  $\text{SnO}_2$  非晶化。

### References

- [1] Wang H K, Rogach A L. *Chemistry of Materials*, 2014, 26: 123.
- [2] Shieh S R, Kubo A, Duffy T S, et al. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2006, 73: 014105.
- [3] Girão H T, Cornier T, Daniele S, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(28): 15463.
- [4] Shen W S, Ou T J, Wang J, et al. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 5086.
- [5] Grinblat F, Ferrari S, Pampillo L G, et al. *Solid State Sciences*, 2017, 64: 91.
- [6] Sarangi S N, Pradhan G K, Samal D. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 762: 16.
- [7] Mao H K, Bell P M. *Carnegie Institute Washington Yearbook*, 1978, 77: 904.
- [8] Bassett W A. *European Journal of Mineralogy*, 2003, 15: 773.
- [9] Yu K N, Xiong Y, Liu Y, Xiong C. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1997, 55: 2666.
- [10] Zhou J X, Zhang M S, Hong J M, et al. *Solid State Communications*, 2006, 138(5): 242.
- [11] Rosenblum S S, Weber W H, Chamberland B L. *Physical Review B*, 1997, 56(2): 529.
- [12] McBride J R, Hass K C, Poindexter B D, Weber W H. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76: 2435.
- [13] Jamieson J C. *Science*, 1963, 139(355): 845.
- [14] LU Zhi-peng, ZHU Wen-jun, LIU Shao-jun, et al(卢志鹏, 祝文军, 刘绍军, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2009, 58(3): 2083.

## Study on the Influence of Pb Doping on High Pressure Structural Properties of Tin Dioxide Using Diamond Anvil Cell and Raman Spectra

WANG Shi-xia, GAO Jin-jin

School of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

**Abstract** Based on the stable molecular structure and physicochemical property,  $\text{SnO}_2$  has been more and more useful in the field of optical, electrical and magnetic materials in recent years. In order to broaden the application of  $\text{SnO}_2$ , the research focused on the phase transition behavior of pure  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  doped by lead ions under high pressure, and the changes of Raman spectrum active vibration modes were investigated at the same time. The pure  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  doped by lead ions with 10% content were prepared by hydrothermal method. And the Scanning Electron Microscopy (SEM) images and X-ray diffraction (XRD) patterns of samples were measured. SEM images showed that samples were arranged as divergent nanorods which from the center to form a whole flower-like shape. XRD patterns showed that the crystal structure of samples was rutile tin dioxide (space group is  $P_{42}$ )

at room temperature and pressure. In this paper, the high pressure phase transition processes of materials rutile tin dioxide and  $\text{SnO}_2$  doped by lead ions with 10% content were investigated by using Mao-Bell Diamond anvil cell and in situ Raman spectroscopy. The results showed the active Raman modes ( $B_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{2g}$ ) of pure  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  doped by lead ions all moved to high frequencies when the pressure was added to 26 GPa. The  $E_g$  peak of pure  $\text{SnO}_2$  split and a new peak appeared in  $563 \text{ cm}^{-1}$  when the pressure was added to 14GPa, which indicated that  $\text{SnO}_2$  transformed from tetragonal rutile structure to  $\text{CaCl}_2$  structure. The Raman peak of  $577 \text{ cm}^{-1}$  happened in the sample  $\text{SnO}_2$  doped by lead ions in room pressure, and the vibration mode of  $B_{1g}$  changed to  $A_g$  mode when the pressure was added to 13 GPa which indicated the first-order phase transition of  $\text{SnO}_2$  doped by lead ions. Compared to pure  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  doped by lead ions had a lower first-order phase transition pressure, which were attributed to the fact that lead ions replace tin ions in  $\text{SnO}_2$  cells. The spacing between atoms decreased and surface defects of valence difference happened after doping, which caused the decrease of structural stability of  $\text{SnO}_2$  and the decrease of phase transition pressure. In addition, the characteristic peaks at  $577$  and  $639 \text{ cm}^{-1}$  of  $\text{SnO}_2$  doped by lead ions began to coalesce into cladding peaks and its symmetry decreased when the pressure was added to 12 GPa, which indicated that the disorder degree of atoms on the surface of crystals increased and transition process from crystals to amorphous crystals occurred. The characteristic peaks of the two materials disappeared when the pressure reached to 26 GPa, and no other characteristic peaks were observed. Non-hydrostatic pressure in this research had a certain effect on the phase transformation pressure. The large stress at the grain boundary made nanocrystals form to nucleation point of high-pressure phases more easily, which might reduce the phase transformation pressure and cause some crystals tend to be amorphous more easily. In summary, the phase transition behavior of pure  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  doped by lead ions on different pressure conditions were studied, which enriched the diversity of physical and chemical properties of  $\text{SnO}_2$  under extreme conditions.

**Keywords**  $\text{SnO}_2$ ; Doping; Nanorods; High pressure Raman spectroscopy; Diamond anvil cell; Amorphous; Phase transition

(Received Sep. 6, 2019; accepted Dec. 30, 2019)

---

## 本 刊 声 明

近期以来, 一些不法分子假冒《光谱学与光谱分析》期刊社名义, 以虚假网站等形式欺骗广大作者、读者。这些虚假网站公然假冒《光谱学与光谱分析》期刊名义进行大肆的征稿并骗取作者的审稿费和版面费。经部分作者及读者举报, 现有关部门已就此介入调查。本刊将通过法律途径向假冒者追究相应的责任, 维护本刊权利。

本刊官方网站已正式开通, 网址为

<http://www.gpxygpfx.com/>

在此郑重声明, 本网址为《光谱学与光谱分析》期刊唯一开通运行的官方网站。本刊从未授权任何单位或个人以任何形式(包括网上网下)代理本刊征稿、审稿等业务。

希望广大读者和作者切实维护好自身的合法权益, 防止受骗上当。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2019年3月15日