

NaNbO₃ 的高压拉曼光谱研究

鲁雅荣¹, 艾尼瓦尔·吾术尔^{1*}, 买买提热夏提·买买提¹, 穆巴拉克·木里提江¹, Seiji Kojima²

1. 新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046

2. Institute of Materials Science, Tsukuba, University of Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

摘要 钙钛矿氧化物 NaNbO₃ 是一种极具应用前景的环保型压电材料, 为此科研人员已经对其进行了大量的科学研究。近年来, NaNbO₃ 高压结构相变的研究有很多, 但是 2 GPa 附近和 12 GPa 以上的结构相变序列和晶体结构依旧存在很多争议。前人利用拉曼光谱研究 NaNbO₃ 的结构相变主要关注的是 NbO₆ 内部振动引起的结构变化, 没有详细研究低频段的晶格振动对结构相变的影响。因此, 以体积比为 16:3:1 甲醇、乙醇和水的混合液作为传压介质, 在准静水压力条件下, 在 0~22 GPa 压力范围开展 NaNbO₃ 粉末的结构相变研究。实验测试了更广波数区间(40~1 000 cm⁻¹)的拉曼光谱, 详细分析 Na⁺ 位移和 NbO₆ 振动在升压和卸压过程中对 NaNbO₃ 结构的影响。研究表明, 压力诱变下 NaNbO₃ 的拉曼光谱图在 2, 7 和 9 GPa 附近观察到结构的转变。升压过程, 2 GPa 附近, NaNbO₃ 从室温 P₆mm 转变成 HP-I 相, 具体表现在 180~210 cm⁻¹ 的 3 个峰的强度快速增大, 221.2 和 252.8 cm⁻¹ 峰消失以及 ν_1 和 ν_3 模快速软化; 6.6 GPa 以上, 原来 122.3, 155.5, 196.2, 228.2 和 279.4 cm⁻¹ 峰消失以及高频段的峰强度减弱、对称性变低等一系列的显著变化, 标志 NaNbO₃ 在 7 GPa 附近发生第二次结构相变(HP-I → P₆mm); 9.7 GPa 的拉曼谱线显示出 125 cm⁻¹ 以下的峰完全消失, 形成一个很强背景, 182.2, 261.4 和 517.7 cm⁻¹ 处出现新的峰以及 559.1 cm⁻¹ 峰消失, 表明 NaNbO₃ 在 9 GPa 附近从 P₆mm 转变成 HP-III 相。直到 22 GPa, NaNbO₃ 的拉曼谱线再没有变化并且呈现非常显著的光谱特征, 说明 HP-III 相在这一压强范围内保持稳定, T_c 温度至少以 $dT/dP=27.9$ °C·GPa 的速率从 614 °C 降至室温, 远远小于 Shen 等计算的结果。卸压过程, 7 GPa 以下, HP-I 相的拉曼光谱图与升压时存在显著差异, 表现在 Na⁺ 位移引起的结构无序化具有不可逆性, 导致在这一压强范围内的晶体结构可能是 HP-I 和 P₆mm 的共存相。完全卸压后, NaNbO₃ 的相结构基本恢复。由此可见, 低频段 Na⁺ 位移引起的晶格振动对 NaNbO₃ 的高压相变的影响很大, 可以为以后研究其他钙钛矿型材料的结构相变提供参考。

关键词 铌酸钠; 拉曼散射; 高压; 结构相变

中图分类号: O521. + 23

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0738-06

引言

常温常压(室温 20 °C, 大气压 1 atm ≈ 0.1 MPa)下 NaNbO₃ 是典型的钙钛矿反铁电体, 具有氧八面体结构, 在高密度光存储、增强非线性光学性能和全息记录材料等方面具有重要的应用^[1]。高压作为一种极端的物质条件, 能够改变物质的分子和电子结构, 通过改变压力可以得到材料丰富的晶体结构变化规律^[2]。高压下 NaNbO₃ 的晶体结构变化一直是研究的热点。目前, 对 NaNbO₃ 高压结构相变的研究有拉曼

散射(Raman)^[3-4]、中子散射(Neutron)^[5]、同步辐射 X 射线衍射(XRD)^[6]和原位阻抗测量技术^[7]。图 1 列出了 2000 年以来 NaNbO₃ 在高压下结构变化的研究结果。从图 1 可以看到, Shen 等^[3]首次通过拉曼散射技术研究得到 NaNbO₃ 在 7 和 12 GPa 附近发生结构相变, 并且他们认为 17 GPa 以上 NaNbO₃ 转变成高度无序立方顺电相(highly disordered cubic paraelectric phase)。之后的研究证实了 7 GPa 相变之后的晶体结构为 P₆mm^[5]; 另外, Shiratori 等和 Kichanov 等研究认为 NaNbO₃ 在 2 GPa 也存在一个结构转变^[4-6]; Wang 等研究表明 NaNbO₃ 的扩散系数、电导率和弛豫频率在 5.5 和 11.6

收稿日期: 2019-03-06, 修订日期: 2019-07-05

基金项目: 第九批千人计划项目(510500003)资助

作者简介: 鲁雅荣, 女, 1993 年生, 新疆大学硕士研究生 e-mail: luyarongchn@163.com

* 通讯联系人 e-mail: anwar.hushur@outlook.com

GPa 具有不连续性^[7]。

从图 1 可以看到, NaNbO_3 在 2 GPa 附近和 12 GPa 以上的结构相变序列和晶体结构依旧存在争议和未知。首先, 拉曼散射实验中, Shen 等^[3]使用的激光器能量高达 200 mW, 7 GPa 以上的拉曼图谱的信号很弱, 因此很难准确判断高压区的结构变化。Shiratori 等^[4]只研究了 15.9 GPa 以下 NaNbO_3 的结构特性, 因此 17.5 GPa 附近是否相变成立方相是未知的。同时 Shiratori 等也没有观察低频段 ($0 \sim 150 \text{ cm}^{-1}$) 的光谱特征。但是, 压强作用下 Na^+ 位移 ($0 \sim 90 \text{ cm}^{-1}$) 引起的晶格振动对结构的转变有重要的影响。尤其在高压区, Na^+ 位移会引起晶体结构的无序性增大, 对研究结构的转变具有重要的意义。另一方面, 其他的高压实验都没有使用传压介质, 但是非静水压条件会产生残余应力, 会对高压下材料的结构相变产生影响, 有时会得到错误的实验结果^[5-7]。

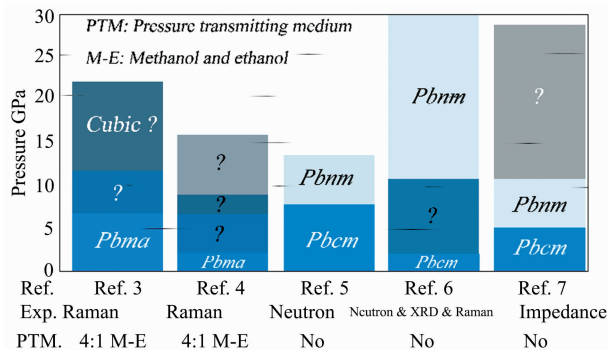


图 1 NaNbO_3 高压结构变化的研究结果总结

Fig. 1 Summary of phase transition of NaNbO_3 under pressure

因此, 本工作将结合金刚石压砧和激光拉曼测试技术, 使用体积比为 16 : 3 : 1 甲醇、乙醇和水的混合液作为传压介质, 在准静水压力条件下研究 $0 \sim 22 \text{ GPa}$ 压力范围, $40 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 波数区间 NaNbO_3 的结构相变。利用频移-压强曲线关系获得该材料的相变信息、压力系数和格林艾森常数 γ , 最后得到压强诱导下材料结构相变信息, 为 NaNbO_3 高压下的研究提供了实验基础以及为今后研究其他钙钛矿材料的结构相变提供参考。

1 实验部分

NaNbO_3 原材料采用水热法制备购买自日本 Furuuchi Chemical 公司, 颗粒大小 $\sim 10 \mu\text{m}$, 呈现白色粉末状且具有很高的纯度。拉曼测试使用 Horiba iHR550 共聚焦拉曼光谱仪, 激光波长为 532 nm, 激光功率约为 10 mW。高压实验使用 Mao-Bell 型金刚石压砧装置, 其中金刚石的型号是低荧光 II a 型金刚石, 对顶砧砧面的直径为 $250 \mu\text{m}$ 。采用 T301 不锈钢作为密封垫片, 首先用金刚石在垫片中心预压一个厚度约为 $35 \mu\text{m}$ 的凹坑, 再在凹坑中心打一个直径约为 $130 \mu\text{m}$ 的圆孔, 然后将带孔的不锈钢垫片按照预压时的方位将垫片放置在金刚石顶砧上。最后将 NaNbO_3 粉末充分研磨压成薄片后放入样品腔内, 同时在样品附近放 1 颗红宝石作为压力标定物质, 并且将体积比为 16 : 3 : 1 的甲醇、乙醇和水的混

合物充入样品腔内作为传压介质。高压下所有的拉曼光谱图都在常温下进行测试并且光谱的拟合使用洛伦兹函数。

2 结果与讨论

常温常压下 NaNbO_3 的 X 射线衍射图谱以及与粉末衍射标准联合委员会 (JCPDS) 公布的标准卡片比较结果如图 2 所示。 NaNbO_3 的衍射谱图 (上图) 与 JCPDS 卡号: 33-1270 (下图) 非常符合, 没有多余的杂峰, 确定 NaNbO_3 粉末的纯度很高; 尖锐的特征峰说明 NaNbO_3 粉末结晶性非常好; 同时确定 NaNbO_3 属于正交相, 空间群为 $Pbma$ (57), 晶胞分子数 $Z=8$, 晶胞参数为 $a=5.5687 \text{ \AA}$, $b=15.523 \text{ \AA}$, $c=5.5047 \text{ \AA}$, $V=475.8 \text{ \AA}^3$, 与 Teixeira 等得到的结果一致^[8]。

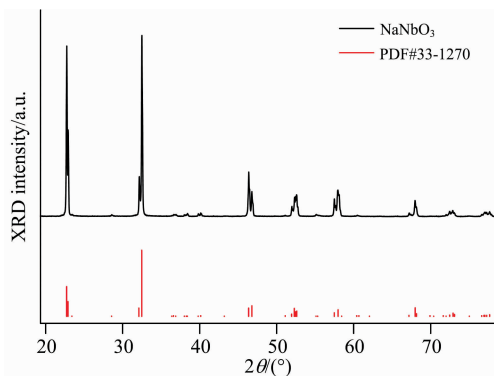


图 2 室温下 NaNbO_3 的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of NaNbO_3 at room temperature

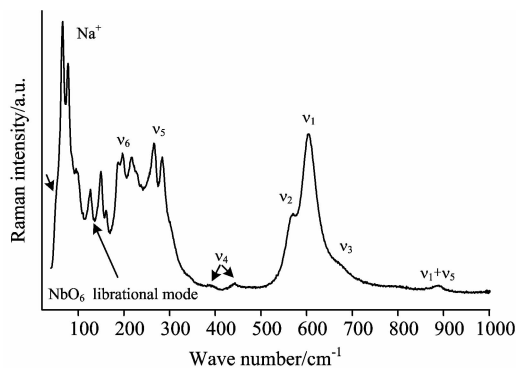


图 3 室温下 NaNbO_3 的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of NaNbO_3 at room temperature

图 3 显示了常温常压下 NaNbO_3 的拉曼光谱图。 NaNbO_3 晶体呈现出的内部振动模式与 NbO_6 氧八面体有关, 而晶格跃迁与晶格上阳离子运动相关。具有 O_h 点群的孤立 NbO_6 八面体具有六种振动模式 ($A_{1g}(\nu_1) + E_g(\nu_2) + 2F_{1u}(\nu_3, \nu_4) + F_{2g}(\nu_5) + F_{2u}(\nu_6)$)。 A_{1g} , E_g 和 F_{2g} 模式具有拉曼活性, 而 F_{1u} 模式具有红外活性, F_{2u} 模式是非拉曼非红外活性。这些振动模式可分为两种对称拉伸振动模式 $A_{1g}(\nu_1)$ 和 $E_g(\nu_2)$ 、两键角间弯曲振动模式 $F_{2g}(\nu_5)$ 和 $F_{2u}(\nu_6)$ 和两种振动模式 $F_{1u}(\nu_3)$ 和 $F_{1u}(\nu_4)$ 。虽然 F_{2u} 模是拉曼非激性的, F_{1u} 模仅具有红外激活, 但是由于多单元晶胞之间相互作用有助

于放宽选择规则导致它们可以在拉曼光谱中观察到。图 3 显示 NaNbO_3 所有的拉曼模式主要分布在 $50 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 其中, $50 \sim 90$, $90 \sim 170$, $170 \sim 200$, $200 \sim 300$, $370 \sim 440$, 559.1 , 604.3 和 671.8 cm^{-1} 的拉曼峰, 分别代表 Na^+ 和 NbO_6^- 离子之间的平移模、氧八面体 NbO_6 的振动或转动模、 $F_{2u}(\nu_6)$ 、 $F_{2g}(\nu_5)$ 和 $F_{1u}(\nu_4)$ 以及 $E_g(\nu_2)$ 和 $A_{1g}(\nu_1)$ 。

图 4 显示了室温 NaNbO_3 在不同压强下的拉曼光谱图,

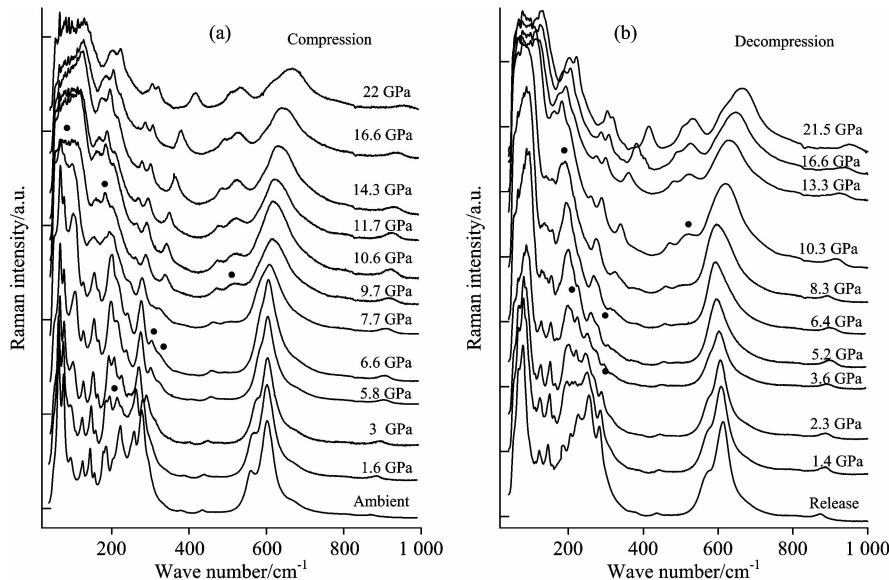


图 4 室温 NaNbO_3 在不同压强下的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of NaNbO_3 at room temperature under different pressure

图 5 显示了 NaNbO_3 不同振动模式对应的频移-压强曲线。整体来看, 拉曼模式的频率呈现增大的趋势, 低压区 ν_1 和 ν_3 模的斜率是负值, 说明随着压强增大 ν_1 和 ν_3 具有软化现象。

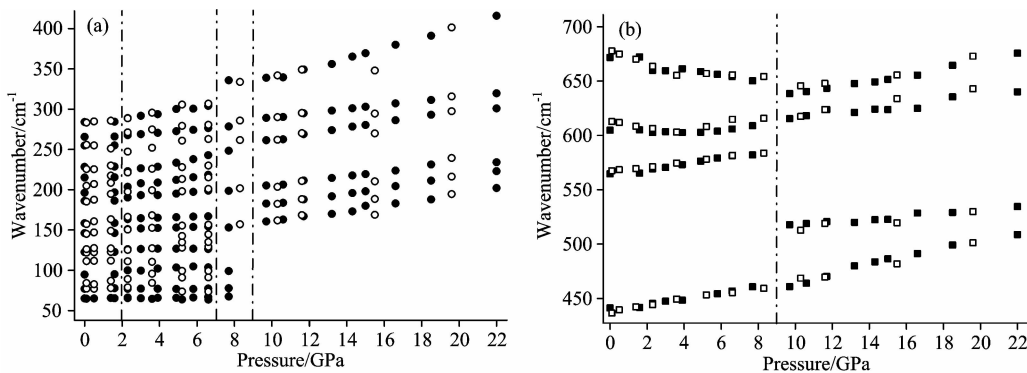


图 5 不同压强下 NaNbO_3 的振动模式

Solid and hollow represent compression and decompression, respectively

Fig. 5 Pressure dependence of all the vibrational modes of NaNbO_3

Solid and hollow represent compression and decompression, respectively

图 6(a)和(b)显示了 NaNbO_3 在 $0 \sim 3 \text{ GPa}$ 低频范围的拉曼光谱图。低压区压力引起的结构相变主要源于 NbO_6 内部的振动。可以观察到, 升压过程, 光谱在 2 GPa 以上有明显变化, 表现有 $180 \sim 210 \text{ cm}^{-1}$ 的 3 个拉曼峰的强度快速增大, 室温波数在 221.2 cm^{-1} 的强峰和 204.1 和 252.8 cm^{-1} 的

(a)和(b)分别对应升压和卸压的拉曼图谱。随着样品腔内压强的增大, 样品的拉曼峰呈现变弱、半高宽增大、峰的数量减少、以及拉曼频率增大的变化趋势。卸压时, 拉曼图谱呈现相反的变化趋势, 与升压过程的光谱基本保持一致。但是, 7 GPa 以下低频段的拉曼图谱没有完全恢复, 说明晶格振动引起的结构高度无序化在这一压强范围内具有不可逆性, 导致晶体结构不稳定。

象。可以得到 NaNbO_3 在 2 , 7 和 9 GPa 附近的频移-压强曲线不连续, 说明 NaNbO_3 在此压强下存在结构相变。具体的拉曼模式变化和结构相变, 将结合图 4、图 6 进行深入分析。

肩峰消失, 以及 252.8 和 279.3 cm^{-1} 峰的相对强度发生变化, 表明在 2 GPa 附近两种模式的离子运动在此时发生相互交换。同时 ν_1 拉伸振动模、 ν_3 对称振动模的频移-压强曲线呈现快速下降趋势, 说明这一压强下 NbO_6 内部的振动增大, 氧八面体重新定位, 标志着 NaNbO_3 发生了第一次结构

相变(室温相 Pbma → 高压相 I: HP-I)。卸压过程, NaNbO₃ 在 1.4 和 2.3 GPa 的峰的数目和峰型都有明显不同, 180~210 cm⁻¹, 2.3 GPa 有两个峰, 1.4 GPa 有四个拉曼峰, 同时 2.3 GPa 压力下 265.5 cm⁻¹ 峰也消失。说明卸压时, NaNbO₃ 在 2 GPa 附近发生结构相变。

图 6(c)和(d)显示了 NaNbO₃ 在 6~10.3 GPa 低频的拉曼光谱图。结合图 3 和图 4 可以得到, 6.6 GPa 以上, 原来 122.3, 155.5, 196.2, 228.2 和 279.4 cm⁻¹ 的峰消失, 74.7 cm⁻¹ 峰和高波数段的峰相对强度开始变弱、对称性减

小。这一系列的谱线变化, 导致 HP-I 相在 7 GPa 附近发生结构相变(HP-I → Pbnm)^[8]。这一压强的结构相变主要是晶格振动和 NbO₆ 内部振动引起 Na⁺ 与 NbO₆ 的相互靠近、相互作用。卸压过程中, 8.3→6.4 GPa 的拉曼谱图也存在差异, 从 8.3 到 6.4 GPa, 100 cm⁻¹ 以下的峰开始显现、225.6 cm⁻¹ 出现新的拉曼峰、275.4 cm⁻¹ 峰劈裂成两个峰以及 325.8 cm⁻¹ 的峰消失, 说明卸压过程中 NaNbO₃ 在 7GPa 处也存在结构转变。

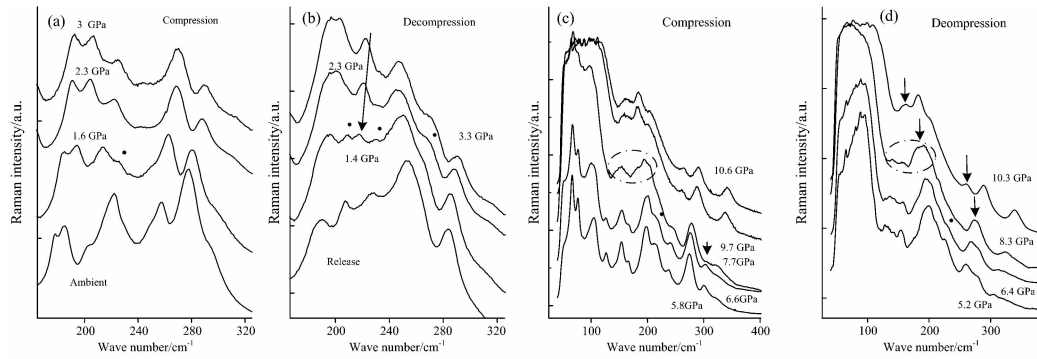


图 6 50~400 cm⁻¹ 范围 NaNbO₃ 的拉曼光谱图
Fig. 6 Raman spectra of NaNbO₃ between 50~400 cm⁻¹

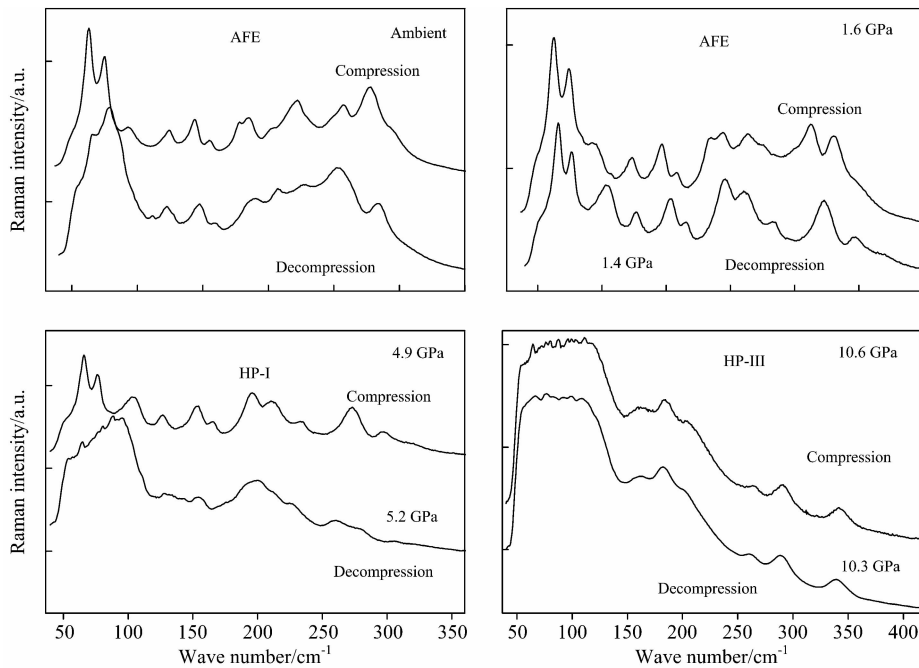


图 7 Pbma, HP-I 和 HP-III 相的拉曼光谱图
Fig. 7 Raman spectra of Pbma, HP-I and HP-III phase

压强继续增大, 7.7~9.7 GPa 的拉曼谱线也发生显著变化, 这一压强区间, 晶格/晶体结构具有高度无序性(尤其是 Na⁺ 离子), 这种高度无序化致使晶格模式变宽, 125 cm⁻¹ 以下的拉曼峰相互重叠, 直至完全消失, 形成一个很强背景; 182.2, 261.4 和 517.7 cm⁻¹ 处出现新的峰; 559.1 cm⁻¹ 峰消失。由此说明压强增大到 9 GPa 附近, Na⁺ 位移导

致晶格跃迁、NbO₆ 内部的振动增大, 直到氧八面体 NbO₆ 畸变, Pbnm 相转变成高压相 III: HP-III。卸压过程中, 从 10.3~8.3 GPa, 150~300 cm⁻¹ 的拉曼峰分裂, 515.6 cm⁻¹ 的拉曼峰消失, 说明 NaNbO₃ 卸压时在 9 GPa 时发生结构相变。

图 7 显示了 Pbma, HP-I 和 HP-III 相在升压和卸压过程

的拉曼光谱图。从图 7 可以得到, HP-III 相在升压和卸压时的拉曼光谱图是相同的, 说明 10 GPa 以上 NaNbO_3 的晶体结构是稳定的。压力作用下 NaNbO_3 的结构在很大程度上是可逆的, 晶体结构基本恢复, 只是卸压对应的拉曼峰要宽得多、位置没有完全恢复。但是对比 1.5 GPa 附近升压和卸压的拉曼谱图, $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰有很大差异, 说明在这一压强下 NaNbO_3 的 ν_5 模振动变大, NbO_6 重新定位结果与升压时不相同, 样品的整个晶体结构不稳定; 5 GPa 附近升卸压的拉曼图谱存在显著差异, 尤其 Na^+ 位移引起的结构无序性具有不可逆性。说明 HP-I 相在卸压过程中存在不可逆性, 样品在这一压强范围内的晶体结构不稳定, 导致卸压时这一压强范围内的晶体结构可能是 HP-I 和 Pbnm 的共存相。

表 1 HP-I 和 HP-III 相中拉曼模初始压强对应的振动频率 ν_{i0} , 线性压强系数 $d\nu/dP$ 和格林艾森数 γ

Table 1 Vibration frequency of initial pressure ν_{i0} , linear pressure coefficient $d\nu/dP$ and Mode Grüneisen parameter γ of Raman mode of HP-I and HP-III phase

ν_{i0} / cm^{-1}	Standard Error	$d\nu/dP$ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$)	Standard Error	γ	Phase
76.8	0.3	0.02	0.07	0.04	HP-I
196.8	1.0	3.22	0.23	2.16	
212.2	1.2	4.48	0.27	2.79	
262.9	0.3	2.00	0.07	1.01	
281.1	1.5	3.49	0.32	1.64	
439.0	0.8	2.60	0.18	0.78	
562.1	0.4	2.89	0.10	0.68	
601.1	1.1	0.55	0.25	0.12	
664.3	2.0	-1.35	0.44	-0.26	
127.3	2.1	3.35	0.14	3.05	HP-III
148.4	1.2	3.36	0.08	2.63	
273.7	2.4	6.40	0.16	2.71	
424.4	3.4	3.98	0.23	1.09	
503.5	1.8	1.39	0.12	0.32	
597.7	3.6	1.88	0.24	0.36	
607.7	2.1	3.01	0.13	0.57	

为进一步探究 HP-I 和 HP-III 相在压力作用下各个振动模式的压缩性, 挑选了几个典型的拉曼峰的频率随压强的变

化规律进行了详细的分析。根据公式 $\nu_{i0} = \nu_0 + (d\nu/dP)$ 和 $\gamma = (B_0/\nu_0)(d\nu/dP)$ (ν_{i0} 为零压强的振动频率, ν_0 为初始压强对应的振动频率, P 为施加压强, B_0 为体模量值 ($B_{0\text{HP-I}} = 132\text{ GPa}$, $B_{0\text{HP-III}} = 116\text{ GPa}$), $d\nu/dP$ 表示线性压强系数, γ 表示格林艾森常数) 得到 HP-I 和 HP-III 相中每个拉曼模对应的 ν_{i0} , $d\nu/dP$ 和 γ , 具体在表 1 列出。

从表 1 可以得到, 对于 HP-I 相, 压强作用下 Na^+ 的压缩性很小 ($\gamma < 0.10$), 说明该压强下 Na^+ 的晶格振动很小; ν_4 , ν_2 和 ν_1 对应的 γ 值分别是 0.78, 0.68 和 0.12, 说明 A_{1g} , E_g 和 F_{1u} 振动模式对 HP-I 相的影响较小。 ν_3 的 γ 为负值, 说明 ν_3 存在模式软化现象; 压强作用下 ν_5 的压力系数最大, 说明 F_{2g} 弯曲模在这一压强范围内的振动最大。从 HP-III 相中各个拉曼模的 γ 值可以得到, 低波数段对应拉曼模的压缩性较大, F_{1u} 和 A_{1g} 振动模式的压缩性较小。结合图 3 可以得到 HP-III 相的结构一直保持稳定到 22 GPa。但是 Shen 等^[3] 认为 NaNbO_3 在 17 GPa 以上转变成立方相, 与我们的研究结果矛盾。因为 NaNbO_3 在 22 GPa 时, 具有 11 个非常明显的拉曼峰, 不具备立方相的光谱特征。因此可以推翻以前的结论, 计算得到 T_c 温度应该至少以 $dT/dP = 27.9\text{ }^\circ\text{C GPa}$ 的速率从 $614\text{ }^\circ\text{C}$ 降至室温。

4 结 论

以体积比为 16 : 3 : 1 甲醇、乙醇和水的混合液作为传压介质, 在准静水压力条件下, 结合金刚石压砧和激光拉曼测试技术, 研究了 NaNbO_3 粉末在 $0\sim 22\text{ GPa}$ 压力范围、 $40\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 波数区间的拉曼光谱图。并且首次详细观察了卸压过程 NaNbO_3 光谱的可逆性和结构的稳定性。研究表明, 升压过程中 NaNbO_3 分别在 2, 7 和 9 GPa 附近观察到结构的转变, 相变序列为 $\text{Pbma} \rightarrow \text{HP-I}$, $\text{HP-I} \rightarrow \text{Pbnm}$, $\text{Pbnm} \rightarrow \text{HP-III}$ 。HP-III 相的结构保持稳定到 22 GPa, 没有相成立方相, 说明 T_c 温度至少以 $dT/dP = 27.9\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{GPa}$ 的速率从 $614\text{ }^\circ\text{C}$ 降至室温, 比 Shen 等计算的结果小了 54%。降压过程中, NaNbO_3 也在 2, 7 和 9 GPa 附近观察到结构的转变。卸压时, HP-III 相结构具有稳定性。但是, HP-I 相的拉曼光谱图与升压时存在差异, 说明样品在这一压强范围内的晶体结构不稳定。直至完全卸压后, NaNbO_3 的相结构基本恢复, 但卸压后的拉曼峰较宽。

References

- [1] Bessagnet C, Dantras E, Lacabanne C, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 459(12): 83.
- [2] LIU Shi, CUI Hai-ning, ZHOU Mi(刘石, 崔海宁, 周密). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(4): 1016.
- [3] Shen Z X, Wang X B, Tang S H, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2000, 31(5): 439.
- [4] Shiratori Y, Magrez A, Kato M, et al. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(26): 9610.
- [5] Mishra S K, Gupta M K, Mittal R, et al. Applied Physics Letters, 2012, 101(24): 242907.
- [6] Kichanov S E, Kozlenko D P, Belozerova N M, et al. Ferroelectrics, 2017, 520(1): 22.
- [7] Wang Q L, Sang D D, Jiao H, et al. Applied Physics Letters, 2017, 111(15): 152903.

[8] Teixeira G F, Junior E S, Simoes A Z, et al. Crystengcomm, 2017, 19(30): 4378.

High Pressure Raman Spectrum Study of NaNbO_3

LU Ya-rong¹, Anwar Hushur^{1*}, Mamatrishat Mamat¹, Mubarak Molutjan¹, Seiji Kojima²

1. School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

2. Institute of Materials Science, Tsukuba, University of Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

Abstract Perovskite oxide NaNbO_3 is an environmentally friendly piezoelectric material with great potential applications. Thus, it has been studied by many researchers using various methods. Although several high pressure studies on structural phase transition of NaNbO_3 have been carried out but there are still many disputes regarding the phase transition sequence and the crystal structure of the phase transition near 2 GPa and above 12 GPa. Previous Raman studies on structural phase transition of NaNbO_3 were mainly focused on the high frequency side of the spectrum related to the internal vibration of NbO_6 , and did not cover the lattice vibration in low frequency region. Therefore, we studied the structural phase transition of NaNbO_3 by Raman spectroscopy at high pressure using diamond anvil cell technique from 0~22 GPa. In this study, we used a mixture of 16 : 3 : 1 methanol, ethanol and water as the pressure transmitting medium. We obtained the Raman spectra from 40 to 1 000 cm^{-1} , so that the obtained spectrum fully covered the phonons related to the Na^+ displacement, librational, translational and vibrational modes of NbO_6 in the unit cell. Our results showed that the Raman spectra of NaNbO_3 under pressure drastically changed near 2, 7 and 9 GPa, which was related to the structural phase transition. During compression, the intensity of three peaks at 180~210, 221.2 cm^{-1} increased rapidly, whereas the two shoulder peaks at 204.1 and 252.8 cm^{-1} disappeared near 2 GPa. Also the ν_1 and ν_3 modes showed softening at the same pressure. These results indicated that NaNbO_3 transformed from Pbm phase to HP- I phase at 2 GPa. Further increasing pressure to 6.6 GPa, the Raman modes at 122.3, 155.5, 196.2, 228.2 and 279.4 cm^{-1} at ambient pressure disappeared, while the peak intensity of high frequency Raman modes decreased and the peaks became broad, indicating that the second structural phase transition (HP- I ~ Pbnm) of NaNbO_3 occurred near 7 GPa. At 9.7 GPa, Raman modes below 125 cm^{-1} disappeared completely, showing a strong background like feature. However, at intermediate frequency range, new peaks at 182.2, 261.4 and 517.7 cm^{-1} appeared, whereas the Raman mode at 559.1 cm^{-1} disappeared, indicating another structural phase transition from Pbnm to HP- III phase near 9 GPa. Up to 22 GPa, the Raman spectra did not change much as a function of pressure, and showed very sharp spectral characteristics, indicating that the HP- III phase remained stable up to the 22 GPa. Thus, our result did not support the appearance of the cubic paraelectric phase above 12 GPa as reported by other researchers. From our result, we can estimate the T_c temperature decreased from 614 $^\circ\text{C}$ to RT at least at the rate of $dT/dP=27.9$ $^\circ\text{C} \cdot \text{GPa}$, much less than that calculated by Shen et al. During decompression, below 7 GPa, the Raman spectra of HP- I phase were significantly different from the spectra observed at increasing pressure cycle. This result showed the irreversibility of the structural disorder caused by Na^+ displacement, indicating the crystal structure within this pressure range may be coexistence of HP- I and Pbnm phase. After releasing the pressure, the ambient structure of NaNbO_3 was basically recoverable. Therefore, it can be seen that the lattice vibration induced by Na^+ displacement in low frequency range has a great importance for the high-pressure phase transition studies on NaNbO_3 , which can provide a reference for the future study on structural phase transition of other perovskite materials.

Keywords Sodiumniobate; Raman scattering; High pressure; Structural phase transition

(Received Mar. 6, 2019; accepted Jul. 5, 2019)

* Corresponding author