

Ag 掺杂氧化锌纳米材料的制备及高压相变拉曼光谱研究

王世霞, 胡天意, 杨 梦

上海理工大学理学院, 上海 200093

摘 要 宽禁带直接带隙半导体材料氧化锌(ZnO), 具有优异的光电性能、机械性能和化学特性。ZnO 材料的结构对其性能影响较大, 元素掺杂可改变 ZnO 晶体结构和带隙宽度, 是提升 ZnO 材料性能的有效手段, 当前常用 Ag 掺杂 ZnO 即为提高光催化反应效率。高压独立于温度、成分, 是调控材料结构组织性能的重要手段, 是产生新材料、发现新调控原理的重要因素。该研究通过对比纯 ZnO 晶体和 Ag 掺杂 ZnO 晶体的高压相变行为, 揭示了元素掺杂对 ZnO 纳米晶体材料结构性能的影响。研究首先采用水热法辅助制备纯 ZnO 纳米微球和 Ag 掺杂 ZnO 纳米微球(1:150Ag/ZnO), 表征结果显示水热法合成的纯 ZnO 和 1:150Ag/ZnO 均为六角纤锌矿晶体结构, 形貌均为几十纳米尺寸小颗粒堆积形成的微球, ZnO 晶格常数随着 Ag 离子掺杂而变大, Ag 掺杂导致 ZnO 晶格膨胀。随后应用金刚石压腔结合原位拉曼光谱技术测定了纯 ZnO 和 Ag 掺杂 ZnO 的高压结构相变行为。相比于纯 ZnO 拉曼峰, Ag 掺杂 ZnO 的 $E_2(\text{high})$ 振动模式 439 cm^{-1} 拉曼峰峰宽变窄, 并呈现向低频方向移动的趋势, 与无定形 ZnO 谱峰相近, 表明 Ag^+ 取代 Zn^{2+} 影响了 Zn—O 键, 同时也影响了 ZnO 晶格结构的长程有序性。随体系压力增大, 表征六角纤锌矿结构 ZnO 的拉曼特征峰 439 cm^{-1} 出现瞬间弱化和宽化。压力增大至 9.0 GPa 时, 纤锌矿结构 ZnO 拉曼特征峰 439 cm^{-1} 消失, 585 cm^{-1} 处出现新峰, ZnO 晶体发生由六角纤锌矿向岩盐矿的结构转变。压力继续增大至 11.5 GPa, 新的拉曼峰显著增强, 峰形变窄, 同时向高频数方向移动, 相变完成, 岩盐矿结构 ZnO 性能稳定。1:150 Ag/ZnO 从六角纤锌矿结构到立方岩盐结构的相变压力为 7.2 GPa, 低于纯 ZnO。相变压力降低表明晶体结构稳定性下降, 可能的原因在于掺杂 Ag 导致 ZnO 晶格膨胀, 晶体结构松弛, 两相相对体积变化增加, 从而导致相变势垒降低, 使样品在较低压力下发生相变。纳米材料的高压研究揭示了元素掺杂对材料结构稳定性的影响, 是纳米材料调控原理的潜在研究手段。

关键词 ZnO 纳米材料合成; Ag 掺杂; 高压; 结构相变; 拉曼光谱

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0484-05

引 言

ZnO 是典型的宽禁带直接带隙半导体氧化物, 具有较高的激子束缚能和优异的光学、电学、磁学以及气敏等物理化学特性^[1-2]。ZnO 在自然界主要以三种晶体结构存在, 分别为六角纤锌矿(B4 相)、立方岩盐矿(B1 相)和立方闪锌矿(B3 相)结构^[3]。ZnO 纳米材料的性质与其结构密切相关, 不同结构 ZnO 纳米材料性能不同, 元素掺杂可改变 ZnO 的晶体结构和带隙宽度, 影响 ZnO 晶体内部缺陷, 是提高 ZnO 材料性能的有效手段^[4-5]。

近年来, 研究者通过对 ZnO 进行形貌和结构可控设计、元素掺杂以及异质复合结构等方式制备 ZnO 微纳材料, 对

ZnO 微纳材料进行改性, 实现了 ZnO 纳米材料晶体形貌、尺寸控制以及掺杂金属的异质复合结构的合成应用研究^[3,6-7]。纳米材料光学应用研究表明, 以罗丹明 B 为光催化模型, Ag 的掺杂可以提高光催化反应效率^[8]。

压力作为独立于温度和化学组分的物理参数, 探索高压条件下纳米材料的结构、性质及相变规律, 可为制备超硬和多功能的高压相材料提供实验与理论依据, 进而拓宽材料的应用范围^[9-10]。ZnO 纳米材料的高压研究表明, ZnO 在 10 GPa 左右从六方纤锌矿结构(B4 相)到立方岩盐结构(B1 相)压致相变, 并且伴随着体积减小, 卸压后相变过程可逆并有一定的滞后性。Jiang 等研究了大块体材料以及晶粒尺寸为 12 nm 的 ZnO 高压相变行为, 发现大块体材料 ZnO 在 9.9 GPa 左右发生了由纤锌矿结构到岩盐结构的相变, 而 12 nm

收稿日期: 2020-07-17, 修订日期: 2020-11-20

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41103002), 上海理工大学计划外项目(H2020341001)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

的 ZnO 发生相变的压力增大到 15.1 GPa, 相变压力减小约 50%^[11]。Chen 等利用原位拉曼手段测试了 ZnO 体单晶、ZnO 纳米片、纳米管等不同结构样品相变压力, 发现 ZnO 体单晶相变压力在 8~9 GPa, ZnO 纳米片的相变压力为 11.2 GPa^[12]。当前研究主要关注 ZnO 纳米材料的尺寸和形貌对高压结构相变的影响, 对于元素掺杂对氧化锌的高压相变影响研究相对较少, Yan 等利用高压原位 Raman 技术和第一性原理计算对元素掺杂 ZnO 进行高压研究发现掺杂效应会改变纳米材料相变压力^[13]。本研究通过实验测定高压条件下 Ag 掺杂对 ZnO 纳米材料结构相变影响, 以拓展 ZnO 纳米材料高压相变研究范围和研究意义。

1 实验部分

本研究采用三乙醇胺(TEA)辅助水热法制备纯 ZnO 和 Ag 掺杂 ZnO 纳米材料。Ag 掺杂 ZnO 纳米材料制备过程如下: 首先将 5 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 60 mL 去离子水中, 然后在室温持续搅拌下加入 0.333 mL AgNO_3 溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 15 mL 三乙醇胺以确保反应物分散良好。磁力搅拌 30 min 后, 将混合溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 在 180 °C 下保持 12 h。使用高速离心机收集所得产物, 并用水和乙醇分别洗涤 3 次, 然后在 80 °C 下干燥过夜, 得到产物 Ag 掺杂 ZnO(1:150Ag/ZnO) 样品。纯 ZnO 晶体制备过程与制备 Ag 掺杂 ZnO 一致, 只除去添加 AgNO_3 溶液这一步骤。样品制备完成后采用场发射扫描电镜(FESEM)观察其形貌特征, 应用 X 射线粉末衍射(XRD)表征其晶体结构, XRD 扫描范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。

纯 ZnO 和 Ag 掺杂 ZnO 样品高压结构相变研究采用 Mao-Bell 型金刚石对顶砧压腔(DAC)和拉曼光谱仪共同完成。压腔主体部分由一对金刚石压砧和不锈钢垫片组成, 其砧面直径为 0.5 mm, T301 不锈钢作为垫片并进行预压处理, 实验中压力由红宝石荧光测压法标定。激光拉曼光谱仪型号为 HORIBA LabRAM HR Evolution, 采用 532 nm 激光光源, 实验功率为 50 mW, $1800 \text{ gr} \cdot \text{mm}^{-1}$ 光栅和 50 倍的 Leica 长焦距物镜, 本实验中拉曼光谱的扫描范围 $200 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$, 扫描时间 10 s、扫描次数 10 次, 分辨率为 3 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 和 1:150Ag/ZnO 样品的形貌和结构分析

图 1 所示为纯 ZnO 和 1:150Ag/ZnO 两个样品的场发射扫描电镜(FESEM)图片。从图中可以清楚地看出合成的 ZnO 为微球状结构, ZnO 纳米微球的直径约为 500~800 nm [图 1(a)], 放大的 SEM 图片显示出 ZnO 纳米微球表面有明显颗粒状, ZnO 纳米微球由直径为几十纳米的小纳米颗粒堆积形成[图 1(b)]。Ag 掺杂的 1:150Ag/ZnO 复合纳米材料也是微球状结构, 表明掺杂银离子对于 ZnO 微球小颗粒的聚集没有影响[图 1(c)]。放大的 FESEM 图片中可以看到 Ag 掺杂 ZnO 纳米微球表面有少许 Ag 颗粒附着在 ZnO 微球表面, 可能由于小部分 Ag 单质未进入 ZnO 晶体内部所致

[图 1(d)]。另一方面, 实验过程中三乙醇胺(TEA)和水的比例会直接影响到 ZnO 的形貌, 本实验中 TEA 和 H_2O 比例为 1:4, 结果显示该混合比例下可形成形貌均一的纳米微球。

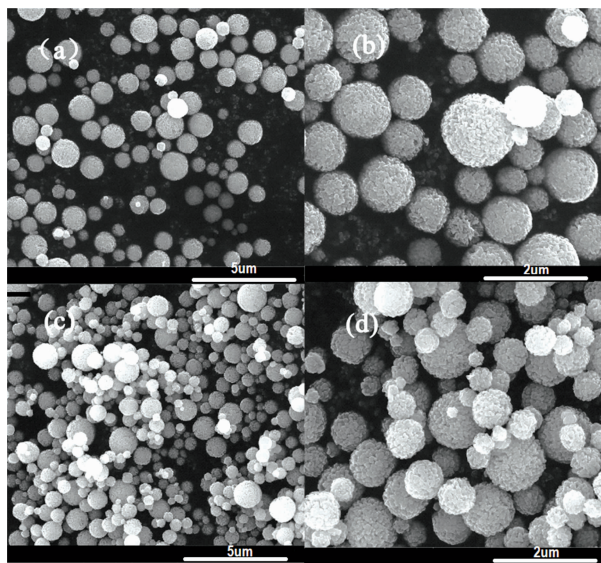


图 1 ZnO 和 1:150Ag/ZnO 样品扫描电镜图

(a), (c) 分别为 ZnO 和 1:150Ag/ZnO 样品低倍图片;

(b), (d) 分别为 ZnO 和 1:150Ag/ZnO 样品高倍图片

Fig. 1 SEM images of pure ZnO and 1:150Ag/ZnO

(a), (c) low-magnification ZnO and 1:150Ag/ZnO;

(b), (d) high-magnification ZnO and 1:150Ag/ZnO

为进一步确定所制备纯 ZnO 和 1:150Ag/ZnO 样品的晶体结构, 本研究对样品进行了 X 射线粉末衍射(XRD)表征(图 2 所示), 图谱采用米勒指数对纯 ZnO 和 Ag 掺杂 ZnO 样品的衍射峰标记。

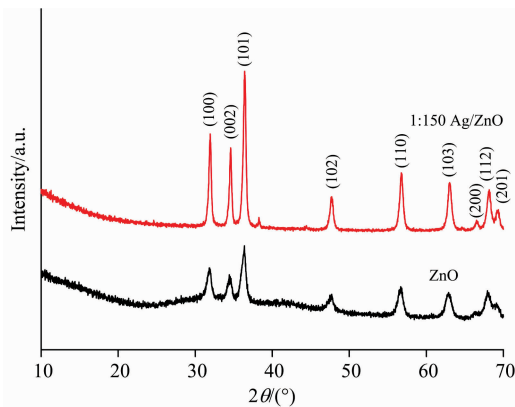


图 2 ZnO 和 1:150Ag/ZnO 样品 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Pure ZnO and 1:150Ag/ZnO

从 XRD 的测试结果可以看到表征样品的(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112)和(201)晶面, 纯 ZnO 和 1:150Ag/ZnO 样品与标准纤锌矿结构 ZnO 图谱(JCPDS, No. 36-1451)匹配一致, 表明纯 ZnO 和 Ag 掺杂 ZnO 样品都是纤锌矿晶体结构。未发现其他晶相的衍射峰, 表明实验所制备样品结晶度高, 纯度好。另一方面, 1:150

Ag/ZnO 样品中 Ag 掺杂引起了样品衍射峰峰位向低角度方向轻微移动,表明 Ag 离子的掺杂导致样品的晶格常数增加,ZnO 晶格发生了膨胀现象。而且随着 Ag 的掺杂,ZnO 样品的 XRD 衍射峰越来越窄,表明 Ag 离子掺杂后样品的晶粒尺寸变大,结晶度增加。

2.2 常压下 ZnO 和 1 : 150Ag/ZnO 样品拉曼光谱分析

图 3 所示为常压下纯 ZnO 和 1 : 150Ag/ZnO 样品的拉曼谱图。ZnO 晶体结构中具有拉曼活性的光学声子为 $A_1 + E_1 + 2E_2$, A_1 和 E_1 会分裂为横光学波(TO)和纵光学波(LO)^[14]。对于纯 ZnO 样品,可以观察到 334, 387, 438, 542 和 580 cm^{-1} 处有拉曼特征峰出现,其中峰位为 334 cm^{-1} 的振动模式为二阶多声子模式($E_{2h}-E_{2l}$),峰位为 387 cm^{-1} 的振动模式为 A_1 的横光学波(TO)。位于 438 cm^{-1} 处的最强 Raman 峰为 E_{2h} 振动模式,该峰被认为六角纤锌矿结构氧化锌(B4 相)拉曼特征峰,表明所合成样品为六角纤锌矿结构氧化锌。与纯 ZnO 拉曼谱图类似,1 : 150Ag/ZnO 的拉曼特征峰也是 E_2 高频振动模式,具有六角纤锌矿结构,与样品 XRD 表征相吻合,样品的拉曼特征谱峰峰形较为明显且尖锐,进一步表明样品的结晶度高。但同时 438 cm^{-1} 特征峰有向低频方向移动的趋势,可能由于 Ag^+ 取代 Zn^{2+} 的位置从而影响 Zn—O 键所致。

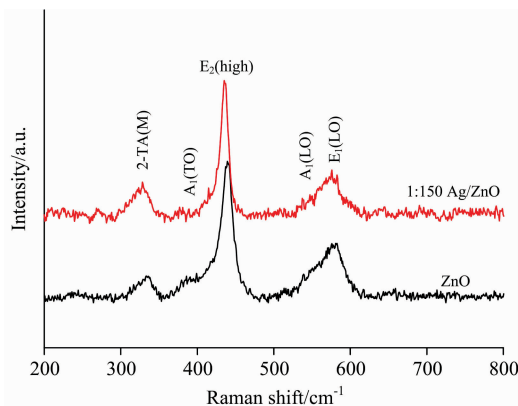


图 3 常压下 ZnO 和 1 : 150Ag/ZnO 样品拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of Pure ZnO and 1 : 150Ag/ZnO at ambient pressure

2.3 ZnO 和 1 : 150Ag/ZnO 高压相变拉曼光谱研究

图 4 所示为纯 ZnO 样品随体系压力增大的 Raman 谱图。随体系压力增大,ZnO 样品的拉曼特征峰逐渐向高波数移动。当体系压力增加至 3.2 GPa 时,位于 334 cm^{-1} 处拉曼散射峰突然消失,可能的原因有二阶多声子散射模式在高压下不稳定所致。同时表征 ZnO 六角纤锌矿结构的 438 cm^{-1} 处拉曼特征峰出现瞬间弱化和宽化,表明该体系压力对 ZnO 纤锌矿晶格结构影响较大。表征氧化锌 E_1 纵光学波(LO)的位于 580 cm^{-1} 拉曼峰逐渐向高频方向移动,同时伴随着拉曼峰强度稍微弱化峰形变宽,拉曼峰弱化变宽现象与压力条件下 ZnO 晶体纤锌矿结构微晶粒成核开始时的无序和局域化有关。随体系压力继续增加至 9.0 GPa 附近时,表征 ZnO 晶体六角纤锌矿结构的拉曼特征峰消失,同时可以发现在 589

cm^{-1} 附近有新的拉曼峰出现,此新峰的出现表明高压下 ZnO 晶体开启由纤锌矿到岩盐矿相变过程^[12]。体系压力继续升高,新出现的 Raman 特征峰强度逐渐增大,当体系压力达到 11.5 GPa 时,新的拉曼特征峰显著增强,峰形变窄,同时向高波数方向发生移动,表明此时 ZnO 晶体完全转变为岩盐矿结构。随后体系继续加压至 20.9 GPa 过程中,没有发生二次相变。

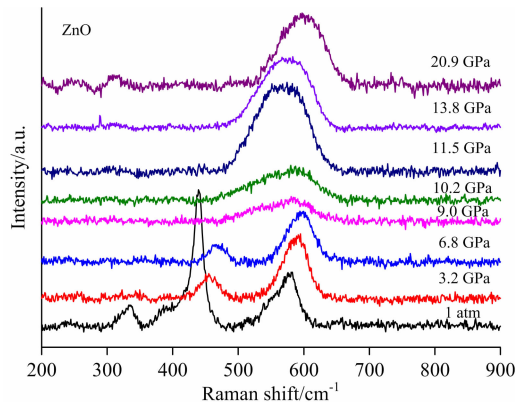


图 4 纯 ZnO 的高压拉曼光谱图

Fig. 4 High-pressure Raman spectrum of Pure ZnO

Chen 等利用高压 Raman 开展对 ZnO 单晶和 ZnO 纳米片的高压相变行为研究中,他们指出属于 ZnO 晶体纤锌矿结构的 E_2 H 振动模式的消失以及位于约 600 cm^{-1} 处新峰的生成表明纤锌矿 ZnO 相变为岩盐矿 ZnO^[9]。高压结构相变过程会出现同时有两相共存的一个阶段,由此我们可以认为在体系压力为 9.0 GPa 左右时,拉曼谱图中 E_{2h} 振动模式的消失和 589 cm^{-1} 处新峰的出现表明 ZnO 晶体开启由纤锌矿结构向岩盐矿结构相变。体系压力 11.5 GPa 时,新峰峰形明显变窄,强度显著增强,表明 ZnO 晶体完全相变为岩盐矿结构。

图 5 所示为样品 1 : 150Ag/ZnO 随体系压力增加拉曼光谱图。Ag 掺杂 ZnO 样品的高压结构相变规律与纯 ZnO 相似,体系压力增加到 7.2 GPa 以前,1 : 150Ag/ZnO 样品一直保持着六角纤锌矿结构,当体系压力升高至 7.2 GPa 时,纤锌矿结构氧化锌的拉曼特征峰完全消失,同时谱图中位于

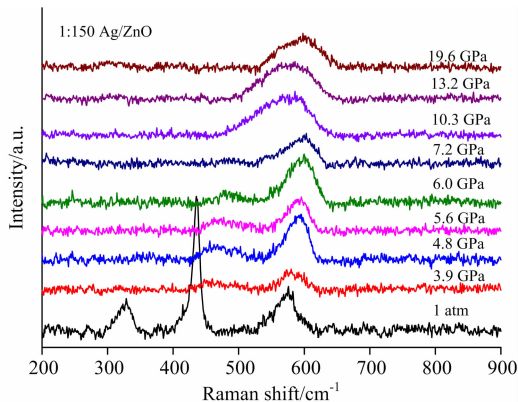


图 5 1 : 150Ag/ZnO 的高压拉曼光谱图

Fig. 5 High-pressure Raman spectrum of the 1 : 150Ag/ZnO

595 cm^{-1} 处出现新的拉曼峰, 表明 Ag 掺杂 ZnO 样品在 7.2 GPa 左右发生了结构相变。继续对体系增加压力, 属于岩盐矿结构 ZnO 的 Raman 特征峰逐渐变强, 同时 Raman 峰缓慢向高频移动, 直至达到本实验最高压力 19.6 GPa 时, 1 : 150Ag/ZnO 样品一直保持立方岩盐矿型。分析可得, Ag 掺杂 ZnO 样品由纤锌矿变成岩盐结构的相变压力大约为 7.2 GPa。相对比纯 ZnO 晶体, Ag 掺杂 ZnO 晶体在较低的压力下发生结构相变, 且相变过程持续较短。

关于掺杂金属元素对 ZnO 高压结构相变的影响, Jin 等研究利用原位高压同步辐射角色散 X 射线衍射技术研究 Cu 掺杂 ZnO 纳米材料的高压相变行为也发现类似结果, 掺杂金属 Cu 会使纳米材料的相变压力减小^[15]。Yan 等利用高压 Raman 技术和第一性原理计算研究了 Mn 掺杂 Zn 的高压相变, 研究发现由于 Mn 的掺杂可能引起两相表面能减小, 从而在更低的压力下发生结构相变^[14]。本文根据 ZnO 晶格参数以及晶胞体积相关数据分析可知, Ag 掺杂可促使 ZnO 晶格膨胀从而引起晶体结构松弛, 同时 Ag 离子的掺杂效应导致纤锌矿和岩盐矿两相之间内能差减小和相对体积变化增加。两相间内能差影响 ZnO 结构相变^[8], 是导致 Ag 掺杂 ZnO 样品从六角纤维锌矿结构成立方岩盐结构的压力低于纯 ZnO 晶体相变压力的重要因素。

References

- [1] Wu M, Zeng X C. *Nano Letters*, 2017, 17(10): 6309.
- [2] Yang J, Wang X, Xia R, et al. *Materials Letters*, 2016, 182: 10.
- [3] Chin B O, Law Y N, Abdul W M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 536.
- [4] Zhuang S, Lu M, Zhou N, et al. *Electrochimica Acta*, 2018, 294: 28.
- [5] Thiyagarajan R, Yan X, Pazhanivelu V, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 751: 266.
- [6] Zhu L, Li Y, Zeng W. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 281.
- [7] Delsouz K M R, Shafeeyan M S, Raman A A A, et al. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2018, 29(7): 5480.
- [8] Tian C, Li W, Pan K, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183(11): 2720.
- [9] Zhang L, Wang Y, Lv J, et al. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(4): 17005.
- [10] Zhao Z, Xu B, Tian Y. *Annual Review of Materials Research*, 2016, 46(1): 383.
- [11] Jiang J Z, Olsen J S, Gerward L, et al. *Europhysics Letters*, 2000, 50(1): 48.
- [12] Chen S J, Liu Y C, Shao C L, et al. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(6): 066102.
- [13] Yan X, Gu Y, Zhang X, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(4): 1164.
- [14] Decremps F, Pellicer-Porres J, Saitta A M, et al. *Physical Review B*, 2002, 65: 092101.
- [15] Jin Y, Gao W, Zhang J, et al. *Applied Physics A*, 2011, 104(1): 425.

3 结 论

利用金刚石压腔结合原位拉曼光谱技术测定了水热辅助法所合成的纯 ZnO 纳米颗粒和 Ag 掺杂 ZnO 纳米颗粒的高压结构相变行为, 研究结果如下:

(1) 利用三乙醇胺辅助水热法制备了纯 ZnO 晶体和 Ag 掺杂 ZnO 晶体。FESEM 图片显示纯 ZnO 和 1 : 150Ag/ZnO 均为纳米小颗粒堆积成的纳米微球; XRD 图谱数据表明纯 ZnO 晶体和 1 : 150Ag/ZnO 晶体均为六角纤锌矿结构, Ag 掺杂 ZnO 结晶度较好。

(2) 采用金刚石压腔结合原位拉曼技术测定了纯 ZnO 晶体和 1 : 150Ag/ZnO 晶体的高压结构相变过程, 分析得到纯 ZnO 晶体和 1 : 150Ag/ZnO 晶体从六角纤锌矿结构到立方盐岩结构的相变压力分别为 9.0 和 7.2 GPa。Ag 掺杂导致 ZnO 晶体较大的结构松弛和较小的晶格能, 同时 Ag 离子掺杂引起 ZnO 晶体带隙变窄, 晶格体积膨胀, 两相的相对体积增加, 使得相比于纯 ZnO 晶体, 1 : 150Ag/ZnO 晶体具有较低相变压力。

(3) 此高压研究揭示了元素掺杂对 ZnO 材料结构稳定性的影响, 表明金刚石压腔结合拉曼光谱应用于纳米新材料研究是可行的, 高压是纳米材料调控原理的潜在研究手段。

Study on Preparation of Ag-Doped ZnO Nanomaterials and Phase Transition at High Pressure Using Diamond Anvil Cell and Raman Spectra

WANG Shi-xia, HU Tian-yi, YANG Meng

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

Abstract Zinc oxide (ZnO), a semiconductor material with a wide band gap, has the excellent properties on photoelectric performance, mechanical behavior and chemical characteristic. The structure of ZnO material has a great influence on its properties. Element doping may change the crystal structure and band gap width of ZnO, which is an effective means to improve the performances of ZnO. And Ag doped ZnO is commonly used to improve the photocatalytic efficiency. High pressure is an important method to control the structures and properties of materials besides temperature and composition. It is also an important factor to produce new materials and new regulatory principles. By comparing the high-pressure phase transition behavior of pure ZnO crystal and Ag doped ZnO crystal, the research reveals the effect of element doping on the structures and properties of ZnO nanocrystals. ZnO and Ag-doped ZnO nanomaterials (1 : 150Ag/ZnO) are first prepared by hydrothermal synthesis. XRD and SEM results show that the pure ZnO and Ag-doped ZnO nanospheres are hexagonal wurtzite structure, and which morphology are formed by self-assembly of small nanoparticles. With the doping of Ag ions, the lattice constant of ZnO increases and the lattice volume expands. The high-pressure structure phase transition behaviors of pure ZnO nanomaterials Ag/ZnO nanomaterials are investigated using Diamond Anvil Cell combined with in-situ Raman spectroscopy. Compared with the pure ZnO, the Raman characteristic peak width of 1 : 150Ag/ZnO (439 cm^{-1} in E_2 highvibration mode) becomes narrower and moved to lower frequency, which is similar to the Raman spectra of amorphous ZnO. It shows that the replacement of Ag^+ to Zn^{2+} affects the Zn—O bond and the long-range order of ZnO lattice structure. During the process of adding pressure, the Raman peak 439 cm^{-1} of hexagonal wurtzite structure ZnO shows instantaneous weakening and broadening. With the pressure increased to 9.0 GPa, the Raman peak of wurtzite ZnO 439 cm^{-1} disappears and a new peak of 585 cm^{-1} emerges, which indicates that the structure of ZnO crystal changes from hexagonal wurtzite structure to rock salt structure. With the pressure of system adding to 11.5 GPa, which the Raman peak of 585 cm^{-1} is significantly enhanced and the peak shape becomes narrow, the phase transition is completed. The transformation pressure of 1 : 150Ag/ZnO from hexagonal wurtzite structure to cubic rock salt structure is 7.2 GPa, which is lower than that of pure ZnO nanomaterials by 9.0 GPa. The possible reason is that doping makes ZnO lattice expands and crystal structure relaxes, the relative volume change of two phases increases, which lead to the decrease of phase transition barrier and the phase transformation of samples happen at lower pressure. The high-pressure study of nanomaterials reveals the influence of element doping on the structural stability of materials, which is a potential method for the regulation principle of nanomaterials.

Keywords Synthesis of ZnO nanomaterials; Ag doping; High pressure; Structural phase transition; Raman spectroscopy

(Received Jul. 17, 2020; accepted Nov. 20, 2020)