文章编号：1000-5773(2007)03-0259-05

$PbMoO_4$ 原位高压拉曼光谱和电导率的研究*

于翠玲，于清江，高春晓，刘 鲍，贺春元，黄晓伟，郝爱民，
张冬梅，崔晓岩，刘才龙，王 玥，邹广田

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

摘要：钼酸铅($PbMoO_4$)具有高的声光品质因数、低的声损耗、良好的声阻抗匹配等性质，被广泛应用于声光偏转器、调制器、可调滤光器、声表面波器件等各类声光器件，其优异的低温闪烁性能亦引起人们的注意，具有在核设备方面的应用潜力。为探讨其晶体结构和物理性质，在金刚石对顶砧上原位测量了 $PbMoO_4$ 的拉曼光谱，并测量了其在几个不同压力点下电导率随温度的变化。实验发现，压力在 12.5 GPa 时，拉曼峰完全消失，说明压力在 10.8～12.5 GPa之间 $PbMoO_4$ 样品出现了非晶态转变。当从 26.5 GPa 卸压到 9.4 GPa 时，$PbMoO_4$ 的拉曼谱在低波数出现无序化，而在 2.4 GPa 压力下 858 cm^{-1} 峰又重新出现，说明样品结构由无序向晶化回复。压力在 10.8 GPa 以上时，电导率随着温度的增加而显著增加，且随着压力的增加也明显增加。

关键词：高压高温；钼酸铅；电导率
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

钼酸铅($PbMoO_4$)晶体属四方晶系，无对称中心，无旋光性，是一种优良的声光介质材料。因其具有高的声光品质因数、低的声损耗、良好的声阻抗匹配，被广泛用于声光偏转器、调制器、可调滤光器、声表面波器件等各类声光器件，还可以用于激光雷达、电视及大屏幕显示器的扫描、光子计算机的光存储器及激光通信等方面。由于其具有双折射效应，$PbMoO_4$ 晶体还可以作为产生两个线偏振光的光学棱镜使用。近年来，其优异的低温闪烁性能也引起了人们的注意，显示了在核设备方面的应用潜力[1-8]。

很早以来人们就对 $PbMoO_4$ 样品的结构性质产生了极大的兴趣，尤其在拉曼性质的研究方面做了大量的工作[9-14]。Ganguly 和 Nicol 首先用 Modifed Drickamer-Type Optical Cell 装置测量了 $PbMoO_4$ 的拉曼光谱，观测到压力在 3.5 GPa 以下拉曼峰有劈裂，但是并没有发现新的相变[9]。Jayaraman 用金刚石对顶砧对 $PbMoO_4$ 样品进行了拉曼光谱测量，观测出样品在 9.5 GPa 压力附近发生了可逆性相变，并研究和讨论了样品的吸收限，认为在压力下电子的不稳定性可能是导致相变的原因[10]。本实验用金刚石对顶砧原位测量了 $PbMoO_4$ 的拉曼光谱，发现压力在 12.5 GPa 时 $PbMoO_4$ 拉曼峰完全消失，说明 $PbMoO_4$ 样品发生了从晶相到非晶相的转变。在卸压时，样品的拉曼谱在低波数出现无序化，而在 2.4 GPa 压力下 858 cm^{-1} 峰又重新出现，说明样品结构由无序向晶化回复。

$PbMoO_4$ 晶体的电学性质早在 30 年前就有人研究，Loo 和 Groenink 报道了电导率随温度（温度范围 433～1 200 K）和氧压力的变化[15-17]，低温时主要是离子导电，高温时主要是电子导电。在低氧压下 $PbMoO_4$ 为 n 型半导体，而在高氧压下为 p 型半导体。最近，Volnyanski 研究了 $PbMoO_4$ 在常压下的

* **收稿日期**：2006-11-09；**修回日期**：2007-02-28
基金项目：国家自然科学基金(40473034,40404007,10574055,50532020)；973 计划资助课题(2005CB724404)
作者简介：于翠玲(1979—)，女，博士研究生，主要从事高压电学研究. E-mail:yucuiling9999@yahoo.com.cn
通讯作者：高春晓(1959—)，男，博士，教授，主要从事高压电学研究. E-mail:cxgao599@yahoo.com.cn

导电传输机制，主要测量了电导率随温度的变化和不同频率下 $PbMoO_4$ 的阻抗谱，认为 $PbMoO_4$ 的导电机制并不是由于杂质引起的，而是由晶体内部的晶格缺陷所引起。尽管人们已经对 $PbMoO_4$ 的电学性质进行了很好的研究，但并没在高压力下研究 $PbMoO_4$ 的电学性质。我们用金刚石对顶砧原位测量了 $PbMoO_4$ 样品的电导率随温度和压力的变化，结果显示，样品的电学性质强烈地依赖于温度和压力，同时也很好地说明了样品内部性质的变化。

2 实验方法

利用多功能光谱仪(法国 JOBIN-YVON 公司，T64000)和金刚石对顶砧，原位测量了 $PbMoO_4$ 的拉曼谱，所使用的金刚石压砧直径为 400 μm，用小于 5 μm 大小的红宝石晶体颗粒作压标。电导率测量采用在金刚石对顶砧集成电极的方法[18-19]，克服了在金刚石砧面上人工布线测量样品的电学性质的复杂工艺。

用离子束磁控溅射方法在金刚石压砧上镀了一层厚度约 300 nm 的钼膜，然后，用光刻技术将钼膜刻成 4 部分，这 4 部分被分别用作电流和电压端。为了使垫片和样品绝缘，在微电路和金刚石的台面上溅射一层厚度为 2 μm 的氧化铝薄层。为了使电极和测量设备接触良好，Al_2O_3 层的被选定区域用磷酸溶液腐蚀掉，在金刚石台面的中心形成一个尺寸为 140 μm×120 μm 的窗口作为探测窗，如图 1 所示，A、B、C、D 分别为钼电极与外电路连接的导线。将 250 μm 厚的 T301 钢封垫预压到 150 μm，并在压痕中心利用火花放电方法，打一个直径约 200 μm 的小孔。为了更好地绝缘，在已打孔的封垫上溅射上 2 μm厚的 Al_2O_3 膜。

同文献[18-19]有所不同，我们用范德堡尔法测量 $PbMoO_4$ 的电阻率，其计算公式为

$$\exp(-\pi L R_A \sigma) + \exp(-\pi L R_B \sigma) = 1 \tag{1}$$

式中：L 为样品的厚度，$R_A = V_1/I_1$，$R_B = V_2/I_2$，σ 是电导率。用范德堡尔法测量电阻率与样品的形状，与电极之间的距离无关，只与样品的厚度有关。样品厚度随压力的变化关系用千分表测量，精度为 1 μm，可以估读到 0.5 μm。设 L_0 为金刚石对顶砧直接对在一起时两对顶砧的高度，L_s 为装上样品加压后的高度，如图 2，样品的厚度为二者之差，即

$$L = L_s - L_0 \tag{2}$$

利用上述装置测量了样品在不同压力下的电阻率与温度的变化关系，温度范围在 273～433 K 之间。

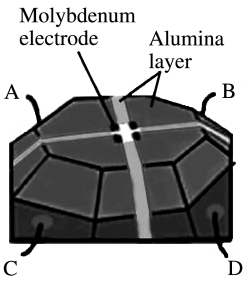


图 1 电极示意图

Fig. 1 Configuration of a complete microcircuit on a diamond anvil

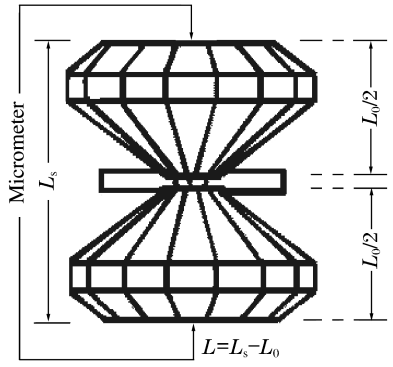


图 2 金刚石对顶砧组装示意图

Fig. 2 The cross section of the designed diamond anvil cell device

3 实验结果与讨论

3.1 高压下拉曼光谱的测量

在 T64000 上用金刚石对顶砧装置原位测量了 $PbMoO_4$ 在加压和卸压过程的拉曼光谱，以研究和探讨 $PbMoO_4$ 在高压下的结构性质。

图 3 为加压过程的拉曼光谱图，常压下得到 $PbMoO_4$ 的 5 个拉曼振动模式。加压时拉曼峰峰位向

高波数移动,峰强减弱,峰宽增加。当压力为 5.4 GPa 时 336 cm^{-1}峰消失。继续加压到 9.2 GPa 时,734 cm^{-1}和 756 cm^{-1}峰消失。当压力为 10.8 GPa 时,307 cm^{-1}峰消失,但这些还不能完全说明物质内部发生了相变。当压力到 12.5 GPa 时拉曼峰完全消失,说明压力在 10.8～12.5 GPa 之间发生了从晶相到非晶相的转变。

图 4 给出了卸压过程的拉曼光谱图。当压力从 26.5 GPa 到 11.3 GPa 时,Raman 光谱没有发生任何变化,当卸压到 9.0 GPa 时,在低波数处出现无序化峰,显示出在 11.3～9.0 GPa 的过程中样品结构性质发生了变化。到 2.4 GPa 时 858 cm^{-1}峰又重新恢复,此时 $PbMoO_4$ 样品的结构为部分有序结构。可以说,整个实验过程是一个可逆过程,$PbMoO_4$ 发生的相变是一个可逆的结构相变。

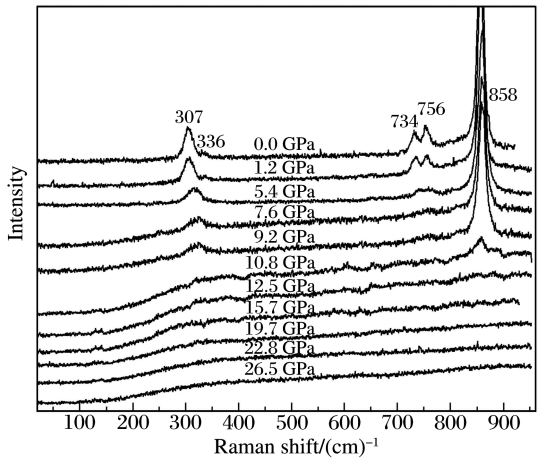


图 3　加压过程的拉曼光谱图

Fig. 3　Raman spectra of $PbMoO_4$ recorded in the course of compression

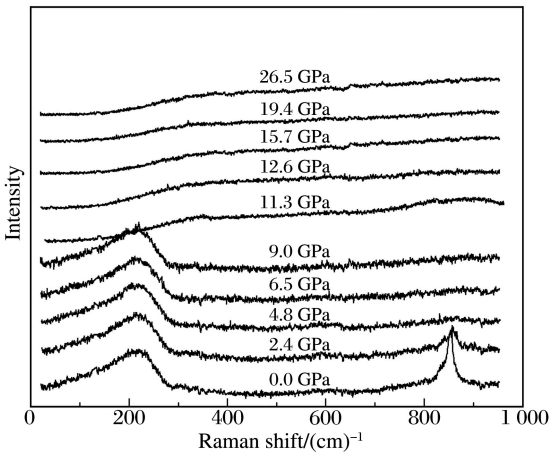


图 4　卸压过程的拉曼光谱图

Fig. 4　Raman spectra of $PbMoO_4$ recorded in the course of decompression

由于压力的影响,晶体从有序到无序有三个可能的物理机制,分别为化学分解、机械变形和结晶转变。化学分解之所以导致晶体由有序到无序的转变,是由于在高压下样品从复杂的化合物分解成简单的化合物,样品原有的对称性遭到破坏,而要想恢复原有的状态需要越过一个很高的能量势垒,而在此高压条件下很难提供这样的能量去跨过这个势垒,因此这个过程是不可逆的。本实验是一个可逆过程,因此化学分解不能解释在高压下 $PbMoO_4$ 样品的非晶化现象。机械变形也可能导致非晶化,在高压下,原子之间的距离变短,原有的对称性可能发生变化,使样品表现出无序的非晶现象,当压力逐渐减小时,原子间的距离得到恢复,样品也表现出原有的对称性。从文献[12-13]可知,$PbMoO_4$ 拉曼振动活性在低波数拉曼模式为 Pb－Pb、Pb－MoO_4 和 MoO_4－MoO_4。858 cm^{-1}模式为 Mo－O 的拉曼振动模式。当加压到 12.5 GPa 时,拉曼峰完全消失,表现出非晶的现象。卸压后,在高波数处拉曼峰又重新出现,在低波数出现无序现象,有可能是由于压力减小,Mo、O 之间的距离得到恢复,表现出原有的四面体的对称结构,而在阳离子之间的对称性没有恢复,仍保持无序化。还有一个原因就是结晶转变,在结晶机制中,非静水压导致晶体的剪切应力不稳定,引起结构位移或扩散,导致晶体非晶化,但并没有改变晶体内部的化学机制。因此,本实验的结果也有可能是由于结晶转化引起的。

3.2　高压高温下电导率的测量

电子的传输对晶体的变化很敏感,特别是在外部压力的作用下,物质的结构会发生改变,从而引起电子传导性质的相应变化。另外,温度对半导体的导电性有强烈的影响,因为半导体中载流子的浓度随温度的升高有显著增加。而金属则不同,在金属中起主要传导作用的是自由电子,随着温度的升高,晶格热振动对自由电子的散射作用也随着增强,因此金属的电阻是随着温度的升高而增加的。通过测量 $PbMoO_4$ 样品在相变后的电阻或电导率随压力的变化关系,可以判断 $PbMoO_4$ 在相变后的导电类型。

常温常压下,$PbMoO_4$ 样品的电阻很大。我们用恒温箱测量了几个不同压力点的电阻率随温度的

变化关系，如图 5 所示。在 7.4 GPa 和 9.2 GPa 下，当温度升到 393 K 时才测到很小的电导率，而在 10.8 GPa 下电导率随温度的变化也并不明显，但有增大的趋势。在 12.5 GPa 以上，电导率有所增加，且随温度增加得较为明显，这与拉曼光谱测量中得到的、在 10.8～12.5 GPa 之间发生的从晶相到非晶相的转变相应。在 26.5 GPa 时，电导率随温度的增加明显升高，特别是在 350 K 以上，电导率随温度的增加急剧升高。由此可知，$PbMoO_4$ 的电导率强烈地依赖于温度。当温度在 420 K 以上、压力在 26.5 GPa 时，所测得的电导率比 7.4 GPa 时的电导率高 2 个数量级，说明相变后，非晶相的$PbMoO_4$同样表现出半导体的导电特性。

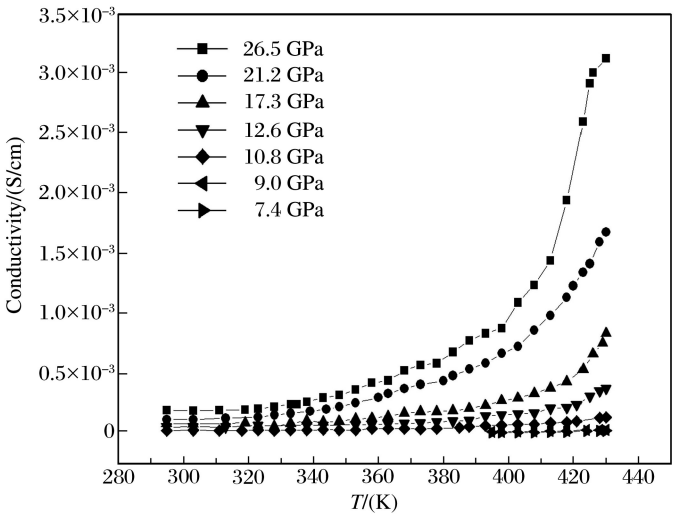


图 5 不同压力点下电导率随温度变化曲线

Fig. 5 Electrical conductivity of $PbMoO_4$ as a function of temperature under various pressures

从以上的研究结果可知，压力和温度都对 $PbMoO_4$ 晶体的导电性质有很大的影响，随着压力和温度的增加，样品的电导率逐渐变大。此时样品的载流子主要是电子，因为增大压力使晶格常数缩小，增加了电子云的叠加程度，缩短了电子在原子之间的跳跃距离，有利于电子跃迁。另外，温度升高，晶体中的电子被激发到杂质态，使载流子浓度增大，导致电导率提高。

4 结 论

用金刚石对顶砧原位测量了 $PbMoO_4$ 晶体的拉曼光谱。压力在 12.5 GPa 时拉曼峰完全消失，$PbMoO_4$样品发生了从晶相到非晶相的转变，导致这种从有序到无序结构的原因可能是机械变形和结晶转化。在卸压时，样品的拉曼谱在低波数出现无序化，而在 2.4 GPa 压力下 858 cm^{-1}峰又重新出现。整个实验过程是一个可逆过程，$PbMoO_4$ 发生的相变是一个可逆的结构相变。电导率测量是采用在金刚石对顶砧集成电极的方法，克服了在金刚石砧面上人工布线测量样品的电学性质的复杂工艺。压力在 10.8 GPa 以上时，电导率随着温度的增加而显著增加，而且随着压力的增加也明显增加。$PbMoO_4$ 在外部压力为 26.5 GPa 和温度为 433 K 时仍为半导体，$PbMoO_4$ 的导电机制主要是电子导电。

References:

[1] Spasskya D A. Optical and Luminescent Properties of the Lead and Barium Molybdates [J]. Radiation Measurements, 2004, 38: 607-610.

[2] Coquin G A, Pinnow D A, Warner A W. Physical Properties of Lead Molybdate Relevant to Relevant to Acousto-Optic Device Applications [J]. J Appl Phys, 1971, 42: 2162.

[3] Pinnow D A, Uitert I G V, Warner A W. Lead Molylbdlate: A Melt-Grown Crystal with a High Figure of Merit for Acousto-Optic Device Applications [J]. Appl Phys Lett, 1969, 15(3): 83-86.

[4] Boneer W A, Dzik G J. Growth of Single Crystal Moiylrtat for Acoustu-Optic Applications [J]. J Cryst Growth, 1970, 7: 65-68.

[5] Satoh T, Ohhara A, Fujii N, et al. Imperfections and Their Influences on Optical Homogeneity of $PbMoO_4$ Single Crystal Grown by Czohralski Method [J]. J Cryst Growth, 1974, (24-25): 441-444.

[6] Minowa M, Hakuta K, Moriyama S, et al. Measurement of the Property of Cooled Lead Molybdate as a Scintillator [J]. Nuclear Instruments and Methods Physics Research, 1992, A4, 320: 500-503.

[7] Zeng H C. Correlation of $PbMoO_4$ Crystal Imperfections to Czochralski Growth Process [J]. J Cryst Growth, 1997, 171: 136.
[8] Takano S, Esashi S, Mori K, et al. Growth of High-Quality Single Crystals of Lead Molybdate [J]. J Cryst Growth, 1974, (24-25): 437.
[9] Ganguly B N, Nicol M. Effect of Hydrostatic Pressure on the Vibrational Properties and the Structure of $SrWO_4$ and $PbMoO_4$ [J]. Phys Status Solidi B, 1977, 79: 617.
[10] Jayaraman A, Batlogg B, van Uitert L G. Effect of High Pressure on the Raman and Electronic Absorption Spectra of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$ [J]. Phys Rev B, 1985, 31: 8.
[11] Efendiev S M, Darvishov N G. Raman Scattering in $Pb(MoO_4)_x(WO_4)_{1-x}$ Mixed Crystals [J]. Phys Stat Sol(b), 1982, 110: 21.
[12] Ganguly B N, Nicol M. Effect of Hydrostatic Pressure of the Vibrational Properties and the Structure of $SrWO_4$ and $PbMoO_4$ [J]. Phys Stat Sol(b), 1977, 79: 617.
[13] Clark G M, Doyle W P. Infra-Red Spectra of Anhydrous Molybdates and Tungstates [J]. Spectrochimica Acta, 1968, 24A: 905-908.
[14] Bernhardt H. Near-Edge Absorption of Lead Molybdate Crystals [J]. Phys Stat Sol(a), 1977, 40: 257.
[15] van Loo W. Crystal Growth and Electrical Conduction of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$ [J]. J Solid State Chem, 1975, 14: 359.
[16] Groenink J A, Binsma H. Electrical Conductivity and Defect Chemistry of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$ [J]. J Solid State Chem, 1979, 29: 227-236.
[17] Volnyanski M D, Kudzin A Y, Plyaka S N, et al. Charge Transport in $PbMoO_4$ Crystals [J]. Phys Solid State, 2004, 46(11): 2012-2014.
[18] Gao C X, Han Y H, Ma Y Z, et al. Accurate Measurements of High Pressure Resistivity in a Diamond Anvil Cell [J]. Rev Sci Instrum, 2005, 76: 083912.
[19] Han Y H, Gao C X, Ma Y Z, et al. Integrated Microcircuit on a Diamond Anvil Cell for High-Pressure Electrical Resistivity Measurement [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 064104.

Investigation of *in-Situ* Raman Spectrum and Electrical Conductivity of $PbMoO_4$ at High Pressure

YU Cui-Ling, YU Qing-Jiang, GAO Chun-Xiao, LIU Bao, HE Chun-Yuan, HUANG Xiao-Wei, HAO Ai-Min, ZHANG Dong-Mei, CUI Xiao-Yan, LIU Cai-Long, WANG Yue, ZOU Guang-Tian

(*National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: $PbMoO_4$, with high acousto-optic figure of merit, low acoustic loss and nicer acoustic impedance matching, has received much attention because of applications as acousto-optic deflector, modulator, adjustable filter, suface acoustic wave devices and great potential to act as an effective low-temperature scintillator for nuclear instrumental applications. In this study, *in-situ* Raman spectrum of $PbMoO_4$ was measured in a diamond anvil cell (DAC). The electrical conductivity measurement of $PbMoO_4$ was performed at different pressure and temperature. All Raman peaks disappeared at 12.5 GPa, which indicated that the $PbMoO_4$ experienced gradually the crystal to amorphous transition between 10.8 GPa and 12.5 GPa. Upon decompresstion from 26.5 GPa to 9.4 GPa a broad Raman peak occurred at a low frequency, while the peak of 858 cm^{-1} occured at 2.4 GPa again, thus suggesting that the $PbMoO_4$ crystal was gradually recovered from the amorphous state. Above 10.8 GPa, the electrical conductivity of $PbMoO_4$ increased obviously with increasing temperature and pressure.

Key words: high pressure and high temperature; $PbMoO_4$; electrical conductivity