

# hcp 金属的高压拉曼散射光谱研究

刘静仪, 陶 雨, 范春梅, 吴彬彬, 雷 力

(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

**摘要:** 通过高压拉曼光谱可以从微观角度研究高压下材料的晶格动力学行为。然而, 受金刚石荧光与金属样品强反射的影响, 高压下金属样品的拉曼光谱信号较难获得。为此, 发展了一种简易的金刚石对顶砧倾角散射高压拉曼光谱技术, 可实现六角密排结构 (hcp) 金属样品的高压拉曼光谱信号测量。以 hcp 金属 Be 为例, 通过测量最高压力达 73 GPa 时的剪切拉曼模  $E_{2g}$ , 获得了其弹性常数  $C_{44}$  随压力的变化关系。所提出的金刚石对顶砧倾角散射高压拉曼光谱技术为研究金属材料的成键状态、电子结构、声子-电子耦合效应提供一种新手段。

**关键词:** hcp 金属; 高压; 拉曼散射; 弹性性质

**中图分类号:** O521.3; O521.2

**文献标识码:** A

压力作为热力学的基本参量之一, 可显著缩短原子间距, 进而改变原子排列和电子结构, 使物质在压力诱导下拥有不同的物化性质。固态金属内有大量可移动的自由电子, 金属原子间以共有化电子的静电力联结, 这种独特的金属键结合方式使其在宏观上呈现出优良的导电性、导热性与延展性。在极端压缩条件下, 自由电子间的相互作用机制进一步多样化, 甚至次外层电子也参与重叠, 金属内部发生更加复杂的耦合效应。因此, 大多数金属表现出复杂的高压行为, 即使结构较为简单的金属也呈现出新奇的特性。随着压力的增加, 推测一些轻金属具有更显著的类自由电子行为, 并且随着内核电子的重叠产生复杂的结构相变、磁性性质, 甚至更高的超导临界温度。值得注意的是, 在目前已知的 96 种金属元素中, 部分具有六角密排结构 (hexagonal close packed, hcp) 的金属, 如铍  $\text{Be}([\text{He}]1s^22s^2)^{[1]}$ 、铼  $\text{Re}([\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2)^{[2-3]}$ 、钨  $\text{Os}([\text{Xe}]4f^{14}5d^66s^2)^{[4]}$  等, 在室温高压下具有超强的结构稳定性, 并展现出一定的演化共性。同时, 在应用物理与基础科学研究方面, 金属的高压相和金属化合物在极端条件下的性质变化与演化规律也具有重要的研究意义<sup>[5-10]</sup>。

金属的微观结构与宏观特性之间的联系是研究多电子体系行为的关键, 涉及多体效应与高压响应机制相关的基础物理问题, 因此高压下金属的晶体结构、成键状态、电子结构、声子-电子耦合效应受到人们的广泛关注。高通量同步辐射 X 射线衍射技术可获得超高压下金属样品的晶胞参数、体弹模量等重要结构参数。以 Os 为例, 借助金刚石压砧 (diamond anvil cell, DAC) 二级增压技术, 高压同步辐射实验的最高压力可达 750 GPa<sup>[4]</sup>, 然而, 在超高压下, 借由高压同步辐射实验对晶胞参数比异常的判定与解释仍然存在争议<sup>[11-14]</sup>。有研究认为, 某些 hcp 金属在高压下存在着压力诱导的等结构电子相变<sup>[15-17]</sup>。目前, 全面认识金属的高压演化行为仍然面临挑战。金属多电子体系的复杂性和实验研究手段的局限性使得获得可靠高压数据的实验设计具有重要意义。大部分 hcp 结构金属可借助拉曼光谱手段开展晶格动力学研究, 图 1 统计了常压相或高压相为 hcp 结构的金属单质的高压拉曼谱学信息。

\* 收稿日期: 2022-02-26; 修回日期: 2022-03-18

基金项目: 国家自然科学基金 (11774247, U2030107); 四川大学理科技创新研究项目 (2020SCUNL107)

作者简介: 刘静仪 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要从事凝聚态物质在高压下的行为研究。

E-mail: liujingyi201903@163.com

通信作者: 雷 力 (1980—), 男, 博士, 研究员, 主要从事极端条件光谱学与高压物理研究。

E-mail: lei@scu.edu.cn



射效应的侧向激发技术。随着 CCD 探测器与光学系统的发展, Merkel 等<sup>[5]</sup>通过全息透射光学拉曼技术将金属的拉曼测量压力提升至兆巴范围,首次实现 152 GPa 高压下  $\epsilon$ -Fe 的拉曼光谱分析。2004 年, Goncharov 等<sup>[30]</sup>报道了 Co 在约 120 GPa 压力下的高压声子演化行为。与此同时,其他重要的金属单质研究也借助高压拉曼技术得以开展,特别是对于低原子序数元素(如 Li、Na)<sup>[31-32]</sup>,高压拉曼光谱已成为一种有效的研究方式。最近,Novoselov 等<sup>[33]</sup>发表了 Hf 在 67 GPa 下的拉曼实验数据。Liu 等<sup>[34]</sup>也于近期报道了 200 GPa 超高压下金属 Os 和 Re 的最新拉曼光谱研究结果。

金属的光泽来源于外层电子对可见光的强烈反射,高压下金属的致密电子云对光束的反射更加强烈,给金属的高压拉曼研究带来难度。此外,高压下金属对激光反射的增强令散射比例降低,拉曼信号强度进一步减弱。拉曼信号源于具有较浅穿透深度(小于或等于 1 Å)的激光散射,对探测器和光谱仪有较高的分辨率要求。光学仪器在滤除散射光中瑞利线的同时,还需累积样品的拉曼散射信号。一般采取激光垂直入射和垂直收集的方法集中激光光束,提高单位面积内入射光的激发能量。这种入射和收集方式在测量金属样品时存在显著缺点,即无法规避高压造成的样品表面的镜面反射效应。因此,常规背散射光路设计较难获取金属的高质量拉曼光谱信号,特别是加载至一定的温度和压力后,金属的拉曼信号会显著降低。目前,大部分高压金属拉曼实验通过激光侧向入射技术和改进信号收集方式降低了反射光的影响。这需要对实验光路进行额外的改进与调试,并考虑滤光片造成的光通量损失。

实际上,为了获得更好的支撑作用,搭载小开角外部机械装置的压机在超高压( $\geq 100$  GPa)实验中更常见。当需要结合其他高压原位测量手段时,对压机的限制更多。目前,对于不同型号的压机,调整侧向激发的入射角度是较常用的操作方法。为此,本课题组将发展一种简易的高压金属拉曼光谱测量方法——DAC 倾角散射技术,通过改变 DAC 倾角达到降低金属样品信号背底的目的,从而获得高质量的高压拉曼光谱。原理上,改变 DAC 倾角属于激光侧向入射情形。然而,减小侧向激发的入射角度需要对激光共聚焦系统做出调整,对比本研究提出的 DAC 倾角散射法,后者更简易。本研究将采用该技术测量 hcp 金属 Be 在 73 GPa 下的高压拉曼光谱,并获得其弹性常数  $C_{44}$  随压力的变化关系。

## 1 高压拉曼实验设计

### 1.1 拉曼光谱测量平台与实验设定

hcp 金属的高压拉曼光谱实验在四川大学极端条件光谱平台(ESL)上完成,拉曼实验的部分光路如图 3 所示。实验样品为 Be 片(纯度 $\geq 99\%$ )、Re 片(纯度 $\geq 99\%$ )、Os 粉(纯度 $\geq 99.99\%$ )。在 Be 样品的实验中,由于 Be 片表面在空气中极易出现氧化层,需对样品用酸冲洗处理,然后将其装入砧面直径为 200  $\mu\text{m}$  的 DAC 中。高压实验采用 532 nm 固态激光器(RGB Nova Pro, 300 mW)作为激发光源,激光光斑大小约 5  $\mu\text{m}$ 。光谱仪(Andor SR-303i-B)采用分辨率为  $0.5\text{ cm}^{-1}$  的 1800 l/mm 全息光栅和电子增益 EMCCD(Andor DU970P-UVB)。散射光接收物镜型号为日本三丰 Mitsutoyo M Plan Apo SL 20 $\times$ (工作距离 30.5 mm),激光侧激发物镜型号为国产派迪威 M Plan Apo HL 10 $\times$ (工作距离 34 mm)。两次高压 Be 实验中分别以 4 : 1 甲-乙醇混合溶液(M/E)、氩(Ar)作为传压介质,样品腔压力利用红宝石  $R_1$  线荧光峰位<sup>[35]</sup>与金刚石一阶拉曼峰沿<sup>[36]</sup>进行标定。在 Re 样品实验中,将厚

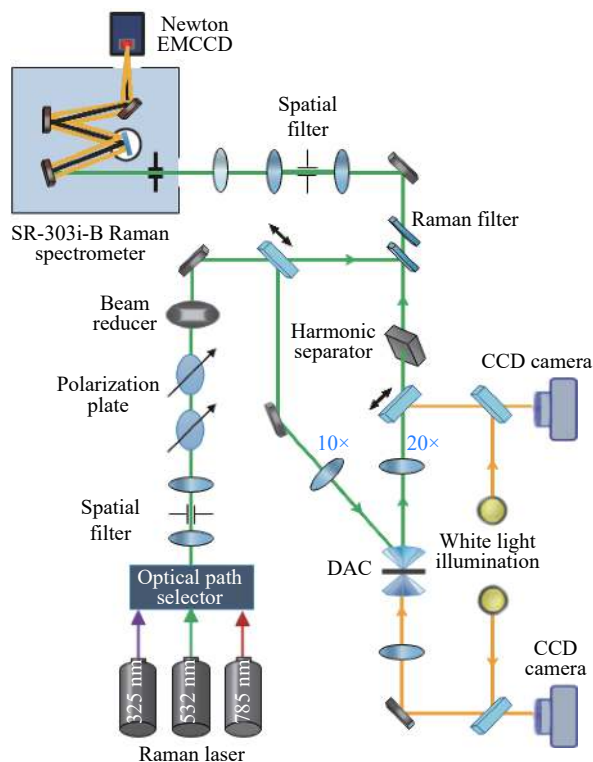


图 3 四川大学 ESL 实验室的高压金属拉曼实验光路

Fig. 3 Optical system layout used for the study of metals under pressure designed by ESL Lab of Sichuan University



度为 250  $\mu\text{m}$  的 Re 封垫预压至 20  $\mu\text{m}$  左右, 利用 1064 nm 激光在预压封垫中心切割出直径约 70  $\mu\text{m}$  的圆形样品腔。Os 和 Re 的高压实验使用固态氮(N)作为传压介质, 利用 N 的拉曼峰位随压力的变化关系辅助压力校准<sup>[37-38]</sup>。典型采谱参数为: 曝光时间 3 s, 累积次数 100 次, 激光输出功率 50~150 mW。样品测试前使用单晶硅片(标准峰位约为 520  $\text{cm}^{-1}$ )校准光谱仪(误差 $\leq 0.2\%$ )。拉曼光谱数据通过 PeakFit 软件进行拟合。

## 1.2 DAC 倾角高压拉曼光谱技术

高压金属的拉曼散射光谱实验通常通过增强散射信号强度或光谱信噪比来优化光谱信号。散射信号强度主要取决于样品的自身属性, 此外还受光谱仪精度的限制。提升光谱信噪比可通过设计适当的光路实现。常见的光谱信号优化方法是通过侧向激光入射技术实现, 具体表现为改变激光入射角度, 避免反射光进入光电耦合器件(charge coupled device, CCD)以达到降低信号背底的作用。实际操作过程中, 避免反射光进入 CCD 还可以通过改变压砧的倾斜角来实现。根据物镜的直径与工作距离, 保持聚焦中心位于测量位置, 调整压砧的倾斜角度, 使反射光尽可能避开信号收集物镜。

图 4 列举了 3 种样品在高压下的信号采集方法。传统的背散射法(图 4(a))通过同一物镜完成激光聚焦与信号采集, 并依赖滤光片与 CCD 分辨散射光中的样品信息。Olijnyk 等<sup>[21]</sup>首次采用 135° 侧向激光入射方式(图 4(b))进行高压下金属拉曼光谱测量研究。该方法可避免反射光进入信号收集光路, 是最常采用的信号优化方法。本研究提出的 DAC 倾角散射高压拉曼光谱技术(图 4(c)), 在传统背散射光路的基础上通过倾斜压砧角度提高光谱信号强度, 实现超高压下 hcp 金属的原位拉曼测量。该方法在操作上更为简易, 对 DAC 光学窗口开角大小没有限制, 且能达到与侧向激发相当的信号优化效果。

设散射光信号收集物镜的直径为  $x(\text{mm})$ , 工作距离为  $D(\text{mm})$ 。考虑到高压下金属晶体内部紧密团聚的电子云与入射光发生弹性散射的概率极大, 可将金属样品的表面简化为镜面, 主要考虑激光入射后的反射作用。在优化入射角度时, 需考虑物镜参数对反射光线的限制。图 5(a) 和图 5(b) 给出了倾角散射原理图和实验布置实物图。由图 5(a) 可知, 斜散射倾角  $\phi$  满足

$$\tan 2\phi = y/D \quad (1)$$

式中:  $y$  为反射光线与透镜所在平面交点到透镜中心的距离。反射光线应尽可能避开物镜区域, 即  $y > x/2$ , 因此

$$\arctan \frac{x}{2D} < 2\phi \quad (2)$$

即

$$\phi > \frac{1}{2} \arctan \frac{x}{2D} \quad (3)$$

值得注意的是, 理论推导  $\phi$  的取值范围时, 假设样品表面与压砧严格平行, 但在实际测量中该理想条件很难保证, 因此实际测量过程中需根据样品情况对散射倾角  $\phi$  进行调整。同时, 最优背底信号还受光学系统准直性等多方面因素的影响。此外, 倾斜 DAC 后, 激光光斑呈椭圆状, 将造成激发能面密度衰减, 收集到的拉曼信号也将减弱, 并且在多次高压信号对比实验中, 并没有发现散射倾角  $\phi$  与最优背底信号的对应关系。

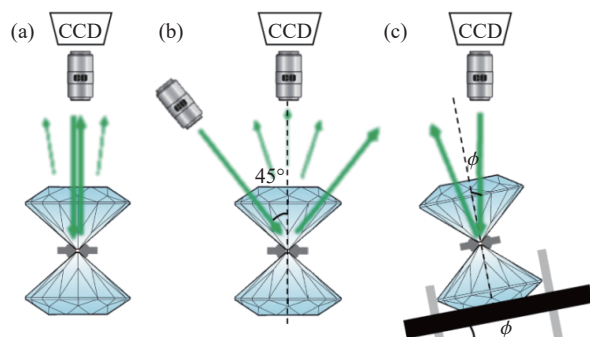


图 4 金属样品拉曼信号的不同测量方法: (a) 背散射, (b) 侧向激发散射, (c) DAC 倾角散射

Fig. 4 Different measuring methods for Raman signal of metal samples: (a) backscattering, (b) sidescattering, (c) DAC inclination scattering

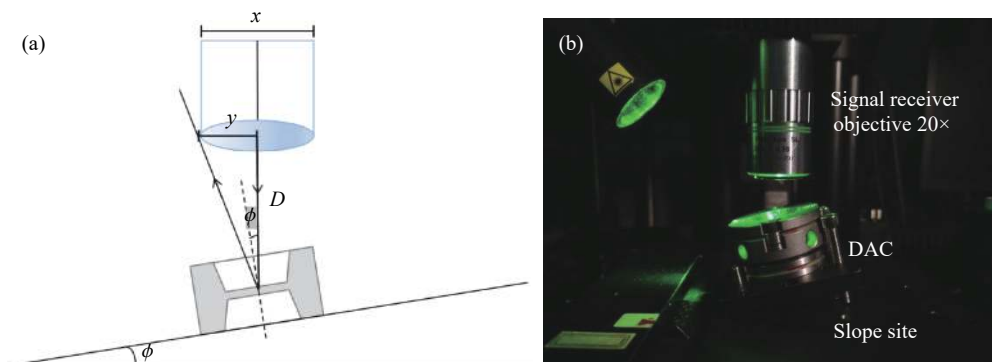


图 5 DAC 倾角散射原理 (a) 和实验布置 (b)

Fig. 5 (a) Schematic diagram and (b) experimental set-up image of DAC inclination scattering

## 2 实验结果

### 2.1 背底信号的降低

实验中物镜参数为  $x=23.8$  mm,  $D=30.5$  mm, 采用式 (3) 得到 DAC 倾角散射时压砧倾斜角  $\phi$  应大于  $10.66^\circ$ 。需要注意的是, DAC 倾角散射时压砧倾斜角不能过大, 以避免激光光束能量面密度降低造成光谱信号强度降低。本研究采用的压砧倾斜角度  $\phi$  约  $11^\circ$ 。图 6 给出了 Re、Os、Be 通过背散射测量方法和 DAC 倾角散射测量方法获得的拉曼光谱。图 6(a)、图 6(b)、图 6(c) 显示, 在压力高于 30 GPa 后, 低波段背底显著增强, 几乎湮没了样品信号; 图 6(d)、图 6(e)、图 6(f) 显示, 倾斜压砧后, 样品信号的背底显著降低。需要说明的是, 由于 DAC 倾角散射法实际上与侧向激发散射原理相同, 因此应根据样品的实际情况选择是否采用该实验方法。

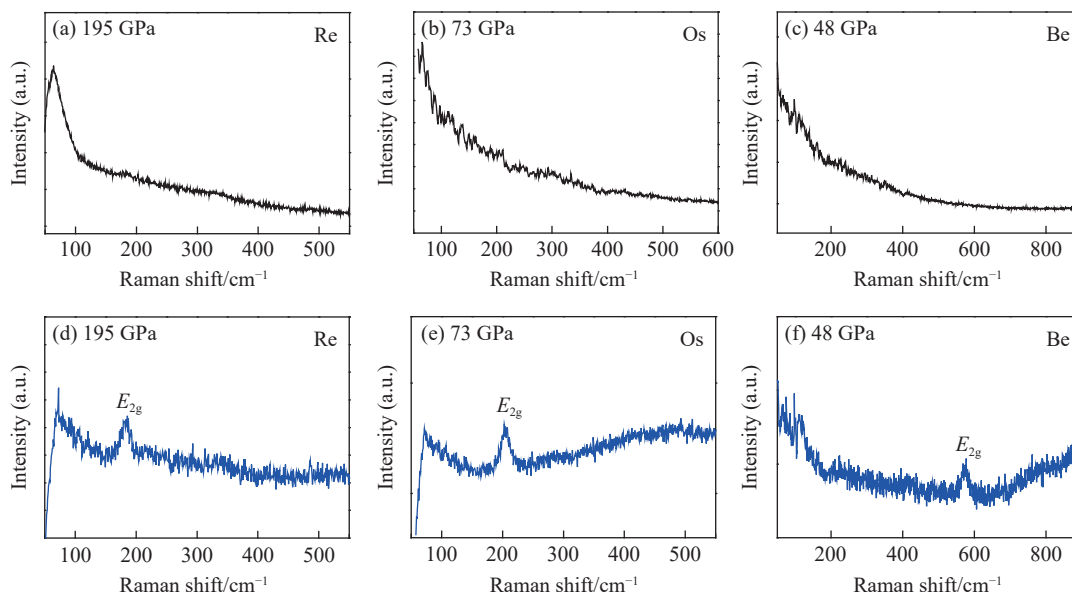


图 6 采用背散射法测量得到的 (a) Re 在 195 GPa 下、(b) Os 在 73 GPa 下、(c) Be 在 48 GPa 下的拉曼光谱, 以及采用 DAC 倾角散射法测量得到的 (d) Re 在 195 GPa 下、(e) Os 在 73 GPa 下、(f) Be 在 48 GPa 下的拉曼光谱

Fig. 6 Backscattering method obtained Raman scattering spectra of (a) Re at 195 GPa, (b) Os at 73 GPa and (c) Be at 48 GPa; DAC inclination scattering method obtained Raman scattering spectra of (d) Re at 195 GPa, (e) Os at 73 GPa and (f) Be at 48 GPa

### 2.2 Be 的高压拉曼光谱

金属 Be 是元素周期表中的第 4 号元素, 具有低密度、高强度、金属中最高的比热容 (约  $1.9$  J/(g·K)) 的特点, 以及近乎完全的 X 射线透过性。特殊的性质使 Be 在空间科学、原子能、核工业等领域具有重

要的战略地位,此外,在轻质合金、窗口材料等方面,Be 也得到了广泛应用。目前,Be 在极端条件下的声子行为变化规律仍有待更加深入的探索。1966 年, Feldman 等<sup>[39]</sup>测得常压下 Be 样品极其微弱的拉曼光谱信号。2000 年, Olijnyk<sup>[24]</sup>将 Be 的拉曼光谱研究的压力范围提高至 23 GPa。2001 年, Velisavljevic 等<sup>[40]</sup>开展了 Be 在 0~66 GPa 压力范围的晶体结构变化研究,结果并未显示出任何相变迹象。2005 年, Evans 等<sup>[41]</sup>报道了 77 GPa 下 Be 的高压拉曼光谱,并且 0~192 GPa 压力下的 X 射线衍射结果显示其具有稳定的 hcp 结构。2013 年, Lazicki 等<sup>[1]</sup>的 X 射线衍射结果表明,在压力为 205 GPa、温度低于 4000 K 的条件下, Be 仍为 hcp 结构的  $\alpha$  相。

对于具有 hcp 结构的金属 Be, 双简并模式  $E_{2g}$  是唯一的拉曼激活模。随着压力的增加,金属 Be 的声子频率和峰宽也随之增加,如图 7(a) 所示,其中  $E_{2g}$  声子振动频率  $\omega$  呈单调递增趋势(见图 7(b)), 压力与频移的关系由二阶关系式描述

$$\omega(p) = \omega_0 + \alpha p + \beta p^2 \quad (4)$$

式中:  $\omega_0$  为常压下拉曼声子振动模的频率,  $\alpha$  和  $\beta$  分别为一阶( $\alpha = d\omega/dp$ )和二阶( $\beta = d^2\omega/dp^2$ )压力系数。表 1 列出 Be 的拉曼声子模在零压下的振动频率  $\omega_0$ 、一阶压力系数  $\alpha_{p=0}$  与二阶压力系数  $\beta_{p=0}$ , 并将其与高 Z 金属单质 Os、Re 的相关参数<sup>[25, 34, 41-45]</sup>进行对比。

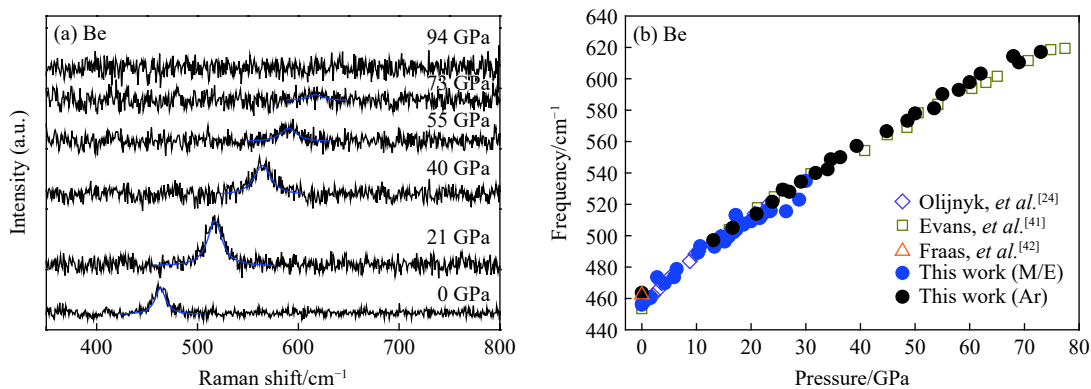


图 7 (a) 金属 Be 在不同压力下的拉曼散射光谱(曲线采用 Lorentz 拟合), (b) 金属 Be 的拉曼频移随压力的变化关系

Fig. 7 (a) Raman scattering spectra of Be at different pressures (curves fitted by Lorentz method);  
(b) Raman shift of Be versus pressure

表 1 不同的 hcp 金属零压下的拉曼声子频率  $\omega_0$  及压力系数  $\alpha$  和  $\beta$

Table 1 Zero-pressure Raman phonon frequency  $\omega_0$  and pressure coefficients  $\alpha$  and  $\beta$  for different hcp metals

| Sample | Pressure range/GPa | $\omega_0/\text{cm}^{-1}$ | $\alpha_{p=0}$ | $\beta_{p=0}$          | Ref.                                                            |
|--------|--------------------|---------------------------|----------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Be     | 0-73               | 463.4                     | 2.622          | $-6.6 \times 10^{-3}$  | This work                                                       |
|        | 0-77               | 459                       | 2.806          | $-1.1 \times 10^{-2}$  | Evans, <i>et al.</i> <sup>[41]</sup>                            |
|        | 0-23               | 455.8                     | 3.559          | $-3.51 \times 10^{-2}$ | Olijnyk, <i>et al.</i> <sup>[24]</sup>                          |
|        | 0                  | 463                       |                |                        | Frass, <i>et al.</i> <sup>[42]</sup>                            |
|        | 0                  | 455                       |                |                        | Feldman, <i>et al.</i> <sup>[39]</sup>                          |
| Os     | 0-211              | 164.2                     | 0.591          | $-1.05 \times 10^{-3}$ | Liu, <i>et al.</i> <sup>[34]</sup>                              |
|        | 0-13               | 164.8                     | 0.739          | $-7.82 \times 10^{-3}$ | Ponosov, <i>et al.</i> <sup>[43]</sup>                          |
| Re     | 0-205              | 121.3                     | 0.438          | $-4.94 \times 10^{-4}$ | Liu, <i>et al.</i> <sup>[34]</sup>                              |
|        | 0-20               | 120                       | 0.56           | $-7.8 \times 10^{-4}$  | Qi, <i>et al.</i> <sup>[44]</sup>                               |
|        | 0-63               | 121.3                     | 0.573          | $-1.54 \times 10^{-3}$ | Olijnyk, <i>et al.</i> <sup>[25]</sup>                          |
|        | 0-43               | 119                       | 0.694          | $-4.25 \times 10^{-3}$ | Goncharov, <i>et al.</i> <sup>[45]</sup> (under hydrostatic)    |
|        | 0-138              | 119.9                     | 0.468          | $-9.04 \times 10^{-4}$ | Goncharov, <i>et al.</i> <sup>[45]</sup> (under nonhydrostatic) |

研究发现,与金属 Os 和 Re 相比,高压下 Be 的拉曼峰的展宽现象更明显(见图 7(a))。在重复实验中,与 Os 和 Re 在高达 200 GPa 的压力下仍有较强拉曼信号的情况不同,Be 样品的信号强度随压力的升高而减弱,加压至 94 GPa 后,样品信号无法与背底区分,卸压后拉曼峰强度逐渐回升。这是 Be 在高压下的晶格振动无序性增强所致。以上现象表明,低  $Z$  金属原子的振动特性在压力下更难观测,而高  $Z$  金属在高压下的振动行为相对活跃。

晶格振动特性的改变将导致弹性性质和热参量的变化,因为这些参量与声子行为密切相关。对于 hcp 结构的晶体,弹性剪切参数  $C_{44}$  和拉曼激活模  $E_{2g}$  都源于晶胞内相邻原子基底面的相对运动,它们之间的关系可以用 hcp 结构晶体的三体力模型推导<sup>[46-47]</sup>,也可由外力作用下晶格的应力  $\tau$  与应变  $\gamma$  比值给出

$$C_{44} = \frac{\tau}{\gamma} = 2\pi^2 M \left[ \frac{\sqrt{3}c}{6a^2} \right] \omega^2 \quad (5)$$

式中:  $M$  为相对原子质量,  $c$  和  $a$  为晶胞参数。对于弹性各向异性较弱的金属,该方法获得的  $C_{44}$  与实验结果基本一致,且能获得其他实验无法直接测得的高压弹性模量。采用 Evans 等<sup>[41]</sup> 给出的单位晶胞体积  $V$  与晶胞参数  $c$  和  $a$  随压力  $p$  的变化关系,根据 hcp 结构单位晶胞体积与晶胞参数的关系

$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ , 可以得到不同压力下的晶胞参数  $a$  和  $c$ 。采用二次函数  $y = \psi + Ap + Bp^2$  拟合晶胞参数  $a$ 、 $c$  随压力  $p$  的变化关系,获得不同压力下晶胞参数  $a$  和  $c$  的拟合值及其误差  $\delta$ , 结合实验测得的声子频率  $\omega$ , 根据式 (5), 可得到不同压力下的  $C_{44}$ , 详见附录 A 中的表 A1 和表 A2 (其中  $\delta_a$ 、 $\delta_c$ 、 $\delta_{C_{44}}$  分别为  $a$ 、 $c$ 、 $C_{44}$  的实验值与拟合值的误差)。弹性剪切参数  $C_{44}$  随压力  $p$  (单位: GPa) 的变化关系如图 8 所示, 从而得到  $C_{44} = 113.1(1.1) + 1.572(0.058)p - 0.00026(0.00071)p^2$ 。在室温常压条件下, 与金属 Os ( $C_{44}=251.2$  GPa) 和 Re ( $C_{44}=133$  GPa) 的剪切参数相比, 金属 Be 具有更低的弹性剪切参数 ( $C_{44}=113$  GPa)。

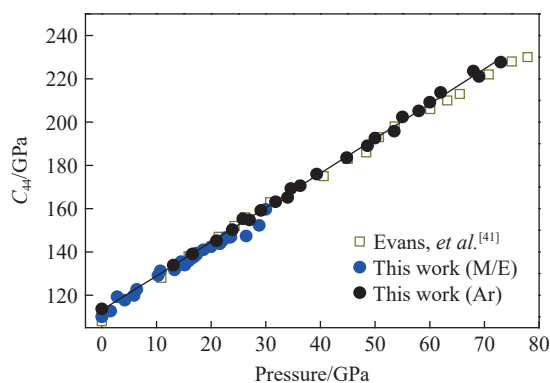


图 8 金属 Be 的弹性剪切参数  $C_{44}$  随压力的变化关系

Fig. 8 Elastic shear parameter  $C_{44}$  of Be versus pressure

### 3 结 论

基于四川大学极端条件光谱平台 ESL, 开展了高压拉曼侧向激发光散射技术改进, 通过优化 DAC 压砧倾斜角的方法, 获得了 hcp 金属样品 (Re、Os、Be) 在高压下的高质量拉曼光谱, 并利用声子频率与剪切弹性参量  $C_{44}$  之间的对应关系, 给出了 hcp 金属 Be 的  $C_{44}$  实验值 (113 GPa)。研究结果可为高压下拉曼光谱测量提供实验技术参考, 并为高压下金属弹性性质研究提供新的思路。

### 参考文献:

- [1] LAZICKI A, DEWAELE A, LOUBEYRE P, et al. High-pressure-temperature phase diagram and the equation of state of beryllium [J]. *Physical Review B*, 2012, 86(17): 174118.
- [2] VERMA A K, RAVINDRAN P, RAO R S, et al. On the stability of rhenium up to 1 TPa pressure against transition to the bcc structure [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2003, 26(1): 183-187.
- [3] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, PRAKAPENKA V B, et al. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar [J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1163.

- [4] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, BYKOVA E, et al. The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals [J]. *Nature*, 2015, 525(7568): 226–229.
- [5] MERKEL S, GONCHAROV A F, MAO H K, et al. Raman spectroscopy of iron to 152 gigapascals: implications for earth's inner core [J]. *Science*, 2000, 288(5471): 1626–1629.
- [6] GONCHAROV A F, STRUZHNIKIN V V. Raman spectroscopy of metals, high-temperature superconductors and related materials under high pressure [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2003, 34(7/8): 532–548.
- [7] 雷力, 蒲梅芳, 冯雷豪, 等. 立方聚合氮 (cg-N) 的高温高压合成 [J]. *高压物理学报*, 2018, 32(2): 020102.  
LEI L, PU M F, FENG L H, et al. Synthesis of cubic gauche nitrogen (cg-N) under high pressure and high temperature [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2018, 32(2): 020102.
- [8] 高上攀, 姜小东, 胡启威, 等.  $\text{Re}_3\text{N}$  的变温拉曼散射与高压同步辐射研究 [J]. *光散射学报*, 2017, 29(1): 33–38.  
GAO S P, JIANG X D, HU Q W, et al. Temperature dependence on Raman spectra and high-pressure synchrotron radiation study of  $\text{Re}_3\text{N}$  [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2017, 29(1): 33–38.
- [9] 范春梅, 刘静仪, 刘珊, 等. 氮化镓低温高压光谱研究 [J]. *光散射学报*, 2020, 32(3): 259–265.  
FAN C M, LIU J Y, LIU S, et al. Low-temperature and high-pressure spectroscopy study of gallium nitride [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2020, 32(3): 259–265.
- [10] 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  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2021, 33(1): 40–44.
- [11] RECH G L, ZORZI J E, PEROTTONI C A. Equation of state of hexagonal-close-packed rhenium in the terapascal regime [J]. *Physical Review B*, 2019, 100(17): 174107.
- [12] OCCELLI F, FARBER D L, BADRO J, et al. Experimental evidence for a high-pressure isostructural phase transition in osmium [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(9): 095502.
- [13] MA Y M, CUI T, ZHANG L J, et al. Electronic and crystal structures of osmium under high pressure [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(17): 174103.
- [14] PERREAULT C S, VELISAVLJEVIC N, VOHRA Y K. High-pressure structural parameters and equation of state of osmium to 207 GPa [J]. *Cogent Physics*, 2017, 4(1): 1376899.
- [15] KOUDELA D, RICHTER M, MÖBIUS A, et al. Lifshitz transitions and elastic properties of osmium under pressure [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(21): 214103.
- [16] GLAZYRIN K, POUROVSKII L V, DUBROVINSKY L, et al. Importance of correlation effects in hcp iron revealed by a pressure-induced electronic topological transition [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(11): 117206.
- [17] STEINLE-NEUMANN G, STIXRUDE L, COHEN R E. Absence of lattice strain anomalies at the electronic topological transition in zinc at high pressure [J]. *Physical Review B*, 2001, 63(5): 054103.
- [18] GILLET P, HEMLEY R J, MCMILLAN P F. Vibrational properties at high pressures and temperatures [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1998, 37(1): 525–590.
- [19] OLIJNYK H. Raman scattering in metallic Si and Ge up to 50 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(14): 2232–2234.
- [20] OLIJNYK H. High pressure Raman spectra of Gd, Lu and Y [J]. *High Pressure Research*, 1994, 13(1): 99–102.
- [21] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P. Effect of pressure on Raman phonons in zirconium metal [J]. *Physical Review B*, 1997, 56(17): 10751–10753.
- [22] OLIJNYK H. Unusual broadening and splitting of the  $K \approx 0$  transverse-optical phonon in hcp Mg at high pressure [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, 11(34): 6589–6594.
- [23] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P, NOVIKOV D L, et al. Pressure shift of the zone-center TO mode of Zn [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(9): 5508–5512.
- [24] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P. Raman spectra of beryllium to 23 GPa [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12(41): 8913–8918.
- [25] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P, REFSON K. On optical phonons and elasticity in the hcp transition metals Fe, Ru and Re at high pressure [J]. *Europhysics Letters*, 2001, 53(4): 504–510.



- [26] OLIJNYK H, GROSSHANS W A, JEPHCOAT A P. Lattice vibrations and electronic transitions in the rare-earth metals: praseodymium under pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(25): 255505.
- [27] OLIJNYK H, NAKANO S, JEPHCOAT A P, et al. Lattice-dynamical studies of Ti in the hcp- and  $\omega$ -phase by Raman scattering at high-pressure [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(10): 104302.
- [28] OLIJNYK H, NAKANO S, JEPHCOAT A P, et al. Unusual pressure response of the  $E_{2g}$  mode and elastic shear modulus  $C_{44}$  in hcp scandium [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, 18(48): 10971–10976.
- [29] OLIJNYK H, NAKANO S, TAKEMURA K. Vibrational and elastic properties of hcp barium under pressure and their relation to its electronic structure [J]. *Solid State Communications*, 2007, 142(1/2): 41–44.
- [30] GONCHAROV A F, CROWHURST J, ZAUG J M. Elastic and vibrational properties of cobalt to 120 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(11): 115502.
- [31] GONCHAROV A F, STRUZHNIKIN V V, MAO H K, et al. Spectroscopic evidence for broken-symmetry transitions in dense lithium up to megabar pressures [J]. *Physical Review B*, 2005, 71(18): 184114.
- [32] MA Y M, EREMETS M, OGANOV A R, et al. Transparent dense sodium [J]. *Nature*, 2009, 458(7235): 182–185.
- [33] NOVOSELOV D, ANISIMOV V I, PONOSOV Y S. Phonon mode softening and elastic properties of hafnium under pressure [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(18): 184108.
- [34] LIU J Y, TAO Y, FAN C M, et al. High-pressure Raman study of osmium and rhenium up to 200 GPa and pressure dependent elastic shear modulus  $C_{44}$  [J]. *Chinese Physics B*, 2022, 31(3): 037801.
- [35] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1986, 91(B5): 4673–4676.
- [36] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa: method for pressure determination in the multimegabar pressure range [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(7): 3748–3751.
- [37] LIU S, TANG Q Q, WU B B, et al. Raman scattering from highly-stressed anvil diamond [J]. *Chinese Physics B*, 2021, 30(1): 016301.
- [38] PU M F, ZHANG F, LIU S, et al. Tensile-strain induced phonon splitting in diamond [J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(5): 053102.
- [39] FELDMAN D W, PARKER J H JR, ASHKIN M. Raman scattering by optical modes of metals [J]. *Physical Review Letters*, 1968, 21(9): 607–608.
- [40] VELISAVLJEVIC N, CHESNUT G N, VOHRA Y K, et al. Structural and electrical properties of beryllium metal to 66 GPa studied using designer diamond anvils [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(17): 172107.
- [41] EVANS W J, LIPP M J, CYNN H, et al. X-ray diffraction and Raman studies of beryllium: static and elastic properties at high pressures [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(9): 094113.
- [42] FRAAS L M, PORTO S P S, LOH E. Symmetry in Raman scattering from the optical phonon in single crystal beryllium [J]. *Solid State Communications*, 1970, 8(10): 803–805.
- [43] PONOSOV Y S, STRUZHNIKIN V V, GONCHAROV A F, et al.  $Q$ -dependent electronic excitations in osmium: pressure- and temperature-induced effects [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(24): 245106.
- [44] 戚磊, 雷力, 冯雷豪, 等. 铼的弹性剪切参数  $C_{44}$  对温度与压力响应的原位拉曼光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(12): 3764–3768.
- QI L, LEI L, FENG L H, et al. Response of elastic shear parameter  $C_{44}$  of rhenium to temperature and pressure: a Raman spectroscopy study [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(12): 3764–3768.
- [45] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, STRUZHNIKIN V V, et al. Raman scattering of metals to very high pressures [EB/OL]. (2001–12–20). <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0112404>.
- [46] UPADHYAYA J C, SHARMA D K, PRAKASH D, et al. Three-particle forces in the lattice dynamics of some hexagonal close-packed metals [J]. *Canadian Journal of Physics*, 1994, 72(1/2): 61–72.
- [47] OLIJNYK H, JEPHCOAT A P. The  $E_{2g}$  phonon and the elastic constant  $C_{44}$  in hexagonal van der Waals bonded solids [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12(50): 10423–10428.

## 附 录

表 A1 不同压力下 Be 的拉曼峰频率

Table A1 Raman shifts of Be under different pressures

| Exp. No. | $p/\text{GPa}$ | $\omega/\text{cm}^{-1}$ | Exp. No. | $p/\text{GPa}$ | $\omega/\text{cm}^{-1}$ | Exp. No. | $p/\text{GPa}$ | $\omega/\text{cm}^{-1}$ |
|----------|----------------|-------------------------|----------|----------------|-------------------------|----------|----------------|-------------------------|
| 1        | 0              | 456.0                   | 1        | 16.8           | 502.2                   | 2        | 25.8           | 529.3                   |
|          | 0.1            | 456.9                   |          | 17.3           | 503.8                   |          | 27.0           | 528.0                   |
|          | 1.6            | 460.8                   |          | 17.4           | 505.5                   |          | 29.1           | 534.4                   |
|          | 2.8            | 473.5                   |          | 18.6           | 507.7                   |          | 31.8           | 540.0                   |
|          | 4.2            | 469.7                   |          | 20.0           | 509.4                   |          | 34.0           | 542.3                   |
|          | 5.9            | 473.5                   |          | 21.0           | 512.7                   |          | 34.6           | 548.7                   |
|          | 6.4            | 478.8                   |          | 21.6           | 511.2                   |          | 36.3           | 550.0                   |
|          | 10.3           | 489.3                   |          | 22.0           | 513.2                   |          | 39.3           | 557.2                   |
|          | 10.7           | 493.3                   |          | 22.8           | 516.0                   |          | 44.8           | 566.6                   |
|          | 13.3           | 493.0                   |          | 23.4           | 515.6                   |          | 48.6           | 573.3                   |
|          | 13.4           | 494.8                   |          | 23.6           | 516.0                   |          | 50.0           | 577.9                   |
|          | 14.1           | 497.0                   |          | 26.4           | 515.6                   |          | 53.5           | 581.2                   |
|          | 14.3           | 497.4                   |          | 28.8           | 523.0                   |          | 55.0           | 590.2                   |
|          | 14.5           | 499.5                   |          | 30.0           | 534.9                   |          | 58.0           | 592.9                   |
|          | 15.1           | 496.4                   | 1        | 0              | 463.6                   |          | 60.0           | 597.8                   |
|          | 15.2           | 496.3                   |          | 13.1           | 497.1                   |          | 62.0           | 603.3                   |
|          | 15.9           | 499.4                   |          | 16.6           | 505.0                   |          | 68.0           | 614.4                   |
|          | 16.4           | 503.8                   |          | 21.0           | 514.0                   |          | 69.0           | 610.5                   |
|          | 16.5           | 501.6                   |          | 23.9           | 521.6                   |          | 73.0           | 617.1                   |

表 A2 Be 在不同压力下的弹性剪切参数及其误差

Table A2 Elastic shear parameter and their errors at different pressures of Be

| $p/\text{GPa}$ | $\omega/\text{cm}^{-1}$ | $a/\text{\AA}$ | $\delta_a/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $\delta_c/\text{\AA}$ | $C_{44}/\text{GPa}$ | $\delta_{C_{44}}/\text{GPa}$ | Error/% |
|----------------|-------------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|---------|
| 0              | 463.6                   | 2.258          | $\pm 0.004$           | 3.519          | $\pm 0.011$           | 113.7               | $\pm 0.07$                   | 0.06    |
| 13.1           | 497.1                   | 2.210          | $\pm 0.006$           | 3.453          | $\pm 0.015$           | 133.9               | $\pm 0.11$                   | 0.09    |
| 16.6           | 505.0                   | 2.198          | $\pm 0.006$           | 3.436          | $\pm 0.016$           | 139.1               | $\pm 0.13$                   | 0.09    |
| 21.0           | 514.0                   | 2.182          | $\pm 0.007$           | 3.415          | $\pm 0.017$           | 145.2               | $\pm 0.15$                   | 0.10    |
| 23.9           | 521.6                   | 2.173          | $\pm 0.007$           | 3.402          | $\pm 0.018$           | 150.3               | $\pm 0.16$                   | 0.11    |
| 25.8           | 529.3                   | 2.166          | $\pm 0.007$           | 3.393          | $\pm 0.019$           | 155.3               | $\pm 0.17$                   | 0.11    |
| 27.0           | 528.0                   | 2.162          | $\pm 0.007$           | 3.388          | $\pm 0.019$           | 154.8               | $\pm 0.18$                   | 0.11    |
| 29.1           | 534.4                   | 2.155          | $\pm 0.008$           | 3.378          | $\pm 0.020$           | 159.2               | $\pm 0.19$                   | 0.12    |
| 31.8           | 540.0                   | 2.147          | $\pm 0.008$           | 3.366          | $\pm 0.021$           | 163.2               | $\pm 0.20$                   | 0.12    |
| 34.0           | 542.3                   | 2.140          | $\pm 0.008$           | 3.357          | $\pm 0.022$           | 165.2               | $\pm 0.21$                   | 0.13    |
| 34.6           | 548.7                   | 2.138          | $\pm 0.008$           | 3.354          | $\pm 0.022$           | 169.3               | $\pm 0.22$                   | 0.13    |
| 36.3           | 550.0                   | 2.132          | $\pm 0.009$           | 3.347          | $\pm 0.022$           | 170.6               | $\pm 0.23$                   | 0.14    |
| 39.3           | 557.2                   | 2.123          | $\pm 0.009$           | 3.334          | $\pm 0.024$           | 176.0               | $\pm 0.25$                   | 0.14    |
| 44.8           | 566.6                   | 2.107          | $\pm 0.010$           | 3.311          | $\pm 0.026$           | 183.6               | $\pm 0.29$                   | 0.16    |
| 48.6           | 573.3                   | 2.095          | $\pm 0.010$           | 3.296          | $\pm 0.027$           | 189.1               | $\pm 0.32$                   | 0.17    |
| 50.0           | 577.9                   | 2.091          | $\pm 0.011$           | 3.291          | $\pm 0.028$           | 192.6               | $\pm 0.33$                   | 0.17    |

表 A2 (续)  
Table A2 (Continued)

| $p/\text{GPa}$ | $\omega/\text{cm}^{-1}$ | $a/\text{\AA}$ | $\delta_a/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $\delta_c/\text{\AA}$ | $C_{44}/\text{GPa}$ | $\delta_{C_{44}}/\text{GPa}$ | Error/% |
|----------------|-------------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|---------|
| 53.5           | 581.2                   | 2.081          | $\pm 0.011$           | 3.277          | $\pm 0.029$           | 195.8               | $\pm 0.35$                   | 0.18    |
| 55.0           | 590.2                   | 2.077          | $\pm 0.011$           | 3.271          | $\pm 0.030$           | 202.4               | $\pm 0.38$                   | 0.19    |
| 58.0           | 592.9                   | 2.069          | $\pm 0.012$           | 3.260          | $\pm 0.031$           | 205.2               | $\pm 0.40$                   | 0.19    |
| 60.0           | 597.8                   | 2.064          | $\pm 0.012$           | 3.253          | $\pm 0.032$           | 209.2               | $\pm 0.42$                   | 0.20    |
| 62.0           | 603.3                   | 2.058          | $\pm 0.012$           | 3.246          | $\pm 0.032$           | 213.7               | $\pm 0.44$                   | 0.21    |
| 68.0           | 614.4                   | 2.043          | $\pm 0.013$           | 3.224          | $\pm 0.035$           | 223.6               | $\pm 0.50$                   | 0.23    |
| 69.0           | 610.5                   | 2.040          | $\pm 0.014$           | 3.221          | $\pm 0.035$           | 221.1               | $\pm 0.51$                   | 0.23    |
| 73.0           | 617.1                   | 2.030          | $\pm 0.014$           | 3.207          | $\pm 0.037$           | 227.2               | $\pm 0.55$                   | 0.24    |

## High-Pressure Raman Spectroscopy of hcp Metals

LIU Jingyi, TAO Yu, FAN Chunmei, WU Binbin, LEI Li

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

**Abstract:** The lattice dynamics behavior of materials under high pressure can be studied by high-pressure Raman spectroscopy. However, Raman spectroscopic signal of metal samples at high pressure is difficult to obtain due to the fluorescence of the diamond in diamond anvil cell (DAC) and the strong reflection of the samples. In this work, we use DAC inclination scattering method to mitigate background noise. As a consequence, Raman spectroscopic signal of the hcp metal samples (Be, Re, Os) under high pressure have been achieved. In the case of Be, the pressure dependence of elastic constant  $C_{44}$  is obtained by measuring the shear Raman mode  $E_{2g}$  at pressure up to 73 GPa. The proposed high-pressure Raman spectroscopy technique provides a new method to study bonding state, electronic structure, and phonon-electron coupling effects of metallic materials under high pressure.

**Keywords:** hcp metals; high pressure; Raman scattering; elastic properties