文章编号：1000-5773(2009)05-0327-05

Zn_2SnO_4 纳米线高压下的相变研究*

沈 希[1,2]，沈 俊[2]，游淑洁[2]，杨留响[2]，唐玲云[3]，李延春[3]，刘 景[3]，
杨 华[1]，周维亚[2]，靳常青[2]，解思深[2]，禹日成[2]

(1. 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室，甘肃兰州 730050；
2. 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室，北京 100190；
3. 中国科学院高能物理研究所，北京 100039)

摘要：利用金刚石对顶压砧(DAC)对具有反尖晶石结构的透明导体氧化物 Zn_2SnO_4 (ZTO)纳米线进行了原位高压同步辐射角散 X 射线衍射(ADXRD)研究。结果发现：在压力为 12.9 GPa 附近，晶体的对称性降低，并发生晶体结构相变，产生中间过渡相；当压力为 32.7 GPa时，发生高压相变，形成高压相。在样品加压前后，纳米线的形貌发生了很大的变化。通过 Birch-Murnaghan 方程，拟合得到 $B'_0=4$ 时的体弹模量 $B_0=(168.6\pm9.7)$ GPa。

关键词：Zn_2SnO_4(ZTO)；反尖晶石结构；角散 X 射线衍射；体弹模量
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

近年来，越来越多的研究人员对透光率高、电阻值低的金属二元或三元氧化物产生了浓厚的兴趣[1-2]。这类材料统称为透明导体氧化物(Transparent Conducting Oxide，TCO)，其独特优异的光电特性，使其广泛应用于光敏玻璃、平板显示器等领域[3-5]。在过去的一些年里，大部分研究都集中在具有优异光电性能的金属二元氧化物上，如 ZnO、SnO_2 等[6-7]，而对具有更为优越性能的金属三元氧化物却鲜有问津。到目前为止，还没有对三元氧化物锡酸锌(Zn_2SnO_4)的高压结构或物性方面的研究报道。本研究中，我们对基本物性尚未完全清楚的重要三元 TCO 材料——Zn_2SnO_4[8]进行了高压下的结构稳定性研究。

与 $CuFe_2O_4$ 的结构类似[2]，Zn_2SnO_4(ZTO)具有反尖晶石结构，其基本结构单元中包含 ZnO_4 正四面体结构以及与之嵌套的 ZnO_6 和 SnO_6 正八面体结构。图 1 是 ZTO 晶体结构示意图。其中，Zn 原子位于 ZnO_4 正四面体的中心位置，具有 4 个最近邻 O 原子；数量相等的 Zn 原子和 Sn 原子位于正八面体的中心位置，具有 6 个最近邻 O 原子。换句话说，O 原子位于全部互成 45°角的晶格结点上，具有 5/2 个最近邻的 Zn 原子和 3/2 个最近邻的 Sn 原子。对于具有尖晶石和反尖晶石结构的氧化物来说，尤其是那些三元氧化物，它们的化学式几乎都可以写成 AB_2O_4 的形式。这些氧化物因制备过程的不同而具有立方结构或正交结构[2]。在尖晶石结构中存在两种形式的阳离子结合：Ⅱ-Ⅲ尖晶石和Ⅳ-Ⅱ尖晶石[9]，ZTO 符合后者的结合形式但具有反尖晶石结构。作为一种典型的反尖晶石材料，ZTO 的阳离子 Sn 中有一半的格点被 Zn 替代。若用 x 来表示尖晶石结构的反型程度，则任意尖晶石化合物都可以用

* **收稿日期**：2009-03-25；**修回日期**：2009-03-25
基金项目：国家自然科学基金(10774168，50621061)；国家重点基础研究项目(2005CB623602，2007CB925003)
作者简介：沈 希(1984－)，男，硕士研究生，主要从事纳米功能材料的合成、结构及高压物性研究.
E-mail：xshen@blem.ac.cn

公式$(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$来表示。对于 ZTO，$x=1$，表示它具有完全反型性。此外，也有人[10]认为反型度 x 在很大程度上影响了材料的电学和光学特性。电学性质的差异归因于阳离子的自掺杂，而光学性质的差异则可能是由于导带间的能隙变化。普遍认为 ZTO 具有强电子活性、高导电率以及理想的光学性能。

到目前为止，大部分研究仅仅局限在 ZTO 薄膜方面[9]。为了揭示 ZTO 纳米尺度下的新颖物性，人们已经开始试图控制 ZTO 纳米结构的尺寸与形状[11]，因为这些参数恰恰在某种意义上决定了样品的电学和光学特性[12]。通过混合并加热 ZnO 和 SnO_2 纳米粉末，合成了高密度单晶 ZTO 纳米带[11]。由于高压可以改变材料的结构、电学和光学性质[13]，因此研究高压下反尖晶石化合物的结构相变具有重要意义。

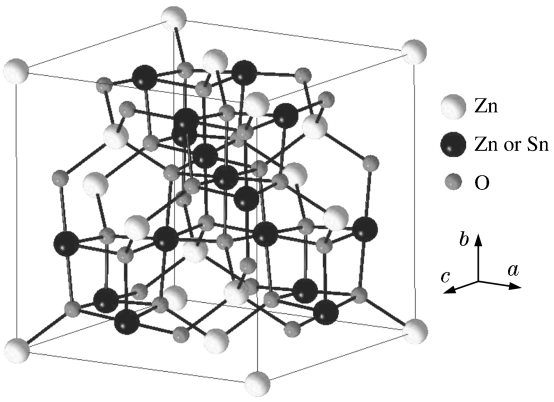


图 1 反尖晶石 AB_2O_4 的结构示意图

Fig. 1 The schematic model of the AB_2O_4 with inverse spinel structure

2 实 验

ZTO 纳米线的制备方法见参考文献[11]。利用 S-5200 型场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscope，FESEM)对高压实验前后的样品形貌进行观察。室温下 ZTO 纳米线的原位高压同步辐射角散 X 射线衍射(Angle Dispersive X-Ray Diffraction，ADXRD)实验是在北京同步辐射装置(BSRF)[14]高压站 4W2 束线上进行的。同步辐射 X 射线光斑大小为 20 μm×60 μm。金刚石对顶压砧(Diamond Anvil Cell，DAC)台面直径为 300 μm，封垫材料为 T301 不锈钢，样品腔直径为 150 μm。选用硅油作为传压介质，使用红宝石进行压力标定。

3 结果与讨论

在理想情况下，一般正尖晶石 AB_2O_4 结构为面心立方结构，空间群为 $Fd\text{-}3m$，存在阴离子立方密排，A 位阳离子占据面心立方晶体中正四面体的中心位置，B 位离子占据正八面体的中心位置。正尖晶石结构中一个晶胞里包含 24 个阳离子和 32 个阴离子，阳离子占据特殊位置 $8a$ 和 $16d$，而阴离子占据普通位置 $32e$。然而，作为一种反尖晶石化合物，ZTO 的晶体结构不同于上述的正尖晶石结构。在典型的反尖晶石结构中，正八面体中心位置上存在 Sn 原子和 Zn 原子的竞争[10](见图 1)。在理想情况下，为了描述这种反尖晶石结构，人们引入了超晶格的概念[15]，认为 Sn 原子和 Zn 原子随机地占据着正八面体的中心位置。

对加压前的 ZTO 纳米线进行 X 射线衍射(X-Ray Diffraction，XRD)。结果表明：所有的衍射峰都可以指标化为面心立方反尖晶石结构，空间群为 $Fd\text{-}3m$，晶格常数 $a=0.861$ nm，与参考文献[2,16]中所得的结论一致。粉末衍射数据与标准卡片 (JCPDS file No. 74-2184)符合得很好，表明样品为单相。

利用 FESEM，获得了 ZTO 纳米线样品加压前后的形貌，如图 2 所示。从图中可知：在进行高压实验前，ZTO 纳米线长度可达上百微米甚至是毫米量级，其径向尺寸约为 100～200 nm，且纳米线沿轴向大小均匀，如图 2(a)、图 2(b)所示；进行高压实验后，由于高压的作用，绝大部分 ZTO 纳米线折断成长度为几百纳米到几微米的 ZTO 纳米棒，如图 2(c)、图 2(d)所示。

图 3 是不同压力下 ZTO 纳米线的原位高压同步辐射 ADXRD 谱图，实验中最高压力为 35.1 GPa。常压下可以观察到 6 个衍射峰，分别是反尖晶石结构的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)和(331)衍射峰。2θ为12.8°处的衍射峰的峰位几乎不随压力的变化而变化(图3中用“*”号标出)，但当压力达到

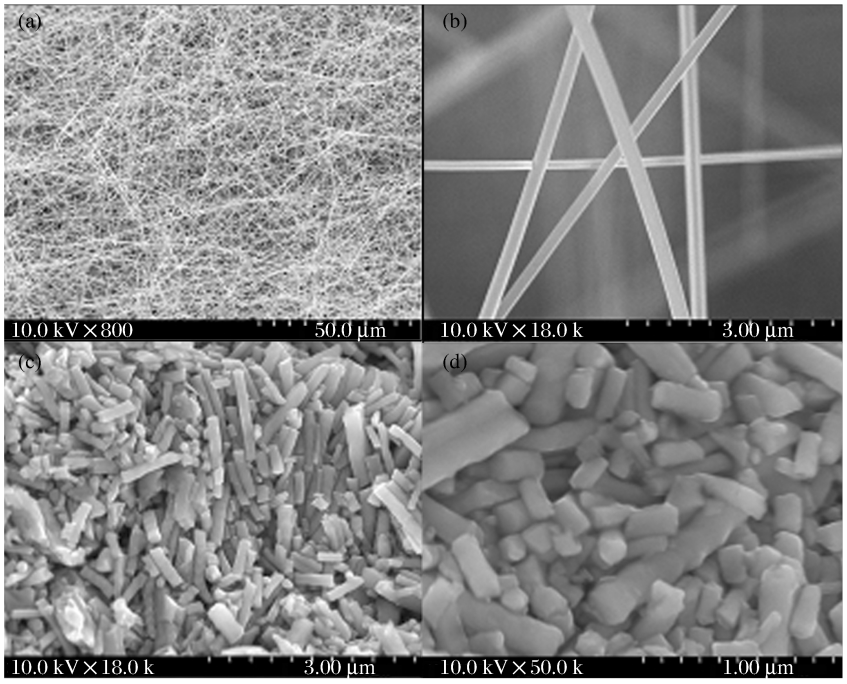


图 2　ZTO 纳米线的 FESEM 图像〔(a)、(b)为加压前，(c)、(d)为加压后〕

Fig. 2　FESEM images of the ZTO nanowires 〔(a) and (b): before high-pressure, (c) and (d): after high-pressure〕

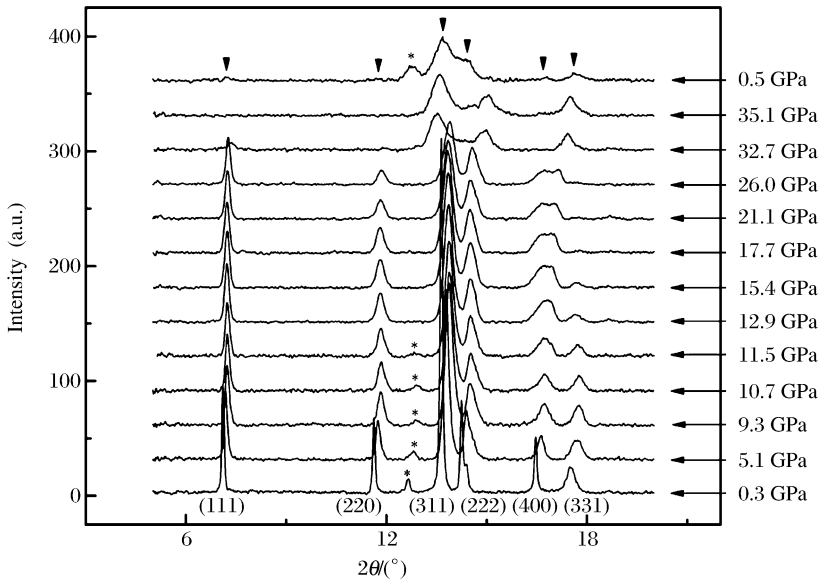


图 3　不同压力下反尖晶石 ZTO 纳米线的原位 ADXRD 谱图

Fig. 3　ADXRD patterns of the inverse spinel ZTO nanowires at different pressures

12.9 GPa以上时此峰消失。目前，我们还不清楚此峰的来源，但可以肯定该峰不是样品峰，因此本研究中不予以考虑。当压力逐渐升高到 10.7 GPa 时，样品的衍射峰除了向高角度方向移动外，没有明显的变化，表明高压下样品的晶格常数有所减小。当压力为 12.9～26.0 GPa 时，(400)峰随着压力的增大开始劈裂成两个峰，(331)峰则变弱并在 17.7 GPa 压力下消失，表明样品发生晶体结构的畸变，形成中间过渡相。当压力升至 32.7 GPa 时，(111)、(220)、(311)、(222)和(400)衍射峰完全消失，同时在 2θ 为 13.5°、15.0°和 17.4°处出现 3 个新的衍射峰，表明样品发生了高压相变，形成高压相。为了更清晰地展示衍射峰的演变过程，我们绘制了衍射峰峰位随压力变化的曲线，如图 4 所示。当卸压到 0.5 GPa 时，

样品的衍射谱图几乎回复到了原反尖晶石相的谱图(如图 3 中“▼”号所示),说明 ZTO 的高压相变是可逆的。在高压下,样品衍射峰强度的减弱是由于部分样品流出了金刚石压砧中的样品腔,衍射峰的略微宽化是由压力梯度引起的。上述分析结果表明:具有反尖晶石结构的 ZTO 纳米线在本实验压力范围内发生可逆的晶体结构相变;在压力为 12.9 GPa 附近,样品形成了中间过渡相;当压力达到 32.7 GPa 时,样品出现了高压相,此高压相的结构有待进一步研究。

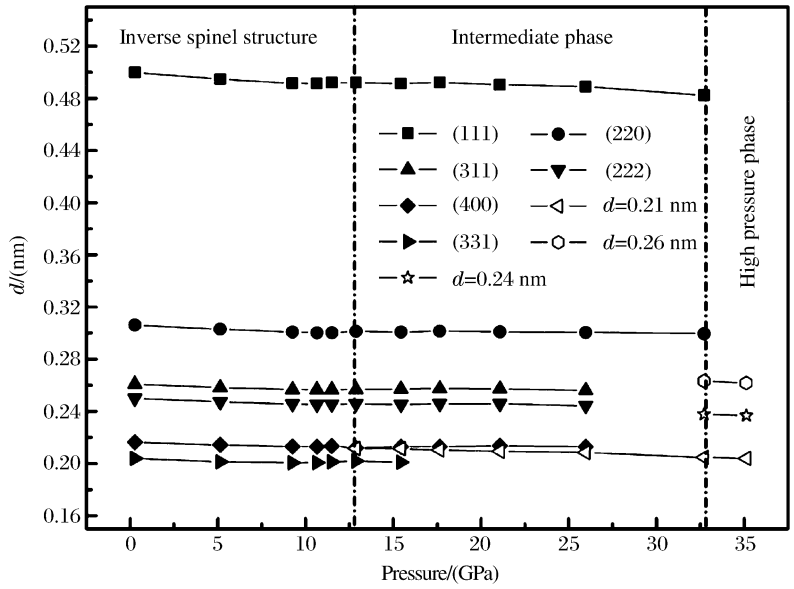


图 4 晶面间距随压力的变化关系

Fig. 4 The dependences of the interplanar distance of the sample on pressure

一般来说,作为压力函数的晶胞体积可以通过晶胞参数导出,压力-温度-体积关系可以由相应的状态方程导出。在各向同性情况下,Birch-Murnaghan 方程式可以描述为

$$p=\frac{3}{2}B_0\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-7/3}-\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-5/3}\right]\left\{1-\frac{3}{4}(4-B'_0)\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3}-1\right]\right\} \tag{1}$$

式中:V 为压力 p 时的晶胞体积,V_0 为零压时的体积,B_0 为体弹模量,B'_0 为体弹模量的一阶导数。通过 Birch-Murnaghan 方程,拟合压力为 0～10.7 GPa 的实验数据,得到了 $B'_0=4$ 时的体弹模量 $B_0=(168.6\pm9.7)$ GPa。

4 结 论

对具有反尖晶石结构的 ZTO 纳米线进行了原位高压同步辐射 ADXRD 研究。结果发现:在压力为 12.9 GPa 附近,样品发生晶体结构相变,形成中间过渡相;当压力接近 32.7 GPa 时,发生高压相变,形成高压相;加压后,ZTO 纳米线折断,形成 ZTO 纳米棒。通过 Birch-Murnaghan 方程,拟合得到了 $B'_0=4$时的反尖晶石 ZTO 纳米线的体弹模量 $B_0=(168.6\pm9.7)$ GPa。

References:

[1] Wang L S, Zhang X Z, Liao X, et al. A Simple Method to Synthesize Single-Crystalline Zn_2SnO_4 (ZTO) Nanowires and Their Photoluminescence Properties [J]. Nanotech, 2005, 16(12): 2928-2931.

[2] Segev D, Wei S. Structure-Derived Electronic and Optical Properties of Transparent Conducting Oxides [J]. Phys Rev B, 2005, 71(12): 125129.

[3] Nomura K, Ohta H, Ueda K, et al. Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semi-

conductor [J]. Science, 2003, 300(5623): 1269-1272.
[4] Granqvist C G, Hultaker A. Transparent and Conducting ITO Films: New Developments and Applications [J]. Thin Solid Films, 2002, 411(1): 1-5.
[5] Gao S, Zhao Y, Gou P P, et al. Preparation of $CuAlO_2$ Nanocrystalline Transparent Thin Films with High Conductivity [J]. Nanotech, 2003, 14(5): 538-541.
[6] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers [J]. Science, 2001, 292(5523): 1897-1899.
[7] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of Semiconducting Oxides [J]. Science, 2001, 291(5510): 1947-1949.
[8] Wang S M, Yang Z S, Lu M K, et al. Coprecipitation Synthesis of Hollow Zn_2SnO_4 Spheres [J]. Materials Letters, 2007, 61(14-15): 3005-3008.
[9] Young D L, Williamson D L, Coutts T J. Structural Characterization of Zinc Stannate Thin Films [J]. J Appl Phys, 2002, 91(3): 1464-1471.
[10] Wei S, Zhang S B. First-Principles Study of Cation Distribution in Eighteen Closed-Shell $A^{II}B_2^{III}O_4$ and $A^{IV}B_2^{II}O_4$ Spinel Oxides [J]. Phys Rev B, 2001, 63(4): 045112.
[11] Wang J X, Xie S S, Yuan H J, et al. Synthesis, Structure, and Photoluminescence of Zn_2SnO_4 Single Crystal Nanobelts and Nanorings [J]. Solid State Commun, 2004, 131(7): 435-440.
[12] He R R, Law M, Fan R, et al. Functional Bimorph Composite Nanotapes [J]. Nano Lett, 2002, 2(10): 1109-1112.
[13] Yu R C, Zhao P, Li F Y, et al. Effect of Ba Content on Initial Magnetization of $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_6$ and the Structural Stability under High Pressure [J]. Phys Rev B, 2004, 69(21): 214405.
[14] Liu J, Zhao J, Che R Z, et al. Progress in High Pressure EDXD System and Research at Beijing Synchrotron Radiation Facility [J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(18): 1659-1662.
[15] Mo S D, Ching W Y. Electronic Structure of Normal, Inverse, and Partially Inverse Spinels in the $MgAl_2O_4$ System [J]. Phys Rev B, 1996, 54(23): 16555-16561.
[16] Barth T F W, Posnjak E. Spinel Structures with and without Variate Atom Equipoints [J]. Z Kristallogr Kristallgeom Kristallphys Kristallchem, 1932, 82(5-6): 325-341.

Phase Transition of Zn_2SnO_4 Nanowires under High Pressure

SHEN Xi[1,2], SHEN Jun[2], YOU Shu-Jie[2], YANG Liu-Xiang[2], TANG Ling-Yun[3], LI Yan-Chun[3], LIU Jing[3], YANG Hua[1], ZHOU Wei-Ya[2], JIN Chang-Qing[2], XIE Si-Shen[2], YU Ri-Cheng[2]

(1. *State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-Ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou* 730050, *China*;
2. *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*;
3. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: *In situ* high-pressure angle dispersive X-ray diffraction (ADXRD) experiments on inverse spinel Zn_2SnO_4 (ZTO) nanowires were carried out in a diamond anvil cell (DAC) at room temperature. The crystal symmetry becomes lower at around 12.9 GPa and an intermediate phase occurs. At about 32.7 GPa, a phase transition happens and a high-pressure phase appears. After high pressure treatment, the nanowires are broken into nanorods. Through fitting the Birch-Murnaghan equation, we obtained the bulk modulus $B_0 = (168.6 \pm 9.7)$ GPa for the inverse spinel ZTO nanowires, assuming its first order derivative $B'_0 = 4$ at ambient pressure.

Key words: Zn_2SnO_4 (ZTO); inverse spinel structure; ADXRD; bulk modulus