第17卷 第1期 高 压 物 理 学 报 Vol. 17, No. 1
2003年3月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS Mar., 2003

文章编号：1000-5773(2003)01-0045-05

纳米 ZnO 在高压下的性质与结构研究*

武振羽[1,2]，曹 立[2]，鲍忠兴[2,3]，柳翠霞[2]，李前树[1]，邹炳锁[2]

(1. 北京理工大学化工与材料学院，北京 100081；
2. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
3. 中国科学院国际材料物理中心，辽宁沈阳 110015)

摘要：在金刚石压砧上测量了 20 nm 的 ZnO 和体相粉末 ZnO 的电阻-压力关系。研究结果表明，20 nm 的 ZnO 在 7.9 GPa 压力时出现了相变，而体相粉末 ZnO 在 5 GPa 时有相变发生。虽然粒径小的相变压力大于粒径大的，但与以前关于体相粉末 ZnO 所报道的文献结果有所不同。文中对此作了解释，并对纳米 ZnO 在压力下的畴破裂进行了研究。

关键词：相转变；金刚石压砧；高压；纳米晶

中图分类号：O521^{+}.2 **文献标识码**：A

1 引 言

对于宽带隙的半导体来说，Ⅱ-Ⅵ 族的 ZnO(带隙 3.37 eV)无疑是性能最优异的材料之一。阳离子的 d 态(Zn 3d)和阴离子价态(O 2p)的相互作用赋予了它许多独特的物理及化学性质，在变阻器、整流器、催化剂、化学传感器、以及低压平板显示器等光学设备上的广阔应用，吸引了极多研究者的注意。最近纳米氧化锌由于其在激光上的潜在应用更令人们提高了兴趣[1]，其高压结构相变产物岩盐型 ZnO 也可于纳米体系中出现，并体现出独特的性质[2]，对高压相转变的研究因有助于我们增加对固-固一级相转变反应途径的了解，同时也有助于地质和地球物理的研究，而被赋予了特别的注意。

C. H. Bates[3]在比较精确的范围内，最早对 ZnO 在高压下从纤锌矿(B4，$P6_3mc$)向岩盐矿(B1，$Fm3m$)的相转变进行了研究。他与合作者于 1962 年在对 ZnO 的高压行为进行研究时，使用 Bridgman Compounds 压砧和 Foxboro 控制器，研究了材料温度和压力的关系。从所得到的曲线上看，四配位的纤锌矿($Fm3m$)向六配位的岩盐矿的转变，在室温下压力大约是 9 GPa，同时还伴有 17%的体积损失。

在此后的时间，对 ZnO 的研究一直保持不断。新的计算技术的发展也使得计算一些简单固体(包括 ZnO)的压缩性质成为可能[4~7]，这些计算结果与实验都有着良好的一致性。到目前为止，最值得一提的——同时也许是最精确的——是 Serge Desgreniers[8]的实验工作，利用具有同步辐射技术的能散 X 射线衍射，发现 ZnO 在压力为(9.1±0.2) GPa 处开始发生相变，在 9.6 GPa 处转变完毕，并伴有 16.7%的体积损失。

在这篇文章里，我们用金刚石压砧对体相和纳米 ZnO 在 0～25 GPa 的高压下的电阻与压力的关系进行了测量，发现了与以前所报道的数据有所不同的现象，并试图在电子态和界面作用的意义上对此提出合理的解释。

* **收稿日期**：2002-04-28；**修回日期**：2002-09-02
基金项目：国家自然科学基金项目(20173073)；中国科学院百人计划资助项目
作者简介：武振羽(1963—)，男，博士研究生.

2 实 验

体相粉末 ZnO 购自北京化学试剂公司，为分析纯。纳米 ZnO 为自制，在用共沉淀法合成后离心分离，用去离子水清洗后，再用无水乙醇洗涤。在马弗炉内于指定温度下煅烧，用玛瑙研钵研细后，用 X 射线衍射测量其半峰宽，用 Scherrer 公式估算纳米晶的粒径尺寸。所用的 X 射线衍射仪为 M18AHF，Cu 靶。

对所得到的 ZnO 用透射电子显微镜进行了表征，所用电子显微镜型号为 JEOL2010，在 200 kV 下操作。

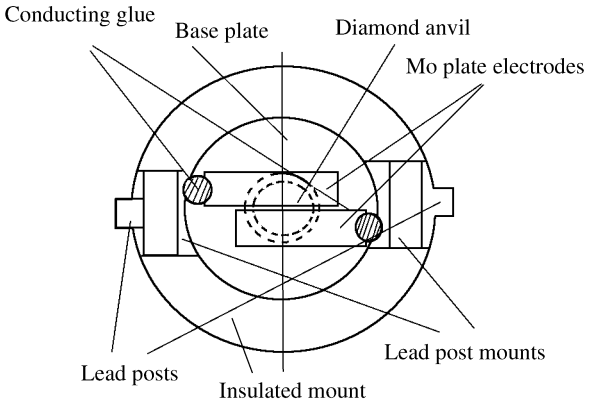


图 1 金刚石压砧示意图

Fig. 1 Top view of diamond anvil cell

采用的实验装置为金刚石压砧装置，实验装置和技术的细节早先已有报道[9]，其结构见图 1。它对现有的金刚石压砧装置进行了改进，在球面滑块的顶平面采用三个螺钉进行压砧的调节和固定，经过改进的装置，调节压砧方便，两个压砧之间的两个受压面易于调平，而且它们之间的平行度在受压过程中能保持不变，因而提高了压砧的受压能力。

电阻的测量是通过两个平行的钼片电极来进行的。测量的仪器为电压表。平行的钼片电极是采用光刻技术做成的，基底是酚醛缩醛胶，厚度为 0.05 mm，钼片的厚度是 8～10 μm，每个钼片电极的宽度是 1 mm，两电极的距离为 0.08～0.10 mm。测量电极与引线都固定在一个用有机玻璃做成的绝缘支架上，两个电极与测量引线用导电胶进行连接。

样品的中心压力用 Hertz 公式计算。测量时，将样品直接装在金刚石下压砧的顶面和两个测量电极的上面，然后在两金刚石压砧之间进行压缩。

检测纳米级材料在高压下的破裂行为采用六面顶装置，并以氮化硼(BN)作为传压介质。

3 结果与讨论

体相粉末 ZnO 的尺寸经 TEM 检测，约为 100～150 nm。纳米 ZnO 由 X 射线衍射仪测得半峰宽后，用 Scherrer 公式算得颗粒粒径。

图 2、图3是我们测量后的结果。从图2和图3中可以看到，在压力释放后有明显的滞后效应，在

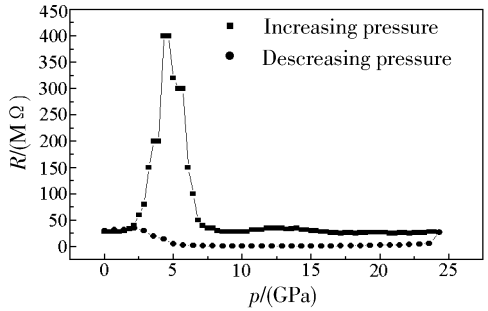


图 2 体相粉末 ZnO 的 R-p 关系

Fig. 2 R-p relationship of ZnO bulk materials

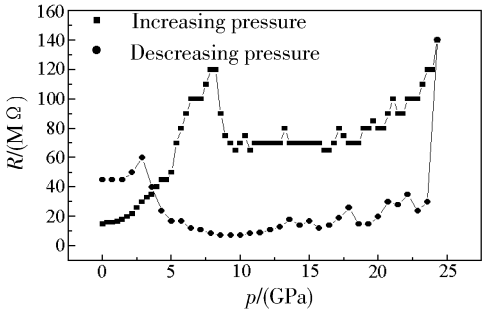


图 3 20 nm ZnO 的 R-p 关系图

Fig. 3 R-p relationship of ZnO nanocrystals of 20 nm grain size

卸压过程中还伴随与升压相同的电阻跳跃。比较图 2、图 3 的升压曲线可以发现,ZnO 粉末的 R 在 0～4.8 GPa压力范围内增加,而在 4.8～8.5 GPa 压力范围则减少。电阻的变化如此之大,由曲线的形状完全可以表明,在此发生了相转变。在 8.5～24 GPa,R 变化较少。早先的文献已经证明,ZnO 的 CsCl 相在(56±1) GPa 才发生转变,所以我们认为此时 ZnO 仍然处于岩盐矿相。

体相粉末 ZnO 的最大电阻变化发生在 4.8 GPa 压力处。这个结果接近于 J. E. Jaffe 在 LDA 水平上的计算结果[4,5](6.6 GPa)和 F. Decremps 的实验结果 (7.5 GPa),但却远小于 C. H. Bates 的结果[3]。是什么问题使得测量结果有如此大的偏差呢?

同样的问题也出现在纳米晶 ZnO,它的最大电阻在 8 GPa 处出现,在 p 超过 8 GPa 后开始下降,说明该体系在 8 GPa 处发生相转变。当压力大于 10 GPa 后,在 10～17.5 GPa 的区域保持不变,当压力超过 17.5 GPa 时,又开始上升。

不同材料在压力下的转变趋势是相同的,颗粒的粒径小,转变压力就大,这是表面能作用的结果,也与较多数纳米材料的相转变趋势相同。但两种颗粒体系的测量结果都不同于原先文献报道的结果,尤其是 ZnO 粉末,如果把最高的 4.8 GPa 作为电阻曲线的一个平衡点,则相转变的开始与 9.1 GPa 相差太多了。测量的相转变应当是在 4.8～8.5 GPa 这一范围内进行。

显然测量仪器的误差并不是产生如此偏差的主要原因。此仪器已经对 30 多种材料如 CuO、纳米硅、碳纳米管等[10～12]在高压下的行为进行了有效和准确的测量,所以,现在 ZnO 的测量结果只能是材料的本征性质,而不是仪器或测量的误差。

按照 J. N. Wickham 和 A. P. Alivisatos 的研究结果[13],纤锌矿在向岩盐矿转变时,会涉及到缺陷成核以及无序堆积的破坏(Destruction of Stacking Disorder),并伴随有四配位的原子平面的滑动(Sliding),这类似于马氏体相变。这个运动是通过将四配位的(111)或(001)面转向六配位的(111)面而完成的[13,14]。这必然导致结构的改变,同时也会发生电子密度的变化。因此对电阻的测量能够直接反应结构的变化,电阻的交叉点也应当反应相转变的变化。我们认为,这可能是一般绝缘体、半导体的纳米粒子在受到外加压力时,会对界面电荷或介电环境产生很大的影响,从而影响材料的导电性质,并最终影响相转变的压力。

电阻从一开始上升的趋势,我们认为与带隙的增加有关[15]。ZnO 在处于纤锌矿时,带隙较大(3.37 eV),压力会使得带隙增加;在岩盐矿时,带隙较小,随着压力的减小,带隙也减小[13,14]。另外 O 的 $2p$ 和 Zn 的 $3d$ 轨道杂化会由于对称性或键取向大变化而变化,也导致价带的混合并减小带隙,尽管这在低压下不明显,但这增大了体系在压力下对电场响应的复杂性。有趣的是带隙的变化与我们看到的导电性的变化规律相同,尤其是小的微粒有大的带隙,相关的相变压力更显著变大,这与库仑阻塞的预期一致。显然,与前期工作的差别在于相变点的压力不同。

最终测量的相变压力结果小于同步辐射和光学吸收方法的原因还有一个,即电学测量是一种间接表达结构变化的方法(与光学测量法相比),采用固-固直接接触的方式(而同步辐射是静力学的方式,材料周围有媒质),同时界面的电荷会屏蔽一些电场,而半导体纳米微晶的界面电荷效应对传导有显著影响,这样就会与现在的一般方法有一些差别。至于为何在测量其它的材料时与方法误差不大,而在测量 ZnO 时却有显著差距,何种因素在起主要作用,尚有待于进一步的研究。

在研究中还有一个有意思的现象是,纳米晶在压力大于 17 GPa 后,电阻又显著上升,不同于 ZnO 粉末的基本不变。这可能是纳米体系里的表面弛豫效应或表面电荷效应在纳米体系的更明显体现。两个效应都会补偿高压下相变导致的电阻减小,造成电阻反常。

此外,在研究 ZnO 纳米晶在高压下的性质的同时,我们也发现,大粒径的纳米晶在压力下也会发生像体相材料一样的畴破裂。这些畴是固体材料的最小结构单元。这些单元在处于临界尺寸时,由于热力学的稳定性问题,在有外界力场的作用下,大的会变小,小的会变大,这是符合热力学规律的。这些材料随着压强的变化,其颗粒尺寸会发生有规律的变化。采用的装置是六面顶,样品被装入同样的圆柱

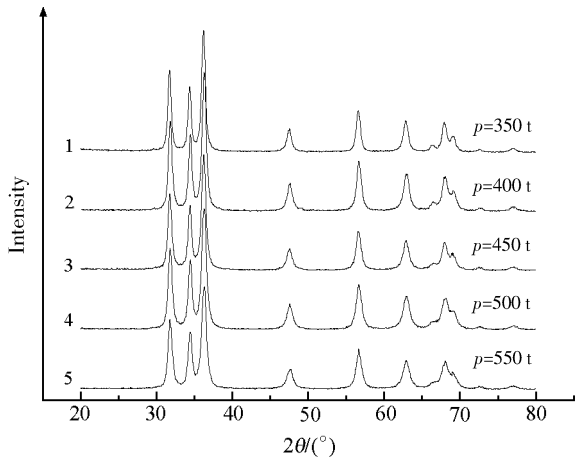


图 4 20 nm ZnO 在压力下的粒径变化

Fig. 4 Size-pressure dependance of 20 nm-size ZnO nanocrystals

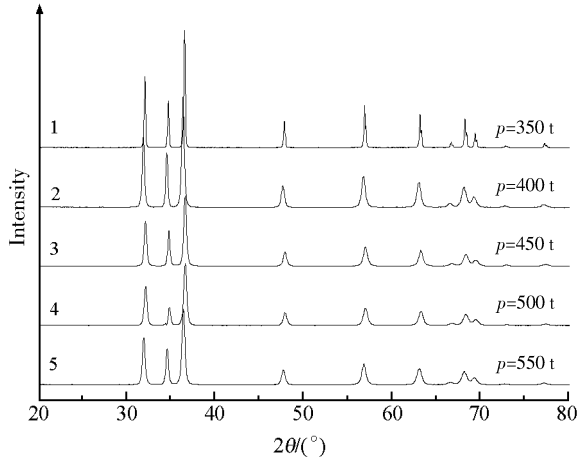


图 5 40 nm ZnO 在压力下的粒径变化

Fig. 5 Size-pressure dependance of 40 nm-size ZnO nanocrystals

形容器内，氮化硼(BN)为传压介质。图 4 和图 5 是所测样品的 X 射线衍射图。

根据衍射图中的半峰宽，由 Scherrer 公式可以估算出压力变化后纳米晶的尺寸变化。20.2 nm 的 ZnO 在 1～5 压力点的压力下所测粒径分别为 17.2、16.2、16.6、15.3 nm；39.4 nm 的 ZnO 在 1～5 压力点的压力下，所测粒径分别为 29.5、27.6、26.1、25.8 nm。可以很明显地看出，随着压力的增大，颗粒尺寸在逐渐减小，但当压力接近相转变压力时，减少幅度变小，这就提供了一种用物理手段来简单的改变粒径的方法。同时由 S. H. Tolbert 的研究表明，小尺寸的纳米晶在压力增大时，颗粒尺寸是增加的[16]，也因此产生一种推断，是否对于每一种材料来说，都应当有一个本征性质的临界尺寸，这种尺寸的纳米材料在未发生相转变的压力区范围内，尺寸是基本不变的呢？随之而来的问题是：稍微大一些的纳米晶在发生相转变后，是否都应该是尺寸减少这一不变的趋势呢？

最后还有一个疑问是：从图 2 和图 3 样品卸压后的电阻来看，当体相样品外受压力降到零以后，电阻与施压前基本相同，此时粒径已经减小到纳米级；纳米级的样品在卸压后电阻相差较多；从体相的材料看，原先的粒径与畴破裂后的粒径相差很大，但电阻没有反映出来，而纳米级的粒径施压前后也有变化，却没有体相的变化大，而电阻却变化较大。可能的解释是：尺寸大于临界长度的微晶，畴破裂并未引入足够多的界面电荷，故加压前和卸压后，电阻变化不大。而小尺度的纳米晶，界面电荷丰富，压力下的生长会导致界面电荷显著减少，从而加压前和卸压后电阻差别很大。

感谢北京高压科学研究中心在高压测量上的帮助。

References:

[1] Service R F, Will U V. Lasers Beat the Blues? [J]. Science, 1997, 276: 895.

[2] Zou B S, Zhang G L, Tang G Q, et al. Formation and Optical Properties of Rocksalt-Type ZnO Nanoparticles [J]. Chin Sci Bull, 1994, 39(6): 499.

[3] Bates C H, White W B, Roy R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide [J]. Science, 1962, 137: 993.

[4] Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z. LDA and GGA Calculations for High-Pressure Phase Transition in ZnO and MgO [J]. A C Phys Rev B, 2000, 62(3): 1660.

[5] Jaffe J E, Pandey R, Kunx A B. Electronic Structure of the Rocksalt-Structure Semiconductors ZnO and CdO [J]. Phys Rev B, 1991, 43: 14030.

[6] Ahuja R, Fast L, Eriksson O, et al. Elastin and High Pressure Properties of ZnO [J]. J Appl Phys, 1998, 83: 8065.

[7] Recio J M, Blanco M A, Luana V, et al. Compressibility of the High-Pressure Rocksalt Phase of ZnO [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 8949.

[8] Desgreniers S. High-Density Phases of ZnO: Structural and Compressive Parameters [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 14102.

[9] Bao Z X, Schmidt V H, Howell F L. Phase Transition in KH_2PO_4 and RbH_2PO_4 to 14 GPa Observed by Capacitance Change in a Diamond Anvil Cell [J]. J Appl Phys, 1991, 70: 6808.

[10] Bao Z X, Cheng K J, Zhao C S, et al. Equation of State, Electrical Properties and Phase Transition in CuO at High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1998, 12(4): 254－257. (in Chinese)
鲍忠兴,程开甲,赵昌森,等. CuO 在高压下的状态方程、电学性质与相变 [J]. 高压物理学报, 1998, 12(4): 254－257.

[11] Bao Z X, He Y L, Wang W X, et al. Electrical Properties and Metallic Transitions in Nanocrystals Si at High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(2): 133－137. (in Chinese)
鲍忠兴,何宇亮,王卫乡,等. 纳米晶 Si 在高压下的电学性质与金属化相变 [J]. 高压物理学报, 1999, 13(2): 133－137.

[12] Bao Z X, Cheng H M, Bai S, et al. Electrical Properties and Equations of State in Carbon Tubes at High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002, 16(1): 42. (in Chinese)
鲍忠兴,成会明,白　朔,等. 碳纳米管在高压下的电学性质与状态方程 [J]. 高压物理学报, 2002, 16(1): 42.

[13] Wickham J N, Herhold A B, Alivisatos A P. Shape Change as an Indicator of Mechanism in the High-Pressure Structural Transformations [J]. Phys Rev Lett, 2000, 84: 923.

[14] Tolbert S H, Alivisatos A P. Size Dependent of a First Order Solid-Solid Phase Transition: The Wurtzite to Rock Salt Transformation in CdSe Nanocrystals [J]. Science, 1994, 265: 363.

[15] Edwards A L, Slykhouse T E, Drickamer H G. The Effect of Pressure on Blende and Wurtzite Structures [J]. J Phys Chem Solids, 1959, 11: 140.

[16] Tolbert S H, Alivisatos A P. The Wurtzite to Rock Structural Transfomation in CdSe Nanocrystals under High Pressure [J]. J Chem Phys, 1995, 102(15): 4642.

The Properties and Structural Investigation of ZnO Nanocrystals under Pressure

WU Zhen-Yu[1,2], CAO Li[2], BAO Zhong-Xing[2,3], LIU Cui-Xia[2],
LI Qian-Shu[1], ZOU Bing-Suo[2]

(1. *School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081, *China*;
2. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
3. *International Materials Centre, Chinese Academy of Sciences, Shenyang* 110015, *China*)

Abstract: The *R-p* relationship of ZnO nanocrystals and bulk materials were determined by diamond anvil cell (DAC). Research results show that a phase transformation begins at the 7.9 GPa when the particle is 20 nm nanocrystals, whereas the phase transition of ZnO bulk materials at 5 GPa. The smaller particle has larger phase transition pressure, and transformation pressure of bulk materials determined by DAC is lower than that previously reported. The structural properties of ZnO were discussed, and the domain fracture of nanocrystals under pressure was investigated.

Key words: phase transition; DAC; high pressure; nanocrystals