第21卷 第2期
2007年6月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 21, No. 2
June, 2007

文章编号:1000-5773(2007)02-0220-05

ZnO纳米线在压力下的电学性质*

李金来[1,2],武振羽[3],鲍忠兴[4],邹炳锁[4],冯亚青[1]

(1. 天津大学化工学院,天津 300072;
2. 河北新奥集团,河北廊坊 065001;
3. 石家庄经济学院材料科学与工程研究所,河北石家庄 050031;
4. 中国科学院物理研究所,北京 100080)

摘要:在金刚石压砧上测量了ZnO纳米线 R-p 和 C-p 关系,并和原先测量的纳米晶及体相ZnO的结果进行了比较。研究结果表明,ZnO纳米线在5.0 GPa左右发生相转变。其间的电阻-压力曲线呈指数下降趋势,电容呈指数上升趋势;在相转变之后电阻迅速上升,电容急速下降(指数下降),这与一般的块状和纳米晶的相转变都有所不同,表现出了纳米线与非线状纳米晶的差别。

关键词:相转变;金刚石压砧;高压;纳米线
中图分类号:O521.21 **文献标识码**:A

1 引 言

作为宽带隙的半导体,Ⅱ-Ⅵ族的ZnO一直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泛应用吸引了众多研究者的注意。最近纳米氧化锌由于其独特的光学性质更提高了人们的兴趣[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有助于增加对固-固一级相转变反应途径的了解,同时也有助于地球物理研究,从而引起了相关学者的特别注意。

对纳米晶高压性质的测量进行得比较早的是Tolbert和Alivasatos,他们在1994年就对CdSe纳米晶在石英中的压力行为做了研究[1]。这也导致了后来对半导体纳米晶高压性质一系列的研究[2-5]。

ZnO是其中被研究较多的一种材料。最早进行高压研究的是Bates,他使用Bridgman Compounds压砧和Foxboro控制仪,对纤锌矿的($Fm3m$)从四配位相六配位的岩盐矿的转变进行了研究。他们发现在室温下的转变是大约9 GPa,同时伴有17%的体积损失[6]。这也引起了后面一系列的研究[7-11]。

我们使用金刚石压砧对ZnO纳米线进行了高压下电学性质的研究,得到了比较有趣的结果,详细报告和对其进行的电子态和界面作用的讨论如下。

2 实 验

ZnO纳米线系采用高温水热法合成。得到的纳米线电镜显示为20~30 nm,长度为4 μm左右。X-射线衍射表明为ZnO晶体。

实验采用的装置为金刚石压砧装置(DAC),以双钼片作为电极。它对现有的金刚石压砧装置做了改进,在球面滑块的顶平面采用3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

* **收稿日期**:2006-01-16;**修回日期**:2006-03-30
基金项目:国家自然科学基金(20173073)
作者简介:李金来(1962—),男,博士研究生,主要从事化工开发研究. E-mail:li-jinlai@126.com

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。压砧顶面为正十六边形,直径 0.48 mm。

电阻测量是在 ZL5 型智能 *LCR* 测量体系里进行。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 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。

样品的中心压力是按 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。

3　结果与讨论

图 1 所示为 ZnO 纳米线在压力下的电阻和电容关系。从图 1 可知,室温下纳米线的电阻开始时基本未变,到 2.5 GPa 时开始急速下降(此时对下降曲线的拟合发现符合指数下降关系),压力到 5.0 GPa 时开始急速上升,到 8.0 GPa 以后开始变化缓慢。这说明在 5.0 GPa 左右发生了由纤锌矿型晶体向岩盐矿型的相转变。

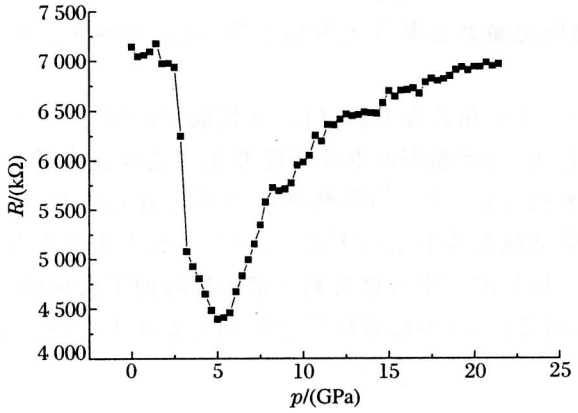


图 1(a)　ZnO 纳米线在压力下的电阻变化

Fig. 1(a)　*R-p* relationship of ZnO nanowires

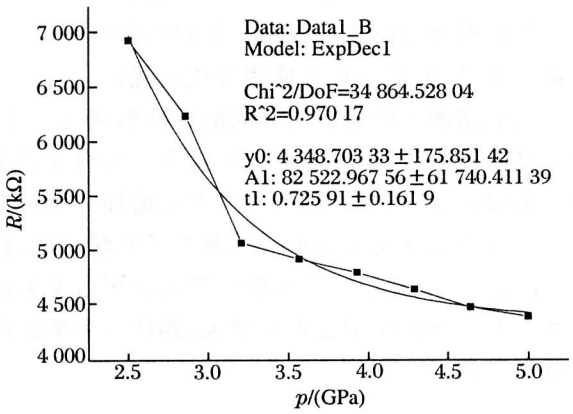


图 1(b)　对电阻下降曲线的拟合(2.5～5.0 GPa)

Fig. 1(b)　Exponential fitted *R-p* relation for ZnO nanowires(2.5～5.0 GPa)

图 2 显示了 ZnO 纳米线的电容在压力下的变化。与电阻相比也有类似的临界点,但略有差别。压力在 2.14 GPa 前电容变化不大。但此后开始急速上升,当压力到 4.75 GPa 时电容到最大点,随后就开始急速下降;到 7.5 GPa 时变化开始平稳,一直到 21.4 GPa。

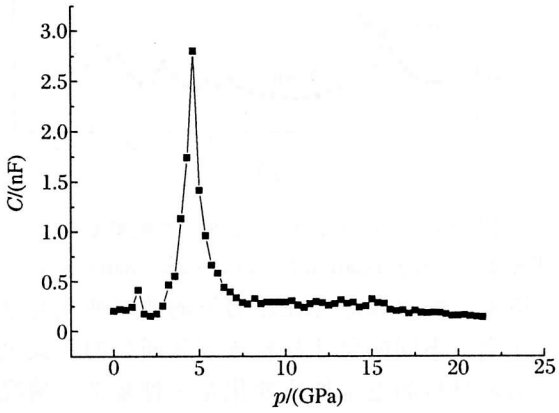


图 2(a)　ZnO 纳米线在压力下的电容变化

Fig. 2(a)　*C-p* relationship of ZnO nanowires

以上数据与所报道的 ZnO 体相的相转变压力 9.0 GPa 相差很多[6],也与一般小尺寸的纳米晶(20～40 nm 左右)(见图 3(a))的相差很多,后者的相转变压力在 8～10 GPa 之间,与我们用金刚石压砧测量体相的 ZnO 所得到的在 4.8 GPa 为相转变开始点的结果相近(见图 3(b))[10-11]。由于 ZnO 的相转变压力是颗粒越大、相转变压力越小(主要是与材料表面能作用的结果相关)——纳米线基本上也可以说是体相材料。因此可以说,纳米线相转变的压力结果与体相材料的类似。

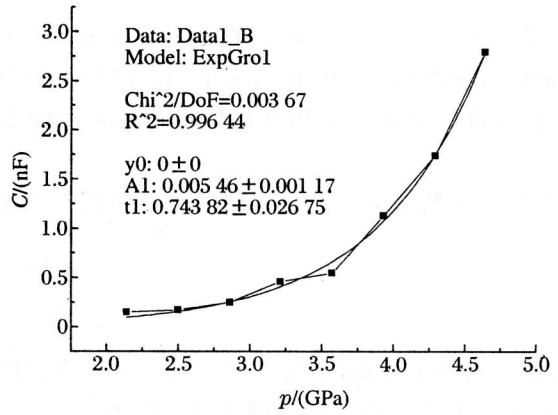


图 2(b) 在压力下电容变化的拟合(2.14～5.0 GPa)

Fig. 2(b) Exponential fitted capacitance change under pressure(2.14～5.0 GPa)

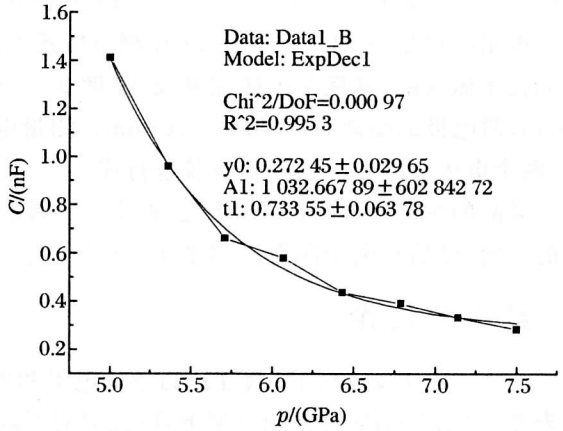


图 2(c) 在压力下纳米线的电容变化拟合(5.0～7.5 GPa)

Fig. 2(c) Exponential fitted capacitance variation under pressure (5.0～7.5 GPa)

然而有意思的也在这里。体相材料在压力下的电阻测量数据是先上升后下降,而这里纳米线是先下降后上升,到底是什么原因造成的呢?

我们猜测可能是由纳米线的特殊形状所造成。由于样品在长度上面过长,开始加压的时候,对于一般的纳米晶来说,这时是界面效应和库仑阻塞起主要作用,纳米晶表面电荷密度变化和结构弛豫阻塞了电子的输运,从而导致纳米晶的电阻增加。而对于纳米线,由于较长的形状在压力下会首先折断,此时相当于多点串联连接的半导体改为了并联连接,自然会造成总体电阻的下降。此时,晶胞参数减小引起的纳米晶带隙的减小,导致吸收带边随压力发生移动。较长的纳米线被折到一定程度时便不会再断,这时界面效应等的作用会逐渐增大,到达一个平衡点(相转变点)后界面效应等会起到主要作用,因而电阻又逐渐升高。

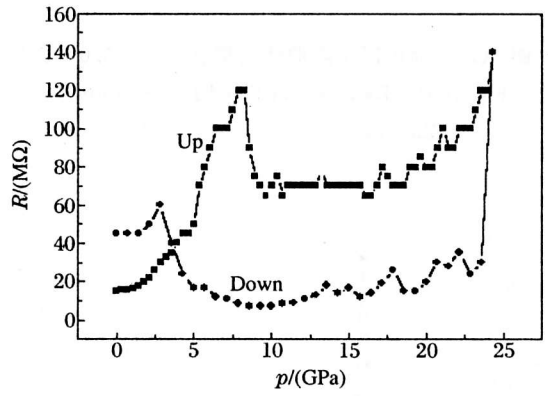


图 3(a) 20 nm ZnO 在压力下的电阻变化

Fig. 3(a) R-p relation for 20 nm ZnO nanocrystals

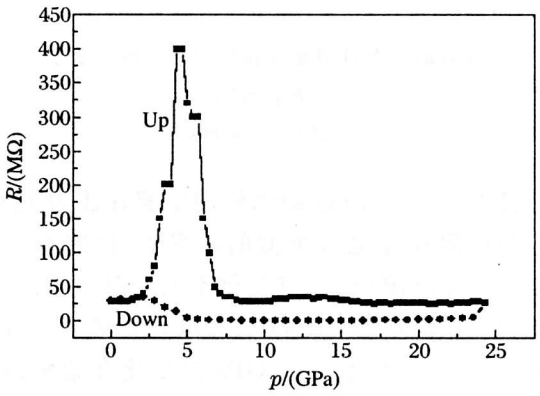


图 3(b) 块体 ZnO 在压力下的电阻变化

Fig. 3(b) R-p relation for bulk ZnO

纳米线电阻和电容在压力下的曲线变化与纳米颗粒和体相块体材料的曲线先后不一,间接说明在压力作用下不同的尺寸材料压缩和断裂的形式也显然不同,值得进行更进一步的研究。

纳米材料的电学性质变化是一种复杂的情况,它涉及到许多影响因素,如:晶体界限、带隙、本征态密度以及表面态、悬空键和纳米晶间的键合等。压力可以使材料的连接程度进一步提高并在其内部的电子分布上产生主要影响。对这种压力依赖的电学性质的测量可以用来研究材料的尺寸依赖性,其电阻变化的临界点就是相转变点。ZnO 纳米线由于长度尺寸的问题而与块体材料的相转变点相近是可以预料的,但采用金刚石压砧测量,其最终测量的相变压力结果都小于采用同步辐射和光学吸收方法所得到的结果。这也说明,电学测量是一种间接表达结构变化的方法(与光学测量比),采用的固-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[12-13],而在测量 ZnO 时却有显著差距,是什么因素使得 ZnO 的电学性质在压力下更敏感,也同样有待于进一步的研究。

此外,对于电阻和电容升降速度的研究,发现它们都是以指数上升和下降,即 $d(\ln R)/dp=C_1$, $d(\ln C)/dp=C_2$,这里 C_1 和 C_2 都是常数。所得到的常数显示在图 1(b)、图 2(b)、图 2(c)上。有趣的是,电阻曲线在 5.0 GPa 之后指数拟合不好,而电容却拟合得很好(5.0～7.5 GPa),图 2(c)显示了电容变化指数拟合的结果,可以看出拟合的效果很好。一般说来,半导体的电阻或电容是由材料本身在给定温度下的带隙所决定的,因此就有电阻 $R\propto\exp(-\Delta E_g)$,或电容 $C\propto\exp(-\Delta E_g)$。带隙大小的变化也决定了相转变压力大小。显然,ZnO 纳米线的电阻和电容测量曲线表明也符合这个规律。

4　结　论

使用金刚石压砧测量了 ZnO 纳米线在压力下的电学性质(电阻和电容与压力的关系)。测量发现 ZnO 纳米线在 5.0 GPa 左右发生相转变。其间的电阻-压力曲线呈指数下降趋势,电容呈指数上升趋势;在相转变之后电阻迅速上升,电容急速下降(指数下降),这与一般的块状和纳米晶的相转变有所不同,表现出了纳米线与非线状纳米晶的差别,也说明不同形状和不同尺寸的材料在压力下压缩和断裂的方式可能有所不同。

感谢北京高压科学研究中心在高压测量上的帮助。

References:

[1] Tolbert S H, Alivasatos 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: 363-364.

[2] Tolbert S H, Alivasatos A P. The Wurtzite to Rock Structural Transformation in CdSe Nanocrystals under High Pressure [J]. J Chem Phys, 1995, 105: 4662-4672.

[3] Jiang J Z, Gerward L, Secco R, et al. Phase Transition and Conductivity in Nanocrystals PbS under Pressure [J]. J Appl Phys, 2000, 87: 2658-2661.

[4] Bruchez M, Jr Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels [J]. Science, 1998, 281: 2013.

[5] Chan W C W, Nie S. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection [J]. Science, 1998, 281: 2016.

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

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

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

[9] Recio J M, Blanco M A, Luana V, et al. Compressiblity of the High Pressure Rocketsalt Phase of ZnO [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 8949.

[10] Wu Z Y, Bao Z X, Zou B S. The Conductance and Phase Transition of Freestanding ZnO Nanocrystals under High Pressure [J]. Mate Sci Tech, 2003, 7: 981-984

[11] Wu Z Y, Cao L, Bao Z X, et al. The Properties and Structural Investigation of ZnO Nanocrystals under Pressure [J]. Chinese Joural of High Pressure Physics, 2003, 17(1): 45-49. (in Chinese)
武振羽,曹　立,鲍忠兴,等. 纳米 ZnO 在高压下的电学性质与结构研究 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(1): 45-49.

[12] Bao Z X, Cheng H M, Bai S, et al. Electrical Properties and Equations of State in Carbon Tubes at 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] Wu Z Y, Bao Z X, Zou B S, et al. Electrical Properties and Phase Transition of $CoFe_2O_4$ Nanocrystals under Pressure [J]. J Appl Phys, 2003, 93: 9983-9986.

Electric Properties of ZnO Nanowires under High Pressure

LI Jin-Lai[1,2], WU Zhen-Yu[3], BAO Zhong-Xing[4],
ZOU Bing-Suo[4], FENG Ya-Qing[1]

(1. *School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*;
2. *Hebei Xinao Group, Langfang* 065001, *China*;
3. *Institute of Material Science and Engineering, Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang* 050031, *China*;
4. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*)

Abstract: The *R-p* and *C-p* relationship of ZnO nanowires were determined by diamond anvil cell (DAC), and compared with those of ZnO nanocrystals and bluk materials in the previous experiments. Our results show that a phase transition began at the pressure of 5.0 GPa. The resistance under pressure decreased and the capacitance increased at the exponential speed before the phase transition, while after that, the resistance increased and the capacitance descended rapidly, which reveal the differences between ZnO nanowires and general nanocrystals.

Key words: phsae transition; diamond anvil cell; high pressure; nanowires

《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物，在国内外公开发行。力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果，读者对象为国内外科技工作者。征稿内容为动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程等。接受中、英文稿件。

1. 来稿应具有科学性、先进性和实用性，论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在6 000～8 000字以内，请使用中华人民共和国法定计量单位。论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用电子邮件投稿(gaoya@caep.ac.cn)，也可提供软盘。

2. 所投稿件不得涉及国家及本单位机密，投稿时请附本单位保密审查意见，由审查者签名并加盖公章。

3. 文章标题字数应在20字以内。文中图、表应有自明性，所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照，图、表中的文字一律用英文。

4. 第一作者应确保全体作者同意文章署名，请提供第一作者、通讯作者简介(姓名、出生年、性别、职称、学位、研究方向等)，以及所有联系方式(通信地址、邮政编码、电话号码、传真、电子邮箱等)，以备联系。请注明论文(工作)的资助项目(资助项目名称和批准号)，简要介绍工作背景和论文意义。

5. 来稿应保证文章版权的独立性，严禁抄袭，文责自负，请勿一稿多投。

重点注意事项

▲ 中英文摘要 摘要用第三人称书写，语言要简练，应有具体内容。要求：(1) 拥有与论文同等量的主要信息，重点包括4个要素：即研究目的、方法、结果和结论。(2) 以提供论文梗概为目的，不得评论、解释论文内容。中文摘要应在200～400个字之间，英文摘要不少于120个实词。为便于Ei Compendex以及国外其它数据库收录，英文摘要中尽量避免特殊字符(各种数学符号、上下脚标及希腊字母)及由特殊字符组成的数学表达式；第一句不要与英文题名重复；尽量用短句子并避免句形单调；用过去时态叙述主要工作，用现在时态叙述结论，尽量用主动语态代替被动语态。

▲ 参考文献 参考文献应是公开出版物。请充分著录参考文献，引用条数不宜太少，并尽量引用近期国内外文献，采用"顺序编码制"著录。中文参考文献必须附英译文，著录项目应齐全。

▲ 版权与稿酬 《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据库、中文科技期刊数据库、中国期刊网、数字化科技期刊群、台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)等，并被Ei Compendex光盘收录。凡经本刊录用的稿件，其著作权(包括光盘版和网络版出版权)便自动转让给《高压物理学报》编辑部，编辑部不再另行通知。来稿一经发表，即付稿酬(包括光盘版和网络版稿酬)。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在3个月内刊出。

通信地址：四川绵阳919信箱110分箱《高压物理学报》编辑部，邮政编码：621900

电子邮件：gaoya@caep.ac.cn (投稿、征订、咨询)

电　　话：(0816)2490042；传真：(0816)2282695

《高压物理学报》编辑部