文章编号：1000-5773(2007)01-0029-06

不同粒径纳米晶硫化锌的高压结构相变研究*

潘跃武[1,2]，于 杰[1]，崔启良[2]，高春晓[2]，邹广田[2]，刘 景[3]

(1. 哈尔滨工业大学深圳研究生院材料科学与工程学科部，广东深圳 518055；
2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
3. 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室，北京 100039)

摘要：应用原位能量色散 X 射线散射和金刚石对顶砧技术，对纳米晶 ZnS 进行了高压结构相变研究。初始相为纤锌矿结构的 10 nm 和 3 nm 硫化锌分别在 16.0 GPa 和 16.7 GPa 时转变为岩盐矿结构，相变压力均高于纤锌矿结构的体材料硫化锌。该相变为一可逆的结构相变。应用大型科学计算软件 Materials Studio(MS)计算了纳米晶 ZnS 的状态方程，根据 Birch-Murnaghan 方程拟合了纳米晶 ZnS 的零压体模量，得到的零压体模量高于相应体材料的零压体模量，表明纳米晶 ZnS 较难压缩。

关键词：同步辐射；纳米晶硫化锌；高压；结构相变

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

半导体纳米材料所具有的光学、电学及光电转换特性，使其在纳米材料的研究中具有重要意义[1]。近年来，对这类材料的研究多集中在Ⅱ-Ⅵ族和Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体纳米材料，目前已有将较小粒度的半导体纳米晶应用于薄膜电致发光器件中的报导[2-6]。这类材料展现出许多与体材料不同的性质，在高压作用下的表现也各有所异，一直是材料科学研究的热点。研究高压下半导体纳米材料的各种性质的变化及其与相应体材料的对比已经有很多报导。如在 CdSe 纳米晶的结构相变研究中发现，当纳米粒子的尺寸减小到一定程度时，表现为稳定的六角结构，其主要原因在于纳米粒子的表面和应力作用[7]。在 PbS 的高压同步辐射和电学性质的研究中发现，随着粒度的减小，带隙呈增加趋势，发生电子相变的压力要高于相应的体材料[8]。

ZnS 是Ⅱ-Ⅵ族化合物中重要的宽带隙半导体材料，在制备薄膜发光材料中有重要应用，其体材料结构相变的研究已有比较系统的报导[9-13]。体材料 ZnS 的压致结构相变研究结果表明，常温常压下 ZnS 的闪锌矿(B3)($F43m$，$Z=2$)和纤锌矿(B4)($P6_3mc$，$Z=2$)两种结构，在高压的作用下均转变为岩盐矿结构，在更高的压力下(65 GPa)转变为扭曲的岩盐矿结构。但纳米晶 ZnS 的压致结构相变的报导则很少[14-15]。本工作应用原位能量色散 X 射线散射和金刚石对顶砧技术对纳米晶 ZnS 进行了高压结构相变研究，最高压力为 39.0 GPa。应用 Materials Studio(MS)计算软件拟合了纳米晶的状态方程，由 Birch-Murnaghan 方程拟合了纳米晶的零压体模量，并将结果与体材料进行了对比。

2 实 验

实验中采用的纳米晶样品是由阴阳离子在液相中的共沉淀反应、同时使用水热合成技术制备而得。

* **收稿日期**：2006-03-02；**修回日期**：2006-06-13
基金项目：国家自然科学基金重点项目(10299040)
作者简介：潘跃武(1973—)，男，博士，副教授，主要研究方向为高压物理、薄膜物理. E-mail：panyuewu@263.net

原料溶液为 $ZnCl_2$ 和 Na_2S 的水溶液，同时以 α-甲基丙烯酸为稳定剂和分散剂，并在制备过程中同时实现对纳米颗粒的有机包覆，分别在纯水和水/醇溶液中制备了表面改性的 ZnS 纳米颗粒。高分辨电镜(HRTEM)测量结果表明，实验中所选用的两种纳米晶样品的平均粒度分别为 10 nm 和 3 nm，如图 1 所示。

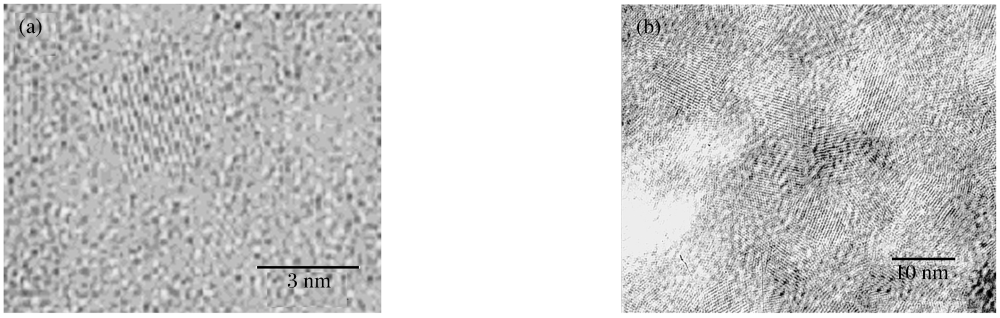


图 1 纤锌矿结构 ZnS 纳米晶 HRTEM 图像

Fig. 1 High resolution transmission electron microscope(HRTEM) of wurtzite structure ZnS nanocrystalline

X 射线衍射的测定使用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪。由 Debye-Scherrer 公式可以估算样品的平均粒度。当晶粒粒度很小时，粒径的减小会引起衍射线的宽化，衍射线半高强度处的线宽度 B 与晶粒尺寸 d 的关系为

$$d(B,\theta,\lambda)=0.89\lambda/B\cdot\cos\theta \tag{1}$$

式中：λ 为 X 射线波长，θ 为衍射角。B 表示单纯因晶粒细化引起的宽化，单位为弧度，为实际测量的宽度 B_M 与仪器宽化 B_S 之差

$$B^2=B_M^2-B_S^2 \tag{2}$$

辐射源使用 Cu 靶的 $K_{\alpha1}$ 线，波长 $\lambda=0.15406$ nm，其中 $K_{\alpha2}$ 线的衍射效果在数据处理时被分离，这样可以消除 XRD 衍射谱中的双线展宽效应。

图 2 给出的是 3 nm 样品的 XRD 谱。由图可以看出，衍射峰表现为显著展宽，这是纳米颗粒的特征。纳米颗粒的粒径很小时，例如 d 为几纳米时，由于表面张力的增加，颗粒内部会受到大的压力，因而会产生第二类畸变，会导致 X 射线宽化现象的产生。粒子内部压力表示为随半径成反比，即半径越小，压力越大，线宽化也就越明显。由图可以看出，3 条较强的衍射峰表现出线宽化，而其余的衍射峰则表现强度很弱，宽化现象更明显。由 Debye-Scherrer 公式计算的样品平均粒度为 3 nm。

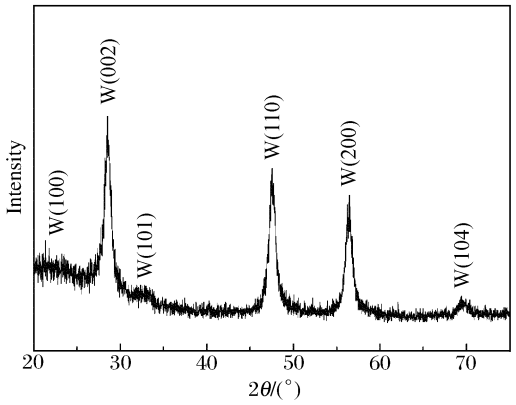


图 2 纳米晶 ZnS(3 nm)的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of 3 nm ZnS nanocrystalline

高压下原位能量色散 X 射线散射实验是在北京高能物理研究所同步辐射实验室高压站进行的。实验中储存环的电子能量为 2.2 GeV，流强为 90～70 mA，限束后的同步辐射多色 X 射线的光斑尺寸为 80 μm×80 μm，使用掺 Li 的 Si 探测器进行信号采集，散射角度 θ 为 7.2°(10 nm，3 nm)。实验中采用封垫技术，封垫材料为 T301 不锈钢，预压压力为 10 GPa，预压后封垫的厚度为 80 μm，封垫上作为样品腔的孔径为 150 μm。传压介质选用甲醇、乙醇和水的混合溶液，其甲醇、乙醇、水的体积比为 16∶3∶1。压力内标物质为 Au 微粉，实验中的压力由 Au(111)和 Au(200)衍射峰拟合而得，压力误差约为 ±0.2 GPa。各压力点下纳米晶的晶面间距由下面公式计算(E 的单位为 keV，d 的单位为 nm)

$$E\cdot d=0.619927/\sin\theta \tag{3}$$

3　讨　论

不同压力下纤锌矿结构的纳米晶 ZnS(10 nm)的原位能量色散 X 射线衍射谱如图 3 所示。在 10～35 keV 的能量范围内,共有样品的 3 个衍射峰和 Au 的 2 个衍射峰。由图可以看出,纳米样品的衍射谱峰形较宽,而且随着压力的增加,谱线的宽度增大,强度变弱。所有衍射峰的位置随着压力的增加而向高能端移动,即各衍射晶面所对应的晶面间距 d 在减小。当压力增至 16.0 GPa 时,原纤锌矿结构的衍射峰消失,而出现 3 条新的衍射峰,直至 33.2 GPa。由此可以判定,在压力约为 16.0 GPa 时,样品发生了由纤锌矿结构到一个新结构的压致相变。卸压后与加压前的零压谱比较可知,该相变为一可逆的一级相变,如图 4 所示。

图 5 给出了 3 nm 样品在 4 个不同压力点的原位能量色散 X 射线衍射谱。由图可知,随着平均粒度的减小,衍射峰更为展宽。该样品的衍射峰与 10 nm 样品衍射峰的变化基本相同。该样品发生压致结构相变的压力为 16.7 GPa,略高于 10 nm 样品。但是在实验过程中,出现了封垫(T301 不锈钢)的衍射峰,如图中箭头所示。这是因为在实验中样品腔在压力为 12.4 GPa 时直径缩小至小于 X 射线的光斑直径。当压力高于 16.7 GPa 时,样品腔直径扩大,封垫衍射峰消失。卸压后,样品能谱恢复到初始状态。

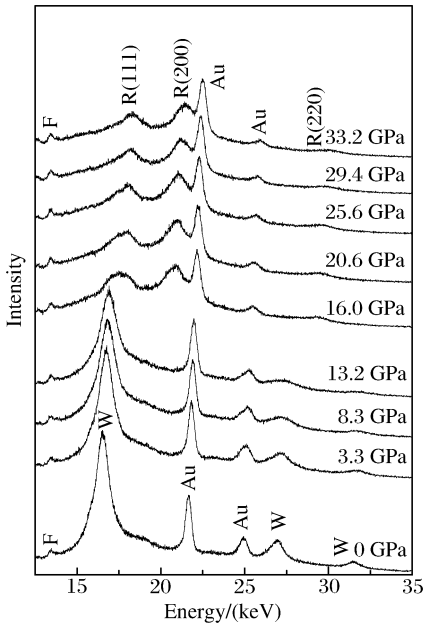


图 3　不同压力下纤锌矿结构 ZnS 纳米晶(10 nm)原位能量色散 X 射线衍射谱

Fig. 3　Energy-dispersive X-ray diffraction pattern of 10 nm nanocrystalline ZnS under different pressure

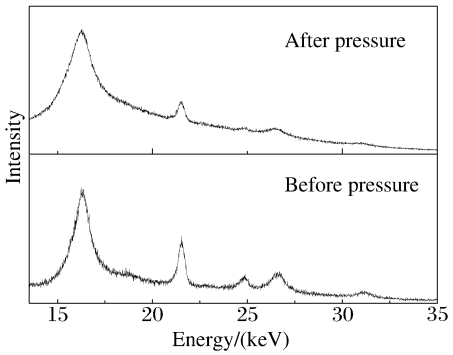


图 4　纳米晶 ZnS(10 nm)加压前与卸压后原位能量色散 X 射线衍射谱

Fig. 4　Energy-dispersive X-ray diffraction pattern of 10 nm nanocrystalline ZnS before pressure and after pressure

应用大型材料模拟和计算软件 Materials Studio(MS)对获得的纳米样品同步辐射能谱进行了晶体粉末衍射数据的分析。图 6 给出了 10 nm 样品在不同压力下的实验能谱与理论计算谱的对比。由图 6(a)给出的零压时纳米晶同步辐射能谱与理论计算谱的拟合可知,纤锌矿结构的 ZnS 的衍射谱中的第一个衍射峰是由(100)、(002)和(101)共同作用的结果;而第 3 个衍射峰是由(200)和(112)共同作用而产生的,其余的理论计算得到的衍射峰由于在实验中相对过弱,而未能在实验能谱中体现。

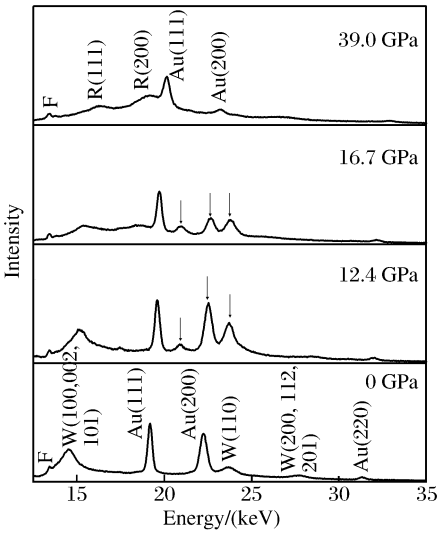


图 5　不同压力下纤锌矿结构 ZnS 纳米晶(3 nm)原位能量色散 X 射线衍射谱

Fig. 5　Energy-dispersive X-ray diffraction pattern of 3 nm nanocrystalline ZnS under different pressure

图 6(b)为 13.0 GPa 时纳米晶发生压致结构相变前的实验和理论计算谱图拟合。图 6(c)给出压致结构相变后的实验能谱与理论能谱的拟合结果,由计算结果可知,3 条实验衍射峰依次对应于理论计算所得的岩盐矿结构的(111)、(200)、(220)晶面。表 1 给出了 10 nm 样品在零压时的计算结果。拟合的同时还计算了各个压力点下纳米晶的晶胞体积,由此进一步计算了其状态方程。

表 1 纳米晶 ZnS(10 nm)零压时根据同步辐射实验数据理论计算结果

Table 1 Calculation results of 10 nm nanocrystalline ZnS under zero-pressure by using synchrotron radiation

(*hkl*)	2*θ*/(°)	Intensity
(100)	27.780 9	31.181
(002)	30.146 7	100.000
(101)	31.687 9	45.040
(102)	41.454 7	18.187
(110)	49.140 2	34.547
(103)	54.520 8	7.997
(200)	57.388 0	12.382
(112)	58.738 0	11.265
(201)	59.659 5	6.068
(004)	62.679 4	3.705
(202)	66.191 0	3.646
(104)	69.897 2	1.806

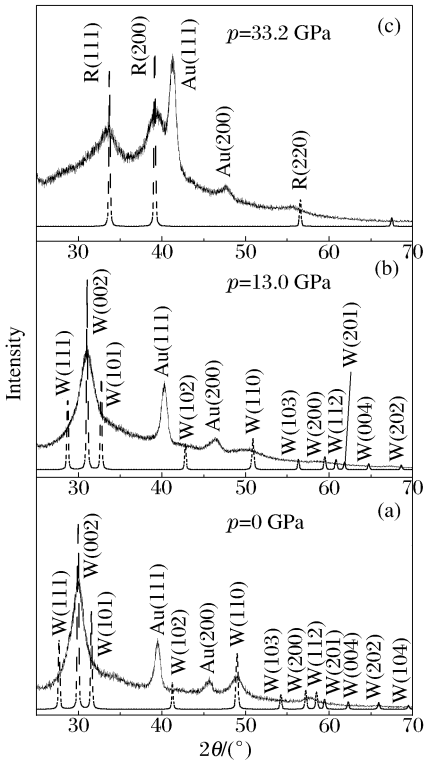


图 6 不同压力下 ZnS 纳米晶(10 nm)的同步辐射实验和应用 MS 理论计算的拟合谱

Fig. 6 Experiment pattern of energy-dispersive X-ray diffraction and calculation pattern by using MS of 10 nm nanocrystalline ZnS under different pressure

为进一步分析在整个压力范围内纳米晶的体积变化,图 7 给出了体压缩率的情况。10 nm 样品在相变压力 16.0 GPa 时体积发生了突变,此时 $V/V_0=74.8\ \%$,3 nm 样品在相变压力 16.7 GPa 时的体积突变为 $V/V_0=75.0\%$。由图可以看出,相变前样品的纤锌矿结构属于低密度相,压缩斜率较大;相变后的岩盐矿结构属于高密度相,更为致密,所以压缩斜率小。根据文献[9]的结果可知,体材料纤锌矿结构 ZnS 发生到岩盐矿结构相变的压力为 12.4 GPa,本工作中的纳米晶 ZnS 发生相变的压力均高于相应体材料的相变压力。根据得到的体积和压力数据,拟合了 ZnS 纳米晶的 Birch-Murnaghan 状态方程,拟合公式如下(p 的单位为 GPa)

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

计算得到的 10 nm 和 3 nm 纳米晶 ZnS 零压体模量 B_0 分别为 84.9 GPa 和 85.8 GPa,均高于文献报导的体材料的体模量 80.1 GPa[9] 和 75.8 GPa[11],纳米晶 ZnS 与体材料 ZnS 零压时的原胞体积、零压体模量和压力导数的对比由表 2 给出。我们认为,这主要是纳米粒径与相变压力之间的关系导致的。在纳米的固体相变中,位于纳米晶体表面的大量原子或离子形成的配位体不可避免地存在着,并会改变相变前后两个相的表面能量。以纳米 ZnS 表面的配位体的二维情况为例,纤锌矿结构中的两个成 180° 相对的原子,在压力作用下,它们逐渐接近直至形成稳定的正方结构,并且和与其临近的 4 个原子形成岩盐矿的两个正方单元。当所有的六角环都被压缩致正方时,则形成了致密的岩盐矿结构。当外界的压力减小直至消失时,相对的原子逐渐被拉伸而恢复原有的六角结果。当纳米 ZnS 体系表现为高密度相岩盐矿结构时,在其表面存在着大量的高能量的配位体。它们虽然由于压力的作用被束缚在能量较低的位置,但并不是稳定的。如果粒子的半径越小,即相同表面内存在的粒子数量越大,束缚这种不稳定的粒子所需要的压力则越高。

表 2　ZnS 体材料和纳米材料在零压时的参数比较

Table 2　Parameters of bulk and nano ZnS under zero-pressure

Sample phase	V_0 /(nm^3)	B_0 /(GPa)	B'_0
Present(3 nm)	0.03820	85.8	4 (cst)
Present(10 nm)	0.03860	84.9	4 (cst)
Bulk material[9]	0.03920	80.1	4 (cst)
Bulk material[11]	0.03961	75.8	4.41

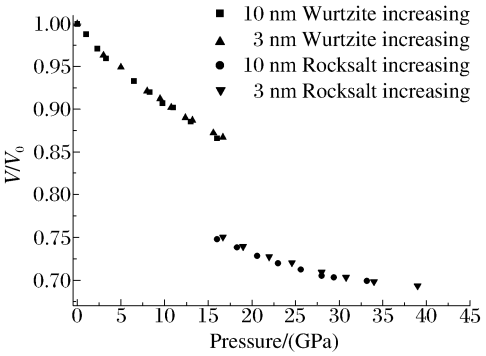


图 7　不同压力下的纳米晶 ZnS 体积压缩率

Fig. 7　Compression ratio of volume of nanocrystalline ZnS under different pressure

4　结　论

采用原位同步辐射和金刚石对顶砧技术,进行了纳米晶 ZnS 的压致结构相变的研究,最高压力为 39.0 GPa。结果表明,初始相为纤锌矿结构的10 nm 样品在压力为 16.0 GPa 时发生了压致结构相变,而 3 nm 样品的相变压力为 16.7 GPa,样品相变后为岩盐矿结构,该相变为一可逆相变。纳米晶的相变压力高于体材料 ZnS。应用 MS 软件计算了不同压力下纳米晶粉末衍射能谱,得到了纳米晶 ZnS 在不同压力下的晶体结构、晶格常数和原胞体积,拟合了纳米晶 ZnS 的状态方程,得到了零压体模量和压力导数。纳米晶的零压体模量高于相应的体材料 ZnS,且随着纳米平均粒径的减小,相变压力呈升高趋势,相应的零压体模量增大,表明纳米晶 ZnS 具有高的硬度,较难压缩。

References:

[1] Alivisatos A P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals [J]. J Phys Chem, 1996, 100: 13226.

[2] Dimitrova V, Tate J. Synthesis and Characterization of Some ZnS-Based Thin Film Phosphors for Electroluminescent Device Applications [J]. Thin Solid Films, 2000, 365: 134.

[3] Yang Y, Xue S, Liu S, et al. Fabrication and Characteristics of ZnS Nanocrystals/Polymer Composite Doped with Tetraphenylbenzidine Single Layer Structure Light-Emitting Diode [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69: 377.

[4] Yang Y, Huang J, Liu S, et al. Preparation, Characterization and Electroluminescence of ZnS Nanocrystals in a Polymer Matrix [J]. J Mater Chem, 1997, 7: 131.

[5] Huang J, Yang Y, Xue S, et al. Photoluminescence and Electroluminescence of ZnS: Cu Nanocrystals in Polymeric Networks [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70: 2335.

[6] Yang X H, Xu X R. Organic-Inorganic Hybrid Electroluminescence Device Fabricated by Conjugated Polymer and ZnS: Mn [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77: 797.

[7] Banerjee R, Jayakrishnan R, Ayyub P. Effect of the Size-Induced Structural Transformation on the Band Gap in CdS Nanoparticles [J]. J Phys: Condensed Mater, 2000, 12(50): 10647.

[8] Jiang J Z, Gerward L. Phase Transformation and Conductivity in Nanocrystal PbS under Pressure [J]. J Appl Phys, 2000, 87: 2658.

[9] Serge D, Luc B, Ian L. Pressure-Induced Structural Changes in ZnS [J]. Phys Rev B, 2000, 61: 8726.

[10] Zhou Y, Campbell A J, Heinz D L. Equations of State and Optical-Properties of the High-Pressure Phase of Zinc-Sulfide [J]. J Phys Chem Solids, 1991, 52: 821.

[11] Chang E, Barsch G R. Pressure Dependence of Single Crystal Elastic Constants and Anharmonic Properties of Wurtzite [J]. J Phys Chem Solids, 1973, 34: 1543.

[12] Piermarini G J, Block S, Barneu J D, et al. Calibration of the Pressure Dependence of the R1 Ruby Fluorescence Line to 195 kbar [J]. J Appl Phys, 1975, 46: 2774.

[13] Uchino M, Mashimo T, Kodama M, et al. Phase Transition and EOS of Zinc Sulfide(ZnS) under Shock and Static Compressions up to 135 GPa [J]. J Phys Chem Solids, 1999, 60: 827.

[14] Qadri S B, Skelton E F, Hu J Z, et al. The Effect of Particle Size on the Structural Transitions in Zinc Sulfide [J]. J Appl Phys, 2001, 89: 115.

[15] Ji Y L. Synthesis and Phase Transition under Ultra-High Pressure of ZnS Nanoparticles Modified by Sodium Bis(2-Ethylhexyl) Sulfosuccinate [J]. Phys Stat Sol(a), 2003, 210: 198.

Synchrotron Radiation of Different Nano Size ZnS Nanocrystalline under High Pressure Induced

PAN Yue-Wu[1,2], YU Jie[1], CUI Qi-Liang[2], GAO Chun-Xiao[2],
ZOU Guang-Tian[2], LIU Jing[3]

(1. *Department of Material Science & Engineering, Harbin Institute of Technology, Shenzhen Graduate School, Shenzhen* 518055, *China*;
2. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012 *China*;
3. *Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: In-situ energy dispersive X-ray diffraction(EDXD) on ZnS nanocrystalline was carried out under high pressure by using a diamond anvil cell(DAC). Phase transition of nano ZnS from wurtzite to rocksalt occurred at 16.0 GPa and 16.7 GPa for 10 nm and 3 nm sample, respectively, which were higher than that of the bulk materials. The structures of ZnS nanocrystalline at different pressures are built by using Materials Studio(MS) and the bulk modulus and the pressure derivative of ZnS nanocrystalline were derived by fitting the equation of Birch-Murnaghan. The resulting modulus was higher than that of the corresponding bulk material, indicating that nanomaterial possesses higher hardness than its bulk materials.

Key words: synchrotron radiation; nanocrystalline ZnS; high pressure; structure phase transition