文章编号：1000-5773(2010)04-0267-04

氮化铝纳米线的高压同步辐射研究*

沈龙海[1]，崔启良[2]，李雪飞[2]

(1. 沈阳理工大学理学院，辽宁沈阳 110159；
2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012)

摘要：利用金刚石对顶砧和同步辐射光源，对用电弧法制备的、具有纤锌矿结构的氮化铝(AlN)纳米线进行了最高压力达 51.1 GPa 的原位角散 X 射线衍射研究。结果表明：当压力上升至 24.9 GPa 时，纤锌矿结构的 AlN 纳米线开始向岩盐矿结构转变；当完全卸压后，最终的岩盐矿结构被保留下来；纤锌矿 AlN 纳米线的轴向比例 c/a 随压力增加而线性减小。AlN 纳米线独特的线状结构决定了其区别于 AlN 微晶和 AlN 纳米晶的高压行为。

关键词：氮化铝纳米线；同步辐射；结构转变；体弹性模量
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

目前，纳米材料的高压研究已经引起了高压科研工作者的广泛关注。这是因为纳米粒子在压力作用下往往表现出区别于常规微晶材料的新现象，例如：高压下，大多数纳米晶(如 CdSe、PbS、CdS、SnO_2 等)的结构转变压力通常要大于相应的体材料[1-4]，而且尺寸越小，相转变压力越大。近几年，一维纳米结构材料的合成取得了许多重要成果，这为研究其独特的光、电和结构特性奠定了基础。相对于纳米粒子的高压研究，一维纳米结构材料的高压研究还非常有限[5]。

AlN 是一种重要的半导体功能材料，在电子、冶金、化工和功能陶瓷等具有高性能要求的领域有着广阔的应用前景。常压下，稳定的 AlN 为纤锌矿结构(空间群为 $P6_3mc$)。高压下纤锌矿 AlN 微晶会发生向岩盐矿结构的转变，报道的相转变压力范围为 14～22.9 GPa[6-8]。最近，球形 AlN 纳米晶(平均粒度为 10 nm)的原位高压 X 射线衍射(X-Ray Diffraction，XRD)结果表明，压力为 14.5 GPa 时发生由纤锌矿结构向岩盐矿结构的转变[9]，并且转变压力并不大于微晶 AlN 的相转变压力，而是呈现出减小的趋势。本研究通过 AlN 纳米线的原位高压 XRD 分析，探讨这种特殊纳米结构的高压行为。

2 实验方法

实验原料是采用直流电弧放电法[10]合成的具有纤锌矿结构的 AlN 纳米线。高压原位同步辐射 XRD 实验是在美国 Brookhaven 国家实验室的国家同步辐射光源(National Synchrotron Light Source，NSLS)上进行的。利用金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell，DAC)超高压装置，产生高达 51.1 GPa 的高压，采用角散射模式。实验中将 CCD 接收屏作为 XRD 信号的接收器，同步辐射单色 X 射线的波长为 λ = 0.040 66 nm。金刚石砧面直径为 500 μm，高压密封垫片为 T301 不锈钢，为使样品腔内达到准静水

* **收稿日期**：2009-07-22；**修回日期**：2009-09-30
基金项目：国家自然科学基金(50772043)；超硬材料国家重点实验室开放课题(200903)
作者简介：沈龙海(1977－)，男，博士，副教授，主要从事金属氮化物纳米材料的合成及其高压物性研究. E-mail：shenlonghai@163.com
通讯作者：崔启良(1953－)，男，教授，博士生导师，主要从事高压物理研究. E-mail：cql@jlu.edu.cn

压状态，采用甲醇、乙醇和水的混合溶液(甲醇：乙醇：水＝16：3：1)作传压介质，直径约为 5 μm 的红宝石作为压标。腔体内压力的标定采用红宝石荧光法，在拉曼光谱仪上进行荧光光谱的采集。

3 结果与讨论

图 1 为 AlN 纳米线在 1.38～51.1 GPa 压力下的原位角散 XRD 谱。从图 1 中可以看出：当压力为 1.38 GPa时，所有的衍射峰可以指标化为具有纤锌矿结构的六角相 AlN；纤锌矿 AlN 的结构一直稳定到 23.7 GPa；当压力上升至 24.9 GPa 时，出现了一个高压相的新峰(图中用星号表示新相的出现)，说明样品发生了相变；随着压力继续升高，又有一些新的高压相衍射峰出现，与此同时，纤锌矿结构的衍射峰强度逐渐减弱；当压力升至 45.4 GPa 时，属于纤锌矿结构 AlN 的衍射峰全部消失，高压相的 5 个衍射峰可以指标化为立方岩盐矿结构的 AlN。当卸压到常压时，该立方岩盐矿结构被保存下来(见图 2)，其指标化的晶胞参数为 $a=0.4064$ nm、$V_0=0.0671$ nm^3，表明该相变是不可逆的。从图 2 还可以看出，常压下具有岩盐矿结构的 AlN 纳米线的衍射峰强度增加，峰宽减小。

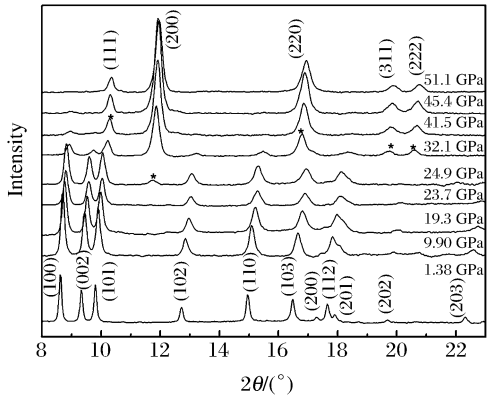


图 1 AlN 纳米线的高压原位同步辐射 XRD 谱

Fig. 1 *In-situ* synchrotron radiation XRD patterns of the AlN nanowires under high pressures

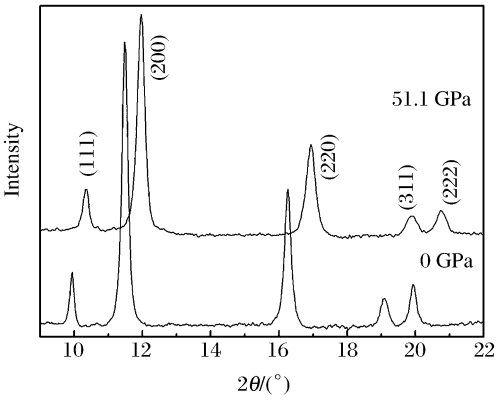


图 2 完全卸压后 AlN 纳米线的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the AlN nanowires after complete pressure release

图 3 为具有纤锌矿结构的 AlN 纳米线的晶格常数 a 和 c 随压力的变化关系。从图 3 可以清楚地看到，两个晶格常数在压力为 24.9 GPa 时呈现不连续性，这也表明此压力下发生了结构相变(图中虚线对应相变压力点)。纤锌矿 AlN 纳米线的轴向比例 c/a 随压力的变化关系如图 4 所示。由图 4 可知，c/a

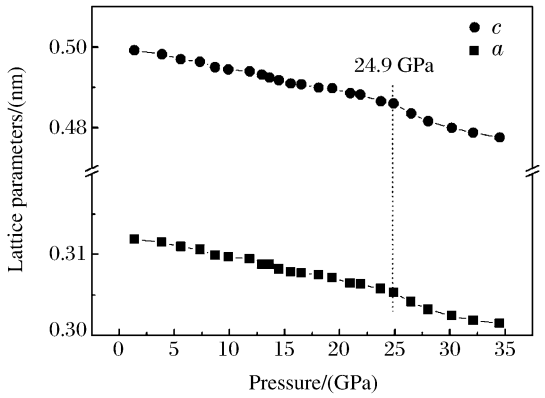


图 3 纤锌矿结构 AlN 纳米线的晶格常数 a 和 c 随压力的变化

Fig. 3 The variations of lattice parameters a and c of wurtzite AlN nanowires with pressure

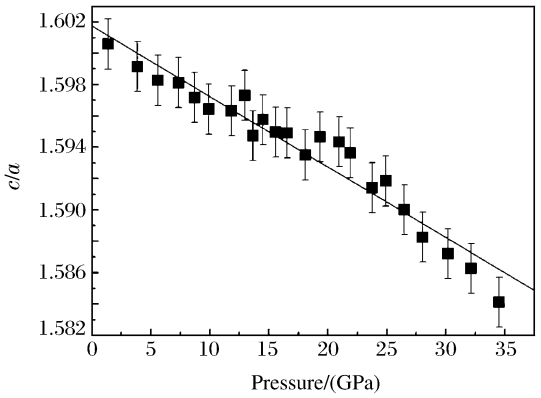


图 4 纤锌矿结构 AlN 纳米线的轴向比例 c/a 随压力的变化

Fig. 4 The variation of the axial ratio c/a of wurtzite AlN nanowires with pressure

的比值随着压力的增加而减小,表明 c 轴比 a 轴的压缩率大。Lawaetz 等人[11]讨论了纤锌矿结构化合物的 c/a 与离子性的关系,认为电荷转移随着 c/a 的减小而增加。因此,高压下 AlN 纳米线的 c/a 比值的减小意味着 AlN 离子性的增加。

图 5 为纤锌矿结构和岩盐矿结构 AlN 纳米线的体积随压力的变化关系。从图 5 中可以明显看到,虽然纤锌矿结构 AlN 在 24.9 GPa 压力下发生了相变,但是在相变压力点后的一个很宽的压力范围内纤锌矿结构 AlN 仍然存在,只是相变发生后纤锌矿结构 AlN 的体积变化发生不连续。同样,岩盐矿结构 AlN 在形成初期有较大的体积塌陷,这可能是因为纤锌矿结构 AlN 占有较大的比例。当压力升到 41.5 GPa 时,样品中几乎全部是岩盐矿结构 AlN(见图 1)。因此,拟合纤锌矿结构和岩盐矿结构 AlN 纳米线的压力范围分别定为 0～24.9 GPa 和 41.5～51.1 GPa,这样就可以排除两相共存引起的误差。纤锌矿结构和岩盐矿结构 AlN 纳米线的 p-V 数据拟合采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程。固定压力下的一阶导数 $B_0'=4$,拟合得到纤锌矿结构 AlN 纳米线的体模量 $B_0=(303.0\pm4.0)$ GPa,岩盐矿结构 AlN 纳米线的体模量 $B_0=(319.2\pm7.6)$ GPa。

表 1 比较了 AlN 纳米线、纳米晶及微晶的高压行为。对比发现,AlN 纳米线的相转变压力明显大于 AlN 纳米晶,同时也大于 AlN 微晶。这可能与纳米线的几何构型有关。AlN 纳米线的平均直径大约为 40 nm,因而径向上表现出纳米材料的特征;而长度高达几十微米,因此轴向上体现出体材料的特征。综合的结果:径向上纳米级的尺寸导致了其体模量接近 AlN 纳米晶,且高于 AlN 微晶;轴向上微米级的长度导致了其转变压力接近 AlN 微晶(Uneo 和 Uehara 的结果[6,8]),且明显高于 AlN 纳米晶[9](平均粒度为 10 nm)。AlN 纳米线两相共存的压力范围近 20 GPa,与 AlN 纳米晶的结果相近,比 AlN 体材料的大 10 GPa 左右。这个缓慢的转变过程可能是由于纳米材料的表面能量势垒阻碍了其快速转变。另外,样品腔体中的非静水性也可能对其产生影响。

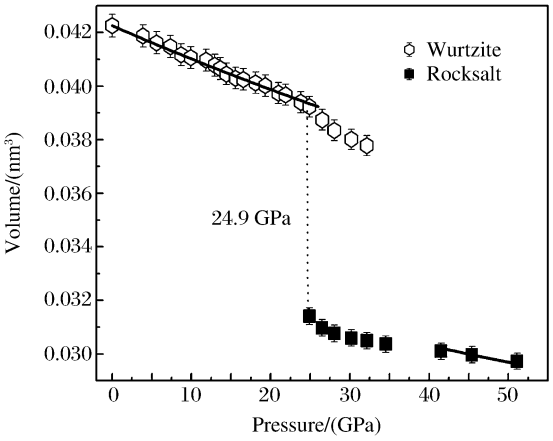


图 5　纤锌矿和岩盐矿 AlN 纳米线的体积随压力的变化

Fig. 5　Pressure-volume relation of wurtzite and rocksalt AlN nanowires

表 1　转变压力(p_T)、完全转变压力(p_C)和状态方程参数(B_0、B_0')

Table 1　Transition pressure (p_T), complete transition pressure (p_C), and equation of state parameters (B_0, B_0')

AlN morphology	p_T/(GPa)	p_C/(GPa)	B_0/(GPa)	B_0'
Microcrystals[6,8]	14～22.9	20～31.4	207.9±6.3	6.3±0.9
Nanocrystals[9]	14.5	36.9	321±19	4
Nanowires	24.9	45.4	303.0±4.0	4

4　结　论

AlN 纳米线在 24.9 GPa 压力下发生了从纤锌矿结构向岩盐矿结构的转变,且该转变为不可逆转变。AlN 纳米线的转变压力大于 AlN 纳米晶,体模量大于 AlN 微晶。这种现象可能与 AlN 纳米线本身的几何构型有关,即轴向上体现出体材料的特征,而径向上体现出纳米材料的特性。AlN 纳米线两相共存的压力范围大约为 20 GPa,较大的压力范围导致了 AlN 纳米线的晶格常数和体积随压力的变化呈现出明显的不连续性。

References:

[1] Wickham J N, Herhold A B, Alivisatos A P. Shape Change as an Indicator of Mechanism in the High-Pressure Structural Transformations of CdSe Nanocrystals [J]. Phys Rev Lett, 2000, 84(5): 923-926.

[2] Zhao X S, Schroeder J, Persans P D, et al. Resonant-Raman-Scattering and Photoluminescence Studies in Glass-Composite and Colloidal CdS [J]. Phys Rev B, 1991, 43(15): 12580-12589.

[3] Qadri S B, Yang J, Ratna B R, et al. Pressure Induced Structural Transitions in Nanometer Size Particles of PbS [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(15): 2205-2207.

[4] He Y, Liu J F, Chen W, et al. High-Pressure Behavior of SnO_2 Nanocrystals [J]. Phys Rev B, 2005, 72(21): 212102.

[5] Wang Y J, Zhang J Z, Wu J, et al. Phase Transition and Compressibility in Silicon Nanowires [J]. Nano Lett, 2008, 8(9): 2891-2895.

[6] Ueno M, Onodera A, Shimomura O, et al. X-Ray Observation of the Structural Phase Transition of Aluminum Nitride under High Pressure [J]. Phys Rev B, 1992, 45(17): 10123-10126.

[7] Xia Q, Xia H, Ruoff A L. Pressure-Induced Rocksalt Phase of Aluminum Nitride: A Metastable Structure at Ambient Condition [J]. J Appl Phys, 1993, 73(12): 8198-8200.

[8] Uehara S, Masamoto T, Onodera A, et al. Equation of State of the Rocksalt Phase of Ⅲ-Ⅴ Nitrides to 72 GPa or Higher [J]. J Phys Chem Solids, 1997, 58(12): 2093-2099.

[9] Wang Z W, Tait K, Zhao Y S, et al. Size-Induced Reduction of Transition Pressure and Enhancement of Bulk Modulus of AlN Nanocrystals [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(31): 11506-11508.

[10] Shen L H, Li X F, Zhang J, et al. Synthesis of Single-Crystalline Wurtzite Aluminum Nitride Nanowires by Direct Arc Discharge [J]. Appl Phys A, 2006, 84(1-2): 73-75.

[11] Lawaetz P. Stability of the Wurtzite Structure [J]. Phys Rev B, 1972, 5(10): 4039-4045.

Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction Study of AlN Nanowires under High Pressures

SHEN Long-Hai[1], CUI Qi-Liang[2], LI Xue-Fei[2]

(1. *School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang* 110159, *China*;
2. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: The high-pressure behavior of wurtzite AlN nanowires is studied up to 51.1 GPa by *in situ* angle dispersive X-ray diffraction using synchrotron radiation source and a diamond anvil cell. With increasing pressure up to 24.9 GPa, the wurtzite-to-rocksalt phase transition was observed. The rocksalt phase is quenched after a complete pressure release. The axial ratio c/a of the wurtzite AlN nanowires decreases linearly with increasing pressure. The unique wire-like structure in AlN nanowires results in the high pressure behavior being different from that of the bulk and nanocrystal AlN.

Key words: AlN nanowires; synchrotron X-ray diffraction; structure transition; bulk modulus