

# ZnS:Eu 纳米晶的高压相变研究\*

潘跃武<sup>1</sup> 曲胜春<sup>2</sup> 崔启良<sup>1</sup> 张葳葳<sup>1</sup> 刘喜哲<sup>1</sup>

刘景<sup>3</sup> 刘冰冰<sup>1</sup> 高春晓<sup>1(1)</sup> 邹广田<sup>1</sup>

1 (吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130023)

2 (中国科学院半导体研究所 北京 100080)

3 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

**摘要** 采用同步辐射能量色散 X 射线衍射技术和金刚石对顶砧高压装置, 对 ZnS:Eu 纳米晶进行了原位高压 X 光衍射实验. 最高压力为 30.8GPa. 当压力为 11.5GPa 时, ZnS:Eu 发生了一次从纤锌矿到闪锌矿的结构相变. 在压力为 16.0GPa 时, 又发生了明显的结构相变, 相变后的结构为岩盐矿, 其相变压力较体材料高. 得到了 Birch-Murnaghan 状态方程、ZnS:Eu 纳米晶的体模量和压力导数. ZnS:Eu 纳米晶的体模量高于体材料的值, 表明纳米材料较体材料的硬度高.

**关键词** ZnS:Eu 同步辐射 高压 X 射线衍射

## 1 引言

纳米材料的力、热、电、磁等性质与体材料相比有很多新颖的特性, 其表面特性, 能带结构等方面与粗颗粒相比也有明显的差别. 纳米材料的许多特性源于纳米微粒的表面和体积效应, 纳米材料在压力下的结构性质的研究是当前高压研究的热点问题之一.

硫化锌是 II—VI 族宽带隙 (~3.6eV) 半导体材料, 在制备薄膜发光器件中有重要的应用. 近年来, 硫化锌体材料的高压相变已有较为系统的研究<sup>[1-3]</sup>. 根据对体材料的研究可知, 室温常压下, 硫化锌具有纤锌矿(wurtzite)和闪锌矿(zinc blende)两种结构, 高压下转变为岩盐矿(rocksalt), 压力再升高时变为畸变的岩盐矿结构.

本文利用金刚石对顶砧(DAC)高压装置和同步辐射 X 光源, 进行了 ZnS:Eu 纳米晶的原位能量色散 X 光衍射实验, 室温下压力范围为 0—30.8 GPa. 得到了与体材料相同的相变结构, 但相变压力较体材料高. 在实验的压力范围内对晶体结构、压缩率和状态方程进行了研究, 并与体材料进行了比较.

\* 教委博士点基金和 BSRF 重点课题资助  
(1) 通讯联系人 E-mail:cxgao@public.cc.jl.cn

## 2 实验

ZnS:Eu 是用溶胶-凝胶法合成,透射电子显微镜(TEM)实验表明样品的平均粒度为 6nm. 同步辐射能量色散 X 光衍射(EDXD)实验在中国科学院高能物理研究所同步辐射室(BSRF)完成. 实验过程中储存环电子能量为 2.2 GeV, 电流强度为 95—70 mA, 光斑大小为 120 $\mu\text{m}$ ×120 $\mu\text{m}$ , 衍射角度为 9.3251°. 高压装置为金刚石对顶砧微型压机, 倒角金刚石压砧砧面为 500 $\mu\text{m}$ . 采用了封垫技术, 封垫材料为 L605 不锈钢, 预压后的封垫高约 80 $\mu\text{m}$ , 孔径为 200 $\mu\text{m}$ . 用甲醇:乙醇体积比为 4:1 的混合溶液作为传压介质. 采用 Ag 作为内部压力的标定物质来校准压力, 最高压力为 30.8 GPa.

根据能量色散公式:  $Ed = 0.619927/\sin\theta$  (keV nm) 确定出内压标物质和样品的晶面间距  $d$ . 式中  $E$  为衍射峰所对应的能量值, 衍射角  $\theta$  由室温常压下 Ag(111)衍射峰的位置确定.

## 3 结果和讨论

图 1 给出了室温下不同压力下的能量色散 X 射线衍射谱. 计算了 0—30.8GPa 压力范围内所有由衍射峰的能量值确定的晶面间距  $d$ , 由计算结果可知, 衍射谱中包括 Ag 的(111)和(200)两条衍射峰. 样品的(002), (110)和(112)等强衍射峰能够清晰识别, 但其余较弱的衍射峰则不易分辨. 整个压力范围内, 除低能区 Ag 的荧光峰未发生移动, 其余的谱线均随压力的升高而向高能方向移动.

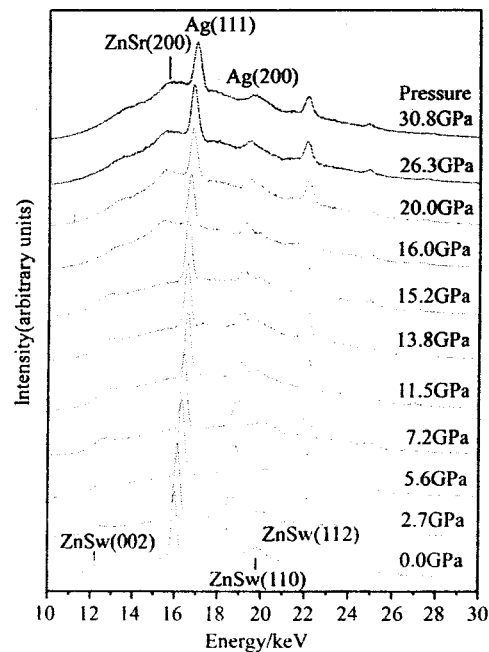


图 1 纳米 ZnS:Eu 在不同压力下的能散 X 射线衍射谱

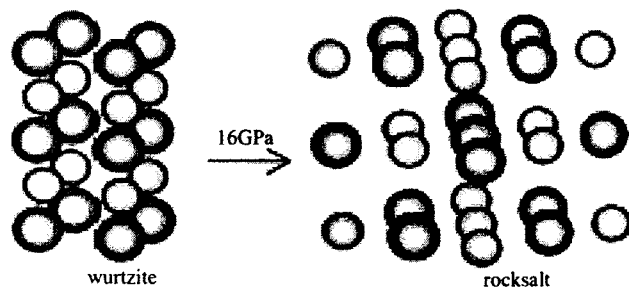


图 2 ZnS:Eu 在 16.0GPa 时转变为岩盐相结构

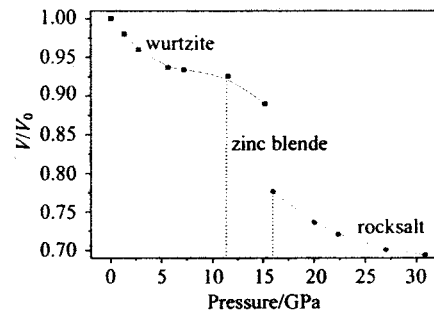


图 3 0—30.8GPa 压力范围 ZnS:Eu 的状态方程曲线

由图 1 可以看出, 当压力为 11.5GPa 时, (110)对应的衍射峰有一个明显的反常变化, X 光衍射谱线的指标化表明, 在此压力下存在一个由纤锌矿到闪锌矿的结构相变. 当压力升高到 16.0GPa 时, 纤锌矿结构的(002)峰消失, 同时出现一个新的衍射峰, 表明样品发生了一个明显的结构相变, 经 X 光衍射谱线的指标化后可以确定相变后的结构为 rocksalt. 出现的新衍射峰与 rocksalt 结构的(200)对应.

根据整个压力范围内的晶面间距, 计算了相应的体积变化. 图 3 给出了样品在不同压力下的体压缩率. 由图可以看出, 当压力为 11.5GPa 时, 出现一个拐点. 这表明在此压力下, 存在一个纤锌矿到闪锌矿的转变. 在压力为 16.0GPa 时, 体压缩率有明显的突变, 证明在此压力下, 样品又发生了结构相变. 体材料硫化锌转变为岩盐矿结构的相变的压力为 12.4GPa<sup>[1]</sup>, 而本文中 ZnS:Eu 纳米晶的相变压力较体材料相高, 我们认为这主要是由于纳米材料的表面能高决定的. 纳米微粒与粗颗粒相比尺寸小, 表面能高, 位于表面的原子占相当大的比例, 随着粒子半径的减少, 表面原子数目迅速增加, 表面能和表面张力也迅速增加, 本文中采用的样品是平均粒径 6nm 的纳米材料, 其表面能高于体材料, 因此相变压力较体材料高.

根据压力和压缩率的数据, 计算了 ZnS:Eu 的 Birch-Murnaghan 状态方程

$$P(\text{GPa}) = \frac{3}{2} B_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{7/3} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\},$$

计算得到的 ZnS:Eu 的零压体模量  $B_0=96\text{GPa}$ , 压力导数  $B_0'=4.86$ . 与体材料硫化锌相比较( $B_0=80.1^{[1]}$ ,  $B_0=75.8^{[4]}$ ), 本文得到的  $B_0$  比较大. 我们认为这是由于纳米结构材料的晶粒尺寸对硬度的影响引起的. 根据 Hall-Petch 关系对硬度与晶粒尺寸的描述,  $H=H_0+Kd^{-1/2}$ , 硬度是随着粒径的减小而增长的, 这一经验规律对各种粗晶体材料都适用. 但纳米材料的硬度和粒径间的关系并不完全遵守这一规律. 存在正、反 Hall-Petch 关系和正反混合 Hall-Petch 关系等. 对于本文中的纳米样品, 计算结果表明 ZnS:Eu 纤锌矿结构的硬度与粒径间的关系遵守正 Hall-Petch 关系.

## 4 结论

- (1) 在压力为 11.5GPa 时, 样品发生了一次结构相变. 相变后的结构为闪锌矿结构.
- (2) 在压力为 16.0 GPa 时, 样品又发生了一次结构相变, 相变后的结构为岩盐矿结

构. 相变压力比体材料高.

(3) 拟合和 Birch-Murnaghan 状态方程, 得到了 ZnS: Eu 的低密度相纤锌矿结构的零压体模量  $B_0$  和压力导数  $B_0'$ ,  $B_0=96\text{GPa}$ ,  $B_0'=4.96$ . 得到的体模量高于体材料, 表明纳米材料较体材料的硬度高.

感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 BSRF 重点课题资助.

### 参考文献 (References)

- 1 Serge Desgreniers, Luc Beaulieu, Ian Lepage. Phys. Rev., 2000, B61:8726
- 2 ZHOU Y, Campbell A J, Heinz D L. J. Phys. Chem. Solids, 1991, 52:821
- 3 Nazzari A, Qteish A. Phys. Rev., 1996, B53:8262
- 4 CHANG E, Barsch G R. J. Phys. Chem. Solids, 1973, 34:1543

## Pressure-Induced Phase Transition of Nanocrystalline Zinc Sulfide\*

PAN Yue-Wu<sup>1</sup> QU Sheng-Chun<sup>2</sup> CUI Qi-Liang<sup>1</sup> ZHANG Wei-Wei<sup>1</sup>  
LIU Xi-Zhe<sup>1</sup> LIU Jing<sup>3</sup> LIU Bing-Bing<sup>1</sup> GAO Chun-Xiao<sup>1</sup> ZOU Guang-Tian<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(National Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023, China)

<sup>2</sup>(Institute of Semiconductors, CAS, Beijing 100080, China)

<sup>3</sup>(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

**Abstract** In situ energy dispersive X-ray diffraction measurements on nanocrystalline zinc sulfide have been performed by using diamond anvil cell with synchrotron radiation. There is a phase transition which the ultimate structure is rocksalt when the pressure is up to 16.0GPa. Comparing the structure of body materials, the pressure of the phase transition of nano zinc sulfide is high. We fit the Birch-Murnaghan equation of state and obtained its ambient pressure bulk modulus and its pressure derivative. The bulk modulus of nanocrystalline zinc sulfide is higher than that of body materials, it indicate that the rigidity of nanocrystalline zinc sulfide is high.

**Key words** ZnS: Eu, synchrotron radiation, high pressure, X-ray diffraction