

文章编号: 1000-5773(2005)04-0357-04

# 纳米硫化锌球壳的高压相变研究\*

王霖<sup>1</sup>, 刘冰冰<sup>1</sup>, 王卉<sup>1</sup>, 侯元元<sup>1</sup>, 艾晓雷<sup>1</sup>, 潘跃武<sup>1</sup>,  
崔启良<sup>1</sup>, 邹广田<sup>1</sup>, 刘洪江<sup>2</sup>, 倪永红<sup>2</sup>, 徐正<sup>2</sup>,  
李延春<sup>3</sup>, 李晓东<sup>3</sup>, 刘景<sup>3</sup>

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林长春 130012;

2. 南京大学配位化学国家重点实验室, 江苏南京 210093;

3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100023)

**摘要:** 采用同步辐射能量色散 X 射线衍射 (EDEX) 技术和金刚石对顶砧高压装置, 对纳米硫化锌球壳进行了原位高压 X 射线衍射实验。最高压力达 33.3 GPa。常压下纳米硫化锌球壳为纤锌矿结构和闪锌矿结构共存的混相结构。压力达到 11.2 GPa 时, 纳米硫化锌空心球中的纤锌矿结构全部转变为闪锌矿结构。压力达到 16.0 GPa 时, 发生了由闪锌矿结构向岩盐矿结构的相变, 在 17.5 GPa 和 21.0 GPa 时分别出现未知峰, 33.3 GPa 时基本完全转变为岩盐矿结构。两个相变均为可逆相变。

**关键词:** 纳米硫化锌球壳; 同步辐射; 高压; 相变

**中图分类号:** O521.23      **文献标识码:** A

## 1 引言

材料的性质和材料的尺寸、大小及形状密切相连。纳米材料与体材料相比, 在电学、热学、光学、磁学以及表面特性都存在很大的差别。由于量子限域效应的存在, 材料的形状也很大程度地影响材料的性质。为了获得具有不同优异性质的各种材料, 科学家们正在努力控制材料的大小和形状。我们研究的纳米硫化锌球壳材料是新近制备获得的特殊形状的纳米结构材料。

硫化锌是 II-VI 族宽带隙 (约 3.6 eV) 半导体材料, 在制备薄膜发光器件中有重要的应用。硫化锌体材料的高压相变已有较为系统的研究<sup>[1~9]</sup>, 从对硫化锌体材料的研究报道中可知, 室温常压下, 硫化锌具有纤锌矿和闪锌矿两种结构。在高压下, 纤锌矿结构在 11.5 GPa 时变为闪锌矿结构, 当压力达到 16.0 GPa 时闪锌矿转变为岩盐矿; 岩盐矿结构能一直稳定至 65.0 GPa, 压力再升高时将变为畸变的岩盐矿结构。

人们对纳米硫化锌颗粒也进行了较为深入的研究, 文献<sup>[10~14]</sup>都较系统地研究了纳米硫化锌高压相变。Ji 等人<sup>[13]</sup>在研究中发现: 当硫化锌颗粒的尺寸大于 10 nm 时, 相变压力不随颗粒尺寸的大小改变, 由闪锌矿结构向岩盐矿结构变化的压力为 16.0 GPa, 和体硫化锌纳米材料一样; 而当颗粒尺寸小于 10 nm 时该相变压力比体硫化锌纳米材料稍低。

研究的硫化锌样品是由纳米硫化锌粒子通过自组装形成的壳状材料。目前关于这种特殊形状的硫化锌纳米材料的高压相变还少有报道。

\* 收稿日期: 2004-12-29; 修回日期: 2005-09-26

**基金项目:** 国家自然科学基金 (10204010); 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目; 高等学校博士点专项基金; 跨世纪优秀人才培养计划; 国家重点基础研究发展计划 (2005CB724400); 吉林省科技发展计划资助项目

**作者简介:** 王霖 (1977—), 男, 博士研究生, 主要从事高压物理、纳米材料的制备及物性研究. E-mail: iceberg\_wl@gmail.com

**通讯作者:** 刘冰冰, 教授, 主要从事高压物理、纳米材料研究. E-mail: Liubb@jlu.edu.cn; 徐正, 教授, 主要从事纳米材料研究. E-mail: zhengxu@netra.nju.edu.cn

## 2 实 验

硫化锌样品是通过化学方法合成的。透射电子显微镜研究表明,其为平均粒度 200 nm 左右的空心球壳,壳厚为几十纳米,而且可以看出球壳是由十纳米左右的硫化锌纳米粒子通过自组装而形成的。

利用同步辐射 X 光源能量色散衍射实验方法研究了纳米硫化锌球壳在常压下的结构。利用同步辐射 X 光源衍射和金刚石对顶砧高压装置在位研究了纳米硫化锌球壳随压力的变化。金刚石压砧的砧面大小为 500  $\mu\text{m}$ ,封垫材料为 T301 不锈钢,经预压后钻出孔径为 200  $\mu\text{m}$  的样品室。硫化锌样品粉末与 Au 一起放入样品室,用甲醇与乙醇的体积比为 4 : 1 的混合溶液作为传压介质,根据 Au 的状态方程来标定压腔里的压力。实验中达到的最高压力为 33.3 GPa。实验在中国科学院高能物理研究所同步辐射室(BSRF)的同步辐射 X 光源上进行,光斑大小为 30  $\mu\text{m}$  × 30  $\mu\text{m}$ 。由 Au(111)的衍射峰和能量色散公式来确定压力及样品  $d$  值的变化。本实验中能量  $E$  和通道数( $c$ )的关系是: $E=0.56416+0.00943c$ ,根据公式: $Ed=6.19927/\sin\theta(\text{keV}\cdot\text{nm})$ 得到精确的 $\theta=12.775^\circ$ 。在整个实验过程中,储能环电子能量为 2.199 GeV,电流强度为 120~60 mA。

## 3 实验结果

图 1 中标注为 0 GPa 的谱线是常压下同步辐射 X 光能量色散衍射图,结果表明,纳米硫化锌球壳在常压下的能量色散 X 射线衍射谱中有 6 个可分辨的衍射峰,经分析,它们分别为 W(100)、ZB(111)、W(101)、Au(111)、Au(200)和 ZB(220)(其中 W 表示纤锌矿结构,ZB 表示闪锌矿结构,Au 表示压标物质金)。表明纳米硫化锌球壳在常压下为纤锌矿结构和闪锌矿结构的混合相。

图 1 给出的是室温准静水压下纳米硫化锌空心球壳的能量色散 X 射线衍射谱随压力的变化。在实验中达到的最高压力为 33.3 GPa。从图谱中可以发现,低能区为 Au 的荧光峰,不随压力移动,其余的衍射峰均随压力的升高而向高能量方向移动,即向  $d$  值变小的方向移动,表明样品被压缩。

随着压力升高,从图中可以发现在 11.2 GPa 之前,能量范围在 16.0 至 20.0 keV 的衍射峰发生了明显的变化,由原来的三个衍射峰 W(100)、ZB(111)和 W(101),逐渐变成了一个衍射峰,经过分析该衍射峰为 ZB(111)峰。而且前人曾报道,纤锌矿结构的硫化锌在压力约 11.5 GPa 时变为闪锌矿结构。据此,推断在加压过程中,压力达到 11.2 GPa 时,样品中纤锌矿结构的硫化锌发生了相变,完全转变为闪锌矿结构的硫化锌。此相变压力比体相硫化锌低 0.3 GPa。

当压力达到 16.0 GPa 时,谱线中 22.9 keV 明显地出现了一个新峰,经计算其对应的  $d$  值对应着硫化锌的另一结构——岩盐矿结构的 RS(200)衍射峰,它是岩盐矿结构的最强衍射峰。这表明样品中的一部分硫化锌在 16.0 GPa 时由闪锌矿结构开始转变为岩盐矿结构。随着压力的继续增大,当压力升高到 21.0 GPa 时,从谱线中可以发现,在 19.7 keV 又出现了一个新峰,通过计算其对应的  $d$  值对应着硫化锌的岩盐矿结构的 RS(111)峰,同时 RS(200)变得很强,说明随着压力的不断升高,更多的闪锌矿结构转变为岩盐矿结构,也说明从闪锌矿结构转变为岩盐矿结构,存在一个转变过程。直到压力达到 33.3 GPa 最高压力时,岩盐矿结构一直存在。

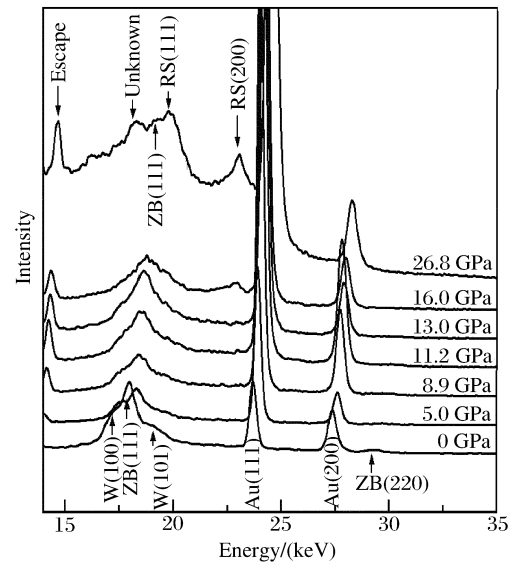


图 1 加压过程中纳米硫化锌壳在不同压强下的 EDXD 谱线

Fig. 1 EDXD spectra of the sample under different pressure (pressure increasing)

现在分析闪锌矿结构的 ZB(111)峰,发现在 21.0 GPa 之前一直存在。随着压力的继续增大,直到 33.3 GPa 最高压力时此峰一直存在。通过分析该峰  $d$  值随压力变化的规律,发现在 21.0 GPa 前,压缩率保持不变,超过 21.0 GPa 压缩率明显变小,这说明该峰在 21.0 GPa 之前是闪锌矿结构的 ZB(111)峰,之后属于其它结构。根据他人对体材料和纳米颗粒硫化锌的研究表明,通常在 20.0 GPa 左右,闪锌矿结构完全转变为岩盐矿结构,即 20.0 GPa 以上岩盐矿结构是一纯相。该结果支持了上述分析。

特别注意的是当压力达到 17.5 GPa 时,从谱图中可以发现在 17.9 keV 左右又出现了一个新峰,通过计算其对应的  $d$  值发现,该衍射峰不属于硫化锌的三种结构中的任何一个,是一个未知的衍射峰。而且该峰还随压力升高向  $d$  值减小的方向移动,强度明显增加,分析其随压力的变化,发现其压缩率与闪锌矿结构的 ZB(111)峰在 21.0 GPa 之后的压缩率相近,由此判断这两个衍射峰均属于未知的衍射峰。

通过分析,认为未知新峰出现的原因可能有两点:第一,许多理论计算预言硫化锌在由纤锌矿结构向闪锌矿结构变化的中间压力点存在朱砂相(Cinnabar)亚稳相,由于样品形状的特殊性,在较高的压力出现这个亚稳相的可能性也是存在的。由于朱砂相结构在实验中一直没有被发现,理论计算也没给出具体的结构。而本实验中又只给出两个衍射峰,很难由此判断一个新结构,因此这只是可能性的一种。第二,从  $d$  值看,两个衍射峰均接近于 ZB(111)的  $d$  值。由于样品形状的特殊性,是由硫化锌纳米颗粒通过相互作用自组织形成的硫化锌纳米球壳,因此存在很多界面,在加压时界面处使晶格发生畸变所致。

图 2 给出的是卸压时样品的 EDXD 谱图。对比图 1 和图 2 可以发现,卸压时结构的变化过程正好是加压时的反过程,表明硫化锌的结构变化经历了相同的变化过程。随着压力的降低,在 33.3 GPa 下的岩盐矿结构和未知结构的硫化锌又变回由纤锌矿结构和闪锌矿结构共存的硫化锌。而且从两个零压力点的峰的相对强度的比较看,两个峰是完全一样的。这表明原来常压下的纤锌矿结构和闪锌矿结构的硫化锌在很高的压力下发生相变后,在卸压到常压时,又各自恢复到自身原来的结构。这说明硫化锌的结构相变是一个可逆相变。

明显地,可以发现在卸压时发生相变的压力比加压过程中的相变压力低,通过对比可以发现,卸压时 13.0 GPa 时的峰和加压时 21.0 GPa 的峰形状基本一样。这是由于,卸压其实是压力释放的过程,当实验时卸压过快时,处于样品表面的压标物质先释放压力,处于深部的样品就需要相对较长的时间释放压力。由于本次实验机时比较紧张,没有时间缓慢卸压和采谱,所以卸压过程中的具体压力值只是参考,过程的变化更有意义。

## 4 结论

通过上述实验得出以下几点结论:纳米硫化锌空心球是由纤锌矿结构和闪锌矿结构的硫化锌共同组成的,闪锌矿结构的硫化锌占了大部分;在 33.3 GPa 范围内,纳米硫化锌空心球经历了由闪锌矿和纤锌矿共存结构,到纯的闪锌矿相,再到岩盐矿相的相变历程,这一历程与体结构、纳米颗粒相变过程一致;该相变过程是可逆的;纳米硫化锌空心球在 11.2 GPa 发生向闪锌矿相变,由原来的闪锌矿结构和纤锌矿结构共存的硫化锌变为纯闪锌矿结构的硫化锌,且存在一转变过程;在 16.0 GPa 时硫化锌发生了由闪锌矿结构向岩盐矿结构的相变,这一相变压力和纳米硫化锌颗粒的相变压力相近,在 21.0 GPa 相变完成,存在一转变过程;首次发现了在高于 17.5 GPa 的压力范围存在未知结构,直到 33.3 GPa 时仍存在。

特别感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射室提供同步辐射光源。

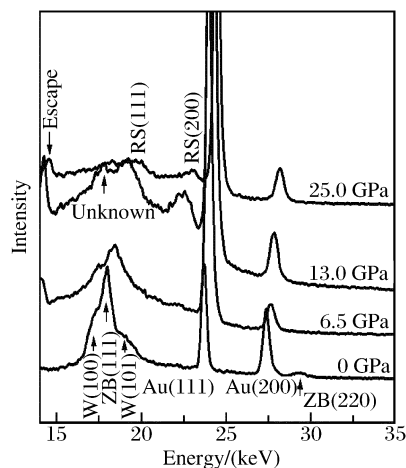


图 2 卸压过程中纳米硫化锌壳在不同压强下的 EDXD 谱线

Fig. 2 EDXD spectra of the sample under different pressure (pressure releasing)

## References:

- [1] Desgreniers S, Beaulieu L, Lepage I. Pressure-Induced Structural Changes in ZnS [J]. *Phys Rev B*, 2000, 61: 8726–8733.
- [2] Qteish A, Jafar M A, Nazzal A. The Instability of the Cinnabar Phase of ZnS under High Pressure [J]. *J Phys: Condens Matter*, 1998, 10: 5069–5075.
- [3] Uchino M, Mashimo T, Kodama T, 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: 827–837.
- [4] 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: 821–825.
- [5] Nazzal A, Qteish A. *Ab initio* Pseudopotential Study of the Structural Phase Transformations of ZnS under High Pressure [J]. *Phys Rev B*, 1996, 53: 8262–8266.
- [6] Qteish A. Self-Interaction-Corrected Local Density Approximation Pseudopotential Calculation of the Structural Phase Transformations of ZnO and ZnS under High Pressure [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2000, 12: 5639–5653.
- [7] Qteish A, Parrinello M. Stability and Structural Properties of the SC16 Phase of ZnS under High Pressure [J]. *Phys Rev B*, 2000, 61: 6521–6524.
- [8] Hanzawa H, Kobayashi M, Matsuda O, et al. Temperature Dependence of Photoluminescence in Mn-Doped ZnS Retrieved after the Pressure-Induced Structural Phase Transition [J]. *Phys Status Solid I A*, 1999, 175: 715–724.
- [9] Jiang J Z, Gerward L, Frost D, et al. Grain-Size Effect on Pressure-Induced Semiconductor-to-Metal Transition in ZnS [J]. *J Appl Phys*, 1999, 86: 6608–6610.
- [10] Pan Y W, Qu S C, Dong S S, et al. An Investigation on the Pressure-Induced Phase Transition of Nanocrystalline ZnS [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 10487–10490.
- [11] Pan Y W, Qu S C, Cui Q L, et al. Pressure-Induced Phase Transition of Nanocrystalline Zinc Sulfide [J]. *High Energy Physics and Nuclear Physics*, 2001, 25: 58–61. (in Chinese)  
潘跃武, 曲胜春, 崔启良, 等. ZnS:Eu 纳米晶的高压相变研究 [J]. *高能物理与核物理*, 2001, 25: 58–61.
- [12] Pan Y W, Qu S C, Gao C X, et al. Structural Phase Transformation of ZnS Nanocrystalline under High Pressure [J]. *Chinese Physics Letters*, 2004, 21: 67–69.
- [13] Ji Y L, Guo L, Xu H B, et al. Synthesis and Phase Transition under Ultra-High Pressure of ZnS Nanoparticles Modified by Sodium bis(2-Ethylhexyl) Sulfosuccinate [J]. *Physica Status Solid I A*, 2003, 198: 210–214.
- [14] Qadri S B, Skelton E F, Dinsmore A D, et al. The Effect of Particle Size on the Structural Transitions in Zinc Sulfide [J]. *J Appl Phys*, 2001, 89: 115–119.

## Pressure Induced Phase Transition of Nano Zinc Sulfide Shell

WANG Lin<sup>1</sup>, LIU Bing-Bing<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, HOU Yuan-Yuan<sup>1</sup>, AI Xiao-Lei<sup>1</sup>,  
PAN Yue-Wu<sup>1</sup>, CUI Qi-Liang<sup>1</sup>, ZOU Guang-Tian<sup>1</sup>, LIU Hong-Jiang<sup>2</sup>,  
NI Yong-Hong<sup>2</sup>, XU Zheng<sup>2</sup>, LI Yan-Chun<sup>3</sup>, LI Xiao-Dong<sup>3</sup>, LIU Jing<sup>3</sup>

- (1. *National Lab of Superhard Materials of Jilin University, Changchun 130012, China;*
- 2. National Chemical Lab of Nanjing University, Nanjing 210093, China;*
- 3. Institute of High Energy of Chinese Science Academe, Beijing 10023, China)*

**Abstract:** In situ energy dispersive X-ray diffraction measurements on nano zinc sulfide shell have been carried out by using diamond anvil cell with synchrotron radiation. The highest pressure is 33.3 GPa in the experiment. The raw materials contain two structures of ZnS, which are wurtzite and zinc blende respectively. With increasing pressure, the wurtzite structure was transformed to zinc blende structure at 11.2 GPa. A phase transition from zinc blende structure to rocksalt structure occurred as the pressure reached to 16.0 GPa. Two unknown diffraction peaks were found in the range of pressure from 17.5 GPa to 21.0 GPa. The rocksalt structure existed as the pressure reached to 33.3 GPa. Both of the phase transitions are reversible.

**Key words:** nano zinc sulfide shell; high pressure; phase transition; synchrotron radiation