

# 氧化锌纳米晶高压下的晶粒演化和性能<sup>\*</sup>

邵光杰<sup>1)</sup> 秦秀娟<sup>1)†</sup> 刘日平<sup>1)</sup> 王文魁<sup>1)‡</sup> 姚玉书<sup>2)</sup>

1) 燕山大学亚稳材料科学与技术重点实验室, 秦皇岛 066004)

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 3 月 1 日收到; 2005 年 3 月 31 日收到修改稿)

用 GS-1B 型六面顶压机研究了 ZnO 纳米晶高压下的晶粒演化和性能, 用 X 射线衍射仪和场发射扫描电子显微镜对高压样品的晶粒尺寸、微观形貌进行了表征. 结果表明, 高压下 ZnO 纳米晶存在压致晶粒碎化效应. 硬度和伏安特性实验表明, 高压调制后样品的显微硬度约是常压烧结样品硬度的 2.3 倍, 非线性伏安特性明显优于常压烧结样品.

关键词: 氧化锌纳米晶, 高压, 压致碎化, 非线性伏安特性

PACC: 8120E, 8140, 8140R

## 1. 引言

纳米 ZnO 以纳米材料和重要半导体氧化物两方面的完美结合吸引了广大的科研工作者, 使纳米 ZnO 的研究成为热门课题<sup>[1-5]</sup>. 但关于高压下纳米 ZnO 的晶粒演化及性能的研究很少. 高压是合成新材料和探索调制现有材料性能的最有力的手段之一<sup>[6,7]</sup>, 作为一种极端的物理条件, 高压能够有效地改变物质的原子间距和原子壳层状态, 特别是可以有效地改变对纳米固体的结构和性质起决定性作用的界面原子状态. 因此, 研究清楚压力的作用规律, 可以为纳米固体材料的宏观成型工艺的选取, 保留和截取不同效应提供临界条件参数, 为材料的使用设计提供科学的依据, 具有重要的实际意义<sup>[8]</sup>.

## 2. 实验

将均匀沉淀法合成的纳米 ZnO (400℃ 热分解, 平均粒径 20 nm)<sup>[9]</sup>, 精确称重后预压成  $\phi 6 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的试样, 氯化钠包覆, 在 GS-1B 型六面顶压机上进行高压实验, 叶腊石密封传压, 样品组装如图 1 所示. 用 MDI/JADE5 X 射线衍射仪 (Cu 靶) 测定高压处理后块状样品的晶粒尺寸. 用 XL30S-FEG 场发

射扫描电子显微镜观察高压样品的微观形貌. 利用阿基米德原理在无水乙醇中测定样品密度. 用 HVS-100 数显显微硬度计测定样品的显微硬度. 用 MY-1 型三参数测试仪测定样品小电流特性.

## 3. 结果与讨论

将预压成型的纳米 ZnO 试样按图 1 组装, 在 1—6 GPa 压力范围内进行试验, 高压后的试样在 300℃ 退火 2 h 以消除应力, X 射线衍射分析结果如图 2 3 所示.

由图 2 可以看出冷高压处理后样品的 X 射线衍射图与初始粉体的 X 射线衍射图相同, 表明在 1—6 GPa 冷高压处理过程中纳米氧化锌没有发生相变. 但样品的 X 射线衍射峰存在宽化, 说明样品尺寸明显变小. 考虑高压条件, X 射线衍射峰的宽化效应是由晶粒度细化和显微应力共同引起的, 利用公式<sup>[10]</sup>

$$\beta \cos \theta / \lambda = K/D + 4\delta d/d \times \sin \theta / \lambda, \quad (1)$$

式中  $\beta$  为衍射峰的半高宽值,  $K$  为比例常数 (纳米材料取 0.89),  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $D$  为晶粒的平均尺寸,  $\theta$  为衍射角 ( $4\delta d/d$ ) 为显微应力产生的效应. 将  $(\beta \cos \theta / \lambda)$  对  $(\sin \theta / \lambda)$  绘成关系曲线, 则可得到斜率为  $(4\delta d/d)$ , 截距为  $(K/D)$  的直线, 因而可分开这两种效应. 用该方法计算出冷高压样品的晶粒尺寸

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号 50171059, 50325103) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: qinxj@ysu.edu.cn

如图4所示.

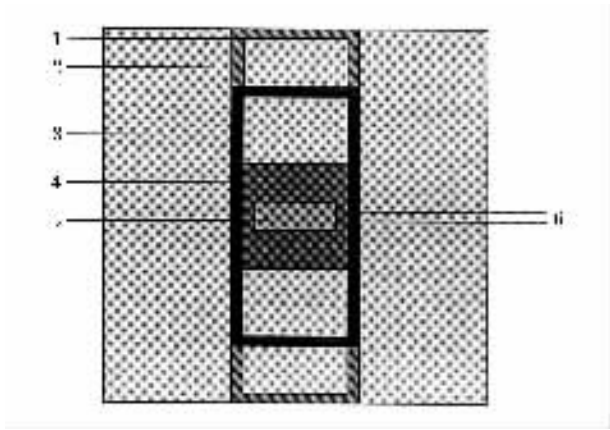


图 1 高压试样组装图 1. 导电垫圈 2. 叶蜡石 3. 石墨炉; 4. 氯化钠 5. 试样 6. 热电偶

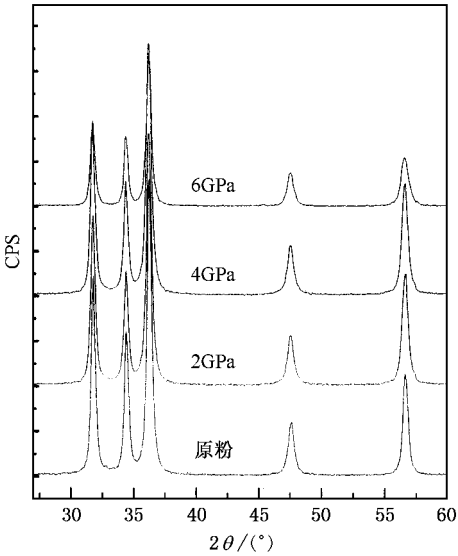


图 2 ZnO 纳米粉体及高压 ZnO 样品的 XRD 图

由图 3、图 4 的实验结果可以看出 ,冷高压样品退火前后的晶粒尺寸几乎没有变化 .这意味着高压下纳米粒子的显微应力非常小 ,可以忽略.

图 5 是利用场发射扫描电镜观察高压样品断口形貌的照片 .电镜照片显示高压下 ZnO 纳米材料存在明显的压致晶粒碎化效应 .由电镜照片获得的 2 GPa 4 GPa 6 GPa 高压下氧化锌的晶粒尺寸分别为 18 nm ,16 nm ,13 nm .与利用 X 射线衍射计算的结果是一致的 .冷高压下 ZnO 纳米固体中存在的压致晶粒碎化现象为我们提供了一种用物理手段制备具有清洁界面的、尺寸均匀的纳米金属氧化物固体材料的方法 .

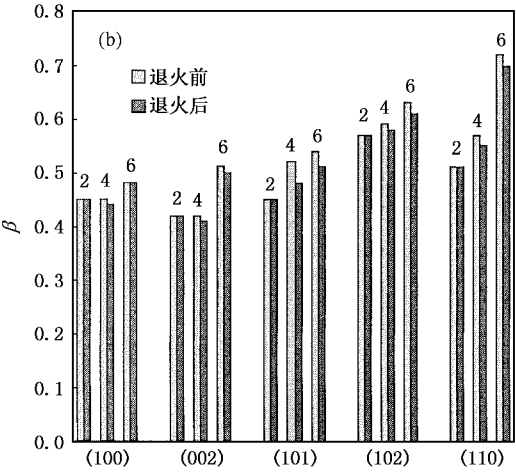
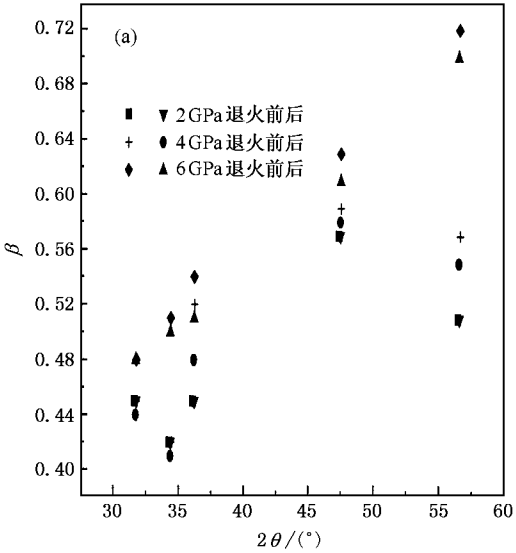


图 3 ( a )高压及退火后 ZnO 样品的半高宽图 ( b )高压及退火后各晶面的半高宽变化

为了进一步了解 ZnO 纳米晶高压下的压致晶粒碎化效应对样品性能的影响 ,测定了样品的相对密度、显微硬度和伏安特性曲线 .图 6 是样品的相对密度和显微硬度随压力的变化曲线 .显然 ,随压力的增大 ,样品的相对密度升高 ,在 6 GPa 下 ,样品的相对密度是 83% .显微硬度曲线表明 ,随压力增大样品的硬度迅速增加 .块体材料的硬度  $H$  应该决定于两部分 :孔隙处硬度和纳米颗粒硬度 ,按照文献 [ 11 ,12 ] 的理论 ,块体的总硬度等于这两部分硬度的几何平均 ,即

$$H = (H_{\text{孔隙}}^m \times H_{\text{颗粒}}^n)^{1/(m+n)}, \tag{2}$$

这里  $m, n$  是单位体积内孔隙率和纳米颗粒占居率 .由于较弱的作用力 ,孔隙处硬度  $H_{\text{孔隙}}$  远小于纳米颗粒硬度  $H_{\text{颗粒}}$  .随着压力的增大 ,样品的相对密度升

高晶粒尺寸减小,因此,单位体积内孔隙率降低纳米颗粒占居率升高,样品的硬度迅速增加.6 GPa 下,样品的显微硬度为 380(合 3.8 GPa)约是常压烧结样品硬度 168 的 2.3 倍<sup>[13]</sup>.

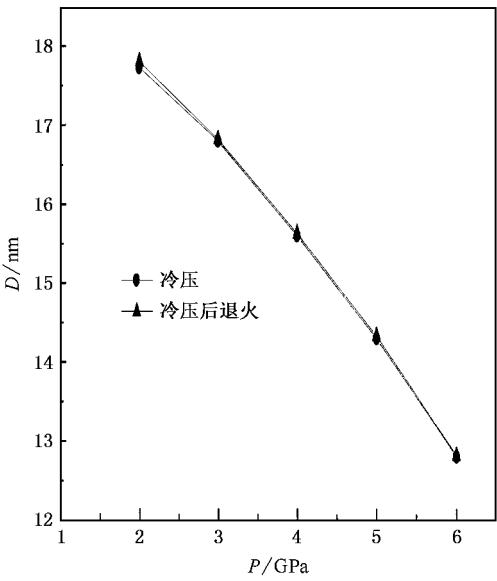


图 4 压力对 ZnO 纳米晶晶粒尺寸的影响

图 7 是高压样品的伏安特性曲线.可以看出,高压调制后的纳米氧化锌样品具有很好的非线性伏安特性.样品的相对密度越高晶粒尺寸越小,纳米氧化锌的非线性伏安特性越强.

图 8 是纳米氧化锌常压烧结和高压调制后样品的伏安特性比较.不难看出,高压调制后样品比常压烧结样品的非线性伏安特性强.常压烧结样品所施加电压大于 15 V 时曲线呈现出非线性,而高压调制的样品施加电压大于 7 V 时曲线就呈现出非线性.这表明高压调制样品的压敏电压更低.

氧化锌的非线性效应可用晶界层的双肖特基势垒模型来解释.根据 Mahan 等人提出的双肖特基势垒模型,肖特基势垒高度  $\phi_B$  可表示为

$$\phi_B = \frac{e^2 N_s^2}{2\epsilon_r \epsilon_0 N_d} \tag{3}$$

式中  $N_s$  为表面态密度; $N_d$  为晶粒中的施主浓度; $e$  为电子电荷; $\epsilon_r$  为相对介电常数; $\epsilon_0$  为真空介电常数; $\phi_B$  为肖特基势垒高度,它与热激发的电流密度相关.

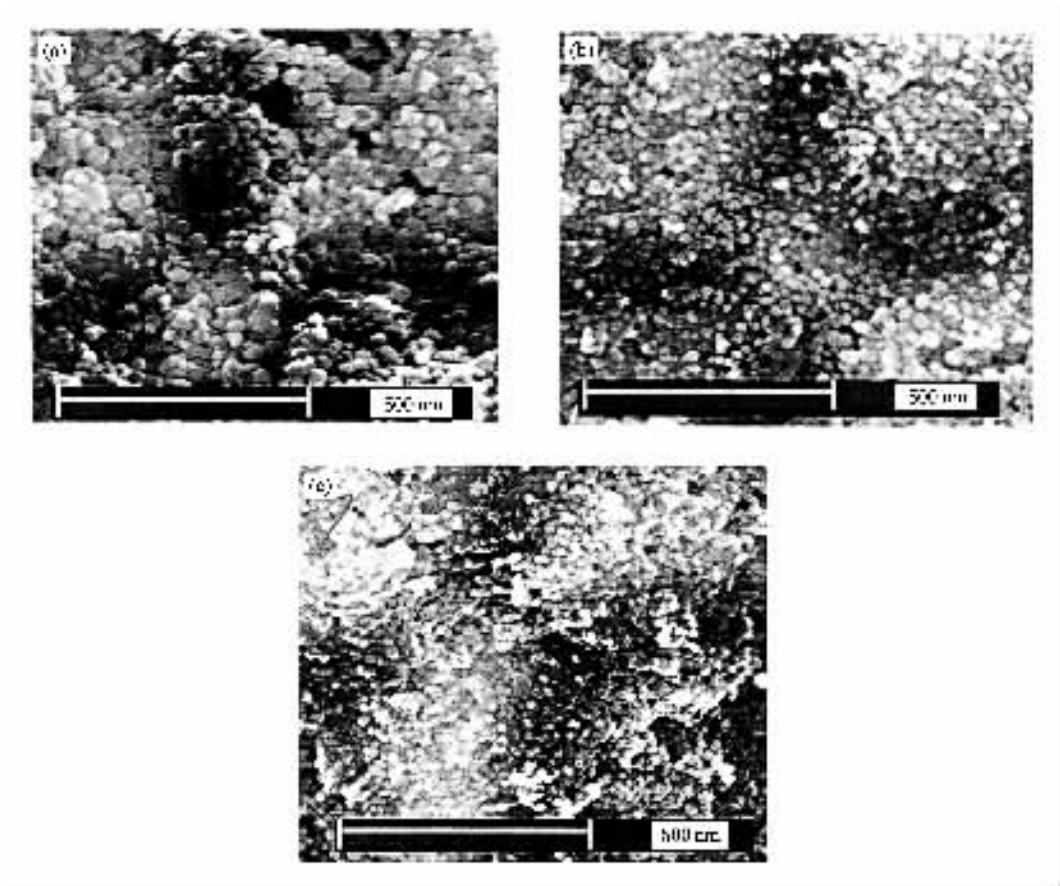


图 5 利用场发射扫描电镜观察高压样品的断口形貌 (a) 2 GPa (b) 4 GPa (c) 6 GPa

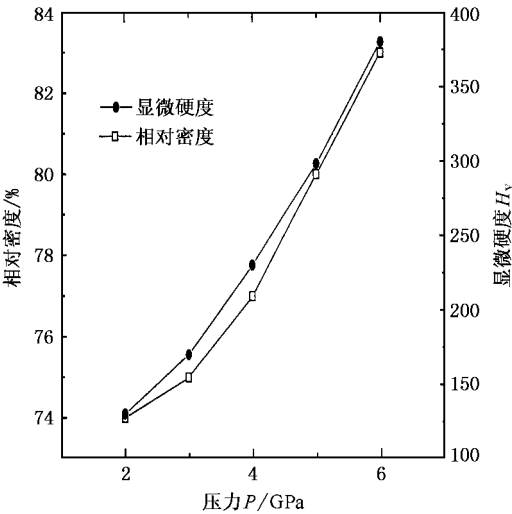


图 6 样品相对密度和显微硬度与压力的关系

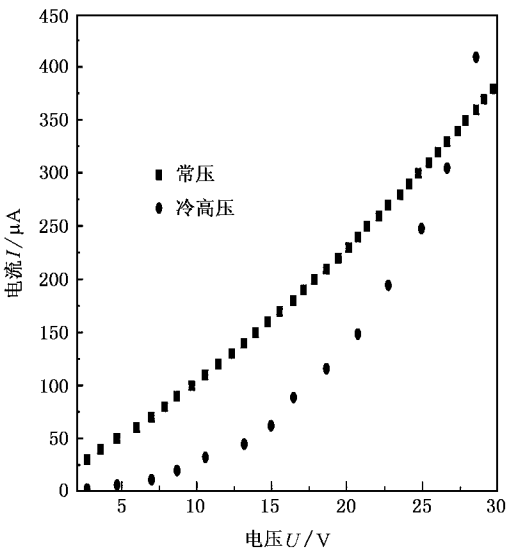


图 8 常压和高压样品的伏安特性曲线比较

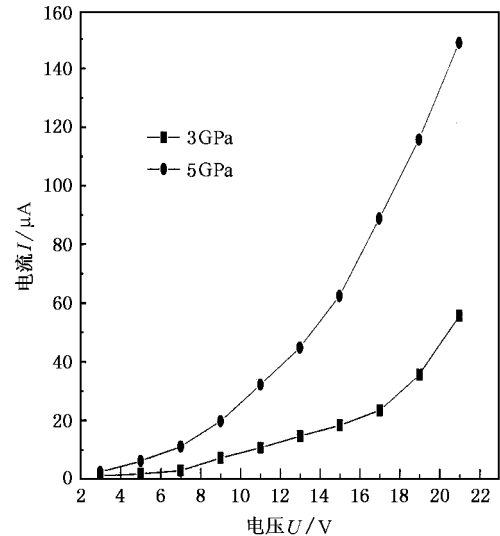


图 7 高压样品的伏安特性曲线

小电流区的热激发电流密度  $J$  的表达式如下<sup>[14]</sup>：

$$J = J_0 \exp[-(\phi_B - \beta E^{1/2})/kT] \quad (4)$$

式中  $J_0$  和  $\beta$  为常量.显然,  $\phi_B$  直接决定压敏性能,

尤其是小电流区的电性能.由(3)式可知,  $N_d$  的减小可使  $\phi_B$  增大.对于高压条件,由于 ZnO 纳米晶存在压致晶粒碎化效应,随着压力的升高,样品的晶粒尺寸减小,这意味着在单位体积内晶界相比比例的大幅度增大和晶粒相比比例的显著减小.因此,晶粒的施主浓度降低,肖特基势垒高度  $\phi_B$  增加.根据空穴诱导隧道击穿理论,这会导致非线性性能的提高<sup>[15]</sup>.所以,高压调制后样品的显微硬度和非线性伏安特征大幅度提高主要都是由于压致晶粒碎化效应所引起的.

4. 结 论

- 1. 高压下氧化锌纳米晶体中存在压致晶粒碎化效应.
- 2. 高压调制后样品的显微硬度显著提高.
- 3. 高压调制样品的非线性伏安特性更加显著,压敏电压降低.

[ 1 ] Chooptun S , Vispute R D , Noch W *et al.* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3947

[ 2 ] Cao H , Xu J Y , Zhang D Z *et al.* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5584

[ 3 ] Cao H , Wu J Y , Ong H C *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2278

[ 4 ] Pan Z W , Dai Z R , Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947

[ 5 ] Huang M H , Mao S , Feick H *et al* 2001 *Science* **292** 1897

[ 6 ] Zhang J , Bai H Y , Chen Z J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 342 ( in Chinese ) 张 杰、白海洋、陈兆甲等 2002 物理学报 **51** 342 ]

[ 7 ] Wu X , Qin Sh , Wu Z Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1967 ( in Chinese ) 巫 翔、秦 善、吴自玉等 2004 物理学报 **53** 1967 ]

[ 8 ] Sui Y 1995 *Thesis for a Doctor 's Degree* ( Jilin University ) p10 [ 隋 郁 1995 博士学位论文( 吉林大学 )p10 ]

[ 9 ] Qin X J , Shao G J 2001 " *High Tech-2001* " *International Seminar Proceeding* ( Russia : Krasnoyarsk ) p70

[ 10 ] Wang F H , Wu Z Q 1990 *Experimental method of solid physics*

- ( Beijing : Higher education press ) p28 ( in Chinese ) [ 王福华、吴自清 1990 固体物理实验方法 ( 北京 : 高教出版社 ) p28 ]
- [ 11 ] Gao F M , He J L , Wu E D *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 015502
- [ 12 ] Gao F M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 094113
- [ 13 ] Qin X J , Shao G J , Liu R P , Wang W K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2409 ( in Chinese ) [ 秦秀娟、邵光杰、刘日平、王文魁 2005 物理学报 **54** 2409 ]
- [ 14 ] Li Sh T 1990 *Grain boundary character and oxide additive of ZnO ceramics* ( Xi ' an : Xian traffic university ) p98 ( in Chinese ) [ 李盛涛 1990 氧化锌陶瓷晶界性质与氧化物添加剂 西安 : 西安交通大学 p98 ]
- [ 15 ] Li C P , Wang Y F , Chen H C , Su W B 2001 *Journal of Inorganic Materials* **16** 723 ( in Chinese ) [ 李长鹏、王矜奉、陈洪存、苏文斌 2001 无机材料学报 **16** 723 ]

## Grain fragmentation and property modification of nanocrystalline ZnO under high pressure \*

Shao Guang-Jie<sup>1)</sup> Qin Xiu-Juan<sup>1)</sup> Liu Ri-Ping<sup>1)</sup> Wang Wen-Kui<sup>1 2)</sup> Yao Yu-Shu<sup>2)</sup>

1) ( Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology , Yanshan University , Qinhuangdao 066004 , China )

2) ( Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 1 March 2005 ; revised manuscript received 31 March 2005 )

### Abstract

Grain fragmentation and property modification of nanocrystalline ZnO under high pressure were studied on CS-1B 6 × 8000 kN cubic high pressure apparatus. Grain size and microstructure of the samples have been characterized by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. The results show that the significant grain fragmentation phenomenon occurs inside the crystallites. Experimental results on hardness and the current-voltage characteristics indicate that micro-hardness of the samples after high pressure is 2.3 times that of the samples sintered at atmospheric pressure and the nonlinear current-voltage characteristics is obviously better than that of the latter.

**Keywords :** ZnO nanocrystals , high pressure , pressureinduced grain fragmentation , nonlinear current-voltage characteristics

**PACC :** 8120E , 8140 , 8140R

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50171059 , 50325103 ).