

# 高性能 ZnO 纳米块体材料的制备及其 拉曼光谱学特征\*

秦秀娟<sup>1,2)†</sup> 邵光杰<sup>1)</sup> 刘日平<sup>1)</sup> 王文魁<sup>1,3)</sup> 姚玉书<sup>3)</sup> 孟惠民<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) 北京科技大学材料学院, 北京 100080)

3) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 12 月 14 日收到, 2006 年 2 月 8 日收到修改稿)

利用六面顶高压设备制备了高密度、低脆性、纳米级的 ZnO 块体材料, 用 MDI/JADE5 X 射线衍射仪(Cu 靶)和 XL30S-FEG 场发射扫描电子显微镜对高压样品的相组成、晶粒尺寸及微观形貌进行了表征. 利用 E55 + FRA106/5 傅里叶变换激光拉曼光谱仪通过 ZnO 块体样品位于 50—500 $\text{cm}^{-1}$  之内的拉曼光谱, 研究了极性半导体纳米材料的拉曼光谱学特征. 发现在极性半导体 ZnO 纳米块体材料中, 没有出现明显的尺寸限制效应.

关键词: ZnO 纳米块体, 拉曼光谱, 尺寸限制效应

PACC: 8120E, 8140, 8140R

## 1. 引言

自 1968 年日本松下电器公司研制成功以氧化锌为主体的陶瓷压敏电阻器以来, 氧化锌陶瓷压敏电阻器的研究和应用得到了迅速发展, 已广泛应用于电子、信息、自动化、半导体器件和航天器件等领域. 与传统的碳化硅、硒和硅等压敏电阻相比, ZnO 压敏电阻具有非线性系数高、浪涌吸收能力强、响应速度快等显著优点<sup>[1]</sup>. ZnO 陶瓷是典型的由晶粒大小、晶界结构控制其宏观性能的材料. 晶粒的细化, 晶界数量的大幅度增加, 可提高氧化锌压敏电阻器的电性能, 使材料的强度、韧性和超塑性大为提高, 并对材料的电、热、光学等性能产生重要影响. 研究表明 ZnO 纳米陶瓷显示出与普通 ZnO 陶瓷不同的性能<sup>[2,3]</sup>. 然而, 由于纳米粉体晶粒尺寸较小, 具有巨大的表面积, 因此, 烧结时采用常规方法容易造成在成型和烧结过程中出现诸如坯体开裂、压块回弹等不同于常规粉体制备的现象. 目前的文献中, 还很难同时获得高致密度、纳米级的 ZnO 块体材料<sup>[2,4]</sup>. 采用高压技术有望解决这一难题. 我们利用六面顶高压设备在特定条件下制备出了高密度、低脆性、纳米

级的 ZnO 块体材料, 用 MDI/JADE5 X 射线衍射仪(Cu 靶)和 XL30S-FEG 场发射扫描电子显微镜对高压样品的相组成、晶粒尺寸及微观形貌进行了表征.

拉曼光谱学能给出丰富的有关晶态状况以及元激发的结构和运动、晶体缺陷和相变等信息, 已经成为研究材料微结构的便捷手段之一<sup>—[5,6]</sup>. 在纳米体系中, 尺寸限制效应是它的基本效应之一, 尺寸限制效应是由于不在布里渊区中心的声子也对拉曼谱有贡献而引起的<sup>[7]</sup>. 对于拉曼光谱, 尺寸限制效应主要表现为随体系尺寸减小, 拉曼频率和谱线将产生移动和展宽<sup>[7-9]</sup>. 通过以前各种非极性晶体的拉曼谱研究得到, 相比 TO 模和 E<sub>2</sub> 模, LO 模对尺寸限制效应和共振拉曼效应更为敏感<sup>[7]</sup>. 但是不能确认在极性晶体中是否也会这样. 本文利用德国 BRUKER 公司生产的 E55 + FRA106/5 型傅里叶变换激光拉曼光谱仪通过 ZnO 块体样品位于 50—500 $\text{cm}^{-1}$  之内的拉曼谱, 研究了极性半导体纳米材料的拉曼光谱学特征.

## 2. 实 验

将均匀沉淀法合成的纳米 ZnO(400℃热分解,

\* 国家自然科学基金(批准号 50472050)和河北省教委基金资助项目(批准号 2005309)资助的课题.

† E-mail: qinxj@ysu.edu.cn

平均粒径  $20\text{nm}$  )<sup>[10]</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,旁热式组装,叶腊石密封传压,用镍铬-镍铝热电偶测温.热高压实验的机制为先加压,后升温,升温速率  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ,达到预定的温度和压力后,保压保温  $10\text{min}$ ,然后保压淬火至室温,最后卸压取出样品.经高压处理后的样品为  $\phi 5.5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$  的块状体.所有块体样品用砂纸将表面打磨光滑,超声清洗后干燥备用.拉曼光谱实验采用  $633\text{nm}$  的激发波长,扫描时间  $5\text{min}$ ,对于峰值过小的

情况,采用了延长扫描时间到两个小时的方法.

### 3. 结果与讨论

通常,高压下纳米晶的晶粒变化有两种情况:一是施加外压促进纳米晶粒生长;二是高压下产生的压致晶粒碎化<sup>[11,12]</sup>.室温  $1\text{—}6\text{GPa}$  高压下我们曾观察到 ZnO 纳米晶中存在压致晶粒碎化效应<sup>[13]</sup>.图 1 是用场发射扫描电镜观察  $300^\circ\text{C}$  不同压力下等温烧结合样品的断口形貌.如图所示,热高压实验研究表

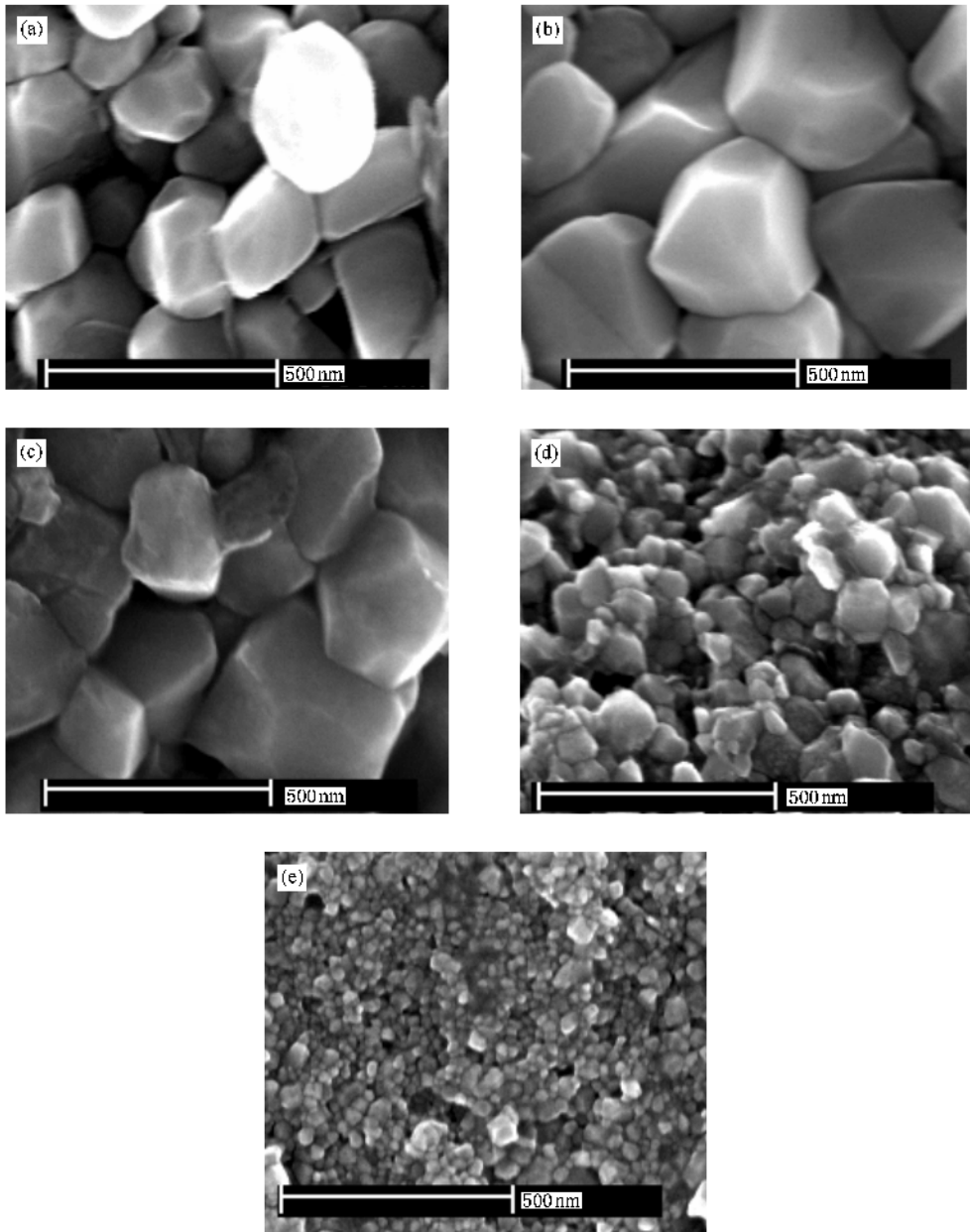


图 1 场发射扫描电镜观察不同高压下等温烧结合样品的断口形貌 (a)  $2\text{GPa}$ ,  $300^\circ\text{C}$  (b)  $3\text{GPa}$ ,  $300^\circ\text{C}$  (c)  $4\text{GPa}$ ,  $300^\circ\text{C}$  (d)  $5\text{GPa}$ ,  $300^\circ\text{C}$  (e)  $6\text{GPa}$ ,  $300^\circ\text{C}$

明, 300℃ 以下, 1—3GPa 相对较低压力下, 压力导致的晶粒碎化效应较弱, 施加外压促进纳米晶粒生长的趋势起了主导作用, 因此, 在 1—3GPa 压力范围内, 晶粒生长速率随压力的增加而增大, 表现为晶粒尺寸迅速长大(见图 1(a)(b)). 随着外加压力的进一步增加到 4—6GPa, 压力导致晶粒碎化效应愈加显著<sup>[13]</sup>, 虽然施加外压促进纳米晶粒生长, 但晶粒生长速率随着压力的增加明显减小(见图 1(c), (d)(e)). 到 300℃, 6GPa, 晶粒尺寸已在纳米量级. 到目前为止, 热高压下, 同一种纳米材料中晶粒长大和晶粒减小并存的现象并不多见. 利用 ZnO 在热高

压下的这种特性, 我们在 300℃, 6GPa 制得了晶粒尺寸在 40—50nm 的 ZnO 块体材料. 利用阿基米德原理测得样品的相对密度大于 99%, 用 HVS-100 数显微硬度计测得样品的显微硬度 420, 与理想致密 ZnO 材料的硬度 480 非常接近<sup>[14]</sup>. 硬度压痕与文献对比, ZnO 纳米块体材料的微观脆性为零级<sup>[15]</sup>.

进一步考察了 400—600℃ 纳米氧化锌高压下的晶粒生长行为. 图 2 是场发射扫描电镜观察的高压样品的断口形貌. 实验发现 300℃, 6GPa 的样品中呈现出晶粒碎化(图 1(e)), 而相同压力下 400℃, 500℃, 600℃ 的样品中没有产生晶粒碎化现象(图 2

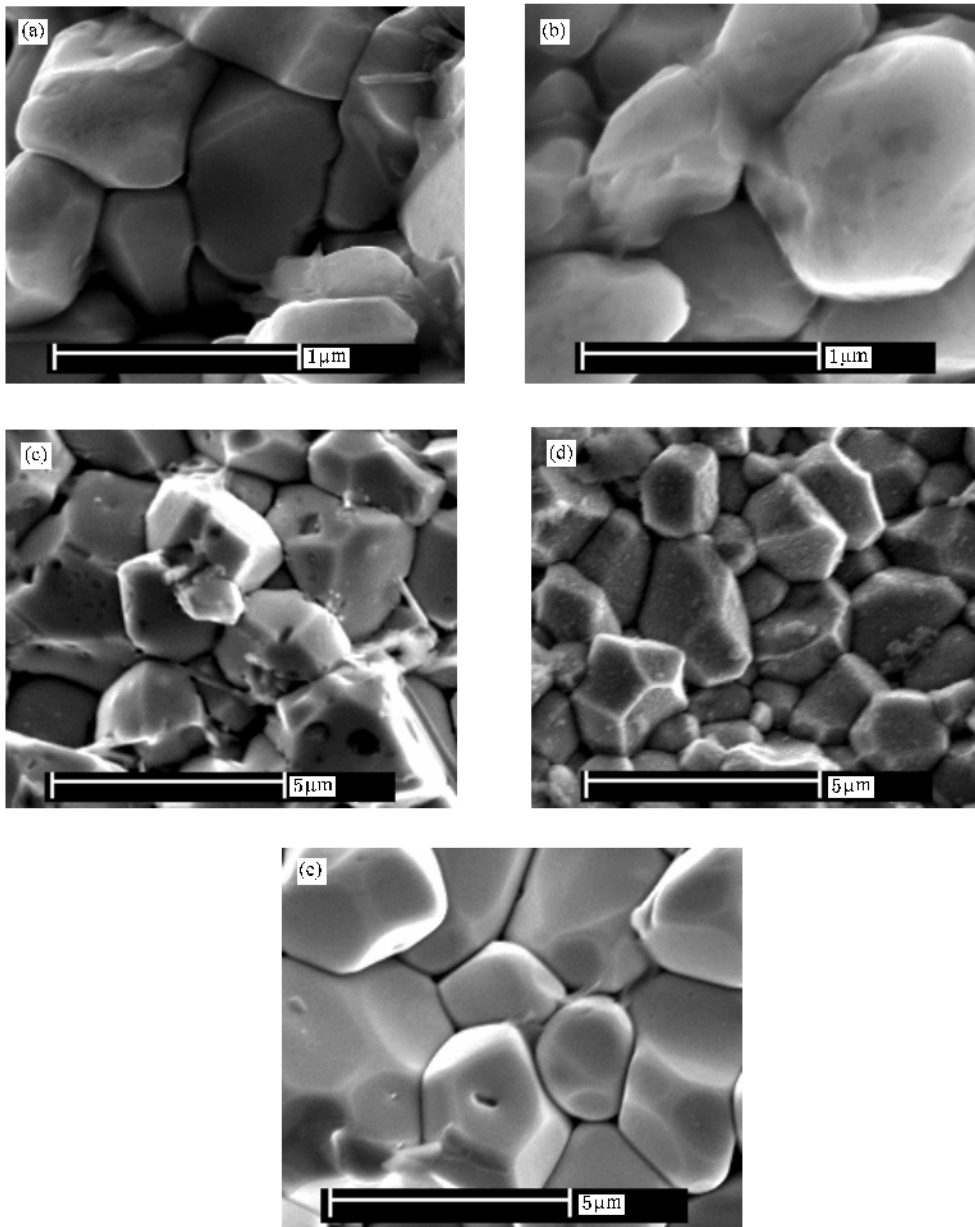


图 2 场发射扫描电镜观察高压样品的断口形貌 (a) 6GPa, 400℃ (b) 2GPa, 500℃ (c) 6GPa, 500℃ (d) 2GPa, 600℃ (e) 6GPa, 600℃

(a)(c)(e)). 同时,在同一温度(比如 500℃ 或 600℃)随着压力的增大,晶粒尺寸持续长大到几个微米,已经得不到 ZnO 纳米块体材料(图 2(b)(c)或(d)(e)).分析后认为 400℃ 以上 4—6GPa,高温、高压引起晶粒生长的共同作用远远超过了压力引起的晶粒碎化效应,因此,在 400℃ 以上高压下烧结 ZnO 纳米晶得不到纳米块体材料.

块体样品的拉曼光谱如图 3 所示.图 3 中 ZnO 各样品的晶粒尺寸如表 1 所示.常压烧结 ZnO 纳米块体样品的制备详见文献 [16],作为对比的粗晶样品是由市售的分析纯粉末压制成片.由图 3 看出,无论是高压烧结还是常压烧结,它们和粗晶 ZnO 样品的特征拉曼峰位基本相同,说明在实验条件下 ZnO 没有发生相变.图 4 是 6GPa,300℃ ZnO 纳米块体的 X 射线衍射谱,与 JCDPS 卡片 361451 号一一对应,证明是六方晶系纤锌矿结构,与拉曼光谱结论一致.拉曼光谱和 X 射线衍射谱均证实 6GPa,300℃ 获得的 ZnO 纳米块体是 ZnO 纳米晶中存在压致晶粒碎化效应的结果.

表 1 图 3 中各样品的平均晶粒尺寸

样品	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
晶粒尺寸/nm	650	550	500	450	70	45

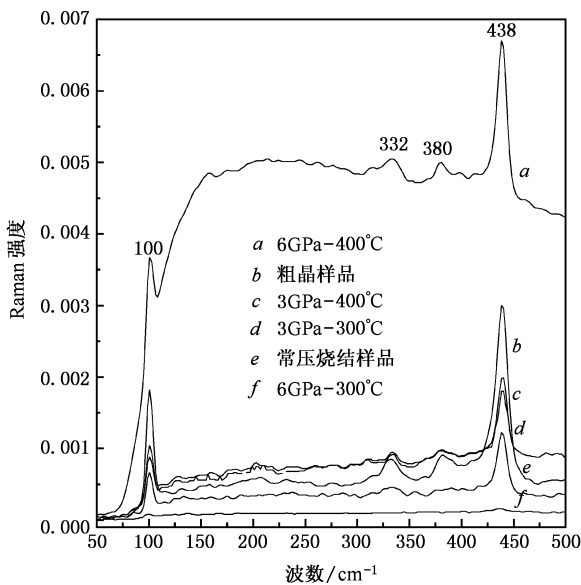


图 3 ZnO 块体样品的 Raman 光谱

由表 1 可知,样品 *a*, *b*, *c*, *d* 的晶粒尺寸都在微米级,样品 *e*, *f* 的晶粒尺寸在纳米级,它们按序依次递减.显然,谱线 *a*, *b*, *c*, *d* 的拉曼峰位是完全一致

的,只是样品的散射强度略有差异.曲线 *e*, *f* 是 ZnO 纳米块体样品的拉曼谱.*f* 谱线的散射强度很弱,为便于分析,单独做成图 5.

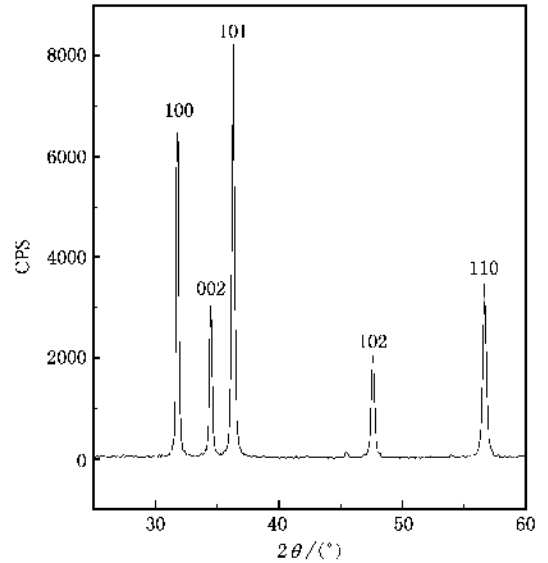


图 4 300℃,6GPa 样品的 XRD 谱

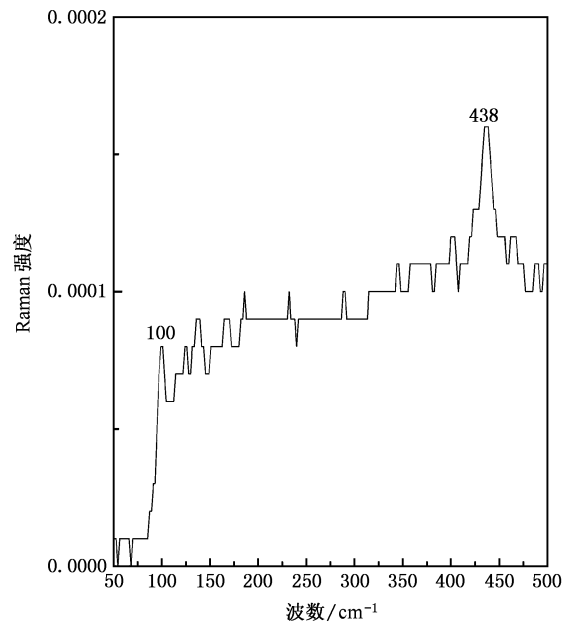


图 5 300℃,6GPa 样品的 Raman 光谱

比较图 3,图 5 中的谱线可以看出,所有谱线中信号最强的拉曼频率在 438cm<sup>-1</sup>,100cm<sup>-1</sup>处,被指认为 E<sub>2</sub> 模的拉曼峰在纳米材料中依然较强,没有出现拉曼频率的移动和显著的谱线展宽,说明只具有拉曼活性的 E<sub>2</sub> 模对材料的尺寸效应并不敏感.拉曼频率在 332cm<sup>-1</sup>处,被指认为 3E<sub>2</sub> 模的拉曼峰在纳米

材料  $e$  的谱线中已经减弱,在样品  $f$  的谱线中已经观察不到了,分析认为,由 3 个低频  $E_2$  模形成的  $3E_2$  模在纳米材料中强度被减弱直至湮没.拉曼频率在  $380\text{cm}^{-1}$  处,被指认为  $A_{1T}$  模的拉曼峰在纳米材料中没有出现,原因同  $3E_2$  模.  $\text{ZnO}$  不同对称性的一阶(基)模的频率及其指认如表 2 所示.

表 2  $\text{ZnO}$  不同对称性的一阶(基)模的频率及其指认

模	$E_2$	$2E_2$	$3E_2$	$A_{1T}$	$E_{1T}$	$E_2$	$A_{1L}$	$E_{1L}$
	101	208	332	380	407	437	574	$583^{[7,18]}$
频率/ $\text{cm}^{-1}$	99	—	—	382	414	439	574	$580^{[17]}$
	100	—	332	380		$438^{[本工作]}$		

在  $\text{ZnO}$  纳米块体样品  $e, f$  的谱线中,我们观察到各频率拉曼峰的强度与粗晶样品的谱线相比都变得低矮平缓,特别是样品  $f$  的谱线,由于高压下压致晶粒碎化效应导致样品中的缺陷浓度增大<sup>[11]</sup>,拉曼散射强度减弱,使得样品  $f$  在扫描 5min 后得到的谱线几乎是一条直线(见图 3),延长扫描时间 2h 后得到的谱线才出现较弱的峰(见图 5).纳米体系中,拉曼谱线的展宽正是尺寸限制效应的一种体现<sup>[13]</sup>.但是,尺寸限制效应的另一种表现,拉曼频率的移动(蓝移)却没有观察到.  $\text{ZnO}$  是极性半导体材料,不

同于非极性半导体,存在很强的长程库仑作用.如果库仑作用范围估计在  $10\text{--}100\text{nm}$  量级<sup>[19]</sup>,那么,对于块状材料,原子离子排列的周期性基本不受库仑作用的干扰.但是到了纳米尺度,材料的尺度与库仑作用距离在同一量级,离子的排列与振动将受到极大干扰.于是,传统意义上的周期性排列实际上不再存在,也就是长程有序不再存在.而因为近邻原子间的排列尺寸在  $0.1\text{nm}$ <sup>[20]</sup>,因而,可以把原子看成依然在一个均匀场中,表征近邻原子排列特性的短程序依然保持.结果,拉曼散射不再具有长程有序的特点,而像非晶那样只反映短程序的散射特征;建立在宏观晶体理论基础上的尺寸限制效应在  $\text{ZnO}$  纳米块体材料中没有出现就可以理解了.

## 4. 结 论

1. 利用六面顶高压设备在特定条件下( $300^\circ\text{C}$ ,  $6\text{GPa}$ )制备出了高密度( $>99\%$ )、低脆性、纳米级( $40\text{--}50\text{nm}$ )的  $\text{ZnO}$  块体材料.

2. 研究了  $\text{ZnO}$  纳米块体材料的拉曼光谱特征.发现在极性半导体  $\text{ZnO}$  纳米块体材料中,没有出现明显的尺寸限制效应.

[1] Zhou D X 2003 *Materials Science and Engineering B* **99** 412  
 [2] Lee J, Mashek J J 1995 *J. Mater. Res.* **10** 2295  
 [3] Gao L, Li W 2002 *Nano-ceramic* (Beijing: Chemical industry press)(in Chinese)[高 濂、李 尉 2002 纳米陶瓷(北京:化学工业出版社)]  
 [4] Kang X Y, Chang Ai M, Han Y, Wang T D, Tao M D 1998 *Journal of Inorganic Materials* **13** 751(in Chinese)[康雪雅、常爱民、韩 英、王天雕、陶明德 1998 无机材料学报 **13** 751]  
 [5] Yan Y, Qu T 2003 *Chinese Science Bulletin* **48** 2029(in Chinese)[阎 研、屈 田 2003 科学通报 **48** 2029]  
 [6] Huang Y Q, Liu M D, Li Z *et al* 2003 *Materials Science and Engineering B* **97** 111  
 [7] Rajalakshmi M, Arora A K, Bendre B S *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2445  
 [8] Li B B, Yu D P, Zhang Z L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1645  
 [9] Rajalakshmi M, Arora A K 1999 *Nanostructure Materials* **11** 399  
 [10] Qin X J, Shao G J, Li H, Chen Y, Chen M Z 2002 *J. Yanshan University* **2** 236(in Chinese)[秦秀娟、邵光杰、李 慧、谌 岩、陈闯子 2002 燕山大学学报 **2** 236]  
 [11] Sui Y, Zheng F L, Xu D P 1997 *Chinese Journal of High Pressure Physics* **4** 245(in Chinese)[隋 郁、郑凡磊、许大鹏 1997 高压物理学报 **4** 245]

[12] Wu Z Y, Cao L, Bao Z X 2003 *Chinese Journal of High Pressure Physics* **17** 45(in Chinese)[武振羽、曹 立、鲍忠兴 2003 高压物理学报 **17** 45]  
 [13] Qin X J, Shao G J, Liu R P, Wang W K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55**(in Chinese)[秦秀娟、邵光杰、刘日平、王文魁 2006 物理学报 **55**]  
 [14] Mayo M J, Siegel R W, Liao Y X, Nix W D 1992 *Journal of Materials Research* **7** 973  
 [15] Yang D, Li F X 1988 *Microhardness test* (Beijing: Machine Industry Press) **13**[杨 迪、李福欣 1988 显微硬度实验(北京:机械工业出版社)] **13**  
 [16] 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]  
 [17] Decremps F, Pellicier-Porres J, Saitta A M *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 092101  
 [18] Zhang G Y, Lan G X, Wang Y F 2001 *Spectroscopy of Crystallattice Vibration* (Beijing: Higher education press) **68**(in Chinese)[张光寅、蓝国祥、王玉芳 2001 晶格振动光谱学(北京:高等教育出版社) **68**]  
 [19] Wang Y G, Lou S P, Zhang X H *et al* 2003 *Journal of Crystal Growth* **252** 265  
 [20] Exarhos G J, Rose A, Windisch C F 1997 *Thin Solid Films* **56** 308

# Preparation and Raman spectra of high quality ZnO nano-bulk materials \*

Qin Xiu-Juan<sup>1,2)†</sup> Shao Guang-Jie<sup>2)</sup> Liu Ri-Ping<sup>1)</sup> Wang Wen-Kui<sup>1,3)</sup> Yao Yu-Shu<sup>3)</sup> Meng Hui-Min<sup>2)</sup>

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

2) *College of Materials Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100080, China*

3) *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 14 December 2005; revised manuscript received 8 February 2006)

## Abstract

ZnO nano-bulk materials with high density and low brittleness is prepared on CS-1B  $6 \times 8000$ kN cubic high pressure apparatus. Grain sizes and microstructures of the samples have been characterized by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. The Raman spectra of polar semiconductor ZnO are studied by Raman spectrophotometer in the range of  $50\text{--}500\text{cm}^{-1}$ . No obvious size confinement effect is found in the polar semiconductor oxide.

**Keywords:** ZnO nano-bulk, Raman spectrum, size confinement effect

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

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472050), and the Hebei Provincial Education Committee Fund (Grant No. 2005309).

† E-mail: qinxj@ysu.edu.cn