

高压下 ZnSe 直流和交流电学性质的研究*

王月^{1)†} 张凤霞¹⁾ 王春杰¹⁾ 高春晓²⁾

1) (渤海大学, 新能源学院, 锦州 121013)

2) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130021)

(2013 年 12 月 9 日收到; 2014 年 6 月 24 日收到修改稿)

采用高压原位测量技术在 0—35 GPa 压力范围内对 ZnSe 直流和交流电学性质进行了研究. 通过分析直流电学测量结果可知, 在实验压力区间内 ZnSe 经历了由纤锌矿转变为朱砂相再转变为岩盐相的两次相结构转变. 分析温度与材料电阻率的变化关系表明 ZnSe 在高压下的相变为金属化相变, 并通过交流阻抗谱的测量实验证实了这个结论. 进一步比较低压条件下晶粒和晶界电阻的变化, 表明朱砂相结构的 ZnSe 更接近各向同性材料.

关键词: 高压, ZnSe, 电学

PACS: 64.70.Kb, 72.80.Ey

DOI: 10.7498/aps.63.216401

1 引言

ZnSe 是一种光电性能优异的直接带隙半导体材料, 由于具有熔点高、硬度高、机械强度高、禁带宽度大等特点得到大量的研究, 并被广泛用于制备激光器光源材料、红外窗口材料、探测器材料等等^[1-9]. 常压下, ZnSe 以纤锌矿结构存在于自然界. 但在高压条件下, ZnSe 将会发生两次相转变: 第一次是当压力达到 13.0 GPa 左右时, ZnSe 将会发生从纤锌矿结构到岩盐相结构的转变; 当压力升高到 30.0 GPa 时将会发生由岩盐相结构到正交结构的相转变^[10,11]. 然而通过 Raman 实验测试可知, ZnSe 从常压到 13 GPa 压力范围内还应该存在着其他的相结构^[12], 并且在更高的压力条件下 (高于 48 GPa) 很有可能还存在新的相变^[13]. 通过早期的高压理论研究可知, ZnSe 与 ZnS 结构相变的次序十分类似^[14,15]. 近期研究表明, ZnSe 在 10.3—13.4 GPa 压力区间存在四配位的朱砂相^[15]. 目前已通过高压下的能量色散 X 射线衍射实验证实了朱砂相存在的压力区间为 10.1—10.9 GPa^[16]. 早期的

相关工作主要为理论模拟、高压 Raman, X 射线衍射等, 而采用实验手段进行 ZnSe 高压电学性质的研究较少. Potzel 等研究了压力作用下 ZnSe 直流电阻的变化. 通过变温实验证实了 ZnSe 高压下的相变为金属化相变. 但在此实验中, 并没有观察到朱砂相结构的存在^[17]. 随后 Ovsyannikov 小组对高压下 ZnSe 的直流电阻进行了研究, 通过电阻在 10—15 GPa 压力范围内呈现的台阶状变化证实了朱砂相的存在^[18]. 鉴于早期 ZnSe 高压电阻研究结果存在的差异, 有必要对 ZnSe 高压电学性质进行系统的研究. 本文采用的高压直流电阻率测量方法能够排除不必要的电极引线及接触电阻所产生的影响, 而交流阻抗谱能够区分样品的晶粒和晶界电阻, 可以得到比直流测量更丰富的物理信息, 二者的结合能够系统的研究压力作用下 ZnSe 一系列的电学性质变化.

2 实验

在高压原位电阻率测量和阻抗谱测量的实验中, 高压的产生由金刚石对顶砧装置 (DAC, Mao-

* 国家自然科学基金 (批准号: 11247284) 和渤海大学博士启动项目 (批准号: bsqd201309) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangsuiyue@gmail.com

Bell型)实现,所用金刚石砧面直径为425 μm ,倒角为 10° .封压垫片为T301不锈钢片,垫片的初始厚度为250 μm ,预压后厚度为40—50 μm .在垫片的砧面压痕中心处钻取样品腔(直径约为200 μm).压力的校准和标识采用红宝石荧光法,实验中未使用任何传压介质.在电阻率测量实验中,测量电极采用Van der Pauw法构制,微电路的集成过程参见文献[19, 20].样品厚度由电子千分尺测得(精度为0.5 μm)^[21].在本实验中,电流和电压分别由Keithley 2400电源电表和Keithley 2700万用表控制.电阻率的测量由计算机与信号转化适配器(Keithley Kusb-488)完成.对阻抗谱的测量采用两电极法,电极构型和阻抗谱的测量方法参见文献[22],测量采用Solartron 1260阻抗谱测量仪和1296介电分析仪,信号(交流)输入和输出频率范围均保持在10 MHz—10 μHz ,电压(交流)固定在0.1 V.在测量过程中,尽量保持室内环境的稳定(温度、光照等),以减少对测量结果的影响.

3 结果与讨论

3.1 高压下 ZnSe 电阻率的测量

图1为高压下ZnSe的直流电阻率测量曲线,实心圆点和空心圆点分别代表加压和卸压过程.按照电阻率随压力的变化可分为3个区域.由图1可知,在0—10 GPa低压范围内(区域1),电阻率并没有随压力的升高而发生变化,这是由于测量仪器量程受限所导致的.在实验初期ZnSe电阻已经非常接近仪器所能测量范围的极限值,而压致电阻的增大已经超过仪器的测量范围,因此无法观测到电阻率的变化,这部分电学变化行为需要结合后面交流阻抗谱的结果进一步讨论.当压力升高到10 GPa时,随着压力的升高,电阻率数值发生急剧下降.在10—13 GPa(区域2)范围内,所测电阻率数值下降了7个数量级(由 10^5 下降到 10^{-3}).在大于13 GPa时(区域3),电阻率随着压力的升高缓慢降低,并没有观察到不连续变化点.

根据早期报道^[17,23–25],ZnSe在13 GPa左右将会发生金属化相变.在图1中区域2范围内观察到电阻率随压力的升高有类似于台阶状的变化规律,为了进一步分析电阻率的变化,对区域2的相变压力区间进行了更密集的压力点测量,如图1中插图所示.在插图中同样也观察到了电阻率与压力

的变化曲线有类似台阶状的变化趋势,而这些变化对应着结构或者电子相变的发生.理论研究和高压X射线衍射实验都表明在区域2对应的压力区间内ZnSe存在四配位的朱砂相^[15,16],最近Ovsyanikov小组^[18]对ZnSe的电阻测量结果表明,ZnSe台阶状的变化是由于朱砂相的存在,这些结论和我们实验测得的电阻率结果相一致.此外本实验中没有使用传压介质,而高压X射线衍射实验^[16]中使用了甲醇、乙醇和水作为传压介质,这也说明传压介质的使用不影响ZnSe高压下的结构相变.卸压过程中(图1),卸压过程中样品电阻率变化曲线和加压过程的曲线基本一致,这表明ZnSe的高压结构相变具有可逆性.

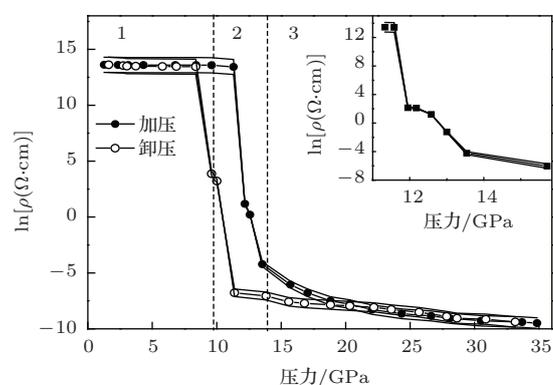


图1 ZnSe 直流电阻率随压力的变化关系

3.2 ZnSe 变温电阻率的测量

对于金属和半导体材料而言,电阻随温度的变化行为是完全不同的.对于半导体材料而言,电阻率随着温度的升高而逐渐下降.而金属材料的电阻率则随温度的升高而逐渐升高.图2为不同压力下ZnSe样品的电阻率与温度的变化关系.在上述三个区域,每个区域中任选2个压力点作为研究对象.在低压区域,压力点分别选为4.1, 6.4, 12.1, 13.0 GPa.由图2可知,电阻率随着温度的升高而逐渐降低,表现出半导体材料特性.而在区域3中,选取的两个压力点分别为18.8和29.7 GPa处,在这个区域内电阻率随温度的升高而逐渐升高,表现为典型的金属材料特性.这个结果说明在低压区(压力小于13 GPa),尽管ZnSe有结构相变发生(由纤锌矿转变为朱砂相),但相变后朱砂相ZnSe仍然保持半导体特性;而在高压区,ZnSe发生了压致金属化相变,相变后结构为岩盐相.

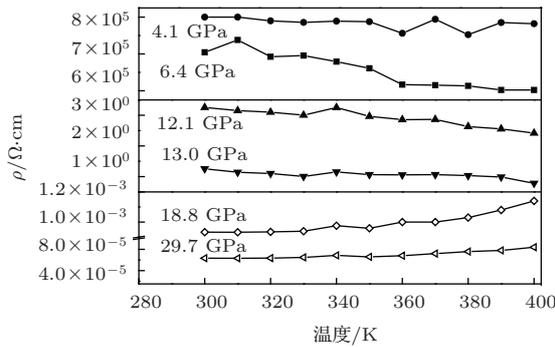


图2 ZnSe 电阻率与温度的变化关系

3.3 高压下 ZnSe 交流阻抗谱的研究

交流阻抗谱法作为原位高压电学测量的一种重要手段, 不仅能够给出材料电阻在压力作用下的变化信息, 而且能够区分体材料的晶粒和晶界电阻, 从而可以进一步探索压力作用下材料的电学性质. 交流阻抗是由实部和虚部两部分组成 [26], 即

$$Z = Z' + Z'' \quad (1)$$

Nyquist 图是由阻抗虚部 ($-Z''$) 和阻抗实部 (Z') 两部分构成, 是最常用的阻抗数据表示形式. 图 3 是低压力条件下 ZnSe 交流阻抗谱的 Nyquist 图. 从图 3 中可以看出, 阻抗谱由 1 条直线 (低频区) 和 1/4 圆 (高频区) 组成, 分别代表载流子在晶粒和晶界中的运输 [20,27]. ZnSe 在低压区域的高电阻主要是来自于晶界的贡献, 晶界间隙越大电阻越高. 然而大晶界电阻也有其不利的一面, 因为这意味着需要较长的弛豫时间, 进而导致只能在低频率范围内才能观察到晶界电阻的变化. 在本实验中, 由于实验仪器对探测低频的限制性, 所以我们只观察到了部分晶界电阻. 由图可知, 随着压力的增加, ZnSe 的电阻随之增大, 伴随着晶粒和晶界电阻的圆弧发

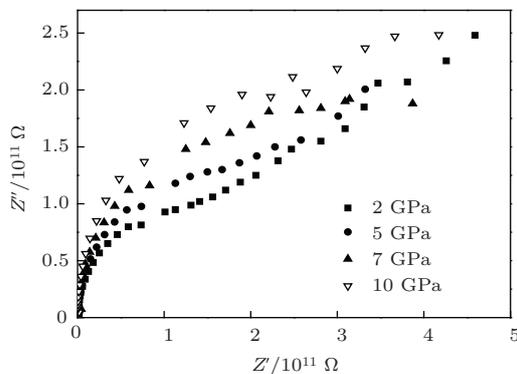


图3 高压下 ZnSe 的阻抗谱

生了变化, 并且二者的分界线也变得模糊. 如上面所提到的, 半导体材料的电阻一般随着压力的增加而减小, 但也有反常现象发生, 尤其是在相变点处. 目前已经通过理论 (电子结构计算) [28] 和实验 (吸收边实验) [29] 均证实了 ZnSe 的带隙线性变宽现象. 在压力的作用下, 费米能级附近的能带都向高能区域移动, 然而导带和价带的移动幅度是不同的, 前者的移动幅度要大于后者, 这就直接导致了带隙的增加. 这是实验上观察到晶粒和晶界电阻随压力升高而增加的直接原因.

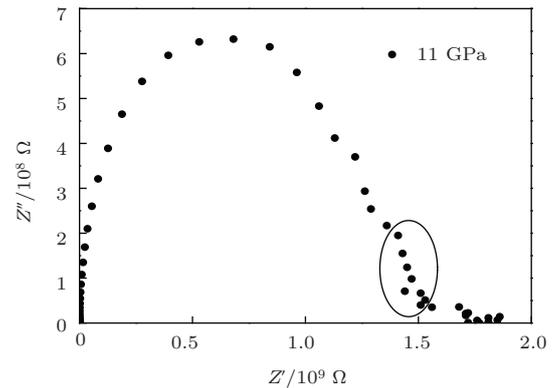


图4 ZnSe 在 11 GPa 的阻抗谱

图 4 是在 11 GPa (区域 2) ZnSe 交流阻抗谱的 Nyquist 图. 与低压阻抗谱的情况相比 (图 3), 无论是在高频区代表晶粒电阻的大弧, 还是在低频区代表晶界电阻的不规则小弧, 其形状和大小都发生了改变. 这说明在 11 GPa 时, ZnSe 电运输性质发生了较大的变化, 而这个压力点与前面提到的由纤锌矿到朱砂相结构相变的压力点相符合. 因此阻抗谱在 11 GPa 处的变化对应着这个相变的发生. ZnSe 在从纤锌矿到朱砂相的转变过程中, 晶胞内原子位置经过重新排列 [16], 导致整个过程中晶粒和晶界性质同时发生了变化, 因此在阻抗谱中晶粒和晶界电阻的变化较大, 并且二者界限并不明显. 对于朱砂相结构的物质, 同一个链中原子的相互作用比不同链原子的相互作用强很多, 不同链的原子之间主要借助范德瓦尔斯力而结合. 然而范德瓦尔斯力较弱, 很容易受到破坏, 所以朱砂相是一个不稳定的结构, 这就导致朱砂相存在的时间非常短. 而前面提到过, 晶界的弛豫时间很长, 因此朱砂相的晶界效应很难在测试中清晰的表现出来, 而且观察到的代表阻抗谱的晶界电阻的形状也是不规则的 (图 4 中的椭圆中数据点). 当压力达到 16 GPa, 伴

随着阻抗谱数值的减小, 阻抗谱 Nyquist 图的形状再次发生变化(图 5). 根据文献报道, ZnSe 高压下发生朱砂相到岩盐相的结构转变^[15], 高压岩盐相 ZnSe 是金属相, 电阻很小, 所以此时阻抗谱测量不再适用.

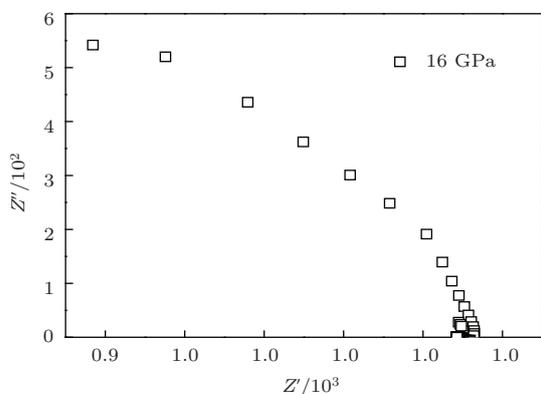


图 5 ZnSe 在 16 GPa 的阻抗谱

表 1 给出了 ZnSe 晶粒和晶界电阻数值所处的数量级, 以及处于不同相结构时晶界和晶粒电阻数值所处数量级的比值. 对于纤锌矿结构, 晶界电阻比晶粒电阻大两个数量级. 而对于朱砂相结构, 晶粒和晶界电阻在同一个数量级. 这是由于和纤锌矿结构相比, 朱砂相的 ZnSe 更接近各向同性材料^[30].

表 1 不同压力区间晶粒和晶界电阻的数量级及比值

压力 区间/GPa	晶粒电阻 数量级/ Ω	晶界电阻 数量级/ Ω	数量级 比值
0—10	10^{10}	10^{12}	10^2
11—13	10^8	10^8	1

4 结 论

结合直流电阻率和交流阻抗谱数据, 通过分析电阻率的变化、阻抗谱形状、晶粒和晶界电阻的变化研究了压力作用下 ZnSe 的结构相变. 在 11—12 GPa 压力范围内, ZnSe 直流电阻率以小台阶形式下降了 7 个数量级. 而从电阻率随温度的变化关系可以看出: 在低压相, ZnSe 保持良好的半导体材料特性; 而在高压相则发生压致金属化相变. 在交流阻抗谱测量中, 阻抗谱的形状、晶粒和晶界电阻发生了两次变化, 分别对应着纤锌矿到朱砂相再到岩盐相结构的转变. 而晶粒和晶界电阻在数量级上的差异说明, 朱砂相的 ZnSe 比纤锌矿结构的 ZnSe 更

接近各向同性材料.

参考文献

- [1] Manuel C, Ruprecht H 1970 *Phys. Rev. B* **1** 2605
- [2] Bevilacqua G, Martinell L, Vogel E 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155338
- [3] Sunil Kumar, Yousaf K P, Verma N K, Chakarvartia S K 2008 *Chalcogenide. Lett.* **5** 143
- [4] Hu C E, Sun L L, Zeng Z Y, Chen X R 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 54
- [5] Gangadharana R, Jayalakshmia V, Kalaiselvia J, Mohanb S, Murugana R, Palanivel B 2003 *J. Alloys. Compd.* **359** 22
- [6] Fazzio M, Caldas J, Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3430
- [7] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellv H, Svensson B G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 155104
- [8] Ji Z H, Zeng X H, Hu Y J, Tan M Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5104 (in Chinese) [季正华, 曾祥华, 胡永金, 谭明秋 2008 物理学报 **57** 5104]
- [9] Jiang Y, Yang S Y, Zhang X L, Teng F, Xu Z, Hou Y B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3753 (in Chinese) [姜燕, 杨盛谊, 张秀龙, 滕枫, 徐征, 侯延冰 2008 物理学报 **57** 3753]
- [10] Smith P L, Martin J E 1965 *Phys. Lett.* **19** 541
- [11] Karzel H, Potzel W, Köfferlein M, Schiessl W, Steiner M, Hiller U, Kalvius G M, Mitchell D W, Das T P, Blaha P, Schwarz K, Pasternak M P 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11425
- [12] Lin C M, Chuu D S, Yang T, Chou W C, Xu J A, Huang E 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13641
- [13] McMahon M I, Nelmes R J 1996 *Phys. Status Solidi B* **198** 389
- [14] Smelyansky V I, Tse J S 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4658
- [15] Côté, M, Zakharov O, Rubio A, Cohen M L 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13025
- [16] Pellicer-Porres J, Segura A, Muñoz V, Zúñiga J, Itié J P A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 092101
- [17] Itkin G, Hearne G R, Sterer E, Pasternak M P 1995 *Phys. Rev. B* **51** 3195
- [18] Ovsyannikov S V, Shchennikov V V, Misiuk A, Komarovskiy I A 2009 *Phys. Status Solidi. B* **246** 604
- [19] Li M, Gao C X, Zhang D M, He C Y, Hao A M, Huang X W, Yu C L, Li Y C, Li X D, Zou G T 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 54
- [20] He C Y, Gao C X, Li M, Hao A M, Huang X W, Zhang D M, Yu C L, Wang Y 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1070
- [21] Li M, Gao C X, Peng G, He C Y, Hao A M, Huang X W, Zhang D M, Yu C L, Ma Y Z, Zou G T 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 075106
- [22] Wang Y, Han Y H, Gao C X, Ma Y Z, Liu C L, Peng G, Wu B J, Liu B, Hu T J, Cui X Y, Ren W B, Li Y, Su N N, Liu H W, Zou G T 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 013904
- [23] Smelyansky V I, Tse J S 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4658

- [24] Cui S X, Hu H Q, Feng W X, Chen X S, Feng Z B 2009 *J. Alloys Compd* **472** 294
- [25] Ji Z H, Zeng X H, Cen J P, Tan M Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1219 (in Chinese) [季正华, 曾祥华, 岑洁萍, 谭明秋 2010 物理学报 **59** 1219]
- [26] Zhou W F 1985 *Electrochemistry measurement* (Shanghai: Shanghai science and Technical Press) p160 in Chinese [周伟舫 1985 电化学测量方法 (上海: 上海科学技术出版社) 第 160 页]
- [27] Tuller H L 2000 *Solid State Ionics* **131** 143
- [28] Durandurdu M 2009 *J. Phys. : Condens. Matte* **21** 125403
- [29] Ves S, Strössner K, Christensen N E, Kim C K, Cardona M 1985 *Solid State Commun* **56** 479
- [30] Fleig J 2002 *Solid State Ionics* **150** 181

DC and AC electrical properties of ZnSe under high pressure*

Wang Yue^{1)†} Zhang Feng-Xia¹⁾ Wang Chun-Jie¹⁾ Gao Chun-Xiao²⁾

¹⁾ (College of New Energy, BoHai University, Jinzhou 121013, China)

²⁾ (State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 9 December 2013; revised manuscript received 24 June 2014)

Abstract

The pressure dependence of electrical properties of ZnSe was observed by means of in situ high pressure DC electrical resistivity measurement and AC impedance spectrum methods in a range of 0—35 GPa. Two structure phase transitions have been observed corresponding to the wurtzite-cinnabar-rocksalt transitions. The temperature dependence of the electrical resistivity of ZnSe is measured under different pressures. Results show that ZnSe undergoes a semiconductor to metal transition at 12 GPa. AC data also proves the above results. The pressure dependence of grain and grain boundary resistances indicates that the cinnabar is close to an isotropic material.

Keywords: high pressure, ZnSe, electrical

PACS: 64.70.Kb, 72.80.Ey

DOI: 10.7498/aps.63.216401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11247284), and the BoHai University Doctoral Project (Grant No. bsqd201309).

† Corresponding author. E-mail: wangsuiyue@gmail.com