

高压下纳米锗的状态方程与相变*

王 晖¹⁾ 刘金芳¹⁾ 何 燕¹⁾ 陈 伟¹⁾ 王 莺¹⁾ L. Gerward²⁾ 蒋建中¹⁾

1) 浙江大学材料科学与工程学系新结构材料实验室, 杭州 310027)

2) 丹麦技术大学物理系, DK-2800 Lyngby/Denmark)

(2006 年 1 月 9 日收到, 2006 年 9 月 8 日收到修改稿)

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, 对晶粒尺寸分别为 13, 49, 100 nm 的 Ge 进行了原位高压 X 射线衍射实验, 最高压力为 35 GPa. 所得的体弹性模量分别为 112, 92, 88 GPa. 可以看出, 随着晶粒尺寸的减小, 其体弹性模量逐渐升高. 同时由立方金刚石结构转变为四方白锡结构的相变压力亦随之提高, 其值分别为 16.4, 12.4, 11.5 GPa. 建立了一个描述晶粒尺寸与体弹性模量关系的模型, 并用理论公式计算了相变压力随晶粒尺寸的变化. 尽管在数值上存在一定的误差, 但理论计算结果成功预示了随着晶粒尺寸的减小, 体弹性模量和相变压力增加的趋势, 与实验结果相一致.

关键词: 同步辐射, X 射线衍射, 体弹性模量, 相变

PACC: 6146, 6470K

1. 引 言

近年来, 对纳米材料在高压下状态方程及相变的研究已成为高压领域一个新的研究热点. 大量的实验结果表明, 高压下的体弹性模量及相变压力与晶粒尺寸有关. 对于不同的材料, 晶粒尺寸的影响有着截然不同的效果. 如 $\text{Fe}^{[1]}$, $\text{Cu}^{[1]}$, $\text{Al}_2\text{O}_3^{[2,3]}$ 及 $\text{PbS}^{[4]}$, 其晶粒尺寸越小, 体弹性模量也随之降低; 与之相反, 纳米 $\text{TiO}_2^{[5]}$, $\text{CeO}_2^{[6]}$, $\text{AlN}^{[7]}$, $\text{ZnS}:\text{Eu}^{[8]}$ 及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3^{[9]}$ 的体弹性模量要高于相应的块体材料, 而不同晶粒尺寸的 $\text{Ni}^{[10]}$, $\epsilon\text{-Fe}^{[11]}$ 及 $\text{CuO}^{[12]}$ 的体弹性模量则没有较大的变化. 相变压力的状况与体弹性模量相类似. 一般情况下, 晶粒尺寸越小, 相变压力越大, 如 $\text{ZnS}^{[13]}$, $\text{PbS}^{[14]}$, $\text{SnO}_2^{[15]}$; 但最近发现纳米 $\text{AlN}^{[7]}$, $\text{CeO}_2^{[16,17]}$ 及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3^{[9]}$ 的相变压力要明显低于相应的块体材料.

虽然纳米 Ge 是一种重要的半导体材料^[18,19], 但对其高压行为的研究还比较少见. 在室温条件下, Ge 为立方金刚石结构 (Ge-I), 当压力加至约 10 GPa 时, 会发生由半导体到金属的转变 (Ge-I \rightarrow Ge-II). Ge-II 为四方白锡结构. 本文主要研究了不同

晶粒尺寸的纳米 Ge 体弹性模量以及相变压力的变化.

2. 实验方法

Ge 纳米晶粉末是由纯度为 99.999% 的 Ge 在氦气氛中利用蒸发法制得的, 然后在真空中 (真空度为 10^{-3} Pa) 被压结成块. XRD (Cu 靶, $K\alpha$ 射线) 测试结果表明其平均晶粒尺寸为 13 nm. 将压结后的片状样品在 473 K 的真空中 (真空度为 10^{-3} Pa) 分别加热 1 h, 10 h 后, 其平均晶粒尺寸分别增加到 49 nm, 100 nm. 而后将片状样品碾成粉末.

同步辐射能量色散 X 射线衍射实验是在德国汉堡的 HASYLAB 的 F3 站完成的. 高压装置为金刚石对顶砧微型压机, 采用了封垫技术, 预压后的封垫孔径为 300 μm . 将甲醇:乙醇体积比为 4:1 的混合溶液作为传压介质. 采用红宝石荧光来标定压力, 最高压力为 35 GPa.

3. 结果与讨论

图 1 给出了 100 nm Ge 在不同压力下的能量色散 XRD 谱. 由图中可以看出, 在压力为 10 GPa 时有

* 国家自然科学基金 (批准号: 50341032, 50425102, 50601021, 50701038, 60776014), 国家教育部长江学者奖励计划和浙江大学人才引进项目资助的课题.

明显的相变发生. 图 2 绘制了各个晶粒尺寸在不同压力下两种相衍射峰的强度比 $\frac{[I(200) + I(101)]_{\text{Ge-II}}}{[I(111) + I(220)]_{\text{Ge-I}}}$ 线性拟合外推到 P 轴的交点即为相转变压力, 所得结果见表 1.

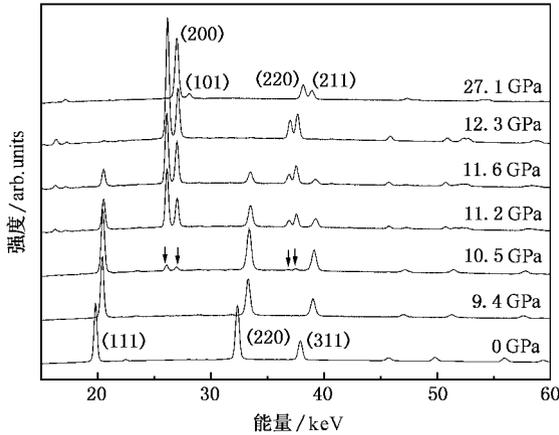


图 1 100 nm Ge 在不同压力下的 XRD 谱

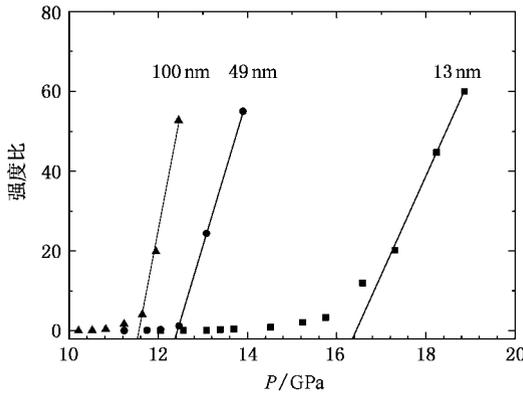


图 2 不同晶粒尺寸两种相衍射峰强度比随压力的变化

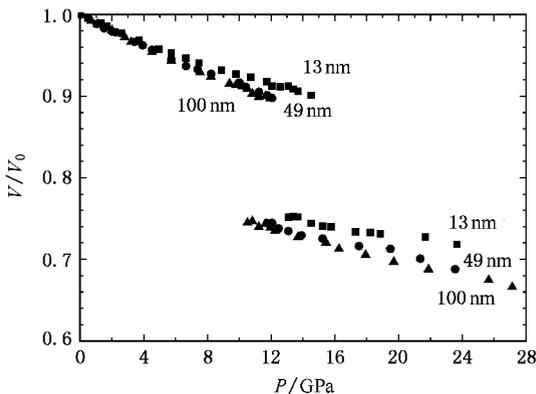


图 3 不同晶粒尺寸体积随压力的变化

根据能量色散公式, 从图 1 中可以确定不同压

力下的晶格常数和单位胞体积, 所得结果见表 1. 图 3 给出了压力 P 同体积变化 x 的关系 ($x = V/V_0$, V 为压力为 P 时的晶胞体积, V_0 为压力为 0 时的晶胞体积). 可以看出相变时体积发生了较大的变化, 其体积压缩率 ($-\Delta V/V$) 为 17%. 可用 Birch-Murnaghan 状态方程描述压力同体积之间的关系

$$P = \frac{3}{2} B_0 (x^{-7/3} - x^{-5/3}) \left[1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) (x^{-2/3} - 1) \right], \quad (1)$$

其中 B_0 和 B'_0 分别是零压下的体弹性模量和压力导数. 根据压力和体积变化的数据, 可以计算出各个晶粒尺寸的体弹性模量, 所得结果见表 1.

表 1 实验结果总结

Ge 的晶粒尺寸/nm	零压下的晶格常数 $a_0/\text{\AA}$	零压下的体弹性模量 B_0/GPa	相变压力 P_{tr}/GPa	体积压缩率 ($-\Delta V/V$)/%
100	5.660(2)	88(3)	11.5(3)	17.5(3)
49	5.659(3)	92(3)	12.4(3)	17.3(3)
13	5.645(5)	112(3)	16.4(3)	17.3(3)

表 1 总结了所有的实验结果. 从中可以看出, 晶粒尺寸的变化对体弹性模量和相转变压力有着非常显著的影响, 晶粒尺寸为 100 nm, 49 nm, 13 nm 的 Ge 在高压时发生由 Ge-I 到 Ge-II 相变的压力分别为 11.5 ± 0.3 , 12.4 ± 0.3 和 16.4 ± 0.3 GPa, 相应的体弹性模量为 88 ± 3 , 92 ± 3 和 112 ± 3 GPa. 总而言之, 晶粒尺寸越小, 体弹性模量越大, 相转变压力亦随之提高. 晶粒尺寸对晶格常数也有一定的影响, 晶粒尺寸由大到小的晶格常数分别为 5.660 ± 0.002 , 5.659 ± 0.003 和 5.645 ± 0.005 \AA. 可见, 随着晶粒尺寸的降低, 晶格常数也在逐渐变小. 而相变时的体积压缩率则与晶粒尺寸无明显关系, 100 nm, 49 nm, 13 nm 的 Ge 在相变时的体积压缩率分别为 $(17.5 \pm 0.3)\%$, $(17.3 \pm 0.3)\%$ 和 $(17.3 \pm 0.3)\%$.

值得注意的是, 49 nm Ge 的体弹性模量与相变压力同 100 nm Ge 的非常接近, 而 13 nm Ge 的体弹性模量与相变压力则要明显高于其他晶粒尺寸时这两个量的值. 由此可见, 只有当晶粒尺寸在某一临界值之下时, 它对相变压力和体弹性模量的影响才比较明显. 有文献指出这一临界值大约在 15 nm 左右^[20, 21].

Stillinger-Weber 公式是描述四方结构半导体内原子间的势能函数^[22]. 对于具有立方金刚石结构的 Ge, 此公式可以简化为

$$u = 2\epsilon A \left[B \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{-4} - 1 \right] \exp \left[\left(\frac{r}{\sigma} - 1.8 \right)^{-1} \right] \quad (2)$$

其中 $A = 7.049556277$, $B = 0.6022245584$ 是常数; $\epsilon = 1.93$ eV 表示单位能量; $\sigma = 2.181$ Å 表示单位长度; r 为最近邻原子间距, 是决定势能的唯一参数^[23]. 根据所得到的势能可以计算出半导体材料的晶格常数、熔点、以及体弹性模量等物理量.

应当指出, XRD 谱仅能提供有序排列晶格的信息, 无法反应包含大量缺陷, 排列无序的晶界. 根据 XRD 谱计算出的晶格常数以及晶胞体积仅表示晶粒内部有序排列晶格部分的平均值. 因此, 本文中根据晶胞体积变化和压力之间关系计算出的体弹性模量与传统意义上的根据试样总体积变化和压力之间关系计算出的体弹性模量有所不同.

体弹性模量 B 是压缩系数的倒数, 是材料刚性的一种量度. 其表达式为

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (3)$$

当 $T = 0$ K 时, $P = -\frac{dU}{dV}$, 则上式变为

$$B = V \frac{dU^2}{d^2V}. \quad (4)$$

将(2)式代入(4)式, 可得到 0 K 时平均每原子的体弹性模量

$$B = \frac{1}{8\sqrt{3}} \left(\frac{1}{r} \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{du}{dr} \right), \quad (5)$$

其中 u 为单个原子的势能, r 为最近邻原子间间距. 从公式中可以看出, 体弹性模量同晶格常数有着密切的联系. 对于同一体系, 晶格常数越大, 体弹性模量越小; 反之, 体弹性模量越大.

文献^[24]指出, 在晶界附近存在着应力梯度. 这意味着在整个晶粒中晶格间距并非常数. 晶格常数的变化导致了晶粒内部体弹性模量的差异. 一个晶粒的平均体弹性模量是整个晶粒内各处不同体弹性模量的加权平均值. 对于我们所研究的晶粒尺寸为 49 nm 和 13 nm 的 Ge, 可以分别将其简化为由 43 和 11 个原子层所组成的立方体. 本文考虑了在同一晶粒内不同晶格常数分布的两种极端模型.

1. 假设在一个晶粒内部, 其晶格常数由内向外每层线性减少. 由于大块材料的晶界较少, 晶界对整体的平均晶格常数影响较小, 因此可以将最内层的晶格常数等同为块体材料的晶格常数(这里将 100 nm 的 Ge 认为是块体材料). 根据由实验得出的平均晶格常数(见表 1)即可以计算两相邻层之间的

晶格常数差. 对于 49 nm 和 13 nm 的 Ge, 其晶格常数差分别为 0.0000314 和 0.00174 Å.

2. 仅有最外层的晶格常数同其他层的晶格常数不同. 将内层的晶格常数设为块体材料的晶格常数. 对于 49 nm 和 13 nm 的 Ge, 最内层同最外层的晶格常数差分别为 0.01484 和 0.06280 Å.

根据这两个模型计算出的体弹性模量值见表 2, 它们均随晶粒尺寸的减小而增大. 其中模型 2 的变化比较明显, 但增加的幅度仍小于实验值. 与大多数元素相反, Ge 在熔化时体积会收缩^[25]. 有理论认为晶界的结构同液态相似, 则 Ge 晶界部分的密度可能要高于晶内有序结构的密度, 即晶界的原子间距要小于晶粒内部. 这就可能导致在加压时, 晶界承担了较大部分的压力, 而实际作用与晶粒内部的压力并没有测量值那么大. 从而可能导致理论计算同实验测量之间的误差.

表 2 根据模型计算的体弹性模量

试样	弹性模量/GPa		
	实验值	模型 1	模型 2
49 nm Ge	92	81.3	83.0
13 nm Ge	112	83.5	89.3

Jamieson^[26]总结了几种半导体材料零压下能隙 E_g 同相变压力 P_v 之间的关系, 并将其表示为

$$P_v \Delta V = \frac{E_g}{2}, \quad (6)$$

其中 ΔV 为相变时每摩尔的体积变化. 根据 PbS 在零压下晶粒尺寸与能隙之间的关系, Wang 等^[27]建立了能隙 $E_g(r)$ 随尺寸变化的关系式

$$E_g^2(r) = E_g^2 + \frac{2\hbar^2 E_g (\pi/r)^2}{m_e^*}, \quad (7)$$

其中 $E_g = 0.6643$ eV 为块体材料的禁带宽度; r 为晶粒半径; \hbar 为普朗克常数; $m_e^* = 0.55 m_0$ 为电子的有效质量^[28].

结合(6)(7)式, 就可以计算出不同晶粒尺寸下 Ge 的禁带宽度和相变压力, 如表 3 所示. 从表中可以看出, 随着晶粒尺寸的减少, 其禁带宽度逐渐增加, 相变压力也随之增加, 这个趋势与本实验结果相

表 3 由公式计算出的禁带宽度和相变压力

试样	禁带宽度/eV	相变压力/GPa
49 nm Ge	0.6644	13.6
13 nm Ge	0.6724	13.8

符,但理论计算值同实际测量值之间仍有很大差异.

4. 结 论

晶粒尺寸对纳米 Ge 的体弹性模量同相转变压力有着极大的影响. 晶粒尺寸越小,体弹性模量越高,相转变压力也随之增加. 用应力梯度模型和

Jamieson 公式可以分别解释体弹性模量和相转变压力的变化趋势,但在数值上仍有差异. 这可能是由于晶界的存在而导致的误差.

在同步辐射设备的使用,曾得到北京 BSRF,合肥 NSRL,德国 HASYLAB 和 ANKA,瑞典 MAX-lab,日本 Spring8 和 KEK 的帮助,在此谨表谢意.

- [1] Jiang J Z, Olsen J S, Gerward L *et al* 1999 *Nanostruct. Mater.* **12** 847
- [2] Chen B, Penwell D, Benedetti L R *et al.* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144101
- [3] Zhao J, Heame G R, Maaza M *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3280
- [4] Qadri S B, Yang J, Ratna B R *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2205
- [5] Swamy V, Dubrovinsky L S, Dubrovinskaja N A *et al* 2003 *Solid State Commun.* **125** 111
- [6] Wang Z W, Zhao Y S, Schiferl D *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 124
- [7] Wang Z W, Tait K, Zhao Y S *et al* 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 11506
- [8] Pan Y W, Qu S C, Cui Q L *et al* 2001 *High Energy Phys. & Nuclear Phys.* **25** 58 (in Chinese) [潘跃武、曲胜春、崔启良等 2001 高能物理与核物理 **25** 58]
- [9] Jiang J Z, Olsen J S, Gerward L *et al* 1998 *Europhys. Lett.* **44** 620
- [10] Rekhi S, Saxena S K, Ahuja R *et al* 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 4719
- [11] Chen B, Penwell D, Kruger M B *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4794
- [12] Wang Z W, Pischedda V, Saxena S K *et al* 2002 *Solid State Commun.* **121** 275
- [13] Jiang J Z, Gerward L, Frost D *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 6608
- [14] Jiang J Z, Gerward L, Secco R *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2658
- [15] He Y, Liu J F, Chen W *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **72** 212102
- [16] Rekhi S, Saxena S K, Lazor P 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2968
- [17] Wang Z, Saxena S K, Pischedda V *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 012102
- [18] Huang W Q, Liu S R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3263 (in Chinese) [黄伟其、刘世荣 2005 物理学报 **54** 3263]
- [19] Hu F, Zhang H J, Lü B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1330 (in Chinese) [胡 、张寒洁、吕 斌等 2005 物理学报 **54** 1330]
- [20] Villain P, Goudeau P, Renault P O *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4365
- [21] Zhou Y, Erb U, Aust K T *et al* 2003 *Script. Mater.* **48** 825
- [22] Stillinger F H, Weber T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262
- [23] Ding K J, Andersen H C 1986 *Phys. Rev. B* **34** 6987
- [24] Ke M, Hackney S A, Milligan W W *et al* 1995 *Nanostruct. Mater.* **5** 689
- [25] Glazov V M, Chizhevskaya S N, Glagoleva N N 1969 *Liquid Semiconductors* (New York)
- [26] Jamieson J C 1963 *Science* **139** 845
- [27] Wang Y, Suna A, Mahler W *et al* 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 7315
- [28] Liu E K, Zhu B S, Luo J S *et al* 1998 *Semiconductor Physics* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) [in Chinese] [刘恩科、朱秉升、罗晋生等 1998 半导体物理学 (西安:西安交通大学出版社)]

Size-induced enhancement of bulk modulus and transition pressure of nanocrystalline Ge^{*}

Wang Hui¹⁾ Liu Jin-Fang¹⁾ He Yan¹⁾ Chen Wei¹⁾ Wang Ying¹⁾ L. Gerward²⁾ Jiang Jian-Zhong¹⁾

¹⁾ *Laboratory of New-Structured Materials ,Department of Materials Science and Engineering ,Zhejiang University ,Hangzhou 310027 , China)*

²⁾ *Department of Physics ,Technical University of Denmark ,Lyngby DK-2800 ,Denmark)*

(Received 9 January 2006 ; revised manuscript received 8 September 2006)

Abstract

In situ energy dispersive X-ray diffraction measurements with synchrotron radiation source have been performed on nanocrystalline Ge with particle sizes 13 , 49 and 100 nm by using diamond anvil cell. Whereas the percentage volume collapse at the transition is almost constant , the values of the bulk modulus and transition pressure increase with decreasing particle size. Models are suggested to describe the grain-size dependences of bulk modulus and transition pressure. The trend of the predicted results is consistent with the experimental results while the absolute values are still different from experimental ones.

Keywords : synchrotron radiation , XRD , bulk modulus , phase transition

PACC : 6146 , 6470K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50341032 , 50425102 , 50601021 , 50701038 , 60776014) , the Ministry of Education of the People 's Republic of China Cheung Kong Scholars Programme , the Zhejiang University Talent-introducing Programme .