

# 原位高压微米氧化锌电学性质的研究\*

吴宝嘉<sup>1)2)</sup> 韩永昊<sup>1)</sup> 彭刚<sup>1)</sup> 刘才龙<sup>1)</sup> 王月<sup>1)</sup> 高春晓<sup>1)†</sup>

1) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2) (延边大学理学院, 延吉 133002)

(2009 年 8 月 5 日收到; 2009 年 9 月 11 日收到修改稿)

利用集成有金属薄膜电极的金刚石对顶砧, 对微米氧化锌样品进行了原位高压电导率测量. 结果表明, 在 9.19 GPa 时样品电导率达到最小值, 在 9.19—11.22 GPa 时样品电导率急剧增大, 说明此时样品从纤锌矿结构向岩盐矿结构转变直至完全相变, 11.22 GPa 为相变点. 通过测量不同条件下高温退火处理的样品电导率, 明显看到氧空位对电导率的影响.

**关键词:** 高压, 微米氧化锌, 电导率, 金刚石对顶砧

**PACC:** 7360L, 0735

## 1. 引言

金刚石对顶砧装置 (diamond anvil cell, 简记为 DAC) 的发明是高压技术发展中的一次革命, 它是目前唯一能产生超高静水压 (高于 100 GPa) 的实验装置<sup>[1]</sup>. 1976 年, Mao 和 Bell<sup>[2]</sup> 在没有垫片封压的情况下, 在 DAC 中首次进行了高阻样品的高压电学实验, 随后 Block 等<sup>[3]</sup> 在高压条件下的电阻测量成为 DAC 中现代高压电学测量技术的雏形, 而 Mao 和 Bell<sup>[4]</sup> 在 DAC 中引入四引线的电极布线方式, 利用电阻的突变观测到了铁的  $\alpha$ - $\epsilon$  相变, 开创了 DAC 现代高压电学测量技术的先河. 随着薄膜沉积技术和微加工技术的发展, Grzybowski 等<sup>[5]</sup> 通过金属薄膜电极测量了 BaTe 金属化相变后的电阻率. Hemmés 等<sup>[6]</sup> 在 DAC 上溅射 Pd 作为电极材料, 测量了 Pd-H (D) 的超导临界温度随压力的变化关系, Weir 和 Jackson 等<sup>[7,8]</sup> 则利用外延金刚石薄膜作为绝缘层解决了电极因受砧面边缘横向剪切力而断裂的难题, 而 Gao 等<sup>[9-11]</sup> 采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为绝缘层的集成法则使实验技术趋于完善和成熟. 目前, 通过在 DAC 的技术平台开展物质电学性质的研究, 已经成为获得材料的压致结构相变、电子结构相变以及金属化相变信息的新手段<sup>[12-14]</sup>.

我们知道, 氧化锌是一种多功能 II-VI 族直接宽禁带氧化物半导体材料, 常压下纤锌矿结构相对稳定且物理化学特性丰富<sup>[15-17]</sup>. 近年来, 氧化锌的高压研究已逐渐成为关注的一个热点, 文献<sup>[18-20]</sup> 对其结构相变进行了理论计算, 而在高压下由纤锌矿到盐岩矿的半导体结构相变则缺少实证.

## 2. 实验方法

实验中, 高压的产生采用 Mao-Bell 型 DAC 装置<sup>[2]</sup>. 金刚石砧面导角为  $10^\circ$ , 砧面直径为 400  $\mu\text{m}$ . 电极制作采用 van der Pauw 构型. 首先, 采用射频溅射技术在金刚石压砧上沉积一层 3  $\mu\text{m}$  厚的金属钼膜 (图 1(b)), 再利用光刻和化学腐蚀的方法将压砧上的钼膜分割成四部分作为四个电极 (电极间距为 40  $\mu\text{m}$ ) 使其具有 van der Pauw 布线方式 (图 1(c)); 然后, 在金刚石砧面上镀一层氧化铝薄膜作为绝缘保护层 (图 1(d)), 再用光刻和化学腐蚀方法刻出一个小窗 (窗口尺寸为 120  $\mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$ ), 露出的四部分钼膜作为与样品接触的四个电极 (图 1(e)); 最后, 在侧棱露出的钼膜上分别用导线连接四个电极作为外部测量电路, 如图 1(f) 中的 A, B, C, D 点, 金属电极最终制作完成. 样品腔采用 T301 钢垫片制作, 将其从 250  $\mu\text{m}$  的厚度预压至

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10874053, 50532020, 50802033)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2005CB724404) 和教育部创新团队发展计划 (批准号: IRT0625) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cxgao599@yahoo.com.cn

80  $\mu\text{m}$ , 再在压痕中间钻一个直径为 200  $\mu\text{m}$  的孔, 孔内填满氧化铝粉末并用对顶砧压实, 在氧化铝的中央钻一个 100  $\mu\text{m}$  的孔作为样品腔, 装满

样品保证其与垫片绝缘, 同时在预压的垫片上溅射 2  $\mu\text{m}$  铝膜以确保绝缘, 样品组装剖面如图 2 所示.

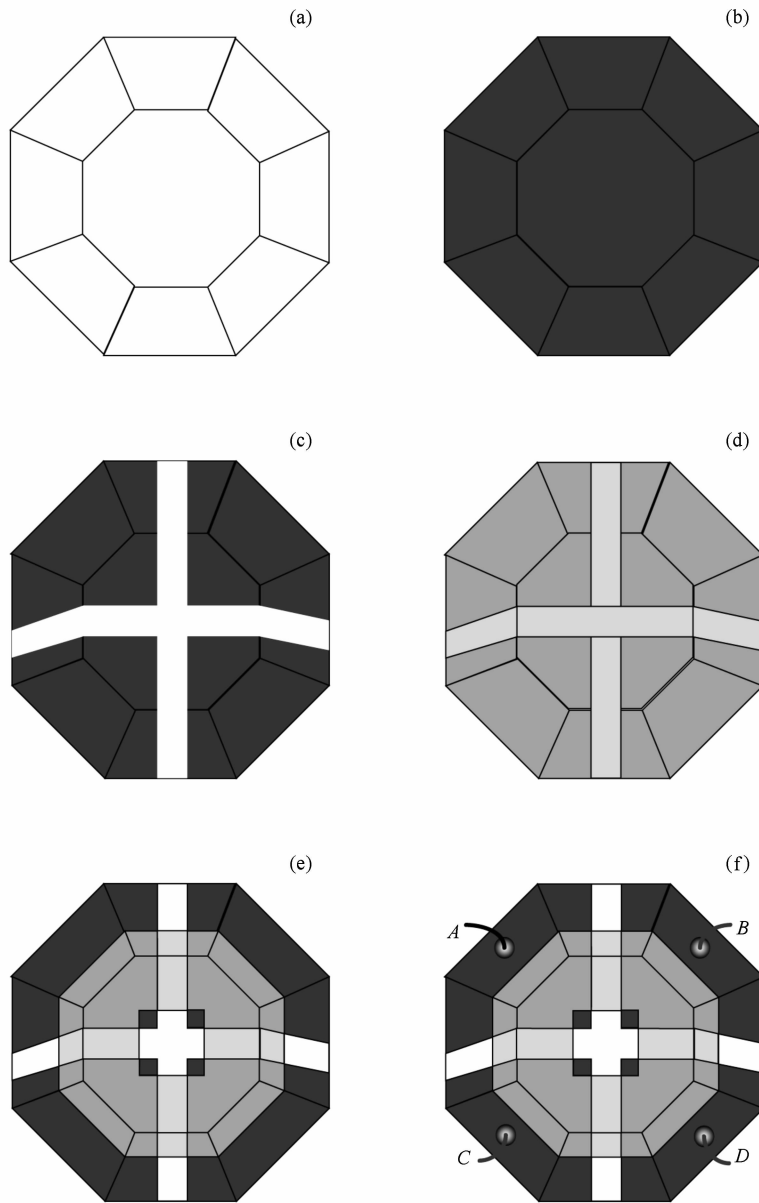


图 1 金刚石微电极制作工艺 (a) 金刚石砧面, (b) 溅射铝膜, (c) 光刻铝膜, (d) 镀氧化铝膜, (e) 光刻探窗, (f) 测量电路

选择钼作为电极材料是因为它具有体模量大、硬度大、相变压力点高等特点, 这能保证其在高压下保持较好的抵抗塑性形变且容易光刻成型. 选择氧化铝作为绝缘材料是因为它具有很好的绝缘性质, 同时具有体模量大、硬度大、耐磨性好、相变压力点高以及易于光刻成型等特点. 实验样品使用美国 Alfa Aesar 公司生产的商业氧化锌产品, 具有纤锌矿初始结构(带隙为 3.37 eV), 样品颗粒大小为 6

$\mu\text{m}$ , 样品纯度均为 99.9999%. 样品通 10  $\mu\text{A}$  的稳恒电流, 用 Hewlet Packard 3458A 型多用表测量电压, 压力测量采用红宝石晶体压标. 利用如下 van der Pauw 公式计算样品的电导率:

$$\exp(-\pi LR_a \sigma) + \exp(-\pi LR_b \sigma) = 1,$$

式中  $L$  为各个压力下的样品厚度,  $R_a = V_{AB}/I_{CD}$  (当  $C, D$  两端通电流  $I_{CD}$  时测得  $A, B$  两端的电压为  $V_{AB}$ ),  $R_b = V_{AD}/I_{BC}$  (当  $B, C$  两端通电流  $I_{BC}$  时得到

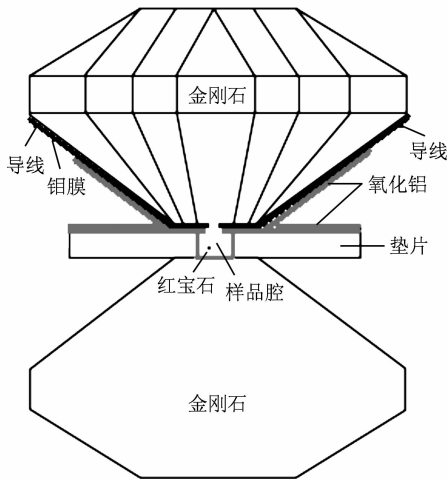


图2 DAC 样品组装剖面图

$A, D$  两端的电压为  $V_{AD}$ ,  $\sigma$  为样品的电导率.

### 3. 结果及讨论

采用 DAC 技术原位测量了高压下微米级氧化锌的电导率,电导率随压力变化关系如图 3 所示. 起始阶段,随着压力的增大样品电导率逐渐减小,当压力在 9.19 GPa 时电导率达到最小值;在 9.19—11.22 GPa 区间范围内电导率急剧增大;而当压力超过 11.22 GPa 后直至 35.25 GPa 电导率则变化平缓. 11.22 GPa 是微米氧化锌从纤锌矿到岩盐矿的相变点,与理论计算的相变点相近<sup>[18-20]</sup>. 卸压过程中,在 3.51 GPa 时样品从岩盐矿又部分转化为纤锌矿结构,且没有完全回复到初始状态,表现出压力迟滞现象,说明微米氧化锌的结构相变是不可逆

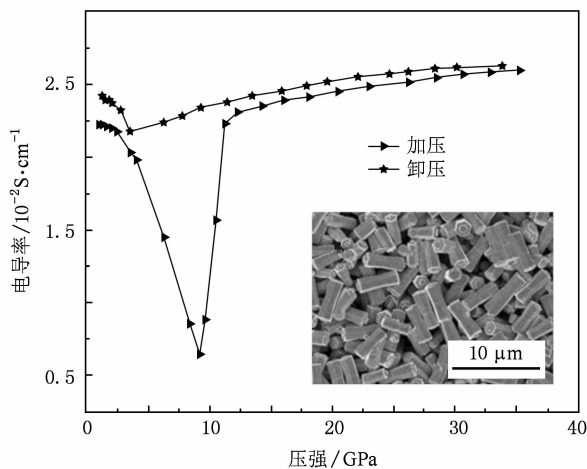


图3 微米 ZnO 电导率随压力变化关系 内插图为样品的 SEM 图像

的. 高压下氧化锌的岩盐矿结构是一种亚稳态结构,电导率的数值说明样品始终为半导体性质,可认定此相变为半导体结构相变.

Wickham 等<sup>[21]</sup>认为,在外界压力的无序堆积与破坏下,纤锌矿四重配位面的(111)和(001)向岩盐矿六重配位面的(111)滑移,引起氧化锌电子密度或电导率的变化. 实验中,微米氧化锌的纤锌矿结构和岩盐矿结构两相共存至 11.22 GPa,电导率增大迅速,而带隙从纤锌矿 3.37 eV 变为岩盐矿 2.45 eV 显然变小. 这是由于 ZnO 阴离子价态( $O2p$ )和阳离子( $Zn3d$ )轨道的杂化,导致价带的混合,减小了带隙而使电导率增大,电导率测量结果显然很好地反映了高压下微米氧化锌半导体带隙的振动及原子结构转变. Sans 等<sup>[22]</sup>报道了高压下岩盐矿结构氧化锌的吸收谱,随着压力的增加,发光带隙  $E_g$  发生蓝移,带隙减小导致电导率增大,与实验中样品处于岩盐矿结构时电导率增大的结果也非常符合.

为了更好地理解高压下微米氧化锌电导率的变化,将样品分别在空气和氢气中进行 500 °C 退火处理,不同退火处理条件下压力与电导率的变化关系如图 4 所示,同时还给出了未退火处理的氧化锌在压力作用下电导率的变化曲线. 从图 4 可以看出,空气中退火处理样品比未退火处理样品的电导率低,经氢气退火处理的氧化锌电导率比未退火处理样品的电导率明显要高. 氧化锌主要有电子导电和氧空穴导电两种主要的导电方式,当氢气将样品中的氧原子还原,使样品中的空穴增加,载流子的浓度增大,则样品的电导率相对升高<sup>[23]</sup>. 而经过空气高温退火处理的氧化锌样品的电导率明显变小,这是因为样品中有很多氧空位,在经空气高温退火处

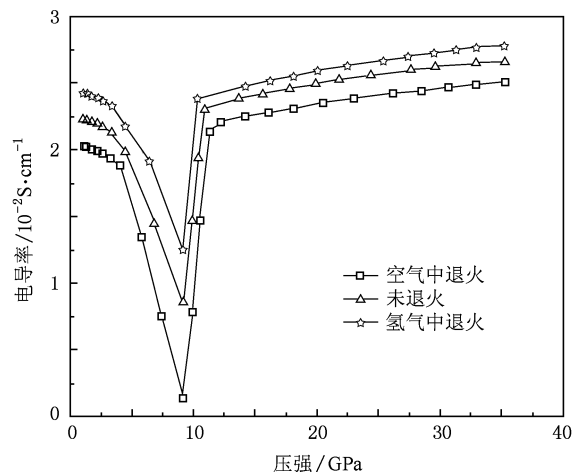


图4 500 °C 不同退火处理条件下样品电导率随压力的变化关系

理时氧原子和氧空位发生缔合作用,从而使载流子浓度减少,电导率有所下降.

由图 3、图 4 可知,当样品在压力下发生从纤锌矿到岩盐矿结构相变后,带隙变小,这是压力促使电导率增大的一个原因. 另外,样品在外界压力作用过程中原子发生形变,此时有大量的电子或空穴需重新排列而暂时处于游离状态,于是在外电场的作用下很容易摆脱束缚形成自由电子,即载流子浓度增大,导致电导率急剧增大.

## 4. 结 论

结合 DAC 技术,利用金刚石微电路法原位测量了纤锌矿结构的微米氧化锌在高压下的电导率. 样

品在 9.19 GPa 压力点开始向盐岩矿结构转变,至 11.22 GPa 两相共存,后完全转变为岩盐矿结构,11.22 GPa 为相变压力点. 纤锌矿氧化锌在压力作用下带隙增加,使电导率迅速变小,当相变完成后岩盐矿氧化锌带隙降低且在不同压力下变化较小,而电导率迅速增大后变化缓和. 原位高压电导率测量反映出样品的相变信息及半导体性质. 卸压过程中,样品在 3.51 GPa 从岩盐矿结构部分转化为纤锌矿结构且不能完全回复,表明结构相变不可逆,说明高压下岩盐矿氧化锌为亚稳态结构. 在空气中高温退火处理的氧化锌其电导率明显低于未退火处理样品的电导率,而在氢气中高温退火处理的氧化锌其电导率明显高于同一外界压力条件下未退火处理样品的电导率,这主要是因为氧空位数量不同引起的.

- 
- [1] Lawson A W, Tang T Y 1950 *Rev. Sci. Instrum.* **21** 815
- [2] Mao H K, Bell P M 1976 *Carnegie Institution of Washington Year Book* **75** 824
- [3] Block S, Forman R A 1977 *High Pressure Research: Applications in Geophysics* (New York: Academic) p503
- [4] Mao H K, Bell P M 1981 *Rev. Sci. Instrum.* **52** 615
- [5] Grzybowski T A, Ruoff A L 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 489
- [6] Hemmés H, Driessen A, Kos J, Mul F A, Griessen R 1989 *Rev. Sci. Instrum.* **60** 474
- [7] Weir S T, Akella J, Ruddle C A, Vohra Y K, Catledge S A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3400
- [8] Jackson D D, Arache R C, Malba V, Weir S T, Catledge S A, Vohra Y K 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 2467
- [9] Gao C X, Han Y H, Ma Y Z, White A, Liu H W, Luo J F, Li M, He C Y, Hao A M, Huang X W, Pan Y W, Zou G T 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 083912
- [10] Han Y H, Gao C X, Ma Y Z, Liu H W, Pan Y W, Luo J F, Li M, He C Y, Huang X W, Zou G T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 064104
- [11] Luo J F, Tang B C, Gao C X, Li M, Han Y H, Zou G T 2005 *Chin. Phys.* **14** 1223
- [12] Itkin G, Hearne G R, Sterer E, Pasternak M P, Potzel W 1995 *Phys. Rev. B* **51** 3195
- [13] Eremets M I, Gregoryanz E A, Struzhkin V V, Mao H K, Hemley R J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2797
- [14] Hu J Z, Tang R M, Xu J A 1980 *Acta Phys. Sin.* **29** 1351 (in Chinese) [胡静竹、唐汝明、徐济安 1980 物理学报 **29** 1351]
- [15] Jing L Q, Xu Z L, Sun X J 2001 *Appl. Surf. Sci.* **180** 308
- [16] Chen J, Jin G J, Ma Y Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2707 (in Chinese) [陈 静、金国钧、马余强 2009 物理学报 **58** 2707]
- [17] Sun H, Zhang Q F, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3479 (in Chinese) [孙 晖、张琦锋、吴锦雷 2007 物理学报 **56** 3479]
- [18] Desgreniers S 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14102
- [19] Karzel H, Potzel W, Kofferlein M, Schiessl W, Steiner M, Hiller U, Kalvius G M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11425
- [20] Jaffe J E, Hess A C 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7903
- [21] Wickham J N, Herhold A B, Alivisatos A P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 923
- [22] Sans J A, Segura A, Mnajon F J, Mari B, Munoz A, Herrera-Cabrera M J 2005 *Microelectron. J.* **36** 928
- [23] Dolan G J 1977 *Appl. Phys. Lett.* **31** 337

# Research of in-situ electrical property of micron dimension ZnO under high pressure<sup>\*</sup>

Wu Bao-Jia<sup>1,2)</sup> Han Yong-Hao<sup>1)</sup> Peng Gang<sup>1)</sup> Liu Cai-Long<sup>1)</sup> Wang Yue<sup>1)</sup> Gao Chun-Xiao<sup>1)†</sup>

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

2) (*College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China*)

(Received 5 August 2009; revised manuscript received 11 September 2009)

## Abstract

Using the diamond anvil cell (DAC) method and the technology of sputtered film, photoetch and chemical etching, the conductivity of micron dimension ZnO were measured successfully under high pressure with molybdenum electrodes on DAC. The sample's conductivity was minimal at 9.19 GPa pressure, which showed the beginning of structural phase transition from wurtzite to rocksalt. Continuing compression as far as 11.22 GPa, the conductivity increased rapidly and then slowly, which indicated the phase transformation pressure spot was 11.22 GPa and the whole example was of rocksalt structure. In addition, it was found that the oxygen holes caused conductivity change by experimentally comparing the samples annealed at 500 °C in air, in argon and unannealed respectively.

**Keywords:** high pressure, micron dimension ZnO, conductivity, diamond anvil cell

**PACC:** 7360L, 0735

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874053, 50532020, 50802033), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2005CB724404) and the Innovative Research Team Program in University of Ministry of Education, China (Grant No. IRT0625).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: cxgao599@yahoo.com.cn