



高压下纳米晶ZnS晶粒和晶界性质及相变机理

王春杰 王月 高春晓

Grain and grain boundary characteristics and phase transition of ZnS nanocrystallines under pressure

Wang Chun-Jie Wang Yue Gao Chun-Xiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 147202 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200240

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200240>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下金红石相TiO₂的晶界电学性质

Grain boundary electrical characteristics for rutile TiO₂ under pressure

物理学报. 2019, 68(20): 206401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190630>

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

窗口声阻抗对锆相变动力学的影响

Phase transformation kinetics of zirconium under ramp wave loading with different windows

物理学报. 2018, 67(7): 070204 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172198>

高压下准一维纳米结构的研究

Studies of quasi one-dimensional nanostructures at high pressures

物理学报. 2017, 66(3): 039101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.039101>

方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase

物理学报. 2019, 68(12): 126201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204>

高压下的铁基超导体:现象与物理

Pressure-induced phenomena and physics in iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207409 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181651>

高压下纳米晶 ZnS 晶粒和晶界性质及相变机理*

王春杰¹⁾ 王月^{2)†} 高春晓³⁾

1) (渤海大学工学院, 锦州 121013)

2) (渤海大学新能源学院, 锦州 121013)

3) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2020年2月19日收到; 2020年4月23日收到修改稿)

采用高压在位交流阻抗谱技术, 研究了 ZnS 纳米晶在 0—29.8 GPa 压力范围内的晶粒和晶界性质变化及相关相变机理. 从晶粒和晶界的模谱图像中观察到, 随着压力的增加, 象征晶界影响的圆弧逐渐增加, 而代表晶粒作用的圆弧逐渐减弱. 此外, 晶粒电阻和晶界电阻随压力的升高呈现不同的变化速率, 并在 11 和 15 GPa 处出现了不连续变化点, 分别对应着由纤锌矿到闪锌矿到岩盐相结构转变的压力点. 进一步通过分析相变过程中晶界弛豫频率随压力的线性变化关系, 研究了 ZnS 由纤锌矿到闪锌矿到岩盐相的相变机理.

关键词: 高压, ZnS, 阻抗谱, 相变

PACS: 72.80.Ey, 64.60.-i

DOI: 10.7498/aps.69.20200240

1 引言

纳米材料的结构及物化性质都强烈地依赖于其表面行为^[1,2]. 近几十年来, 人们对纳米材料已经进行了很多工作并取得了一定的成果, 但是到目前为止仍很难判断纳米材料的特殊性质是来源于其表面行为还是受粒子尺寸的影响, 纳米材料表面行为的研究仍然是一项极具挑战性的工作.

近年来, 众多学者采用了不同方法来获得粒子表面界面的相关信息. 其中较为有效的方法是改变粒子的状态并分析其相关性质参数的变化. 压力作为重要的热力学参数之一, 早期常用来研究固体和合金材料的相关性质. 而最近关于纳米颗粒 (nanoparticles, NP) 高压行为变化的研究得到了越来越多的关注, 这些研究包括压力诱导 NP 相行为、性质的变化以及相关应用, 而主要研究方法有同步辐射 X 射线散射、拉曼光谱、荧光光谱和吸收

光谱等^[3]. 当压力作用于纳米材料时, 通过分析压力作用下纳米粒子结构及相关性质的变化, 可以得到纳米粒子的尺寸和界面行为对材料相结构及相关性质的影响. 而且, 纳米材料的结构与尺寸、表面能之间的内在联系也可以通过压力诱发的相变来揭示^[4,5].

硫化锌 (ZnS) 是一种重要的半导体材料, 在 II-VI 复合材料中具有很宽的带隙, 并在众多领域有着广泛的应用. 常压下 ZnS 以纤锌矿和闪锌矿结构存在, 研究人员对其高压相变进行了广泛的研究. 在压力作用下, 相变的发生常常伴随着材料性质的改变^[6-9]. 然而, 早期的研究工作主要是以研究相结构转变为主, 忽略了对于材料性质随压力变化的探索, 尤其是针对高压下材料界面性质的研究鲜有报道. 另一方面, 对于 ZnS 而言, 纳米材料和体材料的结构是相同的, 但纳米材料具有更小的晶粒尺寸和更大的比表面积. 因此以纳米晶 ZnS 为研究对象, 研究其高压下的电学性质、界面行为,

* 国家自然科学基金 (批准号: 11404032, 11404034)、辽宁省科技厅项目 (批准号: 20170540014, 20170540009) 和辽宁省教育厅项目 (批准号: LJ2019013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangsuiyue@foxmail.com

并进一步分析压力作用下材料的相变机理, 对于拓宽 ZnS 纳米材料的应用领域有着重要的意义.

本文采用在位交流阻抗谱技术对 ZnS 纳米晶高压下的晶粒和晶界性质变化进行了系统研究, 得到了压力作用下 ZnS 晶粒和晶界性质随压力的变化关系, 并进一步通过分析晶界弛豫频率在相变过程中与压力的对应关系, 揭示了压力作用下 ZnS 由纤锌矿-闪锌矿-岩盐相结构的转变机制.

2 实验方法

实验所用 ZnS 纳米粒子是采用溶胶凝胶法制备的^[10], X 射线衍射 (XRD) 谱图如图 1 所示. 样品为纤锌矿结构, 峰位与 Bi 等^[11]报道的纤锌矿纳米晶 ZnS (JCPDS No. 13-1450) 的 XRD 峰位对应完好, 在 39.74° , 47.97° , 52.18° 和 56.46° 处的衍射峰分别对应着 [102], [110], [103] 和 [112] 晶面. 压力由金刚石对顶砧装置产生, 采用红宝石荧光法对压力进行校准和标识. 金刚石砧面直径为 $425\ \mu\text{m}$, 实验封压垫片为预压的 T301 不锈钢片, 压缩前后厚度分别为 250 和 $50\ \mu\text{m}$. 在垫片中心钻取一个直径为 $150\ \mu\text{m}$ 的样品腔. 为精确测量电阻, 实验中没有介入任何传压介质. 采用射频磁控溅射法分别在压砧和垫片上沉积一层钼 (Mo) 薄膜 (厚度约为 $0.3\ \mu\text{m}$) 和氧化铝 (Al_2O_3) 薄膜 (厚度约为 $0.5\ \mu\text{m}$), 用化学法去除砧面上的 Al_2O_3 薄膜形成探测窗口. 此外, 为保证样品所处环境的绝缘性, 需解决样品与垫片之间的短路问题. 以垫片孔内壁为一个电极 (样品腔与样品之间的导通是测量必需的), 金刚石砧面上的薄膜作为另一个电极. 薄膜电极的制作

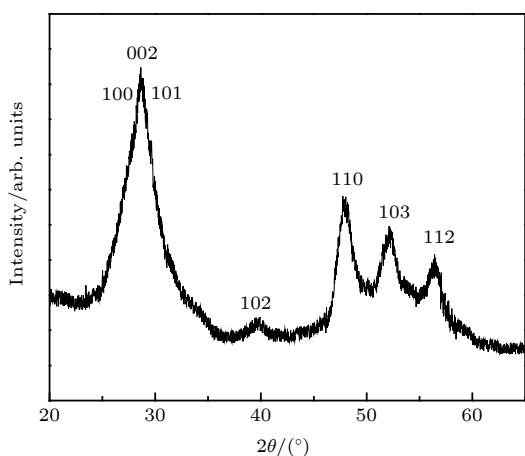


图 1 纤锌矿 ZnS 纳米晶 XRD 谱图

Fig. 1. XRD pattern of wurtzite ZnS nanocrystals.

过程参考我们前期工作^[12,13]. 图 2(a) 为金刚石对顶砧上薄膜电极的图形, 图 2(b) 为金刚石对顶砧体系剖面示意图. 阻抗谱的测量采用 Solartron1290 阻抗谱测试仪连接 1296 介电分析仪, 与计算机相连接, 由计算机自动测试并导出计算结果. 实验所用交流电压信号幅值为 100 mV, 交流信号频率范围为 10^{-1} — 10^7 Hz. 实验过程中应保持环境稳定以减小测量误差.

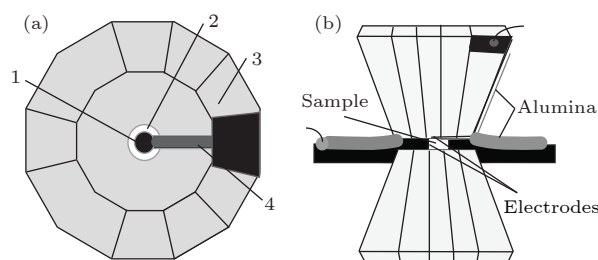


图 2 (a) 金刚石对顶砧薄膜电极示意图: 1, Mo 电极; 2, 裸露的金刚石砧面; 3, 沉积在金刚石砧面的 Al_2O_3 薄膜; 4, 沉积在 Mo 薄膜上的 Al_2O_3 薄膜; (b) 金刚石对顶砧剖面示意图

Fig. 2. (a) The configuration of a complete microcircuit on a diamond anvil: 1, the Mo electrodes; 2, the exposed diamond anvil; 3, the Al_2O_3 layer deposited on the diamond anvil; 4, the Al_2O_3 layer deposited on the Mo film; (b) the cross section of the designed diamond-anvil-cell.

3 结果和讨论

首先为研究纤锌矿结构 ZnS 纳米晶的导电机理, 分析了在不同压力下的模谱图, 如图 3 所示 (由左至右分别代表低频区和高频区). 由图 3 可知, 模谱均由两个半圆组成, 且圆心均处于实轴以下. 代表晶粒的圆弧和代表晶界的圆弧分别对应着高频区和低频区^[14], 处于低频区的圆弧代表的是晶界处空间电荷的耗尽层, 而在高频区的圆弧则是体信号. 随着压力的逐渐增加, 低频区的晶界圆弧逐渐变大, 而高频区的体信号则逐渐变小. 当施加压力为 8.4 GPa 时 (图 3(a)), 代表晶粒的体信号圆弧大于代表晶界信号的圆弧; 随着压力的增加, 象征体信号的圆弧逐渐减小, 而代表晶界作用的圆弧逐渐增大. 图 3(b)—(d) 给出了压力分别为 12.6, 18.3 和 29.8 GPa 时模谱的变化情况. 可以看出, 在高压 (29.8 GPa) 下的模谱图像中以低频区的晶界半圆弧为主, 而高频区晶粒的特点已经非常不明显. 上述结果表明, 压力的增加使得晶界的作用逐渐增强, 而晶粒的作用逐渐变弱, 晶界对纳米晶 ZnS 的性质有着重要的影响.

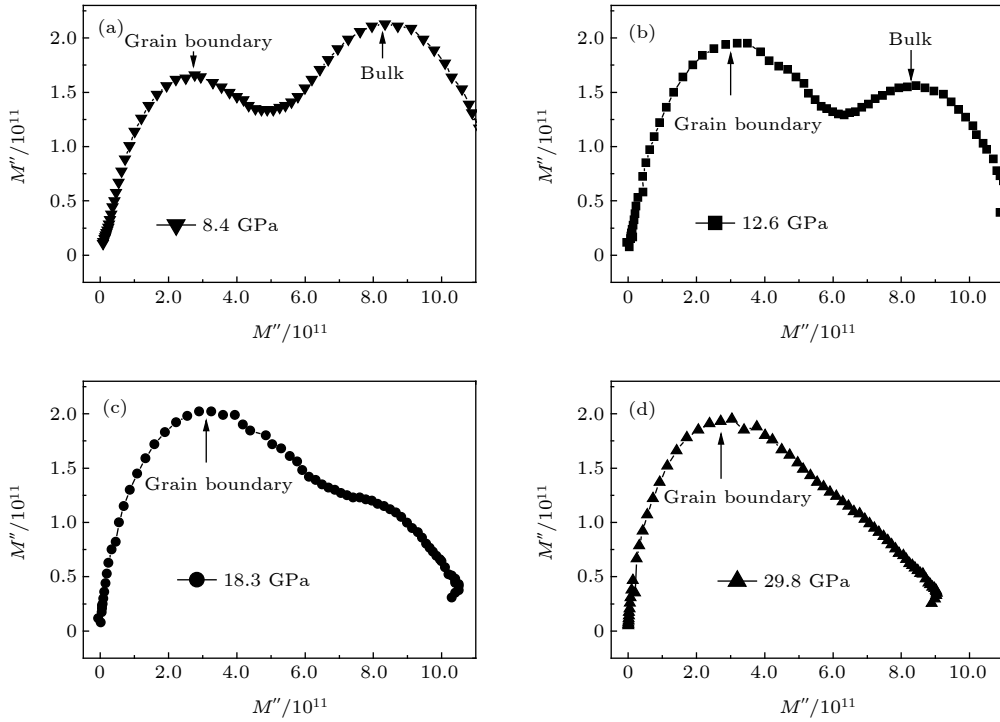


图 3 不同压力下 ZnS 纳米晶的模谱图 (a) 8.4 GPa; (b) 12.6 GPa; (c) 18.3 GPa; (d) 29.8 GPa

Fig. 3. The modulus plots of ZnS nanocrystallines under different pressures: (a) 8.4 GPa; (b) 12.6 GPa; (c) 18.3 GPa; (d) 29.8 GPa.

对于纳米颗粒而言, 由于尺寸很小, 颗粒界面数量很多并且面积较小, 这就使得界面对整个体系的电阻率有较大的影响^[15]. 这个情况可归因于空间电荷区的宽度, 即德拜长度近似甚至大于颗粒尺寸. 在这种情况下, 由于微晶中充满了电荷, 使得空间电荷的影响非常大. 而此时晶粒内部性质的变化却很小, 甚至没有发生任何变化^[16]. 此外, 通过有限元对一系列材料微结构的阻抗谱分析研究可知, 电流是沿着直径较大的颗粒边界流过, 导致晶界总电阻减小^[17,18]. 在模谱中, 晶界特征和体特征相互影响, 因此应该分别讨论压力作用下晶粒电阻和晶界电阻的变化行为.

图 4 给出了 ZnS 纳米晶在 0—29.8 GPa 范围内晶粒和晶界电阻随压力的变化关系. 由图 4 可知, 在 0—11 GPa 范围内, 晶粒电阻和晶界电阻随压力的升高均发生了明显的变化, 且晶界电阻的变化速率要大于晶粒电阻的速率. 对于纳米粒子而言, 较小的颗粒尺寸对应着较大的比表面积, 而较多的原子处于颗粒表面, 使得表面原子占总原子数比例较高. 而作为不饱和配位的表面原子, 在压力作用下会脱离原来的平衡位置, 导致不饱和配位的表面原子数进一步增多, 表面能随之增大, 这也进一步增强了对载流子的俘获能力, 因此载流子穿过

界面的数目减小了, 这是导致晶粒和晶界电阻随着压力的增加而增加的主要原因. 另一方面, 结构相变伴随着粒子成核事件的发生. 由于相对于传播一个纳米的距离所需要的时间小于一系列连续成核所需要的时间, 因此在压力作用下晶界电阻的变化速率要大于晶粒电阻的速率^[19–21]. 随着压力的增加, 晶粒电阻和晶界电阻同步发生了突降, 并在 11 GPa 后随压力的升高再次增大, 且二者的数值接近, 这个过程一直持续到 15 GPa 附近. 这两个压力点分别对应着由纤锌矿到闪锌矿, 和由闪锌矿到岩盐相的结构相变, 我们的实验结果与文献^[10]报道的压力点非常接近 (11.5 和 16.0 GPa), 但第二个相变压力点的数值与体材料 ZnS 的相变点有所不同^[6–9]. 由于相变过程中原子重新进行排列, 导致原来处于非平衡状态的表面原子进入新的平衡位置, 使得表面能的降低, 俘获载流子的能力有所下降, 载流子数量的增加导致电阻突降. 由于不同的结构所对应的表面能不同^[22], 而且表面的弹性模量大于体的弹性模量^[23], 这就对区分晶粒内部和晶粒边界电阻造成了困难, 因此在 11—15 GPa 范围内, 我们所观察到的晶粒电阻和晶界电阻数值近乎相同. 当压力高于 15 GPa 时, 第二次结构相变的发生 (闪锌矿结构到岩盐相结构) 使得晶粒电

阻和晶界电阻的变化有了明显区别. 在相变初期, 晶界电阻持续增大, 而晶粒电阻开始下降. 在这一过程中, 压力使表面原子再次偏离平衡位置, 导致不饱和配位的表面原子数增多, 表面能增大, 俘获载流子能力增强, 载流子穿过界面的数目也随之减小, 因此晶界电阻随着压力的增加而增加, 这也意味着相变的发生伴随着新的界面的产生. 这种现象在早期对 CdSe 纳米晶体的研究也有报道, 纳米晶表面成核不均匀导致空间形变的不均匀, 产生了新的晶界 [24,25]. 进一步增大压力至 29.8 GPa, 在此过程中, 晶粒电阻随压力增加而持续减小直至 21 GPa, 随后变化缓慢趋于定值. 这个压力点 (21 GPa) 对应着由闪锌矿到岩盐矿结构相变的结束. 另一方面, 晶界电阻随压力的升高而持续减小, 推断是由于压力作用下纳米晶几何参数的变化导致的. 正如前面提到的, 在阻抗测量中, 电流是沿着直径较大的颗粒边界流过, 导致晶界总电阻减小 [17,18].

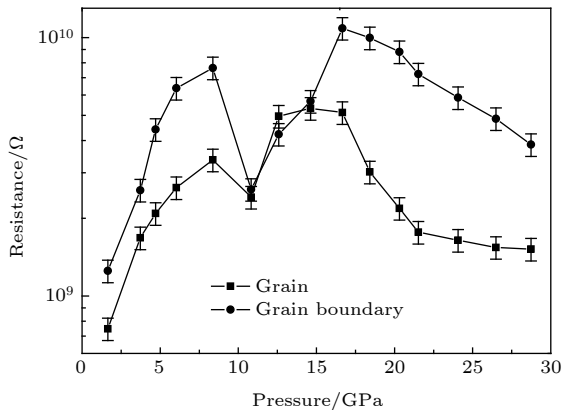


图 4 晶粒电阻 (R_g) 和晶界电阻 (R_{gb}) 随压力的变化关系
Fig. 4. Pressure dependence of grain resistance (R_g) and grain boundary resistance (R_{gb}) under high pressure.

与体材料相比, 对纳米材料体系的相变研究可以在一定程度上得到简化, 因为纳米尺度的颗粒可看作为一个单一结构体系 [26,27]. 因此, 研究颗粒表面行为及相关因素对相变的影响是至关重要的. 有研究表明 [20,28,29], 涉及晶体原子协同运动的纳米晶体是优先于界面生长的. 为了进一步了解 ZnS 纳米晶的相变机理, 我们研究了材料晶界弛豫频率随压力的变化关系, 如图 5 所示. 在确定的压力下, 弛豫频率 (f) 是材料的固有特性 (本征特性), 而与材料的几何参数无关 [30]. 由 Arrhenius 公式可知:

$$f = f_0 \exp[-E_\alpha / (RT)]. \quad (1)$$

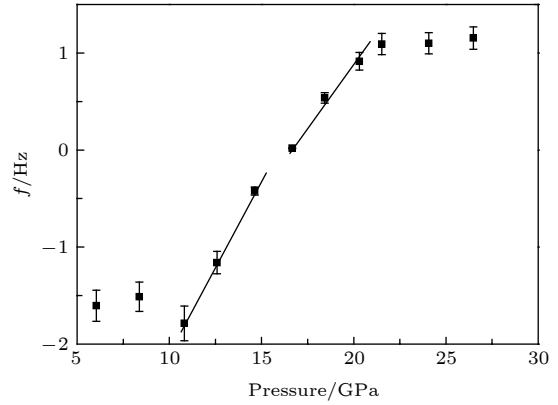


图 5 晶界弛豫频率随压力的变化

Fig. 5. The change of grain boundary relaxation frequency of ZnS nanocrystalline as a function of pressure.

(1) 式可转变为

$$f = f_0 \exp[-gN_0S / (RT)], \quad (2)$$

其中 g 为每单位面积层运动的激活能, S 为界面面积, N_0 为阿伏伽德罗常数, T 为绝对温度, R 为普适气体常数, f_0 为前指数因子. 考虑到纳米材料的特殊性, 上述参数仅有 S 为压力的函数. 因此可将 (2) 式改为

$$d(\ln f) / dp = -(gN_0 / RT) (\partial S / \partial P). \quad (3)$$

由图 5 可知, 在压力处于 0—11 GPa 范围内时, 弛豫频率 f 几乎不随压力的升高而发生变化, 即 S 在低压区域是稳定的. 而当压力高于 11 GPa 时, 晶界弛豫频率迅速变大, 此处对应着由纤锌矿到闪锌矿相转变的发生. 而在 11—15 GPa 压力区间范围内, f 随压力的升高而线性增大, 这表明 ZnS 由纤锌矿到闪锌矿结构的转变是通过简单的层状运动实现的, 并且没有新的缺陷产生. 众所周知, 对于 ZnS 材料, 在纤锌矿和闪锌矿结构中, Zn 原子和 S 原子均为四配位, 因此在相变过程中仅需要原子的轻微重排 [31,32]. 在整个层状运动模型中, 沿着 (001) 径向堆垛排列的 ABABAB 纤锌矿结构, 通过 Zn 层和 S 层同时运动转变为沿着 (111) 径向堆垛排列的 ABCABC 闪锌矿结构. 对于球形颗粒, 粒子表面附近的层的面积一定小于颗粒中心的层的面积, 所以颗粒表面层的运动相比于颗粒内部层的运动更容易发生. 因此, 随着界面逐渐向颗粒内部中心移动, 闪锌矿的转变将越来越困难, 这就导致纤锌矿到闪锌矿的完全转变需要在一定的压力区间 (11—15 GPa) 内完成. 此外, 在 15 GPa 附近发生了弛豫频率随压力的不连续变化点, 之后 f 随

压力的升高继续呈线性变化增长,直至 21 GPa 附近. 这个过程的变化归因于 ZnS 在高压下发生的由闪锌矿到岩盐相的结构相变. 这个相变机制可由 Wickham 等^[26]提出的平面位移模型进行解释. 通过将四配位的 (111) 径向转变为六配位的 (111) 径向来实现闪锌矿结构到岩盐相结构的相转变. 闪锌矿的堆垛结构可表示为 aAbBcC, 而岩盐相结构可表示为 aBcAbC. 由图 5 中 f 与压力持续存在的线性关系可知, 当压力升高到 21 GPa 左右时, 此范围是闪锌矿和岩盐相结构共存的压力区间. 随后, 当所施压力高于 21 GPa 后, 弛豫频率随压力的升高几乎不发生变化, 此时 ZnS 全部转变为岩盐相结构. 岩盐相结构作为一个高密度的六配位结构, 其界面非常稳定, 弛豫频率几乎不随压力的升高而发生变化.

4 结 论

本文通过交流阻抗谱技术研究了 ZnS 纳米晶在不同压力下晶粒和晶界的性质变化, 并对压力作用下的相变机制进行了深入研究. 通过分析 ZnS 纳米晶的模谱可知, 基于纳米材料小尺寸效应, 晶粒的作用随压力的升高逐渐减弱, 而晶界的作用却慢慢变强. 在低压范围内, 晶粒和晶界电阻都随压力的升高而增大, 但晶界的变化速率要大于晶粒的变化速率, 压力作用下电阻的不连续变化点 (11.00 和 15.00 GPa) 分别对应着由纤锌矿到闪锌矿再到岩盐相结构的相转变. 通过深入分析相变前后晶界弛豫频率与压力之间的线性变化关系, 得到了 ZnS 纳米晶由纤锌矿-闪锌矿-岩盐相的相转变机制. 实验结果表明, 高压交流阻抗谱技术可以精确地得到压力作用下材料晶界的相关特征, 同时也可作为研究压力作用下材料的相变机理提供依据.

参考文献

[1] Ding Z, Quinn B M, Haram S K, Pell L E, Korgel B A, Bard A J 2002 *Science* **296** 1293

[2] Stoica T, Sutter E, Meijers R J, Debnath R K, Calarco R, Luth H, Grutzmacher D 2008 *Small* **4** 751

[3] Bai F, Bian K, Huang X 2019 *Chem. Rev.* **119** 7673

[4] Haase M, Alivisatos A P 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 6756

[5] Cui X Y, Hu T J, Wang J S, Zhang J K, Zhao R, Li F F 2017 *RSC Adv.* **7** 12098

[6] Ono S, Kikegawa T 2018 *Phase Transitions* **91** 9

[7] Biering S, Schwerdtfeger P 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 034705

[8] Bilge M, Özdemir S, Kart H H 2008 *Mater. Chem. Phys.* **111** 559

[9] Wang Z, Guo Q 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4286

[10] Pan Y W, Qu S, Dong S, Cui Q L, Gao C X, Zou G T 2002 *J. Phys. Condens. Mater.* **14** 10487

[11] Bi C, Pan L Q, Guo Z G, Zhao Y L, Huang M F, Xin J 2010 *Mater. Lett.* **64** 1681

[12] 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

[13] Wang Y, Zhang F X, Wang C J, Gao C X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 216401 (in Chinese) [王月, 张凤霞, 王春杰, 高春晓 2014 物理学报 **63** 216401]

[14] Cao C N, Zhang J Q 2002 *Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p21 (in Chinese) [曹楚南, 张鉴清 2002 电化学阻抗谱导论 (典藏版1) (北京: 科学出版社) 第21页]

[15] Li J, Wang W 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125325

[16] Maier J 1987 *Solid State Ionics* **23** 59

[17] Fleig J, Maier J 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 2081

[18] Fleig J 2002 *Solid State Ionics* **150** 181

[19] Tolbert S H, Alivisatos A P 1994 *Science* **265** 373

[20] Tolbert S H, Alivisatos A P 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 4642

[21] Tolbert S H, Herhold A B, Brus L E, Alivisatos A P 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4384

[22] Zhang H Z, Huang F, Gilbert B, Banfield J F 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13051

[23] Zhao M, Zheng W T, Li J C, Wen Z, Gu M X, Sun C Q 2007 *Phys. Rev. B* **75** 085427

[24] Kodiyalam S, Rajiv K K, Hideaki K, Aiichiro N, Fuyuki S, Vashishta P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 55

[25] Ye X, Sun D Y, Gong X G 2008 *Phys. Rev. B* **77** 094108

[26] Wickham J N, Herhold A B, Alivisatos A P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 923

[27] Goldstein A N, Echer C M, Alivisatos A P 1992 *Science* **256** 1425

[28] Brus L E, Harkless J A W, Stillinger F H 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 4834

[29] Macdonald J R 1987 *Impedance Spectrum* (New York: Wiley) pp13-14, 205

[30] Chen C C, Herhold A B, Johnson C S, Alivisatos A P 1997 *Science* **276** 398

[31] Wang Z W, Daemen L L, Zhao Y S, Zha C S, Downs R T, Wang X, Wang Z L 2005 *Nat. Mater.* **4** 922

[32] Gilbert B, Frazer B H, Zhang H, Huang F, Banfield J F, Haskel D, Lang J C, Srajer G, de Stasio G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245205

Grain and grain boundary characteristics and phase transition of ZnS nanocrystallines under pressure^{*}

Wang Chun-Jie¹⁾ Wang Yue^{2)†} Gao Chun-Xiao³⁾

1) (*College of Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

2) (*College of New Energy, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

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

(Received 19 February 2020; revised manuscript received 23 April 2020)

Abstract

In this paper, the grain and grain boundary characteristics and mechanisms of phase transition (from wurtzite to zinc-blende to rock-salt phase structure) of ZnS nanocrystallines are investigated via *in situ* impedance measurement under pressure up to 29.8 GPa. It should be noted that there are two semiarcs can be found from the modulus plots of ZnS under different pressures. The semiarc in high frequency region represents the grain characteristic, and another one in low frequency region refers to the grain boundary characteristic. The former decreases gradually with pressure increasing and the latter shows an opposite trend. This fact indicates that the effect of grain characteristic becomes weaker and weaker, and the role of grain boundary characteristic is just on the contrary. The grain resistance and grain boundary resistance of ZnS nanocrystalline are also studied. In the low pressure region, both resistances increase with different increment rate with pressure increasing, which can be attributed to the enhanced ability of trap charge carriers due to the small size effect of nanoparticles. In addition, two discontinuous points (about 11 and 15 GPa) can be observed in both resistance curves, corresponding to the points of phase transition from wurtzite to zinc-blende to rock-salt phase structure. With pressure increasing, both resistances decrease gradually until 21 GPa, and this point corresponds to the end of transition from zinc-blende to rock-salt phase structure. Their consequent variations are different, grain boundary resistance gradually decreases with the pressure increasing, while the grain resistance is almost a constant. Additionally, the relaxation frequency, as an intrinsic characteristic, is not affected by the geometrical parameters. According to the linear relation between the grain boundary relaxation frequency and pressure in the pressure range of phase transformation, the mechanism of structure transition from wurtzite to zinc-blende to rock-salt phase structure is also discussed in detail. Based on the investigations, the *in situ* impedance spectroscopy can not only be used to accurately measure the grain and grain boundary characteristics, but also provide information for studying the phase transformation under pressure.

Keywords: high pressure, ZnS, impedance spectroscopy, phase transition

PACS: 72.80.Ey, 64.60.-i

DOI: 10.7498/aps.69.20200240

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11404032, 11404034), the Research Foundation of the Science and Technology Department of Liaoning Province, China (Grant Nos. 20170540014, 20170540009), and the Research Foundation of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LJ2019013).

[†] Corresponding author. E-mail: wangsuiyue@foxmail.com