



高压下TiO₂纳米线晶粒和晶界性质及电输运行为

王月 邵渤淮 陈双龙 王春杰 高春晓

Grain and grain boundary behaviors and electrical transport properties of TiO₂ nanowires under high pressure

Wang Yue Shao Bo-Huai Chen Shuang-Long Wang Chun-Jie Gao Chun-Xiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 096101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212276

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212276>

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>

高压下纳米晶ZnS晶粒和晶界性质及相变机理

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

物理学报. 2020, 69(14): 147202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200240>

高压下非铅双钙钛矿Cs₂TeCl₆的结构和光学性质

Evolutions of structural and optical properties of lead-free double perovskite Cs₂TeCl₆ under high pressure

物理学报. 2020, 69(21): 218801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200988>

Ce和O空位共掺杂TiO₂的电子结构与光学性质

Electronic structures and optical properties of Ce-doped anatase TiO₂ with oxygen vacancy

物理学报. 2019, 68(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181946>

一种新型二维TiO₂的电子结构与光催化性质

Study on the electronic structure and photocatalytic properties of a novel monolayer TiO₂

物理学报. 2020, 69(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200631>

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 TiO_2 纳米线晶粒和晶界性质及电输运行为^{*}

王月¹⁾ 邵渤淮¹⁾ 陈双龙¹⁾ 王春杰^{1)†} 高春晓²⁾

1) (渤海大学物理科学与技术学院, 锦州 121013)

2) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2021 年 12 月 8 日收到; 2022 年 1 月 11 日收到修改稿)

采用水热合成法制备了锐钛矿相 TiO_2 纳米线, 并通过原位高压阻抗谱测量技术研究了 TiO_2 纳米线晶粒和晶界性质及电输运行为随压力的变化关系. 研究表明: 在 0—34.0 GPa 压力区间, 锐钛矿 TiO_2 纳米线的传导机制为电子电导. TiO_2 纳米线晶粒和晶界电阻以及弛豫频率在 8.2—11.2 GPa 压力区间均出现了不连续变化行为, 此压力区域对应着由锐钛矿相到斜锆石相的结构转变, 并且相变从晶粒表面逐渐延伸到晶粒内部. 晶粒激活能和晶界激活能均随压力的增加而减小, 说明压力对样品电导率的贡献为正. 在所测压力范围内, 空间电荷势始终为正值, 表明在空间电荷区阴离子缺陷更易形成, 氧缺陷是 TiO_2 纳米线相变的主要诱因.

关键词: 高压, TiO_2 纳米线, 阻抗谱, 电子电导

PACS: 61.46.Df, 72.20.-i

DOI: 10.7498/aps.71.20212276

1 引言

基于 TiO_2 独特的相变行为, TiO_2 纳米材料高压下性质的变化得到了广泛的研究. 众多研究表明, TiO_2 纳米材料高压下的相变过程与材料的尺寸、形貌和微观结构等因素均有关^[1-6]. 在常压下, TiO_2 主要包括金红石相、锐钛矿相和板钛矿相等 3 种晶体结构. 基于锐钛矿相典型的晶体结构特点, 科研人员对锐钛矿相 TiO_2 纳米材料的高压相变行为进行了大量的探索. 对不同尺寸锐钛矿 TiO_2 纳米材料高压相变的研究表明: 1) 当材料尺寸小于 10 nm 时, 在压力作用下材料将会发生压致非晶化相变^[3,4,7,8]; 2) 当材料尺寸在 12—50 nm 范围时, 出现了由锐钛矿相到斜锆石相的相变^[9-11]; 3) 当材料尺寸大于 50 nm 时, 观察到了从锐钛矿到 α -

PbO_2 再到斜锆石相的结构转变^[12-14]. 除了材料尺寸, TiO_2 纳米材料的形貌对相变也有重要的影响, 例如锐钛矿相 TiO_2 纳米颗粒、纳米多孔材料和 TiO_2 -b 纳米带中均出现了压力诱导非晶化等转变^[15,16]. 而对于 TiO_2 纳米线、纳米棒和纳米多孔材料等, 形貌甚至会影响相变的次序^[1,2,6,17-21]. 压力作用下 TiO_2 纳米材料多样性的相变行为不仅为研究纳米材料的性质提供了新的视角, 也为纳米材料的制备开辟了新的途径.

早期工作对 TiO_2 纳米材料的高压性质研究主要集中在尺寸和形貌对结构相变次序的影响及对相变模型的探讨, 而对其在压力作用下的电学性质及界面行为的变化鲜有报道. TiO_2 作为重要的光电材料, 在光催化和高效电池等领域有着广泛的应用^[22-27]. 通过在位测量 TiO_2 纳米材料高压下的电学性质, 结合材料界面行为在相变过程中的变化,

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 12004050) 和辽宁省教育厅项目 (批准号: LJ2019013, LQ2020005) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: cjwang@foxmail.com

不仅可以为深度挖掘 TiO_2 的应用提供实验参考, 也可为进一步研究 TiO_2 的相变机理提供直接依据.

然而, 在对氧化物纳米材料的高压研究中发现, 非化学计量比的因素在相变中有着举足轻重的作用, 尤其对材料性质的影响较大. 本文采用水热合成法制备了锐钛矿相 TiO_2 纳米线, 为了最大限度避免杂质和缺陷的影响, 将初始样品在高温下进行了退火处理, 并结合高压原位阻抗谱技术, 详细分析了 TiO_2 纳米线的高压相变行为、晶粒和晶界的导电机理变化以及界面空间电荷势的性质, 同时对相关机理进行了探讨.

2 实 验

本文采用水热合成法制备锐钛矿相 TiO_2 纳米线, 为了避免缺陷和杂质的影响, 对样品进行了高温退火 ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h), 详细的制备工艺参考文献 [6]. 高压电学实验通过金刚石对顶砧产生高压, 金刚石砧面为 $425\text{ }\mu\text{m}$, 采用预压好的 T-301 垫片作为封压垫片, 垫片中心位置钻取直径为 $120\text{ }\mu\text{m}$ 的孔作为样品腔, 同时垫片作为电学测量的一个电极, 另一个电极则通过在金刚石砧面上进行微电路集成获得. 具体过程如下: 采用磁控溅射技术在金刚石表面沉积金属钼薄膜, 利用光刻技术将金属钼薄膜刻蚀成微电路. 在微电路上面沉积一层氧化铝薄膜用来保护微电路. 然后用化学方法去除氧化铝, 漏出直径约为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的检测窗口作为电极, 使电极端接触样品并连接到测试端. 详细的金刚石砧面微电路的集成过程参照我们前期的工作 [28]. 为了测量电学及样品内部界面信息, 实验中没有使用任何传压介质. 本文高压测量采用交流阻抗谱测量技术, 将 Solartron1290 阻抗谱测试仪连接 1296 介电分析仪, 与计算机相连接, 并由计算机完成测试. 实验所用交流电压信号幅值为 100 mV , 交流信号频率范围为 $0.01\text{--}10^6\text{ Hz}$. 实验过程中应屏蔽测量样品, 保持测量环境稳定.

3 结果与讨论

图 1(a) 和图 1(b) 分别给出了水热合成法制备的锐钛矿相 TiO_2 纳米线在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 X 射线衍射 (XRD) 谱图和扫描电子显微镜 (SEM) 图片. 从图 1 可知, 所得样品为锐钛矿相 TiO_2 纳米

线 (JCPDS: 84-1286), 长度约为 $3\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$, 直径约为 $50\text{--}200\text{ nm}$.

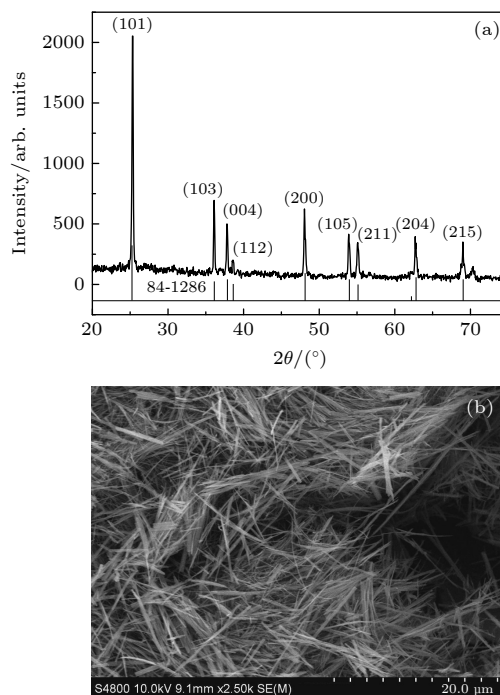


图 1 经过 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 TiO_2 纳米线 (a) XRD 谱图; (b) SEM 图片
Fig. 1. TiO_2 nanowires after being annealing at $650\text{ }^\circ\text{C}$: (a) XRD pattern; (b) SEM image.

图 2 为锐钛矿相 TiO_2 纳米线在不同压力下的 Nyquist 谱图, 横坐标代表阻抗实部 Z' , 纵坐标代表阻抗虚部 Z'' . 阻抗谱图由两个圆弧叠加而成, 接近坐标轴中心部分的圆弧属于高频区, 代表晶粒内部的贡献; 而靠近横轴右侧的半圆属于低频区, 代表晶粒边界的贡献 [29]. 实际测量中阻抗复平面图图像显示结果各异, 如有的半圆可能很不完整, 在相邻的两个半圆中有时没有明确的界限; 或者阻抗谱中可能存在一个特别的半圆, 会把其他的半圆掩盖掉. 由于受样品形貌、组分等因素影响, 阻抗谱很多情况下不是半圆弧 [29–31]. 从不同材料的高压阻抗谱研究结果也观察到了高压下阻抗谱形状的不同, 这主要受材料本身性质及压力的影响 [32–34]. 样品的总电阻是晶粒电阻和晶界电阻共同作用的结果. 如果在 Nyquist 图中观察到阻抗谱的形状发生改变, 说明该样品晶粒和晶界对总电阻的贡献发生了变化; 而阻抗谱弧在横轴截距的变化则意味着总电阻的大小发生了改变. 由图 2 可知, 在 5.4 , 8.5 , 18.1 和 34.0 GPa 压力点处, TiO_2 阻抗谱弧的形状和截距都发生了改变. 在图 2(a) 中

(5.4 GPa), Nyquist 谱图中包括高频区的半圆和低频区的一段圆弧, 高频和低频区有直观界限可以区分, 并且 Nyquist 谱图中实轴截距为 10^7 数量级. 随着压力增加到 8.5 GPa (图 2(b)), 高频区的半圆和低频区的一段圆弧界限开始模糊, 并且 Nyquist 谱图中实轴截距为 10^6 数量级. 进一步升高压力, 在图 2(c) 和图 2(d) 中仅观察到了扭曲的半圆, 半圆横轴截距分别为 10^5 和 10^4 数量级, 说明压力作用下 TiO_2 纳米线总电阻减小, 但是在这个过程中晶粒和晶界电阻也在变化, 压力对 TiO_2 的电学行为

起到了调控作用.

TiO_2 纳米线在高压下的传导机制可以通过阻抗谱的虚部随频率的变化关系进行推断. 基于此, 给出了不同压力作用下阻抗虚部 Z'' 随频率的对应关系, 如图 3 所示. 在实验压力区间, 低频处阻抗谱的虚部随着频率的降低趋向于零, 这是典型的电子导电特征 [35], 说明 TiO_2 在高压下的电运输过程中始终是电子电导在起作用. 此外, 随着压力的升高, 代表 Z'' 的特征峰向高频方向移动, 表明晶粒内部对总电阻的作用变的越来越明显.

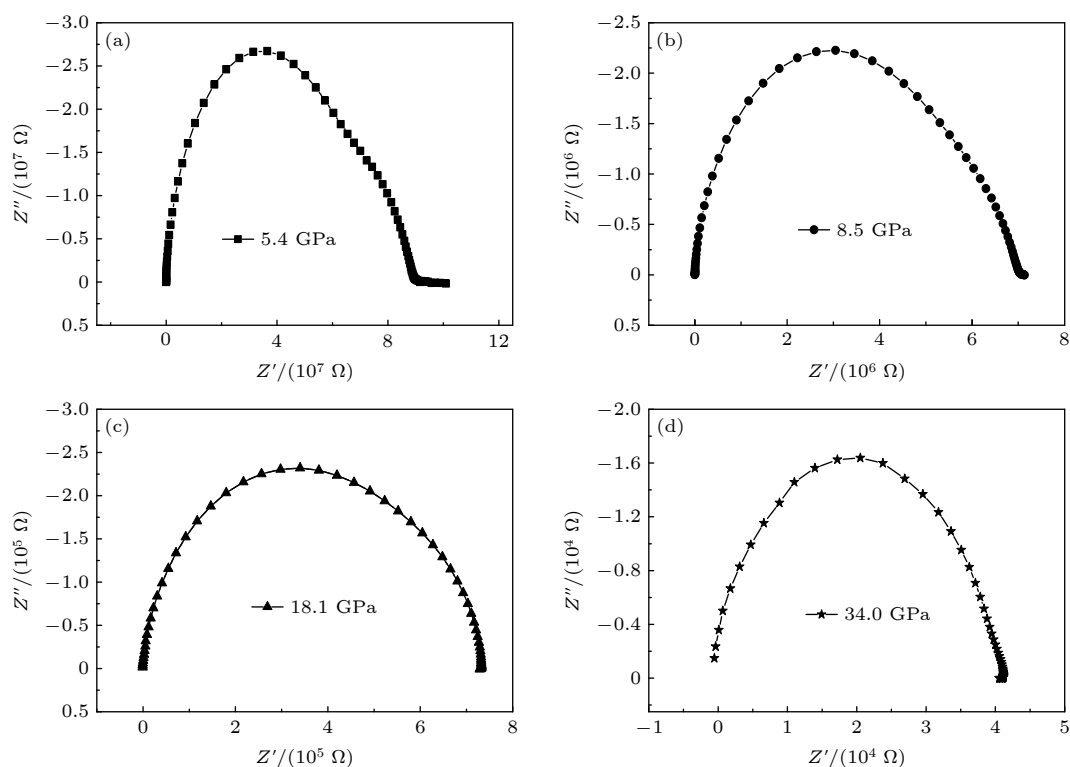


图 2 TiO_2 纳米线在不同压力下的阻抗谱 (a) 5.4 GPa; (b) 8.5 GPa; (c) 18.1 GPa; (d) 34.0 GPa

Fig. 2. Impedance spectra of TiO_2 nanowires at different pressures: (a) 5.4 GPa; (b) 8.5 GPa; (c) 18.1 GPa; (d) 34.0 GPa.

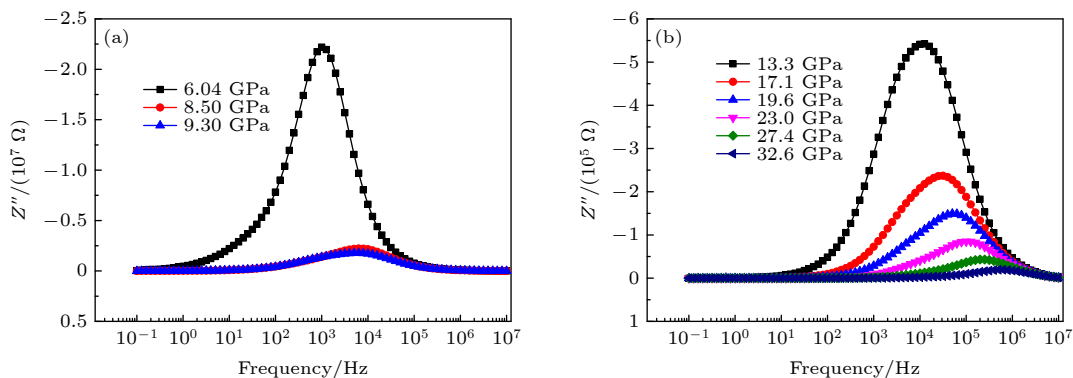


图 3 TiO_2 纳米线阻抗虚部 Z'' 随频率的演化关系 (a) 在 6.0—9.3 GPa 范围内; (b) 在 13.3—32.6 GPa 范围内

Fig. 3. Frequency dependence of impedance Z'' plots of TiO_2 nanowires at different pressures: (a) In the range of 6.0–9.3 GPa; (b) in the range of 13.3–32.6 GPa.

对于固体材料而言, 通常采用等效电路法对交流阻抗谱进行分析. 在选择等效电路时, 由于受电极表面孔状、吸附等因素的影响, 在电极实际作用过程中代表纯电容特性的部分将偏离纯电容^[30,31], 因此在等效电路拟合过程中采用常相位角元件 (CPE) 代替电容^[29,36,37]. 本文采用 Zview 软件对阻抗谱进行 RC 等效电路拟合, 拟合电路如图 4 所示. R_b 和 CPE_g 分别代表晶粒电阻和晶粒电容对应的常相位角元件, R_{gb} 和 CPE_{gb} 则分别代表晶界电阻和晶界电容对应的常相位角元件. 本文对测试阻抗谱结果进行多次拟合, 直到所有参数拟合误差小于 5%. 如图 4 所示, 空心点和实线分别代表实验测量结果和等效电路拟合的结果. 可以看出, 在低压力点 5.4 GPa 和高压力点 23.0 GPa 处, 测试结果和拟合结果均符合较好, 说明本文等效电路的选择是合理的, 而且 TiO_2 纳米线在高压下包含了晶粒和晶界两个弛豫过程.

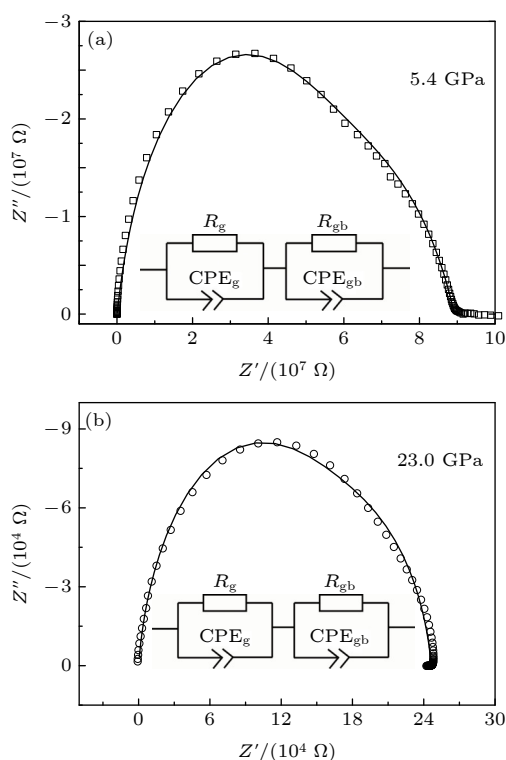
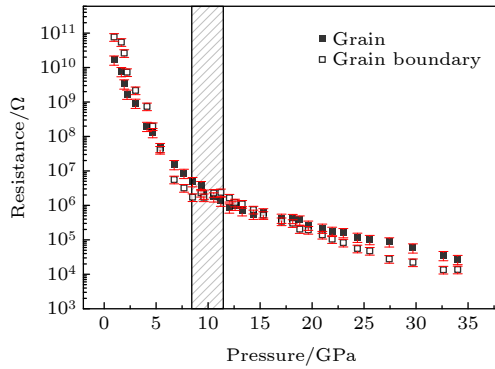


图 4 不同压力下 TiO_2 纳米线的 Nyquist 图 (a) 5.4 GPa; (b) 23.0 GPa

Fig. 4. Nyquist impedance spectra of TiO_2 nanowires at different pressures: (a) 5.4 GPa; (b) 23.0 GPa.

图 5 为 TiO_2 纳米线晶粒电阻 (R_g) 和晶界电阻 (R_{gb}) 随压力的变化关系. 可以看出, 当压力低

于 8.2 GPa 时, 晶粒和晶界电阻均随压力的升高而快速下降. 然而, 当压力高于 8.2 GPa 时, 晶界电阻出现了缓慢上升的趋势, 升高至 11.2 GPa 后再次下降. 而在所测压力范围内, 晶粒电阻始终随压力的增加而减小. 总体来看晶粒和晶界电阻随压力的升高均呈下降趋势, 但在 8.2—11.2 GPa 区间, 晶界电阻出现了短暂的升高现象, 这个范围对应着 TiO_2 纳米线结构相变压力点. TiO_2 纳米材料的高压相转变路径和体材料有着很大的差别. TiO_2 低维纳米材料的高压相变行为和中尺寸 TiO_2 纳米颗粒的高压相变类似, 即在高压下发生由锐钛矿到斜锆石的结构相变. 由于受初始样品形貌、尺寸、生长方向及缺陷等影响, 在 TiO_2 低维纳米材料的高压相变中观察到了不同的相变压力点. Li 等^[6]认为 TiO_2 纳米线 (生长方向为 [200]) 在压力下发生由锐钛矿到斜锆石的相变, 相变压力为 9 GPa, 相变的发生受形貌和晶体生长方向的影响. Dong 和 Song^[2]对不同尺寸 TiO_2 纳米线进行了高压研究, 在压力下不同尺寸的 TiO_2 纳米线都发生了由锐钛矿到斜锆石的结构相变, 但是对应的相转变压力不同, 认为相变不仅受形貌影响, 表面能也起到了很大的作用. Li 等^[18]对 [001] 方向生长的 TiO_2 纳米片高压相变研究中, 也观察到了由锐钛矿到斜锆石的相变行为, 分析表明相变受 TiO_2 的形貌和晶体生长方向等因素影响. Dong 等^[19]对 TiO_2 纳米棒高压分析中认为表面能在相变过程中起了重要作用. Li 等^[20]和 Zhang 等^[21]在对不同合成方法得到的不同尺寸 TiO_2 纳米管的高压研究中, 均观察到了锐钛矿到斜锆石的结构相变, 分析表明纳米管本身的形貌在相变中起了重要作用. 不同浓度 Nb 掺杂 TiO_2 纳米材料的研究中发现, 掺杂浓度对高压相变路径没有影响, 包括相变压力点和相转变结构, 同时也通过电阻在 12 GPa 处的不连续变化判断 TiO_2 发生了由锐钛矿到斜锆石的结构相变^[38]. 因此我们认为晶粒电阻和晶界电阻在 8.2—11.2 GPa 的不连续变化点对应着 TiO_2 纳米线由锐钛矿到斜锆石的相变压力区域. 晶界电阻在 8.2 GPa 后升高, 而晶粒电阻则继续下降, 晶界电阻发生不规则变化的压力点早于晶粒内部, 由此判断相变是从材料表面逐渐延伸到内部, 其中表面能起着重要的作用.

图5 TiO₂ 纳米线晶粒和晶界电阻随压力的变化关系Fig. 5. Pressure dependence of R_g and R_{gb} of TiO₂ nanowires.

对不同尺寸 TiO₂ 纳米线的研究表明, 小尺寸的 TiO₂ 纳米线由于具有较大的表面能, 有着较高的相转变压力^[2]. 表面能在纳米 TiO₂ 相变中不仅影响相转变压力, 也影响相转变次序^[2,19,39,40]. 从 TiO₂ 电阻随压力的变化趋势可以看出, 在 0—8.2 GPa 范围内, 随着压力升高, 晶界电阻的下降速率为 0.66 Ω/GPa, 而晶粒电阻的下降趋势为 0.47 Ω/GPa; 在 11.2—35.0 GPa 区间, 晶界电阻随压力升高而下降的速率为 0.10 Ω/GPa, 晶粒电阻下降的速率为 0.07 Ω/GPa. 在相变前后, 晶界电阻的下降速率均大于晶粒电阻的下降速率. 当压力增加时, 材料晶粒间距逐渐减小, 晶粒表面的悬挂键发生相互作用, 从而导致晶界处载流子的散射减弱, 因此观察到晶界电阻随压力的升高下降较快. 锐钛矿 TiO₂ 纳米线的高压相变研究表明, TiO₂ 在 9—13 GPa 处发生了由锐钛矿到斜锆石 (baddeleyite) 的结构转变. 相变压力点既不同于体材料的 12 GPa, 也不同于小尺寸纳米材料的 6 GPa, 这个相变点的差异源自于 TiO₂ 纳米线特殊的形貌^[1,2,6,18–21]. 由于高压电学实验为非静水压环境, 未采用传压介质, 相变路径与静水压环境不同. Wang 等^[41] 详细讨论了施加不同传压介质的静水压环境及不加传压介质的非静水压环境下 TiO₂ 纳米颗粒的相变行为, 结果表明是否施加传压介质不影响 TiO₂ 纳米颗粒高压下由锐钛矿到斜锆石相变的发生, 差别在于非静水压环境会引起相变压力点的提前. Lü 等^[38] 在对 TiO₂ 纳米颗粒高压研究中也观察到了相同的相变行为, 在非静水压情况下观察到相变压力点提前的现象. 这也和早期的高压研究结果一致, 非静水压环境会加速结构相变的发生^[42]. 综上, 我们认为晶界电阻在 8.2 GPa 处的升

高对应着 TiO₂ 纳米线由锐钛矿到斜锆石相结构相变的发生. 对于 TiO₂ 体材料, 由锐钛矿到斜锆石的相变中体积坍塌为 16%^[12], 而在 TiO₂ 纳米线的相变过程中, 体积坍塌为 14%^[2], 这个过程中有配位数的转变. 锐钛矿由 TiO₆ 八面体单元组成, 八面体是不规则的, 包括两个长轴向距离和四个短轴赤道距离. 在压力的作用下, TiO₆ 八面体畸变加剧, 使两个 Ti—O 距离之间的差异增强. 压力作用下氧原子的移动影响了八面体的扭曲, 也影响了键与键之间的距离和 Ti—O—Ti 键角, 导致锐钛矿结构更接近平面. 氧原子之间排斥力的作用导致锐钛矿结构变得不稳定, 这就是锐钛矿 TiO₂ 发生相变的诱因^[43]. 在此过程中由于晶粒内部氧原子之间的排斥力, 晶粒内部应力增大, 晶体结构扭曲加剧, 结构相变从表面发生, 然后逐渐延伸到体内, 以补偿晶粒内部较大的应力, 进一步降低界面的激活能^[44,45]. 对于晶粒内部, 在压力的作用下, 相变发生过程中伴随着体积大幅度减小, 对应着原子密度的增加, 即相变后载流子的浓度也在增加, 因此晶粒电阻随压力的升高而降低. 随着相变的发生, 载流子数量不断的增加, 延伸到晶粒边界, 因此在 11.2 GPa 之后观察到了晶粒和晶界电阻均随压力的升高而降低的现象. 而受界面散射的影响, 晶界电阻随压力下降速率更大. 因此在高压下晶界电阻的贡献减小, 晶粒电阻的贡献变大, 这和对图 3 分析的结果一致. 在 8.2—11.2 GPa 压力区域, 从晶界电阻和晶粒电阻随压力的增加而呈相反的趋势变化可以推断, TiO₂ 纳米线的高压相变是从表面逐渐延伸到内部的, 界面的散射使晶界电阻短暂增加, 随后载流子数量的增大, 导致晶粒和晶界电阻均随压力的升高而降低.

Tolbert 和 Alivisatos^[46] 以及 Brus 等^[47] 认为, 在涉及到晶体原子协同运动的纳米晶体中, 晶体生长优先于在界面按部就班地生长. 在确定的压力环境下, 弛豫频率是材料的固有特性 (本征特性), 而与材料的几何参数无关^[48].

为了进一步分析晶粒和晶界性质随压力的变化行为, 本文研究了压力作用下晶粒和晶界弛豫频率的变化, 如图 6 所示. 根据 Arrhenius 关系, 弛豫频率可以表示为

$$f = f_0 \exp[-H/(k_B T)]. \quad (1)$$

其中, H 为晶粒或晶界的激活能, k_B 为玻尔兹曼常

数, T 为温度, f_0 为常数. 假定 f 和 H 只是压力的函数, 则有

$$\frac{d(\ln f)}{dP} = \frac{\partial(\ln f_0)}{\partial P} - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right). \quad (2)$$

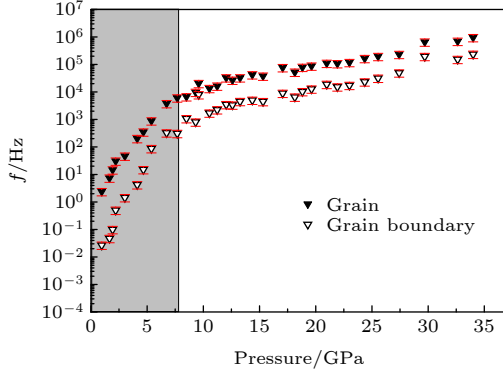


图 6 TiO₂ 纳米线晶粒和晶界弛豫频率随压力的变化关系
Fig. 6. Variations of f_g and f_{gb} of TiO₂ nanowires as a function of pressure.

因此, 由弛豫频率随压力的改变可以得到晶粒和晶界激活能随压力的变化关系, 如表 1 所列. 对激活能随压力的变化进行分段拟合, 分段点选在 8.0 GPa 附近, 对应 TiO₂ 纳米线由锐钛矿相到斜锆石相的相变压力区域. 由表 1 数据可知, 在不同的压力区间, 晶粒激活能和晶界激活能均随压力的增加而减小, 表明压力对样品电导率的贡献为正. 而在相同压力区间内, 晶粒激活能和晶界激活能随压力的变化值差别很小, 这说明在压力作用下, 晶粒和晶界的导电机理是相同的^[49], 这也和前面基于图 3 得到的结论一致. 由此可以得出, 在整个加压过程中, TiO₂ 纳米线的导电机理为电子电导.

表 1 TiO₂ 纳米线在不同压力区间的 dH_g/dP 和 dH_{gb}/dP

Table 1. Fitting parameters from pressure dependence of active energy of grain and grain boundary of TiO₂ nanowires.

Pressure region/GPa	$dH/dP/(\text{meV}\cdot\text{GPa}^{-1})$	
	Grain	Grain boundary
1.6—8.2	-0.578	-0.433
9.5—34.0	-0.084	-0.069

一般情况下, 和体电势有关的空间电荷势与晶粒弛豫时间和晶界弛豫时间之比有着密切的关系^[49,50]:

$$\frac{f_g}{f_{gb}} = \frac{\exp[e\Delta\varphi/(k_B T)]}{2e\Delta\varphi/(k_B T)}, \quad (3)$$

式中 e , k_B , $\Delta\varphi$ 和 T 分别代表电子电荷、玻尔兹曼常数、空间电荷势和温度. 空间电荷势随压力的变化关系如图 7 所示, 在整个测试压力区间, 空间电荷势恒为正值.

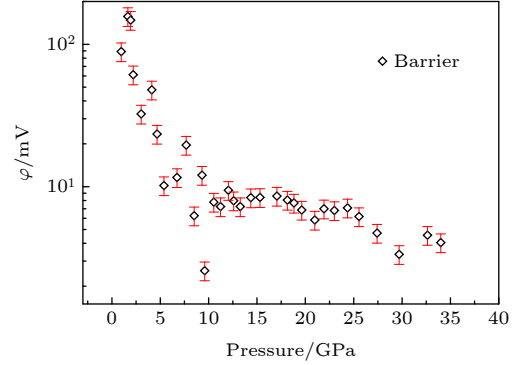


图 7 TiO₂ 纳米线晶界空间电荷势随压力的变化
Fig. 7. Pressure dependence of space charge potential of TiO₂ nanowires.

晶界空间电荷中的缺陷包括阳离子缺陷和阴离子缺陷两种. 晶界空间电荷区阳离子浓度和阴离子浓度分别表示为 $[V'_M](x)$ 和 $[V'_X](x)$, 并且有^[51]

$$[V'_M](x) = \exp \left[-\frac{g'_{VM} - Ze\varphi(x)}{k_B T} \right], \quad (4)$$

$$[V'_X](x) = \exp \left[-\frac{g'_{VX} + Ze\varphi(x)}{k_B T} \right], \quad (5)$$

式中, Z 为有效电荷数, g'_{VX} 为阴离子缺陷形成能, g'_{VM} 为阳离子缺陷形成能, $\varphi(x)$ 为空间电荷势的分布. 在晶粒内部, x 取无穷大, 则 (4) 式和 (5) 式变为

$$[V'_M](\infty) = \exp \left[-\frac{g'_{VM} - Ze\varphi(\infty)}{k_B T} \right], \quad (6)$$

$$[V'_X](\infty) = \exp \left[-\frac{g'_{VX} + Ze\varphi(\infty)}{k_B T} \right]. \quad (7)$$

而在晶粒内部呈现出电中性行为, 因此有

$$[V'_M](\infty) = [V'_X](\infty). \quad (8)$$

综上所述可以得到

$$e\varphi(\infty) = \frac{1}{2}(g'_{VM} - g'_{VX}), \quad (9)$$

$$\frac{[V'_M](x)}{[V'_M](\infty)} = \exp \left[\frac{Ze\varphi(x) - Ze\varphi(\infty)}{k_B T} \right], \quad (10)$$

$$\frac{[V'_X](x)}{[V'_X](\infty)} = \exp \left[\frac{Ze\varphi(\infty) - Ze\varphi(x)}{k_B T} \right]. \quad (11)$$

空间电荷势为正值, 根据 (9) 式, 有 $g'_{VM} > g'_{VX}$, 且 $[V'_M](x) < [V'_M](\infty)$, $[V'_X](x) > [V'_X](\infty)$. 这表明空间电荷层阳离子缺陷密度 (浓度) 比晶粒内部低, 空间电荷区阴离子缺陷密度比晶粒内部高. 因此可以得出, 在空间电荷区, 阴离子缺陷更容易形成, 即氧缺陷是 TiO_2 相变的主要诱因.

4 结 论

采用水热合成法制备了锐钛矿相 TiO_2 纳米线, 通过在位交流阻抗谱技术研究了锐钛矿相 TiO_2 纳米线在压力作用下 (0—34.0 GPa) 的晶粒和晶界行为. 研究结果表明, 在所测压力范围内, TiO_2 纳米线电输运过程中始终是电子电导在起作用. 通过等效电路法分析了 TiO_2 纳米线在高压下的电学行为, 在 8.2—11.2 GPa 区间, 晶界电阻出现了反常的升高现象, 这个压力区间对应着 TiO_2 纳米线从锐钛矿相到斜锆石相的结构相变压力范围. 晶粒电阻随压力升高而降低, 意味着相变的发生由表面逐渐延伸到内部, 晶界在相变中起着重要的作用. 通过进一步拟合相变前后晶粒和晶界激活能可知, 随着压力的改变, 晶粒和晶界激活能在相同的压力区内呈现的差别较小, 说明在高压下 TiO_2 纳米线晶粒和晶界的导电机理是相同的. 此外, 在压力作用下空间电荷势恒为正值, 表明阴离子缺陷在空间电荷区更易形成, 氧缺陷是 TiO_2 高压相变的主要诱因, 同时也对高压下 TiO_2 电阻率的变化起着重要的作用.

参考文献

- [1] Li Q J, Liu B B 2016 *Chin. Phys. B* **25** 076107
- [2] Dong Z H, Song Y 2015 *Can. J. Chem.* **93** 165
- [3] Swamy V, Kuznetsov A Y, Dubrovinsky L S, Kurnosov A, Prakapenka V B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 075505
- [4] Machon D, Daniel M, Pischedda V, Daniele S, Bouvier P, LeFloch S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 140102
- [5] Machon D, Daniel M, Bouvier P, Daniele S, Floch S L, Melinon P, Pischedda V 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 22286
- [6] Li Q, Cheng B, Yang X, Liu R, Zou B 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 8516
- [7] Wang Z, Saxena S K 2001 *Solid State Commun.* **118** 75
- [8] Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky L S, Mcmillan P F, Prakapenka V B, Shen G, Muddle B C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 135702
- [9] Hearne G R, Zhao J, Dawe A M, Pischedda V, Comins J D 2004 *Phys. Rev. B* **70** 134102
- [10] Swamy V, Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, Simionovici A S, Drakopoulos M, Dmitriev V, Weber H P 2003 *Solid State Commun.* **125** 111
- [11] Swamy V, Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, Langenhorst F, Simionovici A, Drakopoulos M, Dmitriev V, Weber H P 2005 *Solid State Commun.* **134** 541
- [12] Arlt T, Bermejo M, Blanco M A, Gerward L, Jiang J Z, Olsen J S, Recio J M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14414
- [13] Haines J, Léger J M 1993 *Physica B* **192** 233
- [14] Lagarec K, Desgreniers S 1995 *Solid State Commun.* **94** 519
- [15] Li Q J, Liu B B, Wang L, Li D M, Liu R, Zou B, Cui T, Zou G T, Meng Y, Mao H K, Liu Z X, Liu J, Li J X 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 309
- [16] Li Q J, Liu R, Cheng B Y, Wang L, Yao M G, Li D M 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 1396
- [17] Park S, Jang J, Cheon J, Lee H H, Lee D R, Lee Y 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 9627
- [18] Li Q, Cheng B, Tian B, Liu R, Liu B, Wang F, Chen Z, Zou B, Cui T, Liu B 2014 *RSC Adv.* **4** 12873
- [19] Dong Z, Xiao F, Zhao A, Liu L, Sham T K, Song Y 2016 *RSC Adv.* **6** 76142
- [20] Li Q, Ran L, Wang T, Ke X, Jing L 2015 *AIP Adv.* **5** 097128
- [21] Zhang Y, Wang Q, Zhang J, Wu X, Ma Y 2017 *Nanotechnology* **28** 145705
- [22] Liu B, Nakata K, Liu S, Sakai M, Ochia T, Murakami T, Takagi K, Fujishima A 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 7471
- [23] Tokudome H, Miyauchi M 2004 *Chem. Commun.* **8** 958
- [24] Wu J M, Shi H C, Wu W T 2006 *Nanotechnology* **17** 105
- [25] Rendón-Rivera A, Toledo-Antonio J A, Cortés-Jácome M A, Angeles-Chávez C 2011 *Catal. Today* **166** 18
- [26] Crossland E J W, Noel N, Sivaram V, Leijtens T, Alexander-Webber J A, Snaith H J 2013 *Nature* **495** 215
- [27] Han D Y, Gu Y, Hu T Z, Dong W, Ni Y X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 038103 (in Chinese) [韩迪仪, 顾阳, 胡涛政, 董雯, 倪亚贤 2021 物理学报 **70** 038103]
- [28] Wang C J, Wang Y, Gao C X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 147202 (in Chinese) [王春杰, 王月, 高春晓 2020 物理学报 **69** 147202]
- [29] 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]
- [30] Watanabe T, Murakami T, Karashima S 1978 *Scr. Metall.* **12** 361
- [31] Dickey L E C 2004 *Acta Mater.* **52** 809
- [32] Zhang H, Zhang G, Wang J, Wang Q, Liu C 2021 *J. Alloys Compd.* **857** 157482
- [33] Wang Q, Wang X, Li J, Qin T, Sang D, Liu J, Ke F, Wang X, Li Y, Liu C 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 4764
- [34] Wang J, Zhang G, Liu H, Wang Q, Shen W, Yan Y, Liu C, Han Y, Gao C 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 031907
- [35] Gerbig O, Merkle R, Maier J 2013 *Adv. Mater.* **25** 3129
- [36] Ali H, Karim S, Rafiq M A, Maaz K, Ahmad M 2014 *J. Alloys Compd.* **612** 64
- [37] Abouzari M, Berkemeier F, Schmitz G, Wilmer D 2009 *Solid State Ionics* **180** 922
- [38] Lü X, Yang W, Quan Z, Lin T, Bai L, Wang L, Huang F, Zhao Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 419
- [39] Wang Q, Li S, Peng F, Lei L, He D 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 215109
- [40] Bai F, Bian K, Huang X, Wang Z, Fan H 2019 *Chem. Rev.* **119** 7673
- [41] Wang Q, He D, Peng F, Lei L, Xiong L, Wang P, Liu J 2014 *High Pressure Res.* **34** 259
- [42] Goncharov A F 1992 *High Pressure Res.* **8** 607

- [43] Popescu C, Sans J A, Errandonea D, Segura A, Sapia F 2014 *Inorg. Chem.* **53** 11598
- [44] Dutta A, Sinha T P, Shannigrahi S 2007 *Phys. Rev. B* **76** 155113
- [45] Buelbuel M M, Zeyrek S 2006 *Microelectron. Eng.* **83** 2522
- [46] Tolbert S H, Alivisatos A P 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 4642
- [47] Brus L E, Harkless J A W, Stillinger F H 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 4834
- [48] Macdonald J R 1987 *Impedance Spectrum* (New York: Wiley) pp13–14, 205
- [49] Fleig J 2002 *Solid State Ionics* **150** 181
- [50] Henisch H K 1984 *Semiconductor Contacts* (Oxford: Clarendon Press) p85
- [51] Guo X 1995 *Solid State Ionics* **81** 235

Grain and grain boundary behaviors and electrical transport properties of TiO₂ nanowires under high pressure^{*}

Wang Yue¹⁾ Shao Bo-Huai¹⁾ Chen Shuang-Long¹⁾

Wang Chun-Jie^{1)†} Gao Chun-Xiao²⁾

1) (College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

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

(Received 8 December 2021; revised manuscript received 11 January 2022)

Abstract

In this work, anatase Titanium dioxide (TiO₂) nanowires are synthesized by the hydrothermal method, and its grain and grain boundary behaviors and electrical properties are investigated by alternating current (AC) impedance method under high pressure (up to 34.0 GPa). The relationship between the frequency dependence of impedance Z'' and pressure indicate that the conduction mechanism of anatase phase TiO₂ nanowires in the test pressure range is electronic conductivity. It should be noted that the characteristic peaks of Z'' move toward high frequency region with pressure increasing, demonstrating that the effect of grain interior on impedance becomes apparent. Additionally, the overall variation trends of grain and grain boundary resistance go downward with pressure increasing, and the descent rate of grain boundary is larger than those of grain before and after phase transition. However, in a range of phase transition (8.2–11.2 GPa, from anatase to baddeleyite phase), grain boundary resistance shows a discontinuously change (increases to 11.2 GPa and then decreases). Based on the different variation trends of grain and grain boundary resistance, it becomes obvious that the phase transition from anatase to baddeleyite phase first occurs at the surface of grain, and then extends to the interior of grain gradually. Also, as an intrinsic characteristic, the relaxation frequency is independent of the geometrical parameters. The pressure dependence of activation energy is obtained by fitting the pressure dependence of relaxation frequency. The activation energy of grain and grain boundary decrease with pressure increasing, implying that the contribution of pressure on the conductivity of sample is positive. Furthermore, the space charge potential for the whole test pressure range is positive, which is determined by the relationship between pressure and relaxation frequency. This fact illustrates that the anion defects are easily formed in the space charge region, and the oxygen defects are the main inducement for TiO₂ phase transformation.

Keywords: high pressure, TiO₂ nanowires, impedance spectrum, electronic conductivity

PACS: 61.46.Df, 72.20.-i

DOI: 10.7498/aps.71.20212276

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12004050) and the Research Foundation of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant Nos. LJ2019013, LQ2020005).

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