

高压下 ZnSe 纳米带的结构相变及拉曼散射研究^{*}

金恩姬¹, 姚立德², 王菲菲², 沈 希², 游淑洁², 杨留响², 蒋 升², 李延春³,
朱 恪², 刘玉龙², 邹炳锁², 刘 景³, 靳常青², 禹日成²

(1. 北京石油化工学院数理系, 北京 102617; 2. 中国科学院物理研究所, 北京 100190;
3. 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039)

摘要: 利用高压原位角散 X 射线衍射实验研究了 ZnSe 纳米带的结构稳定性。发现样品在 12.6 GPa 附近存在一个从立方闪锌矿型到立方岩盐矿型的结构相变, 并且在相变点附近存在较大的体积收缩, 相对体积变化率达 13%。利用 Birch-Murnaghan 状态方程拟合, 得到了闪锌矿相的体弹模量约为 56 GPa, 略低于体材料的体弹模量(约 67 GPa); 并得到其立方岩盐矿相的体弹模量约为 116 GPa。高压拉曼散射实验结果表明, 横光学声子模散射峰在 5.5 GPa 压力附近发生劈裂, 纵光学声子模散射峰在 12.8 GPa 压力以上逐渐消失。根据角散实验的体弹模量数据, 计算得到了闪锌矿相中对应不同声子模式的格林爱森常数。

关键词: ZnSe 纳米带; 高压原位角散 X 射线衍射; 结构相变; 高压拉曼散射

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

1 引 言

II-VI 族半导体材料, 由于其应用价值以及密切关联的众多物理问题, 几十年来一直备受关注。为了研究 ZnS 或 ZnSe 等在光电器件的应用, 需要深入了解它们的晶体结构、电子结构以及晶格动力学性能^[1-5]。就其结构特性而言, 近几年来, 一些研究小组在理论和实验方面做了大量的工作^[6-10], 并在不同的条件下分析了这类半导体化合物的晶体结构。结果表明, 它们在常温常压下为闪锌矿(ZB 型)或纤锌矿结构, 而在高压下, 转变为岩盐矿(RS 型)结构。因而, 研究这些半导体材料在压力下的结构相变, 是高压研究领域的一个重要课题。

ZnSe 化合物是 II-VI 族半导体材料中的典型代表, 通常在室温条件下具有闪锌矿结构。Smith 和 Martin 等^[10]、Piermarini 和 Block 等^[11]曾先后报导, 在约 13 GPa 压力下, ZnSe 存在一个压力诱导的从四配位闪锌矿型到六配位的岩盐矿型的结构相变。Itkin 等^[12]也发现其在对应结构相变压力点存在一个半导体-金属化相变, 这表明晶体结构相变伴随了电子结构的变化。此外, 一些理论分析方法, 如自洽赝势法^[13]、全势能线性缀加平面波法以及局域密度近似框架内的数值原子轨道能带结构计算^[14]等, 都被用来研究高压下半导体(包括 ZnSe)的结构变化。随后, 一些小组利用拉曼散射实验研究了高压对 ZnSe 粉末中晶格振动的影响。例如, Greene 等^[15]观察到闪锌矿结构的 ZnSe 半导体, 其横光学声子模(TO)和纵光学声子模(LO)频率随压力的移动在 5 GPa 左右存在不连续性。Lin 等^[16]也发现, 在 4.65 和 7.61 GPa 压力下 TO 声子模式相继发生劈裂, 并在约 14.35 GPa 下由于半导体-金属化相变导致 TO 声子模式消失。此外, 一些研究人员^[17-19]一直试图使用高压方法调制 ZnSe 和 ZnSe 基三元合金的物理

^{*} 收稿日期: 2008-11-24; 修回日期: 2009-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(10774168, 50621061); 国家重点基础研究发展计划(2005CB623602)

作者简介: 金恩姬(1966—), 女, 硕士, 副教授, 主要从事纳米功能材料的合成、结构及物性研究。

E-mail: jinenji@bipt.edu.cn

性质(如 LO 和等离子体耦合等)。但上述大部分研究主要集中于 ZnSe 块材或粉末,而不是低维度材料。众所周知,与传统的块材相比,纳米材料在强度、热、电子和磁性,尤其是表面特征和能带结构等方面,均显示出许多奇异的物理特性。因此,纳米材料的高压结构变化也成为一个人人关注的研究课题。本实验中,将利用高压原位角散 X 射线衍射(ADXD)技术研究 ZnSe 纳米带的结构稳定性。此外,还通过高压拉曼散射实验结果分析确定线性压力系数和对应不同声子模的格林爱森常数。

2 实验方法

ZnSe 纳米带的详细制备过程可参见文献[20]。合成的 ZnSe 纳米带厚度为 20~80 nm;宽度为 0.2~2 μm ;长度约几十微米。图 1 是扫描电镜下的形貌像。

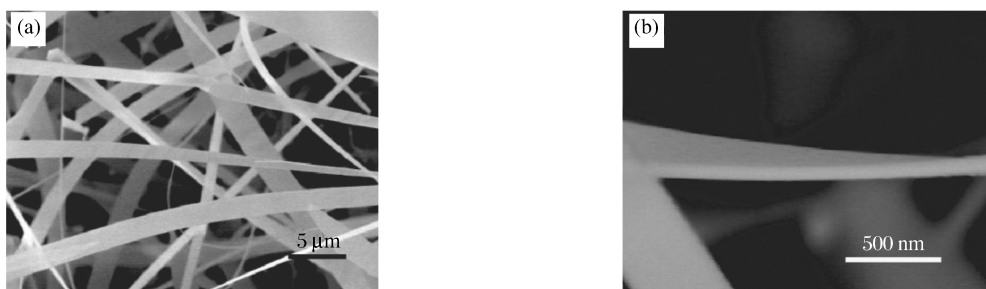


图 1 ZnSe 纳米带的扫描电镜形貌像

Fig. 1 SEM images of ZnSe nanoribbons

原位高压 ADXD 实验是在北京同步辐射装置(BSRF)高压站 4W2 束线上进行的。X 射线波长为 0.061 65 nm,束斑尺寸约为 100 μm 。高压实验装置采用改进的 Mao-Bell 型金刚石压砧(DAC),金刚石台面为 400 μm ,采用硅油作为传压介质。实验中利用红宝石荧光峰进行测压,实验最高压力约 32.0 GPa。

高压拉曼散射实验是在 LabRAM HR800 显微激光拉曼光谱仪上进行的,采用 532 nm Verdi-2 固态激光器作为拉曼散射激发光源。实验仪器的分辨率为 1 cm^{-1} 。实验中采用与 ADXD 相同的高压装置和压标。所有拉曼光谱是在室温下采集的。

3 实验结果与讨论

在常压下,首先利用 X 射线粉末衍射对 ZnSe 纳米带的结构及单相性进行了分析,如图 2(a)所示。可见 ZnSe 纳米带具有很好的单相性,为立方闪锌矿结构,晶胞参数 $a \approx 0.5618 \text{ nm}$,空间群是 $F-43m$ 。ZnSe 纳米带在不同压力下的原位角散 X 射线衍射图如图 2(b)所示。从图中可以看出,在较低压力下(如 0.1 GPa 压力时),所有衍射峰均可按立方闪锌矿结构进行指标化。随着压力的升高,由于样品晶胞受到挤压,所有样品峰不断向右移动。当压力增加到 12.6 GPa 附近时,衍射谱中有新峰出现,随着压力的继续增加,一系列新衍射峰的强度增强,原始衍射峰的强度迅速变弱,这表明样品发生了晶体结构相变。在 13.2 GPa 后,3 个原始衍射峰逐渐消失,3 个新的衍射峰出现。直到 32.0 GPa,仅观察到新衍射峰向右移动。根据相关报道^[15,21],这 3 个新的衍射峰可分别指标化为岩盐型结构的(002)、(022)和(222)峰,且在 12.6 GPa 时晶胞参数 $a \approx 0.5090 \text{ nm}$ 。这表明,ZnSe 纳米带在 12.6 GPa 左右发生从立方闪锌矿结构向立方岩盐型结构的转变。相变压力点与相关报道基本一致^[15,22]。此外,需要特

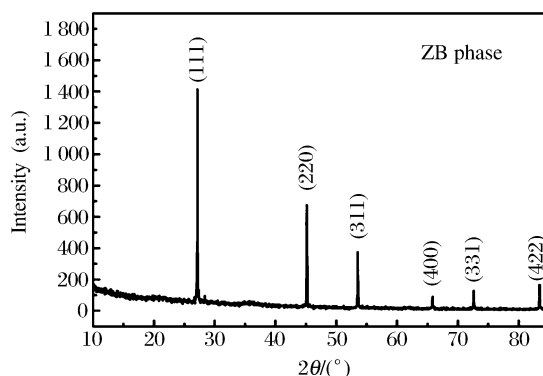


图 2(a) 常压下 ZnSe 纳米带的 X 射线衍射图

Fig. 2(a) X-ray powder diffraction pattern of ZnSe at ambient pressure

别指出的是,有关理论计算预测^[23] ZnSe 可能像 ZnTe 一样,随着压力的增加,从立方闪锌矿结构经朱砂矿结构(正交结构,空间群为 $Cmcm$)到立方岩盐型结构。然而,到目前为止依然没有得到实验证实。在我们的 ADXD 实验中,也是从立方闪锌矿结构直接向立方岩盐型结构转变。另外,在卸压过程中,当压力降回到常压附近时,如图 2(b)中最上面的应该是卸压到 0.3 GPa 时的谱线,可见新衍射峰消失,原始立方相衍射峰又重新出现,说明这个结构相变是可逆相变。

我们也研究了相对体积压缩率随压力的变化,如图 3 所示。就常压相而言,见图 3(a),当压力增加至约 12.6 GPa 时,相对体积单调下降。但可以发现在 5.5 GPa 左右,相对体积随压力的变化曲线似乎存在一个拐点。Ves 等^[22]和 Greene 等^[15]也曾相继在相近压力点附近发现类似的现象,但产生的原因有待于进一步研究。利用 Birch-Murnaghan 状态方程分别对闪锌矿结构相和岩盐型结构相在不同压力下的体积压缩率进行了拟合,方程如下

$$p = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\}$$

式中: B_0 为体弹模量, B'_0 为一阶压力导数, V_0 为常压下单胞体积。

拟合结果见图 3(a)和图 3(b),闪锌矿相 ZnSe 纳米带的体弹模量约为 56 GPa ($B'_0 = 4$),略低于体材料的体弹模量 (B_0 约为 67 GPa),而立方岩盐型相的体弹模量约为 116 GPa ($B'_0 = 4$)。另外,在图 3(c)中还可以看到,样品从闪锌矿结构向岩盐型结构转变过程中,伴随着体积收缩现象。在 12.6 GPa 时,相对体积变化率下降了约 13%。

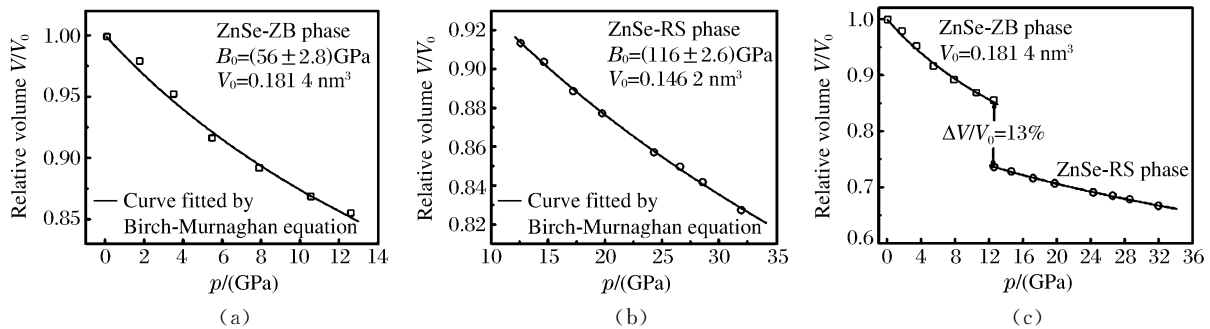


图3 闪锌矿相(a)和岩盐型相(b)的相对体积随压力的变化关系;

(c)为归一化的相对闪锌矿相常相体积随压力的变化关系

Fig. 3 The relative volumes of ZnSe-ZB phase (a) and ZnSe-RS phase (b) as a function of pressure;

(c) The normalized relative volume to ambient ZB phase as a function of pressure

图 4(a)是室温下 ZnSe 纳米带在不同压力下的高压拉曼散射谱。在较低的压力时(如 0.1 GPa), 251 和 205 cm^{-1} 附近的拉曼散射峰可分别指认为 LO 和 TO 声子模式,这与相关的文献报道一致^[18,24]。当压力逐渐升高至 5.5 GPa 时,TO 声子模对应的散射峰劈裂为 2 个。低波数的散射峰是由于 TO 声子模软化所致,且随着压力的增加而向低频方向移动;而高波数的散射峰则随压力的增加继续向高频方向移动。有关报道认为,TO 声子模的劈裂归因于朱砂矿相的形成^[17-18],但在高压角散实验中,并没有观察到这一相的存在。因此,有待于进一步的理论计算给予证实。从图 4(a)中可以看到,LO 声子模在测量压力范围内没有出现劈裂现象,只是随着压力的升高,散射峰向高频方向移动。当压力接近约

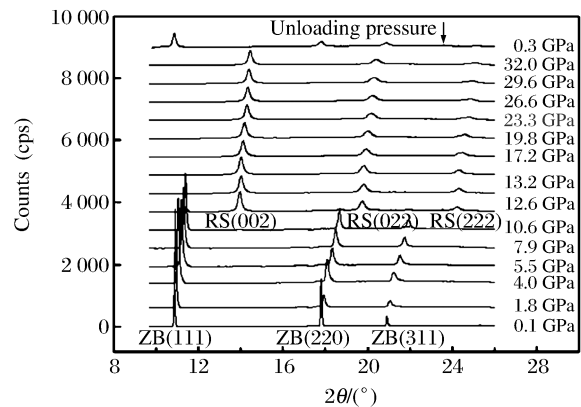


图 2(b) 高压下原位角散 X 射线衍射图

Fig. 2(b) High-pressure in situ ADXD patterns of ZnSe nanoribbons

12.8 GPa 时,由于闪锌矿型到岩盐型结构相转变,致使 LO 峰突然变弱,到较高压力下才消失。实际上,岩盐型结构相没有拉曼散射峰。但在以前报道的 ZnSe 块材的拉曼散射实验中,只看到 LO 峰在相变压力后消失,TO 峰及其相应的劈裂散射峰可持续存在到最高实验压力点 30 GPa^[18],他们把这种现象归因于电磁波激发的样品表面的横向晶格振动。但在我们的实验中,18.5 GPa 后,所有拉曼散射峰均消失,因此,ZnSe 纳米带在相变压力点后存在的较弱的拉曼散射峰可能与残留的闪锌矿相有关。从前面的高压角散谱中也看出,当压力达到 12.6 GPa 时,仍然有很弱的常压相的衍射峰存在。因此在相变压力点 ZnSe 并没有完全转变成岩盐型相,而是在较高压力下相变才彻底完成。

此外,实验中还观察到拉曼散射峰宽化现象。ZnSe 纳米带的 TO 声子模对应的散射峰从较低的压力点(5.5 GPa)就开始出现宽化现象,而且峰强随压力的增加而变弱,到约 18.5 GPa 时散射峰消失。文献[25]指出:这种宽化现象可能与 ZnSe 六配位的微晶畴形核初期的无序和局域化有关。当然,纳米材料的晶界效应也是一个重要的因素。值得注意的是,与块材 ZnSe(约 11 GPa)相比,ZnSe 纳米带在较低的压力下出现拉曼散射峰的宽化现象,这可能与纳米带表面应力分布不均匀、纳米带之间声子模的偶极子耦合和非静水压效应等因素密切相关。实验中,卸压到最低压力时,原始散射峰重新出现,再次表明这个高压诱导的结构相变是可逆相变。

图 4(b)给出了不同拉曼峰与压力的变化关系。其中三角符号代表 TO 声子模频率,倒三角符号代表 TO 劈裂峰频率,圆形符号代表 LO 声子模频率。通常,对于大多数半导体材料,声子频率与压力的变化关系可用二次式来表示。在这里,用下列二次式来拟合

$$\text{TO 声子模} \quad \omega_1 = 205.1 + 4.76p - 0.075p^2$$

$$\text{TO 劈裂模} \quad \omega_2 = 224.1 - 3.10p + 0.06p^2$$

$$\text{LO 声子模} \quad \omega_3 = 251.8 + 3.38p - 0.008p^2$$

式中: ω_i 表示第 i 个声子模频率(cm^{-1}), p 代表施加压力。根据 Blackman 和 Daniels^[26-27] 的研究结果,格林爱森常数可定义为 $\gamma_i = -\partial \ln \omega_i / \partial \ln V = B_0 K_i / \omega_{i0}$,其中 $K_i = (\partial \omega_i / \partial p)_{p=0}$ 值可通过声子频率相对压力变化的斜率得到,而零压下声子频率 ω_{i0} 可通过拟合得到。在 ADXD 实验中,已经得出闪锌矿相的体弹模量 $B_0 = 56 \text{ GPa}$ ($B'_0 = 4$),从而进一步计算出格林爱森常数,如表 1 所示。

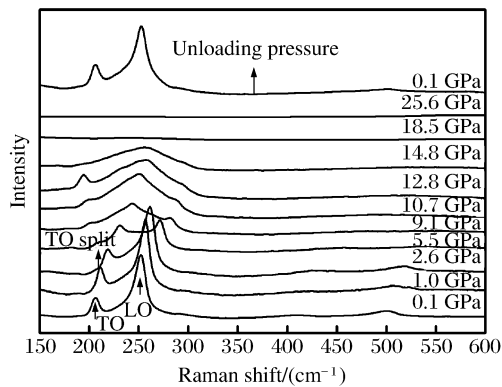


图 4(a) ZnSe 纳米带在不同压力下的拉曼散射谱
Fig. 4(a) Raman scattering spectra of ZnSe nanoribbons at different pressures

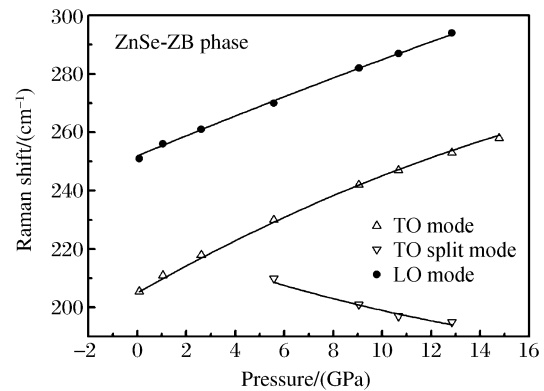


图 4(b) ZnSe 纳米带不同拉曼振动模式随压力的变化关系
Fig. 4(b) The variation of the Raman modes of ZnSe nanoribbons as a function of pressure

表 1 零压下不同声子模频率 ω_{i0} 、压力系数 K_i 及不同声子模对应的格林爱森常数 γ_i

Table 1 The values of mode frequencies ω_{i0} , pressure dependence K_i , and mode Grüneisen parameters γ_i extrapolated at ambient conditions

Modes	$\omega_{i0}/(\text{cm}^{-1})$	$K_i/(\text{cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1})$	γ_i	Modes	$\omega_{i0}/(\text{cm}^{-1})$	$K_i/(\text{cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1})$	γ_i
TO	205.1	$4.76 - 0.15p$	1.30	TO split	224.1	$-3.10 + 0.12p$	-0.77
LO	251.8	$3.38 - 0.016p$	0.75				

4 结 论

通过原位高压 ADXD 实验研究,观察到 ZnSe 纳米带在 12.6 GPa 左右存在一个从闪锌矿到岩盐矿的结构相变,并伴随 13% 的体积收缩。根据 Birch-Murnaghan 状态方程拟合结果,得出闪锌矿相体弹模量 $B_0 \approx 56 \text{ GPa}$ ($B'_0 = 4$);岩盐矿相体弹模量 $B_0 \approx 116 \text{ GPa}$ ($B'_0 = 4$)。高压原位拉曼散射实验表明,TO 声子模对应的散射峰劈裂为 2 个,低波数的散射峰是由于 TO 声子模软化所致,且随着压力的增加向低频方向移动;而高波数的散射峰则随压力的增加继续向高频方向移动。在 12.8 GPa 以上,由于发生结构相变,LO 拉曼散射峰逐渐消失。而在 14.8 GPa 以上,所有的 TO 拉曼散射峰逐渐变弱并最终消失。ZnSe 纳米带在相变压力点后存在的较弱的拉曼散射峰可能与残留的闪锌矿相有关。拉曼峰宽化现象可能与纳米带的晶界效应、纳米带表面应力分布不均匀以及纳米带之间声子频率的偶极子耦合等密切相关。根据 ADXD 结果拟合得到的体弹模量,进一步得到了闪锌矿相中不同声子模频率对应的格林爱森常数。

References:

- [1] Haase M A, Qiu J, Depuydt J M, et al. Blue-Green Laser Diodes [J]. Appl Phys Lett, 1991, 59(11): 1272-1274.
- [2] Varshney V, Rathore V, Kaurav N, et al. High-Pressure Induced Structural Phase Transition and Elastic Properties of Diluted Magnetic Semiconductors $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [J]. Int J Modern Phys B, 2008, 22: 2749-2767.
- [3] Tan G L, Du J H, Zhang Q J. Structural Evolution and Optical Properties of CdSe Nanocrystals Prepared by Mechanical Alloying [J]. J Alloys Compd, 2009, 468(1-2): 421-431.
- [4] Sunil Kumar, Yousaf Khan P, Verma N K, et al. Optical Parameters of ZnSe Chalcogenide Nanostructures [J]. Chalcogenide Letters, 2008, 5: 143-152.
- [5] Vilão R C, Gil J M, Weidinger A, et al. Acceptor Level of Interstitial Muonium in ZnSe and ZnS [J]. Phys Rev B, 2008, 77: 235212.
- [6] Gangadharan R, Jayalakshmi V, Kalaiselvi J, et al. Electronic and Structural Properties of Zinc Chalcogenides ZnX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [J]. J Alloys Compd, 2003, 359: 22-26.
- [7] Goswami B, Pal S, Sarkar P. A Theoretical Study on the Electronic Structure of ZnSe/ZnS and ZnS/ZnSe Core/Shell Nanoparticles [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(31): 11630-11636.
- [8] Benkabou K, Amrane N, Maachou M. Electronic Band Structure of Quaternary Alloy $\text{Zn}_y\text{Cd}_{1-y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ [J]. J Alloys Compd, 2008, 465(1-2): 305-309.
- [9] Benmakhlouf F, Bouariss N. Pressure Dependence of Opto-Electronic Properties in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ [J]. Int J Modern Physics B, 2006, 20: 4807-4820.
- [10] Smith P L, Martin J E. The High-Pressure Structure of Zinc Sulfide and Zinc Selenide [J]. Phys Lett, 1965, 19: 541-543.
- [11] Piermarini G J, Block S, Barnett J D, et al. Calibration of the Pressure Dependence of the R_1 Ruby Fluorescence Line to 195 kbar [J]. J Appl Phys, 1975, 46(6): 2774-2780.
- [12] Itkin G, Hearne G R, Sterer E, et al. Pressure-Induced Metallization of ZnSe [J]. Phys Rev B, 1995, 51: 3195-3197.
- [13] Andreoni W, Maschke K. Pressure-Induced Structural Transitions in Partially Ionic Semiconductors: Self-Consistent Pseudopotential Approach to ZnSe [J]. Phys Rev B, 1980, 22: 4816-4824.
- [14] Smelyansky V I, Tse J S. Theoretical Study on the High-Pressure Phase Transformation in ZnSe [J]. Phys Rev B, 1995, 52: 4658-4661.
- [15] Greene R G, Luo H, Ruoff A L. High Pressure X-Ray and Raman Study of ZnSe [J]. J Phys Chem Solids, 1995, 56(3-4): 521-524.
- [16] Lin C M, Chuu D S, Xu J, et al. High-Pressure Phase Transitions in $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{Se}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{and Mn}$) [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 16-19.
- [17] Lin Y C, Chiu C H, Fan W C, et al. Raman Scattering of Longitudinal-Optical-Phonon-Plasmon Coupling in Cl-Doped ZnSe under High Pressure [J]. J Appl Phys, 2007, 102(12): 123510.

- [18] Lin C M, Chuu D S, Yang T J, et al. Raman Spectroscopy Study of ZnSe and $\text{Zn}_{0.84}\text{Fe}_{0.16}\text{Se}$ at High Pressures [J]. Phys Rev B, 1997, 55(20): 13641-13646.
- [19] Arora A K, Suh E K, Debska U, et al. Raman-Scattering Study of the High-Pressure Phase Transition in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [J]. Phys Rev B, 1988, 37(6): 2927-2932.
- [20] Wang F F, Zhang Z H, Liu R B, et al. Structure and Stimulated Emission of ZnSe Nanoribbons Grown by Thermal Evaporation [J]. Nanotechnology, 2007, 18(30): 305705-305710.
- [21] Côté M, Zakharov O, Rubio A, et al. *Ab Initio* Calculations of the Pressure-Induced Structural Phase Transitions for four II-VI Compounds [J]. Phys Rev B, 1997, 55(19): 13025-13031.
- [22] Ves S, Strössner K, Christensen N E, et al. Pressure Dependence of the Lowest Direct Absorption Edge of ZnSe [J]. Solid State Commun, 1985, 56(6): 479-483.
- [23] McMahon M I, Nemes R J. Structural Studies Of Tetrahedrally-Coordinated Semiconductors at High Pressure-New Systematics [J]. J Phys Chem Solids, 1995, 56(3-4): 485-490.
- [24] Yang C S, Ro C S, Chou W C, et al. Energy-Dispersive X-Ray Diffraction and Raman Scattering of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ Bulk Crystal at High Pressure [J]. J Appl Phys, 1999, 85(12): 8092-8096.
- [25] Weinstein B A. Raman Spectroscopy under Pressure in Semiconductor Nanoparticles [J]. Phys Stat Sol(b), 2007, 244(1): 368-379.
- [26] Blackman M. On the Thermal Expansion of Solids [J]. Proc Phys Soc, Sect B, 1957, 70(9): 827-832.
- [27] Wallis R F, Daniels W B. Lattice Dynamics [M]. Oxford: Pergamon Press, 1965: 273.

Structural Transition and Raman Scattering of ZnSe Nanoribbons under High Pressure

JIN En-Ji¹, YAO Li-De², WANG Fei-Fei², SHEN Xi², YOU Shu-Jie², YANG Liu-Xiang²,
JIANG Sheng², LI Yan-Chun³, ZHU Ke², LIU Yu-Long², ZOU Bing-Suo²,
LIU Jing³, JIN Chang-Qing², YU Ri-Cheng²

(1. Department of Mathematics and Physics, Beijing Institute of Petrochemical Technology,
Beijing 102617, China;

2. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Structural stability of ZnSe nanoribbons was analyzed by means of high-pressure *in situ* angular dispersive X-ray diffraction (ADX). The pressure-induced structural transition from the Zinc blende (ZB) to a rocksalt (RS) phase occurs at about 12.6 GPa, and at the transition point the relative volume reduction is close to 13%. By fitting the relative volume-pressure relation to the Birch-Murnaghan equation of states, the bulk modulus B_0 for the ZB and RS phases were determined. The values of B_0 are 56 GPa ($B'_0=4$) and 116 GPa ($B'_0=4$) for the former and the latter, respectively. According to the measured high-pressure Raman scattering spectra, the TO phonon modes split into two peaks at about 5.5 GPa, and the LO peak gradually disappears above 12.8 GPa due to the semiconductor-metal transition. Using the value of the bulk modulus obtained from the ADXD experiments, the corresponding mode Grüneisen parameters are obtained for the ZB phase.

Key words: ZnSe nanoribbons; high-pressure *in situ* angular dispersive X-ray diffraction; structural transition; high-pressure Raman scattering