



氧化锌纳米晶高温高压下的晶粒演化

秦秀娟^{①②*} 邵光杰^① 刘日平^① 王文魁^{①③} 姚玉书^③ 孟惠民^②

(① 燕山大学亚稳材料科学与技术重点实验室, 秦皇岛 066004; ② 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100080; ③ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘要 研究了 ZnO 纳米晶高温高压下的晶粒演化, 用 MDI/JADE5 X 射线衍射仪和 XL30S-FEG 场发射扫描电子显微镜对高压样品的相组成、晶粒尺寸及微观形貌进行了表征. 结果表明, 高压下, 200℃氧化锌纳米晶粒已经迅速长大. 300℃(包括 300℃)以下, ZnO 纳米材料中晶粒长大和晶粒减小的现象并存, 1~3 GPa 烧结体晶粒尺寸随着压力的升高而增大, 4~6 GPa 烧结体的晶粒尺寸随着压力的升高而减小. 400℃(包括 400℃)以上, 1~6 GPa 烧结体的晶粒尺寸随着压力的升高而不断增大. 在特定条件下, 可以获得高性能的 ZnO 纳米块体材料.

关键词 氧化锌纳米晶 高温高压 晶粒演化

ZnO 是目前研究的十分活跃的功能纳米材料之一. 它属于 II-VI 族半导体氧化物, 因其良好的光、电、压光、压电性质及强化学稳定性和高熔点引起人们的广泛关注, 在各种光、电学系统中表现出良好的应用前景和发展潜力. 但是, 由于实验条件的限制, 目前 ZnO 纳米材料的高压研究还较少, 并且已有的研究主要集中在相变方面^[1~5]. 关于高压或高温高压条件下 ZnO 纳米粒子的晶粒演化的研究还未见报道. 而这一领域的研究对探索从纳米粒子到常规体相材料转变过程中的表面界面结构转化, 新材料亚稳相的生成和转化, 乃至与之同时出现的新效应、新效能之间的联系和奥秘, 对开拓纳米科学新领域, 探索对物质存在形式的认识都具有重要的科学意义^[6~9].

1 实验方法

精确称取一定质量的利用均匀沉淀法合成的纳米 ZnO(400℃热分解, 平均粒径 20 nm)^[10], 预压成 $\Phi 6 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的试样, 氯化钠包覆, 在 GS-1B 型六面顶压机上进行高压实验, 旁热式组装, 叶腊石密封传压, 用镍铬-镍铝热电偶测温. 热高压实验的机制为: 先加压, 后升温, 升温速率 100℃/min, 达到预定的温度和压力后, 保压保温 10 min, 然后保压淬火至室温, 最后卸压取出样品. 经高压处理后的样品为 $\Phi 5.5 \times 2.5 \text{ mm}$ 的块状体. 样品加压及组装如图 1 和 2. 用

收稿日期: 2006-01-10; 接受日期: 2006-10-16

国家自然科学基金(批准号: 50171059)、河北省自然科学基金(批准号: 2004000189)和河北省教委基金(批准号: 2005309)资助项目

* E-mail: qinxj@ysu.edu.cn

MDI/JADE5 X射线衍射仪(Cu靶)和XL30S-FEG场发射扫描电子显微镜测定高压处理后块状样品的相组成、晶粒尺寸及微观形貌.

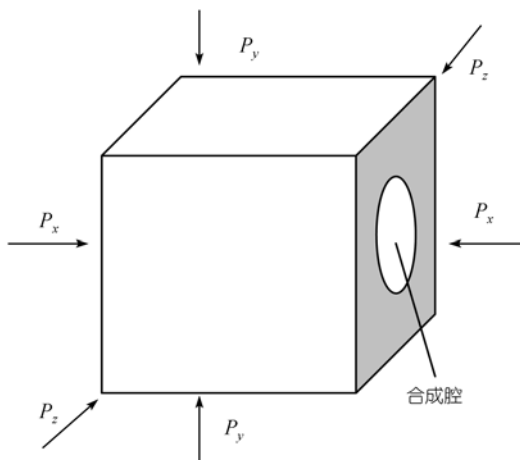


图 1 六面顶压机工作

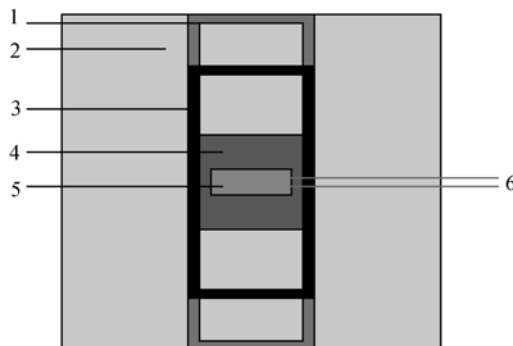


图 2 试样组装

1 示导电垫圈; 2 示叶蜡石; 3 示石墨炉;
4 示氯化钠; 5 示试样; 6 示热电偶

2 结果分析与讨论

将预压成型的试样按图 2 组装, 在 1 ~ 6 GPa 压力范围内进行高压试验. 图 3 为场发射扫描电子显微镜观察到的高压样品的断口形貌. 由图 3 可以明显看出, 高压条件下(2 GPa), 200℃ 时氧化锌纳米晶粒就开始迅速长大. 利用截距法 $D = 1.56L$ 可以计算出 2 GPa 高压下, 在室温、100 和 200℃ 所得样品的晶粒尺寸分别为 18, 18 和 80 nm. 而常压下, 相同的素坯 600℃ 时晶粒才开始缓慢长大. 显然, 在高压作用下, 氧化锌纳米晶粒的热稳定性降低, 说明高压烧结可以显著降低烧结温度, 其粒子形貌已经不再是球形, 而呈现出平面生长趋势.

在晶粒长大温度 200 和 300℃ 分别考察了样品在不同压力下等温烧结时氧化锌纳米晶粒的演化行为. 场发射扫描电子显微镜的观察结果如图 4.

从图 4 看出, 在 300℃ 进行等温烧结时, 4 GPa 以下, 随着压力的增加晶粒迅速长大, 具有典型的氧化物晶体生长特点, 即平面生长(图 4(a) ~ (c)). 4 GPa 以上, 随着压力的增加晶粒表现出碎化效应, 从图 4(d)照片可以明显看出, 由于碎化效应导致晶粒尺寸急剧减小并具有一定程度的不均匀性. 而图 4(e)照片表明, 随压力的继续增加, 晶粒尺寸进一步减小且趋于均匀. 基于热力学的稳定性, 在有外界力场的作用下, 大晶粒会变小, 小晶粒会变大, 最终使晶粒趋于均匀, 这是符合热力学规律的^[4]. 200 与 300℃ 的晶粒演化规律是一致的(图 4(f)和(g)).

根据晶粒生长动力学唯象理论, 高压下的晶粒生长速率满足下面的动力学方程^[11]:

$$\ln v = -\frac{\Delta E^* + P\Delta V^*}{RT} + \ln V_0, \quad (1)$$

式中 V_0 为常数, ΔE^* 为活化能, ΔV^* 为激活体积. $P = 0$ 时, 由 Arrhenius 直线的截距和斜率可分别求出 V_0 和 ΔE^* . 由 $\ln v - P$ 的等温线可求出激活体积 ΔV^* . 图 5 是 $P = 0$ 时的 Arrhenius 直线, 由直

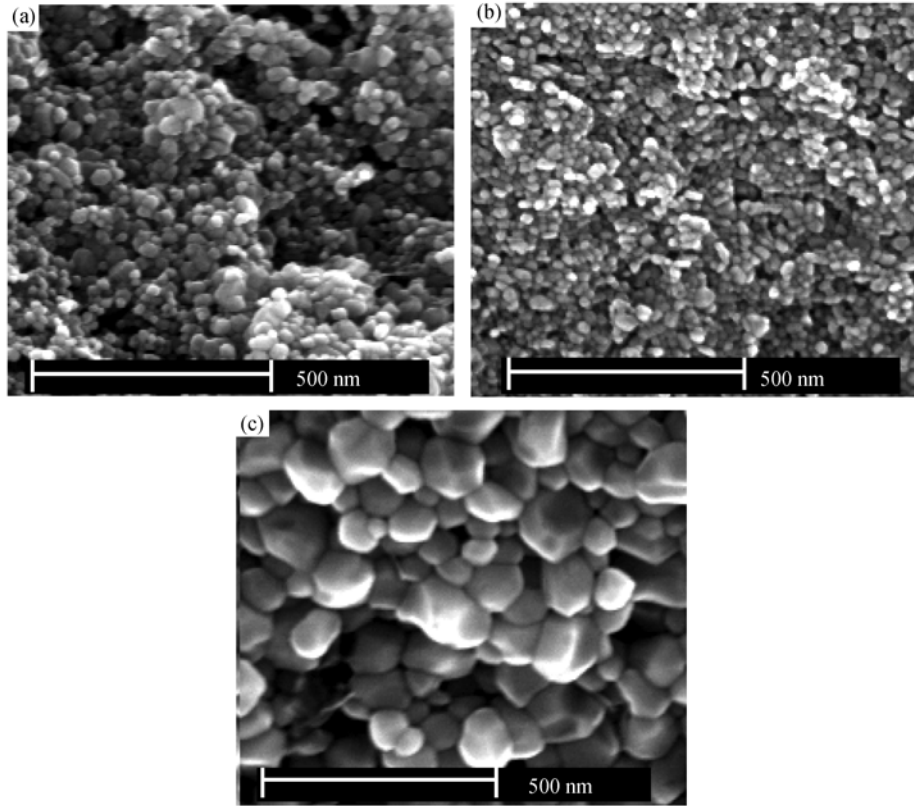


图3 2 GPa 高压下样品断口的 FESEM 图像
(a) 常温; (b) 100℃; (c) 200℃

线的斜率 $-\frac{\Delta E^*}{R}$ 和截距 $\ln V_0$ 可得纳米 ZnO 常压烧结时的活化能为 $64.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 晶粒生长速率常数 $V_0 = 1.52 \times 10^{12} \text{ nm}^6\cdot\text{h}^{-1}$.

由图4利用截距法算出 300℃ 不同压力下的晶粒尺寸, 绘出外加压力与晶粒生长速率(考虑碎化效应后)曲线如图 6. 显然, 压力对晶粒生长速率的影响分成两个阶段, 对这两个阶段的晶粒生长速率随压力的变化情况分别进行线性拟合得到如图 7 和 8 所示的直线.

将(1)式转换成如下形式:

$$\ln v = \left(-\frac{\Delta V^*}{RT} \right) P + \left(\ln V_0 - \frac{\Delta E^*}{RT} \right), \quad (2)$$

根据(2)式可由拟合直线的斜率计算出 1 ~ 3 和 4 ~ 6 GPa 压力范围内晶粒生长过程中的激活体积分别为 -5.82 和 $9.66 \text{ cm}^3/\text{mol}$. 在 1 ~ 3 GPa 压力范围内激活体积是负值, 表明压力低于 4 GPa 进行热高压烧结, 压力促进纳米晶粒生长, 高压晶粒生长速率大于常压生长速率. 这与 Mayo 等人^[12]和 Nahm 等人^[13]的研究结论是一致的. 即在外力作用下, 晶粒生长的活化能减小. 在 4 ~ 6 GPa 压力范围内激活体积是正值, 表明压力高于 4 GPa 热高压烧结, 压力抑制纳米晶粒生长. 压力对纳米氧化锌晶粒生长的影响为什么在 4 GPa 前后发生了改变?

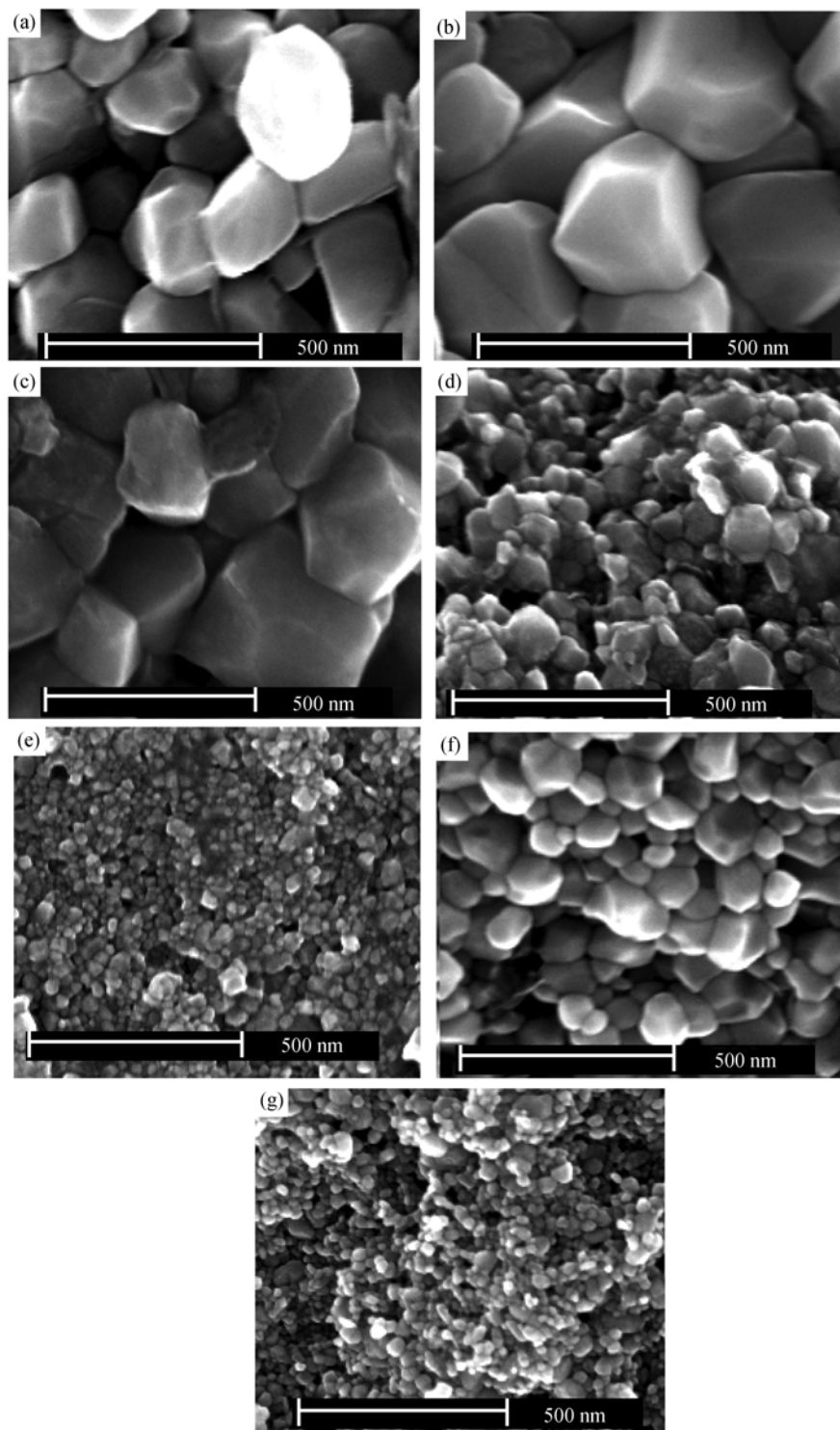


图 4 不同高压下等温烧结样品断口的 FESEM 图像

(a) 300℃和 2 GPa; (b) 300℃和 3 GPa; (c) 300℃和 4 GPa; (d) 300℃和 5 GPa; (e) 300℃和 6 GPa; (f) 200℃和 2 GPa;
(g) 200℃和 6 GPa

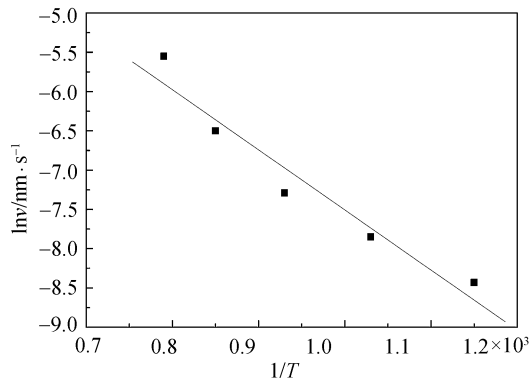


图5 ZnO 纳米晶常压烧结时的 Arrhenius 图

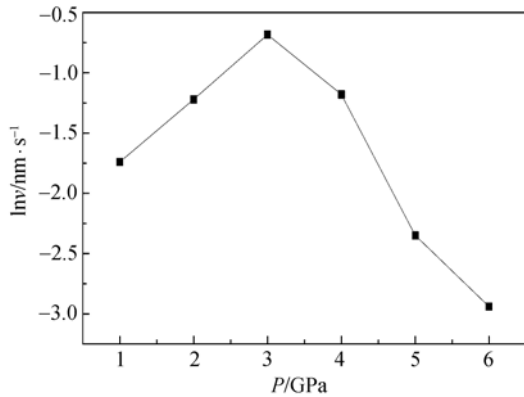


图6 压力对晶粒生长速率的影响

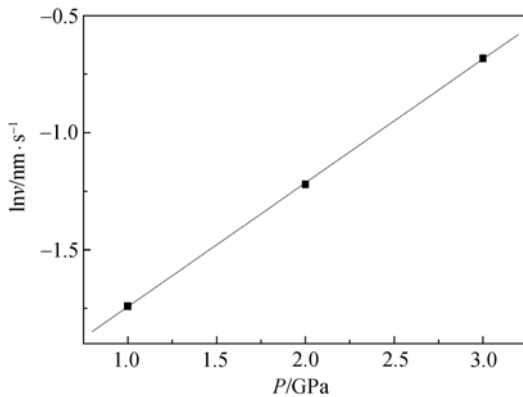


图7 1~3 GPa 压力对晶粒生长速率影响的拟合直线

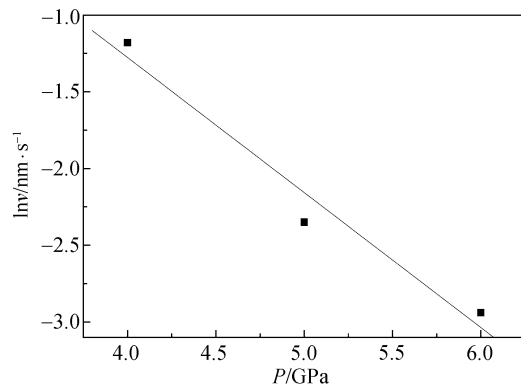


图8 4~6 GPa 压力对晶粒生长速率影响的拟合直线

有研究表明, 常温时纳米氧化锌在 8.0 GPa 压力下发生相转变, 由六方晶系转变为立方晶系 [4,14], 且 ZnO 纳米晶属于相变压力随晶粒尺寸减小而增加这一类的纳米晶化合物 [5,15,16]. 同时, 在 4 ~ 6 GPa 热高压烧结样品的 XRD 图上也没有发现相变峰, 如图 9. 由此, 可以确定在我们的实验压力范围内, ZnO 纳米晶没有发生相转变, 也就是说, 4 ~ 6 GPa 压力范围内的晶粒尺寸减小不是由相变引起的.

通常高压下纳米晶的晶粒变化有两种情况: (i) 施加外压促进纳米晶粒生长; (ii) 高压下产生的压致晶粒碎化 [17]. 我们的研究表明, 室温时高压下的 ZnO 纳米晶存在压致晶粒碎化效应 [18]. 在 300℃, 1 ~ 3 GPa 相对较低压力下, 压力导致的晶粒碎化效应较弱, 施加外压促进纳米晶粒生长的趋势起了主导作用, 因此, 在 1 ~ 3 GPa 压力范围内, 晶粒生长速率随

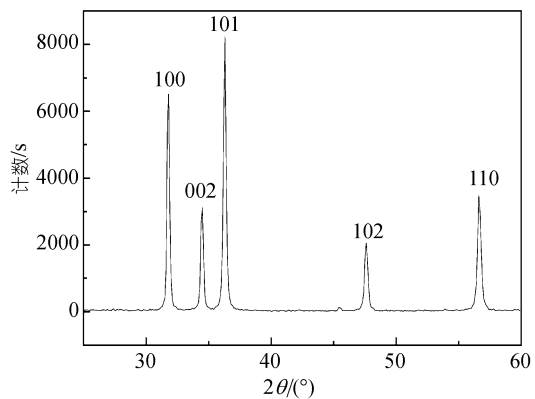


图9 300℃和 6 GPa 下样品的 XRD 谱

压力的增加而增大, 表现为晶粒尺寸迅速长大(见图 4(a)和(b)及图 6). 随着压力地进一步加大 4 ~ 6 GPa, 压力导致的晶粒碎化效应愈加显著^[18], 虽然施加外压促进纳米晶粒生长, 但晶粒生长速率随着压力的增加明显减小(见图 4(c)~(e)及图 6). 到目前为止, 热高压下, 同一种纳米材料中晶粒长大和晶粒减小并存的现象并不多见. 利用 ZnO 在热高压下的这种特性, 我们在 300 °C 和 6 GPa 下制得了晶粒尺寸 40 ~ 50 nm, 相对密度大于 99% 的高性能 ZnO 纳米块体材料.

为了深入了解高压下纳米氧化锌的晶粒演化行为, 在 400 ~ 600 °C 又进行高压实验, 图 10 为场发射扫描电子显微镜的观察结果. 可以看出, 与 200 和 300 °C 的晶粒生长行为不同. 300 °C

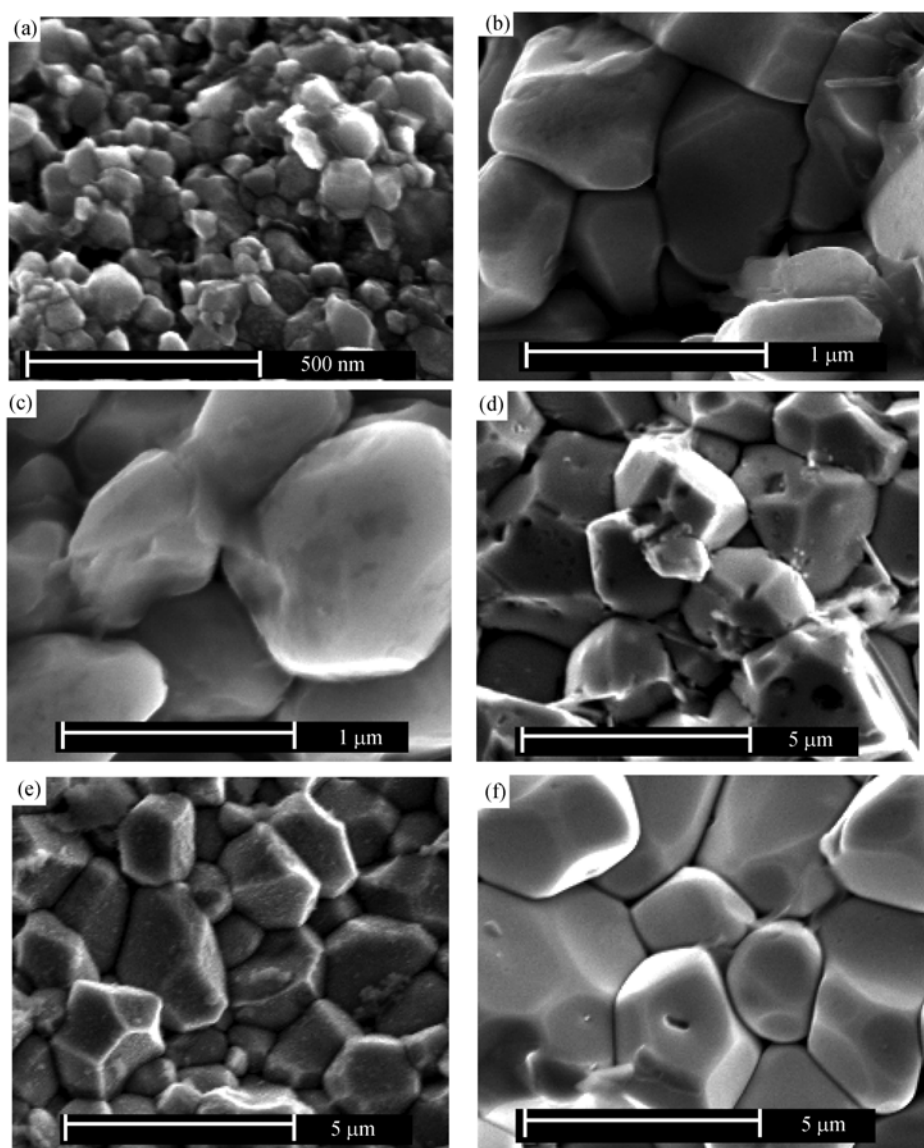


图 10 高压样品断口的 FESEM 图像

(a) 300 °C 和 5 GPa; (b) 400 °C 和 5 GPa; (c) 500 °C 和 2 GPa; (d) 500 °C 和 5 GPa; (e) 600 °C 和 2 GPa; (f) 600 °C 和 5 GPa 和 5 GPa 下的样品中呈现出晶粒碎化(图 10(a)), 而相同压力下 400, 500, 600 °C 的样品中没有产

生晶粒碎化现象(图 10(b), (d), (f)). 同时, 在同一温度(如 500 或 600℃), 随着压力的增大, 晶粒尺寸持续长大到几个微米, 已经得不到 ZnO 纳米块体材料(图 10(c)和(d)或(e)和(f)). 这是因为高温、高压共同引起晶粒生长的作用远远超过了压力引起的晶粒碎化效应, 因此, 在高温(400℃以上)高压下烧结 ZnO 纳米晶得不到纳米块体材料.

3 结论

(i) 热高压下的 ZnO 纳米晶中, 压力促进晶粒长大和高压导致的晶粒碎化现象并存. ZnO 纳米晶高温高压下的晶粒演化趋势取决于优势因素. 300℃(包括 300℃)以下, 1~3 GPa 烧结体晶粒尺寸随着压力的升高而增大, 4~6 GPa 烧结体晶粒尺寸随着压力的升高而减小. 400℃(包括 400℃)以上, 1~6 GPa 烧结体的晶粒尺寸随着压力的升高而不断增大.

(ii) 利用 ZnO 纳米晶高温高压下的晶粒演化特征, 在特定条件下(300℃, 6 GPa), 可以获得高质量的 ZnO 纳米块体材料(晶粒尺寸 40~50 nm, 相对密度大于 99%).

参 考 文 献

- 1 Ahuja R, Fast L, Eriksson O. Elastic and high pressure properties of ZnO. *J Appl Phys*, 1998, 83: 8065—8067[DOI]
- 2 Desgreniers S. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Phys Rev B*, 1998, 58: 14102—14106 [DOI]
- 3 Decremps F, Julio P P, Saitta A M. High-pressure raman spectroscopy study of Wurtzite ZnO. *Phys Rev B*, 2002, 65: 92101—92104[DOI]
- 4 武振羽, 曹立, 鲍忠兴. 纳米 ZnO 在高压下的性质与结构研究. *高压物理学报*, 2003, 17(1): 45—49
- 5 Jiang J Z, Olsen J S, Gerward L. Phase transformation of nanocrystalline ZnO under high-pressure. *Europhys Lett*, 2000, 50: 48—54[DOI]
- 6 袁望治, 田卫, 郭捷. 纳米 $\text{ZrO}_2(4Y)$ 的快速高压烧结研究. *高压物理学报*, 2001, 15: 259—264
- 7 Wickham J N, Herhold A B, Alivisatos A P. Shape change as an indicator of mechanism in the high-pressure structural transformation. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 923—927[DOI]
- 8 李亚利, 梁勇, 郑丰. 纳米非晶 Si_3N_4 粉的超高压低温烧结. *材料科学学报*, 1997, 11: 473—478
- 9 Blanco M A, Recio J M, Costales A. Transition path for the B3-B1 phase transformation in Semiconductors. *Phys Rev B*, 2000, 62: 599—602
- 10 秦秀娟, 邵光杰, 李慧, 等. 高品质纳米氧化锌粉体的制备及其表征. *燕山大学学报*. 2002, 2: 236—238
- 11 Lu G Q, Nygren E, Aziz M J, et al. Pressure-enhanced solid phase epitaxy of germanium. *Appl Phys Lett*, 1990, 56 (2): 137—139[DOI]
- 12 Mayo M J. High and low temperature superplasticity in nanocrystalline materials. *Nanostruct Mater*, 1997, 9: 717—726[DOI]
- 13 Nahm C W, Ryu J S. Influence of sintering temperature on varistor characteristics of ZPCCE-based ceramics. *Mater Lett*, 2002, 53: 110—115[DOI]
- 14 Jiang J Z, Gerward L, Olsen J S. Phase transformation of nanocrystalline ZnS under high-pressure. *Scripta Mater*, 2001, 44: 1983—1988[DOI]
- 15 Jaffe J E, Snyder J A, Lin Z. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transtion in ZnO and MgO. *Phys Rev B*, 2000, 62(3): 1660—1665 [DOI]
- 16 Recio J M, Blanco M A, Luana V. Compressibility of high pressure rocksalt phase of ZnO. *Phys Rev B*, 1998, 58: 8949—8954[DOI]
- 17 隋郁, 郑凡磊, 许大鹏. 高压对复合氧化物纳米固体内部缺陷结构的影响. *高压物理学报*, 1997, 4: 245—249
- 18 邵光杰, 秦秀娟, 刘日平, 等. 高压下 ZnO 纳米晶的晶粒演化及性能. *物理学报*, 2006, 55(1): 472—476