

# 纳米晶粒在高压下的相变\*

何燕 王晖 刘金芳 蒋建中†

(浙江大学材料科学与工程学院新结构材料实验室 杭州 310027)

**摘要** 文章报道了纳米晶粒的晶粒尺寸对压力诱导相变的影响的最新研究进展. 采用热力学理论揭示了纳米晶体材料的相变压力与同种大块材料不同的主要因素是体积变化率、表面能差和内能差. 通过估算这 3 个因素的具体大小, 可解释文献中报道的实验结果, 并且可以确定同种大块材料和纳米晶体材料之间的相变压力发生差异的控制因素. 在纳米晶体材料中, 晶粒尺寸对结构稳定性和相变压力的影响与体系本身有关.

**关键词** 纳米晶体材料 晶粒尺寸效应 固-固相变 相变压力

## Pressure-induced phase transformation in nanocrystals

HE Yan WANG Hui LIU Jin-Fang JIANG Jian-Zhong†

(Laboratory of New-Structured Materials, Department of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract** Recent development of grain-size effect on phase transformations of nanocrystals induced by pressure is reported. A thermodynamic theory is presented and three components: the ratio of volume collapses, the surface energy differences, and the internal energy differences, governing the change of transition pressure in nanocrystals were uncovered. They can be used to explain the results reported in the literature and to identify the main factor to the change of the transition pressure in nanocrystals. We demonstrated that the grain-size effect on the structural stability in nanocrystals with respect to transition pressure can be of either sign, depending on the system under investigation.

**Keywords** nanomaterial, grain size effect, solid-solid phase transformation, transition pressure

## 1 引言

纳米材料(纳米晶)是由直径为 1—100 nm 的纳米级微晶颗粒组成, 界面原子占很大比例, 而且原子排列互不相同, 界面周围的晶格结构互不相关, 从而构成与晶态、非晶态均不同的一种新的结构状态, 具有与同种大块材料截然不同的物理和化学性质<sup>[1]</sup>. 例如, 纳米半导体的电子和光学性质与自身颗粒大小密切相关, 其特殊的光电性能具有很大的应用价值. 因此纳米材料及其性能的研究也就成为目前材料科学研究中的一个热点. 不论是基础研究还是新型纳米材料的应用, 晶粒尺寸对纳米晶体材料结构稳定性的影响一直是倍受关注的研究领域. 在纳米晶体材料中, 各种不同晶体结构相对稳定性

是如何变化呢? 一种便捷的方法就是加压力使固体纳米晶从一种相结构转变成另一种相结构. Tolbert 等<sup>[2-4]</sup>发现, Si, CdSe 和 CdS 纳米晶的晶粒尺寸越小, 相变所需压力越高, 而且压力高低与相变前后的表面能差有关. Qadri 等<sup>[5]</sup>发现, PbS 纳米晶的晶粒尺寸越小, 相变所需压力越大, 可压缩性也增加. 在纳米晶 ZnO<sup>[6]</sup>, ZnS<sup>[7]</sup>和 PbS<sup>[8]</sup>中, 也观察到这种相变压力随晶粒尺寸减小而增加的现象. 但是, Jiang 等<sup>[9]</sup>却发现,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒从  $\gamma$  相变到  $\alpha$  相所需压力低于大块材料的压力, 并认为这种现象是晶粒在相变前后体积变化较大所造成的. 在纳米晶

\* 国家自然科学基金(批准号 50341032, 50425102)、国家教育部基金(批准号 2.005E+10, 2005-55)、浙江大学基金资助项目 2006-08-25 收到初稿, 2006-11-05 收到修改稿

† 通讯联系人. Email: jiangjz@zju.edu.cn

TiO<sub>2</sub> 从金红石相到  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 型相的转变<sup>[10]</sup>和纳米晶 CeO<sub>2</sub> 从萤石型到八面体 PbCl<sub>2</sub> 型结构的相变<sup>[11]</sup>过程中,都观察到这种现象,即晶粒尺寸越小,相变压力降低. 研究晶粒大小和诱导结构相变压力之间的关系,可深入了解纳米晶体材料的结构稳定性. 本文介绍了高压相变的实验技术,从热力学角度阐述了压力诱导结构相变的晶粒尺寸效应,综述了纳米晶相稳定性的最新研究成果.

## 2 研究高压相变的实验技术

高压下的 X 射线衍射(XRD)是研究晶体结构相变和状态方程最直接有效的方法之一. 早在 20 世纪 50 年代后期, Jamieson 等人<sup>[12]</sup>开创了利用金刚石对顶砧装置(DAC)进行高压下的 X 射线衍射的研究. 由于常规 X 射线光源的局限性,实验难以达到很高压力,在很长一段时间内,束缚了高压技术的发展. 众所周知,光是一种电磁波,波长越短,能量越高. 当以接近光速运动的带电粒子在作曲线运动时,会沿切线方向发出辐射波,这种粒子的自发辐射强度高,覆盖的频谱范围广,可以任意选择所需要的波长,且连续可调,因此成为科学研究的一种新光源. 由于这种辐射波是 1947 年在美国通用电器公司的一台 70MeV 的同步加速器中首次观察到的,因此被命名为同步辐射,但对同步辐射的研究与认识并非从此开始. 虽然人们早已认识到这种现象,但要从实验上观察到这种辐射却不是一件容易的事,需要有接近光速运动的高能量带电粒子,电子加速器的发展成为获得同步辐射的技术基础. 直到 20 世纪 70 年代末,电子同步加速器的迅猛发展,使得同步辐射成为新一代的 X 射线光源. 由于其高强度、低发散、宽光谱等优点,打破了常规 X 射线光源对高压实验的束缚,使得高压下的 X 射线衍射研究得到迅速发展. 70 年代后期, Bruas 等人首先在德国同步辐射装置( DESY )上将同步辐射应用到 DAC 上,获得了 TeO<sub>2</sub> 的压力诱导相变数据. 随后,美国的 CHESS, SSRL, 德国的 HASYLAB 和日本的 Photo Factory 都先后发展了同步辐射高压技术. 80 年代以后,第二代和第三代同步辐射光源相继问世,同步辐射微探针技术、激光加温技术以及静高压技术的集成使用,使同步辐射高压研究进入了一个新的阶段. 在同步辐射高压实验上独树一帜的是毛河光院士领导的美国华盛顿卡耐基研究院地球物理高压实验室. 我国的同步辐射事业是从 70 年代末北京正负电子对撞

机( BEPC )的建造开始的,一机两用,产生了第一代同步辐射装置( BSRF ),建立了国内第一套利用同步辐射的高压衍射装置.

## 3 晶粒尺寸与相变压力的关系

### 3.1 晶粒尺寸减小 相变压力增大

在很多体系中可以观察到相变压力随晶粒尺寸减小而增加的现象. 最早的研究见 Alivisatos 小组<sup>[2]</sup>的报道, CdSe 纳米晶的原位高压 XRD 测量结果表明,它从闪锌矿( B3 )相到岩盐( NaCl 或 B1 )相的转变压力比相应的大块材料所需的压力高. 最近,我们采用 XRD 进行电阻和光学测量,研究了 ZnS 纳米晶从 B3 到 B1 相的转变<sup>[7]</sup>. 图 1 给出了 ZnS 晶粒尺寸分别为 10 $\mu$ m, 36 nm 和 11 nm 的原位高压电阻测量结果. 由图可见,这种半导体向金属转变的相变压力与 ZnS 的晶粒尺寸密切相关,晶粒尺寸越小,其相变压力越高. 当 ZnS 晶粒大小为 11 nm 和 36 nm 时,其相变压力分别约为 20.5  $\pm$  0.6 GPa 和 19.0  $\pm$  0.4 GPa, 而当其晶粒尺寸增大到 10 $\mu$ m 时,相变压力降为 15.6  $\pm$  0.3 GPa. 纳米晶 ZnS 在加压诱导下电子和光学性质的变化反映其内部的结构变化,可用同步辐射的原位高压 XRD 法进行研究.

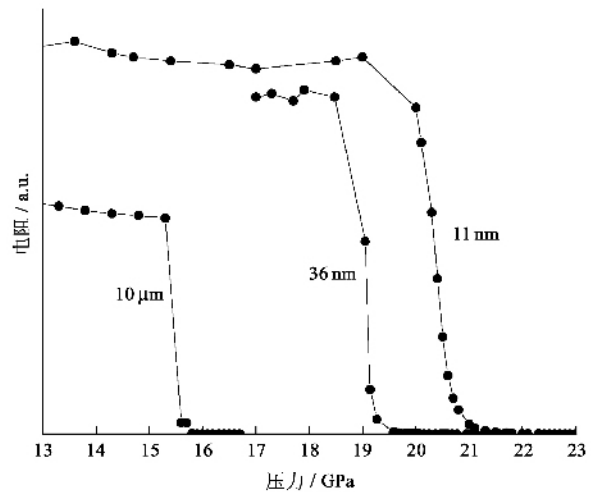


图 1 在室温下,晶粒尺寸分别为 10 $\mu$ m, 36nm 和 11nm 的 ZnS 的原位高压电阻

图 2 是室温下晶粒尺寸为 10 $\mu$ m 和 11nm 的 ZnS 材料从零压加压到约 50 GPa,又降压到零压时的 XRD 图. 这两个样品在低压下半导体呈 B3 晶型,高压下转变成金属,为 NaCl 晶型( B1 ). 晶粒尺寸 10 $\mu$ m 的 ZnS 相变( B3 - B1 )起始压力约为 14 GPa, 到 16 GPa 左右完成相变. 在相变中(  $P_B \sim 15 \pm 1$

GPa), 体积减小  $[V_B(B3, P_B) - V_B(B1, P_B)]/V_B(B3, P_B) = 17 \pm 1\%$ . 加压到 50 GPa 时一直保持单一的 B1 高压相. 降压过程中, B1 相可稳定至 8.8 GPa, 大约在 6 GPa 发生 B1 - B3 的相变. 对于纳米材料 ZnS (晶粒尺寸 11 nm), B3 - B1 的起始相变压力约为 19 GPa, 在 23.1 GPa 时完成相变. 相变过程中 ( $P_n \sim 21 \pm 1$  GPa), 体积减小  $[V_n(B3, P_n) - V_n(B1, P_n)]/V_n(B3, P_n) = 17.5 \pm 1\%$ . 加压到 50 GPa 时仍保持 B1 相. 降压过程中, 到 15.4 GPa 时, B1 相稳定存在. 约在 10.6 GPa 发生 B1 - B3 相变. 在 0—9 GPa 的压力范围内, B3 相的体模量  $B_0$  及其对压力的偏导  $B'_0$  可由 Birch - Murnaghan 状态方程得出: 11 nm ZnS 的  $B_0 = 72 \pm 7$  GPa,  $B'_0 = 9 \pm 3$ ; 10  $\mu\text{m}$  ZnS 的  $B_0 = 68 \pm 3$  GPa,  $B'_0 = 7 \pm 1$ . 与  $\text{PbS}^{[14]}$  相反, 在实验精度范围内, 没有发现晶粒尺寸对压缩率的影响. 值得一提的是, 对大体积顶砧式高压设备, 在 1—25 GPa 的压力范围内, 常用包括 ZnS 在内的几种 II - VI 族化合物的半导体金属的相变压力作为静态压力标准值, 制作油液压函数的校正曲线. 尽管与激光加热的金刚石砧样品大小相比, 这种仪器的最高测定压力较低, 但它的样品体积大, 高温稳定性好, 在许多领域(如地球科学、材料科学和物理学)中已被广泛使用. 因此, 根据纳米晶 ZnS 的测试结果, 在制定压力校正曲线时, 用 II - VI 族化合物作为标准物质, 应注意晶粒尺寸变化对相变压力的影响.

在室温下, 大块 PbS 在 2.2 GPa 压力下, 发生从立方 NaCl 晶型 (B1) 向斜方黑磷晶型 (B16) 的转变. Qadri 等<sup>[5]</sup> 对三种不同晶粒尺寸的纳米晶 PbS 进行了同步辐射能量分散 XRD 测量, 发现 B1 - B16 相变的起始压力和相变完成压力随着晶粒尺寸的减小而增加. B16 相实际上是扭变的立方 B1 相, 由于晶粒尺寸较小, 导致变宽的 B1 衍射峰与 B16 的衍射峰重叠. 因此用能量分散 XRD 测得的 PbS 的 B1 - B16 相变压力是令人怀疑的. 我们用原位高压电导法重新研究加压下 PbS 纳米晶相变的晶粒尺寸效应<sup>[8]</sup>, 发现在相变前后, 其电阻增加了 3 个数量级. 对于大块材料, 电阻变化发生在 2.4—3.8 GPa 压力范围内, 平均相变压力为  $3.1 \pm 0.7$  GPa; 对于  $8 \pm 1$  nm 的 PbS 纳米晶, 电阻变化发生在 5—7.6 GPa 压力范围内, 平均相变压力为  $6.3 \pm 1.7$  GPa. 这一结果也被原位高压 XRD 测量的实验结果所证实<sup>[5,8]</sup>, 从而揭示了纳米晶 PbS 的晶粒越小, 其相变压力越高的现象. 我们用原位高压 XRD 和电导及光学测量

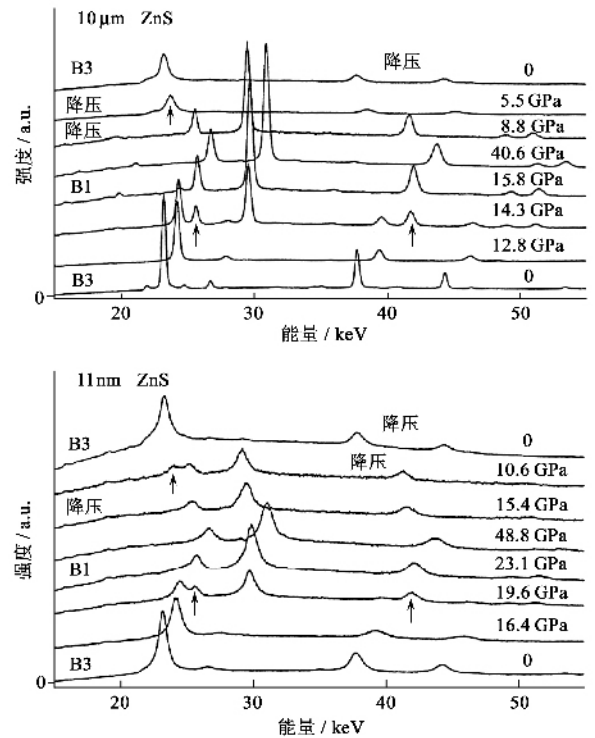


图2 室温下不同晶粒尺寸的 ZnS (10  $\mu\text{m}$  和 11 nm) 随压力变化的原位高压同步辐射 XRD 谱, B3 和 B1 分别是低压相和高压相

法研究了 ZnO 纳米晶从纤维锥矿 (B4) 晶型向岩盐 (NaCl 或 B1) 晶型的相变<sup>[6]</sup>. 发现大块 ZnO 材料在高压下的相变行为与以前报道一致<sup>[13-15]</sup>. 加压下发生了从 B4 到 B1 的相变, 起始压力约为 9 GPa, 完成压力约为 11 GPa, 其体积减小约为 16.4%. B1 高压相稳定到 52.5 GPa. 当压力释放到常压时, 仍发现有大量的 B1 高压相存在, 这现象称为相变滞豫. 图 3 给出了 ZnO 纳米晶在不同压力下的 XRD 图. 也观察到纳米晶体材料 B4 - B1 的相变. 如图 4 所示, 相变可由 B1 的 (200) 和 B4 的 (100) 的衍射峰的强度比与压力的函数关系来说明. 通过外推, 估算的纳米晶 ZnO 的相变压力为 15.1 GPa, 而大块 ZnO 为 9.9 GPa, 即纳米晶 ZnO 的相变压力比大块材料的增加了约 50%. 图 5 是相对体积与压力的关系. 相变前后纳米晶 ZnO 的体积减小 15.6%. 文献 [16] 报道, 高压下 ZnO 的 B1 相可能是金属, 而低压下 ZnO 的 B4 相为半导体. 我们分别对大块材料及 12 nm ZnO 进行了原位高压电阻测量, 没有观察到半导体 - 金属相变. 实验结果表明, 在室温下, 压力高达 18 GPa 时 ZnO 的 B1 相并不具有金属性质, 而更可能仍是半导体. 我们进一步测量了大块材料和 12 nm ZnO 的高压光学性能, 发现 12 nm ZnO 的 B4 - B1 相变约发生在  $14 \pm 2$  GPa, 而大块材料约在  $9 \pm 1$  GPa.

这与 XRD 的结果相一致. 综上所述, 在 ZnO 体系中, B4 - B1 相变压力与 ZnO 的晶粒尺寸密切相关, 晶粒尺寸越小, 相变压力越高. 对高压下金红石晶型 SnO<sub>2</sub> 向菱石型立方晶型的相变研究中, 我们也发现了同样的规律<sup>[17]</sup>.

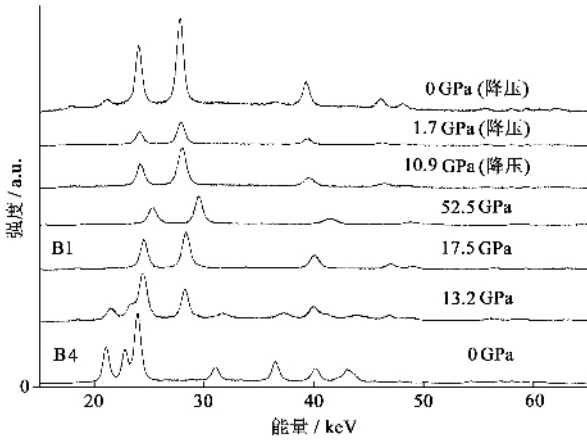


图3 室温下 12nm 的 ZnO 随压力变化的原位高压同步辐射 XRD 谱(在 13.2 GPa 时, B4 和 B1 相共存. 高压 B1 相在压力升高到 52.5 GPa 时还存在, 当压力下降到 1.7 GPa 时, 发现仍是单一 B1 相. 在 0 GPa 时, XRD 谱主要以 B1 相为主)

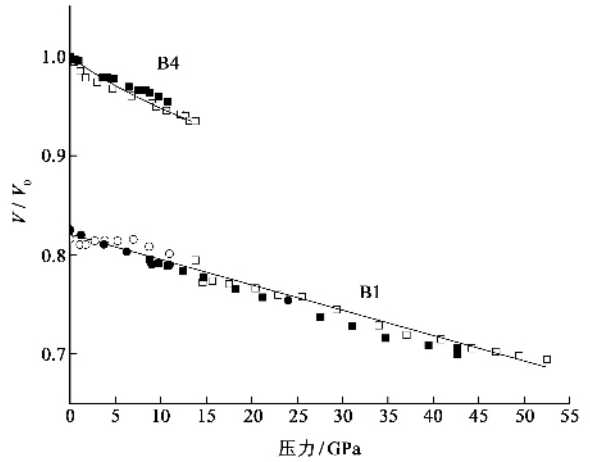


图5 ZnO 的压缩曲线(实心符号代表大块材料, 空心符号代表纳米晶. 正方形符号是增压过程中得到的数据, 圆形符号是降压过程中得到的数据, 两条实线分别是纳米晶 B4 结构 Birch - Murnaghan 状态方程和 B1 结构的线性体积与压力的关系)

tite) 很类似. 在高压下转变成赤铁矿 (hematite)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 属刚玉六方晶型. 应用原位高压 XRD 方法对平均晶粒尺寸分别为 10  $\mu$ m (为大块材料) 和 9 nm (为纳米晶) 的两种  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品进行研究, 压力传递介质分别为 16 : 3 : 1 的甲醇 : 乙醇 : 水溶液和硅油<sup>[9]</sup>. 实验表明, 用这两种压力传递介质所得结果相同. 纳米晶的相变压力为 27 GPa, 大块材料的相变压力为 35 GPa, 前者比后者小 20%. 这一现象从图 6 示出的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(311) 峰与  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(220) 峰的强度比与压力作出的函数曲线可清晰地看出. 在相变过程中,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(311) 峰伴随  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 峰是连续存在的, 但在  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相中却找不到与  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(220) 相对应的峰. 因此, 在  $\gamma$  相向  $\alpha$  相变时, 强度比  $I_{\alpha}(311)/I_{\gamma}(220)$  接近于无穷大. 同时发现, 与大块  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体模量 203  $\pm$  10 GPa 相比, 纳米晶  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体模量为 305  $\pm$  15 GPa, 增加 50% (见图 7). 但大块  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米晶  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体模量相近. 在金红石 TiO<sub>2</sub> 中, 也发现了相对于大块材料的纳米晶的相变压力(从高温金红石到  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 晶型结构相变)减小的现象. 然而, 我们最近的室温测量表明, 纳米晶的相变压力(从金红石到 m-ZrO<sub>2</sub> 晶型结构相变)高于大块材料. 最近, Saxena 小组报道了 CeO<sub>2</sub> 纳米晶的高压拉曼光谱的研究结果<sup>[11]</sup>. 在有和没有压力传递介质的条件下, 加压到 36 GPa 时, 发现从立方萤石晶型向斜方 PbCl<sub>2</sub> 晶型的相变过程中, 纳米晶的相变压力为 26.5 GPa, 大块材料的相变压力为 32 GPa. 在准静压和非静压两种条件下, 纳米晶 CeO<sub>2</sub> 的相变压力几乎相同.

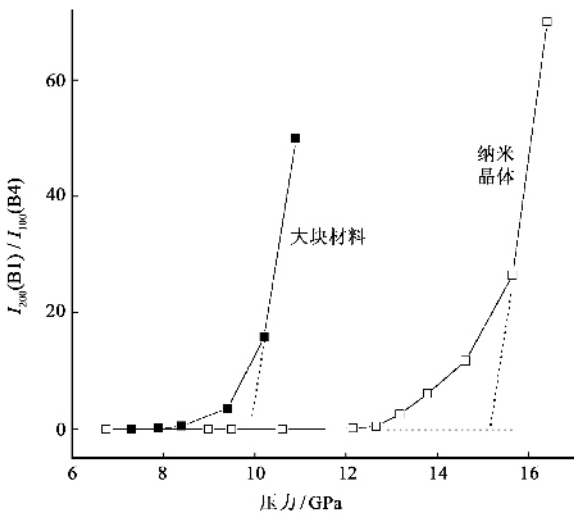


图4 ZnO 的  $I_{200}(B1)/I_{100}(B4)$  与压力的关系图(实心正方形点代表大块材料, 空心正方形点代表纳米晶. B1 相的 (200) 峰和 B4 相的 (100) 峰分别在 B4 相和 B1 相中无对应谱线存在, 因此在相变过程中  $I_{200}(B1)/I_{100}(B4)$  接近于无穷大)

### 3.2 晶粒尺寸减小, 相变压力减小

在实验中也观察到相变压力随晶粒尺寸减小而减小的现象. 例如, 磁赤铁矿 (maghemite)  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为立方晶型, 其结构与反尖晶石 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁铁矿 (magna-

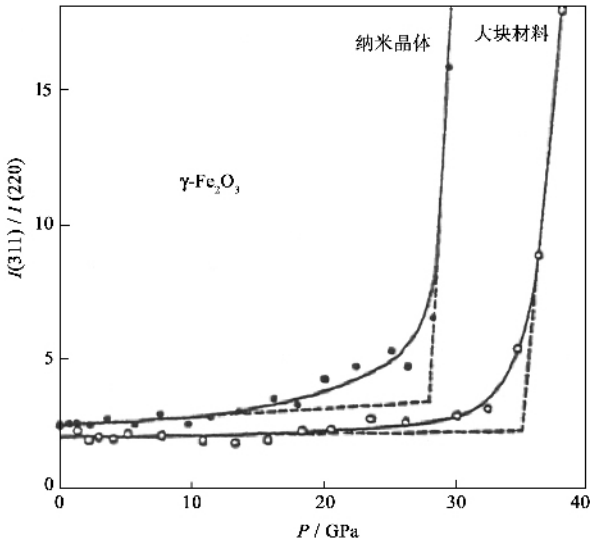


图6  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的  $I_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}(311)/I_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}(220)$  与压力的关系 (实心圆点代表纳米晶, 空心圆点代表大块材料)

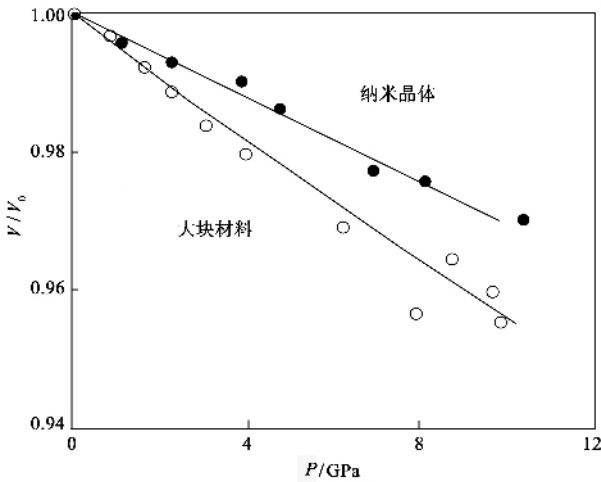


图7  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的压缩曲线(实心圆点代表纳米晶, 空心圆点代表大块材料, 实线是由 Birch - Murnaghan 方程计算得到)

### 3.3 晶粒尺寸减小, 相变压力不变

综上所述, 相对于大块材料, 纳米材料的相变压力有增加的, 也有降低的. 实验还发现, 某些体系相变压力与晶粒尺寸无关, 例如元素 Fe 和由合金化工艺制备的  $\text{Fe}_{90}\text{Cu}_{10}$  合金<sup>[18]</sup>. 尽管大块材料和纳米晶 Fe 及  $\text{Fe}_{90}\text{Cu}_{10}$  的相变动力学不同, 但体心立方  $\alpha\text{-Fe}$  (bcc) 向六方  $\epsilon\text{-Fe}$  (hcp) 的起始相变压力相同(约 12GPa).

## 4 热力学理论探讨

一级相变常出现滞豫现象, 即存在由压力增减

诱导的正向和反向的相变压差. 目前对于这种滞豫现象的机理还缺乏了解, 一般认为, 造成这种滞豫现象的主要因素是相变过程中不连续的体积变化所引起的晶格应变能. 基于一般弹性理论, 相变过程的应变能是体积变化的函数. 在从低压相到高压相的转变过程中, 伴有体积的减少. 而在减压过程中, 低压相形核于高压相中, 即低压相的产生伴随着体积膨胀, 在这两个方向的相变过程中, 体积变化是不同的, 由此, 相变压力就可能不同, 从而导致相变滞豫现象. 下面将用热力学理论探索大块材料和纳米晶相变压力差异的根源.

相变的动力是从始态(相 1)到终态(相 2) Gibbs 自由能的减少. 在常压和常温下, 摩尔自由能 ( $G$ ) 的定义是  $G = U + PV - TS$ , 其中  $U$  是摩尔内能,  $P$  是压力,  $V$  是摩尔体积,  $T$  是绝对温度,  $S$  是摩尔熵. 纳米晶的内能包括纳米晶核内能 ( $U_{\text{ncore}}$ ) 和表面内能 ( $U_{\text{nsurf}}$ ) 两部分. 从相 1 转变到相 2, 大块材料在相变压力为  $P_B$  和纳米晶在相变压力为  $P_n$  时的自由能变化可分别表示为

$$\Delta G_B(P_B) = G_B(2P_B) - G_B(1P_B) = (U_B(2P_B) - U_B(1P_B)) + P_B(V_B(2P_B) - V_B(1P_B)) - T(S_B(2) - S_B(1)), \quad (1)$$

$$\Delta G_n(P_n) = G_n(2P_n) - G_n(1P_n) = (U_{\text{ncore}}(2P_n) - U_{\text{ncore}}(1P_n)) + (U_{\text{nsurf}}(2P_n) - U_{\text{nsurf}}(1P_n)) + P_n(V_n(2P_n) - V_n(1P_n)) - T(S_n(2) - S_n(1)), \quad (2)$$

这里, 下标 B 和 n 分别指大块材料和纳米晶. 为了简化起见, 作如下假设 (1) 在室温下, 忽略固体晶体相变过程中的熵变 (2) 基于纳米晶核的许多物理参数(如晶胞常数和最邻近配位数)与相应的大块材料很相近这一事实, 假设在一定压力下, 大块材料和纳米晶核的内能差在相变前后相同 (3) 忽略大块材料和纳米晶两者在相变时所产生的应变能差 (4) 在相变压力下, 大块材料和纳米晶的相变动力, 即相 1 和相 2 的自由能差  $\Delta G = G(1) - G(2)$  是相同的. 这样, 大块材料和纳米晶的相变压力差可以表示为

$$P_n - P_B = P_B(\Delta V_B(P_B) \gamma \Delta V_n(P_n) - 1) + ((U_{\text{nsurf}}(2P_n) - U_{\text{nsurf}}(1P_n)) \gamma \Delta V_n(P_n) + (((U_B(1P_B) - U_B(1P_n)) - (U_B(2P_B) - U_B(2P_n))) \gamma \Delta V_n(P_n)), \quad (3)$$

这里, 相变前后的体积变化为  $\Delta V_n(P_n) = V_n(1P_n) - V_n(2P_n)$  及  $\Delta V_B(P_B) = V_B(1P_B) - V_B(2P_B)$ . 从 (3) 式可以得出, 相变压力  $P_n$  与以下 3 个因素有

关(1)相变过程中大块材料和纳米晶的体积变化比(右边第一项)(2)纳米晶不同相的表面能差(第二项)(3)大块材料不同相的内能差(第三项)。第三项是用体积作为压力的函数关系,由以下积分求得,即  $U_B(i, P_B) - U_B(i, P_n) = - \int P dV; i=1, 2$ 。将所有实验数据代入(3)式,如  $P_n, P_B, \Delta V_n(P_n), \Delta V_B(P_B)$ ,可以得到表面能差  $U_{nsurf}(2, P_n) - U_{nsurf}(1, P_n)$ 。假定  $U_{nsurf} = \gamma AN$ ,其中  $\gamma$  是平均表面张力,  $A$  是晶体的表面积,  $N$  是摩尔微晶数,可估算低压相和高压相的平均表面张力差。这可能是测定材料表面张力的一种新方法。(3)式也可用于分析纳米晶与大块材料的相变压力不同的主要因素。现举例说明如下:

(1) 4.2 nm CdSe 纳米晶从纤维锌矿(B4)到岩盐(B1)结构的相变

据文献[2]报道,  $P_n = 3.6 \text{ GPa}$ ,  $P_B = 2 \text{ GPa}$ , 大块材料和纳米晶的压缩率无明显不同,故体积变化比接近1,即第一项等于0。估算的第二项和第三项分别等于2 GPa和-0.4 GPa。可见,纳米晶CdSe的相变压力  $P_n$  的增加主要是由表面能差所引起的。文献[2]对纳米晶的相变压力的增加提出了类似解释。在相变压力下,4.2 nm CdSe 纳米颗粒的B1和B4相的表面能差和平均表面张力差分别为  $U_{nsurf}(B1) - U_{nsurf}(B4) = 6.2 \text{ kJ/mol}$  和  $\gamma(B1) - \gamma(B4) = 0.13 \text{ J/m}^2$ 。

(2) 9 nm  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  转变为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的相变

据文献[18]报道,  $P_n = 27 \text{ GPa}$ ,  $P_B = 35 \text{ GPa}$ , 第一项 = -14 GPa, 第二项 = 4.7 GPa, 第三项 = 1.3 GPa。因此,第二项和第三项有利于纳米晶相变压力增加。相变前后纳米晶的体积变化比大块材料的高65.8%,使之成为纳米晶相变压力减小的主要因素。据估算,表面能差  $U_{nsurf}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, P_n) - U_{nsurf}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, P_n)$  为  $18.5 \text{ kJ/mol}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  平均表面张力差为  $\gamma(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) - \gamma(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.84 \text{ J/m}^2$ 。据文献[19]报道,  $\gamma(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 1.6 - 2 \text{ J/m}^2$ , 因此  $\gamma(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$  为  $0.76 - 1.16 \text{ J/m}^2$ , 这一结果和文献[20]所报道的  $\gamma(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.36 - 1.86 \text{ J/m}^2$  非常一致。对于PbS体系<sup>[5,8]</sup>,由于缺乏必要的实验数据,无法得出与大块材料相比时纳米晶相变压力增加的主要因素。但因其压缩率随晶粒尺寸的减小而增加<sup>[5]</sup>,可能体积减少就成为纳米晶相变压力增加的主要因素。

## 5 结论

综上所述,本文简单介绍了研究材料高压相变技术的发展,阐明了纳米材料与大块材料相变压力发生变化的本质。发现纳米材料的晶粒尺寸对结构相变压力有很大影响,其影响程度视所研究的体系有所不同。热力学分析表明,纳米材料和大块材料的相变压力差与下列3个因素有关:体积变化率、表面能差和内能差。与对应大块材料的相比,纳米晶相变压力是增加还是减小,或不变,取决于这3个因素相对值的大小。

致谢 在同步辐射设备的使用中,曾得到北京同步辐射装置(BSRF)、德国汉堡同步辐射实验室(HASYLAB)和卡尔斯鲁尔研究中心(ANKA)、瑞典伦德同步辐射实验室(MAX-lab)、美国阿贡国家实验室的先进光子源(APS)、日本同步辐射实验室(SPring8)和(KEK)的帮助,在此谨表谢意。

## 参 考 文 献

- [1] Hadjipanayis C G, Siegel W R. Nanophase Materials: Synthesis-Properties-Applications. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994; Fiorani D, Sberveglieri G. Fundamental Properties of Nanostructured Materials. Singapore: World Scientific, 1994
- [2] Tolbert H S, Alivisatos P A. Science, 1994, 265: 373
- [3] Tolbert H S, Alivisatos P A. J. Chem. Phys., 1995, 102: 4642
- [4] Tolbert H S, Herhold B A, Brus E L et al. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 4385
- [5] Qadri B S, Yang J, Ratna R B et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 2205
- [6] Jiang Z J, Olsen S J, Gerward L et al. Europhys. Lett., 2000, 50: 48
- [7] Jiang Z J, Gerward L, Frost D et al. J. Appl. Phys., 1999, 86: 6608
- [8] Jiang Z J, Gerward L, Secco R et al. J. Appl. Phys., 2000, 87: 2658
- [9] Jiang Z J, Olsen S J, Gerward L et al. Europhys. Lett., 1998, 44: 620
- [10] Olsen S J, Gerward L, Jiang J Z. J. Phys. Chem. Solids, 1999, 60: 229
- [11] Rekhi A, Saxena K S, Lazor P. J. Appl. Phys., 2001, 89: 2968
- [12] Jamieson J C, Lawson A W, Fachtrieb N D. Rev. Sci. Instrum., 1959, 30: 1016
- [13] Bates H C, White B W, Roy R. Science, 1962, 137: 993
- [14] Recio M J, Pandey R, Luana V. Phys. Rev. B, 1993, 47: 3401
- [15] Desgreniers S. Phys. Rev. B, 1998, 58: 14102
- [16] Ed. Tonkov Yu E. High pressure Phase Transformations: A Handbook. Philadelphia: Goraon and Breach Science Publications, 1992
- [17] He Y, Liu J F, Chen W et al. Phys. Rev. B, 2005, 72: 212102
- [18] Jiang Z J, Olsen S J, Gerward L. Mater. Trans. JIM, 2001, 42: 1571
- [19] Wasserman E, Rustad R J, Felmy R A et al. Surf. Sci., 1997, 385: 217
- [20] Casarico A, Cavallotti P, Colombo D et al. IEEE Trans. Mag., 1987, 23: 86