

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050790.9

[51] Int. Cl.

C22C 29/12 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01)

B22F 3/14 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 101285147A

[22] 申请日 2008.6.4

[21] 申请号 200810050790.9

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 秦杰明 张吉英 姚 斌 申德振
赵东旭 张振中 李炳辉

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 赵炳仁

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

制备单一立方相结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法，特别是一种制备单一立方相结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法。将按摩尔比为 MgO : 0.32 ~ 0.61, ZnO : 0.68 ~ 0.39 的 MgO 和 ZnO 粉体混合料在压力为 4 ~ 6GPa、温度为 1600 ~ 2000℃ 的条件下热压烧结制得 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料，该材料具有单一的立方相结构，禁带宽度在 3.5 ~ 5.5eV 范围内。本方法提供了适于规模化生产 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (0.32 < X < 0.61) 半导体合金体材料的技术手段。为光电器件制造技术领域提供了特别适用的优质新材料，进而为紫外探测器器件的制备及实现奠定了物质基础。

1. 一种制备单一立方相结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法，以粉体 MgO 和粉体 ZnO 作原料，其特征在于包括以下步骤：

a. 将粉体 MgO 和 ZnO 按摩尔比为 $\text{MgO} = 0.32\sim 0.61$ 、 $\text{ZnO} = 0.68\sim 0.39$ 的配比量均匀混合；

b. 将上述 MgO 和 ZnO 粉体混合料在压力为 $4\sim 6\text{GPa}$ 、温度为 $1600\sim 2000^\circ\text{C}$ 的条件下热压烧结即制得所述的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备单一立方相结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法，其特征在于，所述的粉体 MgO 和 ZnO 的纯度为 $4\sim 5\text{N}$ 、粒径小于 $1\mu\text{m}$ ；将所述的 MgO 和 ZnO 粉体混合料预压成型后装入叶腊石模块腔体内，在六面顶压机压力室中加压、加热至设定的压力和温度后保温保压 20 分钟。

3. 根据权利要求 2 所述的方法制备的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料，其特征在于该材料具有单一的立方相结构，其结构式中的 X 值为 $0.32 < X < 0.61$ ，该材料的禁带宽度在 $3.5\sim 5.5\text{eV}$ 范围内。

制备单一立方相结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法

技术领域

本发明涉及制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法，特别是一种制备具有单一立方相结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法。

背景技术

近年来，随着 II-VI 族三元化合物 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体材料在紫外探测器等方面的应用，使之成为继 III-V 族氮化物和 II-VI 族硒化物之后人们广泛研究的热点。与 III-V 族氮化物和 II-VI 族硒化物等其它半导体合金材料相比， $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金具有原料丰富、成本低、无污染、热稳定性好等天然优势，而且从理论上预言，通过各种工艺和组分配比，改变其中 Mg (或 Zn) 含量 ($0 \leq x \leq 1$)，使之禁带宽度 (E_g) 在 3.3~7.8eV 范围内，可使制得的半导体激光器可以覆盖从蓝光到紫外的广谱区域。

目前已报道用于制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的方法多为脉冲激光沉积 (PLD)、磁控溅射、电子束蒸发 (EBE)、分子束外延 (MBE)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、溶胶-凝胶法等。据现有查新表明，采用上述方法制备出的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜中，MgO 在 ZnO 中稳态固溶限 $\leq 33\%$ (mol)，或 $\geq 61\%$ (mol)，也就是说在 $0.33 < X < 0.61$ 区间内，上述方法不能制备出单一结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金材料，而该区间正是光电器件在紫外波段应用的关键区域；另外，采用其它方法制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金材料没有文献报到。

大量的实验事实表明，高压作为除了成分，温度以外的第三个热力学维度，可以改变材料生长的热力学平衡状态。为此，我们利用高压高温技术开展了 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体体材料的制备工作，获得高电学和光学质量，性能稳定、

可重复生产的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料。

发明内容

本发明的目的是提出一种制备单一立方相结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法,该方法所获得的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}(0.32 < X < 0.61)$ 半导体合金体材料的禁带宽度在 $3.5 \sim 5.5\text{eV}$ 范围内,为光电器件制造技术领域提供了特别适用的优质新材料。

本发明制备单一立方相结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的方法,以粉体 MgO 和粉体 ZnO 作原料,包括以下步骤:

- a. 将粉体 MgO 和 ZnO 按摩尔比为 $\text{MgO} = 0.32 \sim 0.61$ 、 $\text{ZnO} = 0.68 \sim 0.39$ 的配比量均匀混合;
- b. 将上述 MgO 和 ZnO 粉体混合料在压力为 $4 \sim 6\text{GPa}$ 、温度为 $1600 \sim 2000^\circ\text{C}$ 的条件下热压烧结即制得所述的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料。

用该方法所获得的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料,具有单一的立方相结构,其结构式中的 X 值为 $0.32 < X < 0.61$,该材料的禁带宽度在 $3.5 \sim 5.5\text{eV}$ 范围内。

本发明利用热压烧结法制备的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料具有以下特点:

1. 用热压烧结制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金体材料可以通过精确控制 MgO 和 ZnO 摩尔比来控制体材料的组分;合金材料结晶质量好;制备重复性好;适于工业化生产。

2. 本方法与现有技术的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜制备方法更是具有本质的区别,特别是为组分为 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}(0.32 < X < 0.61)$,其禁带宽度在 $3.5 \sim 5.5\text{eV}$ 范围内的半导体合金体材料的理论设想提供了适于规模化生产的技术手段。为光电器件制造技术领域提供了特别适用的优质新材料。进而为紫外探测器器件的制备及实现奠定了物质基础。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明作进一步详细阐述。

本发明涉及用热压烧结方法制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料的一种方法。是以高纯 ZnO 和 MgO 粉体为原料，纯度为 4~5N，粒径小于 1 μm ，热压烧结工艺的压力为 4~6GPa，温度为 1600~2000℃，采用该热压烧结工艺制得的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0.32 < X < 0.61$) 半导体合金体材料，具有单一的立方相结构，禁带宽度在 3.5~5.5eV 范围内。

其具体做法是：将纯度为 4~5N (粒径小于 1 μm) 的 ZnO 和 MgO 粉体，按摩尔比为 $\text{MgO} = 0.32 \sim 0.61$ 、 $\text{ZnO} = 0.68 \sim 0.39$ 的配比量均匀混合；将上述混合料预压成型后装入叶腊石模块腔体内，在六面顶压机压力室中加压，当压力达到设定的工作压力后通过电流将模块加热至设定的工作温度，在此设定的工作压力和温度下保温保压 20 分钟，卸压冷却脱模后即获得 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0.32 < X < 0.61$) 半导体合金体材料。

按本方法获得的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0.32 < X < 0.61$) 半导体合金体材料，其特征是具有单一的立方相结构，禁带宽度在 3.5~5.5eV 范围内。

通过以下实施例分别说明原材料粉体的不同配比、热压烧结工作压力和温度对制备的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0.32 < X < 0.61$) 半导体合金体材料性能的影响。

实施例1

在固定的压力和温度条件下，以不同组分配比的混合料制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 体材料合金。

将纯度为 4~5N (粒径小于 1 μm) 的 ZnO 和 MgO 粉体，分别按以下三组不同配料比进行混合：

A组为： MgO : 0.61 mol%、 ZnO : 0.39 mol%；

B组为： MgO : 0.55 mol%、 ZnO : 0.45 mol%；

C组为： MgO : 0.32 mol%、 ZnO : 0.68 mol%；

热压工作压力6GPa,温度为2000℃,热压时间为20分钟。

在上述的压力和温度条件下,制备出不同原子比的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料($0.32 < x < 0.61$)。X射线衍射测量结果表明所有样品都具有单一立方相结构的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金体材料,其特征峰为:(111), (002), (220) (311) 和 (222),其中主要衍射峰(002)的峰值半高宽均较窄,因此说明其结晶质量相对较高。此外,原料初始原子配比与EDX检测Mg、Zn、O结果以及X射线衍射测量计算结果基本吻合。紫外吸收结果表明,禁带宽度分别为:a组样品3.74eV, b组样品4.34eV, c组样品5.42eV。

实施例2

在固定的压力和配料比条件下,以不同的热压温度制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 体材料合金。

将纯度为4~5N (粒径小于1 μm)的ZnO和MgO粉体按摩尔比0.55:0.45均匀混合,压力为5.5GPa,温度分别为1500℃、1600℃、1800℃、2000℃,热压时间为20分钟。不同的热压温度下制备出的 $\text{Mg}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$ 体材料合金,通过X-射线衍射测量结果表明,1500℃以下时, $\text{Mg}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$ 合金体材料样品产生了分相;1600℃至2000℃时, $\text{Mg}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$ 合金体材料样品为单一立方相,紫外吸收结果表明,禁带宽度为4.34eV左右,且随着合成温度的增加,制备的 $\text{Mg}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{O}$ 体材料合金样品衍射峰的半高宽明显变窄,说明通过改变热压温度可以提高 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 半导体合金体材料质量。

实施例3

在固定的温度和配料比条件下,以不同的压力制备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 体材料合金。

将纯度为4~5N (粒径小于1 μm)的ZnO和MgO粉体,按摩尔比0.46:0.54均匀混合,热压温度为2000℃,压力分别为3.8、4.0、5.2、5.4、6 GPa,热压时间为20分钟。在不同的压力条件制备出的 $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{O}$ 体材料合金,通过

X-射线衍射测量结果表明，压力在 3.8GPa 时， $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{O}$ 合金体材料样品分相，同时紫外吸收表明也呈现出分相结果；在 4.0、5.2、5.4、6 GPa 时， $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{O}$ 合金体材料样品为单一立方相，紫外吸收结果表明，禁带宽度为 5.38eV 左右，且随着合成压力的升高，制备的 $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{O}$ 合金体材料样品 XRD 衍射峰的半高宽明显变窄，说明通过改变生长压力可以提高合金质量。