

# 高温高压下 $Mg_xZn_{1-x}O$ 固溶体的制备\*

秦杰明<sup>1)2)†</sup> 王 皓<sup>1)</sup> 曾繁明<sup>1)</sup> 李建利<sup>1)</sup> 万玉春<sup>1)</sup> 刘景和<sup>1)</sup>

1)(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

2)(内蒙古民族大学物理学院, 通辽 028000)

(2010 年 2 月 1 日收到; 2010 年 7 月 12 日收到修改稿)

研究了高温高压下制备  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0.30 < x < 0.60$ ) 固溶体的过程. 在 1000—2000 °C 和 4—5.6 GPa 的条件下, 制备出稳定的单一立方相  $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) 固溶体, 解决了常压下  $Mg_xZn_{1-x}O$  的分相问题. 通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜等测试手段, 对  $Mg_xZn_{1-x}O$  样品进行了表征, 阐明了立方相  $Mg_xZn_{1-x}O$  的形成机制, 给出了高压下  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体的温度与组分相图.

**关键词:** 高温高压,  $Mg_xZn_{1-x}O$ , 立方相, 相图

**PACC:** 7850G, 8120E

## 1. 引 言

近年来,  $Mg_xZn_{1-x}O$  作为一种在紫外发光方面具有应用潜力的半导体材料而受到广泛研究<sup>[1-3]</sup>. 然而, 目前所报道的单相  $Mg_xZn_{1-x}O$  材料的制备和性能研究, 大多是  $Mg_xZn_{1-x}O$  材料中 Mg 含量  $x < 0.36$  或  $x > 0.62$  的结果<sup>[4-11]</sup>, 而对于 Mg 含量  $0.36 < x < 0.62$  的研究结果报道较少. 其原因在于常压下 ZnO 为六方相而 MgO 为立方相, 立方相 MgO 在六方相 ZnO 中固溶度较低, 所以在常压下很难获得 Mg 含量  $0.36 < x < 0.62$  的单相  $Mg_xZn_{1-x}O$  材料. 另外, 混合相  $Mg_xZn_{1-x}O$  材料通常具有两个最大吸收峰, 这将极大降低光探测器的抑制比. 因此, 分相问题严重阻碍了  $Mg_xZn_{1-x}O$  材料在光探测器中的应用.

近期的研究表明, 高压不仅有利于提高掺杂物在材料中的固溶度<sup>[12]</sup>, 改变材料的晶格结构<sup>[13]</sup>, 而且特别令人感兴趣的是高压下获得的一些优良性能可以保持到常压. 由于高压下 ZnO 可从六方相转变为立方相<sup>[14]</sup>, 如果在高压下实现 ZnO 中掺杂 MgO, 就有可能在同一结构的基础上实现高浓度固溶. 另外, 由于高压下掺杂是一个准热力学平衡过程, 所以  $Mg_xZn_{1-x}O$  材料的生长过程容易控制.

因此, 高温高压合成技术有可能成为制备立方相  $Mg_xZn_{1-x}O$  的最佳方法之一.

本文采用高温高压法制备了  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体材料. 研究了  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体的结构和性能, 给出了高压下  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体的温度与组分相图. 所获得的 Mg 含量  $x$  在 0.4—0.6 之间的单相  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体材料, 对研究太阳盲区光谱范围内的光探测器具有重大意义.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备

本实验采用六面顶压机, 六重砧用于对样品施加高压, 如图 1 所示. 所用原料为市售高纯 ZnO (99.99%) 和 MgO (99.99%). 将 ZnO 和 MgO 按一定摩尔比进行混合并预先压制成圆片, 在 800 °C 下对其进行焙烧以除去吸收的水分. 将焙烧后的样品放入高压合成腔体内, 在 1000—2000 °C, 4—5.6 GPa 的条件下烧结 20 min, 然后卸压取样. 为了消除残余应力, 将已烧结的样品在 400 °C 空气气氛中退火 1 h. 为了便于研究, 在上述同样条件下分别对 ZnO 和 MgO 进行了烧结, 作为参考样品用于对照.

\* 吉林省科技发展计划(批准号:20080510)资助的课题.

† E-mail: qjmqh@sohu.com

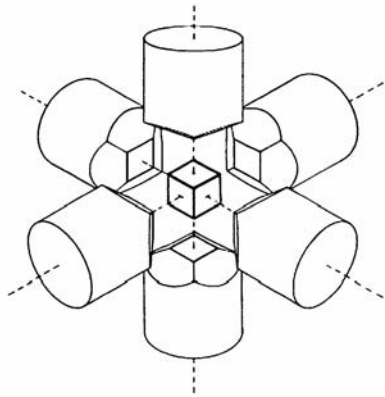


图1 六面顶压机的六重砧示意图

## 2.2. 性能测试

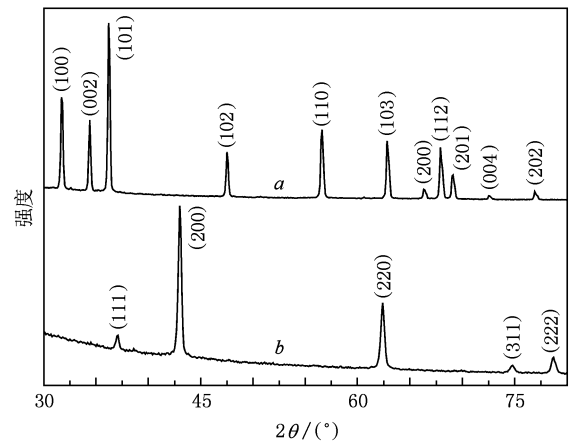
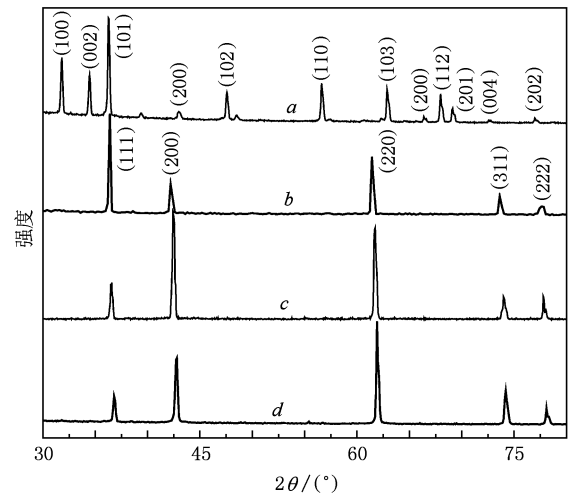
采用日本理学 D/max-II B 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析样品结构. 采用日本日立 S4200 型扫描电子显微镜 (SEM) 和光学显微镜观察样品表面形貌. 采用能量色散谱仪 (EDS) 分析样品的组成. 采用日本岛津 F4500 型光谱仪测定样品的吸收光谱.

## 3. 结果及讨论

图 2 为  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5.6\text{ GPa}$  条件下烧结得到的 ZnO 和 MgO 样品的 XRD 谱. 从图 2 可以看出, 烧结后的 ZnO 和 MgO 仍保持原来的六方相和立方相结构. 据文献[14,15]报道, 在压力超过  $9\text{ GPa}$  时, ZnO 将由六方相转变为立方相, 而 MgO 保持立方相不变. 因此, 高温高压下烧结得到的 ZnO 和 MgO 保持其原有结构是合理的.

图 3 为 ZnO 和 MgO 混合物初始样品以及高温高压下烧结后样品的 XRD 谱. 从图 3 可以看出, 烧结前的初始样品中含有六方相 ZnO 和立方相 MgO, 而在  $1650\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4.7\text{--}5.6\text{ GPa}$  条件下烧结得到的 ZnO 和 MgO 混合物样品转变成了单一立方相  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体.

表 1 为不同组分样品的 EDS 的检测结果. 从表 1 可以看出, 不同摩尔比的初始样品在高温高压烧结前后 Zn 含量与 Mg 含量  $x$  之比几乎没有发生改变. 当  $Mg_xZn_{1-x}O$  中 Mg 含量  $0.36 < x < 0.62$  时,  $Mg_xZn_{1-x}O$  通常分为 Mg 含量较低的六方相  $Mg_xZn_{1-x}O$  和 Mg 含量较高的立方相  $Mg_xZn_{1-x}O$ , 很难形成单一立方相或六方相的  $Mg_xZn_{1-x}O$  [4,5]. 然

图2 在  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5.6\text{ GPa}$  条件下烧结得到的 ZnO 和 MgO 样品的 XRD 谱. 曲线 *a* 为 ZnO, 曲线 *b* 为 MgO图3 ZnO 和 MgO 混合物初始样品以及高温高压下烧结后样品的 XRD 谱. 曲线 *a* 为 ZnO 和 MgO 混合物初始样品, 曲线 *b* 为  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5.6\text{ GPa}$  下烧结后的  $Mg_{0.4}Zn_{0.6}O$  样品, 曲线 *c* 为  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5\text{ GPa}$  下烧结后的  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  样品, 曲线 *d* 为  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4.7\text{ GPa}$  下烧结后的  $Mg_{0.6}Zn_{0.4}O$  样品

而, 通过对表 1 和图 3 的结果分析可知, ZnO-MgO 体系在高温高压下烧结后成了单一立方相  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体. 形成单一立方相  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体的原因可能有两个方面. 一是在常压下 ZnO 材料只以纤锌矿相结晶, 在高温高压下可转变为岩盐矿相. Bates 等[14]首次在高压下发现 ZnO 岩盐矿相, 并指出纤锌矿相与岩盐矿相的相平衡压力与温度成正比. 而 Kusaba 等[15]的实验结果表明, 纤锌矿相与岩盐矿相的相平衡压力与温度成反比, 且相平衡压力  $P$  与温度  $T$  的关系为  $P = 8.0 - 0.0023T$ . 由

此可知,实验中采用的压力和温度已接近 ZnO 的相变条件.二是 Seko 等<sup>[16]</sup>对 ZnO-MgO 二元系统的压致相变研究表明,随着体系 MgO 含量的增加,相变压力减小,这种现象是由于混合相到单一岩盐矿相的结构熵增加所致.从以上分析可知,本实验的 ZnO-MgO 体系中 MgO 降低了 ZnO 的相变压力条件,使 ZnO 和 MgO 在同结构的基础上实现高浓度固溶.

表 1 不同组分样品的 EDS 检测结果

$x:(1-x)$	温度/°C	压力/GPa	$x$
4:6	2000	5.6	0.393
5:5	1800	5.0	0.498
6:4	1750	4.7	0.595

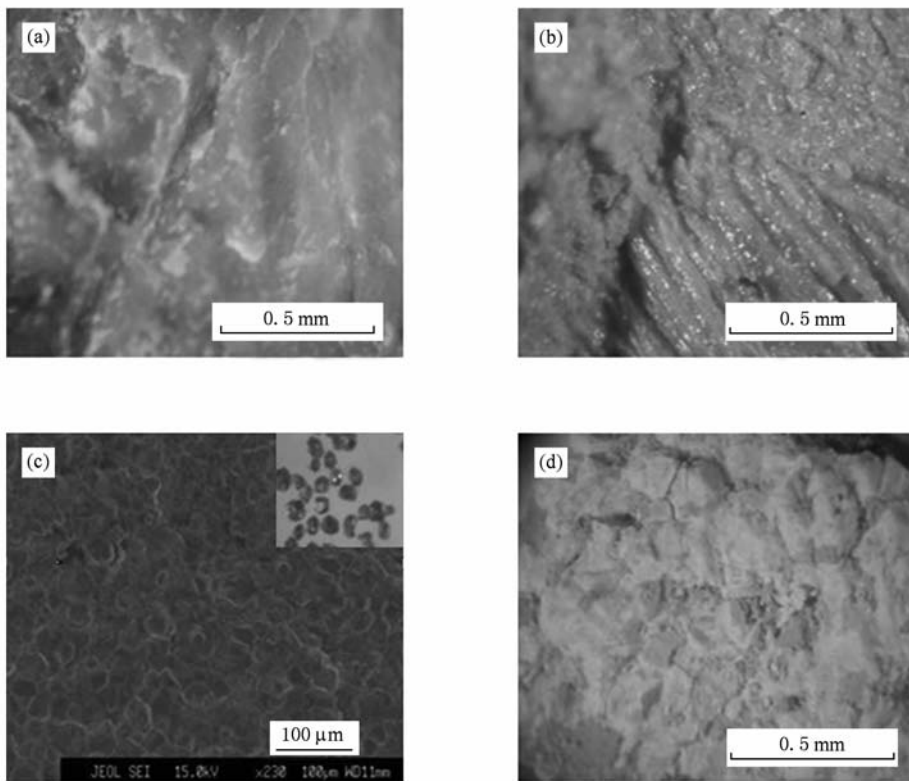


图 4 在高温高压下烧结得到的 MgO, ZnO 和  $Mg_xZn_{1-x}O$  样品的形貌照片 (a) MgO 的光学显微镜照片; (b) ZnO 的光学显微镜照片; (c)  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  样品的 SEM 照片,内插图为样品中的颗粒; (d)  $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$  样品的光学显微镜照片

为了研究压力和温度对  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体形成的影响,在不同的压力和温度下进行了系列实验,给出了高压下  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体的温度与组分相图,结果如图 5 所示.图 5 中的实线和虚线分别代表 5 和 4 GPa 条件下  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体的相平衡线,相平衡线以上为单一立方相区域,平衡线以下为混合相区域.

图 4 为高温高压下烧结得到的 MgO, ZnO 和  $Mg_xZn_{1-x}O$  样品的表面形貌照片.从图 4(a), (b) 可以看出, MgO 被烧结成了类似陶瓷的材料,而 ZnO 从最初的粉末变成了多晶,且颜色由白色变成微黄色.更进一步的实验结果表明,随着过程中压力和温度的升高, ZnO 的颜色不断加深,这一现象的产生是由压力和温度的升高导致 ZnO 材料中缺陷增加所致.与高温高压下烧结得到的 ZnO 和 MgO 相比,  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  样品表面呈颗粒状,其粒度约为 30  $\mu\text{m}$  左右,具有完整的晶形且无色透明,而  $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$  样品中呈现出浅黄色和白色两个部分,如图 4(c), (d) 所示.由此推断,实验中烧结的  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  样品为单一立方相,而  $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$  样品为混合相.

为了进一步证实  $Mg_xZn_{1-x}O$  的结构以及发光性能,对  $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$  及  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  等样品进行了吸收光谱测试.

图 6 为  $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$  样品的吸收光谱.从图 6 可以看出,在 275 和 370 nm 附近有两个吸收峰,说明样品是分相的.

图 7 为 ZnO 及  $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$  样品的吸收光谱.

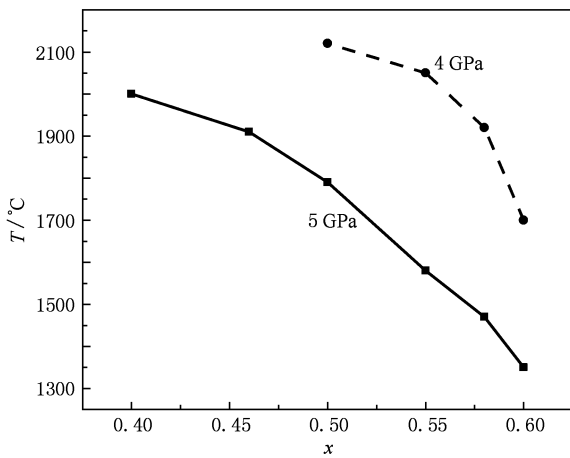


图5 高压下  $Mg_xZn_{1-x}O$  固溶体的温度与组分相图

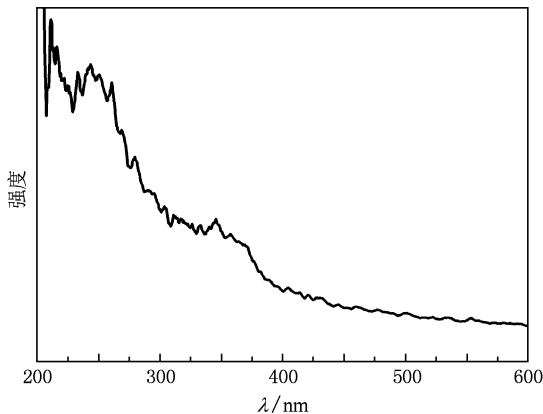


图6  $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$  样品的吸收光谱

从图7曲线a和曲线b可以看出,高温高压下烧结得到的ZnO样品发生了带边蓝移,蓝移可以认为是压力和温度使ZnO晶胞体积改变所引起<sup>[13,17]</sup>。从图7曲线c和曲线d可以看出, $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 样品退火前后均为单一立方结构,同图7曲线b相比,吸收边发生较大的蓝移,这意味着ZnO中Mg的引入使 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 样品的带隙变宽。从图7曲线c和曲线d还可以看出,退火前的 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 样品的吸收边微斜,而 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 样品经退火后,其吸收边变

得非常陡峭,这一现象的产生可归结为 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 材料中的缺陷和应力经退火后得到改善所致<sup>[18]</sup>。根据吸收系数与带隙之间的关系可知,退火后的 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 样品的紫外吸收边为300 nm左右,中心吸收波长约为265 nm(4.68 eV)。

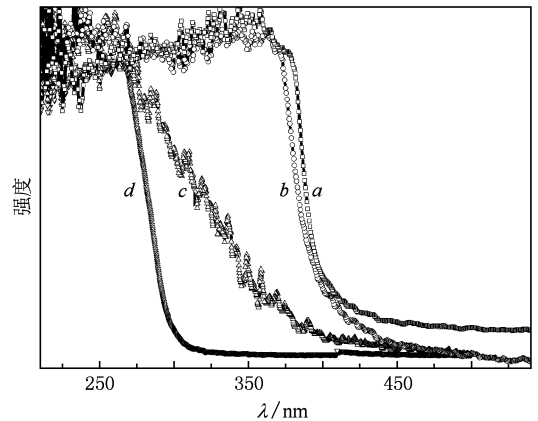


图7 ZnO及 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 样品的吸收光谱 曲线a为ZnO粉体,曲线b为1800 °C,5 GPa条件下烧结的ZnO样品,曲线c为1800 °C,5 GPa条件下烧结的 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 样品,曲线d为400 °C空气气氛退火后的 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 样品

## 4. 结 论

对高温高压下烧结得到的 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0.30 < x < 0.60$ )固溶体进行了研究。烧结得到了稳定的单一立方相 $Mg_xZn_{1-x}O$ 固溶体,解决了常压下 $Mg_xZn_{1-x}O$ 材料的分相问题。单一立方相的获得归因于高温高压下ZnO与MgO具有相同的立方相结构。其中1800 °C,5 GPa下烧结的单一立方相 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 固溶体,在常压400 °C空气气氛下退火后获得了紫外吸收边为300 nm左右、中心吸收波长在265 nm附近的高质量单一立方相 $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$ 固溶体。通过系列实验,给出了高压下 $Mg_xZn_{1-x}O$ 固溶体的温度与组分相图。

- [1] Yang W, Hullavarad S S, Nagaraj B, Takeuchi I, Sharma R P, Venkatesan T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3424  
 [2] Choojun S, Vispute R D, Yang W, Sharma R P, Venkatesan T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1529  
 [3] Park W I, Yi Y C, Jang H M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2022  
 [4] Minemoto T, Negami T 2000 *Thin. Solid Films* **372** 173

- [5] Chen J, Shen W Z 2003 *J. Phys. C* **15** 475  
 [6] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, Masubuchi K, Koinuma H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 980  
 [7] Xin P, Sun C W, Qin F W, Wen S P, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1082 (in Chinese) [辛萍、孙成伟、秦福文、文胜平、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 1082]

- [8] Sharma A K, Narayan J, Muth J F, Teng C W, Jin C, Kvit A, Kolbas R M, Holland O W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **53** 327
- [9] Liu Q S, Zhang X Y, Wang N L, Wang X C, Bai Z H, Mi X Y, Lu L P, Yuan D F 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7885 (in Chinese) [刘全生、张希艳、王能利、王晓春、柏朝晖、米晓云、卢利平、袁东方 2008 物理学报 **57** 7885]
- [10] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波、廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]
- [11] Wu X L, Chen C L, Han L A, Luo B C, Gao G M, Zhu J H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3735 (in Chinese) [吴小丽、陈长
- 乐、韩立安、罗炳成、高国棉、朱建华 2008 物理学报 **57** 3735]
- [12] Qin J M, Yao B, Yan Y, Zhang J Y, Jia X P, Zhang Z Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 022101
- [13] Ma Y M, Eremets M, Artem R, Xie Y, Trojan I, Medvedev S, Andriy O 2009 *Nature* **485** 182
- [14] Bates C H, White W B, Roy R 1962 *Science* **137** 993
- [15] Kusaba K, Syono Y, Kikegawa T 1999 *Phys. Biol. Sci.* **75** 1
- [16] Seko A, Fumiyasu O, Kuwabara A, Tanaka I 2005 *Phys. Rev. B* **72** 024107
- [17] Sans J A, Segura A 2004 *High Pres. Res.* **24** 119

## Synthesis of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ under high pressure and high temperature \*

Qin Jie-Ming<sup>1)2)†</sup> Wang Hao<sup>1)</sup> Zeng Fan-Ming<sup>1)</sup> Li Jian-Li<sup>1)</sup> Wan Yu-Chun<sup>1)</sup> Liu Jing-He<sup>1)</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

2) (College of Physics, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000, China)

(Received 1 February 2010; revised manuscript received 12 July 2010)

### Abstract

The synthetic process of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0.30 < x < 0.60$ ) under high pressures and high temperatures has been reported. The samples of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x = 0.4, 0.5, 0.6$ ) are fabricated reproducibly by sintering mixture of ZnO and MgO powders under pressures of 4—5.6 GPa and temperatures of 1000—2000 °C, and the problem of phase separation is solved. The  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  sample is characterized through several measurements of X-ray diffraction, scanning electron microscope, etc. The synthetic mechanism of cubic  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  is clarified and the phase diagram between temperature and components of  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  is obtained based on the experimental results.

**Keywords:** high pressure and high temperature,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , cubic phase, phase diagram

**PACC:** 7850G, 8120E

\* Project supported by the Science and Technology Development Program of Jilin Province, China (Grant No. 20080510).

† E-mail: qjmqh@sohu.com