



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111646513 B

(45) 授权公告日 2021.02.26

(21) 申请号 202010725186.2

C01G 9/08 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.24

审查员 张超磊

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111646513 A

(43) 申请公布日 2020.09.11

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

专利权人 山东省地质科学研究院

(72) 发明人 孟勇 李增胜 梁文 李和平

(74) 专利代理机构 贵阳易博皓专利代理事务所

(普通合伙) 52116

代理人 田常娟

(51) Int. Cl.

C01G 45/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法

(57) 摘要

本发明公布了一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,使用分析纯的硫化锌和分析纯的一硫化锰按照掺杂比例称量,研磨混合均匀作为起始原料;将混合物粉末压成圆柱,端面用硫粉圆片盖住,按硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片顺序装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,并置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;在六面顶大压机进行高温高压反应,将反应后的圆柱样品取出,打磨抛光,超声清洗风干后放入惰性气体氛围保存。得到的锰掺杂硫化锌块材密度接近理论密度,呈现标准的圆柱形,可直接用于半导体性质的测试。

1. 一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、使用分析纯的硫化锌ZnS和分析纯的一硫化锰MnS按照锰掺杂硫化锌 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 掺杂比例称量,研磨混合均匀作为起始原料;

步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉S压成 $\Phi 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的样品置于 $h$ -BN管中,以 $h$ -BN为传压介质;

步骤4、将步骤3中装有样品的 $h$ -BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,所述高温高压反应的温度为 $500^\circ\text{C}$ ,压力为 $0.2\text{GPa}$ ,反应时间为15分钟;

步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将铂金切开,剥去铂金-石墨双样品腔,取出锰掺杂硫化锌圆柱形块材样品;

步骤6、将锰掺杂硫化锌圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,并置于丙酮中超声清洗5分钟,风干后放入惰性气体氛围保存。

2. 根据权利要求1中所述的一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,其特征在于,步骤3所述铂金-石墨双样品腔的制作具体为:中空的石墨管和两端管口的石墨片组成石墨内腔,石墨内腔用铂金子母扣扣紧组成铂金外腔。

3. 根据权利要求1中所述的一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,其特征在于,步骤3所述的装样过程具体为:将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品置于石墨内腔中,再用外样品腔铂金子母扣密封形成双样品腔,再将双样品腔置于 $h$ -BN管中,用 $h$ -BN片密封,最后将 $h$ -BN管组装在高压合成组装块中。

4. 根据权利要求1中所述的一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,其特征在于,步骤1中加入一硫化锰MnS掺杂比例可以控制锰掺杂硫化锌中的锰含量 $x$ ,其中 $x$ 的范围为10-20%,得到不同锰含量的锰掺杂硫化锌。

## 一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,属于材料科学研究领域。

### 背景技术

[0002] 在半导体材料研究流域,锰掺杂硫化锌 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 被认为是一种优秀的室温磁性半导体。 $ZnS$ 的化学性质和原子结构与人们熟知的氧化锌相当。然而,与氧化锌相比, $ZnS$ 的一些性质是独特的和有利的。例如,立方硫化锌 $ZnS$ 的带隙 $3.72eV$ 比 $ZnO$ 的 $3.4eV$ 要大得多,这使得 $ZnS$ 变得更适合于基于可见光盲紫外光的器件,如传感器、光探测器等。同时,它具有较大的激子结合能和高折射率,是一种制备电致发光器件的半导体。而 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 等磁性离子对硫化锌掺杂将进一步改变其光学性质、磁性以及输运性质。因此,研究不同锰含量掺杂的硫化锌对优化其半导体性质和开发光电器件极其重要。锰掺杂硫化锌的磁性、电性和光学性质是其性质研究的核心,而在缺少大尺寸晶体的情况下,高纯度、高密度的块材被认为是研究其光电磁半导体性质最佳的载体。

[0003] 目前,锰掺杂硫化锌的主要来自人工合成,以水热化学沉淀法为主,获得高纯度锰掺杂硫化锌的纳米材料。但纳米锰掺杂硫化锌问题在于颗粒小、空隙度大,纳米颗粒的介电效应使得无法测量半导体输运性质。

[0004] 固相反应法是材料领域的最基本的合成方法,是指将起始物高温烧结、通过固相扩散反应生成目标产物。最普遍的是将两种氧化物通过固相反应法生成目标产物,例如,将氧化铜 $CuO$ 和氧化锶 $SrO$ (氧化锶 $SrO$ 是由分解碳酸锶获得的)以摩尔比 $1:1$ 混合,在 $980^{\circ}C$ 、 $12h$ 通过固相反应法直接烧结生成铜氧化物 $SrCuO_2$ 。我们可以思考,能否通过类比 $SrCuO_2$ 的固相反应,将硫化锌 $ZnS$ 和一硫化锰 $MnS$ 按照掺杂比例混合、利用固相反应直接烧结生成锰掺杂硫化锌 $Zn_{1-x}Mn_xS$ ?事实上,由于硫化物较差的化学稳定性,该反应在实验上极难控制,原因在于,(1)完全区别于氧化物的固相反应, $ZnS$ 和 $MnS$ 在空气中烧结会直接氧化生成 $ZnO$ 、 $MnO_2$ 和 $SO_2$ ,无法生成 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 。(2)利用石英真空管封管技术可以有效解决部分材料易氧化的问题,例如,铁基超导 $111$ 型 $LiFeAs$ 可以用锂粉 $Li$ 、铁粉 $Fe$ 和砷粉 $As$ 在真空管中直接烧结得到。然而,相比于较重的砷 $As$ ,硫 $S$ 单质具有极强的挥发性。高温烧结过程中,硫化物会发生自氧化还原进行脱硫反应,硫极易挥发、造成损失。烧结温度越高、烧结时间越长,脱硫反应越严重。因此,虽然真空管能够避免硫化物的氧化,但由于开放体系无法解决脱硫反应和硫单质挥发的问题,实际难以按照硫化物的理想配比进行固相反应,无法保证产物的纯度。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对上述问题,提供一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,以解决目前锰掺杂硫化锌半导体研究的的技术难题。

[0006] 本发明的目的是通过下述技术方案实现的:一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1、使用分析纯的硫化锌ZnS和分析纯的一硫化锰MnS按照锰掺杂硫化锌 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 掺杂比例称量,研磨混合均匀作为起始原料;

[0008] 步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉S压成 $\Phi 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

[0009] 步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0010] 步骤4、将步骤3中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;

[0011] 步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将铂金切开,剥去铂金-石墨双样品腔,取出锰掺杂硫化锌圆柱形块材样品;

[0012] 步骤6、将锰掺杂硫化锌圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,并置于丙酮中超声清洗5分钟,风干后放入惰性气体氛围保存。

[0013] 进一步的,步骤3所述铂金-石墨双样品腔的制作具体为:中空的石墨管和两端管口的石墨片组成石墨内腔,石墨内腔用铂金子母扣扣紧组成铂金外腔。

[0014] 进一步的,步骤3所述的装样过程具体为:将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品置于石墨内腔中,再用外样品腔铂金子母扣密封形成双样品腔,再将双样品腔置于h-BN管中,用h-BN片密封,最后将h-BN管组装在高压合成组装块中。

[0015] 进一步的,步骤4所述高温高压反应的温度为 $500^\circ\text{C}$ ,压力为 $0.2\text{GPa}$ ,反应时间为15分钟。

[0016] 进一步的,步骤1中加入一硫化锰MnS掺杂比例可以控制锰掺杂硫化锌中的锰含量x,其中x的范围为0-20%,得到不同锰含量的锰掺杂硫化锌。

[0017] 本发明的有益效果是:

[0018] 1、设计全密闭双样品腔组装,通过控制高温高压反应条件来解决硫化物较差的化学稳定性,固相反应在实验上极难控制的问题。具体来说,高温高压条件使得石墨-铂金双样品腔组装形成一个完全密闭的系统,其作用在于:(1)石墨样品腔为内样品腔,高温高压下具有很强的吸附性和润滑性。它能够完全吸附样品腔内残留的氧,控制样品腔的氧逸度和还原性,确保硫化物不被氧化。同时,我们在样品上下底面所加硫片在高温下会挥发,而石墨腔内壁能够吸附所挥发的硫,在整个石墨-样品交界面形成一层硫的保护膜来控制硫逸度,利用硫挥发份饱和的环境来抑制硫化物的脱硫反应。此外,石墨样品腔具有很强的润滑性,能够很好的贴合在样品外壁,并且有效隔开样品和铂金外样品腔,避免硫化物直接接触腐蚀铂金。(2)铂金样品腔为外样品腔,高温高压下具有极强的延展性和可塑性。它包裹石墨样品腔形成完全密闭的系统,保证腔内硫无法向外界扩散。同时,石墨样品腔在温度压力梯度影响下,容易产生不规则形变,而铂金样品腔的可塑性确保样品腔为圆柱形,避免了不规则形变。此外,铂金样品腔有效隔开了石墨样品腔和传压介质h-BN,避免了高温下石墨在h-BN界面上的扩散。综合上述(1)和(2),我们设计的石墨-铂金双样品腔组装,以同时控制氧逸度和硫逸度为前提,在高温高压完全密闭的环境下,避免氧化以及脱硫反应来确保硫化物的稳定性,使得ZnS和MnS能够按照掺杂比例控制生成 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 。

[0019] 2、除双样品腔的设计,高温高压反应条件控制也是固相法合成锰掺杂硫化锌的关

键因素。我们通过大量实验发现,压力0.2GPa,温度500℃,反应时间15min为最佳反应条件,理由在于:(1)闪锌矿属于海底热液成因矿物,能够在几百兆帕MPa的压力下稳定,但其高压稳定性远不如类黄铁矿型的 $MnS_2$ ,这使得较高的压力下会倾向 $MnS_2$ 的生成。压力过高会发生副反应: $MnS+S \rightarrow MnS_2$ ,使得锰的掺杂量损失。因此,我们设置反应压力为0.2GPa,与闪锌矿海底热液成因压力接近,而这个压力也是六面顶压机能够设定的最低压力。(2)由于温度梯度的原因,六面顶压机反应温度一般设置间隔最少为50℃。我们发现,设定反应温度为450℃,固相反应不完全。设定反应温度为550℃,产物除 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 外,还有极少量的 $MnS_2$ 。设定反应温度为500℃,固相反应较理想,产物为纯的 $Zn_{1-x}Mn_xS$ ,无杂相。(3)由于压力能够大幅度降低反应活化能、促进反应速率,这使得ZnS和MnS的固相反应能够在15min内快速进行,防止长时间烧结硫化物造成化学性质不稳定的因素。相比较,常压下的固相反应速率要慢得多,烧结时间一般不少于12h。

[0020] 3、本发明方法得到的 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 块材的密度接近理论密度,呈现标准的圆柱形,在几何参数确定的情况下,可直接用于光电磁半导体性质的测试。通过双样品腔的设计以及高温高压条件的控制,在保证硫化物稳定的前提下,使用固相反应烧结直接合成高纯度、高密度的 $Zn_{1-x}Mn_xS$ 块材标样,其目标用于锰掺杂硫化锌半导体性质的研究,彻底解决了以往水热合成法出现的问题。

[0021] 下面通过具体实施例对本发明作进一步说明。

## 具体实施方式

[0022] 实施例1

[0023] 一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,包括以下步骤:

[0024] 步骤1、使用分析纯的硫化锌ZnS和分析纯的一硫化锰MnS按照摩尔比9:1称量,研磨混合均匀作为起始原料;

[0025] 步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5mm \times 5mm$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉S压成 $\Phi 5mm \times 0.5mm$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

[0026] 步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入铂金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0027] 步骤4、将步骤3中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,温度为500℃,压力为0.2GPa,反应时间为15分钟;

[0028] 步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将铂金切开,剥去铂金-石墨双样品腔,取出锰掺杂硫化锌 $Zn_{0.9}Mn_{0.1}S$ 圆柱形块材样品;

[0029] 步骤6、将锰掺杂硫化锌圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,并置于丙酮中超声清洗5分钟,风干后放入惰性气体氛围保存。块材样品侧面打磨抛光具体为然后将块材样品粘在磨床棒上,用磨床将块材样品的侧表面打磨抛光,将抛光后的锰掺杂硫化锌圆柱形样品。通过形块材样品外表面的打磨抛光,完全除去形块材样品外表面由高温高压反应残留的黑色物质。

[0030] 进一步的,步骤3所述将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品在铂金-石墨双样品腔的组装过程具体为:

[0031] 步骤(1):在车床上加工内径 $\Phi 5\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7\text{mm}$ 、高为 $8\text{mm}$ 的石墨管。在车床上加工 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 $1\text{mm}$ 的石墨片两个,由石墨管和一对石墨片组成 $1\text{mm}$ 厚的石墨样品内腔;

[0032] 步骤(2):加工白金子母扣,子口尺寸为内径 $\Phi 7\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、高 $8.1\text{mm}$ ,母口尺寸为内径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.4\text{mm}$ 、高 $8.1\text{mm}$ ;

[0033] 步骤(3):将石墨管-石墨片组成石墨样品腔、白金子母扣组成白金-石墨样品腔。两个硫粉原片放置在圆柱形样品的上下底面,置于石墨内样品腔中,然后整体再用白金子母扣密封;

[0034] 步骤(4):在车床上将大小为 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 7.4\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将装有硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品的白金-石墨样品腔塞入管中,两端拿 $\Phi 7.4\text{mm}$ 厚度为 $2\text{mm}$ 的h-BN片密封,再将h-BN管组装在高压合成组装块中。

[0035] 步骤(5)将h-BN管组装在高压合成组装块的具体过程为:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 14\text{mm}$ 圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 14\text{mm}$ 、内径 $\Phi 12\text{mm}$ 的圆形石墨加热管;在石墨加热管中间放置 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0036] 实施例2

[0037] 一种固相反应直接合成锰掺杂硫化锌块材的方法,包括以下步骤:

[0038] 步骤1、使用分析纯的硫化锌 $\text{ZnS}$ 和分析纯的一硫化锰 $\text{MnS}$ 按照摩尔比 $8:2$ 称量,研磨混合均匀作为起始原料;

[0039] 步骤2、使用粉末压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 圆柱,使用粉末压片机将分析纯硫粉 $\text{S}$ 压成 $\Phi 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 的圆片,准备两个硫粉圆片;

[0040] 步骤3、将步骤2中预压的混合物圆柱和硫粉圆片装入白金-石墨双样品腔密封制成样品,样品腔从上到下装样顺序为硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片,制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0041] 步骤4、将步骤3中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,温度为 $500^\circ\text{C}$ ,压力为 $0.2\text{GPa}$ ,反应时间为 $15$ 分钟;

[0042] 步骤5、将步骤4中反应后的样品取出,使用金刚石切刀将白金切开,剥去白金-石墨双样品腔,取出锰掺杂硫化锌 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{S}$ 圆柱形块材样品;

[0043] 步骤6、将锰掺杂硫化锌圆柱形块材样品上下底面和侧面打磨抛光,并置于丙酮中超声清洗 $5$ 分钟,风干后放入惰性气体氛围保存。块材样品侧面打磨抛光具体为然后将块材样品粘在磨床棒上,用磨床将块材样品的侧表面打磨抛光,将抛光后的锰掺杂硫化锌圆柱形样品。通过形块材样品外表面的打磨抛光,完全除去形块材样品外表面由高温高压反应残留的黑色物质。

[0044] 进一步的,步骤3所述将硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品在白金-石墨双样品腔的组装过程具体为:

[0045] 步骤(1):在车床上加工内径 $\Phi 5\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7\text{mm}$ 、高为 $8\text{mm}$ 的石墨管。在车床上加工 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 $1\text{mm}$ 的石墨片两个,由石墨管和一对石墨片组成 $1\text{mm}$ 厚的石墨样品内腔;

[0046] 步骤(2):加工白金子母扣,子口尺寸为内径 $\Phi 7\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、高 $8.1\text{mm}$ ,母口尺寸为内径 $\Phi 7.2\text{mm}$ 、外径 $\Phi 7.4\text{mm}$ 、高 $8.1\text{mm}$ ;

[0047] 步骤(3):将石墨管-石墨片组成石墨样品腔、白金子母扣组成白金-石墨样品腔。

两个硫粉原片放置在圆柱形样品的上下底面,置于石墨内样品腔中,然后整体再用白金子母扣密封;

[0048] 步骤(4):在车床上将大小为 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 7.4\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将装有硫粉圆片-混合物圆柱-硫粉圆片样品的白金-石墨样品腔塞入管中,两端拿 $\Phi 7.4\text{mm}$ 厚度为 $2\text{mm}$ 的h-BN片密封,再将h-BN管组装在高压合成组装块中。

[0049] 步骤(5)将h-BN管组装在高压合成组装块的具体过程为:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 14\text{mm}$ 圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 14\text{mm}$ 、内径 $\Phi 12\text{mm}$ 的圆形石墨加热管;在石墨加热管中间放置 $\Phi 12\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0050] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和进步都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。