

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/453 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050791.3

[43] 公开日 2008 年 10 月 22 日

[11] 公开号 CN 101289317A

[22] 申请日 2008.6.4

[21] 申请号 200810050791.3

[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 姚 斌 张吉英 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 n 型氧化锌半导体透明陶瓷的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备透明、低阻氧化锌半导体陶瓷的方法，特别是一种热压烧结法制备 n 型氧化锌半导体透明陶瓷的方法，是以粉体 ZnO 为原料，在压力为 2 ~ 5.1 GPa、温度为 400 ~ 900℃ 条件下热压烧结获得 n 型 ZnO 多晶半导体透明陶瓷。该方法制备的 n 型 ZnO 半导体透明陶瓷，其透过率为 30 ~ 67 %、载流子浓度为 $1.0 \times 10^{12-18} \text{ cm}^{-3}$ 、电阻率为 $1 \times 10^{0.1-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、迁移率为 $0.01 \sim 26 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 。本发明方法所获得的 n 型 ZnO 多晶体半导体透明陶瓷结晶质量好、制备重复性好、适于工业化生产，为光电器件制造技术领域提供了特别适用的优质新材料。

1. 一种制备 n 型氧化锌半导体透明陶瓷的方法，其特征在于，是以粉体 ZnO 为原料，在压力为 2~5.1GPa、温度为 400~900℃ 条件下热压烧结获得 n 型 ZnO 多晶半导体透明陶瓷。

2. 根据权利要求 1 所述的制备 n 型氧化锌半导体透明陶瓷的方法，其特征在于，是将粒径为 0.2-0.8 μm 、纯度为 5N 的 ZnO 粉体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 1 所述的制备 n 型氧化锌半导体透明陶瓷的方法，其特征在于热压烧结的压力为 4.5—5.1Gpa、温度为 750~800℃。

4. 一种根据权利要求 1 所述方法制备的 n 型氧化锌半导体透明陶瓷，其特征在于，该陶瓷的透过率为 30~67%、载流子浓度为 $1.0 \times 10^{12 \sim 18} \text{ cm}^{-3}$ 、电阻率为 $1 \times 10^{0.1 \sim 2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、迁移率为 $0.01 \sim 26 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 。

制备 n 型氧化锌半导体透明陶瓷的方法

技术领域

本发明涉及制备透明、低阻氧化锌半导体陶瓷的方法，特别是一种热压烧结法制备 n 型氧化锌半导体透明陶瓷的方法。

背景技术

氧化锌（ZnO）是一种宽带半导体多功能材料，和氮化镓相比，具有更高的热稳定性和化学稳定性，无污染，对衬底没有苛刻的要求，并且可以用多种方法来制备氧化锌薄膜，生长所需的衬底温度也比氮化镓低的多，其很高的激子束缚能，使得其在室温下会获得高效的紫外激子发光和激光。自1996年香港科学家首次报道了氧化锌薄膜室温下的近紫外光泵浦受激光发射以来，已经有许多关于用不同方法在不同衬底上生长ZnO 薄膜的报道，对ZnO 薄膜的光学性质以及p型ZnO掺杂在n-ZnO薄膜的基础上生长P-ZnO来实现电致发光，从而实现主要是用于LEDs, LDs等光电器件。

目前，人们对于 ZnO 的光电性能的研究大多集中在具有高透明度的 ZnO 单晶薄膜和体材料上，而对于多晶 ZnO 陶瓷在光电领域的应用研究较少，究其原因：ZnO 为纤锌矿结构，对于光的透射存在各向异性，因此，多晶 ZnO 是光学不透明的，另外，由于陶瓷中存在大量晶界，也导致 ZnO 陶瓷电阻率偏高，因此不能作为光学陶瓷器件加以研究和使用。以往人们普遍认为，材料具有岩盐矿结构制备多晶透明陶瓷的前提条件。这是因为岩盐矿结构具有光学各向同性，不会由于双折射产生散色光。例如 Raytheon 公司在纤锌矿结构 Al_2O_3 中添加氮化物，制备出具有岩盐矿结构的 AlON 透明陶瓷。所以至今还没有制备 n-ZnO 多晶半导体透明陶瓷的方法及产品。因此如何减少和消除纤锌矿结构 ZnO 的双折射，以及提高致密度将是 ZnO 多晶陶瓷透明的关键。

这些困难也是成为制约 ZnO 透明陶瓷研究发展的瓶颈。

近年来的研究表明，陶瓷材料中的晶粒尺寸小于纳米和亚微米级，可以使具有纤锌矿结构材料的双折射的影响降低或消失。同时，高压作为除了成分，温度以外的第三个热力学维度，不仅可以使提高粉体材料致密度，而且可以改变材料的许多物理和化学性质，如：改变材料的电子结构以及常压下难以发生的化学反应。为此，我们利用高压高温技术开展了 n 型 ZnO 多晶透明陶瓷的制备工作，以期获得高电学和光学质量，性能稳定、可重复生产的 n 型 ZnO 多晶透明陶瓷。

发明内容

本发明的目的是提出一种制备 n 型氧化锌半导体透明陶瓷的方法，以获得透明、低阻的多晶氧化锌半导体透明陶瓷材料，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 n 型氧化锌半导体透明陶瓷的方法，是以粉体 ZnO 为原料，在压力为 2~5.1GPa、温度为 400~900℃ 条件下热压烧结获得 n 型 ZnO 多晶半导体透明陶瓷。

用本发明方法制备的 n 型氧化锌半导体透明陶瓷，其透过率为 30~67%、载流子浓度为 $1.0 \times 10^{12 \sim 18} \text{ cm}^{-3}$ 、电阻率为 $1 \times 10^{0.1 \sim 2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、迁移率为 $0.01 \sim 26 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 。

本发明利用热压烧结法制备高质量透明、低阻 ZnO 半导体透明陶瓷技术，具有以下特点：1. 高压是提高材料的致密度以及减小晶界空隙的有效方法，因而用高压法烧结的透明、低阻 ZnO 半导体陶瓷结晶质量好，重复性高，适于工业化生产；2. 有效的解决了至今无法获得在相关工业上具有实用价值的透明、低阻的 ZnO 多晶陶瓷。采用这种方法烧结的高质量透明、低阻 ZnO 半导体陶瓷为下一步在其上生长 P-ZnO，实现电致发光以及实现主要是用于 LED、

紫外探测器器件的制备提供了优质的同质材料，有效提高光电器件的技术性能。3.本发明方法工艺简捷易行，适于规模化生产。

具体实施方式

以下通过实施对本发明作进一步详细阐述。

本发明制备 n 型氧化锌半导体透明陶瓷，是以粉体 ZnO 为原料，以六面顶压机作为生产设备，在压力为 2~5.1GPa、温度为 400~900℃条件下热压烧结制得透明、低阻的 ZnO 多晶陶瓷。其具体做法是：将粒径为 0.2-0.8 μm、纯度为 5N 的粉体 ZnO 预压成型后装入叶腊石模块腔体内，将该装有 ZnO 的叶腊石模块置入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 ZnO 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透明、低阻的 ZnO 多晶陶瓷。

按本方法获得的 n 型氧化锌半导体透明陶瓷，其特征是该材料的透过率为 30~67%、其载流子浓度为 $1.0 \times 10^{12-18} \text{ cm}^{-3}$ 、电阻率为 $1 \times 10^{0.1-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、迁移率为 $0.01 \sim 26 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 。

通过以下实施例说明原材料粉体 ZnO 的粒度、工作压力和温度对制备的 ZnO 多晶体材料性能的影响。

实施例 1

在固定的压力和温度条件下，采用不同粒度的 ZnO，进行热压烧结。

选用粒度分别为 A：0.2~0.3μm，B：0.7~0.8μm，C：0.2-0.8 μm 的三组高纯 ZnO 作原材料，在压力为 4.5GPa、温度为 780℃条件下，烧结 20 分钟。

对上述三组粒度原材料分别烧结出的透明、低阻 ZnO 多晶体，用紫外透射光谱及霍耳效应测量结果是：透过度 A 组 ≥ B 组 > C 组，电阻率 A 组 < B 组 < C 组，见表一。通过 XRD 表征，其结构与常压烧结 ZnO 相同，均为六方结构，但其特征峰均发生红移，通过计算，我们发现，A 组的晶胞体积缩小最大约为 17%，通过三组粒径原材料合成获得的 ZnO 多晶陶瓷的透过率、电阻

率的比较,说明原材料粒径相对均匀(即粒径尽量趋于一致)有利于结晶质量的提高。

表一

样品	粒径 (μm)	透 过 率 (%)	电阻率 $/\Omega\cdot\text{cm}$	载流子浓度 $/\text{cm}^{-3}$	迁 移 率 $/\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$	导电 类型
A	0.2~0.3	62	0.03	2.57×10^{18}	24	n
B	0.7~0.8	47	16.2	9.21×10^{17}	2.1	n
C	0.2~0.8	34	77.4	2.53×10^{13}	0.04	n

实施例2

以粒度0.2-0.3 μm 的高纯(5N)ZnO为原料,在5.1GPa的固定工作压力条件下,在不同的工作温度下烧结20分钟,所获得的ZnO多晶陶瓷的质量比较试验。

在400~900 $^{\circ}\text{C}$ 区间内,采用不同的烧结温度分别制备出的ZnO陶瓷,通过紫外透射光谱以及霍耳效应测量结果表明:

在工作温度为750~800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下所获得的多晶陶瓷的透过率在55~67%以上,而其它工作温度条件下所获的多晶陶瓷的透过率均小于55%;在750~800 $^{\circ}\text{C}$ 工作温度下所获的多晶陶瓷的电阻率小于0.7 $\Omega\cdot\text{cm}$;同时样品颜色也有较大的区别:400~750 $^{\circ}\text{C}$ 工作温度条件下所获的多晶体颜色由黄逐渐变黑-深红-红-浅红,750~800 $^{\circ}\text{C}$ 工作温度条件下所获的多晶陶瓷颜色由浅红逐渐变黄-浅黄,800~900 $^{\circ}\text{C}$ 工作温度条件下所获的多晶陶瓷颜色由浅黄逐渐变白-黄,见表二。

表二

样品	温度区 间 ($^{\circ}\text{C}$)	透过率 (%)	电阻率 $/\Omega\cdot\text{cm}$	载流子浓度 $/\text{cm}^{-3}$	迁 移 率 $/\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$	导电 类型
1	400~750	≥ 55	≤ 50	$1\times 10^{14\sim 17}$	≤ 0.7	n
2	750~800	55~67	0.01~33	$1\times 10^{17\sim 18}$	≥ 0.7	n
3	800~900	≥ 55	≤ 73	$2.57\times 10^{17\sim 12}$	≤ 0.7	n

通过以上试验结果表明本发明方法制备透明、低阻氧化锌半导体陶瓷的最佳工作温度为750~800℃。

实施例3

以粒径0.2-0.3um的ZnO为原料，在750~800℃工作温度条件下，在不同的工作压力下烧结20分钟，所获得的ZnO多晶半导体陶瓷的质量比较试验。

采用不同的烧结温度分别制备出的ZnO多晶半导体陶瓷，通过紫外透射光谱以及霍耳效应测量结果表明：

工作压力为4.5~5.1GPa条件下所获的多晶体的透过率高、而电阻率低，颜色浅黄；工作压力为2~4.5GPa条件下所获的多晶体的透过率高且电阻率低，体材料颜色黄，有裂纹，见表三。上述实验结果表明本发明方法制备透明、低阻氧化锌半导体体材料的最佳工作压力为4.5—5.1GPa。

表三

样品	压力区间(GPa)	透过率(%)	电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	载流子浓度/ cm^{-3}	迁移率/ $\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$	导电类型
1	4.5~5.1	55~67	0.01~33	$1\times 10^{17\sim 18}$	≤ 0.7	n
2	2~4.5	≥ 55	≤ 50	$1\times 10^{14\sim 17}$	≥ 0.7	n