

[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 200810050450.6

[51] Int. Cl.

C30B 29/16 (2006.01)

C30B 28/02 (2006.01)

H01L 31/0296 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 11 月 26 日

[11] 公开号 CN 101311364A

[22] 申请日 2008.3.10

[21] 申请号 200810050450.6

[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 p 型氧化锌半导体体材料的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备 p 型氧化锌半导体体材料的方法，是以摩尔百分比为 95% ~ 99.9% ZnO 和 5% ~ 0.1% Sb 的混合粉体为原料，在压力为 2 ~ 5.4GPa、温度为 1400 ~ 1600 °C 条件下热压烧结制得 p 型 ZnO 多晶体体材料。该方法制备的 p 型 ZnO 半导体体材料，其载流子浓度为  $1.0 \times 10^{13} \sim 21$  cm<sup>-3</sup>，电阻率为  $1 \times 10^{0.01 \sim 3}$  Ω · cm，迁移率为 0.01 ~ 13 cm<sup>2</sup> · V<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>。本发明方法所获得的 p 型 ZnO 多晶体的半导体体材料结晶质量好；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 p 型氧化锌半导体材料的方法，其特征在于，是以摩尔百分比为 95%~99.9% ZnO 和 5%~0.1% Sb 的混合粉体为原料，在压力为 2~5.4GPa、温度为 1400~1600℃ 条件下热压烧结制得 p 型 ZnO 多晶体材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备 p 型氧化锌半导体材料的方法，其特征在于，是将设定的摩尔百分比 ZnO 和 Sb 粉体均匀混合，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. 一种采用权利要求 1 所述方法制备的 p 型氧化锌半导体材料，其特征在于，该材料的载流子浓度为  $1.0 \times 10^{13\sim 21} \text{ cm}^{-3}$ ，电阻率为  $1 \times 10^{0.01\sim 3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，迁移率为  $0.01\sim 13 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 。

---

## 制备 p 型氧化锌半导体体材料的方法

### 技术领域

本发明涉及制备 P 型氧化锌半导体体材料的方法，特别是一种高温高压(HPHT)烧结法制备 P 型氧化锌半导体体材料的工艺方法。

### 背景技术

高温高压(HPHT)技术应用领域广泛，其特点是不仅能够使固熔体材料迅速达到高密度和增加固溶体中溶质固溶度，甚至使晶体结构甚至原子、电子状态发生变化，从而可以截获高压下固熔体的某些特性，使之在常温常压下表现出来，赋予固熔体材料在通常化学反应下所达不到的性能。近年来，ZnO 在光电领域的巨大发展潜力而受到了人们的广泛关注。这缘于 ZnO 作为一种新型的II-VI族化合物半导体具有许多优点，如室温禁带宽度大(3.37eV)，激子束缚能(60meV)和激子增益高(300cm<sup>-1</sup>)，是实现紫外光电器件最有潜力的半导体材料之一。

作为本征 ZnO(N 型)半导体，实现高浓度 N 型掺杂比较容易，通常掺杂 Al，Ga，In 等元素可获得低阻 N 型导电的 ZnO 半导体材料，而 p 型 ZnO 的制备则相对困难，一方面是由于 ZnO 中存在许多本征施主缺陷，如锌间隙(Zni)和氧空位(Vo)会产生高度自补偿效应；另一方面则是由于 ZnO 中受主的固溶度很低，且受主能级深，难以离化。在实现 ZnO 的 P 型转变的研究中，探讨最多的是 V 族掺杂元素，文献也相继报道了使用 V 族中元素如 N，P，As，Sb 作为掺杂剂制备出了 p 型 ZnO。但目前报道的 p 型 ZnO 制备方法多为采用薄膜技术，如射频磁控溅射，MBE 等等，并且多采用退火作为热激活过程来实现 ZnO 薄膜的 P 型转变。但是，利用上述方法制备的 p 型 ZnO 都存在着电阻率高，载流子浓度

低，p型导电稳定性差，重复性不好的困难。这些困难已经成为制约ZnO研究发展的瓶颈。

高压作为除了成分，温度以外的第三个热力学维度，可以改变材料的许多物理和化学性质，如：增加材料的固溶度，改变材料的电子结构，形成常压下难以得到的新物质等。近年来人们在P-ZnO体材料方面也进行大量的研究工作，但至今还没有制备P-ZnO多晶体半导体体材料的方法及产品。为此，我们利用高压高温技术开展p型ZnO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p型ZnO。

### 发明内容

本发明的目的是提出一种制备P型氧化锌半导体体材料的方法，以获得高电学和光学质量，性能稳定、可重复生产的p型ZnO多晶体的半导体体材料，为光电器件制造技术领域提供了特别适用的优质新材料。

本发明制备制备p型氧化锌半导体体材料的方法，是以摩尔百分比为95%~99.9% ZnO 和 5%~0.1% Sb 的混合粉体为原料，在压力为2~5.4GPa、温度为1400~1600℃条件下热压烧结制得p型ZnO多晶体体材料。

用本发明方法制备的P型ZnO半导体体材料，其载流子浓度为 $1.0 \times 10^{13\sim 21}$  cm<sup>-3</sup>，电阻率为 $1 \times 10^{0.01\sim 3}\Omega \cdot \text{cm}$ ，迁移率为0.01~13cm<sup>2</sup>. V<sup>-1</sup>. S<sup>-1</sup>。

本发明利用高温高压方法制备p型ZnO半导体体材料，目前尚无文献报道。本发明具有以下特点：1.高温高压不仅能够使ZnO: Sb的体材料迅速达到高密度和增加溶质Sb固溶度，甚至使晶体结构甚至原子、电子状态发生变化，从而可以截获高温高压下p-ZnO特性，使之在常温常压下表现出来。2.可以通过精确控制ZnO和Sb摩尔百分比来控制体材料的组分；本发明方法所获得的p型ZnO多晶体的半导体体材料结晶质量好；制备重复性好；适于工业化生产。3.所选择的制备方法新，与前人报道的p-ZnO薄膜制备方法更是具有本质的区别，特别是p-ZnO:Sb体材料的报道还未看到，同时Sb在ZnO的组分中小于

5mol%范围内，通过压力和温度的调节实现 ZnO 和 Sb 任意互熔。

### 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。

本发明制备 P 型氧化锌半导体体材料的方法，是以粉体 ZnO 和 Sb 为原料，以六面顶压机作为生产设备，在压力为 2~5.4GPa、温度为 1400~1600℃条件下热压烧结制得 P-ZnO 多晶体。其具体做法是：将设定摩尔百分比组分的粉体 ZnO 和 Sb 均匀混合，预压成型后装入叶腊石模块腔体内，将该装有 ZnO 和 Sb 均匀混合物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中的 ZnO 和 Sb 混合物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 P 型 ZnO 多晶体半导体体材料。

按本方法获得的 P 型 ZnO 半导体体材料，其特征是该材料的载流子浓度为  $1.0 \times 10^{13\sim 21} \text{ cm}^{-3}$ ，电阻率为  $1 \times 10^{0.01\sim 3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，迁移率为  $0.01\sim 13 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 。

本发明方法制备出的 p 型 ZnO 体材料为下一步紫外光电器件的制备与实现奠定了物质基础。此外，高温高压设备不仅适于科学的研究，它更适于规模化生产。

通过以下实施例说明原材料粉体 ZnO 和 Sb 的组分配比、工作压力和温度对制备的 p 型 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，在 ZnO 中添加不同含量的 Sb (mol%) 制备 p 型 ZnO 体材料。

以不同摩尔百分比组分的 ZnO 和 Sb 混合粉为合成原料，在压力为 5.4GPa、温度为 1600℃条件下，烧结 20 分钟。

对上述制备出的不同摩尔比的 p-ZnO:Sb 体材料进行 X 射线衍射测量，结果表明所有样品都具有单一六方结构，其中主要衍射峰 (002) 的峰值半高宽较

窄（0.2 以下），说明其结晶质量相对较高。采用 EDX 以及 X 射线衍射测量计算结果表明，烧结样品中的 Zn、Sb 与初始配比基本吻合。通过霍耳效应观测表明，如表一（5.4GPa, 1600℃条件下不同比例 ZnO: Sb 制备的 P-ZnO:Sb 的电学性能）所示，随着 ZnO 中 Sb 含量的增加，材料的电阻成下降趋势，载流子浓度增加。利用本发明，可以增加 Sb 在 ZnO 中的固溶度，这说明利用高温高压方法制备半导体 p-ZnO:Sb 体材料（Sb 在 ZnO 的组分小于 5mol% 范围内）技术，在本材料的制备方面存在着明显的优势。

表一

样品	ZnO (mol%)	Sb (mol%)	电阻率 /Ω.cm	载流子浓度 /cm <sup>-3</sup>	迁移率 /V <sup>-1</sup> .S <sup>-1</sup>	导电 类型
1	100	0	-	-	-	-
2	99.9	0.1	1123	$1.32 \times 10^{13}$	0.01	p
3	99.5	0.5	112	$2.57 \times 10^{16}$	0.19	p
4	99	1	7.83	$1.57 \times 10^{19}$	4.3	p
5	98	2	0.13	$3.91 \times 10^{19}$	6.5	p
6	96	4	0.012	$8.22 \times 10^{20}$	13	p
7	95	5	0.006	$4.25 \times 10^{21}$	1.16	p

## 实施例 2

在固定的压力和原材料配比条件下，通过改变烧结温度提高半导体 P 型 ZnO 体材料质量。

以摩尔百分比 95% ZnO 和 0.5% Sb 均匀混合物为原料，在 5.4GPa 压力下，分别在不同的温度下，烧结 20 分钟。

对不同的温度下制备出的 ZnO 掺 Sb 体材料通过霍耳效应测量表明，如表二（ZnO: Sb 为 0.95:0.5(mol), 压力为 5.4GPa, 不同温度条件下 P-ZnO:Sb 的电学性能）所示，1100℃以下获得的体材料为 N 型，1100~1300℃为弱 P 型，1300℃以上为 p 型。在 1400~1600℃区间获得的体材料，其载流子浓度为  $1 \times 10^{18-21}$

cm<sup>-3</sup>, 电阻率 23~0.006Ω.cm, 迁移率 0.08~1.16 cm<sup>2</sup>. V<sup>-1</sup>. S<sup>-1</sup>, 说明通过改变烧结温度可以提高 P 型 ZnO 体材料质量。

表二

样品	温度 (°C)	电阻率 /Ω.cm	载流子浓度 /cm <sup>-3</sup>	迁移率 /V <sup>-1</sup> . S <sup>-1</sup>	导电 类型
1	1000	117	2.53×10 <sup>16</sup>	0.24	n
2	1300	74	9.21×10 <sup>17</sup>	0.21	弱 p
3	1400	52	2.57×10 <sup>18</sup>	0.36	p
4	1500	0.83	5.97×10 <sup>20</sup>	4.3	p
5	1600	0.006	4.25×10 <sup>21</sup>	1.16	p

### 实施例 3

在固定的温度和原材料配比条件下, 通过改变烧结压力提高 P 型 ZnO 体材料质量。

以摩尔百分比 95% ZnO 和 0.5% Sb 均匀混合物为原料, 烧结温度为 1600°C, 分别在不同压力下, 烧结 20 分钟。

采用不同的烧结压力制备出不同质量的p-ZnO: Sb体材料。通过霍耳效应测量结果表明, 如表三 (ZnO: Sb 为 0.95:0.5(mol), 温度 1600°C, 不同压力条件下 P-ZnO:Sb 的电学性能) 所示, 随着烧结压力的升高, 制备的p-ZnO: Sb体材料样品质量增高, 并且电学参数也有所改善。说明通过改变烧结压力可以提高 p-ZnO: Sb 体材料质量。

表三

样品	压力 (GPa)	电阻率 /Ω.cm	载流子浓度 /cm <sup>-3</sup>	迁移率 /V <sup>-1</sup> . S <sup>-1</sup>	导电 类型
1	2	872	4.32×10 <sup>14</sup>	0.07	p
2	3.7	557	7.34×10 <sup>17</sup>	0.11	p
3	4.6	0.18	9.75×10 <sup>19</sup>	0.86	p
4	5.4	0.006	4.25×10 <sup>21</sup>	1.16	p