

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 8 月 15 日 (15.08.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/153335 A1

- (51) 国际专利分类号:
C30B 29/46 (2006.01) *H01L 35/16* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/076460
- (22) 国际申请日: 2018 年 2 月 12 日 (12.02.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810117079.4 2018年2月6日 (06.02.2018) CN
- (71) 申请人: 中国科学院上海硅酸盐研究所
(SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE
ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国上海市
长宁区定西路1295号, Shanghai 200050 (CN)。
- (72) 发明人: 史迅(SHI, Xun); 中国上海市长宁区定西
路1295号, Shanghai 200050 (CN)。 刘睿恒(LIU,
Ruiheng); 中国上海市长宁区定西路1295号,

Shanghai 200050 (CN)。 郝峰(HAO, Feng); 中国
上海市长宁区定西路1295号, Shanghai 200050
(CN)。 王拓(WANG, Tuo); 中国上海市长宁区
定西路1295号, Shanghai 200050 (CN)。

(74) 代理人: 上海瀚桥专利代理事务所(普通合伙)
(HANQIAO PATENT); 中国上海市浦东新区东
路69号2007室, Shanghai 200120 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: PLASTIC SEMICONDUCTOR MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种塑性半导体材料及其制备方法

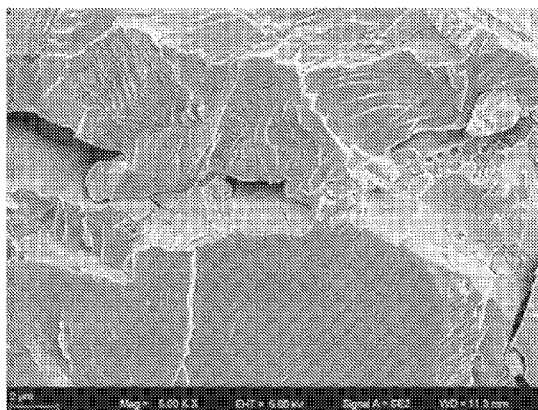


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a plastic semiconductor material and a preparation method thereof. The semiconductor material comprises an argentite-based compound represented by the following formula (I): $\text{Ag}_{2-\delta}\text{X}_{\delta}\text{S}_{1-\eta}\text{Y}_{\eta}$ (I), in which $0 \leq \delta < 0.5$, $0 \leq \eta < 0.5$, X is at least one of Cu, Au, Fe, Co, Ni, Zn, Ti, or V, and Y is at least one of N, P, As, Sb, Se, Te, O, Br, Cl, I, or F. The material can withstand certain deformations, similar to organic materials, and has excellent semiconductor properties with adjustable electrical properties, thereby enabling the preparation of high-performance flexible semiconductor devices.

(57) 摘要: 一种塑性半导体材料及其制备方法。该半导体材料包括如下式(I)所示的辉银矿基化合物:
 $\text{Ag}_{2-\delta}\text{X}_{\delta}\text{S}_{1-\eta}\text{Y}_{\eta}$ (I), 式中, $0 \leq \delta < 0.5$, $0 \leq \eta < 0.5$; X为Cu、Au、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、V中的至少一种; Y
为N、P、As、Sb、Se、Te、O、Br、Cl、I和F中的至少一种。该材料既能够像有机材料那样可承受一定的
变形, 而且还具有电性能可调的优异半导体性能, 从而实现高效柔性半导体器件的制备。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种塑性半导体材料以及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种塑性无机半导体材料以及其制备方法，属于半导体材料领域。

背景技术

[0002] 近年来，随着柔性显示技术以及可穿戴电子产品的蓬勃发展，柔性电子器件受到广泛关注，而作为柔性电子产品的核心处理器件的柔性半导体芯片也越来越成为各科研机构及公司的研究热点。一般来说，柔性半导体芯片有两种技术路线，一是采用有机半导体为基材，因为有机物本身具有一定的可变形性，通过对其进行N型和P型的调控从而制成的芯片元件也可以承受一定的变形量；但是该路线由于有机半导体较低的迁移率，使得器件性能的提升有非常大的限制；同时有机半导体材料还极易受到氧气和湿度的影响，导致半导体器件的可靠性存在严重问题（Park S K, Jackson T N, Anthony J E, et al. High mobility solution processed 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl) pentacene organic thin film transistors[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(6):063514-063514-3.）。第二种技术路线为采用有机聚合物如PI等为衬底，在其上制备无机半导体如Si/Ge等薄膜或者纳米线半导体元器件（Münzenrieder N, Salvatore G A, Kinkeldei T, et al. InGaZnO TFTs on a flexible membrane transferred to a curved surface with a radius of 2 mm[J]. 2013:165-166.），当无机半导体材料的维度在一定范围之内时，可以承受一定程度的弯曲变形，结合可变形有机聚合物衬底，从而制得可承受一定变形的半导体芯片。这种方法可保持无机半导体器件的高性能，但是由于无机/有机材料的结合问题，导致芯片多次变形后会发生剥离以及性能衰减。同时，受限于工艺条件和制备能力，该种无机/有机结合的柔性半导体器件的制备成本高且产量较低。

发明概述

技术问题

[0003] 针对上述问题，本发明的目的在于提供一种材料，既能够像有机材料那样可承

受一定的变形，而且还具有电性能可调的优异半导体性能，从而实现高效柔性半导体器件的制备。

问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 第一方面，本发明提供了一种具有塑性变形能力的电性能可调的无机半导体材料，包括如下式(I)所示的辉银矿基化合物：

[0005] $\text{Ag}_{2-2\delta}\text{X}_\delta\text{S}_{1-\eta}\text{Y}_\eta$ (I)，

[0006] 式中，

[0007] $0 \leq \delta < 0.5$ ， $0 \leq \eta < 0.5$ ；

[0008] X为Cu、Au、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、V其中的至少一种；

[0009] Y为N、P、As、Sb、Se、Te、O、Br、Cl、I和F中的至少一种。

[0010] 本发明的无机半导体材料除具有电性能可调的半导体电学性能之外，在承受压缩、拉伸及弯曲应力时具有非常强的塑性变形能力，能够满足柔性电子器件对于可变形半导体材料的要求，可为新一代柔性半导体器件提供一种新的解决方案。

[0011] 所述无机半导体材料的带隙能够在0.5到1.5 eV范围内调节，电导率能够在0.001到250000 S/m范围内调节。

[0012] 所述无机半导体材料能够承受3%以上的拉伸变形、13%以上的弯曲变形以及30%以上的压缩变形。

[0013] 优选地， $0 \leq \delta < 0.05$ ， $0 \leq \eta < 0.05$ 。

[0014] 优选地， $0.1 \leq \delta < 0.5$ ， $0.1 \leq \eta < 0.5$ 。

[0015] 所述半导体材料可以是单晶体。

[0016] 所述半导体材料也可以是多晶体。

[0017] 所述多晶体的晶粒尺度可在1 μm 到5mm之间，致密度可在95%以上。

[0018] 另一方面，本发明提供上述无机半导体材料的制备方法，包括以下步骤：

[0019] 在惰性气体下或者真空中，将原料按照式(I)的化学计量比在850~1200°C保温1~20小时形成原料均匀混合的熔体后冷却得到块状固体；以及

[0020] 将所得块状固体通过制粉烧结工艺得到多晶材料或者通过坩埚下降法生长得到

单晶材料。

[0021] 本发明工艺简单、容易控制、产业化前景好。

[0022] 较佳地，所述冷却后还包括退火步骤，优选地，退火温度为400~650℃，退火时间为1~300小时。

[0023] 较佳地，所述烧结为放电等离子烧结或者热压烧结，优选地，烧结温度为100~400℃，压力为10~100MPa，烧结时间为5~120分钟。

[0024] 较佳地，所述坩埚下降法包括：

[0025] 将装有所述块状固体的坩埚置于晶体下降炉的恒温区，恒温区温度为830℃到950℃；

[0026] 待所述块状固体完全熔化后，将所述坩埚以0.1mm/h~10mm/h的下降速度下降，并控制温度梯度为1℃/cm~100℃/cm。

发明的有益效果

有益效果

[0027] 本发明的塑性半导体材料既能够像有机材料那样可承受一定的变形，而且还具有电性能可调的优异半导体性能，从而实现高效柔性半导体器件的制备。

对附图的简要说明

附图说明

[0028] 图1：实施例1中制得的 $\text{Ag}_{2-\delta}\text{X}_\delta\text{S}_{1-\eta}\text{Y}_\eta$ 材料断口的FESEM(场发射扫描电镜)照片，晶粒尺度在5~10 μm。

[0029] 图2：实施例1-4所得 $\text{Ag}_{2-\delta}\text{X}_\delta\text{S}_{1-\eta}\text{Y}_\eta$ 材料的光谱数据。

[0030] 图3：实施例1和2中半导体材料电导率随温度变化关系。随着温度的升高，电导率明显提升，显现出典型的半导体特性，且随着掺杂组分的增加， $\text{Ag}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 材料的电导率较基体提升了近两个数量级。

[0031] 图4：实施例1和2中半导体材料弯曲测试应力-应变曲线。

[0032] 图5：实施例1和2中半导体材料压缩测试应力-应变曲线。

[0033] 图6：实施例1和2中半导体材料拉伸测试应力-应变曲线。

[0034] 图7：制备一个实施例多晶塑性半导体材料的工艺流程图。

[0035] 图8：制备一个实施例单晶塑性半导体材料的工艺流程图。

- [0036] 图9: 顶端带有尖顶的晶体生长管的结构示意图。
- [0037] 图10: 实施例2所得 Ag_2S 半导体材料晶体铸锭实物照片。
- [0038] 图11: 实施例3和4所得样品电导率与温度的关系图。
- [0039] 图12: 实施例3和4所得样品弯曲测试应力-应变曲线图。

实施该发明的最佳实施例

本发明的最佳实施方式

- [0040] 以下结合附图和下述实施方式进一步说明本发明, 应理解, 下述实施方式仅用于说明本发明, 而非限制本发明。
- [0041] 本发明的发明人在经过广泛深入研究之后, 针对现有半导体材料的不足, 新开发了一种具有塑性变形能力的无机半导体材料以及其制备方法, 从而改善了半导体材料不能抵抗变形、易碎的特性。
- [0042] 本公开提供一种半导体材料, 以辉银矿半导体化合物为主体。所述半导体材料包括如下式(I)所示的辉银矿基化学式;
- [0043] $\text{Ag}_{2-\delta}\text{X}_\delta\text{S}_{1-\eta}\text{Y}_\eta$ (I)。
- [0044] 式中, X可为Cu、Au、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、V其中的任意一种或几种的组合。Y可为N、P、As、Sb、Se、Te、O、Br、Cl、I和F中的任意一种或几种的组合。通过掺杂X、Y, 可以调节材料的带隙、电导率等性能。
- [0045] 本发明的发明人首次发现 Ag_2S 具有塑性性能, 而且可以利用其独特的可变形塑性且电性能在很大范围内可调的性能, 得到多种可变形半导体器件。
- [0046] 优选地, X可为Cu, Zn, Ni其中的任意一种或几种的组合。
- [0047] 优选地, Y可为Se, Te, Cl, Br, I其中的任意一种或几种的组合。
- [0048] 式中, $0 \leq \delta < 0.5$ 。优选地, $0 < \delta < 0.5$ 。一个优选的示例中, $0 \leq \delta < 0.05$ 。另一优选的示例中, $0.1 \leq \delta < 0.5$ 。
- [0049] 式中, $0 \leq \eta < 0.5$ 。优选地, $0 < \eta < 0.5$ 。一个优选的示例中, $0 \leq \eta < 0.05$ 。另一优选的示例中, $0.1 \leq \eta < 0.5$ 。
- [0050] 在一个优选实施方式中, $0 \leq \delta < 0.05$, $0 \leq \eta < 0.05$ 。
- [0051] 在另一个优选实施方式中, $\delta=0$, $\eta=0$ 。即, 式(1)为 Ag_2S 。
- [0052] 在另一个优选实施方式中, $0.1 \leq \delta < 0.5$, $0.1 \leq \eta < 0.5$ 。

- [0053] 在另一个优选实施方式中， $\delta=0.2$ ， $\eta=0.1$ 。即，式(1)为 $\text{Ag}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 。
- [0054] 所述半导体材料的晶体结构呈现类层状结构。也就是说，掺杂原子X、Y可均匀的分布在相应的格点位置，不影响辉银矿本身类层状结构。
- [0055] 所述半导体材料可以是单晶材料（或称“单晶体”）。所谓单晶材料，是指整块材料由单一晶粒构成。
- [0056] 所述半导体材料也可以是多晶材料（或称“多晶体”）。所谓多晶材料，是指整个物体是由许多杂乱无章的排列着的小晶体组成的。该多晶材料的晶粒尺度可在 $1\mu\text{m}$ 到 5mm 之间。另，该多晶材料的致密度可在95%以上，甚至98%以上。多晶材料在保持良好的塑性和其他性能的同时，制备过程更加简单。
- [0057] 所述半导体材料可以是N型掺杂半导体材料，也可以是P型掺杂半导体材料。
- [0058] 在一个优选实施方式中，所述半导体材料中的其他杂质含量在1at%以下。
- [0059] 所述半导体材料的带隙可在0.5到1.5 eV范围内调节，优选在0.5到1.2 eV范围内调节。
- [0060] 所述半导体材料的电导率可在0.001到250000 S/m范围内调节，优选在0.01到1000 S/m范围内调节，更优选在1到1000S/m范围内调节。
- [0061] 所述半导体材料具有良好的塑性。例如，可承受3%以上的拉伸变形；13%以上甚至20%以上的弯曲变形以及30%以上的压缩变形。
- [0062] 在此公开的半导体材料既能够像有机材料那样可承受一定的变形，而且还具有优异的半导体电传输性能，从而实现高效柔性半导体器件的制备。
- [0063] 以下，作为示例，说明所述半导体材料的制备方法。
- [0064] （实施形态一）
- [0065] 图7示出实施形态一中制备塑性半导体多晶材料的工艺流程。
- [0066] 如图7所示，首先，将原料通过固相反应制成各组分均匀分布的块状固体（例如晶棒）。
- [0067] 采用的原料可为式(1)的组成元素的单质原料或者元素之间的化合物原料。原料优选为高纯，例如纯度为99%以上。原料形态没有特别限定，可以是块状、粉状或者片状。原料的配比可按式(1)的化学计量比。
- [0068] 将原料混合，熔融，得到熔融混合物。一个示例中，将原料混合后升温至850

~1200°C, 以使原料熔融。可在该温度下保温1~20小时。升温速率可为0.5~3°C/分钟。

[0069] 一个示例中, 将原料封装在密封容器中进行熔融。所述密封容器可为石英管。密封容器可为普通管状, 也可为顶端带有尖顶的晶体生长管。当采用石英管作为密封容器时, 为阻止原料和石英管反应, 可以在石英管内壁涂上一层均匀碳膜, 或者将原料装入石墨质坩埚后再放入石英管中封装。

[0070] 熔融时的气氛可为惰性气氛或者为真空。真空度可为0.1~40000Pa, 优选为0.1~1000Pa。

[0071] 将所得熔融混合物冷却, 得到块状固体。冷却方式可以是采用淬火介质淬火或者缓冷方式。淬火介质可以是空气、水、饱和盐水、油、或液氮。

[0072] 冷却后, 还可以将块状固体进行退火, 以使成分掺杂更加均匀, 并提升材料的结晶性。退火温度可为400~650°C, 优选为550~650°C。退火时间可为1~300小时, 优选为200~300小时。

[0073] 将块状固体研磨为粉料。粉料粒径可为1~100微米。

[0074] 将粉料进行烧结, 得到多晶材料。烧结方式可为加压烧结, 例如放电等离子烧结或者热压烧结。烧结温度可为100~400°C, 优选为200~300°C。施加的压力可为10~100MPa, 优选为30~60MPa。烧结时间可为5~120分钟, 优选为5~30分钟。

[0075] (实施形态二)

[0076] 图8示出实施形态二中制备单晶塑性半导体材料的工艺流程。

[0077] 如图8所示, 首先, 将原料通过固相反应制成各组分均匀分布的块状固体(例如晶棒)。该步骤可采用与实施形态一相同的方法, 在此不再赘述。

[0078] 然后, 由块状固体制备单晶材料。一个示例中, 采用坩埚下降法进行生长得到所述单晶半导体材料。

[0079] 将所得的块状固体放入顶端带有尖顶的晶体生长管(见图9)中。所述晶体生长管例如可为石英管。另外, 为了简化步骤, 可以在制备块状固体时即采用顶端带有尖顶的晶体生长管作为密封容器(即, 在初始熔融前即采用尖顶晶体生长管)。这样无需将块状固体取出再放置于晶体生长管中。

- [0080] 将装有所述块状固体的晶体生长管置于晶体下降炉的恒温区。恒温区温度可为830°C到950°C。恒温区下温度梯度可为1°C/cm~100°C/cm，优选为1°C/cm~5°C/cm。坩埚下降速度可为0.1mm/h~10mm/h，优选为0.1mm/h~1mm/h。
- [0081] 所得的单晶半导体材料的尺寸可为直径1mm~直径50mm，高5mm~50mm。
- [0082] 本公开的半导体材料可用于制备柔性半导体器件，例如柔性半导体芯片等。本公开的制备方法工艺过程可控，适合批量产业生产。
- [0083] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解，以下实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例，即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择，而并非要限定于下文示例的具体数值。
- [0084] 实施例1
- [0085] $\text{Ag}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 多晶块体材料
- [0086] 将单质原料Ag, Cu, S, Se按照1.8:0.2:0.9:0.1摩尔比在手套箱中配料，把原料封入到内壁蒸镀有碳膜的石英管中，边抽取真空边用氩气等离子火焰进行封装，石英管内充少量Ar气保护。将混合后的原料以3°C每分钟的速率升温至900°C熔融12小时。熔融完成后进行淬火，淬火介质为盐水。淬冷得到的晶棒连同石英管一起在500°C下退火100小时，将块体磨成细粉后进行放电等离子烧结，烧结温度为400°C，保温时间2分钟，压力为30 MPa，得到 $\text{Ag}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 多晶块体材料。
- [0087] 通过排水法方法测试，表明 $\text{Ag}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ 致密度达到99.2%。图1示出实施例1中制得的 $\text{Ag}_{2-\delta}\text{X}_{\delta}\text{S}_{1-\eta}\text{Y}_{\eta}$ 材料断口的FESEM（场发射扫描电镜）照片，可以看出晶粒尺寸在5微米-10微米。通过光谱吸收方法测试，带隙为0.73eV（见图2）。通过四探针方法测试，室温电导率为20 S/m（见图3）。通过三点弯曲方法测试弯曲应力-应变曲线，样品尺寸为4mm×4mm×30mm，最大弯曲形变达到了15%，室温压缩形变样品尺寸为直径20mm×高度20mm，最大压缩形变量40%，拉伸样品尺寸为哑铃状，颈部尺寸直径5mm×30mm，最大伸长率为3.2%（见图4-图6）。

)。

[0088] 实施例2

[0089] Ag_2S 半导体材料晶体铸锭

[0090] 将单质原料Ag和S按照2: 1摩尔比在手套箱中配料, 把原料封入到底部呈尖顶状石英坩埚之中, 边抽取真空边用氩气等离子火焰进行封装, 石英管内充少量Ar气保护。将混合后的原料在 1000°C 下熔融12小时冷却。之后的石英管放入晶体下降炉中, 恒温区温度为 830°C , 温度梯度为 $2^\circ\text{C}/\text{cm}$, 坩埚下降速度为 $1\text{mm}/\text{h}$, 得到 Ag_2S 半导体材料晶体铸锭, 其照片见图10。

[0091] 通过光谱吸收方法测试, 带隙为 0.90eV (见图2)。经测试, 实施例2所得材料室温电导率为 $0.15\text{S}/\text{m}$ 。室温力学性能检测结果表明该材料具有良好塑性, 最大弯曲形变达到了20%, 压缩形变达到50%, 拉伸伸长率达到4.2% (见图4-图6)。

[0092] 实施例3: $\text{Ag}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_{0.85}\text{I}_{0.15}$

[0093] 将单质原料Ag, Zn, S, I按照1.9:0.1:0.85:0.15摩尔比在手套箱中配料, 把原料封入到内壁蒸镀有碳膜的石英管中, 边抽取真空边用氩气等离子火焰进行封装, 石英管内充少量Ar气保护。将混合后的原料以 0.5°C 每分钟的速率升温至 1000°C 熔融12小时。熔融完成后进行淬火, 淬火介质为盐水。淬冷得到的晶棒连同石英管一起在 450°C 下退火200小时, 将块体磨成细粉后进行放电等离子烧结, 烧结温度为 380°C , 保温时间5分钟, 压力为40 MPa, 得到 $\text{Ag}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_{0.85}\text{I}_{0.15}$ 多晶块体材料。

[0094] 通过光谱吸收方法测试, 带隙为 0.78eV (见图2)。通过排水法方法测试, 表明 $\text{Ag}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_{0.85}\text{I}_{0.15}$ 致密度达到98.5%。通过四探针方法测试, 室温电导率为 $0.1\text{S}/\text{m}$ (见图11)。通过三点弯曲方法测试弯曲应力-应变曲线, 样品尺寸为 $4\text{mm}\times 4\text{mm}\times 30\text{mm}$, 最大弯曲形变达到了13% (见图12)。

[0095] 实施例4: $\text{Ag}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{S}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$

[0096] 将单质原料Ag, Ni, S, Te按照1.85:0.15:0.6:0.4摩尔比在手套箱中配料, 把原料封入到内壁蒸镀有碳膜的石英管中, 边抽取真空边用氩气等离子火焰进行封装, 石英管内充少量Ar气保护。将混合后的原料以 3°C 每分钟的速率升温至 850°

C熔融20小时。熔融完成后缓冷。缓冷得到的晶棒连同石英管一起在550°C下退火20小时，将块体磨成细粉后进行热压烧结，烧结温度为300°C，升温速度10°C每分钟，保温时间30分钟，压力为30 MPa，得到 $\text{Ag}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{S}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$ 多晶块体材料。

[0097] 通过光谱吸收方法测试，带隙为0.65eV（见图2）。通过排水法方法测试，表明 $\text{Ag}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{S}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$

致密度达到99.6%，通过四探针方法测试，室温电导率为250 S/m，200°C电导率达到201050 S/m（见图11）。通过三点弯曲方法测试弯曲应力-应变曲线，样品尺寸为4mm×4mm×30mm，最大弯曲形变达到了17%（见图12）。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种具有塑性变形能力的无机半导体材料，包括如下式(I)所示的辉银矿基化合物：
- $$\text{Ag}_{2-\delta}\text{X}_{\delta}\text{S}_{1-\eta}\text{Y}_{\eta} \quad (\text{I}),$$
- 式中，
- $$0 \leq \delta < 0.5, \quad 0 \leq \eta < 0.5;$$
- X为Cu、Au、Fe、Co、Ni、Zn、Ti、V中的至少一种；
- Y为N、P、As、Sb、Se、Te、O、Br、Cl、I和F中的至少一种。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的无机半导体材料，其特征在于，所述无机半导体材料的带隙能够在0.5到1.5 eV范围内调节，电导率能够在0.001到250000 S/m范围内调节。
- [权利要求 3] 根据权利要求1或2所述的无机半导体材料，其特征在于，所述无机半导体材料能够承受3%以上的拉伸变形、13%以上的弯曲变形以及30%以上的压缩变形。
- [权利要求 4] 根据权利要求1至3中任一项所述的无机半导体材料，其特征在于， $0 \leq \delta < 0.05$ ， $0 \leq \eta < 0.05$ ；或者 $0.1 \leq \delta < 0.5$ ， $0.1 \leq \eta < 0.5$ 。
- [权利要求 5] 根据权利要求1至4中任一项所述的无机半导体材料，其特征在于，所述半导体材料是单晶体或者多晶体。
- [权利要求 6] 根据权利要求5所述的无机半导体材料，其特征在于，所述多晶体的晶粒尺度在1 μm 到5mm之间，致密度在95%以上。
- [权利要求 7] 一种权利要求1至6中任一项所述的无机半导体材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
- 在惰性气体下或者真空中，将原料按照式(I)的化学计量比在850~1200 $^{\circ}\text{C}$ 保温1~20小时形成原料均匀混合的熔体后冷却得到块状固体；以及
- 将所得块状固体通过制粉烧结工艺得到多晶材料或者通过坩埚下降法生长得到类单晶材料。
- [权利要求 8] 根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，所述冷却后还包括退

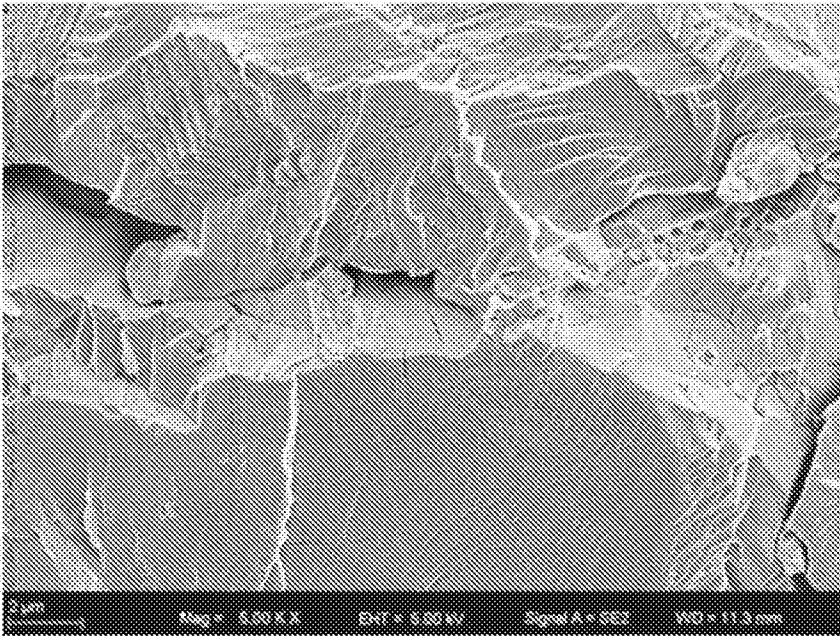
火步骤，优选地，退火温度为400～650℃，退火时间为1～300小时。

[权利要求 9] 根据权利要求7或8所述的制备方法，其特征在于，所述烧结为放电等离子烧结或者热压烧结，优选地，烧结温度为100～400℃，压力为10～100MPa，烧结时间为5～120分钟。

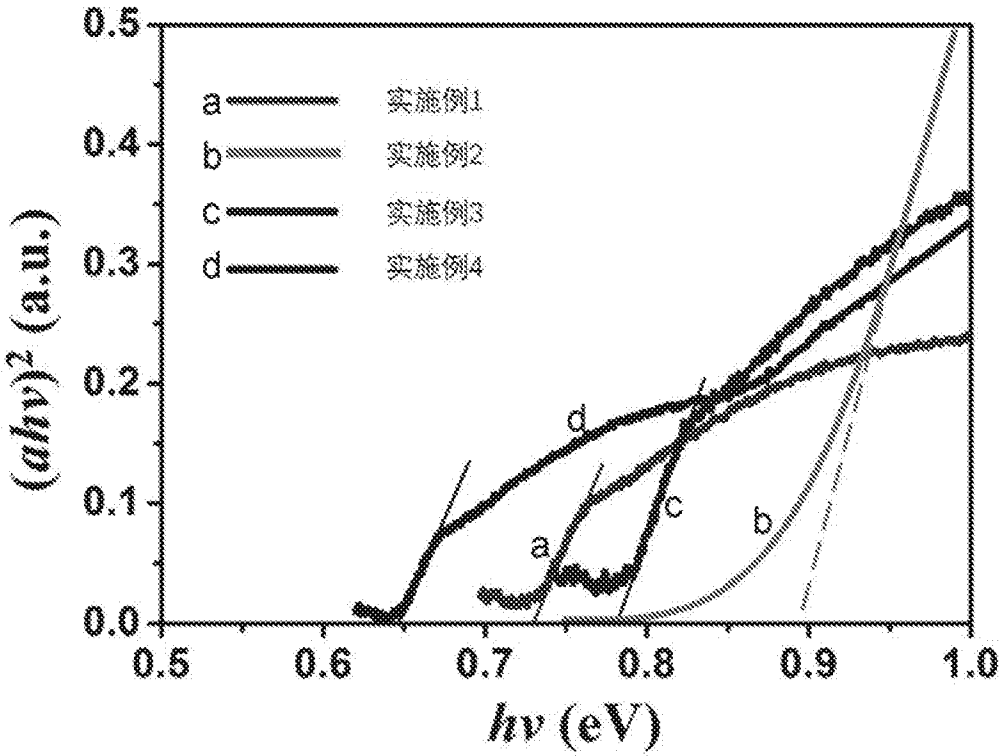
[权利要求 10] 根据权利要求7或8所述的制备方法，其特征在于，所述坩埚下降法包括：

将装有所述块状固体的坩埚置于晶体下降炉的恒温区，恒温区温度为830℃到950℃；

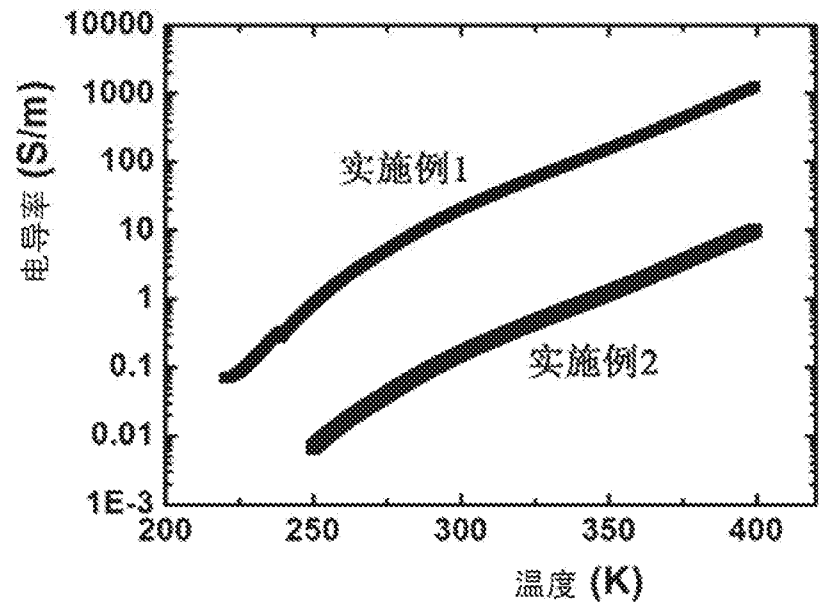
待所述块状固体完全熔化后，将所述坩埚以0.1mm/h～10mm/h的下降速度下降，并控制温度梯度为1℃/cm～100℃/cm。



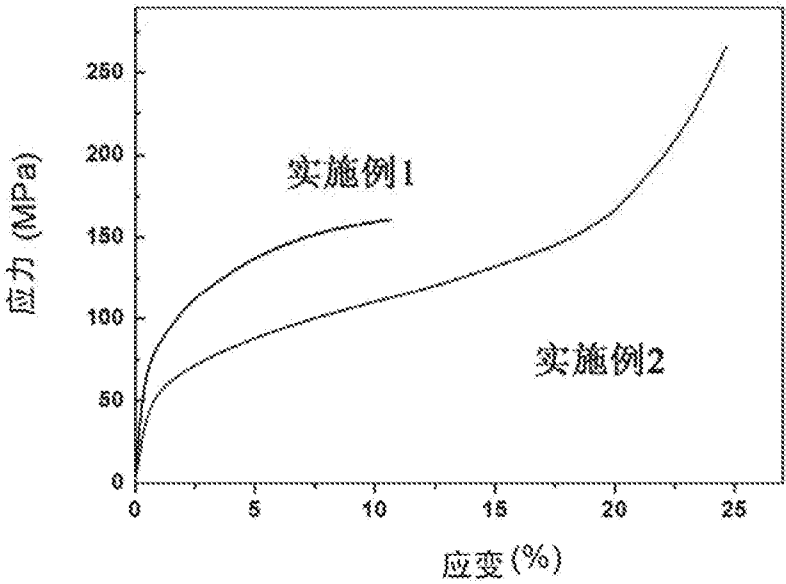
【图号】 图 1



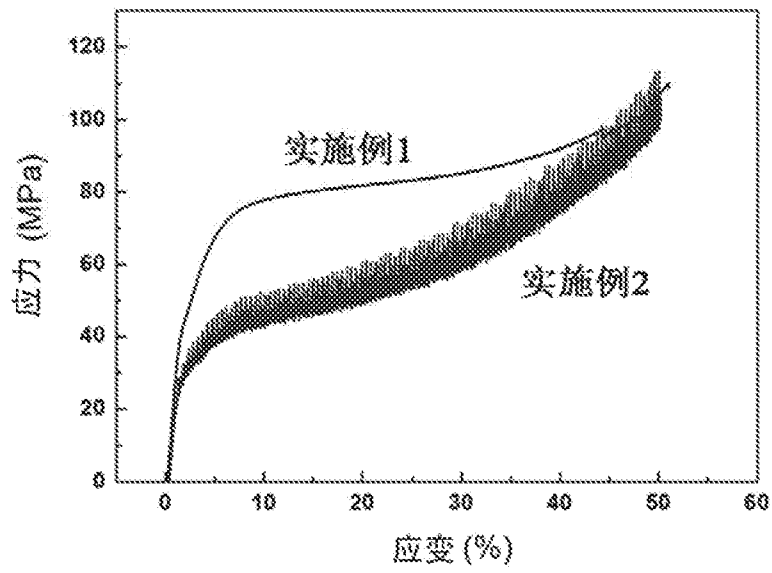
【图号】 图 2



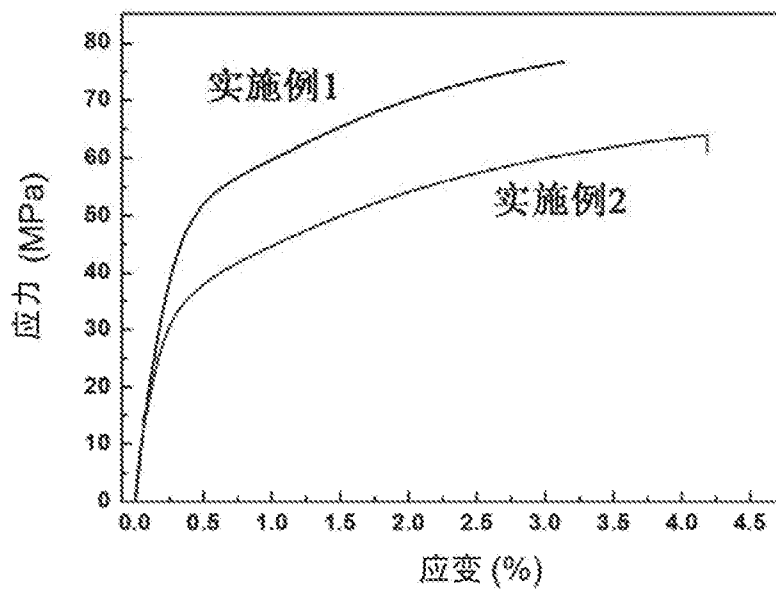
【图号】 图 3



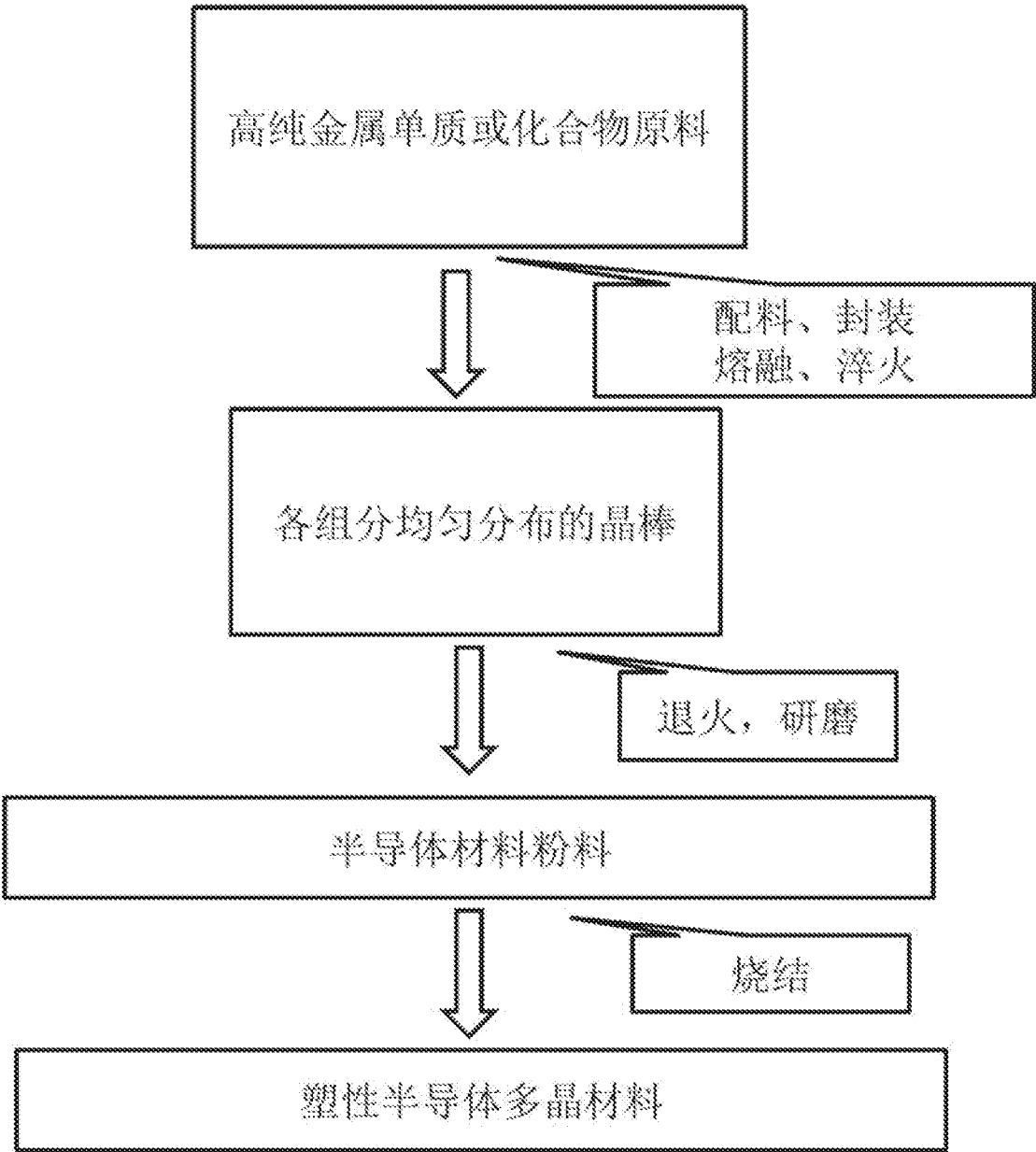
【图号】 图 4



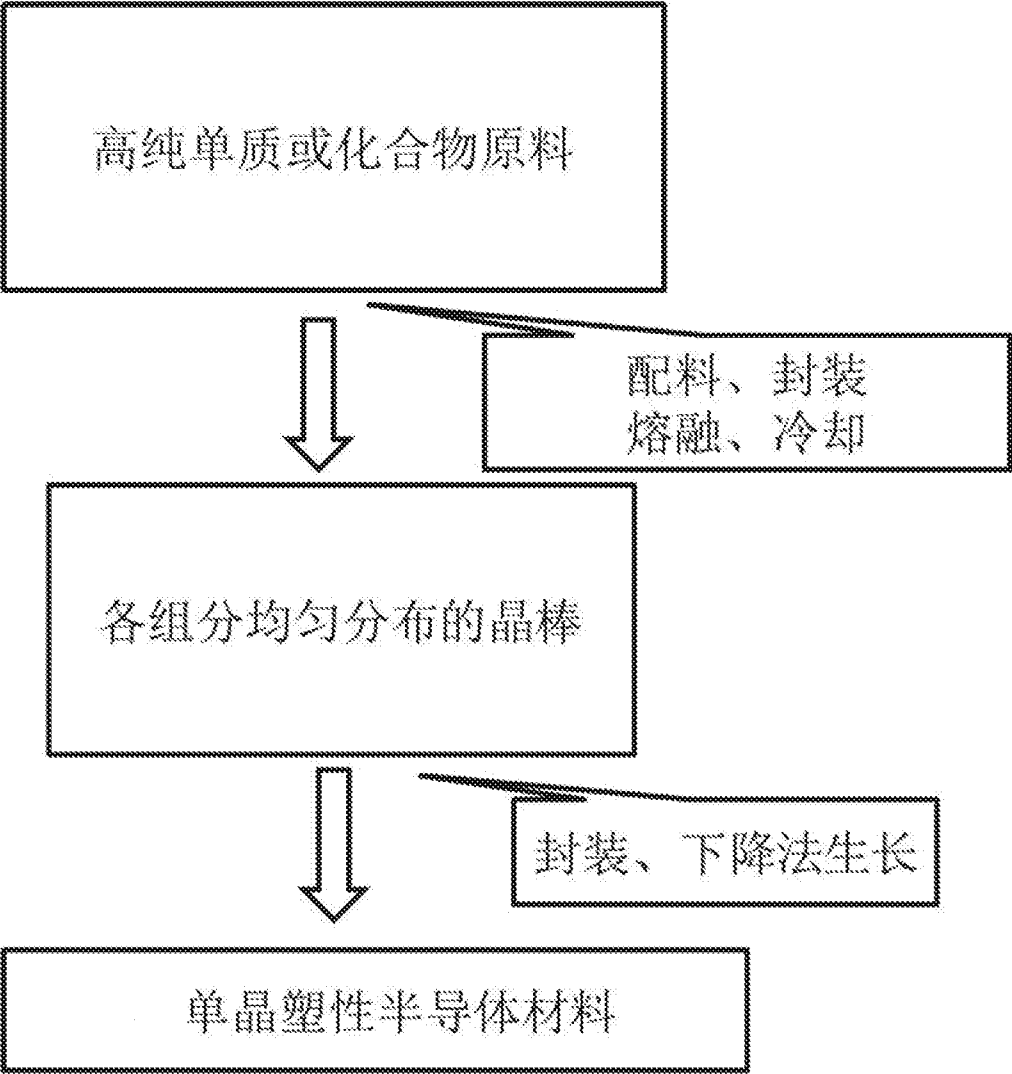
【图号】 图 5



【图号】 图 6



【图号】 图 7



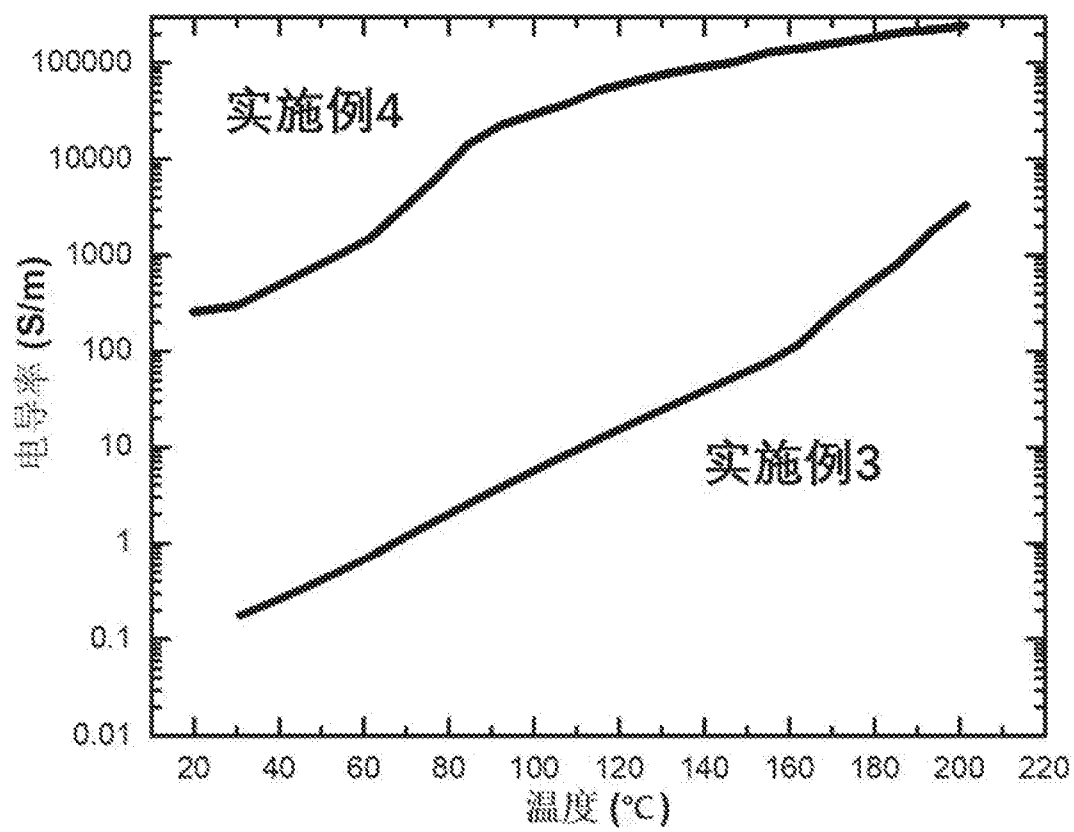
【图号】 图 8



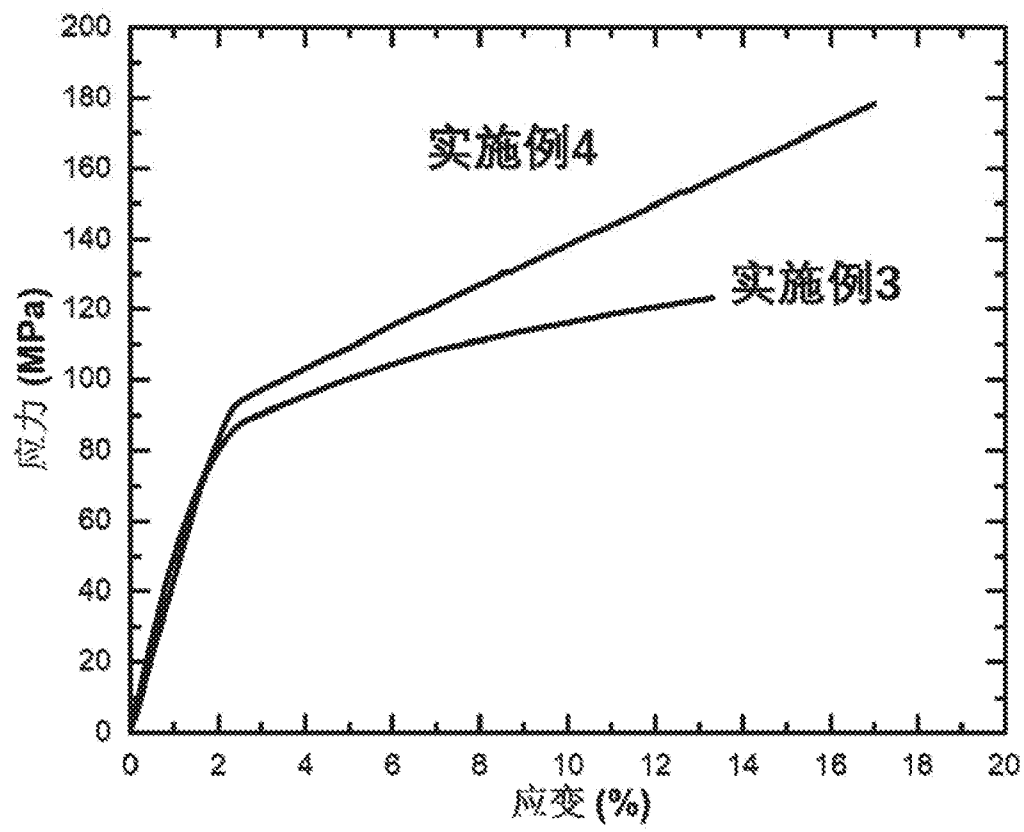
【图号】 图 9



【图号】 图 10



【图号】 图 11



【图号】 图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/076460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B 29/46(2006.01)i; H01L 35/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B; H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS CNTXT DWPI SIPOABS CNKI Pantentics 中国科学院上海硅酸盐研究所 史迅 刘睿恒 郝峰 王拓 半导体 晶体 银 Ag 硫 S 塑性 变形 柔性 semiconductor crystal silver Ag sulfur S

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101786650 A (XUCHANG UNIVERSITY ET AL.) 28 July 2010 (2010-07-28) description, paragraphs 2-19	1-10
X	CN 105543971 A (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 04 May 2016 (2016-05-04) description, paragraphs 4-31, and embodiment 1	1-10
A	CN 107235477 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 October 2017 (2017-10-10) entire document	1-10
A	CN 105696080 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 22 June 2016 (2016-06-22) entire document	1-10
A	US 2015/0372212 A1 (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 24 December 2015 (2015-12-24) entire document	1-10
A	US 2005/0238568 A1 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 27 October 2005 (2005-10-27) entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2018

Date of mailing of the international search report

25 October 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/076460

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	101786650	A	28 July 2010	CN	101786650	B	02 November 2011		
CN	105543971	A	04 May 2016	CN	105543971	B	21 November 2017		
CN	107235477	A	10 October 2017	None					
CN	105696080	A	22 June 2016	None					
US	2015/0372212	A1	24 December 2015	JP	2016009857	A	18 January 2016		
				JP	6285323	B2	28 February 2018		
				KR	101631858	B1	20 June 2016		
				KR	20160000152	A	04 January 2016		
US	2005/0238568	A1	27 October 2005	US	7267810	B2	11 September 2007		
				CA	2491144	A1	30 June 2005		
				CA	2491144	C	11 June 2013		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/076460

A. 主题的分类 C30B 29/46(2006.01)i; H01L 35/16(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C30B; H01L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS CNTXT DWPI SIPOABS CNKI Pantentics中国科学院上海硅酸盐研究所 史迅 刘睿恒 郝峰 王拓 半导体 晶体 银 Ag 硫 S 塑性 变形 柔性 semiconductor crystal silver Ag sulfur S		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101786650 A (许昌学院 等) 2010年 7月 28日 (2010 - 07 - 28) 说明书2-19段	1-10
X	CN 105543971 A (中国科学院理化技术研究所) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 说明书第4-31段、实施例1	1-10
A	CN 107235477 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2017年 10月 10日 (2017 - 10 - 10) 全文	1-10
A	CN 105696080 A (浙江大学) 2016年 6月 22日 (2016 - 06 - 22) 全文	1-10
A	US 2015/0372212 A1 (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 2015年 12月 24日 (2015 - 12 - 24) 全文	1-10
A	US 2005/0238568 A1 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 2005年 10月 27日 (2005 - 10 - 27) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2018年 9月 29日		国际检索报告邮寄日期 2018年 10月 25日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 贾宁 电话号码 86-(10)-53962760

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/076460

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	101786650	A	2010年 7月 28日	CN 101786650 B	2011年 11月 2日
CN	105543971	A	2016年 5月 4日	CN 105543971 B	2017年 11月 21日
CN	107235477	A	2017年 10月 10日	无	
CN	105696080	A	2016年 6月 22日	无	
US	2015/0372212	A1	2015年 12月 24日	JP 2016009857 A	2016年 1月 18日
				JP 6285323 B2	2018年 2月 28日
				KR 101631858 B1	2016年 6月 20日
				KR 20160000152 A	2016年 1月 4日
US	2005/0238568	A1	2005年 10月 27日	US 7267810 B2	2007年 9月 11日
				CA 2491144 A1	2005年 6月 30日
				CA 2491144 C	2013年 6月 11日