(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
2018 年 2 月 1 日 (01.02.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/018676 A1

(51) 国际专利分类号:
C30B 29/16 (2006.01) *C30B 33/02* (2006.01)
C30B 31/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/095816

(22) 国际申请日: 2016 年 8 月 18 日 (18.08.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610612939.2 2016年7月29日 (29.07.2016) CN

(71) 申请人: 中 山 大 学 (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中 国 广 东 省 广 州 新 港 西 路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。

(72) 发明人: 黄 丰 (HUANG, Feng); 中 国 广 东 省 广 州 市 海 珠 区 新 港 西 路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。 季 旭 (JI, Xu); 中 国 广 东 省 广 州 市 海 珠 区 新 港 西 路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。 董 美 (DONG, Mei); 中 国 广 东 省 广 州 市 海 珠 区 新 港 西 路 135 号, Guangdong 510275 (CN)。

(74) 代理人: 广 州 粤 高 专 利 商 标 代 理 有 限 公 司 (YOGO PATENT & TRADE MARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中 国 广 东 省 广 州 市 天 河 区 体 育 西 路 191 号 中 石 化 大 厦 B 塔 3912 室, Guangdong 510620 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,

WO 2018/018676 A1

(54) **Title:** HIGH-RESISTIVITY MONOCRYSTALLINE ZINC OXIDE, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种高电阻率单晶氧化锌及其制备方法和应用

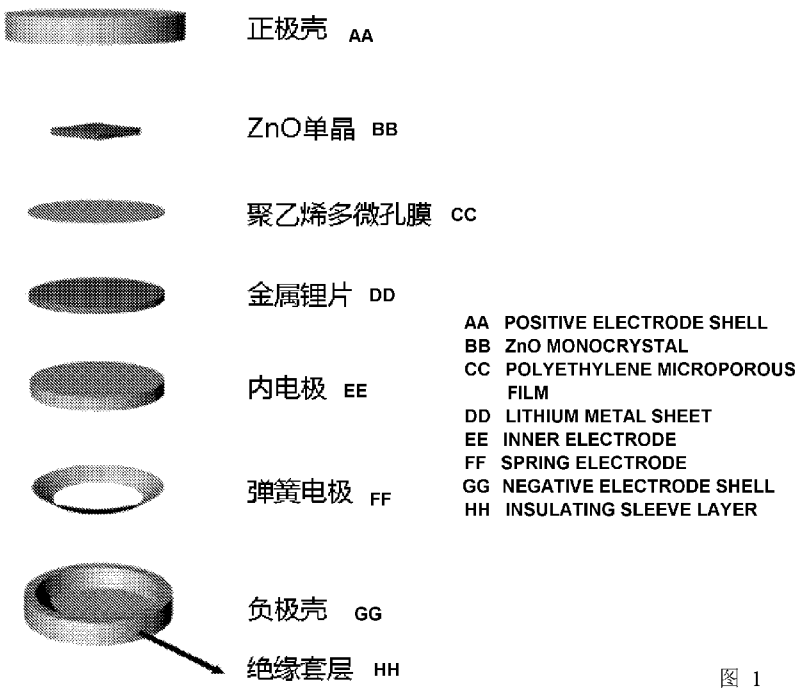


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are high-resistivity monocrystalline zinc oxide, a preparation method therefor, and an application thereof. The method comprises: placing a monocrystalline zinc oxide chip into a lithium metal electrochemical apparatus for constant-current discharge treatment; and annealing the monocrystalline zinc oxide chip in a high-pressure oxygen atmosphere at 800-1000 ° C under 10-30 atm for 20-28 hours to prepare the high-resistivity monocrystalline zinc oxide. The method integrates an electrochemical method with annealing treatment to prepare

[见续页]

GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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))。

an ultrahigh-resistivity monocrystalline zinc oxide chip just by two simple steps. The electrical resistivity of the prepared zinc oxide chip is 10^{11} ohm cm. Moreover, the preparation method is creative, easy to operate, low in costs and high in repeatability, and has a good promoting and application prospect.

(57) 摘要：本发明公开了一种高电阻率单晶氧化锌及其制备方法和应用。该方法是将单晶ZnO晶片置于金属锂电化学装置中恒流放电处理后，放于800～1000℃、10～30atm的高压氧气气氛中退火处理20～28小时，得到所述高电阻率单晶氧化锌。该方法采用电化学方法结合退火处理，只需要简单的两个步骤即可获得超高电阻率的单晶ZnO晶片，得到的ZnO晶片电阻率高达10^{11}ohm cm。而且，本发明的制备方法新颖、操作简单，成本低，可重复性高，具有很好的推广应用前景。

一种高电阻率单晶氧化锌及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于辐射探测器技术领域。更具体地，涉及一种高电阻率单晶氧化锌及其制备方法和应用。

背景技术

半导体核辐射探测器的研究已经经历了半个多世纪的时间。其在核科学、天文学、宇宙物理、核能利用、工业自动化、核电站、核医学成像、反恐防恐和环保监测等众多领域得到了广泛的应用。

目前，由于器件工艺的成熟，基于硅、锗为代表的第一代半导体材料已经发展了较为成熟的探测器件制备技术。但是，无论硅还是锗都因其较窄的带隙而对环境温度敏感、抗辐射能力弱，因而将其装备到强辐照环境下工作的系统中受到较大的限制。另一方面，对于化合物半导体，如 III-V 族化合物 GaAs、InGaAs、GaN，II-VI 族化合物 CdTe、CdZnTe，VII-B 族二元卤族化合物 HgI2、PbI2、TlBr 以及它们的三元化合物 HgCdTe 等，这些材料大多数都存在熔点低、易分解、抗辐照能力弱的缺点，基于其所搭建器件性能的稳定性及可靠性难以保证，这些问题大大限制了相关辐射探测器件的广泛应用。

比之相比，具有更强抗辐照能力、更宽带隙、更高的击穿电场强度等优异特性的 ZnO 宽禁带半导体材料逐渐受到关注，但是，如何获得高电阻率从而强烈抑制暗电流噪声以便获得高信噪比的高电阻率单晶 ZnO，一直是阻碍其在辐射探测领域应用的重要阻碍。

发明内容

本发明要解决的技术问题是克服现有技术中难以获得高电阻率单晶 ZnO 的缺陷和技术不足，提供一种辐射或光电探测器件级高电阻率单晶 ZnO 的制备方法。该方法采用电化学方法结合退火处理即可获得超高电阻率的单晶 ZnO 晶片，制备方法新颖、操作简单，成本低，可重复性高。

本发明的目的是提供一种高电阻率单晶氧化锌的制备方法。

本发明另一目的是提供所述方法制备得到的高电阻率单晶氧化锌。

本发明的再一目的是提供所述高电阻率单晶氧化锌的应用。

本发明上述目的通过以下技术方案实现：

一种高电阻率单晶氧化锌的制备方法，包括如下步骤：

S1.将单晶ZnO晶片置于金属锂电化学装置中，恒流放电处理，实现锂在ZnO单晶中的注入；

S2.将步骤S1处理过的ZnO单晶放于600～1000℃、5～30atm的氧气气氛炉中退火处理10～28小时，进行锂金属的去除处理，即可得到高电阻率ZnO单晶片。

其中，步骤S1和步骤S2的操作顺序必须严格控制，先进行步骤S1，再进行步骤S2。

步骤S1中，利用锂与ZnO天然化学位能的差异，采取可控的放电过程，实现锂在ZnO中的高效注入。

步骤S1所述的单晶ZnO晶片为低阻高质量单晶ZnO晶片。

优选地，步骤S1所述金属锂电化学装置内的电解液为0.5～1.5M $LiPF_6$ 溶液分散于体积比为2～5：2～4：2～4的碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯混合溶液，采用Celgard 2400聚乙烯多微孔膜做为电子隔膜。

更优选地，步骤S1所述金属锂电化学装置内的电解液为1M $LiPF_6$ 溶液分散于体积比为4：3：3的碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯混合溶液。

作为一种优选的可实施方案，步骤S1所述金属锂电化学装置为锂电池壳。使用时，将ZnO晶片放于商用的锂电池结构中恒流放电处理。

优选地，步骤S1所述将单晶ZnO晶片置于金属锂电化学装置中的方法具体是按照如下顺序将单晶ZnO晶片装配到锂电池壳中：正级壳、单晶ZnO晶片、聚乙烯多微孔膜、金属锂片、闪电极、弹簧电极、负极壳，外圈是绝缘套层。

优选地，步骤S1所述恒流放电处理是1～4uA恒流放电处理10～25小时。

优选地，步骤S1所述恒流放电处理是3uA恒流放电处理15小时。

另外，优选地，步骤S1所述的单晶ZnO晶片的大小为10厘米见方。

优选地，步骤S1所述的单晶ZnO晶片的厚度为0.2～0.5毫米。

更优选地，是当单晶ZnO晶片的厚度为0.2毫米时，3uA恒流放电处理10小时；当单晶ZnO晶片的厚度为0.3毫米时，3uA恒流放电处理15小时；单晶ZnO晶片的厚度为0.5毫米时，3uA恒流放电处理25小时。

优选地，步骤S2是将步骤S1处理过的ZnO单晶放于800～900℃、15～25atm

的氧气气氛炉中退火处理 22～26 小时。

更优选地，步骤 S2 是将步骤 S1 处理过的 ZnO 单晶放于 800℃、20atm 的高压氧气气氛炉中退火处理 24 小时。

另外，由上述方法制备得到的高电阻率单晶氧化锌，以及所述高电阻率单晶氧化锌在制备辐射探测器件或光电探测器件方面的应用，也都在本发明的保护范围之内。

本发明具有以下有益效果：

本发明提供了一种辐射或光电探测器件级高电阻率单晶 ZnO 的制备方法，该方法采用电化学方法结合退火处理，只需要简单的两个步骤即可获得超高电阻率的单晶 ZnO 晶片，得到的 ZnO 晶片电阻率高达 10^{11} Ωcm。

而且，本发明的制备方法新颖、操作简单，成本低，可重复性高，具有很好的推广应用前景。

附图说明

图 1 为制备高电阻率单晶 ZnO 时低阻氧化锌晶格置于金属锂电池壳的电化学池配置顺序图。

图 2 为高温高压氧气气氛退火所使用的装置图。

具体实施方式

以下结合说明书附图和具体实施例来进一步说明本发明，但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明，本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

除非特别说明，本发明所用试剂和材料均为市购。

实施例 1

1、制备高电阻率单晶 ZnO

（1）室温下在氩气填充的手套箱中，将 10 厘米见方的高质量低阻氧化锌晶片按图 1 所示顺序装配到商用 CR 2032 电池壳中，其中所用到的电解液为 1 M LiPF6 溶液分散于体积比为 4：3：3 的碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯混合溶液中，采用 Celgard 2400 聚乙烯多微孔膜做为电子隔膜。

通过 LAND BT2013A 多通道电池测试系统在室温下进行恒流放电处理，实现锂在 ZnO 单晶中的注入。

本实施例所用高质量低阻氧化锌晶片的厚度 0.3 毫米，恒流放电电流设定为

3 微安，放电时间设定为 15 小时。

（2）将上述步骤（1）处理过的进锂氧化锌晶片放置于图 2 所示的高温高压退火炉中，进行晶格中锂的去除，得到高电阻率 ZnO 单晶片。

本实施例所用的锂去除装置，其可承受高温高压氧气气氛，按实验需求，氧压设为 20 标准大气压，温度设为 800 摄氏度，退火时间设为 24 小时。

2、上述制备得到的高电阻率 ZnO 单晶片的电阻率为 $10^{11}\Omega cm$，比处理之前提高了 10^{11}。

实施例 2

1、制备高电阻率单晶 ZnO

方法同实施例 1，不同之处在于，步骤（1）中的 ZnO 晶片的厚度 0.2 毫米，恒流放电电流设定为 3 微安，放电时间设定为 10 小时。

本实施例与实施例 1 相比，由于晶片厚度的降低，而缩短了放电时间，从而获得相同的处理结果。

2、本实施例制备得到的高电阻率 ZnO 单晶片的电阻率为 $10^{11}\Omega cm$，比处理之前提高了 10^{11}。

实施例 3

1、制备高电阻率单晶 ZnO

方法同实施例 1，不同之处在于，步骤（1）中的 ZnO 晶片的厚度 0.5 毫米，恒流放电电流设定为 3 微安，放电时间设定为 25 小时。

本实施例与实施例 1 相比，由于晶片厚度的增加，而延长了放电时间，从而获得相同的处理结果。

2、本实施例制备得到的高电阻率 ZnO 单晶片的电阻率为 $10^{11}\Omega cm$，比处理之前提高了 10^{11}。

实施例 4

1、制备高电阻率单晶 ZnO

（1）室温下在氩气填充的手套箱中，将厚度为 0.2 毫米、10 厘米见方的高质量低阻氧化锌晶片按图 1 所示顺序装配到商用 CR 2032 电池壳中，其中所用到的电解液为 1 M LiPF6 溶液分散于体积比为 1：1：1 的碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯混合溶液中，采用 Celgard 2400 聚乙烯多微孔膜做为电子隔膜。

通过 LAND BT2013A 多通道电池测试系统在室温下进行恒流放电处理，实

现锂在 ZnO 单晶中的注入。

本实施例所用高质量低阻氧化锌晶片的厚度 0.2 毫米，恒流放电电流设定为 4 微安，放电时间设定为 8 小时。

（2）将上述步骤（1）处理过的进锂氧化锌晶片放置于图 2 所示的高温高压退火炉中，进行晶格中锂的去除，得到高电阻率 ZnO 单晶片。

本实施例所用的锂去除装置，其可承受高温高压氧气气氛，按实验需求，氧压设为 25 标准大气压，温度设为 900 摄氏度，退火时间设为 22 小时。

2、上述制备得到的高电阻率 ZnO 单晶片的电阻率为 $10^{11}\Omega cm$，比处理之前提高了 10^{11}。

实施例 5

1、制备高电阻率单晶 ZnO

（1）室温下在氩气填充的手套箱中，将厚度为 0.2 毫米、10 厘米见方的高质量低阻氧化锌晶片按图 1 所示顺序装配到商用 CR 2032 电池壳中，其中所用到的电解液为 1 M LiPF6 溶液分散于体积比为 5：4：4 的碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯混合溶液中，采用 Celgard 2400 聚乙烯多微孔膜做为电子隔膜。

通过 LAND BT2013A 多通道电池测试系统在室温下进行恒流放电处理，实现锂在 ZnO 单晶中的注入。

本实施例所用高质量低阻氧化锌晶片的厚度 0.5 毫米，恒流放电电流设定为 3 微安，放电时间设定为 25 小时。

（2）将上述步骤（1）处理过的进锂氧化锌晶片放置于图 2 所示的高温高压退火炉中，进行晶格中锂的去除，得到高电阻率 ZnO 单晶片。

本实施例所用的锂去除装置，其可承受高温高压氧气气氛，按实验需求，氧压设为 15 标准大气压，温度设为 900 摄氏度，退火时间设为 26 小时。

2、上述制备得到的高电阻率 ZnO 单晶片的电阻率为 $10^{11}\Omega cm$，比处理之前提高了 10^{11}。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受所述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种高电阻率单晶氧化锌的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1.将单晶 ZnO 晶片置于金属锂电化学装置中，恒流放电处理；

S2.将步骤 S1 处理过的 ZnO 单晶放于 600～1000℃、5～30atm 的氧气气氛中退火处理 10～28 小时，即可得到高电阻率 ZnO 单晶片。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 所述金属锂电化学装置内的电解液为 0.5～1.5M $LiPF_6$ 溶液分散于体积比为 2～5：2～4：2～4 的碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯混合溶液中，采用聚乙烯多微孔膜做为电子隔膜。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 所述金属锂电化学装置为锂电池壳。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 所述将单晶 ZnO 晶片置于金属锂电化学装置中的方法具体是按照如下顺序将单晶 ZnO 晶片装配到锂电池壳中：正级壳、单晶 ZnO 晶片、聚乙烯多微孔膜、金属锂片、闪电极、弹簧电极、负极壳。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 所述恒流放电处理是 1～4uA 恒流放电处理 10～25 小时。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 所述恒流放电处理是 3uA 恒流放电处理 15 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S2 是将步骤 S1 处理过的 ZnO 单晶放于 800～900℃、15～25atm 的氧气气氛炉中退火处理 22～26 小时。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S2 是将步骤 S1 处理过的 ZnO 单晶放于 800℃、20atm 的高压氧气气氛中退火处理 24 小时。

9. 根据权利要求 1～8 任一所述方法制备得到的高电阻率单晶氧化锌。

10. 权利要求 9 所述高电阻率单晶氧化锌在制备辐射探测器件或光电探测器件方面的应用。

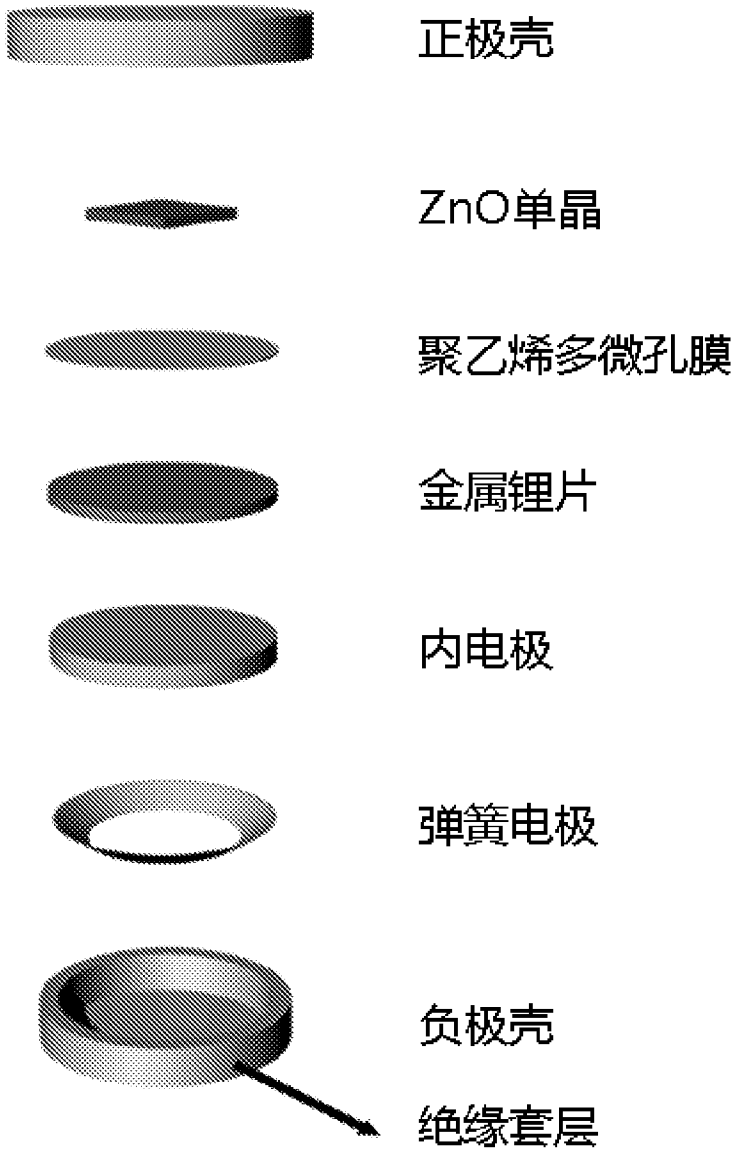


图 1

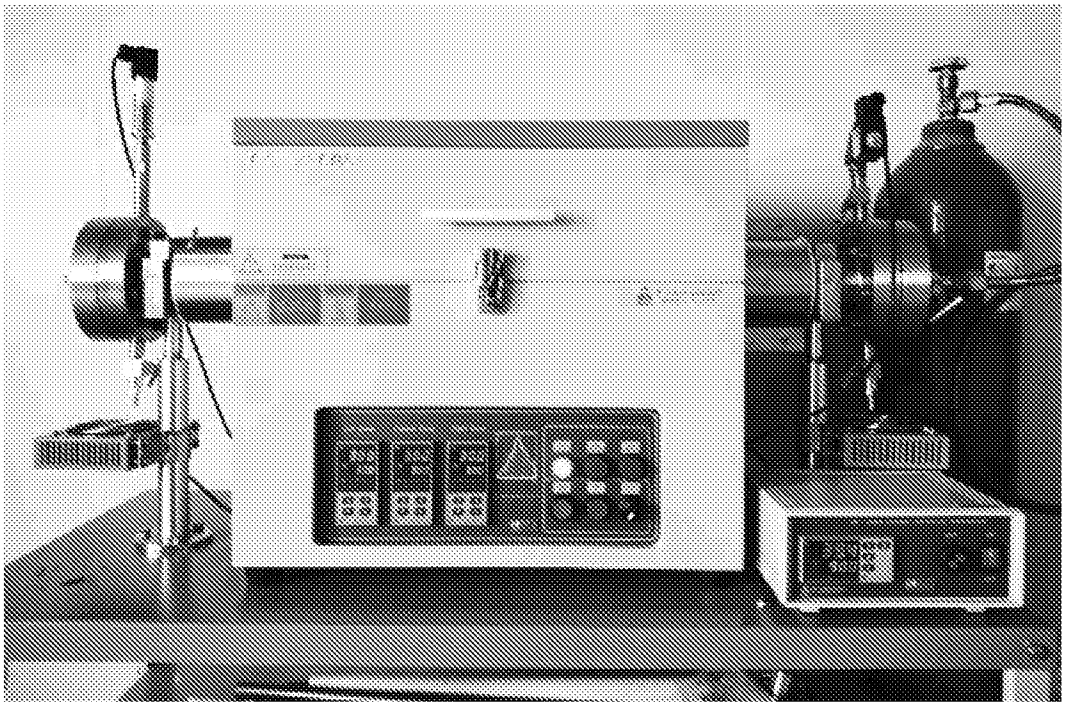


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/095816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B 29/16 (2006.01) i; C30B 31/04 (2006.01) i; C30B 33/02 (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 29/-; C30B 31/-; C30B 33/-

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)

WPI, EPODOC, CPRSABS, CNKI: zinc, oxide, crystal, lithium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FU, Zhengwen et al. "The Electrochemical Reaction of Zinc Oxide Thin Films with Lithium." Journal of The Electrochemical Society, vol. 6, no. 150, 11 April 2003 (11.04.2003), ISSN: 0013-4651, pp. A714, right column, lines 22-45	1-3, 5-10
Y	US 3924020 A (ANCHOR HOCKING CORP.) 02 December 1975 (02.12.1975) description, column 5, line 6 to column 6, line 26	1-3, 5-10
A	CN 101814601 A (IRICO GROUP CORPORATION) 25 August 2010 (25.08.2010) the whole 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	Date of mailing of the international search report
15 March 2017	07 April 2017
Name and mailing address of the ISA 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 WANG, Hao Telephone No. (86-10) 62411546

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/095816

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 3924020 A	02 December 1975	None	
CN 101814601 A	25 August 2010	CN 101814601 B	04 July 2012

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/095816

A. 主题的分类

C30B 29/16(2006.01)i; C30B 31/04(2006.01)i; C30B 33/02(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 29/-; C30B 31/-; C30B 33/-

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））

WPI,EPODOC,CPRSABS,CNKI:zinc,oxide,crystal,lithium,锌，氧化，晶，锂

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
Y	FU, Zhengwen et al. "The Electrochemical Reaction of Zinc Oxide Thin Films with Lithium." Journal of The Electrochemical Society, 第6卷，第150期，2003年 4月 11日 (2003-04-11), ISSN: 0013-4651, 第A714页右栏第22-45行	1-3、5-10
Y	US 3924020 A (ANCHOR HOCKING CORP) 1975年 12月 2日 (1975-12-02) 说明书第5栏第6行至第6栏第26行	1-3、5-10
A	CN 101814601 A (彩虹集团公司) 2010年 8月 25日 (2010-08-25) 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	国际检索报告邮寄日期
2017年 3月 15日	2017年 4月 7日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	王浩
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62411546

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/095816

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)
US 3924020 A	1975年 12月 2日	无	
CN 101814601 A	2010年 8月 25日	CN 101814601 B	2012年 7月 4日