

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 19820141152978

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

ZnO 掺杂及其热学性质研究

The Research of ZnO Doping and Its Thermal Properties

蔡云萍

指导教师姓名: 郑金成 教授

专业名称: 电子与通信工程

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

() 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

氧化锌 (ZnO) 具有高激子束缚能、无毒、价格低廉、较强抗辐射能力、优良的抗电压击穿能力等优点, 从而在液晶显示器、传感器、卫星移动通信等器件中有广泛的应用。ZnO 具有良好的导热性, 较高的载流子饱和漂移速度, 禁带宽度大, 存在良好的热学研究价值, 且作为半导体材料, 内部的杂质和缺陷也将决定它的热学性能。因此, ZnO 薄膜的热学性能研究对相关纳米器件的热管理和热设计有重要意义。

本论文采用磁控溅射薄膜制备工艺技术, 以相同的生长参数在衬底石墨薄片上分别进行氧化锌 (ZnO)、掺铝氧化锌 (AZO)、钴铝共掺氧化锌 (ZnO: (Al, Co)) 薄膜的生长, 应用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、激光闪频仪 (LFA)、MMR 塞贝克系数测量仪等一系列表征方法, 来探索研究不同掺杂对氧化锌热学传导等方面的影响, 并研究掺杂氧化锌的热整流效应, 从而进行热流设计管理。

通过实验表征分析, 与另两种薄膜相比, 我们发现 AZO 薄膜呈较好的 C 轴择优取向生长, 且纵向的热扩散系数较大, 即晶体生长的方向会对热传输产生影响。而在 AZO 的铝掺杂量 (2%wt) 的基础上, 掺杂 10%wt 的 Co, 不利于氧化锌晶体的生长, 并增大了原子散射, 使 ZnO: (Al, Co) 在纵向和横向方向上的热扩散系数均降低。对于热电塞贝克系数的研究结果, 发现有较好晶体质量的 AZO 在各个温度条件下塞贝克系数绝对值均比另两者大, ZnO: (Al, Co) 的塞贝克系数的绝对值最小, 并都为负值, 表明氧化锌为 n 型半导体材料。

在研究材料热整流效应的过程中, 发现横向出现热整流效应的主要影响因素是热流路径不同。并受此启发, 设计出通过改变热流路径从而得到具有热整流效应的元器件和其他热流管理器件。

关键词: 氧化锌掺杂; 热扩散系数; 塞贝克系数; 热整流

Abstract

Zinc oxide (ZnO) has the advantages of high exciton binding energy, non-toxic, low cost, strong anti-radiation ability and excellent resistance to voltage breakdown, which are widely used in liquid crystal displays, sensors, satellite mobile communications and other devices. ZnO has good thermal conductivity, high carrier saturation drift speed, wide band gap, and is a good candidate for thermal research. In addition, as a semiconductor material, the internal impurities and defects will also determine its thermal properties. Therefore, the study of the thermal properties of ZnO films is of great significance to the thermal management and thermal design of related nanodevices.

In this paper, the thin films of ZnO, aluminum-doped ZnO (AZO) and cobalt-aluminum co-doped ZnO (ZnO:(Al,Co)) were grown using magnetron sputtering with the same growth parameters on the substrate of graphite film. The effects of different doping on the film structure, thermal conduction and thermal rectification of ZnO were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, laser flicker, MMR Seebeck coefficient measurement, etc. And the characterization and analysis results were used as the references for the design of heat flow design management.

By means of experimental characterization, we found that AZO films have better C-axis preferential growth. Compared with the other two films, the thermal diffusion coefficient of vertical direction is larger, that is, direction of crystal growth will have an impact in the direction of heat conduction of difficulty. On the basis of the aluminum doping amount (2%wt) of AZO, doping with 10% wt of Co will be detrimental to the formation of ZnO crystals and increase the scattering of the atoms so that the thermal diffusion coefficient of ZnO:(Al,Co) in the direction of vertical and in-plane is reduced. AZO have a better crystal quality, and the absolute value of Seebeck is greater than the other two. In the Seebeck coefficient, AZO also has a higher Seebeck absolute value, but the ZnO:(Al,Co) has the minimum, All of them are negative, indicating that Zinc Oxide is N type semiconductor material.

In the process of studying the thermal rectification effect of the material, it is found that the main factors that affect thermal rectification in the direction of the transverse are the different paths of the heat flow. Inspired by this experiment, designed by changing the heat flow path to get the effect of thermal rectifier components.

Keywords: ZnO doping; thermal diffusion coefficient; Seebeck; thermal rectification

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 ZnO 材料的晶体结构和基本性质.....	1
1.2.1 ZnO 材料的晶体结构特征.....	1
1.2.2 ZnO 的基本性质及其应用.....	2
1.3 ZnO 材料的制备技术.....	2
1.4 热输运理论	4
1.5 氧化锌热学研究现状	6
1.6 本文的主要研究内容	7
参考文献	8
第二章 实验生长设备与表征方法	10
2.1 磁控溅射 ZnO 薄膜的制备技术.....	10
2.1.1 磁控溅射法的原理及其特点.....	10
2.1.2 磁控溅射法制备 ZnO 系列薄膜.....	11
2.2 ZnO 薄膜的表征方法.....	12
2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM)	12
2.2.2 X 射线衍射 (XRD)	14
2.2.3 激光闪射导热仪 (LFA)	16
2.2.4 塞贝克系数的测量仪 (MMR)	22
参考文献	26
第三章 氧化锌系列薄膜基本热学性能研究	28
3.1 氧化锌系列薄膜的热学分析.....	28
3.1.1 ZnO 与掺铝 ZnO 热学对比分析.....	28
3.1.2 掺铝 ZnO 与钴铝共掺 ZnO 热学对比分析.....	32
3.2 氧化锌系列薄膜的塞贝克系数分析.....	35
3.3 本章小结	37
参考文献	38
第四章 热整流现象研究	40

4.1 热整流效应	40
4.2 实验分析部分	42
4.2.1 纵向的热整流研究.....	43
4.2.2 横向的热整流研究.....	44
4.3 热流设计	46
4.4 本章小结	49
参考文献	50
第五章 总结与展望	52
硕士期间发表论文:	53
致 谢.....	54

Contents

1. Introduction	1
1.1 Foreword about Zinc Oxide	1
1.2 Crystal Structure and Basic Properties of ZnO	1
1.2.1 Crystal Structure of ZnO	1
1.2.2 Basic Properties and Application of ZnO	2
1.3 Growth Methods of ZnO.....	2
1.4 Thermal Transport Theory	4
1.5 Research Status of Zinc Oxide Thermal.....	6
1.6 Contents of The Thesis	7
Reference	8
2. Principles of Growth and Characterization Techniques	10
2.1 Principles of Growth ZnO by Magnetron Sputtering.....	10
2.1.1 Principle and Characteristics of Magnetron Sputtering.....	10
2.1.2 Growth ZnO by Magnetron Sputtering	11
2.2 Methods of Characterization.....	12
2.2.1 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	12
2.2.2 X-ray Diffraction (XRD)	14
2.2.3 Laser Flicker (LFA).....	16
2.2.4 Seebeck Coefficient Measurement (MMR).....	22
Reference	26
3. Study on Thermal Properties of ZnO Series Films	28
3.1 Thermal Analysis of ZnO Series Films	28
3.1.1 Thermal Analysis of ZnO and AZO	28
3.1.2 Thermal Analysis of AZO and ZnO:(Al,Co)	32
3.2 Seebeck Analysis of ZnO Series Films	35
3.3 Conclusions	37
Reference	38
4. Study on Thermal Rectification	40
4.1 Thermal Rectification Effect	40
4.2 Experimental Analysis Section	42
4.2.1 Study on Heat Flux Orientation in Vertical Direction	43
4.2.2 Study on Heat Flux Orientation in Inplane Direction	44

4.3 Heat Flow Design	46
4.4 Conclusions	49
Reference	50
5. Summary and Expection	52
Publications	53
Acknowledgments	54

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

自从 1997 年 5 月,相关研究人员发表了以“Will UV Lasers Beat the Blues?”为题的研究报道后,氧化锌(ZnO)的研究开始受到较为广泛的关注,且关于 ZnO 的研究热度也不断升温。ZnO 具有宽禁带、高激子束缚能、安全无毒、价格相对低廉、较强抗辐射能力、优良的抗电压击穿能力等优点,从而被广泛应用于液晶显示器、传感器、高频纤维声光器件、声光介质、压电式换能器、可变电阻器、卫星移动通信等器件中;关于 ZnO 的研究成果在 Science、Physical Review B 等世界权威期刊上均有相关的报道^[1-4]。具有优良性能的 ZnO 材料将在各种现代工业的半导体应用中占有重要地位,市场潜力巨大。另一方面,ZnO 具有良好的导热性,较高的载流子饱和漂移速度,具有良好的热学研究价值,且作为半导体材料,内部的杂质和缺陷也将决定它的热学性能。因此,ZnO 薄膜的热学性能研究对相关纳米器件的热管理和热设计有重要意义。

1.2 ZnO 材料的晶体结构和基本性质

1.2.1 ZnO 材料的晶体结构特征

目前发现 ZnO 存在三种不同的晶体结构^[5]。如下图 1.2.1 所示,分别为纤锌矿结构(Wurtzite,对应图 1.2.1 中的 a)、立方闪锌矿结构(Zincblende,对应图 1.2.1 中的 b)、和立方岩盐结构(Rocksalt,对应图 1.2.1 中的 c)。

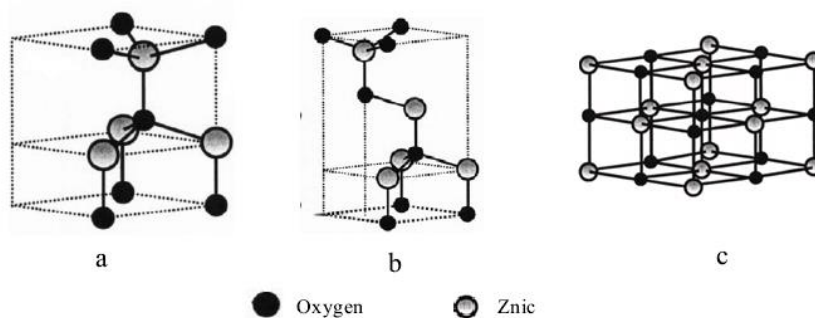


图 1.2.1 ZnO 的三种晶体结构^[5]

通常来说,三种晶体结构里,纤锌矿结构氧化锌的热力学性质最为稳定^[6]。立方岩盐结构和立方闪锌矿结构氧化锌的晶体结构可以稳定存在所需要的条件要求比较难满足。比如,对于立方闪锌矿结构,必须要求衬底也是立方结构,才能够比较稳定地生长出立方闪锌矿结构的 ZnO。但是,对于立方岩盐结构的 ZnO,生长出该种结构的 ZnO 条件必须是在高压环境下。所以,在一般的情况下,由于纤锌矿结构的稳定因素,ZnO 几乎都以纤锌矿结构的晶体结构形式存在。纤锌矿结构 ZnO 与另外两种结构相比,纤锌矿结构的原子堆积最为紧密。

1.2.2 ZnO 的基本性质及其应用

氧化锌具有良好的潜在应用,所以也需要对氧化锌的基本性质有一定的了解,以下为氧化锌的物理化学性质和相关应用^{[5][8]}:

(1) 氧化锌具有宽禁带宽度的特点。氧化锌材料禁带宽度高达 3.37eV,是一种具有应用前景的波长短发光材料,可作为室温范围内的紫外发射材料^[7];

(2) 作为半导体材料的 ZnO 具有电子噪声小、高承受功率、较强电场维持能力等特点;

(3) 以共价键和离子键结合方式的锌原子和氧原子的纤锌矿型氧化锌,在晶体的 c 轴方向存在很强的极性。一般来说,从晶体表面定义氧化锌晶面[0001]方向,相反的方向是[000-1]方向。这也说明了纤锌矿结构的对称中心并不是其晶格原点。也就是 ZnO 这种典型不对称的晶体结构,使得具有独特的压电特性和热电特性;

(4) ZnO 是低能耗、高发光效率的发光器件理想材料。氧化锌具有高熔点、高电子迁移率、高击穿强度和高达 1975° C 的热稳定性。由于这些特性的存在,ZnO 也用于制造高温、高能、高速电子器件的理想材料。由于 ZnO 材料具有高的激子束缚能的特点,使激子在高温下的条件下可以进行复合;

(5) 热电压电半导体材料领域,ZnO 的性能是非常好的。可用于催化剂、电池、表面声波器件、机电调节器、气体传感器、表面波器件等领域。

1.3 ZnO 材料的制备技术

目前 ZnO 的生长方法已相对成熟,生长方法也多种多样,各种方式生长出的 ZnO 材料均有其特征。目前生长 ZnO 的工艺手段主要有:分子束外延生长法、脉冲激光沉积法、金属有机物化学气相沉积生长法、溶胶凝胶法、磁控溅射生长法等^[9-16]。本论文实验采用的磁控溅射法将在第二章进行详解。

(1) 脉冲激光沉积法 (PLD)

在上个世纪 80 年代, 美国科学家利用短波长脉冲准分子激光的技术进行薄膜生长, 制备出了钇钡铜氧超导薄膜。至此, PLD 才开始进驻制膜领域, 从而受到国际范围内的高度关注。

对于 PLD 制膜的过程, 主要可以分为以下阶段: ①当激光作用在靶材上, 促使等离子体火焰的产生; ②在沿靶材表面的法线方向上, 具有较高的温度、压力梯度产生。等离子体沿梯度方向, 向外作绝热膨胀; ③产生的等离子体火焰沉积在衬底上, 成核、生长并最终形成薄膜。PLD 制备薄膜材料最大优点就是易于匹配靶材料。而且沉积过程的方向性强, 制备出的薄膜具有高分辨率的特点, 从而可以实现微沉积。并且, 也可以在膜生长期间, 原位引入相应的气体, 以改善膜的质量。

Veeramuthu 等科研人员^[9]为了制备磷掺杂的 ZnO 薄膜, 采用 PLD 生长薄膜的方法, 以 Al_2O_3 为衬底, 在其 (0001) 面上, 采用 Zn_3P_2 做为靶材掺杂源进行薄膜的制备, 并将薄膜材料置于 600°C 至 800°C 的温度条件下进行退火处理。而且, 发现用该方法制备出的 ZnO 为 p 型半导体。

(2) 金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)

对于金属有机物化学气相沉积系统, 可以将其分为以下几个部分: 气体混合控制系统、实验反应腔、反应源, 还有为了环保考虑的废气处理系统等部分。利用 MOCVD 的方法生长制备薄膜的要点是当运载气体通过容器中的有机金属反应源时, 反应气体遇到加热的基板, 达到成膜的反应条件, 在基板上发生化学反应, 从而形成膜的生长。对于大部分的实验, 通常是将氢气做为运输气体, 但是为了防止氢与薄膜其他反应气体反应, 也有将二六族化合物或者是氮气替代氢气做为运输气体的例子。当通过 MOCVD 的方法制备膜时, 化合物的原材料必须是可以进行简易处理的, 而且在室温下可以稳定存在。利用 MOCVD 方法制备氧化锌薄膜, 需要衬底温度处于 300°C 至 650°C 之间才可以保证有较好的晶体质量。

而且 ZnO 薄膜晶体质量与衬底的温度和晶体结构有关。例如, 有科研人员证明, 用 MOCVD 的方法以 LiNbO_3 做为衬底制备 ZnO 薄膜, 发现衬底的温度越高, ZnO 的结晶度就越理想^[10]。

(3) 分子束外延法 (MBE)

分子束外延生长法的薄膜制备方法是在超高真空室环境的条件下放置衬底, 并根据所需要生长的薄膜元素将待生长的单晶材料放置在空腔。当腔体中的发射源加热到一定温度时, 发射源喷射的分子流可以在衬底上生长极薄 (厚度以原子为单位)

单晶。分子束外延生长薄膜的技术常用于对晶体质量要求较高的材料（如超晶格材料）的研究。分子束外延生长是生长高精度薄膜的制备方法，可以通过一定的手段严格控制外延层厚度成分和掺杂。

日本的 Kawasaki 教授研究组制备出了目前晶体质量最好的氧化锌晶体，他们在铝酸镁衬底上，采用激光辅助分子束外延 (L-MBE) 的生长技术生长 ZnO 单晶。经研究，发现氧化锌单晶 (002) 方向摇摆曲线的半高宽不到 18 角秒，平整度很高，氧化锌薄膜的表面粗糙度仅为 0.2nm^[11]。此外，他们也在 ZnO 的体单晶衬底上得到了具有高质量的 ZnO 外延膜^[12]。

(4) 溶胶凝胶法 (Sol-Gel)

在上个世纪 40 年代，化学家 J. J. Ebelmen 将酒精和四氯化硅混合后，发现存在水解并有凝胶的形成^[13]。经过一个世纪，科学家 W. Geffcken 证明部分氧化薄膜可以通过金属醇盐的水解和凝胶而获得^[14]。20 世纪 70 年代初，德国科学家 H. Dislich 通过金属醇盐等材料，制备出了多组分玻璃^[15]。70 年代末，B. E. Yoldas 等人通过凝胶反应，成功得到完整的多孔透明氧化铝薄膜^[16]。

溶胶凝胶法 (Sol-Gel) 制备薄膜是在液相的条件下，恒温搅拌高化学活性的反应物，使反应物达到反应条件，发生水解等化学反应，并促进透明溶胶体的产生，聚集体缓慢聚合以形成凝胶。将凝胶干燥，并烧结以制备所需要的材料。

1.4 热输运理论

热输运产生的前提条件是传输系统内物理量的非平衡条件存在，由于物理量非平衡条件的因素，促使平衡驱动力的产生，从而导致相关物理量的移动。例如，在闭合电路系统内，由于两端存在电势的不平衡，促使电路中的物理量（电子）发生移动，从而促进电流的产生；传输系统内温度条件的不平衡，导致温度差异的产生，促进热扩散、热传导等现象的形成；对于以上现象，在非平衡状态向平衡状态转变过程中，存在相关物理量的移动，而这个过程也称之为输运现象。

对于输运现象，如果体系中由于系统两侧温度条件的不平衡产生的输运现象，则称为热输运，即表示系统内移动的物理量是以热能的形式存在，并将由此产生的热量移动称为热流。所以当物理量非平衡程度越大，系统内的驱动力也越明显，对于热输运现象，其驱动力可以为传输系统内温度梯度产生的热势能差异。所以传输系统内热流的大小与其热势能大小成正相关关系。在热传输系统中，热量的传输形式也由传输系统本身的性质所决定。对于液体和气体等流体系统，热输运的实现主要是通过系统

内部能量载体的扩散或者气体分子的相互碰撞传递能量。对于固体等非流动性系统，系统内部的晶格振动产生声子传播，或者是可移动的自由电子均可以实现热传导运输^[17-19]。而在这过程中产生的热量流动，也称为热流。

当系统内部热质的动量小到可以忽略不计时，系统内传输的热流大小与非平衡条件温度的差异程度有关，可以定性用式 (1.1) 傅里叶定律来描述热流大小 j 与温度差 ∇T 之间的关系：

$$j = -k\nabla T \quad (1.1)$$

在上式 (1.1) 中， j 表示系统内部热流大小； k 为热导率，用来描述系统导热能力的大小，也叫热传导系数； ∇T 代表系统单位长度范围内温度差异程度，通常表示为温度梯度。

由于在传输过程中，传输体本身存在的热容会对热传输产生一定的影响，传输能力的大小也会对传输时间产生影响。所以，经过研究，上式 (1.1) 可以转换为：

$$\text{为：} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{C_v} \nabla \cdot [k\nabla T(x,t)] \quad (1.2)$$

上式 (1.2) 为扩散方程，适用于各向同性的物体或者流体，将单位体积内的热容量 C_v 考虑计算。

但当系统内并非只考虑势能的变化，即系统内热质的速度能量变化大到不可忽略时，傅里叶定律便不再适用。所以对于一维或者是二维晶格体系，傅里叶定律不能解释系统的热传导问题，例如，具有一定厚度的薄膜材料。对于输运现象，在 1875 年，奥地利物理学家路德维希·玻尔兹曼首次对热传导率、扩散系数等输运物理量进行了推导并建立输运方程，且该过程对散射的方向性，还有系统内载流子的分布都涉及计算，所以相对具有较好的准确性，对热力学理论的发展起到大力的推进作用，路德维希·玻尔兹曼也因此成为了热力学领域的奠基人。为了对这位科学家的纪念，也有将这方程称为玻尔兹曼方程。但是由于方程十分复杂，微分、积分同时存在，求解过程烦琐，而且方程考虑的条件十分理想化，并提出多种假设。对于热传输模型也得到不断的改进，在上个世纪 60 年代，Guyer 等人忽略电子对导热的影响，认为热传输主要是通过声子的碰撞进行的，对玻尔兹曼方程进行线性化并提出了声子散射模型，经过研究，该模型比较适用于绝缘体和半导体领域^[20]。在同一个世纪的 1993 年，Ma jumdar 对介电薄膜材料进行微尺度热传导研究并提出声子辐射输运模型，该模型是在玻尔兹曼方程上应用弛豫时间近似法化改进，使模型更适合于薄膜等二维材料的研究^[21]。

材料的热输运现象也有相关科研工作者进行积极的研究,对于薄膜材料的热传导,在上个世纪八十年代,瑞士科研人员发现 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 陶瓷材料具有高温超导性,即当温度大于 35K 时,陶瓷材料表现出超导特性^[22]。这是科学家首次发现,半导体和超导体的性质可以同时存在同一个物质上,两者相互转换的条件是改变材料温度。这也促进了世界各地科学家的研究积极性,许多科研人员对薄膜中的微尺度热问题也进行了相关的研究^[23-25]。

鉴于目前仪器均趋向于小型化、微小化,薄膜材料的应用前景也将会更加广阔。而仪器的热学性能研究一直占据不可忽视的地位,所以对于薄膜热传递问题分析研究,可以推进相关仪器性能进一步的提高。

1.5 氧化锌热学研究现状

氧化锌具有高达 60 meV 的激子束缚能和直接带隙宽的特点,因而在半导体材料和器件领域受到了极大关注,是一种重要的功能材料,因此其热学性质也受到广泛的研究。

Kulkarni 和 Zhou^[26]利用分子动力学的方法模拟了长度为 19 至 41 埃的 ZnO 纳米带,研究的温度范围设定在 500K 至 1500K 间,计算沿 [01-10] 方向上的热导率,研究显示 ZnO 纳米带具有明显的尺寸效应和温度效应。Jood^[27]等人通过在氧化锌中添加过量的铝,从而形成氧化锌纳米复合材料,使材料热导率产生大幅度降低。

Milou 等人^[28]采用全势线性缀加平面波结合局域密度近似(LDA)的研究方法研究了合金的晶体结构和热力学性质,计算了有序相和无序相结构 RS-CdxZn1-xO 合金的形成能,研究发现 RS-CdxZn1-xO 材料的形成能都是正数,表明岩盐矿结构 ZnO 和 CdO 互溶时会形成固溶度间隙,并且通过计算 RS-CdxZn1-xO 合金相图,得到相变临界温度 T 为 2535K。Liang 等科研人员^[29]研究了 Fe 掺杂 ZnO 的热电性能,发现掺杂有利于降低氧化锌热导率并提高热电性能。

Qu 等人^[30]采用理论模拟计算与实验研究相结合的方法,从理论上分析掺杂对热电性能的影响。采用化学共沉淀法,制备出 ZnO 及 Al 掺杂 ZnO 材料,结果表明随着 Al 掺杂的增加,电导率变大和热导率显著降低。

Igamberdiev 等科研人员^[31]采用气相输运法在 Si (111) 衬底上制备了氧化锌纳米线阵列,纳米线的平均直径大致为 250nm,研究了 ZnO 纳米线在 30 至 300K 温度范围的热导率。研究结果表明室温下 ZnO 纳米线阵列的热导率比块体材料低 2 倍,并且分析出影响氧化锌纳米线阵列的热导率主要取决于两因素:缺陷处声子的散射和低维度引

起的声子与表面边界散射的增加。Ong等科研人员^[32]在实验基础上,通过第一性原理计算得出,结果有效降低声子热导率。Zhang等科研人员^[33]采用Al、Ni共掺杂的方法对ZnO的热电性能进行优化。

中国科学院上海硅酸盐研究所的李国荣等科研人员^[34]通过晶粒及晶界缺陷设计的方法,成功消除了位于ZnO晶界处的肖特基势垒,制备出具有高导电的ZnO陶瓷,其室温下的电导率高达 $1.9 \times 10^5 \text{Sm}^{-1}$;除此之外,缺陷的设计也降低了材料的晶格热导率,使该陶瓷呈现良好的高温热电性能。他们还利用阴极发光发射谱、高分辨透射电镜及电子背散射衍射等多种表征手段进一步证实了受主掺杂后晶粒晶界缺陷分布情况,发现掺杂在ZnO陶瓷的晶粒中引入大量缺陷,可同时降低ZnO的晶格热导,成功实现了其电学性能和热学性能的单独立控,在导电及热电陶瓷中有较好的应用前景。

1.6 本文的主要研究内容

本论文主要利用磁控溅射的薄膜制备工艺技术,以除靶材外相同的生长参数在石墨薄片上衬底上分别进行ZnO、AZO、ZnO:(Al,Co)薄膜的生长,通过X射线衍射仪(XRD)、激光闪射仪(LFA)、扫描电子显微镜(SEM)、塞贝克系数测量仪(MMR)等一系列表征方法,来探索研究不同掺杂对ZnO热学传导等方面的影响,并研究掺杂ZnO的热整流效应,从而进行热流设计管理。本论文主要分为以下几个章节进行研究:

第一章:介绍了ZnO材料的结构、性能等方面内容,也涉及到材料的热学基本理论研究和材料热整流现象的概述。

第二章:主要介绍了本论文实验中所使用的主要仪器设备,包括测量实验样品表面形貌的扫描电子显微镜,研究样品晶体结构的X射线衍射仪,测量样品导热能力的激光闪频仪,还有测量样品材料塞贝克系数大小的MMR仪器。

第三章:通过扫描电子显微镜、X射线衍射仪、激光闪频仪、测量样品材料塞贝克系数大小的MMR仪器对氧化锌系列薄膜的热导及热电等热学性能进行研究。

第四章:通过实验研究热整流效应,并进行热流设计管理,设计出具有热整流效应的器件。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库