

高压下制备的透明低阻 n-ZnO 陶瓷的表征*

秦杰明^{1)2)†} 张莹¹⁾ 曹建明¹⁾ 田立飞¹⁾ 董中伟¹⁾ 李岳¹⁾

1) (长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

2) (内蒙古民族大学, 通辽 028043)

(2010 年 5 月 29 日收到; 2010 年 6 月 9 日收到修改稿)

本文报道了高压烧结透明低阻 ZnO 陶瓷的过程, 解决了常压下烧结 ZnO 高阻不透明的问题. 在 5 GPa, 800°C 下获得了最佳光电性能的低阻透明 ZnO 陶瓷, 其透过率为 49% 左右, 电阻率为 $0.57 \Omega \cdot \text{cm}$, 禁带宽度为 3.31 eV, 载流子浓度为 $8.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 良好的 n 型导电性来自于 Zn_i 和 V_o 施主缺陷的贡献. 本文的结果对 ZnO 陶瓷在紫外发光等光电子器件领域的应用具有重要意义.

关键词: 高压, 陶瓷, n-ZnO, 透明

PACS: 61.72.Cc, 78.20.Ci

1. 引言

ZnO 作为一种多功能材料, 在半导体、压电、热电和闪烁等方面显示出的巨大应用前景而被广泛研究. 然而, 近年来许多的出版物报道的结果大多是非透明 ZnO 陶瓷的制备以及相关的应用^[1-5], 而对于透明 ZnO 陶瓷的研究较少. 原因来自两个方面: 一是常压下的 ZnO 是一致熔融合合物, 其熔点为 1975°C, 它不仅具有强烈的极性析晶特性, 而且在 1300°C 以上会发生严重的升华; 另一个是纤锌矿结构的 ZnO 具有光学各向异性, 对光产生双折射而引发光散射等. 因此, 透明 ZnO 陶瓷的制备遇到了极大的困难, 也限制了 ZnO 陶瓷在紫外发光等光电子器件领域的应用.

近年来随着高压技术研究的深入, 高压作为除了成分、温度以外的第三个热力学维度, 它不仅可以有效地抑制材料的升华、控制材料中晶粒生长尺寸以及提高材料致密度, 而且还可以改变材料的许多物理和化学性质, 如改变材料的晶格结构以及常压下难以发生的化学反应等^[6-10]. 基于上述的认识, 实验中设计了以高质量纳米 ZnO 粉体为原料, 采用高压抑制 ZnO 升华及提高陶瓷密度. 另外, 由于高压下 ZnO 陶瓷中的晶粒生长是一个准热力学平衡过程, 所以期望通过调节压力和温度的匹配关

系, 控制 ZnO 陶瓷中的晶粒生长尺寸来降低因 ZnO 结构所产生的双折射.

本文以高质量纳米 ZnO 粉体为原料, 采用高压制备技术在 5 GPa, 800°C 条件下, 获得了尺寸为 $\phi 15.5 \times 1.1 \text{ mm}$ 的 ZnO 透明陶瓷, 并对其结构以及光电性能等进行了讨论. 这一结果为 ZnO 透明陶瓷的制备, 以及在紫外发光等光电子器件领域的应用提供了新途径.

2. 实验

2.1. 样品制备及烧结工艺

实验是在中国式 SPD 6 × 1200 型六面顶高压设备上进行的. ZnO 粉体的纯度为 99.9%, 平均粒径约为 100 nm, 呈球状. 将 ZnO 粉体在 5 MPa 的条件下, 预压成 $\phi 15.5 \times 1.1 \text{ mm}$ 的合成样品. 然后放入 Mo 套中防止污染. 将 Mo 套放入作为加热容器的石墨坩埚中, 再放入叶蜡石合成腔体中. 烧结的压力和温度分别为 1—5 GPa, 600—1300°C, 时间为 15 min. 为消除 ZnO 陶瓷中残余应力, 将烧结的样品进行原位缓慢退火, 时间为 5 t.

2.2. 样品表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析晶体结构, 采用

* 吉林省科技厅项目 (批准号: 20080510) 资助的课题.

† E-mail: qjmgh@sohu.com

扫描电子显微镜 (SEM) 表征其表面形态. 采用霍尔仪测量电学性能.

采用 X 射线能谱仪 (EDS) 分析样品的组成. 采用光致发光 (PL) 测量发光性能.

3. 结果与讨论

以往常压下烧结 ZnO 陶瓷晶粒的生长规律已经得到了较广泛的研究^[11-14], 并归纳出经验公式

$$G^n = Dt \cdot \exp(-E/RT), \quad (1)$$

式中, G 为平均晶粒尺寸, n 为晶粒生长的动力学指数, t 为时间, D 为常数, T 为绝对温度, E 为离子迁移所需克服的势垒. 然而, 不同压力和温度下 ZnO 陶瓷中晶粒的生长规律未见报道. 为此, 实验中研究了不同压力和温度对陶瓷晶粒尺寸及密度的

影响.

ZnO 在 800℃ 时随着压力的升高, 晶粒尺寸变化较小, 陶瓷的密度逐渐增加, 当到达 5 GPa 时其相对密度为 99%, 如图 1(a) 所示; 而在 5 GPa 的条件下, 晶粒尺寸随着温度的升高变大, 与 (1) 式所示的经验公式相符, 但是陶瓷的密度并不是随着温度升高而增大. 从 600 到 840℃ 区间内, 陶瓷的密度呈增加趋势, 而从 840 到 1200℃ 区间内陶瓷的密度呈下降趋势, 当温度超过 1200℃ 时, 纳米 ZnO 粉体将不能烧结成陶瓷, 如图 1(b) 所示. 研究还发现, 在 5 GPa 的条件下透明 ZnO 陶瓷烧结的温度区间较小, 约为 40℃. 以上结果表明, 压力和温度可以调控 ZnO 陶瓷的晶粒尺寸、再结晶速率及密度. 其原因可归结为高压下的准热力学平衡过程.

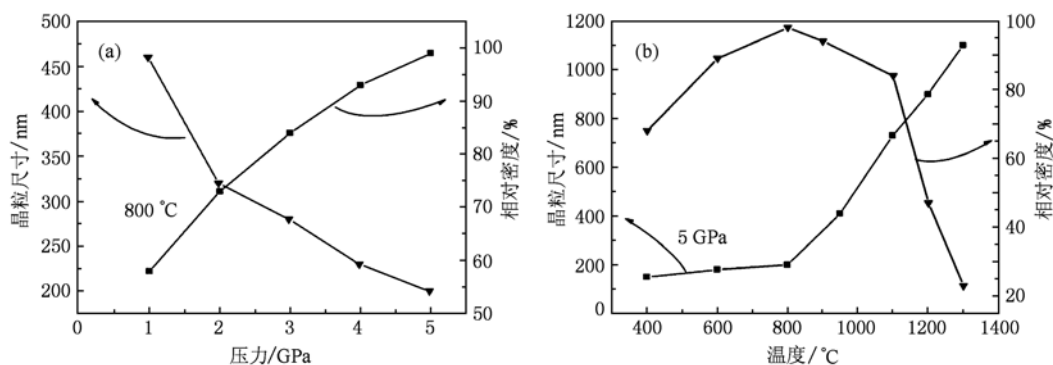


图 1 不同压力和温度烧结对 ZnO 晶粒尺寸及密度的影响 (a) 800℃ 条件下压力变化; (b) 5 GPa 条件下温度变化

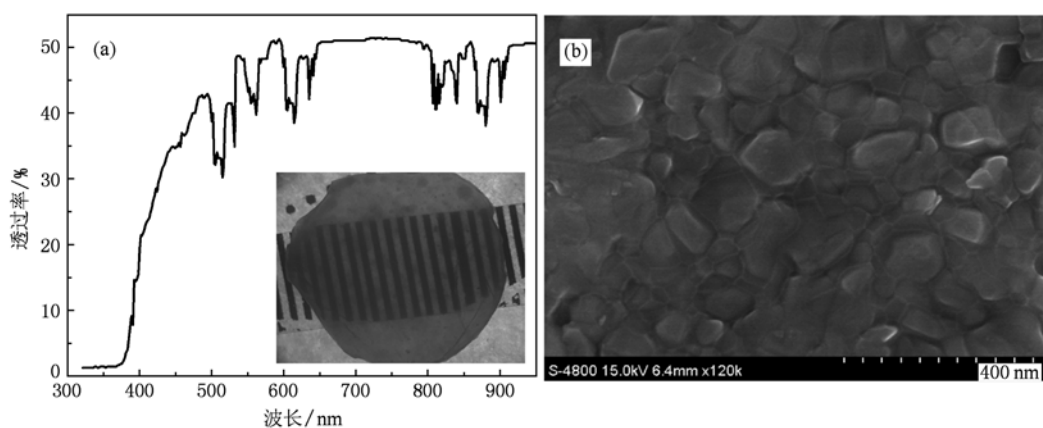


图 2 5 GPa, 800℃ 烧结的 ZnO 陶瓷 (a) 透过率曲线及样品光学照片; (b) ZnO 陶瓷表面的 SEM 照片

图 2(a) 为 5 GPa, 800℃ 烧结的 ZnO 陶瓷的透射曲线, 透过率约为 49%. 插图为 $\phi 15.5 \times 1.1$ mm ZnO 陶瓷照片, 呈浅黄色. 图 2(b) 为 ZnO 陶瓷表面

SEM 照片. 从图中可以看出, ZnO 的平均粒径约为 150 nm, 与初始的粉体粒径相比只增加了 50 nm 左右, 这比常压烧结的 ZnO 粒径小了很多, 其原因可

能来源于压力的作用.

5 GPa, 800℃烧结的 ZnO 透明陶瓷的为纤锌矿结构, 与初始的纳米 ZnO 粉体相比, 衍射峰位发生了较大的红移, 如图 3(a), (b) 所示. 通过计算可知, ZnO 透明陶瓷中晶胞体积减小了 3.7%. Seko 等^[11]曾对 ZnO 在 8.5 GPa, 1000 K 下 ZnO 的纤锌相和岩盐相边界及晶胞体积的变化进行了研究, 结果表明: ZnO 的相平衡压力与温度的关系为 $P(\text{GPa}) = 8.0 - 0.0023 \times T(\text{K})$, 且压力的增加将伴随晶胞体积的减小. 以上 XRD 结果与 Seko 结果是相符的.

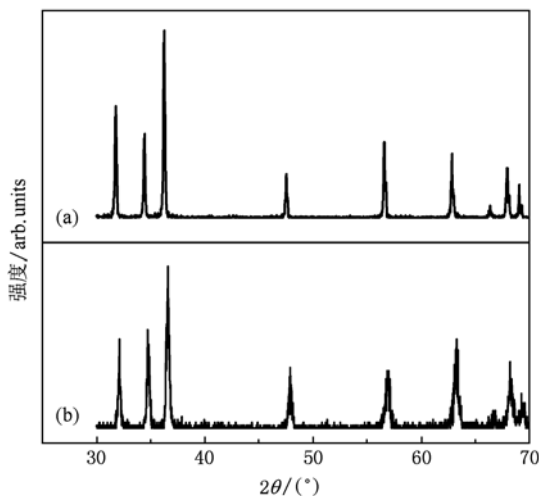


图3 ZnO 的 XRD (a) ZnO 粉体; (b) 5 GPa, 800℃ 烧结的 ZnO 透明陶瓷

表 1 所示为 5 GPa, 780—820℃ 条件下烧结的 ZnO 陶瓷进行霍尔测试的结果. 在常压烧结的非掺杂 ZnO 陶瓷报道中 ZnO 大多是高阻绝缘的, 而上述条件下烧结的 ZnO 呈现出良好的 n 型导电性, 电阻率为 0.57—62 $\Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 2.11×10^{16} — $8.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 且在 800℃ 获得的 ZnO 透明陶瓷表现出

最佳的电学性能: 载流子浓度为 $8.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率为 0.57 $\Omega \cdot \text{cm}$, 迁移率为 23 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

表 1 5 GPa 下不同温度下烧结的 ZnO 陶瓷的霍尔检测结果

样品	生长温度 /℃	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	780	39	2.11×10^{16}	17	n
2	800	0.57	8.36×10^{17}	23	n
3	820	62	4.25×10^{17}	36	n

为了理解 ZnO 透明陶瓷 n 型导电性的根源, 对 5 GPa, 800℃ 制备的 ZnO 透明陶瓷进行 EDS 分析. 图 4(a) 所示的 ZnO 粉体中 Zn 和 O 原子比约为 1:1, 而图 4(b) 所示透明 ZnO 陶瓷中 Zn 和 O 原子比约为 0.53:0.47, 说明陶瓷处于富 Zn 状态. 这种富 Zn 状态的形成归因于温度对于氧空位的影响. 大量的文献表明^[12,13], ZnO 材料中存在着大量本征缺陷, 如氧空位 (V_{O}), 间隙氧 (O_i), 间隙锌 (Zn_i), 锌空位 (V_{Zn}) 等, 无论在富 Zn 和富氧条件下, V_{O} 和 Zn_i 施主缺陷的形成能都比 V_{Zn} 和 O_i 等受主缺陷低, 更容易在 ZnO 中存在. 将霍尔测试结果与 XRD 和 EDS 的结果比较, 可以推断出 ZnO 透明陶瓷的导电性来自于 Zn 和 O 的非化学计量比及晶胞体积的变化, 更进一步说, 良好 n 型导电性归结为 Zn_i 和 V_{O} 施主缺陷以及晶格常数改变的贡献.

为了研究 ZnO 透明陶瓷的光学性能, 对 5 GPa, 800℃ 制备的 ZnO 透明陶瓷在室温和低温 (80 K) 下的发光光谱进行测试. 图 5 所示室温下观察到了透明 ZnO 陶瓷在 3.31 eV 处近紫外发射和 2.85, 2.27 eV 处可见发射 3 个谱峰; 而低温 (80 K) 下在 3.36, 3.31, 3.24, 2.85 和 2.27 eV 处观察到了 5 个谱峰 ($E_{\text{g}} = 1240/\lambda$). 其中, 3.36 eV 的发射峰归因于自由激子发射, 3.31, 3.24 eV 的峰分别归因于 FX

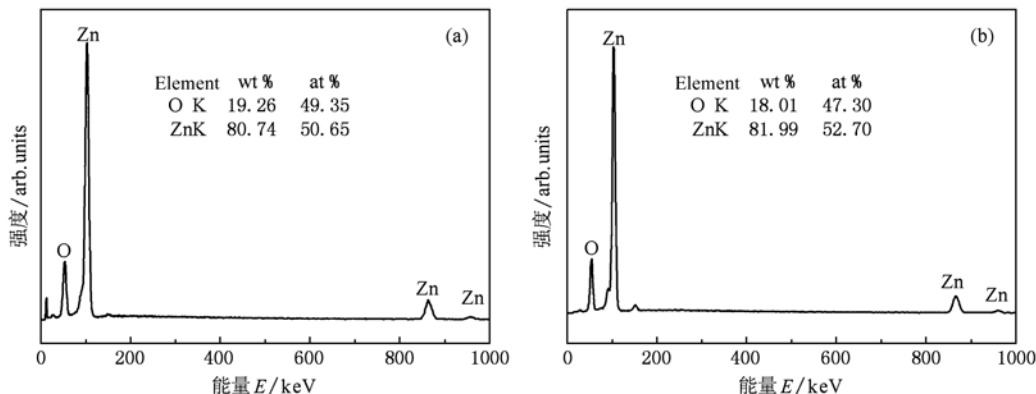


图4 ZnO 的 EDS 谱 (a) ZnO 粉体; (b) 5 GPa, 800℃ 烧结的 ZnO 透明陶瓷

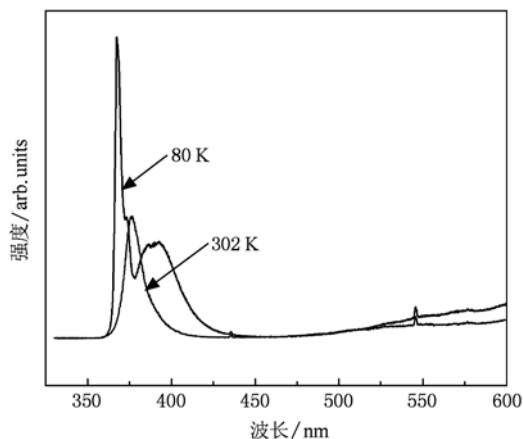


图5 5 GPa, 800°C 烧结的 ZnO 透明陶瓷在室温和低温 (80 K) 时的光致发光谱

在 72 meV 周期间隔的 FX-LO 和 FX-2LO, 说明透明 ZnO 陶瓷为 n 型导电结构. 另外, 根据 Lin 等人^[14]

的结果以及 5 GPa, 800°C 制备的 ZnO 透明陶瓷的 EDS 的表征结果, 在可见发光区 2.85, 2.27 eV 处观察到的 2 个谱峰归因于锌间隙和氧空位.

4. 结 论

在 1—5 GPa, 600—1300°C 条件下, 研究了不同压力和温度对陶瓷 ZnO 晶粒尺寸及密度的影响. 在此基础上, 通过调整工艺参数, 烧结出透明的 ZnO 陶瓷, 该透明陶瓷的形成归因于压力和温度对晶粒尺寸、再结晶速度及密度的调控. 其中, 在 5 GPa, 800°C 获得了最佳性能的低阻 ZnO 透明陶瓷, 其透过率为 49%, 禁带宽度为 3.31 eV, 电阻率为 $0.57 \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度为 $8.36 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 导电性来自于 Zn_i 和 V_o 施主缺陷的贡献. 低温 PL 谱上可观察到自由激子以及相关的发射峰.

- [1] Pillai S C, Kelly J M, McCormack D E, Materials R R 2004 *Science and Technology* **20** 964
- [2] Li S T, Cheng P F, Li J Y 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** S23 (in Chinese) [李盛涛、成鹏飞、赵雷、李建英 2009 物理学报 **58** S23]
- [3] Suvaciand E, iÖzgürÖzer 2005 *Journal of the European Ceramic Ociety* **25** 1663
- [4] Qin X J, Shao G J, Lin R P, Wang W K 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 2409 (in Chinese) [秦秀娟、邵光杰、刘日平、王文魁 2005 物理学报 **54** 2409]
- [5] Jiang L N, Jiang D M, Kyoung H K, Kwang B S 2007 *Ceramics International* **33** 107
- [6] Ma Y M, Eremets M, Oganov A R, Yu X, Trojan I, Medvedev S, Lyakhov A O 2009 *Nature* **458** 182
- [7] Hanfland M, Loa I, Syassen K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 184109
- [8] Qin J M, Yao B, Yan Y, Zhang J Y, Jia X P, Zhang Z Z, Li B H, Shan C X, Shen D Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 022101
- [9] Tagaya A, Iwata S, Kawanami E, Tsukahara H, Koike Y 2001 *Appl. Opt.* **40** 3677
- [10] Ohkita H, Tagaya A, Koike Y 2004 *Macromolecules* **37** 8342
- [11] Seko A, Fumiyasu O, Kuwabara A, Tanaka 2005 *Phys. Rev. B* **72** 024107
- [12] Kohan A F, Ceder G, Morgan D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019
- [13] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [14] Jae H L, Chang K K, Kyoung K K, Kyu P 2006 *Adv. Mater* **18** 2720

Characterization of the transparent n-type ZnO ceramic with low resistivity prepared under high pressure^{*}

Qin Jie-Ming^{1)2)†} Zhang Ying¹⁾ Cao Jian-Ming¹⁾ Tian Li-Fei¹⁾ Dong Zhong-Wei¹⁾ Li Yue¹⁾

1) (College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

2) (Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028043, China)

(Received 29 May 2010; revised manuscript received 9 June 2010)

Abstract

In this paper, the preparation of transparent ZnO ceramic with low resistivity by high pressure sintering was reported, and the problem of high resistivity and opaqueness for ZnO under atmospheric pressure sintering was solved. The ZnO ceramic of optimal photoelectronic performance with high transparency and low resistivity under the pressure of 5 GPa and at the temperature of 800°C was obtained. The transmissivity is about 49%, the electronic resistivity is $0.57 \Omega \cdot \text{cm}$, the width of band gap is 3.31 eV, the carrier concentration is $8.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and the mobility is $23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The excellent n-type electrical conductivity is attributed to the contribution of Zn_i and V_o donor defect. The results of this work have important significance for ZnO ceramic application as photoelectronic components for ultraviolet emission.

Keywords: high pressure, ceramic, n-type ZnO, transparent

PACS: 61.72. Cc, 78.20. Ci

^{*} Project supported by the Science and Technology Development Program of Jilin Province, China (Grant No. 20080510).

[†] E-mail: qjmqh@sohu.com