

06

Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере

© А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахмедов, М.Е. Зобов,
С.П. Крамынин

Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала
E-mail: cht-if-ran@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2014 г.

Исследованы процессы спекания керамики ZnO в открытой атмосфере в температурном диапазоне 200–1400°C. Изучена взаимосвязь процессов усадки и потери массы керамики с изменениями структуры, электропроводности, люминесцентных характеристик. Показано, что низкотемпературное спекание нелегированных компактированных порошков оксида цинка обусловлено десорбцией кислорода с поверхности зерен ZnO в диапазоне температур 200–600°C и формированием на межзеренных границах легкоплавкой фазы ZnO_{1-x}, способствующей ускорению процессов взаимодиффузии. Проводимость керамики, синтезированной при температурах до 900°C, обусловлена кислородными вакансиями V_O, а при температурах выше 1100°C — кислородными вакансиями V_O и междоузельным цинком Zn_i.

Интерес к исследованиям процессов спекания керамических материалов на основе ZnO обусловлен непрерывным совершенствованием промышленных технологий синтеза мишеней для магнетронного формирования прозрачных проводящих слоев [1,2].

Склонность оксида цинка к отклонению от стехиометрии оказывает существенное влияние на процесс спекания. В пионерских исследованиях Аллсопп и Робертс 1957 г. указывалось, что термообработка ZnO в открытой атмосфере сопровождается ростом содержания избыточного цинка. В то же время в [3] достижение высокой плотности керамики ZnO авторы связывают с нестехиометрией исходного нанопорошка.

Данная работа посвящена изучению изменения стехиометрии, структуры и электропроводности компактированного порошка оксида цинка в процессе спекания. Исследована зависимость процессов усадки, потери массы, а также размеров зерен, электропроводности и люминесцент-

ных характеристик керамики от температуры спекания. Для контроля дефицита кислорода на поверхности образцов и во внутреннем объеме было изучено изменение соотношения интенсивностей ультрафиолетовой и „зеленой“ фотолюминесценции (УФЛ/ЗФЛ) поверхностей и сколов керамик в зависимости от температуры спекания. Известно, что полоса люминесцентного излучения $h\nu = 2.4 \text{ eV}$ обусловлена формированием в ZnO кислородных вакансий или междоузельного цинка [4], а увеличение концентрации кислородных вакансий в приповерхностных слоях зерен сопровождается уменьшением величины УФЛ/ЗФЛ [5].

Синтез керамики производился путем одноосного прессования порошка оксида цинка при давлении 500 kg/cm^2 и последующего спекания в открытой атмосфере при температурах от 200 до 1400° . Скорость выхода на режим отжига составляла 100°C/h . При достижении заданных температур спекания образцы выдерживались в течение 3 h и далее произвольно охлаждались. В качестве исходных материалов были использованы порошки ZnO чистотой 99.95% . Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с источником излучения $\text{CuK}\alpha$ (Япония). Люминесцентные исследования выполнены при возбуждении N_2 -лазером ЛГИ 21 (с длиной волны излучения $\lambda = 337 \text{ nm}$), регистрация осуществлялась с использованием спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-23. Для измерения размеров зерен керамики использован электронный микроскоп LEO 1450 (Германия).

Изменения величин усадки, потери массы, размеров зерен и соотношения интенсивностей УФЛ/ЗФЛ образцов ZnO в процессе отжига от 200 до 1400°C показаны на рис. 1, *a, b*. В процессе роста температуры спекания до 600°C (рис. 1, *a*) наблюдается увеличение потери массы без заметного изменения плотности спекаемого материала. Некоторое уменьшение потери массы происходит в области 900°C . Увеличение температуры выше 1200°C приводит к энергичному разложению ZnO.

Усадка и увеличение размера зерен керамики обнаруживаются при температурах спекания выше 600°C . При температуре выше 900°C усадка асимптотически приближается к величине около 18% .

Отношения интенсивностей УФЛ/ЗФЛ для поверхности образцов и внутренних сколов в зависимости от температуры спекания приведены на рис. 1, *b*. При температуре спекания 200°C величина отношения УФЛ/ЗФЛ для внутренней области образца существенно выше, чем для поверхности. Далее величина УФЛ/ЗФЛ для скола интенсивно падает

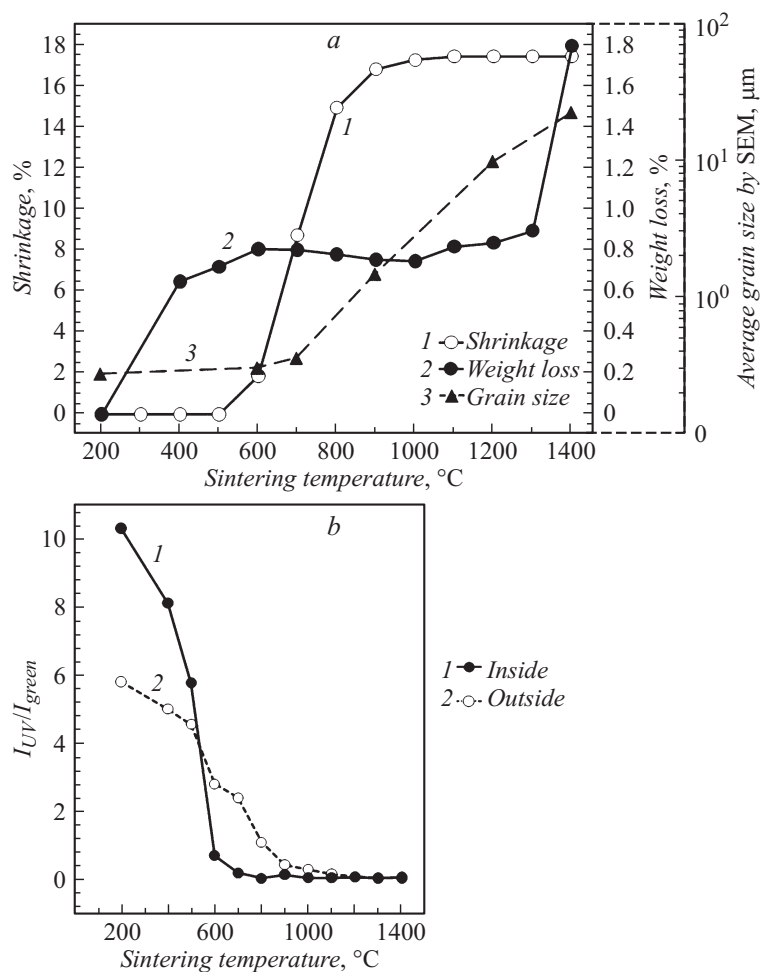


Рис. 1. Изменение величин усадки, потери массы и размера зерен (а) в процессе отжига образцов ZnO; изменение соотношения УФЛ/ЗФЛ поверхности и объема керамики в зависимости от температуры (б).

до 600°C (лишь при 900°C наблюдается небольшой „горб“ кривой). В диапазоне температур 500–1100°C дефицит кислорода в объеме керамики выше, чем на поверхности.

Процесс потери массы керамики при температурах синтеза до 600°C сопровождается уменьшением отношения интенсивностей краевой и „зеленой“ полос люминесценции. Это дает основание предполагать, что процесс спекания керамики ZnO происходит в следующем порядке:

1. Потеря массы компактированного ZnO на низкотемпературном (до 600°C) участке спекания связана с десорбцией адсорбированных и хемосорбированных газов (кислород, пары воды и т.д.). В результате на поверхности зерен образуется обедненный кислородом слой ZnO_{1-x} . Различия в соотношении УФЛ/ЗФЛ для скола и для поверхности компактированного материала при 200°C обусловлены тем, что в квазизамкнутом объеме открытых пор формируется состав атмосферы, отличный от состава окружающей среды.

2. Рост давления в квазизамкнутом объеме открытых пор с ростом температуры спекания приводит к формированию градиента концентрации газов (паров), направленного из внутреннего объема образца к его поверхности. Различия в скоростях диффузии кислорода и паров цинка приводят к смещению равновесия и дополнительному увеличению дефицита кислорода в приповерхностном слое зерен ZnO. В результате во внутреннем объеме керамики величины отношения УФЛ/ЗФЛ существенно ниже, чем на поверхности. Процесс уменьшения отношения УФЛ/ЗФЛ наблюдается вплоть до температур, близких к 900°C.

3. В окрестностях 800–1100°C можно наблюдать локальное уменьшение потери массы (т.е. некоторое увеличение массы образца). При этом на кривой отношения УФЛ/ЗФЛ также наблюдается локальный максимум, свидетельствующий о некотором уменьшении плотности кислородных вакансий. Мы полагаем, что вблизи температуры кипения цинка происходит частичное испарение сверхстехиометрического цинка, его диффузия к поверхности и осаждение на поверхности керамики в виде ZnO в результате взаимодействия с кислородом из окружающей среды. Увеличение температуры спекания до 1400°C приводит к интенсивному разложению ZnO.

Были выполнены рентгеноструктурные исследования сколов керамики. На рис. 2 показаны изменения интенсивностей рефлексов (002)ZnO и их ширины на полувысоте (FWHM) в зависимости от температуры синтеза керамики. Отдельными точками показаны изменения кривых после дополнительного отжига при заданной температуре в течение 40 h.

Рост интенсивности рефлекса (002)ZnO (рис. 2, а) в диапазоне 600–700°C происходит в условиях высокого дефицита кислорода

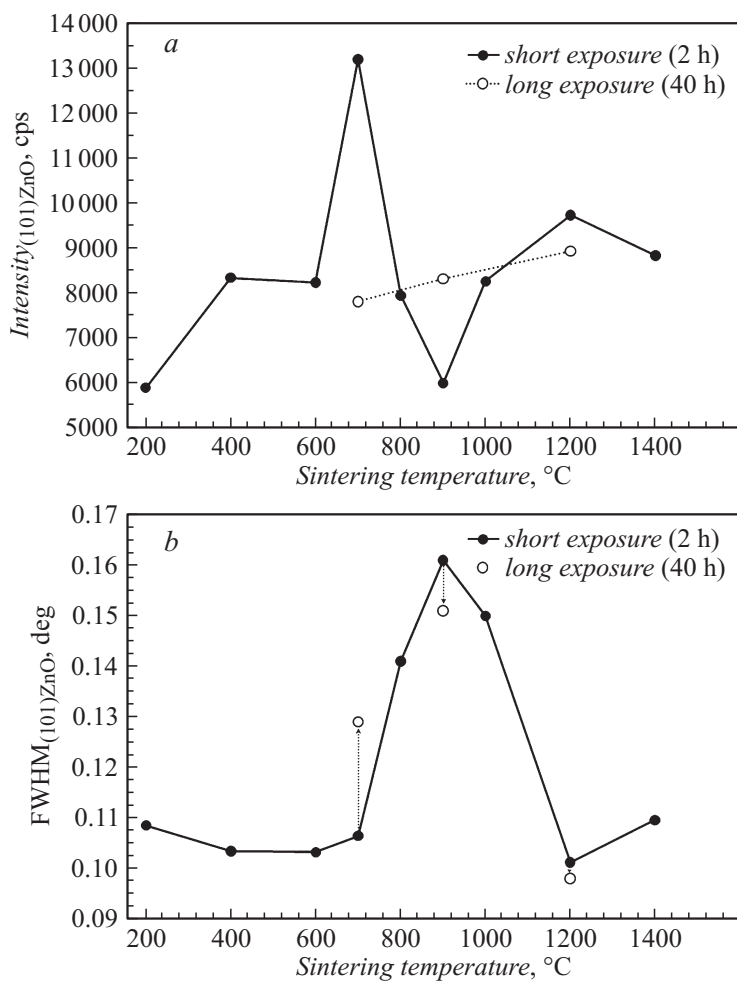


Рис. 2. Зависимость интенсивности (a) и полуширины (b) рефлекса (002)ZnO от температуры синтеза. Отдельными точками указаны измеряемые величины после 40-часового отжига при достижении максимальной температуры.

на поверхности зерен, что увеличивает взаимодиффузию компонентов и ускоряет процесс спекания. Минимум интенсивности при температуре

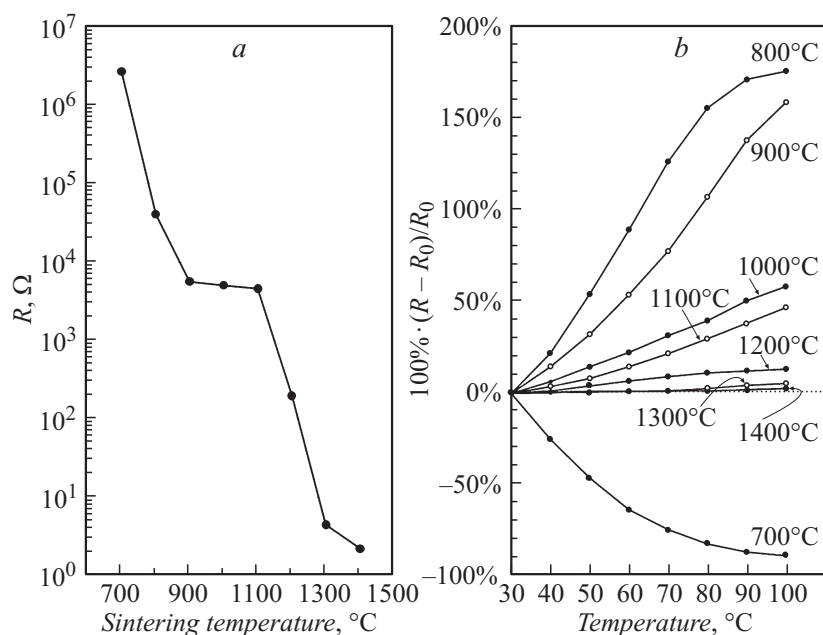


Рис. 3. Зависимость сопротивления керамики ZnO от температуры синтеза (a); температурная зависимость относительного изменения сопротивления образцов, синтезированных при различных температурах (b).

900 $^{\circ}\text{C}$ может быть связан с разупорядочением приповерхностных слоев зерен в процессе десорбции цинка с нестехиометричной поверхности зерен при температурах, близких к температуре кипения Zn [6]. Но при длительных дополнительных отжигах при фиксированных температурах оба названных пика нивелируются. При этом часть цинка диффундирует к поверхности керамики и окисляется на ней, а часть — внедряется в междоузлия решетки ZnO. Увеличение длительности спекания при 1200 $^{\circ}\text{C}$ не оказывает существенного влияния на величину FWHM (рис. 2, b).

На рис. 3, a приведены результаты измерения сопротивления образцов керамики, полученных при различных температурах спекания. Кривая содержит три характерных области: до 900 $^{\circ}\text{C}$ происходит снижение сопротивления на три порядка, в диапазоне 900–1100 $^{\circ}\text{C}$

наблюдается относительно небольшое снижение сопротивления и при дальнейшем росте температуры до 1400°C сопротивление опять интенсивно снижается до минимальных величин. Приведенные на рис. 3, *b* результаты обнаруживают полупроводниковую температурную зависимость сопротивления для образцов, синтезированных до 700°C, и металлическую — выше 800°C (рис. 3, *b*). Кроме того, наличие области пологого спада сопротивления на рис. 3, *a* при температурах 900–1100°C хорошо согласуется с локальным минимумом на кривой потери массы и подтверждает предположение о частичном испарении избыточного цинка и его окислении на поверхности керамики. Уменьшение сопротивления при температурах спекания 1100–1400°C вызвано формированием мелких междоузельных донорных центров Zn_i в результате диффузии цинка из приповерхностного слоя ZnO_{1-x} в решетку ZnO [4]. При этом вклад в проводимость керамики вносят как кислородные вакансии V_O в вырожденном приповерхностном слое ZnO_{1-x} зерен керамики, так и междоузельный цинк Zn_i в решетке ZnO.

Таким образом, спекание мишеней на основе ZnO сопровождается увеличением содержания сверхстехиометрического цинка. Использование нестехиометричных мишеней на основе ZnO для магнетронного формирования прозрачных электродов создает возможность улучшения структуры, электрических и оптических характеристик слоев. Известно, что увеличение содержания паров цинка в составе потока реагентов при магнетронном синтезе слоев приводит к формированию дополнительных донорных центров V_O [7], увеличению длины миграции атомов на растущей поверхности и росту подвижности носителей заряда [8].

Изучение зависимости стехиометрии, структуры и электрических свойств керамики ZnO от условий спекания открывает дополнительные возможности для разработки новых технологий синтеза распыляемых мишеней на основе оксида цинка.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00919_а.

Список литературы

- [1] Chou Y. et al. // Bull. Mater. Sci. 2011. V. 34. P. 477.
- [2] Wu M.-W. et al. // J. European Ceramic Society. 2012. V. 32. P. 3265.
- [3] Neves N. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 204.

- [4] *Janotti A., Van de Wall C.G.* // Rep. Prog. Phys. 2009. V. 72. P. 126 501.
- [5] *Wang Y.G.* et al. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 354.
- [6] *Coleman V. A.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 231 912 .
- [7] *Minami T.* et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 519. P. 385.
- [8] *Abduev A.Kh.* et al. // NATO science series. II. Math. Phys. Chem. 2005. V. 194. P. 15.