

铝掺杂氧化锌陶瓷制备研究

俞群爱

(浙江传媒学院教育技术中心, 杭州 310018)

摘要: 导电氧化锌陶瓷用作靶材通过磁控溅射等薄膜制备技术在玻璃衬底表面沉积透明导电氧化锌薄膜, 可用作价格昂贵的氧化铟锡透明导电薄膜的替换材料。氧化锌陶瓷的掺杂将直接影响到氧化锌薄膜的电学性能, 因此对氧化锌陶瓷掺杂研究非常必要。氧化锌本身氧空位的存在显示出 n 型半导体的性质, 通过铝离子掺杂能够显著提高载流子浓度。依据此机理, 通过液相反应法和陶瓷工艺合成了铝掺杂氧化锌陶瓷, 并对其电学性能进行了分析研究。结果显示氧化锌陶瓷电阻率随着铝掺杂量的增加先降低后升高, 铝掺杂浓度 1% 时电阻率最低。

关键词: 导电陶瓷; 氧化锌; 电导率; 表征

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

0 引言

平板显示器件、太阳能电池电极、触摸屏等器件制作过程中需要用到透明导电薄膜, 目前器件中用到的透明导电薄膜为氧化铟锡薄膜(ITO)。由于制备 ITO 薄膜的金属铟为稀有金属, 从而造成 ITO 薄膜价格昂贵, 为了降低器件成本急需寻找 ITO 的替代材料。氧化锌薄膜的物理、化学性能与 ITO 接近, 比如高的透光率、低的电阻率等, 认为是最有可能替换 ITO 的材料^[1-9]。高质量氧化锌透明导电薄膜的规模化生产技术可以通过激光脉冲溅射或射频磁控溅射掺杂氧化锌靶材来实现, 因此掺杂氧化锌陶瓷在制备透明导电薄膜领域具有潜在的应用价值^[10-11]。溅射技术通过高能光子或等离子轰击氧化锌靶材在玻璃等衬底上实现薄膜的生长, 靶材成分将直接影响到薄膜的电学性能, 因此对氧化锌陶瓷的掺杂进行研究很有必要。

氧化锌本身氧空位缺陷的存在显示 n 型半导体性质具有一定的电导能力, 不过氧空位浓度低致使电阻率很高, 无法用作电极材料。为了提高氧化锌电导率, 常采用三价金属离子掺杂的方法提高载流子浓度, 如主族元素铝、镓等掺杂后取代氧化锌晶格中的锌的位置生成导电类型为 n 型的氧化锌, 由于金属镓的稀有性, 研究较多的是铝掺杂^[12-13]。目前铝掺杂氧化锌陶瓷的研究相对较少^[14], 本文拟通过简单的合成方法探讨铝掺杂量对氧化锌陶瓷的导电性能影响研究。

1 实验方法

铝掺杂氧化锌陶瓷的制备方法分为 3 步: a) 含铝掺杂剂的氧化锌粉体制备; b) 粉料压制成型; c) 陶瓷烧结。具体实验步骤如下。

铝掺杂氧化锌粉体制备: 为了降低 ZnO 的电阻, 在氧化锌中掺入不同浓度的金属铝离子, 铝与锌的物质的量之比分别为 0.5%、1%、2%、4%、8% 和 10%。按照物质的量之比分别称取一定质量的氯化锌(ZnCl_2 , SIGMA-ALDRICH) 和氯化铝(AlCl_3 , SIGMA-ALDRICH), 混合后加入去离子水溶解, 然后加入等量的氢氧化钠(NaOH , SIGMA-ALDRICH) 溶液, 磁力搅拌 1 h 后进行沉淀, 水洗, 过滤, 于马弗炉中 300℃ 干燥 3 h

获得氧化铝与氧化锌共沉淀粉体备用。

以预期制备 10 g 铝掺杂浓度 0.5% 的氧化锌陶瓷为例。实验中称取的试剂质量分别如下: ZnCl_2 16.74 g, AlCl_3 0.082 g, NaOH 9.9 g。粉料压制成型: 取适量粉体倒入刚玉研钵中研磨成粉体, 过 350 目筛后取适量粉料压制成 $\Phi 10 \times 2$ mm 陶瓷片, 压机压力 20 MPa。氧化锌陶瓷烧结: 将压制好的陶瓷片放在高温炉中 1300°C 保温 10 h 进行烧结, 获得铝掺杂氧化锌陶瓷片。

分别采用 X 光衍射 (XRD, D1 system of Bede plc) 和四探针法表征室温下陶瓷的晶体结构和电阻率。

2 结果与讨论

2.1 铝掺杂量对结晶性能的影响

不同铝掺杂量氧化锌陶瓷 1300°C 热处理后的 XRD 谱如图 1 所示。从图 1 可以看出, 铝含量大于 2% 后, 氧化锌晶相中开始析出少量铝酸锌晶相; 当铝含量高于 10% 后, 有大量的铝酸锌晶体生成。铝酸锌电阻率很高, 是非常优良的绝缘材料, 因此为了提高氧化铝陶瓷的导电性能, 铝掺杂量不能超过 10%。

2.2 掺杂浓度对电阻率的影响

铝掺杂量对氧化锌陶瓷电阻率的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, 陶瓷电阻率随着铝掺杂量的增加快速下降, 然后又开始升高, 掺杂后, 铝离子作为施主提高 n 型氧化锌中多数载流子的浓度, 所以在低掺杂浓度范围内随着掺杂量的提高, 电阻率降低; 当铝掺杂量进一步增加, 超出它在氧化锌中的固溶度之后, 过量铝原子不能进入氧化锌晶格位置, 失去施主的作用, 同时过量的铝与氧化锌反应生成铝酸锌, 铝酸锌是绝缘材料, 它的存在使陶瓷电阻率增加。掺杂量为 1% 时电阻率最小为 $0.24 \Omega\text{m}$, 与 Takaki 制备的 0.93% 铝掺杂氧化锌纳米颗粒 (直径为 30 nm) 的电阻率 (等于 $0.28 \Omega\text{m}$) 接近^[15]。但是与氧化锌薄膜电阻率相比要远远高于后者, 目前 Hsu 等人用化学浴沉积法制备的氧化锌薄膜电阻率低至 $6.4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ ^[16]。铝掺杂氧化锌陶瓷电阻率低于氧化锌薄膜电阻率的原因可能是由于陶瓷内部过高的气孔率和过多的晶界势垒造成的。

3 结论

通过湿化学方法和陶瓷工艺制备了铝掺杂氧化锌陶瓷, 研究结果表明: 铝掺杂能够改变氧化锌陶瓷的电阻率, 电阻率变化情况与掺杂元素铝的掺杂量有关: 随着掺杂量的增加, 电阻率先下降, 进一步提高掺杂量, 伴随着陶瓷材料中铝酸锌晶相的析出, 电阻率又开始升高, 铝掺杂量 1% 左右时陶瓷电阻率最低。

参考文献:

- [1] Minamt T, Kanazawa K, Daigaku Hi, et al. Impurity-doped ZnO as a Substitute Material for ITO[J]. Ceramics Japan, 2007, 42(1): 26-31.
- [2] Nomoto, Konagai J, Miyata M, et al. Resistivity characteristics of transparent conducting impurity-doped ZnO films for use in oxidizing environments at high temperatures[J]. J Vac Sci Tech A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2010, 28(4): 861-866.
- [3] Chen M, Pei Z L, Sun C, et al. ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels[J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 85: 212-217.
- [4] Kima J, Kima M C, Yua J, et al. H₂/Ar and vacuum annealing effect of ZnO thin films deposited by RF magnetron sput-

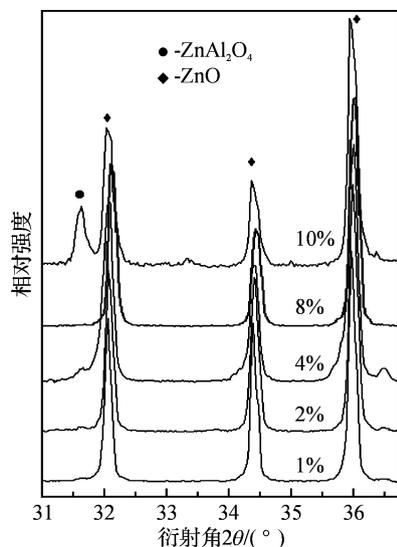


图 1 不同铝掺杂量氧化锌陶瓷 XRD

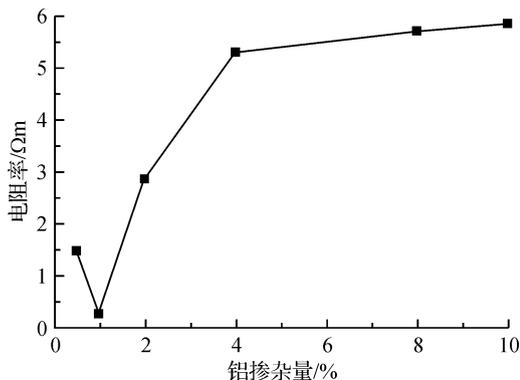


图 2 铝掺杂量对氧化锌陶瓷电阻率的影响

- tering system[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(3): 495-498.
- [5] Oh B Y, Jeong M C, Moon T H, et al. Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays[J]. *J Appl Phys*, 2006, 99: 124505-1-124505-4.
- [6] Minami T, Miyata T, Ohtani Y. Optimization of aluminum-doped ZnO thin-film deposition by magnetron sputtering for liquid crystal display applications[J]. *Physica Status Solidi(a)*, 2007, 204(9): 3145-3151.
- [7] 范丽琴, 裴 瑜, 林丽梅, 等. 溅射功率对掺铝氧化锌薄膜光电学性质的影响[J]. *福建师范大学学报: 自然科学版*, 2008, 24(5): 44-48.
- [8] 苏伟涛, 余志鸣, 刘 昕, 等. 压强对射频溅射氧化锌薄膜结构和性能的影响[J]. *湖南有色金属*, 2004, 20(2): 24-26.
- [9] 韦美琴, 张光胜, 姚文杰. 溶胶-凝胶法制备掺铝氧化锌薄膜[J]. *表面技术*, 2007, 36(4): 34-46.
- [10] Wang H, Xu J W, Ren M F, et al. Study on Al-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering with rapid thermal annealing process[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 97-101: 582-585.
- [11] Tsuji T, Hirohashi M. Influence of oxygen partial pressure on transparency and conductivity of RF sputtered Al-doped ZnO thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2000, 157(1/2): 47-51.
- [12] Nayak P K, Yang J H, Kim J W, et al. Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diode[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2009, 42: 035102.
- [13] Wang H, Xu M H, Xu J W, et al. Low temperature synthesis of sol-gel derived Al-doped ZnO thin films with rapid thermal annealing process[J]. *J Mater Sci: Materials in Electronics*, 2009, 21(6): 589-594.
- [14] Sedky A, Sawalha A, Yassin A M. Enhancement of electrical conductivity by Al-doped ZnO ceramic varistors[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404(20): 3519-3524.
- [15] Takaki T, Kurosawa K, Razavi H, et al. Electrolytic synthesis of Al-doped ZnO nanopowders with low electrical resistivity[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(10): 3088-3091.
- [16] Hsu C H, Chen D H. Synthesis and conductivity enhancement of Al-doped ZnO nanorod array thin films[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21: 285603.

The Study of ZnO Ceramic Doped with Different Al-contents

YU Qun-ai

(Center of Education Technology, Zhejiang University of Media and Communications, Hangzhou 310018, China)

Abstract: ZnO Conductive ceramic target can be used to prepare transparent conductive ZnO film by magnetron sputtering from ZnO conductive ceramic target, which is a promising substitute for the expensive tin-doped indium oxide film. Doping of ZnO ceramic target will have a great influence on the electrical properties of ZnO film. So it is essential to study the effect of doping on the ZnO ceramic. ZnO is a N-type semiconductor material according to intrinsic defects, and its conductivity can be increased by doping with Al. In this paper, Al-doped ZnO ceramic is prepared by a simple liquid reaction and subsequent ceramic technology. And the effect of Al-content on the resistivity of ZnO is analyzed. It is showed that the resistivity decreases firstly with the increase of Al content and then rises. A minimum resistivity of ZnO ceramic is obtained with 1% Al-doped content.

Key words: ceramic; ZnO; resistivity; characterization

(责任编辑: 杨元兆)