

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 锂掺杂 ZnO 陶瓷靶材制备及其掺杂引起的缺陷

唐立丹<sup>1</sup> 顾有松<sup>1</sup> 张跃<sup>1,2,\*</sup> 刘邦武<sup>1</sup> 杨亚<sup>1</sup> 秦子<sup>1</sup>( <sup>1</sup>北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083; <sup>2</sup>北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 采用燃烧合成和放电等离子烧结方法制备锂掺杂 ZnO 陶瓷靶材. 利用 XRD, SEM, TEM 和激光粒径分析等手段分析合成粉体与陶瓷的显微结构. 结果表明, 锂掺杂 ZnO 粉体与陶瓷均为纤锌矿结构, 无其他相存在; 粉体的粒径分布为 0.18–1.7  $\mu\text{m}$ , 烧结体致密度较高, 晶粒尺寸为 1–3  $\mu\text{m}$ . 此外, 分析锂元素在烧结过程中引起掺杂缺陷变化, 锂元素由 ZnO 晶格的间隙位置转移为替代锌晶格位置, 实现受主掺杂, 为实现 *p* 型 ZnO 薄膜的制备奠定基础.

**关键词:** 燃烧合成; 放电等离子烧结; Li 相关缺陷

**中图分类号:** O649; TB32

## Fabrication and Li-Related Impurity of ZnO Ceramic Target

TANG Li-Dan<sup>1</sup> GU You-Song<sup>1</sup> ZHANG Yue<sup>1,2,\*</sup> LIU Bang-Wu<sup>1</sup> YANG Ya<sup>1</sup> QIN Zi<sup>1</sup>( <sup>1</sup>Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China; <sup>2</sup>State Key Laboratory for Advance Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

**Abstract:** Li doping ZnO powders had been synthesized by using carbamide and glycine as fuel and zinc nitrate as oxidant. And then the as-synthesized powders were sintered by spark plasma sintering (SPS). XRD, SEM, and TEM were employed to characterize the microstructure and phase. The results showed that both Li doping ZnO powders and ceramic were wurtzite without any other phases, the grain sizes of the powder and ceramic were 0.18–1.7  $\mu\text{m}$  and 1–3  $\mu\text{m}$  with high density, respectively. Li-related defect in the ZnO was studied by XRD analysis. Li element occupied an interstitial site in ZnO powders and a substitutional site in ZnO target, a consequence of the  $\text{Zn}^{2+}$  ion being replaced by  $\text{Li}^+$ , which introduced an acceptor level into the crystal. The results showed that the Li doping ZnO ceramic used as sputtering target was beneficial to the preparation of *p*-type ZnO film.

**Key Words:** Combustion synthesis; Spark plasma sintering; Li-related impurity

ZnO 是一种新型的 II-VII 族半导体化合物, 室温下的禁带宽度是 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV. 由于这些特性, 使 ZnO 在短波长发光和激光器件等方面有着广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>. 然而实现这些器件的关键是如何制备出高质量的 *n*-ZnO 和 *p*-ZnO. 目前高质量 *n*-ZnO 通过掺杂 Al、Ga 和 In 等元素已经获得<sup>[5-8]</sup>. 但是高质量的 *p*-ZnO 的制备仍存在很多障碍, 如 ZnO 本身的自补偿效应、深的受主能级

以及较低的受主掺杂浓度等<sup>[9,10]</sup>. 目前, 国际上投入了大量的人力物力来制备高质量的 *p*-ZnO<sup>[11-17]</sup>. 理论计算表明, I 族元素替代锌所形成的受主能级较低, 尤其锂元素替代锌 (LiZn) 形成的受主能级只有 90 meV<sup>[18]</sup>, 这显然有利于受主离子化. 同时,  $\text{Li}^+$  离子半径与  $\text{Zn}^{2+}$  离子半径相近, 亦有利于实现掺杂, 因此锂被认为是最佳 *p* 型掺杂元素之一. 磁控溅射镀膜法是制备 *p*-ZnO 薄膜的重要手段. 溅射法沉积薄膜的原

Received: February 25, 2008; Revised: April 23, 2008; Published on Web: July 17, 2008.

\*Corresponding author. Email: yuezhang@ustb.edu.cn; Tel: +8610-62333113.

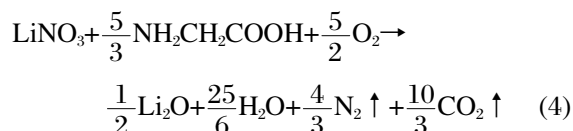
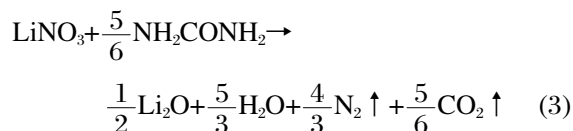
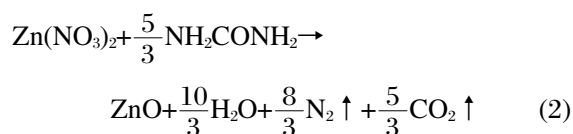
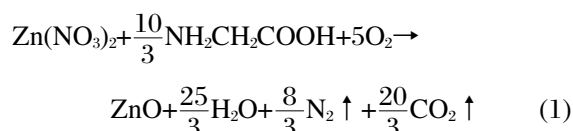
国家重点基础研究发展计划(2007CB936201)、科技部国际科技合作计划项目(2006DFB51000)、国家 863 计划(2006AA03Z351)及国家自然科学基金国际合作与交流项目(重大)(50620120439)资助

材料即为溅射靶材,靶材中掺入受主元素来实现 ZnO 薄膜的 *p* 型掺杂是目前采用磁控溅射方法制备 *p*-ZnO 薄膜的重要手段,因此靶材的掺杂效果直接影响到所制得薄膜的性能,掺杂元素在 ZnO 中的位置对实现 *p*-ZnO 薄膜至关重要<sup>[19-21]</sup>. 通常锂掺杂 ZnO 陶瓷靶材的制备方法是机械混合方法将不同粉体混合在一起,然后采用热压或者常压烧结方法制备而成<sup>[22]</sup>,该方法制得的靶材纯度低,易残留第二相如 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 LiOH 等. 本文采用低温燃烧合成方法和放电等离子烧结方法制备锂掺杂 ZnO 陶瓷靶材. 燃烧合成制备 ZnO 超细粉体容易实现元素的掺杂,掺杂更均匀,放电等离子烧结的速度快,可以保证靶材的成分不变,防止掺杂元素析出. 同时对 ZnO 烧结体的成分、结构进行了分析,并研究了锂元素在陶瓷制备过程中引起的掺杂缺陷变化.

## 1 实验过程

### 1.1 低温燃烧合成 Li 掺杂 ZnO 粉体

实验采用硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 分析纯, ≥98%); 硝酸锂(LiNO<sub>3</sub>, 分析纯, ≥98%); 尿素(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 分析纯); 甘氨酸(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, 分析纯)等为原料. 选择甘氨酸和尿素为混合燃料,调节两种燃料的比例保证燃烧反应的稳定性(即不发生爆炸). 甘氨酸和尿素的氨基(NH<sub>2</sub>)配比为 1:5. 反应(1)-(4)都符合完全配比,反应过程产生 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 均是无毒的气体. 因此根据上面原则确定实验原料配比,如表 1 所示.



将实验原料进行配比混合溶于适量的去离子水中,混合均匀后放入 70-80 °C 的恒温水浴加热蒸发,当溶液呈透明粘稠状时倒入蒸发皿中,移至电炉上

表 1 实验原料摩尔配比

Sample	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
A	1	0	0.666	1.336
B	0.99	0.01	0.666	1.336
C	0.97	0.03	0.666	1.336

加热直至燃烧,反应完成后收集粉体.

### 1.2 放电等离子烧结锂掺杂 ZnO 靶材

采用上述低温燃烧合成方法制备的锂掺杂 ZnO 粉体作为烧结粉料,将粉料装入石墨模具(尺寸为 φ51 mm×30 mm)中,置于放电等离子烧结炉(型号 SPS1050)内进行烧结,以 100 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温到 1000 °C 后,保温 3 min,然后随炉冷却. 烧结压力 30 MPa,真空度优于 10 Pa.

## 2 结果与分析

### 2.1 低温燃烧合成 ZnO 粉体显微结构

图 1 为低温燃烧合成不同锂掺杂 ZnO 粉体的 XRD 图谱. 由图可以看出,所有试样的衍射峰基本一致. 根据 ZnO 的 X 射线衍射标准卡,不同锂掺杂的 ZnO 粉体与纯 ZnO 粉体均为纤锌矿结构,并且无其他杂质峰存在.

图 2 是燃烧合成 3% Li 掺杂 ZnO 粉体(试样 C)的粒径分布、透射电镜照片和选区衍射谱,由图 2(a)可知低温燃烧合成的 3%(摩尔分数) Li 掺杂 ZnO 粉体的激光分析粒径分布,该粉体的粒径在 0.18-1.7 μm,粒径分布较窄,粉体的尺寸比较均匀. 50%体积分数的粒径小于 0.56 μm; 90%体积分数的粒径小于 1.04 μm. 图 2(b)与 2(c)分别是低温燃烧合成 3% Li 掺杂 ZnO 粉体(试样 C)的透射电镜照片和选区衍

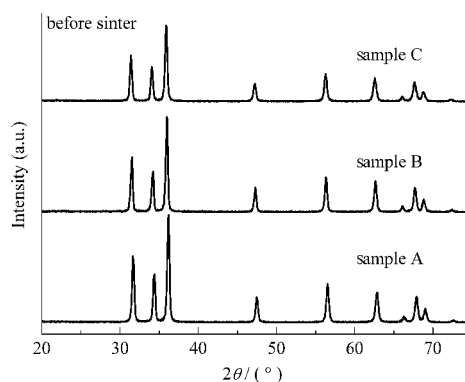


图 1 燃烧合成不同锂掺杂 ZnO 粉体的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of Li doping ZnO powders synthesized by combustion method

Samples A, B, and C are same as that in Table 1.

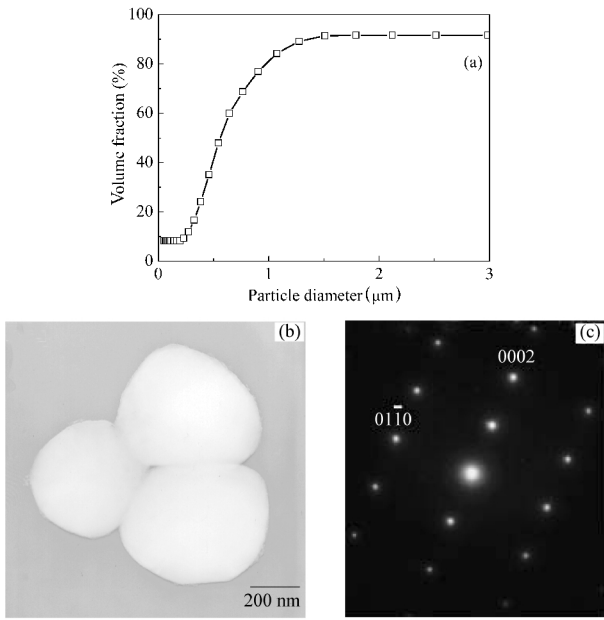


图2 燃烧合成 3% Li 掺杂 ZnO 粉体(试样 C)的粒径分布 (a)、透射电镜照片 (b)和选区衍射谱 (c)  
 Fig.2 Particle size distribution (a), TEM image (b), and SAED pattern (c) of 3% (molar fraction) Li doping ZnO powders (sample C)

射谱, 由图可以看出该粉体呈规则的圆形, 同时为单晶 ZnO, 没有其他杂相存在, 这与上面 XRD 的分析相符.

2.2 放电等离子烧结 ZnO 靶材的显微结构

采用放电等离子烧结方法制备 ZnO 陶瓷靶材, 烧结温度 1000 °C, 保温 3 min, 烧结压力为 30 MPa. 所得样品的断面形貌照片如图 3 所示, ZnO 陶瓷靶材的粒径约在 1-3 μm 范围内, 晶粒的形状均匀, 烧结体的致密度较高, 说明该烧结工艺可以实现高质量靶材的烧制.

图 4 为放电等离子烧结纯和锂掺杂 ZnO 靶材的 XRD 图谱, 由图可知, 放电等离子烧结后锂掺杂

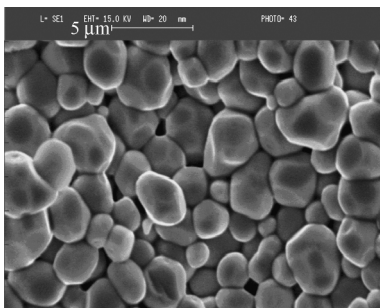


图3 3% Li 掺杂 ZnO 靶材(试样 C)的断面形貌照片  
 Fig.3 SEM image of 3%Li doping ZnO target (sample C)

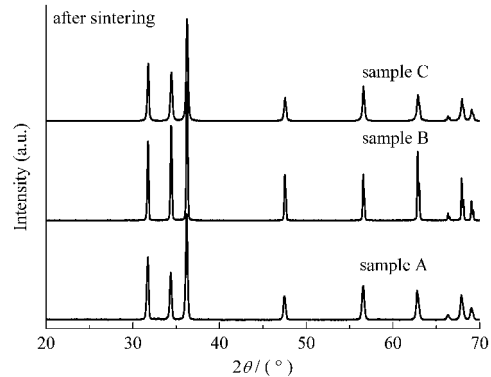


图4 放电等离子烧结不同锂掺杂 ZnO 靶材的 XRD 图谱  
 Fig.4 XRD patterns of pure and Li doping ZnO target sintered by spark plasma sintering

的 ZnO 靶材仍为纤锌矿结构, 没有其他杂相出现, 如 Li<sub>2</sub>O 等, 说明放电等离子快速烧结方法制备的靶材为单相陶瓷靶, 结晶度好.

2.3 锂元素在 ZnO 中掺杂行为探讨

图 5 为放电等离子烧结前后不同锂掺杂 ZnO 的三个特征衍射峰的位移比较. 其中图 5(a)为低温燃烧合成粉体的 XRD 图谱, 掺杂后的 ZnO 粉体衍

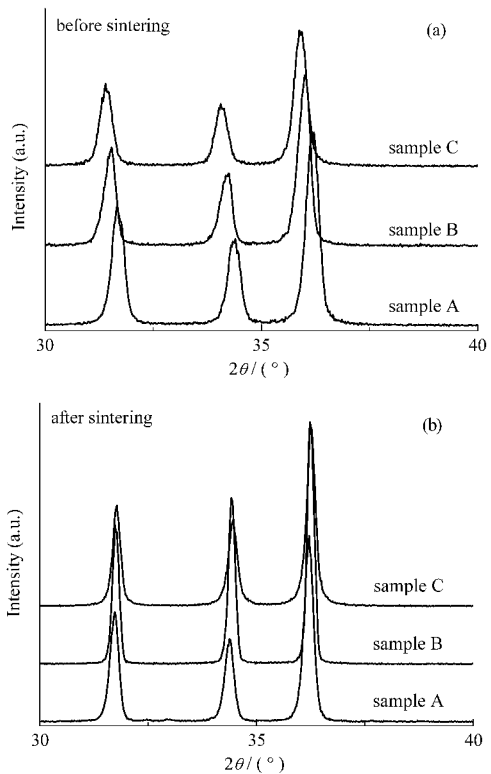


图5 锂掺杂与纯 ZnO 靶材烧结前后衍射角度偏移比较  
 Fig.5 Shift of peak position of Li doping ZnO (a) ZnO powders with different Li doping contents synthesized by combustion before sintering; (b) ZnO ceramic target with different Li doping contents after sintering

表 2 锂掺杂与纯 ZnO 靶材烧结前后衍射角度偏移  
Table 2 Shift of peak positions of both Li doping ZnO and pure ZnO

Sample	Content	ZnO powder			ZnO ceramic		
		(100)	(002)	(101)	(100)	(002)	(101)
A	pure ZnO	31.68°	34.40°	36.20°	31.72°	34.40°	36.20°
C	3% Li doping ZnO	31.40°	34.08°	35.92°	31.78°	34.46°	36.26°
	shifting (A-C)	0.28°	0.32°	0.28°	-0.06°	-0.06°	-0.06°

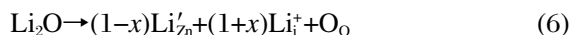
射角相对于纯的 ZnO 向小角度偏移, 而且随着掺杂量的增加, 偏移增大. 图 5(b)为烧结后 ZnO 靶材的 XRD 图, 烧结后不同锂掺杂的 ZnO 靶材相对于纯 ZnO 向大角度偏移. 表 2 列出图 5 中试样 A 和 C 各个曲线的不同取向衍射角度的具体数据. 由表 2 可知, 纯 ZnO 粉体在烧结前后的衍射角基本没有变化, 而且该衍射角度与 ZnO 标准 XRD 图谱基本相同, 说明该方法制备的 ZnO 靶材成分稳定, 缺陷少, 纯度高. 然而锂掺杂后的 ZnO 粉体在放电等离子烧结前后的衍射角变化较大, 说明锂元素在 ZnO 中的状态有较大的变化. 在烧结前, 锂掺杂 ZnO 粉体的衍射角相对于纯 ZnO 向小角度偏移, 偏移量约为 0.28°. 根据晶体对 X 射线衍射的布拉格公式:

$$2d\sin\theta_k = k\lambda \quad (k=0, 1, 2, \dots) \quad (5)$$

其中,  $d$  为晶面间距,  $\theta$  为衍射角. 因此可以判断, 掺杂锂元素后 ZnO 粉体晶格发生膨胀.

在烧结后, 锂掺杂 ZnO 陶瓷靶材的衍射角向大角度偏移, 偏移量为 0.06°. 说明掺杂锂元素后 ZnO 靶材晶格收缩. 峰位和晶格常数的变化说明低温燃烧合成的 ZnO 粉体中  $\text{Li}^+$  主要处于间隙位置, 而烧结后  $\text{Li}^+$  主要处于  $\text{Zn}^{2+}$  位置<sup>[23,24]</sup>.

低温燃烧反应过程中, 反应体系从高温骤然降至室温, 较高的温度梯度使粉体产物处于亚稳状态, 粉体的活性高, 可能发生如下反应<sup>[25,26]</sup>:



$\text{Li}'_{\text{Zn}}$  表示 Zn 格点上的 Li 原子,  $\text{Li}^+$  代表在间隙位置的 Li 原子,  $\text{O}_0$  代表 O 格点上的氧原子. 由公式 (6) 可以看出, 当  $x > 0$  时,  $\text{Li}'_{\text{Zn}} < \text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^+$  是主要的掺杂形式; 当  $x < 0$  时,  $\text{Li}'_{\text{Zn}} > \text{Li}^+$ ,  $\text{Li}'_{\text{Zn}}$  是主要的掺杂形式. 由

于锂离子的半径较小, 所以锂易处于 ZnO 晶格的间隙位置, 引起晶格膨胀, 这与上面的 XRD 分析一致. 因此说明低温燃烧合成的 ZnO 粉体中  $\text{Li}^+$  的数量远大于  $\text{Li}'_{\text{Zn}}$  的数量, 锂主要处于 ZnO 晶格间隙位置.

随后的放电等离子烧结过程中, 没有第二相(如  $\text{Li}_2\text{O}$ )析出, 如图 4 所示, 这是因为放电等离子快速烧结抑制了锂元素的析出形成第二相. 根据上述表 2 分析可知, 放电等离子烧结后 ZnO 晶格由原来的膨胀变为收缩, 由于锂离子的半径(0.68 nm)小于锌离子半径(0.74 nm), 所以认为锂替代锌进入 ZnO 晶格中, 引起晶格收缩. 因此推断在放电等离子烧结过程中, ZnO 粉末颗粒间瞬间火花放电产生的高温等离子体, 使粉末得以活化, 可能发生如下反应<sup>[27]</sup>:



$\text{V}_0^{\bullet}$  代表晶格上的氧空位. 这与上述分析相符. 在烧结过程中在 ZnO 陶瓷中掺入低价锂离子, 形成替位离子时, 会在替位处形成一个带负电的负电中心, 把空位束缚在其周围, 在禁带中引入受主能级, 形成  $p$  型 ZnO 薄膜. 该靶材实现了 Li 替位 Zn 的掺杂, 有利于  $p$  型 ZnO 薄膜的制备.

该种推论在后续的薄膜制备工作中得到证实, 表 3 是不同 Li 掺杂 ZnO 薄膜的块状电阻变化. 该薄膜以上面制备的不同 Li 掺杂 ZnO 陶瓷作为靶材, 采用磁控溅射法在相同的工艺条件下制备 Zn 薄膜, 电阻测量采用四探针方法. 由表 3 可知, 随着 Li 含量的增加, 电阻逐渐增大, 当 Li 掺杂含量为 3% 时, 电阻达到 156 M $\Omega$ , 说明充分的 Li 元素处于受主位置, 减弱了薄膜的  $n$  型导电. 但是由于电阻较大, 无法通过霍尔效应测量其导电类型. 这是由于 Li 替代 Zn 的位置容易产生缺陷, 即氧空位 ( $\text{V}_0^{\bullet}$ ), 氧空位和 Li 替位掺杂相互补偿, 电阻增大.

表 3 不同 Li 掺杂 ZnO 薄膜的块状电阻变化  
Table 3 Sheet resistance of ZnO films with different Li contents

$x_{\text{Li}}$ (%)	Sheet resistance (M $\Omega$ )
0	11
1	98
3	156

### 3 结论

采用低温燃烧合成方法和放电等离子烧结方法成功制备了高致密度、高纯度的锂掺杂 ZnO 靶材, 并探讨了锂离子在靶材制备过程中的行为. 低温燃烧

合成的 ZnO 粉体中, 锂主要处于 ZnO 晶格的间隙位置( $\text{Li}_i^+$ ), 当放电等离子烧结后, 锂元素由原来的间隙位置转移为锂替代 Zn 晶格位置( $\text{Li}'_{\text{Zn}}$ ), 从而实现 Li 替位 Zn 掺杂 ZnO 靶材的制备, 有利于实现下一步 *p* 型 ZnO 薄膜的制备.

## References

- Ozgun, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoc, H. *J. Appl. Phys.*, **2005**, **98**: 041301
- Tang, Z. K.; Wong, G. K. L.; Yu, P.; Kawasaki, M.; Ohtomo, A.; Koinuma, H.; Segawa, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **72**: 3270
- Look, D. C. *Mater. Sci. Eng. B*, **2001**, **80**: 383
- Huang, Y. H.; Zhang, Y.; He, J.; Dai, Y.; Gu, Y. S.; Ji, Z.; Zhan, X. Y.; Zhou, C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(3): 239 [黄运华, 张跃, 贺建, 戴英, 顾有松, 纪箴, 展小元, 周成. 物理化学学报, **2005**, **21**(3): 239]
- Reddy, N. K.; Ahsanulhaq, Q.; Kim, J. H.; Hahn, Y. B. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, **92**: 043127
- Komaru, T.; Shimizu, S.; Kanbe, M.; Maeda, Y.; Kamiya, T.; Fortmann, C. M.; Shimizu, I. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, **38**: 5796
- Park, H. C.; Byun, D.; Angadi, B.; Hee, P. D.; Choi, W. K.; Choi, J. W.; Jung, Y. S. *J. Appl. Phys.*, **2007**, **102**: 073114
- Kim, H.; Gilmore, C. M.; Jorwitz, J. S.; Pique, A.; Murafam, H.; Kushto, G. P.; Schlaf, R.; Kafafi, Z. H.; Chrisey, D. B. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, **76**: 259
- McCluskey, M. D.; Jokela, S. J. *Physica B*, **2007**, **401-402**: 355
- Wenckstern, H.; Schmidt, H.; Grundmann, M.; Allen, M. W.; Miller, P.; Reeves, R. J.; Durbin, S. M. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**: 022913
- Wang, D.; Liu, Y. C.; Mu, R.; Zhang, J. Y.; Lu, Y. M.; Shen, D. Z.; Fan, X. W. *J. Phys.-Condens. Mater.*, **2004**, **16**: 4635
- Chen, K.; Fan, G. H.; Zhang, Y.; Ding, S. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(1): 61 [陈琨, 范广涵, 章勇, 丁少锋. 物理化学学报, **2008**, **24**(1): 61]
- Hwang, D. K.; Kang, S. H.; Lim, J. H.; Yang, E. J.; Oh, J. Y.; Yang, J. H.; Park, S. J. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **86**: 222101
- Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Onuma, T.; Ohtani, M.; Makino, T.; Sumiya, M.; Ohtani, K.; Chichibu, S. F.; Fuke, S.; Segawa, Y.; Ohno, H.; Koinuma, H.; Kawasaki, M. *Nat. Mater.*, **2005**, **4**: 42
- Aoki, T.; Hatanaka, Y.; Look, D. C. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, **76**: 3257
- Ryu, Y. R.; Kim, W. J.; White, H. W. *J. Cryst. Growth*, **2000**, **219**: 419
- Look, D. C.; Claflin, B. *Phys. Status Solidi. B*, **2004**, **241**: 624
- Wardle, M. G.; Goss, J. P.; Briddon, P. R. *Phys. Rev. B*, **2005**, **71**: 155205
- Lee, E. C.; Chang, K. J. *Phys. Rev. B*, **2004**, **70**: 115210
- Tetsuya, Y.; Hiroshi, K. Y. *Physica B*, **2001**, **302-303**: 155
- McCabe, D.; Johnston, K.; Henry, M. V.; McGlynn, E.; Alves, E.; Davies, J. J. *Physica B*, **2003**, **340-342**: 225
- Xiao, B.; Ye, Z. Z.; Zhang, Y. Z.; Zeng, Y. J.; Zhu, L. P.; Zhao, B. H. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **253**: 895
- Mohamed, G. A.; Abd El-Moiz, A. B.; Rashad, M. *Physica B*, **2005**, **370**: 158
- Abu EL-Fadl, A.; Mohamad, G. A.; Abd El-Moiz, A. B.; Rashad, M. *Physica B*, **2005**, **366**: 44
- Jeong, S. H.; Park, B. N.; Lee, S. B.; Boo, J. H. *Thin Solid Films*, **2007**, **516**: 5586
- Yavuz Oral, A.; Banu Bahs, Z.; Hasan Aslan, M. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, **253**: 4593
- Fujihara, S.; Sasaki, C.; Kimura, T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2001**, **21**: 2109