



热压烧结 GZO 陶瓷致密化与固相反应

叶林龙^{1,2}, 孙宜华¹, 方亮¹, 陈鑫智¹, 常宝成², 程志敏¹

(1. 三峡大学 材料与化工学院 无机非金属材料与能源转换材料重点实验室, 宜昌 443002;

2. 广西新未来信息产业股份有限公司, 北海 536000)

摘要: 以 Ga₂O₃ 掺杂量(质量分数)为 3%的 ZnO-Ga₂O₃ 混合粉体为原料, 采用热压烧结法制备 GZO 陶瓷。通过 XRD、SEM、阿基米德排水法和四探针法对烧结试样的物相组成、显微结构、密度和电阻率等进行分析表征。结果表明: 外加压力能有效降低 GZO 陶瓷烧结致密化温度; 当外加压力为 18 MPa 时, 随烧结温度升高, 烧结体的密度和电导率增大; 当烧结温度达 1150 °C 时, 烧结体密度和电导率达到最大值; 但当烧结温度继续增大时, 由于晶粒粗化和 Zn 元素挥发导致试样中气孔长大, 试样致密度与导电性呈下降趋势。此外, ZnO-Ga₂O₃ 混合粉体在烧结温度较低时(1050 °C), Ga₂O₃ 与 ZnO 固相反应生成 ZnGa₂O₄ 立方尖晶石相; 随着烧结温度升高, ZnGa₂O₄ 将与 ZnO 继续反应, 生成与 ZnO 六方纤锌矿结构呈共格关系的复杂化合物 Zn_xGa₂O_{x+3}, 并且化合物化学式中 x 值随着烧结温度的升高而增加, 化合物晶体结构逐渐接近 ZnO 六方纤锌矿结构。

关键词: GZO 陶瓷; 热压烧结; 烧结温度; 致密化; 固相反应

文章编号: 1004-0609(2017)-11-2293-06

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

透明导电氧化物(TCO)薄膜是一种具有独特光电特性的材料, 其本身具有较高的载流子浓度, 是良好的导体, 同时又具备一定的透光性。因此, 被广泛应用于电子、信息、光学等各个领域。ZnO 作为 TCO 薄膜材料之一, 具有带隙宽、介电常数低、温度稳定性好、光透过率高、化学性能稳定等特点, 并且 Zn 储量丰富, 价格低廉, 自 20 世纪 80 年代起就被广泛报道和研究^[1]。通过对 ZnO 的掺杂改性可以有效提高其导电性能和稳定性, 目前所采用的掺杂元素有 Al、Ga、In、B、Si、Ge、Ti、Zr、Fe 等^[2-10]。其中, 对 Al 掺杂 ZnO(AZO)和 Ga 掺杂 ZnO(GZO)的研究报告最为多见。然而与 Al 相比, 由于 Ga 不属于活泼金属, 且与 Zn 有相近的原子半径, 使得 GZO 在性能上表现出优异的光学、电学性能和良好的稳定性^[1, 11], 近年来受到广泛关注。

TCO 薄膜的制备方法众多, 其中磁控溅射法应用较为广泛。研究表明, 磁控溅射用陶瓷靶材的性能对其薄膜的性能有较大的影响。因此, 诸多学者对制备高性能的磁控溅射用陶瓷靶材进行了大量研究。孙文燕等^[12]采用凝胶注模成型+常压烧结的方法制备 ZnO 陶瓷靶材, 研究了烧结工艺对 ZnO 陶瓷靶材各项性能的影响。LIU 等^[13]采用无压烧结法制备 GZO 陶瓷靶材, 在掺杂浓度(质量分数)0.578%Ga 时获得最高相对

密度为理论密度(Theoretical density)的 99.23%, 并研究了陶瓷靶材与沉积薄膜性能之间的关系。LIU 等^[14]研究了不同 Ga 掺杂浓度(0~3%)对靶材性能的影响。WU 等^[15]研究了 GZO 陶瓷靶材掺杂 3%和 5%的 Ga 时无压烧结的相转变与致密化机理, 在两种掺杂浓度下分别制得相对密度为 99.3%和 94.3%的靶材。从现有文献报道来看, GZO 陶瓷靶材只有在 Ga 掺杂量较低时才能获得较高的烧结密度, 然而 GZO 薄膜光电性能在 Ga 掺杂量为 3%~5%时才更为优异, 这与高 Ga 含量陶瓷靶材无压烧结致密化困难之间存在矛盾。究其原因在于 Ga 在 ZnO 中的固溶极限为 0.578%^[16], 当掺杂量超过固溶极限后, 高温固相反应较为复杂, 影响靶材致密化。此外, 目前 GZO 陶瓷致密化多采用无压固相法烧结, 烧结温度一般在 1400 °C 左右, 不仅耗能, 还会造成 Zn 元素高温挥发或异常晶粒长大等问题, 影响靶材质量。

白雪等^[17]、王星明等^[18-19]采用热压烧结法制备 2%Al 掺杂的 AZO 陶瓷靶材, 研究了热压致密化机制和烧结过程中 Al 元素的存在形式和扩散机制, 并采用分段热压法在外加压力 35 MPa 的条件下先后在 1050 °C 和 1100 °C 保温保压 1 h, 最终制得相对密度为 99%的靶材。可见采用热压烧结法, 能够有效降低陶瓷的烧结温度。然而, 有关 GZO 靶材的热压烧结

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61604087)

收稿日期: 2017-05-08; 修订日期: 2017-07-26

通信作者: 孙宜华, 教授, 博士; 电话: 13872496451; E-mail: sunyihua316181@163.com

研究还未见报导。本文作者以 ZnO 和 Ga₂O₃ 粉体为原料,在施加外加压力的情况下研究烧结温度对 Ga 掺杂量为 3% 的 ZnO(GZO-3Ga)陶瓷致密化的影响,分析了 Ga 元素的存在形式、分布状态以及热压烧结中的固相反应机理。

1 实验

实验用初始粉体采用纯度为 99.7% 的 ZnO 粉(上海京华化工)和纯度为 99.99% 的 Ga₂O₃ 粉(长沙亚光),湿法球磨混料,初始粉体质量比为 $m(\text{ZnO}):m(\text{Ga}_2\text{O}_3)=97:3$ 。按固含量 60% 制备浆料,分散剂为聚丙烯酸(PAA),用量为 0.25%,浆料 pH 值为 9,混料 36 h 后真空抽滤去水、120 °C 干燥、500 °C 煅烧 6 h,除去其中的水和 PAA,得到混合粉体。

称取 30 g 混合粉体,装入 Al₂O₃ 陶瓷模具中(内径 30.2 mm),在热压烧结炉(HPS-20-14,上海广益高温)进行烧结。热压烧结温度分别为 1050、1100、1150 和 1200 °C,升温速率为 10 °C/min,外加压力为 18 MPa,保温 50 min,随炉冷却。

从烧结试样上线切割 5 mm×5 mm×8 mm 的小样块,用 2500 号砂纸打磨光滑,超声清洗后将样块在马弗炉中进行热腐蚀处理,腐蚀温度为 1150 °C,升温速率为 10 °C/min,保温 10 min。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV, Japan)分析物相组成,采用冷场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F, Japan)分析烧结试样的微观结构和元素分布,用阿基米德排水法测量试样密度,用四探针(RTS-9, China)测量电阻率。采用 MENDELSON 的线性截距法^[20]测试样平均晶粒大小(\bar{G}),即

$$\bar{G} = 1.56\bar{L}$$

式中: \bar{L} 为 4 条任意穿越显微照片的直线在晶粒边界上的截距的平均值。

2 结果与分析

2.1 物相与晶体结构

图 1 所示为混合粉体和不同热压烧结温度烧结体的 XRD 谱。由图 1 可见,衍射角(2θ)为 31.961°、34.620°、36.459°、47.737°和 56.794°的衍射峰与 ZnO 标准 PDF 卡片(JCPDS # 36-1451)的衍射峰基本一致。混合粉体 XRD 谱中,除 ZnO 的衍射峰外,在衍射角

为 33.968°、50.455°和 55.382°处可见 Ga₂O₃ 的衍射峰。而在烧结温度为 1050~1200 °C 的烧结体 XRD 谱中, Ga₂O₃ 的衍射峰消失,并且 ZnO 衍射峰的峰位向小角度方向移动。分析表明,热压烧结试样主要是多晶六方纤锌矿结构,部分 Ga 元素成功掺入 ZnO 晶格中取代了原来位置的 Zn 原子,造成晶格收缩,晶面间距变小,但对 ZnO 六方纤锌矿结构没有明显的影响。

热压烧结温度为 1050 °C 时,在烧结体 XRD 谱中 2θ 为 30.476°、35.854°、37.528°、43.572°、54.008°和 57.557°处出现新的衍射峰;当热压烧结温度为 1100 °C 时,上述衍射峰部分消失或衍射强度降低,但在 31.428°、34.157°、35.936°、36.551°和 56.270°处又有新的衍射峰出现。根据文献[13, 15]及 XRD 结果,1050 °C 时,烧结体中有 ZnGa₂O₄ 尖晶石相生成;当烧结温度升高到 1100 °C 时,烧结体中的 ZnGa₂O₄ 尖晶石相的含量减少,同时生成复杂化合物 Zn₉Ga₂O₁₂。当热压烧结温度上升到 1150 °C 后, Zn₉Ga₂O₁₂ 相的衍射峰消失,此时的 XRD 谱中只有 31.740°、34.361°、36.220°、47.499°和 56.560°处的衍射峰,峰形与 ZnO 基本一致,峰位向小角度方向移动。热压

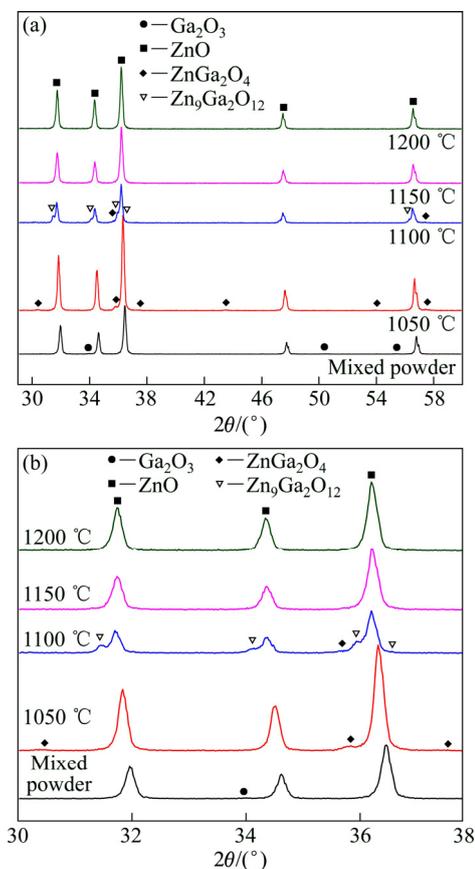


图 1 GZO 混合粉末和不同温度烧结体的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of mixed GZO powders and sintered bodies at different temperatures

烧结温度为 1200 °C 的烧结体衍射谱与 1150 °C 的烧结体 XRD 谱相比, 峰形不变, 峰位左移, 且峰高变高。

对比 WU 等^[15]的研究, Ga 含量为 3% 的 GZO 陶瓷无压烧结时, 在 800 °C 开始出现 ZnGa₂O₄ 尖晶石相; 温度超过 1000 °C 后, 开始有 Zn₉Ga₂O₁₂ 反应生成; 温度超过 1200 °C 时, Zn₉Ga₂O₁₂ 大量出现, ZnGa₂O₄ 尖晶石相完全消失。可见, 外加压力使 GZO-3Ga 陶瓷烧结过程中生成 Zn₉Ga₂O₁₂ 相的固相反应温度降低。这一现象在 AZO 陶瓷靶材的热压烧结研究中也有出现^[18-19], 究其原因可能是因为外加压力促进了颗粒间烧结颈的形成, 为元素在低温下扩散提供通道, 导致固相反应可在更低的温度下发生。NAKAMURA 等^[21]研究表明, 经 1350 °C 无压烧结 GZO 陶瓷反应体系中存在 ZnO-ZnGa₂O₄ 的平衡相位关系, 宏观产物可看作是 Zn_xGa₂O_{x+3} (x 为较大的整数) 的化合物。因此, 结合 XRD 分析可知, GZO-3Ga 试样经 1050 °C 热压烧结首先生成 ZnGa₂O₄ 尖晶石相; 烧结温度继续升高, ZnGa₂O₄ 尖晶石相将继续与 ZnO 反应, 形成与 ZnO 共格的复杂化合物 Zn_xGa₂O_{x+3}。由于 Zn_xGa₂O_{x+3} 的晶体结构与 ZnO 接近一致, 其衍射峰与 ZnO 的重合。

2.2 相对密度和导电性

图 2 所示为不同烧结温度下 GZO-3Ga 热压试样的晶粒尺寸、相对密度和电阻率(ZnO 理论密度取 5.61 g/cm³)。如图 2 所示, 经 1050 °C 和 1100 °C 烧结的试样致密化虽未完成, 但相对密度随温度上升由 81.73% 升高到 90.21%, 其电阻率呈下降趋势; 随着烧结温度

的上升, 试样的晶粒尺寸增大, 气孔减少, 同时 Ga 掺入 ZnO 晶格的量增多, 形成的自由载流子增多; 当烧结温度为 1150 °C 时, 试样致密化达到最高值, 相对密度为 95.04%TD, 电阻率达到最低值 9.0 × 10⁻³ Ω·cm; 当烧结温度增加到 1200 °C 时, 试样晶粒尺寸进一步增大, 但由于出现了过烧现象, 试样中的气孔异常长大, 使得电子传输通道截面变小, 试样的相对密度下降, 电阻率变大。

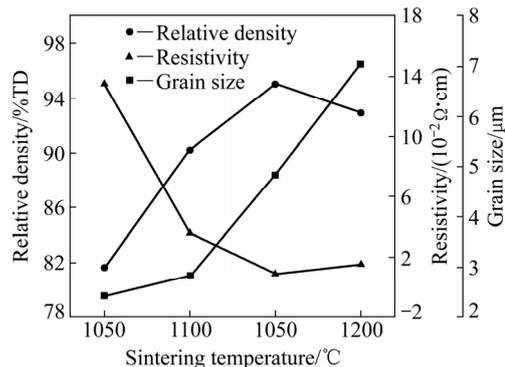


图 2 不同烧结温度下 GZO-3Ga 热压试样的晶粒尺寸、相对密度和电阻率

Fig. 2 Grain sizes, relative density and resistivity of GZO-3Ga hot-pressing samples at different sintering temperatures

2.3 断口形貌分析

图 3 所示为不同热压烧结温度下烧结体断口形貌 ESEM 像。由图 3(a)中可见, 试样经过 1050 °C 烧结, 其粉体颗粒与颗粒之间已经形成了烧结颈, 有少量孔

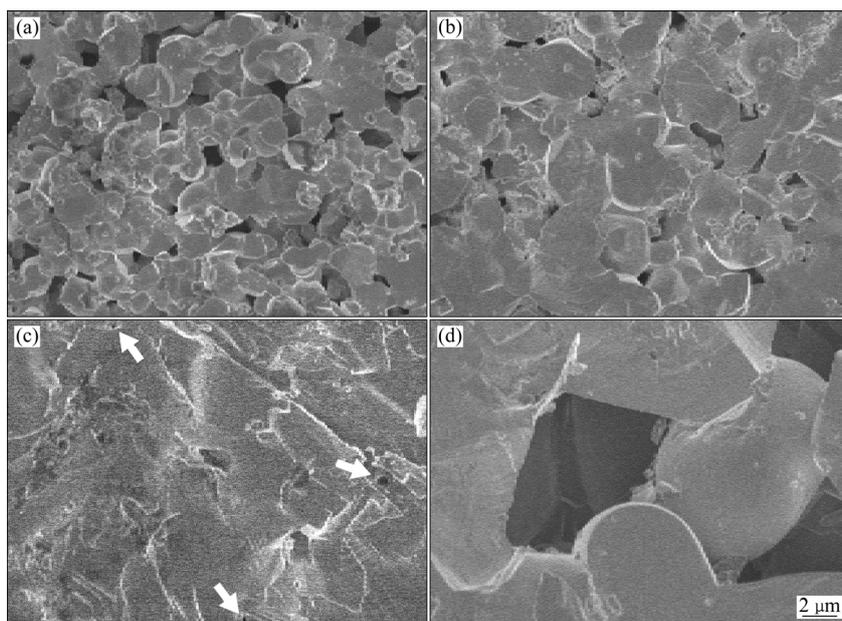


图 3 不同烧结温度烧制的 GZO 试样断口 ESEM 像

Fig. 3 ESEM images showing fracture morphologies of GZO ceramic at different temperatures: (a) 1050 °C; (b) 1100 °C; (c) 1150 °C; (d) 1200 °C

洞开始闭合,这说明此时的试样处于烧结初期阶段结束的时期,此时的颗粒已发生变形和重排,但致密化程度不高。试样断口处的断裂类型为沿晶断裂。由图3(b)可见,1100℃的试样显微组织结构发生了明显地变化,晶粒形成连续的网络结构,其中的孔洞已经完全闭合,形成一个个孤立的气孔,此时断口的断裂类型为沿晶断裂和穿晶断裂共存,可能是试样中的 $ZnGa_2O_4$ 开始溶入 ZnO 形成新的化合物,使晶界强度增强。当烧结温度提升至1150℃时(见图3(c)),烧结致密化已经基本完成,各晶粒紧密排列,有极少量的气孔分布其中。当烧结温度提升到1200℃时(见图3(d)),试样出现了过烧现象。在过高的温度及外加压力的作用下,试样的平均晶粒尺寸变大;另外,由于 ZnO 在高温下 Zn 有很高的蒸汽压,同时可能由于外加压力使烧结气氛中氧分压升高,从而促进了 ZnO 中 Zn 元素的挥发,最终导致气孔长大、晶粒粗化,使烧

结体致密度下降,影响其力学、电学性能。

2.4 元素分布

图4所示为GZO-3Ga热腐蚀试样的二次电子图像、背散射图像和EDS谱。其中图4(a)和(b)所示为1100℃烧结体热腐蚀试样的二次电子和背散射图像,*c*点为 ZnO 晶内的EDS谱,*d*点为三叉晶界处的EDS谱;图4(e)和(f)所示为1150℃烧结体热腐蚀试样的二次电子和背散射图像,*g*点为 ZnO 晶内的EDS谱,*h*点为晶界处的EDS谱。

由图4(b)和(f)可以看出,试样的平均晶粒尺寸在2~7 μm 之间,且试样中没有明显可见的区别于主晶相的区域。从图4(c)和(g)中可看出,试样中 ZnO 晶粒内有Ga元素分布;从图4(d)和(h)可以看出,在 ZnO 的晶界和三叉晶界处存在Ga元素富集区。区别于众多已有报道的AZO陶瓷^[22],GZO陶瓷在较高的烧结温

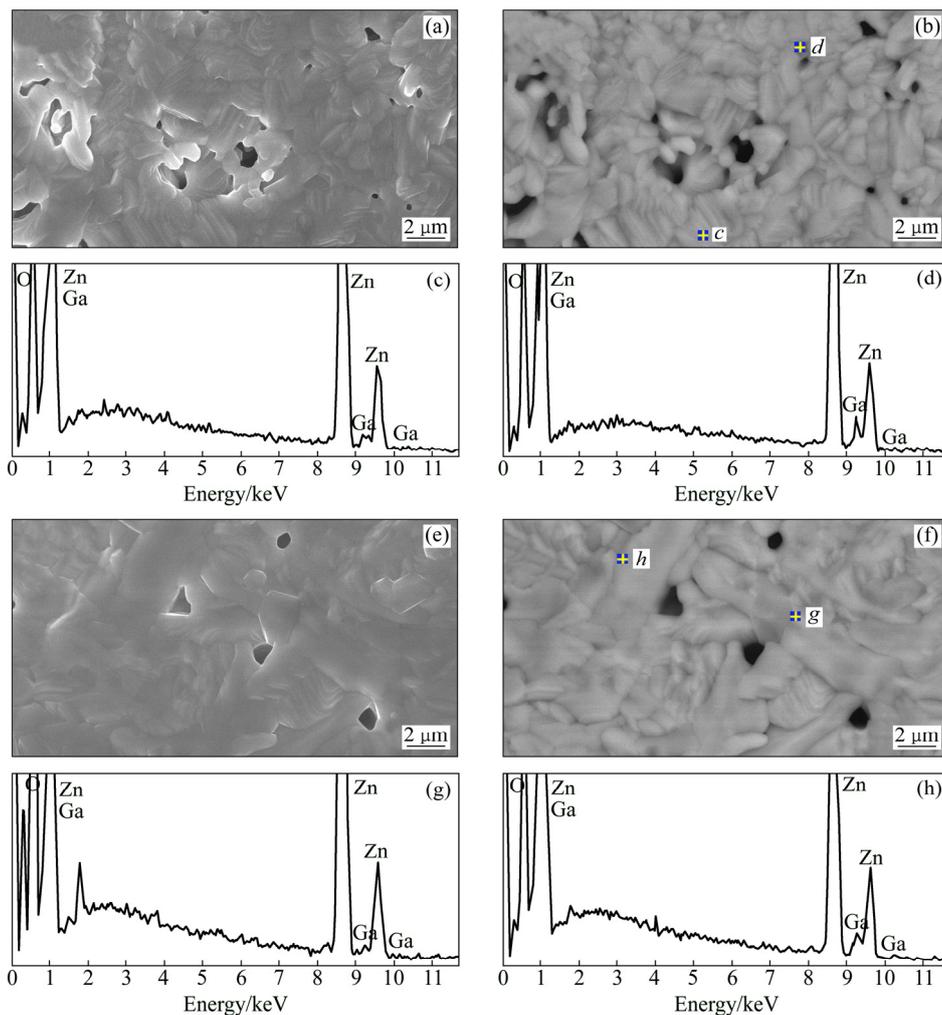


图4 GZO-3Ga热腐蚀试样的SEM像和 ZnO 晶内及Ga富集区EDS谱

Fig. 4 SEM images of thermally etched surface of GZO-3Ga ceramics: (a), (e) Secondary electron mold; (b), (f) Backscattering mold; (c), (g) EDS patterns of ZnO grains; (d), (h) EDS patterns of Ga-rich phases

度时, 原先晶界和三叉晶界处 Ga_2O_3 与 ZnO 反应生成的新相颗粒(尖晶石相)逐渐消失, 最终在 ZnO 显微组织中靠近晶界的区域内形成了 Ga 元素的富集区。综合 XRD 分析与 EDS 能谱分析, 可以认为这与形成和 ZnO 共格的化合物 $\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_{x+3}$ (x 随烧结温度的升高而增大)有关。究其原因, 应该是 Ga 与 Zn 的原子半径相近, 导致 Ga 更容易取代 Zn 在晶格中的位置形成置换替代, 最终形成了与 ZnO 有共格关系的复杂化合物。

此外, 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 试样中的 Ga 富集区, Zn 与 Ga 的摩尔比分别为 24.3:1 和 27.9:1。可见, 随着烧结温度的上升, Ga 富集区中的 Ga 元素所占比例有所下降。结合 XRD 分析认为, 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时, ZnGa_2O_4 尖晶石相与 ZnO 反应生成了 $\text{Zn}_9\text{Ga}_2\text{O}_{12}$, 但该反应还未结束, 在 Ga 富集区中还存在有 ZnGa_2O_4 ; 而在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时, 试样中 ZnGa_2O_4 尖晶石相已经完全与 ZnO 发生固相反应生成了 $\text{Zn}_9\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ 。随着烧结温度的提高, Ga 元素继续向 ZnO 晶粒中扩散, 进一步生成的复杂化合物 $\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_{x+3}$, 即 x 的值随温度的升高而增大。这与 XRD 分析结果相一致。

3 结论

1) GZO 陶瓷在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时生成 ZnGa_2O_4 尖晶石相, 随着烧结温度升高, ZnGa_2O_4 尖晶石相继续与 ZnO 反应, 生成与 ZnO 共格的化合物 $\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_{x+3}$ (x 随烧结温度的升高而增大), 其晶体结构随烧结温度升高逐渐接近于 ZnO 六方纤锌矿结构。

2) 与无压烧结相比, 外加压力有效降低 GZO 陶瓷的烧结温度, GZO-3Ga 陶瓷在热压烧结温度为 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到致密化温度。

3) 在外加压力 18 MPa , 烧结温度 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, GZO-3Ga 陶瓷的相对密度为 95.04% , 电阻率为 $9.0 \times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

REFERENCES

- [1] DAS D, MONDAL P. Low temperature grown ZnO:Ga films with predominant c-axis orientation in wurtzite structure demonstrating high conductance, transmittance and photoluminescence[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(8): 6144–6153.
- [2] WANG Fang-hsing, CHANG Chiao-lu. Effect of substrate temperature on transparent conducting Al and F co-doped ZnO thin films pre-pared by RF magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 370: 83–91.
- [3] WANG Hai-lin, SUN Yi-hua, CHEN Jian, FANG Liang, WANG Lei, YE Lin-long, LI Wei. High performance AZO thin films deposited by RF magnetron sputtering at low temperature[J]. *Recent Patents on Materials Science*. 2015, 8(3): 265–269.
- [4] BIAN Hai-qin, MA Shu-yi, YANG Gui-jin, ZHU Hai-bin, XU Xiao-li, YAN Shao-hui, GAO Ji-ming, ZHANG Zheng-mei. The optical and electrical properties of ZnO:Zr films[J]. *Journal of Alloys and Com-pounds*, 2016, 672: 20–26.
- [5] MAO Cai-ying, FANG Liang, ZHANG Hong, LI Wan-jun, WU Fang, QIN Guo-ping, RUAN Hai-bo, KONG Chun-yang. Effect of B doping on optical, electrical properties and defects of ZnO films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 676: 135–141.
- [6] CHEN Jian, SUN Yi-hua, LÜ Xin, LI De-rong, FANG Liang, WANG Hai-lin, SUN Xiao-hua, HUANG Cai-hua, YU Hai-zhou, FENG Ping. Preparation and characterization of high-transmittance AZO films using RF magnetron sputtering at room temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 1000–1003.
- [7] KUMAR A, DHIMAN P, SINGH M. Effect of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 7918–7923.
- [8] SUN Yi-hua, XIONG Wei-hao, LI Chen-hui. Fabrication of ultrahigh density ZnO- Al_2O_3 ceramic composites by slip casting[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(4): 624–631.
- [9] 王志勇, 彭超群, 王日初, 王小锋, 刘兵. 氧化锌铝陶瓷(AZO)靶材的制备及其电阻性能的测定[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(12): 3341–3347.
- [10] WANG Zhi-yong, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, LIU Bing. Precipitation of Al-doped-ZnO(AZO) ceramic targets and determination of its resistance properties [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(12): 3341–3447.
- [10] 王敏, 吴波, 刘海龙, 黄超然, 付金彪, 赵春风, 吴育锋, 熊远鹏, 周泽友. 常压烧结法制备ZAO靶材及其性质研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 35(4): 708–713.
- [10] WANG Min, WU Bo, LIU Hai-long, WANG Chao-ran, FU Jin-biao, ZHAO Chun-feng, WU Yu-feng, XIONG Yuan-peng, ZHOU Ze-you. Precipitation of Al-doped-ZnO(AZO) ceramic targets and determination of its resistance properties [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*. 2013, 35(4): 708–713.
- [11] NG Z N, CHAN K Y, LOW C Y, KAMARUDDIN S A, SAHDAN M Z. Al and Ga doped ZnO films prepared by a sol-gel spin coating technique[J]. *Ceramics International*, 2015, 41: S254–S258.
- [12] 孙文燕, 王日初, 王小锋, 彭超群. 常压烧结法制备ZnO陶瓷靶材[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1625–1633.
- [12] SUN Wen-yan, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, PENG Chao-qun. Fabrication of ZnO ceramic target by conventional sintering[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 25(6): 1625–1633.
- [13] LIU Jia, ZHANG Wei-jia, SONG Deng-yuan, MA Qiang, ZHANG Lei, ZHANG Hui, MA Xiao-bo, SONG Hai-yang. Gallium-doped zinc oxide targets fabricated by sintering: Impact

- of target quality on sputtered thin film properties[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 27: 1–11.
- [14] LIU Cun-qi, CAI Xue-xian, ZHANG Zhong-jian, GAO Ling, XIAO Chao, SHANG Fu-liang, YANG Hai-tao. Effect of gallium doping on the properties of GZO target[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 779/780: 363–367.
- [15] WU Ming-Wei, LAI Pang-Hsin, HONG Chia-Hong, CHOU Fang-Cheng. The sintering behavior, microstructure, and electrical properties of gallium-doped zinc oxide ceramic targets[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(15): 3715–3722.
- [16] JANG M S, RYU M K, YOON M H, LEE S H, KIM H K, ONODERA A, KOJIMA S. A study on the Raman spectra of Al-doped and Ga-doped ZnO ceramics[J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(3): 651–657.
- [17] 白雪, 王明星, 储茂友, 张碧田, 段华英, 石志霞, 孙静, 韩沧. AZO靶材热压致密化及Al元素扩散研究[J]. *粉末冶金技术*, 2012, 30(6): 420–427.
- BAI Xue, WANG Xing-ming, CHU Mao-you, ZHANG Bi-tian, DUAN Hua-ying, SHI Zhi-xia, SUN Jing, HAN Cang. Study of the hot-pressing densification process of AZO target and the diffusion behavior of Al element[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2012, 30(6): 420–427.
- [18] 王明星, 白雪, 段华英, 孙静, 卢世刚, 黄松涛. AZO热压靶材的制备及性能表征研究[J]. *稀有金属*, 2011, 35(3): 398–403.
- WANG Xing-ming, BAI Xue, DUAN Hua-ying, SUN Jing, LU Shi-gang, HUANG Song-tao. Preparation and characterization of hot pressing AZO sputter target[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2011, 35(3): 398–403.
- [19] WANG Xing-ming, BAI Xue, DUAN Hua-ying, SHI Zhi-xia, SUN Jing, LU Shi-gang, HUANG Song-tao. Preparation of Al-doped ZnO sputter target by hot pressing[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(7): 1550–1556.
- [20] MENDELSON M I. Average grain size in polycrystalline ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1969, 52(8): 443–446.
- [21] NAKAMURA M, KIMIZUKA N, MOHRI T. The phase relations in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{ZnO}_4\text{-ZnO}$ system at 1350 °C[J]. *Journal of Solid State Chemistry*. 1991, 93(2): 298–315.
- [22] SUN Yi-hua, XIONG Wei-hao, LI Chen-hui, YUAN Lu. Effect of dispersant concentration on preparation of an ultrahigh Density $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ target by slip casting[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(9): 2168–2171.

Densification and solid phase reaction of gallium-doped zinc oxide ceramic prepared by hot-pressing

YE Lin-long^{1,2}, SUN Yi-hua¹, FANG Liang¹, CHEN Xin-zhi¹, CHANG Bao-cheng², CHENG Zhi-min¹

(1. Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Crystalline and Energy Conversion Materials, College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;
2. New Future Information Industry Co., Ltd., Beihai 536000, China)

Abstract: Gallium-doped zinc oxide ceramic (GZO) was prepared by hot-pressing using 97% ZnO and 3% Ga₂O₃ mixture powder as raw materials. The phase structure was measured by X-ray diffraction. The microstructure of ceramic was observed by SEM. The density of ceramic was measured by Archimedes method. The electrical property of ceramic was investigated by four-point probe method. The results show that sintering temperature is reduced effectively by external pressure during sintering. With increasing sintering temperature, the relative density increases and electrical resistivity decreases at 18 MPa. The maximum relative density and the lowest resistivity of ceramic are achieved at 1150 °C. The density and electrical conductivity decreases as temperature rising above 1150 °C, due to grain coarsening and Zn volatilization caused by porosity growth. In addition, ZnGa₂O₄ cubic spinel phase is synthesized by solid-phase reaction of Ga₂O₃ and ZnO at 1050 °C. As the temperature further increases, ZnGa₂O₄ reacts with ZnO to form Zn_xGa₂O_{x+3} which has coherent relation with hexagonal wurtzite structure of ZnO, while x rises with temperature increasing, the structure of the complex compounds become more similar to that of ZnO.

Keywords: GZO ceramic; hot-pressing; sintering temperature; densification; solid-phase reaction

Foundation item: Project(61604087) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-05-08; **Accepted date:** 2017-07-26

Corresponding author: SUN Yi-hua; Tel: +86-13872496451; E-mail: sunyihua316181@163.com

(编辑 何学锋)