УДК 666.65

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-2-57-63

А.Х. Абдуев¹, А.Ш. Асваров^{1, 2}, А.К. Ахмедов¹, К.Ш. Рабаданов², Р.М. Эмиров³

Влияние добавки Li_2CO_3 на микроструктуру керамики ZnO

¹ Институт физики Дагестанского научного центра РАН; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. Ярагского, 94; cht-if-ran@mail.ru;

² Дагестанский научный центр РАН, Аналитический центр коллективного пользования, Россия, 367025, ул. М. Гаджиева, 45;

³ Дагестанский государственный университет, Россия, 367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а.

Исследованы свойства керамики, синтезированной из смесей порошков $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ методом искрового плазменного синтеза при температуре 900 °С и давлении 50 МПа. Спекание оксида цинка в присутствии Li_2CO_3 при температуре около 900 °С сопровождается существенным ростом размеров зерен. На основе анализа спектров XRD и КР показано, что синтезированная керамика содержит в своем составе зерна ZnO , легированного литием, и самостоятельную кристаллическую фазу Li_2CO_3 на межзеренных границах. Показано, что спекание керамики $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ происходит с участием формирующейся на границах зерен жидкой фазы Li_2CO_3 , способствующей существенному увеличению скорости роста зерен и уплотнения керамики. Проанализировано поведения лития в зависимости от скорости охлаждения образцов.

Ключевые слова: керамика, оксид цинка, карбонат лития, спекание, микроструктура.

Введение

Значительный интерес к легированию оксида цинка литием обусловлен тем, что на его основе пытаются получить материалы с р-типом проводимости (см., напр., [1]). Ряд работ посвящен изучению механизма влияния лития на структуру, люминесцентные и электрические свойства оксида цинка [2, 3].

Однако интерпретация полученных результатов различными исследовательскими группами существенно различается. Это связано в первую очередь с различиями в технологии синтеза образцов. Следует принять во внимание, что внесение лития в состав пресс-порошка в виде оксида или различных солей может приводить к формированию на межзеренных границах термически стабильных фаз, затрудняющих точное определение содержания лития внутри зерен. Эти фазы (Li_2O , Li_2CO_3) оказывают также существенное влияние и на процессы спекания керамики.

В то же время определенный интерес представляет исследование влияние лития на процессы спекания керамики оксида цинка. В частности, в [4] показано, что внесение небольшого количества Li (1 ат.%) в состав порошка оксида цинка приводит к увеличению плотности керамики ZnO , полученной методом горячего прессования. Напротив, в ряде работ отмечается, что сегрегация лития на МЗГ при увеличении уровня легирования приводит к снижению структурного совершенства ZnO и уменьшению энергии активации проводимости в слоях ZnO:Li при содержании лития выше 0.5 % в результате сегрегации лития на границы зерен [5]. Кроме того, известно, что локализация

лития в тонких пленках ZnO существенным образом зависит от температуры синтеза и скорости остывания [2].

В настоящей работе рассматриваются процессы спекания керамики в системе $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$. Для установления особенностей локализации лития в керамике $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ и его влияния на процессы спекания в настоящей работе проведен сравнительный рентгеноструктурный и SEM анализ образцов с различным содержанием карбоната лития, подвергнутых предварительному нагреву до 650°C , выдержке на этой температуре в течение 30 минут и последующему охлаждению, проведенному с различной скоростью.

Эксперимент

В качестве исходных образцов взяты таблетки $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ (содержание Li_2CO_3 0, 2 и 4 мол. %) диаметром 25 мм и толщиной 4 мм, полученные методом искрового плазменного синтеза при давлении 50 МПа и температуре 900°C . Скорость выхода на режим составляла 100 град/мин, а время спекания – 3 минуты.

Для установления особенностей локализации лития в керамике $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ и его влияния на процессы спекания в настоящей работе проведен дополнительный отжиг образцов в трубчатой печи в инертной атмосфере (Ar) при 650°C в течение 30 минут с последующим охлаждением, проведенным с различной скоростью:

- в режиме медленного охлаждения, температура образцов снижалась до 30°C со скоростью 100 град/час.

- в режиме быстрого остывания, охлаждение проводилось в течение 10 секунд путем интенсивного обдува образца парами жидкого азота.

Морфология сколов керамических образцов исследовалась с использованием растрового электронного микроскопа (SEM Leo-1450, Карл Цейс, Германия). Для проведения рентгеноструктурного анализа был задействован дифрактометр Empyrean (PANalytical B.V., Нидерланды) с источником рентгеновского излучения $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$. Спектры комбинационного рассеяния керамик были получены на конфокальном КР-микроскопе Senterra (Bruker, Германия) при лазерном возбуждении ($\lambda = 532 \text{ нм}$, мощность лазера 20 мВт).

Результаты

На рис. 1 показаны микрофотографии сколов керамики $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ с различным содержанием лития после процесса термообработки и охлаждения с различной скоростью. Данные SEM показывают, что внесение карбоната лития в оксид цинка способствует росту размеров зерен, а также, что при переходе от быстрого охлаждения к медленному наблюдается увеличение размеров зерен в образцах керамики, содержащей карбонат лития, в то время как размеры зерен для керамики нелегированного оксида цинка остаются практически неизменными. Поскольку процесс синтеза образцов керамик методом искрового плазменного синтеза характеризуется кратковременным тепловым воздействием, а время выдержки при максимальной температуре в ходе последующего отжига образцов в наших экспериментах составляло 30 минут, то медленное охлаждение заметно увеличивало общее время спекания, что и приводило к увеличению размеров зерен в образцах $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ при медленном охлаждении по сравнению со случаем быстрого охлаждения.

Рис. 1. Микрофотографии сколов керамики ZnO и $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ после термообработки и охлаждения с различной скоростью

Таблица 1. Зависимость размеров зерен и плотности керамик ZnO и $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ от скорости охлаждения образцов

Образец	Быстрое охлаждение			Медленное охлаждение		
	ZnO	$\text{ZnO} - 2 \text{ мол. \% Li}_2\text{CO}_3$	$\text{ZnO} - 4 \text{ мол. \% Li}_2\text{CO}_3$	ZnO	$\text{ZnO} - 2 \text{ мол. \% Li}_2\text{CO}_3$	$\text{ZnO} - 4 \text{ мол. \% Li}_2\text{CO}_3$
Размер зерен, мкм	1,85	3,18	3,08	1,87	5,34	4,47
Плотность, г/см ³	5,44	5,48	5,53	5,45	5,59	5,59

В таблице 1 приведены данные по среднему размеру зерен керамики, полученных из данных SEM исследований, и плотности керамики, измеренной методом гидростатического взвешивания. При внесении в состав керамики 2 мол. % Li_2CO_3 и медленном охлаждении происходит относительное увеличение размеров зерен более, чем в 2,5 раза. Дальнейшее увеличение содержания Li_2CO_3 до 4 % приводит к уменьшению размеров зерен. Измерения плотности керамики показали, что с увеличением содержания лития плотность керамики растет, а также, что при медленном режиме охлаждения плотность керамических образцов системы $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ заметно выше, чем в случае быстрого охлаждения.

Рис. 2. XRD спектры образцов керамики нелегированного ZnO (а) и керамики ZnO с различным уровнем содержания Li_2CO_3 после термообработки и охлаждения с различной скоростью (в–г); б – штрих-диаграммы ZnO и Li_2CO_3 согласно каталогу дифрактограмм ICSD

На рис. 2 приведены дифрактограммы нелегированной керамики ZnO и керамики ZnO– Li_2CO_3 с различными уровнями легирования и различными скоростями охлаждения. Можно видеть, что внесение карбоната лития не приводит к образованию новых фаз. В системе ZnO– Li_2CO_3 наряду с рефлексами соответствующими фазе ZnO со структурой вюрцита (ICSD № 98-006-5120) обнаруживается ряд слабых рефлексов, идентифицируемых по базе данных ICSD как фаза Li_2CO_3 . При медленном охлаждении интенсивность рефлексов фазы Li_2CO_3 снижается, что может свидетельствовать о частичном разложении до оксида лития. Известно, что температура плавления Li_2CO_3 составляет $618,7^\circ\text{C}$, а разложения – $800\text{--}1270^\circ\text{C}$. При этом эффективность разложения существенно снижается при обработке в открытой атмосфере [6]. Наличие рефлексов Li_2CO_3 в дифрактограммах керамики ZnO– Li_2CO_3 позволяет заключить, что процесс спекания керамики происходил в условиях наличия жидкой фазы на границах зерен. Мы полагаем, что формирование жидкой фазы карбоната лития на межзеренных границах при температуре спекания керамики оказывает существенное влияние на меха-

низм спекания. Влияние наличия жидкой фазы на границах зерен на процессы спекания керамики ZnO показано в работе [7]. Наблюдаемое на микрофотографиях (рис. 1) увеличение среднего размера зерен в керамиках $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ относительно керамики нелегированного ZnO объясняется присутствием жидкой фазы Li_2CO_3 при синтезе и последующем отжиге.

Рис. 3. Трансформация параметров кристаллической решетки ZnO после термообработки в инертной атмосфере в зависимости от содержания лития в образцах и скорости их охлаждения

На рис. 3 приведена диаграмма зависимости параметров c и a кристаллической решетки ZnO от количества карбоната лития, вносимого в состав исходных смесей. Наблюдаемое значительное изменение параметра кристаллической решетки c при термообработке керамических образцов при 650°C может быть обусловлено снятием механических напряжений, формируемых в керамиках при искровом плазменном синтезе, а также различием величин ионных радиусов атомов Zn и Li , формированием сложных комплексов (например, $\text{Li}_{\text{Zn}}-\text{Li}_i$) [8–10]. Согласно [11] уменьшение параметра a вызвано замещением цинка (ионный радиус $0,074$ нм) в узлах решетки литием с его малым ионным радиусом ($0,060$ нм), а увеличение – содержанием лития в междоузлиях. Наблюдаемое в нашем случае уменьшение параметра a с ростом количества Li_2CO_3 и длительности процесса охлаждения может быть обусловлено ростом концентрации дефектов замещения Li_{Zn} .

Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния выявило следующие закономерности: интенсивность колебательных мод оксида цинка мало чувствительна к режимам охлаждения в случае нелегированного ZnO ; в системе $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ при медленном охлаждении интенсивность мод ZnO и Li_2CO_3 значительно ниже, чем при быстром охлаждении. Такое поведение можно объяснить увеличением степени дефектности кристаллической решетки ZnO за счет встраивания лития в узлы (Li_{Zn}) и междоузлия (Li_i) и большей степенью разложения карбоната лития при охлаждении термообработанных образцов в режиме медленного охлаждения.

Выводы

Результаты выполненных исследований показывают, что внесение в состав керамики оксида цинка карбоната лития приводит как к легированию зерен ZnO литием, так и к интенсификации процессов спекания, обусловленной формированием на границах зерен жидкой фазы. При этом керамика $\text{ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ имеет двухфазную структуру, образованную зернами ZnO:Li и межзеренной кристаллической фазой Li_2CO_3 .

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-07-00469, 16-07-00503 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

Литература

1. Wardle M.G., Goss J.P., Briddon P.R. Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – P. 155205.
2. Khomenkova L., Kushnirenko V., Osipenok M., Avramenko K., Polishchuk Y., Markevich I., Strelchuk V., Kladko V., Borkovska L. and Kryshtab T. Effect of Li-doping on Photoluminescence of Screen-printed Zinc Oxide Films // *MRS Proceedings.* – 2015. – Vol. 1766. – P. 167–177.
3. Tseng Y.-C., Lin Y.-J., Chang H.-C., Chen Y.-H., Liu C.J., Zou Y.-Y. Dependence of luminescent properties and crystal structure of Li-doped ZnO nanoparticles upon Li content // *Journal of Luminescence.* – 2012. – Vol. 132. – P. 1896–1899.
4. Moriyoshi Y., Shirasaki Sh., Lee E.S., Takahashi K., Isobe M., Tsutsumi M. Segregation of Li_2O at the Grain Boundaries of Zinc Oxide // *Journal of The American Ceramic Society.* – 1978. – Vol. 61. – P. 183–184.
5. Chiu K.-Ch., Wu Y.-H. Impedance spectroscopy analysis of p type Li doped ZnO thin film effect // *Advanced Materials Research.* – 2012. – Vol. 415–417. – P. 1925–1932.
6. Тимошевский А.Н., Кталхерман М.Г., Емелькина В.А., Позднякова Б.А., Замятин А.П. Высокотемпературное разложение карбоната лития при атмосферном давлении // *Теплофизика высоких температур.* – 2008. – Т. 46. – С. 457–465.
7. Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Зобов Е.М., Зобов М.Е., Крамынин С.П. Мишени на основе ZnO для магнетронного формирования прозрачных электродов // *Вестник ДНЦ РАН.* – 2014. – Вып. 53. – С. 22–29.
8. Ruankham P., Sagawa T., Sakaguchi H., Yoshikawa S. Vertically aligned ZnO nanorods doped with lithium for polymer solar cells: defect related photovoltaic properties // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 9710–9715.
9. Bagheri N., Majles Ara M.H., Ghazyani N. Characterization and doping effects study of high hole concentration Li-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2016. – Vol. 27. – P. 1293–1298.
10. Salama A.H., Hammad F.F. Electrical properties of Li-doped p-type ZnO ceramics // *Journal of Materials Science & Technology.* – 2009. – Vol. 25. – P. 314–318.
11. Shanmugan S., Mohamed Mustaqim A.B., Mutharasu D. Structural parameters analysis of Mg doped ZnO nanoparticles for various Mg concentrations // *International Journal of Engineering Trends and Technology.* – 2015. – Vol. 28. – P. 27–34.

Поступила в редакцию 15 февраля 2018 г.

UDC 666.65

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-2-57-63

The effect of the Li_2CO_3 addition of on the microstructure of ZnO ceramics

A.Kh. Abduev¹, A.Sh. Asvarov^{1,2}, A.K. Akhmedov¹, K.Sh. Rabadanov², R.M. Emirov³

¹ Institute of Physics, Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragskiy st., 94; cht-if-ran@mail.ru;

² Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Analytical Center of Collective Use; Russia, 367025, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 45;

³ Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; aderron@mail.ru.

The properties of ceramics synthesized from mixtures of ZnO– Li_2CO_3 powders by the spark plasma synthesis method at a temperature of 900 °C and a pressure of 50 MPa are investigated. The presence of Li_2CO_3 in the powder mixture during spark plasma sintering leads to the growth of ZnO grains. The analysis of the XRD and Raman scattering data has shown that synthesized ceramics contains Li doped ZnO grains, and an crystalline phase of Li_2CO_3 at grain boundaries. Sintering of ZnO– Li_2CO_3 ceramics occurs with the participation of the liquid phase of Li_2CO_3 , which contributes to a significant increase in the grain size and physical density of ceramics. The behavior of lithium is analyzed as a function of the cooling rate of the heat-treated samples.

Keywords: *ceramics, zinc oxide, lithium carbonate, sintering, microstructure.*

Received 15 February, 2018