



透明导电材料 Cd_2SnO_4 的 制备 II—热压烧结

白雪* 王星明 储茂友 张碧田 段华英 石志霞 孙静 韩沧

(北京有色金属研究总院稀有金属与冶金材料研究所, 北京 100088)

摘 要: 将 2:1 摩尔比的 CdO 与 SnO_2 混合粉体进行原位热压烧结, 制备 Cd_2SnO_4 。采用 XRD 衍射仪、四探针电阻测试仪和扫描电镜, 分析热压气氛, Sb 掺杂元素以及热处理工艺对 Cd_2SnO_4 靶材的物相结构和导电性能的影响。结果表明: 900 °C 原位热压烧结时, 由于温度低, 扩散反应发生不完全, 生成部分 Cd_2SnO_4 化合物, 少量 Cd 和 Sn 元素仍以氧化物的形式存在, 未出现第二相 CdSnO_3 ; 氩气烧结比真空烧结更有利于扩散和化合反应发生; 掺杂 1% (质量分数) Sb 元素的靶材电阻率降低至 $0.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。高温退火热处理时扩散反应得以继续, 靶材中 Cd_2SnO_4 含量有明显增加。为了克服原位热压温度和保温时间的限制所引起的化合反应不完全, 优化热压工艺如下: 采用单相 Cd_2SnO_4 复合粉体为原料, 热压温度为 1050 °C, 保温时间 2 小时, 所得靶材均匀且晶粒细小, 致密度达到 92%, 电阻率低至 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 第二相 CdSnO_3 含量低于 2%, 满足了镀膜用 Cd_2SnO_4 靶材的性能要求。

关键词: Cd_2SnO_4 ; 靶材; 热压烧结;

Study about the preparation of transparent conductive material Cd_2SnO_4 II—Hot pressing

Bai Xue, Wang Xingming, Chu Maoyou, Zhang Bitian, Duan Huaying, Shi Zhixia, Sun Jing, Han Cang

(Rare Metal and Metallurgical Materials Research Institute,
General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: In-situ hot pressing experiments were conducted at 900 °C using 2:1 proportion of CdO and SnO_2 powder as mixed raw material. Study about the influence of hot pressing atmosphere, Sb element doping and heat treatment on structural evolution of Cd_2SnO_4 target and resistivity was carried out by using XRD diffraction, four-probe resistance tester and scanning electron microscope. The results are as follows: Under 900 °C in-situ hot pressing, the diffusion reaction occurs incompletely because of the low temperature, most of Cd_2SnO_4 are generated but a small amount of Cd and Sn elements exist as oxides and the second phase CdSnO_3 does not appear. Compared to the vacuum hot-pressing, Argon atmosphere hot-pressing is more conducive to the proliferation and compounds react. The resistivity of target which doped with 1wt% Sb elements decreases to $0.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. At high temperature annealing, the diffusion reaction continues and the content of Cd_2SnO_4 increase significantly. Based on the above results, due to limitations of temperature and holding time in situ hot-pressing, the combination reaction is not complete. So the optimization hot pressing process is as follows: The raw material is Cd_2SnO_4 composite powder of single phase; Hot-pressing temperature is 1050 °C; Holding time is 2 hours. The resulting target which the relative density is 92% has uniform structure, fine grain and low resistivity about $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. The content of second phase CdSnO_3 is less than 2wt%. The prepared Cd_2SnO_4 target meets the need of performance requirements.

Key words: Cd_2SnO_4 ; target; hot pressing

* 白雪 (1986 -), 女, 工程师, 硕士, E-mail: baixue1986@163.com

收稿日期: 2014 - 11 - 26

Cd_2SnO_4 透明导电薄膜应用广泛,在透明电极和薄膜电池领域中有明显优势^[1-6]。靶材作为溅射薄膜的原材料,其性能对溅射工艺参数控制以及镀膜性能有重要的影响,高质量且性能稳定的靶材是得到产业化优质薄膜的前提。

靶材的制备方法常见的有无压烧结和热压。无压烧结需要较高的温度和长保温时间保温才能制备出高密度的靶材。热压是指在烧结过程中施加一定的压力促进材料流动,重排与致密化。其特点是通过在烧结过程中施加外压力促进致密化过程,同时减少晶粒生长而得到细晶粒的陶瓷材料。热压广泛应用于透明陶瓷的制备^[7]。

根据透明导电 Cd_2SnO_4 靶材的固相烧结研究中无压烧结试验的结果,温度超过 1 150 ℃时会生成大量第二相 CdSnO_3 ,从而破坏了靶材物相结构的单一性,于是 Cd_2SnO_4 靶材热压烧结规律的研究很有必要。热压与常压烧结相比,二者在烧结机理上相同,但热压更有利于扩散的进行,致密化速率加快,且所需的温度较低,时间较短。

评价靶材性能的因素主要包括靶材的密度,晶粒度,物相结构,电阻率,均匀性等。目前,国内外对靶材的相结构演变的研究甚少^[8-10]。

Cd_2SnO_4 透明导电靶材的结构演变存在于原料制备过程与热压致密化过程中^[11]。原位热压是指使用两种及以上原料充分混合后直接放置于热压炉内缓慢升高温度并同时施加压力,通过扩散和化学反应得到所需求的化合物靶材。原位热压的结构演变比较复杂,在烧结过程中,两个颗粒之间或一个颗粒与一个晶体坯块之间的共同界面的形成,是通过下述机理中的一种或者几种的组合来达到的:即粘滞流动与塑性流动,蒸发和凝聚,体积扩散和表面扩散^[12]。

采用复合粉体原料也可以制备出 Cd_2SnO_4 靶材,此时所采用的原料是经过化合反应得到的 Cd_2SnO_4 单相粉体,其结构演化相对比较简单。因此,本文首先利用 CdO 和 SnO_2 粉体为原料,在不同的热压气氛下进行原位热压试验,研究热压气氛, Sb 掺杂元素以及热处理工艺对 Cd_2SnO_4 靶材的物相结构和导电性能的影响。根据试验结果,再采用已经研制出的 Cd_2SnO_4 单相粉体,在优化的热压工艺下制备出结构,致密度,电阻率,均匀性达到要求的 Cd_2SnO_4 靶材。

1 试验

以高纯 CdO 和 SnO_2 粉体为原料,以化学计量比 2:1充分混合均匀后进行下述试验:

(1)将混合粉体置于热压炉模具内,分别在真空和充氩的气氛下,在 900 ℃进行原位热压试验,保温时间 2 小时,模具直径 85 mm,压力 10 MPa,分析热压气氛以及烧结温度对 Cd_2SnO_4 靶材结构演化的影响。

(2)在混合粉体中加入 1% (质量分数)的 Sb 元素,充分混合均匀后置于热压炉模具内,在上述相同的参数下进行原位热压试验,分析掺杂对靶材导电性的影响。

将步骤(1)所得靶材在 1 150 ℃下退火,升温速率 100 ℃/小时,保温时间 2 小时,分析退火过程中的物相含量变化。

采用自制的 Cd_2SnO_4 单相化合物粉体为原料,在温度 1 050 ℃,压力 15 MPa,保温时间 2 小时的优化工艺参数下制备 Cd_2SnO_4 靶材。

采用 XRD 衍射仪分析材料的物相组成(日本理学 D/max 2500);采用清华大学分析室的 XRD 分析软件计算第二相的含量;采用广州半导体研究所生产的四探针电阻率测试仪测量电阻率(SDY-4型);采用扫描电镜观察靶材微观形貌(JSM-6510,日本电子)。

2 结果与讨论

2.1 900 ℃原位热压结构演化

在烧结过程中颗粒之间生长颈长的根本原因是在颈部附近出现了空位浓度梯度。空位浓度梯度的出现的原因是颈部弯曲的固-气表面受到本征 Laplace 应力的作用,在颈部附近产生拉应力或压应力,影响了空位形成能,导致颈部,颗粒凸表面和颗粒内部空位浓度不一样形成梯度。空位在这个梯度的驱动下由颈部流向颗粒表面和内部,空位的流动实际上是原子的流动^[13-15]。因此,上述过程也就是原子由颗粒表面和内部向颈部扩散的过程。于是温度越高,压力越大,扩散反应越快,原子的流动性增强,才能促进化合反应得到所需的化合物。

图 1 和图 2 分别是真空和保护性氩气气氛下热压靶材的 XRD 物相分析结果(化学计量比 2:1)。

由图 1 和图 2 可以看出,900 ℃的原位热压试验所制备靶材的物相组成为 Cd_2SnO_4 , CdO 和 SnO_2 ,

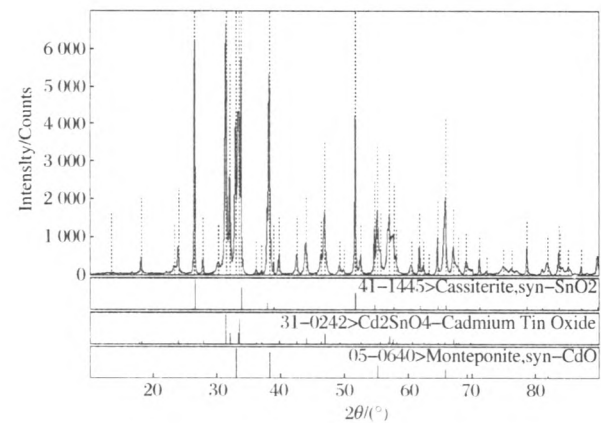


图 1 900 °C 真空热压烧结 XRD 分析结果
Fig. 1 The XRD pattern of the sample at 900 °C hot-pressing under vacuum conditions

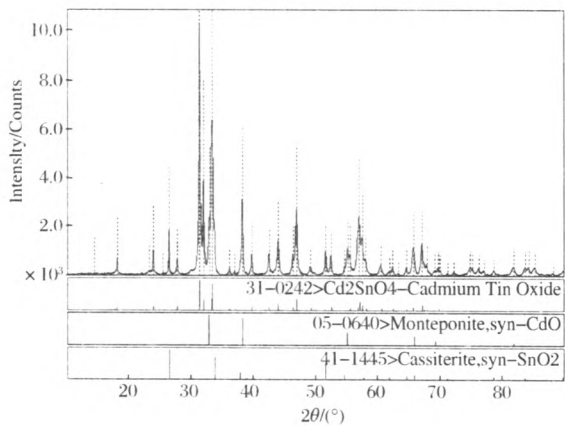
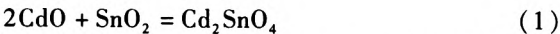


图 2 900 °C 充氩热压烧结 XRD 分析结果
Fig. 2 The XRD pattern of the sample at 900 °C hot-pressing under argon atmosphere

未出现化合物 CdSnO_3 。分析原因是在反应物 $n(\text{CdO}):n(\text{SnO}_2)=2:1$ 的配比下,发生如下化学反应:



由于温度低,保温时间较短,反应物并没有完全参加反应,在生成大量 Cd_2SnO_4 的同时,较多的 Cd 元素和 Sn 元素依然以氧化物的形式存在于靶材中。根据前期固相烧结试验结果,在温度低于 1 050 °C 并且摩尔比为 2:1 的环境体系下,无法生成第三相 CdSnO_3 。

2.2 热压气氛,Sb 元素掺杂对结构演化及导电性的影响

图 3 是不同热压气氛和 Sb 元素掺杂下 Cd_2SnO_4 含量的对比,其中 RZ-代表真空热压,R 代表热

压,-Sb 代表掺杂 Sb 元素。

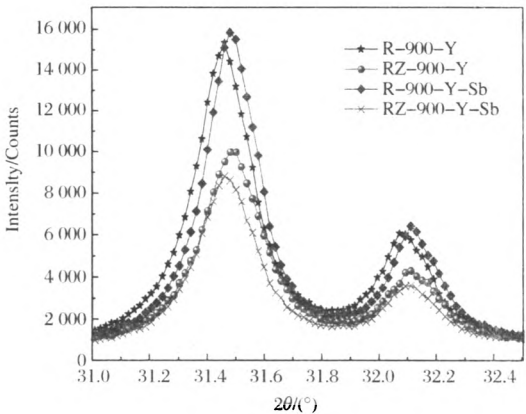


图 3 900 °C 真空和充氩气热压靶材 Cd_2SnO_4 的特征
Fig. 3 Diffraction peak details of Cd_2SnO_4 at 900 °C hot-pressing under vacuum and argon atmosphere conditions

由图 3 可以看出,掺杂 Sb 元素对 Cd_2SnO_4 主相含量没有太大的影响。但是真空烧结靶材的 Cd_2SnO_4 主相含量明显低于氩气烧结。由此说明,在惰性气体气氛下,能促进热压合成 Cd_2SnO_4 反应的发生,有效提高主相含量。

图 4 和图 5 是反应物 CdO 和 SnO_2 特征峰的变化规律,从反应物的方向证实了,真空气氛下未发生反应的 CdO 和 SnO_2 较多。

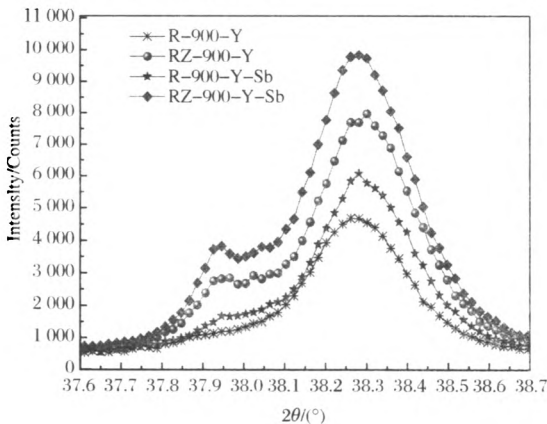


图 4 900 °C 真空和充氩气热压烧结 CdO 的特征峰变化
Fig. 4 Diffraction peak details of CdO at 900 °C hot-pressing under vacuum and argon atmosphere conditions

根据四探针的测试结果,在氩气气氛下热压,掺杂 Sb 元素靶材的电阻率为: $0.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;未掺杂的热压靶材电阻率为: $0.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由此可见,掺杂 Sb 元素的热压靶材电阻率有略微降低。

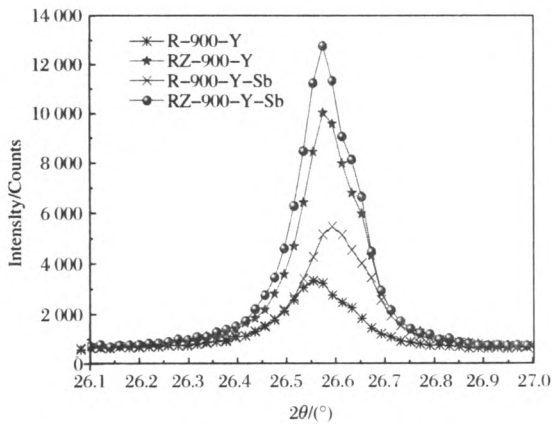


图5 900 °C 真空和充氢气热压烧结 SnO₂ 的特征峰对比

Fig. 5 Diffraction peak details of SnO₂ at 900 °C hot-pressing under vacuum and argon atmosphere conditions

2.3 退火工艺与结构演化

将 900 °C 热压靶材在 1 150 °C 下退火,升温速率 100 °C/小时,保温时间 2 小时。

在退火的过程中,温度缓慢升高,扩散反应继续发生,由于与环境中的空气接触,可以补偿在热压过程中造成的失氧,从而提高靶材的均匀性。随着温度的进一步提高,没有参加反应的 CdO 和 SnO₂ 继续化合生成 Cd₂SnO₄。如图 6 所示,经过高温退火的靶材主相含量有明显增加。

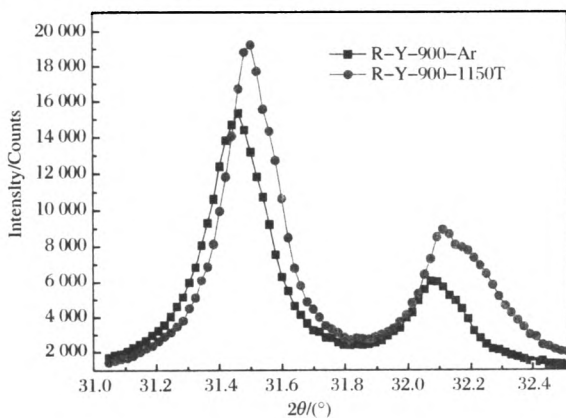


图6 热压靶材退火前后 Cd₂SnO₄ 特征峰的变化

Fig. 6 Diffraction peak details of Cd₂SnO₄ before and after annealing of hot-pressing targets

2.4 采用复合粉体的优化热压工艺

由以上试验结果可知,原位热压对粉体粒度以及热压温度和保温时间有很高的要求,较低的温度和短时间的保温不能使扩散反应发生完全。于是采用复合粉体和优化的热压工艺更容易获得满足性能

要求的 Cd₂SnO₄ 靶材。

根据《透明导电材料 Cd₂SnO₄ 的制备 I-固相烧结制备原料粉体》所研发的原料制备方法,将化学计量比的 CdO 和 SnO₂ 粉体充分混合均匀后在 1000 °C 高温中煅烧 2 ~ 3 小时即可得到单相均匀的 Cd₂SnO₄ 粉体。根据 Cd₂SnO₄ 主相含量随温度的变化规律,采用自制 Cd₂SnO₄ 复合粉体,选择热压温度为 1050 °C,压力 10 MPa,保温时间 2 ~ 3 小时制备 Cd₂SnO₄ 靶材。靶材物相分析结果如图 7。

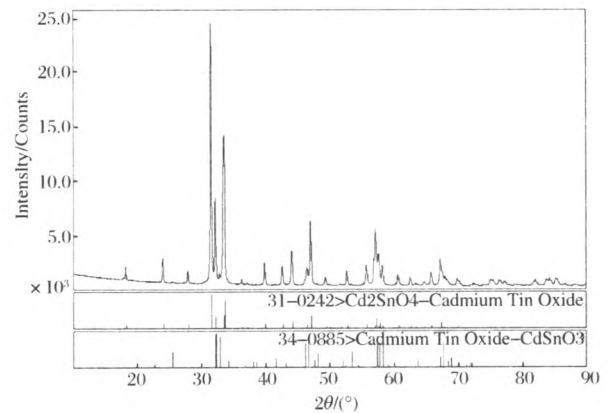


图7 优化热压 Cd₂SnO₄ 靶材的 XRD 分析结果图

Fig. 7 The XRD pattern of optimized hot-pressing Cd₂SnO₄

由图 7 可以看出,靶材主相为 Cd₂SnO₄, 含有少量第二相 CdSnO₃ (计算含量 < 2%)。

图 8 是优化热压工艺和前期热压试验所得靶材 Cd₂SnO₄ 主相含量的对比:

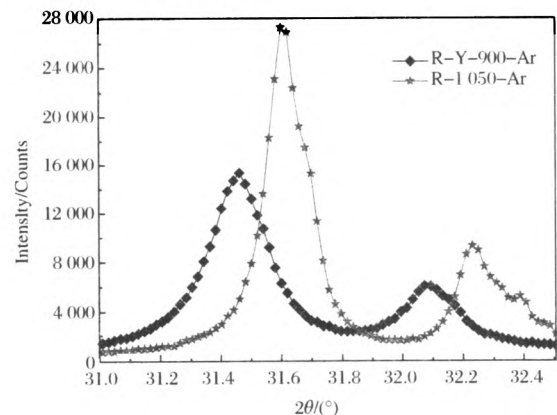


图8 优化热压工艺和 900 °C 原位热压 Cd₂SnO₄ 特征峰

Fig. 8 Diffraction peak details of Cd₂SnO₄ by optimized hot-pressing and In-situ hot pressing

图8表明,采用复合 Cd_2SnO_4 粉体和优化的热压工艺所制备的靶材 Cd_2SnO_4 主相含量明显增加。

2.5 优化热压工艺制备 Cd_2SnO_4 靶材的性能表征

采用阿基米德法测试靶材的致密度为92%;四探针测试靶材的电阻率为 $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。经过对比发现,原位热压制备靶材的电阻率为 $0.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,掺杂 Sb 元素靶材的电阻率为 $0.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,优化工艺所得靶材的电阻率最低。图9是靶材的组织形貌图。

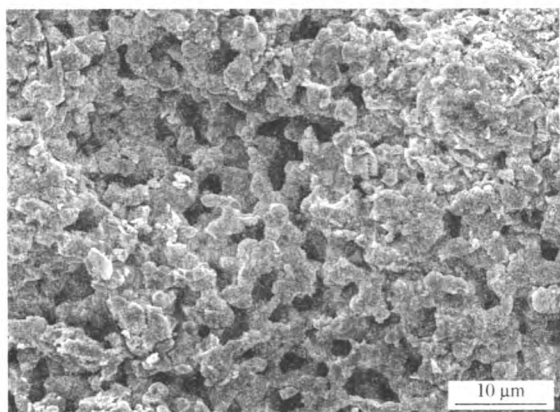


图9 优化工艺靶材的微观形貌图

Fig. 9 Microstructure of the target by optimized hot-pressing

由图9可以看出,靶材均匀且晶粒细小。综合以上分析结果,优化工艺所制备 Cd_2SnO_4 靶材主相含量 >98%,致密度高,电阻率低,满足性能要求。

3 结论

1) 900 °C 原位热压时,由于温度低,保温时间较短,反应物并没有完全参加反应,在合成 Cd_2SnO_4 同时,较多的 Cd 元素和 Sn 元素依然以氧化物的形式存在于靶材中,且未出现第二相 CdSnO_3 。

2) 掺杂 1% (质量分数) Sb 元素的靶材对 Cd_2SnO_4 主相含量没有太大的影响,但其电阻率降低至 $0.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3) 氩气气氛能促进热压合成 Cd_2SnO_4 反应的发生,有效提高主相含量。

4) 原位热压制备的靶材在高温退火热处理时,扩散反应得以继续,靶材中 Cd_2SnO_4 含量有明显增加。

5) 采用单相 Cd_2SnO_4 复合粉体为原料,热压温度为 1 050 °C,保温时间 2 小时,所制备靶材均匀且晶粒细小,致密度达到 92%,电阻率低至 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,第二相 CdSnO_3 含量低于 2%,满足镀膜用 Cd_2SnO_4 靶材的性能要求。

参考文献

- [1] 王岚,鲍崇林,李春鸿,等. Cd_2SnO_4 等四种半导体薄膜制备及性能研究. 真空科学与技术,1997,17(1): 56-60
- [2] 彭栋梁,蒋生蕊. 透明导电 Cd_2SnO_4 薄膜的光学特性研究. 光学学报,1993,13(4): 375-378
- [3] 王万录,高锦英,廖克俊,等. Cd_2SnO_4 薄膜光致发光某些性质的研究. 发光学报,1992,13(4): 341-345
- [4] Britt J Ferekides C. Thin-Film CdS/CdTe Solar Cell With a 15.8% Efficiency. Applied Physics Letters, 1993, 62:2851-2852
- [5] Haacke G, Mealmaker W. E, Siegel L. A. Sputter Deposition and Characterization of Cd_2SnO_4 Films. Thin Solid Films, 1978,55:67-81
- [6] Coutts T J, Wu X, Mulligan W. P, Webb J. M, High Performance, Transparent Conducting Oxides Based on Cadmium Stannate. J of Electronic Materials,1996,25(6): 935-943
- [7] 张玉龙,马建平. 实用陶瓷材料手册. 北京:化学工业出版社,2006
- [8] Wu X, Mulligan W. P, Coutts T. J. Recent Developments in RF-sputtered Cadmium Stannate Films. Thin Solid Films, 1996,286: 274-276
- [9] Stapinski T. Cadmium-Tin Oxide(Cd_2SnO_4) Transparent Thin-film Electrodes. Solar and Technology,1986,3(3):195-197
- [10] Leja E,Stapinski T,Marszalek K. Electrical and Optical properties of Conducting N-type Cd_2SO_4 Thin Films. The Solid Films,1985, 125:119-122
- [11] 张天舒,沈瑜生,范华军,等. CdO-SnO_2 复合氧化物的组成与性能,应用化学. 1994,11(1):108-112
- [12] 果世驹. 粉末烧结理论. 北京:冶金工业出版社,1998
- [13] 赵大庆,范锦鹏,吴敏生,等. ZAO 陶瓷烧结模型的研究. 粉末冶金技术,2002,20(5):267-270
- [14] 范锦鹏,赵大庆,董民超. ZAO 靶材烧结机理与特征的研究. 2001 年“面向 21 世纪的生产工程”学术会议暨企业生产工程与产品创新专题研讨会论文集. 中国机械工程学会生产工程分会,2001
- [15] 乔英杰. 材料的合成与制备. 北京:国防工业出版社,2010