ВЕСТНИК НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЯДЕРНОГО УНИВЕРСИТЕТА "МИФИ", 2019, том 8, № 5, с. 410-414

= ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ==

УДК 546.05

СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКА p-ТИПА CuAlO₂

© 2019 г. А. Г. Макогон¹, Е. А. Белая¹, А. М. Колмогорцев^{2,*}, В. В. Викторов³

¹ Челябинский государственный университет, Челябинск, 454021, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, 115409, Россия

³ Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, Челябинск, 454080, Россия

*e-mail: AMKolmogortsev@mephi.ru Поступила в редакцию 18.06.2019 г. После доработки 18.06.2019 г.

Принята к публикации 16.07.2019 г.

CuAlO₂ – важный материал, имеющий широкие области применения, такие как термо- и фотоэлектричество, оптоэлектроника. Большинство известных и широко используемых прозрачных проводящих оксидов, таких как ZnO, SnO_2 и т.д., и их легированные версии представляют собой материал п-типа, в то же время не меньшего интереса заслуживают соответствующие прозрачные проводящие оксиды р-типа. Их уникальная кристаллографическая структура проявляет анизотропную среду для носителей заряда и фононов, что считается причиной увеличения термо-ЭДС. В данной работе представлена схема золь-гель синтеза нанокристаллических порошков алюмината меди. Установлено, что в процессе синтеза энергия, выделяющаяся при сгорании лимонной кислоты, является "дополнительным топливом", позволяющим преодолеть энергетический барьер реакции. Методами рентгенофазового, синхронного термического и электронно-микроскопического анализов показана возможность синтеза алюмината меди со структурой делафоссита при температуре 1000°С. Установлено, что режим нагрева существенно влияет на фазовый состав конечного продукта. При постепенном нагреве образуется алюминат меди со структурой шпинели, а при резком – делафоссит. Исследования, проведенные методом сканирующей электронной микроскопии, показали, что для образцов алюмината меди, прокаленных при 1000°С, характерные размеры частиц составляют до 100 мкм. Измерены температурные зависимости удельной проводимости, и определена энергия активации.

Ключевые слова: феррит никеля, ионообменный синтез, ферромагнетики **DOI:** 10.1134/S2304487X19050043

1. АКТУАЛЬНОСТЬ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Прозрачные проводящие оксиды, в том числе $CuAlO_2$, широко используются в качестве прозрачных электродов в плоскопанельных дисплеях, солнечных элементах и сенсорных панелях [1]. $CuAlO_2$ со структурой делафоссита — полупроводник, относящийся к прозрачным проводящим оксидам с проводимостью р-типа, шириной запрещенной зоны ~3.5 эВ и с коэффициентом светопропускания в видимой области около 80%.

Большая часть существующих прозрачных проводящих оксидов (TCO) является проводниками с проводимостью n-типа, тогда как очень трудно синтезировать бинарные оксиды металлов с проводимостью p-типа (p-TCO). Каwаzoe и др. [2] связали это с электронной структурой этих оксидов.

Структура делафоссита представляет собой слои М¹ и М¹¹¹О₂, разделяющих октаэдры М¹¹¹-О₆.

Каждый атом М^I линейно координируется с двумя атомами кислорода, образуя гантели О-М^I-О, расположенными параллельно оси с. Атомы кислорода данной гантели связывают все слои М^I с слоями М^{III}O₂. С другой стороны, каждый оксидный ион в слое М^{III}О₂ образует "псевдотетраэдрическую координацию ($M_3^{III}M^IO_2$)" с соседними ионами М^I и М^{III} [3]. Подобная конфигурация vменьшает несвязывающий характер ионов оксида и делокализует отверстия на краю валентной зоны. А слоистая структура (слой гантели О-МІ-О и слой М^{III}O₂) эффективно уменьшает размер сшивки ионов М^I, увеличивая запрещенную зону [2]. В-третьих, еще одним важным фактором в этой структуре будет являться низкое координационное число ионов М^I из-за отдаления от кислородных лигандов, что является следствием сильного кулоновского отталкивания между 2р электронами кислорода и d¹⁰ электронов M^I.

Из-за стремления к окислению ионов меди (Cu⁺) до меди (Cu²⁺) во время прокаливания трудно получить структуру чистого делафоссита исходя из смеси Cu_2O и Al_2O_3 , что приводит скорее к разложению. чем к образованию однофазного материала. Кроме того, если высокие температуры участвуют в образовании делафосситов, может происходить испарение ионов меди, что приводит к образованию CuAl₂O₄, примесной шпинельной фазы. Присутствие вторичных фаз, возникающих в результате разложения CuAlO₂ во время шикла охлажления при термической обработке или испарения ионов меди при высоких температурах, может существенно повлиять на электрические и диэлектрические свойства материала. Следовательно, правильный выбор температуры, времени и атмосферы при проведении реакции имеет первостепенное значение. В частности, следует контролировать валентное состояние ионов Си в порошковой смеси во время циклов нагревания и охлаждения. Окисление ионов Cu⁺ до ионов Cu²⁺ может происходить при нагревании в воздушной атмосфере при относительно низких температурах (200-500°С).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика синтеза состояла в следующем: 7 ммоль соли меди(II) (нитрат или ацетат) и 7 ммоль нитрата алюминия смешивали с 30 мл изопропилового спирта при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 ч.

Затем к полученному раствору добавляли 15 мл раствора лимонной кислоты (28 ммоль) и снова перемешивали при 70°С до образования однородных гелей. Полученные гели прокаливали в муфельной печи при 1000°С в течение 3 и 6 ч как при постепенном, так и при резком термическом воздействии.

Термический анализ проводили с помощью Netzsch STA 449C Jupiter в интервале 20–1000°С. Для проведения анализа подготовили образцы согласно синтезу I и II. Предварительно их прокаливали при 300°С в течение 30 мин для предотвращения дальнейшего улетучивания, вследствие разложения органических соединений. Образцы помещали в корундовые тигли и проводили анализ в интервале температур 20–1000°С.

Кристаллическая структура полученных порошков определялась методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с CuK_{α} -излучением. Для идентификации фаз использовали картотеку JCPDS. Средний размер кристаллитов и микродеформации рассчитан методом Вильямсона-Холла, который учитывает вклад данных параметров в размер области когерентного рассеяния.

Электронно-микроскопическое исследование проводили на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 7001F.

Измерения проводимости проводили на импеданс-метре Elins Z-1500J в диапазоне частот 10 Гц–1 МГц и интервале температур 298–423 К с шагом 10 К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана дериватограмма полученного образца алюмината меди.

Как видно, на кривой ТГ имеются три стадии потери массы. На первом этапе наблюдалась потеря массы 5,5% между 100° С и 240° С, что связано с десорбцией воды. Вторая стадия потери веса (28.3%) находится в интервале $240-600^{\circ}$ С, что объясняется удалением остаточных органических соединений. Третий участок кривой в диапазоне $600-1000^{\circ}$ С характеризуется малой потерей массы (2%). В этом температурном интервале протекает твердофазная реакция. На кривой ДТА имеем два экзотермических пика при 264° С и 381° С, которые связаны с разложением органических остатков. В интервале $600-620^{\circ}$ С наблюдается эндотермический эффект, который относится к прекращению горения органических реагентов.

Экзотермический пик при температуре 757°С, вероятно, можно отнести к реакции образования алюмината меди со структурой шпинели по следующей реакции:

$$CuO + Al_2O_3 = CuAl_2O_4$$

Вероятно, лимонная кислота выступает в роли "дополнительного топлива" и позволяет проводить синтез при более низких температурах, в отличие от твердофазного синтеза, что согласуется с последними современными исследованиями [4].

Рентгенофазовый анализ показал, что при постепенном нагреве образуется алюминат меди состава $CuAl_2O_4$ со структурой шпинели и с примесью CuO, что подтверждается, в том числе, электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 3b).

При резком нагреве получен алюминат меди со структурой делафоссита. Согласно электронно-микроскопическим снимкам, образующиеся кристаллы имеют выраженную огранку (рис. 3а), а картирование по элементам показывает равномерное распределение элементов по всему образцу.

В образце, содержащем чистую фазу CuAlO₂, используя области когерентного рассеяния (OKP) определили средний размер кристаллитов по уравнению Вильямсона—Холла, который составил ≈35 нм.



Рис. 1. Дериватограмма образца алюмината меди.



Рис. 2. Рентгенограммы образцов алюмината меди, полученные при условиях: (а) – постепенный нагрев; (б) – резкий нагрев.

Микрофотографии образцов показывают, что алюминат меди, полученный при резком нагреве, однороден, зерна, имеющие высокоразвитую поверхность с размером пор порядка 100 нм, имеют размер 10–15 мкм.

У образца, полученного при постепенном нагреве, наблюдаем поры (кратеры) диаметром 0.2– 0.5 мкм, при размере зерен до 100 мкм.

На рис. 4 представлена температурная зависимость удельной проводимости.

По уравнению

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a}{kT}\right)$$

Рассчитали энергию активации, которая составила ~0.262 эВ. Данное значение значительно меньше половины ширины запрещенной зоны, что может быть признаком переноса дырок в валентную зону. Вероятно, дырки термически активируются с акцепторного уровня, что согласуется с данными [5].

Заниженное значение электропроводности образцов, полученных в данной работе, по сравнению с другими методами синтеза [6] можно объяснить развитой пористой структурой (рис. 3), что, вероятно, затрудняет миграцию носителей заряда.



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение образцов, полученных при: (а) – резкий нагрев; (б) – постепенный нагрев.

5. ВЫВОДЫ

Золь-гель синтезом получены образцы алюмината меди, как со структурой шпинели, так и делаффосита.

Чистую фазу делафоссита можно получить при использовании нитрата и ацетата меди(II) только при резком нагреве. В противном случае, в интервале температур до 1000°С, образуется алюминат со структурой шпинели, причем с примесью оксида меди.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, образующиеся кристаллы $CuAlO_2$ имеют выраженную огранку, а картирование по элементам показывает равномерное распределение элементов по всему образцу.



Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости.

Размер областей когерентного рассеяния света, рассчитанный по методу Вильямсона-Холла, составляет около 35 нм.

Температурная зависимость электропроводности образцов описывается активационным законом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Valenzuela-Jáuregui J.J., Quintero-González R., Hernández-Torres J., Mendoza-Galván A. Ramírez-Bon R. Characterization of SnO₂, In₂O₃, and ITO films prepared by thermal oxidation of DC-sputtered Sn, In and In-Sn films // Vacuum. 2004. V. 76. P. 177–180.
- Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., Yanagi H., Hosono H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂ // Nature. 1997. V. 389. P. 939–942.
- Kawazoe H., Yanagi H., Ueda K., Hosono H. Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions // MRS Bull. 2000. V. 25. P. 28–36.
- Ray N., Gupta V., Sarma L., Kush P., Nag J., Sapra S. Tuning the Electronic and Magnetic Properties of CuAIO2 Nanocrystals Using Magnetic Dopants // ACS Omega. 2018. V. 3. № 1. P. 509–513.
- Галимуллина С.И., Шарипова А.Р., Сафонова О.А., Ашихмин А.А., Погорельцев А.И., Матухин В.Л., Шмидт Е.В. Энергетические диаграммы в делафоссите CuAlO₂ // Структура и динамика молекулярных систем. 2018. С. 29.
- Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Кондратьева Д.Ю., Григорьев А.Н., Каменев А.А., Амеличев В.А., Корсаков И.Е. Структура и свойства полупроводниковой керамики CuAlO₂, синтезированной из прекурсоров с различной валентностью меди // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 1–2. С. 223–227.

Vestnik Natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta "MIFI", 2019, vol. 8, no. 5, pp. 410-414

Synthesis of the *p*-Type Semiconductor CuAlO₂

A. G. Makogon^a, E. A. Belaya^a, A. M. Kolmogortsev^{b,#}, and V. V. Viktorov^c

^a Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454021 Russia ^b National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia ^c South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, 454080 Russia [#]e-mail: AMKolmogortsev@mephi.ru

Received June 18, 2019; revised June 18, 2019; accepted July 16, 2019

Abstract—CuAlO₂ is an important material having diverse applications in thermoelectricity, photoelectricity, and optoelectronics. Most of the well-known and widely used transparent conducting oxides such as ZnO and SnO₂ and their doped versions are *n*-type material, but corresponding *p*-type transparent conducting oxides were surprisingly missing for a long time. Its unique crystallographic structure manifests an anisotropic environment for charge carriers and phonons, which is a reason for the enhancement of the thermopower. The scheme for the sol–gel synthesis of nanocrystalline powders CuAlO₂ has been presented in this work. It has been found that the energy released by the combustion of citric acid in the process of synthesis is "extra fuel," which allows overcoming the energy barrier of the reaction. X-ray diffraction analysis and simultaneous thermal and electron-microscopic analyzes have been used to demonstrate the possibility of copper aluminate synthesis with a delafossite structure at a temperature of 1000°C. It has been established that the heating mode significantly affects the phase composition of the final product: with the gradual heating, copper aluminate with a spinel structure is formed, and with the sharp heating, delafossite is formed. The scanning electron microscopy studies have also shown that the typical particle sizes in copper aluminate samples calcined at 1000°C are 35 nm. The temperature dependence of conductivity has been measured and activation energy has been determined.

Keywords: nickel ferrite, ion-exchange synthesis, ferromagnets

DOI: 10.1134/S2304487X19050043

REFERENCES

- 1. Valenzuela-Jáuregui J.J., Quintero-González R., Hernández-Torres J., Mendoza-Galván A. Ramírez-Bon R. Characterization of SnO₂, In₂O₃, and ITO films prepared by thermal oxidation of DC-sputtered Sn, In and In-Sn films. *Vacuum*, 2004, vol. 76, pp. 177–180.
- Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., Yanagi H., Hosono H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂. *Nature*, 1997, vol. 389, pp. 939–942.
- Kawazoe H., Yanagi H., Ueda K., Hosono H. Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions. *MRS Bull.*, 2000, vol. 25, pp. 28–36.
- Ray N., Gupta V., Sarma L., Kush P., Nag J., Sapra S. Tuning the Electronic and Magnetic Properties of CuAlO2 Nanocrystals Using Magnetic Dopants. ACS Omega, 2018, vol. 3, no. 1, pp. 509–513.
- 5. Galimullina S.I., Sharipova A.R., Safonova O.A., Ashihmin A.A., Pogorelcev A.I., Matuhin V.L., Shmidt E.V. Energeticheskie diagrammy v delafossite CuAlO₂ [Energy diagram in delafosse CuAlO₂]. Sbornik tezisov dokladov i soobshchenij na XXV vserossijskoj konferencii i 16-oj Shkoly molodyh uchenyh. "Struktura i dinamika molekulyarnyh sistem" [Collection of abstracts and reports at the XXV All-Russian Conference and the 16th School of Young Scientists "Structure and dynamics of molecular systems"]. Yalchik, 2018, pp. 29 (In Russian).
- Kulbachinskiy V.A., Kytin V.G., Kondratyeva D.Y., Grigoriev A.N., Kamenev A.A., Amelichev V.A., Korsakov I.E. Struktura i svojstva poluprovodnikovoj keramiki CuAlO₂, sintezirovannoj iz prekursorov s razlichnoj valentnostyu medi [Structure and properties of CuAlO₂ semiconductor ceranics synthesized from precursors with different copper valent state]. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamentalnyh issledovanij*, 2017, no. 1-2, pp. 223–227 (In Russian).