

p 型透明导电氧化物 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$

的制备与光电性质研究*

黄 华, 朱长飞**, 刘 卫

(中国科学技术大学内耗与固体缺陷重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 系统报道了铜铁矿 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 单相多晶材料的制备和光电性质研究结果、X 光衍射(XRD)以及电导的测量。结果表明, 适当的 Ca^{2+} 取代 Cr^{3+} 不改变材料的晶体结构, 但能显著提高材料的导电性能, $x=0.06$ 的原始 Ca^{2+} 掺杂样品在室温的电导率达到 $3.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 几乎比不掺杂样品的电导率提高了近 3 个数量级。所有掺杂样品的电导率随温度的变化曲线在 $200 \sim 300 \text{ K}$ 很好地符合 Arrhenius 关系, 其 Seebeck 常数均为很大的正数, 这表明所有样品均为典型的 p 型半导体, 其热激活能为 $0.27 \sim 0.36 \text{ eV}$ 。

关键词: Ca 掺杂 CuCrO_2 ; 铜铁矿; p 型导电氧化物

中图分类号: O472 文献标识码: A

The Preparation of p-Type Transparent Conducting Oxides

$\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ and Research about Its Electrical and Optical Property*

Huang Hua, Zhu Changfei**, Liu Wei

(Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Transparent conducting oxides showing the combination of high electrical conductivity and high transparency for visible light have been based on electron doping into a conduction band. For p-type delafossite oxides, the valence band is commonly the oxygen 2p band. Doping to produce holes in this band but the electronic conductivity of such p-type oxides is highly activated and can generally only be measured at temperatures well above room temperature. So it is very desirable to improve conductivity by doping wide-gap delafossites as transparent conducting oxides nowadays. The article reported the preparation and characterization of Ca-doped CuCrO_2 monophasic delafossites. It was found that conductivity had a notable improvement after Ca-doped and reached $3.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ for $x=0.06$ Ca-doped at room temperature and the structures had not been changed. The temperature dependence of electrical conductivity around room temperature was consistent with thermal activation type very well from 200 K to 300 K . The activation energy was 0.36 eV before doping, but it changed to 0.27 eV when Ca-doped. This phenomenon suggest that in pure non-doped CuCrO_2 , carrier was the Cu^+ . After Ca-doped, the Cu^{2+} was formed from the Cu^+ by a charge compensating process when the divalent Ca^{2+} substituted for the trivalent Cr^{3+} . The Seebeck coefficients being large positive constants implied that all the samples were p-type conducting oxides.

Keywords Ca-doped CuCrO_2 , Delafossite, p-type conducting oxides

* Project supported by the Chinese Academy of Sciences and the Ministry of Education P. R. C.

** Corresponding author, E-mail: cfzhu@ustc.edu.cn Received 3 March 2003; in final form 6 May 2003.

1 引 言

通常情况下,透明氧化物由于其禁带很宽(≥ 3.1 eV),电导率很小,基本上属于绝缘体.但有些氧化物不但具有很高的可见光透射率,同时也具有很高的电导率,如ITO和ZnO等^[1],这些材料在热功能窗、平面显示等领域有着非常广泛的应用价值.但是到目前为止,大部分的透明导电氧化物都是n型,p型透明导电氧化物的缺乏严重制约了制作透明的pn结,众所周知,它是这类宽带隙半导体材料在光电子器件领域应用的基础.1997年,日本的Kawazoe首次报道了CuAlO₂透明薄膜具有p型导电特性^[2],这激起了进一步研究可实用的p型透明导电膜的希望.最近几年,更多的p型导电铜铁氧化物被先后发现和研究,如CuGaO₂^[3]、CuInO₂^[4]、CuYO₂^[5]、CuSeO₂^[6]及非铜铁矿的SrCu₂O₂^[7],并用这些材料和已有的n型透明半导体初步研制成pn结^[8-10],取得了很大的进展.但是由于该类氧化物中价带边氧离子的强烈局域化效应,对空穴的吸引力很大,致使其电导率比实用的n型透明导电氧化物电导率低3~4个数量级.Nagarajan等人采用Mg²⁺部分取代Cr³⁺,发现CuCr_{1-x}Mg_xO₂的多晶薄膜电导率较以前铜铁矿体系有了很大的提高^[11],但不再是单相,从而导致其光学性能的下降.本工作中,我们选取Ca²⁺作为掺杂元素部分替代CuCrO₂中的Cr³⁺,通过固态反应法制成单相多晶陶瓷样品,并系统地研究了其结构和光电性质,发现Ca²⁺掺杂也能有效提高CuCrO₂的电导率,但并不改变其晶体结构.

2 实验方法

采用固态反应法制作多晶陶瓷样品.按标准化学计量比称取原始反应物:CuO(99.9%)、Cr₂O₃(99.9%)和CaCO₃(99.9%),将粉料放入玛瑙研钵中充分研磨,然后放入刚玉坩埚中,在空气中加热到1150℃预烧10h,然后再研磨后压片并在1200℃烧结10h,自然降温后将片子敲碎后充分研磨,然后加1 mol/L HNO₃在70℃搅拌20h,用稀酸反复洗涤,由于生成物中未反应物质如CuO和Cr₂O₃溶于酸,而CuCr_{1-x}Ca_xO₂不溶,故可反复过滤除去杂质,将所得粉料烘干后再压片,在1200℃烧结10h,然后随炉自然冷却.所得样品作XRD如发现杂相,重复以上步骤直到相纯为止.

X射线衍射(XRD)测量在D/Max-γA转靶X射线衍射仪上进行,使用Cu Kα作辐射源;直流电导率用标准的四端子法测量;低温由微循环制冷机提供,温度采用铑铁温度计测量,精度 $\leq \pm 0.01$ K;考虑孔隙对电导率的影响,我们还采用Mclachlan所描述的方法^[12]对电导率的测量结果进行了修正;Seebeck系数用自制的温差电势测量系统进行了简单的测量.

3 实验结果与讨论

图1给出了 $x = 0, 0.02, 0.04$ 和 0.06 的CuCr_{1-x}Ca_xO₂多晶样品的室温X光粉末衍射图,从图中可以看出,所有样品的衍射峰位置基本相同,均可以用R3m空间点群进行标定,这说明所有样品均属于3R型铜铁矿单相结构,Ca²⁺的掺杂基本不改变CuCrO₂的原有晶体结构.

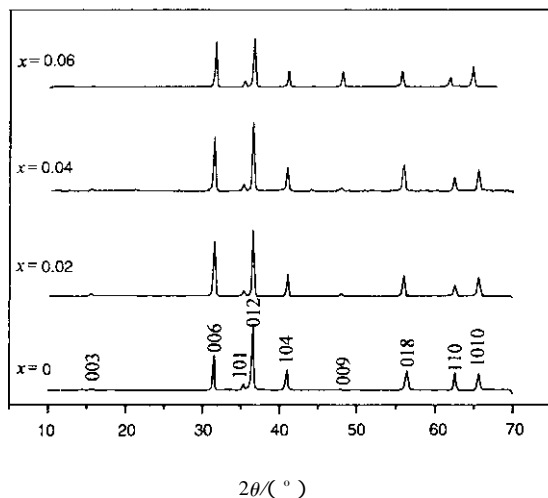


图1 样品XRD图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples

由于在实验过程中我们用稀酸进行了处理以除去未反应的杂质,从而使化学计量比与原始配比有所偏离,因此,我们采用光电子能谱(XPS)测量了 $x = 0.06$ 样品的实际化学计量比,结果列于表1,其实际化学计量比为Cu:Cr:Ca = 1:0.93:0.05,这和名义配比基本一致.

Seebeck常数测量原理如图2所示,在条状样品两端焊上铂丝电极,并让样品两端保持一定的温差 ΔT ,由于热激发效应使得高温端的载流子浓度增加,从而在样品中形成浓度梯度,造成高温端的载流子向低温端扩散,在材料两端产生温差电动势 ΔV ($\Delta V = V_h - V_c$),Seebeck常数 = $-\Delta V/\Delta T$.对

表 1 $x=0.06$ 样品的化学计量比测定

Table 1 Chemical stoic of 0.06 sample

Peak ID	AT%	Center	FWHM	Area	Stoic
O1s	47.45	529.65	1.80	11781	1.00
Cr2p	24.03	576.20	3.10	29445	0.506
Ca2p	1.29	346.95	1.75	1657	0.027
Cu2p	25.73	932.15	2.30	24856	0.542

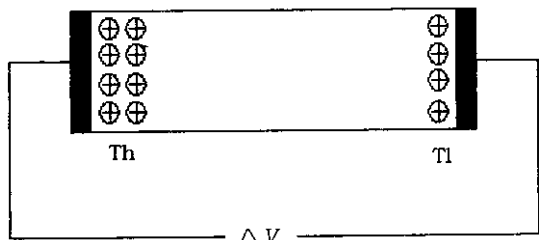


图 2 赛贝克系数测量图

Fig. 2 The picture of measurement of Seebeck coefficients

于 p 型半导体 其多数载流子是空穴 因此其高温端电势比低温端低, Seebeck 常数为正值. 我们的实验结果显示, 所有样品的 Seebeck 常数都是较大的正数(大于 1 mV/K), 这表明 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.06$) 均为典型的 p 型半导体.

图 3 是 4 个不同掺杂 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 样品的电导率-温度曲线, 可以看出所有样品的电导率随温度的升高而显著增大, 并且在 200 ~ 300 K 很好地符合 Arrhenius 热激活模式.

由公式:

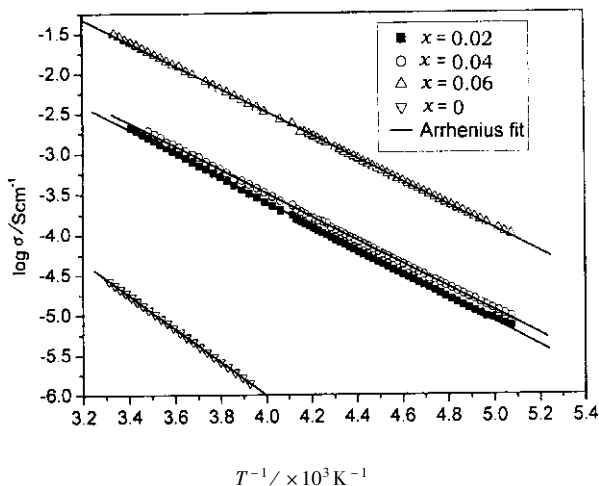


图 3 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 的温度与电导率关系

Fig. 3 Temperature dependence of electrical conductivity for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ pellets

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_H}{kT}\right)$$

我们算出不同掺杂浓度样品的热活化能 E_H , 对于纯 CuCrO_2 样品 $E_H \approx 0.36$ eV, 而对于掺 Ca^{2+} 的样品其热活化能均为 0.27 eV 左右, 这表明 Ca^{2+} 的引入对 CuCrO_2 的导电机制产生了一定的影响. 实验还显示, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 的室温电导率随掺杂浓度的增大而急剧增加(如图 4), 当 $x=0.06$ 时, 电导率最大, 达到 3.2×10^{-2} S/cm, 几乎比不掺杂的 CuCrO_2 样品的电导率(1.8×10^{-5} S/cm)增加了 3 个数量级, 此后, 电导率基本上不随掺杂量的增加而变化. 我们知道, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 应是有限固溶体, 必定会有固溶体的限度, 超过这个限度, Ca^{2+} 将以非导电的 CaO 存在而被洗去. 我们的实验结果表明, 在 $x=0.06$ 时, 电导率最大, 这应该就是此固溶体的限度. 同时表明, 二价金属阳离子掺杂确实是提高具有铜铁矿结构的 p 型导电氧化物材料电导率的一种有效方法.

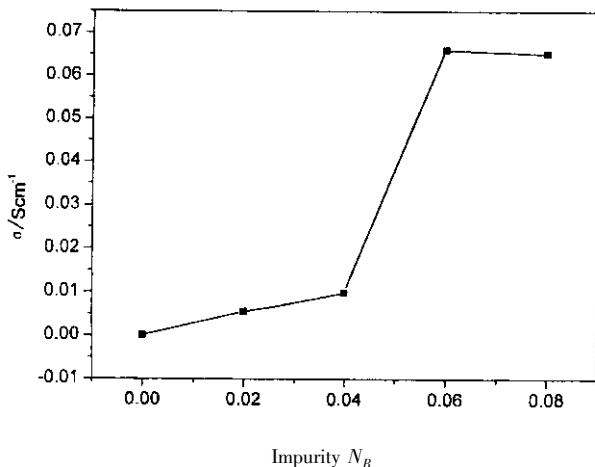


图 4 电导率随掺杂浓度的变化

Fig. 4 Impurity dependence of electrical conductivity for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ pellets

许多研究表明, 在铜铁矿结构的透明导电氧化物中存在两种可能的载流子, 一种是 Cu^+ d 轨道上的空穴, 例如 $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$, 另外一种可能是 Cu^{2+} , Cu^{2+} 的形成通常是由于体系中氧含量的增加和元素替代效应所造成的. 我们的实验结果也表明, 在掺杂前后激活能有显著的变化, 其原因可能就是由于掺杂前后的两种不同载流子的效应. 在纯 CuCrO_2 中是 Cu^+ d 轨道上的空穴, 其热活化能较大; 而在 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 体系中, 部分 Cr^{3+} 被 Ca^{2+} 所取代, 由

于电荷补偿效应,一些 Cu^+ 被转化为 Cu^{2+} 从而形成小极化子,这些小极化子的活化能相对较小,在低温下对材料的电导起主要作用.因此,掺 Ca^{2+} 样品的电导可能主要是由于这些小极化子在外电场下的跃迁所形成的,而不掺杂的 CuCrO_2 样品的电导则主要是依靠 Cu^+ d 轨道上的空穴在外电场下的迁移运动.由于半导体材料的电导对杂质十分敏感,且掺杂半导体的导电性主要取决于杂质特性,因此,极少量的 Ca^{2+} 就足以改变 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 的电导机制.

4 结 论

我们用固相反应法成功地合成了一系列 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 单相多晶样品,并对其结构和光电性质进行了系统研究,发现部分的 Ca^{2+} 替代 Cr^{3+} 基本不改变材料的晶体结构,但能有效地提高 p 型透明导电氧化物的电导率.并测得 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 固溶体的掺 Ca^{2+} 的最大限度为 0.06 左右.如果将 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 材料制备成薄膜或单晶样品,有可能进一步提高这类材料的导电率以达到实用的要求.

致谢:该项研究是在中科院和国家教育部回国择优基金资助下完成的,有关结构部分的实验在中国科学技术大学结构中心完成.

参 考 文 献

- [1] Hartnagel H L. *et al.* Semiconducting Transparent Thin Film, Institute of Physics, Philadelphia, 1995.
- [2] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, *et al.* *Nature*, 1997, **389**: 939
- [3] Ueda K, Yanagi T, Kawazoe H, Hosono H. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 1790
- [4] Yanagi H, Ibuki S, Ueda K, Hosono H. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 1583
- [5] Jayaraj M K, Draeseke A D, Tate J. *Thin Solid Films*, 2001, **397**: 244
- [6] Duan N, Sleight A W. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 1325
- [7] Kudo A, Yanagi H, Hosono H, Kawazoe H. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 220
- [8] Hoffman R L, Wager J F, Tate J. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**: 5763
- [9] Atsushi Kudo, Hiroshi Yanagi. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 2851
- [10] Hiromichi Ohta, Hideo Hosono. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 5720
- [11] Nagarajan R, Sleight A W, Tate J. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 8022
- [12] Prewitt C T, Shannon R D, Rogers D B. *Inorg. Chem.*, 1971, **10**: 719