

## $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$ ( $0.92 \leq x \leq 1.0$ ) 陶瓷电输运性能

董国波, 张 铭, 兰 伟, 朱满康, 严 辉

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

**摘 要:** 使用高温固相烧结法制备不同化学计量比的  $\text{CuAlO}_2$  陶瓷, 研究  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ( $0.92 \leq x \leq 1.0$ ) 中 Cu、Al 摩尔比的相对变化对其结构和导电性能的影响。结果表明:  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ( $0.92 \leq x \leq 1.0$ ) 陶瓷片的结构和密度随着  $x$  值的增大, 样品的结晶性逐渐变好, 密度也逐渐增大, 在  $x$  为 0.98 时, 得到密度最大 ( $5.02 \text{ g/cm}^3$ ) 且结晶良好的纯相  $\text{CuAlO}_2$ ; 样品的光学带隙均约为 3.44 eV; 随着  $x$  值的增加, 室温电导率先增大然后减小, 在  $x$  为 0.98 时得到最大电导率为  $8.03 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ; 电导率随温度的升高而显著增大, 且曲线在 100~300 K 之间很好地符合 Arrhenius 关系,  $x$  为 0.98 时激活能最低, 仅为 0.085 eV; 在所研究的成分范围内,  $\text{CuAlO}_2$  陶瓷的导电能力主要取决于陶瓷片的致密度。

**关键词:**  $\text{CuAlO}_2$  陶瓷; 铜铁矿结构; 致密度; 电导率; 热激活能

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

## Electrical transport properties of $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$ ceramics

DONG Guo-bo, ZHANG Ming, LAN Wei, ZHU Man-kang, YAN Hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** The nonstoichiometric  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ceramics were successfully prepared by solid state sintering at high temperature. The effects of the  $x$  value on the band gap and electrical conductivity were investigated. The results show that the structure and density of  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ceramic plates show a notable improvement with the increasing content of Cu. The maximum value of density is  $5.02 \text{ g/cm}^3$  for  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ceramic with  $x=0.98$  and the XRD pattern indicates that it is a pure  $\text{CuAlO}_2$  phase. The optical band gap of  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ceramics is about 3.44 eV. The conductivity at room temperature increases first and then reduces with the increasing content of Cu. The maximum conductivity is about  $8.03 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  with  $x=0.98$ . The temperature dependence of electrical conductivity agrees well with the Arrhenius relationship, indicating that the electrical conducting is ascribed to thermal activation in the range of 100–300 K. The minimal value of the activation energy is estimated 0.085 eV. The electrical conductivity of  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ceramics mainly depends on the density of the samples in the investigating range.

**Key words:**  $\text{CuAlO}_2$  ceramics; delafossite; density; electrical conductivity; activation energy

1997 年, Kawazoe 等<sup>[1]</sup>报道了 p 型  $\text{CuAlO}_2$  薄膜, 并且提出了价带化学修饰理论(CMVB), 从而为 p 型透明导电氧化物(TCO)开创了一条新的研究途径, 也为将来实现电子器件的透明化<sup>[2]</sup>奠定了理论和实验基

础。p 型导电的透明导电膜对制备透明电子器件以及作为空穴注入的透明电极对提高有机发光器件的效率等是非常重要的<sup>[3-5]</sup>。但到目前为止 p 型  $\text{CuAlO}_2$  薄膜的电导率依然很低, 与发展比较成熟的 n 型 TCO 相比

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60576012)

收稿日期: 2006-10-16; 修订日期: 2007-06-25

通讯作者: 张 铭, 副教授; 电话: 010-67392733; E-mail: mzhang@bjut.edu.cn

小 3~4 个数量级, 这也同时给 p 型 TCO 的研究提供了较大的空间。在众多制备 p 型  $\text{CuAlO}_2$  薄膜的方法<sup>[6-10]</sup>中, 磁控溅射法因其具有对靶材的普适性、薄膜厚度的可控性、便于制备高致密性薄膜以及方便经济<sup>[11]</sup>等特点成为常采用的方法。而高质量的靶材是溅射法制膜所必须解决的基础问题。在  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷中, 陶瓷的结构和致密性都能够影响其导电能力, 目前这方面的研究较少。

本文作者通过改变  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷中的  $x$  值 ( $0.92 \leq x \leq 1.0$ ) 研究陶瓷体系结构和致密性的变化, 以及在陶瓷电输运性能方面的影响。

## 1 实验

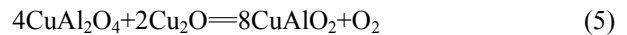
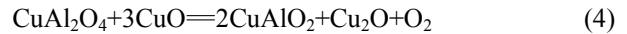
以分析纯  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末为原料, 采用固相烧结法制备  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷<sup>[12-13]</sup>。首先将上述原料按不同化学剂量比混合球磨 24 h, 烘干后置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷罐中, 在硅碳棒高温炉中煅烧。先在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下保温 1 h, 使  $\text{Al}(\text{OH})_3$  完全分解, 然后升温至  $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ , 烧结 10 h。将烧结好的粉末再球磨 24 h, 烘干后掺胶造粒<sup>[14]</sup>, 用油压机干压成型(本实验采用的压强为  $500\text{ MPa}$ ), 经除 PVA 后于  $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$  左右烧结 4 h。实验结果证实这是最佳的烧结参数。将烧结后的圆片样品表面精磨, 用烧渗银法涂刷银电极后, 进行电性能测试。

$\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷的结构使用 BRUKER-AXS D8 Advance X 射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 056\text{ nm}$ ,  $40\text{ kV}$ ,  $40\text{ mA}$ )进行测试。利用精度为  $0.02\text{ mm}$  的游标卡尺测量陶瓷样品的厚度和直径, 用 METTLER TOLEDO 密度测试仪测试样品的密度。紫外吸收使用 SHIMADZU 公司的 UV-3101PC 仪测量。采用 Agilent E5273 和 Lakeshore 340 电脑自动控制变温电压电流测试系统测量常温和变温电阻率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 陶瓷的 XRD 分析

在使用  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末高温煅烧生成  $\text{CuAlO}_2$  的过程中, 随着温度的升高发生的化学反应有<sup>[12-13]</sup>



由以上反应方程式可以看出: 在该体系中, 反应在较低温度时先生成尖晶石型的  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , 在较高温度生成稳定的铜铁矿结构的  $\text{CuAlO}_2$ 。这些结果在变换烧结时间和烧结温度的实验中得到了验证。图 1 所示为制备的  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷的 XRD 谱, 该图完全符合  $\text{CuAlO}_2$  PDF 35-1401 衍射标准谱。可以看出, 只有在  $x=1.0$  时, 出现少量的  $\text{CuO}$ , 这是因为随着组分中  $\text{Cu}$  含量的相对增加, 在空气气氛中随着反应的进行生成的  $\text{Cu}_2\text{O}$  被氧化所致。其他组分中烧结的陶瓷样品都得到了较纯的铜铁矿结构的  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$ 。

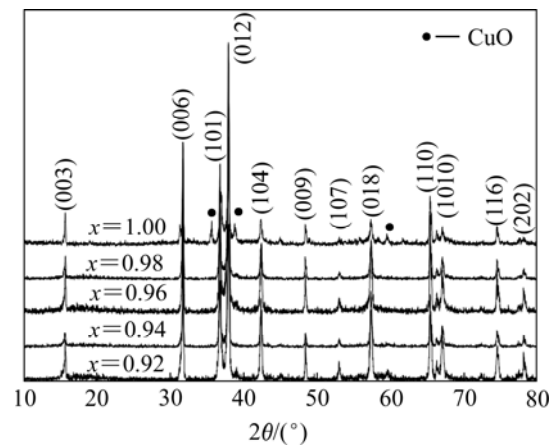


图 1  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ceramics

### 2.2 陶瓷的致密性分析

图 2 所示为  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷系列的密度随  $x$  值的变化规律, 陶瓷的体积密度采用 Archimedes 排水法测量, 计算公式如下:

$$\rho = \rho_0 \frac{m_0}{m_0 - m} \quad (6)$$

其中  $\rho$  为陶瓷的密度,  $m_0$  为陶瓷在空气中的质量,  $m$  为陶瓷在水中的质量,  $\rho_0$  为蒸馏水的密度。由图 2 可见, 在该体系 ( $0.92 \leq x \leq 1.0$ ) 内随着  $x$  值的增加陶瓷的密度有所增加。当  $x=0.98$  时, 陶瓷密度达到最大值  $5.02\text{ g/cm}^3$ , 这是因为  $x$  值较小时, 陶瓷内部较为疏松气孔较多, 必然导致烧结后陶瓷密度下降, 随着  $x$  值的增加, 结晶性改善, 粉体成形时较致密, 内部气孔较少, 陶瓷的密度提高, 从而使陶瓷的烧结密度增加。而当  $x=1.0$  时, 陶瓷样品的结晶性下降, 同时样品中伴随有少量的  $\text{CuO}$  生成, 致使密度又有所下降。

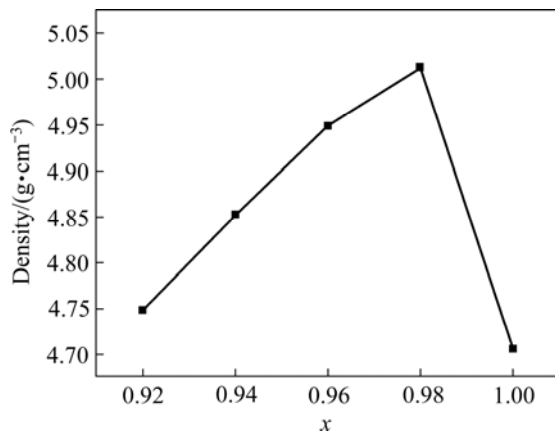
图2 Cu<sub>x</sub>AlO<sub>2</sub>陶瓷的密度Fig.2 Density of Cu<sub>x</sub>AlO<sub>2</sub> ceramics

图3所示为 $x=0.92$ 、 $0.98$ 、 $1.00$ 时3种陶瓷样品的断面扫描电子显微镜(SEM)像。由图可见,在该体系的SEM像中均出现明显的结晶相, $x=1.0$ 时各晶粒顶角和多晶粒结合较疏松,交界处存在的气孔较多。 $x=0.92$ 和 $0.98$ 时,晶粒之间结合较紧密,空隙明显减少,而 $x=0.98$ 时晶粒形状更规则,晶粒分布更趋于均匀,得到较高的致密性。其变化规律与样品的密度以及XRD的测量结果一致。

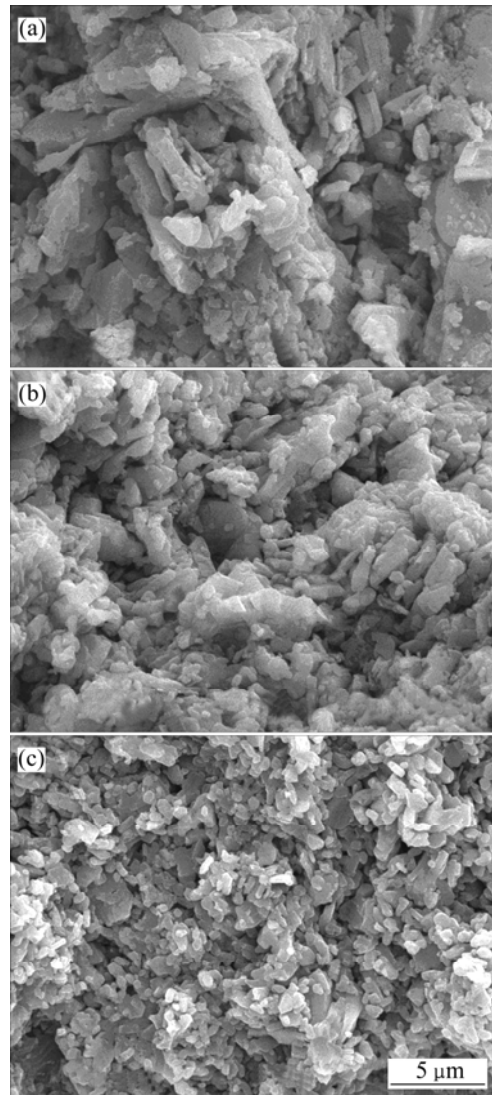
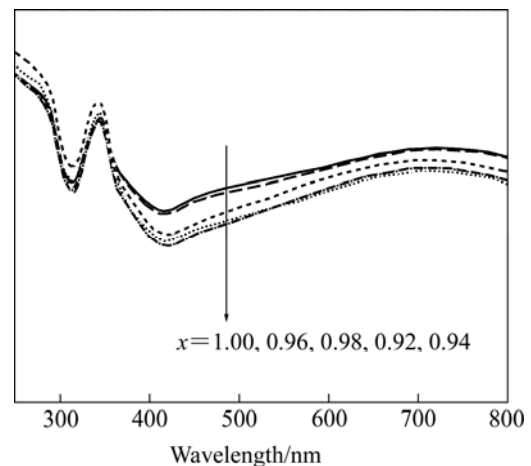
### 2.3 陶瓷的光学带隙测定

对陶瓷样品分别进行UV-Vis吸收光谱测试,结果如图4所示。可以看出,这一系列陶瓷样品的吸收边没有发生大的移动,吸收边的位置约在 $360\text{ nm}$ 处,其对应的光学带隙为 $3.44\text{ eV}$ ,各样品的带隙值没有大的变化。而在 $350\text{ nm}$ 处出现的吸收峰可能是陶瓷样品中有微量杂相存在导致的,这有待于进一步研究。

### 2.4 陶瓷的电学性质

不同化学计量比的陶瓷样品在室温下的导电性能如图5所示。从图中可以看出,随着 $x$ 值的增大,样品的室温电导率先增大而后减小,这与其密度变化规律完全一致。 $x=0.98$ 时,得到这一系列样品电导率的最大值 $8.03 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 。测试了样品电导率随温度( $100\sim 300\text{ K}$ )的变化。其基本的变化趋势以 $x=0.98$ 时为例,如图6所示,电导率随温度的升高而显著增大,并且曲线在 $100\sim 300\text{ K}$ 之间很好地符合Arrhenius<sup>[15]</sup>关系式:

$$\sigma = (C/T) \exp[E_a/(kT)] \quad (7)$$

图3 Cu<sub>x</sub>AlO<sub>2</sub>陶瓷的SEM像Fig.3 SEM images of Cu<sub>x</sub>AlO<sub>2</sub> ceramics: (a)  $x=0.92$ ; (b)  $x=0.98$ ; (c)  $x=1.00$ 图4 Cu<sub>x</sub>AlO<sub>2</sub>陶瓷的UV-Vis吸收光谱Fig.4 UV-Vis of Cu<sub>x</sub>AlO<sub>2</sub> ceramics

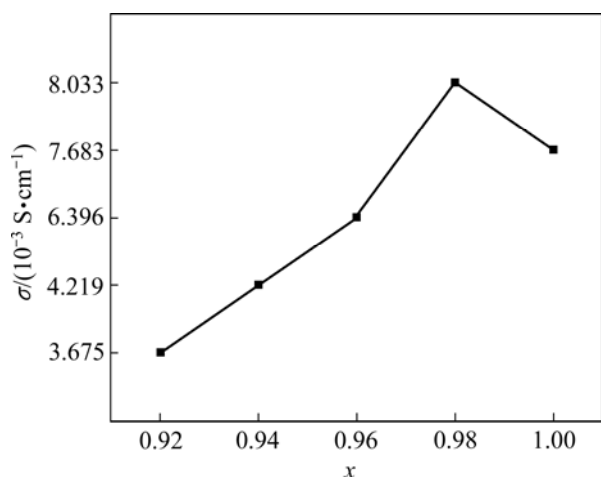


图 5  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷的室温电导率

Fig.5 Electrical conductivity of  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ceramics at room temperature

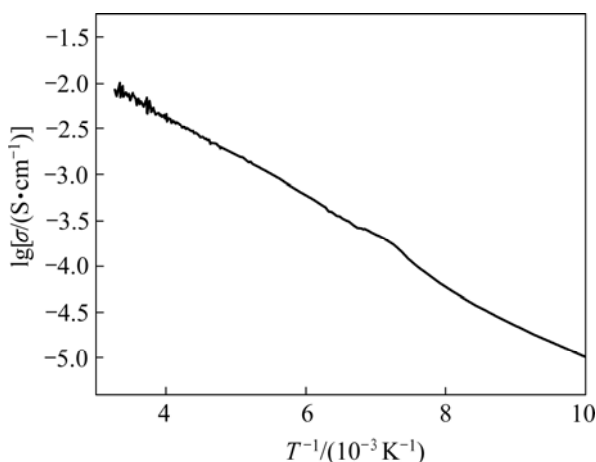


图 6  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ( $x=0.98$ ) 陶瓷电导率随温度的变化

Fig.6 Electrical conductivity of  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  ( $x=0.98$ ) ceramics dependence of temperature

式中  $C$  为与载流子浓度等有关的材料常数;  $T$  为绝对温度;  $E_a$  为导电活化能;  $k$  为玻耳兹曼常数, 说明其导电机制属于热激活导电。根据  $\ln \sigma - T^{-1}$  关系获得了样品的热激活能(不同组分样品的热激活能的值在 0.085~0.147 eV 之间),  $x=0.98$  时激活能最低, 仅为 0.085 eV。根据上述陶瓷致密度与电导率随  $x$  值变化规律的一致性, 作者认为,  $\text{CuAlO}_2$  陶瓷的导电性能变化主要是由陶瓷片的致密度决定的。随着陶瓷致密性的增加, 各晶粒间结合紧密, 对载流子传输起阻碍作用的空间数目较少, 使得载流子的迁移更为容易即载流子的迁移率增加, 从而导致  $\text{CuAlO}_2$  陶瓷电导率有所上升。

### 3 结论

1) 利用固相烧结法制备了不同化学计量比的  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷, 其 XRD 谱表明, 当  $x=1.0$  时, 样品中伴随有少量的  $\text{CuO}$  生成, 其它组分都得到了较纯相的铜铁矿结构。其密度随  $x$  值的增大而增大, 且当  $x=0.98$  时得到这一系列中的最大值  $5.02 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷的 SEM 像同时也证明了样品致密度随  $x$  值变化的这一规律。

2) 通过对样品进行 UV-Vis 吸收光谱测试, 得到样品的光学带隙宽度均约为 3.44 eV。  $x=0.98$  时,  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  陶瓷系列有最大的电导率  $8.03 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

3) 在 100~300 K 范围内, 电导率的变化规律很好地符合 Arrhenius 关系, 并且在  $x=0.98$  时, 得到体系的最小激活能 0.085 eV。

### REFERENCES

- [1] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, Yanagi H, Hosono H. P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ [J]. Nature, 1997, 389: 939-942.
- [2] Thomas G. Invisible circuits[J]. Nature, 1997, 389: 907-908.
- [3] Zhu F R, Zhang K, Low B L, Lim S F, Chua S J. Morphological and electrical properties of indium tin oxide films prepared at a low processing temperature for flexible organic light-emitting devices[J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 85: 114-117.
- [4] Craciun V, Craciun D, Wang X, Anderson T J, Singh R K. Highly conducting indium tin oxide films grown by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition at low temperatures[J]. Thin Solid Film, 2004, 453/454: 256-261.
- [5] Zhu F R, Zhang K, Guenther E, Chua S J. Optimized indium tin oxide contact for organic light emitting diode applications[J]. Thin Solid Film, 2000, 363: 314-317.
- [6] Banerjee A N, Maity R, Ghosh P K, Chattopadhyay K K. Thermoelectric properties and electrical characteristics of sputter-deposited p- $\text{CuAlO}_2$  thin films[J]. Thin Solid Films, 2005, 474: 261-266.
- [7] Gong H, Wang Y, Luo Y. Nanocrystalline p-type transparent Cu-Al-O semiconductor prepared by chemical-vapor deposition with  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  and  $\text{Al}(\text{acac})_3$  precursors[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76: 3959-3961.
- [8] Banerjee A N, Chattopadhyay K K. Size-dependent optical properties of sputter-deposited nanocrystalline p-type transparent  $\text{CuAlO}_2$  thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97: 84308-84315.

- [9] Tonooka K, Shimokawa K, Nishimura O. Properties of copper–aluminum oxide films prepared by solution methods[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 411: 129–133.
- [10] Bouzidi C, Bouzouita H, Timoumi A, Rezig B. Fabrication and characterization of  $\text{CuAlO}_2$  transparent thin films prepared by spray technique[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2005, 118: 259–263.
- [11] 徐万劲. 磁控溅射技术进展及应用(上)[J]. *现代仪器*, 2005, 5: 1–5.  
XU Wan-jing. Recent developments and applications in magnetron sputtering[J]. *Modern Instrument*, 2005, 5: 1–5.
- [12] Ishiguro T, Kitazawa A, Mizutani N, Kato M. Single-crystal growth and crystal structure refinement of  $\text{CuAlO}_2$ [J]. *J Solid State Chem*, 1981, 40: 170–174.
- [13] 赵大庆, 姚 为. P型  $\text{CuAlO}_2$  半导体陶瓷的烧结研究[J]. *粉末冶金技术*, 2004, 22: 333–336.
- ZHAO Da-qing, YAO Wei. P-type  $\text{CuAlO}_2$  semiconductor ceramic material prepared by sintering[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2004, 22: 333–336.
- [14] 吴敏艳, 丁伟中, 方建慧, 张玉文, 马金昌. 致密高温质子导电陶瓷  $\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  的制备[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(6): 1046–1051.  
WU Min-yan, DING Wei-zhong, FANG Jian-hui, ZHANG Yu-wen, MA Jin-chang. Preparation of dense high temperature proton conducting ceramics  $\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(6): 1046–1051.
- [15] Stevenson J W, Armstrong T R, Carneim R D, Pederson L R, Weber W J. Electrochemical properties of mixed conducting perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (M= Sr, Ba, Ca) [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 2722–2729.

(编辑 李向群)