

УДК 546.62 : 546.561

DOI 10.29039/2413-1725-2024-10-1-299-306

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННОГО АЛЮМИНАТА МЕДИ СОСТАВА $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$

Макогон А. Г., Белая Е. А.

*Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
E-mail: a-216@yandex.ru*

Золь-гель синтезом получены Mg-замещенные алюминаты меди со структурой делафоссита. Синтезированные соединения исследованы методами рентгенофазового анализа и импедансной спектроскопии; определена энергия активации проводимости по температурной зависимости электропроводности.

Ключевые слова: алюминат меди, структура делафоссита, твердые растворы, золь-гель метод, прозрачные проводящие оксиды.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство существующих на сегодняшний день прозрачных проводящих оксидов являются полупроводниками n-типа, но в настоящее время больший интерес представляют оксиды с p-типом проводимости. Их уникальная кристаллографическая структура обеспечивает анизотропную среду для носителей заряда и фононов, что считается причиной увеличения термо-ЭДС [1]. Основная проблема, которая ограничивает широкое применение прозрачных проводящих оксидов с p-типом проводимости, является сложность их синтеза, что, согласно авторам [2] связано с особенностями электронной структуры таких соединений.

Уникальным представителем прозрачных проводящих оксидов является алюминат меди со структурой делафоссита (CAO). Его слоистая структура, представленная гантелеобразным слоем O-M^I-O и слоем M^{III}O₂ (Рис. 1.), приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до 3,5 eV по сравнению с другими проводящими оксидами p-типа [2]. Низкое координационное число ионов M^I обусловлено удаленностью от кислородных лигандов, что является следствием сильного кулоновского отталкивания между 2p-электронами кислорода и d¹⁰-электронами M^I. Благодаря такой структуре носители заряда, роль которых играют дырки могут легче перемещаться по слою O-Cu-O вдоль плоскости ab, чем по изолирующему слою Al-O₆ вдоль оси c. Такая электронная конфигурация CuAlO₂ снижает несвязывающую природу ионов оксида и делокализует дырки на краю валентной зоны.

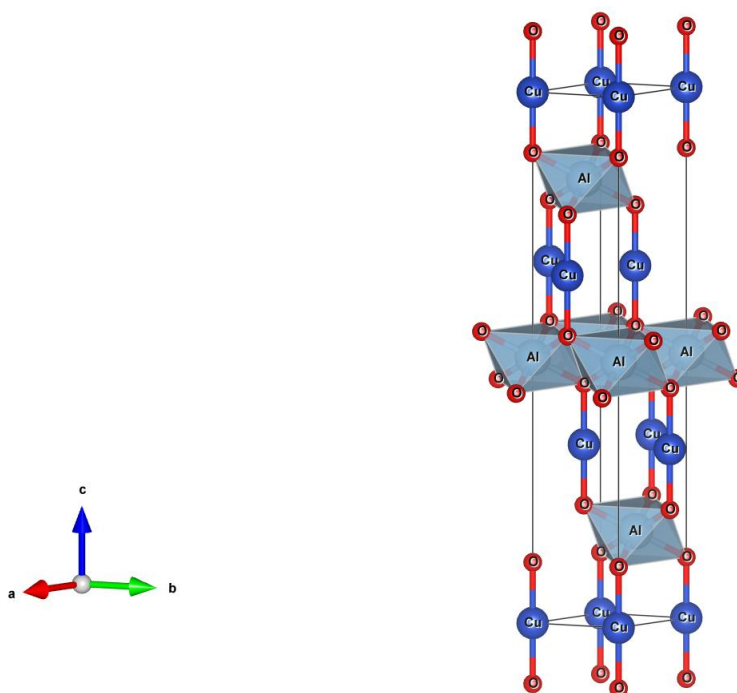


Рис. 1. Кристаллическая структура CuAlO_2 .

В работе [3] сообщается о делокализации дырок за счет замещения ионов M^{III} различными ионами металлов, что приводит к образованию акцепторных уровней с более высокими энергиями, чем в незамещенных образцах.

Сильная локализация дырок, полученных за счет легирования или нестехиометрии при синтезе на 2p-уровнях кислорода или верхней границе валентной зоны возникает из-за высокой электроотрицательности кислорода. Энергия 2p-орбиталей кислорода значительно ниже валентной зоны атомов металла, что приводит к образованию акцепторного уровня с низким значением энергии для дырок [4]. Следовательно, эти дырки не способствуют миграции носителей заряда внутри кристаллической решетки, что приводит к низкой проводимости и подвижности дырок [5, 6].

Целью работы являлось получение и изучение свойств замещенного алюмината меди состава $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Замещенный алюминат меди состава $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, где $x = 0; 0.1; 0.2$ получали методом золь-гель синтеза по предложенной ранее методике [7]. Для этого эквивалентные соотношения нитрата меди, нитрата магния и нитрата алюминия растворяли в изопропиловом спирте и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 часа.

После этого к раствору добавляли лимонную кислоту при мольном соотношении $\text{Cu}^+:\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}:\text{H}_3\text{Cit}$ 1:1:4 и снова перемешивали в течение 1 часа. В результате получали голубой золь. Затем золь нагревали при непрерывном перемешивании при 80 °С для получения геля. Гели прокаливали в муфельной печи в режиме теплового удара 1000 °С в течение 6 ч.

Для проведения рентгенофазового анализа полученных порошков использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН 3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, 30 кВ, 20 мА). Для идентификации фаз использовалась база данных JCPDS. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Селякова-Шеррера.

Отклик электрического импеданса регистрировали импедансметром Elins Z-1500j в диапазоне частот от 10 Гц до 2 МГц и диапазоне температур от 50°С до 150°С. Для измерений использовалась двухэлектродная ячейка с графитовыми электродами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (Рис. 2.), все полученные образцы являются однофазными продуктами, которые можно отнести к алюминату меди со структурой делафоссита (пр. гр. R-3m, JCPDS 35-1401).

С использованием программного пакета Jana2006 [8] методом Ле Бейля уточнены параметры элементарной ячейки полученных образцов (таблица 1).

Таблица 1

Уточненные параметры элементарной ячейки для полученных образцов

Образец	Параметры элементарной ячейки	ОКР
CuAlO_2	$a=b=2.8542\pm 0.0001 \text{ \AA}$ $c=16.9289\pm 0.0009 \text{ \AA}$, $V=119.43\pm 0.01 \text{ \AA}^3$	32 нм
$\text{CuAl}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$a=b=2.8499\pm 0.0002 \text{ \AA}$ $c=16.906\pm 0.001 \text{ \AA}$ $V=118.92\pm 0.01 \text{ \AA}^3$	31 нм
$\text{CuAl}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	$a=b=2.8505\pm 0.0003 \text{ \AA}$ $c=16.915\pm 0.001 \text{ \AA}$ $V=119.03\pm 0.02 \text{ \AA}^3$	28 нм

С увеличением содержания Mg^{2+} дифракционные максимумы всех образцов смещаются в сторону меньших углов, что отражает изменение решетки CuAlO_2 для всех замещенных образцов. По данным ионных радиусов Mg^{2+} , Cu^+ и Al^{3+} (Mg^{2+} : 0,066 нм, Cu^+ : 0,095 нм и Al^{3+} : 0,055 нм) можно сделать вывод, что замещенный Mg присутствует в Al-узле решетки CuAlO_2 с образованием твердого раствора замещения.

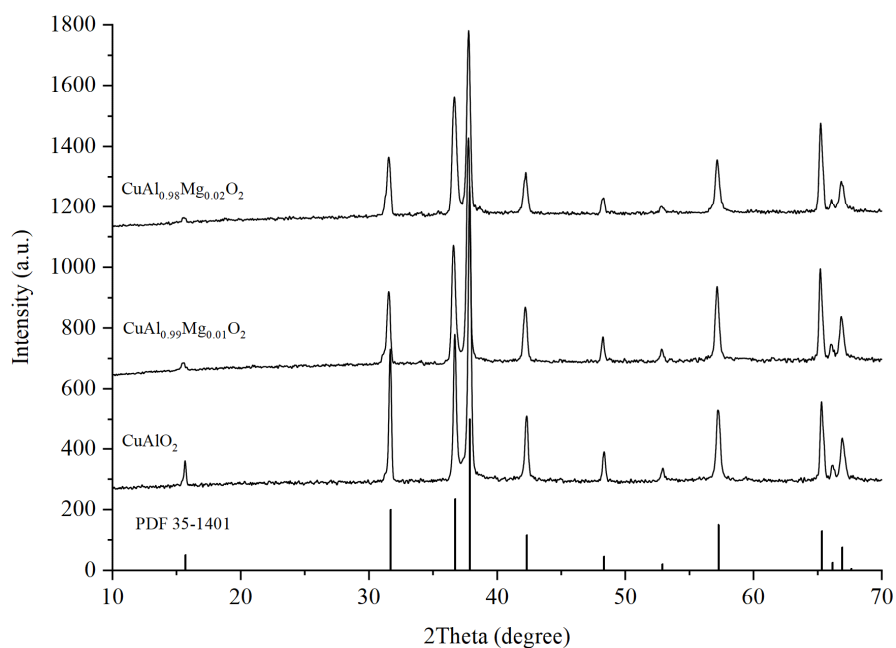


Рис. 2. Дифрактограммы полученных образцов $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$.

Для исследования электрических и диэлектрических свойств применялся метод импедансной спектроскопии [9]. В данной работе исследовали спектры импеданса САО для изучения влияния частичной замены ионов Al^{3+} на ионы Mg^{2+} на проводящие свойства конечного продукта.

В диапазоне температур 50–150⁰С годографы импеданса для незамещенного образца состава CuAlO_2 (Рис. 3.) представляли собой деформированную полуокружность, что соответствует электронной проводимости, а так же предполагает, что процессы релаксации не соответствуют идеальной релаксации Дебая, что согласуется с литературными данными [10]. С повышением температуры полуокружности сужаются, что указывает на термическую активацию носителей зарядов. Кроме того, пересечение полуокружности на оси Z' уменьшается с ростом температуры, демонстрируя поведение отрицательного температурного коэффициента сопротивления, т. е. поведение аналогично полупроводниковым структурам. Для всех замещенных образцов состава $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ форма годографов была аналогичной CuAlO_2 .

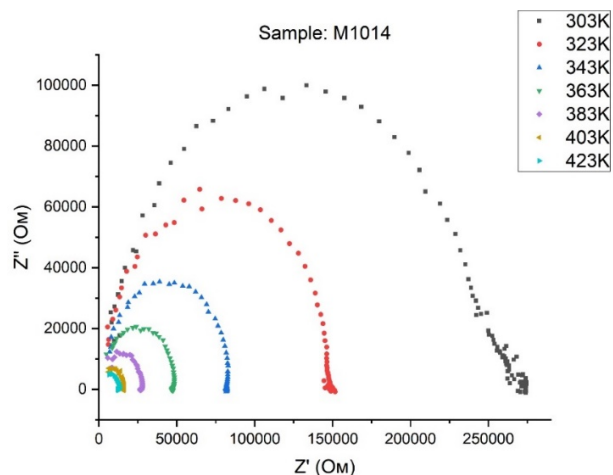


Рис. 3. Годографы импеданса для незамещенного образца состава CuAlO_2 .

Для определения электропроводности годографы экстраполировались на нулевую частоту с последующим расчетом удельной электропроводности. Как показано на Рис. 4, электропроводность имеет линейную зависимость от обратной температуры, что подчиняется уравнению Аррениуса (1):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, и k – постоянная Больцмана, соответственно.

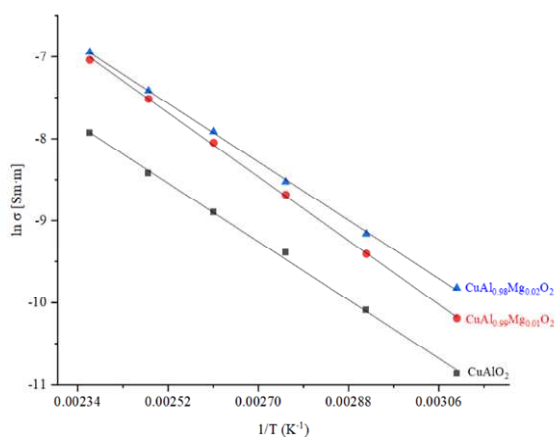


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности для полученных образцов.

Частичная замена ионов алюминия ионами магния увеличивает электропроводность примерно в 3 раза, что наблюдается в аналогичных работах по исследованию тонких пленок исследуемого соединения [11, 12].

Определена энергия активации проводимости, которая составила $(0,327 \pm 0,004)$, $(0,379 \pm 0,004)$, $(0,319 \pm 0,005)$ эВ для образцов CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{O}_2$, $\text{CuAl}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{O}_2$ соответственно, что коррелирует с данными таблицы 1.

Значения энергии активации согласуются с моделью зонной структуры, предложенной в работе [13], где положение акцепторного уровня для CuAlO_2 соответствует $\sim 0,7$ eV и могут соответствовать положению дополнительных дефектных уровней, которые появляются при термической активации дырок от дефектов в зонной структуре.

Полученные данные могут быть полезны при разработке новых функциональных полупроводниковых материалов на основе соединений со структурой делафоссита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом золь-гель синтеза получены образцы замещенного алюмината меди состава $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0$, $x=0,01$, $x=0,02$) со структурой делафоссита.

Показано, что замещение ионов алюминия на ионы магния в решетке делафоссита не приводит к заметному изменению параметров элементарной ячейки.

При изучении проводящих свойств твердых растворов замещенного алюмината меди установлено, что достаточно заместить 1 % ионов алюминия на ионы магния для увеличения проводимости в 2–3 раза в температурном интервале 50–150 °С, при этом незначительно повышается величина энергии активации проводимости с 0,327 до 0,379 эВ.

Список литературы

1. Du X. Epitaxial growth and characterization of high quality In_2O_3 films on a-plane sapphire substrates by MOCVD / X. Du, J. Yu, X. Xiu [et al.] // *Vacuum*. – 2019. – Vol. 167. – P. 1–5.
2. Kawazoe H. Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of pn heterojunctions / H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda [et al.] // *Mrs Bulletin*. – 2000. – Vol. 25, № 8. – P. 28–36.
3. Jiang H. Electronic properties of bivalent cations (Be, Mg and Ca) substitution for Al in delafossite CuAlO_2 semiconductor by first-principles calculations / H. Jiang, X. Wang, X. Zang [et al.] // *Journal of alloys and compounds*. – 2013. – Vol. 553. – P. 245–252.
4. Shook J. Effects of vacancies and p-doping on the optoelectronic properties of Cu- and Ag-based transparent conducting oxides / J. Shook, P. D. Borges, L. M. Scolfaro [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – T. 126, № 7.
5. Şafak-Asar Y. Investigation of dielectric relaxation and ac electrical conductivity using impedance spectroscopy method in $(\text{AuZn})/\text{TiO}_2/p\text{-GaAs}$ (1 1 0) schottky barrier diodes / Y. Şafak-Asar, T. Asar, Ş. Altındal [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 628. – P. 442–449.
6. Jiang H. F. Vacancies effect on structural, electronic and mechanical properties of delafossite CuAlO_2 / H.F. Jiang, H.J. Xu, P. Wang [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2021. – Vol. 616. – P. 413122.
7. Макогон А. Г. Синтез полупроводника p-типа CuAlO_2 / А. Г. Макогон, Е. А. Белая, А. М. Колмогорцев [и др.] // *Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ*. – 2019. – Т. 8, № 5. – С. 410–414.
8. McCusker L. B. Rietveld refinement guidelines / L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 1999. – Vol. 32, № 1. – P. 36–50.

9. Wang Y. Investigation on microstructure and electrical properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ ceramics by electrical impedance spectroscopy / Y. Wang, L. Cheng, M. Zhu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Т. 654. – С. 455–459.
10. Ingram B. J. et al. Transport and defect mechanisms in cuprous delafossites. 2. CuScO_2 and CuYO_2 / B. J. Ingram, B. J. Harder, N. W. Hrabec [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2004. – Vol. 16, №. 26. – P. 5623–5629.
11. Jiang H. F. et al. Effects of Mg substitution on the structural, optical, and electrical properties of CuAlO_2 thin films / H. F. Jiang, X. B. Zhu, H. C. Lei [et al.] // *Journal of alloys and compounds*. – 2011. – Vol. 509. – №. 5. – P. 1768–1773.
12. Agrawal S. Influence of Mg on structural, electrical and magnetic properties of CuAlO_2 nanoparticles / Agrawal S., Parveen A., Azam A. // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 168. – P. 125–128.
13. Tate J. Origin of p-type conduction in single-crystal CuAlO_2 / J. Tate, H. L. Ju, J. C. Moon [et al.] // *Phys.Rev. B*. – 2009. – Vol. 80. – P. 165206.

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED COPPER ALUMINATE WITH COMPOSITION $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$

Makogon A. G., Belaya E. A.

*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia
E-mail: a-216@yandex.ru*

Solid solutions based on copper aluminate CuAlO_2 were synthesized by the sol-gel method.

$\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ solid solutions with different compositions ($x = 0, 0.01, 0.02$) were formed using X-ray diffraction. These solid solutions have a rhombohedral structure and crystallize in the R-3m symmetry space group. Replacing some aluminum ions with magnesium ions causes a non-monotonic change in the lattice parameters, which is related to the calculated values of the activation energy of conductivity. As the amount of Mg^{2+} increases, the diffraction peaks of all samples move towards smaller angles, showing a change in the CuAlO_2 lattice for all substituted samples. Based on the ionic radii of Mg^{2+} , Cu^+ and Al^{3+} (Mg^{2+} : 0.066 nm, Cu^+ : 0.095 nm and Al^{3+} : 0.055 nm), it can be concluded that substituted Mg is present in the Al site of the CuAlO_2 lattice to form a substitutional solid solution.

The impedance hodographs of the substituted CuAlO_2 sample displayed a distorted semicircle, indicating electronic conductivity, and implying that the relaxation processes deviate from ideal Debye relaxation, in line with existing literature data. With increasing temperature, the semicircles become narrower, which indicates the thermal activation of charge carriers.

Replacing just 1 % of aluminum ions with magnesium ions in solid solutions of copper aluminate was discovered to significantly increase the conductivity by 2–3 times in the temperature range of 50–150 °C. Additionally, the activation energy of conductivity increased from 0.327 to 0.379 eV.

Keywords: copper aluminate, delafossite structure, solid solutions, sol-gel method, transparent conducting oxides.

References

1. Du X., Yu J., Xiu X., Sun Q., Tang W., Man B., Epitaxial growth and characterization of high quality In_2O_3 films on a-plane sapphire substrates by MOCVD, *Vacuum*, **167**, 1 (2019).
2. Kawazoe H., Yanagi H., Ueda K., Hosono H., Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of pn heterojunctions, *Mrs Bulletin*, **25(8)**, 28 (2000).
3. Jiang H., Wang, X., Zang, X., Wu, W., Sun, S., Xiong, C., Yin, W., Gui, C., Zhu, X, Electronic properties of bivalent cations (Be, Mg and Ca) substitution for Al in delafossite CuAlO_2 semiconductor by first-principles calculations, *Journal of alloys and compounds*, **553**, 245 (2013).
4. Shook J., Borges P. D., Scolfaro L. M., Geerts W. J., Effects of vacancies and p-doping on the optoelectronic properties of Cu-and Ag-based transparent conducting oxides, *Journal of Applied Physics*, **126(7)**, 075702 (2019).
5. Şafak-Asar Y., Asar T., Altındal Ş., Özçelik S., Investigation of dielectric relaxation and ac electrical conductivity using impedance spectroscopy method in $(\text{AuZn})/\text{TiO}_2/\text{p-GaAs}$ (1 1 0) schottky barrier diodes, *Journal of Alloys and Compounds*, **628**, 442 (2015).
6. Jiang H. F., Xu H. J., Wang P., Fu P., Pan P. D., Sun S. P., Vacancies effect on structural, electronic and mechanical properties of delafossite CuAlO_2 , *Physica B: Condensed Matter*, **616**, 413122 (2021).
7. Makogon A. G., Belaya E. A., Kolmogortsev A., Viktorov V. V., Synthesis of the p-Type Semiconductor CuAlO_2 , *Vestnik natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta "MIFI"*, **8(5)**, 410 (2019). (In Russ.)
8. McCusker L. B., Von Dreele R. B., Cox D. E., Louër D., Scardi P., Rietveld refinement guidelines, *Journal of Applied Crystallography*, **32(1)**, 36 (1999).
9. Wang Y., Cheng L., Zhu M., Zhao J., Hou Y., Investigation on microstructure and electrical properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ ceramics by electrical impedance spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, **654**, 455 (2016).
10. Ingram B. J., Harder B. J., Hrabe N. W., Mason T. O., Poepelmeier K. R., Transport and defect mechanisms in cuprous delafossites. 2. CuScO_2 and CuYO_2 , *Chemistry of materials*, **16(26)**, 5623 (2004).
11. Jiang H. F., Zhu X. B., Lei H. C., Li G., Yang Z. R., Song W. H., Dai J. M., Sun Y. P., Fu Y. K., Effects of Mg substitution on the structural, optical, and electrical properties of CuAlO_2 thin films, *Journal of alloys and compounds*, **509(5)**, 1768 (2011).
12. Agrawal S., Parveen A., Azam A., Influence of Mg on structural, electrical and magnetic properties of CuAlO_2 nanoparticles, *Materials Letters*, **168**, 125 (2016).
13. Tate J., Ju H. L., Moon J. C., Zakutayev A., Richard A. P., Russell J., McIntyre D. H., Origin of p-type conduction in single-crystal CuAlO_2 , *Physical review B*, **80(16)**, 165206 (2009).