

微波辅助合成 CuAlO_2 纳米晶及其光学性能的研究

田修营 王书媚 文 瑾* 陈占军 彭红霞 胡继林 李 晶 彭秧锡

(湖南人文科技学院,材料与环境工程学院,精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室,娄底 417000)

摘 要 以硝酸铜为铜源、硝酸铝为铝源,以草酸为沉淀剂,采用微波辅助合成 p 型半导体 CuAlO_2 纳米晶。通过 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)和激光粒度分析仪对其物相结构、化学性能、光学性质和粒径大小进行了表征分析,并对反应机理进行了讨论。研究了煅烧温度、原料配比等因素对产品结构的影响。结果表明:当 Cu^{2+} 和 Al^{3+} 摩尔比为 1:1,煅烧温度为 1200°C 时,样品为纯的 CuAlO_2 晶相,晶粒大小为 41nm;样品含有与氢键缔合的 OH 基;其禁带宽度为 4.53eV,与块体材料相比,发生了蓝移,其归因于晶粒减小而产生量子效应所致。

关键词 X 射线衍射,p 型半导体, CuAlO_2 ,纳米晶,微波

Microwave-assisted synthesis and optical property of CuAlO_2 nanocrystallites

Tian Xiuying Wang Shumei Wen Jin Chen Zhanjun Peng Hongxia
Hu Jilin Li Jing Peng Yangxi

(Hunan Provincial Key Laboratory of Fine Ceramics and Powder Materials,
School of Materials and Environmental Engineering, Hunan University of Humanities,
Science and Technology, Loudi 417000)

Abstract Using copper nitrate as the source of copper, aluminum nitrate as alumina source and oxalic acid as the precipitator, the p-type CuAlO_2 nanocrystals were prepared via the microwave assisted procedure. By X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) and laser particle size analyzer, the phase structure, chemical as well as optical properties, and particle sizes were characterized. The reaction mechanism was discussed. The influence of calcination temperature and ratio of raw materials on product structure was investigated. The results showed that when the mole ratio of Cu^{2+} and Al^{3+} was 1:1, the sample was pure CuAlO_2 phase at 1200°C , its crystallite size of 41nm. The sample contained OH group via the hydrogen bond association. The width of gap band was 4.53eV. Compared with that of block material, the blue shift happened, assigned to quantum effects caused by the decrease of crystallites.

Key words X-ray diffraction (XRD), p-type semiconductor, CuAlO_2 , nanocrystallite, microwave

透明导电氧化物(TCO)是一种在可见光区域具有良好透过率与导电性的材料,具有广阔的应用前景,主要应用于太阳能电池和平板显示器的透明电极、人造卫星、太空飞船、高性能接收器、传感器、电磁防护屏以及建筑玻璃的红外反射涂层等方面^[1]。

CuAlO_2 是具有铜铁矿结构的 p 型 TCO 材料,其直接和间接带隙分别为 3.5 和 1.8eV^[2]。自从 1984 年, Benko 等^[3] 首次制备出半导体氧化物

CuAlO_2 以来,因其具有 p 型导电特性而受到人们的广泛关注。TCO 的出现虽然开拓了光电子器件研究的新领域,但 p 型 TCO 的相对匮乏严重制约了透明氧化物半导体相关器件的开发与应用,阻碍了 TCO 向以 p-n 结为基础的半导体全透明光电器件的研究开发。近年来, CuAlO_2 作为一种天然的 p 型 TCO 材料,由于其耐高温、化学性能稳定、热电性能好和成本低等优点,成为当前的研究热点。迄

基金项目:湖南省教育厅资助科研项目(17B138);湖南人文科技学院校级科研项目(16QN11);湖南省自然科学基金(2016JJ4044);湖南省科技计划项目(2016TP1028);国家自然科学基金(51602101)

作者简介:田修营(1983-),男,博士研究生,讲师,主要从事材料化学专业教学和纳米功能材料研究。

联系人:文瑾(1981-),女,博士,副教授,主要研究领域为纳米功能材料。

今为止, CuAlO_2 纳米晶的制备方法包括固相反应法^[4]、离子交换法^[5]、化学气相沉积法^[6]和络合溶胶-凝胶法^[7], 但上述方法对设备要求较高、周期长、工艺复杂并且成本高等, 因此, 寻找一种简单、便捷的合成方法至关重要。微波辐射加热为内部受热, 具有均匀、升温速度快等特点^[8]。本研究以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铜源和铝源, 草酸为沉淀剂, 微波辅助合成 CuAlO_2 纳米晶。

1 实验部分

1.1 试剂

三水硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、九水硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、草酸 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 均为分析纯, 天津化学试剂厂。

1.2 测试与表征

样品的烧结通过全纤维快速升温电阻炉(SX3-12-16 型, 湘潭中山电炉有限责任公司)来完成; 前驱体通过微波化学反应器(MCR-3 型, 巩义市予华仪器有限责任公司)来合成; 样品的物相结构由红外光谱(FT-IR, AVATAR 360 型, NICOLET 公司)和 X 射线衍射仪(XRD, Y-2000 型, 丹东通达科技有限公司)进行测试; 样品的光学性能由紫外可见分光光度计(UV-2501 型, 日本岛津公司)进行测试; 样品的粒度分布由激光粒度分析仪(Easysizer 20 型, 欧美克科技有限公司)进行测试。

1.3 CuAlO_2 纳米晶的制备

将 9.923g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中, 加入过量 15% 的草酸溶液形成天蓝色草酸铜沉淀, 静置 10h 后去除上层清液; 然后再取不同配比 ($\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 、 $1:2$ 和 $2:1$, 摩尔比, 下同) 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中; 将该溶液加入到上述沉淀中, 然后放入输出功率为 560W 的微波炉中加热 10min; 通过离心分离获得产物, 然后分别采用去离子水和无水乙醇洗涤; 而后放入干燥箱, 在 120°C 下继续干燥 7h, 得前驱体粉末, 然后将粉末放入氧化铝干锅中, 在不同温度下 (1000°C 、 1100°C 和 1200°C) 煅烧 2h, 所得黑灰色粉末即为 CuAlO_2 纳米晶。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时, 不同煅烧温度下样品的 XRD 谱图。与标准 JCPDS 卡片 (CuAl_2O_4 , No. 33-0448; CuO , No. 48-1548; CuAlO_2 , NO. 35-

1401) 比对, 由图可知, 高温煅烧后, 含有 CuAl_2O_4 、 CuO 和 CuAlO_2 三种晶相^[2], 但样品在 1000°C 下煅烧后, 含有 CuAl_2O_4 和 CuO 两种晶相; 当温度为 1100°C 时, 样品中含有 CuO 和 CuAlO_2 这两种晶相; 当温度为 1200°C 时, 样品只有含有 CuAlO_2 一种晶相。

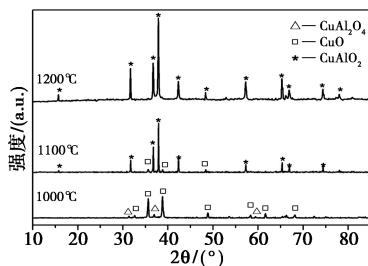


图 1 不同煅烧温度下样品的 XRD 谱图
($\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$)

硝酸铜与草酸反应生成草酸铜沉淀和硝酸, 草酸铜分解生成氧化铜; 硝酸铝分解生成氧化铝, 然后当温度超过 1000°C , 氧化铝与氧化铜反应生成铝酸铜; 最后当温度达 1200°C , 过量的氧化铜与铝酸铜生成铝酸亚铜。

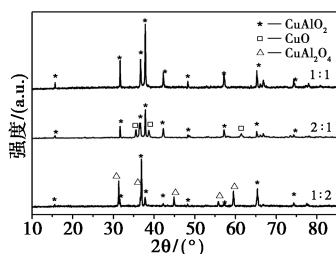
由 Scherrer 公式(式 1)可以估算样品的晶粒大小^[8]。

$$D_{hkl} = \kappa\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

式中, D_{hkl} 为沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径, nm; κ 为 Scherrer 常数(通常为 0.89); λ 为入射 X 射线波长, nm; θ 为布拉格衍射角, ($^\circ$); β 为衍射峰的半高峰宽, rad。由公式(1)可知, 当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时, 在 1200°C 下该样品的晶粒大小约 41nm。通过 jade 5.0 软件, 还可知其晶格常数 $a=b=2.858$, $c=16.947$ (标准晶格常数 $a=b=2.857$, $c=16.943$), 结晶度为 87.94%。与标准晶格常数相比, 略微膨胀, 可能晶体内部存在应力或者存在晶体缺陷所致。

图 2 为不同摩尔配比 ($\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}$) 在 1200°C 煅烧下样品的 XRD 谱图。由图可知, 当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时, 所生成的物质为纯 CuAlO_2 ; 当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=2:1$ 时, 所生成的物质除了 CuAlO_2 , 还有少量的 CuO ; 当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:2$ 时, 所生成的物质除了 CuAlO_2 , 还有少量的 CuAl_2O_4 。

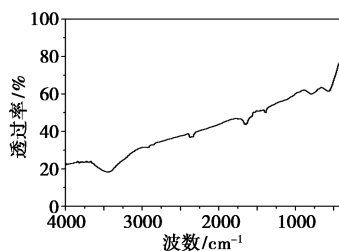
当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=2:1$ 时, 所得产物 CuAlO_2 的衍射峰强度比 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时的衍射峰强度要低, 表明生成 CuAlO_2 的量随 Cu^{2+} 比例升高而受到抑制。这是因为 CuO 先与 Al_2O_3 反应生成了 CuAl_2O_4 , 而 CuAl_2O_4 又可与 CuO 反应生成 CuAlO_2 , 随着

图2 1200℃不同比例 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ 下样品的 XRD 谱图

温度的升高,其反应程度加剧,所以 CuAl_2O_4 的量会减少。当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:2$ 时,所得产物的 CuAlO_2 峰比 1:1 时的高度低,表明生成 CuAlO_2 的量随 Al^{3+} 比例升高也受到抑制。结果表明,当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时生成的 CuAlO_2 纳米晶材料最纯。

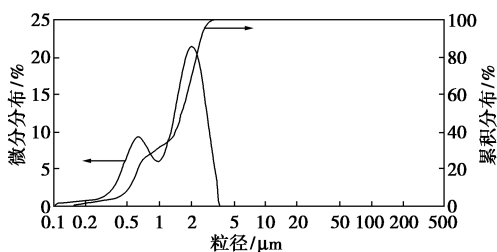
2.2 FT-IR 分析

图3为1200℃下, $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时样品的 FT-IR 谱图。与氢键缔合的 O—H 基的伸缩振动出现在 $3650\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 范围内,而图3中,在 3400cm^{-1} 附近出现了比较明显的吸收峰,说明样品中含有与氢键缔合的 O—H 基; 1655cm^{-1} 处吸收峰,是由于 O—H 基的对称伸缩振动所致; 2368cm^{-1} 附近出现的吸收峰,归因于 CO_2 的反对称伸缩振动; 1384cm^{-1} 处的小吸收峰,属于 CO_2 的对称伸缩振动。无机化合物吸收峰对应的波数一般在 1000cm^{-1} 以下,而图中在 780cm^{-1} 和 555cm^{-1} 附近出现了比较明显的吸收峰,应该属于 Cu—Al—O 三元相物质的振动所致^[9]。

图3 1200℃下, $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时样品的 FT-IR 谱图

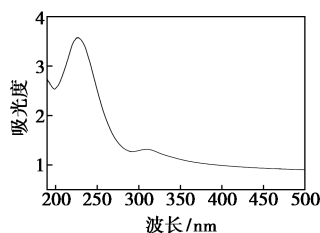
2.3 粉体粒度分析

图4显示了1200℃下 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时 CuAlO_2 的粒度分布情况。由图可知,此粒度分布曲线具有明显的双峰特征,较低的峰值在前,较高的峰值在后。位于图4左边的相对低而窄的峰,代表细粒组分,粒径范围 $0.2\sim 1\mu\text{m}$,其峰中心出现在 $0.7\mu\text{m}$ 左右;位于图4右边的相对高而宽的峰,代表粗粒组分,平均粒径范围 $1.1\sim 4\mu\text{m}$,其峰中心出现在 $2.0\mu\text{m}$ 左右。而其 D50 (中位径) 粒径为 $1.62\mu\text{m}$,这说明样品颗粒的平均粒径约为 $1.62\mu\text{m}$ 。

图4 1200℃下 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时 CuAlO_2 的粒度分布图

2.4 UV-Vis 分析

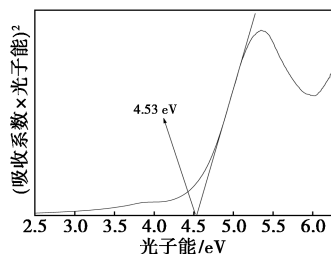
图5显示了1200℃下 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时 CuAlO_2 纳米晶在蒸馏水中超声分散后的 UV-Vis 谱图。由图可知,在 228nm 附近出现明显的吸收峰和 310nm 附近出现弱的吸收峰,这可能对应 CuAlO_2 纳米晶的激子吸收峰。 CuAlO_2 块体材料的吸收位置一般在 $450\sim 500\text{nm}$ 之间,而图5中 CuAlO_2 纳米晶的吸收峰出现在 $228\sim 310\text{nm}$ 之间,说明样品的吸收发生了很大的蓝移,这是由于样品具有纳米晶的量子尺寸效应造成的。

图5 1200℃下 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时 CuAlO_2 的 UV-Vis 谱图

在1200℃下, $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时 CuAlO_2 纳米晶的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的曲线如图6所示。禁带能可由 Tauc 方程^[10](式2)计算。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中, A 为常量; E_g 为材料的带隙; 指数 n 取决于电子跃迁的类型, 指数 n 为 2 时, 表示为间接跃迁形式; 指数为 $1/2$ 时, 表示为直接跃迁形式; 而 $n=3/2$ 则为直接禁戒跃迁。

图6 在1200℃下, $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时 CuAlO_2 的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线图

CuAlO_2 纳米晶的直接禁带宽度,由图 6 所示方法计算为 4.53eV,与块体材料的禁带宽度 3.5eV 相比,光学带隙大大增加,这是由于晶粒尺寸减小而导致的量子尺寸效应所致。

3 结论

以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,草酸为沉淀剂,微波辅助合成了 CuAlO_2 纳米晶材料。在 1200℃ 下,当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:2$ 时,生成物为 CuAlO_2 和 CuAl_2O_4 ;当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=2:1$ 时,生成的物相为 CuAlO_2 和 CuO ;当 $\text{Cu}^{2+}:\text{Al}^{3+}=1:1$ 时,在煅烧温度 1200℃ 下生成了纯的 CuAlO_2 纳米晶,晶粒大小约为 41nm,晶格常数为 $a=b=2.858$, $c=16.947$ (标准晶格常数 $a=b=2.857$, $c=16.943$),结晶度为 87.94%。其平均粒径为 1.62μm;样品含有与氢键缔合的 O—H 基;样品的禁带宽度为 4.53eV,与块体材料的禁带宽度 3.5eV 相比,光学带隙大大增加,这是由于晶粒尺寸减小而导致的量子尺寸效应所致。

参考文献

[1] Hiroshi Kawazoe, Masahiro Yasukawa, Hiroyuki Hyodo. P-

type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 [J]. Nature, 1997, 389(30): 939-942.

[2] 李抗,黄剑锋,施浙勇,等.溶胶-凝胶法制备 CuAlO_2 微晶及其合成活化能研究[J].人工晶体学报,2010,39(3):613-615.

[3] Benko F A, Koffyberg P. Opto-electronic properties of CuAlO_2 [J]. J Phys Chem, 1984, 45(1): 57-59.

[4] 陈松,唐宇,王选理,等.Fe 掺杂 CuAlO_2 的微结构和热电性能的正电子湮没研究[J].核技术,2010,33(7):517-518.

[5] Dloczik L, Tomn Y, Konenkamp R, et al. CuAlO_2 prepared by ion exchange from LiAlO_2 [J]. Thin Solids Films, 2004, 451-452: 116-119.

[6] Koriche N, Bouguelia A, Aider A, et al. Photocatalytic hydrogen evolution over delafossite CuAlO_2 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(7): 693-699.

[7] 李抗,黄剑锋,曹丽云,等.络合溶胶-凝胶法制备 CuAlO_2 微晶及其光学性能研究[J].无机材料学报,2011,26(3):275-280.

[8] Tian Xiuying, Wen Jin, Hu Jilin, et al. ZnS nanosheets: egg albumin and microwave-assisted synthesis and optical properties [J]. Solid State Sciences, 2016, 59: 39-43.

[9] Ahmad A, Jagadale T, Dhas V, et al. Fungus-based synthesis of chemically difficult-to-synthesize multifunctional nanoparticles of CuAlO_2 [J]. Adv Mater, 2007, 19(20): 3295-3299.

[10] Tian Xiuying, Wen Jin, Wang Shumei, et al. Starch-assisted synthesis and optical properties of ZnS nanoparticles [J]. Materials Research Bulletin, 2016, 77: 279-283.

收稿日期:2016-09-25

(上接第 74 页)

[8] Ye Hongke, Gu Zhiyong, Yu Thomas. Integrating nanowires with substrates using directed assembly and nanoscale soldering [J]. IEEE Trans, Nanotechnology, 2006, 5(1): 62-66.

[9] Peng Yong, Cullis Tony, Inkson Beverley. Bottom-up nano-construction by the welding of individual metallic nanoobjects using nanoscale solder [J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 91-96.

[10] Gao Fan, Gu Zhiyong. Nano-soldering of magnetically aligned three-dimensional nanowire networks [J]. NanoTechnology, 2010, 21(11): 115604.

[11] Wang Bo, Xu Yan, Yung Kai leung, et al. Aligning and soldering pure-copper nanowires for nanodevice fabrication [J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2013, 22(3): 519-526.

[12] Wakuda Daisuke, Hatamura Mariko, Suganuma Katsuaki. Novel method for room temperature sintering of Ag nanoparticle paste in air [J]. Chemical Physics Letters, 2007, 441(4-6): 305-308.

[13] Zhao Bo, Yadian Boluo, Chen Da. Improvement of carbon nanotube field emission properties by ultrasonic nanowelding [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2087-2090.

[14] Zhao Bo, Chen Changxin, Yadian Boluo. Effects of welding head on the carbon nanotube field emission in ultrasonic nanowelding [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(6): 2012-2015.

[15] Lu Yang, Huang Jian Yu, Wang Chao, et al. Cold welding of ultrathin gold nanowires [J]. Nature NanoTechnology, 2010, 5(3): 218-224.

[16] Huang Pei hsing, Kuo Jenn kun, Wu Yi fan. Atomistic simula-

tions of solid-state pressure welding of metallic nanowires [J]. Applied Physics A, 2012, 109(3): 561-569.

[17] Liu Lei, Shen Daozhi, Zou Guisheng, et al. Cold welding of Ag nanowires by large plastic deformation [J]. Scripta Materialia, 2016, 114: 112-116.

[18] Wu Chengda, Fang Tehua, Wu Chungchin. Effect of temperature on welding of metallic nanowires investigated using molecular dynamics simulations [J]. Molecular Simulation, 2016, 42(2): 131-137.

[19] Wu Chengda, Fang Tehua, Hsiao Jhih-Wei. Analysis of welding Au nanowires into T junctions [J]. Molecular Simulation, 2016, 42(12): 1029-1034.

[20] Wu Chengda, Fang Tehua, Wu Chungchin. Size effect on cold-welding of gold nanowires investigated using molecular dynamics simulations [J]. Applied Physics A, 2016, 122(3): 218.

[21] 杨锦标,曾葆青,柳建龙,等.高性能柔性金属网薄膜透明电极的研究进展 [J]. 真空电子技术, 2016(2): 30-37.

[22] Yu Zhibin, Zhang Qingwu, Li Lu, et al. Highly flexible silver nanowire electrodes for shape-memory polymer light-emitting diodes [J]. Material Views, 2011, 23(5): 664-668.

[23] Yu Zhibin, Li Lu, Zhang Qingwu, et al. Silver nanowire-polymer composite electrodes for efficient polymer solar cells [J]. Advanced materials, 2011, 23(38): 4453-4457.

[24] Akter Tahmina, Kim Woo Soo. Reversibly stretchable transparent conductive coatings of spray-deposited silver nanowires [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(4): 1855-1859.

收稿日期:2016-10-08