

文章编号: 1672-8785(2018)12-0008-04

用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜 及其光学和铁磁性能研究

崔金玉¹ 杨平雄^{2,3}

(1. 营口理工学院, 辽宁 营口 115014;

2. 华东师范大学信息科学技术学院电子系, 上海 200241;

3. 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

摘 要: 以硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铬 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和乙二醇为原料, 利用溶胶-凝胶工艺在石英衬底上制备了纳米 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜。通过 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 和拉曼测试对样品进行了表征。结果表明, $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜具有良好的光学特性, 其禁带宽度为 1.49 eV; 在磁性测试方面, $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜呈现出了良好的铁磁性。

关键词: 溶胶-凝胶法; $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$; 薄膜; 光学特性; 铁磁性

中图分类号: O469 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.12.002

Optical and Magnetic Properties of $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ Films by Sol-gel Method

CUI Jin-yu¹, YANG Ping-xiong^{2,3}

(1. Department of Mechanics and Power Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China;

2. Department of Electronics, East China Normal University, Shanghai 200241, China;

3. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, Shanghai 200241, China)

Abstract: Taking $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and ethylene glycol as raw materials, $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ thin films were fabricated on SiO_2 substrates by a sol-gel process. The thin film samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD) patterns and Raman tests. The results showed that the $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ thin films had good optical properties. Their band gap was 1.49 eV. In the magnetic hysteresis (M-H) loop measurements, the $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ thin films showed their excellent ferromagnetism.

Key words: sol-gel method; $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$; thin film; optical properties; magnetism

收稿日期: 2018-10-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61376129; 61474045); 营口理工学院优秀教学团队项目 (JT201705); 营口理工学院精品资源共享课项目 (JP201713)

作者简介: 崔金玉 (1972-), 女, 黑龙江绥化人, 副教授, 硕士, 主要研究方向为原子与分子物理、微电子学与固体电子学。

E-mail: c jy8103181@126.com

0 引言

铋酸铜(CuBi_2O_4)具有尖晶石结构,是一种典型的 p 型半导体材料,其带隙较宽且光催化性能很好,因而引起了人们的关注。 CuBi_2O_4 的介电特性、磁性、光电特性和光学特性已经得到了广泛研究。它不仅在很宽的波长范围内具有超强的可见光响应性能,而且还具有良好的热稳定性和一定程度的发光性能,所以可用作一种有前景的光助催化剂^[1]。

铬酸铜(CuCr_2O_4)也具有尖晶石结构,是一种禁带宽度较小的 p 型半导体材料。它具有可见光响应催化性较好、结构稳定、带隙窄等优势^[13],是探索可见光吸收范围大、量子转换效率高的新型光催化剂的理想材料,因而被广泛用于磁性材料、陶瓷、玻璃和催化剂等方面^[2-3,13]。

基于合成技术,本文采用溶胶-凝胶法将硝酸铜、硝酸铬和硝酸铋制备成纳米 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜^[4-8],使其具有 CuBi_2O_4 和 CuCr_2O_4 二者的更优良性能。

1 实验过程

1.1 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜的制备

首先将一定量的硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铬 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 3:2:2 溶于乙二醇中,配成 10 mL 浓度比为 0.3 mol/L:0.2 mol/L:0.2 mol/L 的溶液,并加入 2 mL 乙酰丙酮作为催化剂。室温下,在磁力搅拌器中将其搅拌 90 min,再置于室温 12 天,陈化后成为溶胶。图 1 为此工艺过程的示意图。

在 KW-4A 型台式匀胶机中,采用旋涂法对经过上述配置的溶胶进行甩胶。将转速设为 3000 r/s,并选用玻璃衬底。甩胶 25 s 后形成湿膜,然后将其放在 KTP-500 RAPID THERMAL PROCESSOR 退火炉中退火 8 min (退火温度设置为 750℃)。重复上述步骤,反复涂层、退火,最终得到 750℃ 下所需要的薄膜。

1.2 表征

在所有样品薄膜的结构测定中,利用

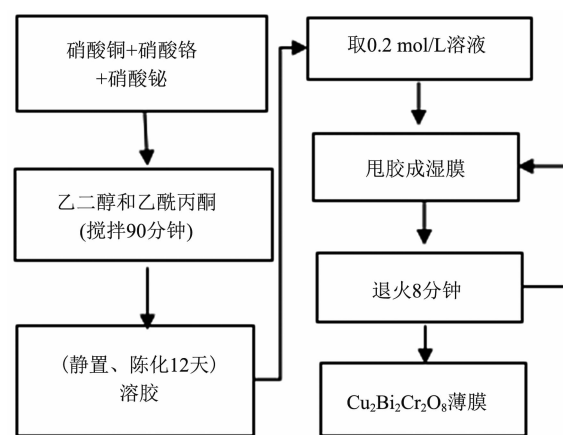


图 1 生产的工艺流程

Bruker D8 衍射计 Cu 源 Ka 辐射 ($k=0.154 \text{ nm}$) 进行 XRD 测试,并采用拉曼测试仪 (Jobin-Yvon LabRAM HR 800UV) 测试拉曼散射光谱。使用透射光谱 (UV/Vis Lambda 2S, Perkin-Elmer) 完成薄膜的光学特性测定,并采用综合性测试系统 (Physical Property Measurement System, PPMS) 测试样品的铁磁性。所有样品测试均在室温下进行。

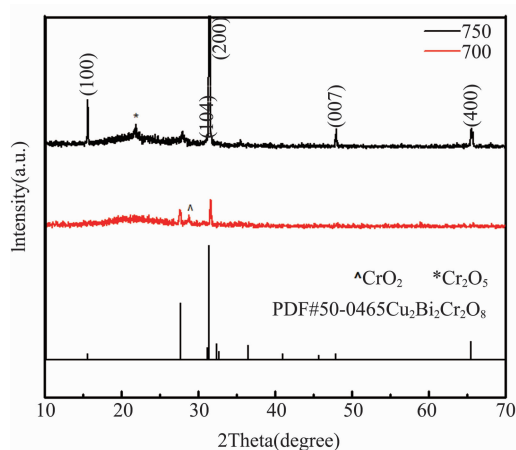
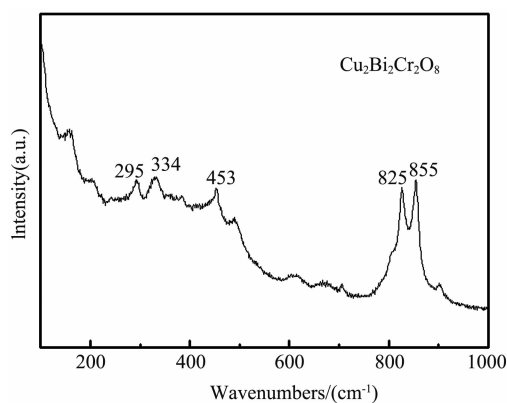
2 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果

对前面实验所得的薄膜进行了 XRD 测试。图 2 所示为测试结果,与标准卡 PDF # 50-0465 的 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 衍射峰对应。对 700℃ 和 750℃ 两个温度下的样品 XRD 衍射峰进行了比较。从图 2 中可以看出,750℃ 时主峰 (200) 位置 ($2\theta=31.384$) 上的峰值远远超出 700℃ 时的峰值,并且还出现了 (100)、(104)、(007)、(400) 峰,而这几个衍射峰在 700℃ 时未曾出现。由此可见,随着温度的升高,峰值趋于明显。但是, $2\theta=27.663$ 处的峰值 (标准卡中未查出晶面指数) 在 700℃ 时较为明显,而在 750℃ 时却很小。

2.2 拉曼测试

图 3 所示为 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜 (750℃) 的拉曼谱。通过拉曼测试可知,薄膜中主峰在 855 cm^{-1} 和 825 cm^{-1} 处所对应的强度较大,另外还有三个峰值 (453 cm^{-1} 、 334 cm^{-1} 和 295 cm^{-1})

图 2 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜的 XRD 图谱图 3 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜的拉曼图

也较为明显。查阅关于 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 的资料后发现,国内外对 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 材料的报道甚是少见。

2.3 透射谱图

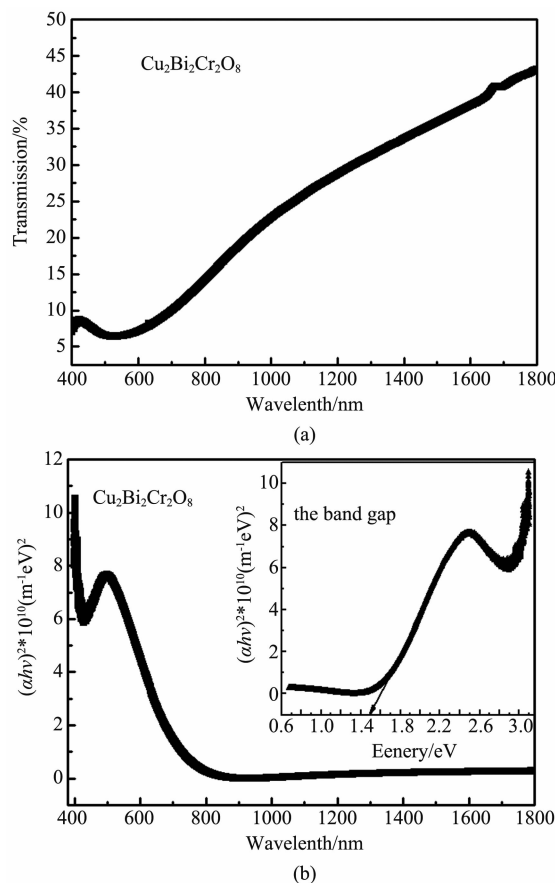
图 4 所示为 750°C 合成 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜的可见光和红外光区(400 ~ 1800 nm)的透射谱线。从图 4(a)中可以看出,在 550 nm 以上的波长区间,透射曲线随波长的增加而均匀上升,且无震荡。图 4(b)为用 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜的 $(ah\nu)^2$ 函数来测定光学带隙 E_g 的结果图。吸收系数 α 与波长的关系以及吸收系数与薄膜吸收能量的关系分别为^[10]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T(\lambda)} \right) \quad (1)$$

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

式中, d 为薄膜厚度(500 nm); A 为常数; E_g 为光学带隙; α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量;

n 为常数($n=1/2$ 时为直接带隙, $n=2$ 时为间接带隙)。通过对比两种带隙可知,直接带隙具有更好的拟合线性度^[9-11]。当 $(ah\nu)^2 = 0$ 时,用线性外推法得到了直接带隙 E_g 的值。图 4(b)中的插图所示为用线性外推法求 E_g 值。由图 4(b)可见, $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜所对应的光学禁带宽度为 1.48 eV,此值尚无文献报道,且小于 CuBi_2O_4 的禁带宽度 1.5 eV^[12]。

图 4 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜的透射图谱

2.4 铁磁性测试

图 5 为 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜的 750°C 磁滞回线图。可以看出,该薄膜具有矫顽场(大约 70 oe),其饱和磁矩 $M_s = 6.2 \text{ emu/cm}^3$ 。

3 结束语

利用溶胶-凝胶工艺在玻璃衬底上制备了 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜,并对其光学特性及磁性进行了研究。结果表明,该薄膜仍然具有尖晶石结构的特点,并具有窄带隙以及良好的铁磁性。其光学带隙宽度为 1.48 eV,饱和磁矩 M_s 为

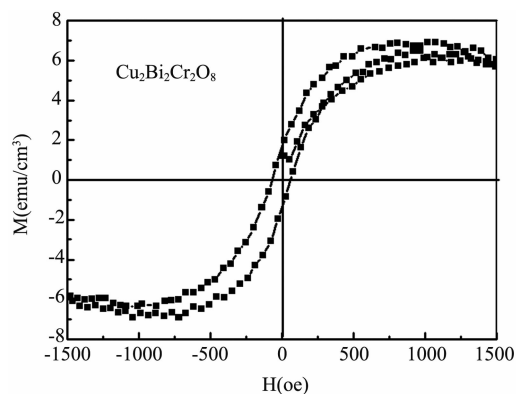


图 5 $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜的磁滞回线图

6.2 emu/cm^3 。由于比 CuBi_2O_4 的禁带宽度小, $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ 薄膜在光催化剂以及光电元件方面比 CuBi_2O_4 薄膜更具优势。

参考文献

- [1] Zhang Y, Xie Y H, Li J, et al. Photocatalytic Activity and Adsorption Performance of p-Cu-Bi₂O₄/n-TiO₂ p-n Heterojunction Composites Prepared by in situ Sol-gel Coating Method [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, **71**: 38–42.
- [2] 胡志强, 周红茹, 康娇, 等. 尖晶石型 CuCr_2O_4 纳米粉体的制备及应用 [J]. *陶瓷学报*, 2010, **31**(4): 512–516.
- [3] Yan J H. $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Heterojunction for Photocatalytic H₂ Evolution under Simulated Sunlight Irradiation [J]. *Solar Energy*, 2009, **83**(9): 1534–1539.
- [4] Bostrom T, Wackelgrad E, Westin G. Solution-chemical Derived Nickel-alumina Coatings for Thermal Solar Absorbers [J]. *Sol Energy*, 2003, **74**(6): 497–503.
- [5] Bostrom T, Westin G, Wackelgard E. Optimization of a Solution-chemically Derived Solar Absorbing Spectrally Selective Surface [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2007, **91**(1): 38–43.
- [6] Katumba G, Lu J, Olumekor L, et al. Low Cost Selective Solar Absorber Coatings: Characteristics of Carbon-in-silica Synthesized with Sol-gel Technique [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2005, **36**(1): 33–43.
- [7] Vince J, Vuk A S, Krasovec U O, et al. Solar Absorber Coatings Based on CoCuMnO_x Spinel Prepared via the Sol-gel Process: Structural and Optical Properties [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2003, **79**(3): 313–330.
- [8] Bayon R, Vicente G S, Morales A. Durability Tests and Up-scaling of Selective Absorbers Based on Copper-manganese Oxide Deposited by Dip-coating [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, **94**(6): 998–1004.
- [9] Cui J Y, Cao H Y, Zhou W L, et al. Composition Dependence of the Structure and Optical Properties of CuCrO_2 Powders [J]. *Materials Letters*, 2016, **163**: 28–31.
- [10] 崔金玉, 杨平雄, 褚君浩. Ce 和 Ni 共掺杂 BiFeO_3 薄膜的光学和铁磁性能 [J]. *红外与毫米波学报*, 2016, **35**(3): 322–331.
- [11] Basu S R, Martin L W, Chu Y H, et al. Photoconductivity in BiFeO_3 Thin Films [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**: 091905.
- [12] Qi F, Xu B B, Chu W. Heterogeneous Catalytic Ozonation of Phenacetin in Water Using Magnetic Spinel Ferrite as Catalyst: Comparison of Surface Property and Efficiency [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, **396**: 164–173.
- [13] 胡志强, 周红茹, 康娇. 尖晶石型 CuCr_2O_4 纳米粉体的制备和吸收 [J]. *陶瓷学报*, 2010, **31**(4): 512–516.