

## НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.315.592

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И ПАРАМЕТРОВ ДЕФЕКТОВ НА ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОКСИДЕ КОБАЛЬТА

© 2020 г. М. Н. Мартышов<sup>1,\*</sup>, Е. А. Константинова<sup>1,2</sup>, Е. А. Назарова<sup>1</sup>,  
В. Б. Платонов<sup>1</sup>, С. А. Владимирова<sup>1</sup>, М. Н. Румянцева<sup>1</sup>, П. К. Кашкаров<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: mmartyshov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.

После доработки 27.03.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

Исследованы структурные, электрофизические свойства, а также характеристики парамагнитных дефектов образцов наноструктурированного оксида кобальта, сформированных методами термического разложения и электроспиннинга. Обнаружена корреляция величины проводимости полученного материала с его структурными параметрами в зависимости от способа синтеза. С помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса выявлено, что проводимость наноструктурированного оксида кобальта определяется как концентрацией дефектов, так и их характеристиками.

DOI: 10.1134/S1992722320020144

#### ВВЕДЕНИЕ

Наноструктуры на основе оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  привлекают внимание исследователей благодаря возможности их использования в газовых сенсорах [1, 2], литий-кислородных батареях [3] и суперконденсаторах [4]. Также они могут применяться в качестве катализаторов химических реакций, например в реакциях разложения воды [5] и монооксида углерода [6]. Отметим, что интерес к оксиду кобальта связан с его низкой стоимостью, высокой химической стабильностью, а также возможностью в широком диапазоне варьировать свойства материала посредством изменения его морфологии. Кроме того, в отличие от многих других полупроводниковых оксидов металлов ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и т.д.) оксид кобальта обладает  $p$ -типом проводимости. Благодаря этому данный материал используется при создании различных  $p$ - $n$ -гетероструктур на основе оксидов металлов [7–9]. Считается, что дырочная проводимость  $\text{Co}_3\text{O}_4$  связана с наличием в нем катионных вакансий, являющихся основным типом дефектов в его структуре [10]. Однако теоретические расчеты показывают, что в оксиде кобальта могут возникать различные дефекты, которые проявляют как акцепторные, так и донорные свойства [11].

Эффективность применения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  для детектирования газов и катализа во многом определя-

ется структурными свойствами материала — характерными размерами наноструктур, площадью удельной поверхности, концентрацией поверхностных дефектов и т.д. Кроме того, структурные свойства определяют электропроводность материала, которая также является важным параметром в случае газовых сенсоров резистивного типа. Как правило, уменьшение размера нанокристаллов и увеличение площади удельной поверхности приводят к существенному уменьшению электропроводности. Это, в свою очередь, уменьшает сенсорный отклик материала к адсорбции газов [12].

Известно, что кристаллы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  имеют структуру шпинели, состоящую из двух подрешеток — тетраэдрической и октаэдрической, содержащих ионы кобальта в двух различных степенях окисления,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  [13]. Ионы  $\text{Co}^{2+}$  расположены в узлах тетраэдрической, а  $\text{Co}^{3+}$  в узлах октаэдрической подрешетки. Благодаря тому что ионы  $\text{Co}^{2+}$  обладают магнитным моментом, оксид кобальта является парамагнетиком при комнатной температуре. Последнее позволило привлечь для характеристики дефектов спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Для создания наноструктур на основе оксидов металлов, в том числе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , с заданными структурными и электронными свойствами использу-

ется большое количество различных методов, включая химическое осаждение из газовой фазы, золь-гель-метод, магнетронное распыление, лазерную абляцию и т.д. Вследствие этого ежегодно публикуется множество работ, данные которых либо плохо согласуются между собой, либо содержат явные противоречия. Поэтому целью данной работы было выполнение сравнительного исследования морфологии и электрофизических свойств, а также характеристик дефектов в структуре образцов оксида кобальта, полученных с помощью электроспиннинга и термического разложения. Основная задача исследования заключалась в изучении влияния параметров дефектов, возникающих в наноструктурированном оксиде кобальта в процессе синтеза различными методами, на проводимость материала.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАЗЦЫ

В работе исследованы два типа образцов наноструктурированного оксида кобальта, полученных с использованием различных методов.

Первый тип образцов был изготовлен с помощью электроспиннинга [14, 15]. Для приготовления раствора-прекурсора в 5 мл **2-МЕ** (2-метоксиэтанол) добавляли 200 мг нитрата кобальта(III)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$  и перемешивали магнитной мешалкой при  $40^\circ\text{C}$  до полного растворения (раствор А). В 5 мл **ИПС** (изопропиловый спирт) добавляли 900 мг **ПВП** (поливинилпирролидон) и активно перемешивали магнитной мешалкой при  $40^\circ\text{C}$  до полного растворения (раствор Б). Затем раствор А медленно (по каплям) приливали к раствору Б с одновременным перемешиванием. Полученный раствор дополнительно перемешивали в течение часа. Далее полученный раствор-прекурсор помещали в медицинский шприц. Шприц фиксировали в шприцевом толкателе **BYZ-810**, с помощью которого раствор со скоростью 1 мл/ч подавали на металлическую иглу калибра **G21** с внутренним диаметром 510 мкм. На расстоянии 125 мм от иглы располагался коллектор, выполненный в виде рамки из нержавеющей проволоки. Напряжение между иглой и коллектором поддерживали на уровне 10–11 кВ источником высокого напряжения Плазон **ИВНР-50/5**. Полученный в процессе электроформирования (электроспиннинга) материал в течение 5 ч нагревали до температуры  $500^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В результате отжига получили порошок оксида кобальта – образец **e-500**.

Второй тип образцов получен с использованием метода термического разложения. Для приготовления карбонатного прекурсора раствор нитрата кобальта(II)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  добавляли к раствору гидрокарбоната аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  в соотношении 1:2. Полученный осадок промывали деиони-

зованной водой и высушивали при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов. Температуру разложения определяли методом термического анализа с масс-спектральным определением газообразных продуктов (**ТА-МС**). Порошок отжигали на воздухе при температурах  $300^\circ\text{C}$  (образец **k-300**) и  $500^\circ\text{C}$  (образец **k-500**) в течение 24 ч. Для исследования проводимости материала синтезированные порошки смешивали со связующим веществом (раствор терпинеола в этаноле) и в виде пасты наносили на непроводящую подложку. Затем полученную пленку высушивали и на ее поверхность методом термического распыления наносили золотые контакты размером  $2 \times 3 \text{ мм}^2$  с расстоянием между ними 150 мкм.

Структурные свойства полученных пленок исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (**Carl Zeiss NVision 40**) и рентгеновской дифракции (**DRON-3**). Величину удельной площади поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Проводимость пленок исследовали с помощью пикоамперметра **Keithley 6487**. Регистрацию спектров ЭПР проводили на ЭПР-спектрометре **Bruker** (Германия) **ELEXSYS 500** (рабочая частота 9.5 ГГц – X-диапазон, чувствительность  $5 \times 10^{10}$  спин/Гс). Измерения проводили при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Для оценки *g*-факторов парамагнитных центров использовали эталонный **MgO**, содержащий ионы  $\text{Mn}^{++}$ . Для определения концентрации дефектов сигналы ЭПР от исследуемого образца сравнивали со спектрами эталона  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для исследования методом ЭПР оксид кобальта был разбавлен оксидом олова с целью уменьшения вклада диполь-дипольного и спин-обменного взаимодействия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа. Как видно, все образцы обладают схожей морфологией. Однако заметно, что образец **k-500** отличается от остальных образцов большим средним размером нанокристаллов.

Данные, полученные методом рентгеновской дифракции, указывают, что во всех образцах содержится единственная кристаллическая фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со структурой шпинели. По уширению рефлексов рентгеновской дифракции рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния (**ОКР**) рентгеновских лучей с использованием формулы Дебая–Шерера. В табл. 1 приведены данные о размерах ОКР в исследованных образцах, а также удельной площади поверхности, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота.

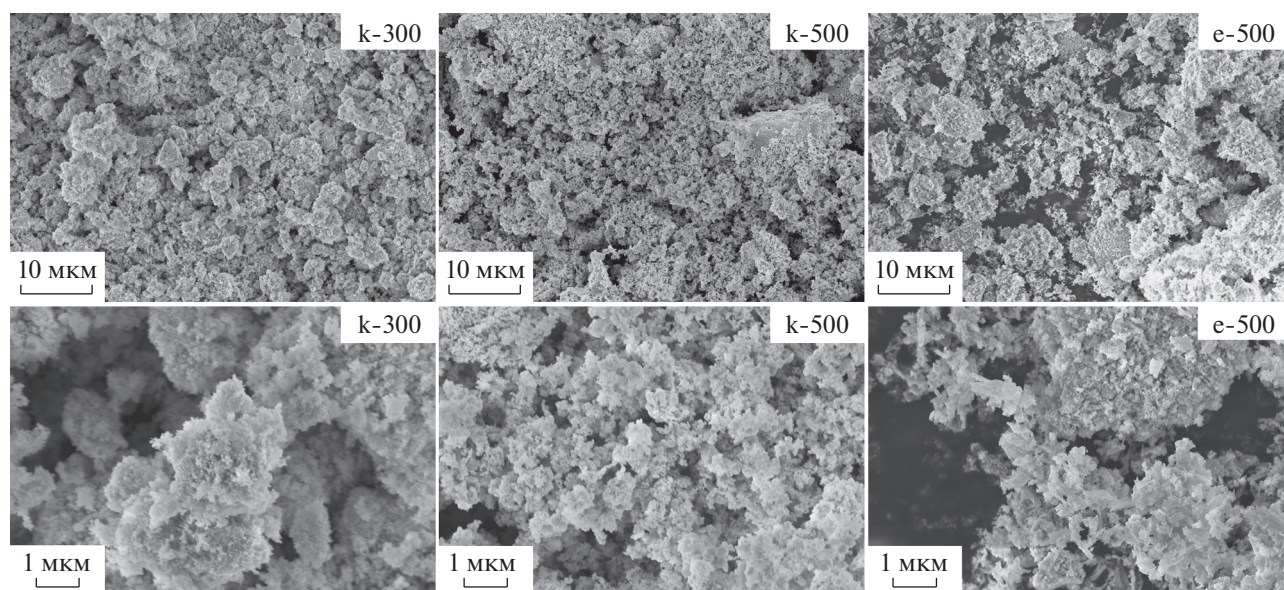


Рис. 1. СЭМ-изображения полученных образцов нанокристаллического  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Как видно из табл. 1, в образцах, полученных методом термического разложения, с увеличением температуры отжига увеличивается средний размер нанокристаллов, что объясняется укрупнением нанокристаллов за счет их слияния. В то же время видно, что образцы, сформированные разными методами с использованием одной температуры отжига, имеют примерно одинаковые структурные параметры.

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости исследуемых образцов наноструктурированного  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Полученные зависимости имеют активационный характер и на отдельных участках могут быть описаны уравнением

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_A}{kT}},$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры,  $k$  – коэффициент Больцмана,  $E_A$  – энергия активации. Из рисунка видно, что температурные зависимости проводимости для образцов, синтезированных методом термического разложения, имеют два участка с различными энергиями активации  $E_{A1}$  и  $E_{A2}$ , представленными в табл. 2.

Наличие указанных участков может быть связано с существованием двух акцепторных дефектов с различными положениями уровней в запрещенной зоне  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , способных захватывать электроны из валентной зоны. При повышении температуры электроны сначала переходят на уровень, лежащий ближе к потолку валентной зоны, в результате чего образуются дырки. После того как этот уровень полностью заполняется, электроны начинают переходить на другой уровень, лежащий ближе к середине запрещенной зоны. Энергия активации при этом возрастает, что и наблюдается в эксперименте. Подобные перегибы в температурных зависимостях наблюдаются для оксидов металлов  $n$ -типа проводимости [16, 17]. Кроме того, столь существенное изменение энергии активации может свидетельствовать об изменении механизма проводимости. Известно, что в нанокристаллических оксидах металлов при низких температурах может происходить переход к прыжковой проводимости, описываемой законом Мотта [18]. На рис. 3 показаны температурные зависимости проводимости образцов k-500 и k-300 в области температур ниже 250 К, построенные в Моттовских координатах  $\ln(\sigma T^{1/2})$  от  $T^{-1/4}$ .

Таблица 1. Обозначение и структурные параметры полученных образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Образец	Метод синтеза	Температура отжига, °С	Размер ОКР, нм	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
k-300	термическое разложение	300	12 ± 2	61 ± 5
k-500	термическое разложение	500	26 ± 3	13 ± 5
e-500	электроспиннинг	500	22 ± 3	24 ± 5

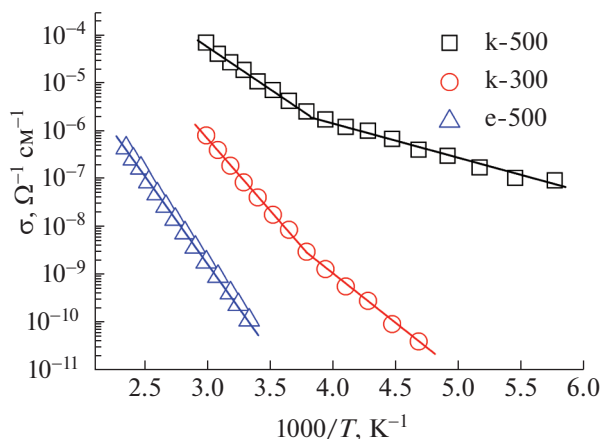


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости образцов наноструктурированного  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

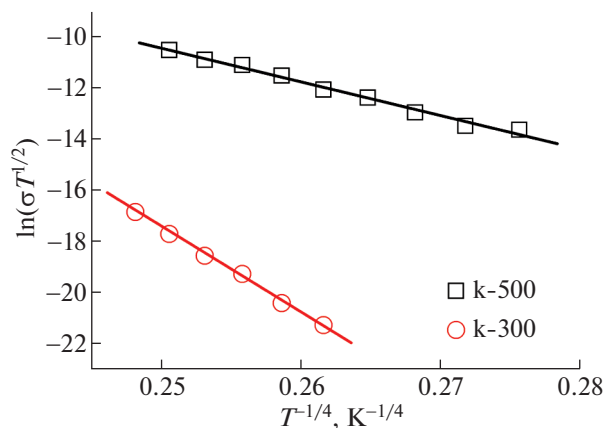


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости образцов k-300 и k-500 в координатах Мотта, соответствующих прыжковому механизму проводимости.

Линейный характер зависимостей в данных координатах указывает на возможный переход к прыжковой проводимости в данном диапазоне температур.

Если сравнивать сами значения проводимости образцов, полученных методом термического разложения, то видно, что при меньшей температуре отжига ( $300^\circ\text{C}$ ) проводимость также ниже. Это связано с меньшим средним размером нанокристаллов и соответственно большей удельной площадью поверхности материала. Все это приводит к увеличению количества поверхностных дефектов, способных захватывать свободные носители заряда [19].

Из рис. 2 также видно, что характер температурной зависимости проводимости образцов e-500, полученных методом электроспиннинга, заметно различается по сравнению с образцами k-300 и k-500. Для этих образцов наблюдается активационная зависимость с одним значением энергии активации, которое составляет 0.72 эВ. При этом проводимость данных структур при комнатной температуре на 5 порядков ниже, чем у образцов k-500, имеющих практически такой же средний размер нанокристаллов. Полученное значение энергии активации для образцов e-500 близко к половине ширины запрещенной зоны  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , которая составляет примерно 1.5–1.6 эВ [12, 20], что говорит о том, что данный полупроводник близок

Таблица 2. Значения энергий активации проводимости образцов нанокристаллического  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Образец	$E_{A1}$ , эВ	$E_{A2}$ , эВ
k-300	0.60	0.42
k-500	0.35	0.15
e-500	0.72	

к собственному. Полученные результаты могут быть связаны с различиями в структуре и концентрации дефектов в образцах, полученных методом электроспиннинга.

Поэтому были выполнены исследования данных образцов методом ЭПР, результаты которых для k-300 и k-500 представлены на рис. 4, а для e-500 – на рис. 5. Следует отметить, что спектр ЭПР оксида кобальта представляет собой широкую бесструктурную линию вследствие диполь-дипольного и спин-обменного взаимодействия и потому является малоинформативным (рис. 5, спектр 2). Поэтому использовали механическое разбавление оксида кобальта с помощью оксида олова. Последний характеризуется линиями ЭПР малой интенсивности и ширины (в пределах 10 Гс) [21], вклад которых на фоне мощных линий от ионов кобальта неразличим. Структуры образцов k-300 и k-500 были разбавлены в соотношении 1 : 10.

Как следует из рис. 4, для образцов k-300 и k-500 можно выделить сигналы ЭПР при 1600 Гс ( $g_{\text{эфф}} = 4.21$ ) и в интервале 2300–3400 Гс магнитного поля ( $g_{\text{эфф}} = 2.29$ ). Первый из упомянутых выше сигналов ЭПР (малой интенсивности) может быть приписан ионам  $\text{Co}^{2+}$  в высокоспиновом состоянии ( $S = 3/2$ ), тогда как второй, наиболее интенсивный, обусловлен  $\text{Co}^{2+}$  в низкоспиновом состоянии ( $S = 1/2$ ) [22]. Кроме того, спектр ЭПР  $\text{Co}^{2+}$  в низкоспиновом состоянии представляет собой суперпозицию линий, существенно различающихся по ширине:  $\Delta H_1 \approx 1000$  Гс (\* на рис. 4) и  $\Delta H_2 \approx 400$  Гс (\*\* на рис. 4). По-видимому, наличие двух различных по ширине, но совпадающих по величине g-фактора линий поглощения обусловлено присутствием в исследуемых образцах ионов одной природы ( $\text{Co}^{2+}$ ), так как g одинаков, но с различными временами

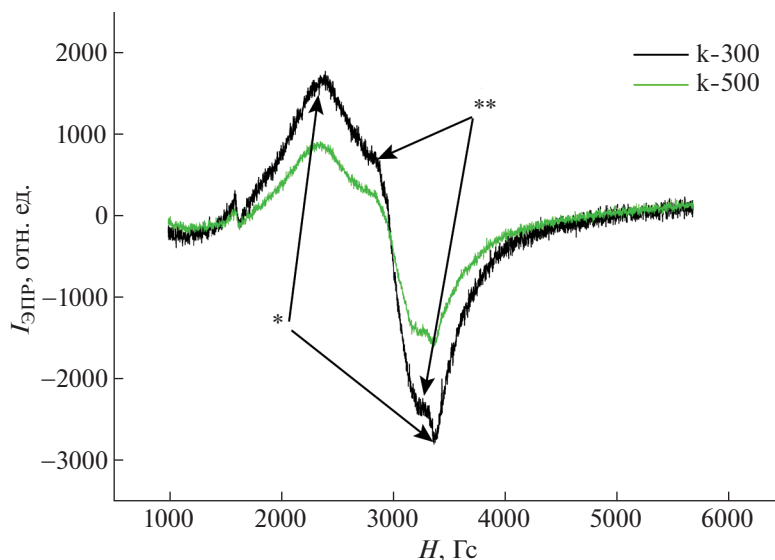


Рис. 4. ЭПР-спектры образцов k-300 и k-500.

релаксации (в соответствии с принципом неопределенностей Гейзенберга). Узкая линия ЭПР, вероятно, относится к  $\text{Co}^{2+}$ -центрам, расположенным в объеме нанокристаллов, в то время как центральная, широкая линия, соответствует ионам, расположенным на поверхности образцов и активно взаимодействующим по диполь-дипольному механизму с молекулами кислорода окружающей среды. Также были рассчитаны концентрации дефектов, которые составили  $3.5 \times 10^{20} \text{ г}^{-1}$  и  $1.5 \times 10^{20} \text{ г}^{-1}$  для k-300 и k-500 соответственно. Отметим, что рост концентрации дефектов в образцах коррелирует с увеличением их удельной площади поверхности и уменьшением проводимости. Последнее может быть обусловлено тем, что увеличение плотности  $\text{Co}^{2+}$ -центров (донорных состояний) приводит к компенсации дырочной проводимости в исследуемых образцах.

Рассмотрим парамагнитные центры в образцах e-500, спектры ЭПР которых представлены на рис. 5. Спектр ЭПР (1) соответствует образцу e-500, разбавленному диамагнитным оксидом олова в соотношении 1:100. Для сравнения показан спектр ЭПР (2) для слаборазбавленного оксида кобальта (1:10). Как следует из рисунка, спектр 2 является малоинформативным вследствие диполь-дипольного и спин-обменного взаимодействия.

В спектре 1 можно выделить три сигнала ЭПР (на рисунке отмечены звездочками), соответствующие парамагнитным ионам  $\text{Co}^{2+}$  в высокоспиновом состоянии ( $S = 3/2$ ,  $g_{\text{эфф}} = 4.23$ ) и тетраэдрическом окружении (спектр 1, \*), низкоспиновом состоянии ( $S = 1/2$ ,  $g_{\text{эфф}} = 2.34$ ) и

тетраэдрическом кислородном окружении (спектр 1, \*\*), низкоспиновом состоянии ( $S = 1/2$ ,  $g_{\text{эфф}} = 1.99$ ) и октаэдрическом кислородном окружении (спектр 1, \*\*\*). Таким образом, изменение метода синтеза приводит к формированию дополнительных парамагнитных центров той же природы, но с другим локальным окружением. Концентрация дефектов составила  $9.8 \times 10^{20} \text{ г}^{-1}$  (т.е.  $\sim 10^{21} \text{ г}^{-1}$ ). По-видимому, уменьшение проводимости образцов e-500 по сравнению со структурами k-300 и k-500 может быть обусловлено резким увеличением концентрации донорных дефектов в них и, соответственно, более сильно выраженной компенсацией дырочной проводимости в данных структурах. При этом полученный методом электроспиннинга образец  $\text{Co}_3\text{O}_4$

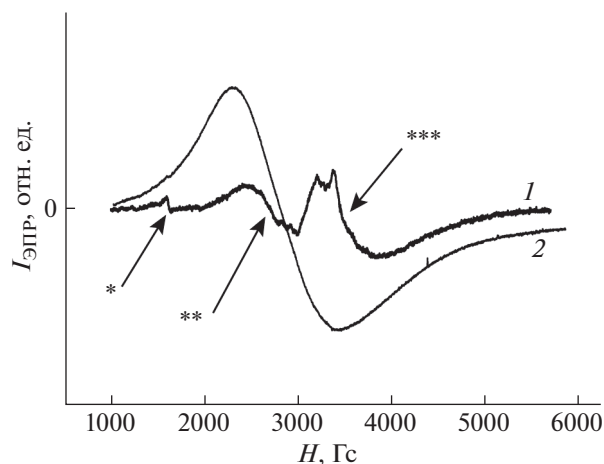


Рис. 5. ЭПР-спектры образца e-500.

ведет себя как собственный полупроводник, что подтверждается измерениями энергии активации проводимости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено сравнительное исследование структурных, электрофизических свойств и характеристик дефектов нанокристаллического оксида кобальта, сформированного принципиально различными методами синтеза – термическим разложением и электроспиннингом. Изучены механизмы проводимости и параметры дефектов в исследуемых образцах. Установлено, что в структурах, синтезированных термическим разложением, увеличение удельной площади поверхности сопровождается ростом концентрации дефектов и уменьшением проводимости. Впервые получены следующие результаты. Обнаружено, что в нанокристаллах, синтезированных с помощью электроспиннинга, присутствуют ионы кобальта с различным локальным окружением. Зафиксировано резкое уменьшение (на несколько порядков) величины проводимости в образцах, полученных электроспиннингом, по сравнению со структурами, полученными термическим разложением, но имеющими аналогичную удельную площадь поверхности. Установлено, что в зависимости от метода синтеза образцы с одинаковой удельной площадью поверхности могут иметь резко различающиеся концентрации дефектов. Таким образом, значительные различия в проводимости образцов наноструктурированного оксида кобальта, полученных методами термического разложения и электроспиннинга, связаны прежде всего с разной концентрацией дефектов, а также их характеристиками. Полученные результаты могут быть использованы для управления электрофизическими свойствами оксидных наноматериалов.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-32-20101).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim H.-J., Lee J.-H. // *Sensors Actuators. B.* 2014. V. 192. P. 607.
2. Vladimirova S., Krivetskiy V., Rumyantseva M. et al. // *Sensors.* 2017. V. 17. P. 2216.
3. Su D., Dou S., Wang G. // *Sci. Rep.* 2015. V. 4. P. 5767.
4. Meher S.K., Rao G.R. // *J. Phys. Chem. C* 2011. V. 115. P. 15646.
5. Grzelczak M., Zhang J., Pfommer J. et al. // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 383.
6. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q. et al. // *Nature.* 2009. V. 458. P. 746.
7. Kim J.-H., Lee J.-H., Mirzaei A. et al. // *Sensors Actuators. B.* 2017. V. 248. P. 500.
8. Reda G.M., Fan H., Tian H. // *Adv. Powder Technol.* 2017. V. 28. P. 953.
9. Zhang J., Tang P., Liu T. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 10387.
10. Kaczmarek A., Grzesik Z., Mrowec S. // *High Temp. Mater. Processes.* 2012. V. 31. P. 234.
11. Cho S.B., Sim E.S., Chung Y.-C. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. P. 629.
12. Ilin A., Martyshov M., Forsh E. et al. // *Sensors Actuators. B.* 2016. V. 231. P. 491.
13. Chen J., Wu X., Selloni A. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 245204.
14. Kim I.-D., Rothschild A. // *Polym. Adv. Technol.* 2011. V. 22. P. 318.
15. Platonov V.B., Rumyantseva M.N., Shatalova T.B. et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. P. 447.
16. Naveen C.S., Dinesha M.L., Jayanna H.S. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2013. V. 29. P. 898.
17. Belysheva T.V., Ikim M.I., Il'in A.S. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 10. P. 810.
18. Huang Y.-L., Chiu S.-P., Zhu Z.-X. et al. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 63715.
19. Forsh E.A., Marikutsa A.V., Martyshov M.N. et al. // *J. Exp. Theor. Phys.* 2010. V. 111. P. 653.
20. Kim K.J., Park Y.R. // *Solid State Commun.* 2003. V. 127. P. 25.
21. Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Konstantinova E.A. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 21541.
22. Dutta P., Sehra M.S., Thota S. et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2008. V. 20. P. 015218.