

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ЦИНКА И КОБАЛЬТА СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

А.С. Ильин¹⁾, А.Г. Иванова¹⁾, К.Е. Козловская²⁾, М.Н. Мартышов¹⁾

¹⁾Физический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/2, 119991 Москва, Россия,
as.ilin@physics.msu.ru, alenagidiamond@mail.ru, mmartyshov@mail.ru

²⁾Химический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, 119991 Москва, Россия, kke-97@mail.ru

В работе исследованы электрические и фотоэлектрические свойства сложных оксидов цинка и кобальта $Zn_xCo_{3-x}O_4$ со структурой шпинели с различным процентным содержанием атомов цинка. Оксиды были получены методом химического осаждения оксалатов с последующим термическим разложением. Методами рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции азота определено содержание атомов цинка в образцах и структурные параметры образцов. Обнаружено значительное увеличение проводимости при введении атомов цинка в структуру Co_3O_4 . Установлено, что введение атомов цинка изменяет энергию активации температурных зависимостей проводимости. Энергия активации при этом не зависит от концентрации введенных атомов Zn. Кроме того, добавление атомов цинка снижает фоточувствительность образцов Co_3O_4 . На основании полученных результатов был сделан вывод, что при введении атомов Zn в запрещенной зоне $Zn_xCo_{3-x}O_4$ создается акцепторный уровень, положение которого не изменяется при увеличении доли Zn.

Ключевые слова: оксид кобальта; структура шпинели; оксид цинка; проводимость; фотопроводимость.

ELECTRIC AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF COMPLEX ZINC AND COBALT OXIDES WITH SPINEL STRUCTURE

Alexander Ilin¹⁾, Alena Ivanova¹⁾, Ksenia Kozlovskaya²⁾, Mikhail Martyshov¹⁾

¹⁾Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,
1/2 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia,

as.ilin@physics.msu.ru, alenagidiamond@mail.ru, mmartyshov@mail.ru

²⁾Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,
1/3 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, kke-97@mail.ru

The electrical and photoelectric properties of complex zinc and cobalt oxides $Zn_xCo_{3-x}O_4$ with a spinel structure with different percentages of zinc atoms were studied. The samples were obtained by chemical deposition of oxalates followed by thermal decomposition. The content of zinc atoms in the samples and the structural parameters of the samples were determined by X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction, and low-temperature nitrogen adsorption. A significant increase in the conductivity was found when zinc atoms were introduced into Co_3O_4 . It is established that the introduction of zinc atoms changes the activation energy of the temperature dependences of the conductivity. The activation energy does not depend on the concentration of the introduced Zn atoms. The photosensitivity of Co_3O_4 samples reduces with addition of zinc atoms. Based on the obtained results, it was concluded that the introduction of Zn atoms in the $Zn_xCo_{3-x}O_4$ creates an acceptor level in the band gap, the position of which does not change with an increase in the proportion of Zn.

Keywords: cobalt oxide; zinc oxide; spinel structure; conductivity; photoconductivity.

Введение

Одной из главных проблем экологии в современном мире является загрязнение окружающего воздуха. В связи с этим необходимо постоянный мониторинг состава воздуха и концентрации в нем вредных

веществ. В настоящее время актуальной задачей является разработка новых типов газовых сенсоров, способных определять загрязняющие вещества даже в незначительных концентрациях. Наноструктуры на основе оксида кобальта можно рас-

смаатривать как перспективный материал для использования в качестве чувствительного слоя сенсоров [1]. Благодаря большой удельной площади поверхности этот материал обладают высокой чувствительностью к окружающим газам. Также он является полупроводником р-типа, что делает его менее чувствительным к влажности по сравнению с многими другими оксидами металлов, используемыми в сенсорах. Однако практическое применение Co_3O_4 осложняется довольно низкой концентрацией свободных носителей заряда и их подвижностью. Создание сложных оксидов, в которых часть атомов кобальта замещается атомами другого металла (Zn, Ni, Cu и т.д.), может значительно увеличить проводимость материала [2-4]. Внедрение ионов Zn в Co_3O_4 , кроме того, улучшает каталитические свойства Co_3O_4 [3-4]. Оптимальные условия получения данного материала для его использования в различных практических приложениях, в том числе для создания высокочувствительных и стабильных газовых сенсоров, можно определить только после детальных исследований электрических и фотоэлектрических свойств.

В данной работе проводились исследования электрических и фотоэлектрических свойств образцов $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, перспективных для использования в газовых сенсорах.

Результаты и их обсуждение

Синтез образцов $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ проводился методом химического осаждения оксалатов с последующим термическим разложением. В качестве осадителя использовали раствор оксалата аммония, полученный добавлением 25% водного раствора NH_3 к 0.375 М раствору $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Соосаждение оксалатов кобальта и цинка проводили из смеси 1 М растворов нитратов кобальта и цинка, взятых в соответствующих мольных соотношениях. Полученный розовый осадок многократно промывали деионизованной водой, а затем высушивали при температуре 110°C.

Полученные сложные оксиды кобальта и цинка наносились на стеклянную подложку в виде пленки, сверху напылялись золотые контакты

Методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции азота были получены данные о процентном содержании атомов цинка в образцах, среднем размере нанокристаллов и площади удельной поверхности материала (таблица 1). Площадь удельной поверхности для образцов была примерно одинакова и составляла $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1. Процентное содержание атомов Zn (ω_{Zn}) и средний размер нанокристаллов (d_{XRD}) в образцах $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Table 1. Percentage of Zn (ω_{Zn}) atoms and average size of nanocrystals (d_{XRD}) in samples $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

x	ω_{Zn} (%)	d_{XRD} (нм)
0	0.0±0.0	11±1
0.2	8.0±0.4	10±1
0.6	23.0±1.0	9±1
1	39.0±2.0	9±1

Во всем исследованном диапазоне температур проводимость чистого оксида кобальта значительно ниже проводимости образцов сложных оксидов $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ (рис. 1). Введение атомов цинка в структуру Co_3O_4 приводит к значительному увеличению проводимости (до 5 порядков при комнатной температуре). Температурные зависимости проводимости в диапазоне температур 180-380 К имеют активационный характер (рис. 1). Энергия активации для чистого оксида кобальта составила (0.80 ± 0.03) эВ. Это значение соответствует половине ширины запрещенной зоны чистого оксида кобальта (по разным данным от 1.5 до 1.8 эВ), что свидетельствует о низкой концентрации примесей в образцах Co_3O_4 . При введении атомов цинка в структуру Co_3O_4 энергия активации снижается до значения (0.40 ± 0.03) эВ и остается постоянной при изменении концентрации Zn в $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$.

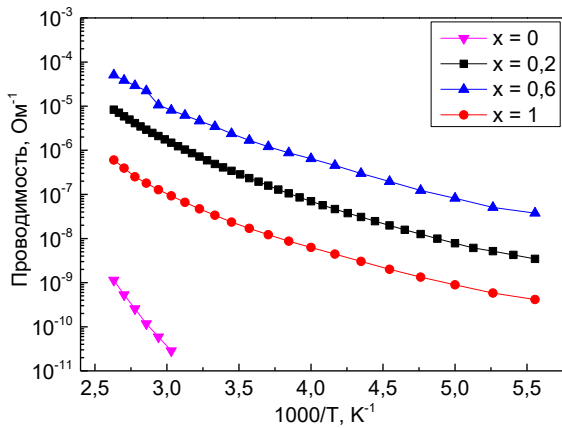


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости $Zn_xCo_{3-x}O_4$ для разных x
Fig. 1. Temperature dependences of conductivity of $Zn_xCo_{3-x}O_4$ for different x

Увеличение проводимости с добавлением атомов цинка в $Zn_xCo_{3-x}O_4$ может быть связано с образованием акцепторного уровня в запрещенной зоне материала. При введении цинка спиновое состояние некоторых атомов кобальта в степени окисления +3 изменяется. Эти катионы перемещаются из октаэдрических в тетраэдрические позиции кристаллической структуры шпинели. Появление Co^{3+} в тетраэдрических позициях определяет возникновение акцепторного уровня [5]. Изменение энергии активации при введении атомов цинка в чистый оксид кобальта подтверждает появление этого акцепторного уровня. Далее при увеличении доли цинка в $Zn_xCo_{3-x}O_4$ энергия активации не изменяется, что говорит о том, что положение акцепторного уровня в $Zn_xCo_{3-x}O_4$ не смещается.

Как видно из рис. 1, зависимость проводимости $Zn_xCo_{3-x}O_4$ от параметра x является немонотонной. Максимальная проводимость наблюдается для образца с $x=0.6$. При дальнейшем увеличении концентрации Zn в образцах проводимость падает. Немонотонная зависимость проводимости от количества введенных в кристаллическую решетку атомов цинка может быть связана с изменением структуры шпинели, которое может происходить в сложных оксидах металлов при изменении соотношения катионов в структуре [2].

Также уменьшение проводимости может быть связано с образованием донорных уровней в запрещенной зоне материала при повышении количества введенных атомов Zn. Как показывают теоретические расчеты [5], в зонной структуре $ZnCo_2O_4$ возможно одновременное формирование как донорных, так и акцепторных примесей. Образование донорных уровней приводит к тому, что часть акцепторных примесей оказываются скомпенсированными, что в свою очередь приводит к уменьшению проводимости.

На рис. 2 представлены зависимости темновой проводимости и фотопроводимости (а), а также фоточувствительности (б) образцов $Zn_xCo_{3-x}O_4$ к свету с длиной волны 385 нм от параметра x . Фотопроводимость определялась как разность между проводимостью при освещении и темновой проводимостью. Фоточувствительность рассчитывалась как отношение фотопроводимости к темновой проводимости образцов.

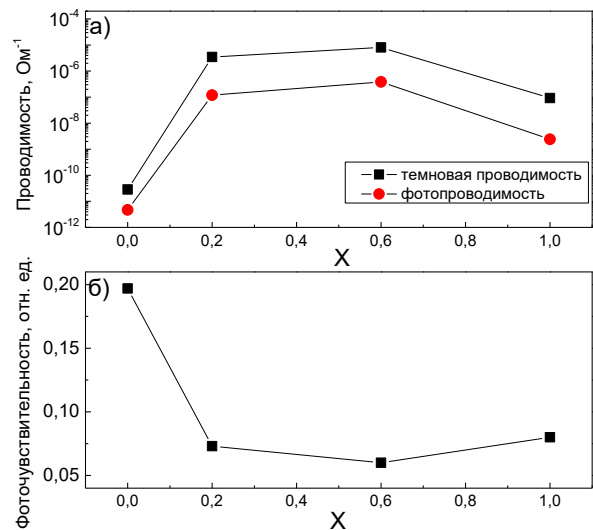


Рис. 2. Темновая проводимость и фотопроводимость (а) и фоточувствительность (б) of $Zn_xCo_{3-x}O_4$ с разными значениями x
Fig.2. Dark conductivity and photoconductivity (a) and photosensitivity (b) of $Zn_xCo_{3-x}O_4$

Зависимость для фотопроводимости повторяет аналогичную зависимость для темновой проводимости (рис. 2а). Это свидетельствует о том, что механизм переноса неравновесных носителей заряда,

возникающих при освещении, остается таким же, как и для равновесного случая.

Также можно отметить, что фоточувствительность образцов немного падает при введении в структуру атомов цинка и практически не зависит от их концентрации. Более высокая фоточувствительность образца чистого Co_3O_4 в данном случае объясняется изначально низким значением проводимости образца до освещения. Кроме того, возможно, что спад фоточувствительности при введении атомов цинка объясняется ускоренной рекомбинацией неравновесных носителей заряда через акцепторный уровень.

Заключение

В работе показано, что введение атомов цинка в структуру Co_3O_4 приводит к значительному увеличению проводимости (до 5 порядков при комнатной температуре). Увеличение проводимости может быть связано с образованием акцепторного уровня в запрещенной зоне материала в результате замещения ионов кобальта ионами цинка. Создание акцепторного уровня в образцах подтверждается уменьшением энергии активации температурной зависимости проводимости.

Кроме того, при введении атомов цинка в структуру Co_3O_4 падает фоточувствительность, что может объясняться рекомбинацией через акцепторный уровень.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-32-70038.

Библиографические ссылки / References

1. Vladimirova S., Krivetskiy V., Rummyantseva M., Gaskov A., Mordvinova N., Lebedev O. et al. Co_3O_4 as p-type material for CO sensing in humid air. *Sensors* 2017; 17: 2216-1–2216-13.
2. Vladimirova S.A., Prikhodko K.Ya., Rummyantseva M.N., Konstantinova E.A., Chizhov A.S., Khmelevsky N.O. et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2020; 828: 154420.
3. Siru C., Ming X., Yanqiang L., Ying P., Liangkui Z., Daliang Z. et al. Porous ZnCo_2O_4 nanoparticles derived from a new mixed-metal organic framework for supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers* 2015; 2: 177.
4. Han Sh., Liu S., Wang R., Liu X., Bai L., He Zh. One-Step Electrodeposition of Nanocrystalline $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Films with High Activity and Stability for Electrocatalytic Oxygen Evolution. *CS Appl. Mater. Interfaces* 2017; 9(20): 17186-17194.
5. Paudel T.R., Zakutayev A., Lany S., d’Avezac M., Zunger A. Doping rules and doping prototypes in A_2BO_4 spinel oxides. *Adv. Funct. Mater.* 2011; 21: 4493-4501.