

05;11

## Электропроводность наноразмерного оксида кобальта в пористом стекле

© В.Н. Пак, О.Ю. Соломатина

Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена, С.-Петербург  
E-mail: pak@vp7609.spb.edu

Поступило в Редакцию 16 декабря 2003 г.

Получение оксида кобальта (II) в пористом стекле в количестве  $3.5 \div 56.4\%$  mass осуществлено путем повторения циклов пропитки водным раствором нитрата кобальта с последующим обезвоживанием и термическим разложением соли. Результаты измерений электропроводности, дополненные соотношением объема, занимаемого оксидом, с величиной удельной поверхности носителя, отражают последовательное формирование кобальтоксидных монослоев на стенках пор стекла.

Пористые стекла (ПС), имеющие радиус пор, надежно регулируемый в диапазоне значений  $r = 2 \div 100$  nm [1,2], предоставляют широкие возможности для исследования веществ в наноразмерном состоянии. Важно отметить, что развитые поверхность и пористость ПС позволяют получать вполне достаточную для экспериментального изучения массу вводимых в них соединений [1–4]. Наночастицы и монослои оксидов переходных металлов в ПС рассматриваются в качестве перспективных материалов, в которых проявляются размерные особенности фазовых переходов, оптических, магнитных и сенсорных свойств [1,2,5–7]. Неисследованной при этом остается специфика электропроводности в случае малого числа атомов ( $10^{15} \div 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup>), „слагающих“ оксиды *d*-элементов на начальной стадии заполнения ими кремнеземной поверхности носителя. Вместе с тем определение характера изменения проводимости в ряду систем, не обладающих сформированной зонной структурой, представляя самостоятельный интерес, может прояснить принципиальный вопрос о форме существования и размерных особенностях нанесенных оксидов.

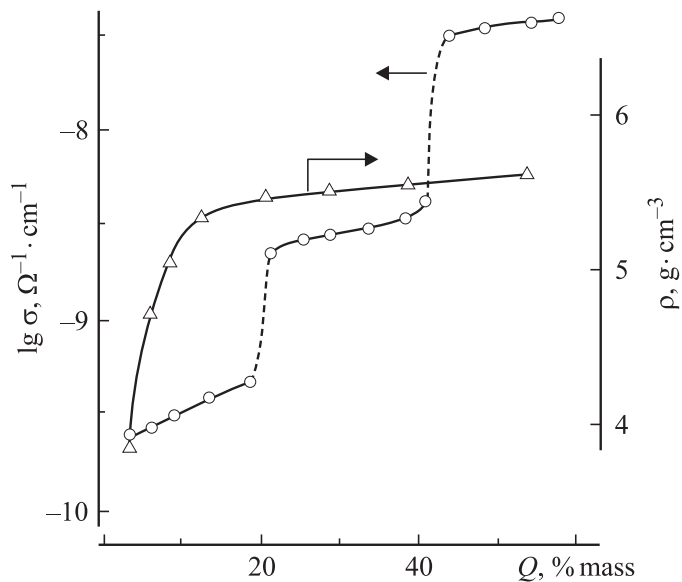
В настоящем сообщении приведены результаты, демонстрирующие необычный ступенчатый характер роста электропроводности в ходе

увеличения массы оксида кобальта в пористом стекле. В экспериментах использовали полученные по известным методикам [1–4] пластинки ПС размером  $10 \times 10 \times 1$  mm с преобладающим радиусом пор  $r = 4.5$  nm, пористостью  $\varepsilon = 0.166$  cm<sup>3</sup>/g и удельной поверхностью  $S = 80$  m<sup>2</sup>/g. Модифицирование стекол оксидом кобальта осуществляли путем диффузионной пропитки пластин водным раствором нитрата кобальта (II) с концентрацией  $0.5 \div 1.5$  mol/l, последующего обезвоживания ( $120^\circ\text{C}$ ) и термического разложения солевых интеркалятов на воздухе при  $400^\circ\text{C}$ . Циклическое повторение указанных операций позволяло реализовать планируемое „наращивание“ оксида на стенках сквозных каналов ПС, надежно регистрируемое весовым способом.

По данным спектроскопии удается достаточно определенно установить образование оксида кобальта (II). Так, в электронных спектрах ряда пластин CoO/ПС, полученных в отраженном диффузно-рассеянном свете (спектрометр СФ-10), присутствует широкая полоса поглощения с максимумом у  $540\text{--}560$  nm, отвечающая  $d\text{--}d$  переходу  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  двухвалентного кобальта в октаэдрическом кислородном окружении [8]. В рентгеноэлектронных спектрах (прибор ЭС-2401, возбуждающее излучение Mg  $K_{\alpha}$ ) исследованных образцов, снятых в интенсивной полосе удаления внутренних  $2p$ -электронов кобальта, наблюдали максимум счета с энергией связи в интервале значений  $781.5 \div 782.0$  eV, характерных для CoO [9].

Наноразмерное состояние оксида кобальта в ПС проявляется в том, что при значительном его содержании, достигающем 56% от массы стекла, он остается рентгеноаморфным. Обнаруженное свойство имеет отношение к развитой поверхности носителя. В самом деле, приведение указанного выше массового содержания к величине  $S = 80$  m<sup>2</sup>/g дает  $\sim 6 \cdot 10^{15}$  формульных единиц оксида на cm<sup>2</sup>.

Измерение сопротивления осуществляли поперек пластин CoO/ПС на постоянном токе с использованием прижимных электродов и электрической схемы, описанных в [3,4]. Удельную электропроводность ( $\sigma$ ) в первом приближении рассчитывали с учетом реальных размеров пластин стекла; получаемые таким образом значения характеризуют поведение образцов CoO/ПС в целом (возможность их отнесения к проводящему компоненту требует модельных оценок эффективного поперечного сечения и длины распределенного оксида и не рассматривается в данной работе). На первом участке зависимости  $\lg \sigma$  от содержания оксида кобальта  $Q$  (см. рисунок) наблюдали монотонное



Изменение логарифма удельной электропроводности пластин CoO/ПС и плотности нанесенного оксида кобальта по мере увеличения его содержания в пористом стекле.

увеличение электропроводности, завершаемое резким ее скачком в узком интервале  $Q = 21 \div 22\%$ . Обнаруженная особенность дает основание для предположения о равномерном росте на начальной стадии слабо сопряженных двумерных оксидных островков — кластеров с переходом к интенсивному образованию множественных контактов между ними в области протекания. Допущение о неплоском строении кластеров представляется менее вероятным, поскольку, следуя ему, было бы необходимо принять, что при достижении  $Q \sim 22\%$  трехмерные, достаточно удаленные друг от друга оксидные кластеры „растекаются“ по поверхности и, сливаясь, обеспечивают наблюдаемый скачок проводимости.

Подтверждение формирования при  $Q \sim 22\%$  кобальтоксидного монослоя может быть получено при количественном соотношении удельной поверхности ПС  $S = 80 \text{ m}^2/\text{g}$  с величиной объема, занимаемого

оксидом; последний надежно определяется методом капиллярного заполнения водой [1,3,4] в виде разности свободных объемов порового пространства  $(\varepsilon_0 - \varepsilon)$  исходного и модифицированного ПС соответственно. Указанные пространственно-геометрические параметры дают физически оправданную возможность оценки эффективной толщины нанесенного слоя в виде

$$h = (\varepsilon_0 - \varepsilon)/S. \quad (1)$$

В этом случае для состава  $Q = 22.2\%$ , отвечающего завершению скачка  $\sigma$  (см. рисунок), получаем величину  $h = 5.1 \text{ \AA}$ , близко соответствующую линейным размерам полиэдра  $[\text{CoO}_6]$  по кристаллохимическим данным [10].

В случае сохранения механизма и темпа наращивания следовало ожидать появления второй ступени на зависимости  $\lg \sigma(Q)$  при достижении содержания нанесенного оксида  $\sim 45\%$ . Именно это наблюдается экспериментально (см. рисунок): постепенный рост электропроводности приводит (как и на первом этапе) к ее резкому скачку, завершаемому при  $Q = 45\%$ .

Имеются, таким образом, основания считать, что постепенное, осуществляемое „малыми шагами“ увеличение массы оксида кобальта протекает в условиях его сильного взаимодействия с носителем, препятствующего коалесценции наносимого компонента. Вследствие этого становится возможной „прививка“ к поверхности кремнезема монослоя кобальтоксидных полиэдров, представляющего собой по существу поверхностный полисиликат кобальта (II), а под влиянием его ориентирующего действия осуществляется дальнейшее послойное наращивание оксида.

Интересно проследить за „размерным“ изменением плотности оксида кобальта

$$\rho = Q/(\varepsilon_0 - \varepsilon), \quad (2)$$

сопровождающим увеличение его массы в ПС (см. рисунок). Низкие начальные значения и постепенный рост  $\rho$  отражают усиление сопряжения полиэдров  $[\text{CoO}_6]$  в составе кластеров по мере увеличения их размеров. Завершение формирования оксидного монослоя отвечает достижению плотности, близкой нижнему значению справочной величины для массивного  $\text{CoO}$  ( $5.7 \div 6.7 \text{ g/cm}^3$ ) [10]; сверхмонослойное наращивание оксида сопровождается дальнейшим, но уже слабозаметным ростом  $\rho$ .

## Список литературы

- [1] *Роскова Г.П., Цехомская Т.С.* // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 5. С. 513–534.
- [2] *Enke D., Janovski F., Schwieger W.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 60. N 1. P. 19–30.
- [3] *Вережинская Р.Л., Буркат Т.М., Пак В.Н., Рычгорский В.В.* // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 6. С. 688–692.
- [4] *Пак В.Н., Вережинская Р.Л., Буркат Т.М.* // Журн. физ. хим. 2002. Т. 76. № 7. С. 1324–1327.
- [5] *Sotomayor P.T., Raimundo I.M., Zarbin A.J.G.* et al. // Sensor Actuators. B. 2001. V. 74. N 1. P. 157–162.
- [6] *Golosovsky I.V., Mirebeau I., Andre J.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. N 25. P. 5783–5786.
- [7] *Sunil D., Gafney H.D., Rafailovich M.H.* et al. // J. Non.-Cryst. Solids. 2003. N 319. P. 154–162.
- [8] *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964. С. 312–315.
- [9] *Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E.* et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota: Perkin-Elmer Corp. Ed., 1978. 231 p.
- [10] *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.