

УДК 537.311.322

Структура и электрические свойства легированных железом керамик на основе оксида цинка

© 2018 г. А. В. Пашкевич^{1,3}, А. К. Федотов^{1,3,§}, Ю. В. Касюк¹, Л. А. Близнюк²,
Ю. А. Федотова¹, Н. А. Басов², А. С. Федотов³, И. А. Свито³, Е. Н. Подденежный⁴

¹ *НИИ ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, д. 11, 220030 Минск, Беларусь,*

² *НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь*

³ *Белорусский государственный университет,
просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь*

⁴ *Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого,
просп. Октября 48, 246746 Гомель, Беларусь*

Аннотация. В настоящее время особое внимание уделяется поиску экономичных технологий производства, а также исследованию структуры и свойств новых керамических композиционных материалов на основе оксида цинка. Такие керамики имеют ряд преимуществ по сравнению с материалами, полученными по более дорогим технологиям, поскольку дают возможность изготавливать изделия различных форм и размеров, в том числе с варьированием их морфологии и структурно-фазового состояния. Это позволяет контролировать их функциональные свойства путем изменения размеров частиц в исходной шихте; температур, длительности и атмосферы синтеза и термообработок, а также типа легирующих агентов в керамиках. Исследована структура и электрические свойства керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ ($0 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 4$), синтезированных на воздухе методом одно- и двухэтапного синтеза. Для легирования ZnO использовали порошки соединений FeO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 или смесь ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$). На основе экспериментальных результатов, полученных методами рентгеновского дифракционного анализа, гамма-резонансной спектроскопии и рамановской спектроскопии установлено, что при фиксируемых средних концентрациях железа 1—3 % (ат.) в керамических образцах формируется не менее трех фаз: твердый раствор $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ со структурой вюрцита, феррит ZnFe_2O_4 со структурой шпинели, а также остаточные оксиды железа Fe_xO_y , использованные в качестве легирующих агентов. Методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионного рентгеновского анализа показано, что в исследованных керамиках размеры зерен вюрцитной фазы уменьшаются от нескольких десятков микрометров при использовании одноэтапного синтеза до субмикронного уровня для случая двухэтапного синтеза. Обнаружено, что введение железа в ZnO приводит к сжатию кристаллической решетки вюрцитной фазы, тем более сильному, чем выше доля кислорода в легирующих оксидах железа Fe_xO_y . Изучение температурных зависимостей удельного электросопротивления показало, что в вюрцитной фазе $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ формируются глубокие донорные центры с энергией активации порядка 0,37 эВ. Температурные зависимости электросопротивления электронов в нелегированном ZnO в диапазоне температур 6—300 К и в легированной керамике $(\text{FeO})_{10}(\text{ZnO})_{90}$, полученной методом одноэтапного синтеза, при температурах ниже 50 К характеризуются переменной энергией активации. Это указывает на сильное разупорядочение их структуры.

Ключевые слова: оксид цинка, керамики, легирование железом, фазовая структура, электрические свойства

Пашкевич Алексей Владимирович^{1,3} — младший научный сотрудник, магистрант, e-mail: alexei.paschckevich@yandex.by; Федотов Александр Кириллович^{1,3,§} — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, профессор, e-mail: fedotov@bsu.by; Касюк Юлия Владимировна¹ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: julia-nechaj@yandex.by; Близнюк Людмила Александровна² — зав. лабораторией, e-mail: lyuda@physics.by; Федотова Юлия Александровна¹ — доктор физ.-мат. наук, заместитель директора, e-mail: julia@hep.by; Басов Никита Александрович² — научный сотрудник, e-mail: audmob@gmail.com; Федотов Александр Сергеевич³ — ассистент, e-mail: fedotov.alexandro@gmail.com; Свито Иван Антонович³ — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: ivansvito184@gmail.com; Подденежный Евгений Николаевич⁴ — доктор хим. наук, главный научный сотрудник, e-mail: podd-evgen@yandex.ru

§ Автор для переписки

Введение

В настоящее время особое внимание уделяется поиску экономичных технологий производства, а также исследованию структуры и свойств новых керамических композиционных материалов на основе оксида цинка [1]. Такие керамики имеют ряд преимуществ по сравнению с материалами, полученными по более дорогим технологиям, поскольку дают возможность изготавливать изделия различных форм и размеров, в том числе с варьированием их морфологии и структурно-фазового состояния. Это позволяет контролировать их функциональные свойства путем изменения размеров частиц в исходной шихте; температур, длительности и атмосферы синтеза и термообработок, а также типа легирующих агентов в керамиках [2—4].

На основе оксида цинка можно создавать как традиционные устройства (например, варисторы [2]), так и совершенно новые их виды. Например, легируя ZnO магнитными примесями, можно реализовать интересные материалы с новыми электронными, оптическими и магнитными свойствами [5—12], в том числе управляемые магнитным полем [13, 14].

Композиционные керамики на основе оксида цинка позволяют создавать термоэлектрические преобразователи [15]), однако, для этого требуется повысить их электропроводность и снизить теплопроводность, что можно достигнуть, например, легированием.

Легирование керамических композиционных материалов на основе ZnO переходными элементами вызывает особенный исследовательский интерес [5—12]. Свойства этих материалов зависят не только от концентрации инкорпорированных примесей, но и от того, распределены они равномерно в кристаллической решетке матрицы (вюрцита) или формируют в ней магнитные кластеры (с определенной фазовой и магнитной структурой) субмикронных и нанометровых размеров. Подобные гибридные наноконпозиционные структуры можно использовать в различных устройствах, например для создания газочувствительных адсорбционных сенсоров [16—20].

В литературе известно множество исследований влияния легирования переходными и иными элементами на структуру и свойства монокристаллов, поликристаллических пленок, а также наноструктурированных порошков, нанопроволок или тетраподов [5—12, 21—23]. Композиции же на основе ZnO, полученные по керамическим

технологиям, изучены далеко не полностью (за исключением варисторных и оптических керамик [2, 7]). Так, недостаточно подробно исследовано влияние добавления в керамические композиции на основе ZnO разного рода магнитных примесей (в том числе, железа) и изменения режимов синтеза на химический состав керамик, структурное и магнитное состояние образуемых фаз. Кроме того, недостаточно данных о влиянии типа формируемых собственных дефектов и комплексов на их основе на электро-транспорт и другие свойства керамик. Железо часто внедряется в оксид цинка в процессе роста и является одной из наиболее распространенных примесей группы d-переходных металлов в этом материале [21, 24—26]. Согласно расчетам [27], в идеальном ZnO ион железа в зарядовом состоянии Fe^{2+} должен быть относительно мелким донором. Однако присутствие в реальных образцах случайных акцепторов (например, азота в случае синтеза на воздухе) трансформирует Fe^{2+} в Fe^{3+} , приводя к образованию глубоких донорных уровней [27].

Цель работы — изучение влияния режимов синтеза и типа легирующего агента (оксидов железа Fe_xO_y) на фазовый состав и электрические свойства композиций на основе ZnO.

Образцы и методы исследования

Для получения образцов на основе ZnO применяли обычную керамическую технологию спекания порошков в открытой атмосфере [2, 7]. В качестве исходных компонентов для приготовления шихты использовали порошки ZnO, FeO, $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 и смеси ($\alpha-Fe_2O_3 + FeO$) квалификации ОСЧ (табл. 1). В изученных образцах керамик при расчете массы компонентов шихты использовали формулу соеди-

Таблица 1

Режимы синтеза исследованных образцов
[Specimen synthesis methods]

Номер образца	Образец*	Режим синтеза	Предварительное / окончательное спекание	
			Температура, °C	Время, ч
1	ZnO	Спекание	1100	2
2	$(ZnO)_{90}(FeO)_{10}-1$	Одноэтапный синтез	1200	2
3	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3)_{10}-1$			
4	$(ZnO)_{90}(Fe_3O_4)_{10}-1$			
5	$(ZnO)_{90}(FeO)_{10}-2$	Двухэтапный синтез	900/1200	2/2
6	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3)_{10}-2$			
7	$(ZnO)_{90}(Fe_3O_4)_{10}-2$			
8	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3 + FeO)_{10}-2$	Двухэтапный синтез		4/48

* Цифры «1» и «2» в маркировке образцов обозначают одно- и двухэтапный синтез соответственно.

нения $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, для которой масса порошков оксидов железа в исследуемых образцах соответствовала 10 % (вес.).

Смешивание порошков проводили в аттриторе из нержавеющей стали с твердосплавными шарами в присутствии увлажнителя (спирта). Дисперсность частиц исходных оксидов после помола в течение 12 ч составляла 10—50 мкм. При приготовлении шихты исходные оксиды высушивали при температуре 500—900 °С до достижения постоянной массы и в шихту добавлялось 3 % (вес.) связки из клея ПВА. После одноосного прессования при давлении 200 МПа смесь превращалась в таблетки диаметром 10—18 мм и высотой до 2—5 мм. В случае одноэтапного синтеза спрессованные таблетки спекали на воздухе при 1200 °С в течение 2 ч. При двухэтапном синтезе сначала проводили предварительное спекание таблеток в течение 2 ч при $T = 900$ °С, после чего их снова перемалывали в порошок, смешивали со связкой, прессовали и отжигали в открытой атмосфере при 1200 °С в течение 2 ч. Как видно из табл. 1, режим синтеза образца керамики 8 отличался от обычного. После окончания синтеза или отжига образцы охлаждали вместе с печью со скоростью 200—300 К/ч.

Структуру и фазовый состав керамик исследовали при комнатной температуре методами рентгеновского дифракционного анализа (**РДА**) на автоматизированной установке ДРОН-3 М с использованием CuK_α -излучения, и сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) в режиме вторичных электронов на приборах LEO 1455VP Oxford Instruments и Tescan Vega 3LMU. При использовании РДА шаг сканирования по углу 2θ составлял не более 0,03°, а время экспозиции — не менее 5 с. Обработку рентгенограмм осуществляли с помощью программы FullProf, основанной на методе Ритвелда анализа профилей [28].

Концентрации химических элементов в компонентах измеряли с помощью электронно-зондовых рентгеноспектральных микроанализаторов для энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (**ЭДРА**) в составе СЭМ.

Пористость образцов изучали на микроскопе Olympus GX41 (Япония) с использованием программного обеспечения AutoScan 005.

Ядерную гамма-резонансную (**ЯГР**) спектроскопию осуществляли в диапазоне температур 20—300 К на мессбауэровском спектрометре MS4 (SEE Co (США). ЯГР-спектроскопию проводили на порошковых образцах на изотопе ^{57}Fe в просвечивающей геометрии с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (20 мКи). Спектры аппроксимировали с помощью программы MOSMOD, базирующейся на методе Ранкура [29].

Спектроскопию комбинационного рассеяния (**СКР**) выполняли на конфокальном спектроме-

тре Nanofinder High-End LOTIS TII (Беларусь—Япония). Для возбуждения сигнала использовали твердотельный лазер (длина волны — 532 нм, мощность — 20 мВт). Излучение лазера фокусировали на поверхности образца объективом 50 \times (числовая апертура от 0,8). Мощность падающего на образец лазерного излучения ослабляли до 2 мВт во избежание его теплового повреждения. Обратно рассеянный свет диспергировался дифракционной решеткой 600 мм $^{-1}$, что позволяло получать спектральное разрешение не хуже 3 см $^{-1}$. Спектральную калибровку осуществляли по линиям газоразрядной лампы, что обеспечивало точность не хуже 3 см $^{-1}$. Время накопления сигнала составляло 30 с. В качестве фотоприемника использовали охлаждаемую кремниевую CCD-матрицу.

Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ керамик измеряли на вырезанных из синтезированных таблеток прямоугольных образцах шириной и толщиной 2—3 мм и длиной 7—10 мм, на которые наносили серебряные токовые и потенциальные контакты. Измерения $\rho(T)$ проводили на установке High Field Measurement System компании Cryogenic Ltd (Лондон) в интервале температур 6—300 К. Исследуемый образец монтировали в специальном зонде, который содержал систему термометров и нагревателей. Зонд с распаянным образцом помещали в криостат рефрижератора замкнутого цикла со сверхпроводящим соленоидом и подключали к автоматизированной измерительной системе.

Ток через образец задавался источником-измерителем Sub-Femtoamp Remote SourceMeter Keithley 6430, который позволял измерять электрическое сопротивление образцов в диапазоне 100 мкОм — 20 ГОм с точностью не хуже 0,1 %. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, калиброванными с точностью 0,0005 К и имеющими воспроизводимость 0,001 К, что позволяло стабилизировать и измерять температуру с точностью не хуже 0,005 К с помощью контроллера-измерителя LakeShore 331. Относительная погрешность измерения удельного электрического сопротивления не превышала 5 % и определялась, главным образом, неточностью измерения геометрических размеров образцов, а также размерами потенциальных электрических контактов.

Результаты и их обсуждение

Структура и фазовый состав композиционных керамик. В табл. 2 представлены тип и весовое содержание легирующих оксидов Fe_xO_y , а также основные структурные характеристики изученных керамик: пористость, определенные методом ЭДРА средние концентрация железа по образцу и δ -железа в твердом растворе основной (вюрцитной) фазы $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$,

Основные структурные параметры исследованных образцов
 [Main structural parameters of the specimens]

№	Образец	Пористость, %	Средняя концентрация Fe в ZnO, % (ат.)	Концентрация Fe(δ) в $Zn_{1-\delta}Fe_{\delta}O$, % (ат.)	Параметры решетки, нм	
					вюрцитной фазы	ферритной фазы
1	ZnO	14,6	0	0	$a = 0,32498$ $c = 0,52020$	—
2	$(ZnO)_{90}(FeO)_{10}-1$	17,0	1,2	0,77	$a = 0,32595$ $c = 0,52073$	—
3	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3)_{10}-1$	15,5	2,3	0,82	$a = 0,32381$ $c = 0,51822$	—
4	$(ZnO)_{90}(Fe_3O_4)_{10}-1$	18,7	2,87	0,69	$a = 0,32372$ $c = 0,51805$	—
5	$(ZnO)_{90}(FeO)_{10}-2$	18,3	1,0	0,81	$a = 0,32418$ $c = 0,51900$	0,83892
6	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3)_{10}-2$	17,1	2,81	0,66	$a = 0,32367$ $c = 0,51809$	0,84074
7	$(ZnO)_{90}(Fe_3O_4)_{10}-2$	16,5	2,98	0,79	$a = 0,32377$ $c = 0,51835$	0,84322
8	$(ZnO)_{90}(Fe_2O_3 + FeO)_{10}-2$	17,0	5,04	0,87	$a = 0,32346$ $c = 0,51758$	0,84077

а также концентрации железа и параметры решетки у формирующихся в процессе синтеза феррита и остаточных легирующих агентов.

На рис. 1 приведены типичные примеры СЭМ-изображений поверхности сколов керамических образцов, изготовленных методом одно- и двухэтапного синтеза. Из рис. 1 видно, что после одноэтапного синтеза размер гранул в керамиках имеет разброс

от единиц до нескольких десятков микрометров (см. рис. 1, а, в, г, ж). В результате двухэтапного синтеза размер большинства зерен уменьшился до субмикронного диапазона (см. рис. 1, б, г, е, з), хотя, как видно из рис. 1, б и е, отдельные крупные зерна после второго этапа все же сохраняются. Изучение методом РДА показало сохранение вюрцитной структуры в твердых растворах $Zn_{1-\delta}Fe_{\delta}O$ незави-

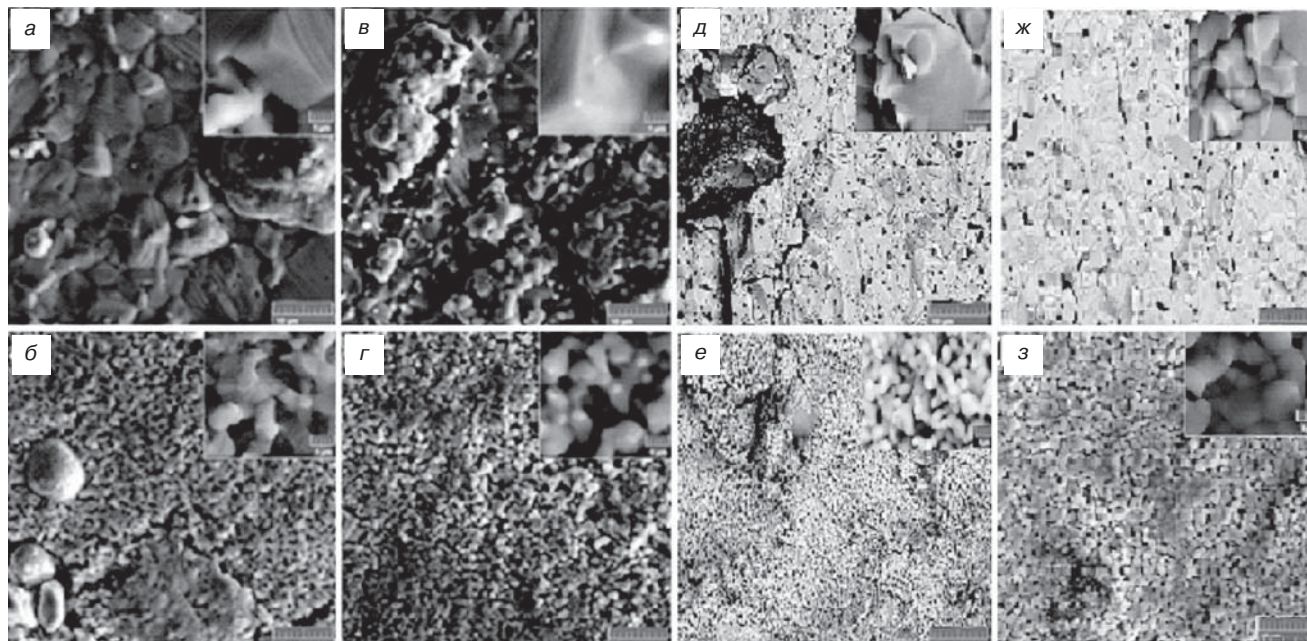


Рис. 1. Типичные СЭМ-изображения зеренной структуры на поверхности скола керамик $(Fe_xO_y)_{10}(ZnO)_{90}$, полученных при одно- (а, в, г, ж) и двухэтапном (б, г, е, з) синтезе с использованием в качестве легирующих агентов FeO (а, б), $\alpha-Fe_2O_3$ (в, г), Fe_3O_4 (д, е) и FeO + Fe_2O_3 (ж, з).

Вставка — СЭМ-изображения отдельных участков образцов с большим увеличением

Fig. 1. Typical SEM images of the grain structure at the cleavage surfaces of $(Fe_xO_y)_{10}(ZnO)_{90}$ ceramics synthesized using (a, в, г, ж) single-stage synthesis method and (б, г, е, з) two-stage synthesis method with the doping impurities being (a and б) FeO, (в and г) $\alpha-Fe_2O_3$, (д and е) Fe_3O_4 and (ж and з) FeO + Fe_2O_3 . Inset: large magnification SEM images of separate specimen areas

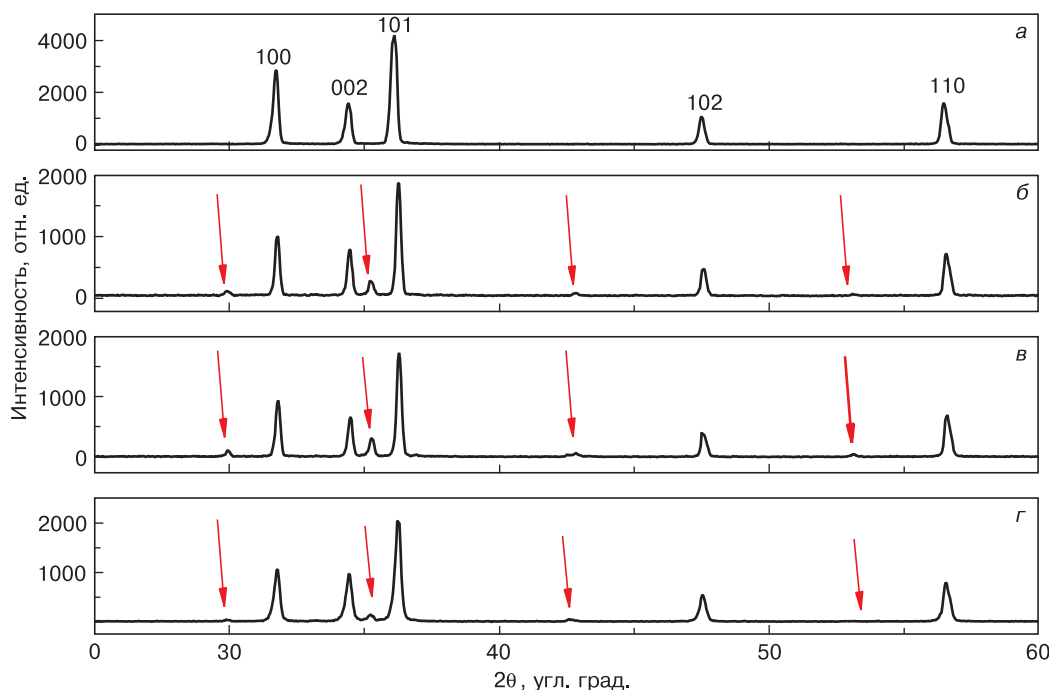


Рис. 2. Пример типичных РДА-спектров в нелегированном ZnO и композиционных керамиках $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, полученных методом двухэтапного синтеза с использованием разных легирующих агентов Fe_xO_y : ZnO (а), $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-2$ (б), $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}-2$ (в) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}-2$ (г). На рис. 2, а указаны индексы Миллера для вюрцитной решетки оксида цинка. На рис. 2 б, в, г стрелками показаны наблюдавшиеся дополнительные линии, соответствующие ферритной фазе ZnFe_2O_4 или остаточным оксидам Fe_xO_y

Fig. 2. Typical XRD spectra for undoped ZnO and $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ composite ceramics synthesized in two stages using different Fe_xO_y doping impurities: (a) ZnO, (б) $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-2$, (в) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10}-2$ and (г) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}-2$. Figure 2 a shows Miller's indices for the zinc oxide wurtzite lattice. Arrows in Fig. 2, б, c and d show the additional peaks observed in the spectra corresponding to the ZnFe_2O_4 ferrite phase or Fe_xO_y residual oxides

симо от типа легирующего агента Fe_xO_y . Согласно приведенным в табл. 2 данным ЭДРА, содержание железа в вюрцитной фазе твердого раствора у большинства исследованных керамик лежало в диапазоне $0,66 < \delta < 0,81$ % (ат.). Исключение составил образец керамики 8, для которого синтез осуществляли при более высоких значениях температур и времени спекания.

Согласно данным РДА, для легированных керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, кроме спектральных линий твердого раствора $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ со структурой вюрцита, обнаружено наличие нескольких дополнительных пиков, которые отмечены стрелками на рис. 2. Полученные из аппроксимации спектров РДА параметры решетки фаз приведены в табл. 2. Обнаруженное уменьшение параметров решетки a и c вюрцитной фазы за счет легирования ZnO, по-видимому, связано с частичным замещением ионов Zn в этой фазе ионами железа. Также следует отметить, что соотношение между параметрами ячейки a/c практически сохраняется для всех исследованных легирующих агентов, т. е. сама ячейка не искажается.

Процедура фиттинга рентгенограмм позволяет приписать дополнительные пики, обозначенные стрелками на рис. 2, фазе феррита ZnFe_2O_4 и соответствующим остаточным оксидам железа Fe_xO_y .

Наличие в структуре композитных керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ дополнительных фаз (кроме при-

надлежащих твердым растворам $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ со структурой вюрцита) было также зафиксировано методами ЭДРА, ЯГР и рамановской спектроскопии. Как показал ЭДРА, помимо зерен твердых растворов $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ с $\delta < 1$ % (ат.) (темные участки на рис. 3), присутствуют достаточно крупные области (разме-

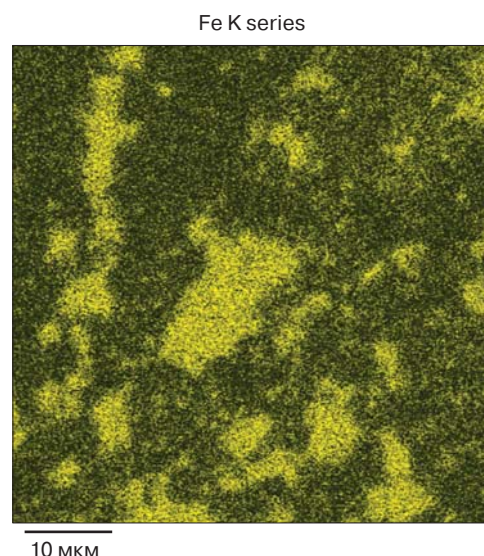


Рис. 3. Пример распределения железа по данным ЭДРА в композиционной керамике $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-2$ (образец 5 из табл. 1)

Fig. 3. Example of EDXA iron distribution in $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}-2$ composite ceramic (Table 1, Specimen 5)

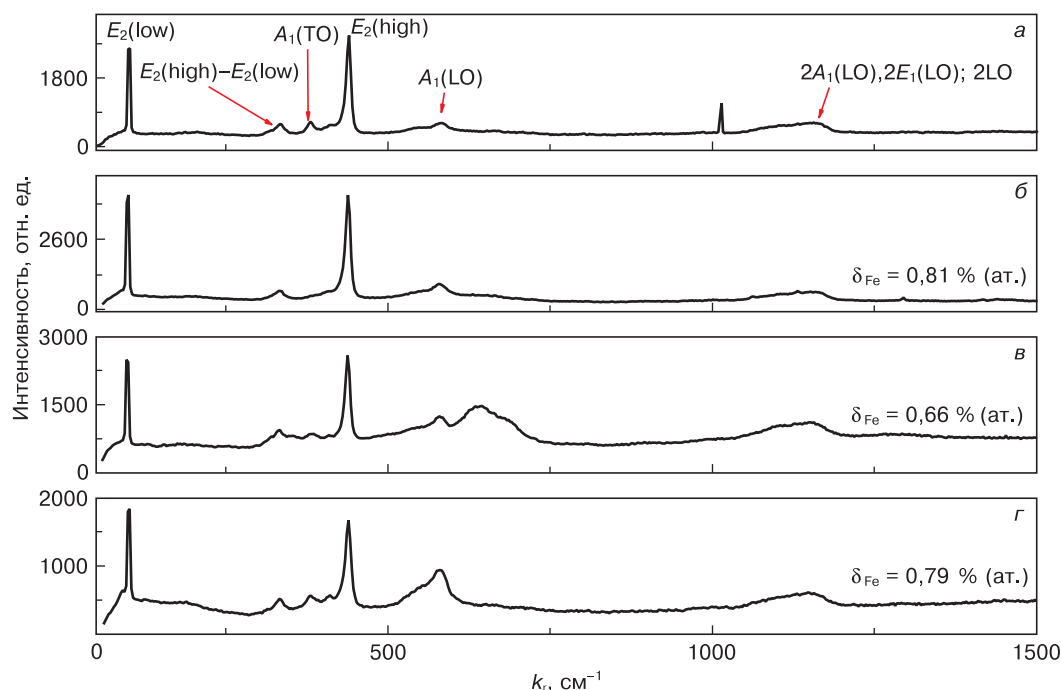


Рис. 4. Примеры СКР вюрцитной фазы в нелегированном ZnO (а) и легированных композиционных керамиках (ZnO)₉₀(FeO)₁₀₋₂ (б), (ZnO)₉₀(Fe₂O₃)₁₀₋₂ (в) и (ZnO)₉₀(Fe₃O₄)₁₀₋₂ (г)

Fig. 4. Examples of Raman spectra for the wurtzite phase in (a) indoped ZnO and (б) (ZnO)₉₀(FeO)₁₀₋₂, (в) (ZnO)₉₀(Fe₂O₃)₁₀₋₂ and (г) (ZnO)₉₀(Fe₃O₄)₁₀₋₂ doped composite ceramics

рами 5—30 мкм и даже более), содержащие железо с концентрацией 2—3 % (ат.) (светлые участки на рис. 3). Согласно данным табл. 1, присутствие таких обогащенных железом областей со структурой феррита ZnFe₂O₄ и (или) остаточными оксидами Fe_xO_y увеличивает среднее содержание железа в образцах керамики (Fe_xO_y)₁₀(ZnO)₉₀ до 1—3 % (ат.).

Результаты СКР изученных образцов также свидетельствуют о наличии в них, кроме вюрцитной

фазы (рис. 4), дополнительных железосодержащих фаз (рис. 5). Сопоставление положений линий СКР на рис. 5 с литературными данными [23] указывает на присутствие двух кубических фаз, одна из которых идентифицируется как цинковый феррит ZnFe₂O₄, а остальные могут быть отнесены к остаткам исходных легирующих агентов Fe_xO_y.

Данные ЯГР-спектроскопии подтверждают результаты РДА, ЭДРА и СКР о наличии дополнитель-

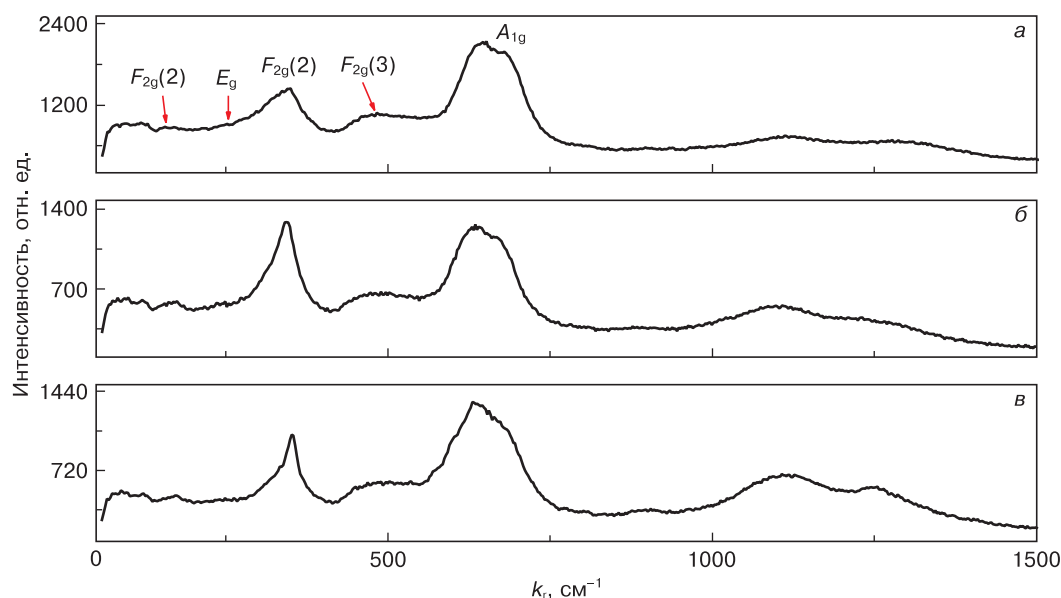


Рис. 5. Примеры СКР на фазовых включениях в композиционных керамиках (ZnO)₉₀(FeO)₁₀₋₂ (а), (ZnO)₉₀(Fe₂O₃)₁₀₋₂ (б) и (ZnO)₉₀(Fe₃O₄)₁₀₋₂ (в)

Fig. 5. Examples of Raman spectra for phase inclusions in (a) (ZnO)₉₀(FeO)₁₀₋₂, (б) (ZnO)₉₀(Fe₂O₃)₁₀₋₂ and (в) (ZnO)₉₀(Fe₃O₄)₁₀₋₂ composite ceramics

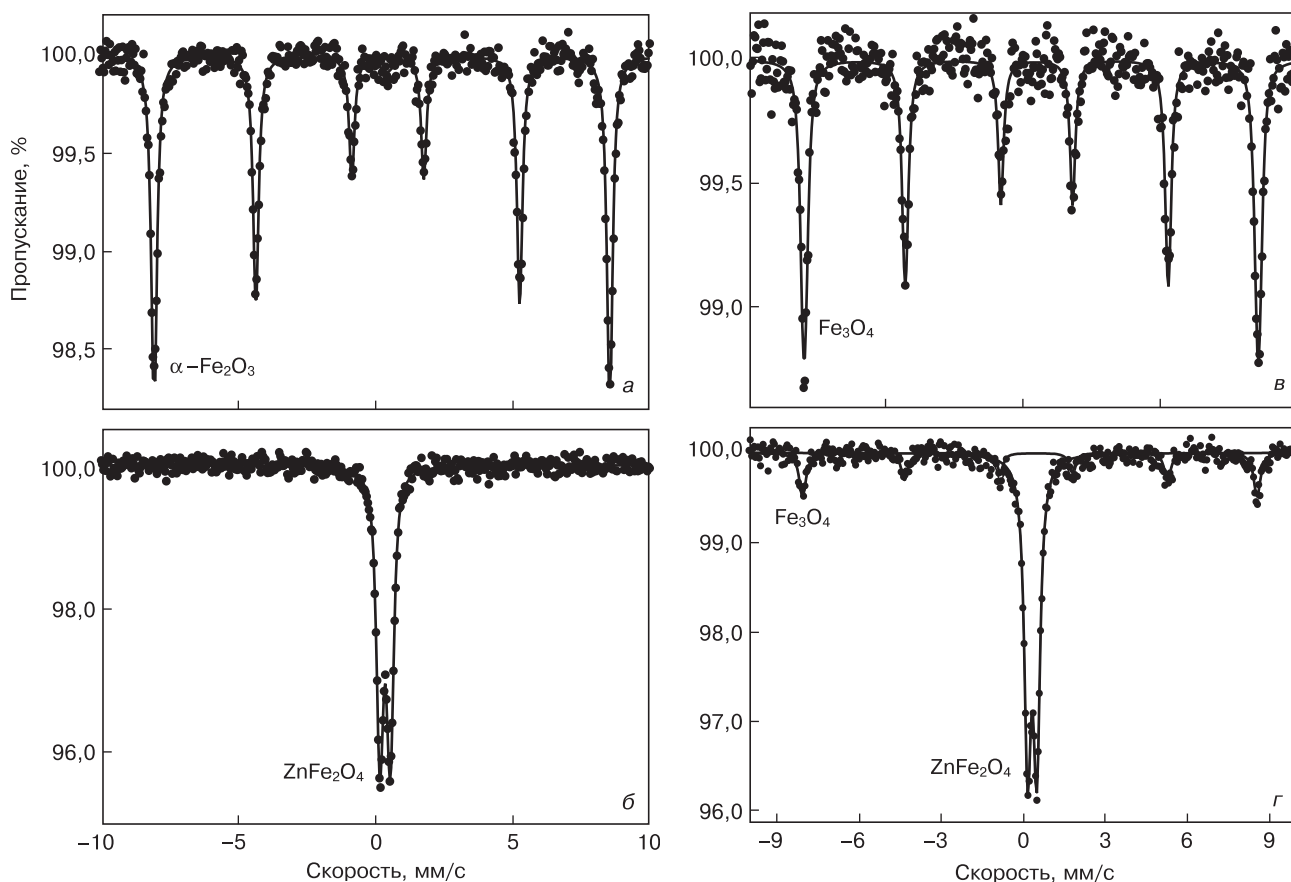


Рис. 6. ЯГР-спектры исходных порошков $(\text{ZnO})_{90}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ (а) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}$ (в), а также соответствующих композиционных керамик $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$ (б) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$ (г), полученных методом двухэтапного синтеза

Fig. 6. Mössbauer spectra of (a) $(\text{ZnO})_{90}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ and (в) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}$ initial powders and (б) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$ and (г) $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$ respective composite ceramics synthesized in two stages

ных фаз, содержащих повышенную концентрацию железа в исследованных керамиках. Для анализа фазовых превращений, происходящих в процессе синтеза изученных композиционных керамик, ЯГР-спектры измеряли как для исходных порошковых смесей перед компактированием, так и для синтезированных керамик с разными легирующими агентами, полученных в результате одноэтапного и двухэтапного синтеза (рис. 6).

Как видно из рис. 6, а и б, спектры ЯГР исходных порошковых смесей $(\text{ZnO})_{90}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{10}$ (а) и $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10}$ (б) дают магнитно-расщепленные секстеты [31]. Порошковая смесь $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10}$ также показала наличие магнитно-расщепленного секстета. После проведения процедуры синтеза ЯГР-спектры всех керамических образцов существенно изменились и преимущественно содержали немагнитный дублет (см. рис. 6, б и г), относящийся к ферриту цинка ZnFe_2O_4 [30], обнаруженного также в составе этих керамик методом ЭДРА (см. рис. 3).

Электрические свойства композиционных керамик. Ниже приведены электрические свойства керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ в зависимости от методик синтеза (одно- или двухэтапного) и вида легирующего агента Fe_xO_y . Результаты измерения при комнатной температуре удельного электросопротивления ρ_{300}

изученных образцов представлены в табл. 3. На рис. 7 приведены температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ нелегированных (кривая 1) и легированных (кривые 2—8) образцов керамик.

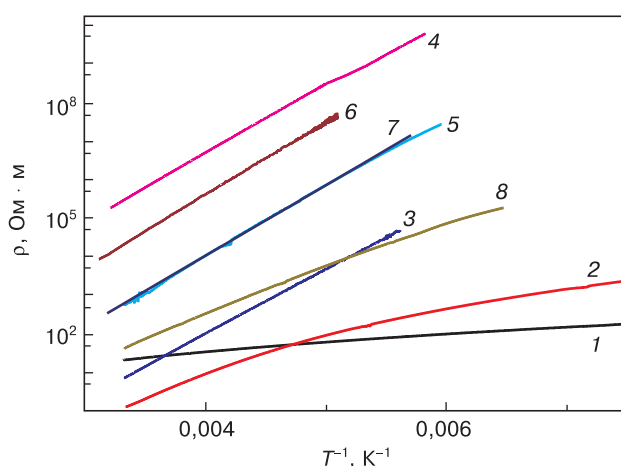


Рис. 7. Температурные зависимости удельного электросопротивления для образцов нелегированных (1) и легированных (2—8) керамик $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}$. Номера кривых соответствуют образцам в табл. 3

Fig. 7. Temperature dependences of electrical resistivity for (1) undoped and (2—8) doped $(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}$ ceramic specimens. Curve numbering corresponds to specimen numbering in Table 3

Таблица 3

Основные электрические параметры исследованных образцов
 [Main electrical parameters of the specimens]

№	Образец	Средняя концентрация Fe в $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, % (ат.)	Концентрация Fe(δ) в $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$, % (ат.)	ρ при 300 К, Ом · м	ΔE_σ при 300 К, эВ
1	ZnO	0	0	$3,67 \cdot 10^1$	0,05—0,07
2	$(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-1}$	1,2	0,77	$7,51 \cdot 10^0$	0,36
3	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-1}$	2,3	0,82	$1,32 \cdot 10^0$	0,27
4	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-1}$	2,87	0,69	$2,86 \cdot 10^5$	0,34
5	$(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-2}$	1,0	0,81	$7,89 \cdot 10^2$	0,36
6	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$	2,81	0,66	$3,18 \cdot 10^3$	0,37
7	$(\text{ZnO})_{90}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{10-2}$	2,98	0,79	$6,12 \cdot 10^2$	0,37
8	$(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)_{10-2}$	5,04	0,87	$4,37 \cdot 10^1$	0,24

Как видно из рис. 7, у подавляющего числа исследованных образцов легирование железом оксида цинка приводит к росту его удельного электросопротивления ρ_{300} в области комнатных температур. Исключение составляет образец $(\text{ZnO})_{90}(\text{FeO})_{10-1}$, полученный путем одноэтапного синтеза, у которого, как отмечалось выше, удельное электросопротивление при $T > 200$ К оказалось ниже, чем у нелегированных образцов ZnO, что, как следует из рис. 7, скорее всего, обусловлено его крайней неоднородностью.

В целом, как видно из рис. 7, по характеру зависимостей $\rho(T)$ все исследованные образцы $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ можно разделить на две группы.

Одна группа (кривые 3—7) в диапазоне температур 150—300 К в аррениусовых координатах имеет линеаризованный вид зависимостей ($\text{Lg } \rho$) от обратной температуры ($1/T$). К этим образцам относятся все керамики, полученные методом двухэтапного синтеза, а также керамики после одностадийного синтеза, в которых для легирования применяли оксиды Fe_2O_3 , Fe_3O_4 или смесь $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$. В области линеаризации зависимостей $\text{Lg } \rho$ — $(1/T)$ указанные образцы характеризуются близкими энергиями активации проводимости $\Delta E_\sigma \approx 0,37$ эВ, которую определяли из наклонов линейных участков кривых $\text{Ln } \rho(1/T)$ на рис. 7.

Вторая группа кривых на рис. 7 (образцы 1, 2 и 8) относится к нелегированным керамикам оксида цинка (образец 1) и к образцом $(\text{FeO})_{10}(\text{ZnO})_{90}$, полученному путем одноэтапного (образец 2) и двухэтапного (образец 8) синтеза, которые, как отмечалось выше, при $T > 150$ К были более низкоомными. Как видно из рис. 7, образцы 1, 2 и 8 ниже 300 К имеют «скользящую» (уменьшающуюся при охлаждении) энергию активации проводимости, которая в области 6—50 К лежит в диапазоне 0,005—0,05 эВ.

Обсудим полученные результаты изучения структуры и электрических свойств исследованных керамики. Как следует из табл. 3, для диапазона температур 150—300 К температурные зависимости

электросопротивления в легированных железом керамиках 3—8 подчиняются закону

$$\rho(T) = \rho_{03} \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

с энергий активации проводимости $\Delta E_\sigma \sim 0,37$ эВ. Это значение E_σ существенно превышает известные из литературы значения $0,25 \pm 0,02$ эВ для поликристаллических пленок ZnO с содержанием железа 0,2 % (вес.), которые в работе [26] приписывают энергии ионизации ионов железа Fe^{3+} .

Отметим, что в ряде работ приводились значения энергий ионизации или активации проводимости $\sim 0,15$ — $0,4$ эВ для нелегированного оксида цинка, которые приписывали наличию примесной зоны и (или) «хвостов» локализованных состояний [32], а также собственным дефектам донорного типа [33—35] (например, вакансиям цинка, образующимся вследствие спекания керамик на воздухе). С другой стороны, обнаруженный глубокий уровень можно связать с образованием комплексов Fe—O в процессе синтеза керамик и их термообработок. Это должно приводить к увеличению концентрации кислородных вакансий, которые формируются вследствие ухода кислорода из узлов решетки оксида цинка к ионам железа. Однако, учитывая уровень легирования исследованных образцов (в вюрцитной фазе он превышал 10^{20} м^{-3}), обнаруженные глубокие центры донорного типа можно было бы также приписать наличию некоторого количества двухзарядных ионов железа [36]. Авторы работы [36] связывали глубокий донор с результатом взаимодействия растворенных ионов железа Fe^{2+} с собственными дефектами (например, при внедрении этих ионов в подрешетку цинка) в кристаллической решетке вюрцита, что, однако, противоречит нашим результатам по ЯГР-спектроскопии.

Как отмечалось выше, зависимости $\rho(T)$ в аррениусовом масштабе в нелегированных и одном из легированных образцов (см. рис. 7, кривые 1 и 2)

характеризуются так называемой «скользящей» энергией активации, которая уменьшается при понижении температуры. Это обычно приписывается или прыжкам электронов по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка (так называемый VRH-режим), или наличию «хвостов» локализованных состояний, а также крупномасштабного потенциального рельефа (КМПП) из-за неоднородного распределения примесей и дефектов. В случае прыжкового электропереноса проводимость такого рода описывается известным соотношением Мотта [32, 37]

$$\rho(T) = \rho_{01} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right], \quad (2)$$

где в объемных полупроводниках для моттовского механизма $\alpha = 0,25$, а для прыжков по Шкловскому—Эфросу $\alpha = 0,5$. Величины ρ_{01} и T_0 в соотношении (2) являются характеристическими параметрами соответствующего VRH-режима прыжковой проводимости.

На соответствие кривых $\rho(T)$ тому или иному виду закона (2) обычно указывает их представление в так называемых моттовских координатах $\ln \rho - (1/T)^\alpha$. Как видно из рис. 8, б, при температурах ниже 15 К такое построение приводит к линейаризации кривых $\rho(T)$ в более широком интервале низких температур в соответствии с законом Шкловского—Эфроса [37]. Это указывает на возможное формирование кулоновской щели в окрестности уровня Ферми для VRH-проводимости по локализованным состояниям. Аналогичное поведение для поликристаллических пленок оксида цинка отмечено в работе [38]. Отметим, что линейаризация кривых $\rho(T)$ в координатах Мотта для легированного образца 2 вообще отсутствует.

Как видно из кривой 1 на рис. 8, а, при нагреве нелегированного образца керамики до температур $20 \text{ К} < T < 40 \text{ К}$ наблюдается переход $\rho(T)$ от закона Шкловского—Эфроса к закону Мотта с $\alpha = 0,25$ в формуле (2) [32]. При температурах выше 50 К для нелегированного ZnO и сильно неоднородных легированных образцов, полученных методом одноэтапного синтеза (рис. 8, а, кривая 2), наблюдается переход кривых $\rho(T)$ к зависимости типа

$$\rho(T) = \rho_{02} \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (3)$$

где энергия активации проводимости $\Delta E \approx (E_p - E_F)$ не равна энергии ионизации примесей и зависит от температуры. Здесь E_F — положение уровня Ферми; E_p — уровень протекания. Такие зависимости обычно приписывают неоднородности образцов [39, 40] и часто наблюдают у поликристаллических пленок нелегированного оксида цинка [34, 35].

Как отмечалось выше, описанный уравнением (3) ход зависимости $\rho(T)$ вида связывают с образо-

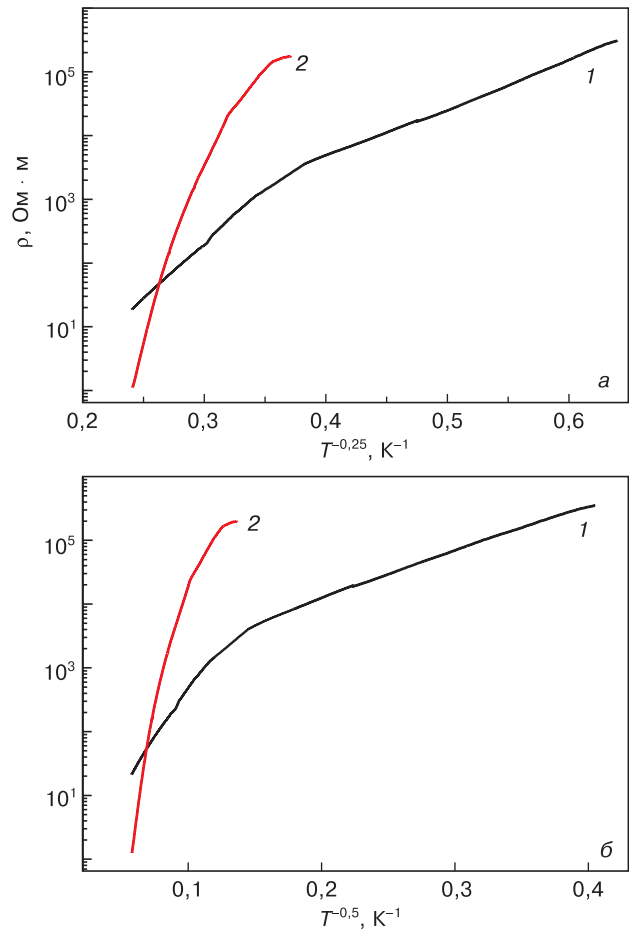


Рис. 8. Температурные зависимости удельного электросопротивления нелегированной (1) и легированной (2) неоднородной керамики в координатах Мотта для $\alpha = 0,25$ (а) и $\alpha = 0,5$ (б) в соотношении (2). Номера кривых соответствуют образцам в табл. 3

Fig. 8. Temperature dependences of electrical resistivity for (1) undoped and (2) doped inhomogeneous ceramics in Mott's coordinates for (a) $\alpha = 0.25$ and (б) $\alpha = 0.5$ in Eq. (2)

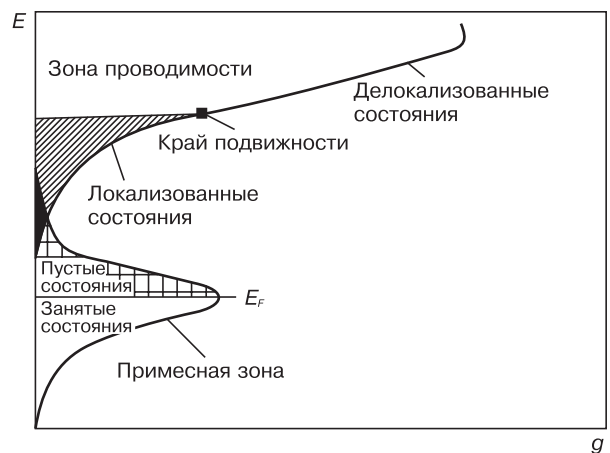


Рис. 9. Схематическое изображение зависимости плотности состояний легированного ZnO n -типа проводимости от энергии электронов в случае высоких концентраций собственных дефектов, формирующих примесную зону и «хвосты» локализованных состояний вблизи дна зоны проводимости

Fig. 9. Diagram of the density of states for n conductivity doped ZnO as a function of electron energy for high intrinsic defect concentrations forming the impurity band and the tails of localized states near conduction band bottom

ванием «хвостов» локализованных состояний у дна зоны проводимости, а также формированием КМПП. Поэтому, следуя работам [12, 41], наблюдаемые ниже 150 К зависимости $\rho(T)$ легированного оксида цинка с n -типом проводимости можно описать на основе зонной энергетической схемы, представленной на рис. 9. Согласно этой схеме, в изученном интервале температур ход $\rho(T)$ неоднородного образца при нагреве можно описать последовательным переходом от проводимости Шкловского—Эфроса, а затем Мотта типа (2) путем прыжков по локализованным состояниям «дефектной зоны» к перколяционной проводимости типа (3) вследствие формирования КМПП собственными дефектами и примесями.

Отметим, что сочетание прыжковой проводимости, однако приписанной закону Мотта типа (2) ниже 40 К, с обычной зонной проводимостью типа (1) выше 50 К наблюдали в монокристаллах собственного ZnO [35] с мелкими собственными дефектами, например межузельным цинком и (или) кислородными вакансиями, которые дают мелкие донорные уровни с энергией ионизации порядка 0,05 эВ.

Заключение

Доказано влияние структуры, типа легирующих агентов и температуры на электрические свойства керамик $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ ($0 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 4$), полученных методом одноэтапного и двухэтапного синтеза на воздухе. В качестве легирующих агентов использовали оксиды железа FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 или смесь $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$. Микрорентгеноспектральный анализ, рентгеновский дифракционный анализ и рамановская спектроскопия показали, что при фиксируемых средних концентрациях железа порядка 1—3 % (ат.) в керамических композициях $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ формируется не менее трех фаз: вюрцитная $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ с содержанием железа $\delta \leq 0,81$ % (ат.), феррит ZnFe_2O_4 со структурой шпинели, а также остаточные оксиды железа Fe_xO_y . Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что в исследованных керамиках размеры зерен вюрцитной фазы уменьшаются от нескольких десятков микрометров при использовании одноэтапного синтеза до субмикронного уровня для случая двухэтапного синтеза. Использование двухэтапного синтеза приводит также к увеличению гомогенности распределения зерен по размеру и составу. Обнаружено, что при введении железа в кристаллическую решетку ZnO формируются глубокие донорные центры с энергией активации порядка 0,37 эВ, предположительно, вследствие взаимодействия ионов железа с собственными дефектами оксида цинка. Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ в нелегированном оксиде цинка в диапазоне температур 6—300 К характеризуются переменной энергией активации, что указывает на

их сильно разупорядоченную структуру и возможное формирование крупномасштабного потенциального рельефа. В последнем случае в изученных образцах керамик с ростом температуры наблюдается переход от прыжковой проводимости с переменной энергией активации типа Шкловского—Эфроса и Мотта (6—30 К) к перколяционной (50—100 К) и зонной проводимости (выше 200 К).

Библиографический список

1. Iyon A. I., Glot A. B., Lavrov R. I., Lu Z.-Ya. Grain resistivity in zinc oxide and tin dioxide varistor ceramics // *J. Alloy Compd.* 2014. V. 616. P. 372—377. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.178
2. Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system // *Phys. B: Cond. Matter.* 2009. V. 404, Iss. 8—11. P. 1316—1320. DOI: 10.1016/j.physb.2008.12.017
3. Winarski D. J. Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method: Thesis of Master of Science (Physics). Bowling Green State University, 2015. P. 87. http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=bgsu1434124579
4. Копач В. Р., Клепикова Е. С., Ключко Н. П., Хрипунов Г. С., Корсун В. Е., Любов В. Н., Кириченко М. В., Копач А. В. Структура и свойства электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов ZnO и нанокмпозитов ZnO/Ag на их основе // *ФТП.* 2017. Т. 51, № 3. С. 348—357. DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44206.8303
5. Захвалинский В. С., Захвалинская М. Н., Laiho R., Huhtinen H., Пилюк Е. А., Некрасова Ю. С., Борисенко Л. В. Получение и магнитные свойства ZnO : Li, Fe // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер.: Математика. Физика.* 2016. Т. 42, № 6. С. 94—98.
6. Джафарова В. Н., Оруджев Г. С., Гусейнова С. С., Стемпицкий В. Р., Баранова М. С. Магнитные свойства вакансий и внедренного хрома в кристалле ZnO // *ФТП.* 2018. Т. 52, № 8. С. 916—920. DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46219.8678
7. Горохова Е. И., Родный П. А., Черненко К. А., Ананьева Г. В., Еронько С. Б., Орещенко Е. А., Ходюк И. В., Локшин Е. П., Куншина Г. Б., Громов О. Г., Лотт К. П. Структурные, оптические и сканирующие характеристики ZnO-керамик // *Оптический журнал.* 2011. Т. 78, № 11. С. 85—95. DOI: 10.17586/1023-5086-2018-85-11-90-100
8. Харченко А. А., Бумай Ю. Б., Гумаров А. И., Лукашевич М. Г., Нурдин В. И., Хайбуллин Р. И., Оджаяев В. Б. Электрические и магнитные характеристики оксида цинка, имплантированного ионами кобальта // *Вестник БГУ. Сер. 1: Физика. Математика. Информатика.* 2014. № 1, С. 20—25. URL: <http://elilib.bsu.by/handle/123456789/113648>
9. Parra-Palomino A., Singhal R., Perales Perez O., Dussan-Devia S., Tomar M. S. Low-temperature chemical solution synthesis and characterization of nanocrystalline Fe-doped ZnO // *NSTI-Nanotech.* 2007. V. 4. P. 297—300. URL: <https://briefs.techconnect.org/wp-content/volumes/Nanotech2007v4/pdf/1013.pdf>
10. Kazeminezhad I., Saadatmand S., Yousefi R. Effect of transition metal elements on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Bull // Bull. Mater. Sci.* 2016. V. 39, N 3. P. 719—724. DOI: 10.1007/s12034-016-1206-y
11. Jagannatha Reddy A., Kokila M. K., Nagabhushana H., Sharma S. C., Rao J. L., Shivakumara C., Nagabhushana B. M., Chakradhar R. P. S. Structural, EPR, photo and thermoluminescence properties of ZnO:Fe nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics.* 2012. V. 133, Iss. 2—3. P. 876—883. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.111
12. Silambarasan M., Saravanan S., Soga T. Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO // *International Journal of ChemTech Research.* 2015. V. 7, N 3. P. 1644—1650.
13. Makino T., Segawa Y., Tsukazaki A., Saito H., Takeyama S., Akasaka S., Nakahara K., Kawasaki M. Magneto-photoluminescence of charged excitons from $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunctions // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87, Iss. 8. P. 085312—1—7. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.085312
14. Shao Q., Liao F., Ruotolo A. Magnetic-polaron-induced enhancement of surface Raman scattering // *Scientific Reports.* 2016. V. 6. Article number: 19025 (pp. 7). DOI: 10.1038/srep19025

15. Goldsmith H. J. Introduction to the thermoelectricity. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2016. 242 p. DOI: 10.1007/978-3-642-00716-3
16. Roychowdhury A., Mishra A. K., Pati S. P., Das D. Synthesis and characterization of multifunctional Fe_3O_4 -ZnO nanocomposites // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1447, Iss. 1. P. 283—284. DOI: 10.1063/1.4709990
17. Zou P., Hong X., Chu X., Li Y., Liu Y. Multifunctional Fe_3O_4 /ZnO nanocomposites with magnetic and optical properties // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10, N 3. P. 1992—1997. DOI: 10.1166/jnn.2010.2098
18. Hasanpour A., Niyafar M., Asan M., Amighian J. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 and ZnO nanocomposites by the sol-gel method // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 334. P. 41—44. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.01.016
19. Roychowdhury A., Pati S. P., Mishra A. K., Kumar S., Das D. Magnetically addressable fluorescent Fe_3O_4 /ZnO nanocomposites: structural, optical and magnetization studies // J. Phys. Chem. Solids. 2013. V. 74, Iss. 6. P. 811—818. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.01.012
20. Карпова С. С., Мошников В. А., Мякин С. В., Коловангина Е. С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO , Fe_2O_3 и ZnFe_2O_4 // ФТП. 2013. Т. 47, № 3. С. 369—372.
21. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Rep. Prog. Phys. 2009. V. 72, N 12. P. 1—29. DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501
22. Janotti A., Van de Walle C. G. Native point defects in ZnO // Phys. Rev. B. 2007. V. 76, N 16. P. 1—22. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.165202
23. Wu X. L., Siu G. G., Fu C. L., Ong H. C. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78, N 16. P. 2285—2287. DOI: 10.1063/1.1361288
24. Hausmann A. The cubic field parameter of $6\text{S}_{5/2}$ ions in zinc oxide crystals // Solid State Commun. 1968. V. 6, Iss. 7. P. 457—459. DOI: 10.1016/0038-1098(68)90054-9
25. Walsh (Jr.) W. M., Rupp (Jr.) L. W. Paramagnetic resonance of trivalent Fe^{3+} in zinc oxide // Phys. Rev. 1962. V. 126, Iss. 3. P. 952—955. DOI: 10.1103/PhysRev.126.952
26. Jiang Y., Giles N. C., Halliburton L. E. Persistent photoinduced changes in charge states of transition-metal donors in hydrothermally grown ZnO crystals // J. Appl. Phys. 2007. V. 101, Iss. 9. P. 093706—1—8. DOI: 10.1063/1.2723872
27. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. L. ZnO – nanostructures, defects, and devices // Materials Today. 2007. V. 10, Iss. 5. P. 40—48. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70078-0
28. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // Physica B: Condensed Matter. 1993. V. 192, Iss. 1–2. P. 55—69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-I
29. Rancourt D. G. Accurate site population from Mössbauer spectroscopy // Nucl. Instr. Meth. B. 1989. V. 44, Iss. 2. P. 199—210. DOI: 10.1016/0168-583X(89)90428-X
30. Stewart S. J., Figueroa S. J. A., Sturla M. B., Scorzelli R. B., Garcia F., Requejo F. G. Magnetic ZnFe_2O_4 nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy // Physica B: Condensed Matter. 2007. V. 389, Iss. 1. P. 155—158. DOI: 10.1016/j.physb.2006.07.045
31. Bødker F., Mørup S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles // Europhys. Lett. 2000. V. 52, N 2. P. 217—223. DOI: 10.1209/epl/i2000-00426-2
32. Shklovskii B. I., Efros A. L. Electronic properties of doped semiconductors. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. 388 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4
33. Kohan A. F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C. G. First-principles study of native point defects in ZnO // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, Iss. 22. P. 15019—15027. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15019
34. Chiu S. P., Lin Y. H., Lin J. J. Electrical conduction mechanisms in natively doped ZnO nanowires // Nanotechnology. 2009. V. 20, N 1. P. 015203—1—8. DOI: 10.1088/0957-4484/20/1/015203
35. Lien C. C., Wu C. Y., Li Z. Q., Lin J. J. Electrical conduction processes in ZnO in a wide temperature range 20–500 K // J. Appl. Phys. 2011. V. 110, Iss. 6. P. 063706—1—7. DOI: 10.1063/1.3638120
36. Quemener V., Vines L., Monakhov E. V., Svensson B. G. Iron related donor-like defect in zinc oxide // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102, Iss. 23. P. 232102—1—3. DOI: 10.1063/1.4809941
37. Mott N. F., Davis E. A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press; New York: Oxford University Press, 1979. 590 p.
38. Von Wenckstern H., Schmidt H., Grundmann M., Allen M. W., Miller P., Reeves R. J., Durbin S. M. Defects in hydrothermally grown bulk ZnO // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91, Iss. 2. P. 022913—1—3. DOI: 10.1063/1.2757097
39. Shik A. Ya. Hall effect and electron mobility in inhomogeneous semiconductors // JETP Lett. 1974. V. 20, N 1. P. 5—7. URL: www.jetpletters.ac.ru/ps/1783/index.shtml
40. Kasiyan V. A., Nedeoglo D. D., Simashkevich A. V., Timchenko I. N. Electron mobility in heavily doped strongly compensated ZnSe crystals // Phys. Status Solidi B. 1986. V. 136, Iss. 1. P. 341—347. DOI: 10.1002/pssb.2221360138
41. Каган В. Д. Захват электронов на примесь в полупроводниках, определяемый пространственной диффузией // ФТТ. 2005. Т. 47, № 3. С. 433—436.

Благодарности. Авторы благодарят за финансовую поддержку Государственную программу научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (Беларусь).

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 133—145.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-133-145

Structure and electric properties of zink oxide–based ceramics doped with iron

A. V. Pashkevich^{1,3}, A. K. Fedotov^{1,3,§}, Yu. V. Kasyuk¹, L. A. Bliznyuk², J. A. Fedotova¹,
N. A. Basov², A. S. Fedotov³, I. A. Svito³, E. N. Poddenezhny⁴

¹ *Research Scientific Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
11 Bobruiskaya Str., Minsk 220030, Belarus*

² *National Practical Center of National Academy of Science of for Material Science,
19 P. Brovka Str., Minsk 220072, Belarus*

³ *Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave, 220030 Minsk, Belarus*

⁴ *P. O. Sukhoi Gomel State Technical University, 48 Oktyabrya Ave, Gomel 246746, Belarus*

Abstract. The structure and electrical properties of $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$ ceramics ($0 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 4$) synthesized in air by one- and two-stage method were studied. To dope ZnO, powders of FeO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe_3O_4 or a mixture ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) were used. On the basis of X-ray diffraction analysis, gamma-resonance spectroscopy and Raman spectroscopy, it was established that at fixed average iron concentrations of 1–3 at.% in ceramic samples, at least three phases are formed: solid solution $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$ with wurtzite structure and residual iron oxides Fe_xO_y , used as doping agents. Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis have shown that, in the studied ceramics, the grain sizes of the wurtzite phase decreased from several tens of micrometers using one-step synthesis to the submicron level for the case of two-step synthesis. It was found that the incorporation of iron into ZnO leads to a contraction of the crystal lattice in the wurtzite phase and the stronger, the higher the proportion of oxygen in the doping iron oxides Fe_xO_y . The study of the temperature dependences of the electrical resistivity have shown that deep donor centers with an activation energy of about 0.35 eV are formed in the wurtzite phase $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta\text{O}$. The temperature dependences of the electrical resistivity in the undoped ZnO in the temperature range of 6–300 K and in the doped ceramics $(\text{Fe}_x\text{O}_y)_{10}(\text{ZnO})_{90}$, obtained by the one-step synthesis method, at temperatures below 50 K, are characterized by a variable activation energy, which indicates a strong disordering of their structure.

Keywords: zink oxide, ceramics, iron doping, phase structure, electric properties

References

- Ivon A. I., Glot A. B., Lavrov R. I., Lu Z.-Ya. Grain resistivity in zinc oxide and tin dioxide varistor ceramics. *J. Alloys and Compounds*, 2014, vol. 616, pp. 372–377. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.178
- Sawalha A., Abu-Abdeen M., Sedky A. Electrical conductivity study in pure and doped ZnO ceramic system. *Physica B*, 2009, vol. 404, pp. 1316–1320. DOI: 10.1016/j.physb.2008.12.017
- Winarski D. J. Synthesis and characterization of transparent conductive zinc oxide thin films by sol-gel spin coating method: Thesis of Master of Science (Physics). Graduate College of Bowling Green, 2015. 87 p. URL: http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=bgsu1434124579
- Kopach V. R., Klepikova K. S., Klochko N. P., Khrypunov G. S., Korsun V. E., Lyubov V. M., Kirichenko M. V., Kopach A. V. Structure and properties of nanostructured ZnO arrays and ZnO/Ag nanocomposites fabricated by pulsed electrodeposition. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 3, pp. 335–343. DOI: 10.1134/S1063782617030125
- Zakhvalinskii V. S., Zakhvalinskaya M. N., Laiho R., Huhtinen H., Pilyuk E. A., Nekrasova Yu. S., Borisenko L. V. Preparation and magnetic properties of ZnO: Li, Fe. *Bulletin of Belgorod State University*, 2016, vol. 6, no. 42, pp. 94–98. (In Russ.)
- Jahafarova V. N., Orudzhev G. S., Guseinova S. S., Stempitskii V. R., Baranova M. S. Magnetic properties of vacancies and doped chromium in a ZnO crystal. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 8, pp. 1047–1050. DOI: 10.1134/S1063782618080055
- Gorokhova E. I., Rodnyi P. A., Chernenko K. A., Anan'eva G. V., Eron'ko S. B., Oreshchenko E. A., Khodyuk I. V., Lokshin E. P., Kunshina G. B., Gromov O. G., Lott K. P. Structural, optical, and scintillation characteristics of ZnO ceramics. *J. Opt. Technol.*, 2011, vol. 78, no. 11, pp. 753–760.
- Kharchenko A. A., Bumai Yu. B., Gumarov A. I., Lukashovich M. G., Nuzhdin V. I., Khaibullin R. I., Odzhaev V. B. Electric and Magnetic characteristics of Zink Oxide implanted with Co ions. *Bulletin of Belarusian State University: Ser. 1: Physics. Mathematics. Informatics*, 2014, no. 1, pp. 20–25. (In Russ.). URL: <http://elbib.bsu.by/handle/123456789/113648>
- Parra-Palomino A., Singhal R., Perales Perez O., Dussan-Devia S., Tomar M. S. Low-Temperature Chemical Solution Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Fe-doped ZnO. *NSTI-Nanotech*, 2007, vol. 4, pp. 297–300. URL: <https://briefs.techconnect.org/wp-content/volumes/Nanotech2007v4/pdf/1013.pdf>
- Kazeminezhad I., Saadatmand S., Yousefi R. Effect of transition metal elements on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 719–724. DOI:10.1007/s12034-016-1206-y
- Jagannatha Reddy A., Kokila M. K., Nagabhushana H., Sharma S. C., Rao J. L., Shivakumara C., Nagabhushana B. M., Chakradhar R. P. S. Structural, EPR, photo and thermoluminescence properties of ZnO : Fe nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 133, no. 2–3, pp. 876–883. DOI:10.1016/j.matchemphys.2012.01.111

Information about authors:

Alexey V. Pashkevich^{1,3}: Junior Researcher, Master Student (alexei.paschkevich@yandex.by); **Alexander K. Fedotov**^{1,3,§}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Professor (fedotov@bsu.by); **Yuliya V. Kasyuk**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (julia-nechaj@yandex.by); **Liudmila A. Bliznyuk**²: Head of Laboratory (lyuda@physics.by); **Julia A. Fedotova**¹: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Deputy of Director (julia@hep.by); **Nikita A. Basov**²: Researcher (audmob@gmail.com); **Alexander S. Fedotov**³: Assistant Professor (fedotov.alexandro@gmail.com); **Ivan A. Svito**³: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (ivansvito184@gmail.com); **Evgheni N. Poddenezhny**⁴: Dr. Sci. (Chem.), Chief Researcher, Professor (podd-evgen@yandex.ru)

§ Corresponding author

12. Silambarasan M., Saravanan S., Soga T. Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO. *Int. J. ChemTech Res.*, 2015, vol. 7, no. 3, pp. 1644—1650.
13. Makino T., Segawa Y., Tsukazaki A., Saito H., Takeyama S., Akasaka S., Nakahara K., Kawasaki M. Magneto-photoluminescence of charged excitons from $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunctions. *Phys. Rev. B*, 2013, vol. 87, no. 8, pp. 085312–1–7. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.085312
14. Shao Q., Liao F., Ruotolo A. Magnetic-polaron-induced enhancement of surface Raman scattering. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. no. 19025 (pp. 7). DOI: 10.1038/srep19025
15. Goldsmith H.J. Introduction to the Thermoelectricity. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2016, 233 p. DOI:10.1007/978-3-642-00716-3
16. Roychowdhury A., Mishra A. K., Pati S. P., Das D. Synthesis and characterization of multifunctional Fe_3O_4 —ZnO nanocomposites. *AIP Conf. Proc.*, 2012, vol. 1447, no. 1, pp. 283—284. DOI: 10.1063/1.4709990
17. Zou P., Hong X., Chu X., Li Y., Liu Y. Multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites with magnetic and optical properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 1992—1997. DOI: 10.1166/jnn.2010.2098
18. Hasanpour A., Niyafar M., Asan M., Amighian J. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 and ZnO nanocomposites by the sol-gel method. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2013, vol. 334, pp. 41—44. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.01.016
19. Roychowdhury A., Pati S. P., Mishra A. K., Kumar S., Das D. Magnetically addressable fluorescent $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites: structural, optical and magnetization studies. *J. Phys. Chem. Solids*, 2013, vol. 74, no. 6, pp. 811—818. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.01.012
20. Karpova S. S., Moshnikov V. A., Myakin S. V., Kolovan-gina E. S. Surface functional composition and sensor properties of ZnO, Fe_2O_3 and ZnFe_2O_4 . *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 3, pp. 392—395. DOI: 10.1134/S1063782613030123
21. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.*, 2009, vol. 72, no. 12, pp. 1—29. DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501
22. Janotti A., Van de Walle C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 76, no. 16, pp. 1—22. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.165202
23. Wu X. L., Siu G. G., Fu C. L., Ong H. C. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, vol. 78, no. 16, pp. 2285—2287. DOI: 10.1063/1.1361288
24. Hausmann A. The cubic field parameter of $^6\text{S}_{5/2}$ ions in zinc oxide crystals. *Solid State Commun.*, 1968, vol. 6, no. 7, pp. 457—459. DOI: 10.1016/0038-1098(68)90054-9
25. Walsh (Jr.) W. M., Rupp (Jr.) L. W. Paramagnetic resonance of trivalent Fe^{3+} in zinc oxide. *Phys. Rev.*, 1962, vol. 126, no. 3, pp. 952—955. DOI: 10.1103/PhysRev.126.952
26. Jiang Y., Giles N. C., Halliburton L. E. Persistent photoinduced changes in charge states of transition-metal donors in hydrothermally grown ZnO crystals. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, no. 9, pp. 093706–1–8. DOI: 10.1063/1.2723872
27. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. L. ZnO — nanostructures, defects, and devices *Materials Today*, 2007, vol. 10, no. 5, pp. 40—48. DOI: 10.1016/S1369-7021(07)70078-0
28. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, vol. 192, no. 1–2, pp. 55—69. DOI: 10.1016/0921-4526(93)90108-1
29. Rancourt D. G. Accurate site population from Mössbauer spectroscopy. *Nucl. Instr. Meth. B*, 1989, vol. 44, no. 2, pp. 199—210. DOI: 10.1016/0168-583X(89)90428-X
30. Stewart S. J., Figueroa S. J. A., Sturla M. B., Scorzelli R. B., García F., Requejo F. G. Magnetic ZnFe_2O_4 nanoferrites studied by X-ray magnetic circular dichroism and Mössbauer spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, vol. 389, no. 1, pp. 155—158. DOI: 10.1016/j.physb.2006.07.045
31. Bødker F., Mørup S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles. *Europhys. Lett.*, 2000, vol. 52, no. 2, pp. 217—223. DOI: 10.1209/epl/i2000-00426-2
32. Shklovskii B. I., Efros A. L. *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984, 388 p. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4
33. Kohan A. F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C. G. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 22, pp. 15019—15027. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15019
34. Chiu S. P., Lin Y. H., Lin J. J. Electrical conduction mechanisms in natively doped ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, no. 1, pp. 015203–1—8. DOI: 10.1088/0957-4484/20/1/015203
35. Lien C. C., Wu C. Y., Li Z. Q., Lin J. J. Electrical conduction processes in ZnO in a wide temperature range 20–500 K. *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, no. 6, pp. 063706–1–7. DOI: 10.1063/1.3638120
36. Quemener V., Vines L., Monakhov E. V., Svensson B. G. Iron related donor-like defect in zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, no. 23, pp. 232102–1–3. DOI: 10.1063/1.4809941
37. Mott N. F., Davis E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press; New York: Oxford University Press, 1979, 590 p.
38. Von Wenckstern H., Schmidt H., Grundmann M., Allen M. W., Miller P., Reeves R. J., Durbin S. M. Defects in hydrothermally grown bulk ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, no. 2, pp. 022913–1–3. DOI: 10.1063/1.2757097
39. Shik A. Ya. Hall effect and electron mobility in inhomogeneous semiconductors. *JETP Lett.*, 1974, vol. 20, no. 1, pp. 5—7. URL: www.jetpletters.ac.ru/ps/1783/index.shtml
40. Kasiyan V. A., Nedeoglo D. D., Simashkevich A. V., Timchenko I. N. Electron mobility in heavily doped strongly compensated ZnSe crystals. *Phys. Status Solidi B*, 1986, vol. 136, no. 1, pp. 341—347. DOI: 10.1002/pssb.2221360138
41. Kagan V. D. Electron capture by charged impurities in semiconductors under conditions of spatial diffusion. *Phys. Solid State*, 2005, vol. 47, no. 3, pp. 446—450. DOI: 10.1134/1.1884703

Acknowledgement. The authors thank the State Program of scientific research «Physical Materials Science, New Materials and Technologies» (Belarus) for the financial support.

Received February 16, 2019

* * *