

К ВОПРОСУ ОБ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГРАНАТА $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$

Практические задачи микроэлектроники требуют поиска новых материалов с высокой диэлектрической константой, сохраняющейся постоянной в широком диапазоне температур и частот. Известно, что ферроэлектрические материалы характеризуются повышенными значениями диэлектрической константы, однако она зависит от температуры, что значительно сужает температурные диапазоны их применения. В последние годы широко изучаются электрические характеристики гранатов различного состава. Настоящая работа посвящена попытке модифицировать свойства гранатов, используя многокомпонентное замещение. Цель – синтез методом соосаждения и пиролиза гранатов состава $(Y_{0,2}Gd_{0,2}Er_{0,2}Eu_{0,2}Dy_{0,2})_3Fe_5O_{12}$ (далее $(Y, Ln)IG_{cop}$ и $(Y, Ln)IG_{pyr}$, соответственно), исследование их состава, структурных, оптических, термических, колебательных и электрических характеристик; сопоставление со свойствами однокомпонентных гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$, $Eu_3Fe_5O_{12}$, $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Dy_3Fe_5O_{12}$, $Er_3Fe_5O_{12}$.

Синтез образцов проводили с использованием прекурсоров $Fe(NO_3)_3$ и $Fe_2(C_2O_4)_3$, полученные порошки подвергали высокотемпературному отжигу на воздухе при 500–1000 и 1200 °С. Из рентгеноструктурных данных (дифрактометр XRD-7000 Shimadzu) следует, что образцы кристаллизованы в структуре граната и содержат в незначительном (1–2 %) количестве примесь фазы Fe_2O_3 . Уточнение структуры по Ритвельду для граната $(Y, Ln)IG_{pyr}$ указывает на формирование в его структуре шести неэквивалентных октаэдрических позиций, в которых атом Fe испытывает смещение относительно регулярного положения. По данным РФА (спектрометр EDX-8000) и микрозондового анализа (Cameca SX100),

состав образцов $Y_{0,65(\pm 0,05)}Eu_{0,61(\pm 0,04)}Gd_{0,56(\pm 0,06)}Dy_{0,55(\pm 0,11)}Er_{0,96(\pm 0,14)}Fe_{5,00(\pm 0,14)}O_{12}$ и $Y_{0,58(\pm 0,03)}Eu_{0,58(\pm 0,02)}Gd_{0,58(\pm 0,04)}Dy_{0,58(\pm 0,07)}Er_{0,58(\pm 0,09)}Fe_{5,00(\pm 0,09)}O_{12}$, соответственно. Фиксируются зерна размером 1–2 мкм округлой или стержнеобразной формы; зерна формируют агломераты (СЭМ JEOL-6390LV). Согласно цветовым картам, более равномерное распределение элементов характерно для граната (Y, Ln)IG_{pyr} (рис. 1).

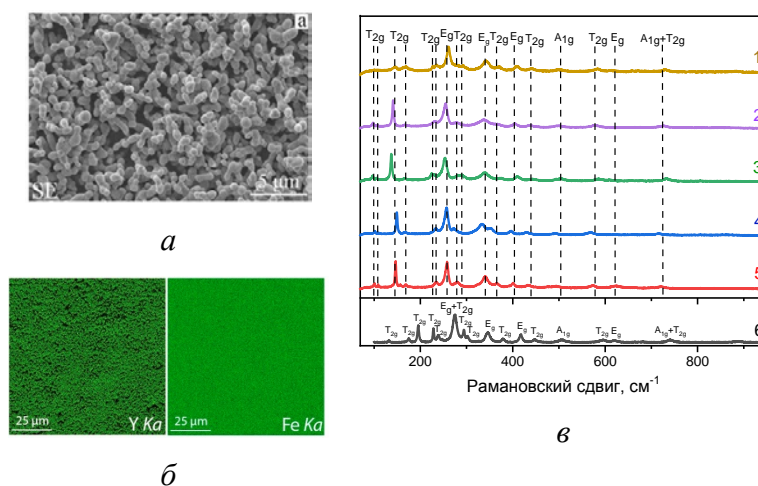


Рис. 1. SE-изображение (а) и карты распределения (б) элементов Y, Fe в гранате (Y, Ln)IG_{pyr}; рамановские спектры (в) гранатов (Y, Ln)IG_{pyr} (1), Dy₃Fe₅O₁₂ (2), Eu₃Fe₅O₁₂ (3), Er₃Fe₅O₁₂ (4), Gd₃Fe₅O₁₂ (5), Y₃Fe₅O₁₂ (6)

По данным ТГ-ДТА (NETZSCH STA 449 F5 Jupiter), у гранатов фиксируется незначительное (до 1 %) уменьшение массы в области температур 30–430 °С, связанное с выделением воды; при дальнейшем нагреве до 1300 °С значимого изменения массы и термоэффектов не обнаружено. В оптических спектрах гранатов (спектрометр Thermo Scientific Evolution 300) обнаружены полосы, связанные с *d-d* переходами ионов ^{VI}Fe³⁺ и ^{IV}Fe³⁺ и переносом заряда лиганд-металл. Для YIG и (Y, Ln)IG_{pyr} ширина запрещенной зоны составляет 2,45 и 2,42 eV, соответственно. Рамановские спектры гранатов (спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution) в областях 80–300 и 300–750 см⁻¹ связаны с трансляционными смещениями додекаэдров Y(Ln)O₈ и колебаниями тетраэдров FeO₄, соответственно. Они значимо варьируют по пробам (рис. 1); отмечены от-

личия в области $80\text{--}300\text{ см}^{-1}$ для многокомпонентных гранатов вследствие искажений додекаэдров, что отражает статистическое распределение РЗЭ в подрешетке. Для обработки экспериментальных спектров импеданса, полученных при вариациях частоты от 1 до $5 \cdot 10^5$ Гц и температуры от 200 до 900 °С, использовался метод эквивалентных схем (рис. 2). Проведены оценки значения энергии активации E_a электропроводности. Установлено, что многокомпонентный гранат обладает большей величиной проводимости по сравнению с однокомпонентными, характеризуется более низкими энергиями активации, а релаксационные процессы происходят в нем при более низких температурах. Основной вклад в проводимость в одно- и многокомпонентных гранатах дают границы зерен, разделить внутризеренный и зернограничный вклады не удалось. Диэлектрические константы ϵ' у многокомпонентных гранатов выше, чем у однокомпонентных, в частности при 300 °С и на частоте 300 КГц они составляют 364,3 и 91,5 для $(Y, Ln)IG_{\text{пуг}}$ и $Y_3Fe_5O_{12}$, соответственно, что открывает перспективы применения многокомпонентных гранатов в микроэлектронике.

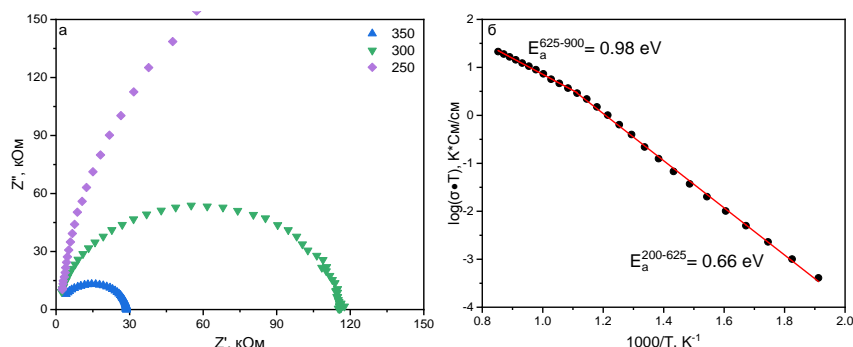


Рис. 2. Типичные спектры импеданса при 250–350 °С (а) и температурная зависимость проводимости граната $(Y, Ln)IG_{\text{пуг}}$ в аррениусовских координатах (б). Точки – эксперимент; прямые – их аппроксимация; $E_a^{T_1-T_2}$ – значения энергии активации в интервале температур $T_1\text{--}T_2$.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН; синтез и исследование спектроскопических свойств – при поддержке гранта РНФ №24-17-00055; структурных характеристик и состава гранатов в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН.