

УДК 538.9:535.3

**Игорь Иванович Макоед¹, Инна Николаевна Мельникова²,
Григорий Семенович Римский³**

¹канд. физ.-мат. наук, доц. каф. общей и теоретической физики
Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина

²канд. физ.-мат. наук, доц. каф. фундаментальной математики
Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина

³канд. физ.-мат. наук, зав. лаб. радиационных воздействий

Научно-практического центра Национальной академии наук Беларуси по материаловедению

Igor Makoeđ¹, Inna Melnikova², Gregory Rymski³

¹Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor of the Department of General and Theoretical Physics
of Brest State A. S. Pushkin University

²Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor of the Department of Fundamental Mathematics
of Brest State A. S. Pushkin University

³Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Industrial Laboratory
of Radiation Effects of the Scientific-Practical Materials Research Centre
of National Academy of Sciences of Belarus

e-mail: ¹igmak2010@yandex.ru; ³rymsky@physics.by

ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ КАТИОНЗАМЕЩЕННОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

Методами диэлектрической спектроскопии определены величины анионных и молекулярных поляризуемостей соединений $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$, синтезированных на основе феррита висмута, в зависимости от типа замещающего катиона.

Ключевые слова: поляризуемость, диэлектрическая проницаемость, феррит висмута.

A Simple Polarizability Model of Cation Substituted Bismuth Ferrite

The values of anionic and molecular polarizabilities of $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ compounds synthesized on the basis of bismuth ferrite were determined using dielectric spectroscopy methods, depending on the type of substitution cation.

Key words: polarizability, permittivity, bismuth ferrite.

Введение

Электронная поляризуемость ионов характеризует способность ионов к поляризации, т. е. к деформации электронных оболочек при приложении внешнего электромагнитного поля. Поляризуемость определяет диэлектрические и оптические свойства материалов, формирующиеся в виде отклика вещества на такое воздействие [1–3]. В соответствии с правилом аддитивности, молекулярная поляризуемость сложного вещества может быть разложена на поляризуемости более простых веществ. Это правило применимо как к электронной ($\alpha_{\text{эл}}$), так и к молекулярной (α) поляризуемости. Оценка абсолютной величины электронной поляризуемости ионов является предметом подхода поляризуемости в материаловедении, который был разработан при анализе экспериментальных данных об оптических свойствах стекол в исследованиях [4] и [5]. Подход поляризуемости был развит в работах, посвященных изучению электронной поляризуемости оксидов [6], оксидных стекол [7], и был использован при изучении оптических свойств оксидных кристаллов со структурой шпинели [8; 9] и граната [10].

Соединения системы $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$, где R – катионы редкоземельных элементов (РЗЭ), являются наиболее известными мультиферроиками, интенсивно изучаемыми в последние годы. Изменение состава катионных подрешеток BiFeO_3 позволяет варьировать состав и физические свойства новых соединений в широких диапазонах в зави-

симости от типов и концентраций замещающих катионов. Меньшие радиусы ионов R^{3+} по отношению к ионному радиусу Bi^{3+} способствуют увеличению искажения кристаллической решетки, что приводит к изменению структурно чувствительных физических свойств образцов.

Целью настоящей работы является определение величин анионных и молекулярных поляризуемостей соединений $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ в зависимости от типа замещающего катиона.

Методы исследований

При твердотельном синтезе поликристаллов феррита висмута и соединений на его основе, содержащих трехвалентные катионы, в качестве исходных компонент использованы высокочистые – от 99,5 % для оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и La_2O_3 , до 99,9 % для оксидов изовалентных неодима, гадолиния, диспрозия и эрбия исходные компоненты, произведенные Sigma Aldrich Chemicals. Этапы и режимы синтеза соединений описаны в [11]. Соответствие химического состава заданному подтверждается результатами электронной микроскопии с использованием сертифицированного сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3000N. По результатам полнопрофильного, с применением ПО Jana2006 [12], анализа рентгенограмм, записанных на установке ДРОН-3М (CuK_{α}), восстановлены с точностью 10^{-4} Å абсолютные величины параметров кристаллических решеток. Спектры коэффициента отражения в области фундаментального поглощения получены на Фурье-спектрофотометре Vertex 80V корпорации Bruker. Предварительный дисперсионный анализ и расчет компонент оптических функций выполнен в программе [13].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Частичная замена катионов висмута катионами редкоземельных элементов приводит к стабилизации кристаллической структуры. По данным рентгеноструктурного анализа соединения $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ с замещающими катионы висмута (III) изовалентными катионами La, Nd, Gd, Dy, Er, кристаллизуются в ромбоэдрической структуре $R\bar{3}c$. В образцах отсутствуют следы исходных оксидов, но выявлены малые примеси в форме сложных оксидов $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{39}$ (таблица 1). Результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм свидетельствуют об систематическом снижении величин объемов элементарных ячеек при замещении катионов висмута катионами РЗЭ с уменьшающимися размерами ионных радиусов. Это хорошо согласуется с динамикой изменения величин объемов соответствующих соединений, которые были рассчитаны в программе SPuDS [14].

Таблица 1 – Содержание компонент соединений $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = La, Nd, Gd, Dy, Er$), %

R-катион	$Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$	$Bi_2Fe_4O_9$	$Bi_{25}FeO_{39}$
La^{3+}	$97,75 \pm 1,03$	$1,99 \pm 0,52$	$1,26 \pm 0,25$
Nd^{3+}	$95,22 \pm 1,55$	$3,68 \pm 0,48$	$1,09 \pm 0,15$
Gd^{3+}	$97,15 \pm 1,63$	$1,60 \pm 1,09$	$1,25 \pm 0,28$
Dy^{3+}	$97,22 \pm 1,76$	$2,34 \pm 0,87$	$0,45 \pm 0,39$
Er^{3+}	$94,81 \pm 1,29$	$3,43 \pm 0,50$	$1,75 \pm 0,38$

Абсолютные величины поляризуемостей катионов слабо зависят от ионного окружения, принимая близкие значения в разных соединениях. Поляризуемость анионов зависит от координационного числа, плотности упаковки и типов ближайших соседей. Согласно модели Лорентц – Лоренца [15], в кристаллах кубической симметрии величина

электронной составляющей диэлектрической проницаемости в статическом пределе переменного электрического поля может быть вычислена по формуле:

$$\varepsilon_{\text{эл}} = \frac{1 + (8\pi/3)\sum_i N_i \alpha_i}{1 - (4\pi/3)\sum_i N_i \alpha_i}, \quad (1)$$

где N_i – и α_i – концентрация и поляризуемость ионов i – того типа. Электронные поляризуемости ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} равны $1,38 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ и $0,48 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ соответственно [16].

В соответствии с правилом аддитивности, молекулярная поляризуемость сложного вещества $\alpha = 0,90\alpha_{\text{Bi}^{3+}} + 0,10\alpha_{\text{R}^{3+}} + \alpha_{\text{Fe}^{3+}} + 3\alpha_{\text{O}^{2-}}$.

Величины поляризуемостей ионов кислорода ($\alpha_{\text{O}^{2-}}$), в зависимости от значений объемов (V) элементарных ячеек и поляризуемостей катионов висмута, РЗЭ и железа, могут быть восстановлены из выражения (1), преобразованного для катионзамещенного феррита висмута к виду:

$$\alpha_{\text{O}^{2-}} = \frac{1}{24\pi} \left\{ 3V \left(\frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{\varepsilon_{\infty} + 2} \right) - 8\pi [0,90\alpha_{\text{Bi}^{3+}} + 0,10\alpha_{\text{R}^{3+}} + \alpha_{\text{Fe}^{3+}}] \right\}. \quad (2)$$

Использованные при расчетах поляризуемости катионов $\alpha_{\text{R}^{3+}}$ взяты из [17]. Полученные результаты представлены в таблице 2. Экспериментальные величины определены с использованием значений объемов элементарных ячеек соединений, определенных при анализе дифрактограмм по методу Ритвельда. Расчетные значения $\alpha_{\text{O}^{2-}}(\varepsilon_{\infty})$ и $\alpha(\varepsilon_{\infty})$ получены с использованием величин объемов элементарных ячеек, восстановленных в программе SPuDS.

Величины ε_{∞} определены в низкочастотном пределе спектров действительных компонент комплексной диэлектрической проницаемости, рассчитанных из экспериментальных спектров коэффициента отражения по методу Крамерса – Кронига. Отличие экспериментальных и расчетных значений $\alpha_{\text{O}^{2-}}(\varepsilon_{\infty})$ и $\alpha(\varepsilon_{\infty})$ не превышает соответственно 5,36 % и 4,21 %.

В ранних работах, посвященных разработке данного направления, при расчете относительных погрешностей получены данные, подтверждающие, что правило аддитивности имеет точность 5–10 % [5; 6]. В работе [10] приведены результаты, полученные на оксидных соединениях со структурой граната, диэлектрические поляризуемости которых соответствуют правилу аддитивности с точностью до 1,13 %.

Таблица 2 – Величины оптической диэлектрической проницаемости (ε_{∞}) и катионных ($\alpha_{\text{R}^{3+}}$), анионных ($\alpha_{\text{O}^{2-}}(\varepsilon_{\infty})$) и молекулярных ($\alpha(\varepsilon_{\infty})$) поляризуемостей (10^{-24} см^3) соединений $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$

R-катион	ε_{∞}	$\alpha_{\text{O}^{2-}}(\varepsilon_{\infty})$ расчет	$\alpha_{\text{O}^{2-}}(\varepsilon_{\infty})$ эксперимент	$\alpha(\varepsilon_{\infty})$ расчет	$\alpha(\varepsilon_{\infty})$ эксперимент	$\alpha_{\text{R}^{3+}}$ [17]
La^{3+}	5,09	2,148	2,219	8,298	8,510	1,30
Nd^{3+}	5,11	2,138	2,235	8,262	8,551	1,25
Gd^{3+}	5,16	2,150	2,244	8,280	8,562	1,08
Dy^{3+}	5,19	2,146	2,256	8,259	8,591	1,00
Er^{3+}	5,26	2,167	2,283	8,311	8,660	0,89

На рисунке 1 представлены результаты восстановления значений ширины запрещенной зоны (E_g) по методу Тауца [18]. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с известными литературными данными [19; 20].

Величина ширины запрещенной зоны недопированного феррита висмута равна 2,25 эВ. При частичном замещении в феррите висмута катионов Bi^{3+} изовалентными R-катионами наблюдается красное смещение поглощения, что свидетельствует об уменьшении ширины запрещенной зоны.

Это явление структурно зависимо и обусловлено уменьшением величин валентных углов «Fe – O – Fe» при замещениях Bi^{3+} катионами с меньшими значениями ионных радиусов.

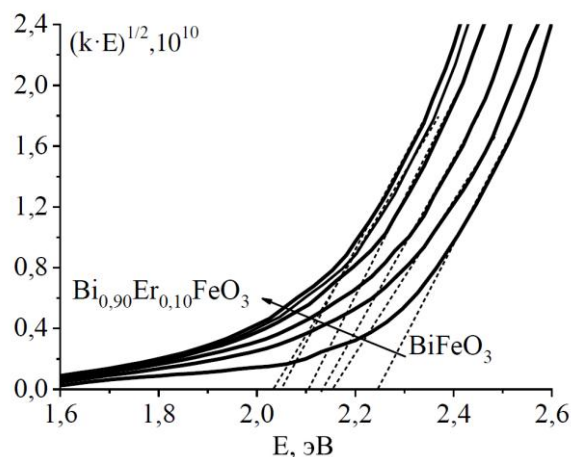


Рисунок 1 – Определение ширины запрещенной зоны составов $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) по методу Тауца в модели прямых переходов

Для стекол в предположении аддитивности вкладов поляризуемостей катионов и анионов кислорода в работе [17] было получено эмпирическое выражение:

$$1 - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} = \left(\frac{E_g}{20} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где n_o^2 – квадрат оптического показателя преломления, измеренного в пределах «окна прозрачности», разделяющего области решеточных и электронных резонансов, E_g – ширина запрещенной зоны.

Результаты анализа данных оптической спектроскопии подтверждают возможность и эффективность использования выражения аналогичного (3), но содержащего коэффициент 12 вместо 20 в знаменателе правой части, для описания оптических свойств соединений $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$).

С использованием выражения, аналогичного (3), но с коэффициентом 12, а также с учетом связи $n_o^2 = \epsilon_\infty$ рассчитаны значения диэлектрических проницаемостей $\epsilon_\infty(E_g)$, на основании которых по формуле (2) определены значения поляризуемостей $\alpha_o^{2-}(E_g)$ и $\alpha(E_g)$, представленные в таблице 3.

Рассчитанные величины анионных и молекулярных поляризуемостей не более чем на 10,30 % и на 8,11 % отличаются от соответствующих значений, приведенных в таблице 2.

На рисунке 2 изображены экспериментальные и прогнозные величины ширины запрещенной зоны катионзамещенных соединений в зависимости от типа R-катиона.

Таблица 3. Величины ширины запрещенной зоны (E_g , [эВ]) и анионных ($\alpha_{O^{2-}}(E_g)$) и молекулярных ($\alpha(E_g)$) поляризуемостей (10^{-24} см⁻¹) соединений $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$

R-катион	E_g , эВ	$\alpha_{O^{2-}}(E_g)$ эксперимент	$\alpha(E_g)$ эксперимент
La	2,16	2,149	8,299
Nd	2,13	2,136	8,256
Gd	2,12	2,107	8,150
Dy	2,10	2,089	8,089
Er	2,08	2,049	7,958

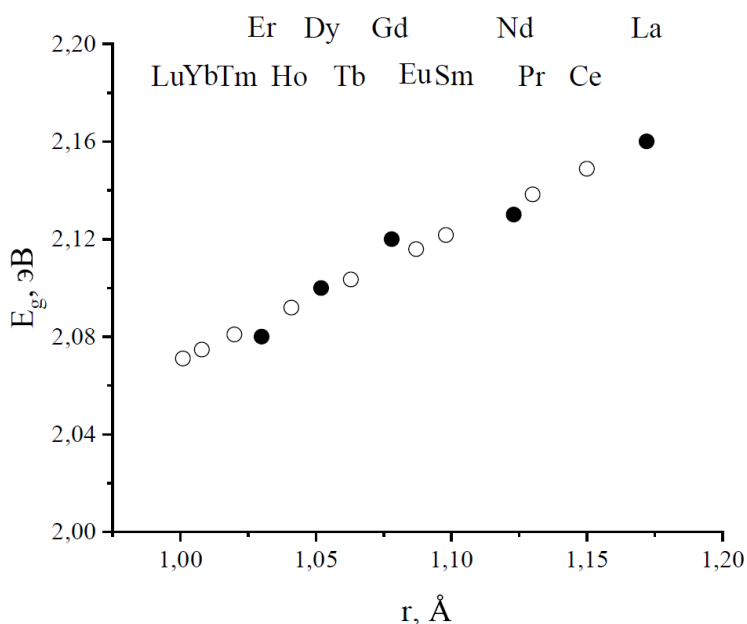


Рисунок 2 – Прогнозирование величины ширины запрещенной зоны соединений $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = La - Lu$). Точками обозначены экспериментальные значения, полыми кружками – прогнозные

Использование линейной аппроксимации изображенной на рисунке 2 экспериментальной зависимости величины ширины запрещенной зоны от типа замещающего R-катиона ($R = La, Nd, Gd, Dy, Er$), позволяет рассчитать прогнозные значения ширины запрещенной зоны для соединений, синтезированных при 10 % замещении катионов висмута катионами всего ряда РЗЭ всего ряда – от лантана до лютеция. Восстановленные через величины E_g значения ϵ_∞ не более чем на 11 % отличаются от известных данных и могут быть использованы для восстановления значений анионных и молекулярных поляризуемостей зоны соединений $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = La - Lu$).

Заключение

Экспериментально исследованы оптические спектры катионзамещенного феррита висмута $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = La, Nd, Gd, Dy, Er$). Величины анионных и молекулярных электронных поляризуемостей соединений восстановлены на основании данных о диэлектрической проницаемости и ширине запрещенной зоны. Оба подхода позволяют получить абсолютные значения поляризуемостей, хорошо согласующиеся с известными данными. Значения поляризуемостей возрастают с увеличением показателя преломления и уменьшением ширины запрещенной зоны, которая систематически изменяется при катионных замещениях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ (REFERENCES)

1. Duffy, J. A. Chemical Bonding in the Oxides of the Elements: A New Appraisal / J. A. Duffy // *J. Sol. Stat. Chem.* – 1986. – Vol. 62. – P. 145–157.
2. Dimitrov, V. Electronic Oxide Polarizability and Optical Basicity of Simple Oxide / V. Dimitrov, S. Sakka // *J. App. Phys.* – 1996. – Vol. 79. – P. 1736–1740.
3. On the Relationship Between Structural-Optical Parameters of $Y_{3-x}Fe_{5+x}O_{12}$ Garnet Ferrites and the Oxide Additivity Rule / K. B. Modi [et al.] // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2016. – Vol. 29. – P. 1931–1936.
4. Electronic polarizability and optical basicity properties of oxide glasses through average electronegativity / R. R. Reddy [et al.] // *J. Non-Cryst. Solid.* – 2001. – Vol. 286. – P. 169–180.
5. Samanta, B. Synthesis and different optical properties of Gd_2O_3 doped sodium zinc tellurite glasses / B. Samanta, S. Ghosh, D. Dutta // *Phys. B Cond. Mat.* – 2001. – Vol. 515. – P. 82–88.
6. Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides / R. D. Shannon [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2002. – Vol. 31, nr 4. – P. 931–970.
7. Duffy, J. A. The electronic polarisability of oxygen in glass and the effect of composition / J. A. Duffy // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2002. – Vol. 297. – P. 275–284.
8. Shannon, R. D. Dielectric constant of $MgAl_2O_4$ spinel and the oxide additivity rule / R. D. Shannon, G. R. Rossman // *Phys. Chem. Sol.* – 1991. – Vol. 52, nr 9. – P. 1055–1059.
9. Danil'kievich, M. I. Dielektricheskiye svoystva oksidnykh ferroshtpinel' s razlichnym magnitnym razbavleniem / M. I. Danil'kievich // *Nieorgan. materialy.* – 1997. – T. 33. – S. 375–378.
10. Drazin, J. W. Refractive index dispersion prediction for garnets ($A_3B_2C_3X_{12}$) / J. W. Drazin, R. S. Hay // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2024. – Vol. 107 (7). – P. 4925–4935.
11. Predicted model of magnetocaloric effect in $BiFeO_3$ -based multiferroics / I. I. Makoed [et al.] // *Sol. Stat. Sci.* – 2019. – Vol. 95. – P. 105920-1–105920-7.
12. Petříček, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // *Z. Kristallogr.* – 2014. – Vol. 29 (5). – P. 345–352.
13. Kuzmenko, A. B. Kramers – Kronig-constrained variational analysis of optical data / A. B. Kuzmenko // *Rev. Sci. Instrum.* – 2005. – Vol. 76. – P. 083108–083112.
14. Lufaso, M. W. The prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS / M. W. Lufaso, P. M. Woodward // *Acta Crystal.* – 2001. – Vol. 57. – P. 725–738.
15. Krupicka, S. Fyzika ferritu pribuznych magnetikuch kyslicniku / S. Krupicka. – Praha, 1969. – 595 s.
16. Danilkevitch, M. I. Dielectric Properties of Spinel, Garnet and Perovskite Oxides / M. I. Danilkevitch, I. I. Makoed // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2000. – Vol. 222. – P. 541–551.
17. Electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides / X. Zhao [et al.] // *Physica. B.* – 2007. – Vol. 392. – P. 132–136.
18. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si / J. Tauc // *Mater. Res. Bull.* – 1968. – Vol. 3. – P. 37–46.
19. Danilkevitch, M. I. Electronic structure, magnetic and dielectric properties of $BiFeO_3$ / M. I. Danilkevitch, A. F. Ravinski, I. I. Makoed // Abstracts of 11th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'01), Kosice, August, 20–23. – Kosice, 2001. – P. 93.
20. Jiang, Y. Optical bandgap tuning of ferroelectric semiconducting $BiFeO_3$ -based oxide perovskites via chemical substitution for photovoltaics / Y. Jiang, H. Ning, J. Yu // *AIP Adv.* – 2018. – Vol. 8. – P. 125334-1–125334-9.