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 канд. 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 Makoed¹, 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 $Bi_{1-x}R_xFeO_3$, 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 $Bi_{1,x}R_xFeO_3$ 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 (α_{3n}), 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 $Bi_{1-x}R_xFeO_3$, 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 R³⁺ по отношению к ионному радиусу Bi³⁺ 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_a), 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 R3c. 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 P3Э с уменьшающимися размерами ионных радиусов. Это хорошо согласуется с динамикой изменения величин объемов соответствующих соединений, которые были рассчитаны в программе SPuDS [14].

		0,70 0,10 5 (·) · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
R -катион	Bi _{0,90} R _{0,10} FeO ₃	$Bi_2Fe_4O_9$	Bi ₂₅ FeO ₃₉
La ³⁺	97,75 ± 1,03	$1,99\pm0,52$	$1,26 \pm 0,25$
Nd ³⁺	$95,22 \pm 1,55$	$3,68 \pm 0,48$	$1,09 \pm 0,15$
Gd^{3+}	97,15 ± 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 ± 1,29	$3,43 \pm 0,50$	$1,75 \pm 0,38$

Таблица	1 – Содержани	е компонент соедине	ений $Bi_{0.90}R_{0}$	$_{10}$ FeO ₃ (R =	: La, Nd, (Gd, Dy,	, Er), %
				10		$,{j_{j_{j_{j_{j_{j_{j_{j_{j_{j_{j_{j_{j_$,,

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:

$$\varepsilon_{3\pi} = \frac{1 + (8\pi/3)\Sigma_i N_i \alpha_i}{1 - (4\pi/3)\Sigma_i N_i \alpha_i}, \qquad (1)$$

где $N_i - \mu \alpha_i - \kappa$ онцентрация и поляризуемость ионов i - того типа. Электронные поляризуемости ионов Bi^{3+} и Fe³⁺ равны 1,38·10⁻²⁴ см³ и 0,48·10⁻²⁴ см³ соответственно [16].

В соответствии с правилом аддитивности, молекулярная поляризуемость сложного вещества $\alpha = 0.90 \alpha_{Bi}^{3+} + 0.10 \alpha_{R}^{3+} + \alpha_{Fe}^{3+} + 3 \alpha_{O}^{2-}$.

Величины поляризуемостей ионов кислорода ($\alpha_0^{2^-}$), 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:

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

Использованные при расчетах поляризуемости катионов α_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 $\alpha_0^{2-}(\epsilon_{\infty})$ и $\alpha(\epsilon_{\infty})$ 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 $\alpha_0^{2-}(\varepsilon_{\infty})$ 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 (α_R^{3+}), анионных ($\alpha_O^{2-}(\epsilon_{\infty})$) и молекулярных ($\alpha(\epsilon_{\infty})$) поляризуемостей (10^{-24} см³) соединений Ві_{0.90}R_{0.10}FeO₃

R -катион	\mathbf{c}_{∞}	$\alpha_0^{2-}(\epsilon_\infty)$	$\alpha_0^{2-}(\epsilon_{\infty})$	$\alpha(\epsilon_{\infty})$	$\alpha(\epsilon_{\infty})$	α_R^{3+}
		расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	[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 Bi³⁺ 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 ${\rm Bi}^{3+}$ катионами с меньшими значениями ионных радиусов.



Рисунок 1 – Определение ширины запрещенной зоны составов $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ (R = La, Nd, Gd, Dy, 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:

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

где n_{\circ}^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 $Bi_{0,90}R_{0,10}$ FeO₃ (R = La, Nd, Gd, Dy, Er).

С использованием выражения, аналогичного (3), но с коэффициентом 12, а также с учетом связи $n_o^2 = \varepsilon_{\infty}$ рассчитаны значения диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_{\infty}(E_g)$, на основании которых по формуле (2) определены значения поляризуемостей $\alpha_0^{2^-}(E_g)$ 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.

молекулярных ($\alpha(E_g)$) поляризуемостей (10 см) соединений $B_{10,90}R_{0,10}$ FeO ₃				
R-катион	E _g эB	$\alpha_0^{2}(E_g)$ эксперимент	α(Eg) 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	

Таблица 3. Величины ширины запрещенной зоны $(E_g, [3B])$ и анионных ($\alpha_0^{2-}(E_g)$) и молекулярных ($\alpha(E_g)$) поляризуемостей (10^{-24} см⁻¹) соединений $Bi_{0.90}R_{0.10}$ FeO₃



Рисунок 2 – Прогнозирование величины ширины запрещенной зоны соединений Bi_{0,90}R_{0,10}FeO₃ (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 P3Э 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. Dieliektrichieskije svojstva oksidnykh fierroshpineliej s razlichnym magnitnym razbavlienijem / M. I. Danil'kievich // Nieorgan. matierialy. – 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 BiFeO₃-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 BiFeO₃ / 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 BiFeO₃-based oxide perovskites via chemical substitution for photovoltaics / Y. Jiang, H. Ning, J. Yu // AIP Adv. -2018. - Vol. 8. - P. 125334-1–125334-9.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 22.11.2024