

УДК 538.9:538.913

Игорь Иванович Макоед¹, Анастасия Сергеевна Демеш²¹канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. общей и теоретической физики
Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина²студент II курса физико-математического факультета
Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина**Igor Makoed², Anastasia Demesh²**¹Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor of the Department of General and Theoretical Physics
of Brest State A. S. Pushkin University²2-nd Year Student of the Faculty of Physics and Mathematics
of Brest State A. S. Pushkin Universitye-mail: 1igmak2010@yandex.ru**РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА**

Влияние легирования редкоземельными ионами на структуру и физические свойства мультиферроиков на основе BiFeO_3 с частичным изовалентным замещением висмута экспериментально исследовано методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии.

Ключевые слова: феррит висмута, допирование, рамановские спектры.

Raman Spectroscopy of Multiferroics, Synthesis Based on Bismuth Ferrite

The effect of rare earth ion doping on structure and physical properties of the BiFeO_3 -based multiferroics with a partial isovalent substitution of bismuth have been experimentally investigated by X-ray diffraction and raman spectroscopy methods.

Key words: bismuth ferrite, co-doping, optical properties.

Введение

Большой интерес в области функциональной электроники представляют составы, синтезированные на основе мультиферроика BiFeO_3 [1; 2]. При температурах, меньших точки Нееля, феррит висмута обладает сложной пространственно модулированной магнитной структурой циклоидного типа. В ней спиновая система сохраняет в ближайшем окружении антиферромагнитный порядок G-типа, но изменяется вдоль направления распространения циклоиды с периодом, несоразмерным периоду кристаллической решетки [3].

Одним из способов подавления спиновой циклоиды является замещение катионов висмута изовалентными катионами группы лантаноидов – редкоземельных элементов (РЗЭ). Составы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$) являются наиболее известными мультиферроидными соединениями, интенсивно изучаемыми в последние годы.

Высокая изоморфная емкость образцов катион-замещенного BiFeO_3 позволяет регулировать их состав и физические свойства в широких диапазонах типов и концентраций замещающих катионов. Меньшие ионные радиусы R^{3+} по отношению к ионному радиусу Bi^{3+} способствуют увеличению искажения кристаллической решетки, что приводит к изменению структурно чувствительных физических свойств образцов.

При малых ($x < 0,10$) концентрациях РЗЭ катионов образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ кристаллизуются в ромбоэдрической решетке $\text{R}\bar{3}c$, изоструктурной решетке BiFeO_3 . Известно большое количество работ, в которых описаны результаты исследования динамики кристаллической решетки BiFeO_3 и образцов феррита висмута с частичным замещением катионов Bi^{3+} изовалентными катионами катионами La [4], Nd [5], Sm [6], Eu [7], Gd [8], Tb [9], Dy [10], Ho [11], Yb [12].

Относительно небольшое количество известных работ содержит описание результатов изучения спектров комбинационного рассеяния света образцов $\text{Vi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$, синтезированных в одинаковых условиях. Причинами наблюдения большого разнообразия неоднозначных результатов интерпретации рамановских спектров подобных образцов являются как использование различных методов получения, так и вариативность условий их синтеза в рамках одинаковых методов.

Анализ данных показывает, что образцы одного состава, но синтезированные в разных условиях, обладают разными структурными и физическими свойствами. Это связано с высокой чувствительностью структурных факторов к малым изменениям состава. Представляет интерес исследование и прогнозирование физических свойств изоструктурных образцов $\text{Vi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$, полученных при одинаковых условиях синтеза. Вызванные замещением структурные превращения влекут за собой изменения динамики кристаллической решетки соединений.

Целью работы является изучение динамики кристаллических решеток соединений $\text{Vi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10$; $R = \text{La} - \text{Lu}$) методом рамановской спектроскопии.

Методы исследований

Поликристаллические изоструктурные составы ViFeO_3 и $\text{Vi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) были синтезированы методом твердофазных реакций в условиях холодного прессования под высоким давлением (4 ГПа) [14–20]. Исходные оксиды R_2O_3 ($R = \text{La}$ (чистота 99,5 %); $R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ и Er (99,9 %), Vi_2O_3 и Fe_2O_3 (99,5 %) (Sigma Aldrich Chemicals) смешивали в агатовой ступке в течение 5 ч, а затем с этанолом в течение 2 ч. Полученную смесь предварительно обжигали при температуре 750 ± 50 °С в керамическом сосуде на воздухе в течение 5 ч. Скорость нагрева составляла 10 К/мин.

После измельчения и повторного обжига в тех же условиях с целью осуществления контроля фазового состава проводили рентгеноструктурные исследования полученной смеси, после чего образцы были окончательно синтезированы методом холодного прессования под высоким ($P = 4,00 \pm 0,04$ ГПа) давлением в течение короткого (1 мин.) времени [13]. Создание рабочего давления от атмосферного до 4 ГПа происходило в течение 3 с. С целью стабилизации состава и устранения возможных микроструктурных неоднородностей образцы были подвергнуты изотермическому ($t = 730$ °С) отжигу на воздухе в течение 18 ч.

Химическую чистоту, однородность и стехиометрическое соотношение образцов подтверждают результаты микроскопии, выполненные на электронном микроскопе Hitachi S-3000N. Тип и параметры кристаллической структуры восстановлены на основании анализа дифрактограмм, записанных на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения при комнатной температуре. Дифракционное отражение записывали с шагом сканирования 0,02 градуса.

Время позиционирования в точке составляло 2 с. Для обработки данных использована программа Jana2006 [14]. Параметры решетки и рентгеновскую плотность определяли с точностью $\pm 0,0001$ Å и $\pm 0,01$ г/см³ соответственно.

Спектры комбинационного рассеяния света записаны на спектрально-аналитическом комплексе на основе сканирующего конфокального микроскопа Nanofinder (СП «ЛОТИС ТИИ», Республика Беларусь) с использованием дифракционной решетки 600 линий/мм.

Возбуждение спектров производили лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 800 мВт, сигнал сфокусирован оптическим объективом с увеличением $100\times$ в течение 30 с.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Частичная замена катионов висмута катионами редкоземельных элементов приводит к стабилизации кристаллической структуры. По данным рентгеноструктурного анализа образцы $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) кристаллизуются в ромбоэдрической структуре $\text{R}\bar{3}\text{c}$ (пространственная группа № 161). Отсутствие следов исходных оксидов свидетельствует об их полной трансформации.

Результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм, представленные в таблице 1, подробно описаны в работе [13]. Параметры решеток хорошо согласуются с литературными данными [4; 5; 8; 10].

Тенденция изменения параметров кристаллических решеток в зависимости от состава – монотонное уменьшение с уменьшением величины радиуса замещающего R-катиона. Небольшое различие величин параметров решеток, полученных разными авторами, объясняется использованием разных методов и условий синтеза образцов.

Таблица 1 – Параметры кристаллических решеток образцов $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$), восстановленные по методу Ритвельда [13]

Состав	Параметры структуры и критерии фитинга					
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R _p (%)	R _{wp} (%)
$\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$	5,6080	13,7154	373,6	1,35	8,21	12,11
$\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{FeO}_3$	5,5698	13,7933	370,6	1,35	17,29	24,96
$\text{Bi}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{FeO}_3$	5,5642	13,8053	370,2	1,14	13,09	19,64
$\text{Bi}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}\text{FeO}_3$	5,5567	13,8239	369,7	1,02	9,66	13,29
$\text{Bi}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{FeO}_3$	5,5423	13,8469	368,4	1,74	16,00	20,79

Частота комбинационного рассеяния света определяется массой соответствующих ионов и прочностью химической связи между ними и является важной характеристикой динамики и распределения ионов кристаллических решеток. Спектры комбинационного рассеяния чувствительны к смещениям атомов и позволяют исследовать структурные изменения в зависимости от температуры, типа и количества замещающих катионов. В десятиатомной элементарной ячейке ромбоэдрической $\text{R}\bar{3}\text{c}$ (C_{3v}) структуры возможны 18 центрозонных оптических фононных мод [15]:

$$\Gamma_{\text{opt, R}\bar{3}\text{c}} = 4\text{A}_1 + 5\text{A}_2 + 9\text{E}, \quad (1)$$

из которых 13 с A_1 и E симметрией являются Raman- и ИК-активными:

$$\Gamma_{\text{Raman/IR, R}\bar{3}\text{c}} = 4\text{A}_1 + 9\text{E}. \quad (2)$$

Режимы рассеяния A_2 раман-неактивны. На рисунке 2 (а–г) изображены спектры рамановского рассеяния образцов $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$) и феррита висмута, измеренные при комнатной температуре. Надежно регистрируемые при температуре 20К четыре пика при 149.58, 178.26, 225.50 и 439.78 cm^{-1} , которые коррелируют с модами 138.71, 167.54, 218.48 и 427,26 cm^{-1} (температура 300 К), в спектре BiFeO_3 , относятся к продольным (A_1 (LO)) оптическим модам.

Максимумы при 224.85, 265.35, 349.71, 375.02, 467.81, 521.80, 552.17, 616.29 (20 К) и слабо выраженные моды 203.04, 258.36, 296.08, 339.68, 360.93, 467.39, 520.88, 671.18 cm^{-1} (300 К) соответствуют поперечным (E (TO)) модам.

Восстановленные при комнатной температуре значения, относящиеся к A_1 -модам, хорошо соответствуют известным данным независимых исследований, несмотря на разброс значений данных величин, полученных разными авторами (таблица 2). Существенно сложнее соотносить наблюдаемые в спектрах особенности с раман-активными E -модами, что объясняется объективными причинами, связанными как с возможным

наличием в исследуемых материалах двухфазных состояний, так и с тепловыми эффектами, приводящими к появлению областей с пониженной симметрией кристаллической решетки [16] (таблица 3).

Таблица 2 – Значения (см^{-1}) рамановских A_1-i ($i = 1-4$) мод в BiFeO_3

Источник	Рамановские моды, см^{-1}			
	A_1-1	A_1-2	A_1-3	A_1-4
Данная работа	138,71	167,54	218,48	427,26
[4]	140,00	172,00	220,00	425,00
[5]	126,10	165,50	213,00	425,00
[6]	140,30	173,10	226,20	436,0
[7]	139,00	172,00	231,00	480,00
[8]	135,00	167,00	218,00	430,00
[9]	142,00	174,00	225,00	435,00
[10]	140,00	172,00	219,00	470,00
[11]	140,10	172,40	228,20	412,80
[12]	138,00	175,00	220,00	432,00

Таблица 3 – Значения (см^{-1}) рамановских E_i ($i = 3-9$) мод в BiFeO_3

Источник	Рамановские моды, см^{-1}							
	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Данная работа	203,04	258,36	296,08	339,68	360,93	467,39	520,88	671,18
[4]	–	278,00	–	339,00	370,00	474,00	530,00	610,00
[5]	–	259,50	–	339,60	366,60	476,90	530,90	599,60
[6]	262,60	278,30	–	343,40	368,40	472,00	527,70	618,30
[7]	261,00	276,00	303,00	346,00	369,00	432,00	524,00	–
[8]	255,00	283,00	–	321,00	351,00	467,00	526,00	598,00
[9]	261,00	279,00	304,00	345,00	370,00	472,00	530,00	629,00
[10]	261,00	274,00	–	348,00	373,00	430,00	547,00	607,00
[11]	261,00	274,40	–	346,30	369,90	469,70	526,40	–
[12]	260,00	277,00	303,00	345,00	368,00	470,00	523,00	622,00

Величины смещений положений мод коррелируют с искажениями решетки, обусловленными размерным фактором. Максимальные сдвиги спектров относительно наименее искаженного состава, содержащего катион La^{3+} , радиус которого близок к радиусу катиона Bi^{3+} , наблюдаются в составе $\text{Bi}_{0,90}\text{Lu}_{0,10}\text{FeO}_3$. Сдвиг относительно феррита висмута моды A_1-2 в спектре состава $\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$ не может быть вызван деформацией кристаллической решетки из-за эффекта химического сжатия.

В данном составе уменьшение объема элементарной ячейки вызывается разбавлением при катионном замещении стереохимически активной неподеленной пары электронов $\text{Bi } 6s^2$ [17].

При низких температурах на спектре фиксируется рамановская активная мода вблизи 75 см^{-1} , которая представлена двумя полосами $E(\text{TO}1)$ (75.73 см^{-1}) и $E(\text{LO}1)$ (80.65 см^{-1}). При температурах, больших 200 К , с ростом температуры данная мода практически не разрешается.

Аналогично по два пика LO и TO обнаружены для мод E8 и E9. В большинстве известных работ, в которых были исследованы образцы феррита висмута и катионзамещенных составов, синтезированных на его основе, присутствие в рамановском спектре моды при 75 см^{-1} не обнаружено. Авторы работы [18] связывают данную моду

со смещением атомов Bi, обусловленным активацией неподеленной пары $6s^2$ электронов Bi^{3+} вдоль оси с гексагональной элементарной ячейки.

Сдвиги частот происходят за счет изменений углов наклона октаэдров FeO_6 . Когда они уменьшаются при замене R^{3+} другим изовалентным редкоземельным ионом с меньшим ионным радиусом, угол связи «Fe – O – Fe» также уменьшается, что эквивалентно увеличению угла наклона октаэдра FeO_6 . Это приводит к смещению иона O^{2-} из положения равновесия в сторону от оси «Fe – Fe».

Величина сдвигов частот зависит от индивидуальных характеристик ионов. Аналогичная тенденция наблюдается и для режимов E_2-E_4 . Уменьшение среднего радиуса Bi-положения в $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ приводит к изменению длин связей «Bi – O» и вызывает искажения в кристаллической решетке. При этом октаэдры FeO_6 искажаются в меньшей степени, благодаря высокой жесткости связи «Fe – O», но могут наклоняться при малом изменении длин связей «Fe – O» и уменьшении расстояний «Bi(R) – O». Наклон октаэдров приводит к уменьшению объема псевдокубической элементарной ячейки.

Максимальные изменения происходят в области низких значений частот сдвигов. Данные режимы в большей степени зависят от изменений, вызванных замещением катионов висмута. Максимум, наблюдаемый при 620 см^{-1} , может быть отнесен к «Fe – O»-симметричного валентного колебания связи «Fe – O». Его положение остается наиболее стабильным при всех типах и концентрациях замещающих катионов.

Моды при $340-540\text{ см}^{-1}$ соответствуют наклонам и вращениям кислородных октаэдров «Fe – O», вызванным катионными замещениями. Полосы в области $120 - 260\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями величины связи «(Bi, R) – O». Полученные результаты хорошо согласуются с данными независимых исследований, представленными в работах [4–12].

Одним из методов, применяющихся при обработке и интерпретации результатов рамановской спектроскопии, является деконволюция экспериментальных зависимостей с использованием известных математических моделей.

Рамановские спектры и результаты их разложения на лорентцевские компоненты в программе Origin, представлены на рисунке 1 (а – г).

Для удобства анализа и сравнения данных, полученных на различных составах, спектры были нормированы на раман-активную моду с максимальной интенсивностью. В соответствии с результатами теоретико-группового анализа [16] раман-активные моды спектров комбинационного рассеяния были смоделированы с использованием функции Лорентца и разложены на отдельные вклады. По результатам разложения построены зависимости параметров уравнения Лорентца:

$$y = y_0 + \frac{2 \cdot \frac{A}{\pi}}{\frac{w}{4 \cdot (x - x_c)^2} + w^2}, \quad (3)$$

где A – площадь, w – ширина и x_c – положение максимума характеристической моды от величины радиуса R-катиона, как это показано на рисунках 2 (а – г).

При этом получена высокая степень соответствия экспериментального и модельного спектров.

На основании результатов аппроксимации данных, представленных на рисунках 2–4, линейными зависимостями $y = A + Bx$ ($x = r$ – радиус R-иона) восстановлены параметры, которые использованы при восстановлении модельных рамановских спектров образцов $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = La - Lu$) с использованием уравнения (3).

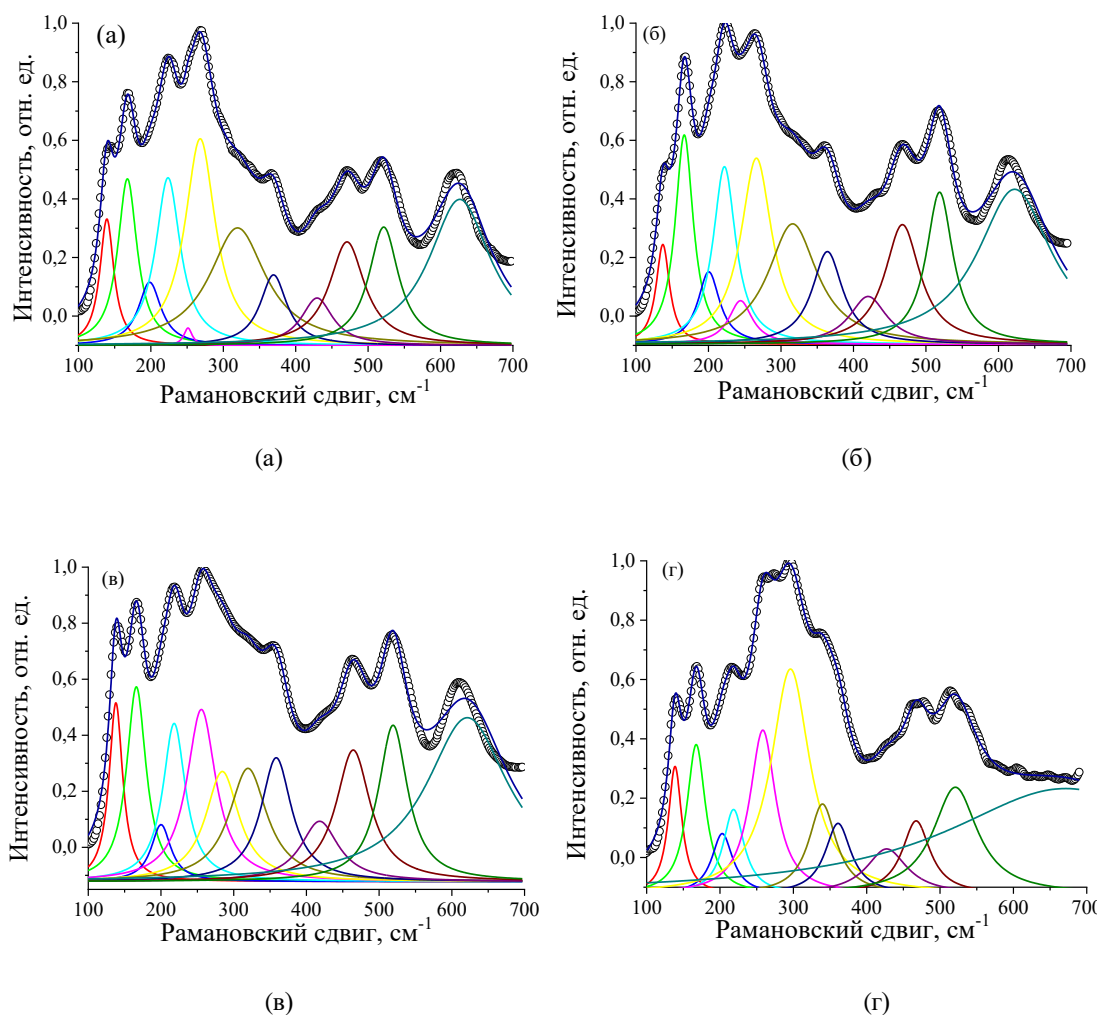


Рисунок 1 – Результаты разложения рамановских спектров составов $\text{Bi}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{FeO}_3$ (а), $\text{Bi}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ (б), $\text{Bi}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{FeO}_3$ (в) и BiFeO_3 (г)

По результатам разложения построены рамановские спектры образцов $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$), представленные на рисунке 5 (а).

На рисунке 5 (б) изображен экспериментальный спектр комбинационного рассеяния света BiFeO_3 , записанный при температуре 20 К, на котором обнаружены 11 мод, предсказываемых теоретико-групповым анализом для $\text{R}\bar{3}\text{c}$ структуры.

Для получения хорошего соответствия экспериментальных и расчетных спектров при разложении была дополнительно включена мода при $203,04 \text{ см}^{-1}$, соответствующая интенсивной моде при $208,34 \text{ см}^{-1}$ [18] и 206 см^{-1} [19] примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Соответствующие $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ моды при 283.54 , 333.06 , 364.44 и 428.48 см^{-1} [19] частично перекрываются с модами 296.08 , 339.68 , 360.93 и 427.26 см^{-1} и не разрешаются в экспериментальных рамановских спектрах.

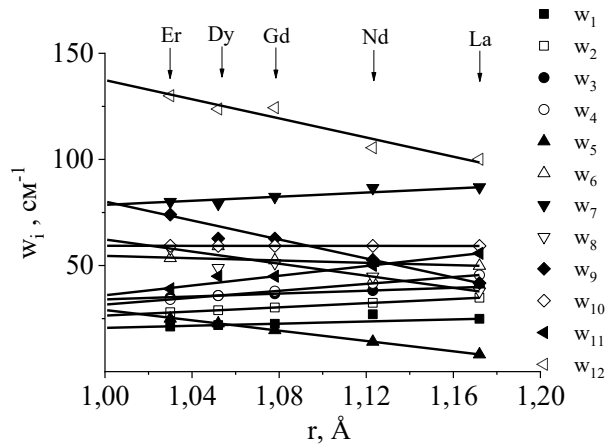


Рисунок 2 – Зависимости параметров w_i уравнения Лорентца от величины радиуса R-катиона

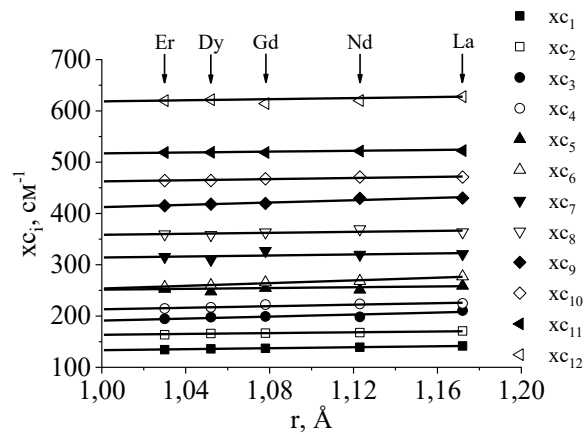


Рисунок 3 – Зависимости параметров xc_i уравнения Лорентца от величины радиуса R-катиона

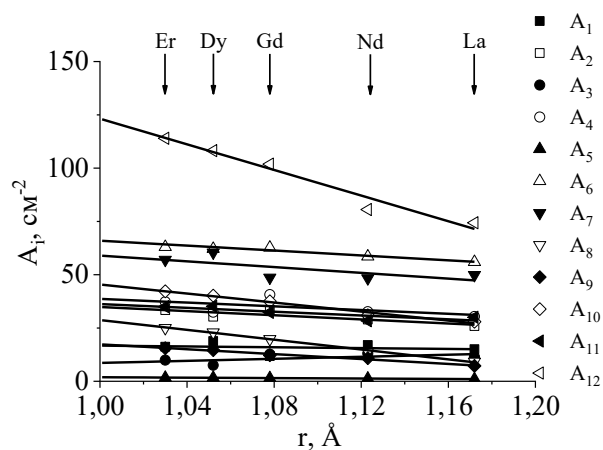
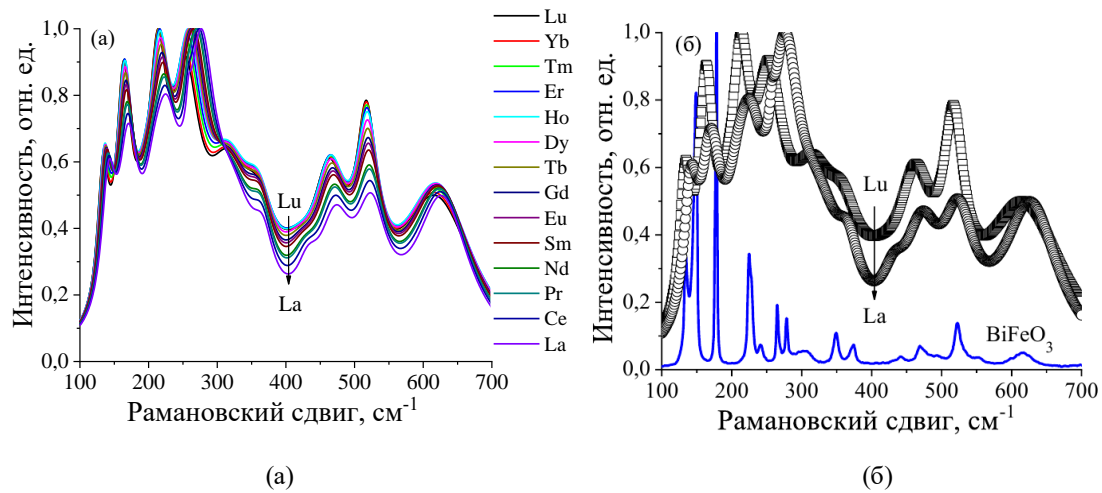


Рисунок 4 – Зависимости параметров A_i уравнения Лорентца от величины радиуса R-катиона

На основании рассчитанных параметров модели Лорентца выполнено моделирование рамановских спектров образцов $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = Lu - La$). В качестве значения y_0 для всех образцов была использована постоянная, величина которой равна 0,306.



**Рисунік 5 – Рэзултанты мадэліравання рамановскіх спектраў
саставаў $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Lu} - \text{La}$) (а).**

Корреляцыя эксперыментальнага спектра BiFeO_3 с мадэльнымі спектрамі (б)

С іспользаваннем выражэння [9]

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi c} \right) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

дзе c – скорасць святла ў вакууме, μ – эфектыўная маса, раслічаныя хвалевыя ліслы, прадставленыя ў табліцах. Сілавыя пастаянныя

$$k = \frac{17}{r^3}, \quad (5)$$

дзе r – сярэднія значэння длінаў звязей «R-O» і «Fe-O». Раслічаныя хвалевыя ліслы не больш чым на 6,85 % для састава $\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$ (табліца 4) і не больш чым на 9,13 % $\text{Bi}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{FeO}_3$ (табліца 5), адрозніваюцца ад значэнняў, востановленых пры апрацоўцы рамановскіх спектраў.

Для апрацовак $\text{Bi}_{0,90}\text{Lu}_{0,10}\text{FeO}_3$ даныя, атрыманыя адрозніваюцца на 6,77 % (табліца 4) і 7,70 % (табліца 5) адпаведна для хвалевых лісёл мад (χ_{c4}) і (χ_{c11}), прадставленых на рысунке 4.

Значэння длінаў звязей «R – O» (табліца 4) раслічаны з іспользаваннем праграмы SPuDS [20]. Вялічыны длінаў звязей «Fe – O» (табліца 5) адрэделены з спектраў мнімой кампаненты дыэлектрычнасці праніцаемасці апрацовак, востановленых метадамі дыэлектрычнасці спектроскопіі з спектраў каэфіцыента атражэння ў дыяпазоне 300–800 cm^{-1} .

Аналіз рэзултанатаў разлажэння эксперыментальных рамановскіх спектраў саставаў $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) пазволіл прадсказаць паведзенне рамановскіх мад саставаў $\text{Bi}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{Lu} - \text{La}$) ў залежнасці ад велічыны радыуса замяшчаючага R-катыона ў прадпалажэнні лінейных залежнасцей параметраў разлажэння спектраў ў мадэлі Лорэнца.

Мадэльныя спектры с высокай таахнасцю востраізвадуць усе асабеннасці рамановскіх спектраў ізаструктурных апрацовак, а велічыны рамановскіх сдвігаў хораша сагласуюцца с рэзултанатамі незалежных іследаванняў, несмотры на сушчэсна адрозніваючыся метады і ўсловаы сінтэза апрацовак.

Таблица 4 – Результаты расчетов величин рамановских сдвигов моды A_1-3 составов $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = Lu - La$)

Состав	Волновое число, (см ⁻¹) (раман.)	Волновое число, (см ⁻¹) (расчет)	Эффективная масса, (10 ⁻²⁶ кг)	Силовая постоянная, (Н/см)	Длина связи, «R – O» (Å)
$Bi_{0,90}Lu_{0,10}FeO_3$	213,20	234,20	3,41261	1,58895	2,2035
$Bi_{0,90}Yb_{0,10}FeO_3$	213,72	234,57	3,40941	1,59068	2,2027
$Bi_{0,90}Tm_{0,10}FeO_3$	214,62	235,34	3,39981	1,57882	2,2082
$Bi_{0,90}Er_{0,10}FeO_3$	215,37	235,85	3,39595	1,58334	2,2061
$Bi_{0,90}Ho_{0,10}FeO_3$	216,20	236,39	3,39191	1,56879	2,2129
$Bi_{0,90}Dy_{0,10}FeO_3$	217,03	237,01	3,38599	1,57882	2,2082
$Bi_{0,90}Tb_{0,10}FeO_3$	217,85	237,52	3,38320	1,56518	2,2146
$Bi_{0,90}Gd_{0,10}FeO_3$	218,98	238,38	3,37441	1,54896	2,2223
$Bi_{0,90}Eu_{0,10}FeO_3$	219,65	238,81	3,37176	1,54458	2,2244
$Bi_{0,90}Sm_{0,10}FeO_3$	220,48	239,54	3,36286	1,53669	2,2282
$Bi_{0,90}Nd_{0,10}FeO_3$	222,35	240,51	3,36160	1,52537	2,2337
$Bi_{0,90}Pr_{0,10}FeO_3$	222,88	240,97	3,35607	1,50325	2,2446
$Bi_{0,90}Ce_{0,10}FeO_3$	224,38	241,76	3,35475	1,49305	2,2497
$Bi_{0,90}La_{0,10}FeO_3$	226,03	242,66	3,35275	1,47665	2,2580

Таблица 5 – Результаты расчетов величин рамановских сдвигов моды E_8 составов $Bi_{0,90}R_{0,10}FeO_3$ ($R = Lu - La$)

Состав	Волновое число, (см ⁻¹) (раман.)	Волновое число, (см ⁻¹) (расчет)	Эффективная масса, (10 ⁻²⁶ кг)	Длина связи «Fe – O», (Å) (ИК)	Силовая постоянная, (Н/см)
$Bi_{0,90}Lu_{0,10}FeO_3$	517,27	557,12	2,06455	1,95519	2,27449
$Bi_{0,90}Yb_{0,10}FeO_3$	517,56	557,86	2,06455	1,95346	2,28053
$Bi_{0,90}Tm_{0,10}FeO_3$	518,06	559,14	2,06455	1,95048	2,29101
$Bi_{0,90}Er_{0,10}FeO_3$	518,47	560,10	2,06455	1,94825	2,29889
$Bi_{0,90}Ho_{0,10}FeO_3$	518,93	561,06	2,06455	1,94602	2,30677
$Bi_{0,90}Dy_{0,10}FeO_3$	519,39	562,13	2,06455	1,94355	2,31558
$Bi_{0,90}Tb_{0,10}FeO_3$	519,85	563,19	2,06455	1,94111	2,32432
$Bi_{0,90}Gd_{0,10}FeO_3$	520,47	564,47	2,06455	1,93818	2,3349
$Bi_{0,90}Eu_{0,10}FeO_3$	520,85	565,32	2,06455	1,93623	2,34194
$Bi_{0,90}Sm_{0,10}FeO_3$	521,30	566,28	2,06455	1,93405	2,3499
$Bi_{0,90}Nd_{0,10}FeO_3$	522,34	568,41	2,06455	1,92921	2,36761
$Bi_{0,90}Pr_{0,10}FeO_3$	522,64	568,95	2,06455	1,92799	2,37211
$Bi_{0,90}Ce_{0,10}FeO_3$	523,47	570,65	2,06455	1,92416	2,3863
$Bi_{0,90}La_{0,10}FeO_3$	524,38	572,25	2,06455	1,92057	2,39971

Полученные данные могут быть использованы при интерпретации результатов рамановской спектроскопии, прогнозировании формы рамановских спектров и неразрушающем контроле особенностей динамики кристаллической решетки подобных материалов, содержащих в своем составе катионы редкоземельных элементов.

Данный подход может быть использован для предсказания положений и абсолютных величин геометрических параметров рамановских мод в содержащих в своем составе R-катионы перовскитах, а также был успешно реализован при обработке рамановских спектров ферритов-шпинелей, приведенных в работе [21].

Заклучение

Экспериментально исследованы спектры комбинационного рассеяния света составов катионзамещенного феррита висмута $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$). На основании анализа полученных данных выполнено моделирование и анализ рамановских спектров $\text{Bi}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{FeO}_3$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$). В рамках модели лорентцевских не взаимодействующих осцилляторов изучено поведение параметров модели в зависимости от типа R-катиона.

Полученные результаты могут быть использованы как при прогнозировании физических свойств подобных соединений, так и при синтезе новых изоструктурных материалов с заданными физическими свойствами.

Практическая ценность работы определяется возможностью использования полученных результатов для решения задач обработки и интерпретации данных рамановской спектроскопии изоструктурных соединений, содержащих в своем составе катионы редкоземельных элементов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric material / W. Eerenstein, N. Mathur, J. F. Scott // *Nature*. – 2006. – Vol. 442 (17). – P. 759–765.
2. Gatalan, G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 2463–2485.
3. Arnold, D. C. Composition-driven structural phase transitions in rare-earth-doped BiFeO_3 ceramics: a review / D. C. Arnold // *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr. Freq. Contr.* – 2015. – Vol. 62. – P. 62–82.
4. Effects of La concentration on the structural and magnetic properties of BiFeO_3 nanoparticles / Z.-J. Liu [et al.] // *J. Opt. Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 16, № 3-4. – P. 340–344.
5. Yuan, G. L. Raman scattering spectra and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.2$) multiferroic ceramics / G. L. Yuan, S. W. Or, H. L. Chan // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – P. 064101-1 – 064101-5.
6. Magnetic enhancement across a ferroelectric – paraelectric phase boundary in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ / Y.-J. Wu [et al.] // *Physica B*. – 2013. – Vol. 411. – P. 106–109.
7. Rao, T. D. Enhanced magnetization and improved insulating character in Eu substituted BiFeO_3 / T. D. Rao, R. Ranjith, S. Asthana // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – P. 124110-1 – 124110-8.
8. Defect driven multiferroicity in Gd doped BiFeO_3 at room temperature / S. K. Pradhan [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010. – Vol. 322(22). – P. 3614–3622.
9. Structural evolution and magnetization enhancement of $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ / J. Zhang [et al.] // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2013. – Vol. 74. – P. 849–853.
10. Variation of the lattice and spin dynamics in $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_3$ nanoparticles / H. L. Liu [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – P. 133506-1 – 133506-7.
11. Study of structural, magnetic and electrical properties on Ho – substituted BiFeO_3 / T. D. Rao [et al.] // *Solid State Comm.* – 2012. – Vol. 152 (23). – P. 2071–2077.
12. Structural transition and magnetic property of $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{FeO}_3$ / Y. N. Zheng [et al.] // *Chin. J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 26 (2). – P. 157–162.
13. 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.
14. Petříček, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // *Z. Kristallogr.* – 2014. – Vol. 229 (5). – P. 345–352.

15. Terahertz and infrared studies of antiferroelectric phase transition in multiferroic $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ / V. Goian [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 100 (7). – P. 074112-1 – 074112-7.
16. First-principles calculations and Raman scattering evidence for local symmetry lowering in rhombohedral ilmenite: temperature- and pressure-dependent studies / J. E. Rodrigues [et al.] // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2018. – Vol. 30. – P. 485401-1 – 485401-13.
17. Vlijanije γ -obluchienija na kristallichieskuju strukturu BiFeO_3 / S. A. Ivanova [i dr.] // *Zhurn. neorgan. khimii.* – 2022. – T. 67, № 5. – S. 559–568.
18. Ma, F. Optical, magnetic, ferroelectric properties and photocatalytic activity of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ nanoparticles through a hydrothermal assisted sol-gel method / F. Ma, H. Zhao // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2019. – Vol. 93, nr 10. – P. 2079–2086.
19. Chauhan, S. Substitution driven structural and magnetic properties and evidence of spin phonon coupling in Sr-doped BiFeO_3 nanoparticles / S. Chauhan, M. Kumar, P. Pal // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – P. 68028–68040.
20. 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.
21. Sinha, A. Structural, optical, and electrical transport properties of some rare-earth-doped nickel ferrites: A study on effect of ionic radii of dopants / A. Sinha, A. Dutta // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2020. – Vol. 145. – P. 109534-1 – 109534-11.

Рукапіс наступіў у рэдакцыю 16.02.2024