

И. И. Макоед¹, Г. С. Римский², К. И. Янушкевич²

I. Makoed¹, G. Rymski², K. Yanushkevich²

*¹Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина
(Брест, Беларусь)*

*²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению
(Минск, Беларусь)*

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ОРТОФЕРРИТА ЛАНТАНА

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF POLYCRYSTALS SYNTHETIZED BASED ON LANTHANUM ORTHOFERRITE

Экспериментально и теоретически методами рентгеновской дифракции, диэлектрической и импедансной спектроскопии исследовано влияние катионного замещения на структуру и диэлектрические свойства ортоферритов $\text{La}_{0.50}\text{R}_{0.50}\text{FeO}_3$ при полном числе замещений ($\text{R} = \text{Ce} - \text{Lu}$). Для всех образцов, легированных различными R-катионами, наблюдалось монотонное изменение параметров кристаллической решетки, степени орторомбического искажения и коэффициента толерантности Гольдшмидта. Исследование диэлектрических свойств в широком диапазоне частот $1 - 10^{10}$ Гц и их теоретическое описание с определением основных механизмов диэлектрической поляризации позволило установить закономерности между типом R-катиона, кристаллохимическими параметрами и диэлектрическими свойствами.

The effect of cationic substitution on the structural and dielectric properties of the $\text{La}_{0.50}\text{R}_{0.50}\text{FeO}_3$ ferrites for a full number of substitutions ($\text{R} = \text{Ce} - \text{Lu}$) has been experimentally and theoretically studied using X-ray diffraction, dielectric and impedance spectroscopy methods. Monotonic change in crystal lattice parameters, rhombohedral distortion degree and Goldschmidt tolerance factor have been observed for all samples doped by different R-cations. The investigation of dielectric properties in a wide frequency range of $1 - 10^{10}$ Hz and their theoretical description with determining main mechanisms of dielectric polarization made it possible to

establish regularities among a type of R-cation, crystal-chemical parameters and dielectric properties.

Ключевые слова: ортоферрит, диэлектрическая проницаемость, электрический модуль.

Keywords: orthoferrite, dielectric permittivity, electrical module

Мультиферроики, синтезированные на основе ортоферрита лантана LaFeO_3 , на протяжении длительного времени являются объектами научных исследований благодаря наличию в них сосуществующих электрической и магнитной упорядоченных структур [1]. Спектральные методы исследования широко используются для изучения веществ и процессов, позволяя на основании данных обработки экспериментальных зависимостей величин компонент комплексной диэлектрической проницаемости методами импедансной спектроскопии восстанавливать широкий круг функций, описывающих отклик веществ на воздействие электромагнитного излучения [2]. Комплексная модульная спектроскопия является эффективным инструментом для определения, анализа, и интерпретации динамических аспектов электрических транспортных свойств в диэлектрических материалах. Исследование импеданса в широком диапазоне частот позволяет идентифицировать процессы переноса заряда в зернах и границах зерен поликристаллической керамики. Цель работы заключается в исследовании зависимости диэлектрических свойств образцов катионзамещенного ортоферрита лантана на основании результатов моделирования спектров компонент диэлектрической проницаемости, импеданса, адмитанса и электрического модуля.

Образцы были получены методом твердофазных реакций по керамической технологии. Исходные порошки Fe_2O_3 и R_2O_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$; химическая чистота 99,99 %, Sigma Aldrich Chemicals) смешивали вручную. Перемешивание проводили в течение 0,5 ч в сухой агатовой ступке и 2 ч с этиловым спиртом. Предварительный обжиг шихты проводили при температуре 1020 ± 50 К в керамическом сосуде на воздухе в течение 3 ч. Образцы загружали в холодную печь. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. После измельчения полученных образцов проводили их рентгенографический анализ и окончательно спекали в течение 1 мин. методом холодного прессования при давлении 4 ГПа.

Тип и параметры кристаллической решетки определяли на основе полнопрофильного анализа дифрактограмм, полученных на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Анализ и уточнение рентгенографических данных было выполнено методом Ритвельда с использованием программного обеспечения JANA2006 [3]. Параметры решетки и рентгеновскую плотность определяли с точностью $\pm 0,0001$ Å и $\pm 0,01$ г/см³

соответственно. Частотные зависимости действительной компоненты диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(f)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(f)$ измеряли методом диэлектрической спектроскопии в пределах низких $f = 1\text{--}10^6$ Гц и сверхвысоких частот $f = 8,15\text{--}12,05$ ГГц при комнатной температуре.

Результаты анализа структурных данных свидетельствуют о том, что величины постоянных решеток образцов систематически изменяются из-за эффекта $4f$ -сжатия, однако структурные факторы слабо чувствительны к изменениям состава. Данное обстоятельство дает основание предполагать, что изменения диэлектрических свойств образцов будут в большей степени определяться различием величин поляризуемостей замещающих катионов и аниона O^{2-} , чем изменением параметров кристаллических решеток. Модельные спектры компонент комплексной диэлектрической проницаемости образцов, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, могут быть описаны соотношениями модели Дебая с распределениями времен релаксации соответственно Коула – Коула и Коула – Дэвидсона [4, 5]. В низкочастотном пределе величины действительной компоненты диэлектрической проницаемости вкладом квазисвободных носителей электрического тока в диэлектрическую поляризацию, т. е. диэлектрические потери связаны с проводимостью в соответствии с моделями Максвелла – Вагнера и Купса [6]. Интенсивность электронного обмена структурно зависима и определяется степенью перекрытия электронных орбиталей $O-2p$ и $Fe-3d$, которая коррелирует с изменениями величин валентных углов $Fe-O-Fe$ и длин межионных связей $Fe-O$, $R-O$. Это приводит к изменению величины проводимости. При этом также изменяются внутренние структурные искажения в образцах, связанные с наклоном октаэдров FeO_6 , что приводит к росту величины проводимости переменного тока, главным образом, в составах с R -катионами малого радиуса. Оба механизма взаимосвязаны и сложным образом влияют на изменение величины проводимости, которая на низких частотах оказывает шунтирующее действие и затрудняет интерпретацию результатов измерения диэлектрических функций.

На основании анализа полученных данных выделены механизмы диэлектрической поляризации, связанные с перескоковым механизмом обмена валентностями $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, который проявляется в диапазоне от 10^3 до 10^6 Гц. Вероятным механизмом диэлектрической поляризации в области частот от 10^7 – 10^9 Гц, является движение стенок сегнетоэлектрических доменов [7]. Возможна также интерпретация поведения диэлектрической проницаемости в данном частотном интервале в рамках модели несобственной сегнетоэлектрической

поляризации, связанной с индуцированием электрических диполей за счет смещения ионов кристаллической решетки под действием внешнего электрического поля.

На основании анализа широкодиапазонных спектров компонент импеданса и эдмитанса выделены виды и механизмы диэлектрической поляризации образцов, связанные с движением носителей заряда внутри кристаллитов и их накоплением на границах зерен, а также миграцией квазисвободных носителей заряда на расстояния, превышающие параметр кристаллической решетки. Исследовано поведение и роль электрической проводимости образцов, которая постоянна в области низких частот и показывает выраженную дисперсию с ростом частоты внешнего электрического поля.

Список использованных источников

1. Catalytic combustion of methane on $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ oxides / X.-P. Xiang [et al] // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 276, – P. 328–332.
2. Impedance spectroscopy: Theory experiment and applications / Ed. By E. Barsoukov, J.R. Macdonald. – New York : Wiley, 2005. – 595 p.
3. Petříček, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // *Z. Kristallogr.* – 2014. – V. 229(5), – P.345–352.
4. Cole, K.S. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics / K.S. Cole, R.H. Cole //, *J. Chem. Phys.* – 1941. – V. 9, – P. 341–351.
5. Davidson, D.W. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and nPropanol / D.W. Davidson, R.H. Cole // *J. Chem. Phys.* – 1951. – V. 19, – P. 1484–1490.
6. Koops, G. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies / G.G. Koops // *Phys. Rev.* – 1951. – V. 83, – P. 121–124.
7. Magnetic domain-wall induced ferroelectric polarization in rare-earth orthoferrites AFeO_3 (A = Lu, Y, Gd): first-principles calculations / W. Wang [et al] // *J. Mater. Chem.* – 2019. – V. 7, – P. 10059–10065.