## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ, ИМПЕДАНСНАЯ И МОДУЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

И. И. Макоед<sup>1</sup>, Г. С. Римский<sup>2</sup>, К. И. Янушкевич<sup>2</sup>

 <sup>1)</sup> Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина, бульвар Космонавтов, 21, 224016 Брест, Беларусь, e-mail: igmak2010@yandex.by
<sup>2)</sup> Научно-практический центр НАН РБ по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Беларусь, e-mail: grigorij.rimskij@mail.ru; kazimiry@inbox.ru

Экспериментально и теоретически методами рентгеновской дифракции, диэлектрической и импедансной спектроскопии исследовано влияние катионного замещения на структуру и диэлектрические свойства ферритов  $Bi_{0.90}R_{0.10}FeO_3$  при полном числе замещений (R = Ce – Lu). Для всех образцов, легированных различными R-катионами, наблюдалось монотонное изменение параметров кристаллической решетки, степени ромбоэдрического 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-катионами, кристаллохимическими параметрами и диэлектрическими свойствами.

*Ключевые слова:* феррит висмута; диэлектрическая проницаемость; электрический модуль.

## DIELECTRIC, IMPEDANCE AND MODULUS SPECTROSCOPY OF POLYCRYSTALS SYNTHETIZED BASED ON BISMUT FERRITE

# I. I. Makoed<sup>1</sup>, G. S. Rimski<sup>2</sup>, K. I. Yanushkevich<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> A. S. Pushkin Brest State University, Kosmonavtov Boulevard 21, 224016 Brest, Belarus <sup>2)</sup> Scientific and Practical Materials Research Center, NAS of Belarus, P. Brovki str. 19, 220072 Minsk, Belarus Corresponding author: I. I. Makoed (igmak2010@yandex.by)

The effect of cationic substitution on the structural and dielectric properties of the  $Bi_{0.90}R_{0.10}FeO_3$  ferrites for a full number of substitutions (R = Ce – 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  $10^{-1} - 10^{10}$  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.

Key words: bismuth ferrite; dielectric permittivity; electrical module.

#### введение

Мультиферроики, синтезированные на основе феррита висмута BiFeO<sub>3</sub>, на протяжении длительного времени являются объектами научных исследований благодаря наличию в них сосуществующих электрической и магнитной упорядоченных структур [1]. Спектральные метолы 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 феррита висмута на основании результатов моделирования спектров компонент диэлектрической проницаемости, импеданса, адмитанса и электрического модуля.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы были получены методом твердофазных реакций по керамической технологии. Исходные порошки  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $R_2O_3$  (R = La, Nd, Gd, Dy, 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  $1020\pm50$  K 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 СuКаизлучении 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/см<sup>3</sup> соответственно. Частотные зависимости действительной компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(f)$  и тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta(f)$  измеряли методом диэлектрической спектроскопии [4] в пределах низких f = 1–10<sup>6</sup> Гц и сверхвысоких частот f = 8,15–12,05 ГГц при комнатной температуре. Относительная погрешность определения  $\epsilon_1(f)$  и tg $\delta(f)$  не превышала 3 и 5% для низкочастотного и 5 и 15% для высокочастотного диапазонов соответственно. Измерения диэлектрических спектров в низкочастотном диапазоне проводили с использованием графитового порошка, равномерно нанесенного на поверхности с обеих сторон цилиндрических образцов диаметром 8 мм и толщиной 2–3 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты полнопрофильного анализа образцов, выполненного по методу Ритвельда, свидетельствуют о том, что все образцы кристаллизуются в ромбоэдрической решетке R3с изоструктурной решетке BiFeO<sub>3</sub>. 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<sup>2-</sup>, 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 [5, 6]. В низкочастотном пределе величины действительной компоненты диэлектрической проницаемости вкладами квазисвободных носителей электрического тока в диэлектрическую поляризацию, т.е. диэлектрические потери связаны с проводимостью в соответствии с моделями Максвелла – Вагнера и Купса [7]. Интенсивность электронного обмена структурно зависима и определяется степенью перекрытия электронных орбиталей O-2р 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 образах связанные с наклоном октаэдров FeO<sub>6</sub>, 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 [8]. 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 результатов обработки полученных данных выделены виды и механизмы диэлектрической поляризации, и установлена их взаимосвязь с составом и структурой образцов. Частотные зависимости компонент электрического модуля, импеданса и адмитанса отражают наличие низкочастотных механизмов диэлектрической поляризации, связанные с накоплением и миграцией слабосвязанных квазисвободных носителей заряда.

Эффективный диэлектрический отклик неоднородной системы можно объяснить с использованием результатов анализа поведения спектров компонент комплексной импедансной спектроскопии. Это исследование дает представление об электрических процессах, происходящих в системе, и их корреляции с структурой, составом и внутренним строением образца при моделировании в терминах его эквивалентной схемы. Графический анализ спектров компонент электрического модуля был использован для определения возможных механизмов диэлектрической поляризации образ-

цов. Диаграммы Найквиста позволили разделить спектральные компоненты импеданса, обусловленные сопротивлением зёрен, границ зёрен и электродов. Смещение точек пересечения кривых с осью абсцисс соответствует общему вкладу сопротивления и отражает поведение компонент импеданса в зависимости от типа R-катиона. С ростом радиуса R-катиона проводимость образцов увеличивается.

При описании свойств исследуемых образцов наиболее близкие к экспериментальным результаты были получены при моделировании зависимостей с использованием схемы, образованной сопротивлением зерна ( $R_g$ ) подключенного последовательно с параллельной комбинацией сопротивления границы зерна ( $R_{gb}$ ) и постоянным сопротивлением фазового элемента ( $Z_{CPE}$ ). Данный результат был получен путем подгонки величин  $R_g$ ,  $R_{gb}$  и  $Z_{CPE}$  эквивалентной схемы с использованием модели импеданса с набором настраиваемых параметров в программе ZView [9]. Параметры схемы систематически изменяются в зависимости от типа замещающего катиона, что позволяет использовать полученные в работе результаты при прогнозировании вида диэлектрических функций и исследования электрических характеристик изоструктурных материалов, содержащих в своём составе катионы редкоземельных элементов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами диэлектрической спектроскопии экспериментально исследованы широкодиапазонные  $(1-10^{10} \ \Gamma \mu)$  диэлектрические спектры образцов  $Bi_{0.90}R_{0.10}$ FeO<sub>3</sub> (R = Ce-Lu). В рамках модели Максвелла-Вагнера с использованием теории Купса изучено поведение релаксационного типа частотных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости и электрической проводимости образцов в различных спектральных интервалах. 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 зёрен, а также миграцией квазисвободных носителей заряда на расстояния, превышающие параметр кристаллической решётки. Исследовано поведение и роль электрической проводимости образцов, которая постоянна в области низких частот и показывает выраженную дисперсию с ростом частоты внешнего электрического поля. Поведение спектров компонент комплексного импеданса хорошо моделируется электрической эквивалентной схемой замещения типа  $[R_g+(R_{gb}||Z_{CPE}]]$ . Параметры схемы систематически изменяются в зависимости от типа замещающего катиона, что позволяет использовать полученные в работе результаты при прогнозировании вида диэлектрических функций и исследованиях электрических характеристик изоструктурных материалов, содержащих в своём составе катионы редкоземельных элементов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- Eerenstein, W. Multiferroic and magnetoelectric material / W. Eerenstein, N. Mathur, J.F. Scott // Nature. — 2006. — Vol. 442 (17). — P. 759–765.c/.
- 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.
- Microwave dielectric measurement methods on the base of the composite dielectric resonator / D.D. Tatarchuk, V.I. Molchanov, V.M. Pashkov, A.S. Franchuk // 2015 IEEE 35th Intern. Conf. Electron. Nanotechn. ELNANO, Kyiv, Ukraine, 21-24 April 2015 —. P. 231–234.

- 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.
- 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.
- 7. 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.
- Magnetic domain-wall induced ferroelectric polarization in rare-earth orthoferrites AFeO<sub>3</sub> (A = Lu, Y, Gd): first-principles calculations / W. Wang [et al] // J. Mater. Chem. — 2019. — V. 7. — P. 10059–10065.
- 9. D. Johnson, Software ZView 3.2, Southern Pines: Scribner Associates, Inc, 2009.

## АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОПРИЕМНИКОВ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ МУЛЬТИСПЕКТРАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

## В. В. Малютина-Бронская, С. А. Сорока, Д. В. Сенькевич, О. В. Ермаков, О. А. Гребенщиков, А. В. Нестерёнок

ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», пр. Независимости, 68-1, 220072 Минск, Беларусь, e-mail: malyutina@oelt.basnet.by

Представлен автоматизированный лазерный испытательный комплекс для тестирования перспективных видов полупроводниковых фотоприемников, который позволят испытывать все основные параметры фотоприемников под действием лазерного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра в соответствии с существующими стандартами. Автоматизация и модульное исполнение комплекса позволяют сократить время испытаний фотоприемников. В качестве источника лазерного излучения представлен мультиспектральный источник, включающий набор из девяти лазеров с откалиброванной мощностью излучения 2 мВт.

*Ключевые слова:* фотоприемник; лазерный источник излучения, автоматизированный комплекс, фотоэлектрические характеристики.

## AUTOMATED COMPLEX FOR INVESTIGATION OF PHOTODETECTORS AND PHOTO-SENSITIVE MATERIALS ON THE BASIS OF A MULTISPECTRAL LASER SOURCE

V. V. Malyutina-Bronskaya, S. A. Soroka, D. V. Senkevich, O. V. Ermakov, O. A. Grebenshchikov, A. V. Nestsiaronak

SSPA "Optics, optoelectronics and laser technology", Nezalezhnosti Ave. 68-1, 220072 Minsk, Belarus, Corresponding author: V. V. Malyutina-Bronskaya (malyutina@oelt.basnet.by)

An automated laser test complex for testing promising types of semiconductor photodetectors is presented, which will allow testing all the main parameters of photodetec-