

УДК 537.312:538.911'956

Doi: 10.31772/2712-8970-2022-23-1-130-140

Для цитирования: Импеданс и диэлектрические свойства станнатов $\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ / Л. В. Удод, С. С. Аплеснин, Х. Абдельбаки, С. О. Коновалов // Сибирский аэрокосмический журнал. 2022. Т. 23, № 1. С. 130–140. Doi: 10.31772/2712-8970-2022-23-1-130-140.

For citation: Udod L. V., Aplesnin S. S., Abdelbaki H., Konovalov S. O. Impedance and dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ stannates. *Siberian Aerospace Journal*. 2022, Vol. 23, No. 1, P. 130–140. Doi: 10.31772/2712-8970-2022-23-1-130-140.

Импеданс и диэлектрические свойства станнатов $\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$

Л. В. Удод¹, С. С. Аплеснин^{1,2}, Х. Абдельбаки^{2*}, С. О. Коновалов²

¹Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

²Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

*E-mail: abdel.hichem@outlook.fr

Исследуются станнаты висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$, $x = 0, 1; 0, 2$ обнаруживающие свойства мультиферроиков. Изучается механизм взаимодействия между диэлектрической и электронной подсистемами на основе измерений электросопротивления на переменном токе, импеданса, емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в интервале температур 100–600 К на частотах 10^2 – 10^6 Гц. Из сопоставления диэлектрической проницаемости и реактивной компоненты импеданса установлен парамагнитный вклад электронов в динамическую магнитную восприимчивость. Обнаружены скачки импеданса по температуре в результате изменения структурных характеристик. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости описываются в модели Дебая. Найден активационный характер времени релаксации и два канала релаксации. Вычислена энергия активации электронов в миграционной поляризации.

Ключевые слова: пиростаннат висмута, диэлектрическая проницаемость, импеданс, время релаксации, модель Дебая.

Impedance and dielectric properties of $\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ stannates

L. V. Udod¹, S. S. Aplesnin^{1,2}, H. Abdelbaki^{2*}, S. O. Konovalov²

¹Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS
50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation

²Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarskii rabochii prospekt, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation

*E-mail: abdel.hichem@outlook.fr

Bismuth stannates $\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$, $x = 0, 1; 0, 2$ which reveal the properties of multiferroics, are investigated. The mechanism of interaction between dielectric and electronic subsystems is studied, based on measurements of electrical resistance at alternating current, impedance, capacitance and dielectric loss tangent in the temperature range 100–600 K at frequencies 10^2 – 10^6 Hz. From a comparison of the dielectric permittivity and the reactive component of impedance, the paramagnetic contribution of electrons to the dynamic magnetic susceptibility was established. Impedance jumps on temperature were detected as a result of changes in structural characteristics. The temperature dependences of the permittivity are described in the Debye model. An activation character of the relaxation time and two relaxation channels were found. The activation energy of electrons in the migratory polarization is calculated.

Keywords : bismuth pyrostanate, permittivity, impedance, relaxation time, Debye model.

Введение

В аэрокосмической отрасли требуются материалы для микроэлектроники, которые могут функционировать в широкой области температур. Перспективными материалами являются мультиферроики, на основе которых можно записывать информацию магнитным и электрическим полями. К числу таких материалов относится пиростаннат висмута. Пиростаннат висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ относится к семейству соединений с пирохлорной структурой [1], проявляющих свойства ферроэлектриков [2] и колоссального магнитосопротивления [3].

В полиморфном $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ найдены три структурные модификации, относящиеся к пирохлорной структуре. Выше 900 К соединение обладает кубической структурой с небольшими смещениями ионов Bi^{3+} от идеальной структуры пирохлора и относится к γ -фазе [1]. В интервале температур 390–900 К реализуется β -фаза с орторомбической структурой [4]. При комнатной температуре $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ находится в нецентросимметричной моноклинной структуре (α -фаза) с пространственной группой $P1c1$ [5]. Структура $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ хорошо описывается двумя взаимопроницающими оксидными подрешетками. Подрешетка Sn_2O_6 состоит из SnO_6 октаэдров, соединенных вершинами, образуя шестигранные кольца. В подрешетке $\text{Bi}_2\text{O}'$ катион Bi^{3+} тетраэдрически координирован анионами O' с линейными связями $\text{O}'\text{--A--O}'$.

Установлено, что переходы в α - и β -фазы происходят с вращением тетраэдров $\text{Bi}_2\text{O}'$, которые смещают ионы Bi к вершине α -фазы и ребру в β -фазе кислородного октаэдра SnO_6 . Коррелированные смещения Bi^{3+} могут привести к фазовым переходам в сложные упорядоченные структуры, которые в свою очередь приведут к изменению макроскопических свойств.

Фазовые переходы типа смещения наблюдались в кристаллической структуре типа перовскита (ABX_3). Переход ниже T_c сопровождается возникновением упорядоченных искажений кристаллической решетки, приводящих к понижению ее симметрии. В зависимости от природы элементов, входящих в состав указанных соединений, упорядоченные искажения могут быть связаны с поворотом октаэдров BX_6 относительно координатных осей или со смещением катионов, либо с тем и другим одновременно.

В соединениях KNbO_3 и NaNbO_3 процессы типа смещения являются преобладающими при низких температурах [6]. В монокристаллах NaNbO_3 фазовый переход индуцируется электрическим полем с $E = 50 \text{ kV/cm}$, направленным вдоль оси [101] ромбической ячейки антисегнетоэлектрической фазы. Под действием поля анионы кислорода смещаются в противоположные направления и кислородные октаэдры поворачиваются [7]. Влияние структурных переходов и изменение распределения дефектов вследствие миграции ионов Na отразилось в электрической проводимости NaNbO_3 [8]. Температуры аномалий электропроводности и диэлектрической проницаемости ниже 120 К близки к температурам структурных фазовых переходов и вызваны динамикой доменов, которая происходит в окрестности фазового перехода [9].

Двойные оксиды со структурой пирохлора обнаруживают ряд низкотемпературных магнитных и электрических фазовых переходов. Например, переходы в состояние спинового стекла в $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и спиновой жидкости в $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, разупорядоченный спиновый лед в $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, упорядоченный спиновый лед в $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, сверхпроводимость в $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ [10]. Эти физические свойства материалов, проявляющиеся при экстремально низких температурах, являются одним из актуальных направлений физики конденсированного состояния.

В висмут содержащих сложных оксидах, например в недопированном $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ и замещенных, наблюдается переход из триклинной в моноклинную модификацию с увеличением температуры. В образце $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$ при повышении температуры происходит разупорядочение молибден-кислородных полиэдров. Подобные перегруппировки в подрешетке кислорода могут приводить к отклонению параметров структуры от линейных зависимостей в области высоких температур, а также к изменению физико-химических свойств, что наблюдалось для всех составов рассматриваемых твердых растворов. При наличии фазовых переходов из моноклинной в триклинную модификацию на политермах проводимости фиксируется изменение наклона зависимостей. Низкотемпературный интервал в политермах характеризует-

ся наибольшими значениями энергии активации $E_{\text{act}} = 0,9 - 1,3$ eV. Совместный анализ результатов импедансных и структурных исследований показал, что изменение проводимости материалов в высокотемпературном и среднетемпературном интервале соотносятся с изменениями в кислородной подрешетке оксидов в рамках моноклинной модификации. Это связано с разупорядочением кислородных полиэдров. Зависимость электропроводности от концентрации допанта имеет параболический вид с максимумом. При этой концентрации структура характеризуется наибольшими искажениями и существенно разупорядочена. Лучшим по проводящим характеристикам является $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{34\pm\delta}$ [11].

Катионное легирование меняет структуру пирохлора и основные физические свойства соединений, поскольку структурные и физические свойства коррелируют между собой. Эта группа соединений может быть потенциально востребованной в качестве материалов для электрохимических устройств, электронных устройств нового поколения вследствие относительно невысоких температур синтеза допированных титанатов висмута и значительного повышения их термической стабильности. Возможность распределения атомов допирующих элементов по двум эквивалентным кристаллографическим позициям увеличивает вариативность свойств соединений, обусловленную различной природой допирующего элемента, влияет на дефектность катионной и анионной подрешеток, транспортные свойства ионов (в частности подвижного кислорода O').

Допирование титаната висмута $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [12] атомами железа приводит к уменьшению величины E_g от 2,83 eV для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ до 2,43 eV ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с добавлением 1 % Fe). Уменьшение величины энергии запрещенной зоны объясняется тем, что атомы железа могут распределяться в А и В позиции. За счет распределения их в позициях титана уменьшается мобильность дырок и электронов. В соединениях $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ замещенных d-элементами (где $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$), с $x = 0,5$ при распределении атомов 3d-элементов в позициях титана в запрещенной зоне появляется примесный уровень. При замещении титана железом уровень располагается ближе к потолку валентной зоны, при замещении хромом – ближе ко дну зоны проводимости. Железосодержащие титанаты висмута $\text{Bi}_{1,6}\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,4$) проявляют в большей части электронную проводимость.

Гетеровалентное замещение ионов Bi^{3+} и Sn^{4+} в $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ приводит к изменению температуры $\alpha \rightarrow \beta$ перехода [1; 13–16] и может привести к дальнейшему понижению кристаллической симметрии. Замещение ионов Sn^{4+} ионами Fe^{3+} индуцирует искажения кристаллической структуры и с ростом концентрации приводит к фазовым переходам типа смещения. Так, в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ с концентрацией $x = 0,2$ при $T = 140$ К обнаружен переход из моноклинной в триклинную симметрию [17].

Отсутствие центра инверсии в пиростаннате висмута является предпосылкой существования ферроэлектрического порядка при низких температурах. Теоретические расчеты, проведенные из первых принципов, подтверждают это предположение [1]. В $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{O}_7$ обнаружено магнитоэлектрическое (МЭ) взаимодействие до 300 К [18]. Внешнее электрическое поле приводит к деформации кристаллической решетки и образованию электрической поляризации. Индуцируемая магнитным полем электрическая поляризация является четной функцией магнитного поля, за исключением области структурного фазового перехода 140–160 К, где преобладает линейный магнитоэлектрический эффект. Индуцированная магнитным полем электрическая поляризация уменьшается при нагревании.

Цель работы: определить температурный интервал образования миграционной электронной поляризации, которая проявится в диэлектрических свойствах, и установить индуктивный вклад электронов в реактивное сопротивление, связанный с объемным зарядом в образце $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0; 0,1; 0,2$.

Методика эксперимента

Синтез $\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$, $x = 0,1; 0,2$ осуществлялся методом твердофазной реакции. Синтезированные образцы соответствуют моноклинной ячейке Pс в α -фазе $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [18].

Исследования электрических свойств выполнены четырехзондовым методом на электрометре 6517 В в температурной области 100–600 К. Импеданс, емкость и тангенс угла потерь измерены на анализаторе компонентов АМ-3028 в интервале частот 1–300 кГц и температур 100–600 К.

1. Диэлектрическая проницаемость

Спектральные и температурные зависимости диэлектрических констант можно использовать для обнаружения дипольного электрического момента и определения его характеристик, даже когда речь идет о локальном дипольном моменте в малых кластерах без дальнего дипольного порядка. Диэлектрические характеристики отражают также информацию о зарядовом транспорте и процессах зарядового упорядочения [19–23].

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0,1$ и $0,2$ представлена на рис. 1. Реальная часть диэлектрической проницаемости для $x = 0,1$ (рис. 1, *a*) имеет два максимума $\text{Re}(\epsilon)$ при температурах ~ 270 – 280 и ~ 640 К. Первый максимум связан с локализацией электронов при $T = 280$ К и второй при $T = 640$ К со структурным переходом с потерей центра инверсии. Изменение диэлектрической проницаемости $(\epsilon(T = 280 \text{ К}) - \epsilon(T = 100 \text{ К})) / \epsilon(T = 100 \text{ К})$ при 280 К растет с понижением частоты и достигает 3 % при 1 кГц.

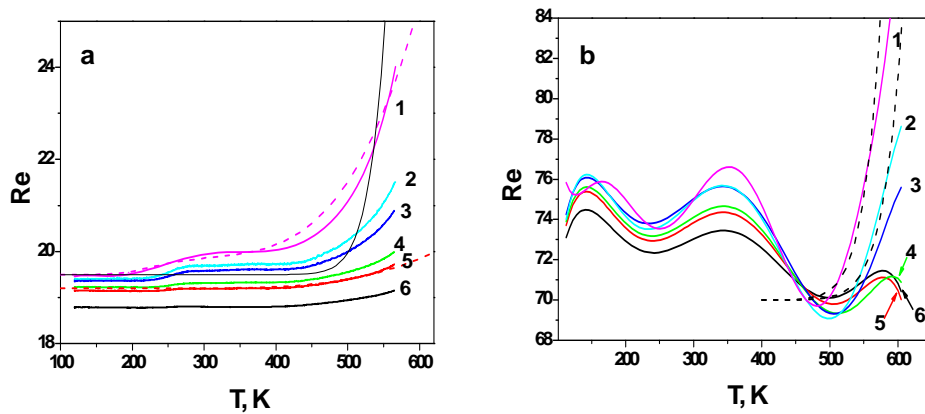


Рис. 1. Температурная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$: *a* – $x = 0,1$; кривая 1 соответствует 1 кГц; 2 – 5 кГц; 3 – 10 кГц; 4 – 50 кГц; 5 – 100 кГц; 6 – 300 кГц; *b* – $x = 0,2$; кривая 1 соответствует 1 кГц; 2 – 5 кГц; 3 – 10 кГц; 4 – 50 кГц; 5 – 100 кГц; 6 – 300 кГц. Пунктирные линии соответствуют теоретическим расчетам в модели Дебая (1.1)

Fig. 1. Temperature dependence of the real part of the dielectric permittivity $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$: *a* – $x = 0.1$; curve 1 corresponds to 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz; 6 – 300 kHz; *b* – $x = 0.2$, curve 1 corresponds to 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz; 6 – 300 kHz. Dashed lines correspond to the theoretical calculations in the Debye model (1.1)

Температурные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Im}(T)$ для $x = 0,1$ (рис. 2, *a*) также имеют аномалию в виде широких максимумов диэлектрических потерь в этой области температур. Диэлектрическую восприимчивость опишем в модели Дебая:

$$\text{Re}(\epsilon) = \epsilon_0 + A / (1 + (\omega\tau_1)^2) + B / (1 + (\omega\tau_2)^2), \quad (1.1)$$

$$\text{Im}(\epsilon) = A\omega\tau_1 / (1 + (\omega\tau_1)^2) + B\omega\tau_2 / (1 + (\omega\tau_2)^2), \quad (1.2)$$

где $\tau_{1,2} = \tau_{01,2} \exp(-\Delta E_{1,2} / kT)$ – время релаксации; ΔE – энергия активации. Подгонка к экспериментальным данным дает две энергии $\Delta E_1 = 1700$ К и $\Delta E_2 = 6400$ К.

С увеличением концентрации ионов железа до $x = 0,2$ меняется вид кривых диэлектрической проницаемости. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 2, *b*) имеет максимум при $T = 140$ К, который подтверждает наличие структурного перехода в триклинную симметрию [17]. Структурный фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ переход для $x = 0,2$ смещается в сторону меньших температур до $T = 350$ К. Диэлектрические потери в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ с $x = 0,2$

(рис. 2, б) максимальны в этой области температур, интенсивность которых уменьшается с ростом частоты. Эти экспериментальные результаты согласуются со смягчением ИК мод, аномалиями на кривых температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения и затухания звука [17]. В β -фазе происходит переход с потерей центра инверсии при 640 К, который также проявляется в аномальном росте диэлектрической проницаемости и описывается в модели Дебая.

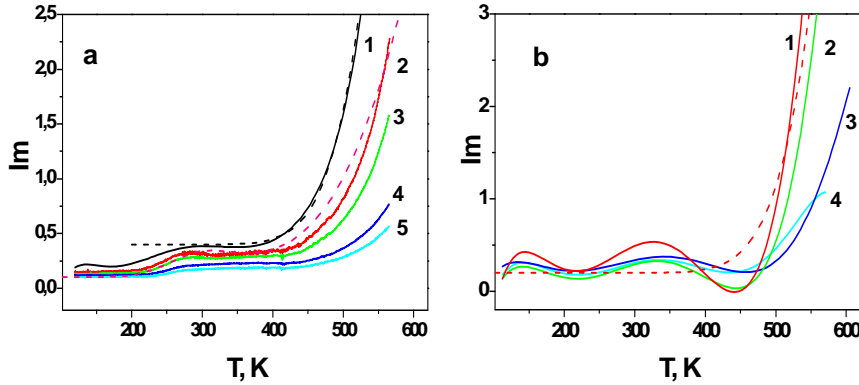


Рис. 2. Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$:
 а – $x = 0,1$; кривая 1 соответствует 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz;
 б – $x = 0,2$; кривая 1 соответствует 5 kHz; 2 – 10 kHz; 3 – 50 kHz; 4 – 100 kHz.
 Пунктирные линии соответствуют теоретическим расчетам в модели Дебая (1.2)

Fig. 2. Temperature dependence of the imaginary part of $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ dielectric constant:
 а – $x = 0,1$, curve 1 corresponds to 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz;
 б – $x = 0,2$; curve 1 corresponds to 5 kHz; 2 – 10 kHz; 3 – 50 kHz; 4 – 100 kHz.
 Dashed lines correspond to the theoretical calculations in the Debye model (1.2)

На частоте 300 kHz мнимая часть диэлектрической проницаемости слабо зависит от температуры для $x = 0,2$. Это связано с электронной миграционной поляризацией, которая обусловлена межзеренными границами в поликристаллическом образце. Электроны делокализуются в некоторой области (на межзеренных границах) и с ростом температуры радиус локализации электронов и поляризация увеличиваются.

2. Импеданс

Импедансная спектроскопия позволяет оценить емкостной и индуктивный вклад носителей тока в образцах [24–26]. Импеданс рассчитан по формуле $Z^2 = R^2 + X^2$, где R – активное сопротивление; X – реактивное сопротивление, которое имеет емкостную $X_C = 1 / \omega C$ и индуктивную $X_L = \omega L$ составляющие. Температурные зависимости нормированного реактивного сопротивления $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0,1$ и $0,2$ представлены на рис. 3. Температуры скачка мнимой части импеданса $\text{Im}(Z) / \text{Im}(Z(T = 80 \text{ K}))$ на 6–8 % при 220 К для $x = 0,1$ и изменение g-фактора совпадают (рис. 3, а). При температуре $T = 215 \text{ K}$ величина g-фактора увеличилась на 1 % (вставка, рис. 3, а) и ширина линии ЭПР резко возрастет с понижением температуры [18].

Отличие температурного поведения реактивного сопротивления $X_{L,C}$ от емкостного X_C (рис. 3, а) указывает на индуктивный вклад, который дает информацию о динамической магнитной восприимчивости $\chi(\omega)$. Так индуктивность (L) пропорциональна магнитной проницаемости (μ), $L \sim \mu = 1 + \chi$ и $\Delta X_L = \chi_\omega(T) - \chi_\omega(T = 80 \text{ K})$. Для $x = 0,1$ емкостное сопротивление практически не зависит от температуры на высоких частотах. При последовательном соединении X_L и X_C изменение реактивного сопротивления $\Delta X_{L,C} = X_L(T) - X_C(T) - X_L(T = 80 \text{ K}) - X_C(T = 80 \text{ K}) = X_L(T) - X_L(T = 80 \text{ K}) = \chi_\omega(T) - \chi_\omega(T = 80 \text{ K})$ вызвано ростом динамической магнитной восприимчивости в результате появления электронов на поверхности Ферми и парамагнитного вклада. Паулевская восприимчивость не зависит от температуры, что качественно согласуется с экспе-

риментальными данными. Скачок в реактивном сопротивлении при 360 К вызван увеличением концентрации электронов на поверхности Ферми на один процент.

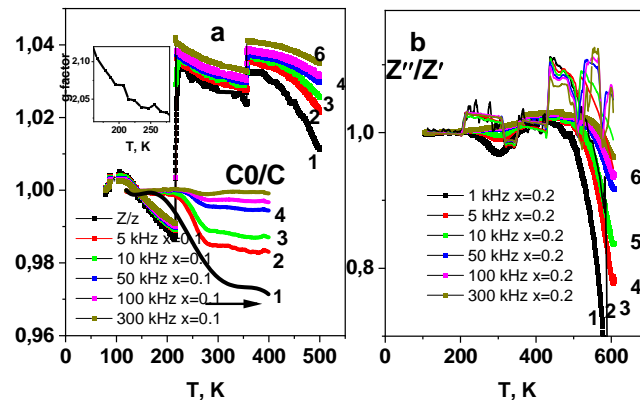


Рис. 3. Температурная зависимость приведенного импеданса и приведенной емкости $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$: $a - x = 0,1$; кривая 1 соответствует 1 кГц; 2 – 5 кГц; 3 – 10 кГц; 4 – 50 кГц; 5 – 100 кГц; 6 – 300 кГц.

На вставке приведена температурная зависимость g -фактора для $x = 0,1$; $b - x = 0,2$; кривая 1 соответствует 1 кГц; 2 – 5 кГц; 3 – 10 кГц; 4 – 50 кГц; 5 – 100 кГц; 6 – 300 кГц

Fig. 3. Temperature dependence of reduced impedance and reduced capacity $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$: $a - x = 0.1$, curve 1 corresponds to 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz; 6 – 300 kHz; the insert shows the temperature dependence of the g -factor for $x = 0.1$; $b - x = 0.2$; curve 1 corresponds to 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz; 6 – 300 kHz

На температурной зависимости импеданса $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0,2$ имеется аномалия в виде минимума Z''/Z' ($T = 80$ К) в окрестности $T_{\min} = 310$ К, которая уменьшается с увеличением частоты на 2 порядка. Температура T_{\min} практически не зависит от частоты. Уменьшение импеданса в интервале 260–310 К происходит за счет индуктивного сопротивления, так как емкостное сопротивление практически не зависит от температуры в этом интервале. Локализация электронов в этой области температур приводит к уменьшению концентрации электронов на поверхности Ферми и к уменьшению вклада в парамагнитную восприимчивость $X_{(L,C)} = \chi_{\omega}(T) - \chi_{\omega}(T = 80 \text{ К}) \sim -0,03$. Это подтверждается наличием широкого максимума на температурной зависимости активного сопротивления (рис. 4, б) при 260–340 К. Нагрев до 400 К снова приводит к локализации носителей заряда, росту емкости, независимости сопротивления от температуры и уменьшения парамагнитного вклада электронов в магнитную восприимчивость. Такое необычное температурное поведение импеданса связано с наличием полиморфных переходов [27–28], сосуществования кристаллических доменов с разными фазами, в которых локализуются носители тока [29–30].

При замещении ионов олова железом, $\alpha \rightarrow \beta$ переход растягивается по температуре. Так, на температурной зависимости коэффициента затухания звука $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0,2$ имеются аномалии при $T = 350$ и 400 К, которые согласуются с аномалиями на температурной зависимости коэффициента теплового расширения образца в интервале 320–380 К. Часть доменов, содержащих ионы железа, начинают переходить в β -фазу при $T = 350$ К [17]. Выше 460 К уменьшение импеданса в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0,1$ и 0,2 обусловлено ростом емкости в результате релаксационной проводимости.

Температурные зависимости сопротивления на переменном токе $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0,1$ и 0,2 приведены на рис. 4 для ряда частот от 1 до 300 кГц. Активное сопротивление для $x = 0,1$ имеет небольшие скачки при температуре $T = 220$ К и для $x = 0,2$ широкий максимум в интервале 260–360 К (рис. 4, б). Этот аномальный участок $R(T)$ коррелирует с широким максимумом в температурной зависимости диэлектрической проницаемости, который мы связываем с поэтапным переходом соединения в β -фазу. В этом же интервале температур наблюдается смягчение ИК моды на частоте 510–540 см^{-1} , отвечающие за растягивающие колебания Bi-O -связи [17].

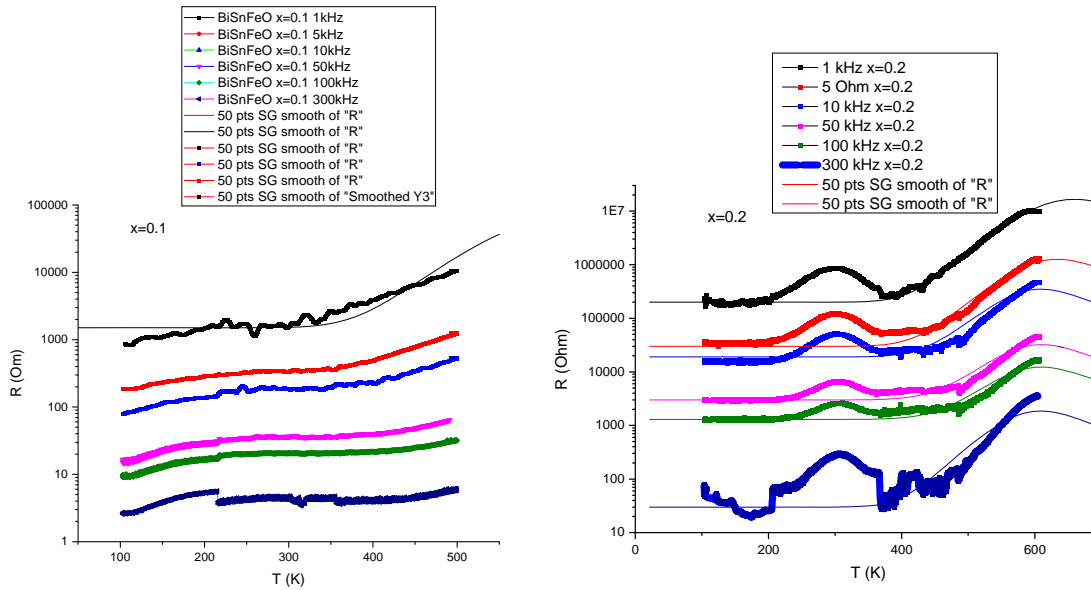


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления на переменном токе $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$: $a - x = 0,1$; кривая 1 соответствует 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz; 6 – 300 kHz; $b - x = 0,2$; кривая 1 соответствует 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz; 6 – 300 kHz. Сплошные линии соответствуют теоретическим расчетам (2.1)

Fig. 4. Temperature dependence of the resistance at alternating current $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$: $a - x = 0.1$; curve 1 corresponds to 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz; 6 – 300 kHz; $b - x = 0.2$; curve 1 corresponds to 1 kHz; 2 – 5 kHz; 3 – 10 kHz; 4 – 50 kHz; 5 – 100 kHz; 6 – 300 kHz. Solid lines correspond to theoretical calculations

В области высоких температур сопротивление на переменном токе резко возрастает для двух концентраций. Активное сопротивление характеризует поглощение электромагнитного излучения, и его можно описать в модели Дебая:

$$\text{Re}(Z) = A \omega \tau / (1 + (\omega \tau)^2), \quad (2.1)$$

где время релаксации описывается законом Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E / kT)$ с $\Delta E = 6400$ К. Максимум поглощения достигается в области фазового перехода с потерей центра инверсии, что подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), выполненными для соединений $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0 - 0,1$. ДСК обнаруживают размазанные экзо- и эндоэффекты в районе 600 и 646 К [19]. Модель Дебая удовлетворительно описывает температурную зависимость сопротивления выше 400 К. Максимумы на теоретических кривых при $T > 600$ К связаны с фазовым переходом с потерей центра инверсии, T_{max} увеличивается с ростом частоты [17].

Заключение

В пиростаннате висмута $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$, $x = 0,1$ изменение g-фактора при 220 К связано с индуктивным вкладом электронов в импеданс и ростом Паулевского вклада в парамагнитную восприимчивость. Аномалия в диэлектрической проницаемости при 280 К связана с локализацией носителей тока. Выше этой температуры проводимость имеет активационный характер. В окрестности 360 К найден растянутый $\alpha \rightarrow \beta$ переход с сосуществованием фаз, который сопровождается ростом динамической парамагнитной восприимчивости. В $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{O}_7$ обнаружен индуктивный вклад в импеданс в окрестности смены типа проводимости с туннельного на активационный тип и в орторомбической β -фазе.

Библиографические ссылки

1. Polymorphism in $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ / R. D. Shannon, J. D. Bierlein, J. L. Gillson et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1980. Vol. 41, Is. 2. P. 117–122.
2. Ferroelectricity in oxides of fluorite structure / Cook W. R., J. r. and Jaffe H. // *Phys. Rev.* 1952. Vol. 88. P. 1426.
3. Colossal magnetoresistance without $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ double exchange in the stoichiometric pyrochlore $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ / M. A. Subramanian, B. H. Toby, A. P. Ramirez et al. // *Science*. 1996. Vol. 273, No. 5271. P. 81–84.
4. Electrical and Dielectrical Propeties of Gas- Sensor Resistive Type $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ / L. V. Udod, N. S. Maxim, S. S. Aplesnin, M. S. Molokeev // *Solid State Phenomena*. 2014. Vol. 215. P. 503–506.
5. The local structure and the nature of phase transitions in KNbO_3 / V. A. Shuvaeva, K. Yanagi, K. Yagi et al. // *Solid State Communications*. 1998. Vol. 106, No. 6. P. 335–339.
6. Crystal structure of the electric-field-induced ferroelectric phase of NaNbO_3 / V. A. Shuvaeva, M. Yu. Antipin, S. V. Lindeman et al. // *Ferroelectrics*. 1993. Vol. 141. P. 307–311.
7. Modulated phases in NaNbO_3 : Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations / Yu. I. Yuzyuk, P. Simon, E. Gagarina et al. // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2005. Vol. 17, No. 33. P. 4977–4990.
8. Nano-scale chemical and structural segregation induced in surface layer of NaNbO_3 crystals with thermal treatment at oxidising conditions studied by XPS, AFM, XRD, and electric properties tests / A. Molak, M. Pawelczyk, J. Kubacki, K. Szot // *Phase Transit*. 2009. Vol. 82, Is. 9. P. 662–682.
9. Macutkevic J., Molak A., Banys J. Dielectric Properties of NaNbO_3 / *Ceramics // Ferroelectrics*. 2015. Vol. 479. P. 48–55.
10. Gardner J. S., Gingras M. J. P., Greedan J. E. Magnetic pyrochlore oxides // *Rev. Mod. Phys.* 2010. Vol. 82, No. 1. P. 53–107.
11. Кислородно-ионные проводники на основе замещенных молибдатов висмута с колончатыми структурными фрагментами / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова и др. // *Электрохимия* 2013. Т. 49, No. 7. С. 738–744.
12. Band-engineering bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis / S. Murugesan, M. N. Huda, Y. Yan et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2010. Vol. 114. P. 10598–10605.
13. $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$: Structure, IR spectra, and dielectric properties / S. S. Aplesnin, L. V. Udod, M. N. Sitnikov, N. P. Shestakov // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. P. 5177–5183.
14. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N. Electronic transition, ferroelectric and thermoelectric properties of bismuth pyrostannate $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_2\text{O}$ // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 1614–1620.
15. Dipole glass in chromium-substituted bismuth pyrostannate / S. S. Aplesnin, L. V. Udod, M. N. Sitnikov et al. // *Mater. Res. Express*. 2018. Vol. 5. P. 115202.
16. Магнитные диэлектрические и транспортные свойства пиростанната висмута $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ / С. С. Аплеснин, Л. В. Удод, М. Н. Ситников и др. // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59, вып. 11. С. 2246–2251.
17. Phase transitions in bismuth pyrostannate upon substitution of tin by iron ions / L. V. Udod, S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 804. P. 281–287.
18. Magnetodielectric Effect and Spin State of Iron Ions in Substituted Bismuth Pyrostannate / L. V. Udod, S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov et al. // *Eur. Pphy. J. Plus*. 2020. Vol. 135. P. 776.
19. Dielectric and electrical properties of polymorphic bismuth pyrostannate $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ / L. V. Udod, S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, M. S. Molokeev // *Physics of the Solid State*. 2014. Vol. 56, Is. 7. P. 1315–1319.
20. Magnetic, dielectric, and transport properties of bismuth pyrostannate $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ / S. S. Aplesnin, L. V. Udod, M. N. Sitnikov et al. // *Physics of the Solid State*. 2017. Vol. 59, Is. 11. P. 2268–2273.

21. Enhancement of the magnetocapacitance effect in an external electric field in La_xBi_{1-x}FeO₃ films / S. S. Aplesnin, V. V. Kretinin, A. M. Panasevich, K. I. Yanushkevich // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2015. Vol. 121, Is. 3. P. 422–428.
22. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N. Magnetocapacitance effect in Gd_xMn_{1-x}S // *Physics of the Solid State* 2016. Vol. 58, Is. 6. P. 1148–1153.
23. Influence of cation substitution on dielectric and electric properties of bismuth stannates Bi₂Sn_{1.9}Me_{0.1}O₇ (Me = Cr, Mn) / S. S. Aplesnin, L. V. Udod, Y. Y. Loginov et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 467, Is. 1. P. 012014.
24. Magnetoresistance, magnetoimpedance, magnetothermopower, and photoconductivity in silver-doped manganese sulfides / O. B. Romanova, S. S. Aplesnin, L. V. Udod et al. // *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 125, Is. 17. P. 175706.
25. Influence of Induced Electrical Polarization on the Magnetoresistance and Magnetoimpedance in the Spin-Disordered Tm_xMn_{1-x}S Solid Solution / S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, A. M. Kharkov et al. // *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. 2019. Vol. 256, Is. 10. P. 1900043.
26. Magnetoimpedance and magnetocapacitance of anion-substituted manganese chalcogenides / S. S. Aplesnin, O. B. Romanova, V. V. Korolev et al. // *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 121, Is. 7. P. 075701 .
27. Polymorphism in MnSe_{1-x}Te_x thin-films / O. B. Romanova, S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov et al. // *Solid State Communications*. 2019. Vol. 287. P. 72–76.
28. Корреляция магнитных и транспортных свойств с полиморфными переходами в пиро-статанате висмута Bi₂(Sn_{1-x}Cr_x)₂O₇ / С. С. Аплеснин, Л. В. Удод, М. Н. Ситников и др. // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57, вып. 8. С. 1590–1595 .
29. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N. Electronic transition, ferroelectric and thermoelectric properties of bismuth pyrostannate Bi₂(Sn_{0.85}Cr_{0.15})₂O₇ // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, Is. 2. P. 1614–1620.
30. Mott N. F., Davis E. F. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford, 1971.

References

1. Shannon R. D., Bierlein J. D., Gillson J. L., Jones G. A., Sleight A. W. Polymorphism in Bi₂Sn₂O₇. *J. Phys. Chem. Solids*. 1980, Vol. 41, Is. 2, P. 117–122.
2. Cook W. R., J. r. and Jaffe H. Ferroelectricity in oxides of fluorite structure. *Phys. Rev.* 1952, Vol. 88, P. 1426.
3. Subramanian M. A., Toby B. H., Ramirez A. P., Marshall W. J., Sleight A. W., Kwei G. H. Colossal magnetoresistance without Mn³⁺/Mn⁴⁺ double exchange in the stoichiometric pyrochlore Ti₂Mn₂O₇. *Science*. 1996, Vol. 273, No. 5271, P. 81–84.
4. Udod L. V., Maxim N. S., Aplesnin S. S., Molochev M. S. Electrical and Dielectrical Properties of Gas- Sensor Resistive Type Bi₂Sn₂O₇. *Solid State Phenomena*. 2014, Vol. 215, P. 503–506.
5. Shuvaeva V. A., Yanagi K., Yagi K., Sakaue K., Terauchi H. The local structure and the nature of phase transitions in KNbO₃. *Solid State Communications*. 1998, Vol. 106, No. 6, P. 335–339.
6. Shuvaeva V. A., Antipin M. Yu., Lindeman S. V. et al. Crystal structure of the electric-field-induced ferroelectric phase of NaNbO₃. *Ferroelectrics*. 1993, Vol. 141, P. 307–311.
7. Yuzyuk Yu. I., Simon P., Gagarina E., Hennem L., Thiaudière D., Torgashev V. I., Raevskaya S. I., Raevskii I. P., Reznitchenko L. A., Sauvajol J. L. Modulated phases in NaNbO₃: Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2005, Vol. 17, No. 33, 4977-4990.
8. Molak A., Pawelczyk M., Kubacki J., Szot K. Nano-scale chemical and structural segregation induced in surface layer of NaNbO₃ crystals with thermal treatment at oxidising conditions studied by XPS, AFM, XRD, and electric properties tests. *Phase Transit*. 2009, Vol. 82, Is. 9, P. 662–682.
9. Macutkevicius J., Molak A., Banys J. Dielectric Properties of NaNbO₃ Ceramics. *Ferroelectrics*. 2015, Vol. 479, P. 48–55.

10. Gardner J. S., Gingras M. J. P., Greedan J. E. Magnetic pyrochlore oxides. *Rev. Mod. Phys.* 2010, Vol. 82, No. 1, P. 53–107.
11. Mikhaylovskaya Z. A., Buyanova E. S., Petrova S. A. et al. [Oxygen-ion conductors based on substituted bismuth molybdates with columnar structural fragments]. *Elektrokhimiya*. 2013, Vol. 49, No. 7, P. 738–744 (In Russ.).
12. Murugesan S., Huda M. N., Yan Y., Al-Jassim M. M., Subramanian V. R. Band-engineering bismuth titanate pyrochlores for visible light photocatalysis. *J. Phys. Chem. Solids*. 2010, Vol. 114, P. 10598–10605.
13. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N., Shestakov N. P. $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$: Structure, IR spectra, and dielectric properties. *Ceramics International*. 2016, Vol. 42, P. 5177–5183.
14. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N. Electronic transition, ferroelectric and thermoelectric properties of bismuth pyrostannate $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_2\text{O}_7$. *Ceramics International*. 2018, Vol. 44, P. 1614–1620.
15. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N., Kretinin V. V., Molokeev M. S., Mironova-Ulmane N. Dipole glass in chromium-substituted bismuth pyrostannate. *Mater. Res. Express*. 2018, Vol. 5, P. 115–202.
16. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N., Molokeev M. S., Tarasova L. S., Yanushkevich K. I. [Magnetic dielectric and transport properties of Bismuth pyrostannate $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$]. *Fizika tverdogo tela*. 2017, Vol. 59, Is. 11, P. 2246–2251 (In Russ.).
17. Udod L. V., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Romanova O. B., Molokeev M. N. Phase transitions in bismuth pyrostannate upon substitution of tin by iron ions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, Vol. 804, P. 281–287.
18. Udod L. V., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Romanova O. B., Bayukov O. A., Vorotinov A. M., Velikanov D. A., Patrino G. S. Magnetodielectric Effect and Spin State of Iron Ions in Substituted Bismuth Pyrostannate. *Eur. Phys. J. Plus*. 2020, Vol 135, P. 776.
19. Udod L. V., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Molokeev M. S. Dielectric and electrical properties of polymorphic bismuth pyrostannate $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Physics of the Solid State*. 2014, Vol. 56, Is.7, P. 1315–1319.
20. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N., Molokeev M. S., Tarasova L. S., Yanushkevich K. I. Magnetic, dielectric, and transport properties of bismuth pyrostannate $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$. *Physics of the Solid State*. 2017, Vol. 59, Is. 11, P. 2268–2273.
21. Aplesnin S. S., Kretinin V. V., Panasevich A. M., Yanushkevich K. I. Enhancement of the magnetocapacitance effect in an external electric field in $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ films. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2015, Vol. 121, Is. 3, P. 422–428.
22. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N. Magnetocapacitance effect in $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$. *Physics of the Solid State*. 2016, Vol. 58, Is. 6, P. 1148–1153.
23. Aplesnin S. S., Udod L. V., Loginov Y. Y., Kretinin V. V., Masyugin A. N. Influence of cation substitution on dielectric and electric properties of bismuth stannates $\text{Bi}_2\text{Sn}_{1.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_7$ (Me = Cr, Mn). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, Vol. 467, Is. 1, P. 012014.
24. Romanova O. B., Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N., Kretinin V. V., Yanushkevich, K. I., Velikanov D. A. Magnetoresistance, magnetoimpedance, magnetothermopower, and photoconductivity in silver-doped manganese sulfides. *Journal of Applied Physics*. 2019, Vol. 125, Is. 17, P. 175706.
25. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Kharkov A. M., Masyugin A. N., Kretinin V. V., Fisenko O. B., Gorev M. V. Influence of Induced Electrical Polarization on the Magnetoresistance and Magnetoimpedance in the Spin-Disordered $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ Solid Solution. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. 2019, Vol. 256, Is. 10, P. 1900043.
26. Aplesnin S. S., Romanova O. B., Korolev V. V., Sitnikov M. N., Yanushkevich K. I. Magnetoimpedance and magnetocapacitance of anion-substituted manganese chalcogenides. *Journal of Applied Physics*. 2017, Vol. 121, Is. 7, P. 075701.

27. Romanova O. B., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Kharkov A. M., Masyugin A. N., Yanushkevich K. I. Polymorphism in $MnSe_{1-x}Te_x$ thin-films. *Solid State Communications*. 2019, Vol. 287, P. 72–76.
28. Aplesnin S. C., Udod L. V., Sitnikov M. N., Eremin E. V., Molokeev M. S., Tarasova L. S., Yanushkevich K. I., Galyas A. I. [Correlation of magnetic and transport properties with polymorphic transitions in bismuth pyrostannate]. *Fizika tverdogo tela*. 2015, Vol. 57, Is. 8, P. 1590–1595 (In Russ.).
29. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N. Electronic transition, ferroelectric and thermoelectric properties of bismuth pyrostannate $Bi_2(Sn_{0.85}Cr_{0.15})_2O_7$. *Ceramics International*. 2018, Vol. 44, Is. 2, P. 1614–1620.
30. Mott N. F., Davis E. F. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford, 1971.

© Удод Л. В., Аплеснин С. С., Абдельбаки Х., Коновалов С. О., 2022

Удод Любовь Викторовна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики; Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КИЦ СО РАН. E-mail: luba@iph.krasn.ru.

Аплеснин Сергей Степанович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики; Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КИЦ СО РАН; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: aplesnin@sibsau.ru.

Абдельбаки Хишем – аспирант кафедры физики; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: abdel.hichem@outlook.fr.

Коновалов Степан Олегович – аспирант кафедры; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: oleg@yandex.ru.

Udod Lyubov Viktorovna – Cand. Sc., Associate Professor of the Department of Physics; Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS. E-mail: luba@iph.krasn.ru.

Aplesnin Sergey Stepanovich – Dr. Sc., Professor of the Department of Physics Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: aplesnin@sibsau.ru.

Abdelbaki Hishem – post-graduate student of the Department of Physics; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: abdel.hichem@outlook.fr.

Konovalev Stepan Olegovich – post-graduate student of the department; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: oleg@yandex.ru.
