

02

## Смягчение решеточных мод в области структурных фазовых переходов в композите $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

© Л.В. Удод<sup>1,2</sup>, С.С. Аплеснин<sup>1,2</sup>, М.Н. Ситников<sup>2</sup>, О.Б. Романова<sup>1</sup>, Х. Абдельбаки<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики имени Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия<sup>2</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 660037 Красноярск, Россия

e-mail: luba@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

В окончательной редакции 25.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Методом твердофазного синтеза получено композитное соединение  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с соотношением 91%/9%. Взаимное влияние двух различных кристаллических структур на структурные переходы изучено с помощью рентгенографии, ИК спектроскопии и коэффициента затухания звука. ИК спектры поглощения исследовались в температурном диапазоне 80–500 К и интервале частот 350–7000  $\text{cm}^{-1}$ . Определены типы колебаний фоннных мод. Установлено влияние матрицы  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  на фоннные моды колебаний муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в виде сдвига частоты  $\omega = 634 \text{ cm}^{-1}$ , расщепления моды  $\omega = 574 \text{ cm}^{-1}$  и исчезновения моды на частоте  $\omega = 812 \text{ cm}^{-1}$ . В областях фазовых переходов  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  найдено смягчение мод ИК спектров. Исследованы особенности температурной зависимости коэффициента затухания звука и дана их интерпретация.

**Ключевые слова:** композитное соединение  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , фазовые переходы, ИК спектры поглощения, фоннные моды, затухание звука.

DOI: 10.21883/OS.2023.08.56297.4716-23

### Введение

В последнее время в физике конденсированного состояния выделилось направление, касающееся исследования многофазных систем, состоящих из соединений с разным типом кристаллических структур и магнитного порядка [1,2]. Большинство однофазных материалов имеет ограниченную область применимости. Расширить функциональные возможности материалов можно на основе композитов. Сочетание нескольких фаз может дать желаемое свойство, такое как комбинация пьезомагнитной и пьезоэлектрической или магнитоэлектрической и пьезоэлектрической фаз [3]. Такие соединения проявляют ряд интересных свойств. Когда в состав композита входят  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и шпинельные магнитные материалы, такие как  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [4],  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [5],  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [6], они могут значительно улучшить магнитные свойства. Магнитоэлектрические свойства улучшаются добавлением  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в состав  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Так как  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  имеет высокие магнитоэлектрические свойства, напряжение будет создаваться внешним полем. Создаваемое напряжение переносится на фазу  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , следовательно, возникают пьезоэлектрические свойства  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и электрическая поляризация. Увеличение намагниченности и поляризации связано с взаимным влиянием двух структур композита  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [6]. В соединении  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с ферритом бария в качестве магнитотвердого материала  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  увеличивается намагниченность насыщения и остаточ-

ная намагниченность за счет повышенного содержания  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Значительно увеличивается коэрцитивная сила, даже больше, чем у чистого  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [7]. Намагниченность композита  $x\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{BiFeO}_3$  сильно увеличивается с добавлением концентрации феррита цинка. Составы с  $x = 0.3$  и  $0.4$  показывают насыщенные петли магнитного гистерезиса с очень малой коэрцитивной силой. Аномалия вокруг  $T_N$  указывает на магнитоэлектрическую природу композита [8]. Нанокompозиты, имеющие в своем составе ортоферрит висмута  $\text{BiFeO}_3$  и муллитоподобный феррит  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , демонстрируют увеличение магнитных характеристик по сравнению с чистыми нанокompозитами. Это осуществляется за счет обменных взаимодействий на границах раздела двух фаз, ферромагнитного  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и антиферромагнитного  $\text{BiFeO}_3$  [1,2,9]. Системы, состоящие из оксидов, таких как  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , проявляют сильную связь сегнетоэлектрических и антиферромагнитных свойств [10].

Сегнетоэлектричество реализуется в материалах с отсутствующим центром инверсии. К нецентросимметричной кристаллической структуре относится пиростаннат висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . При комнатной температуре он принадлежит к моноклинной структуре ( $\alpha$ -фазе) с пространственной группой  $P1c1$  [11–13]. Замещение ионов  $\text{Sn}^{4+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  не меняет пространственную группу симметрии элементарной ячейки. Согласно мессбауэровским и ЭПР исследованиям, ионы железа в кристаллической структуре пирохлора  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ,

$x = 0.1, 0.2$ , занимают две неэквивалентные октаэдрические позиции и находятся в высокоспиновом состоянии [14,15]. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ,  $x = 0.1, 0.2$ , измеренные в магнитном поле 600 Ое, имеют парамагнитный вид. Парамагнитная температура Кюри резко увеличивается с ростом концентрации ионов железа от  $\Theta = -10$  К для  $x = 0.1$  до  $\Theta = -39.2$  К для  $x = 0.2$ . Для концентрации  $x = 0.2$  установлено уменьшение магнитного момента и антиферромагнитного обмена в области структурного фазового перехода от триклинной структуры к моноклинной с изменением анизотропии обмена при  $T = 140$  К. В пиростаннате висмута с  $x = 0.2$  обнаружено нелинейное поведение намагниченности в магнитных полях до 50 кОе в парамагнитном состоянии при температурах до 200 К, которое связывается с магнитоэлектрическим взаимодействием. Индуцируемая магнитным полем электрическая поляризация является четной функцией магнитного поля за исключением области структурного фазового перехода, где преобладает линейный магнитоэлектрический эффект [14,15].

Разнообразие функциональных физических свойств в пироклорных соединениях (таких как ферроэлектрические [16] и диэлектрические [17] свойства, сверхпроводимость [18,19], кислород-ионная проводимость [20], колоссальное магнитосопротивление [21], поглощение радиоактивного излучения [22], фотокатализ [23], пьезоэлектричество [24]) вызывает широкий интерес к этим соединениям. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомагнетиках (мультиферроиках), проявляющихся в виде магнитоэлектрических эффектов, дает возможность воздействовать электрическим полем на магнитные свойства. С другой стороны, магнитным полем можно менять электрические свойства соединений. Такие соединения нашли свое применение в современных устройствах для записи и считывания информации [25,26].

Феррит висмута  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  — важный функциональный материал, который применяется как газовый сенсор [27], относится к классу муллитоподобных мультиферроиков [28,29]. Он является парамагнетиком при комнатной температуре с орторомбической кристаллической структурой  $Pbam$  [30]. В структуре  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  имеется два различных положения четырех ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{3+}(1)$  — занимает октаэдрическую позицию  $\text{FeO}_6$ , а  $\text{Fe}^{3+}(2)$  — тетраэдрическую позицию  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  [31]. При  $T = 264 \pm 3$  К объемный  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  переходит в антиферромагнитное состояние. Магнитный момент на ионе  $\text{Fe}^{3+}$  составляет  $\mu = 4.95 \mu_B$  [32], по другим данным  $\mu = 3.9 - 4.0 \mu_B$  [33]. Магнитные свойства поликристаллического  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  зависят от способа получения и размера кристаллитов. Слабую намагниченность при комнатной температуре обнаруживает образец с размером кристаллитов 200–450 нм [34], синтезированный с использованием технологии ethylene diamine tetraacetic acid.

Поликристалл  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с микронным размером зерен, полученный плавлением, обнаруживает антиферромаг-

нитный фазовый переход при 250 К [35,36]. Поликристаллическая керамика  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с размером зерна менее 200 нм обнаруживает магнитный гистерезис при комнатной температуре, который при нагревании исчезает [37]. Критический размер зерна 50 нм, при котором появляется гистерезис намагниченности при комнатной температуре, обнаружен в соединении  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , полученном по технологии glycine combustion method [38].

Получение мультиферроичных свойств в железозамещенных пиростанатах висмута с дальним магнитным порядком является актуальной задачей, которая может быть успешно решена созданием композитных соединений. Композит  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  с небольшим содержанием (9%) муллита обнаруживает слабый ферромагнетизм [39]. Остаточная намагниченность  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в матрице  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  с дефицитом кислорода на порядок превышает намагниченность чистого поликристалла  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Магнитный гистерезис в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и отсутствие насыщения намагниченности связывается с муллитом. Для объяснения магнитных свойств предложена модель образования ферронов с перескоками электронов между подрешетками с примесных ионов двухвалентного железа с поглощением оптических фотонов. Магнитные свойства поликристаллического муллита зависят от размера зерна, что обуславливает предпосылки влияния на решеточные моды колебаний.

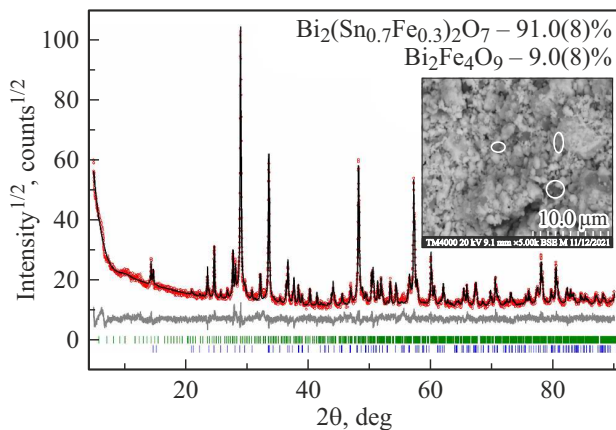
В мультиферроиках взаимодействие между магнитной и ферроэлектрической системами идет через кристаллическую решетку. Поэтому изучение кристаллической структуры важно для установления механизмов этого взаимодействия.

Целью настоящей работы является установление типов симметрии колебаний, смягчающихся в области структурного и магнитного переходов в композите  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и зависящих от размера частиц муллита.

## Эксперимент

Синтез композита  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  выполнен методом твердофазного синтеза с многократными тщательными и продолжительными промежуточными перетираниями до гомогенного состояния в этиловом спирте. В качестве исходных веществ использовались оксиды  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки „о.с.ч“. Запрессованная в таблетки исходная смесь оксидов помещалась в печь и выдерживалась при температурах от 700 до 950 °С в атмосфере воздуха, время выдержки составляло от 8 до 24 ч.

Порошковая рентгенограмма синтезированного соединения снята на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker при комнатной температуре. В эксперименте использовался линейный детектор VANTEC и Cu-K $\alpha$ -излучение. На рентгенограмме помимо основной моноклинной фазы  $Pc$ , соответствующей  $\alpha$ -фазе



**Рис. 1.** Разностная рентгенограмма  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . На вставке приведена микрофотография  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и выделены зерна  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в виде темных усеченных пластинок с неровными краями.

$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [40], обнаружены пики  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (весовая доля  $\sim 9\%$ ). Поэтому для уточнения методом Ритвельда использовались начальные структуры именно этих фаз. Однако координаты всех 176 атомов основной фазы  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  были фиксированы, поскольку их уточнение идет крайне нестабильно. Уточнение реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [41] и дало низкие R-факторы недостоверности (рис. 1).

Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  содержит 32 иона  $\text{Bi}^{3+}$ , 32 иона  $\text{Sn}^{4+}$  и 112 ионов  $\text{O}^{2-}$  в независимой части ячейки (рис. 2, b). Все ионы  $\text{Bi}^{3+}$  имеют в ближайшем окружении восемь ионов  $\text{O}^{2-}$  и формируют искаженные кубы, а  $\text{Sn}^{4+}$  окружены шестью ионами  $\text{O}^{2-}$  и формируют октаэдры, которые соединяются между собой вершинами.

Кристаллическая решетка  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  состоит из октаэдров  $\text{FeO}_6$ , расположенных параллельно оси  $c$ , связанных с двойными тетраэдрами  $\text{Fe}_2\text{O}_7$  (рис. 2, a) [39]. Ионы  $\text{Bi}^{3+}$  окружены восемью кислородными ионами с взаимно ортогональными короткими  $\text{BiO}_3$  и более длинными связями  $\text{BiO}_5$  [42].

Анализ микрофотографии композита  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  показал неравномерное распределение зерен  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (вставка на рис. 1), окруженных матрицей  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  [39]. Форма зерен  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  имеет вид пластинок темного цвета с усеченными углами и неровными краями. Средний размер зерна муллита в матрице пиростанната висмута составляет  $1 \mu\text{m}$  (рис. 2, c).

Следует отметить, что оптические и акустические исследования являются чувствительными к локальным искажениям структуры, поэтому выбранные методы позволяют получить информацию о структурных фазовых переходах в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Исследования  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  методом ИК спектроскопии поглощения выполнены на ИК фурье-спектрометре ФСМ 2202 со спектральным разрешением

$1 \text{ cm}^{-1}$  в температурном диапазоне 80–500 К и интервале частот 350–7000  $\text{cm}^{-1}$  на поликристаллическом образце в виде таблеток диаметром 13 мм в матрице КВр.

Акустические свойства измерялись непосредственно на таблетках двумя пьезодатчиками, приклеенными серебряной пастой к плоскостям таблетки. Один из которых являлся генератором, другой — приемником ультразвуковых волн. На пьезодатчик подавались прямоугольные импульсы длительностью 100 нс с частотой 1 МГц, толщина образца 0.4 см. Коэффициент затухания звуковой волны рассчитывался по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{U_1}{U_2} \right),$$

где  $U_1$  и  $U_2$  — амплитуды напряжения на генераторе и приемнике пьезодатчиков,  $d$  — толщина таблетки.

## ИК спектроскопия поглощения

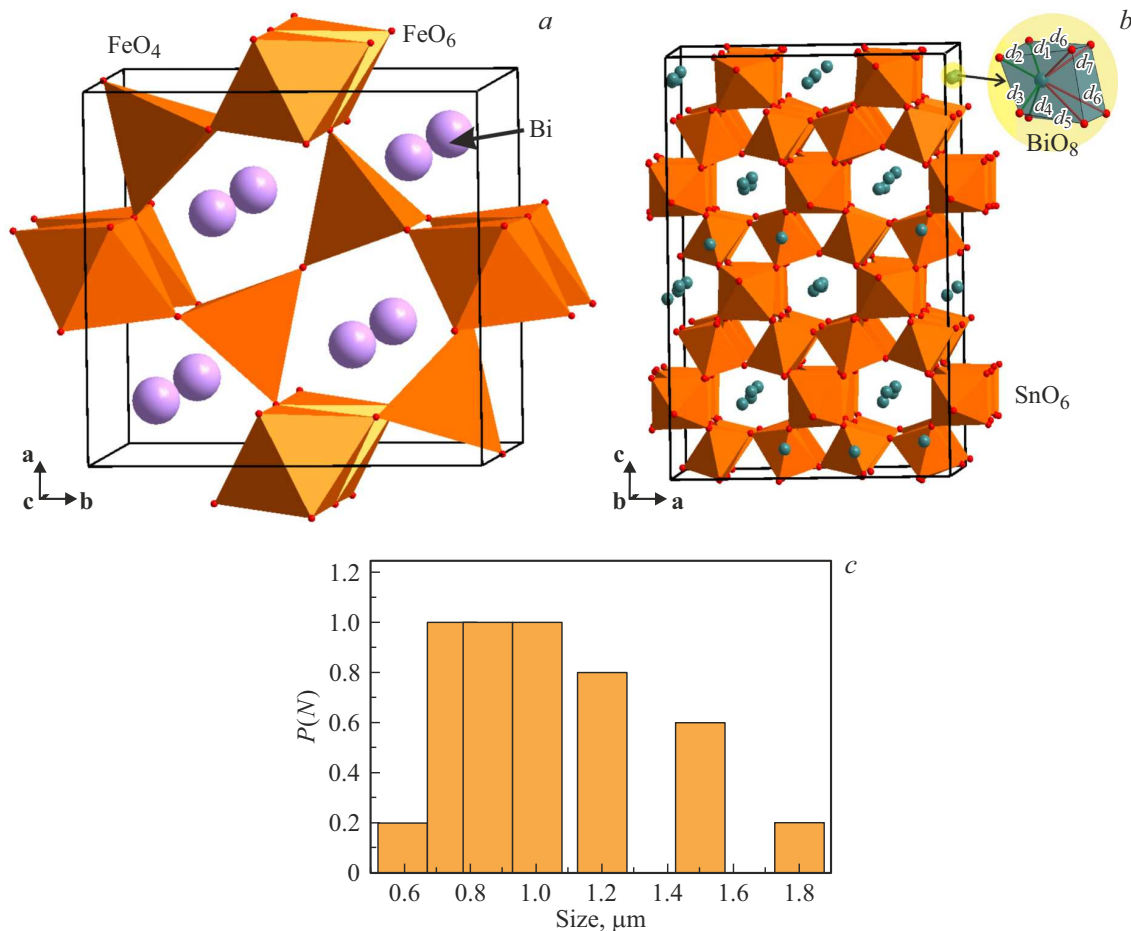
Согласно рентгенографическим исследованиям,  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  имеет пирохлорную структуру. Идеальная структура пирохлора описывается четырьмя наборами эквивалентных точек с позиционной симметрией  $D_{3d}$  для катионов А и В,  $C_{3v}$  для аниона О и  $T_d$  для  $\text{O}'$ . Теоретико-групповой анализ дает следующее распределение 25 оптических мод по неприводимым представлениям:

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + 4F_{2g}(\text{R}) + 7F_{1u}(\text{IR}) + (4F_{2u} + 2F_{1g} + 3A_{2u} + 3E_u).$$

Из них только 6 мод активны в спектрах комбинационного рассеяния (КР):  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $4F_{2g}$  и 7 мод  $7F_{1u}$  в ИК спектрах [43,44]. В ИК спектрах поглощения проявляются как валентные колебания кислорода, так и валентные колебания катионов А и В, а в КР-спектре идеального пирохлора наблюдаются исключительно колебательные моды кислородных атомов. Причем моды  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $3F_{2g}$  принято относить к колебаниям О-подрешетки, а  $F_{2g}$  — к колебаниям  $\text{O}'$ -подрешетки [44]. Так, в ИК спектрах поглощения  $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnTa}_{3/2}\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{3/2}\text{MgNb}_{3/2}\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{3/2}\text{MgTa}_{3/2}\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnNb}_{1.52}\text{O}_{6.92}$  были обнаружены полосы, частоты которых близки к наблюдаемым в нашей работе [45]. Теоретико-групповой анализ  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  включает 14 ИК активных мод  $B_{2u}$  (табл. 3 в [46]) и 42 раман-активные моды ( $12A_g + 12B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g}$ ) [31].

Структурное разупорядочение, наблюдаемое в кристаллических решетках висмутсодержащих пирохлоров, приводит к понижению позиционной симметрии атомов Вi и О, а также к нарушению правил отбора. Поэтому в спектре пиростанната висмута возможно появление дополнительных полос [44–47].

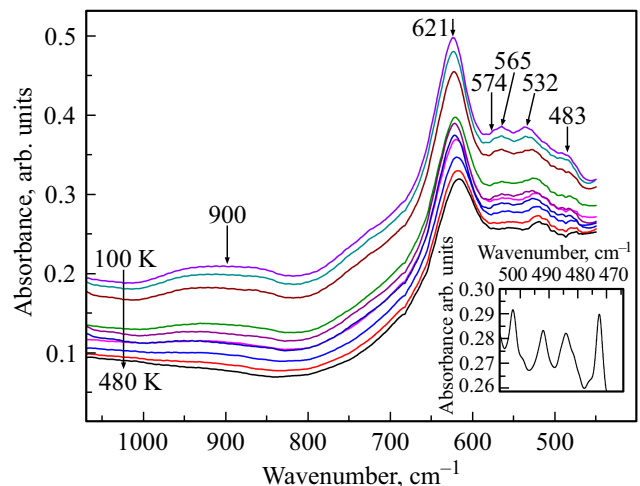
Спектры ИК поглощения  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в интервале частот 350–1100  $\text{cm}^{-1}$  изображены на рис. 3 для ряда температур. С ростом температуры наблюдается рост ширины линии ИК поглощения. Подобный



**Рис. 2.** (а) Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . (б) Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . (с) Распределение зерен  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в композите по размеру.

характер спектральной зависимости наблюдался для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$  [48]. Уширение линий поглощения может быть обусловлено структурным позиционным, ориентационным беспорядком и ангармонизмом колебаний. Ориентационный беспорядок был обнаружен в висмутсодержащих титанатах с пироклорной структурой, оксиде висмута и его производных [49]. Случайная ориентация электронных пар  $\text{A}-\text{O}-\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{A}'-\text{O}'-\text{Bi}^{3+}$  вызывает разброс частот колебаний и соответственно приводит к уширению спектра ИК поглощения.

ИК спектр  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  можно условно разделить на 4 участка в диапазонах частот 460–510, 510–580, 590–680, 800–1010  $\text{cm}^{-1}$  (таблица). В области частот 460–510  $\text{cm}^{-1}$  выделим четыре моды: 472, 483, 492 и 502  $\text{cm}^{-1}$ . Первая мода на частоте  $\omega = 472 \text{ cm}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям связи  $\text{Fe}-\text{O}$   $\text{FeO}_6$  муллита [50] и валентным колебаниям  $\text{Bi}-\text{O}'$  — связи в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  на частоте 473  $\text{cm}^{-1}$  [43]. Следующие три моды 483, 492 и 502  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $\text{Bi}-\text{O}'$  связи в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  (рис. 1, вставка слева). Линии с близкими частотами были обнаружены в кубических пироклорах  $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnTa}_{3/2}\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{3/2}\text{MgNb}_{3/2}\text{O}_7$ ,



**Рис. 3.** ИК спектр поглощения композита  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . На вставке показана мода в области частот  $\omega = 470 - 510 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{Bi}_{3/2}\text{MgTa}_{3/2}\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$  [45]. Линии с частотами  $\omega = 483, 492 \text{ cm}^{-1}$  относятся к валентным

Частоты в спектре ИК поглощения  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  при комнатной температуре

Частоты ИК мод $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , $\text{cm}^{-1}$	Частоты ИК мод $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , $\text{cm}^{-1}$ [50]	$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , $\text{cm}^{-1}$
472	471 Fe-O валентные колебания ( $\text{FeO}_6$ )	473 Bi-O' валентные колебания [43]
483		483 Bi-O' валентные колебания [51]
492		492 Bi-O' валентные колебания [51]
502		500 Bi-O' валентные колебания [43]
519		513 Bi-O валентные колебания [54]
527		532 O'-vacancy stretching [54]
565	570 Fe-O-Fe деформационные колебания ( $\text{FeO}_4$ )	
574	570 Fe-O-Fe деформационные колебания ( $\text{FeO}_4$ )	
622		625 Sn-O валентные колебания [43,58]
634	648 Fe-O валентные колебания ( $\text{FeO}_4$ )	
	812 Fe-O валентные колебания ( $\text{FeO}_4$ )	
900		825 „overtone or combination modes“ [51]

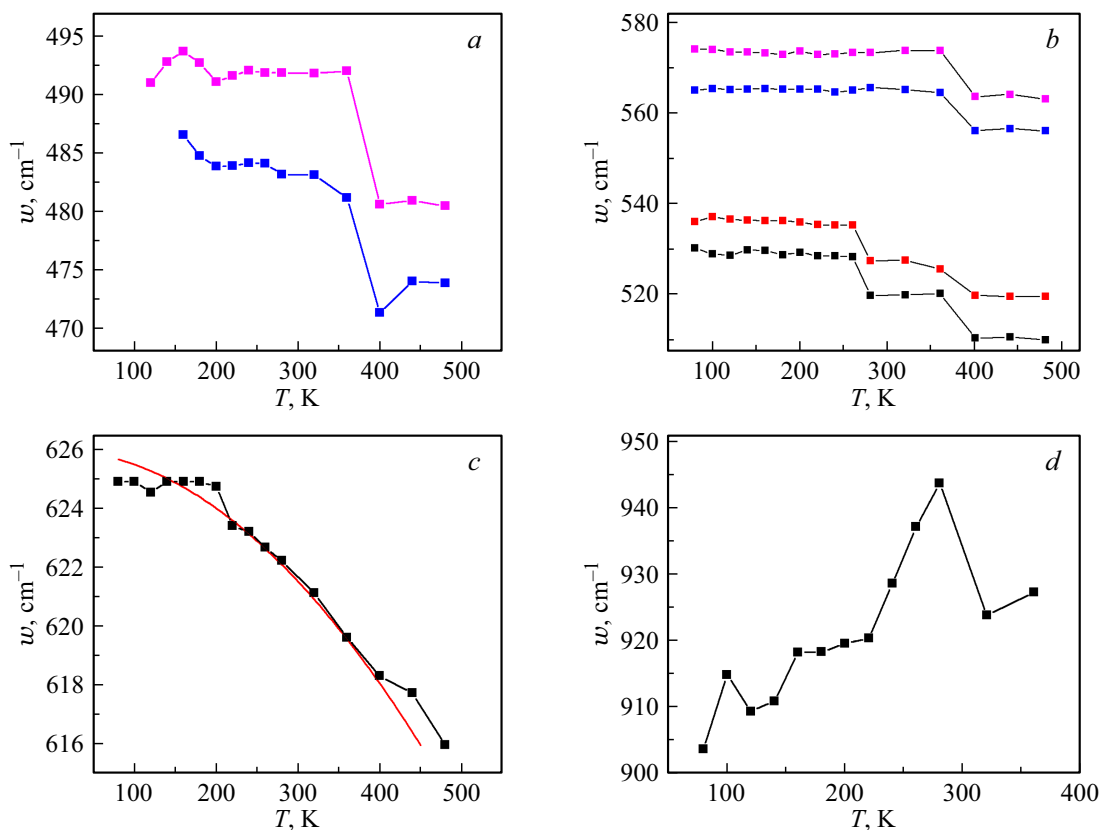
колебаниям Bi-O' [51]. В кристаллической структуре  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  ионы  $\text{Sn}^{4+}$  занимают неэквивалентные кристаллографические позиции [14,52].

Не все ионы олова замещаются железом. В результате образуются два типа кислородных октаэдров  $\text{SnO}_6$  и  $\text{FeO}_6$ . Атомная масса олова в два раза превышает атомную массу железа, что приводит к искажению октаэдров, содержащих  $\text{Fe}^{3+}$ . Как следствие, изменяются длины связей Bi-O'. Это ведет к появлению спектральных линий, не наблюдаемых ранее в пиростаннате висмута. Линия на частоте  $502\text{ cm}^{-1}$  близка с валентным колебаниями Bi-O'-связи в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [48,53]. В области структурных фазовых переходов в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  при температурах  $T = 160$  и  $400\text{ K}$  происходит смягчение частот на 8% (рис. 4, а). Смягчение этой линии в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  может быть вызвано искажением кислородного октаэдра в кристаллической решетке пиростанната висмута в результате допирования ионами железа.

Область частот  $510\text{--}580\text{ cm}^{-1}$  содержит две моды валентных колебаний (рис. 4, б), которые описываются двумя функциями Лоренца с максимумами при  $519$  и  $527\text{ cm}^{-1}$ . Линия на частоте  $\omega = 519\text{ cm}^{-1}$  близка по

частоте к линии  $\omega = 513\text{ cm}^{-1}$  [54] и относится к валентным колебаниям Bi-O. Частота второй линии близка к частоте линии с  $\omega = 532\text{ cm}^{-1}$  и соответствует O'-валентным колебаниям кислородной связи в пирохлорах, называемых O'-vacancy stretching ( $\text{A}_{1g}$ ) [53].

Особенностью сложных висмутовых пирохлоров является то, что благодаря наличию неподеленной электронной пары ион  $\text{Bi}^{3+}$  смещается из высокосимметричной позиции  $16d$ , занимаемой катионом А в „идеальной“ решетке пирохлора, перпендикулярно тройной оси в одну из шести низкосимметричных позиций  $96g$  ( $96h$ ) [55]. При этом происходит смещение O' и искажение структуры, называемое в литературе „displacive disorder“ [56]. Смещение атомов висмута приводит к повороту граней тетраэдров  $\text{Bi}_4\text{O}'$ , растягиванию связей А-O' вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  и смещению иона O' из высокосимметричной позиции  $8b$  вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  в одну из четырех низкосимметричных позиций  $32e$  [57]. При температуре  $260\text{ K}$  на частоте  $\omega = 527\text{ cm}^{-1}$ , по-видимому, происходит упорядочение O'-vacancy stretching, которое приводит к изменению электронной плотности на Bi-O'-связи.

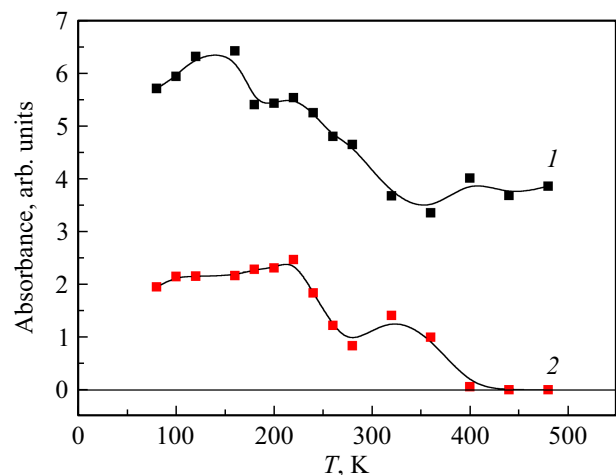


**Рис. 4.** Зависимости частот в спектре ИК поглощения композита  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  от температуры. Подробности в тексте.

В частотном диапазоне  $\omega = 560 - 590 \text{ cm}^{-1}$  ИК спектра поглощения  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  имеется мода, состоящая из двух спектральных линий  $565$  и  $574 \text{ cm}^{-1}$ , которые описываются функцией Лоренца (рис. 4, *b*). Эта мода ранее не наблюдалась в пироостаннате висмута. В  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  на частоте  $570 \text{ cm}^{-1}$  наблюдаются валентно-деформационные колебания связи Fe-O-Fe тетраэдров  $\text{FeO}_4$  [50]. Расщепление моды на две спектральные линии связано с взаимодействием двух кристаллических решеток в композите: *Pc* для  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$  и *Pbam* для  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Самая интенсивная полоса поглощения в ИК спектре  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в интервале частот  $590 - 680 \text{ cm}^{-1}$  с максимумом  $621 \text{ cm}^{-1}$  соответствует Sn-O валентным колебаниям кислородного  $\text{SnO}_6$ -октаэдра [43,58]. Подобное поведение моды в этой частотной области наблюдалось в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{O}_7$  [48]. В этой же области частот имеются валентные колебания Fe-O-группы  $\text{FeO}_4$  [50,58]. С увеличением температуры наблюдается уменьшение частоты колебания. Интенсивность этой моды  $\omega = 590 - 680 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5, кривая 1) имеет четко выраженные аномалии в окрестности структурных переходов в пироостаннате висмута.

Экспериментальные результаты частотно-температурной зависимости этой моды удовлетворительно опи-



**Рис. 5.** Температурная зависимость интенсивности мод  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в частотных областях:  $\omega = 590 - 680 \text{ cm}^{-1}$  (1) и  $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  (2).

сываются подгоночной функцией

$$\omega(T) = \omega_0 + \Delta\omega_{\text{lat}} = \frac{\omega_0}{\exp\left(B\left(\frac{T}{T_c}\right)^n\right)},$$

где  $\omega_0$  — частота гармонических колебаний,  $\Delta\omega_{\text{lat}}$  — сдвиг частоты в результате изменения энергии связи



ионов как при тепловом расширении решетки, так и при изменении структуры кристалла под действием деформаций или фазовых переходов. Подгоночные параметры:  $B = 0.024$ ,  $T_c = 548$  К,  $n = 2$ ,  $\omega_0 = 626$  см<sup>-1</sup>. Величина подгоночного параметра  $B = \gamma\alpha_0\Delta T$  согласуется с оценками существующих параметров для оксидов:  $\gamma = 0.5-2$  [59],  $\alpha_0 = (2-5) \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $\Delta T = 400$  К. Теоретические оценки дают для  $B$  интервал значений 0.01–0.04. Резкое изменение интенсивности линии поглощения при  $T_c$ , возможно, связано с появлением центра инверсии в  $\beta$ -фазе пирохлора.

При  $T = 200$  К наблюдается уменьшение частоты моды на 2%, что соответствует смещению атомов кислородных октаэдров в направлении одной из кристаллографических осей. Подобные структурные искажения наблюдаются в перовскитах АХВ<sub>3</sub> [60]. Повороты октаэдров протекают по разным вариантам. Одним из возможных искажений является поворот октаэдров вокруг пространственной диагонали ( $\phi\phi\phi$ ), что приводит к тригональной структуре [61]. Суперпозиции полярного и неполярного искажений могут индуцировать проявление сегнетоэлектрических свойств вдоль одной оси и антисегнетоэлектрических вдоль другой. Так, анализ структуры моноклинной сегнетоэлектрической фазы в WO<sub>3</sub> и ReO<sub>3</sub> позволил обнаружить искажение в оксидных системах в виде суперпозиции полярного искажения с ротационным или антиполярным [62]. Повороты октаэдров в WO<sub>3</sub> сочетаются с собственными антисегнетоэлектрическими смещениями вольфрама в октаэдрическом окружении. Полученные структуры остаются антисегнетоэлектрическими с низким значением спонтанной поляризации.

Кристаллическая структура, кроме смещения ионов X, соответствующих поворотам мягких мод [M] и [R], может допускать смещение некоторых ионов X, а также ионов А. Смещение ионов из равновесных положений определяется минимумом потенциальной энергии всей структуры [60]. При этом пространственная группа может и не меняться.

Сложная мода в интервале частот 800–1000 см<sup>-1</sup> имеет широкий максимум при  $\omega = 900$  см<sup>-1</sup>. В литературе, посвященной пирохлорам, эта мода имеет название „overtone or combination modes“. Она не проявляется в других пирохлорах с идеальной структурой [53], возникает за счет электрон-фононного взаимодействия и наблюдалась в Bi<sub>2</sub>(Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  $x = 0, 0.1, 0.2$  [63]. В пирохлорных соединениях мода на частоте 850 см<sup>-1</sup> [45] соответствует изменению длины связи Bi-O' в подрешетке Bi<sub>2</sub>O'. Разность длинной (2.351 Å) и короткой (1.961 Å) связей составляет 20%. Смещение аниона O' и катиона А внутри домена приводит к укорачиванию одной А-O'-связи и удлинению другой. Наблюдаемая в ИК спектре Bi<sub>2</sub>(Sn<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> линия в области частот 800–1010 см<sup>-1</sup> является суммой двух мод  $\omega = 527$  и 417 см<sup>-1</sup> и относится к валентным колебаниям Bi-O'-связей.

Интенсивность этой моды уменьшается в два раза при 270 К (рис. 5, кривая 2). В области структурного  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода Bi<sub>2</sub>(Sn<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> мода практически исчезает.

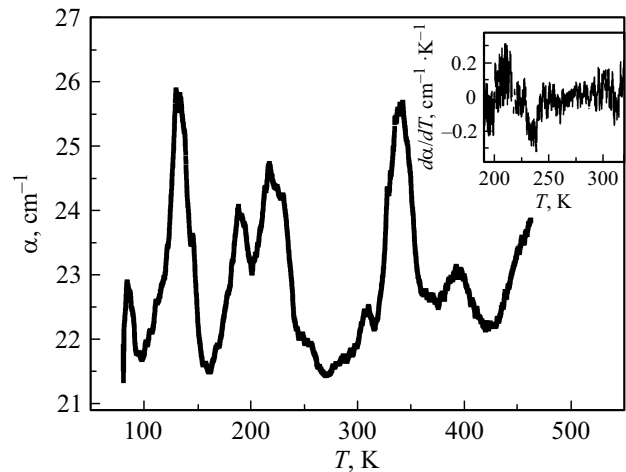


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента затухания звука Bi<sub>2</sub>(Sn<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. На вставке показана температурная зависимость производной коэффициента затухания звука.

Такие изменения можно объяснить нелинейностью упругих свойств. В чистом муллите колебание на частоте 812 см<sup>-1</sup> связано с валентными колебаниями кислорода с симметрией A<sub>g</sub> и B<sub>1g</sub> со слабой интенсивностью, на порядок меньшей интенсивности остальных мод колебаний [31,50]. В композите Bi<sub>2</sub>(Sn<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> эта линия не наблюдается вследствие небольшой концентрации соединения Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

Замещение олова железом в пиростаннате висмута не меняет пространственную группу. С увеличением концентрации ионов Fe<sup>3+</sup> в Bi<sub>2</sub>(Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> наблюдаются изменения ИК спектров поглощения в виде уширения, изменения интенсивности и частот спектральных линий. Наиболее ярко проявляется снижение интенсивности линий на частотах  $\omega = 490 - 540$  см<sup>-1</sup>. Эта область частот характеризуется колебаниями связи Bi-O' (F<sub>1g</sub>) и O'-vacancy stretching (A<sub>1g</sub>). Снижение в четыре раза интенсивности моды  $\omega = 490 - 540$  см<sup>-1</sup> в ИК спектре поглощения Bi<sub>2</sub>(Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с  $x = 0.3$  по сравнению с  $x = 0, 0.1, 0.2$  говорит об уменьшении полярности связи Bi-O' и эффекта неподеленной пары иона Bi<sup>3+</sup>.

## Звук

Температуры структурных переходов можно определить из коэффициента затухания ультразвука. Температурная зависимость коэффициента затухания звука для композитного соединения Bi<sub>2</sub>(Sn<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (рис. 6) имеет ряд аномалий, коррелирующих с данными для Bi<sub>2</sub>(Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  $x = 0.1$  и 0.2. Первый большой пик при  $T = 130$  К связываем с аномалиями температурно-частотной зависимости ИК спектров. В частности, мода колебаний SnO<sub>6</sub>-октаэдра с  $\omega = 625$  см<sup>-1</sup> смягчается по частоте при  $T = 120$  К. Данная аномалия в температурной зависимости коэффициента затухания звука вызвана структурным фазовым

переходом из триклинной в моноклинную кристаллическую структуру, который обнаружен в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ,  $x = 0.2$  [63].

Аномалии при  $T = 190$  и  $216$  К соответствуют изменениям в температурно-частотной зависимости и интенсивности моды  $\omega = 625 \text{ cm}^{-1}$  колебаний  $\text{SnO}_6$ -октаэдра при  $200$  К в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7$ . Согласно данным мессбауэровской спектроскопии [14], ионы  $\text{Sn}^{4+}$  занимают две кристаллографические позиции в структуре  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . По-видимому, поворот кислородных октаэдров происходит в два этапа: сначала поворотные искажения претерпевают октаэдры одного типа, а при  $T = 216$  К - другого типа. Искажение октаэдров иногда рассматривают как вторичные эффекты раскомпенсации антиполярных смещений при ротационных искажениях [60]. Можно предположить, что ротационное искажение кислородных октаэдров индуцирует магнитоэлектрический эффект в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_7$ ,  $x = 0.2$  [63]. При  $T = 200$  К наблюдается нелинейное поведение намагниченности в парамагнитном состоянии, обусловленное линейным магнитоэлектрическим эффектом

Аномалии при  $T = 340$  и  $390$  К соответствуют  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу в пиростаннате висмута. Базовое соединение  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  имеет доменную структуру и  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход протекает в области  $T = 400$  К [11], а в  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_7$  начинается при  $T = 350$  К [63]. Часть доменов, содержащих ионы железа, начинают перестраиваться при  $T = 340$  К, а при  $T = 390$  К весь образец переходит в однофазное состояние,  $\beta$ -фазу. При  $T = 350$  К поглощение энергии вызвано рассеянием на доменных границах, а при  $T = 390$  К рассеяние обусловлено структурным переходом. С увеличением концентрации ионов железа на температурной зависимости коэффициента затухания звука появляются дополнительные максимумы, связанные с ротационными искажениями октаэдров [63]. Также температуры фазовых переходов из триклинной в моноклинную и  $\alpha \rightarrow \beta$  смещаются в сторону низких температур. Рост коэффициента затухания звука выше  $420$  К, возможно, связан с фазовым переходом к центросимметричной структуре пиростанната висмута при  $548$  К.

В области магнитного фазового перехода в муллите при температуре  $240$  К скорость затухания ультразвука по температуре резко изменяется (вставка на рис. 6).

## Выводы

В композите  $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  установлены моды колебаний, соответствующие деформационным и валентным колебаниям муллита. Сдвиг частот этих мод связан с влиянием матрицы пиростанната висмута.

В области структурных переходов обнаружено уменьшение частоты фононных мод, связанное с валентными колебаниями связи Fe-O и с ротационным искажением октаэдров  $\text{SnO}_6$ , которые обуславливают предпосылки существования сегнетоэлектрических свойств.

Установлено уменьшение частоты моды на частотах  $\omega = 519$  и  $527 \text{ cm}^{-1}$ , относящихся к  $\text{O}'$ -vacancy stretching ( $A_{1g}$ ), ниже комнатной температуры.

В области  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода обнаружено исчезновение композитной моды, связанное с уменьшением нелинейных эффектов решетки.

Обнаружено резкое уменьшение скорости затухания ультразвука в области магнитного фазового перехода в муллите.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T. Maity, S. Goswami, D. Bhattacharya, S. Roy. Phys. Rev. Lett., **110** (10), 107201 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.107201
- [2] T. Maity, S. Roy. J. Magn. Magn. Mater., **494**, 165783 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165783
- [3] Jungho Ryu, Shashank Priya, Kenji Uchino, Hyoun-ee Kim. J. Electroceramics, **8**, 107 (2002). DOI: 10.1023/A:1020599728432
- [4] L.G. Wang, G.B. Yu, C.M. Zhu, F.Z. Lv, F.C. Liu, W.J. Kong. J. Mater. Sci. Mater. Electron., **30**, 20556 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-02460-0
- [5] Y. Lin, P. Kang, H. Yang, G. Zhang, Z. Gou. Powder Technol., **284**, 143 (2015). DOI: 10.1016/j.powtec.2015.04.072
- [6] M. Salami, O. Mirzaee, A. Honarbakhsh-Raouf, S.A.N.A. Lavasani, A.K. Moghadam. Ceram. Int., **43**, 14701 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.199
- [7] Z.Y. Gao, Y.P. Pu, J. Wei, M.T. Yao, Q. Jin, H.Y. Zheng, Y.R. Wang. Phys. Status Solidi, **213**, 2741 (2016). DOI: 10.1002/pssa.201600225
- [8] Poonam Uniyal, K.L. Yadav. J. Alloys and Compounds, **492**, 406 (2010). DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.275
- [9] Panda Alaka, Ramanujan Govindaraj. Condens. Matter, **3**, 44 (2018). DOI: 10.3390/condmat3040044
- [10] C.N.R. Rao, A. Sundaresan, R. Saha. J. Phys. Chem. Lett., **3**, 2237 (2012). DOI: 10.1021/jz300688b
- [11] R.D. Shannon, J.D. Bierlein, J.L. Gillson, G.A. Jones, A.W. Sleight. J. Phys. Chem. Solids, **41**, 117 (1980). DOI: 10.1016/0022-3697(80)90041-4
- [12] A. Walsh, G.W. Watson. Chem. Mater., **19**, 5158 (2007). DOI: 10.1021/cm0714279
- [13] L.V. Udod, S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, M.S. Molokeev. ФТТ, **56**, 1315 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414070336
- [14] L. Udod, S. Aplesnin, M. Sitnikov, O. Romanova, O. Bayukov, A. Vorotinov, D. Velikanov, G. Patrin. EPJP, **135**, Article number: 776 (2020). DOI: 10.1140/epjp/s13360-020-00781-2
- [15] S.S. Aplesnin, L.V. Udod, M.N. Sitnikov, O.B. Romanova. Ceramics International, **47** (2), 1704 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.287
- [16] W.R. Cook, Jr., H. Jaffe. Phys. Rev., **88**, 1426 (1952). DOI: 10.1103/PhysRev.88.1426



- [17] E. Buixaderas, S. Kamba, J. Petzelt. *Ferroelectrics*, **308**, 131 (2004). DOI: 10.1080/00150190490508909
- [18] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, Z. Hiroi. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 187001 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.187001
- [19] A.W. Sleight, J.L. Gillson. *Mater. Res. Bull.*, **6**, 781 (1971). DOI: 10.1016/0025-5408(71)90114-0
- [20] M.P. van Dijk, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf. *Solid State Ionics*, **9–10**, 913–920 (1983).
- [21] M.A. Subramanian, B.H. Toby, A.P. Ramirez, W.J. Marshall, A.W. Sleight, G.H. Kwei. *Science*, **273**, 81 (1996). DOI: 10.1126/science.273.5271.81
- [22] N.P. Laverov, S.V. Yudintsev, T.S. Livshits, S.V. Stefanovsky, A.N. Lukinykh, R.C. Ewing. *Geochem. Int.*, **48**, 1 (2010). DOI: 10.1134/s0016702910010015
- [23] O. Merka, D.W. Bahnemann, M. Wark. *Catal. Today*, **225**, 102 (2013). DOI: 10.1016/j.cattod.2013.09.009
- [24] S. Kamba, V. Porokhonsky, A. Pashkin, A. Pashkin, V. Bovtun, J. Petzelt, J.C. Nino, S. Trolrier-McKinstry, M.T. Lanagan, C.A. Randall. *Phys. Rev. B*, **66**, 054106 (2002). DOI: 10.1016/S0955-2219(96)00187-2
- [25] G. Catalan, J.F. Scott. *Adv. Mater.*, **21**, 2463 (2009). DOI: 10.1002/adma.200802849
- [26] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН*, **182** (6), 593 (2012). DOI: 10.3367/UFNr.0182.201206b.0593
- [27] Y.A. Park, K.M. Song, K.D. Lee, C.J. Won, N. Hur. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 092506 (2010). DOI: 10.1063/1.3339880
- [28] D.P. Dutta, C. Sudakar, P.S.V. Mocherla, B.P. Mandal, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi. *Mater. Chem. Phys.*, **135**, 998e1004 (2012). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.06.005
- [29] M. Zhang, H. Yang, T. Xian, Z.Q. Wei, J.L. Jiang, Y.C. Feng, X.Q. Liu. *J. Alloys Compd.*, **509**, 809 (2011). DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.097
- [30] A. Kirsch, M.M. Murshed, F.J. Litterst, T.M. Gesing. *J. Phys. Chem. C*, **123** (5), 3161 (2019). DOI: 10.1021/ACS.jpcc.8B09698
- [31] M.N. Iliiev, A.P. Litvinchuk, V.G. Hadjiev, M.M. Gospodinov, V. Skumryev, E. Ressouche. *Phys. Rev. B*, **81**, 024302 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.024302
- [32] N. Shamir, E. Gurewitz, H. Shaked. *Acta Crystallogr. A*, **34**, 662 (1978). DOI: 10.1107/S0567739478001412
- [33] Z. Pchelkina, S. Streltsov. *Phys. Rev. B*, **88**, 054424 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.054424
- [34] J. Zhao, T. Liu, Y. Xu, Y. He, W. Chen. *Chem. Phys.*, **128**, 388–391 (2011). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.011
- [35] S. Brown, H.C. Gupta, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope. *Phys. Rev. B*, **69**, (2004) 054434-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.054434
- [36] N.A. Hill. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **32**, 1 (2002). DOI: 10.1146/annurev.matsci.32.101901.152309
- [37] M. Roy, InduBala, S.K. Barbar. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **110**, 559 (2012). DOI: 10.1007/s10973-012-2525-x.
- [38] X. Wu, J. Miao, Y. Zhao, X. Meng, X. Xu, S. Wang, Y. Jiang. *Optoelectr. Adv. Mater. -RAPID Commun.*, **7**, 116 (2013).
- [39] S.S. Aplesnin, L.V. Udod, M.N. Sitnikov, D.A. Velikanov, M.N. Molokeev, O.B. Romanova, A.V. Shabanov. *JMMM*, **559**, 169530 (2022). DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169530
- [40] I.R. Evans, J.A.K. Howard, J.S.O. Evans. *J. Mater. Chem.*, **13**(9), 2098 (2003). DOI: 10.1039/B305211G
- [41] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [42] Manish Kumar Verma, Vinod Kumar, Tapas Das, Ravi Kumar Sonwani, Vishnu Shankar Rai, Dinesh Prajapati, Kedar Sahoo, Vishal Kumar Kushwaha, Asha Gupta, Kamdeo Mandal. *J. Minerals and Materials Characterization and Eng.*, **9**, 444 (2021). DOI: 10.4236/jmmce.2021.95030
- [43] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. *Prog. Solid State Chem.*, **15**, 55 (1983). DOI: 10.1016/0079-6786(83)90001-8
- [44] H.C. Gupta, S. Brown, N. Rani, V.B. Gohel, J. Raman Spectrosc., **32**, 41 (2001). DOI: 10.1002/1097-4555(200101)32:1<41::AID-JRS664>3.0.CO;2-R
- [45] M. Chen, D.B. Tanner, J.C. Nino. *Phys. Rev. B*, **72**, 054303 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.054303
- [46] M. Verseils, A.P. Litvinchuk, J-B. Brubach, P. Roy, K. Beauvois, E. Ressouche, V. Skumryev, M. Gospodinov, V. Simonet, S. de Brion. *Phys. Rev. B*, **103**, 174403 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.174403
- [47] D.J. Arenas, L.V. Gasparov, W. Qiu, J.C. Nino, C.P.D. Tanner. *Phys. Rev. B*, **82**, 214302 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.214302
- [48] S.S. Aplesnin, L.V. Udod, M.N. Sitnikov, N.P. Shestakov. *Ceram. Int.*, **42**, 5177 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.040
- [49] R.J. Betsch, W.B. White. *Spectrochim. Acta, Part A*, **34**, 505 (1978). DOI: 10.1016/0584-8539(78)80047-6
- [50] D. Voll, A. Beran, H. Schneider. *Phys. Chem. Minerals*, **33**, 623 (2006). DOI: 10.1007/s00269-006-0108-8
- [51] M. Chen, D.B. Tanner, J.C. Nino. *Phys. Rev. B*, **72**, 054303 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.054303
- [52] W. Lewis, J.L. Payne, I.R. Evans, H.T. Stokes, B.J. Campbell, J.S.O. Evans. *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 8031 (2016). DOI: 10.1021/jacs.6b04947
- [53] R.X. Silva, C.W.A. Paschoal, R.M. Almedia, M. Carvalho Castro Jr., A.P. Ayala, J.T. Auletta, M.W. Lufaso. *Vib. Spectrosc.*, **64**, 172 (2013). DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.05.009
- [54] Wei Huang, Binqing Zhu, Huaiying Zhou, Chao hao Hu, Yan Zhong. *Advances in Engineering Research*, **146**, 309 (2018). DOI: creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/
- [55] T.A. Vanderah, I. Levin, M.W. Lufaso. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **14**, 2895 (2005). DOI: 10.1002/ejic.200500234
- [56] Yun Liu, Ray Withers, Hai Binh Nguyen, Kim Elliot, Qijun Ren, Zhanghai Chen. *J. Solid State Chem.*, **182**, 2748 (2009). DOI: 10.1016/j.jssc.2009.07.007
- [57] K.B. Tan, C.C. Khaw, C.K. Lee, Z. Zainal, G.C. Miles. *J. Alloys Compd.*, **508**, 457 (2010). DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.08.093
- [58] Weicheng Xu, Zhang Liu, Jianzhang Fang, Guangyin Zhou, Xiaoting Hong, Shuxing Wu, Ximiao Zhu, Yun Fang Chen, Chaoping Cen. *Int. J. Photoenergy*, **2013**, Article ID 394079. DOI: 10.1155/2013/394079
- [59] А.Б. Медведев, Р.Ф. Трунин. *УФН*, **182**, 829 (2012).
- [60] К.А. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. *Фазовые переходы в кристаллах галлоидных соединений АВХЗ* (Наука, Новосибирск, 1981), с. 265.
- [61] G. Samara, D. Sakudo, R. Yoshimitsu. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1767 (1975). DOI: 10.1103/PhysRevLett.35.1767
- [62] J.T. Schick, Lai Jiang, Diomedes Saldana-Greco, A.M. Rappe. *Phys. Rev. B*, **89**, 195304 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.195304
- [63] L.V. Udod, S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, O.B. Romanova, M.N. Molokeev. *J. Alloys Compound.*, **804**, 281 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.020