

03,11

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^{1,2}, Л.В. Удод^{1,2,¶}, М.Н. Ситников², М.С. Молокеев¹,
Л.С. Тарасова³, К.И. Янушкевич⁴

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный научный центр КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

³ Красноярский научный центр СО РАН, Федеральный научный центр КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

⁴ НПЦ НАН Белоруссии по материаловедению, Минск, Белоруссия

¶ E-mail: luba@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2017 г.)

Исследовано влияние замещения ионов марганца на структурные, диэлектрические, транспортные и магнитные свойства $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$, определена их взаимосвязь. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружены смена типа тепловых эффектов и знака термоэдс при полиморфных переходах. Определена парамагнитная температура Кюри, антиферромагнитное взаимодействие в мартенситной и аустенитной фазах. Установлен тип носителя тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научных проектов № 16-52-00045 Бел_а.

DOI: 10.21883/FTT.2017.11.45069.125

1. Введение

Соединения со структурой пирохлора проявляют различные физические свойства, в том числе и сегнетоэлектрические. Например, в пирониобате кадмия $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ фазовый переход из параэлектрической кубической фазы в псевдокубическую при температуре $T = 205$ К сопровождается аномалией диэлектрической проницаемости и возникновением спонтанной поляризации [1]. Этот переход рассматривают как несобственный сегнетоэлектрический [2], а иногда как несобственный сегнетоэластический [3]. Допирование ионами железа усиливает этот эффект [1].

Пиростаннат висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ относят к семейству пирохлоров. Кристаллическая структура $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ претерпевает несколько полиморфных переходов, до температуры 90°C наблюдается моноклинная α -фаза [4]. В работе [5] показано, что в поликристаллических образцах переход $\alpha \rightarrow \beta$ реализуется при 135°C ; домены были обнаружены методом генерации второй гармоники. На основе этих результатов было выдвинуто предположение, что α -фаза и переход $\alpha \rightarrow \beta$ являются сегнетоэлектрическими. Исследование пиростанната висмута методом нейтронной дифракции показало, что при 626°C реализуется переход $\beta \rightarrow \gamma$ в результате смещения ионов Bi^{3+} . Анализ рентгеноструктурных и нейтронографических данных показал, что α -фаза стабильна ниже 137°C и относится к про-

странственной группе $\text{Pc}(\text{C}_s^2)$. Кристаллическая структура α -фазы очень сложна и содержит 176 атомов. При температуре, соответствующей первому фазовому переходу, происходит искажение элементарной ячейки [6]. Структура β -фазы была определена с помощью нейтронной и синхротронной рентгеновской дифракций и является кубической с пространственной группой $F\bar{4}3c(T_d^s)$ [7].

Соединение $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ используется в газовых сенсорах и мультисенсорах, работающих в температурном диапазоне до $T = 400^\circ\text{C}$ [8]. Одним из возможных способов решения проблемы повышения термической стабильности станнатов висмута, ограничивающей возможности их практического использования, а также изменения их электрофизических свойств, является допирование этих соединений атомами переходных элементов [9,10], что может быть перспективным с точки зрения их использования в качестве мультиферроиков. Замещение ионов олова марганцем приводит к магнитному упорядочению и, возможно, к появлению сегнетоэлектрических свойств. Например, замещенные титанаты висмута на основе известного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ перспективны в качестве бессвинцовых сегнето- и пьезоэлектрических материалов [11] и в качестве мультиферроиков. При замещении ионов олова титаном в соединении $\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ увеличивается диэлектрическая проницаемость и тем самым повышаются электроизоляционные характеристики [12].

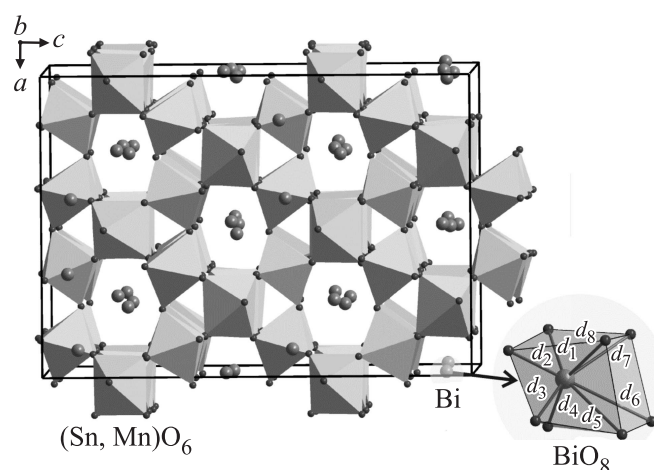


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$. На вставке показан один из 32 независимых полиэдров BiO_8 , образующих элементарную ячейку. Длины связей d_{1-4} принимают значения в диапазоне 2.2–2.5 Å, а длины связей d_{5-8} , соответственно, 2.5–3.2 Å.

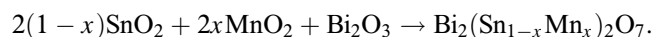
Цель настоящей работы — оценить величину обменного взаимодействия и влияние магнитных ионов марганца на структурные переходы и на диэлектрические свойства $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$. Работа продолжает серию исследований влияния допирования пиростанната висмута ионами хрома на физические свойства [9,10,13].

Основные параметры $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$: эксперимент и результаты уточнения

Параметр	Значение
Пр. гр.	Pc
a , Å	15.097 (1)
b , Å	15.1080 (8)
c , Å	21.378 (1)
β , °	89.983 (6)
V , Å ³	4875.9 (5)
Интервал 2θ , °	5–90
R_{wp} , %	13.06
R_p , %	9.57
R_B , %	5.78
χ^2	1.59

2. Синтез образцов и методика эксперимента

Синтез $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ осуществлялся методом твердофазной реакции по следующей схеме:



В качестве исходных веществ использовались оксиды Bi_2O_3 , SnO_2 , MnO_2 марки „о.с.ч“. Спрессованная в таблетки исходная смесь оксидов помещалась в печь и выдерживалась при температурах от 700 до 950°C, время выдержки менялось от 8 до 24 h.

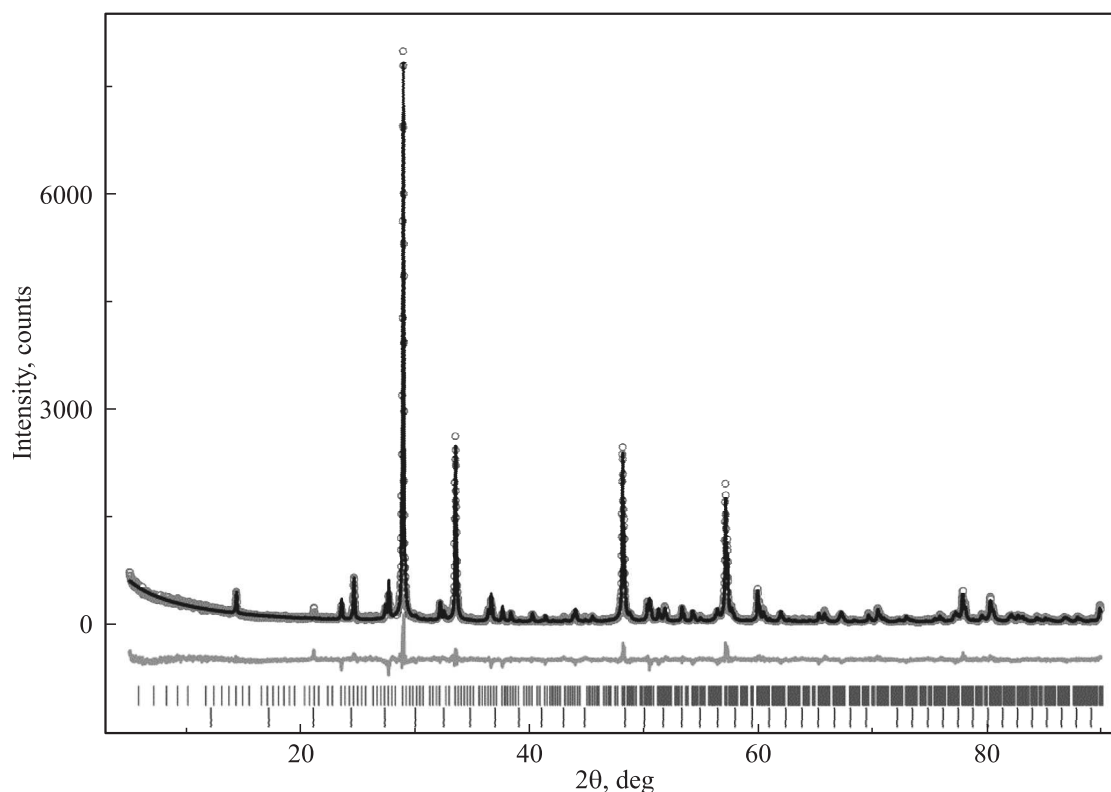


Рис. 2. Разностная рентгенограмма $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$.

Порошковая рентгенограмма $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ получена при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и излучения рентгеновской линии $\text{CuK}\alpha$. Все пики, за исключением нескольких слабых примесных пиков неизвестной фазы и рефлексов примесной фазы Bi_2O_3 (3(1)%), соответствовали моноклинной ячейке Pc α -фазы $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [6]. Кристаллическая структура содержит 32 иона Bi^{3+} , 32 иона Sn^{4+} и 112 ионов O^{2-} в независимой части ячейки (рис. 1). Все ионы Bi^{3+} имеют в ближайшем окружении восемь ионов O^{2-} и формируют искаженные кубы, а Sn^{4+} окружены шестью ионами O^{2-} и формируют октаэдры, которые соединяются между собой вершинами. Уточнение Ритвельда реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [14]. Координаты всех 176 атомов были фиксированы, поскольку число одних только координат 528 сопоставимо с числом наблюдаемых рефлексов. Тем не менее, даже фиксированные координаты атомов позволили корректно описать все присутствующие рефлексы, и уточнение дало низкие факторы недостоверности (таблица, рис. 2). Поскольку координаты атомов и тепловые параметры не уточнялись, то их значения можно взять из работы [6].

Рентгеноструктурный анализ $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ проводился как до высокотемпературных измерений при температуре до 1000 К, так и после. Изменений в положении рефлексов не наблюдалось.

Структурные переходы определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке STA 449 C Jupiter (фирмы NETZSCH), совмещенной с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos (фирмы NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образцов.

Измерения электрического сопротивления двухконтактным методом и коэффициента термоэдс проведены в интервале температур 80–1100 К. Исследования осуществлялись в непрерывном режиме без переустановки образца. Переход от низкотемпературных к высокотемпературным измерениям происходил путем замены криогенной системы на нагревательный элемент печи сопротивления.

Магнитные свойства $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ исследованы на высокотемпературной установке методом Фарадея в интервале температур до 1100 К и в магнитных полях до 0.86 Т.

Исследование диэлектрических свойств $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ выполнено на установке LCR–829 METER в температурном интервале 300–750 К на частоте 100 kHz.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) приведены на рис. 3 в виде кривых нагревания ДСК для трех составов

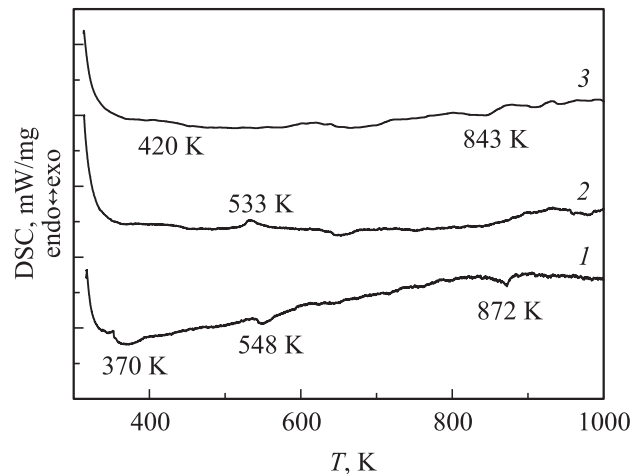


Рис. 3. Кривые DSC: кривая 1 — $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, кривая 2 — $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{O}_7$, кривая 3 — $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$.

$\text{Bi}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_7$: $x = 0, 0.05, 0.1$. На кривой 1 для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ наблюдаются три эндотермических эффекта при температурах 370, 548, 872 К, которые свидетельствуют о протекании фазовых переходов. Согласно литературным данным [4,6,15,16], $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ находится в α -фазе до ~ 360 К, следовательно, эндотермический пик соответствует переходу $\alpha \rightarrow \beta$. По-видимому, переход $\alpha \rightarrow \beta$ в нашем образце протекает в два этапа, и вблизи $T = 548$ К происходит переход в однофазное β -состояние. Эндотермический эффект около $T = 872$ К интерпретируется как структурный переход в кубическую γ -фазу.

Кривая нагревания 2 $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{O}_7$ отличается от экспериментальных результатов для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: отсутствует эндотермический эффект при 370 К, вместо него в этой области температур имеется слабо выраженный экзотермический эффект. Известно, что в структуре пирохлора ионы кислорода в подрешетке $\text{A}_2\text{O}'$ [17] (висмутовой) более подвижны, чем в подрешетке V_2O_6 . По-видимому, замещение ионов олова марганцем приводит к изменению парциального давления кислорода, которое проявилось в экзотермическом эффекте. Первоначальный этап перехода $\alpha \rightarrow \beta$, наблюдаемого в $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, сместился в район температуры 420 К. Область температуры $T \sim 553$ К для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{O}_7$ соответствует однофазному β -состоянию, для $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ полиморфное превращение в β -фазу сопровождается поглощением тепла и описывается эндотермическим эффектом при температуре $T = 548$ К (кривая 1, рис. 3). Близость температур фазовых переходов для соединений с концентрацией марганца $x = 0$ и 0.05 говорит об одинаковой их природе. При легировании станната висмута марганцем, образующийся твердый раствор $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{O}_7$, вероятно, находится в метастабильном состоянии при этой температуре и содержит избыточную энергию, которая выделяется при переходе в равновесную β -фазу. Поэто-

му в данном случае мы наблюдаем экзотермический эффект.

Увеличение концентрации марганца до $x = 0.1$ привело к еще большему подавлению тепловых эффектов (кривая 3, рис. 3). Здесь наблюдаются слабо выраженная аномалия в районе $T = 420$ К, соответствующая переходу $\alpha \rightarrow \beta$. В области $T > 843$ К соединение находится в однофазном кубическом состоянии, γ -фазе.

3.2. Электрические и магнитные свойства. На рис. 4 представлена температурная зависимость электросопротивления, полученная двухконтактным методом. Объемное электросопротивление имеет полупроводниковый характер проводимости со слабой аномалией в температурном коэффициенте сопротивления $(1/R)dR/dT$ в области температур, где наблюдаются аномалии на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии.

Величина энергии активации, $\Delta E_1 = 0.4$ эВ, рассчитанная из температурной зависимости $\lg(\rho)$ от обратной температуры в интервале 215–675 К (вставка

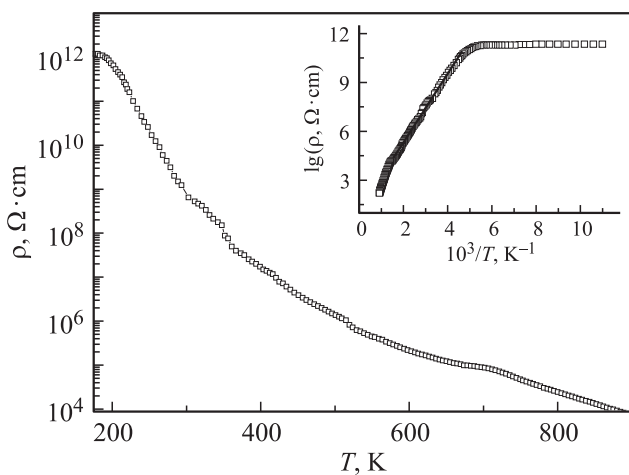


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$. На вставке температурная зависимость логарифма удельного электросопротивления.

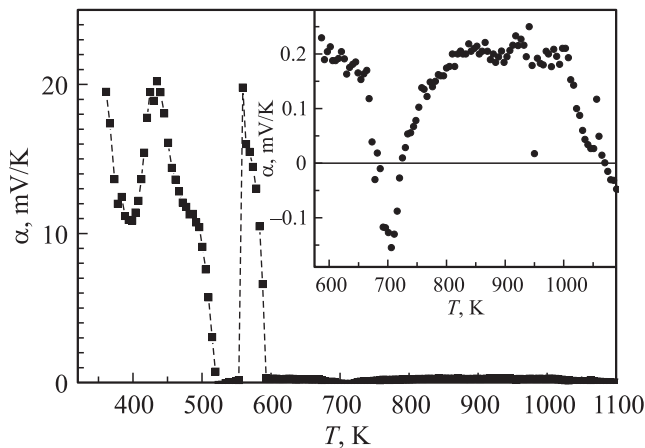


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термоэдс $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$.

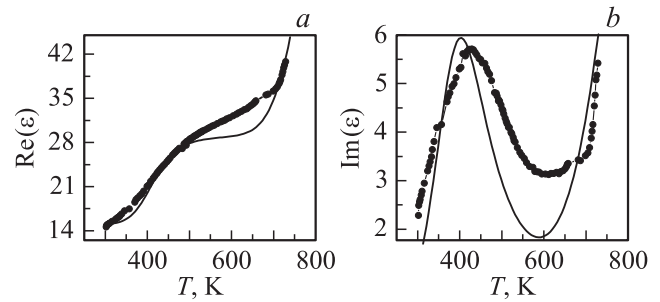


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$: *a* — температурная зависимость действительной части, *b* — температурная зависимость мнимой части. Тонкими сплошными линиями представлены теоретические расчеты в модели Дебая действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости.

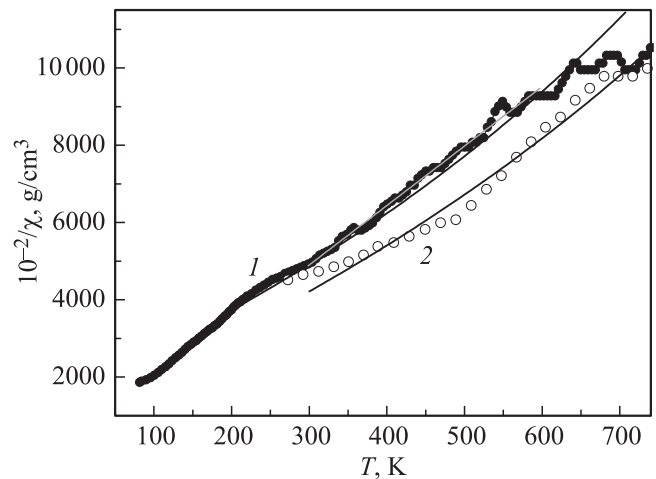


Рис. 7. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$: кривая 1 — экспериментальные результаты в режиме нагревания образца, сплошная кривая — теоретические расчеты $1/\chi^{\text{th}}(T)$, $C = -200$ К; кривая 2 — экспериментальные результаты в режиме охлаждения образца, сплошная кривая — теоретические расчеты $1/\chi^{\text{th}}(T)$, $C = -150$ К.

на рис. 4) увеличилась в два раза, по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [18], и описывается линейной функцией $\ln \rho = \ln \rho_0 + (\Delta E_1/k_B T)$, где k_B — постоянная Больцмана.

Температурная зависимость коэффициента термоэдс $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ (рис. 5) дважды меняет знак с положительного на отрицательный при $T = 680$ и 1070 К, что говорит о переходе от дырочного типа проводимости к электронному, имеет резкие аномалии при $T = 435, 570$ К и широкий максимум в интервале температур $850\text{--}950$ К. Эти максимумы обусловлены увлечением электронов фононами в области структурных переходов, где флуктуации плотности фазы вызывают сдвиг потенциала и индуцируют диффузию электронов.

Фазовые переходы в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ сопровождаются аномалиями в температурном поведении диэлектрической проницаемости (рис. 6). Действительная часть

диэлектрической проницаемости $\text{Re}(\varepsilon)$ (рис. 6, *a*) имеет точку перегиба при 418 К и резкий рост выше 700 К. Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Im}(\varepsilon)$ (рис. 6, *b*) обнаруживает максимум при $T = 425$ К и рост, начинающийся от $T \sim 700$ К. Температуры аномалий согласуются с температурами экстремумов в термоэдс и ДСК.

Существование мартенсит-аустенитных переходов подтверждается данными магнитных измерений. На рис. 7 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ в режиме нагревания (кривая 1) и охлаждения (кривая 2) образца. Эти кривые имеют две точки пересечения вблизи температур 270 и 700 К.

4. Обсуждение результатов

Замещение ионов олова ионами марганца не меняет тип кристаллической структуры, и соединение $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$, как и $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, находится в моноклинной *Pc* α -фазе. Ионные радиусы четырехвалентного олова и марганца соответственно равны 0.067 и 0.052 нм и отличаются на 25%. В результате замещения Sn^{4+} на Mn^{4+} кристаллическая структура искажается, и температуры структурных переходов сдвигаются в область высоких температур. Ионы марганца находятся в искаженном октаэдре ионов кислорода, и 3*d*-электроны Mn^{4+} образуют примесную подзону.

Температурная зависимость удельного электросопротивления качественно меняется по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Удельное электросопротивление в $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ увеличивается на порядок в области перехода и проходит через максимум при $T = 450$ К, а в $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ температурный коэффициент сопротивления $(1/R)dR/dT$ обнаруживает небольшой максимум при переходе $\alpha \rightarrow \beta$. Электроны ионов марганца формируют потенциальные ямы, и материал характеризуется прыжковым механизмом проводимости по ионам марганца. Химпотенциал расположен в области примесных состояний, и изменение кристаллической структуры не приводит к существенному сдвигу химпотенциала.

Диэлектрическая восприимчивость имеет максимум в области структурного перехода. Время релаксации описывается функцией Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$, где ΔE — энергия активации, τ_0 — собственное время релаксации диполей. В образце наблюдается два структурных перехода при $T_1 = 420$ К и $T_2 = 843$ К с энергиями активации ΔE_1 и ΔE_2 .

Диэлектрическую восприимчивость можно записать в модели Дебая

$$\text{Re}(\varepsilon) = \varepsilon_0 + \chi_0 / (1 + (\omega\tau_1)^2) + \chi_0 / (1 + (\omega\tau_2)^2), \quad (1)$$

$$\text{Im}(\varepsilon) = \chi_0\omega\tau_1 / (1 + (\omega\tau_1)^2) + \chi_0\omega\tau_2 / (1 + (\omega\tau_2)^2), \quad (2)$$

где ε_0 — температурно-независимый вклад в проницаемость, χ_0 — статическая восприимчивость диполей, ω — частота, τ_1, τ_2 — времена релаксации при

температурах T_1, T_2 . Диэлектрическая проницаемость для $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ хорошо описывается функциями (1), (2), изображенными на рис. 6 сплошными линиями, с временами релаксации $\tau_1 = \tau_{01} \exp(\Delta E_1/kT)$, $\tau_2 = \tau_{02} \exp(\Delta E_2/kT)$ и с подгоночными параметрами $\Delta E_1 = 0.26$ эВ, $\tau_{01} = 8 \cdot 10^{-9}$ с и $\Delta E_2 = 0.69$ эВ, $\tau_{02} = 9 \cdot 10^{-10}$ с.

Вклад электронов проводимости в диэлектрическую проницаемость отсутствует; так как $\text{Im}(\varepsilon(\omega)) = \sigma/\omega$ и в интервале температур 300–700 К проводимость σ экспоненциально растет, то соответственно, должны увеличиваться диэлектрические потери.

Аустенит-мартенситные переходы проявляются в магнитных характеристиках. При нагревании выше температуры $T = 300$ К преобладают магнитные свойства мартенситной фазы, а при охлаждении от высоких температур $T = 800$ К сохраняются обменные взаимодействия между ионами марганца в кубической фазе (аустенитной). В манганитах наблюдаются подобные мартенситные переходы [19]. Магнитная восприимчивость при охлаждении на 30% превышает значение восприимчивости при нагревании в окрестности 500 К. Нелинейная температурная зависимость величины обратной магнитной восприимчивости обусловлена суммой двух вкладов: парамагнитного и диамагнитного. Результирующую восприимчивость представим в виде

$$\chi(T) = xC/(T + \theta) - \chi_{\text{diam}}, \quad (3)$$

где x — концентрация парамагнитных атомов (ионов марганца), C — константа Кюри, θ — парамагнитная температура Кюри, χ_{diam} — диамагнитная восприимчивость. Наибольший диамагнитный вклад дают ионы висмута, и поэтому диамагнитная восприимчивость не зависит от режима нагрева. Объемная диамагнитная восприимчивость кристаллов висмута при комнатной температуре составляет $\chi_{\text{diam}} = -12 \cdot 10^{-5}$ см³/г [20]. При теоретическом сравнительном анализе комплексной восприимчивости с экспериментальными данными использовалась величина $\chi_{\text{diam}} = -5 \cdot 10^{-5}$ см³/г.

Величина обратной восприимчивости $1/\chi^{\text{th}}(T)$ удовлетворительно описывает экспериментальные результаты с $C = 1.36$ К для двух режимов: нагрев и охлаждение. Величина эффективного магнитного момента $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$, рассчитанная по формуле $\mu = \sqrt{8C} = 3.3 \mu_B$, на 13% меньше по сравнению с теоретическим значением $\mu_{\text{theor}} = 3.8 \mu_B$, найденным из соотношения $\mu_{\text{theor}} = g\sqrt{S(S+1)}$, где S — спин для ионов Mn^{4+} , $S = 3/2$, $g = 2$. Искажение октаэдра приводит к понижению g -фактора. В режиме нагревания, когда преобладает низкотемпературная фаза, парамагнитная температура Кюри $\theta = -200$ К, в высокотемпературной фазе $\theta = -150$ К. Сопротивление $\text{Bi}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{O}_7$ в данном температурном интервале меняется в пределах 10^4 – 10^8 Ohm, поэтому кинетическим обменом электронов проводимости можно пренебречь и обменное взаимодействие является результатом косвенного обмена

электронов через анион кислорода $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{4+}$. Угол связи в пирохлорах меняется (ионы марганца спрямляют цепочку) и зависит от симметрии кристалла. Величина обмена экспоненциально зависит от длины катион-анионной связи. Эти два фактора определяют уменьшение антиферромагнитного взаимодействия в высокотемпературной кубической β -фазе.

5. Выводы

Замещение олова ионами марганца приводит к изменению типа тепловых эффектов при структурных фазовых переходах от эндотермического к экзотермическому и их смещению в область высоких температур. Структурные переходы $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ сопровождаются максимумами в температурном поведении диэлектрической проницаемости. По данным измерения термоэдс установлен дырочный тип проводимости. Максимумы в термоэдс при структурных переходах обусловлены увлечением электронов фононами.

По данным исследования температурного поведения магнитной восприимчивости найден мартенсит-аустенитный переход, сопровождающийся температурным гистерезисом восприимчивости. При нагревании доминирует низкотемпературная фаза с более высокой парамагнитной температурой Кюри, по сравнению с охлаждением, где превалирует кубическая фаза. Установлено, что обменное взаимодействие носит антиферромагнитный характер, и найден эффективный магнитный момент с величиной g -фактора меньше двойки.

Список литературы

- [1] Л.С. Камзина, Ф.М. Салаев, Н.Н. Крайник, С.Н. Дороговцев, Г.А. Смоленский. ФТТ **25**, 2846 (1983).
- [2] Ф.М. Салаев, Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, Е.С. Шер, Г.А. Смоленский. ФТТ **25**, 163 (1983).
- [3] Н.Н. Колпакова, И.Г. Синий, М. Поломска, А. Петрашко. ФТТ **24**, 1729 (1982).
- [4] R.D. Shannon, J.D. Beirlein, L.J. Gillon, G.A. Jones, A.W. Sleight. J. Phys. Chem. Solids **41**, 117 (1980).
- [5] V. Kahlenberg, Th. Zeiske. Z. Kristallogr. **212**, 297 (1997).
- [6] I.R. Evans, J.A.K. Howard, J.S.O. Evans. J. Mater. Chem. **13**, 2098 (2003).
- [7] B.J. Kennedy, I.M. Elcombe. Mat. Sci. Forum, **278**, 762 (1998).
- [8] G. Sarala Devi, S.V. Manoraoma, V.J. Rao. Sensors Actuators B **56**, 98 (1999).
- [9] С.С. Аплеснин, Л.В. Удод, М.Н. Ситников, Е.В. Еремин, М.С. Молокеев, Л.С. Тарасова, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс. ФТТ **57**, 1590 (2015).
- [10] S.S. Aplesnin, L.V. Udod, M.N. Sitnikov, N.P. Shestakov. Ceramics Int. **42**, 5177 (2016).
- [11] И.А. Зверева, Г.А. Скоробогатов. Синтетические перовскитоподобные слоистые оксиды: структура, синтез, свойства, применение. ВВМ, СПб. (2009). 224 с.
- [12] M. Roy, Indu Bala, S.K. Barbar. J. Therm. Anal. Calorim. **110**, 2, 559 (2012).
- [13] L.V. Udod, S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, E.V. Eremin, M.S. Molokееv. Solid State Phenomena **233–234**, 105 (2015).
- [14] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008). 166 p.
- [15] F. Brisse, O. Knor. Pyrochlores. Can. J. Chem. **46**, 859 (1968).
- [16] A. Walsh, W.G. Watson. Chem. Mater. **19**, 5158 (2007).
- [17] T.A. Vanderah, I. Levin, M.W. Lufaso. Eur. J. Inorg. Chem. **15**, 2895 (2005).
- [18] Л.В. Удод, С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников, М.С. Молокеев. ФТТ **56**, 1267 (2014).
- [19] V. Podzorov, B.G. Kim, V. Kiryukhin, M.E. Gershenson, S-W. Cheong. Phys. Rev. B **64**, 140406(R) (2001).
- [20] М.Е. Дриц, П.Б. Будберг, Г.С. Бурханов, А.М. Дриц, В.М. Пановко. Свойства элементов. Справочник. Металлургия, М. (1985). 672 с.