УДК 537.312:538.911'956 Doi: 10.31772/2712-8970-2022-23-3-561-571

Для цитирования: Магнитные свойства и электрическая поляризация при гетерогенном замещении в пиростаннате висмута Bi₂(Sn_{0.9}Me_{0.1})₂O₇, Me= Cr³⁺, Fe³⁺/ Л. В. Удод, О. Б. Романова, М. Н. Ситников, Х. Абдельбаки // Сибирский аэрокосмический журнал. 2022. Т. 23, № 3. С. 561–571. Doi: 10.31772/2712-8970-2022-23-3-561-571.

For citation: Udod L. V., Romanova O. B., Sitnikov M. N., Abdelbaki H. [Magnetic properties and electric polarization at heterogeneous substitution in bismuth pyrostannate $Bi_2(Sn_{0.9}Me_{0.1})_2O_7$, $Me = Cr^{3+}$, Fe^{3+}]. Siberian Aerospace Journal. 2022, Vol. 23, No. 3, P. 561–571. Doi: 10.31772/2712-8970-2022-23-3-561-571.

^{*}Магнитные свойства и электрическая поляризация при гетерогенном замещении в пиростаннате висмута Bi₂(Sn_{0.9}Me_{0.1})₂O₇, Me= Cr³⁺, Fe³⁺

Л. В. Удод^{1, 2**}, О. Б. Романова¹, М. Н. Ситников², Х. Абдельбаки²

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: luba@iph.krasn.ru

Пиростаннат висмута $Bi_2Sn_2O_7$ является диамагнетиком и относится к структурному типу класса пирохлора А2В2О7. В этом классе соединений, при наличии магнитных ионов, проявляются очень интересные магнитные свойства. Хром- и железозамещенные пиростаннаты висмута $Bi_2(Sn_0 {}_9Me_0)_2O_7, Me = Cr u Fe синтезированы методом твердофазного синтеза. Рентгенострук$ турный анализ показал, что образцы соответствуют моноклинной ячейке Pc в α -фазе $Bi_2Sn_2O_7$ при комнатной температуре. Изучены магнитные свойства до 1100 К в магнитных полях до 0,86 Т и электрическая поляризация на частотах 10, 3 и 1 mHz в интервале температур 80-550 К. Исследовано влияние гетерогенного замещения ионами Cr^{3+} и Fe^{3+} на магнитные свойства и электрическую поляризацию. Анализ экспериментальных данных выявил зависимость магнитных свойств от степени заполнения электронных оболочек ионов хрома и железа. Соединение $Bi_2(Sn_{0,9}Cr_{0,1})_2O_7$ проявляет ферромагнитные свойства, а $Bi_2(Sn_{0.9}Fe_{0.1})_2O_7$ – антиферромагнитные. В хромзамещенном пиростаннате висмута при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе парамагнитная температура Кюри возрастает в 3 раза. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости характеризуется гистерезисом в районе температур 400–900 К. Обратная магнитная восприимчивость Bi₂(Sn_{0.9}Fe_{0.1})₂O₇ во всем температурном интервале удовлетворительно описывается законом Кюри-Вейсса. Исследования магнитных свойств установили, что ионы Fe³⁺ находятся в высокоспиновом состоянии. Найден гистерезис поляризации в $Bi_2(Sn_0,gCr_{0,1})_2O_7$, который смещается по оси поляризации и зависит от температуры. $Bi_2(Sn_{1-x}Fe_x)_2O_7$, x = 0,1 характеризуется линейной полевой зависимостью. С увеличением концентрации ионов железа возникает гистерезис полевой зависимости электрической поляризации. Нелинейная полевая зависимость поляризации в Bi₂(Sn_{0.8}Fe_{0.2})₂O₇ объяснятся взаимодействием дипольной и миграционной поляризаций. Для соединения Bi₂(Sn_{0.9}Cr_{0.1})₂O₇ обнаружен переход в состояние дипольного стекла. В β -фазе $Bi_2(Sn_0 {}_8Fe_0 {}_2)_2O_7$ выше T = 400 K гистерезис поляризации не наблюдается и преобладает электронно-релаксационная поляризация. Механизм

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки, проект № 20-42-243002.

The research was funded by RFBR, Krasnoyarsk Territory and Krasnoyarsk Regional Fund of Science, project number 20-42-243002.

возникновения электронной поляризации объясняется с возникновением анионных вакансий при гетерогенном замещении ионов олова.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, электрическая поляризация, магнитная восприимчивость, гистерезис электрической поляризации.

Magnetic properties and electric polarization at heterogeneous substitution in bismuth pyrostannate $Bi_2(Sn_{0.9}Me_{0.1})_2O_7$, $Me = Cr^{3+}$, Fe^{3+}

L. V. Udod^{1, 2**}, O. B. Romanova¹, M. N. Sitnikov², H. Abdelbaki²

 ¹Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS Akademgorodok 50, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation
 ²Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
 31, Krasnoyarskii Rabochii prospekt, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation
 **E-mail: luba@iph.krasn.ru

Bismuth pyrostannate $Bi_2Sn_2O_7$ is a diamagnet and belongs to the structural type of the A2B2O7 pyrochlore class. In this class of compounds, in the presence of magnetic ions, very interesting magnetic properties appear. Chromium- and iron-substituted bismuth pyrostannates $Bi_2(Sn_0 \circ Me_{0,1})_2O_7$, Me = Cr, and Fe were synthesized by solid-phase synthesis. X-ray diffraction analysis showed that the samples correspond to the Pc monoclinic cell of the Bi₂Sn₂O₇ α -phase at room temperature. The magnetic properties up to 1100 K in magnetic fields up to 0.86 T and the electric polarization at frequencies of 10, 3, and 1 mHz in the temperature range 80–550 K have been studied. The effect of heterogeneous substitution by Cr^{3+} and Fe^{3+} ions on the magnetic properties and electric polarization of bismuth pyrostannate is investigated. An analysis of the experimental data revealed the dependence of the magnetic properties on the degree of filling of the electron shells of chromium and iron ions. The $Bi_2(Sn_0,Cr_{0,1})_2O_7$ compound exhibits ferromagnetic properties, while $Bi_2(Sn_{0.9}Fe_{0.1})_2O_7$ exhibits antiferromagnetic properties. In chromium-substituted bismuth pyrostannate during the $\alpha \rightarrow \beta$ transition, the paramagnetic Curie temperature increases by a factor of 3. The temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility is characterized by hysteresis in the temperature range of 400–900 K. The reverse magnetic susceptibility of $Bi_2(Sn_{0.9}Fe_{0.1})_2O_7$ in the entire temperature range is satisfactorily described by the Curie-Weiss law. Studies of the magnetic properties have established that the Fe^{3+} ions are in a high-spin state. The polarization hysteresis in $Bi_2(Sn_{0.9}Cr_{0.1})_2O_7$ is found, which shifts along the polarization axis and depends on temperature. $Bi_2(Sn_{1-x}Fe_x)_2O_7$, x=0.1 is characterized by a linear field dependence. With an increase in the concentration of iron ions, a hysteresis arises in the field dependence of the electric polarization. The hysteresis of polarization in $Bi_2(Sn_0 \circ Cr_{0,1})_2 O_7$ which depends on temperature was found. The nonlinear field dependence of the polarization in $Bi_2(Sn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_7$ can be explained by the interaction of the dipole and migration polarizations and the presence of oxygen vacancies. For the $Bi_2(Sn_0,gCr_{0,1})_2O_7$ compound, a transition to the dipole glass state was found. In the β -phase of $Bi_2(Sn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_7$ above T = 400 K, no polarization hysteresis is observed and the electron-relaxation polarization predominates. The mechanism of the occurrence of electronic polarization is explained with the appearance of anionic vacancies upon heterogeneous substitution of tin ions.

Keywords: x-ray diffraction analysis, electric polarization, magnetic susceptibility, electric polarization hysteresis.

Введение

Материалы, используемые в современных электронных устройствах, должны обладать одновременно сегнетоэлектрическими, ферромагнитными или антиферромагнитными свойствами. К таким материалам относятся сложные оксиды, имеющие в своем составе ионы железа. В них проявляется магнитоэлектрический эффект и свойства мультиферроиков [1–5]. Магниторезистивные эффекты, возникающие в результате взаимодействия магнитной подсистемы со спинами электронов проводимости, исследовались в рамках s-d модели и модели взаимодействия орбитальных магнитных моментов со спиновыми на основе сульфидов марганца. Магнитосопротивление может быть обусловлено спин-орбитальным взаимодействием в топологических изоляторах [6–11].

Сочетание магнитных и электрических свойств, характерное для мультиферроиков, показывают соединения на основе структурного типа пирохлора A2B2O7. Этим материалам присущи как спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект, так и магнитоэлектрический эффект (индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированная электрическим полем намагниченность), а также эффект магнитоэлектрического контроля (переключение спонтанной поляризации магнитным полем и спонтанной намагниченности электрическим полем). Магнитоэлектрические эффекты могут быть обусловлены как магнитоупругим взаимодействием [12], так и в результате эффекта Максвелла–Вагнера [13–14]. Катионы А и В в структуре пирохлора А2В2О7 образуют подрешетку связанных углами тетраэдров, что может приводить к интенсивной фрустрации магнитного взаимодействия и низкотемпературным свойствам [15]. В Cd₂Ti₂O₇ сильные фрустрации приводят к разупорядоченному состоянию спинов ниже температуры Кюри–Вейсса $T_{CW} \approx 10$ К. Фрустрированные обменные взаимодействия могут привести к уменьшению намагниченности [16-17] и к образованию спинового стекла [18-19]. Переход в упорядоченную фазу, обусловлен диполь-дипольным взаимодействием при T ~ 1 К [20]. Отсутствие полного упорядочения сопровождается полным разрушением дальнего порядка и образованием парамагнитного состояния типа спиновой жидкости [21–26]. Это вызывает магнитокалорический эффект, востребованный в криотехнике.

Катионное окружение в кристаллической структуре пирохлоров делает невозможным антиферромагнитное взаимодействие между катионами одноосных направлений [27]. По-видимому, по этой причине многие пирохлоры характеризуются отсутствием дальнего магнитного порядка. Как правило, сложные оксиды со структурой пирохлора демонстрируют спин-стекольное состояние. Однако такие соединения могут быть и ферромагнитными, например $Ln_2V_2O_7$ (Ln = Lu, Yb, Tm) [28]. Марганецсодержащие пирохлоры обнаруживают сложную зависимость магнитных характеристик от природы А-катиона. Так, если в А-позиции находятся Sc, Y, Lu, то соединения характеризуются спин-стекольным поведением и проявляют полупроводниковые свойства [29], а $Tl_2Mn_2O_7$ и $In_2Mn_2O_7$ – ферромагнетики [30]. Пиростаннат висмута $Bi_2(Sn_{1-x}Mn_x)_2O_7$, x = 0,05 и 0,1, проявляет антиферромагнитные свойства. С увеличением концентрации Mn^{4+} наблюдается увеличение антиферромагнитного обмена.

В кристаллической структуре пиростанната висмута $Bi_2Sn_2O_7$ отсутствуют магнитные ионы. Замещая ионы Sn^{4+} 3d элементами, можно получить новые соединения, относящиеся к мультиферроикам. Изовалентное замещение ионами Mn^{4+} привело к антиферромагнитизму. При гетеровалентном замещении ионами Cr^{3+} и Fe^{3+} будут наблюдаться искажения кислородных октаэдров, что приведет к возникновению спонтанной поляризации и магнитного порядка. Различная степень заполнения электронных оболочек ионов ($Cr^{3+}1s^22s^22p^63s^23p^64s^03d^3$ и $Fe^{3+}1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^3$) отразится на магнитных и электрических свойствах.

Цель работы: установить влияние гетерогенного замещения ионами Cr^{3+} и Fe³⁺ на возникновение магнитного порядка и поляризации в пиростаннате висмута $Bi_2Sn_2O_7$.

Методика эксперимента

Синтез пиростанната висмута, замещенного 3d-элементами $Bi_2(Sn_{0,9}Me_{0,1})_2O_7$, Me = Cr и Fe, выполнен методом многоступенчатого твердофазного синтеза. Рентгеноструктурные данные говорят, что синтезированные образцы соответствуют моноклинной ячейке Pc в α -фазе $Bi_2Sn_2O_7$ при комнатной температуре [31–35]. Кристаллическая структура $Bi_2Sn_2O_7$ 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 Sn⁴⁺ окружены шестью ионами O^{2-} и формируют октаэдры, которые соединяются между собой вершинами. Замещая ионы Sn⁴⁺, ионы Cr³⁺ и Fe³⁺ создают дефекты в кислородном октаэдре SnO₆ (вставка на рис. 1).



Рис. 1. Кристаллическая структура $Bi_2Sn_2O_7$. Отдельно показаны дефектный кислородный октаэдр SnO_6 с замещением ионами Fe^{3+} и полиэдр BiO_8

Fig. 1. Crystal structure of $Bi_2Sn_2O_7$. The defect oxygen octahedron SnO_6 substituted by Fe³⁺ ions and the polyhedron BiO_8 are shown separately

Магнитные свойства $Bi_2(Sn_{0,9}Me_{0,1})_2O_7$, Me = Cr и Fe изучены на высокотемпературной установке методом Фарадея в интервале температур до 1100 К и магнитных полей до 0,86 Т. Полевые зависимости электрической поляризации исследованы квазистатическим методом на частотах 10,3 и 1 mHz в интервале температур 80–550 К. Проведены два цикла измерений на образцах, на которые нанесены контакты из серебра, между контактами и образцом находится лак для предотвращения токов утечки.

1. Магнитная восприимчивость

Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $Bi_2(Sn_{0,9}Cr_{0,1})_2O_7$ представлена на рис. 2, *а*. Величина обратной магнитной восприимчивости меняет наклон (вставка рис. 2, *а*) при переходе из $\alpha \rightarrow \beta$ фазу при T = 370 К. Парамагнитная температура Кюри возрастает в 3 раза. Так, для α -фазы $\theta_{\alpha} = 50$ К в интервале 150 < T < 300 К, а β -фазы $\theta_{\beta} = 150$ К при T > 400 К. Температурная зависимость $1/\chi$ характеризуется гистерезисом в районе температур 400–900 К, соответствующим границам существования β -фазы.



Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $Bi_2(Sn_{0,9}Me_{0,1})_2O_7$: *a* – Me = Cr; δ – Me = Fe. На вставках приведены температурные зависимости обратной восприимчивости

Fig. 2. The temperature dependence of the magnetic susceptibility of $Bi_2(Sn_{0.9}Me_{0.1})_2O_7$: a - Me = Cr; b - Me = Fe. The insets show the temperature dependences of the reciprocal susceptibilities Магнитная восприимчивость в магнитном поле 600 Ое для Bi₂(Sn_{0.9}Fe_{0.1})₂O₇ проявляет парамагнитный характер и представлена на рис. 2, δ . На вставке (рис. 2, δ) показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, которая во всей температурной области удовлетворительно описывается законом Кюри – Вейсса $1/\chi = (T - \theta) / C$, где χ – магнитная восприимчивость, θ – парамагнитная температура Кюри, C – постоянная Кюри. Величина парамагнитной температуры имеет отрицательное значение $\Theta = -10$ К. Используя формулу

$$\mu_{\rm eff} = (8C / n)^{1/2}, \tag{1}$$

был определен эффективный магнитный момент Fe³⁺. Здесь С – постоянная Кюри; N_A – постоянная Авогадро; n – количество ионов железа в Bi₂(Sn_{0.9}Fe_{0.1})₂O₇. Эффективный магнитный момент Fe³⁺ вычислен по уравнению (1) и равен $\mu_{eff} = 5,76\mu_B$. В пиростаннате висмута ионы Fe³⁺ находятся в высокоспиновом состоянии [35]. В соответствии с уравнением

$$\mu S = g(S(S+1)\mu_B)^{1/2},$$
(2)

где S – спин Fe³⁺ = 5/2; g – фактор = 2, теоретическое значение эффективного магнитного момента $\mu_{\rm S}$ = 5,92 $\mu_{\rm B}$. Используя полученные экспериментальные данные магнитных характеристик, по формуле (2) рассчитан g – фактор для Bi₂(Sn_{0.9}Fe_{0.1})₂O₇, g = 1,95.

Экспериментальные данные показывают различное влияние замещающих ионов на магнитное обменное взаимодействие $Bi_2Sn_2O_7$. Соединение $Bi_2(Sn_{0,9}Cr_{0,1})_2O_7$ проявляет ферромагнитные свойства, а $Bi_2(Sn_{0,9}Fe_{0,1})_2O_7$ – антиферромагнитные. Такое различие связано с различной степенью заполнения электронных оболочек, у $Cr^{3+} 4s^0$, а $Fe^{3+} 4s^2$.

2. Поляризация

Электрическая поляризация $Bi_2(Sn_{0,9}Cr_{0,1})_2O_7$ линейно растет во внешнем электрическом поле, наблюдается гистерезис малой величины в α -фазе. При циклировании ширина гистерезиса линейно растет с ростом числа циклов. Полевые зависимости поляризации $Bi_2(Sn_{0,9}Cr_{0,1})_2O_7$ для температур выше 400 К представлены на рис. 3, б. Диэлектрическая восприимчивость $\chi = P/\epsilon_0 E$, определенная в электрическом поле 800 V/cm, увеличивается при нагревании в α -фазе и обнаруживает максимум в области температуры перехода в состояние дипольного стекла (рис. 3, *a*). Для дипольных стекол характерен широкий максимум восприимчивости в области «замерзания» дипольных моментов и необратимое поведение восприимчивости при нагревании и охлаждении в электрическом поле.



Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической восприимчивости $Bi_2(Sn_{0,9}Cr_{0,1})_2O_7(a)$; полевая зависимость поляризации $Bi_2(Sn_{0,9}Cr_{0,1})_2O_7(b)$. Кривая *1* соответствует T = 400 K с серебряными контактами, 2 – T = 400 K, 3 – T = 450 K, 4 – T = 500 K. 2, 3, 4 – лаковые контакты

Fig. 3. Temperature dependence of the dielectric susceptibility of $Bi_2(Sn_{0.9}Cr_{0.1})_2O_7(a)$. The field dependence of the polarization of $Bi_2(Sn_{0.9}Cr_{0.1})_2O_7(b)$. Curve *1* corresponds to T = 400 K with silver contacts, 2 - T = 400 K, 3 - T = 450 K, 4 - T = 500 K. 2, 3, 4 - varnish contacts Соединение $Bi_2(Sn_{1-x}Fe_x)_2O_7$ (x = 0,1) проявляет параэлектрические свойства, поляризация линейна до T = 300 K и соответствует закону P = $\varepsilon_0 \chi E$, где ε_0 – диэлектрическая проницаемость; χ – восприимчивость; E – электрическое поле. С увеличением концентрации ионов железа, x = 0,2, пиростаннат висмута показывает симметричные петли гистерезиса во внешнем электрическом поле.

На рис. 4 показаны полевые зависимости поляризации при различных температурах в магнитном поле 12 kOe для $Bi_2(Sn_{1-x}Fe_x)_2O_7$, x = 0,2. На вставке (рис. 4) приведена полевая зависимость поляризации в магнитном поле H = 0 и 12 kOe при T = 160 K. Выше комнатной температуры электрическая поляризация возрастает в результате появления дополнительного вклада в виде миграционной электронной поляризации.

Делокализация дырок в α-фазе в окрестности замещающих ионов приводит к диффузии и накоплению заряда в ловушках на междукристаллических доменных границах. Под действием внешнего электрического поля носители тока диффундируют к поверхности домена и локализуются в ловушках. В результате межкристаллические границы становятся заряженными, что приводит к гистерезису поляризации и росту ширины петли гистерезиса. Образование заряженных граници и частичное экранирование приводит к неравномерному распределению потенциала по объему образца. В результате перестройки кристаллической структуры меняется плотность дефектов, например, понижается концентрация кислородных вакансий [37; 38] и индуцируется объемный заряд в образце.



Рис. 4. Полевая зависимость поляризации $Bi_2(Sn_{0,8}Fe_{0,2})_2O_7$ в магнитном поле H = 12 kOe при различных температурах. Кривая *1* соответствует T = 120 K, 2 – 160 K, 3 – 200 K, 4 – 280 K. На вставке приведена полевая зависимость при T = 160 K. Сплошная линия соответствует H = 12 kOe, пунктирная – H = 0

Fig. 4. Field dependence of the polarization of $Bi_2(Sn_{0.8}Fe_{0.2})_2O_7$ in a magnetic field H = 12 kOe at different temperatures. Curve *I* corresponds to T = 120 K, 2 - 160 K, 3 - 200 K, 4 - 280 K. The inset shows the field dependence of the polarization at T = 160 K. The solid line corresponds to H = 12 kOe, the dashed line corresponds to H = 0

В β -фазе выше T = 400 К преобладает электронно-релаксационная поляризация. Этот вид поляризации характерен для твердых диэлектриков, содержащих дефекты или примесные ионы, способные захватывать электроны с образованием ловушек. Во внешнем электрическом поле будут происходить переходы ловушек в направлении поля и возникает электрическая поляризация. Наиболее вероятный механизм электронной поляризации связан с возникновением анионных вакансий при гетерогенном замещении ионов олова. Кислородные вакансии являются эквивалентными положительными зарядами, вблизи которых для их компенсации в соответствии с принципом электронейтральности локализуются квазисвободные электроны, обусловливающие тепловую электронную поляризацию.

Заключение

Установлено, что ионы Cr^{3+} и Fe³⁺ оказывают различное влияние на магнитные свойства: в Bi₂(Sn_{0,9}Cr_{0,1})₂O₇ проявляются ферромагнитные обменные взаимодействия, а Bi₂(Sn_{0,9}Fe_{0,1})₂O₇ – антиферромагнитные.

В β-фазе Bi₂(Sn_{0,9}Cr_{0,1})₂O₇ установлен гистерезис поляризации, смещенный по оси поляризации. Ширина гистерезиса растет при нагревании.

Для $Bi_2(Sn_{0,8}Fe_{0,2})_2O_7$ найден нелинейный вид электрической поляризации от поля с отсутствием гистерезиса в β -фазе, что объясняется взаимодействием дипольной и миграционной поляризаций.

Библиографические ссылки

1. Влияние катионного замещения на кристаллическую структуру, магнитные и электрические свойства BiFe_{1-x}Mn_xO₃ (x = 0,05 и 0,15) / Т. Н. Тарасенко, В. И. Михайлов, З. Ф. Кравченко и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84, № 9. С. 1307–1309.

2. Magnetoresistive effect in the cobalt-doped bismuth ferrite films / O. B. Romanova, S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, L. V. Udod, et. al. // J. Materials Science: Materials in Electronics. 2020. Vol. 31. P. 7946. DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-020-03333-7.

3. Low-temperature phase transition in bismuth ferrite films substituted by manganese / S. S. Aplesnin, A. N. Masyugin, U. I. Rybina, et. al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 822. P. 012021. DOI: 10.1088/1757-899X/822/1/012021012021.

4. Magnetoelectric effect in bismuth – neodymium ferrite – garnet films / A. N. Masyugin, S. S. Aplesnin, Y. Y. Loginov et. al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 822. P. 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/822/1/012025.

5. Regulating the BiMnxFe1-xO3 film conductivity upon cooling in magnetic and electric fields / S. S. Aplesnin, A. N. Masyugin, et. al. // Mater. Research Express. 2019. Vol. 6. P. 116125. DOI: doi.org/10.1088/2053-1591/ab4ec7.

6. Магнитотранспортные эффекты и электронное фазовое расслоение в сульфидах марганца с электрон-дырочным допированием / О. Б. Романова, С. С. Аплеснин и др. // ЖЭТФ. 2021. Т. 159. С. 1–14. DOI: 10.31857/S0044451021030000.

7. Романова О. Б., Аплеснин С. С., Удод Л. В. Влияние электронного и дырочного допирования на транспортные характеристики халькогенидных систем // ФТТ. 2021. Т. 63. С. 606–609. DOI: 10.21883/FTT.2021.05.50808.269.

8. Аплеснин С. С., Янушкевич К. И. Изменение магнитосопротивления в халькогенидах марганца MnSe_{1-X}Te_X при переходе от объемных образцов к тонкопленочным // Сибирский журнал науки и технологий. 2020. Т. 21, № 2. С. 254–265. DOI: 10.31772/2587-6066-2020-21-254-265.

9. Magnetic Capacitance in Variable-Valence Manganese Sulfides / S. S. Aplesnin, A. M. Kharkov at. al. // Phys. Status Solidi B. 2020. Vol. 257. P. 1900637. DOI: 10.1002/pssb.201900637.

10. Magnetoresistance, magnetoimpedance, magnetothermopower, and photoconductivity in silver-doped manganese sulfides / O. B. Romanova, S. S. Aplesnin, L. V. Udod, et. al. // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 125. P. 175706. DOI: https://doi: 10.1063/1.5085701.

11. Aplesnin S. S., Kretinin V. V. Magnetoelectric Effect in a Paramagnetic Region in $Gd_{0,15}Mn_{0,85}Se$ // Physics of the Solid State. 2019. Vol. 61, No. 8. P. 1379–1382. DOI: 10.1134/S1063783419080067.

12. Coexistence of the electric polarization and conductive current in the bismuth-neodymium ferrite garnet films / S. S. Aplesnin, A. N. Masyugin, M. N. Volochaev et al. // J Mater Sci: Mater Electron. 2021. Vol. 32. P. 3766–3781. DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-020-05121-9.

13. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Zhivul'ko A. M. Magnetocapacity in the Paramagnetic Region in a Cation-Substituted Manganese Selenide // Phys. Solid State. 2018. Vol. 60. P. 673–680.

14. Влияние подложки на магнитоэлектрический эффект пленок висмутового ферритаграната с редкоземельным замещением / С. С. .Аплеснин, А. Н. Масюгин, М. Н. Ситников, Т. Ишибаши // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. С. 204–212. DOI: https://doi.1134/S0370274X19150128.

15. Greedan J. E. Geometrically frustrated magnetic materials // J. Mater. Chem. 2001. Vol. 11. P. 37.

16. Metal-insulator transition and magnetic properties in disordered systems of solid solutions $Me_xMn_{1-x}S / G$. A. Petrakovskii, G. V. Loseva, L. I. Ryabinkina, S. S. Aplesnin // JMMM. 1995. Vol. 140–144 (PART 1). P. 147–148.

17. Aplesnin S. S. Influence of spin-phonon coupling on the magnetic moment in 2D spin-1/2 antiferromagnet // Phys. Lett. Section A: General, Atomic and Solid State Physics. 2003. Vol. 313 (1–2). P. 122–125.

18. Aplesnin S. S. A study of anisotropic Heisenberg antiferromagnet with S = 1/2 on a square lattice by Monte-Carlo method // Phys. Status Solidi (B) Basic Research. 1998. Vol. 207 (2). P. 491–498.

19. Aplesnin S. S. Monte?Carlo Study of Two?Dimensional Quantum Antiferromagnets with Random Anisotropies and Spin S = 1 // Physica Status Solidi (b). 1989. Vol. 153 (1). P. K79–K84.

20. Order in the Heisenberg pyrochlore: The magnetic structure of $Gd_2Ti_2O_7 / J$. D. M. Champion, A. S. Wills, T. Fennell at. al. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 140407(R).

21. Аплеснин С. С. Димеризация антиферромагнитных цепей с четырехспиновым взаимодействием // ФТТ. 1996. Т. 38 (6). С. 1031–1036.

22. Aplesnin S. S. Quantum Monte Carlo analysis of the 2D Heisenberg antiferromagnet with S = 1/2: The influence of exchange anisotropy // Journal of Physics Condensed Matter. 1998. Vol. 10 (44). P. 10061–10065.

23. Aplesnin S. S. Existence of massive singlet excitations in an antiferromagnetic alternating chain with // Phys. Rev. B – Conden. Matter and Materials Physics. 2000. Vol. 61 (10). P. 6780–6784.

24. Аплеснин С. С. Неадиабатическое взаимодействие акустических фононов со спинами S = 1/2 в двумерной модели Гейзенберга // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2003. Т. 97 (5). С. 969–977.

25. Aplesnin S. S., Moskvin A. I. Magnetic structures upon ordering of eg orbitals in a square lattice // Journal of Physics Condensed Matter. 2008. Vol. 20 (32). P. 325202.

26. Aplesnin S. S. Two-dimensional quantum spin liquid with S = 1/2 spins interacting with acoustic phonons // Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics. 2004. Vol. 333 (5–6). P. 446–449.

27. Bramwell S. T., Harris M. J. Frustration in Ising-type spin models on the pyrochlore lattice // J. Phys.: Cond. Matter. 1998. Vol. 10. P. 215.

28. Crystal structure of the high-temperature superconductor $TI_2Ba_2CaCu_2O_8$ / M. A. Subramanian, J. C. Calabrese et. al. // Nature. 1988. Vol. 332. P. 420–422. DOI: 10.1038/332420A0.

29. Frustrated pyrochlore oxides, $Y_2Mn_2O_7$, $Ho_2Mn_2O_7$, and $Yb_2Mn_2O_7$: Bulk magnetism and magnetic microstructure / J. E. Greedan, N. P. Raju et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 7189.

30. Colossal Magnetoresistance Without Mn3+/Mn4+ Double Exchange in the Stoichiometric Pyrochlore $Tl_2Mn_2O_7 / M$. A. Subramanian, B. H. Toby et al. // Science. 1996. Vol. 273. P. 81.

31. Bi₂(Sn_{0,95}Cr_{0,05})₂O₇: 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.

32. 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. P. 1614–1620.

33. 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. DOI: https://doi.org/ 10.1088/2053-1591/aaddd934.

34. Influence of cation substitution on dielectric and electric properties of bismuth stannates $Bi_2Sn_{1.9}Me_{0.1}O_7$ (Me=Cr, Mn) / S. S. Aplesnin, L. V. Udod, Y. Y. Loginov et al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 467. P. 012014(5).

35. Phase transitions in bismuth pyrostannate upon substitution of tin by iron ions / L. V. Udod, S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov et al. // J. All. Compound. 2019. Vol. 804. P. 281–287. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.020.

36. Magnetodielectric effect and spin state of iron ions in iron-substituted bismuth pyrostannate / L. Udod, S. Aplesnin, M. Sitnikov et al. // EPJP. 2020. Vol. 135. P. 776. DOI: https://doi.org/ 10.1140/epjp/s13360-020-00781-2.

37. Relationship between Pyroelectric Properties and Electrode Sizes in (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ (PLZT) Thin Films / M. Kobune, H. Ishito, A. Mineshige, S. Fujii1, R. T. Tomozawa // J. Apl. Phys. 1998. Vol. 37. P. 5154.

38. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl / C. Aurisicchio, G. Fioravanti, O. Grubessi, P. F. Zanazzi // American Mineralogist. 1988. Vol. 73 (7). P. 826–837.

Refenrences

1. Tarasenko T. N., Mikhailov V. I., Kravchenko Z. F., Burkhovetsky V. V., Kamenev V. I., Izotov A. I., Legenkiy Yu. A., Demidenko O. F., Yanushkevich K. I., Aplesnin S. S. Effect of cationic substitution on the crystal structure, magnetic and electrical properties of $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0.05 and 0.15). *Izv. RAN. Physical series.* 2020, Vol. 84, P. 1307–1309.

2. Romanova O. B., Aplesnin S. S, Sitnikov M. N., Udod L. V., Begisheva O. B., Demidenko O. F. Magnetoresistive effect in the cobalt-doped bismuth ferrite films. *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2020, Vol. 31, P. 7946. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03333-7.

3. Aplesnin S. S., Masyugin A. N., Rybina U. I., Tarasenko T. N. and Yanushkevich K. I. Low-temperature phase transition in bismuth ferrite films substituted by manganese. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2020, Vol. 822, P. 012021. DOI:10.1088/1757-899X/822/1/012021012021.

4. Masyugin A. N., Aplesnin S. S., Loginov Y. Y. and Bandurina O. N. Magnetoelectric effect in bismuth – neodymium ferrite – garnet films. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020, Vol. 822, P. 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/822/1/012025.

5. Aplesnin S. S., Masyugin A. N., Kretinin V. V., Yanushkevich K. I. Regulating the BiMn_xFe_{1-x}O₃ film conductivity upon cooling in magnetic and electric fields. *Mater. Research Express.* 2019, Vol. 6, P. 116125. DOI: doi.org/10.1088/2053-1591/ab4ec7.

6. Romanova O. B., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Udod L. V. Magnetotransport effects and electron phase separation in manganese sulfides with electron-hole doping. *ZhETF*. 2021, Vol. 159, P. 1–14. DOI: 10.31857/S0044451021030000.

7. Romanova O. B., Aplesnin S. S., Udod L.V. Effect of electron and hole doping on the transport characteristics of chalcogenide systems. *Solid State Phys.* 2021, Vol. 63, P. 606–609. DOI: 10.21883/FTT.2021.05.50808.269.

8. Aplesnin S. S., Yanushkevich K. I. Changes in the magnetoresistance in MnSe1-XTeX manganese chalcogenides upon transition from bulk samples to thin-film ones. *Siberian Aerospace Journal*. 2020, Vol. 21, No. 2, P. 254–265. DOI: 10.31772/2587-6066-2020-21-2-254-265.

9. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Filipson G. Yu. Magnetic Capacitance in Variable-Valence Manganese Sulfides. *Phys. Status Solidi B.* 2020, Vol. 257, P. 1900637. DOI 10.1002/pssb.201900637.

10. 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. *J. Appl. Phys.* 2019, Vol. 125, P. 175706. DOI: https://doi: 10.1063/1.5085701.

11. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Kharkov A. M., Masyugin A. N., Kretinin V. V., Fisenko O. B., Gorev M. V. Magnetoelectric Effect in a Paramagnetic Region in Gd_{0.15}Mn_{0.85}Se. *Physics of the Solid State*, 2019, Vol. 61, No. 8, P. 1379–1382. DOI: 10.1134/S1063783419080067.

12. Aplesnin S. S., Masyugin A. N., Volochaev M., Ishibashi T. Coexistence of the electric polarization and conductive current in the bismuth–neodymium ferrite garnet films. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2021, Vol. 32, P. 3766–3781. DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-020-05121-9.

13. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Zhivul'ko A. M. Magnetocapacity in the Paramagnetic Region in a Cation-Substituted Manganese Selenide. *Phys. Solid State*. 2018, Vol. 60, P. 673–680.

14. Aplesnin S. S., Masyugin A. N., Sitnikov m.N., Ishibashi T. Influence of the Substrate on the Magnetoelectric Effect of Rare-Earth-Substituted Bismuth Ferrite Garnet Films. *Letters to JETF*. 2019, Vol. 110, P. 204–212. DOI: https://doi.1134/S0370274X19150128.

15. Greedan J. E. Geometrically frustrated magnetic materials. J. Mater. Chem. 2001, Vol. 11, P. 37

15. Petrakovskii G. A., Loseva G. V., Ryabinkina L. I., Aplesnin S. S. Metal-insulator transition and magnetic properties in disordered systems of solid solutions $Me_xMn_{1-x}S$. *JMMM*. 1995, Vol. 140–144 (PART 1), P. 147–148.

16. Aplesnin S. S. Influence of spin-phonon coupling on the magnetic moment in 2D spin-1/2 antiferromagnet. *Phys. Lett. Section A: General, Atomic and Solid State Physics.* 2003, Vol. 313 (1–2), P. 122–125.

17. Aplesnin S. S. A study of anisotropic Heisenberg antiferromagnet with S = 1/2 on a square lattice by Monte-Carlo method. *Phys. Status Solidi (B) Basic Research*. 1998, Vol. 207 (2), P. 491–498.

18. Aplesnin S. S. Monte?Carlo Study of Two?Dimensional Quantum Antiferromagnets with Random Anisotropies and Spin S = 1 // Physica Status Solidi (b). 1989. Vol. 153 (1). P. K79–K84.

19. Champion J. D. M., Wills A. S., Fennell T., Bramwell S. T., Gardner J. S., Green M. A. Order in the Heisenberg pyrochlore: The magnetic structure of Gd₂Ti₂O₇. *Phys. Rev. B.* 2001, Vol. 64, P.140407(R).

20. Aplesnin S. S. Dimerization of antiferromagnetic chains with four-spin interactions. *Phys. Solid State*. 1996, Vol. 38 (6), P. 1031–1036.

21. Aplesnin S. S. Quantum Monte Carlo analysis of the 2D Heisenberg antiferromagnet with S = 1/2: The influence of exchange anisotropy. *J. Phys. Condens. Matter.* 1998, Vol. 10 (44), P. 10061–10065.

22. Aplesnin S. Existence of massive singlet excitations in an antiferromagnetic alternating chain with S=1/2. *Phys. Rev. B – Conden. Matter and Materials Physics*. 2000, Vol. 61 (10), P. 6780–6784.

23. Aplesnin S. S. Nonadiabatic interaction of acoustic phonons with spins S = 1/2 in the twodimensional heisenberg model. *J. Experimental and Theoretical Physics*. 2003, Vol. 97, Is. 5, P. 969–977.

24. Aplesnin S. S., Moskvin A. I. Magnetic structures upon ordering of eg orbitals in a square lattice. J. Phys. Condens. Matter. 2008, Vol. 20 (32), P. 325202.

25. Aplesnin S. S. Two-dimensional quantum spin liquid with S = 1/2 spins interacting with acoustic phonons. *Phys. Lett. Section A: General, Atomic and Solid State Physics*. 2004, Vol. 333, Is. 5–6, P. 446–449.

26. Bramwell S. T., Harris M. J. Frustration in Ising-type spin models on the pyrochlore lattice. *J. Phys.: Cond. Matter.* 1998, Vol. 10, L215.

27. Subramanian, M. A., Calabrese, J. C., Torardi, C. C., Gopalakrishnan, J., Askew, T. R. Crystal structure of the high-temperature superconductor TI₂Ba₂CaCu₂O₈. *Nature*. 1988, Vol. 332, P. 420–422. DOI: 10.1038/332420A0.

28. Greedan J. E., Raju N. P., Maignan A., Simon Ch., Pedersen J. S., Niraimathi A. M., Gmelin E., and Subramanian M. A. Frustrated pyrochlore oxides, Y₂Mn₂O₇, Ho₂Mn₂O₇, and Yb₂Mn₂O₇: Bulk magnetism and magnetic microstructure. *Phys. Rev. B.* 1996, Vol. 54, P. 7189.

29. Subramanian M. A., Toby B. H., Ramirez A. P., Marshall W. J., Sleight A. W., Kwei G.H. Colossal Magnetoresistance Without Mn^{3+}/Mn^{4+} Double Exchange in the Stoichiometric Pyrochlore $Tl_2Mn_2O_7$. *Science*. 1996, Vol. 273, P. 81.

30. Aplesnin S. S., Udod L. V., Sitnikov M. N., Shestakov N. P. Bi₂(Sn_{0.95}Cr_{0.05})₂O₇: Structure, IR spectra, and dielectric properties. *Ceramics International*. 2016, Vol. 42, P.5177–5183.

31. 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, P. 1614–1620.

32. Aplesnin S. S., Udod L.V., Sitnikov M.N., Kretinin V. V., Molokeev M. S. and Mironova-Ulmane N. Dipole glass in chromium-substituted bismuth pyrostannate. *Mater. Res. Express.* 2018, Vol. 5, P. 115202. DOI: https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaddd934.

33. 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 Bi₂Sn_{1.9}Me_{0.1}O₇ (Me=Cr, Mn). *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019, Vol. 467, P. 012014(5).

34. 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. *J. All. Compound.* 2019, Vol. 804, P. 281–287. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.020.

35. Udod L., Aplesnin S., Sitnikov M., Romanova O., Bayukov O., Vorotinov A., Velikanov D., Patrin G. Magnetodielectric effect and spin state of iron ions in iron-substituted bismuth pyrostannate. *EPJP*. 2020, Vol. 135, Article number: 776. DOI: https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00781-2.

36. Kobune M., Ishito H., Mineshige A., Fujii1 S., Tomozawa R. T. Relationship between Pyroelectric Properties and Electrode Sizes in (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ (PLZT) Thin Films. *J. Apl. Phys.* 1998, Vol. 37, P. 5154.

37. Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi. P.F. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. *American Mineralogist*. 1988, Vol. 73, Is. 7, P. 826–837.

© Удод Л. В., Романова О. Б., Ситников М. Н., Абдельбаки Х., 2022

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

Романова Оксана Борисовна – кандидат физико-математических наук, Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН. E-mail:rob@iph.krasn.ru.

Udod Lyubov Viktorovna – Cand. Sc., Associate 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: luba@iph.krasn.ru.

Sitnikov Maxim Nikolaevich – Cand. Sc., Associate Professor of the Department of Physics; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: kineru@mail.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.

Romanova Oxana Borisovna – Cand. Sc., Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS. E-mail:rob@iph.krasn.ru.

Удод Любовь Викторовна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики; Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. Е-mail: luba@iph.krasn.ru.

Ситников Максим Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: kineru@mail.ru.