

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032,546.02

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$,
СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО
РАСТВОРА $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$

© 2022 г. А. В. Егорышева^а, *, О. Г. Элерт^а, Е. Ф. Попова^а, Д. И. Кирдянкин^а,
Е. В. Храмов^б, Ю. В. Максимов^с

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^сФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Построено изотермическое сечение системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области при 1200°C . Установлено существование области твердого раствора $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ со структурой кубического пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Изучение политермического разреза системы вдоль сечения $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ показало, что известное ранее соединение $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) со структурой ромбоэдрически искаженного пирохлора (пр. гр. $R\bar{3}$) является стабильным в области температур $<1200^\circ\text{C}$. При повышении температуры $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) становится промежуточной фазой, и наблюдается обратимый переход в фазу кубического пирохлора (C). Кинетические затруднения перехода $R\bar{3} \rightarrow Fd\bar{3}m$ определяют кратковременную устойчивость R-фазы при температурах, превышающих температуру фазового перехода на 200°C . Установлено, что кубический пирохлор существует в виде твердого раствора $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ в интервале $x = 0\text{--}0.4$ при $t \geq 1200^\circ\text{C}$ и $x = 0.15\text{--}0.4$ при меньших температурах. Двумя независимыми методами мессбауэровской спектроскопии и XANES установлено, что в ромбоэдрической фазе наряду с Fe^{3+} присутствуют ионы железа Fe^{4+} . Изучены магнитные свойства и показано, что и в R-, и в C-фазе при $T < 10$ К существуют два магнитных перехода различного типа: антиферромагнитный, наблюдаемый в сильном магнитном поле при 7.2 и 5.5 К соответственно, и переход в состояние спинового стекла при 8.4 и 4.8 К, фиксируемый в поле 100 Э. Установлено, что состояние спинового стекла сосуществует с антиферромагнитными взаимодействиями ближнего порядка вплоть до 2.3 К. Несмотря на то, что фазы R и C формально обладают геометрически фрустрированными магнитными подрешетками, по экспериментальным данным фрустрация проявляется лишь в R-фазе.

Ключевые слова: $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, полиморфизм, XANES, мессбауэровская спектроскопия, магнитные свойства, спиновые стекла

DOI: 10.31857/S0044457X22100452

ВВЕДЕНИЕ

Разупорядоченные магнитные системы занимают особое место среди магнитных материалов. Тройные пирохлоры $A'A''B_2O_7$ или $A_2B'V''O_7$, характеризующиеся высокой степенью структурного разупорядочения, являются типичными представителями геометрически фрустрированных магнетиков [1–9]. Хорошо известно, что в пирохлорах и соединениях, содержащих пирохлороподобную фрустрированную магнитную подрешетку, основные состояния многократно вырождены и весьма чувствительны даже к малым

возмущениям [10, 11]. Любые структурные искажения могут существенным образом изменить тип взаимодействия в магнитных подрешетках, привести к появлению конкурирующих обменных взаимодействий и, как следствие, к возникновению важных и необычных свойств. Таким образом, пирохлоры и пирохлороподобные соединения являются прекрасными модельными объектами для изучения магнитного поведения разупорядоченных систем.

Интерес исследователей к пирохлороподобным соединениям $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ связан прежде все-

го с возможностью их использования в качестве термобарьерных покрытий. Термические и механические свойства RE_2FeTaO_7 ($RE = Sm, Y$) подробно описаны в [12–14]. В остальном эти соединения можно отнести к недостаточно изученным. Информация о них ограничена несколькими статьями [14–17]. Ранее [14] нами показано, что пироклороподобные соединения RE_2FeTaO_7 реализуются в широком ряду соединений $RE = Pr–Yb$, включая Y . При этом структуры всех соединений ряда относятся к пр. гр. $R\bar{3}$, в том числе фаза Sm_2FeTaO_7 , приписываемая ранее к пр. гр. $C2/c$ [12, 15, 16]. Ромбоэдрическая фаза, в дальнейшем будем обозначать ее как RE_2FeTaO_7 (R), обладает сложной и сильно искаженной по сравнению с кубическим пироклором слоистой кристаллической решеткой [14, 17]. Она может быть интересна с точки зрения появления необычных магнитных свойств у этих соединений [17]. Тем не менее, по данным [17], измерения магнитных свойств RE_2FeTaO_7 (R), где $RE = Gd, Eu, Dy$ и Y , не выявили никаких особенностей. По мнению авторов [17], соединения RE_2FeTaO_7 (R) можно отнести к парамагнетикам со слабыми антиферромагнитными взаимодействиями ближнего порядка. Низкотемпературные переходы в состояние спинового стекла авторы [17] также не обнаружили. Кроме того, в работе [17] высказано предположение о возможном присутствии в RE_2FeTaO_7 (R) ионов Fe^{4+} наряду с Fe^{3+} . В отличие от авторов [17], проведенные нами измерения АС- и ДС-намагниченности в диапазоне температур 300–2.3 К в магнитных полях до 5 кЭ выявили переходы в состояние спинового стекла для Y_2FeTaO_7 (R) и Sm_2FeTaO_7 (R) при 4 и 9 К соответственно [18].

Известно, что благодаря гибкости структуры многие пироклороподобные соединения могут реализовываться в виде широких областей твердых растворов. Часто в таких областях можно наблюдать морфотропные переходы между близкими пироклороподобными структурами. В этой связи следует обратить внимание на результаты работы [19], в которой сообщалось о возможности синтеза при высоких температурах RE_2FeTaO_7 со структурой кубического пироклора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Обозначим его как RE_2FeTaO_7 (C). Дальнейшего развития эта работа не получила. Фазовые равновесия в системе $RE_2O_3–Fe_2O_3–Ta_2O_5$ не изучались. Тем не менее данные об областях существования и возможных полиморфных и морфотропных переходах этих пироклороподобных соединений позволят установить взаимосвязь их структурных трансформаций с особенностями магнитного поведения и развить знания о разупорядоченных системах.

В настоящей работе впервые рассмотрены вопросы о фазовых равновесиях в системе $Sm_2O_3–$

$Fe_2O_3–Ta_2O_5$, полиморфизме Sm_2FeTaO_7 , возможности существования твердых растворов на его основе, о морфотропных переходах при изменении соотношения катионов, влиянии структурных переходов $Fd\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}$ на магнитное поведение этих сильно разупорядоченных систем, а также о возможности существования в них железа в редкой степени окисления 4+.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все образцы из системы $Sm_2O_3–Fe_2O_3–Ta_2O_5$ синтезировали методом соосаждения с последующим отжигом. Детальное описание методики приведено в [14, 20]. В качестве исходных реагентов применяли гексагидрат нитрата самария(III) [$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, 99.99%], нонагидрат нитрата железа(III) [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Sigma-Aldrich, 99.95%], пентахлорид тантала [$TaCl_5$, Sigma-Aldrich, 99.99%]. Использовали также высококачественные водный раствор аммиака (25% NH_4OH , Sigma Tec) и этиловый спирт (99.9% C_2H_5OH , Merck). Предварительно все твердые реагенты тестировали на соответствие заявленному составу. Навески всех твердых компонентов брали в стехиометрическом соотношении. Смесь нитратов самария и железа растворяли в этаноле, после чего к ним добавляли предварительно приготовленный спиртовой раствор $TaCl_5$. Полученный раствор медленно прикапывали в раствор аммиака и перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 ч. Аммиак брали из расчета 2-кратного превышения количества, необходимого для полного осаждения растворенных в спирте компонентов. Полученный осадок после отмывки дистиллированной водой и сушки при 50°C отжигали в Pt-тиглях при температурах 950–1350°C.

Фазовый состав образцов уточняли методом РФА, опираясь на базу данных JCPDS, с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance, оснащенного детектором Lynxeye (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Уточнение параметров элементарной ячейки методом Ле Беля выполняли на основе данных рентгеновского синхротронного излучения ($\lambda = 0.8 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 2° до 56° с использованием детектора Rayonix SX 165. В качестве стандарта использовали порошок LaB_6 (NIST SRM 660a). Уточнение выполняли с помощью программного обеспечения Jana2006. Измерения проводили на станции РСА синхротронного центра НИЦ “Курчатовский институт”. Спектры XANES на К-крае Fe регистрировали на станции СТМ того же центра.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe регистрировали на электродинамическом спектрометре Wesel (Германия). В качестве источника излучения использовали ^{57}Co (Rh) с активностью 1.1 ГБк. Изо-

мерный сдвиг определяли относительно спектра металлического железа. Магнитные свойства изучали с помощью автоматизированной системы определения физических характеристик Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 2.3–300 К в магнитных полях 100 и 5000 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые равновесия в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ ранее не изучали. Известно о двух тройных оксидах, реализующихся в этой системе: пирохлороподобном соединении $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ и недавно полученном и структурно охарактеризованном $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой эшинита [21]. Остальная имеющаяся в настоящее время информация относится к граничным системам $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ [22–33], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ [34–41] и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ [42, 43].

В системе Sm--Fe--O образуются сложные оксиды $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [22, 26], синтез которых проводили методом твердофазной реакции [22, 24, 25], цитратным методом [23, 27, 28], разложением цианидных комплексов [30, 31], самораспространяющимся высокотемпературным синтезом при микроволновом воздействии [32] и зольгель методом [33]. Термодинамические свойства этих соединений показаны в работах [1, 2, 11] и построено P - x -сечение диаграммы системы Sm--Fe--O при 1250 К [23]. Известно, что $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ плавится конгруэнтно при температуре $\sim 1740^\circ\text{C}$ [44, 45] и имеет орторомбически искаженную структуру перовскита (пр. гр. $Pbnm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.398 \text{ \AA}$, $b = 5.597 \text{ \AA}$, $c = 7.707 \text{ \AA}$ [28]. Бинарный оксид $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ обладает кубической структурой граната (пр. гр. $Ia3d$) с параметром элементарной ячейки $a = 12.530 \text{ \AA}$ [29].

В системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ реализуется пять соединений: Sm_3TaO_7 , SmTaO_4 , SmTa_3O_9 , $\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}$ и $\text{SmTa}_7\text{O}_{19}$ [24–28, 41]. Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ в области 50–100 мол. % Sm_2O_3 для температурного диапазона выше 1350°C приведена в [39]. Установлено, что Sm_3TaO_7 имеет две полиморфные модификации [37, 39]. Низкотемпературная фаза кристаллизуется в флюоритоподобном структурном типе веберита (пр. гр. $C222_1$). Выше 1950°C структура Sm_3TaO_7 описывается пр. гр. $Pnma$. При температуре 2050°C соединение плавится конгруэнтно [39, 40]. Ортоанталакс самария SmTaO_4 имеет две стабильные модификации: фергусонитоподобную моноклинную (пр. гр. $I2/a$) и высокотемпературную тригональную (пр. гр. $I4_1/a$) со структурой шеелита [35, 36]. Соединение SmTa_3O_9 имеет орторомбическую структуру (пр. гр. $Cmmm$). В работе [36] показано, что Sm_3TaO_7 , SmTaO_4 и SmTa_3O_9 относятся к тугоплавким соединениям и могут быть синтезированы методом твердофазного синтеза при темпера-

туре 1600°C . Температуры плавления SmTaO_4 и SmTa_3O_9 соответствуют 1930 и 1810°C [40]. Соединению $\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}$ посвящена всего одна работа [38]. Кристаллы $\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}$ были получены из расплава. О стабильности этого соединения данных нет. Расчет структуры $\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}$ показал, что она относится к пр. гр. $P2/m$. $\text{SmTa}_7\text{O}_{19}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3/mcm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 6.2166(6) \text{ \AA}$, $c = 19.914(3) \text{ \AA}$ [41].

Фазовые равновесия в субсолидусной области системы Fe--Ta--O при 1200°C и давлении 1 атм изучены в работе [42]. Показано существование в системе двойных оксидов $\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{O}_{8.1}$, FeTaO_4 и FeTa_2O_6 , вероятность образования которых в процессе синтеза определяется парциальным давлением кислорода. В двойной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ кристаллизуется единственное соединение FeTaO_4 , имеющее структуру рутила. При высоком давлении наблюдался фазовый переход FeTaO_4 из структуры рутила в вольфрамит [43].

Методом перекрещивающихся разрезов по данным РФА построено изотермическое сечение системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области при 1200°C (рис. 1). Установлено, что при 1200°C в системе существует область твердого раствора $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$, где $x = 0\text{--}0.4$ (Р), со структурой кубического пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Крайней точкой ряда при $x = 0$ является известное ранее соединение $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$. Подтверждено существование соединения $\text{SmFe}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_6$ (А) со структурой эшинита (орторомбическая сингония, пр. гр. $Pnma$). В то же время двойной оксид состава $\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}$, кристаллы которого были ранее выращены методом спонтанной кристаллизации из расплава [38], синтезировать методом соосаждения с последующим отжигом не удалось. Отжиг образцов ($900\text{--}1350^\circ\text{C}$, 14 дней), состав которых соответствовал $\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}$, привел к образованию равновесной смеси двух фаз: SmTa_3O_9 и $\text{SmTa}_7\text{O}_{19}$. Это указывает на метастабильность фазы $\text{Sm}_3\text{Ta}_{17}\text{O}_{47}$, полученной ранее из расплава [38]. Таким образом, изотермическое сечение системы может быть представлено в виде 12 треугольников сосуществующих фаз: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SmFeO}_3\text{--Sm}_3\text{TaO}_7$, $\text{SmFeO}_3\text{--Sm}_3\text{TaO}_7\text{--P}$, $\text{SmFeO}_3\text{--P--Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{P--Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{--Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--P--A}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeTaO}_4\text{--A}$, P--A--SmTaO_4 , $\text{P--SmTaO}_4\text{--Sm}_3\text{TaO}_7$, $\text{A--SmTaO}_4\text{--SmTa}_3\text{O}_9$, $\text{A--FeTaO}_4\text{--SmTa}_3\text{O}_9$, $\text{FeTaO}_4\text{--SmTa}_3\text{O}_9\text{--SmTa}_7\text{O}_{19}$, $\text{FeTaO}_4\text{--Ta}_2\text{O}_5\text{--SmTa}_7\text{O}_{19}$.

Исследование фазовых равновесий вдоль поллитермического сечения $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ (рис. 2) подтвердило, что при 1200°C стабильной фазой при $x = 0$ является именно кубическая модифика-

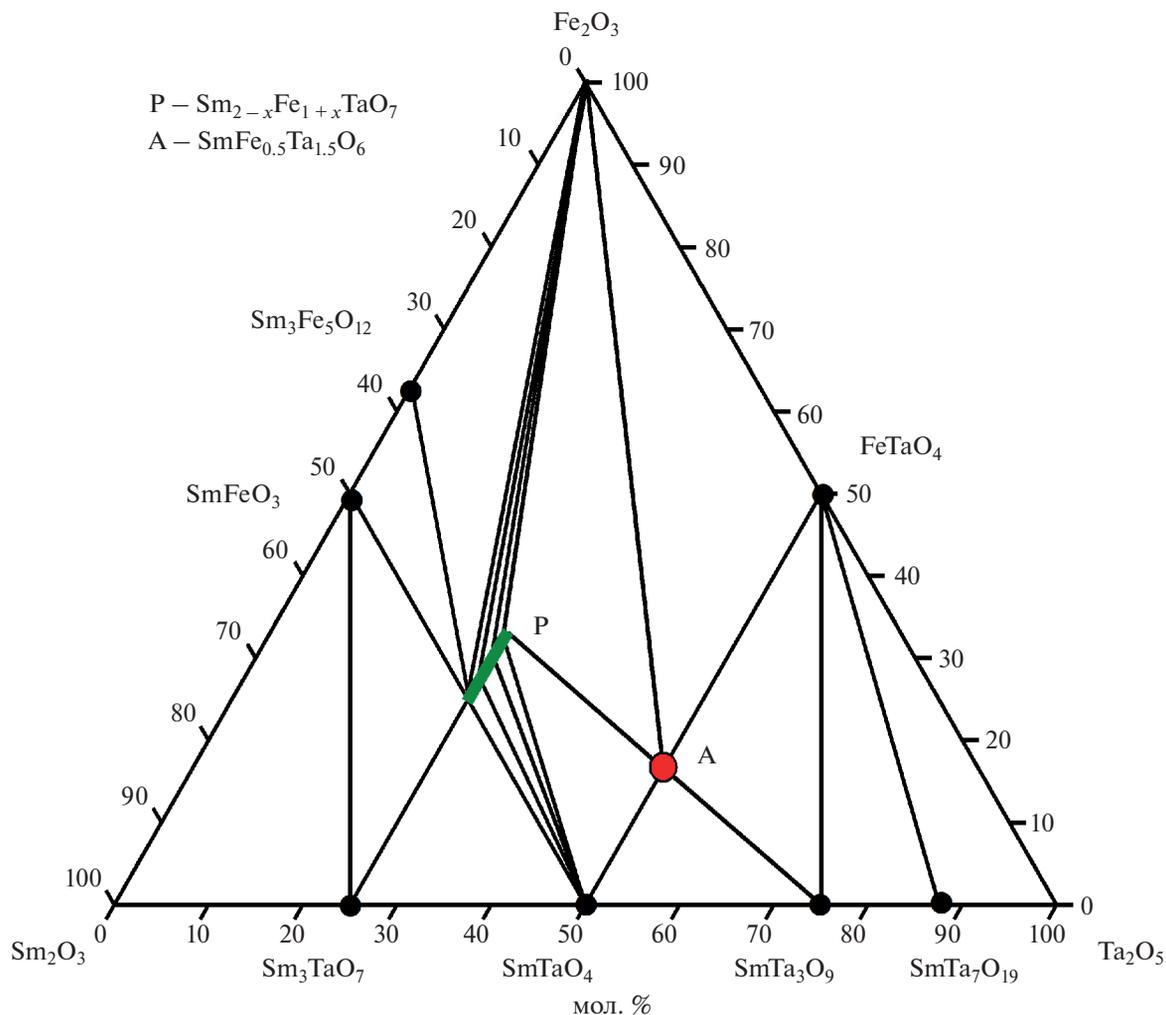


Рис. 1. Изотермическое сечение системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ при 1200°C .

ция $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (C), а не ромбоэдрическая, как можно было ожидать исходя из предыдущих исследований [18]. Модификация $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) со структурой искаженного пирохлора (R-фаза) является стабильной до 1200°C . При температурах синтеза, превышающих 1200°C , $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) является промежуточной фазой. Увеличение продолжительности изотермического отжига приводит к обратимому переходу в фазу кубического пирохлора. Этот переход является кинетически затрудненным. Как видно из рис. 3, для завершения фазового перехода ($R\bar{3} \rightarrow Fd\bar{3}m$) при 1200°C требуется отжиг длительностью более 2 мес. Кинетические затруднения перехода определяют кратковременную устойчивость R-фазы при температурах, до 200°C превышающих температуру фазового перехода, и объясняют отсутствие эффектов на температурной зависимости теплоемкости [18].

Образование твердого раствора с ромбоэдрической структурой не наблюдается. При увеличении доли железа до $x = 0.15$ при низких температурах в равновесии находится смесь двух фаз: R и C. Кубический пирохлор существует в виде твердого раствора $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ в интервале $x = 0\text{--}0.4$ при $t \geq 1200^\circ\text{C}$ и $x = 0.15\text{--}0.4$ при меньших температурах. Границы существования твердого раствора $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ (C) со структурой пирохлора при 1200°C подтверждены с помощью зависимости параметра решетки образцов от концентрации железа x (рис. 4).

В пирохлорах $A_2B_2O_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) магнитные ионы A и B образуют две подрешетки из соединенных вершинами тетраэдров OA_4 и OB_4 соответственно, являющихся трехмерными аналогами решетки кагоме [10, 11]. $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) обладает более сложной и сильно искаженной слоистой кристаллической решеткой [14, 17]. Она

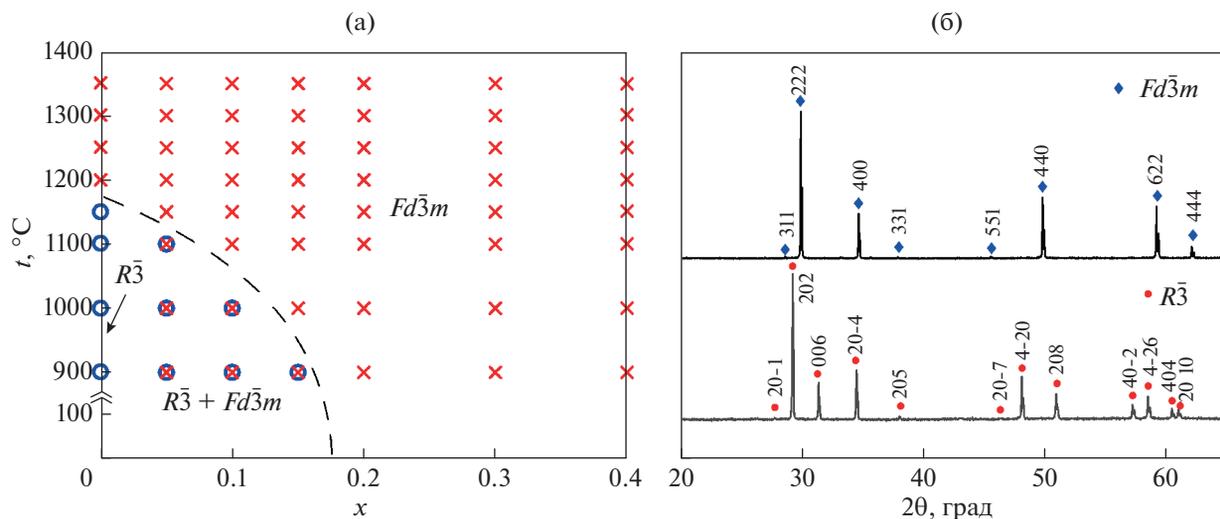


Рис. 2. Схема политермического разреза вдоль сечения $Sm_{2-x}Fe_{1+x}TaO_7$ (а); дифрактограммы высокотемпературной (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и низкотемпературной (пр. гр. $R\bar{3}$) фаз Sm_2FeTaO_7 (б).

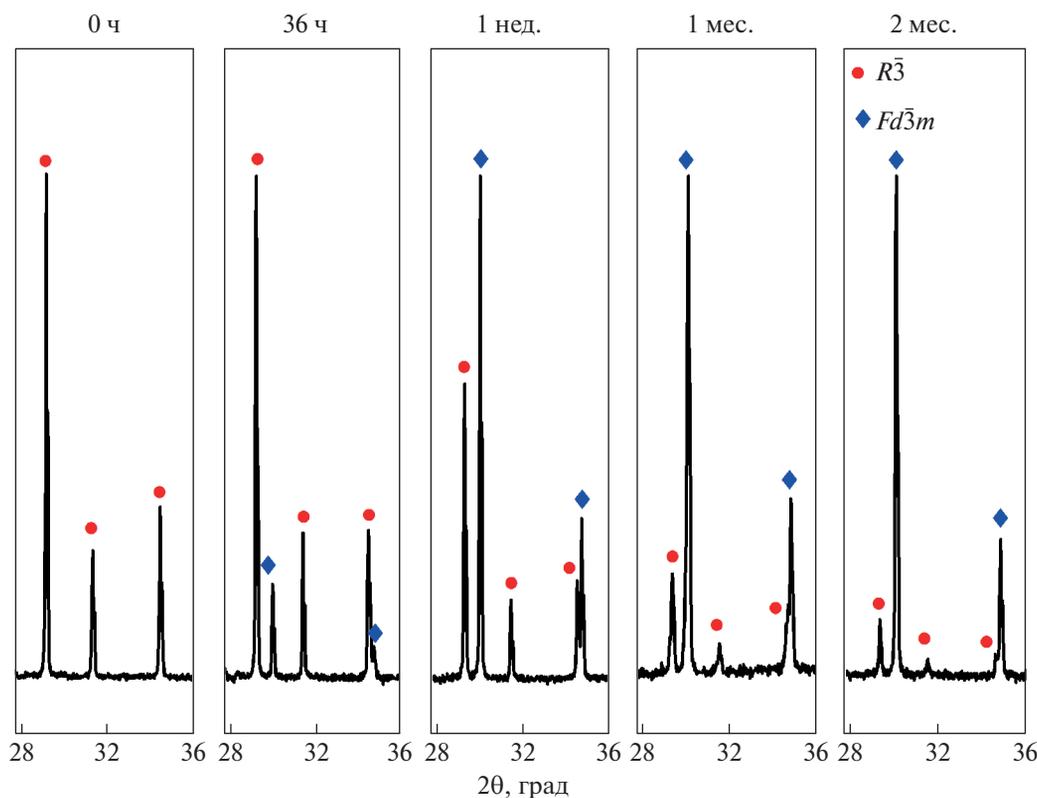


Рис. 3. Дифрактограммы Sm_2FeTaO_7 (R) после отжига при 1200°C в течение различного времени.

сформирована чередующимися слоями, образованными $Sm-O$ - и $Fe/Ta-O$ -полиэдрами. В структуре существуют две неэквивалентные позиции ионов Sm^{3+} : $3b$ и $9d$. Ионы железа и тантала, статистически распределенные по позициям

$3a$ и $9e$, находятся в окружении восьми и шести атомов кислорода. Ионы в позиции $9e$ образуют двумерную решетку типа кагоме, пустоты которой заполняются треугольной решеткой, составленной из ионов в позиции $3a$, образуя меньшую

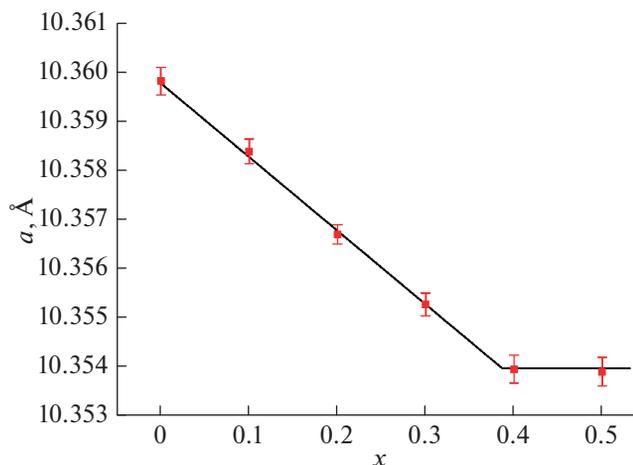


Рис. 4. Зависимость параметра кристаллической решетки $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ от x .

треугольную решетку. Редкоземельные ионы формируют аналогичную решетку, которая сдвинута относительно железо-танталовой на $00\frac{1}{2}$.

Ранее [17] при изучении $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ (R), RE = Gd, Eu, Dy и Y, высказано предположение, что часть позиций $3a$ занята ионами Fe^{4+} . Поэтому с помощью мессбауэровской спектроскопии были уточнены степени окисления ионов железа в ромбоэдрически искаженном и кубическом пирохлоре на примере образцов $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) и $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) соответственно. Спектр $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) хорошо описывается квадрупольным дублетом (рис. 5), что соответствует присутствию Fe^{3+} в октаэдрической позиции В-подрешетки. Также в спектре $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) наблюдается секстет, который из-за отсутствия магнитных примесных фаз следует отнести к магнитной сверхструктуре, обусловленной вхождением Fe^{3+} в позицию самария. Подобное явление наблюдалось ранее в пирохлорах на основе железосодержащих ниобатов РЗЭ [46]. В спектре $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) можно выделить две компоненты, соответствующие двум различным позициям ($9e$ и $3a$), занимаемым катионами железа. Параметры дублетов – изомерный сдвиг δ и квадрупольное расщепление Δ – для катионов железа в кубическом пирохлоре и в позиции $9e$ ромбоэдрически искаженной модификации практически равны (табл. 1). Их значения типичны для октаэдрически координированных ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии. Существенно меньшее значение δ для позиции $3a$ (0.22 мм/с) является промежуточным между значениями для Fe^{4+} ($\delta = 0.04$ мм/с) и Fe^{3+} [47]. Это означает, что средняя степень окисления железа в позиции $3a$ превышает $3+$ и, таким образом, указывает на возможное смешанно-зарядовое состояние Fe^{3+} и Fe^{4+} . Дополни-

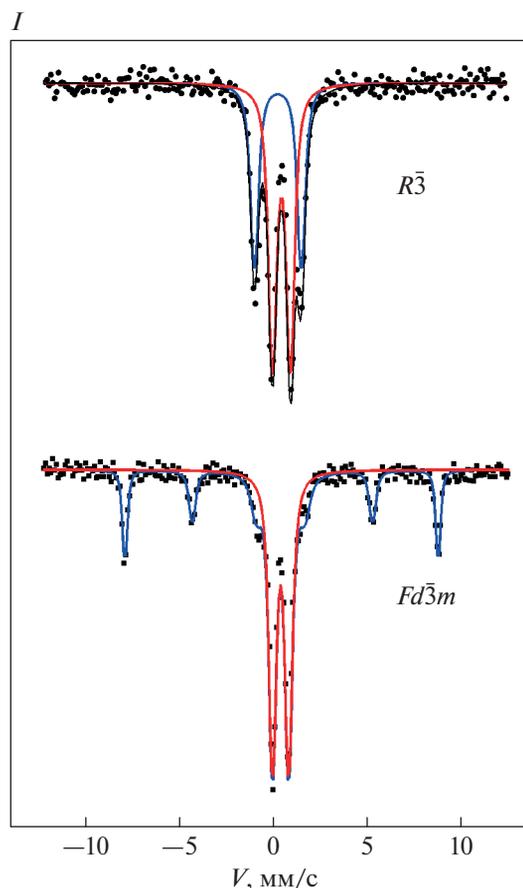


Рис. 5. Мессбауэровские спектры ромбоэдрического $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (пр. гр. $R\bar{3}$) и кубического пирохлора $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) при $T = 300$ К.

тельный электронный вклад в градиент электрического поля в области ядра объясняет высокие значения квадрупольного расщепления Δ для позиции $3a$. Полученные данные для $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) полностью соответствуют результатам исследования мессбауэровских спектров соединений $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$, где Ln = Y, Dy, Gd, Eu [17].

Fe^{4+} – редко встречающийся ион, поэтому для подтверждения этого результата были зарегистрированы спектры XANES на К-крае Fe для образца $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R). В качестве образцов сравнения были выбраны FeO и Fe_2O_3 (рис. 6).

XANES-спектры на К-крае для оксидов $3d$ -переходных металлов хорошо изучены [48, 49]. Небольшой пик перед краем обусловлен квадрупольным переходом $1s \rightarrow 3d$. Основной пик относится к переходу $1s \rightarrow 4p$. Положение этих переходов, особенно низкоэнергетического, чувствительно к степени окисления иона железа [50]. Из рис. 6а видно, что при переходе от FeO к Fe_2O_3 и $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) в спектре наблюдается выраженный сдвиг максимума полосы перехода $1s \rightarrow 3d$ в

Таблица 1. Параметры ионов железа, полученные для $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) и $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) из мессбауэровских спектров при комнатной температуре

Образец	Форма Fe	δ	Δ	Γ	H_{in} , ± 0.5 Тл	A ± 0.05
		± 0.03 мм/с				
$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, пр. гр. $R\bar{3}$	Fe^{3+} -парамагнитная	0.37	0.96	0.41	—	0.60
	$\text{Fe}^{3+\delta}$ -парамагнитная	0.22	2.30	0.40	—	0.40
$\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$, пр. гр. $Fd\bar{3}m$	Fe^{3+} -парамагнитная	0.38	0.85	0.38	—	0.67
	Fe^{3+} -магнитная	0.38	0.19	0.35	51.6	0.33

Примечание. δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe; Δ – квадрупольное расщепление; Γ – ширина линии; H_{in} – внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe ; A – относительное содержание.

высокоэнергетическую область, что соответствует увеличению степени окисления железа в этих оксидах. Положение основного пика К-края в спектре $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) совпадает с Fe_2O_3 (рис. 6б), что означает присутствие Fe^{3+} . Однако кроме полосы, соответствующей Fe^{3+} , в спектре $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) наблюдается еще одна, сдвинутая в сторону больших энергий. Это указывает на присутствие в этом соединении ионов железа с более высокой степенью окисления (Fe^{4+}). Действительно, положение этой полосы совпадает с полосой в спектре SrFeO_3 , степень окисления железа в котором равна $4+$ [51]. Полный спектр $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) идентичен спектрам твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 1/3-2/3$) [52, 53], особенностью которых является присутствие железа в смешанном состоянии Fe^{3+} и Fe^{4+} . Электронейтральность структуры ромбоэдрически искаженной модификации пирохлора может обеспечиваться существованием катионных вакансий или частичным заполнением кислородных вакансий.

Различия в структурах ромбоэдрической и кубической фаз могут сказываться на их магнитных свойствах. Особенности магнитного поведения фаз с различной структурой изучены нами на примере R- $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R), образца того же химического состава $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C), в котором, однако, структурный переход не завершился и присутствуют ромбоэдрическая и кубическая модификации, а также кубического пирохлора $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C).

На температурных зависимостях намагниченности $M(T)$ в магнитном поле $H = 5000$ Э для всех образцов видны особенности при $T < 10$ К (рис. 7а). При этом переход при $T = 7.2$ К отчетливо виден на кривой для $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R). Для образцов R + C и C положение переходов при 7.6 и 5.5 К соответственно определяется только из дифференциальных кривых (рис. 7б). Ранее было показано [18], что плавный пик на кривой $M(T)$ $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) и заметный отрицательный вклад в намагниченность (рис. 7) указывают на анти-

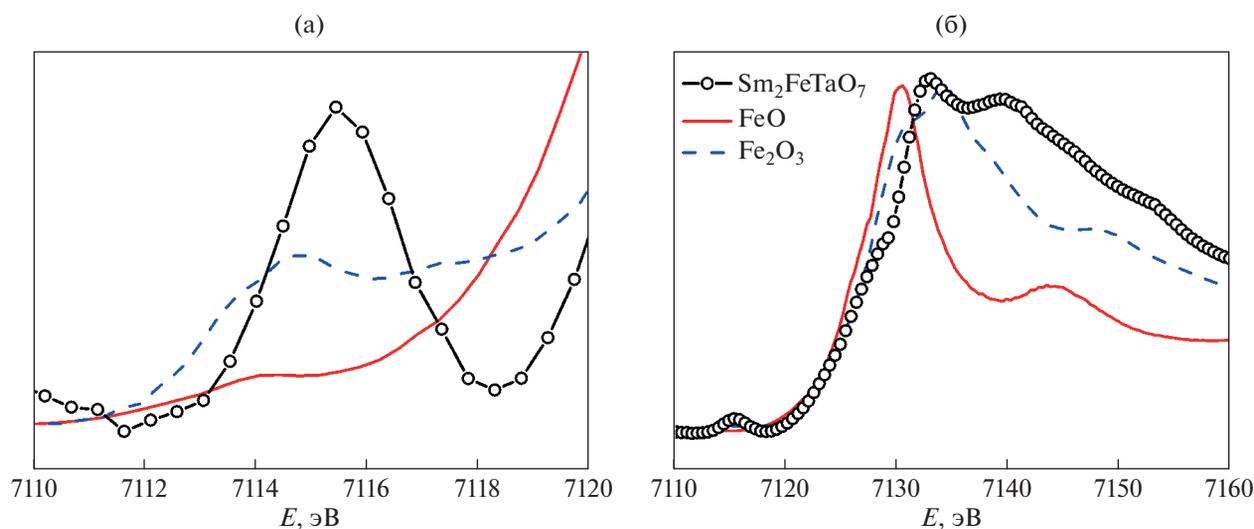


Рис. 6. Нормализованный XANES спектр $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) на К-крае Fe: а – область $1s \rightarrow 3d$ -перехода; б – основной пик. Для сравнения приведены спектры Fe_2O_3 и FeO.

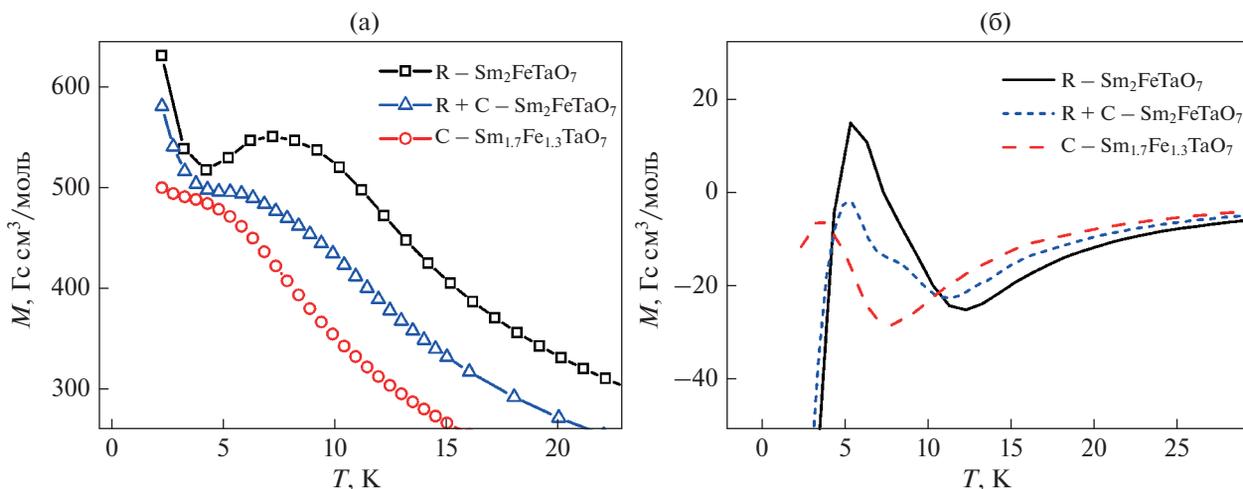


Рис. 7. Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ в поле 5000 Э для $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R), $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) и $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) при низких температурах (а); дифференциальные кривые для $\dot{M}(T)$ (б).

ферромагнитный (АФМ) переход, который происходит при температуре $T \sim 7.6$ К в результате АФМ-упорядочения в подрешетке Sm. На кривой $M(T)$ для $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) также присутствует АФМ-переход (рис. 7б) примерно при той же температуре. В пирохлоре $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) часть позиций Sm замещается ионами Fe^{3+} , поэтому АФМ-переход в магнитной подрешетке Sm смещен к более низким температурам ($T \sim 5.5$ К).

Для иона Sm^{3+} характерны высокие значения температурно-независимого парамагнетизма (ТНП) [18]. Поэтому для описания высокотемпературной области обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ мы использовали модифицированный закон Кюри–Вейсса с учетом ТНП: $\chi = \mu_{\text{eff}}^2 / 8(T - \Theta) + \chi_0$,

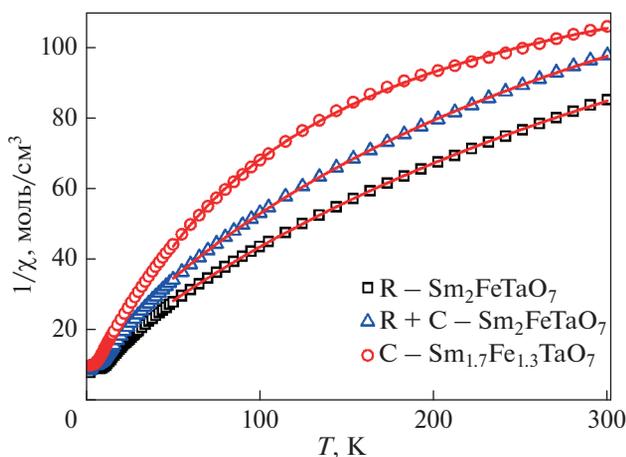


Рис. 8. Температурная зависимость обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$, где $\chi = M/H$, для $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R), $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) и $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) (красные линии указывают границы интервала аппроксимации).

+ χ_0 , где Θ – температура Вейсса, $8 = N_A \mu_B^2 / 3k_B$, μ_{eff} – эффективный магнитный момент, χ_0 – ТНП (рис. 8). Как видно из табл. 2, эффективные моменты $\mu_{\text{eff}} = 3.61$ и $4.15 \mu_B$ для $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) и $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) соответственно, ниже значения теоретического момента $\mu_{\text{теор}} = 6.03 \mu_B$ для состава $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$. Для образца $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) значение $\mu_{\text{eff}} = 2.42 \mu_B$ также ниже теоретического $\mu_{\text{теор}} = 6.84 \mu_B$.

Температуры Вейсса малы и отрицательны у ромбоэдрической фазы и $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) (табл. 2). Наименьшее значение Θ , близкое к нулю, получено для кубического пирохлора. Данный результат указывает на парамагнитное поведение всех образцов, что подтверждается исследованием полевых зависимостей намагниченности $M(H)$ при 2.3 и 300 К (рис. 9).

Описанное выше магнитное поведение в высокотемпературной области в целом характерно для сложных оксидов с геометрически фрустрированной магнитной решеткой пирохлоров. В то же время в изученном ранее искаженном пирохлоре $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) магнитные ионы Fe^{3+} располагаются в позициях 9e и образуют фрустрированную решетку типа кагоме, которая является двумерным аналогом трехмерной решетки пирохлора [17, 18]. В такой магнитной подсистеме, как и в других пирохлорах, осуществляются АФМ-обменные взаимодействия ближнего порядка между ионами Fe^{3+} , что может приводить к некоторому понижению экспериментальных значений магнитных моментов по сравнению с чисто спиновыми значениями. При низких температурах в пирохлорах или соединениях, содержащих пирохлороподобные магнитные подрешетки, может происходить переход в состояние спинового

Таблица 2. Теоретический ($\mu_{\text{теор}}$) и расчетный ($\mu_{\text{эфф}}$) магнитные моменты, температура Вейсса (Θ), величина температурно-независимого парамагнетизма (χ_0), коэрцитивная сила (H_c), температура АФМ-перехода (T_N), температура перехода в состояние спинового стекла (T_g) и фактор фрустрации $f = |\Theta|/T_g$ для $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R), $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) и $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C)

Образец	$\mu_{\text{теор}}$, μ_B	$\mu_{\text{эфф}}$, μ_B	Θ , К	χ_0 , $\text{см}^3/\text{моль}$	$H_c(2.3 \text{ К})$, Э	T_N , К	T_g , К	f
$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R)	6.03	4.21(2)	-22.8(8)	0.00490(6)	1742(2)	7.2	8.4	2.7
$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C)	6.03	3.61(1)	-18.6(7)	0.00514(4)	1015(2)	7.6	8.0	2.3
$\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C)	6.84	2.42(2)	3.6(9)	0.007000(4)	283(2)	5.5	4.8	0.75

стекла. Такой переход обычно можно зарегистрировать в слабых магнитных полях по результатам $M(T)$ -измерений в режиме ZFC–FC, а также в АС-измерениях.

На рис. 10 приведены кривые $M(T)$, измеренные в режиме ZFC–FC, в магнитном поле $H = 100$ Э. Характерное для перехода в состояние спинового стекла (СС) поведение намагниченности (расхождение кривых ZFC–FC) обнаружено для всех трех изученных соединений. Показана также зависимость положения максимумов действительной (χ') части восприимчивости от частоты приложенного поля, что подтвердило переход магнитной решетки в состояние СС (рис. 11). Отличие температур перехода в СС (T_g) для образцов $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) и $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) при 8.4 и 4.8 К (табл. 2) объясняется структурными особенностями их магнитных подрешеток. В образце, содержащем и ромбоэдрическую, и кубическую фазы, наблюдаются две особенности (при 8.0 и 5.0 К), соответствующие переходу в СС каждой из фаз.

Таким образом, во всех исследуемых в работе образцах наблюдаются два магнитных перехода:

АФМ в подрешетке Sm и переход в СС. Поэтому сравнительно большие значения коэрцитивной силы указывают на то, что, возможно, АФМ-порядок в подрешетке Sm при $T = 2.3$ К не полностью разрушен и локальное АФМ-упорядочение все еще существует наряду с состоянием спинового стекла, обусловленного фрустрацией магнитных подрешеток в пирохлоре или квазидвумерной решетке кагоме.

Все три образца содержат или квази-2D-кагоме, или 3D-магнитные подрешетки пирохлора, т.е. *a priori* геометрически фрустрированные магнитные подрешетки [54]. Для определения реальной степени фрустрации использовали величины фактора фрустрации (f). Эмпирически фрустрация измеряется величиной фактора фрустрации $f = |\Theta|/T_c$, где T_c является температурой перехода к любому кооперативному упорядочению. Для нефрустрированных антиферромагнитных систем температура Вейсса приблизительно равна температуре упорядочения $|\Theta| \approx T_N$. Если $T_N \ll |\Theta|$ или $f > 1$, то исследуемый магнетик фрустрирован [54]. Обнаруженные АФМ- и СС-магнитные пе-

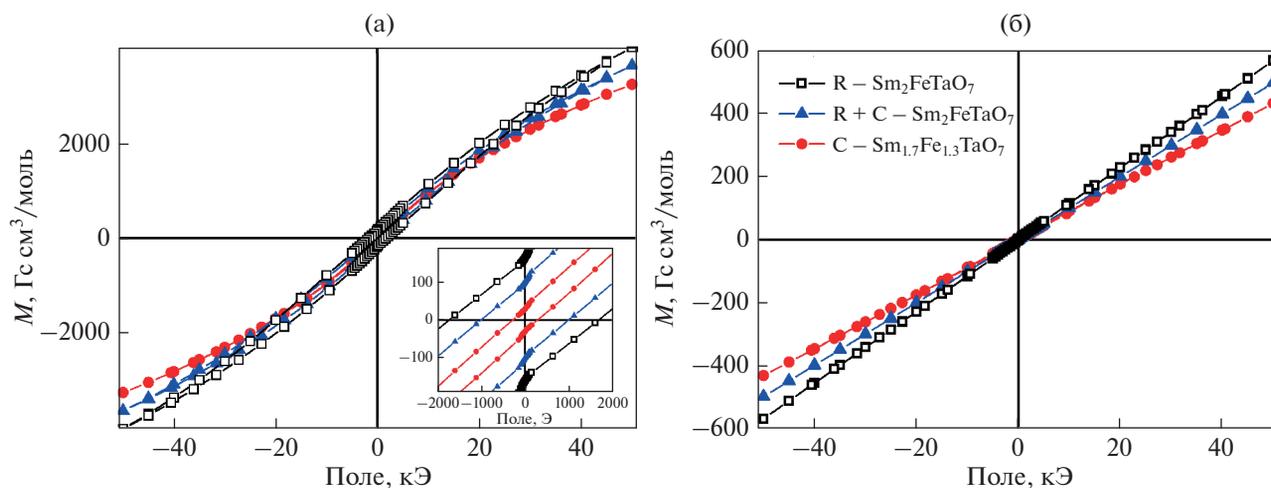


Рис. 9. Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ при $T = 2.3$ К (а). На вставке – $M(H)$ в малых полях. $M(H)$ при 300 К (б).

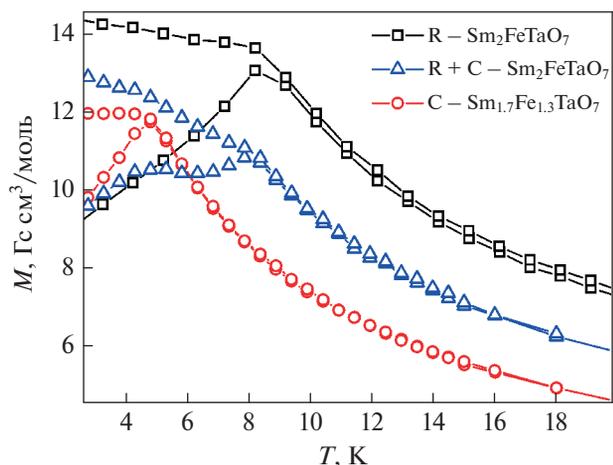


Рис. 10. Кривые ZFC–FC при $H = 100$ Э и низких температурах.

реходы в исследуемых соединениях происходят при очень низких температурах ($T < 10$ К) и отличаются менее чем на 1 К. Значения температур переходов и фактора фрустрации $f = |\Theta|/T_c$ приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования впервые показано существование полиморфных превращений $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$, а также влияние структурных переходов $Fd\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}$ на магнитное поведение этих сильноразупорядоченных систем. В обеих фазах при температурах $T < 10$ К фиксируются два типа магнитных переходов (АФМ и СС), происходящих в разных магнитных подрешетках Sm и Fe соответственно. Различное поведение этих переходов в больших и малых магнитных полях дало возможность разделить их несмотря на близкие значения температуры. Сравнение свойств образцов разного фазового и химического состава ($\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R), $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) и $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C)) позволило установить, что положение АФМ-перехода с наибольшей вероятностью определяется содержанием Sm. В то же время для СС-перехода определяющим фактором является строение подрешетки железа. Искажение решетки пирохлора в ромбоэдрическом $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) приводит к возникновению неэквивалентных позиций 3a и 9e, по которым произвольно распределены ионы железа и тантала. В результате ионы Fe^{3+} в позициях 9e формируют магнитно-фрустрированную квази-2D-решетку кагоме. Позиции 3a частично занимают ионы железа Fe^{4+} . Действительно, температуры магнитных переходов в СС для $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) соответствуют обнаруженным в однофазных образцах

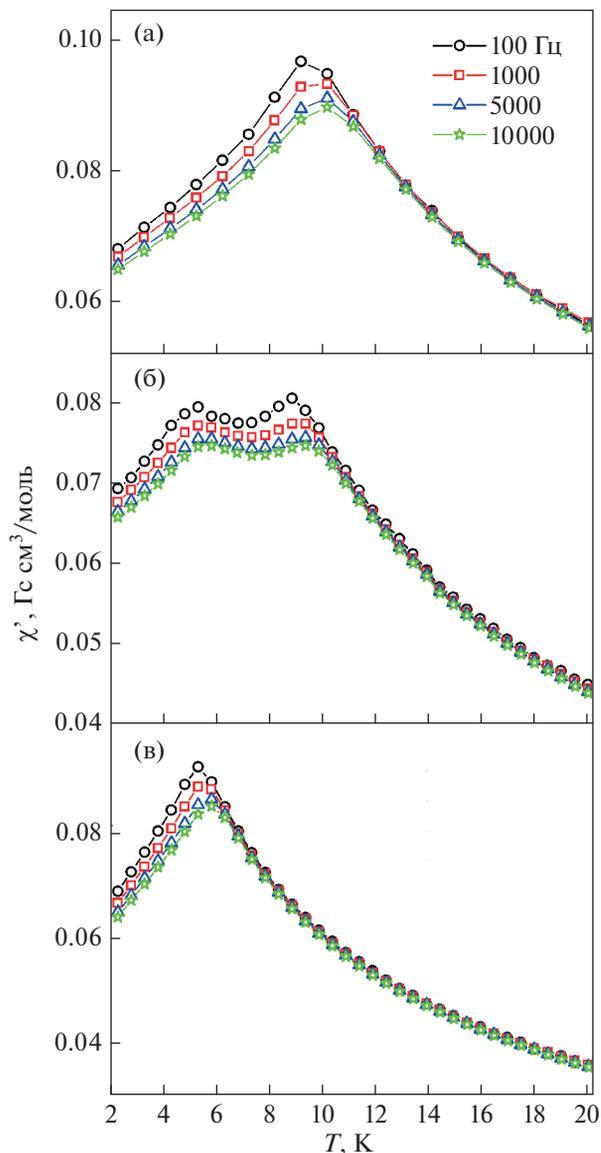


Рис. 11. Действительная часть магнитной восприимчивости $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) (a), $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) (б) и $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C) (в).

ромбоэдрического $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) и кубического пирохлора $\text{Sm}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{TaO}_7$ (C). Это также свидетельствует об объемном характере однофазных областей в $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R + C) и отсутствии магнитного взаимодействия между ними в данном образце.

В заключение следует отметить еще один результат приведенного исследования. Ранее показано [12–14], что по термическим и механическим свойствам $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) не уступает известному термобарьерному материалу ZrO_2 , стабилизированному оксидом иттрия. Отсутствие фазовых переходов является одним из главных требований к материалам для термобарьерных покры-

тий. Обнаруженная нестабильность $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ (R) выше 1200°C существенно ограничивает область его возможного применения. В то же время из полученных результатов видно, что интерес для дальнейших исследований представляет кубическая модификация $\text{Sm}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{TaO}_7$ (C), особенно составы из области $x = 0.15-0.4$, для которых отсутствуют полиморфные превращения до 1350°C .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Р.Д. Светогорова (НИЦ “Курчатовский институт”) за помощь в проведении структурных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-00365) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valant M., Babu G.S., Vrcon M. et al. // J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. P. 644. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04801.x>
2. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Maksimov Yu.V. et al. // J. Alloys Compd.* 2013. V. 579. P. 311. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.096>
3. *Lufaso M.W., Vanderah T.A., Pazos I.M. et al. // J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 3900. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.036>
4. *Babu G.S., Bedanta S., Valant M. // Solid State Commun.* 2013. V. 158. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.11.025>
5. *Whitaker J., Marco J.F., Berry F.J. et al. // J. Solid State Chem.* 2013. V. 198. P. 316. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.10.021>
6. *Babu G.S., Valant M., Page K. et al. // Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 2619. <https://doi.org/10.1021/cm200281z>
7. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Kirdyankin D.I. et al. // J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 513. P. 167226. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167226>
8. *Pavlov R.S., Castello J.B.C., Marza V.B. et al. // J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. P. 1197. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00245.x>
9. *Whitaker M.J., Greaves C. // J. Solid State Chem.* 2014. V. 215. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.03.039>
10. *Ramirez A.P., Espinosa G.P., Cooper A.S. // Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. P. 2070. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.2070>
11. *Moessner R., Chalker J.T. // Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. № 13. P. 2929. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.2929>
12. *Yang J., Han Y.I., Shahid M. et al. // Scripta Mater.* 2018. V. 149. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.005>
13. *Zheng Q., Chen L., Song P. et al. // J. Alloys Compd.* 2021. V. 855. P. 157408. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157408>
14. *Egorysheva A.V., Popova E.F., Tyurin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 11. P. 1342. <https://doi.org/10.1134/S0036023619110056>
15. *Torres-Martínez L.M., Ruiz-Gómez M.A., Moctezuma E. // Ceram. Inter.* 2017. V. 43. P. 3981. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.098>
16. *Torres-Martínez L.M., Ruiz-Gómez M.A., Figueroa-Torres M.Z. et al. // Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 133. P. 839. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.104>
17. *Matsuda K.C., Ivashita F.F., Paesano Jr.A. et al. // Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 014417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.014417>
18. *Egorysheva A.V., Ellert O.G., Popova E.F. et al. // J. Chem. Therm.* 2021. V. 161. P. 106565. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106565>
19. *Berndt G. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Programa de PósGraduação em Física, 2012.*
20. *Egorysheva A.V., Popova E.F., Tyurin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1649. <https://doi.org/10.1134/S003602362111005X>
21. *Егорышева А.В., Элерт О.Г., Попова Е.Ф. и др. // Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 10. P. 1367. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100373>
22. *Kitayama K., Katsura T. // Chem. Soc. Jpn.* 1976. V. 49. P. 998. <https://doi.org/10.1246/bcsj.49.998>
23. *Parida S.C., Jacob K.T., Venugopal V. // J. Phase Equil.* 2003. V. 24. P. 431. <https://doi.org/10.1361/105497103770330082>
24. *Katsura T., Kitayama K., Sugihara T. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1975. V. 48. P. 1809. <https://doi.org/10.1246/bcsj.48.1809>
25. *Katsura T., Sekine T., Kitayama K. et al. // J. Solid State Chem.* 1978. V. 23. P. 43. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90052-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90052-X)
26. *Kimizuka N., Yamamoto A., Ohashi H. et al. // J. Solid State Chem.* 1983. V. 49. P. 65. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90217-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90217-7)
27. *Prasad B.V., Rao G.N., Chen J.W. et al. // Mater. Res. Bull.* 2011. V. 46. P. 1670. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.06.001>
28. *Berenov A., Angeles E., Rossiny J. et al. // Solid State Ionics.* 2008. V. 179. P. 1090. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.025>
29. *Mccarthy G.J., Botdorf R., Johnson R.G. // J. Appl. Crystallogr.* 1972. V. 5. P. 377. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.025>
30. *Hosoya Y., Itagaki Y., Aono H. et al. // Sens. Actuators B: Chem.* 2005. V. 108. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.059>

31. *Mori M., Iwamoto Y., Asamoto M. et al.* // *Catal. Today*. 2008. V. 139. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.014>
32. *Din J., Lu X., Shu H. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B*. 2010. V. 171. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.050>
33. *Giang H., Duy H., Ngan P. et al.* // *Sens. Actuators B: Chem.* 2011. V. 158. P. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.013>
34. *Hinatsu Y., Doi Y.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2019. V. 127. P. 273.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.18219>
35. *Mather S.A., Davies P.K.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. P. 2737.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08049.x>
36. *Zhou Y., Gan G., Ge Z. et al.* // *Mater. Res. Express*. 2020. V. 7. P. 015204.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab669f>
37. *Wakeshima M., Hinatsu Y.* // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 2681.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.09.005>
38. *Yamnova N.A., Pushcharovskii D.Y., Leonyuk L.I. et al.* // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1988. V. 33. P. 358.
39. *Yokogawa Y., Yoshimura M.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 1965.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03079.x>
40. *Портной К.И., Тимофеева М.И., Салибеков С.Е.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1970. Т. 6. С. 289.
41. *Putilin S.N., Krylov E.A., Men'shenina N.F. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1985. V. 30. P. 367.
42. *Turnock A.C.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1965. V. 48. P. 258.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14732.x>
43. *Tamura S.* // *Solid State Commun.* 1973. V. 12. P. 597.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90293-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90293-7)
44. *Nielsen J.W., Blank S.L.* // *J. Cryst. Growth*. 1972. V. 13/14. P. 702.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90545-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90545-3)
45. *Nagashio K., Yamaguchi O., Hibiya T. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 1504.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00923.x>
46. *Matsuda C.K., Barco R., Sharma P. et al.* // *Hyperfine Interact.* 2007. V. 175. P. 55.
<https://doi.org/10.1007/s10751-008-9588-x>
47. *Berry F.J., Ren X., Heap R. et al.* // *Solid State Comm.* 2005. V. 134. P. 621.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.03.005>
48. *Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J.G. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 6297.
<https://doi.org/10.1021/ja964352a>
49. *de Groot F.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 1779.
<https://doi.org/10.1021/cr9900681>
50. *Wilke M., Farges F., Petit P.-E. et al.* // *Am. Mineral.* 2001. V. 86. P. 714.
<https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>
51. *Akhtar M.J., Ali Khan R.T.* // *Mater. Character.* 2011. V. 62. P. 1016.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.014>
52. *Deb A., Ralph J.M., Cairns E.J. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 115114.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115114>
53. *Blasco J., Aznar B., García J. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 054107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054107>
54. *Ramirez A.P.* // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1994. V. 24. P. 453.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.002321>