Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 7, с. 410 – 415

Двухмагнонное комбинационное рассеяния света в ортоферритах стронция

С. В. Зайцев[1)], *В. Д. Седых, К. П. Мелетов*

Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 14 июля 2025 г.
После переработки 18 августа 2025 г.
Принята к публикации 26 августа 2025 г.

Измерены спектры комбинационного рассеяния света в поликристаллических образцах антиферромагнитных ортоферритов ромбической фазы $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и браунмиллеритной фазы $SrFeO_{2.5}$ в диапазоне температур 300–700 K. Значительное уменьшение интенсивности полосы ~ 1300–$1400\,см^{-1}$ при приближении к температуре Нееля ($T_N \sim 410$ K в замещенном ортоферрите $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и $T_N \sim 670$ K в браунмиллерите $SrFeO_{2.5}$) свидетельствует о магнитном упорядочении в кристаллах при нормальных условиях, а сама полоса обусловлена двухмагнонным рассеянием, в отличие от полосы двухфононного рассеяния $\sim 1100\,см^{-1}$, сохраняющей интенсивность во всем диапазоне температур.

DOI: 10.31857/S0370274X25100052, EDN: KXOZJA

Введение.
Оксиды типа перовскита $R_{1-x}A_xBO_{3-\gamma}$ (R – редкоземельный элемент; A – Ba, Ca, или Sr; и B – Fe, Mn, Co или Ni) являются перспективными материалами благодаря своим необычным электрическим, магнитным и каталитическим свойствам [1, 2]. В таких соединениях ионы переходных металлов имеют смешанные валентные состояния, которые отвечают за высокую электронную проводимость при комнатной температуре. Эти состояния могут приводить к значительной нестехиометрии кислорода, что является результатом сильной диффузии ионов кислорода. Смешанная валентность может быть вызвана либо заменой двухвалентными ионами (A) позиций трехвалентного элемента (R), либо путем образования кислородных вакансий [3]. Магнитные свойства этих комплексов являются результатом механизма сверхобмена, в котором участвуют $3d$-электроны ионов переходных металлов и p-орбитали кислорода [4]. Таким образом, кислород играет очень важную роль в магнитном упорядочении этих соединений. Входящие в это семейство оксиды с составом RBO_3 имеют перовскито-подобные кристаллические структуры. Соединения, в которых металлическим ионом (B) является Fe, называются ортоферритами, и их перовскитная структура орторомбически искажена. Искажения связаны со смещением ионов кислорода и редкоземельных элементов из положений, соответствующих кубической структуре [5, 6]. $LaFeO_3$ является мультиферроидным материалом из-за наличия в нем связанных магнитного и ферроэлектрического порядков [7] и поэтому может иметь разнообразное применение, в том числе в качестве электродных материалов для топливных элементов, катализаторов, химических сенсоров, оптоэлектронных приборов, приборов магнитной памяти и пр. [8–12]. Соединение имеет ромбическую структуру с пространственной группой *Pbmn*. Ионы Fe в нем находятся в трехвалентном состоянии (Fe^{3+}) и имеют октаэдрическое кислородное окружение, а анионы кислорода (O^{2-}) между октаэдрами создают сверхобменное взаимодействие между ионами Fe^{3+}. Согласно теории, сверхобменное взаимодействие между двумя катионами Fe^{3+} является антиферромагнитным (АФМ), и более сильное, чем между ионами Fe^{4+} и Fe^{3+} или между двумя катионами Fe^{4+} [4]. Из-за небольшого отклонения спинов от строгой антипараллельной ориентации, возникающего в результате зигзагообразного расположения кислородных октаэдров, образцы проявляют неколлинеарный антиферромагнетизм (слабый ферромагнетизм), при этом сверхобменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} растет с углом θ связи Fe^{3+}–O^{2-}–Fe^{3+} [6]. $LaFeO_3$ в ортоферритном семействе имеет наибольший угол связи, что приводит к самой высокой температуре Нееля $T_N \approx 750$ K [7]. При частичном замещении трехвалентного La на двухвалентный Sr происходит увеличение валентного состояния ионов железа от Fe^{3+} к Fe^{4+}, что приводит к появлению дырок и значительному уменьшению удельного сопротивления при комнатной температуре. Другим следствием ионного замещения La^{3+} на Sr^{2+} в $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ является

[1)]e-mail: szaitsev@issp.ac.ru

ослабление АФМ порядка – с ростом содержания Sr существенно уменьшается T_N [5].

Для исследования спектра магнитных возбуждений магнитоупорядоченных систем наиболее информативными методами являются неупругое рассеяние нейтронов и оптическая спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) [13, 14]. Например, в АФМ кристаллах с простой магнитной структурой рутила или перовскита параметры, характеризующие магнитное взаимодействие, могут быть аккуратно определены методом КРС, подобно методике рассеяния нейтронов [14]. В большинстве перовскитов имеет место нарушение идеальной кубической симметрии, что сопровождается появлением активных в спектрах КРС продольных оптических (LO) фононов [15, 16]. Сильная связь электронной системы с фононными колебаниями решетки в перовскитах приводит к чрезвычайной чувствительности LO-фононов к содержанию кислорода и значительной температурной зависимости их энергии [17, 18]. Классификация фононных мод в области ниже $1000\,\text{см}^{-1}$ изучалась в многочисленных работах и достаточно хорошо определена [15, 19]. Так, моды ниже $200\,\text{см}^{-1}$ в $LaFeO_3$ относятся к решеточным колебаниям тяжелого лантана, моды в диапазоне 200–$450\,\text{см}^{-1}$ относятся к колебаниям более легкого кислорода в наклонных октаэдрах FeO_6, а сильная мода $\sim 650\,\text{см}^{-1}$ – к синфазному растяжению связей Fe–O [15]. В то же время для мод с частотами выше $1000\,\text{см}^{-1}$ такой определенности в их интерпретации для ортоферритов до сих пор нет. Из-за высокой энергии этих мод часть авторов относят их к двухмагнонному рассеянию [16, 20], однако другие авторы считают их двухфононной комбинацией LO-фононов [6, 21]. В связи с этим, во многих работах подчеркивалось, что только исследования в широком температурном интервале ниже и выше температуры Нееля могут прояснить ситуацию, как это было сделано в работах [20, 22]. Представляется интересным и важным исследование температурной зависимости спектров КРС в мультиферроидном $BiFeO_3$ [23], где в спектрах КРС наблюдались интенсивные линии двухфононного рассеяния, чувствительные к АФМ переходу. Более того, одна из этих линий практически исчезала выше температуры Нееля $T_N \approx 375\,°\text{C}$, что объяснялось сильной связью фононной и спиновой систем в этом соединении [23]. В работе [21] детально исследовались моды $LaFeO_3$ в области энергий до $3000\,\text{см}^{-1}$ в широком температурном интервале ниже и выше температуры Нееля $T_N = 740\,\text{K}$. Наблюдалось значительное уменьшение интенсивности характерной полосы $\sim 1300\,\text{см}^{-1}$, как и других полос спектра, при нагреве до T_N и выше, вплоть до максимальной температуры 873 K, однако при этом не происходило насыщения или полного исчезновения полосы. На наш взгляд, в работе [21] был сделан ошибочный вывод об отсутствии связи этой полосы, характерной для многих магнито-упорядоченных ортоферритов, с двухмагнонным рассеянием. Дело в том, что двухмагнонное рассеяние в АФМ перовскитах может наблюдаться не только до температуры Нееля T_N, но и выше нее из-за корреляций магнитных моментов, а в АФМ со структурой рутила интенсивность сначала даже растет выше T_N, при этом частота максимума полосы двухмагнонного рассеяния во всех случаях монотонно уменьшается [14].

В настоящей работе методом спектроскопии КРС изучены поликристаллические образцы АФМ ортоферритов $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ (ромбическая фаза) и $SrFeO_{2.5}$ (браунмиллеритная фаза) в широком диапазоне от комнатной температуры до температуры Нееля и выше (300–700 K). С ростом температуры в обоих соединениях наблюдается существенное падение интенсивности характерной полосы $\sim$1350–$1400\,\text{см}^{-1}$ при приближении к T_N, что свидетельствует о наличии в образцах АФМ упорядочения, а сама полоса связывается с двухмагнонным рассеянием, в отличие от полос одно- и двухфононного рассеяния, которые сохраняют интенсивность во всем диапазоне температур.

Образцы и методика эксперимента. Поликристаллические образцы $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0$, 0.5, 1.0) были синтезированы золь-гель методом с использованием в качестве исходных реагентов нитратов Sr, Fe и La в стехиометрическом соотношении. Подробности приготовления образцов, их состав и структура описаны в работах [24, 25]. Образцы представляют собой конгломерат оплавленных частиц размером от долей микрона до десятков микрон. Термообработка не влияет заметным образом на изменение размера частиц и на их вид. Отметим, что семейство ортоферритов стронция $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ является соединением с анион-дефицитной структурой перовскитного типа (символ δ характеризует содержание кислородных вакансий), а катионы Fe могут иметь смешанное валентное состояние (Fe^{3+} или Fe^{4+}). Физические свойства этих оксидов чрезвычайно чувствительны к содержанию кислорода, которое существенно зависит от условий синтеза и термообработки. Так, ортоферрит лантана $LaFeO_3$ имеет полную стехиометрию по содержанию кислорода и поэтому не образует кислородных вакансий, что подтверждается мессбауэровской спектроскопией. Рентгеноструктурный анализ свидетельствует об исходной ромбической фазе *Pbnm* синтезированных образцов [24]. Образец $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ после синтеза был подвергнут отжигу в вакууме (10^{-3} торр) при температуре $T = 650\,°C$ в течение 6 ч для уменьшения содержания кислорода и создания кислородных вакансий в ближайшем окружении ионов железа, переводящих их в трехвалентное состояние Fe^{3+}. Ранее было установлено, что в неотожженных образцах значительная доля ионов Fe^{4+} приводит к полному подавлению фононных мод [25]. Отметим, что согласно данным мессбауэровской спектроскопии [26], содержание кислорода в этом отожженном образце составляет 2.76 ± 0.05, что требует дополнительного подтверждения. Образец ортоферрита стронция $SrFeO_{3-\delta}$ после синтеза отжигался либо в вакууме при 650 °C в течение 10 ч, либо в атмосфере кислорода при 360 °C в течение 240 ч. В первом случае получалась браунмиллеритная фаза $SrFeO_{2.5}$ (ромбическая фаза группы *Ibm*2), во втором случае – образец ортоферрита стронция $SrFeO_{2.9}$ в тетрагональной фазе, который после отжига в кислороде имеет состав, близкий к полной стехиометрии по содержанию кислорода (2.93 ± 0.03), что было установлено рентгеноспектральным анализом [24].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, оборудованной самодельным оптическим термостатом, предназначенным для измерений КРС в микрообразцах от комнатной температуры до ~ 750 К. Система стабилизации обеспечивает точность поддержания температуры $\pm 4\,°C$. Оптическая часть установки включает спектрограф Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до $-70\,°C$ детектором CCD Pixis2K и микроскоп Olympus BX51. Для возбуждения КРС использовался непрерывный твердотельный одномодовый лазер с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Лазерный пучок фокусировался на образец объективом Olympus SLMPLN с увеличением x50, числовой апертурой 0.35 и рабочим расстоянием 18 мм. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью краевого фильтра для $\lambda = 532$ нм с оптической плотностью OD = 6 и сдвигом полосы пропускания $\sim 60\,см^{-1}$, а интенсивность лазерного возбуждения непосредственно перед образцом составляла ~ 1 мВт.

Полученные результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлены спектры КРС ортоферрита лантана $LaFeO_3$, замещенного ортоферрита лантана $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и ортоферрита стронция $SrFeO_{2.93}$ при комнатной температуре. Видно, что образец $SrFeO_{2.93}$, полученный при отжиге в атмосфере кислорода и имеющий близкую к идеальной

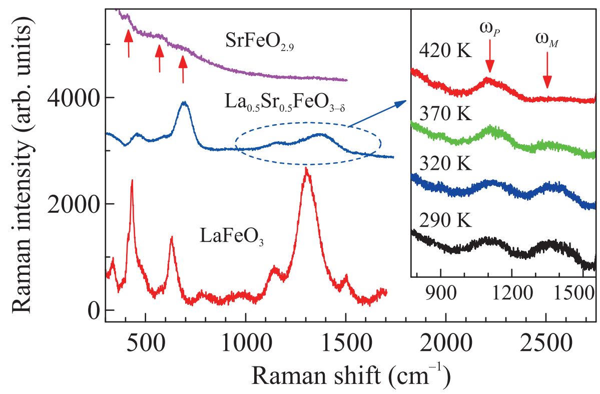

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры КРС образцов при комнатной температуре (последовательно сдвинуты вверх по вертикали): ортоферрита лантана $LaFeO_3$ (ромбической фаза), замещенного ортоферрита $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ после отжига в вакууме (ромбическая фаза) и ортоферрита стронция $SrFeO_{2.9}$ после отжига в кислороде (тетрагональная фаза). На вставке показаны спектры образца $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ выше $800\,см^{-1}$ при разных температурах

для перовскитов стехиометрию по кислороду (3.0), в спектре КРС имеет очень слабо выраженные LO-фононы (на рис. 1 отмечены стрелками), что связывается со слабым нарушением кубической симметрии (тетрагональная фаза). Дело в том, что из соображений симметрии идеальный перовскит ABO_3 кубической симметрии, с ионами La в узлах решетки A и ионами Fe в центре кислородных октаэдров B, не должен иметь активных в КРС фононных мод [6]. Однако в большинстве реальных перовскитов происходит нарушение симметрии из-за смещения ионов с позиций идеальной кубической структуры, что и приводит к появлению LO-фононов в спектрах КРС. Например, как было показано в работе [17], последовательный отжиг тонкой пленки $La_{0.2}Sr_{0.8}FeO_3$ приводит не только к потере кислорода с одновременным ростом сопротивления, но и к изменению кристаллической структуры от ромбоэдрической к структуре типа браунмиллерит, вследствие чего в спектре КРС активируются моды в диапазоне 400–800 $см^{-1}$. В ортоферрите лантана $LaFeO_3$, кристаллизующемся в ромбической фазе, LO-фононы изначально четко выражены (рис. 1). Аналогично, в замещенном ортоферрите $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$, имеющем также ромбическую структуру, LO-фононы меньшей интенсивности отчетливо выражены, но сильно уширены и сдвинуты вверх по частоте (рис. 1). Существенное уширение всех линий КРС в $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ естественно связать с локальным беспорядком, возникающим при замещении лантана стронцием. Дополнительным фактором, вносящим вклад в беспорядок, является сильная неоднородность на микроскопическом уровне зарядового состояния ионов Fe^{4+}/Fe^{3+} и связанных с ними кислородных вакансий, возникающих при вакуумном отжиге. На вставке к рис. 1 показаны спектры КРС этого образца выше 800 см$^{-1}$ от комнатной до температуры Нееля, величина которой после вакуумного отжига была оценена из температурной зависимости магнитного момента $M(T)$ как $T_N \approx 410$ K [26]. Спектр КРС в этом спектральном диапазоне имеет две выраженные полосы: ω_P (~ 1120 см$^{-1}$) и (~ 1370 см$^{-1}$). Как видно из рис. 1, происходит монотонное падение интенсивности полосы ω_M, которая практически исчезает между 370 и 420 K, т.е. при превышении T_N, при этом полоса ω_P слабо изменяется. Наблюдаемое в эксперименте значительное уменьшение интенсивности полосы до уровня фона при приближении к T_N аналогично поведению двухмагнонного рассеяния в ранее исследованных АФМ перовскитах [14]. В то же время, слабая температурная зависимость полосы соответствует поведению двухфононного рассеяния, а сама полоса связана, возможно, с комбинацией двух самых сильных фононов ~ 465 см$^{-1}$ и ~ 695 см$^{-1}$ в этом образце (рис. 1).

Низкая интенсивность полос выше 1000 см $^{-1}$ существенно затрудняет обработку температурной зависимости спектров КРС в образцах замещенных ортоферритов, поэтому для более детального изучения двухмагнонного рассеяния в этой системе была выбрана браунмиллеритная фаза $SrFeO_{2.5}$ (в другом обозначении $Sr_2Fe_2O_5$) с более высокой интенсивностью спектров КРС выше 1000 см$^{-1}$ при комнатной температуре [27] и обладающая более высокой температурой Нееля $T_N \approx 670$ K [28]. Спектры КРС этого образца от комнатной температуры до T_N и выше приведены на рис. 2. На этом рисунке приведен также спектр образца при его охлаждении до комнатной температуры после окончания температурной серии (294 K after), который практически совпадает с исходным спектром (294 K before) и показывает стабильность образцов при термоциклировании в процессе измерений. Видно, что в низкочастотной области выделяется сильная мода при ~ 660 см$^{-1}$, отвечающая синфазному растяжению связей Fe–O в октаэдрах FeO_6 [15]. Эта полоса имеет два выраженных плеча при ~ 630 и ~ 690 см$^{-1}$, которые можно отнести к различным локальным кислородным окружениям ионов Fe^{3+}, что характерно для браунмиллеритной фазы $SrFeO_{2.5}$ [24]. С ростом температуры мода ~ 660 см$^{-1}$ заметно уширяется, но ее абсолютная интенсивность в пике изменяется слабо, а

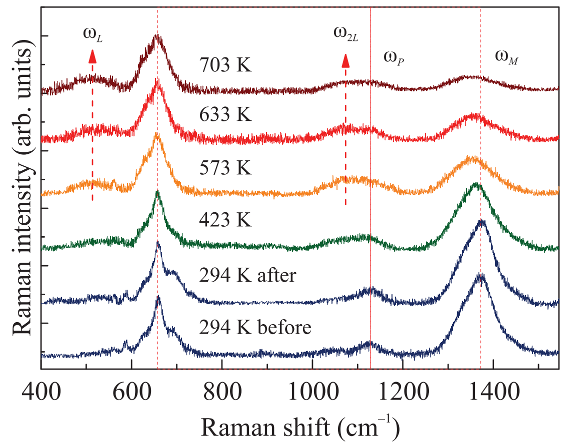

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры КРС образца браунмиллеритной фазы $SrFeO_{2.5}$. Спектры нормированы на фононную моду при ~ 660 см$^{-1}$ и последовательно сдвинуты по вертикали. Для удобства обработки из спектров вычтен нелинейный фон. Для сравнения приведены спектры исходного образца (294 K before) и после окончания температурной серии (294 K after). Вертикальные линии отмечают положение полос при комнатной температуре

максимум самой полосы практически не сдвигается (рис. 2). На рисунке 3a символами показана температурная зависимость интегральной относительной интенсивности этой фононной моды ~ 660 см$^{-1}$ вместе с ее сателлитами (плечи ~ 630 и ~ 690 см$^{-1}$), нормированная на значение при $T = 294$ K, а сплошной черной линией – также нормированная зависимость температурного множителя $S(\omega, T)$ для стоксовых компонент фононных мод (Bose factor), связанного с распределением Бозе–Эйнштейна $n(\hbar\omega/kT)$ как:

$$S(\omega, T) = 1+n(\hbar\omega/kT) = 1+1/\{\exp(\hbar\omega/kT)-1\}, \quad (1)$$

где $\hbar\omega$ – энергия моды (Raman shift) [14]. Видно хорошее согласие множителя Бозе $S(\omega, T)$ с экспериментальной зависимостью интенсивности этой фононной моды.

Иное поведение демонстрирует высокоэнергетическая часть спектров КРС. С ростом температуры происходит существенное падение интенсивности характерной полосы (~ 1370 см$^{-1}$ при 300 K) и сдвиг ее максимума в низкочастотную область. Однако при высоких температурах полоса ω_M не исчезает полностью, в отличие от замещенного ортоферрита $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ (рис. 1). Аналогично, полоса ω_P (~ 1130 см$^{-1}$ при 300 K) ведет себя более сложным образом: выше ~ 400 K у нее появляется широкий сателлит ω_{2L} на ~ 1075 см$^{-1}$, при этом обе линии сохраняются вплоть до 700 K, слабо изменяясь по интенсивности (рис. 2). Что интересно, одновременно с са-

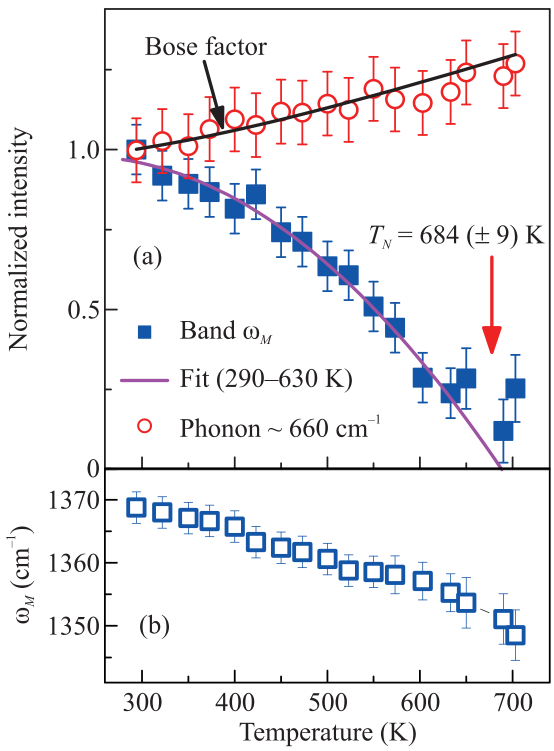

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Температурная зависимость относительной интенсивности полосы ω_M в образце $SrFeO_{2.5}$ (квадратные символы). Сплошная фиолетовая линия – ее аппроксимация полиномом второй степени на интервале $T = 294{-}630$ K. Круглые символы – интегральная интенсивность фононной моды $\sim 660\,\text{см}^{-1}$ вместе с ее сателлитами $\sim 630\,\text{см}^{-1}$ и $\sim 690\,\text{см}^{-1}$, черная линия (Bose factor) – зависимость температурного множителя $S(\omega, T)$ для стоксовых компонент фононных мод (см. текст). Нормировка на значение при $T = 294$ K. (b) – Максимум полосы ω_M

теллитом ω_{2L} возникает полоса ω_L в низкочастотной области ~ 490–$550\,\text{см}^{-1}$ (рис. 2). В настоящий момент происхождение полос ω_L и ω_{2L} представляется неясным и требует дополнительного исследования. Что касается полосы ω_P, ее стабильность с температурой также указывает на двухфононное происхождение, по-видимому, как комбинацию самой сильной фононной моды $\sim 660\,\text{см}^{-1}$ и какой-то другой, но для однозначного ответа требуется исследование при высоких давлениях, которое позволит также выделить и возможный двухфононный вклад в области полосы ω_M. Отметим, однако, что значительное уменьшение интенсивности при приближении к температуре Нееля наблюдается только у полосы ω_M. На рисунке 3a показана температурная зависимость относительной интенсивности полосы ω_M, нормированной на ее значение при комнатной температуре, а сплошной линией – аппроксимация этой зависимости полиномом второй степени в диапазоне $T = 290{-}630$ K. Точка пересечения кривой аппроксимации с осью абсцисс при 684 ± 9 K хорошо согласуется с температурой Нееля $T_N \approx 673$ K браунмиллеритной фазы $SrFeO_{2.5}$, измеренной по температурной зависимости магнитной восприимчивости [28]. Максимум полосы ω_M с ростом температуры сдвигается в сторону меньших энергий (рис. 3b), в отличие от полосы двухфононного рассеяния ω_P. При этом сама полоса отчетливо выражена и имеет заметную интенсивность выше T_N: $I(700\,\text{K}) \sim 0.15 I(300\,\text{K})$ (рис. 3a), что свидетельствует о существенной роли АФМ флуктуаций выше T_N, в согласии с теорией (см. [14] и ссылки там). Наблюдаемое поведение полностью соответствует ранее наблюдавшемуся в АФМ перовскитах температурному поведению полосы двухмагнонного рассеяния, что дает нам основание отнести полосу ω_N именно к двухмагнонному рассеянию.

Заключение. В работе изучены поликристаллические образцы АФМ ортоферритов $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ (ромбическая фаза) и $SrFeO_{2.5}$ (браунмиллеритная фаза) методом КРС в широком диапазоне температур 300–700 K. Наблюдалось значительное уменьшение интенсивности и заметный красный сдвиг (в $SrFeO_{2.5}$) характерной высокоэнергетической полосы ~ 1300–$1400\,\text{см}^{-1}$ при приближении к температуре Нееля T_N, что позволяет связать ее с двухмагнонным рассеянием в магнитно-упорядоченных образцах, в отличие от полосы двухфононного рассеяния $\sim 1100\,\text{см}^{-1}$, сохраняющей интенсивность и положение во всем диапазоне температур.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна Российской академии наук.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. M. B. Salamon and M. Jaime, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
2. Y. Tokura, *Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides*, ed. by Y. Tokura, Gordon & Breach, London (1999).
3. J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James, Z. Chu, M. Kornecki, Y. X. Xie, X. D. Zhou, H. U. Anderson, Amish G. Joshi, and S. K. Malik, Phys. Rev. B **66**, 184415 (2002).
4. J. B. Goodenough, in *Magnetism and Chemical Bond*, ed. by F. A. Cotton, Interscience, London (1963), v. 1.
5. R. B. da Silva, J. M. Soares, J. A. P. da Costa, J. H. de Araujo, A. R. Rodrigues, and F. L. A. Machado, J. Magn. Magn. Mater. **466**, 306 (2018).

6. S. Manzoor and S. Husain, J. Appl. Phys. **124**, 065110 (2018).
7. S. Phokha, S. Pinitsoontorn, S. Rujirawat, and S. Maensiri, Physica B: Condensed Matter **476**, 55 (2015).
8. E. A. Tugova, V. F. Popova, I. A. Zvereva, and V. V. Gusarov, Glass Phys. Chem. **32**, 674 (2006).
9. S. Petrovic, A. Terlecki-Baricevic, L. Karanovic, P. Kirilov-Stefanov, M. Zdujic, V. Dondur, D. Paneva, I. Mitov, and V. Rakic, Appl. Catal. B: Environ. **79**, 186 (2008).
10. S. N. Tijare, M. V. Joshi, P. S. Padole, P. A. Mangrulkar, S. Rayalu, and N. K. Labhsetwar, Int. J. Hydrogen Energy **37**, 10451 (2012).
11. Z. Wei, Y. Xu, H. Liu, C. Hu, and J. Hazard. Mater. **165**, 1056 (2009).
12. J. Faye, A. Bayleta, M. Trentesaux, S. Royera, F. Dumeignil, D. Duprez, and S. Valange, Appl. Catal. B: Environ. **126**, 134 (2012).
13. W. Lehmann and R. Weber, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 97 (1977).
14. М. Г. Коттам, Д. Дж. Локвуд, *Рассеяние света в магнетиках*, Наука, М. (1991).
15. M. C. Weber, M. Guennou, H. J. Zhao, J. Iniguez, R. Vilarinho, A. Almeida, J. A. Moreira, and J. Kreisel, Phys. Rev. B **94**(21), 214103 (2016).
16. J. Andreasson, J. Holmlund, C. S. Knee, M. Kall, L. Borjesson, S. Naler, J. Backstrom, M. Rubhausen, A. K. Azad, and S.-G. Eriksson, Phys. Rev. B **75**, 104302 (2007).
17. M. A. Islam, Y. Xie, M. D. Scafetta, S. J. May, and J. E. Spanier, J. Phys.: Condens. Matter **27**, 155401 (2015).
18. Sh. Ghosh, N. Kamaraju, M. Seto, A. Fujimori, Y. Takeda, S. Ishiwata, S. Kawasaki, M. Azuma, M. Takano, and A. K. Sood, Phys. Rev. B **71**, 245110 (2005).
19. M. N. Iliev, M. V. Abrashev, J. Laverdiere, S. Jandl, M. M. Gospodinov, Y.-Q. Wang, and Y.-Y. Sun, Phys. Rev. B **73**, 064302 (2006).
20. S. Manzoor, S. Husain, and V. Raghavendra Reddy, Appl. Phys. Lett. **113**, 072901 (2018).
21. J. Andreasson, J. Holmlund, R. Rauer, M. Kall, L. Borjesson, C. S. Knee, A. K. Eriksson, S. G. Eriksson, M. Rubhausen, and R. P. Chaudhury, Phys. Rev. B **78**, 235103 (2008).
22. M. J. Massey, U. Baier, R. Merlin, and W. H. Weber, Phys. Rev. B **41**, 7822 (1990).
23. M. O. Ramirez, M. Krishnamurthi, S. Denev, A. Kumar, S.-Y. Yang, Y.-H. Chu, E. Saiz, J. Seidel, A. P. Pyatakov, A. Bush, D. Viehland, J. Orenstein, R. Ramesh, and V. Gopalan, Appl. Phys. Lett. **92**(2), 022511 (2008).
24. В. Д. Седых, О. Г. Рыбченко, А. Н. Некрасов, И. Е. Конева, В. И. Кулаков, ФТТ **61**, 1162 (2019).
25. А. И. Дмитриев, С. В. Зайцев, М. С. Дмитриева, О. Г. Рыбченко, В. Д. Седых, ФТТ **66**, 386 (2024).
26. В. Д. Седых, О. Г. Рыбченко, В. С. Русаков, А. М. Гапочка, А. И. Дмитриев, Е. А. Першина, С. В. Зайцев, К. П. Мелетов, В. И. Кулаков, А. И. Иванов, ФТТ **67**, 206 (2025).
27. А. И. Дмитриев, С. В. Зайцев, М. С. Дмитриева, ФТТ **67**, 156 (2025).
28. M. Schmidt and S. J. Campbell, J. Solid State Chem. **156**, 292 (2001).