

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546-1+537.621+537.622.6

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ



© 2021 г. И. М. Исаев^а, В. Г. Костишин^{а, *}, В. В. Коровушкин^а, М. Н. Шипко^б, А. В. Тимофеев^а,
А. Ю. Миронович^а, Д. В. Салогуб^а, Р. И. Шакирзянов^а

^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^бИвановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
ул. Рабфаковская, 34, Иваново, 153003 Россия

*e-mail: drvgkostishyn@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 24.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

Методом керамической технологии при температурах спекания 950, 1000, 1050 и 1100°C синтезированы поликристаллические ферриты-шпинели состава $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. Диагностика кристаллической структуры объектов исследования проведена методом рентгенофазового анализа, уточнение химического состава полученных ферритов — методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Магнитные характеристики образцов получены на магнитоизмерительной установке МК-3Э. Регистрация мессбауэровских спектров проведена на спектрометре Ms-1104 Em при комнатной температуре. В результате проведенных исследований установлено катионное распределение в кристаллической решетке полученных ферритов, для каждой температуры спекания рассчитаны кристаллохимические формулы. Мессбауэровские спектры всех полученных образцов моделируются пятью секстетами, что объясняется возникновением неэквивалентных положений ионов железа Fe^{3+} октаэдрических и тетраэдрических позиций, отличающихся составом второй координационной сферы. Определены комбинации ионов лития, марганца и цинка в ближайшем катионном окружении октаэдрических ионов железа на основе модели, учитывающей особенности изменения параметров мессбауэровских спектров при увеличении температуры спекания ферритов. Показано, что мессбауэровская спектроскопия в совокупности с методом рентгенофазового анализа и магнитометрии обеспечивает эффективный контроль фазового состава, катионного распределения и магнитных свойств в сложнзамещенных ферритах.

Ключевые слова: феррит-шпинель, литиевый феррит, мессбауэровская спектроскопия, кристаллическая структура, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21120059

ВВЕДЕНИЕ

Литиевые сложнзамещенные ферриты-шпинели нашли широкое применение в качестве рабочих сред электромагнитных устройств, устройств автоматики, запоминающих устройств [1, 2]. На сегодняшний день в научной литературе известно большое количество работ, посвященных изучению магнитных, диэлектрических, микроволновых и микроструктурных свойств литиевых ферритов [3–15]. В диапазоне частот от 1 до 100 МГц данные материалы обладают высокими значениями магнитных характеристик, высоким удельным сопротивлением, незначительной магнитострикцией и низкими магнитными и диэлектрическими потерями [1, 16, 17]. В микровол-

новом диапазоне сложнзамещенные Li-ферриты также могут выступать в качестве радиопоглощающих материалов [18–20]. Группа сложнзамещенных ферритов на основе литиевого феррита относится к высокотермостабильным ферритам [2]. Эти материалы кристаллизуются в кристаллической структуре обращенной шпинели AB_2O_4 , где А и В обозначают соответственно тетраэдрические и октаэдрические узлы решетки, координированные ионами кислорода. Обменное магнитное взаимодействие ионов Fe^{3+} в подрешетках А и В приводит к ферромагнитному упорядочению магнитных моментов с высокими значениями температуры Кюри–Вейса и намагниченности насыщения при комнатной температуре [2].



Рис. 1. Технологическая схема получения ферритов-шпинелей состава $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ методом керамической технологии.

В процессе разработки новых ферритовых материалов для различного практического применения весьма важно знать магнитную структуру полученного феррита, соответствие реально полученного кристаллохимического состава заданному в шихте. Такую информацию может дать комплекс мессбауэровских, магнитных и рентгенографических исследований полученных объектов [21–28].

Цель настоящей работы – получение поликристаллических ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ при разных температурах спекания методом керамической технологии, исследование их фазового

состава, катионного распределения и анализ магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Технологическая схема получения объектов исследования представлена на рис. 1. В качестве исходных материалов использовали оксиды и карбонаты металлов: Li_2CO_3 марки “х. ч.” (99.99%), ТУ6-09-3728-83; ZnO – не менее 99.0% в пересчете на прокаленное вещество, “х. ч.”, ГОСТ 10262-73077; оксид Fe^{3+} – “ч. д. а.”, ГОСТ 4173-77; MnCO_3 марки “ч.”. Перед операцией измельчения в шихту вводили легирующую добавку в виде мелкодисперсного порошка Bi_2O_3 в количестве 0.2 мас. %. Оксид висмута как легкоплавкая добавка активирует спекание, формируя диэлектрическую прослойку по границам зерен [29–32]. Ферритизацию шихты осуществляли при температуре 850°C. Спекание образцов проводили в резистивной печи в атмосфере воздуха при нормальных атмосферных условиях и четырех температурах: 950, 1000, 1050 и 1100°C. Предварительный обжиг шихты проводили в течение 1 ч, спекание образцов – в течение 2 ч. Образцы были изготовлены в виде колец (размеры: внешний диаметр $D_{\text{внешн}} = 16.0$ мм, внутренний диаметр $d_{\text{внутр}} = 7.0$ мм, высота $h = 5.0$ – 6.0 мм). Для каждого значения температуры спекания было изготовлено пять образцов. Впоследствии все эти образцы прошли полный цикл исследований. Результаты измерения усредняли по пяти измерениям. Диагностику кристаллической структуры объектов исследования проводили методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 с $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучением ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Уточнение химического состава полученных ферритов осуществляли методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Измерения магнитных характеристик полученных кольцевых образцов проводили на магнитоизмерительной установке МК-3Э, регистрацию мессбауэровских спектров ферритов – на спектрометре Ms-1104 Em с источником γ -излучения Co^{57} в матрице хрома при комнатной температуре. Использовали порошковые пробы, измельченные до 0.05–0.07 мм. Измеренный (химический) сдвиг рассчитывали относительно α -Fe. Математическую обработку спектров проводили по программе Univem Ms (ЮФУ, Ростов-на-Дону).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выяснения фазового состояния ферритов-шпинелей состава $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, синтезированных при температурах 950, 1000, 1050, 1100°C, были проведены их рентгенофазовые исследования. Рентгенограммы образцов

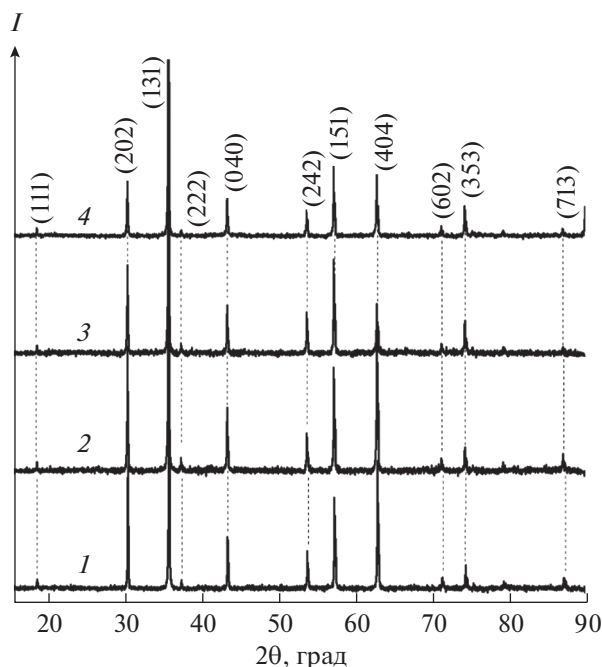


Рис. 2. Рентгенограммы ферритов-шпинелей состава $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, синтезированных при температурах (°C): 1 – 950, 2 – 1000, 3 – 1050, 4 – 1100.

(рис. 2) показали, что все полученные ферриты имеют структуру шпинели и не содержат посторонних фаз.

На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры четырех образцов изученных ферритов-шпинелей. Полученные спектры представляют собой суперпозицию нескольких секстетов, обусловленных магнитной и структурной неэквивалентностью ионов железа. Для их обработки использовали программу Univem Ms, показавшую по критерию $\min\chi^2$ лучший вариант разложения спектров на пять секстетов при сохранении физического смысла мессбауэровских параметров, а в табл. 1 приведены их параметры. Для ферритов такого сложного состава существует проблема неоднозначности соотношения отдельных секстетов к определенным кристаллографическим и магнитным позициям ионов железа.

Для однозначной идентификации секстетов была использована информация о взаимосвязи электронной конфигурации ионов железа, их локального кристаллографического окружения с параметрами сверхтонкой структуры спектров (табл. 1). Выполненный сравнительный анализ изомерного сдвига позволяет связать секстет C1 с ионами железа Fe^{3+} тетраэдрической позиции [33]. Наличие четырех секстетов C2–C5 в мессбауэровских спектрах для октаэдрической подрешетки ионов железа указывает на присутствие в ближайшем тетраэдрическом окружении октаэд-

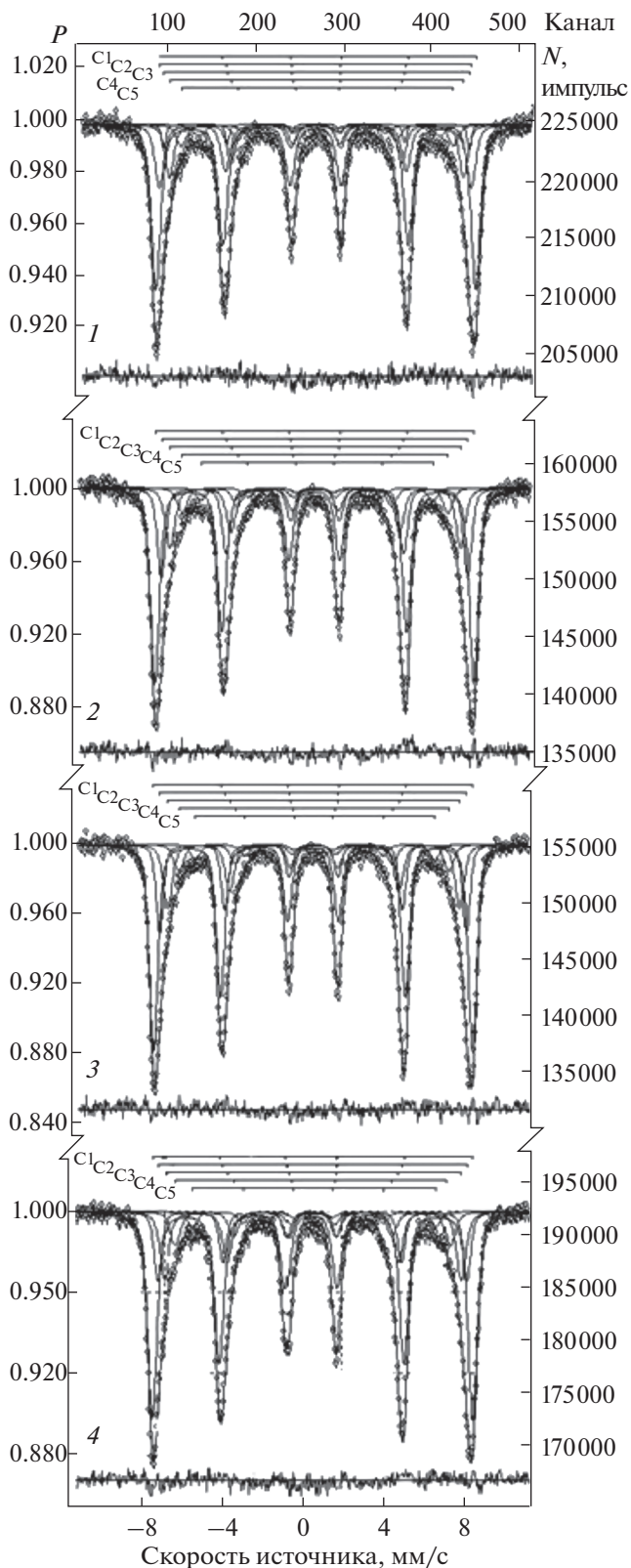


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ферритов-шпинелей состава $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, синтезированных при температурах (°C): 1 – 950, 2 – 1000, 3 – 1050, 4 – 1100.

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров легированных ферритов-шпинелей, синтезированных при температурах 950–1100°C

Образец $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, t , °C	Компоненты спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитные поля $H_{\text{эф}}$, кЭ	Площади компонент S , отн. %	Ширина линии Γ , мм/с
950	C1–(Fe^{3+}) _{IV}	0.30	0.00	491	53.6	0.48
	C2–(Fe^{3+}) _{VI}	0.32	–0.01	473	20.4	0.41
	C3–(Fe^{3+}) _{VI}	0.34	–0.03	451	14.2	0.48
	C4–(Fe^{3+}) _{VI}	0.33	–0.03	420	6.8	0.51
	C5–(Fe^{3+}) _{VI}	0.32	–0.04	371	5.0	0.78
1000	C1–(Fe^{3+}) _{IV}	0.30	0.01	490	49.1	0.48
	C2–(Fe^{3+}) _{VI}	0.32	–0.02	473	18.1	0.38
	C3–(Fe^{3+}) _{VI}	0.34	–0.02	454	17.5	0.48
	C4–(Fe^{3+}) _{VI}	0.35	–0.02	424	9.3	0.54
	C5–(Fe^{3+}) _{VI}	0.35	0.00	376	6.0	0.78
1050	C1–(Fe^{3+}) _{IV}	0.29	0.02	489	47.5	0.46
	C2–(Fe^{3+}) _{VI}	0.32	–0.02	473	19.5	0.38
	C3–(Fe^{3+}) _{VI}	0.35	–0.03	454	16.2	0.44
	C4–(Fe^{3+}) _{VI}	0.34	0.00	424	9.6	0.52
	C5–(Fe^{3+}) _{VI}	0.40	0.08	378	7.2	0.78
1100	C1–(Fe^{3+}) _{IV}	0.29	0.01	489	47.0	0.49
	C2–(Fe^{3+}) _{VI}	0.32	–0.02	470	24.1	0.43
	C3–(Fe^{3+}) _{VI}	0.35	–0.01	447	14.9	0.50
	C4–(Fe^{3+}) _{VI}	0.34	–0.03	414	8.7	0.67
	C5–(Fe^{3+}) _{VI}	0.35	–0.03	366	5.3	0.77

Ошибки: $\delta = \pm 0.02$ мм/с; $\Delta = \pm 0.02$ мм/с; $\Gamma = \pm 0.02$ мм/с; $H = \pm 1$ кЭ; $S = \pm 0.5\%$.

рических ионов Fe ионов лития, марганца, цинка или железа. Вероятные комбинации из шести ближайших соседей октаэдрических ионов железа, обеспечивающие адекватную идентификацию секстетов, были определены на основе анализа ионных радиусов, симметрии электронной конфигурации ионов марганца, цинка, лития и железа, а также их зарядового состояния. При этом принимали во внимание тот факт, что в кристаллическом поле кислородных полиэдров наиболее выгодное распределение заряда катиона определяется соответствием симметрии поля симметрии его электронной оболочки. В частности, ионы лития с наружной электронной оболочкой инертного газа и ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} со сферически симметричной $3d$ -оболочкой не имеют предпочтения к окта- или тетраэдрической координации. В таком случае их локализация определяется условием минимизации электростатической

энергии, обеспечиваемой тем, что ионы с большим положительным зарядом располагаются в октаэдрических узлах. Поэтому ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} предпочтительно локализуются в октаэдрах, а ионы Zn^{2+} – в тетраэдрах. Однако это выполняется не всегда. Так, в структуре гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ионы Zn^{2+} локализуются преимущественно в октаэдрической позиции шпинельного блока $12k$ со значительными локальными искажениями этой координации и частично в октаэдре $4f_2$ гексагонального блока [34]. Подобная ситуация реализуется в минералах с относительно низкой симметрией их кристаллической решетки, например, в смитсоните [35]. Что касается ионов Li^+ , то они локализуются преимущественно в тетраэдрической координации, что определяется их малым ионным радиусом ($r(\text{Li}^+) = 0.059$ нм [36]) [37–39]. Однако электронная структура иона лития может меняться в магнитоупорядоченных материалах

Таблица 2. Формульные коэффициенты ионов Fe^{3+} тетра- и октаэдрических позиций из эксперимента и расчета по ширине резонансных пиков

Образец $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$	Температура синтеза образца, °C							
	950		1000		1050		1100	
	экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет
Ф. к. Fe(IV)	1.23	0.78	1.12	0.72	1.09	0.69	1.07	0.69
Ф. к. Fe(VI)	1.06	1.51	1.17	1.57	1.20	1.60	1.22	1.60
Δ	–0.17	0.73	0.05	0.85	0.11	0.91	0.15	0.91

вследствие косвенного обменного взаимодействия и переноса спиновой и электронной плотности от ионов железа или марганца на ионы лития при значительных локальных искажениях кислородных октаэдров. Такие искажения октаэдрических координаций возможны в структуре шпинели, содержащей ян-теллеровские ионы Mn^{3+} , понижающие симметрию кислородных полиэдров октаэдрической подрешетки феррита. Указанные факторы не позволяют корректно рассчитать распределение ионов Li^+ , Mn^{2+} и Zn^{2+} на основе статистического (биномиального) закона. В таких ферритах комбинации ионов в ближайшем окружении ионов железа не подчиняются законам статистики ввиду взаимозависимости их локализации, что затрудняет определение катионного распределения с позиций гипотетического магнетита. На это указывает наблюдаемое несоответствие теоретических и экспериментальных значений параметров заселенности тетра- и октаэдрических позиций ионами железа (табл. 2).

Известно, что параметр заселенности тетраэдрической подрешетки ферритов со структурой шпинели не может быть больше 1.0, что противоречит эксперименту. Можно допустить, что это противоречие связано с присутствием в структуре ферритов катионных вакансий, а сами материалы представляют замещенный маггемит. Такое допущение связано с возможностью ионов марганца и железа присутствовать в структуре в состоянии с различной степенью окисления (2–3). Учитывая тот факт, что в мессбауэровском спектре маггемита секстеты от ядер ионов железа, расположенных в тетра- и окта-позициях сливаются, следует считать, что секстет C1 представляет суперпозицию секстетов от ядер ионов железа, расположенных в окта- и тетраэдрической подрешетках. Разделение секстета C1 возможно лишь при измерении спектров образцов в магнитном поле [40]. Правомерность слияния секстетов согласуется с аномальным уширением компонент секстета C1 (в 1.64 раза). Эта величина была использована для определения реальной заселенно-

сти тетраэдрических позиций ионами Fe^{3+} и выделения доли наложения на нее от октаэдрических ионов в маггемите. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Подобный расчет был произведен с использованием результатов работ [41–43], согласно которым значения $H_{\text{эф}}(\text{окт}) = 484 \pm 5$ кЭ, а $H_{\text{эф}}(\text{тет}) = 490 \pm 5$ кЭ. В результате выполненных расчетов были определены параметры заселенности окта- и тетраэдрических подрешеток ионами железа и, как следствие, их формульные коэффициенты в катионном распределении исследованных ферритов, что в пределах ошибки совпало с результатами расчета по ширине резонансных линий (табл. 2). Значительное уширение компонент секстетов от октаэдрических ионов железа указывает на их специфическую магнитную неэквивалентность, обусловленную различием комбинаций ионов лития, марганца и цинка среди шести ближайших тетраэдрических соседей. В результате таких комбинаций имеется набор четырех дискретных значений локальных магнитных полей для ядер Fe^{57} октаэдрических ионов железа. Для определения таких комбинаций и вычисления формульных коэффициентов ионов лития, марганца и железа в катионном распределении синтезированных ферритов была предложена модель, основанная на следующих положениях, являющаяся “ноу-хау”:

1. Вхождение замещающего иона в тетраэдр приводит к обрыву связи $\text{Fe}(\text{тет})\text{—O—Fe}(\text{окт})$ и образованию неэквивалентного положения $\text{FeI}(\text{окт})$ с изомерным сдвигом, соответствующим октаэдрической координации. При этом используется соотношение площадей, образованных от неэквивалентных ионов Fe с учетом неодинакового уменьшения $H_{\text{эф}}$ на ядрах октаэдрических ионов железа, при котором замещение 1 иона Fe^{3+} на 1 ион Li^+ уменьшает $H_{\text{эф}}(\text{окт})$ на 10–12 кЭ, 1 иона Fe^{3+} на 1 ион Mn – на 10–15 кЭ, 1 иона Fe^{3+} на 1 ион Zn^{2+} – на 35–40 кЭ [41].

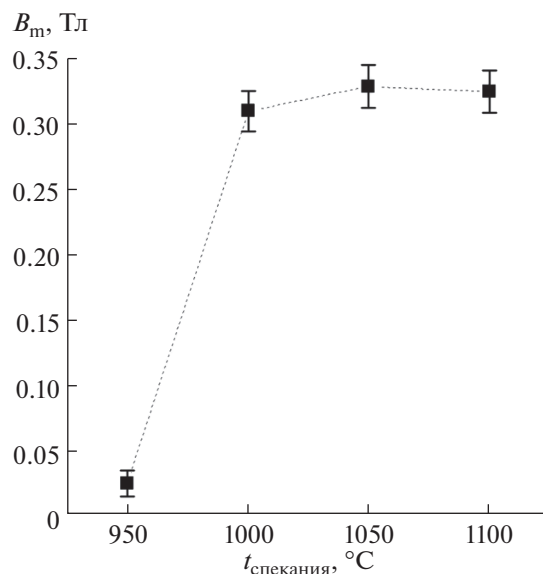
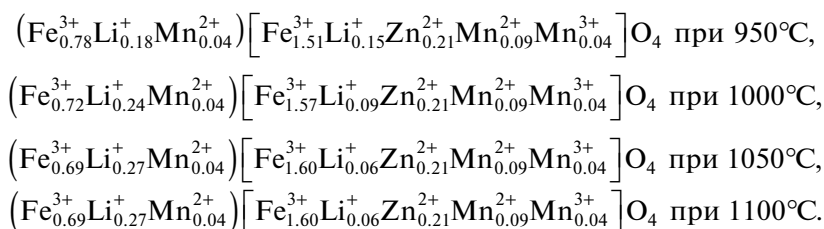


Рис. 4. Зависимость максимальной магнитной индукции шпинели $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ от температуры синтеза.

2. Заселенность неэквивалентных позиций ионами железа пропорциональна интегральной интенсивности секстетов.

3. Валентное состояние ионов определяется реализацией условия электронейтральности феррита.

Расчеты, выполненные в рамках разработанной модели, с учетом относительных значений интегральной интенсивности секстетов и изменений $H_{\text{эф}}$, позволили получить следующие распределения катионов по подрешеткам синтезированных ферритов:



Согласно модели Нееля, описанной в [44], магнитный момент в шпинелях равен разности магнитных моментов подрешеток. В нашем случае большее содержание железа в октаэдрической подрешетке предопределяет результирующий магнитный момент как $\mu_B - \mu_A$, где μ_B — магнитный момент октаэдрической подрешетки, а μ_A — тетраэдрической, как это реализуется во многих ферритах-шпинелях. Поскольку в образцах присутствует лишь трехвалентное железо, результирующий магнитный момент будет пропорционален разности формульных коэффициентов ионов Fe^{3+} В- и А-подрешеток. Такая разность приведена в табл. 2 как Δ .

При локализации ионов марганца в тетраэдрической подрешетке его магнитный момент может изменять результирующий магнитный момент, однако в силу малого содержания марганца в об-

разцах по сравнению с железом его влияние в этом случае не должно существенно влиять на результирующий магнитный момент. При этом если магнитный момент Mn в результате внутриподрешеточного В–В-взаимодействия направлен противоположно магнитному моменту ионов Fe, то результирующий магнитный момент будет уменьшаться, а если он параллелен, то результирующий магнитный момент будет увеличиваться. Полученная зависимость разности формульных коэффициентов В- и А-ионов железа образцов, полученных при различных температурах, должна согласовываться с магнитными измерениями и с зависимостью удельной намагниченности или магнитной индукции от температуры синтеза.

На рис. 4 приведена зависимость максимальной магнитной индукции этих образцов от температуры синтеза. Нетрудно заметить сходство этой

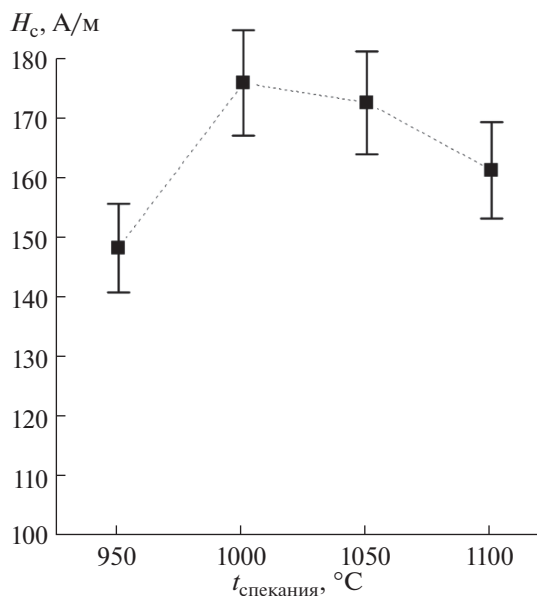


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы шпинели $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ от температуры синтеза.

зависимости с приведенной в табл. 2 для Δ , что подтверждает правильность катионного распределения в изученных ферритах, приведенного выше.

Зависимость максимальной магнитной индукции показывает, что намагничивание до насыщения может происходить уже в малых магнитных полях, что характерно для магнитомягких материалов. Интересной является также зависимость коэрцитивной силы от температуры синтеза литиевого феррита-шпинели (рис. 5).

Зависимость коэрцитивной силы феррита-шпинели $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ от температуры синтеза подтверждает, что при таких замещениях феррит является магнитомягким материалом. Эта зависимость имеет максимум при 1000°C , что совпадает с точкой перегиба на всех приведенных графиках магнитных характеристик. Это позволяет выбирать для данного состава режим его спекания, обеспечивающий определенную комбинацию слабомагнитных и диамагнитных ионов в ближайшем окружении ионов железа и, как следствие, высокие значения магнитной проницаемости ферритов, определяющей их практическое использование.

Рост магнитной проницаемости с повышением температуры синтеза и относительно высокие ее значения, приведенные на рис. 6, указывают на лимитирующее влияние на магнитные свойства феррита со структурой шпинели состава $\text{Li}_{0.37}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ набора комбинаций ионов с высокой симметрией электронного заряда на их s -орбитах.

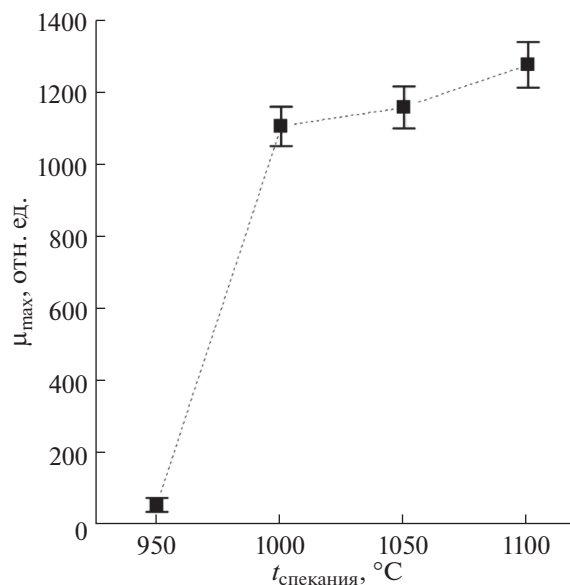


Рис. 6. Зависимость максимальной магнитной проницаемости шпинели $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ от температуры синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного исследования поликристаллических ферритов-шпинелей состава $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, синтезированных методом керамической технологии при температурах спекания $950, 1000, 1050$ и 1100°C в течение 2 ч, установлено следующее:

1. Оптимальной температурой спекания для шпинелей состава $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ является температура в диапазоне $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$.
2. Определено катионное распределение в структуре феррита $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ и рассчитаны кристаллохимические формулы синтезированных образцов для каждой температуры спекания.
3. Обосновано положение, согласно которому образцы ферритов-шпинелей можно считать членами магнетит-шпинелевого ряда, в которых присутствует исключительно трехвалентное железо, а вакансии ионов Fe^{2+} заполнены ионами Mn^{2+} и Zn^{2+} .
4. Несколько секстетов в мессбауэровских спектрах изученных литиевых ферритов-шпинелей объясняются возникновением неэквивалентных положений ионов железа Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях, отличающихся составом второй координационной сферы.
5. Изученный литиевый феррит состава $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ является магнитомягким материалом со специфическим катионным распределением, что позволяет использовать его в магнитоэлектронике.

6. Применен новый методический подход, позволяющий различать окта- и тетраэдрические позиции ионов железа в структуре членов магнетит-маггемитового ряда путем разделения площадей секстетов по ширине резонансных пиков от ионов Fe^{3+} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00694 от 06.05.2019 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. Л.: Энергия, 1968. 384 с.
2. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005. 352 с.
3. Xie F., Chen Y., Bai M., Wang P. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 17915.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.008>
4. Xu F., Shi X., Yang Y. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 827. P. 154338.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154338>
5. Xie F., Liu H., Bai M. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 1121.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.228>
6. Wang X., Li Y., Chen Z. et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 797. P. 566.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.102>
7. Liao Y., Wang Y., Chen Z. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 487.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.286>
8. Xie F., Liu H., Zhao J. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 851 P. 156806.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156806>
9. Xie F., Liu H., Zhou S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 862. P. 158650.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158650>
10. Mazen S.A., Elsayed H.M., Abu-Elsaad N.I. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 256. P. 123676.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123676>
11. Sawant V.S., Bagade A.A., Rajpure K.Y. // *Phys. B: Condens. Matter.* 2015. V. 474. P. 47
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.06.005>
12. Qing N., Li S., Ensi C. et al. // *Curr. Appl. Phys.* 2020. V. 20. № 9. P. 1019.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.06.012>
13. Qing N., Li S., Ensi C. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 7. P. 9722.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.240>
14. Суржиков А.П., Николаев Е.В., Лысенко Е.Н. и др. // *Изв. ВУЗов. Физика.* 2020. Т. 63. № 5. С. 164.
<https://doi.org/10.17223/00213411/63/5/164>
15. Zhao Q., Zhang H., Xu F. et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 764. P. 834.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.080>
16. Collins T., Brown A.E. // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. P. 3451.
<https://doi.org/10.1063/1.1660752>
17. Baba P., Argentina G., Courtney W. // *IEEE Trans. Magn.* 1972. V. 8. № 1. P. 83.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.1972.1067269>
18. Yusoff A.N., Abdullah M.H. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 269. P. 271.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00617-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00617-6)
19. Nakamura T., Miyamoto T., Yamada Y. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 256. P. 340.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00698-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00698-4)
20. Kim D., Yoon Y., Jo K. et al. // *J. Electromagn. Eng. Sci.* 2016. V. 16. № 3. P. 150.
<https://doi.org/10.5515/JKIEES.2016.16.3.150>
21. Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шипко М.Н. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 5. С. 463. [Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 5. P. 574.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619050115>
22. Verma V., Pandeya V., Shukla V.N. et al. // *Solid State Commun.* 2009. V. 149. P. 1726.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.06.010>
23. Lysenko E.N., Astafyev A.L., Vlasov V.A. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 465. P. 457.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.010>
24. Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Федорченко И.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 4. С. 511. [Marrenkin S.F., Fedorchenko I.V., Trukhan V.M. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 4. P. 355.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14040114>]
25. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Попкова А.В. // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 10. С. 1365. [Muratov D.G., Kozhitov L.V., Popkova A.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 10. P. 1312.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100168>]
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16100160>
26. Ткаченко И.А., Панасенко А.Е., Одинокоев М.М. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1035.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20080176>
27. Абдуллаев М.М., Истомин С.Я., Соболев А.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 6. С. 572. [Abdullaev M.M., Istomin S.Y., Sobolev A.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 6. P. 696.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619060032>]
28. Камзин А.С., Lampen-Kelley P., Phan M.H. // *ФТТ.* 2016. Т. 58. № 4. С. 767. [Kamzin A.S., Lampen-Kelley P., Phan M.H. // *Phys. Solid State.* 2016. V. 58. № 4. P. 792.
<https://doi.org/10.1134/S1063783416040089>]
29. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. и др. // *Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники.* 2010. № 4. С. 18.
30. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. и др. // *Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники.* 2011. № 2. С. 33.

31. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б., Исаев И.М. // Российский технологический журнал. 2020. Т. 8. № 6. С. 878.
<https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-6-87-108>
32. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 1. С. 30.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-1-30-34>
33. Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 7. P. 763.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90001-0)
34. Коровушкин В.В., Труханов А.В., Костишин В.Г. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 746. [Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 707.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520070080>]
35. WWW-МИНКРИСТ // Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их аналогов. ИЭХ РАН. 2021. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php> (дата обращения: 28.04.2021).
36. Никольский Б.П., Григоров О.Н. Справочник химика. Л.: Химия, 1966. Т. 1. 1072 с.
37. Knyazev A.V., Smirnova N.N., Maczka M. et al. // Thermochimica Acta. 2013. V. 559. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.019>
38. Князев А.В., Черноруков Н.Г., Князева С.С. и др. // Вестник Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. химия. 2014. № 4. С. 58.
39. Gorter E.W. Phillips Res. Rep. 1954. V. 9. P. 295.
40. Haneda K., Morrish A.H. // Phys. Lett. 1977. V. 64. P. 259.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(77\)90736-8](https://doi.org/10.1016/0375-9601(77)90736-8)
41. Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синяевский В.И. Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1978. 181 с.
42. Захарова И.Н., Шипилин М.А., Алексеев В.П., Шипилин А.М. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 2. С. 1. [Zakharova I.N., Shipilin M.A., Alekseev V.P. et al. // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. P. 55.
<https://doi.org/10.1134/S1063785012010294>]
43. Volenic K., Seberini M., Neid J. // Czech. J. Phys. 1975. V. 25. P. 1063.
<https://doi.org/10.1007/BF01597585>
44. Гуденаф Д.Б. Магнетизм и химическая связь // Металлургия / Пер. с англ. Мазо Д.М., Левина Б.Е. 1968. 325 с.