

© 2009р. І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, І.П. Яремій, С.А. Галігузова,
П.П. Якубовський

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ

МЕССБАУЕРІВСЬКІ І Х-ПРОМЕНЕВІ СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ Mg-ЗАМІЩЕНИХ ЛІТІЙ-ЗАЛІЗНИХ ШПІНЕЛЕЙ

Проведені мессбауерівські і Х-променеві дослідження шпінельних систем $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ для $y=0,0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$. Зроблено порівняння визначеного двома методами розподілу катіонів за підгратками.

Виявлено, що іони Mg^{2+} заміщують іони Fe^{3+} в октаедричних і тетраедричних позиціях. З результатів досліджень випливає, що забезпечення зарядового балансу забезпечується утворенням вакансій у позиціях локалізації іонів Li^+ .

Messbauer and X-ray measurements have been carried out on the spinel system $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ for $y=0,0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$. The cation distribution in the quenched and nonquenched system were determined using both powder X-ray diffraction and Messbauer spectroscopy. The two sets of measurements agree with each other.

It was found that the Mg^{2+} ions substitute for octahedral and tetrahedral Fe^{3+} ions. The results of this investigation support this substitution with the charge balance being maintained by Li^+ vacancies.

Вступ

Літійові залізовмісні шпінельні ферити, допійовані немагнітними іонами, є можливою альтернативою застосування діоксиду титану, кобальтиту літію та літій-марганцевих шпінелей для катодів перезаряджуваних літій-іонних джерел струму. Значний вплив на електрохімічні властивості таких систем чинять структурні утворення, зумовлені ізо- та гетеровалентним заміщенням, зокрема це відхилення від стехіометрії та наявність дефектів структури [1]. Для створення оптимальних умов для електрохімічної інтеркаляції/деінтеркаляції літію в шпінельну матрицю необхідне глибоке розуміння зміни структури і електронної будови при заміщенні іонів заліза немагнітними іонами, в тому числі іонами Mg^{2+} .

Х-променевим структурним та мессбауерівським методам досліджувалися літій-залізни шпінелі, допійовані іонами цинку [2], титану [3], магнію [4] а також кобальту [5]. Було показано, що мессбауерівські спектри заліза як за кімнатних [6], так і за низьких [7] температур складаються з асиметричного уширеного секстиплету і центрального квадрупольного дублету. Внесок останнього в цілому зростає зі збільшенням концентрації немагнітних іонів, температури та зі зменшенням зовнішнього магнітного поля. Дані

експериментів повністю пояснюються виникненням суперпарамагнітних кластерів [8]. Проте у наявних публікаціях відсутня систематична інформація про вплив заміщення магнієм.

У даній праці Х-променевим структурним та мессбауерівським методами проводились дослідження нестехіометричних Mg-заміщених літій-залізних шпінелей, як перспективних катодних систем літій-іонних акумуляторів.

Експеримент

Зразки загального нестехіометричного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ ($y=0,0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$) виготовлялись за стандартною керамічною технологією. Вихідні оксиди (дисперсні порошки та гідроксид марки ЧДА Fe_2O_3 , MgO , LiOH) у вигляді дисперсних порошоків перетирались у кульовому млині з додаванням дистильованої води. Отримана суміш висушувалась і піддавалася попередньому спіканню у муфельній печі за температури 900°C протягом 5 годин, після чого зразки перетирались в агатовій ступці. Як зв'язуючу речовину додавали незначну кількість полівінілового спирту, а отримана суміш перетиралася через калібрувальну сітку. Гомогенізовану речовину пресуванням формували у таблетки і спікали за температури 1000°C протягом 5 годин. З метою утворення різних структур-

них форм частина зразків повільно охолоджувалася до кімнатної температури разом з пічкою (серія 1), а інша частина піддавалася швидкому охолодженню шляхом гартування у воді від температури спікання (серія 2).

X-променеві дифрактограми отримувалися на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні у геометрії Бреґга-Брентано. Дифрактометр працював у режимі 30 кВ і 20 мА. Поза діапазоном $20^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ дифракційних піків не виявили. Розшифрування X-променевих дифрактограм проводилася методом Рітвелда за допомогою пакета програм *FullProf*.

Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} за кімнатної температури отримувалися в режимі постійних прискорень на спектрометрі ЯГРС-4М з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у хромовій матриці. Математична обробка отриманих спектрів проводилася з використанням мессбауерівської універсальної комп'ютерної програми *MossWin*.

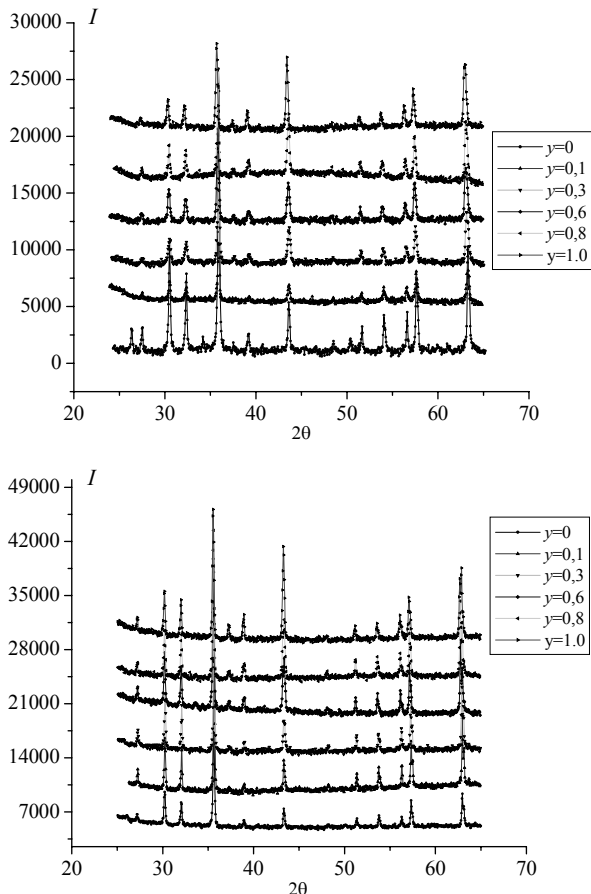


Рис. 1. Експериментальні X-променеві дифрактограми Mg-заміщених систем складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$. Зразки повільно охолоджені (серія 1) (а), зразки охолоджені шляхом гартування у воді від температури синтезу (серія 2) (б)

Результати вимірів та їх обговорення

За всіх складів Mg-заміщені феритові зразки були ідентифіковані як однофазна дефектна кубічна шпінельна структура просторової групи $Fd3m$. Експериментальні X-променеві дифрактограми зразків в околі $20^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ наведені на рис. 1.

Отриману систему можна визначити загальною формулою $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$, де $y=0,0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$. Рефлекси від головних відбиваючих площин (220), (311), (400), (511), (440) і (422) спостерігаються на всіх дифрактограмах.

Значення параметра ґратки кубічної структури і розрахований за допомогою програмного пакету *FullProf* розподіл катіонів за тетраедричними (A) і октаедричними (B) підґратками наведений у таблиці 1, V_a , V_k – аніонні і катіонні вакансії відповідно.

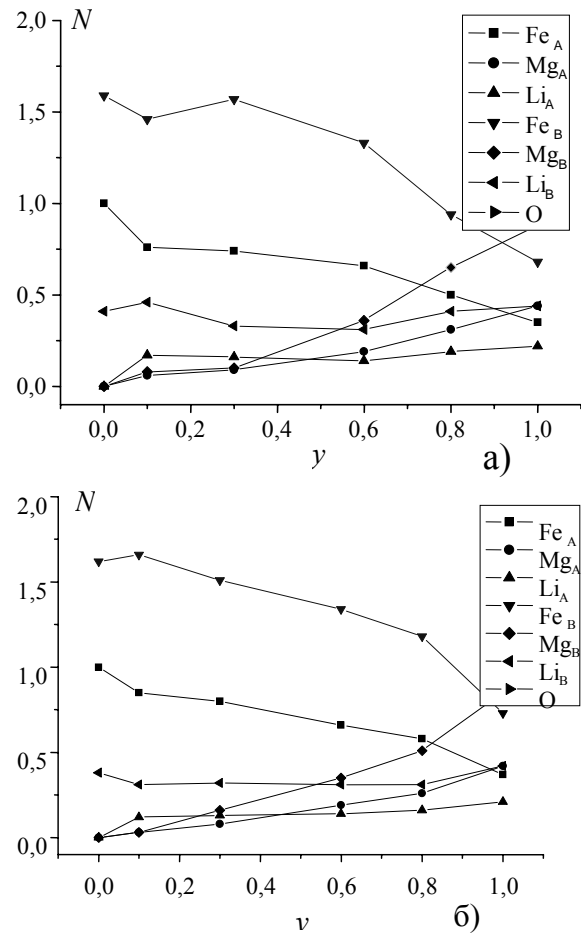


Рис. 2. Розподіл компонентів $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ за тетраедричною (A), та октаедричною (B) підґратками, в залежності від складу і умов спікання: система синтезована при $T=1000^\circ\text{C}$, охолоджена разом з пічкою (серія 1) (а); система, синтезована при $T=1000^\circ\text{C}$, охолоджена у воді від температури синтезу (серія 2) (б).

Таблиця 1. Катіонний розподіл елементів за підґратками у магній-заміщених літій-залізних шпінелях складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$

Ступінь заміщення	Катіонний розподіл та фазовий склад	Параметри ґратки шпінельної фази
Повільно охолоджені (серія 1)		
y=0,0	$(\text{Fe}_{1,00})(\text{Fe}_{1,59}\text{Li}_{0,41})\text{V}_k\text{O}_4$	8,3197±0,0013
y=0,1	$(\text{Li}_{0,17}\text{Fe}_{0,76}\text{Mg}_{0,06})(\text{Fe}_{1,146}\text{Li}_{0,46}\text{Mg}_{0,08})\text{V}_a\text{O}_4$	8,3272±0,0013
y=0,3	$(\text{Li}_{0,16}\text{Fe}_{0,74}\text{Mg}_{0,09})(\text{Fe}_{1,57}\text{Li}_{0,33}\text{Mg}_{0,10})\text{V}_k\text{O}_4$	8,3490±0,0013
y=0,6	$(\text{Li}_{0,14}\text{Fe}_{0,66}\text{Mg}_{0,19})(\text{Fe}_{1,33}\text{Li}_{0,31}\text{Mg}_{0,36})\text{V}_a\text{O}_4$	8,3581±0,0013
y=0,8	$(\text{Li}_{0,19}\text{Fe}_{0,50}\text{Mg}_{0,31})(\text{Fe}_{0,94}\text{Li}_{0,41}\text{Mg}_{0,65})\text{V}_a\text{O}_4$	8,3564±0,0013
y=1,0	$(\text{Li}_{0,22}\text{Fe}_{0,35}\text{Mg}_{0,44})(\text{Fe}_{0,68}\text{Li}_{0,44}\text{Mg}_{0,88})\text{V}_a\text{O}_4$	8,3571±0,0013
Гартовані у воді (серія 2)		
y=0,0	$(\text{Fe}_{1,00})(\text{Fe}_{1,62}\text{Li}_{0,38})\text{V}_k\text{O}_4$	8,3230±0,0013
y=0,1	$(\text{Li}_{0,12}\text{Fe}_{0,85}\text{Mg}_{0,03})(\text{Fe}_{1,66}\text{Li}_{0,31}\text{Mg}_{0,03})\text{V}_k\text{O}_4$	8,3320±0,0013
y=0,3	$(\text{Li}_{0,13}\text{Fe}_{0,80}\text{Mg}_{0,08})(\text{Fe}_{1,51}\text{Li}_{0,32}\text{Mg}_{0,16})\text{V}_k\text{O}_4$	8,3449±0,0013
y=0,6	$(\text{Li}_{0,14}\text{Fe}_{0,66}\text{Mg}_{0,19})(\text{Fe}_{1,34}\text{Li}_{0,31}\text{Mg}_{0,35})\text{V}_a\text{O}_4$	8,3572±0,0013
y=0,8	$(\text{Li}_{0,16}\text{Fe}_{0,58}\text{Mg}_{0,26})(\text{Fe}_{1,18}\text{Li}_{0,31}\text{Mg}_{0,51})\text{V}_a\text{O}_4$	8,3641±0,0013
y=1,0	$(\text{Li}_{0,21}\text{Fe}_{0,37}\text{Mg}_{0,47})(\text{Fe}_{0,73}\text{Li}_{0,42}\text{Mg}_{0,85})\text{V}_a\text{O}_4$	8,3588±0,0013

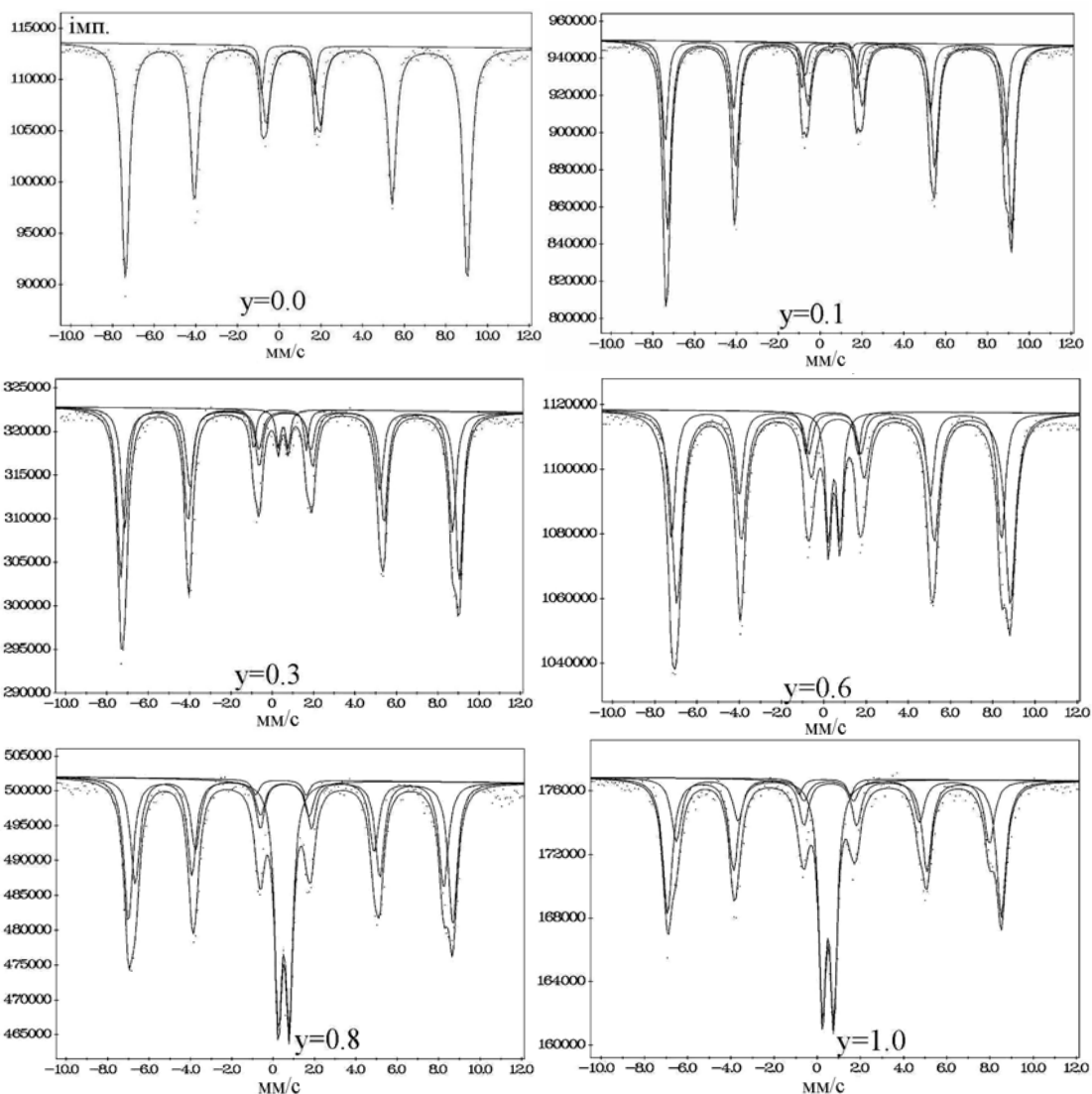


Рис. 3. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} від зразків літій-залізної шпінелі, заміщеної іонами магнію (температура синтезу 1000°C), охолоджені разом з пічкою

Якщо заміщуються катіони майже рівного радіуса ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,64$ нм, $r_{\text{Li}^+} = 0,68$ нм, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,64$ нм), то катіонне заміщення не повинно впливати на загальні розміри ґратки в даній концентраційній області. В нашому ж випадку невелике збільшення параметра ґратки a (таблиця 1) пов'язано з утворенням катіонних й аніонних вакансій, що має місце при нестехіометричних заміщеннях і, згідно [9], призводить до зростання параметра a .

У незаміщеній літій-залізній шпінелі стехіометричного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, отриманій у квазірівноважних умовах синтезу, всі атоми літію локалізовані у октапідґратці, водночас іони заліза розміщуються в тетра- і октапозиціях (випадок оберненої шпінелі). Якщо в одній підсистемі знаходяться елементи, валентність яких відрізняється на 2 (в нашому випадку Li^+ і Fe^{3+}), то за малої швидкості синтезного охолодження можливе утворення надструктури [10], тобто протікає процес атомного 1:3 упорядкування у октапідґратці, в результаті якого три іони Fe^{3+} і один іон Li^+ закономірно розташовуються вздовж кристалографічних напрямів $\langle 110 \rangle$. Іншими словами, в результаті фазового переходу типу впорядкування просторова група O_h^7-Fd3m понижується до O^7-P4_3 . На дифрактограмі повільно охолодженого стехіометричного недопійованого зразка були виявлені надструктурні рефлекси (110), (210), (211) (рис. 1).

Спінання шпінелі за високих температур і подальше її охолодження супроводжується різними процесами, такими як перерозподіл іонів між підґратками, утворення кластерів, втрата легких катіонів Li^+ , впровадження катіонів у невластиві їм положення (точкові дефекти), а також втратою кисню. Залежно від режимів спікання та охолодження можливі незначні тетрагональні спотворення [5], які викликають суттєві зміни електричних й електрохімічних властивостей досліджуваних матеріалів.

На рис. 2 наведено розподіл атомних компонентів системи за підґратками за різних режимів спікання й охолодження. Поступове зменшення вмісту заліза в обох підґратках і одночасне збільшення магнію свідчить про майже рівномірне входження іонів Mg^{2+} в обидві підґратки у співвідношенні близькому до 1:2. Іони літію також перерозподіляються за обома підґратками практично рівномірно. Цікаво зазначити, що катіонний розподіл для системи з $y=0,6$ для гар-

тованих і негатованих зразків практично збігається; для інших значень y вміст компонентів в октапідґратці для гатованої серії вищий, ніж відповідний вміст для негатованої. Очевидно це пов'язано з тим, що при високій швидкості охолодження в системі "заморожується" високотемпературний термодинамічний стан шпінелі зі своїм катіонним розподілом, який не встигає релаксувати, як це має місце при повільному охолодженні.

Мессбауерівські спектри від Fe^{57} , отримані для всіх зразків при кімнатній температурі, виявили асиметричну зєєманівську магнітну картину. Цей складний магнітний секстиплет співіснує з двома парамагнітними дублетами (рис. 3). Асиметрія магнітних компонент допускає присутність двох різних надобмінних магнітних секстиплетів, один з яких можна віднести до тетраедричного, а інший до октаедричного оточення киснем у ґратці шпінелі [6]. Для незаміщених зразків ($y=0$) мессбауерівські спектри наближаються тільки однією шестіркою з параметрами: величина надобмінного магнітного поля на ядрі $H=508,9$ кЕ, ізомерний зсув $\delta=0,755$ мм/с, квадрупольне розщеплення $\varepsilon=0,149$ мм/с. Це пояснюється наявністю комплексної антиферромагнітної структури, і, як показано в роботі [7], вказує на присутність антиферромагнітних доменів. Подібна структура властива для сполук MgCr_2O_4 [6], ZnCr_2O_4 [6] та ряду інших, що володіють структурою шпінелелі.

Магнітні поля на ядрах Fe^{57} зменшуються зі збільшенням вмісту іонів магнію як в гатованій, так і в негатованій серіях, однак абсолютні значення H є вищими у зразках, які піддані швидкому охолодженню (рис. 4). Очевидно, що при малих швидкостях охолодження разом з пічкою від температури спікання відбулися процеси термодинамічного впорядкування [11] і іони зайняли положення згідно мінімуму вільної енергії, що в свою чергу, призвело до послаблення $A-O-B$ надобмінної взаємодії, і, як наслідок, до зменшення надобмінних полів на ядрах. Зменшення магнітних полів зі збільшенням концентрації впроваджених іонів магнію є наслідком діаманітного заміщення, яке зменшує власну намагніченість підґратки.

Ширини ліній, які відповідають тетраедричному і октаедричному оточенню Fe^{3+} , зростають зі збільшенням вмісту іонів Mg^{2+} і, відповідно, зменшуються надобмінні магнітні поля (рис. 4, 5), що вказує на входження іонів магнію як в окта-, так і в тетрапідґратку. Зменшення пози-

тивності ізомерного зсуву в тетрапідгратці зі збільшенням вмісту іонів Mg^{2+} можна пов'язати з незначною sp^3 -ковалентністю, яка наявна для іонів в А-позиціях як для гартованої, так і негартованої серій зразків.

Парамагнітний дублет з квадруполюм близьким до 2,5 можна вважати ознакою наявності дво-валентного заліза Fe^{2+} , концентрація якого у октаедричній підсистемі достатньо мала, адже через великий іонний радіус (0,83) знаходження його в тетрапідгратці мало ймовірно. Другий парамагнітний дублет, інтенсивність якого зростає зі збільшенням вмісту іонів Mg^{2+} можна віднести до прояву явищ суперпарамагнетизму, що є типовим при заміщенні феритів немагнітними іонами, наприклад, в $Li-Zn$ феритах [12], $Mg_{(1+y)}Fe_{2(1-y)}Ti_yO_4$ [13] тощо.

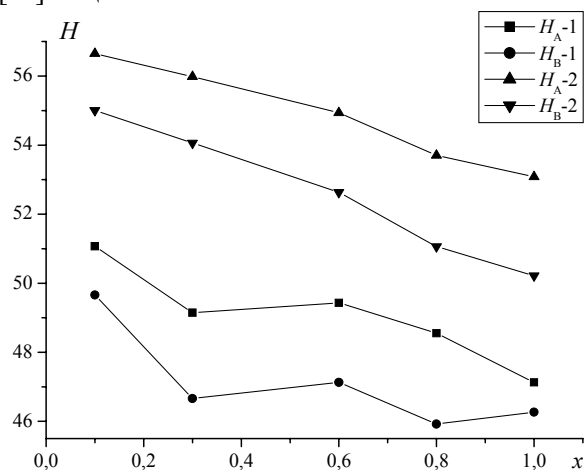


Рис. 4. Зміна ширини лінії Fe^{57} в тетра- (А) і октаоточенні (В) зі збільшенням вмісту іонів Mg^{2+} в $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$. Зразки охолоджувалися повільно (1), піддавалися швидкому охолодженню (2)

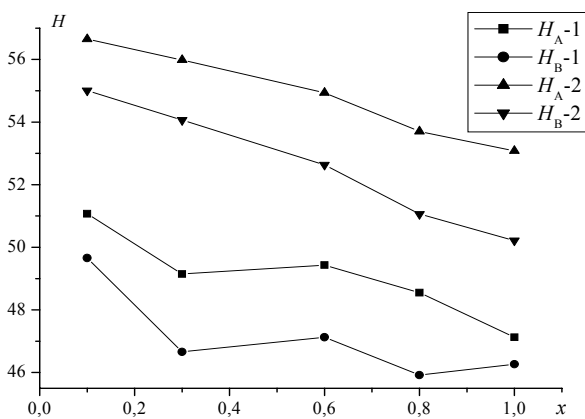


Рис. 5. Зміна магнітних полів на ядрах Fe^{57} в тетра- (А) і октаоточеннях (В) зі збільшенням вмісту іонів Mg^{2+} в $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$. Зразки повільно охолоджувалися (1), піддавалися швидкому охолодженню (2)

Присутність центрального квадрупольного дублету разом з уширеним магнітним секстиплетом спостерігалися в роботах [11], і цьому давали різні пояснення. Можливість виникнення центрального дублету внаслідок присутності деякої парамагнітної домішки є неповною, адже результати X-променевої дифракції вказали на присутність тільки однієї чистої шпінельної фази. Деякі зразки були виготовлені повторно, але й вони не показали жодних змін в присутності центральної лінії. Причому встановлено (таблиця 2), що інтенсивність дублету збільшується зі збільшенням концентрації іонів Mg^{2+} . Відомо [11], що при збільшенні кількості діаманітних іонів, деякі іони Fe^{3+} ізолюються від інших магнітних іонів у ближньому оточенні і мають короткодіюче магнітне впорядкування. Це сприяє росту магнітних кластерів різних розмірів, відомих як суперпарамагнітні кластери, які мають незначну магнітну взаємодію з оточенням, але можуть мати будь-який тип магнітного впорядкування всередині кластера. Кластери малих розмірів володіють високим ступенем релаксації, порівняно зі структурою в цілому, що зумовлює ріст парамагнітного дублету. У таких системах магнітовпорядковані кластери відділені від інших немагнітними іонами. Подібну картину співіснування магнітовпорядкованих систем і парамагнітного кластера (з малим квадруполюм) спостерігали у праці [14] і пояснювали на основі двох релаксаційних механізмів: спін-спінової релаксації й релаксації між можливим напрямком спінового схилу по відношенню до упорядкування типу "спінове скло". У праці [9] ріст центрального дублету на фоні зеєманівської магнітної картини у феритах з діаманітним заміщенням пояснюється формуванням і розвитком кластерів зі зменшенням магнітних А-О-В зв'язків. Було зазначено, що коли для наближення картини використовувалися дискретні підспектри, включаючи центральну компоненту, то іони Fe^{3+} не мали переваги до якоїсь конкретної позиції.

Оскільки вміст немагнітних іонів Mg^{2+} збільшується як в окта-, так і в тетрапідсистемі, то відбувається "обрив" надобмінних зв'язків типу А-О-В між обома підгратками, і, як наслідок, зростання інтенсивності квадрупольного дублету одночасно зі зменшенням магнітних полів на ядрах також в обох підсистемах, що й спостерігалося у нашій праці.

Таблиця 2. Порівняльний аналіз обчислення розподілу заліза за тетра- та октапідгратками, на основі X-променевого та мессбауерівського досліджень системи $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Mg_yO_4$

y	X-променеві дослідження			Мессбауерівські дослідження		
	Fe _{окт} , %	Fe _{тет} , %	Fe _{окт} /Fe _{тет}	Fe _{окт} , %	Fe _{тет} , %	Fe _{окт} /Fe _{тет}
Повільно охолоджені						
y=0,1	59,98	37,49	1,6	61,94	38,06	1,63
y=0,3	65,93	34,07	1,935	65,88	34,12	1,93
y=0,6	66,04	33,96	1,945	67,51	32,49	2,08
y=0,8	66,12	33,88	1,95	65,95	34,05	1,94
y=1,0	69,36	30,64	2,26	70,12	29,88	2,35
Гартовані у воді						
y=0,1	64,05	35,95	1,78	66,07	33,93	1,95
y=0,3	63,54	36,46	1,743	64,73	35,27	1,83
y=0,6	68,05	31,95	2,13	66,92	33,08	2,02
y=0,8	68,59	31,41	2,18	66,78	33,22	2,01
y=1,0	68,84	31,16	2,21	68,75	31,25	2,20

У таблиці 2 порівнюються дані катіонного розподілу заліза, отримані на основі мессбауерівських і X-променевих експериментів. Розподіл іонів заліза за підгратками для X-променевих даних взято із запропонованого катіонного розподілу і виражено у відсотках по відношенню до загального вмісту заліза у зразку. Для мессбауерівських спектрів цей розподіл розраховувався із загальної площі секстиплетів, які відповідають за тетра- і октаоточення, а також враховувалась інтенсивність парамагнітних дублетів.

Як впливає з таблиці 2, розподіл заліза по окта- і тетрапідгратках, розрахований із мессбауерівських даних із врахуванням інтенсивності парамагнітних дублетів і X-променевих дифрактограм (таблиці 1 і 2) в цілому співпадає, що свідчить про коректність отриманих результатів. Незначні розходження у співвідношеннях можна, очевидно, пояснити обмеженнями кожного з методів та неврахування імовірності мессбауерівського виходу із різних підграток.

Іони Mg^{2+} , як відомо, мають слабку перевагу до октаоточення, як й іони Li^+ , які також мають тенденцію займати октаедричні положення. Згідно теорії молекулярного поля Нееля [16], у шпінелях *A-B* надобмінна взаємодія домінує над внутрішніми підгратковими *A-A* і *B-B* взаємодіями, внутрішні надобмінні магнітні поля окта- і тетраоточення зменшуються зі збільшенням заміщення Mg^{2+} . У незаміщеному зразку весь літій зосереджується в октапідгратці і при допінюванні магнієм останній витісняє літій у тетрапідгратку. Однак, внаслідок слабкої переваги до октаоточення, магній входить як в одну, так і в другу підгратку, зменшуючи магнітні поля на ядрах Fe в обох підсистемах.

Висновки

Проведено X-променеві і мессбауерівські дослідження Mg-заміщених літій-залізних шпінелей загальної формули $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Mg_yO_4$ ($y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$), які отримані за різних умов синтезу і подальшого охолодження. Дані X-променевого дифракційного аналізу показали однофазність усіх систем і їх належність до просторової групи *Fd3m*. Для недопінюваної системи, що повільно охолоджувалася разом з пічкою від температури спікання, виявлено надструктурні рефлекси, що дозволило віднести стехіометричну систему $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ до просторової групи *O⁷-P4₃*. Заміщення частини іонів Fe^{3+} на іони Mg^{2+} , а також гартування від температури синтезу приводить до розвпорядкування системи, на що вказує пониження симетрії гратки і відсутність надструктури. На основі даних X-променевої дифракції і мессбауерівської спектроскопії запропоновано катіонний розподіл елементів за підгратками, при якому іони літію і магнію займають як окта-, так і тетрапорожнини в оточенні кисню у співвідношенні близькому до 1:2. Надобмінні поля в тетра- і октапозиціях іонів Fe^{3+} зменшуються із зростанням концентрації немагнітних іонів. Формування парамагнітного дублету з малим квадруполем (~0,56), інтенсивність якого зростає зі збільшенням іонів магнію свідчить про руйнування надобмінних зв'язків типу *A-O-B* і зростання впливу суперпарамагнетизму. Різні режими спікання і швидкості охолодження не вносять суттєвих змін у магнітну картину даної системи, хоча діелектричні і провідні властивості змінюються на порядки [14], що, очевидно, пояснюється впливом мікроструктури.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гасюк І.М., Будзуляк І.М., Галігузова С.А. Катодні матеріали літійових акумуляторів струму на основі $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – 4, вип.3. – С. 613-622.
2. Rosenberg M., Deppe P., Dey S., Janssen U., Patton C.B., Edmondson C.A. / IEEE Trans. Magn. MAG 1982. –No.18. – P.1616.
3. Kishan P., Prakesh C., Baijal J.S., Laroia K.K. // Phys. Status Solidi a. – 1984.–84.– P.535.
4. Dormann J.L., El. Harfaoui M., Nogues M., Jove J. //J. Phys.C.: Solid State Phys.–1987.– 20 L.–P.161.
5. Mandal S., Rojas R.M., Amarilla J.M., Calle P. // Chem. Matter. 2002.–14.– P.1598-1605.
6. Saiji A., Dormann J.L. et al. A Mossbauer study of the $\text{Zn}_{2x}\text{Cr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ spinel system: evidence of a regime of progressive freezing of magnetic clusters // J. Phys.C:- 1988.-21.- P.5295-5315.
7. Yousif A.A., Elzain M.E., Mazen S.A. A Mössbauer and x-ray diffraction investigation of Li-Ti ferrites // J.Phys.Condens.Matter, 1994. – No.6. –P.5717-5724.
8. Deepika Kotrari, Sumitra Phanjoubam, Baijal J.S. // J.Phys.C: Solid State Phys. – 1988. – No.21. – P.6169-6175.
9. Gracia M., Marco J-F., Gancedo R., Gautier J.L. Characterization of the Mn-Li ferrite system $\text{Li}_{1-0.5x}\text{Fe}_{1.5x+1}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ ($0.2 \leq x \leq 1$)//J.Mater.Chem., 2003.b – 13. – P. 844-851.
10. Аржавитин В.М., Ефимова Н.Н., Устименкова М.Б., Финкель В.А. Аномалии внутреннего трения ферромагнитной шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в различных структурных состояниях // Физика твердого тела, 2001.– т.43. вып.11.– С. 2035-2039.
11. Vandenberghe R.E., De Grave E. / Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, ed. G. Long and F. Grandjean Plenum Press, New York, 1989. – vol.3.– P.59.
12. Goya G.F., Stewart S.J., Mercader R.C. / Mossbauer study of Fe-Zn-O phases // Solid State Communications.- 1995.– 96, No. 7.– P.485-490.
13. Hamdeh H.H., Darghout K., Ho J.C., Shang P.M., Miller L.L. A Mossbauer evaluation of cation distribution in titanomagnetites // J. of Magn. and Magn. Mater. - 1999. - 191. - P.72-78.
14. Башикиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Снявский В.И. Магнитная микроструктура ферритов. – Казань.: Изд. Казанского университета, 1978.
15. Неель Л. Магнитные свойства ферритов. Ферри-магнетизм и антиферромагнетизм. Антиферромагнетизм. Сб. науч. тр. – М., 1956.