

05,12

Особенности структуры, микроструктуры и магнитных свойств марганец-алюминиевых шпинелей, полученных при различных условиях термообработки

© Д.А. Балаев¹, О.А. Булавченко^{2,3}, А.А. Дубровский¹, С.В. Цыбуля^{2,3}, С.В. Черепанова^{2,3},
Е.Ю. Герасимов², К.А. Шайхутдинов¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, Россия

E-mail: smp@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 января 2013 г.)

Исследованы структурные, микроструктурные и магнитные характеристики алюмомарганцевого оксида в соотношении $Mn:Al = 1:1$ в хорошо окристаллизованном и наногетерогенном состояниях, получаемого при различных условиях температурной обработки и разном парциальном давлении кислорода. Определены состав и катионное распределение ионов марганца и алюминия в позициях шпинели. Показано, что исследованное соединение является ферримагнетиком с точкой Кюри $T_C \approx 26$ К.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-03-90839-мол_рф_нр, программы Министерства образования и науки РФ (соглашение № 8429).

1. Введение

Физические свойства оксидов марганца в последнее время представляют большой интерес ввиду перспективности потенциального применения этих материалов для высокоплотной магнитной записи, в электрохимических устройствах, химической промышленности и т.п. В частности, оксиды $Al-Mn$ используются как катализаторы полного окисления CO и углеводородов [1–4].

Специфика поведения марганецсодержащих смешанных оксидов связана с их способностью к потере или присоединению кислорода в определенных температурных интервалах и средах с соответствующим этому изменением степени окисления ионов марганца. Следствием этого является расслоение марганецсодержащих твердых растворов со структурой шпинели с формированием наноструктурированных состояний, в том числе за счет выделения наночастиц $\beta-Mn_3O_4$ [5,6]. Предполагаемой причиной такого расслоения является склонность к сегрегации катионов Mn^{3+} за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера.

Для марганец-алюминиевой системы $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ нами ранее показано, что расслоение упорядоченной шпинели с содержанием катионов марганца порядка 50% происходит до наноструктурированного состояния и сопровождается присоединением кислорода и изменением степени окисления марганца [5,6]. В частности, под действием высокой температуры на воздухе исходная система $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$, как было показано с помощью рентгеноструктурных данных [5], переходит в две шпинельные структуры: $\beta-Mn_3O_4$ и $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$. Исследо-

вание магнитных свойств этих систем может подтвердить и дополнить полученную ранее информацию об особенностях структурных превращений и валентности марганца в указанных оксидах. В системе $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ катионы марганца расположены как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях шпинели. Поэтому представляет отдельный интерес исследование магнитных свойств этого состава, поскольку в литературе основное внимание уделялось замещению марганца в одной позиции (либо в октаэдре, либо в тетраэдре).

В настоящей работе приводятся результаты исследования структуры, микроструктуры и магнитных свойств систем с атомным отношением $Mn:Al = 1:1$ с регулярной структурой шпинели $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ и в наногетерогенном состоянии, полученном при температурной обработке [5].

2. Эксперимент

2.1. Метод приготовления. Приготовление образца с атомным соотношением $Mn:Al = 1:1$ осуществлялось совместным осаждением гидроксидов марганца и алюминия аммиаком из растворов $Al(NO_3)_3$ и $Mn(NO_3)_2$ при перемешивании со скоростью 550 min^{-1} до достижения величины $pH = 10$. Далее проводилось старение осадка при $70-80^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Затем осадок отфильтровывался, промывался дистиллированной водой до $pH = 6$ и сушился при 120°C . Высушенный осадок растирался в ступке и прокаливался при 300°C в течение 4 ч. После этого порошок был прокален на воздухе при 700°C , 4 ч и потом в аргоне при 1050°C , 4 ч.

Затем образцы прокаливались на воздухе при температуре 700°C, 4 h. Далее такой образец называется прокаленным, а исходный образец обозначен как $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$.

2.2. Рентгеновская дифракция. Дифракционные исследования выполнялись на дифрактометре D8 (Bruker, Германия) с использованием высокотемпературной рентгеновской камеры Anton Paar (Австрия). Дифрактометр оборудован зеркалом Гебеля (Bruker, Германия), формирующим параллельный рентгеновский пучок. Использовалось излучение $CuK\alpha$ с длиной волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Параметры ячейки и уточнение структуры проводилось по программе ПОЛИКРИСТАЛЛ [7]. Содержание ионов марганца и алюминия в твердом растворе со структурой шпинели определялось по зависимости объема элементарной ячейки от соотношения $Mn:Al$, построенной на основе литературных данных ($\gamma-Al_2O_3$, $\gamma-Mn_3O_4$, Mn_2AlO_4 , $MnAl_2O_4$ [8]) в линейном приближении. Область когерентного рассеяния (ОКР) определялась по формуле Шерера.

2.3. Электронная микроскопия. Метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) использовался для получения детальной информации о морфологии и микроструктуре образцов. Для проведения исследований использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM2010 с разрешением по линиям 1.4 Å и ускоряющим напряжением 200 kV. Идентификация фаз и исследование их реальной структуры проводились с применением дифракции электронов в выделенной области. Для анализа снимков ПЭМВР использовался численный Фурье-анализ.

2.4. Измерение магнитных свойств. Зависимости магнитного момента от температуры $M(T)$ и магнитного момента от внешнего поля (изотермы $M(H)$) были измерены на вибрационном магнитометре [9]. Измерение зависимостей $M(T)$ было проведено в режимах охлаждения до $T = 4.2 \text{ K}$ без поля — ZFC (zero field cooled) — и охлаждения в поле — FC (field cooled). Образцы (порошок) массой 10–20 mg фиксировались в измерительной капсуле парафином. Данные были скорректированы на диамагнитный сигнал капсулы.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные характеристики исходной шпинели $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ и прокаленного образца. На рис. 1, a приведена рентгенограмма исходного образца, наблюдаются узкие пики кубической фазы, относящейся к структурному типу шпинели (пр.гр. $Fd3m$). Параметр ячейки составил 8.285(1) Å, средние размеры ОКР — более 150 nm. Содержание ионов марганца и алюминия в твердом растворе на основе структуры шпинели определялось по зависимости приведенного объема элементарной ячейки от содержания катионов алюминия в $Mn_{3-x}Al_xO_4$ (рис. 2, a), построенной на основе литературных данных [8]. Из

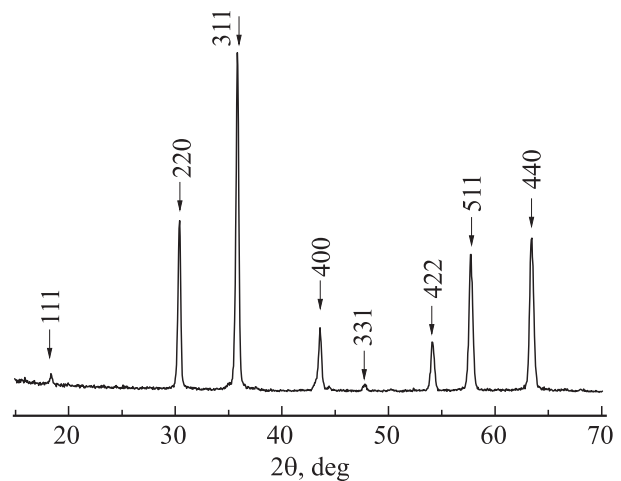


Рис. 1. Дифракционная картина исходного образца $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$.

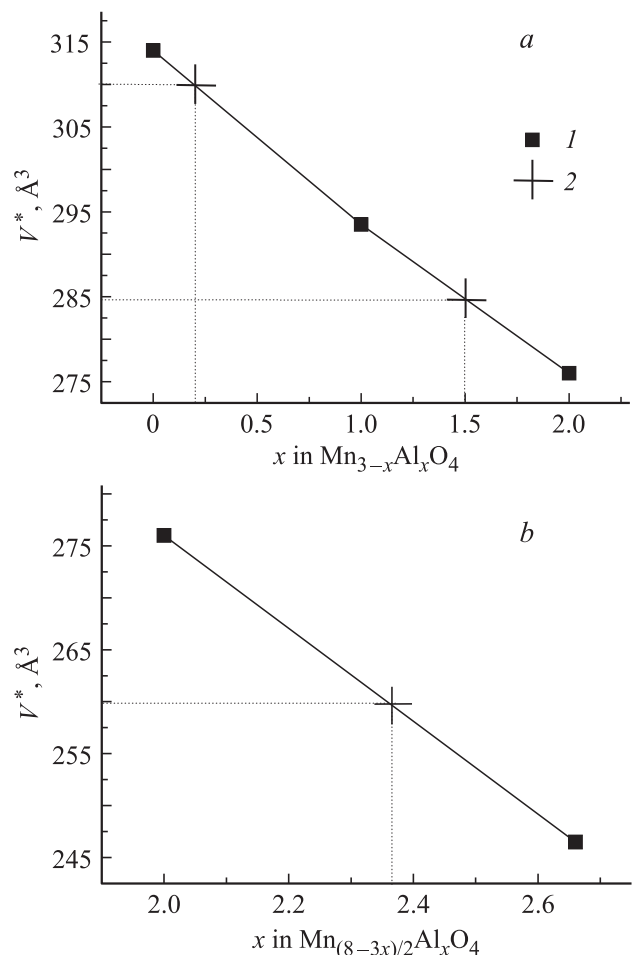


Рис. 2. Зависимости приведенного объема элементарной ячейки от состава. a — в $Mn_{3-x}Al_xO_4$ при $x = 0-2$, b — в $Mn_{(8-3x)/2}Al_xO_4$ при $x = 2-2.67$. 1 — литературные данные для Mn_3O_4 , Mn_2AlO_4 , $MnAl_2O_4$, Al_2O_3 , 2 — экспериментальные результаты.

Таблица 1. Кристаллическая структура $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$

Позиция	Состав	Координата			Заселенность	Тепловой параметр	R_T -фактор, %
		x	y	z			
A	$0.7Mn + 0.3Al$	0.125	0.125	0.125	1.0(1)	0.2(1)	1.5
B	$0.8Mn + 1.2Al$	0.5	0.5	0.5	1.0(1)	0.5(1)	
O	$4O$	0.263(1)	0.263(1)	0.263(1)	1.0(1)	1.3(1)	

Таблица 2. Результаты уточнения структурных параметров исследованных образцов

Образец	Фазовый состав	Параметры решетки, Å	Приведенный объем элементарной ячейки V^* , Å ³	ОКР, nm
Исходный	$Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ (кубическая шпинель)	$a = 8.285(1)$	284.4	> 150
Прокаленный	$Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$ (тетрагональная шпинель типа β - Mn_3O_4)	$a = b = 5.721(1),$ $c = 9.471(2)$	310.0	20
	$Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ (кубическая шпинель)	$a = 8.040(3)$	259.9	50

рис. 2 следует, что значение приведенного объема ($a = 8.285(1)$ Å, $V^* = 284.4$ Å³) соответствует составу $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$. Было проведено уточнение кристаллической структуры, в процессе которого варьировались распределение катионов марганца и алюминия по октаэдрическим (B) и тетраэдрическим (A) позициям, тепловые факторы B_j , координаты атомов кислорода (x, x, x). Результаты расчета приведены в табл. 1; фактор

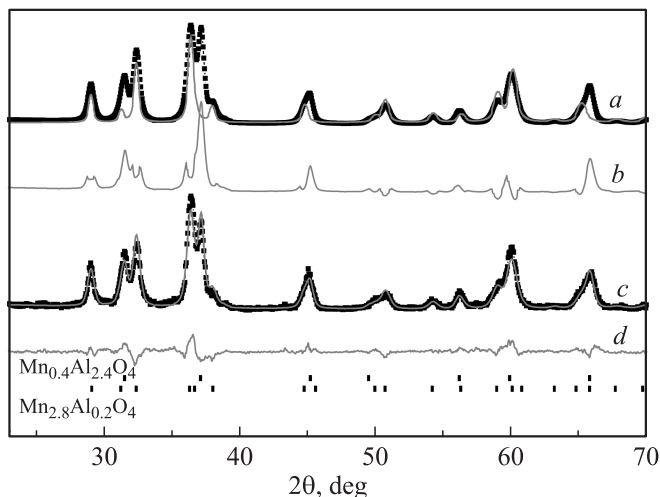


Рис. 3. Уточнение дифракционной картины с помощью метода Ритвельда для прокаленного образца. Модели тетрагональной шпинели β - Mn_3O_4 (a) и смеси тетрагональной ($Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$) и кубической ($Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$) шпинелей (c). b, d — разностные кривые (между экспериментом и данными моделями). Штрихи обозначают положения пиков для тетрагональной ($Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$) и кубической ($Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$) шпинелей.

недоверности R_1 модели составил 1.5%. Видно, что катионы марганца и алюминия изоморфно размещены по позициям, в тетраэдрических позициях находятся $0.7Mn + 0.3Al$, в октаэдрических — $0.8Mn + 1.2Al$, т.е. химическое соединение $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ можно записать в следующем виде: $(Mn_{0.7}Al_{0.3})[Mn_{0.4}Al_{0.6}]_2O_4$, где квадратными скобками обозначена октаэдрическая позиция, круглыми — тетраэдрическая. На рис. 3 приведена рентгенограмма прокаленного образца. Уточнение дифракционной картины методом Ритвельда показывает наличие двух фаз шпинельного типа. Видно, что модельная дифракционная картина от структуры типа β - Mn_3O_4 не полностью описывает экспериментальные данные, остаются пики, расположенные при углах 2θ , равных $31.5, 37.1, 45.1, 56.1, 66.2^\circ$. Эти рефлексы индицируются в гранцентрированной кубической ячейке с параметром $8.040(3)$ Å. Добавление кубической шпинели приводит к более хорошему описанию экспериментального дифракционного профиля. Результаты уточнения структурных параметров приведены в табл. 2. Из величины объема элементарной ячейки, приведенного к одной формульной единице, был оценен химический состав сложных оксидов. В прокаленном образце присутствуют тетрагональная ($Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$) и кубическая ($Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$) шпинели в весовом соотношении примерно 1:1. Оценка средних размеров ОКР показала, что они составляют 20 и 50 nm для $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$ и $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ соответственно.

3.2. Микроструктурные характеристики. На рис. 4, 5 приведены электронно-микроскопические изображения исследуемых образцов. Исходный образец является хорошо окристаллизованной шпинелью с размерами частиц > 150 nm (рис. 4).

При температуре прокаливания 700°C появляются частицы со структурой β - Mn_3O_4 , как это видно из электронно-микроскопического изображения; присут-

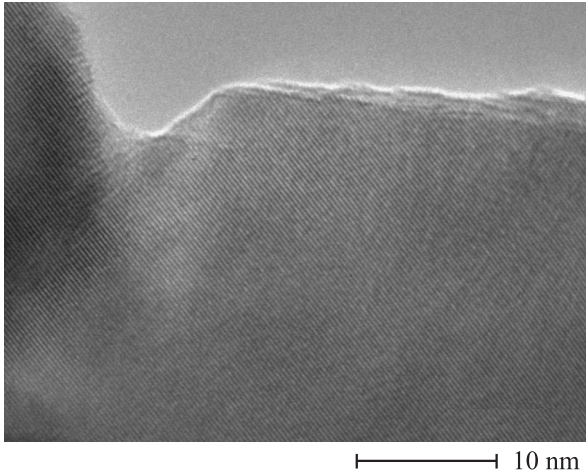


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение исходного образца $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$.

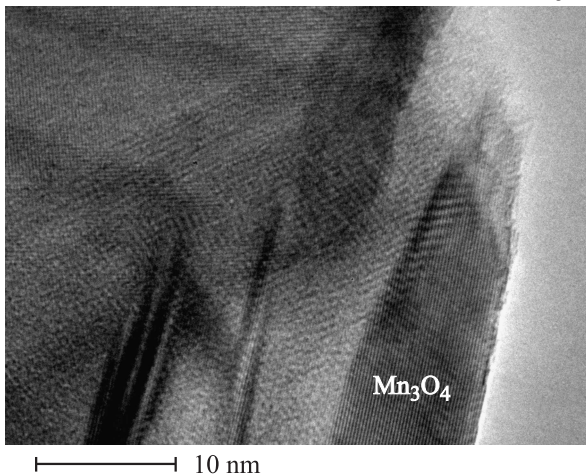
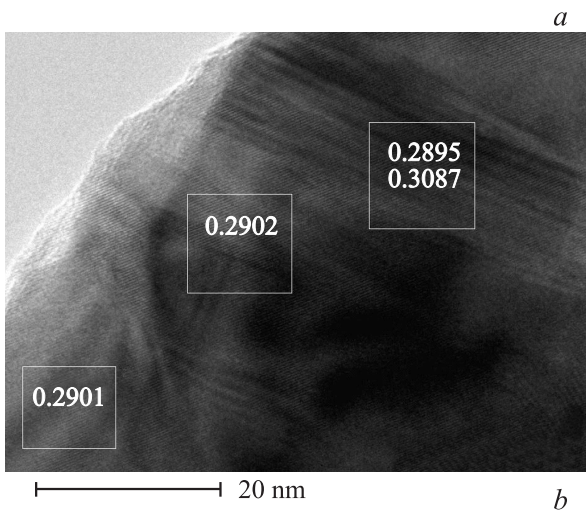


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения прокаленного образца. *a, b* — различные участки образца. Числа соответствуют межплоскостным расстояниям (в нм) в различных областях.

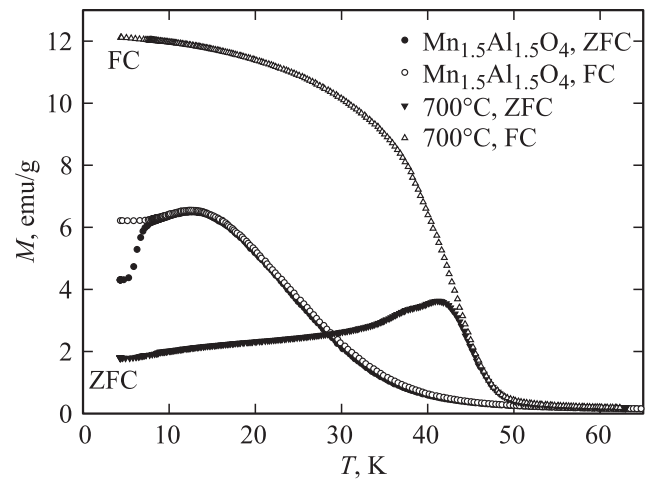


Рис. 6. Температурные зависимости магнитного момента в поле $H = 1$ кОе для исходного ($Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$) и прокаленного образцов в условиях FC и ZFC.

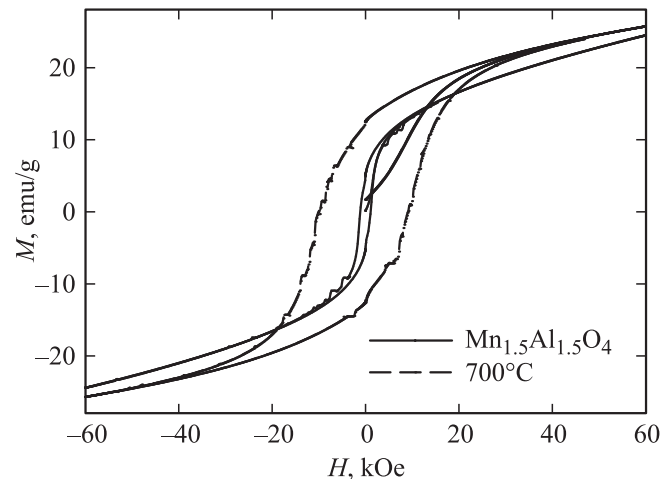


Рис. 7. Петли гистерезиса $M(H)$ для исходного ($Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$) и прокаленного образцов при $T = 4.2$ К.

ствует также кубическая шпинель с протяженными дефектами (рис. 5). По данным рентгенофазового (табл. 2) анализа в прокаленном образце присутствуют две фазы шпинельного типа: тетрагональная $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$ и кубическая $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$.

3.3. Магнитные свойства. Зависимости магнитного момента во внешнем поле $H = 1$ кОе при различной термомагнитной предыстории исследованных образцов приведены на рис. 6. Исследованные образцы показали наличие магнитного перехода. Для исходного состава $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ зависимости $M(T)$ в различных режимах демонстрируют особенность — смену знака кривизны ($d^2M(T)/dT^2 = 0$) при температуре $T \approx 26$ К. Расхождение зависимостей $M(T)$ для FC- и ZFC-режимов наблюдается при более низкой температуре. Кривая намагничивания $M(H)$ этого образца при $T = 4.2$ К, приведенная на рис. 7, демонстрирует гистерезис; зна-

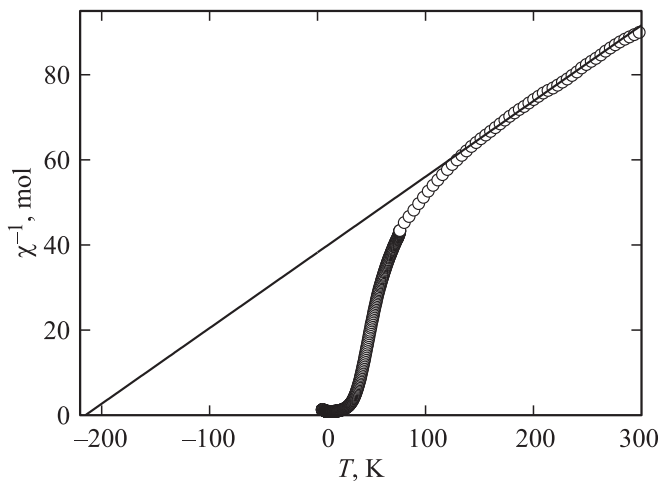


Рис. 8. Зависимость обратной восприимчивости от температуры для исходного образца $\text{Mn}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$. $H = 1 \text{ kOe}$. Линия — экстраполяция данных на основе закона Кюри–Вейсса.

чение коэрцитивной силы $\sim 1.1 \text{ kOe}$. Вид гистерезисной зависимости $M(H)$, а также поведение $M(T)$ указывают на то, что в данном соединении реализуется ферримагнитный тип упорядочения.

Для получения информации о распределении марганца по катионным позициям в $\text{Mn}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_4$ зависимость $M(T)$ исходного образца в области высоких температур была проанализирована в рамках классического закона Кюри–Вейсса (КВ): $\chi(T) = C/(T - \Theta)$. Здесь C — константа Кюри, $C = \mu_B^2 g S(S + 1) / \{3k_B(T - \Theta)\}$, μ_B — магнетон Бора, S — значение спина, g -фактор равен 2 для ионов марганца [10], k_B — константа Больцмана, Θ — парамагнитная температура КВ. Зависимость $\chi^{-1}(T)$ для исходного образца приведена на рис. 8. Видно, что закон КВ выполняется при температурах выше 130 К. Хорошее согласие получается при $C = 5.6$, $\Theta \approx -215 \text{ K}$ (рис. 8).

Рассмотрены различные возможности, когда константа C может определяться суперпозицией различных состояний заряда и спина марганца (Mn^{2+} , $S = 5/2$; Mn^{3+} , $S = 4/2$; Mn^{4+} , $S = 3/2$). При двух „крайних“ вариантах (наличие только Mn^{2+} и Mn^{3+} или Mn^{2+} и Mn^{4+}) получаем соответственно 0.78Mn^{2+} и 0.72Mn^{3+} либо 1.12Mn^{2+} и 0.38Mn^{4+} . Однако для рассмотренных вариантов не соблюдается условие электронейтральности, избыточный положительный заряд составляет 0.2–0.26. Это свидетельствует о наличии катионных вакансий в структуре шпинели, небольшое количество которых может практически не отразиться на дифракционной картине, если они равномерно распределены по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. При учете 0.06 катионных вакансий в структуре шпинели может находиться 1.47Mn и 1.47Al . Для такого количества вакансий соблюдается уравнение электронейтральности, а константа КВ согласуется с экспериментальной, если считать, что 0.81 марганца находится в степени окисления

$2+$, а 0.66 марганца — в степени окисления $3+$.¹ Полученный результат для зарядового состояния марганца хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа (табл. 1) и позволяет предположить наличие катионных вакансий (порядка 2%). На основании изложенного выше можно предложить следующую формулу: $(\text{Mn}_{0.69}^{2+}\text{Al}_{0.29}^{3+}[\square]_{0.02})[\text{Mn}_{0.06}^{2+}\text{Mn}_{0.33}^{3+}\text{Al}_{0.59}^{3+}[\square]_{0.02}]_2\text{O}_4$ (здесь \square — вакансия).

Соединение MnAl_2O_4 (кубическая шпинель), в котором двухвалентный марганец занимает тетраэдрические позиции, является антиферромагнетиком с температурой Нееля около 40 К [11], причем, согласно магнитным и нейтронографическим данным [12,13], в этом соединении часть ионов Mn^{2+} проявляет парамагнитное поведение, вплоть до гелиевых температур. В нашем случае значительное количество ионов марганца занимает октаэдрические позиции. Видимо, это способствует установлению ферримагнитного порядка в полученном образце (парамагнитного вклада при низких температурах не наблюдается).

Для прокаленного образца (700°C) температура магнитного перехода, определяемая в точке смены знака кривизны зависимости $M(T)$ (рис. 6) в условиях FC, составила $\sim 43 \text{ K}$. Это значение совпадает с точкой Кюри ферримагнитного перехода шпинели Mn_3O_4 [10], что дополнительно подтверждает появление фазы $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ при прокаливании исходного образца (рис. 5 и табл. 2). Температурная зависимость обратной восприимчивости линейна в области температур выше $\sim 150 \text{ K}$; указанные факты характерны для поликристаллического Mn_3O_4 . На зависимости $M(T)_{\text{ZFC}}$ образца, прокаленного при 700°C , в окрестности $T \approx 38 \text{ K}$ отчетливо видна аномалия, которая может соответствовать известному для Mn_3O_4 магнитному переходу в несоразмерную спиральную структуру [10,14,15] и проявляется на зависимостях $M(T)$. Из анализа кристаллографических данных (табл. 2) следует, что области тетрагональной шпинели (порядка 20 nm) имеют состав $\text{Mn}_{2.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$; по-видимому, такое малое допирование алюминием не приводит к заметному сдвигу температуры Кюри Mn_3O_4 . Величина коэрцитивной силы петли гистерезиса намагниченности $M(H)$ прокаленного образца при $T = 4.2 \text{ K}$ составляет $\sim 9.3 \text{ kOe}$ (рис. 7), что типично для поликристаллического Mn_3O_4 . Значение $M(4.2 \text{ K}, 50 \text{ kOe})$ ($\sim 25 \text{ emu/g}$) составляет примерно 60% от известных из литературы данных для поликристаллов Mn_3O_4 [16] и дает оценку массы количества фазы Mn_3O_4 в этом образце, близкую к полученной из рентгеноструктурного анализа.

По данным рентгеноструктурного анализа в прокаленном образце (700°C) помимо тетрагональной фазы на основе $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ присутствует обогащенная алюминием кубическая шпинель $\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{2.4}\text{O}_4$ (табл. 2). Отсутствие других ярких аномалий (кроме указанных выше и характерных для Mn_3O_4) на зависимостях $M(T)$ для этого

¹ При формальной замене 2Mn^{3+} на Mn^{2+} и Mn^{4+} появляется избыточный положительный заряд.

образца позволяет считать, что соединение $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$, скорее всего, не проявляет магнитного перехода, по крайней мере до 4.2 К.² Этот факт коррелирует с известными данными о влиянии диамагнитного замещения (например, для Zn, Mn) шпинели Mn_3O_4 на температуру Кюри [17,18].

4. Заключение

Суммируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

1. При температурной обработке на воздухе при 700–900°C происходит расслоение исходного алюмомарганцевого соединения (соотношение Mn:Al = 1:1) на две шпинельные структуры: $Mn_{2.8}Al_{0.2}O_4$ (тетрагональная шпинель типа β - Mn_3O_4) и $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$ (кубическая) с размерами кристаллитов 20 и 50 nm. Это подтверждается структурными, микроструктурными и магнитными данными.

2. На основании анализа структурных данных и магнитных измерений проведено уточнение состава и катионного распределения в исходной алюмомарганцевой шпинели (соотношение Mn:Al = 1:1). Это соединение имеет химическую формулу $Mn_{0.69}^{2+}Al_{0.29}^{3+}(Mn_{0.06}^{2+}Mn_{0.33}^{3+}Al_{0.59}^{3+})_2O_4$ и является ферри-магнетиком с температурой Кюри ~ 26 К.

Авторы выражают благодарность Т.Н. Афонасенко, П.Г. Цырульникову за синтез образцов.

Список литературы

- [1] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J.A. Moulijn. Appl. Catal. B **3**, 173 (1994).
- [2] V.A. de la Pena O'Shea, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, P.L. Arias. Appl. Catal. B **57**, 191 (2005).
- [3] П.Г. Цырульников, В.С. Сальников, В.А. Дроздов, С.А. Стукен, А.В. Бубнов, Е.И. Григоров, А.В. Калинин, В.И. Зайковский. Кинетика и катализ **32** 2, 439 (1991).
- [4] J. Carno, M. Ferrandon, E. Bjornbom, S. Jaras. Appl. Catal. A. **155** 2, 265 (1997).
- [5] О.А. Булавченко, С.В. Цыбуля, П.Г. Цырульников, Т.Н. Афонасенко, С.В. Черепанова, Е.Ю. Герасимов. ЖСХ **51**, 3, 518 (2010).
- [6] О.А. Bulavchenko, S.V. Tsybulya, E.Yu. Gerasimov, S.V. Cherepanova, T.N. Afonassenko, P.G. Tsyruльников. Z. Kristallogr. Proc. **1**, 325 (2011).
- [7] С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова, Л.П. Соловьева. ЖСХ **37**, 2, 379 (1996).
- [8] Powder diffraction files (PDF) N 100425, 130162, 290881, 290880.
- [9] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. ПТЭ **3**, 167 (1985).
- [10] G. Srinivasan, M.S. Seehra, Phys. Rev. B **28**, 1, 1 (1983).
- [11] N. Tristan, J. Hemberger, A. Krimmel, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl. Phys. Rev. B **72**, 174404 (2005).
- [12] G.M. Kalvius, A. Krimmel, O. Hartmann, F.J. Litterst, R. Wappling, V. Tsurkan, A. Loidl. Physica B **404**, 660 (2009).
- [13] A. Krimmel, V. Tsurkan, D. Sheptyakov, A. Loidl. Physica B **378–380**, 583 (2006).
- [14] R. Tackett, G. Lawes, B.C. Melot, M. Grossman, E.S. Toberer, R. Seshadri. Phys. Rev. B **76**, 024409 (2007).
- [15] M. Kim, X.M. Chen, X. Wang, C.S. Nelson, R. Budakian, P. Abbamonte, S.L. Cooper. Phys. Rev. B **84**, 174424 (2011).
- [16] L. Sicard, J.-M. Le Meins, C. Methivier, F. Herbst, S. Ammar. J. Magn. Magn. Mater. **322**, 2634 (2010).
- [17] P. Ghigna, R. De Renzi, M.C. Mozzati, A. Lascialfari, G. Allodi, M. Bimbi, C. Mazzoli, L. Malavasi, C.B. Azzoni. Phys. Rev. B **73**, 184402 (2006).
- [18] D.P. Shoemaker, E.E. Rodriguez, R. Seshadri, I.S. Abumohor, T. Proffen. Phys. Rev. B **80**, 144422 (2009).

² При прокаливании образца при 900°C наблюдается аналогичный фазовый состав и подобные магнитные характеристики.