

УДК 544.228

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ: ТИПЫ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2021 г. Д. А. Винник<sup>1</sup>, \*, С. А. Гудкова<sup>1</sup>, В. Е. Живулин<sup>1</sup>, Е. А. Трофимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: denisvinnik@gmail.com

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 10.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Проведен краткий обзор состояния дел в области получения и исследования свойств наиболее распространенных типов ферритов – ферритов со структурой шпинели, гексаферритов, ферритов со структурой граната и ортоферритов. Предлагаемый обзор посвящен прежде всего достижениям в области синтеза и исследования свойств ферритов различных структурных типов за последние годы (2020–2021). Сопоставлены актуальные данные о возможности замещения атомов трехвалентного железа другими атомами. Обсуждаются вопросы возможного применения твердых растворов. Результаты обзора позволили наметить перспективные направления развития этой области исследования и ее современные проблемы.

**Ключевые слова:** гексаферриты, шпинели, ортоферриты, гранаты, легирование, твердые растворы, синтез, характеристики, функциональные материалы

**DOI:** 10.31857/S0002337X21110130

### ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие технологий предъявляет новые требования к материалам, формируя тем самым новые принципы и подходы в химии и материаловедении. Возрастающую актуальность приобретают, не только моделирование и прогнозирование свойств материалов, но и возможность варьирования их характеристик на всех этапах получения.

К числу материалов, имеющих широкий спектр технического применения, относят различные группы ферритов (среди которых в первую очередь выделяют моноферриты *S*-типа  $MFe_2O_4$  и гексаферриты *M*-типа с формулой  $MFe_{12}O_{19}$ ). Прежде всего, ферриты являются важным классом магнитных материалов, используемых в магнитных сердечниках трансформаторов, а также во многих других компонентах высокочастотной электроники. В последние годы ферриты все чаще находят применение в устройствах миллиметрового и субтерагерцового диапазонов частот. Такими устройствами являются, например, настраиваемые резонаторы [1], изоляторы [2] и радиопоглощающие покрытия, в которых ферриты применяются как в виде пленок, так и в виде керамических поли- и монокристаллических пластин. Достоинством ферритов, выгодно отличающим их от других материалов, является магнитостойкость [3–5].

Многие ферриты имеют высокое удельное электросопротивление, низкие потери на вихревые токи, высокую магнитную проницаемость, относительно высокую температуру Кюри и высокое значение намагниченности насыщения [6, 7].

Потребности развития современной электроники диктуют необходимость тонкого регулирования свойств магнитных материалов. Чрезвычайно плодотворным направлением в исследованиях, направленных на создание на основе ферритов материалов с требуемым уровнем магнитных характеристик, стало замещение части атомов металлов, образующих структуру ферритов, на атомы других металлов. В результате образуется твердый раствор на основе феррита, который в зависимости от свойств замещающих железо атомов, а также их концентрации приобретает новые количественные характеристики важных в прикладном отношении свойств (температуры Кюри, магнитной проницаемости и др.).

Обзор литературы, посвященной созданию различных компонентов низкочастотной и высокочастотной электроники, позволяет выявить основные характеристики, предъявляемые к ферритовым материалам. К ним относятся: намагниченность (магнитный момент единицы объема вещества); намагниченность насыщения (максимальная намагниченность вещества в магнитном

поле), магнитная кристаллографическая анизотропия, температурный коэффициент намагниченности насыщения, температура Кюри, ширина линии ферримагнитного резонанса, ширина линии спин-волновой релаксации, относительная диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

Некоторые из этих характеристик напрямую зависят от технологии синтеза ферритов. Например, для циркуляторов уменьшение размеров зерна в керамике повышает уровень пороговой мощности. Типовые значения зернистости в ферритах промышленного производства составляют 10–20 мкм. Стабильность температуры спекания влияет на ширину линии ферримагнитного резонанса.

В работе [8] приведены таблицы, в которых авторы отразили характеристики ферритов различных марок и производителей. На основании этих данных можно сделать обобщение о том, какие разновидности ферритов используются для конкретных применений и какие требования предъявляются к их свойствам.

Феррошпинели ( $MFe_2O_4$ ,  $M - Mn, Mg, Li, Ni$ ) успешно применяются в СВЧ-устройствах, работающих на частотах 7–15 ГГц [9]. Mg–Mn-ферриты обладают температурой Кюри около 300°C, что ограничивает их применение для устройств, работающих в широком температурном диапазоне. Содержащие Ni ферриты имеют температуру Кюри ~570°C, но при этом характеризуются значительными электромагнитными потерями. Феррошпинельные ферриты используются для создания фазовращателей, циркуляторов, вентилялей, антенн. Литиевым ферритам свойственны температуры Кюри около 645°C, низкие электромагнитные потери, прямоугольная петля гистерезиса. Они используются для создания постоянных магнитов.

Температура Кюри гранатов ( $R_3Fe_5O_{12}$ , где  $R - Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Sm, Eu$ ) составляет 286°C. По сравнению с феррошпинелями ферриты-гранаты имеют более узкую линию ферримагнитного резонанса, большее значение намагниченности насыщения, высокую температурную стабильность. Железо-иттриевый гранат благодаря рекордно низкой ширине ферримагнитного резонанса, которая составляет 0.2–0.5 Э, получили наибольшее распространение в СВЧ-технике. В основном его используют в элементах СВЧ-фильтров и электронно перестраиваемых фазовращателей, линиях задержки [10–12].

Гексаферриты ( $MFe_{12}O_{19}$ , где  $M - Ba, Sr, Pb$ ) обычно применяются для изготовления элементов устройств, работающих в миллиметровом диапазоне. Благодаря узкой линии ферромагнитного резонанса (составляющей доли или единицы эрстед), оптической прозрачности, высокой добротности и износостойкости такие материалы приме-

няют при создании как твердотельных СВЧ-приборов, так и устройств оптоэлектроники. В работе [13] авторами рассмотрена возможность применения гексаферрита бария, легированного алюминием ( $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ), в устройствах, работающих в миллиметровом диапазоне частот. Авторы работы показывают, что при замещении железа алюминием происходит увеличение частоты ферримагнитного резонанса. Для гексаферрита бария частота ферримагнитного резонанса при нулевом магнитном поле составляет 47.37 ГГц. Значения ферримагнитного резонанса для гексаферрита бария, легированного алюминием при  $x = 0.5, 1, 1.5, 2$ , составляют 51.74, 59.02, 69.91, 87.22 ГГц соответственно. Таким образом, регулируя степень замещения, можно настраивать частоту ферримагнитного резонанса под конкретное СВЧ-устройство в диапазоне 51.74–82.22 ГГц без использования внешнего подмагничивающего поля, что в свою очередь сильно уменьшает его массу и габариты.

Замещение железа в структуре гексаферрита бария титаном приводит к уменьшению частоты ферримагнитного резонанса, что делает частично замещенные ферриты перспективным материалом с большим частотным диапазоном использования [6].

К настоящему времени в специализированных высокорейтинговых научных журналах опубликовано несколько тысяч статей, посвященных результатам исследований в рамках направления, посвященного получению твердых растворов на основе ферритов различных типов. Однако последний большой обзор публикаций был издан в 2012 г. [6].

Наш небольшой обзор имеет своей целью проанализировать современное состояние исследований в области синтеза и свойств твердых растворов ферритов различных структурных типов за 2020–2021 г. Мы сильно ограничили временной интервал представленных в обзоре публикаций, поскольку общее их количество (даже если рассматривать публикации только после 2012 г.) очень велико. Некоторое представление о динамике изменения числа публикаций на эту тему дает информация, представленная на рис. 1. Линия 1 демонстрирует результаты поиска в системе Scopus за 2001–2020 г. по ключевым словам “ferrite” и “substituted”. Таким образом можно судить о темпах роста общего количества публикаций. Линии 2–5 показывают результаты поиска данных о количестве публикаций, относящихся к различным группам твердых растворов на основе ферритов: ферритам со структурой шпинели (базовая формула  $MFe_2O_4$ , пр. гр.  $Fd3m$ ) – линия 2; ферритам со структурой граната ( $M_3Fe_5O_{12}$ ,  $Ia3d$ ) – линия 3; гексаферритам, из которых наиболее распространены гексаферриты со структурой магнетопломбита, или гексаферриты  $M$ -типа ( $MFe_{12}O_{19}$ ,

$R\bar{6}_3/mmc$ ) – линия 4; перовскитоподобным ортоферритам ( $MFeO_3$ ,  $Rcm$ ) – линия 5.

Однако публикации, вышедшие за последние полтора года, дают достаточно полное представление о современных актуальных тенденциях исследований в области получения и использования твердых растворов на основе ферритов.

### ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Ферриты со структурой шпинели являются широко распространенной в современной технике группой функциональных материалов. Пробразованием этой группы материалов является магнетит ( $Fe(II)Fe(III)_2O_4$ ). Варьируя условия синтеза (прежде всего состав исходной шихты), можно добиваться замены (в ряде случаев вплоть до 100%) как двухвалентного Fe (чаще всего на Ni, Zn, Co, Cu), так и атомов трехвалентного Fe (Al, Cr, Sn, РЗМ). Анализ литературы показывает, что до настоящего времени одними из наиболее часто используемых материалов со структурой шпинели являются материалы на основе никель-цинковых ферритов как в виде монокристаллов и керамики, так и в форме наночастиц [7, 14–33]. Сфера возможного применения этих материалов не исчерпывается традиционными областями (магнитные материалы), в настоящее время большой интерес вызывают и другие свойства шпинельных ферритов, включая каталитические [34]. Поэтому в рамках данного обзора сосредоточимся прежде всего на таких твердых растворах.

Варьирование соотношения никеля и цинка, добавление атомов других двухвалентных элементов – направление, нацеленное на создание новых материалов со структурой шпинели с улучшенными и регулируемыми свойствами. Известно, что изменение состава позволяет значительно варьировать свойства ферритов: в частности, магнитную проницаемость, коэрцитивную силу, температуру Кюри [35, 36]. Наиболее часто для допирования никель-цинкового феррита в описанных в научной литературе используют такие элементы, как Co [37], Mn [38], Cu [39, 40]. Вместе с тем известны работы, направленные на использование других вариантов допирования [7, 41].

Многочисленными исследованиями установлено, что малые добавки некоторых оксидов (распространенный вариант – CoO) могут способствовать существенному улучшению магнитных и электродинамических свойств никель-цинковых ферритов. Такое допирование приводит к снижению магнитных потерь на низких частотах, увеличивает верхнюю границу допустимой частоты электромагнитного излучения, уменьшает температурный коэффициент магнитной проницаемости. Феррит кобальта резко отличается от всех

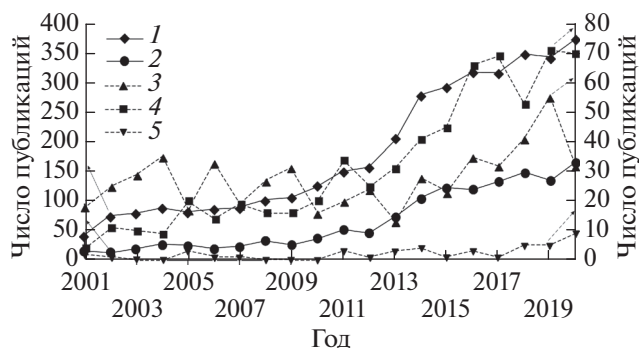


Рис. 1. Результаты поиска в системе Scopus за 2001–2020 годы по ключевым словам: “ferrite” и “substituted” (1), “ferrite”, “spinel” и “substituted” (2), “garnet”, “substituted” и “iron” (3), “hexaferrite” и “substituted” (4), “orthoferrite” и “substituted” (5).

остальных ферритов со структурой шпинели по направлению оси легкого намагничивания в кристалле, что количественно фиксируется положительной величиной первой константы магнитной анизотропии, в то время как у всех остальных шпинелей она отрицательна. Опираясь на это, можно предположить, что добавление катионов кобальта в другие шпинельные ферриты позволит получить материал с малой энергией кристаллографической магнитной анизотропии, которая при некоторой температуре может стать нулевой. Это приведет к появлению максимума на зависимости начальной магнитной проницаемости от температуры.

Анализируя современную литературу, можно найти множество источников, в которых описано влияние оксида кобальта на структуру и свойства Ni–Zn-феррита. Например, авторы публикации [7] методом соосаждения с последующим спеканием при  $800^\circ\text{C}$  получили серию образцов  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.5, 0.6, 0.7$ ). Установлено [7], что увеличение намагниченности насыщения с увеличением концентрации ионов  $Ni^{2+}$  в шпинелях с общей формулой  $AB_2O_4$  происходит из-за уменьшения неколлинеарного расположения спинов в октаэдрическом (B) узле. Обнаружена наиболее высокая намагниченность насыщения 61.32 эме/г, соответствующая составу с  $x = 0.7$ . Можно сопоставить эти результаты с данными работы [14], где также изучено влияние частичного замещения кобальтом. Исследованы состав, структурные характеристики и магнитные свойства Co-замещенного феррита Ni–Zn (синтезированного твердофазным методом) в узком диапазоне концентраций. Установлено, что при  $x \leq 0.05$  намагниченность насыщения ( $M_s$ ) увеличивается с увеличением степени замещения Co и при  $x = 0.05$  ( $T = 5$  К) достигает максимального значения 135.5 эме/г. Показано, что частичное замещение кобальтом приводит к

**Таблица 1.** Результаты анализа 54 публикаций за 2020–2021 годы, в которых получены замещенные структуры на основе гексаферритов *M*-типа

Элемент	Sr			Ba			Pb		
Число работ	34			24			2		
Элемент*	Co	Al	Ti	Cr	Mn, Ce, Zr (по три)	In, Sc, Dy, Cu, Zn, Ni, Tm, Tb, Gd (по две)		Mg, Bi, Ga, Pr, Nb, Er, Eu	
Число работ	17	12	8	4	9	18		7	
Элемент**	La		Ca		Sm		Nd		Y
Число работ	8		6		5		3		2

\* Позиция В.

\*\* Позиции А и В.

увеличению намагниченности насыщения. Однако во всех опубликованных работах рассмотрены узкие концентрационные интервалы замещения в таких системах, как  $(\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Наряду с кобальтом никель-цинковый феррит легируют и другими элементами (чаще всего Mn, Cu, Mg [17, 25, 27]). Кроме того, ведутся работы по получению и исследованию структур, в которых частичному замещению подвергаются атомы трехвалентного Fe [22, 23, 36]. Количество работ такого рода в настоящее время устойчиво растет, что свидетельствует об актуальности этого направления.

## 2. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТОВ *M*-ТИПА

Количественный анализ публикаций, посвященных синтезу твердых растворов на основе гексаферритов *M*-типа, показывает, что наиболее распространенным способом остаются различные варианты (чаще всего связанные с получением цитратов) золь–гель-синтеза с последующим прокаливанием полученной массы. На втором месте – твердофазный синтез тщательно перемолотой шихты, состоящей их оксидов элементов.

Составы твердых растворов, которые в наибольшей степени интересовали исследователей в рассматриваемый период, отражает табл. 1.

В общей формуле гексаферритов *M*-типа  $\text{AFe}_{12-x}\text{B}_x\text{O}_{19}$  в качестве элемента А в работах, опубликованных в 2020–2021 гг., наиболее часто выступает Sr, несколько реже – Ba. Структура на основе гексаферрита свинца исследована только в работе [42]. В работе [43] исследована структура, в которой в качестве элементов А использована пара элементов Sr–Pb. Также в качестве компонентов в позиции А (всегда в паре с другим элементом) использовались Ca, La, Y, Nd, Sm.

Из элементов, замещающих железо (позиция В), наиболее часто использовали Co, Al и Ti. Интересной особенностью исследования твердых рас-

творов на основе гексаферритов *M*-типа является изучение эффектов, связанных с замещением парами, а иногда и тройками элементов. Так, в работе [44] методом золь–гель-синтеза получены структуры  $\text{SrFe}_{12-(x+y)}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{O}_{19}$  ( $x$  и  $y$  принимают значения соответственно 0 и 0; 0 и 1; 0.25 и 0.75; 0.50 и 0.50; 0.75 и 0.25; 1 и 0). В работе [45] методом твердофазного синтеза получены образцы  $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{12-2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). Также методом твердофазного синтеза получены [46] образцы  $\text{SrFe}_{12-(x+y)}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$  (как для  $x = y$ , так и для  $x \neq y$ ). Исследование магнитных характеристик полученных структур демонстрирует, что совместное использование двух или более заместителей повышает эффективность управления их магнитными свойствами.

Довольно часто авторы расходятся в понимании того, какую позицию занимает дополнительный элемент в формируемой кристаллической структуре. Так, авторы [47] получили и исследовали образцы  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_x\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$  и  $2.0$ ), в которых Ca замещал Fe, а в работах [45, 48] Ca играет роль элемента А (наряду со Sr и Ba). В работе [49] Sm выступает в роли элемента А (в структуре  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-y}(\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_y\text{O}_{19}$  ( $x = 0-0.40$ ;  $y = 0-0.32$ )), а в работе [50] Sm в  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Tm}_x\text{Sm}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  играет роль элемента В. Неоднозначно определяют также роль La, который относится к элементам, наиболее часто используемым при формировании описываемых структур. В работе [51] сообщается об успешном получении (в ходе твердофазного синтеза) образцов  $\text{BaLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ , где  $x$  изменяется от 0.1 до 0.6 с шагом 0.1, что подтверждается результатами исследования их структуры. В то же время авторы работ [52–55] исходили из того, что лантан может выступать в роли элемента А. При этом в работе [55] сообщается о получении однофазных образцов  $\text{Sr}_{1.0}\text{La}_{0.067}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.133}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ . Такие составы могут свидетельствовать о том, что La способен занимать позиции как А, так и В.

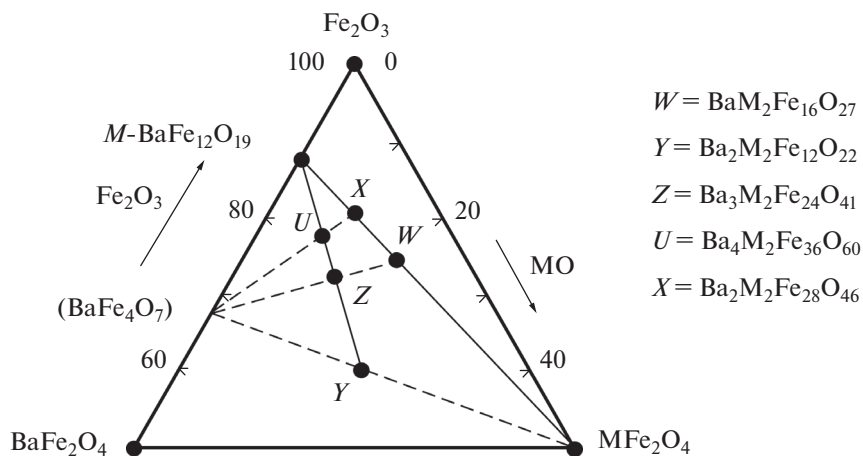


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MO.

Говоря о получении гексаферритных структур с несколькими заместителями, нельзя обойти вниманием работы нашего коллектива по созданию новых высокоэнтропийных фаз со структурой гексаферритов *M*-типа [56–59]. Результатом проведенных работ стало создание и исследование свойств образцов со структурой магнетоплюмбита, в которых большая часть атомов железа заменена атомами других элементов (Al, Ti, Mn, In, Ga, Ni). Установлено, что такие твердые растворы обладают широкой областью гомогенности, варьируя содержание компонентов, можно плавно регулировать температуру Кюри, начиная с величины для чистого гексаферрита бария (740 К) и вплоть до нескольких К выше нуля. Это открывает возможность для создания на основе таких материалов новых температурных датчиков.

Авторы выполненных работ прежде всего ориентируются на традиционную сферу использования гексаферритов *M*-типа: производство магнитных материалов для изготовления постоянных магнитов [54, 60, 61], поглощения электромагнитных волн (в основном микроволнового диапазона) [46, 48, 52, 62, 63]. Полученные материалы могут быть использованы для производства магнитных носителей информации [44, 61, 64], для применения в датчиках магнитного поля [65].

Вместе с тем заметное внимание уделяется каталитическим свойствам гексаферритов *M*-типа. Так, в работе [66] методом прокаливания (при 850°C в течение 2 ч) тартратного геля получены наночастицы SrFe<sub>12–x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (0 ≤ x ≤ 0.8, x = 0, 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8) со средним размером от 40 до 50 нм. Полученный материал использовали в качестве катализаторов для восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола в водной среде. Интересно, что частицы базового соединения (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) были каталитически неактивными, в то время как все Cu-замещенные образцы, по данным [66],

проявляли хорошую каталитическую активность. В работе [67] Al–Sm-замещенные *M*-гексаферриты на основе Ba–Sr исследованы как гетерогенные катализаторы фото-фентоновского процесса, а в работе [68] изучены фотокаталитические (в реакциях фотодеструкции органических соединений) свойства наночастиц Sr(CeNd)<sub>x</sub>Fe<sub>12–2x</sub>O<sub>19</sub> как непосредственно, так и в составе композитов с политиофеном. Показано, что каталитическая активность такого композита превышает активность отдельных наночастиц.

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ДРУГИХ ТИПОВ

К настоящему времени известно несколько типов гексаферритов с отличающимися составами, каркасная структура которых основана на общих принципах и складывается чередованием нескольких общих типов структурных блоков [6]. Замещение значительной части атомов железа другими атомами (как изовалентное, так и гетеровалентное) может приводить к появлению особых каркасных кристаллических структур, образованных характерными для гексаферритов кристаллическими блоками (*R/S/T*), отличающихся от гексаферрита *M*-типа последовательностью расположения этих блоков и их количеством в элементарной ячейке (к ним относятся гексаферриты *W*-, *X*-, *Y*-, *Z*-, *U*-, *R*-типов, а также недавно открытые фазы *V*-типа [69]). На рис. 2 представлена часть этих гексаферритов, которые принадлежат фазовой диаграмме BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MO. Другие включают в себя дополнительные элементы с другой валентностью.

Для таких материалов можно ожидать улучшенных электрофизических характеристик, при этом они могут быть “настроены” благодаря введению различных легирующих элементов. Инте-

Таблица 2. Твердые растворы на основе гексаферритов не *M*-типа

Тип феррита	Состав	Источник
<i>X</i>	$\text{Sr}_2\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{28-y}\text{Ce}_y\text{O}_{46}$ ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$ ; $y = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.10$ )	[70]
	$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Er}_x\text{Fe}_{28-x}\text{O}_{46}$ ( $x = 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$ )	[71]
	$\text{R}_x\text{Co}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{28-x}\text{O}_{46}$ ( $\text{R} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ )	[72]
<i>Y</i>	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	[73]
	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	[74]
<i>Z</i>	$\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ( $x = 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ )	[75]
$\beta$	$\text{KLa}_x\text{Fe}_{11-x}\text{O}_{17}$ ( $x = 0, 0.02, 0.06$ и $0.1$ )	[76]
<i>W</i>	$\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ( $0 \leq x \leq 0.40$ )	[77]
	$\text{SrFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ( $x = 0, 0.5, 1.0$ и $2.0$ )	[78]
<i>U</i>	$\text{Ba}_4\text{M}_x\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ ( $\text{M} - \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ; $x = 0.5$ и $1.0$ )	[79]
<i>V</i>	$\text{Ba}_{0.69}\text{Pb}_{0.34}\text{Fe}_{7.28}\text{Ti}_{1.52}\text{O}_{15}$	[69]

рес исследователей к различным замещенным структурам на базе этих гексаферритов демонстрируют данные, представленные в табл. 2. Возможная сфера применения полученных материалов – магнитные материалы и материалы для СВЧ-электроники.

Особую группу составляют ферриты с ромбической кристаллической решеткой (т.н. ортоферриты), которые имеют искаженную структуру перовскита и общую формулу  $\text{MFeO}_3$ , где  $\text{M}$  – редкоземельный элемент. Ортоферриты в отличие от большинства других ферритов, являющихся ферримагнетиками, при нормальной температуре являются антиферромагнетиками. Интерес к этим веществам обусловлен как магнитными и оптическими свойствами, так и возможным применением в качестве катализаторов.

Отметим, что проводятся исследования по замещению в ортоферритах как атомов Fe, так и атомов редкоземельных элементов. Получены структуры  $\text{YbFeO}_3$ , в которых Fe замещено Os [80, 81] или Ir [82]. В обоих случаях результатом легирования стало некоторое уменьшение ширины запрещенной зоны полученных материалов, а также изменение оптических характеристик. В работе [83] получены (золь–гель-методом) и исследованы образцы  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.01, 0.03$  и  $0.05$ ). Изучено влияние Zr на структуру полученного материала и ширину запрещенной зоны.

Замещение редкоземельного металла исследовано в работах [84] (на примере наночастиц  $\text{R}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_3$ ; где  $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  и  $\text{Gd}$ ) и [85] ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1.0$ )). Обнаружено, что введение редкоземельных ионов в  $\text{LaFeO}_3$  уменьшает угол Fe–O–Fe и, как следствие, уменьшает суперобменное взаимодействие.

В  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  обнаружено уменьшение параметров элементарной ячейки, которое авторы [85] объясняют окислением  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ , происходящим из-за уравнивания общего заряда молекулы (поскольку Sr имеет заряд  $2+$ ). Этот вывод авторы подтверждают как собственными результатами изучения магнитных свойств (увеличением намагниченности, которое сопровождается увеличением степени замещения лантана стронцием), так и результатами изучения влияния этого замещения на механизм проводимости (показано, что при  $x < 0.4$  замещение приводит к увеличению электронной проводимости, в отличие от эффекта, обнаруживаемого при более высоких степенях замещения, когда увеличение  $x$  приводит к росту ионной проводимости, что объясняется появлением кислородных вакансий – еще одним механизмом компенсации недостатка положительного заряда катионов, возникающего из-за замены La(III) на Sr(II)). Учитывая совокупность представленных экспериментальных данных, а также данные [86, 87], можно согласиться с авторами [85], что окисление трехвалентного железа до четырехвалентного имеет место в данном случае.

В работе [88] изучено влияние частичного совместного замещения La на Na и Fe на Mn в  $\text{LaFeO}_3$  на структуру, а также диэлектрические свойства и электропроводность. Двойные перовскиты на основе  $\text{Dy}_2\text{FeMnO}_6$  были получены методом твердофазного синтеза [89]. La-замещенные образцы демонстрируют незначительное увеличение параметров и объема элементарной ячейки из-за замещения ионов  $\text{La}^{3+}$  с большими ионными радиусами по сравнению с ионами  $\text{Dy}^{3+}$ . Замещение части Dy на La почти не повлияло на ширину запрещенной зоны.

Не теряют актуальности работы, направленные на получение и исследование замещенных структур на основе железо-иттриевых гранатов. Так, например, в [90] сообщают о получении (золь–гель-методом) и исследовании образцов Sn-замещенного железо-иттриевого граната  $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$  ( $x = 0-0.1$ ). Показано, что замещение Sn вызывает превращение части  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$ , что приводит к снижению температуры Кюри и небольшому увеличению намагниченности насыщения. Авторы [90] считают, что Sn-замещенные железо-иттриевые гранаты являются хорошими кандидатами на роль материалов для сенсорных элементов. В работе [91] методом твердофазного синтеза получена серия замещенных структур:  $Ce_{0.25}Pr_{0.25}Bi_{0.15}Y_{2.35}Fe_5O_{12}$ ,  $Ce_{0.25}Pr_{0.25}Bi_{0.2}Y_{2.3}Fe_5O_{12}$ ,  $Ce_{0.15}Bi_{0.15}La_{0.1}Y_{2.6}Fe_5O_{12}$ ,  $Ce_{0.15}Bi_{0.15}La_{0.2}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$ ,  $Ce_{0.15}Bi_{0.15}Dy_{0.2}Y_{2.5}Fe_5O_{12}$  и  $Ce_{0.25}Pr_{0.5}Bi_{0.15}Y_{2.1}Fe_5O_{12}$ . Исследование показало, как различные заместители иттрия влияют на структуру и магнитные характеристики полученных материалов. По очевидным причинам иттрий в структуре ферритных гранатов могут заменять атомы других редкоземельных металлов, например, Eu, Lu, Nd, Sm. В качестве заместителей железа в актуальных исследованиях выступают In, Al, Ga, Si и Co (в паре). Исследования таких структур показывают широкие возможности управления магнитными характеристиками материалов со структурой граната посредством моно- или полизамещения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, направленные на получение и исследование свойств твердых растворов на основе ферритов, не теряют актуальности. Их количество постоянно растет. Области возможных применений материалов на основе таких структур расширяются. Основными методами их получения остаются различные варианты золь–гель-синтеза, а также твердофазный синтез после совместного помола смеси прекурсоров.

Особую актуальность в последние годы получили твердые растворы на основе относительно малоизученных гексаферритов.

Также большой интерес вызывает замещение более чем одним элементом для получения стабильных, термически устойчивых твердых растворов с необходимыми характеристиками (магнитными и микроволновыми).

Большую ценность представляли бы работы, направленные на термодинамическое моделирование фазовых равновесий, результатом которого стала бы возможность расчета максимальной степени замещения железа другими элементами при различных условиях.

С точки зрения теоретического анализа взаимосвязи свойств ферритов и их структуры чрез-

вычайно высокой ценностью обладают данные о кристаллографических позициях, в которых размещаются легирующие атомы. В ряде случаев не до конца изучены вопросы: замещают ли легирующие атомы  $Fe^{3+}$  или другие элементы и атомы железа каких кристаллографических позиций замещаются (в структуре сложных ферритов они не равноценны).

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-13-50436.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tiwari P., Verma R., Kane S.N., Tatarchuk T., Mazaleyrat F.* Effect of Zn Addition on Structural, Magnetic Properties and Anti-Structural Modeling of Magnesium-Nickel Nano Ferrites // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 229. P. 78–86. doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.030
2. *Dantas J., Leal E., Cornejo D.R., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M.* Biodiesel Production Evaluating the Use and Reuse of Magnetic Nanocatalysts  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  Synthesized in Pilot-Scale // *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13. № 1. P. 3026–3042. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2018.08.012>
3. *Rady K.E., Elsad R.A.* Improvement the Physical Properties of Nanocrystalline Ni–Zn Ferrite Using the Substitution by (Mg–Ti) Ions // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 498. 166195. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166195>
4. *Yi Y., Peng Y., Xia C., Wu L., Ke X., Nie J.* Influence of Heat Treatment on Microstructures and Magnetic Properties of Fe–Based Soft Magnetic Composites Prepared by Co-precipitation Method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 476. P. 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.049>
5. *Verma R., Mazaleyrat F., Deshpande U.P., Kane S.N.* Ni Addition Induced Modification of Structural, Magnetic Properties and Bandgap of Ni–Zn Nano Ferrites // *Mater. Today. Proc.* 2020. V. 32. № 3. P. 329–333. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578519>
6. *Pullar R.C.* Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics // *Prog. Mater. Sci.* 2012. V. 57. № 7. P. 1191–1334. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
7. *Srinivas C., Ranjith Kumar E., Tirupanyam B.V., Singh Meena S., Bhatt P., Prajapat C.L., Chandrasekhar Rao T.V., Sastry D.L.* Study of Magnetic Behavior in Co-precipitated Ni–Zn Ferrite Nanoparticles and Their Potential Use for Gas Sensor Applications // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 502. № 166534. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166534>
8. *Устинов А., Кочемасов В., Хасьянова Е.* Ферритовые материалы для устройств СВЧ-электроники основные критерии выбора // *Электроника.* 2015. № 8. 00148.

9. *Cruikshank D.* Microwave Materials for Wireless Applications. Artech House, 2011. 221 p.
10. *Калиникоз Б., Устинов А., Баруздин С.* Спинволновые устройства и эхо-процессоры. Монография / под ред. Ушакова В. М.: Радиотехника, 2013. 216 с.
11. *Ваннэ Г.* СВЧ-устройства на магнитостатических волнах // Обзоры по электронной технике. 1984. Сер. 1. 78 с.
12. СВЧ-ферриты (малый тематический выпуск) // ТИИЭР, 1988. Т. 76. № 2. С. 29–116.
13. *Ustinov A., Tatarenko A., Srinivasan G., Balbashov A.* Al Substituted Ba-Hexaferrite Single-Crystal Films for Millimeter-Wave Devices // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 023908.  
<https://doi.org/10.1063/1.3067759>
14. *Hu J., Ma Y., Kan X., Liu C., Zhang X., Rao R., Wang M., Zheng G.* Investigations of Co Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Ni–Zn Spinel Ferrite // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 513. № 167200.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167200>
15. *Aggarwal N., Narang S.B.* Effect of Co-substitution of Co–Zr on Electromagnetic Properties of Ni–Zn Spinel Ferrites at Microwave Frequencies // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 866. № 157461.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157461>
16. *Kachniarz M., Salach J.* Characterization of Magnetoelastic Properties of Ni–Zn Ferrite in Wide Range of Magnetizing Fields for Stress Sensing Applications // *Meas.: J. Int. Meas. Confed.* 2021. V. 168. 108301.  
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108301>
17. *Mazen S.A., Nawara A.S., Abu-Elasad N.I.* Investigation of Dielectric Behavior in  $Ni_{0.7-x}Zn_{0.3}M_xFe_2O_4$  ( $M = Mn/Co/Cu$ ) Ferrites by Impedance Spectroscopy // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 7. P. 9856–9865.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.127>
18. *Huang H., Zou Y., Zhou W., Cheng Z., Wu Z., Liao S., Luo G.* Modulation the Structural, Magnetic and Electrical Properties of Ni–Zn Ferrites by Lutetium Substitution // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021. V. 32. P. 4853–4861.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-05224-3>
19. *Ratnaih K., Venkata Krishna Prasad N., Singampalli R., Sarma M.S.S.R.K.N., Choudary G.S.V.R.K., Kurapati S.R.* X-ray Diffraction and Magnetic Properties of Nd Substituted  $NiZnFe_2O_4$  Characterized by Rietveld Refinement // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2021. V. 11. № 2. P. 9062–9070.  
<https://doi.org/10.33263/BRIAC112.90629070>
20. *Wang H., Li J., Huo X., Yue C., Peng B., Zhang M., Guo M.* Magnetic Ni–Zn Spinel Ferrite Nanopowder from Toxic Zn-Bearing Electric arc Furnace Dust: A Promising Treatment Process // *Miner. Eng.* 2020. V. 157. P. 106540.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106540>
21. *Hu J., Ma Y., Kan X., Liu C., Zhang X., Rao R., Wang M., Zheng G.* Investigations of Co Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Ni–Zn Spinel Ferrite // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. 167200.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167200>
22. *Akhtar M.N., Yousaf M., Lu Y., Khan M.A., Sarosh A., Arshad M., Niamat M., Farhan M., Ahmad A., Khallid M., U. Physical, Structural, Conductive and Magneto-Optical Properties of Rare Earths (Yb, Gd) Doped Ni–Zn Spinel Nanoferrites for Data and Energy Storage Devices // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 9. P. 11878–11886.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.028>*
23. *Neelima P., Ramesh T., Raju P., Murthy S.R.* Structural and Microwave Behavior of  $Dy^{3+}$ -Substituted  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Dy_xFe_{2-x}O_4$  Ferrites // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021. V. 32. № 4. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1063/1.3309767>
24. *Chintala J.N.P.K., Kaushik S.D., Varma M.C., Choudary G.S.V.R.K., Rao K.H.* An Accurate Low Temperature Cation Distribution of Nano Ni–Zn Ferrite Having a Very High Saturation Magnetization // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2021. V. 34. № 1. P. 149–156.
25. *Hezgam F.A., Khalifa N.O., Nur O., Mustafa M.A.* Synthesis and Magnetic Properties of  $Ni_{0.5}Mg_xZn_{0.5-x}Fe_2O_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) Nanocrystalline Spinel Ferrites // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 257. № 123770.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123770>
26. *Taneja S., Chahar D., Thakur P., Thakur A.* Influence of Bismuth Doping on Structural, Electrical and Dielectric Properties of Ni–Zn Nanoferrites // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 859. № 157760.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157760>
27. *Abu-Elasad N.I., Mazen S.A., Nawara A.S.* Tertiary  $Ni_{0.7-x}Zn_{0.3}M_xFe_2O_4$  ( $M = Mn, Co, \text{ and } Cu$ ) Spinel Ferrites: Electrical and Dielectric Properties // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 856. № 157794.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157794>
28. *Gawas S.G., Verenkar V.M.S.* Selective Sensing of Oxidizing Gases on Co–Ni–Zn Ferrite: Mechanism and Response Characteristics // *Mater. Sci. Eng., B.* 2021. V. 265. № 114948.
29. *Chakrabarty S., Bandyopadhyay S., Pal M., Dutta A.* Sol-gel Derived Cobalt Containing Ni–Zn Ferrite Nanoparticles: Dielectric Relaxation and Enhanced Magnetic Property Study // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 259. № 124193.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124193>
30. *Kahmei R.D.R., Arackal S., Shivashankar S.A., Bhat N., Sai R.* The Impact of Solvent  $\tan \delta$  on the Magnetic Characteristics of Nanostructured NiZn-Ferrite Film Deposited by Microwave-assisted Solvothermal Technique // *AIP Adv.* 2021. V. 11. № 2. 0000190.  
<https://doi.org/10.1063/9.0000190>
31. *Ali M.A., Uddin M.M., Khan M.N.I., Chowdhury F.-U.-Z., Saha D.K., Hoque S.M., Liba S.I., Akhter S.* Effect of Sintering Temperature on Structural and Magnetic Properties of  $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  Ferrite: Synthesized from Nanocrystalline Powders // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. V. 1718. № 1. 012013.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1718/1/012013>
32. *Sherstyuk D.P., Starikov A.Y., Zhiyulin V.E., Zherebtsov D.A., Gudkova S.A., Perov N.S., Alekhina Y., Astapovich K.A., Vinnik D.A., Trukhanov A.V.* Effect of Co Content on Magnetic Features and SPIN States in Ni–Zn Spinel Ferrites // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 9. P. 12163–12169.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.063>
33. *Li K., Zhang J., Zhang Q., Filippov D.A., Wu J., Tao J., Jiang L., Cao L., Srinivasan G.* Bi-stable Magnetoelec-



- tric Data Flip-flop Triggered by Magnetic Field // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021. V. 32. № 2. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04989-x>
34. *Jadhav S.A., Khedkar M.V., Andhare D.D., Gopale S.B., Jadhav K.M.* Visible Light Photocatalytic Activity of Magnetically Diluted Ni–Zn Spinel Ferrite for Active Degradation of Rhodamine B // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 10. P. 13980–13993. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.267>
  35. *Mazen S., Abu-ElSaad N.I., Nawara A.S.* The Influence of Various Divalent Metal Ions ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$ ) Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Nickel–Zinc Spinel Ferrite // *Phys. Solid State.* 2020. V. 62. № 7. P. 1183–1194.
  36. *Aref Omri, Dhahri E., Costa B.F.O.* Structural, Electric and Dielectric Properties of  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}FeCoO_4$  Ferrite Prepared by Sol-Gel // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 499. 166243. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166243>
  37. *Barba A., Clausell C., Jarque J.C., Nuño L.* Magnetic Complex Permeability (Imaginary Part) Dependence on the Microstructure of a Cu-doped Ni–Zn-poly-crystalline Sintered Ferrite // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 10. Part A. P. 14558–14566. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.255>
  38. *Maria K.H., Akther U.S., Esha I.N., Hossain M.S., Khan M.N.I.* Estimation of Structural, Electrical, and Magnetic Variations of Mn–Ni–Zn Ferrites by Substituting Rare Earth  $Y^{3+}$  for High-Frequency Applications // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2020. V. 33. P. 2133–2142. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05471-9>
  39. *Gauns Dessai P.P., Meena S.S., Verenkar V.M.S.* Influence of Addition of  $Al^{3+}$  on the Structural and Solid State Properties of Nanosized Ni–Zn Ferrites Synthesized Using Malic Acid as a Novel Fuel // *J. Alloys Compd.* 2020. 155855. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155855>
  40. *Ega C.S., Rajesh Babu B., Ramesh K.V., Sreenivasulu M., Purushotham Y.* Correlation between Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Microwave Sintered Ni–Zn–Al Nanoferrites // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2020. V. 32. P. 3525–3534. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5097-1>
  41. *Zhou X., Chuai D., Zhu D.* Electrospun Synthesis of Reduced Graphene Oxide (RGO)/NiZn Ferrite Nanocomposites for Excellent Microwave Absorption Properties // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2019. V. 32. № 8. P. 2687–2697. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5039-y>
  42. *Parmar D.D., Dhruv P.N., Meena S.S., Kavita S., Sandhu C.S., Ellouze M., Jotania R.B.* Effect of Copper Substitution on the Structural, Magnetic, and Dielectric Properties of M-Type Lead Hexaferrite // *J. Electron. Mater.* 2020. V. 49. № 10. P. 6024–6039. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08326-0>
  43. *Jayakumar T., Aarathi R., Raja C.R., Arumugam S.* Analysis of Structural, Spectral and Magnetic Properties of Pure and Pb-/Zr-Substituted Strontium Hexaferrite // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2020. V. 33. № 12. P. 3937–3940. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05659-z>
  44. *Gupta A., Roy P.K.* Synthesis and Tuning the Electro-Magnetic Properties of Co–Cr Substituted Sr–Hexaferrite Towards Diverse Usages // *Mater. Sci. Eng., B.* 2021. V. 263. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114815>
  45. *Huang K., Yu J., Zhang L., Xu J., Li P., Yang Z., Liu C., Wang W., Kan X.* Synthesis and Characterizations of Magnesium and Titanium Doped M-Type Barium Calcium Hexaferrites by a Solid State Reaction Method // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 825. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154072>
  46. *Adi W.A., Yunasfi Sarwanto Y., Majidi M.A.* Effect of Mn and Ti Addition on the Crystallographic Structure and Magnetic Properties of  $SrFe_{12}O_{19}$  // *J. Teknol.* 2020. V. 82. № 4. P. 39–45. <https://doi.org/10.11113/jt.v82.14246>
  47. *Patel C.D., Dhruv P.N., Meena S.S., Singh C., Kavita S., Ellouze M., Jotania R.B.* Influence of  $Co^{4+}$ – $Ca^{2+}$  Substitution on Structural, Microstructure, Magnetic, Electrical and Impedance Characteristics of M-Type Barium–Strontium Hexagonal Ferrites // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 16. P. 24816–24830. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.326>
  48. *Shirsath S.E., Kadam R.H., Batoo K.M., Wang D., Li S.* Co–Al-substituted Strontium Hexaferrite for Rare Earth Free Permanent Magnet and Microwave Absorber Application // *J. Phys. D.* 2021. V. 54. № 2. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abb9d5>
  49. *Yang Y., Feng S., Kan X., Lv Q., Trukhanov A.V., Trukhanov S.V.* Synthesis, Magnetic and Electrical Characteristics of Ba–Sr Hexaferrites Substituted with Samarium, Chromium and Aluminum // *Chem. Select.* 2021. V. 6. № 3. P. 470–479. <https://doi.org/10.1002/slct.202002620>
  50. *Slimani Y., Almessiere M.A., Güner S., Kurtan U., Baykal A.* Impacts of Sol-Gel Auto-Combustion and Ultrasonication Approaches on Structural, Magnetic, and Optical Properties of Sm–Tm Co-substituted  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$  Nanohexaferrites: Comparative Study // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. № 2. <https://doi.org/10.3390/nano10020272>
  51. *Anjum S., Sattar M., Mustafa Z.* Structural, Optical and Multiferroic Properties of  $La^{3+}$ -Substituted M-type Barium Hexaferrite Properties  $BaLa_xFe_{12-x}O_{19}$  // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021. V. 35. № 5. P. 1–14. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04759-9>
  52. *Lim E.-S., Kim H.K.D., Kang Y.-M.* Control of Electromagnetic Wave Absorption Properties in La–Co–Ti Substituted M-type Hexaferrite–Epoxy Composites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 517. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167397>
  53. *Verma S., Mahadevan S., Pahwa C., Singh A.P., Narang S.B., Aggarwal N., Sharma P.* Improved Magnetic and Microwave Properties of La-Substituted Barium Hexaferrite Screen-Printed Thick Films // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2020. V. 33. № 8. P. 2507–2512. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05494-2>
  54. *Al-Garalleh G.A., Mahmood S.H., Bsoul I., Loloee R.* Structural and Magnetic Properties of RE–Al Substituted Nanocrystalline Hexaferrites ( $Sr_{1-x}RE_xAl_2Fe_{10}O_{19}$ ) // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. № 2. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5ddd>
  55. *Hessien M.M., El-Bagoury N., Mahmoud M.H.H., Al-sawat M., Alanazi A.K., Rashad M.M.* Implementation of  $La^{3+}$  Ion Substituted M-Type Strontium Hexaferrite

- Powders for Enhancement of Magnetic Properties // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 498. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166187>
56. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Zherebtsov D.A., Starikov A.Y., Sherstyuk D.P., Gudkova S.A., Taskaev S.V. The New Extremely Substituted High Entropy (Ba,Sr,Ca,La)Fe<sub>6-x</sub>(Al,Ti,Cr, Ga,In, Cu,W)<sub>x</sub>O<sub>19</sub> Microcrystals with Magnetoplumbite Structure // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 7. P. 9656–9660. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.232>
  57. Vinnik D.A., Trukhanov A.V., Podgornov F.V., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Starikov A.Y., Zaitseva O.V., Gudkova S.A., Kirsanova A.A., Taskaev S.V., Uchaev D.A., Trukhanov S.V., Almessiere M.A., Slimani Y., Baykal A. Correlation between Entropy State, Crystal Structure, Magnetic and Electrical Properties in M-Type Ba-hexaferrites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 12. P. 4022–4028. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.036>
  58. Trukhanov A.V., Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Taskaev S.V., Zhou D., Astapovich K.A., Trukhanov S.V., Yang Y. Correlation of the Fe Content and Entropy State in Multiple Substituted Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 12. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.088>
  59. Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Starikov A.Y., Gudkova S.A., Punda A.Y., Zherebtsov D.A., Zaitseva O.V., Vinnik D.A. New High-Entropy Oxide Phases with the Magnetoplumbite Structure // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1014. 012062. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012062>
  60. Carvalheiras J., Novais R.M., Mohseni F., Amaral J.S., Seabra M.P., Labrincha J.A., Pullar R.C. Synthesis of Red Mud Derived M-Type Barium Hexaferrites with Tuneable Coercivity // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 5. P. 5757–5764. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.025>
  61. Güner S., Almessiere M.A., Slimani Y., Baykal A., Ercan I. Microstructure, Magnetic and Optical Properties of Nb<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> Ions Co-Substituted Sr Hexaferrites // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 4. P. 4610–4618. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.191>
  62. Li H., Zheng L., Deng D., Yi X., Zhang X., Luo X., Wu Y., Luo W., Zhang M. Multiple Natural Resonances Broaden Microwave Absorption Bandwidth of Substituted M-Type Hexaferrites // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 862. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158638>
  63. Kaur H., Marwaha A., Singh C., Narang S.B., Jotania R., Bai Y., Mishra S.R., Singh D., Sombra A.S.B., Ghimire M., Dhruv P. Tailoring of Electromagnetic Absorption in Substituted Hexaferrites from 8.2 to 12.4 GHz // *J. Electron. Mater.* 2020. V. 49. № 3. P. 1646–1653. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07498-8>
  64. Guo K., Niu X. Nd-Zn Co-substituted M-Type Strontium Hexaferrites with Enhanced Magnetic Properties // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2021. V. 34. P. 1009–1018. doi: 10.1007 / s10948-021-05804-2
  65. Selvaraj S., Gandhi U., Berchmans L.J., Mangalanathan U. Effect of Magnetic Ion Substitution on the Structure and Temperature-Dependent Magnetic Properties of Strontium Hexaferrite // *Mater. Technol.* 2021. V. 36. № 1. P. 36–45. <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1723832>
  66. Anantharamaiah P.N., Chandra N.S., Shashanka H.M., Kumar R., Sahoo B. Magnetic and Catalytic Properties of Cu-Substituted SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Synthesized by Tartrate-gel Method // *Adv. Powder Tech.* 2020. V. 31. № 6. P. 2385–2393. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.04.004>
  67. Ashraf G.A., Rasool R.T., Hassan M., Zhang L. Enhanced Photo Fenton-Like Activity by Effective and Stable Al–Sm M-Hexaferrite Heterogenous Catalyst Magnetically Detachable for Methylene Blue Degradation // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 821. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153410>
  68. Khandani M., Yousefi M., Afghahi S.S.S., Amini M.M., Bikhof Torbati M. Sr(CeNd)<sub>x</sub>Fe<sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub>/Polythiophene Nano-Particles: Structural Investigation, Magnetic Properties and Photocatalytic Activity // *Inorg. Chem. Commun.* 2020. V. 121. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108214>
  69. Häßner M., Vinnik D.A., Niewa R. Structure and Magnetic Properties of a New Hexaferrite (Ba, Pb)(Fe,Ti)<sub>9</sub>O<sub>15</sub> // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 4. P. 5341–5346. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.115>
  70. Zareen M., Yasmin N., Malik I.A., Zahid M., Ashiq M.N., Kiran A., Javed H., Safdar M., Mirza M. Influence of Ce–Mn Substitution on Dielectric and Magnetic Properties of Strontium Based X-type Hexaferrites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 497. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165943>
  71. Gupta T., Chauhan C.C., Kagdi A.R., Meena S.S., Jotania R.B., Singh C., Basak C.B. Investigation on Structural, Hysteresis, Mössbauer Properties and Electrical Parameters of Lightly Erbium Substituted X-type Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Er<sub>x</sub>Fe<sub>28-x</sub>O<sub>46</sub> Hexaferrites // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 6. P. 8209–8226. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.049>
  72. Dmour M.K., Al-Hwaitat E.S., Maswadeh Y., Bsoul I., Mahmood S.H. Preparation and Characterization of Rare Earth-Zinc Substituted X-type Hexaferrites // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 836. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155396>
  73. Zhang M., Liu H., Pan L., Zhu G., Li Q., Cui C. Structural and Magnetic Properties of Ni-Substituted Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>-Based Y-Type Hexaferrite // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31, № 10. P. 7642–7648. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03300-2>
  74. Manendar M., Reddy S.S.K., Ramesh J., Reddy M.S., Raja M.M., Reddy C.G., Reddy P.Y., Reddy V.R. Cation Distribution in Ni Substituted Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> Y-Type Hexagonal Ferrites // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 7. Part A, P. 9591–9596. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.12.094
  75. Dhruv P.N., Meena S.S., Pullar R.C., Carvalho F.E., Jotania R.B., Bhatt P., Prajapat C.L., Barros Machado J.P., Rao T.V.C., Basak C.B. Investigation of Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Gallium Substituted Z-Type Sr<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> Hexaferrites for Microwave Absorbers // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 822. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153470>

76. *Saeed S., Sadiq I., Hussain S., Idrees M., Sadiq F., Riaz S., Naseem S.* La<sup>3+</sup>-Substituted  $\beta$ -ferrite: Investigation of Structural, Dielectric, FTIR and Electrical Polarization Properties // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 831. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154854>
77. *Yang Y., Liu X., Feng S., Lv Q., Kan X., Zhu R.* Impacts of Praseodymium Substitution on Structural, Spectral, Magnetic and Electrical Properties of Strontium W-Type Hexaferrites // *J. Ceram. Process Res.* 2020. V. 21. № 3. P. 378–385. doi: 10.36410/jcpr.2020.21.3.378
78. *Choi S., You J.-H., Bon C.Y., Park S.-Y., Yoo S.-I.* Enhanced Microwave Absorption Properties of Zn-Substituted SrW-type Hexaferrite Composites in the Ku-Band // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 6. P. 7571–7581. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165640>
79. *Jeong K.-P., Yang S.-W., Choi J.-H., Kim J.-G.* Microwave Absorption Characteristics of U-Type Ferrite Powders According to Substitution Elements and Its Compositions // *Met. Mater. Int.* 2020. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00613-z>
80. *Polat O., Caglar M., Coskun F.M., Sobola D., Konečný M., Coskun M., Caglar Y., Turut A.* Examination of Optical Properties of YbFeO<sub>3</sub> Films via Doping Transition Element Osmium // *Opt. Mater.* 2020. V. 105. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109911>
81. *Polat O., Coskun M., Sobola D., Kurt B.Z., Caglar M., Turut A.* Electrical and Optical Characterization of Os-Substituted Rare-Earth Orthoferrite YbFeO<sub>3- $\gamma$</sub>  Powders // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2021. V. 127. № 1. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04182-1>
82. *Polat O., Caglar M., Coskun F.M., Coskun M., Caglar Y., Turut A.* An Investigation of the Optical Properties of YbFe<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  (x = 0, 0.01 and 0.10) Orthoferrite Films // *Vacuum.* 2020. V. 173. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109124>
83. *Purnamasari I., Triyono D.* Effect of Zirconium Substitution on Structural and Optical Properties of Lanthanum Orthoferrite // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 902. 012031. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/902/1/012031>
84. *Ateia E.E., Ismail H., Elshimy H., Abdelmaksoud M.K.* Structural and Magnetic Tuning of LaFeO<sub>3</sub> Orthoferrite Substituted Different Rare Earth Elements to Optimize Their Technological Applications // *J. Inorg. Organomet Polym.* 2021. V. 31. № 4. P. 1713–1725. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-01887-5>
85. *Gabal M.A., Al-Solami F., Al Angari Y.M., Awad A., Al-Juaid A.A., Saeed A.* Structural, Magnetic, and Electrical Characterization of Sr-Substituted LaFeO<sub>3</sub> Perovskite Synthesized via Sucrose Auto-Combustion Route // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 4. P. 3146–3158. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02861-6>
86. *He F., Li X., Zhao K., Huang Z., Wei G., Li H.* The Use of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Perovskite-Type Oxides as Oxygen Carriers in Chemical-Looping Reforming of Methane // *Fuel.* 2013. V. 108. P. 465–473. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.035>
87. *Kafa C.A., Triyono D., Laysandra H.* Effect of Sr Substitution on the Room Temperature Electrical Properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Nano-Crystalline Materials // *AIP Conf. Proc.* 1862. 2017. P. 030042. <https://doi.org/10.1063/1.4991146>
88. *Rai A., Thakur A.K.* Co-Substitution Tailored Dielectric Relaxation and Electrical Conduction in Lanthanum Orthoferrite // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 14. P. 22752–22765. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.042>
89. *Abhirami S., Sathik Basha S.* Phase Stabilization and Effect of Trivalent Lanthanide Substitution on Dy<sub>2</sub>FeMnO<sub>6</sub> Double Perovskite Compounds // *Vacuum.* 2020. V. 177. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109412>
90. *Duong N.P., Thuy Nguyet D.T., Loan T.T., Anh L.N., Soontaranon S., Klysubun W., Viet Nga T.T.* Effects of Sn<sup>4+</sup> Doping and Oxygen Vacancy on Magnetic and Electrical Properties of Yttrium Iron Garnet Prepared by Sol-Gel Method // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 5. P. 6442–6452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.226>
91. *Dastjerdi O.D., Shokrollahi H., Raad N.A.* Magnetic Behavior and Characterization of La, Pr, and Bi Substituted Yttrium Iron Garnet // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 259. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124067>