

Химия и технология неорганических материалов
Chemistry and technology of inorganic materials

УДК 544.032

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-63-74>

EDN XZSYPF



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Структура и свойства Li феррита, синтезированного из порошков $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$

Е.Н. Лысенко[✉], В.А. Власов, Ю.С. Елькина, А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: lysenkoen@tpu.ru

Аннотация

Цели. Исследование структуры и свойств литиевых ферритов, полученных путем предварительного твердофазного синтеза образцов на основе порошковых смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ с различной концентрацией оксида самария (0, 4.7, 14.7 мас. %) при 900°C и последующего их высокотемпературного спекания при 1150°C.

Методы. Структурные и морфологические характеристики синтезированных и спеченных образцов исследованы методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов, дифференциально-сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии.

Результаты. В результате предварительного синтеза происходит образование двухфазной композиционной структуры, содержащей незамещенный литиевый феррит $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ со структурой шпинели и перовскитоподобную фазу SmFeO_3 . Увеличение содержания Sm_2O_3 с 4.7 до 14.7 мас. % в исходной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению во время синтеза количества вторичной фазы SmFeO_3 с 4.9 до 18.2 мас. % в образцах. Высокие значения температуры Кюри, равные 631–632°C, а также полученные значения энтальпии фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta$ в литиевом феррите свидетельствуют об основном образовании упорядоченной α -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ во всех синтезированных образцах. Последующее спекание при повышенной температуре приводит к уменьшению содержания фазы SmFeO_3 и увеличению фазы литиевого феррита. При этом образец, не модифицированный самарием, содержит значительное количество разупорядоченной β -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, что было подтверждено заниженными значениями температуры Кюри и энтальпии фазового перехода. Плотность такого образца 4.4 г/см³. Введение ионов самария приводит к сохранению во время спекания упорядоченной α -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. При этом плотность спеченных образцов уменьшилась до 4.3 и 4.1 г/см³ с увеличением концентрации вводимого на этапе синтеза оксида самария соответственно до 4.7 и 14.7 мас. %.

Выводы. Введение малых концентраций оксида самария (до 4.7 мас. %) при синтезе феррита приводит к формированию во время спекания двухфазной композиционной структуры, характеризующейся основным содержанием незамещенной литиевой ферритовой фазы с более правильными многогранными зернами и небольшим содержанием вторичной перовскитоподобной фазы. Формирование вторичной фазы, которая имеет отличные от феррита свойства, а также полученные характеристики для таких образцов, включающие незначительное уменьшение их плотности с сохранением высокого значения температуры Кюри, соответствующей основной магнитной фазе, делают ферриты, модифицированные низкими концентрациями редкоземельных элементов, перспективными для дальнейшего изучения их электромагнитных свойств в сверхвысокочастотном диапазоне.

Ключевые слова

литиевый феррит, оксид самария, перовскит, микроструктура, твердофазный синтез, спекание

Поступила: 10.09.2024

Доработана: 09.11.2024

Принята в печать: 25.12.2024

Для цитирования

Лысенко Е.Н., Власов В.А., Елькина Ю.С., Суржиков А.П. Структура и свойства Li феррита, синтезированного из порошков $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):63–74. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-63-74>

RESEARCH ARTICLE

Structure and properties of Li ferrite synthesized from $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ powders

Elena N. Lysenko✉, Vitaly A. Vlasov, Yuliya S. Elkina, Anatoly P. Surzhikov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: lysenkoen@tpu.ru

Abstract

Objectives. To study the structure and properties of lithium ferrites obtained by preliminary solid-phase synthesis of samples based on $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ powder mixtures having various concentrations of samarium oxide (0, 4.7, and 14.7 wt %) at 900°C and their subsequent high-temperature sintering at 1150°C.

Methods. The structural and morphological characteristics of the synthesized and sintered samples were studied by X-ray powder diffraction analysis, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry.

Results. The preliminary synthesis gives a two-phase composite structure containing unsubstituted lithium ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ having a spinel structure and a perovskite-like SmFeO_3 phase. An increase in the Sm_2O_3 content from 4.7 to 14.7 wt % in the initial $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ mixture leads to an increase in the amount of the secondary SmFeO_3 phase in the synthesized samples from 4.9 to 18.2 wt %. The high Curie temperature values (631–632°C) and obtained values of the enthalpy of the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transitions in lithium ferrite indicate that the main product in all synthesized samples is the ordered $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ phase. Subsequent sintering at elevated temperatures leads to a decrease in the SmFeO_3 phase content to 3.8 and 16.5 wt % and to an increase in the content of the lithium ferrite phase. The sample not modified with samarium contains a significant amount of the disordered $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ phase, as confirmed by the reduced values of the Curie temperature and phase transition enthalpy. The density of such a sample is 4.4 g/cm³. The introduction of samarium ions leads to the preservation of the ordered $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ phase during sintering. The density of the sintered samples decreases to 4.3 and 4.1 g/cm³ with an increase in the concentration of samarium oxide introduced at the synthesis stage to 4.7 and 14.7 wt %, respectively.

Conclusions. The introduction of samarium oxide to low concentrations (up to 4.7 wt %) during ferrite synthesis leads to the formation of a two-phase composite structure during sintering, which mainly consists of an unsubstituted lithium ferrite phase having more regular polyhedral grains and a low content of the secondary perovskite-like phase. The formation of the secondary phase, whose properties differ from those of ferrite, along with the characteristics obtained for such samples, which include a slight decrease in density while maintaining a high Curie temperature corresponding to the main magnetic phase, make ferrites modified with low concentrations of rare earth elements promising for further study of their electromagnetic properties in the microwave range.

Keywords

lithium ferrite, samarium oxide, perovskite, microstructure, solid-phase synthesis, sintering

Submitted: 10.09.2024

Revised: 09.11.2024

Accepted: 25.12.2024

For citation

Lysenko E.N., Vlasov V.A., Elkina Yu.S., Surzhikov A.P. Structure and properties of Li ferrite synthesized from $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ powders. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):63–74. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-63-74>

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты со структурой шпинели широко используются в микроволновых устройствах, например, изоляторах, циркуляторах, фазовращателях, поглотителях [1–5], а также при создании магнитоуправляемых фотокатализаторов [6]. Ужесточение условий эксплуатации устройств на их основе определяет актуальность исследований по созданию новых ферритовых материалов с требуемым комплексом свойств, а также по разработке

и усовершенствованию технологии их производства.

Незамещенный литиевый феррит $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (или LiFe_5O_8), обладающий высокой температурой Кюри и намагниченностью насыщения, успешно применяется на практике, например, в качестве ферритовых сердечников в запоминающих устройствах, для преобразования мощности в электронике, в антеннах и высокоскоростных цифровых лентах [7, 8]. Использование литиевых ферритов в микроволновой технике ограничено их чрезмерными магнитными

и диэлектрическими потерями. Поэтому часто литийсодержащие ферриты имеют более сложные составы [9–12], позволяющие уменьшить потери, анизотропию, коэрцитивную силу, увеличить плотность и т.д.

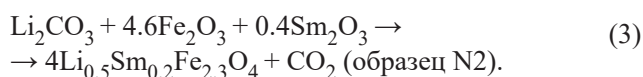
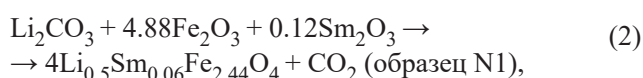
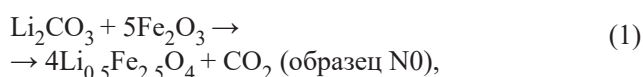
В последнее время наблюдается активность по исследованию свойств ферритов с редкоземельными элементами (РЗЭ). Многие ученые изучали влияние различных РЗЭ на свойства Li- [13], Ni- [14–16], Co- [17, 18], Li–Ni- [19–21], Ni–Zn- [22], Ni–Mn- [23], Co–Mn- [24], Cu–Co-ферритов [25]. При этом в работах [14, 16, 20, 22, 24, 25] показано, что свойства ферритов могут быть модифицированы путем замещения РЗЭ ионов в структуре феррита. Для этого применяют различные химические методы синтеза, такие как золь–гель [14, 22, 25], цитратный [16], со-осаждение [18], микроэмульсионный [20], гидротермальный [24] и др. В других работах [13, 15, 17, 21, 23] при получении ферритов различными способами, включая широко распространенный твердофазный метод синтеза, было показано, что в результате добавления РЗЭ одновременно с замещенными ферритовыми фазами происходит образование небольшого количества вторичных перовскитоподобных фаз на основе РЗЭ. Такие фазы оказывают существенное влияние на свойства синтезируемых ферритов. При этом недостаточно данных по получению литиевых ферритов с РЗЭ с помощью предварительного синтеза ферритов твердофазным способом и последующего высокотемпературного спекания.

По результатам ранее проведенных нами исследований было показано [26], что при твердофазном синтезе литиевых ферритов из смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$, независимо от режимов механической активации исходных порошков, происходит образование двухфазного продукта, состоящего из незамещенного литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и SmFeO_3 . Данная работа посвящена исследованиям структуры и свойств литиевого феррита, изготовленного с помощью двухстадийной технологии, основанной на предварительном твердофазном синтезе феррита с добавлением РЗЭ (Sm_2O_3) разной концентрации и последующего высокотемпературного спекания с целью получения ферритовой керамики. Также подробно рассмотрены технологические режимы синтеза и спекания данной группы ферритов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Технологические схемы изготовления исследуемых ферритов (рис. 1) основаны на механическом смешивании порошков окислов и карбонатов. Рассмотрим более подробно технологические этапы синтеза и спекания исследуемого феррита.

Процесс предварительного синтеза (ферритизации) литиевого феррита включал следующие этапы (рис. 1а). Перед процедурой синтеза порошки исходных реагентов Li_2CO_3 (ос.ч. 20-2, ЗАО «Вектон», Россия), Fe_2O_3 (ч.д.а., ЗАО «Вектон», Россия) и Sm_2O_3 (99.99%, MOS International Co., Китай) просушивали в лабораторной печи при температуре 200°C в течение 180 мин и затем взвешивали их на весах AUW-D (Shimadzu, Япония) для получения весовых пропорций в соответствии с предполагаемыми формулами:



Затем исходные реагенты перемешивали для получения порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ с весовым соотношением 91.5/8.5/0 (образец N0), 87.1/8.2/4.7 (образец N1) и 77.5/7.8/14.7 (образец N2) в два этапа. На первом этапе методом постепенного смешивания проводили перетирание порошков через мелкие стальные сита с размером ячейки 100 мкм. На втором этапе, для более тщательного перемешивания и для получения более однородной по объему смеси, порошки механически измельчали в планетарной шаровой мельнице при 300 об/мин в течение 15 мин со стальными мелющими стаканами и шарами.

Далее проводили компактирование образцов в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 3 мм для улучшения контакта между частицами и более полного и качественного протекания реакции при синтезе. Синтез образцов проводили в лабораторной печи на воздухе при температуре 900°C и времени выдержки 240 мин. После операции синтеза производили контроль фазового состава и температуры Кюри полученных образцов.

Процесс высокотемпературного спекания литиевого феррита включал следующие технологические этапы (рис. 1б). Для начала синтезированные образцы были подвергнуты вторичному помолу и перемешиванию. Далее проводили повторное компактирование образцов в таблетки вышеуказанной формы.

Как правило, для улучшения формовости порошков в них вводят различные связки (пластификаторы), способствующие взаимному сцеплению отдельных частиц, с последующим перетиранием массы в ступке. Основное требование для всех

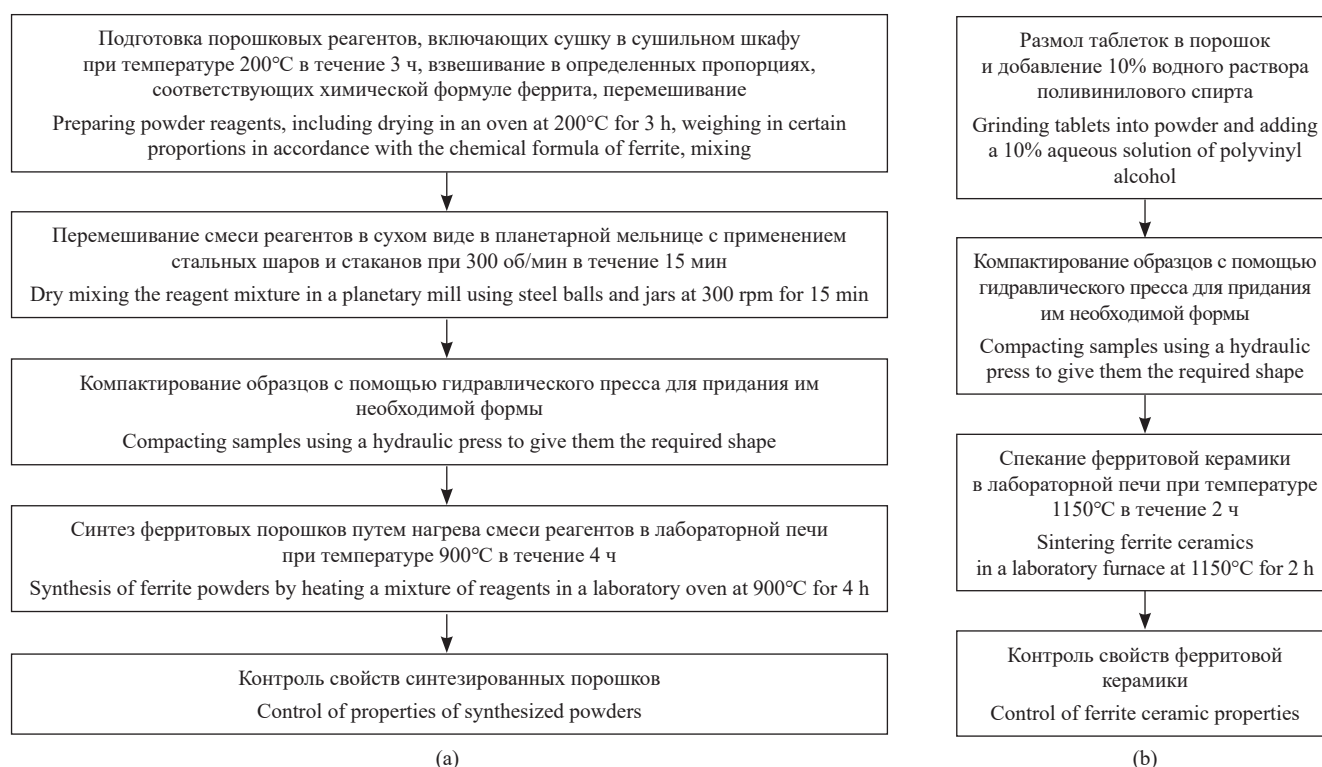


Рис. 1. Технологические схемы синтеза (а) и спекания (б) ферритов

Fig. 1. Process flow diagrams for the (a) synthesis and (b) sintering of ferrites

связующих веществ — возможность их полного удаления из сформованных деталей при нагревании до 600°C. В работе в качестве связующего был использован 10%-ный водный раствор поливинилового спирта.

Прессование образцов производили на гидравлическом прессе с использованием пресс-форм из стали. Известно, что давление прессования зависит от размера таблетки и конструкции пресс-формы. В работе опытным путем был подобран режим компактирования образцов: давление прессования 200 МПа, время прессования 3 мин. Установленное давление было на 20% ниже максимального, при котором еще не происходит расслоение образца.

Отформованные образцы спекали при температуре 1150°C в течение 120 мин. Высокотемпературное спекание в печи состояло из 3 стадий: нагрев с определенной скоростью до температуры спекания, изотермическая выдержка при этой температуре и охлаждение. В работе скорость нагрева и охлаждения составляла 5°C/мин.

Цель операции спекания — получение ферритовых изделий с определенным комплексом свойств. Известно, что во время спекания протекают процессы

рекристаллизации, заключающиеся в образовании и миграции межзеренных границ. Это формирует микроструктуру, которая в значительной мере определяет свойства получаемых ферритов. Таким образом, цель процесса высокотемпературного спекания в данной работе — образование литиевого феррита кубической структуры, обладающего определенным размером зерна, определенной пористостью и минимальными внутренними напряжениями в кристаллитах при заданном химическом составе.

Спеченные образцы отправляли на исследование их фазового состава, микроструктуры и температуры Кюри. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (*Thermo Fisher Scientific*, Швейцария). Идентификация фаз осуществлялась с помощью базы данных порошков PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD¹). Сканирующий электронный микроскоп TM-3000 (*Hitachi*, Япония) был использован для исследования микроструктуры образцов. По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) рассчитывали средний размер зерна. Плотность образцов определяли методом гидростатического

¹ URL: <http://www.icdd.com>. Дата обращения 03.10.2023 г. / Accessed October 3, 2023.

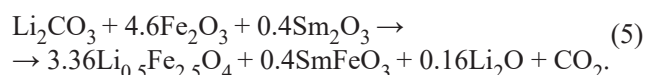
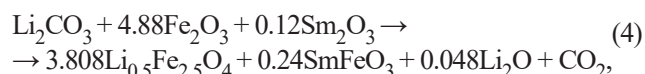
взвешивания. Температура Кюри литиевых ферритов и фазовые переходы в них исследовались соответственно методом термогравиметрии (ТГ) с приложением внешнего магнитного поля (термомагнитометрии) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на термическом анализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 2) установлено, что в процессе предварительного синтеза и высокотемпературного спекания образцов без РЗЭ (образец N0) происходит формирование шпинельной магнитной фазы. Рентгенограммы образца N0 соответствуют упорядоченной фазе $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (PDF № 04-015-5965) и неупорядоченной фазе $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (PDF № 00-017-0114) с кубическими пространственными группами ($Fd\bar{3}m$).

В случае с образцами N1 и N2 наряду со шпинельной фазой происходит образование вторичной кристаллической фазы, идентифицируемой как SmFeO_3 (PDF № 00-039-1490). SmFeO_3 — это ортоферрит с перовскитоподобной кристаллической структурой, имеющий орторомбическую пространственную группу ($Pnma$).

Таким образом исходные реакции (2) и (3) для образцов N1 и N2 будут иметь иной вид. В случае образования фаз $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и SmFeO_3 в продуктах реакции будет происходить выделение избыточного лития, изначально заложенного на этапе смешивания исходных реагентов. Согласно работе [27] часть оксида лития, образовавшегося в процессе разложения карбоната лития во время синтеза литиевых ферритов, возгоняется при температуре выше 900°C и улетучивается совместно с кислородом. Поэтому реакции взаимодействия в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ могут протекать для образцов N1 и N2 соответственно по следующим уравнениям:



На рис. 3 приведены кристаллические решетки идентифицированных фаз, взятых из программы обработки дифрактометрических данных PowderCell 2.4². Количественное содержание синтезированных фаз, указанное в табл. 1, зависит от концентрации введенного Sm_2O_3 . Увеличение

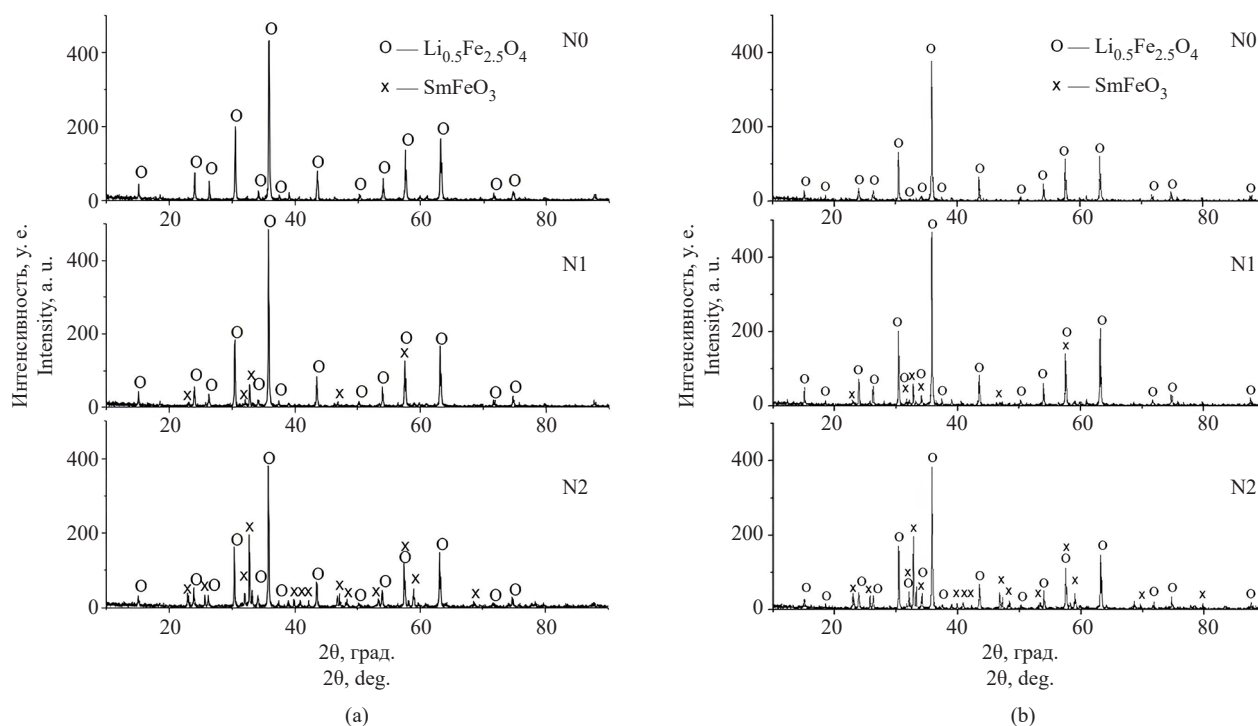


Рис. 2. РФА синтезированных (а) и спеченных (б) ферритов N0, N1 и N2

Fig. 2. X-ray powder diffraction analysis of (a) synthesized and (b) sintered ferrites N0, N1, and N2

² Kraus W., Nolze G. POWDERCELL – a program for representation and manipulation of crystal structures and calculations of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 1996;29:301–303.

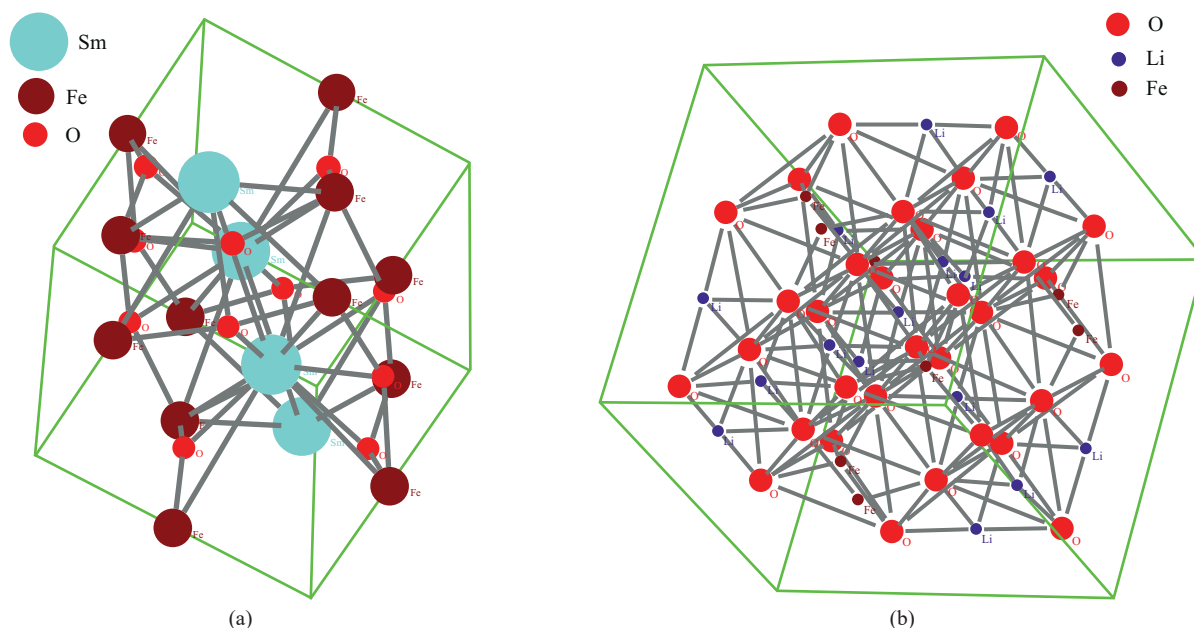


Рис. 3. Кристаллические решетки SmFeO_3 (a) и $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (b)

Fig. 3. Crystal lattices of (a) SmFeO_3 and (b) $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

Таблица 1. Фазовый состав и свойства синтезированных ферритов

Table 1. Phase composition and properties of synthesized ferrites

Образец Sample	Фазовый состав Phase composition	Параметр решетки, Å Lattice parameter, Å	C, мас. % C, wt %	T_C , °C
N0	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.329 (\pm 0.002)$	100.0	632.4
N1	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.330 (\pm 0.002)$	95.1	632.5
	SmFeO_3	$a = 5.592 (\pm 0.002);$ $b = 7.706 (\pm 0.003);$ $c = 5.400 (\pm 0.003)$	4.9	
N2	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.331 (\pm 0.002)$	81.8	631.9
	SmFeO_3	$a = 5.594 (\pm 0.002);$ $b = 7.705 (\pm 0.003);$ $c = 5.400 (\pm 0.003)$	18.2	

Примечание: C — концентрация, T_C — температура Кюри.

Note: C is the concentration; T_C is the Curie temperature.

содержания Sm_2O_3 с 4.7 (образец N1) до 14.7 мас. % (образец N2) в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению количества (C) вторичной фазы SmFeO_3 с 4.9 до 18.2 мас. % в синтезированных образцах. Соответственно, содержание литиевого феррита при этом убывает (табл. 1).

Во время спекания (рис. 2b, табл. 2) происходит небольшое увеличение концентрации фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и уменьшение количества вторичной фазы SmFeO_3 по сравнению с операцией синтеза. Параметры решетки, полученные в этой работе,

удовлетворительно согласуются с литературными данными [27].

Следует отметить, что количественный анализ содержания фаз двух модификаций $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (α и β) из полученных в данном исследовании дифрактограмм затруднен вследствие угловых совпадений этих рефлексов (имеют близкие параметры кристаллических решеток). Модификация $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, в отличие от β , имеет сверхструктурные рефлексы при $2\theta \approx 15^\circ$ (110), 23.9° (210) и 26.2° (211). Присутствие высокоинтенсивных сверхструктурных отражений

Таблица 2. Фазовый состав и свойства спеченных ферритов

Table 2. Phase composition and properties of sintered ferrites

Образец Sample	Фазовый состав Phase composition	Параметр решетки, Å Lattice parameter, Å	C, мас. % C, wt %	D, мкм D, μm	ρ, г/см ³ ρ, g/cm ³	T _C , °C
N0	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.332 (\pm 0.002)$	100.0	7.9	4.4	622.6
N1	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.327 (\pm 0.002)$	96.2	2.9	4.3	628.5
	SmFeO_3	$a = 5.594 (\pm 0.002);$ $b = 7.706 (\pm 0.003);$ $c = 5.401 (\pm 0.003)$	3.8			
N2	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.329 (\pm 0.002)$	83.5	1.7	4.1	630.0
	SmFeO_3	$a = 5.592 (\pm 0.002);$ $b = 7.707 (\pm 0.003);$ $c = 5.400 (\pm 0.003)$	16.5			

Примечание: C — концентрация, D — средний размер зерна, ρ — плотность, T_C — температура Кюри.

Note: C is the concentration, D is the average grain size, ρ is the density, and T_C is the Curie temperature.

в дифрактограммах свидетельствуют об упорядочении структуры литиевой шпинели. Вследствие вышеназванной причины, нами была дана оценка и объяснение полученных результатов на основе анализа изменений интенсивностей сверхструктурных рефлексов (110), (210) и (211) (табл. 3). Согласно этим данным при предварительном синтезе у образцов N0, N1 интенсивности сверхструктурных рефлексов высокие, и их сумма больше, чем у образца N2. Это говорит о большом количестве $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в этих образцах, тогда как малое значение интенсивностей у N2 образцов обусловлено, по-видимому, увеличением количества перовскитовой фазы.

Интенсивности сверхструктурных рефлексов у спеченного образца N0 невысокие, и их сумма меньше, чем у образцов N1 и N2. Это указывает на наличие большого количества фазы $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, которая могла образоваться во время высокотемпературного спекания вследствие нарушения стехиометрического состава по кислороду в пределах однофазного состава [28].

Таблица 3. Интенсивности максимумов сверхструктурных рефлексов (110), (210) и (211) для $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

Table 3. Intensities of the maxima of superstructural reflections (110), (210), and (211) for $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

Образец Sample	Синтез Synthesis				Спекание Sintering			
	(110)	(210)	(211)	Σ	(110)	(210)	(211)	Σ
N0	51	79	66	196	30	35	29	94
N1	54	83	58	195	50	73	53	176
N2	27	36	30	93	29	45	37	111

Результаты СЭМ, представленные на рис. 4, указывают на различную морфологию частиц в исследуемых образцах. Структура с высокой плотностью ($\rho = 4.4 \text{ г/см}^3$, табл. 2), малой пористостью и крупным размером зерна неправильной формы (средний размер зерна $D = 7.9 \text{ мкм}$, табл. 2) характерна для литиевого феррита без добавления РЗЭ.

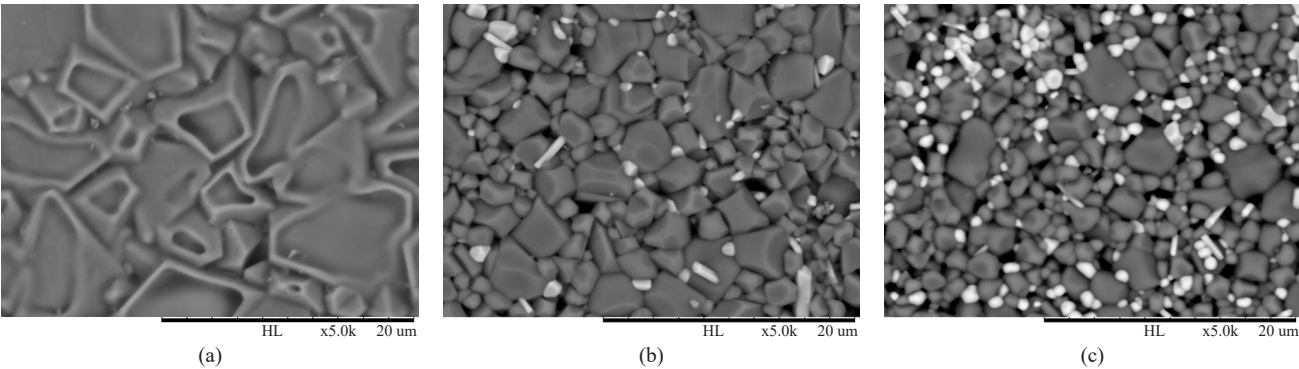


Рис. 4. СЭМ спеченных образцов: (a) N0, (b) N1 и (c) N2

Fig. 4. Scanning electron microscopy of sintered samples: (a) N0, (b) N1, and (c) N2

СЭМ анализ для образцов N1 и N2 подтверждает сделанные ранее выводы о формировании двухфазного продукта при получении феррита из порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$. На данных снимках можно отчетливо различить два цветовых оттенка, принадлежащих основной шпинельной ферритовой фазе (серый оттенок) и вторичной фазе SmFeO_3 (белый оттенок). Причем присутствие вторичной фазы приводит к уменьшению плотности образцов при спекании (табл. 2), особенно при больших концентрациях вводимого Sm_2O_3 , а также к уменьшению среднего размера зерна. При этом образец N1 с малой добавкой РЗЭ имеет ферритовые зерна в форме более правильных многогранников, характерных литиевому ферриту.

Зафиксированные пики на кривых ДСК (рис. 5), связанные с фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$ в $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, подтверждают образование во время синтеза и спекания определенного количества упорядоченной

α -фазы литиевого феррита. Величины площадей данных пиков зависят от количества литиевого феррита. Известно, что энтальпия $\alpha \rightarrow \beta$ перехода при высоком содержании $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ составляет 12–13 Дж/г [29]. При предварительном синтезе ферритов площади пика ДСК примерно соответствуют данному диапазону энтальпий для всех образцов (рис. 5а). Диапазон температур Кюри $\sim 630\text{--}632^\circ\text{C}$, полученный по деривативным ТГ-кривым, согласно работам [30–32], соответствуют незамещенному литиевому ферриту с химической формулой $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

В результате высокотемпературного спекания в dilatометре образцов без добавления РЗЭ происходит увеличение весового скачка при ТГ-измерениях, что связано с высокой намагниченностью полученных образцов (рис. 5б). При этом значение температуры Кюри занижено (622°C), что может быть следствием нарушения стехиометрического

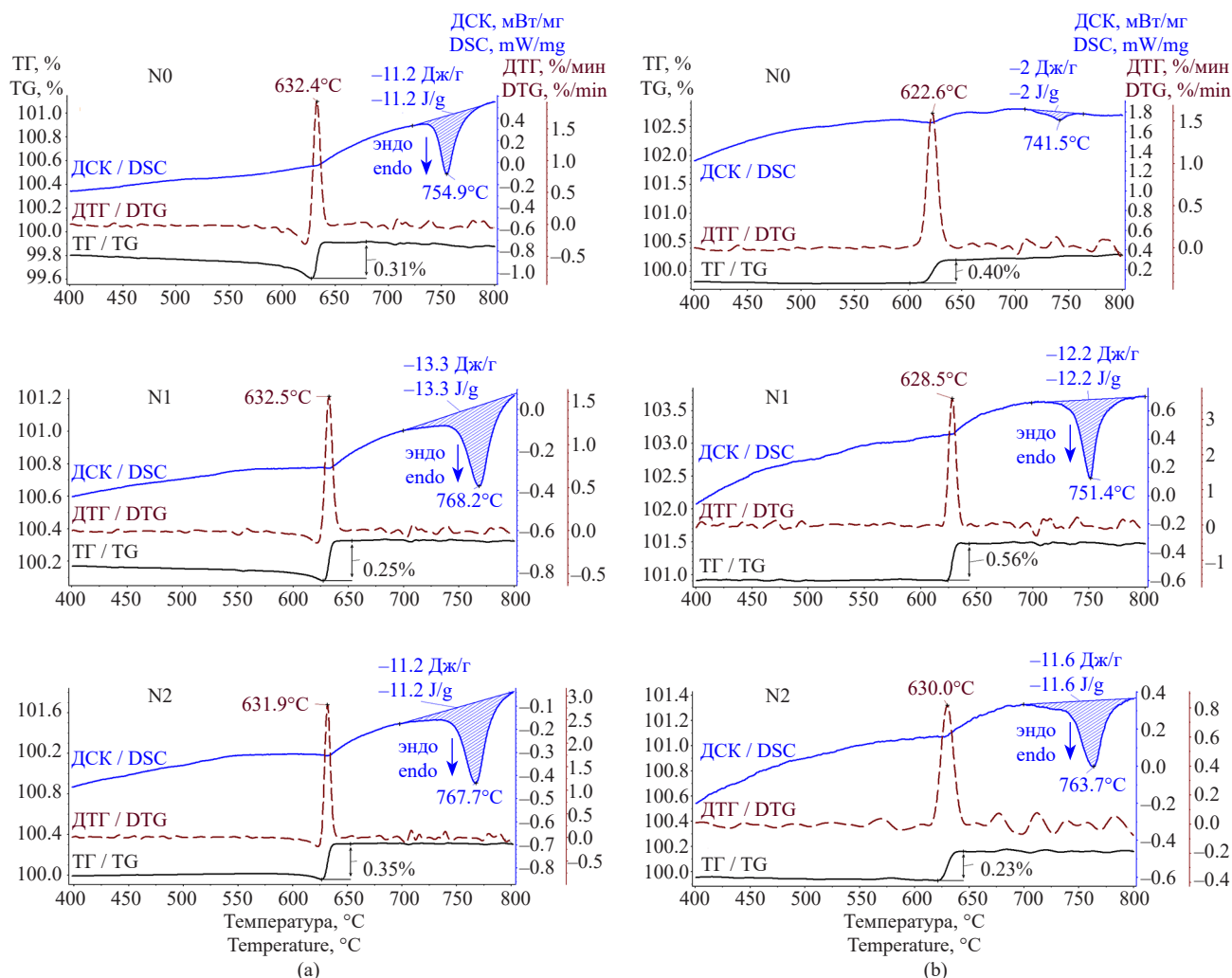


Рис. 5. Термомагнитометрический и ДСК анализы образцов N0, N1 и N2, полученных при предварительном синтезе (а) и после спекания (б)

Fig. 5. Thermomagnetometric and differential scanning calorimetric analyzes of samples N0, N1, and N2 obtained by (a) preliminary synthesis and (b) sintering

состава образцов за счет выделения лития и кислорода с образованием разупорядоченной β -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Слишком низкая температура Кюри для $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ подтверждена литературными данными [33]. Малая площадь пика ДСК для образцов N0, равная 2 Дж/г, также указывает на высокое содержание разупорядоченной β фазы.

Площадь пиков ДСК для образцов N1 и N2 (рис. 5) составляет 12.2 и 11.6 Дж/г, и эти значения близки к энтальпии $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в литиевом феррите. В спеченном образце N2, который содержит большое количество РЗЭ, наблюдается уменьшение весовой ступени при ТГ-измерениях, что связано со снижением концентрации магнитной фазы литиевого феррита. В исследуемых образцах рентгенофазовый и термический анализы не выявили образования замещенных фаз литиевого феррита ни при предварительном синтезе, ни при высокотемпературном спекании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с использованием РФА, ТГ, ДСК и СЭМ анализов проведены исследования структуры и свойств литиевого феррита, полученного путем предварительного твердофазного синтеза и последующего высокотемпературного спекания из исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$. Установлено, что взаимодействие между исходными реагентами приводило к образованию продукта, состоящего в основном из литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (α и β модификаций) со структурой шпинели и фазы SmFeO_3 с перовскидоподобной структурой. При этом происходило повышение количества последней с увеличением Sm_2O_3 в исходной смеси. Высокие значения температуры Кюри, а также полученные значения энтальпии фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta$ в литиевом феррите свидетельствуют об основном образовании упорядоченной α -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ во всех синтезированных образцах. Спекание при повышенной температуре приводило к незначительному уменьшению содержания фазы SmFeO_3 и увеличению фазы литиевого феррита. При этом образец, не модифицированный самарием, содержал значительное количество разупорядоченной β -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, что было подтверждено заниженными значениями температуры Кюри и энтальпии фазового перехода. Введение ионов самария на этапе синтеза приводило к сохранению во время спекания упорядоченной α -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, морфология которой зависит

от концентрации вторичной фазы SmFeO_3 . При введении Sm_2O_3 малой концентрации (до 4.7 мас. %) структура образцов характеризовалась наличием более правильных многогранных зерен. При этом происходило незначительное уменьшение плотности образцов с сохранением высокого значения температуры Кюри, соответствующей незамещенному литиевому ферриту. Полученные результаты могут послужить поводом для дальнейших тщательных исследований электромагнитных свойств в сверхвысокочастотном диапазоне литиевых ферритов, модифицированных малыми концентрациями РЗЭ.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

Acknowledgments

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the State Assignment in the Field of Scientific Activity (project FSWW-2023-0011).

Вклад авторов

Е.Н. Лысенко — постановка задачи, анализ и обсуждение результатов, редактирование текста статьи.

В.А. Власов — разработка методики проведения экспериментов, участие в проведении опытных работ, обсуждение полученных результатов, написание и оформление текста статьи.

Ю.С. Елькина — участие в проведении экспериментов, обработка полученных данных, поиск научных публикаций по теме статьи, формирование списка литературы, участие в редактировании текста статьи.

А.П. Суржиков — постановка и планирование экспериментов, обсуждение полученных результатов.

Authors' contributions

E.N. Lysenko — research idea, analyzing and discussing the results, and editing the text of the article.

V.A. Vlasov — development of a methodology for conducting the experiment, participation in experimental work, discussion of the results, and writing and formatting the text of the article.

Yu.S. Elkina — participation in experiments, processing the obtained data, search for scientific publications on the topic of the article, formation of the list of references, and participation in editing the text of the article.

A.P. Surzhikov — setting up and planning experiments, and discussion of the results.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trukhanov A.V., Tishkevich D.I., Timofeev A.V., et al. Structural and electrodynamic characteristics of the spinel-based composite system. *Ceram. Int.* 2024;50(12):21311–21317. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.241>
2. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б., Исаев И.М. Перспективы применения ферритов с высокими значениями магнитной и диэлектрической проницаемости в качестве радиопоглощающих материалов. *Russ. Technol. J.* 2020;8(6):87–108. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-6-87-108>
3. Kostishin V.G., Isaev I.M., Salogub D.V. Radio-Absorbing Magnetic Polymer Composites Based on Spinel Ferrites: A Review. *Polymers.* 2024;16(7):1003. <https://doi.org/10.3390/polym16071003>
4. Шерстюк Д.П., Стариков А.Ю., Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Михайлов Г.Г., Винник Д.А. Изучение влияния замещения кобальтом на структуру никель-цинкового феррита. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия.* 2020;20(2):51–56. <https://doi.org/10.14529/met200205>
5. Никишина Е.Е. Гетерофазный синтез феррита кобальта. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(6):502–511. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-502-511>
6. Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А., Кондрашкова И.С., Красилин А.А. Формирование нанокристаллов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в условиях растворного горения: влияние типа “топлива” на структуру и морфологию. *Физика и химия стекла.* 2023;49(4):459–470. <https://doi.org/10.31857/S013266512260090X>
7. Ahmad M., Shahid M., Alanazi Y.M., ur Rehman A., Asif M., Dunnill C.W. Lithium ferrite ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$): synthesis, structural, morphological and magnetic evaluation for storage devices. *J. Mater. Res. Technol.* 2022;18:3386–3395. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.113>
8. Askarzadeh N., Shokrollahi H. A review on synthesis, characterization and properties of lithium ferrites. *Results in Chemistry.* 2024;10:101679. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101679>
9. Nikolaeva S.A., Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Vlasov V.A., Surzhikov A.P. Microstructure and electromagnetic properties of $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ – Bi_2O_3 – ZrO_2 composite ceramics. *J. Alloy. Compd.* 2023;941:169025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169025>
10. Lysenko E., Nikolaev E., Vlasov V., Surzhikov A. Microstructure and reactivity of Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – ZnO ferrite system ball-milled in a planetary mill. *Thermochim. Acta.* 2018; 664:100–107. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.04.015>
11. Мартинсон К.Д., Иванов А.А., Пантелеев И.Б., Попков В.И. Предкерамические наноструктурированные порошки LiZnMn -феррита: получение, структура и электромагнитные свойства. *Стекло и керамика.* 2020;6:16–23.
12. Исаев И.М., Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Шипко М.Н., Тимофеев А.В., Миронович А.Ю., Салогуб Д.В., Шакирзянов Р.И. Кристаллохимия и магнитные свойства поликристаллических ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Журн. неорганической химии.* 2021;66(12):1792–1800. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120059>
13. Mahmoudi M., Kavanlouei M., Maleki-Ghaleh H. Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$. *Powd. Metal. Metal. Ceram.* 2015;54:31–39. <https://doi.org/10.1007/s11060-015-9676-9>
14. Slimani Y., Almessiere M.A., Güner S., Kurtan U., Shirsath S.E., Bayka A., Ercan I. Magnetic and microstructural features of Dy^{3+} substituted NiFe_2O_4 nanoparticles derived by sol–gel approach. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2020;95:202–210. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05292-1>

REFERENCES

1. Trukhanov A.V., Tishkevich D.I., Timofeev A.V., et al. Structural and electrodynamic characteristics of the spinel-based composite system. *Ceram. Int.* 2024;50(12):21311–21317. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.241>
2. Kostishin V.G., Vergazov R.M., Menshova S.B., Isaev I.M. Prospects for the use of ferrites with high magnetic permeability and permittivity as radio-absorbing materials. *Russ. Technol. J.* 2020;8(6):87–108 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-6-87-108>
3. Kostishin V.G., Isaev I.M., Salogub D.V. Radio-Absorbing Magnetic Polymer Composites Based on Spinel Ferrites: A Review. *Polymers.* 2024;16(7):1003. <https://doi.org/10.3390/polym16071003>
4. Sherstyuk D.P., Starikov A.Yu., Zhivulin V.E., Zherebtsov D.A., Mikhailov G.G., Vinnik D.A. Study of the effect of cobalt substitution on the structure of nickel-zinc ferrite. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Metallurgiya = Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy.* 2020;20(2):51–56 (in Russ.). <https://doi.org/10.14529/met200205>
5. Nikishina E.E. Heterophase synthesis of cobalt ferrite. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(6):502–511. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-502-511>
6. Gavrilova M.A., Gavrilova D.A., Kondrashkova I.S., Krasilin A.A. Formation of $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanocrystals in Conditions of Solution Combustion: Effect of the Type of Fuel on the Structure and Morphology. *Fizika i khimiya stekla.* 2023;49(4):459–470 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S013266512260090X>
7. Ahmad M., Shahid M., Alanazi Y.M., ur Rehman A., Asif M., Dunnill C.W. Lithium ferrite ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$): synthesis, structural, morphological and magnetic evaluation for storage devices. *J. Mater. Res. Technol.* 2022;18:3386–3395. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.113>
8. Askarzadeh N., Shokrollahi H. A review on synthesis, characterization and properties of lithium ferrites. *Results in Chemistry.* 2024;10:101679. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101679>
9. Nikolaeva S.A., Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Vlasov V.A., Surzhikov A.P. Microstructure and electromagnetic properties of $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ – Bi_2O_3 – ZrO_2 composite ceramics. *J. Alloy. Compd.* 2023;941:169025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169025>
10. Lysenko E., Nikolaev E., Vlasov V., Surzhikov A. Microstructure and reactivity of Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – ZnO ferrite system ball-milled in a planetary mill. *Thermochim. Acta.* 2018; 664:100–107. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.04.015>
11. Martinson K.D., Ivanov A.A., Panteleev I.B., et al. Pre-Ceramic Nanostructured LiZnMn -Ferrite Powders: Synthesis, Structure, and Electromagnetic Properties. *Glass and Ceramics.* 2020;77(5–6):215–220. <https://doi.org/10.1007/s10717-020-00274-9> [Original Russian Text: Martinson K.D., Ivanov A.A., Panteleev I.B., Popkov V.I. Pre-Ceramic Nanostructured LiZnMn -Ferrite Powders: Synthesis, Structure, and Electromagnetic Properties. *Steklo i keramika.* 2020;6:16–23 (in Russ.).]
12. Isaev I.M., Kostishin V.G., Korovushkin V.V., et al. Crystal chemistry and magnetic properties of polycrystalline spinel ferrites $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021;66(12):1917–1924. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120056> [Original Russian Text: Isaev I.M., Kostishin V.G., Korovushkin V.V., Shipko M.N., Timofeev A.V., Mironovich A.Yu., Salogub D.V., Shakirzyanov R.I. Crystal chemistry and magnetic properties of polycrystalline spinel ferrites $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2021;66(12):1792–1800 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120059>]

15. Jacob B.P., Thankachan S., Xavier S., Mohammed E.M. Effect of Tb^{3+} substitution on structural, electrical and magnetic properties of sol-gel synthesized nanocrystalline nickel ferrite. *J. Alloys Compd.* 2013;578:314–319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.147>
16. Heiba Z.K., Mohamed M.B., Arda L., Dogan N. Cation distribution correlated with magnetic properties of nanocrystalline gadolinium substituted nickel ferrite. *Magn. Magn. Mater.* 2015;391:195–202. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.003>
17. Ahmad S.I., Ansari S.A., Kumar D.R. Structural, morphological, magnetic properties and cation distribution of Ce and Sm co-substituted nano crystalline cobalt ferrite. *Mater. Chem. Phys.* 2018;208:248–257. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.050>
18. Nikumbh A.K., Pawar R.A., Nighot D.V., Gugale G.S., Sangale M.D., Khanvilkar M.B., Nagawade A.V. Structural, electrical, magnetic and dielectric properties of rare-earth substituted cobalt ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *Magn. Magn. Mater.* 2014;355:201–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.052>
19. Ahmad I., Abbas T., Ziya A.B., Maqsood A. Structural and magnetic properties of erbium doped nanocrystalline Li–Ni ferrites. *Ceram. Int.* 2014;40(6):7941–7945. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.142>
20. Junaid M., Khan M.A., Iqbal F., Murtaza G., Akhtar M.N., Ahmad M., Shakir I., Warsi M.F. Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of Tb–Dy doped Li–Ni nano-ferrites synthesized via microemulsion route. *Magn. Magn. Mater.* 2016;419:338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.043>
21. Al-Hilli M.F., Li S., Kassim K.S. Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium–nickel mixed ferrites. *Magn. Magn. Mater.* 2012;324(5):873–879. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.005>
22. Li D.-Y., Sun Y.-K., Xu Y., Ge H.-L., Wu Q., Yan C. Effects of Dy^{3+} substitution on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by a sol-gel self-combustion method. *Ceram. Int.* 2015;41(3B):4581–4589. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.156>
23. Zhao L., Yang H., Yu L., Cui Y., Feng S. Effects of Gd_2O_3 on structure and magnetic properties of Ni–Mn ferrite. *J. Mater. Sci.* 2006;41:3083–3087. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1545-3>
24. Almessiere M.A., Slimani Y., Guner S., Nawaz M., Baykal A., Aldakheel F., Sadaqat A., Ercan I. Effect of Nb substitution on magneto-optical properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *J. Mol. Struct.* 2019;1195:269–279. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.075>
25. Lin Q., Yuan G., He Y., Wang L., Dong J., Yu Y. The Influence of La-substituted $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles on its structural and magnetic properties. *Mater. Des.* 2015;78: 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.029>
26. Lysenko E.N., Vlasov V.A., Nikolaeva S.A., Nikolaev E.V. TG, DSC, XRD, and SEM studies of the substituted lithium ferrite formation from milled $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ precursors. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2023;148:1445–1453. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11665-1>
27. Ridley D.H., Lessoff H., Childress J.D. Effect of lithium and oxygen losses on magnetic and crystallographic properties of spinel lithium ferrite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1970;53(6):304–311. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12113.x>
28. Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Lysenko E.N. Investigation of structural states and oxidation processes in $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{4-\delta}$ using TG analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012;108:1207–1212. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1734-z>
29. Lysenko E.N., Malyshev A.V., Vlasov V.A., Nikolaev E.V., Surzhikov A.P. Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high-energy ball mill. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;134:127–133. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7549-4>
13. Mahmoudi M., Kavanlouei M., Maleki-Ghaleh H. Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$. *Powd. Metal. Metal. Ceram.* 2015;54:31–39. <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9676-9>
14. Slimani Y., Almessiere M.A., Güner S., Kurtan U., Shirsath S.E., Bayka A., Ercan I. Magnetic and microstructural features of Dy^{3+} substituted NiFe_2O_4 nanoparticles derived by sol-gel approach. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2020;95:202–210. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05292-1>
15. Jacob B.P., Thankachan S., Xavier S., Mohammed E.M. Effect of Tb^{3+} substitution on structural, electrical and magnetic properties of sol-gel synthesized nanocrystalline nickel ferrite. *J. Alloys Compd.* 2013;578:314–319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.147>
16. Heiba Z.K., Mohamed M.B., Arda L., Dogan N. Cation distribution correlated with magnetic properties of nanocrystalline gadolinium substituted nickel ferrite. *Magn. Magn. Mater.* 2015;391:195–202. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.003>
17. Ahmad S.I., Ansari S.A., Kumar D.R. Structural, morphological, magnetic properties and cation distribution of Ce and Sm co-substituted nano crystalline cobalt ferrite. *Mater. Chem. Phys.* 2018;208:248–257. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.050>
18. Nikumbh A.K., Pawar R.A., Nighot D.V., Gugale G.S., Sangale M.D., Khanvilkar M.B., Nagawade A.V. Structural, electrical, magnetic and dielectric properties of rare-earth substituted cobalt ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *Magn. Magn. Mater.* 2014;355: 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.052>
19. Ahmad I., Abbas T., Ziya A.B., Maqsood A. Structural and magnetic properties of erbium doped nanocrystalline Li–Ni ferrites. *Ceram. Int.* 2014;40(6):7941–7945. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.142>
20. Junaid M., Khan M.A., Iqbal F., Murtaza G., Akhtar M.N., Ahmad M., Shakir I., Warsi M.F. Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of Tb–Dy doped Li–Ni nano-ferrites synthesized via microemulsion route. *Magn. Magn. Mater.* 2016;419:338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.043>
21. Al-Hilli M.F., Li S., Kassim K.S. Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium–nickel mixed ferrites. *Magn. Magn. Mater.* 2012;324(5):873–879. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.005>
22. Li D.-Y., Sun Y.-K., Xu Y., Ge H.-L., Wu Q., Yan C. Effects of Dy^{3+} substitution on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by a sol-gel self-combustion method. *Ceram. Int.* 2015;41(3B):4581–4589. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.156>
23. Zhao L., Yang H., Yu L., Cui Y., Feng S. Effects of Gd_2O_3 on structure and magnetic properties of Ni–Mn ferrite. *J. Mater. Sci.* 2006;41:3083–3087. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1545-3>
24. Almessiere M.A., Slimani Y., Guner S., Nawaz M., Baykal A., Aldakheel F., Sadaqat A., Ercan I. Effect of Nb substitution on magneto-optical properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *J. Mol. Struct.* 2019;1195:269–279. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.075>
25. Lin Q., Yuan G., He Y., Wang L., Dong J., Yu Y. The Influence of La-substituted $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles on its structural and magnetic properties. *Mater. Des.* 2015;78: 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.029>
26. Lysenko E.N., Vlasov V.A., Nikolaeva S.A., Nikolaev E.V. TG, DSC, XRD, and SEM studies of the substituted lithium ferrite formation from milled $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ precursors. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2023;148:1445–1453. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11665-1>

30. Berbenni V., Marini A., Capsoni D. Solid state reaction study of the system $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Z. Naturforschung – Sect. J. Phys. Sci.* 1998;53:997–1003. <https://doi.org/10.1515/zna-1998-1212>
31. An S.Y., Shim I.B., Kim C.S. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol–gel process. *Magn. Mater.* 2005;290–291:1551–1554. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.244>
32. Mazen S.A., Abu-Elsaad N.I. Characterization and magnetic investigations of germanium-doped lithium ferrite. *Ceram. Int.* 2014;40:11229–11237. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.167>
33. Ahniyaz A., Fujiwara T., Song S.-W., Yoshimura M. Low temperature preparation of β - LiFe_5O_8 fine particles by hydrothermal ball milling. *J. Solid State Ion.* 2002;151:419–423. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00548-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00548-9)
27. Ridley D.H., Lessoff H., Childress J.D. Effect of lithium and oxygen losses on magnetic and crystallographic properties of spinel lithium ferrite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1970;53(6):304–311. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12113.x>
28. Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Lysenko E.N. Investigation of structural states and oxidation processes in $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{4-8}$ using TG analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012;108:1207–1212. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1734-z>
29. Lysenko E.N., Malyshev A.V., Vlasov V.A., Nikolaev E.V., Surzhikov A.P. Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high-energy ball mill. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;134:127–133. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7549-4>
30. Berbenni V., Marini A., Capsoni D. Solid state reaction study of the system $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Z. Naturforschung – Sect. J. Phys. Sci.* 1998;53:997–1003. <https://doi.org/10.1515/zna-1998-1212>
31. An S.Y., Shim I.B., Kim C.S. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol–gel process. *Magn. Mater.* 2005;290–291:1551–1554. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.244>
32. Mazen S.A., Abu-Elsaad N.I. Characterization and magnetic investigations of germanium-doped lithium ferrite. *Ceram. Int.* 2014;40:11229–11237. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.167>
33. Ahniyaz A., Fujiwara T., Song S.-W., Yoshimura M. Low temperature preparation of β - LiFe_5O_8 fine particles by hydrothermal ball milling. *J. Solid State Ion.* 2002;151:419–423. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00548-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00548-9)

Об авторах

Лысенко Елена Николаевна, д.т.н., профессор, заведующая лабораторией, Проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники диэлектриков и полупроводников, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30). E-mail: lysenkoen@tpu.ru. Scopus Author ID 25027787100, ResearcherID K-1582-2013, SPIN-код РИНЦ 6536-9390, <https://orcid.org/0000-0002-5093-2207>

Власов Виталий Анатольевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники диэлектриков и полупроводников, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30). E-mail: vlvitan@tpu.ru. Scopus Author ID 7202194125, ResearcherID K-1257-2013, SPIN-код РИНЦ 2003-8431, <https://orcid.org/0000-0002-5946-2117>

Елькина Юлия Сергеевна, аспирант, инженер, Проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники диэлектриков и полупроводников, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30). E-mail: ysm7@tpu.ru. Scopus Author ID 58892380200, ResearcherID HHS-0003-2022, SPIN-код РИНЦ 6717-1540, <https://orcid.org/0000-0002-2708-9872>

Суржиков Анатолий Петрович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры, Отделение контроля и диагностики, Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30). E-mail: surzhikov@tpu.ru. Scopus Author ID 6603494148, ResearcherID K-1224-2013, SPIN-код РИНЦ 1875-0293, <https://orcid.org/0000-0003-2795-398X>

About the authors

Elena N. Lysenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: lysenkoen@tpu.ru. Scopus Author ID 25027787100, ResearcherID K-1582-2013, RSCI SPIN-code 6536-9390, <https://orcid.org/0000-0002-5093-2207>

Vitaly A. Vlasov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: vlvitan@tpu.ru. Scopus Author ID 7202194125, ResearcherID K-1257-2013, RSCI SPIN-code 2003-8431, <https://orcid.org/0000-0002-5946-2117>

Yuliya S. Elkina, Postgraduate Student, Engineer, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: ysm7@tpu.ru. Scopus Author ID 58892380200, ResearcherID HHS-0003-2022, RSCI SPIN-code 6717-1540, <https://orcid.org/0000-0002-2708-9872>

Anatoly P. Surzhikov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department, Division for Testing and Diagnostics, School of Non-Destructive Testing, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: surzhikov@tpu.ru. Scopus Author ID 6603494148, ResearcherID K-1224-2013, RSCI SPIN-code 1875-0293, <https://orcid.org/0000-0003-2795-398X>