

На правах рукописи

Лысенко Елена Николаевна

**РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ
ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ЛИТИЙ-ТИТАНОВЫХ ФЕРРИТАХ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск-2003

Работа выполнена в проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ
Суржиков Анатолий Петрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Арефьев Константин Петрович

доктор физико-математических наук, профессор
Найден Евгений Петрович

Ведущая организация: Московский государственный институт
радиотехники, электроники и автоматики
(технический университет)

Защита состоится 10 июня 2003 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 29 апреля 2003 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Получение ферритовой керамики с оптимальными свойствами зависит от многих факторов, главными из которых являются выбор состава и разработка наиболее рациональной технологии ее изготовления. Поскольку к большинству СВЧ ферритов предъявляются высокие требования по рабочим параметрам, они, как правило, имеют сложный состав и процессы их получения соответствуют жестким технологическим требованиям. Так, основные трудности, возникающие в керамической технологии изготовления СВЧ ферритов, связаны с получением однофазных температуростабильных композиций с малыми магнитными и диэлектрическими потерями. Известные к настоящему времени способы улучшения и модифицирования свойств ферритов (повышение температуры спекания, дополнительные термообработки и т.д.) многооперационные, чрезвычайно длительны и недостаточно эффективны.

В последние годы в качестве методов, позволяющих эффективно воздействовать на структурное состояние и различные физико-механические свойства широкого класса материалов, все больший авторитет завоевывают методы радиационного воздействия. Активно развивается новое направление, связанное с разработкой новых прогрессивных методов радиационно-термического спекания и модифицирования свойств керамических материалов, включая ферриты, с помощью мощных потоков ускоренных частиц. Во многих вариантах реализации такого рода радиационных технологий вопросы активации твердофазовых реакций, диффузии, подвижности точечных дефектов и примесей, неравновесность реальных объектов занимают ключевые позиции.

В результате многолетних исследований, проведенных в Институте химии твердого тела и механохимии, Институте ядерной физики СО РАН г.Новосибирска и в Томском политехническом университете, были обнаружены эффекты значительной активации ряда диффузионно-контролируемых твердофазовых реакций, таких как синтез сложнооксидных соединений, спекание оксидной керамики. Ферриты, спеченные с использованием нетрадиционного способа нагрева прессовки электронным пучком, характеризовались более однородным фазовым составом, меньшими упругими напряжениями и повышенными эксплуатационными характеристиками. Обнаруженные эффекты интерпретировались в рамках представлений о существенном усилении в мощных радиационных полях высокотемпературного диффузионного массопереноса в керамических материалах. В связи с этим изучение особенностей протекания диффузионных процессов в ионных гетерогенных структурах в мощных радиационных полях приобретает в целом характер фундаментальной проблемы.

Для таких сложнооксидных соединений как ферриты, особую значимость приобретает необходимость учета таких факторов и особенностей, как возможность преобразования фазового состава за счет взаимодействия с окружающей газовой средой и эффективное протекание окислительно-восстановительных реакций на этапах их твердофазного синтеза и спекания. Наряду с прочим процессами, они играют важную роль в формировании комплекса важнейших физико-химических свойств керамики. Особое значение данные факторы приобретают для СВЧ ферритов, к которым предъявляются требования к наличию в

них высокого удельного электросопротивления, которое существенно зависит не только от их химического состава, но и от стехиометричности по кислороду, то есть от степени дефектности структуры, связанной с обменом кислорода между кислородной основой шпинели и составом атмосферы при отжиге и охлаждении. Поскольку обмен кислородом керамики с окружающей атмосферой имеет диффузионную природу, изучение диффузии кислорода в таких материалах вообще и в радиационных полях, в частности, приобретает как научное, так и прикладное значение.

Условия протекания процессов диффузии кислорода в поликристаллических ферритах при радиационно-термическом воздействии отличаются от реализуемых при тепловом нагреве. Это отличие связано с вызванным облучением изменением дефектного состояния феррита вследствие возбуждения электронной и ядерной подсистем решетки, условий нагрева образцов и состояния окружающей среды. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по радиационно-термической активации ряда диффузионно-контролируемых твердофазовых реакций дает основание предполагать принципиальную возможность радиационной интенсификации окислительно-восстановительных процессов в ферритовой керамике.

К большому сожалению, исследования в столь важном направлении не проводились. На наш взгляд, причина заключалась в методических трудностях постановки диффузионных экспериментов и отсутствии достаточно простой и нетрудоемкой методики, которая позволила бы надежно оценивать коэффициенты зернограницной и объемной диффузии кислорода в поликристаллических оксидных матрицах.

На основании изложенного цель и задачи формулируются следующим образом.

Целью работы являлось установление характера влияния радиационно-термических воздействий на диффузию кислорода в поликристаллических литий-титановых ферритах.

Для достижения цели в работе были поставлены и решались следующие задачи:

1. Разработка нового метода для изучения диффузии кислорода в поликристаллических ферритах, основанного на измерениях электрической проводимости и способного определять диффузионные параметры как объемной, так и зернограницной диффузии кислорода.

2. Изучение влияния радиационно-термического нагрева пучком высокоэнергетических электронов на диффузию кислорода в литий – титановой ферритовой керамике.

3. Исследование действия ионно-плазменной обработки ферритов на эффективность протекания в них диффузионно-контролируемых окислительно-восстановительных процессов.

Связь темы с планом научных работ. Работа является частью научных исследований проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета. Выполнялась по единому заказ-наряду Министерства образования РФ: тема

7.60 "Исследование модификации свойств порошковых неметаллических материалов высокоинтенсивными потоками электронов" (1997-2001 г.), тема 7.13 "Исследование радиационно-стимулированной диффузии в диэлектриках" (2000-2003г.). Исследования выполнялись при поддержке гранта РФФИ "Радиационно-стимулированная диффузия в диэлектриках" (1998-2000 г.).

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Разработаны физические основы и способ практической реализации нового метода определения коэффициентов зернограницной и объемной диффузии кислорода в поликристаллических ферритах, основанного на послойном измерении энергии активации объемной электрической проводимости. Достоверность получаемых этим методом результатов подтверждена прямым методом ядерного микроанализа.

2. Впервые определены диффузионные характеристики кислорода (коэффициенты зернограницной и объемной диффузии, энергии активации диффузии, предэкспоненциальные множители) в литий-титановом феррите состава $\text{Li}_{0.649}\text{Fe}_{1.598}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.051}\text{O}_{4-\gamma}$ в температурной области (873-1173)К.

3. Установлено явление радиационно-ускоренной диффузии кислорода в ферритах при воздействии на него интенсивного электронного облучения.

4. Показано, что при радиационно-термической обработке одним из факторов, влияющих на интенсификацию диффузионных процессов в ферритах, является ионизованная атмосфера.

5. Установлен эффект воздействия ионно-плазменной обработки на протекание окислительно-восстановительных процессов в поликристаллических ферритах. Показано, что высокотемпературная обработка ферритов плазмой различных газов увеличивает интенсивность протекания в них окислительно-восстановительных процессов и изменяет направленность процессов в зависимости от парциального давления кислорода.

Практическая ценность.

1. Разработан и запатентован простой в исполнении новый метод определения диффузионных параметров кислорода по данным электрических измерений, который может быть использован для изучения диффузионных процессов в широком классе поликристаллических ферритов. Преимущество метода заключается в возможности определения коэффициентов как зернограницной, так и объемной диффузии кислорода в керамических оксидных структурах.

2. Обнаруженное явление радиационной активации диффузии кислорода может быть использовано при разработке радиационных технологий изготовления и модифицирования как ферритовых изделий, так и оксидной керамики различного функционального назначения.

Результаты исследований важны для развития физических представлений о механизмах стимулирования радиацией диффузионного массопереноса и ряда диффузионно-контролируемых твердофазовых процессов, таких как синтез сложнооксидных соединений, спекание ферритовой керамики в условиях их нагрева пучком высокоэнергетических электронов. Это в конечном счете позволит определить выбор путей дальнейшего совершенствования прогрессивной технологии и добиться оптимальных результатов.

3. Установленные эффекты воздействия ионно-плазменной обработки на ферритовую керамику могут быть использованы для модифицирования приповерхностных слоев материалов на основе оксидных соединений с целью придания им новых физико-химических свойств.

Полученные результаты могут использоваться в учреждениях и организациях, занимающихся как научными исследованиями в области физики твердого тела, физической химии и химии оксидных систем (НИИ "Домен" г.Санкт-Петербург, Институт химии твердого тела УрО РАН и др.), так и разработкой составов и технологий изготовления керамики широкого класса назначений и ее производством (НПО "Вымпел" г. Москва).

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Для поликристаллических ферритов величина энергии активации объемной электрической проводимости равна высоте межзеренного потенциального барьера, который определяется избыточным содержанием кислорода на межзеренной границе по отношению к зерну. Формирование профиля энергии активации по глубине во время проведения отжига поликристаллического феррита при температурах не выше 1300 К связано с изменением величины межзеренного потенциального барьера по глубине образца в результате диффузии кислорода по межзеренным границам и из межзеренных границ в объем зерен.

2. Разработанный косвенный метод, основанный на послойном измерении энергии активации объемной электрической проводимости, позволяет достаточно надежно определять коэффициенты зернограницной и объемной диффузии кислорода в поликристаллическом литий-титановом феррите в области температур (800-1200) К.

3. Радиационно-термический нагрев литий-титанового феррита в температурной области (973-1173) К пучком высокоэнергетических электронов интенсифицирует процесс диффузии кислорода из атмосферы в феррит. При этом происходит увеличение коэффициентов как зернограницной, так и объемной диффузии кислорода.

4. Одним из факторов, влияющих на ускорение диффузионных процессов кислорода в ферритах при радиационно-термическом нагреве, является ионизованная электронным пучком атмосфера.

5. Ионно-плазменная обработка ферритов увеличивает интенсивность протекания в них окислительно-восстановительных процессов. Показано, что обработка ферритов в температурной области (873-1073) К плазмой азота или аргона заметно ускоряет процесс восстановления феррита, то есть активизирует диффузии кислорода из образцов в окружающую атмосферу. Воздействие на ферриты плазмы кислорода оказывает стимулирующее действие на его диффузионное проникновение в образец, ускоряя тем самым протекание окислительных реакций.

Достоверность полученных в диссертации результатов и обоснованность научных положений подтверждается: согласованностью результатов при измерении электрических характеристик различными методами; достаточным объемом экспериментальных данных, подтверждающих взаимосвязь энергии активации объемной электрической проводимости с диффузионной миграцией ки-

кислорода в феррите; применением современных методов исследований (ядерного микроанализа) на достоверность определяемых коэффициентов диффузии кислорода; корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью.

Личный вклад автора. Результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором, а также в сотрудничестве с коллегами по лаборатории ПНИЛ ЭДиП Томского политехнического университета и отражены в совместных публикациях. Личный вклад автора включает участие в постановке задачи исследования и планировании эксперимента; в проведении экспериментальных исследований по изучению электрофизических свойств литий-титанового феррита, по воздействию радиационно-термической обработки на диффузионные процессы в ферритах; в проведении расчетов по определению диффузионных характеристик кислорода; в анализе полученных результатов, их обсуждении.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были изложены и обсуждены на следующих научных конференциях: Международной конференции "Радиационная физика и химия неорганических материалов" (Томск, 1999); Всероссийской научной конференции "Перспективные материалы, технологии, конструкции" (Красноярск, 1999-2002); Международном конгрессе "International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows" (Томск, 2000); 5-ой Всероссийской научной конференции "Оксиды. Физико-химические свойства." (Екатеринбург, 2000); XI Межнациональном совещании "Радиационная физика твердого тела" (Севастополь, 2001); Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, 2001); Международных конференциях "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах" (Томск, 1998, 2000, 2002); Международной конференции "Физика твердого тела" (Усть-Каменогорск, 2002) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 56 работ (2 статьи в центральных журналах, 1 патент, 1 положительное решение о выдаче патента, 34 публикации в сборниках трудов конференций, 16 тезисов докладов). Список публикаций, отражающих основные результаты диссертационной работы, приведен в конце автореферата.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и списка используемой литературы из 137 наименований. Общий объем диссертации 168 страниц, содержит 42 рисунка и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, представлены цель работы, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, а также научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор литературных данных по физико-химическим свойствам ферритов. Рассмотрены результаты экспериментальных исследований по влиянию различных видов излучений на электромагнитные свойства ферритов и воздействию радиационно-термического нагрева на про-

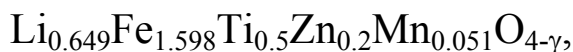
течение твердофазовых реакций в оксидах. Кратко описаны существующие теории радиационно-стимулированной диффузии в ионных структурах. Показано, что высокотемпературная диффузия в радиационных полях в неорганических диэлектриках практически не изучена. Рассмотрены механизмы электропереноса в поликристаллических феррошпинелях. Определены недостатки существующих методов исследования диффузии кислорода в оксидных материалах, в том числе и в ферритах. Показано, что экспериментальные данные несут весьма ограниченную информацию о зернограницной диффузии кислорода.

На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования и представлено описание основных экспериментальных методик.

Объектом исследования являлась литий-титановая феррошпинель марки ЗСЧ-18, синтезированная по керамической технологии из механической смеси оксидов и карбонатов. Заготовки формовались в виде таблеток холодным односторонним прессованием. Спекание образцов осуществлялось на воздухе в печи СУОЛ-0.4.4/12-М2. Средний размер зерна спеченной ферритовой керамики - 10 мкм. Плотность образцов – $(4.23 \div 4.25) \text{ г/см}^3$, пористость $(4 \div 5)\%$.

По данным рентгенофазного анализа полученные после спекания образцы представляли собой частично-обращенную шпинель. Химический состав феррита был следующим:



где: γ - параметр, характеризующий отклонение состава от стехиометрии по кислороду. В зависимости от режимов спекания образцы получались с различным стехиометрическим составом. Параметр решетки $a=8.369 \text{ \AA}$. Для исследований окислительно-восстановительных процессов использовались два типа ферритовых образцов: низкоомные №1 (удельное электрическое сопротивление $\rho=10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ с энергией активации электрической проводимости $E_a=0.2 \text{ эВ}$) и высокоомные №2 ($\rho=10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $E_a=0.6 \text{ эВ}$) для получения которых использовались различные режимы спекания. Для образцов №1 $\gamma=0.199$, для образцов №2 $\gamma \approx 0$.

Термические отжиги проводились в лабораторной печи. Для радиационно-термического (РТ) отжига в работе использовался электронный ускоритель непрерывного действия ЭЛВ-6 производства ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск). Энергия электронов - 1.4 МэВ. При плотности тока пучка $(10-25) \text{ мкА/см}^2$ достигалась температура диффузионного отжига $(973-1173) \text{ К}$. В РТ экспериментах для измерения температуры образцов использовалась трехэлектродная термопара платина-платинородий. Облучаемые образцы размещались в ячейке из легковесного шамота. Со стороны облучения ячейка накрывалась радиационно-прозрачным тепловым экраном. Мощность поглощенной дозы $P=15-40 \text{ кГр/с}$.

Ионно-плазменная обработка проводилась в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления с накаливаемым катодом в ИСЭ СО РАН (г.Томск). В качестве рабочего газа использовались азот, кислород или аргон при давлениях $(3-5) \cdot 10^{-1} \text{ Па}$. Ток разряда составлял 50 А, напряжение горения – 40 В. При приложении на образец напряжения смещения $U_{\text{см}} = -400 \text{ В}$, вблизи

поверхности образца возникал слой пространственного заряда, в котором при низком давлении газа ионы, поступающие из плазмы, ускорялись до энергии, соответствующей приложенному напряжению. Для поддержания температуры образца во время термического отжига процесс ионной обработки чередовался с электронным нагревом. Электронный нагрев осуществлялся путем подачи на образец анодного потенциала. Такой режим обработки позволял нагревать образец до $T=(873-1073)$ К.

Объемная электрическая проводимость измерялась в диапазоне температур (300-600) К двухзондовым методом сопротивления растекания после последовательного удаления тонких слоев ферритового образца. Пространственная разрешающая способность метода при этом составляла около 10 мкм. Принималось, что экспериментально определенные для каждого слоя значения ρ и E_a соответствуют середине данного слоя.

В третьей главе представлены результаты исследования электрофизических свойств Li-Ti ферритовой керамики. Постановка данного цикла работ была направлена на решение поставленной в работе задачи, заключающейся в разработке нового методического подхода и на его основе простой методики определения коэффициентов как зернограничной, так и объемной диффузии кислорода. Методика базируется на способности ферритов существенно менять электрофизические свойства при изменении содержания кислорода в керамике в результате проведения окислительно-восстановительных отжигов.

Первый этап включал изучение механизма электропроводности керамики. Установлено, что исследуемый Li-Ti феррит обладает полупроводниковыми свойствами. Электропроводность его растет в температурном интервале (300-600) К по экспоненциальному закону с одним значением E_a . Измерения термоЭДС в этой области температур показали, что образцы имеют электронную проводимость. Коэффициент термоЭДС (α) сохраняет свой знак и величину со средним значением 650 мкВ/град в указанном температурном интервале. На основании сопоставления температурных зависимостей ρ и α отдано предпочтение "прыжковой" теории для описания механизма электрической проводимости Li-Ti ферритов. С использованием значения параметра α оценена концентрация доноров N_d в исследуемом феррите, $N_d=10^{19}\text{см}^{-3}$.

Для обоснованного выбора физического параметра, характеризующего электропроводность феррита и наиболее адекватно отражающего процессы диффузионного обмена феррита с окружающей средой, проведены исследования влияния процесса спекания и диффузионных отжигов в различных средах (воздух, кислород, азот) на объемную электрическую проводимость. В качестве такого параметра предложено использовать энергию активации проводимости E_a , которая определяется разностью концентрации кислорода, находящегося в межзеренной границе и в объеме зерна, а, следовательно, и соотношением диффузионных потоков кислорода из атмосферы в образец по механизму зернограничной диффузии и оттоком кислорода с межзеренных границ в объем зерна. Данное положение основывается на полученных в работе экспериментальных закономерностях изменения E_a при спекании.

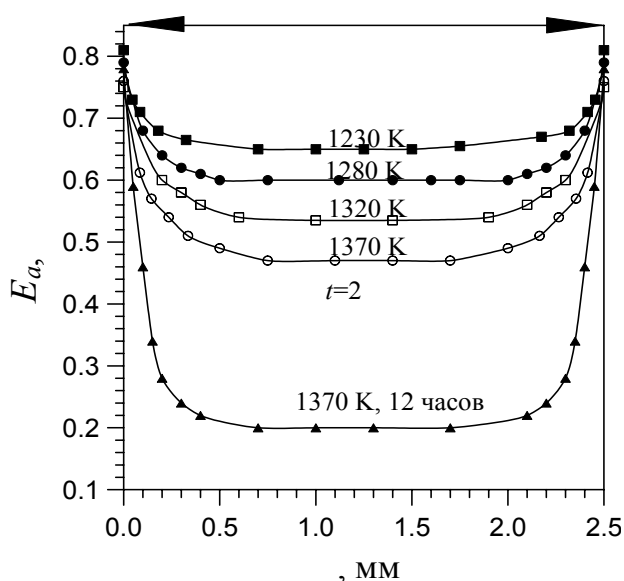


Рис. 1 Распределения E_a по глубине ферритовых образцов, спеченных при различных температурах и временах.

толщиной порядка 300 мкм. Подготовленные таким образом образцы имели однородное распределение E_a по глубине.

Однозначная связь величины E_a с процессами диффузии кислорода при проведении термических отжигов спеченных ферритов подтверждена следующими полученными результатами.

1. Нагрев низкоомных ферритовых образцов в окислительных средах (кислород, воздух) при атмосферном давлении приводит к формированию в приповерхностных слоях профиля с неравномерным распределением E_a , вид которого качественно аналогичен глубинному распределению $E_a(x)$, приведенному на рис. 2. Протяженность образованных во время отжигов профилей $E_a(x)$ возрастает с увеличением температуры в пределах (873-1173) К и длительности отжига в течение (1-4) часа. Термические отжиги в средах с пониженным содержанием кислорода (азот, вакуум) не приводят к каким либо изменениям исходного состояния низкоомной керамики. Данные термогравиметрических измерений показывают увеличение веса ферритовых образцов в случае окислительных отжигов, как с температурой, так и со временем отжига.

2. Нагрев в пределах температур (873-1200) К в течение (1-4) часов высокоомных ферритовых образцов в восстановительных средах (азот, вакуум) вызывает уменьшение E_a в приповерхностных слоях и формирование глубинного профиля $E_a(x)$, качественно подобного приведенному на рис. 6 (кривая 2). Уменьшение веса образцов свидетельствует о диффузии кислорода из ферритовой керамики в окружающую атмосферу.

Описанные выше закономерности не выполняются при повышении температуры отжига выше 1300 К, что связано с выгоранием легколетучих компонентов, входящих в состав феррита (литий, цинк).

Показано, что спекание Li-Ti ферритов на воздухе сопровождается сложным неоднородным окислением образцов. В поверхностных слоях окисляются межзеренные границы и зёрна, в более глубоких слоях – только зёрна за счет диффузии кислорода, изначально имеющегося на поверхности частиц шихты. Вследствие указанных процессов электрические свойства спеченных ферритов неоднородны по объему изделий (рис. 1).

Для проведения экспериментов по изучению влияния различных режимов термического отжига на электрическую проводимость, с обеих сторон ферритовых таблеток удалялись путем механической шлифовки тонкие окисленные во время спекания поверхностные слои

На основе проведенных исследований предложена методика приготовления образцов Li-Ti феррита для проведения диффузионных опытов и определен температурный диапазон, в котором изменения электрофизических свойств феррита во время термического отжига обусловлено преимущественно диффузией кислорода в образец или из него.

Четвертая глава посвящена разработке и практической реализации метода определения коэффициентов зернограницной D_b и объемной D_v диффузии кислорода путем послойного анализа E_a в поликристаллических ферритах.

Идеология метода. Метод основывается на модели зерен и прослойек, согласно которой низкоомные зерна ферритовой керамики разделены высокоомными межзеренными границами. Высокоомность межзеренных границ (в случае проводимости n -типа) обусловлена более высокой степенью их окисления в сравнении с объемом зерен. Концентрация свободных носителей в зерне и в прослойке сильно отличается, что приводит к образованию области пространственного заряда, искривлению энергетических зон и образованию межзеренного потенциального барьера E_b . Диффузия ионов кислорода в межзеренную прослойку увеличивает ее отрицательный заряд, в результате чего происходит увеличение высоты E_b , а диффузия их в объем зерен компенсирует положительный заряд доноров. Показано, что в поликристаллических ферритах при достаточно мелкозернистой структуре образца, измеряемая экспериментально E_a численно равна величине E_b . Поэтому диффузионная миграция кислорода по межзеренным прослойкам будет изменять величину E_a и, следовательно, эта величина может выступать в качестве индикатора характера окислительно-восстановительных процессов в ферритах в зависимости от условий термической обработки.

С использованием классической теории искривления энергетических зон при адсорбции частиц на поверхность полупроводников, получено аналитическое выражение для энергии активации проводимости в феррите:

$$E_a(x) = \frac{[N_i + N(x)]^2 \cdot E_i}{N_i^2} \quad [\text{эВ}], \quad (1) \quad N_i = \left[\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot E_i \cdot N_d}{e} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где: N_i – концентрация кислорода на границе зерна до проведения отжига образца, см^{-2} ; $N(x)$ – концентрация глубоких акцепторов кислорода, дополнительно внедренных в процессе отжига в межзеренную прослойку, см^{-2} ; E_i – энергия активации электропереноса до отжига, эВ; $\varepsilon = \varepsilon_{\text{ф}} \cdot \varepsilon_0$, $\varepsilon_{\text{ф}}$ – диэлектрическая проницаемость феррита, ε_0 – электрическая постоянная; e – заряд электрона.

Таким образом, информацию о концентрационном профиле продиффундировавшего вглубь феррита кислорода, можно получить из измеряемого экспериментально глубинного профиля $E_a(x)$, типичный вид которого показан на рис. 2, с использованием выражений (1) и (2). При этом для определения диффузионных параметров кислорода хорошие результаты дает метод аппроксимации, когда концентрация $N(x)$ в выражении (1) задается в виде решения диффузионного уравнения, в котором коэффициенты диффузии являются подгоночными параметрами.

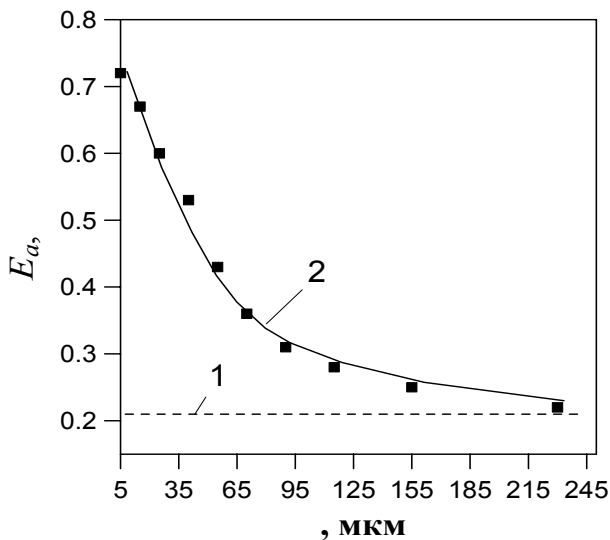


Рис. 2 Распределение E_a по глубине ферритового образца №1: 1 – до проведения отжига; 2 – после диффузионного отжига при $T=1073$ К в течение 4 часов.

В общем случае, в зависимости от эффективности отвода диффузанта с границ в зерно, могут иметь место различные виды кинетических режимов, зависящие от условий эксперимента (температура, длительность отжига) и размера зерен. Они, в конечном итоге, определяют вид диффузионного профиля, следовательно, и математическую модель, которую надо использовать для обработки экспериментальных данных. Поэтому в работе основное внимание было уделено выбору аналитической модели зернограничной диффузии для исследуемого материала. При реализуемых условиях эксперимента в исследуемом Li-Ti феррите, в соответствии с общепринятой

в литературе классификацией, реализуется диффузионный кинетический режим типа **В**. Он характеризуется тем, что общее количество диффузанта в керамике после отжига определяется двумя вкладами: диффузией непосредственно из источника и диффузией через межзеренную границу с последующим отсосом в объем зерна. В этом случае, при изучении зернограничного массопереноса, чаще всего используются диффузионные модели и аналитические решения, предложенные Фишером и Уипплом. Оба решения справедливы при $D_b \gg D_v$, относительно небольших размерах зерна $d=10-100$ мкм, а также когда коэффициенты не зависят от концентрации, координаты и времени.

Коэффициенты диффузии кислорода в феррите определялись путем аппроксимации экспериментально определенной зависимости $E_a(x)$ выражениями (1) и (2), при подстановке в (1) диффузионного уравнения по Фишеру:

$$N(x) = N_0 \cdot \exp \left[- \frac{x \cdot \sqrt{2} \cdot D_v^{\frac{1}{4}}}{(\pi \cdot t)^{1/4} \cdot \sqrt{D_b \cdot \delta}} \right] \quad (3)$$

где: N_0 – концентрация в источнике; t – время отжига; δ – ширина границы зерна.

Аппроксимация осуществлялась на персональном компьютере типа IBM в математическом редакторе MathCAD PLUS 7.0 PRO с помощью встроенной программы genfit или Origin 5.0 Professional. Результат аппроксимации при $T=1073$ К представлен на рис. 2 сплошной кривой, коэффициенты диффузии приведены в табл. 1. В диффузионных экспериментах, из-за отсутствия прямых экспериментальных данных по ширине границы зерна, обычно определяют не сам коэффициент диффузии D_b , а произведение $\delta \cdot D_b$, входящее в диффузионное уравнение (3). Для приближенной оценки коэффициента D_b было принято наиболее часто встречающееся в литературе значение для оксидных соединений $\delta=0.01$ мкм.

Для доказательства достоверности получаемых с помощью предложенного метода коэффициентов диффузии кислорода, поставлены отдельные эксперименты по их сравнению со значениями, полученными с использованием контрольного метода при $T=1073$ К. В качестве контрольного был применен метод изотопного обмена с использованием ядерного микроанализа.

Экспериментальные исследования диффузии меченых атомов кислорода ^{18}O проводились по методике, разработанной в Институте физики металлов УрО РАН г.Екатеринбург. Диффузионный отжиг при $T=1073$ К проводился в кварцевой трубе в атмосфере кислорода, обогащенного на 80 % изотопом ^{18}O , при давлении 0.21 атм. После проведения отжига с одной стороны таблетки измерялся сформированный профиль глубинного распределения величины E_a , а с противоположной — концентрационный профиль изотопа ^{18}O . Ядерный микроанализ проводился без разрушения образца до глубины 2 мкм с использованием 2 МэВ ускорителя Ван де Граафа. В отдельных экспериментах определялась концентрация изотопа кислорода ^{16}O . При этом были использованы реакции $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}^*$ и $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ при энергиях частиц первичных пучков 900 кэВ и 762 кэВ, соответственно.

Участок 1 на рис. 3 характеризует концентрационный профиль ^{18}O , измеренный без разрушения образца. Также, с применением техники послойного анализа измерялась средняя концентрация изотопа в более глубоких слоях образца (рис. 3, участок 2). Общий вид профиля типичен для диффузии в поликристаллических структурах с развитой сетью межзеренных границ и обусловлен участием в диффузионном процессе как объемной, так и зернограницной диффузии. Первый участок кривой на рис. 3 обусловлен в основном прямой объемной диффузией кислорода из окружающей атмосферы в объем зерен.

Второй пологий участок следует связывать с преимущественным вкладом зернограницной диффузии, когда диффузانت попадает в объем практически

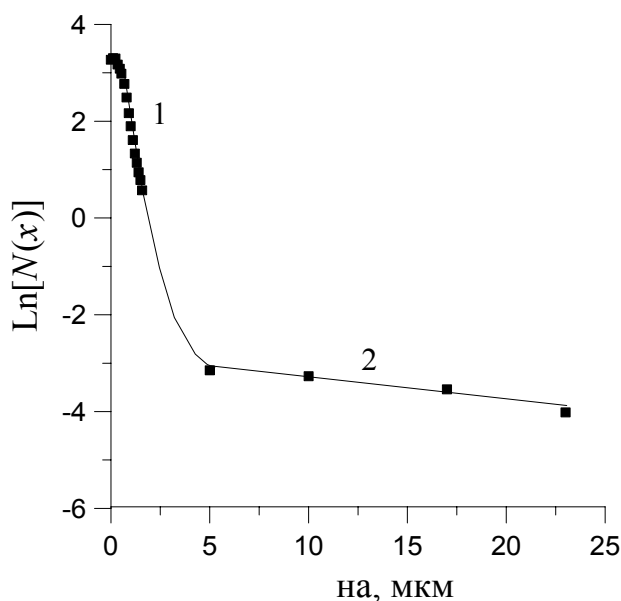


Рис. 3 Зависимость логарифма средней концентрации изотопа кислорода для 5-часового отжига. Послойный анализ.

только из границ зерен. Для определения D_v и D_b мы использовали, наиболее точно описывающие эту ситуацию, модель и аналитическое решение, предложенное Уипплом. Кроме того, для сравнения была проведена оценка коэффициентов диффузии в рамках других решений диффузионных задач. Полученные таким образом коэффициенты диффузии изотопа кислорода при $T=1073$ К приведены в таблице 1. Они в пределах ошибки эксперимента хорошо согласуются с коэффициентами D_b и D_v , определенными при этой же температуре методом послойного измерения величины E_a .

Решения	Метод ЯМ			По профилю E_a		
	D_v , см ² /с	D_b , см ² /с	$\delta \cdot D_b$, см ³ /с	D_v , см ² /с	D_b , см ² /с	$\delta \cdot D_b$, см ³ /с
Фика	$1.4 \cdot 10^{-13}$	-	-	-	-	-
Уиппла	$1.5 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-14}$	-	-	-
Фишера	$1.4 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-14}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-14}$

Таким образом, результаты показывают, что метод электропроводности позволяет достаточно надежно определять коэффициенты как объемной, так и зернограницной диффузии кислорода в поликристаллических ферритах. Поэтому, все последующие эксперименты по изучению диффузии кислорода при радиационно-термических отжигах проводились с помощью предложенного и запатентованного метода послойного анализа E_a электропроводности.

В пятой главе приводятся результаты исследований воздействия радиационно-термической обработки на протекание диффузионно-контролируемых окислительно-восстановительных процессов в Li-Ti ферритах. Радиационные эффекты устанавливались сравнением диффузионных профилей $E_a(x)$ и определенных по результатам их обработки диффузионных параметров кислорода в РТ обработанных образцах с данными, полученными при термическом отжиге.

Термический отжиг. Коэффициенты зернограницной D_b^T и объемной D_v^T диффузии кислорода в феррите определялись аппроксимацией глубинных профилей $E_a(x)$, полученных при термическом отжиге в области температур (873-1173) К, по методике, представленной в 4 главе. Температурные зависимости коэффициентов представлены на рис. 5. По результатам их обработки впервые для Li-Ti ферритов получены энергии активации процессов диффузии кислорода по межзеренным границам и внутри зерен, а также соответствующие предэкспоненциальные множители - выражения (4).

Согласно полученным результатам значения D_b^T на несколько порядков больше, чем объемные коэффициенты диффузии кислорода при определенных температурах. При этом диффузионный процесс по межзеренным границам характеризуется меньшей энергией активации процесса. В целом эти данные не противоречат сложившимся к настоящему времени представлениям о диффузионных процессах в структурах с развитой сетью межзеренных границ.

Электронное облучение. В экспериментах использовались два вида диффузионных отжигов. Первый – радиационно-термический, когда разогрев образцов осуществлялся непосредственно потоком электронов. Вторым – термический в присутствии ионизированной пучком атмосферы. Это дало возможность на основании анализа сформированного при этом диффузионного профиля судить о роли ионизации атмосферы в изучаемом процессе. Полученные таким образом профили $E_a(x)$ при T=973 K представлены на рис. 4. Аналогичные эффекты наблюдается и при температурах 1073 K, 1173K. Полученные результаты говорят о том, что основные изменения в перераспределении $E_a(x)$ при РТ отжиге по сравнению с термическим связаны с одновременным воздействием на феррито-

вый материал как электронного пучка, так и ионизованной атмосферы. С использованием предложенной в 4 главе методики, для сопоставляемых режимов обработки оценены коэффициенты объемной D_v^{RT} и зернограницной D_b^{RT} диффузии при РТ отжиге (рис.5). Температурные зависимости коэффициентов диффузии удовлетворительно описываются выражениями (5).

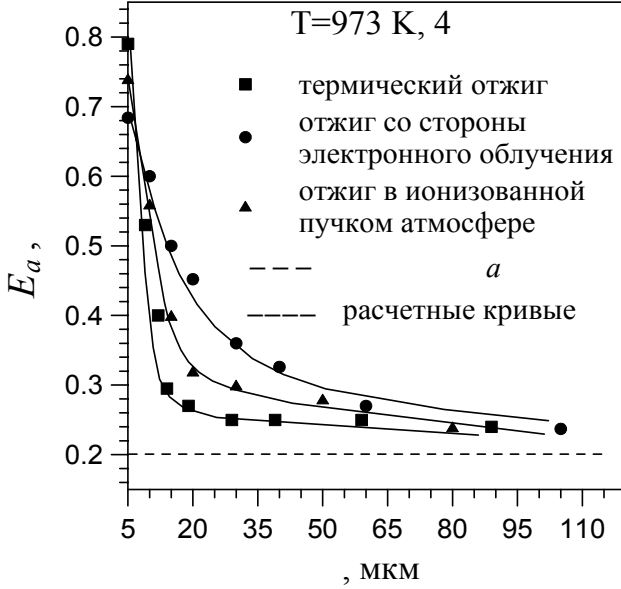


Рис. 4 Распределение E_a по глубине образца после термического и РТ отжигов.

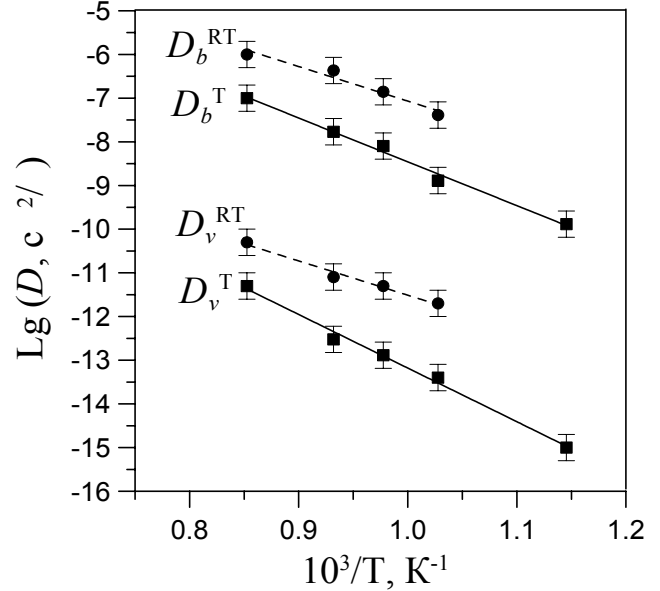


Рис. 5 Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода при термическом и РТ отжиге.

$$\delta \cdot D_b^T = 3.74 \cdot 10^{-5} \exp\left[-\frac{1.986}{kT}\right], \left[\frac{\text{см}^3}{\text{с}}\right] \quad (4)$$

$$D_v^T = 0.125 \exp\left[-\frac{2.43}{kT}\right], \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}}\right]$$

$$\delta \cdot D_b^{RT} = 7.03 \cdot 10^{-6} \exp\left[-\frac{1.567}{kT}\right], \left[\frac{\text{см}^3}{\text{с}}\right] \quad (5)$$

$$D_v^{RT} = 2 \cdot 10^{-4} \exp\left[-\frac{1.55}{kT}\right], \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}}\right]$$

Результаты свидетельствуют о довольно значительном увеличении как зернограницного, так и объемного коэффициентов диффузии кислорода в условиях РТ нагрева ферритовой керамики электронным пучком. В сравнении с термическим способом нагрева, диффузионные процессы в керамике, находящейся в поле радиации, характеризуется пониженной эффективной энергией активации.

Таким образом, впервые установлен эффект активации как зернограницной, так и объемной диффузии кислорода в поликристаллическом феррите в условиях радиационного воздействия в температурном интервале (973-1173) К. В данном случае эффект достигается за счет действия двух факторов: ионизации газовой среды электронным пучком и ускорения диффузионных процессов в матрице в поле излучения. При этом роль последнего процесса является доминирующей. Проведенные отдельные эксперименты по отжигу феррита в среде, ионизованной с помощью тихого электрического разряда подтвердили участие ионизованной атмосферы на ускорение диффузии кислорода при РТ обработке.

Проведен анализ роли рассматриваемых в литературе возможных механизмов радиационно-стимулированной диффузии в обнаруженном явлении. Стимулирующее действие радиации на диффузию кислорода в поликристаллических ферритах объяснено в рамках поверхностно-рекомбинационного механизма высокотемпературного радиационно-стимулированного массопереноса в ионных структурах.

Ионно-плазменная обработка. Приводятся результаты исследования диффузии кислорода в Li-Ti ферритах при одновременном термическом нагреве и воздействии на поверхность образцов ионами из плазмы газового разряда. Опыты проводились на образцах трех типов. Образцы №1 с $E_a=0.2$ эВ. Образцы №2 с $E_a=0.68$ эВ. Образцы №3 – образцы имели в тонких приповерхностных слоях порядка 200-300 мкм неравномерное глубинное распределение $E_a(x)$, которое было сформировано в процессе спекания керамики.

Профили $E_a(x)$ после термической обработки измерялись на одном и том же образце, одна сторона которого подвергалась воздействию плазмы, а другая сторона – термической обработке в среде неионизированного рабочего газа при таком же давлении. Затем проводился сравнительный анализ вида кривых глубинного распределения E_a , формирующихся после плазменной обработки и термического отжига образцов при прочих аналогичных условиях.

Показано, что ионно-плазменная обработка ферритов по своему воздействию на степень окисления приповерхностных слоев существенно отличается от отжига в атмосфере газов в отсутствие плазмы при низком давлении.

Обработка плазмой кислорода влияет на направление процесса диффузии в образце, которое в общем случае зависит от парциального давления в окружающей атмосфере. Как правило, для образцов №2 и №3 отжиг в атмосфере кислорода при пониженном давлении в отсутствие плазмы является восстановительным вследствие ухода кислорода из образца. Вместе с тем, обработка плазмой кислорода при том же давлении практически не сопровождается изменением исходных профилей E_a в таких образцах. Это можно объяснить только тем, что в реализуемых условиях эксперимента диффузионный поток кислорода из поверхности образца уравнивается стимулированной плазмой его прямой диффузией в образец. Для нестехиометрических образцов №1 такая обработка даже сопровождается, несмотря на малую величину парциального давления кислорода, окислением тонкого поверхностного слоя.

Результаты обработки в плазме кислорода объясняются следующим образом. Эффекты, вызванные этой обработкой, могут быть обусловлены действием двух факторов, а именно, ионизованным состоянием газовой среды и непосредственным воздействием их компонентов на поверхностные слои материала. В плазме происходит диссоциация молекул кислорода, в результате чего образуются химически активные компоненты, способные энергично вступать во взаимодействие с поверхностью обрабатываемого материала. Эффективность этого процесса увеличивается за счет повышенной энергии ионов, ускоренных в электрическом поле. В результате отпадает необходимость преодолевать поверхностный барьер при адсорбции.

Обработка плазмой азота и аргона, независимо от типа образцов, заметно ускоряет процесс восстановления феррита, то есть активизирует диффузию кислорода из образца в окружающую атмосферу. Более подробно влияние ионно-плазменной обработки на эффективность протекания восстановительного процесса изучено с использованием образцов №2. Они были подвергнуты обработке в плазме и атмосфере азота при различных температурах в интервале $T=(873-1073)$ К. В пределах данного интервала температур получены результаты, качественно аналогичные приведенным на рис. 6. Эффективность процесса и глубина восстановленного слоя зависела от температуры, что согласуется с его диффузионной природой. С применением предлагаемой методики была произведена оценка коэффициентов обратной диффузии кислорода из ферритовых образцов, вызванной восстановительным отжигом. Температурные зависимости коэффициентов диффузии представлены на рис. 7 и удовлетворительно описываются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \delta \cdot D_b^g &= 4.87 \cdot 10^{-3} \exp\left[-\frac{2.41}{kT}\right], \left[\frac{\text{см}^3}{\text{с}}\right] & \delta \cdot D_b^p &= 6.5 \cdot 10^{-7} \exp\left[-\frac{1.4}{kT}\right], \left[\frac{\text{см}^3}{\text{с}}\right] \\ D_v^g &= 25.1 \exp\left[-\frac{2.83}{kT}\right], \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}}\right] & D_v^p &= 4.63 \cdot 10^{-3} \exp\left[-\frac{1.9}{kT}\right], \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}}\right] \end{aligned} \quad (6) \quad (7)$$

D_b^g, D_b^p – коэффициенты зернограницной диффузии кислорода в феррите при его обработке в атмосфере газа и в плазме газового разряда, соответственно; D_v^g, D_v^p – коэффициенты объемной диффузии кислорода.

Приведенные результаты указывают на то, что ионно-плазменная обработка поверхностных слоев феррита приводит к увеличению как объемной, так и зернограницной диффузии.

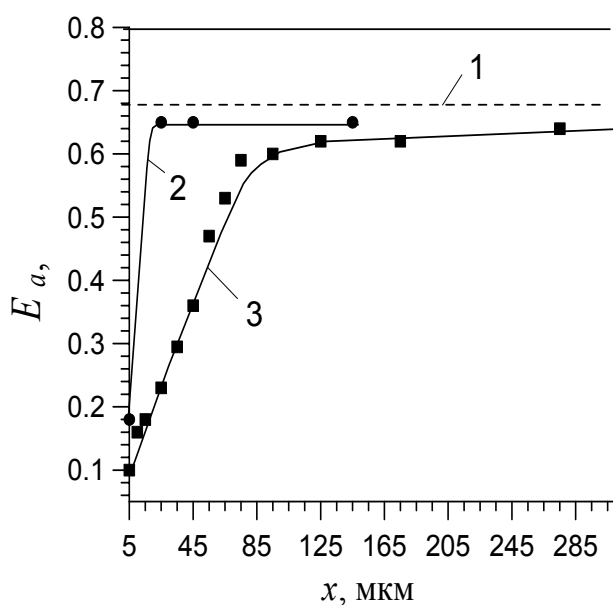


Рис. 6 Профили глубинного распределения величины E_a для образцов №2. 1- до отжига; 2- отжиг в атмосфере азота; 3- отжиг в плазме азота.

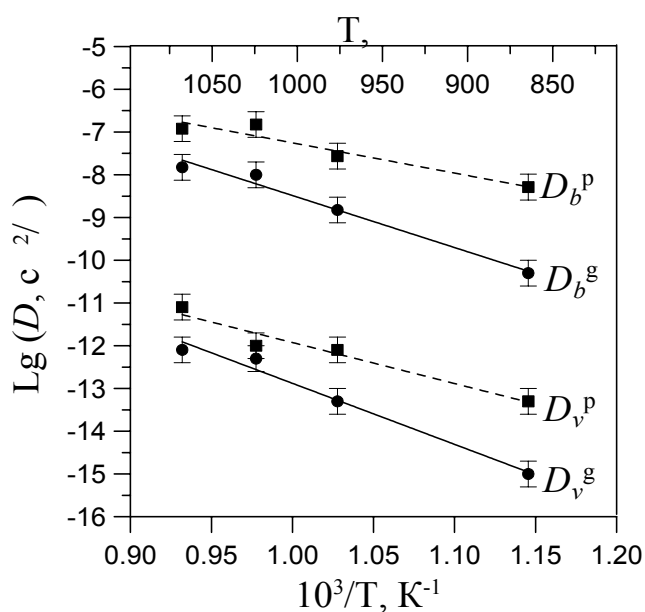


Рис. 7 Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода в феррите при его обработке в атмосфере и в плазме азота.

Стимулирующее действие плазмы азота (или аргона) на обратную диффузию кислорода, на наш взгляд, обусловлено следующими причинами. Бомбардировка ускоренными ионами поверхности оксидного материала приводит к разрыву связи ионов кислорода с металлом, что ускоряет процесс десорбции кислорода. Особенно эффективно этот процесс должен протекать в ослабленных местах керамики, к каковым относятся границы зерен.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что высокотемпературная обработка ферритов плазмой различных газов увеличивает интенсивность протекания в них окислительно-восстановительных процессов и изменяет направленность процессов в зависимости от парциального давления кислорода.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В работе проведены систематические исследования электрической проводимости Li-Ti ферритовой керамики. Определен тип носителей заряда в интервале температур (300-600) К, проведена оценка концентрации доноров в исследуемом феррите.

2. Установлены важнейшие закономерности изменения объемной электрической проводимости в зависимости от условий спекания и последующей термической обработки. Характерной особенностью спекания ферритов в воздушной среде является резко неоднородное изменение электрической проводимости образцов по глубине. Причиной этого является сложное неоднородное их окисление во время спекания.

3. С привлечением данных термогравиметрических опытов показано, что процесс диффузии кислорода в ферритовый образец при диффузионном отжиге сопровождается закономерным увеличением электрического сопротивления и энергии активации электропереноса. При диффузии кислорода из образца происходит уменьшение значений указанных характеристик.

4. Особенность ферритов существенно менять электрофизические свойства при изменении содержания кислорода в керамике в результате проведения окислительно-восстановительных отжигов, положена в основу разработки нового простого метода определения как зернограничного, так и объемного коэффициентов диффузии кислорода в поликристаллических ферритах.

5. Разработаны физические основы данного метода. Показано, что физическим параметром, характеризующим электропроводность, не осложненным действием побочных факторов и наиболее адекватно отражающим изучаемый диффузионный процесс, является энергия активации объемной электрической проводимости. Для поликристаллических ферритов эта величина равна высоте межзеренного потенциала, который определяется избыточным содержанием кислорода в межзеренной границе по отношению к зерну. Формирование профиля $E_d(x)$ во время проведения отжига связано с изменением величины межзеренного потенциального барьера по глубине образца в результате диффузии кислорода по межзеренным границам и из межзеренных границ в объем зерен.

Получено аналитическое выражение, устанавливающее связь между энергией активации объемной проводимости и концентрацией продиффундировав-

шего в межзеренную прослойку кислорода и определены границы применимости данного выражения.

6. Осуществлена проверка достоверности коэффициентов диффузии кислорода, определяемых с помощью разработанной методики, основанной на послойном измерении энергии активации проводимости. Для этого их значения были сопоставлены со значениями, полученными с использованием контрольного метода. В качестве последнего использовался метод ядерного микроанализа, позволяющий проводить прямое измерение концентрации кислорода и его глубинных профилей. Получено хорошее совпадение определенных разными методами численных значений коэффициентов диффузии.

7. Впервые определены коэффициенты зернограницной и объемной диффузии кислорода в Li-Ti феррите при диффузионном отжиге в температурном интервале (800 - 1180) К.

8. Проведены исследования влияния радиационно-термического нагрева пучком высокоэнергетических электронов на эффективность протекания процессов диффузии кислорода в литий-титановой ферритовой керамике.

Впервые установлен эффект активации как зернограницной, так и объемной диффузии кислорода в условиях радиационного воздействия в температурном интервале (800-1180) К. Показано, что активация диффузионного процесса вызвана действием двух факторов: ионизацией газовой среды электронным пучком и ускорения диффузионных процессов непосредственно в объеме матрицы в поле излучения. При этом роль последнего процесса является доминирующей. Стимулирующее действие радиации на диффузию кислорода в поликристаллических ферритах объяснено в рамках поверхностно-рекомбинационного механизма.

9. Изучено действие ионно-плазменной обработки на ферритовую керамику. Экспериментально установлено, что ионно-плазменная обработка является эффективным инструментом для управления диффузионно-контролируемыми окислительно-восстановительными процессами в оксидах. Показано, что высокотемпературная обработка ферритов в плазме азота или аргона заметно ускоряет процесс восстановления феррита, то есть активизирует диффузию кислорода из образцов в окружающую атмосферу. Воздействие на ферриты плазмы кислорода оказывает стимулирующее действие на его диффузионное проникновение в образец, ускоряя тем самым протекание окислительных реакций.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Применение электрических измерений для анализа диффузионных процессов в поликристаллических ферритах / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, И.В. Никифорова / Том. Политехн. Ун-т.-Томск, 1998.-20с.-Библиогр.:10 назв. -Рус. - Деп. в ВИНТИ 27.07.98, №2392-В98.
2. Исследование диффузии кислорода в Li-Ti ферритах / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко // Перспективные материалы.- 1999.-№6.- С.90-94.
3. Пат. 2169914 Россия. Способ определения диффузионных констант в поликристаллических телах / Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н.- №99111867/28(012198); Заявлено 01.06.1999.

4. Способ измерения максимальной температуры объекта при нагревании его облучением электронным пучком / Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Шабардин Р.С. Положительное решение от 21.12.2000 г. по заявке на изобретение №99124177/28 (025335). Приоритет установлен по дате поступления заявки 15.11.1999 г.
5. Взаимосвязь плотности поликристаллических феррошпинелей с диффузионными характеристиками кислорода / Суржиков А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н. // Оксиды. Физико-химические свойства: Труды V Всерос. науч. конф. - Екатеринбург, 2000.- С. 437-439.
6. Diffusion of oxygen into Li-Ti ferrite under heavy electron exposure / A.P. Surzhikov, V.V. Peshev, A.M. Pritulov, S.A. Ghyngazov, E.N. Lysenko // Proceedings of the 1st International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows.- Tomsk, 2000.- P. 449.
7. Электрофизические свойства Li—Ti феррита / Суржиков А.П., Пешев В.В., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н. // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Тез. докл. 2-й Междунар. конф. – Томск: ТПУ, 2000.- С 122-125.
8. Лысенко Е.Н., Гынгазов С.А. Влияние атмосферы на формирование величины межзеренного потенциального барьера в процессе обработки Li-Ti феррита // Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Труды Всерос. науч.-тех. конф.- Красноярск: ГАЦМиЗ, 2000.- С.66-68.
9. Лысенко Е.Н. Исследование диффузии кислорода в Li-Ti ферритах по изменению электропроводности при термическом отжиге // ВНКСФ-7: Тез. докл. Всерос. науч. конф. -Санкт-Петербург:СПбГУ, 2001.- С. 350-351.
10. Лысенко Е.Н., Курдюмов А.В., Гынгазов С.А. Термогравиметрический анализ Li-Ti ферритов при высокотемпературной обработке // Современные проблемы физики и технологии: Сб. статей 2 школы-семинара молодых ученых.- Томск: ТГУ, 2001.- С.97-100.
11. Роль ионизации атмосферы в процессах диффузии кислорода в ферритах / Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н. и др. // Межфазная релаксация в полиматериалах: Труды Междунар. науч.-тех. конф. – Москва: МИРЭА, 2001.- С.316-318.
12. Влияние ионно-плазменной обработки на окислительно-восстановительные процессы в Li-Ti ферритах / Суржиков А.П., Коваль Н.Н., Лысенко Е.Н. и др. // Физика твердого тела: Труды 7-ой Междунар. конф.- Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2002.- С.192-194.
13. Лысенко Е.Н., Гынгазов С.А. Влияние режимов термообработки на электрические свойства ферритов // Современные проблемы физики и технологии: Сб. статей молодых ученых.- Томск: ТГУ, 2002.- С.74-77.
14. Lysenko E.N., Gyngazov S.A., Frangulyan T.S. Determination of the oxygen diffusion characteristics in Li-Ti ferrite by isotopic method // Modern Technique and Technologies: Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists.- Tomsk: TPU, 2002.- P.132-133.

- 15.Эффекты действия ионной плазмы на ферритовую керамику / Суржиков А.П., Коваль Н.Н., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н. и др. // Радиационная физика твердого тела: Труды XII Междунар. совещания, (Севастополь).- М.: НИИ ПМТ МГИЭМ (ТУ), 2002.- С.244-249.
- 16.Лысенко Е.Н., Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С. Измерение коэффициентов диффузии кислорода в поликристаллических литий-титановых ферритах методами ядерного микроанализа и электрической проводимости // Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию: Труды Междунар. науч.-техн. конф.- Москва: МИРЭА, 2002.- С. 220-222.
- 17.Исследование диффузии кислорода из атмосферы в ферритовую литий-титановую керамику при термическом и радиационно-термическом нагревах / Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С., Лысенко Е.Н. // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды III Междунар. конф. – Томск: ТПУ, 2002.- С.297-300.
- 18.Определение коэффициентов диффузии кислорода в поликристаллических литий-титановых ферритах / Суржиков А.П., Лысенко Е.Н., Гынгазов С.А., Франгульян Т.С. // Изв. вузов. Физика, 2002.- №10.- С. 59-66.