

на правах рукописи



Усманов Рафаэль Усманович

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛИТИЙ - ТИТАНОВЫХ ФЕРРИТОВ ПРИ
РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Специальность 01.04.07. - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Томск –2005

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
Найден Евгений Петрович

доктор технических наук, профессор
Верещагин Владимир Иванович

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

Защита состоится 21 декабря 2005 г. в 14 часов **на заседании**
диссертационного Совета Д212.269.02 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 «18» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современной электронной техники и, в частности, тенденция к увеличению быстродействия и уменьшению мощностей полей управления ряда переключающих устройств ставит задачу постоянного улучшения параметров СВЧ ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ), нашедших широкое применение в качестве магнитного материала для фазовращателей и других элементов СВЧ техники. Наиболее распространенным недостатком керамической технологии ферритов, включая ферриты ППГ, является высокая вероятность вхождения в состав спеченных изделий частиц не прореагировавших оксидов и включений фаз промежуточных продуктов синтеза. Такого рода дефекты, равно как и пористость материала, создают поля упругих напряжений, которые искажают магнитную анизотропию феррита и тем самым обуславливают ухудшение его магнитных характеристик. Поскольку степень ферритизации в реальных технологических процессах всегда меньше 100 %, то в связи с этим особую актуальность приобретает разработка методов, эффективно снижающих содержание фазовых неоднородностей на завершающей стадии керамического цикла - операции спекания. Из известных, к настоящему времени, способов повышения гомогенности спекаемых изделий наиболее простым является организация регулируемого обжига при охлаждении спеченных изделий, однако громоздкость и тепловая инерция нагревателей в традиционных технологиях резко ограничивают его возможности.

Создание мощных промышленных ускорителей электронов открыло принципиально новые возможности интенсификации твердофазовых реакций за счет интенсивных радиационных воздействий, что успешно было продемонстрировано при синтезе ряда сложнооксидных соединений. Однако до постановки настоящей работы отсутствовали прямые доказательства способности радиационно-термических воздействий ускорять твердофазовые превращения на стадии спекания ферритовой керамики и оказывать влияние на взаимодействие спекаемых материалов с газовой средой.

Работа является частью научных исследований проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета по межвузовской научно-технической комплексной программе "Поисковые и прикладные исследования высшей школы в приоритетных направлениях науки и техники" (подпрограмма п.т.401 "Перспективные материалы") и по проекту РФФИ № 97-02-16674 "Радиационная интенсификация спекания порошковых неорганических материалов".

Цель работы Установить характер влияния радиационно-термических воздействий на основные структурные параметры (параметр решетки, катионное распределение, кислородный параметр, отклонение от стехиометрии) и магнитные свойства литий-титановых ферритов.

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

- разработать высокочувствительный магнитный метод оценки структурной и химической гомогенности ферритовой керамики;
- исследовать кинетические и температурные закономерности изменения структурных параметров и магнитных характеристик литиевых феррошпинелей при термическом и радиационно-термическом спекании;
- установить природу процессов, определяющих изменение свойств термически спеченной ферритовой керамики в зависимости от скорости охлаждения;
- изучить формирование магнитных характеристик при охлаждении радиационно – термически спеченных ферритов литиевой системы.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Установлены основные закономерности изменения комплекса магнитных характеристик литиевых ферритов при радиационно-термическом способе спекания.
- Впервые показано, что высокотемпературное радиационно-термическое воздействие способствует снижению магнитоупругой составляющей энергии магнитной анизотропии литиевых ферритов вследствие увеличения отклонения от стехиометрии по кислороду.
- Обнаружено существенное влияние скорости охлаждения литиевых ферритов после радиационно-термического спекания на структурные и магнитные характеристики материала.
- Установлен эффект радиационно-термической интенсификации фазовой гомогенизации ферритового порошка на стадии разогрева прессовки до температуры спекания.

Практическая ценность Полученные экспериментальные закономерности формирования комплекса магнитных характеристик литиевых ферритов при радиационно-термическом способе спекания найдут применение при практической реализации технологии радиационно-термического спекания керамики на основе литий-титановых феррошпинелей. Эффект низкотемпературной радиационно-термической интенсификации фазовой гомогенизации ферритового порошка может быть использован при разработке методов ускоренного синтеза сложнооксидных соединений. Методика магнитного анализа дефектного состояния ферритовой керамики представляет практический интерес для предприятий, производящих магнитные керамические материалы.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Магнитные свойства спеченной в воздушной среде литий - титановой ферритовой керамики определяются содержанием двухзарядных ионов железа, концентрация которых лимитируется скоростью охлаждения. Охлаждение в пучке ускоренных электронов инициирует перераспределение катионов по

подрешеткам, приводящее к повышению температуры Кюри и степени обращенности феррита.

2. Радиационно-термический разогрев интенсифицирует процессы фазовой гомогенизации литий-титановых ферритовых порошков.
3. Радиационно-термическое воздействие ускоряет протекание восстановительных процессов, что оказывает влияние на структуру и магнитные свойства литий-титановых ферритов. В сравнении с термическим спеканием образцы характеризуются минимальной эффективной константой магнитной анизотропии, наибольшим параметром кристаллической решётки и пониженным уровнем упругих напряжений.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: Международных конференциях "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах" (Томск, 2000г, 2002г., 2004г.); Международной научно-технической конференции «Измерение, контроль, информатизация» (Барнаул, 2001г.); Межнациональных совещаниях «Радиационная физика твёрдого тела» (Севастополь, 2001 г., 2003г., 2004г., 2005г.); Международных конференциях «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2001г., 2004г.); Всероссийской научно -технической конференции "Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика" (Красноярск, 2001г.); Международной научно-технической конференции «Межфазная релаксация в полиматериалах» (Москва, 2001г.); Всероссийской школе-семинаре молодых учённых «Современные проблемы и технологии» (Томск, 2001г.); Конференции молодых ученых «Современные проблемы радиационной физики твёрдого тела» (Томск, 2001г.); Международной конференции «Физика твёрдого тела» (Усть-Каменогорск, 2002г.); Международной научно-технической конференции «Тонкие пленки и слоистые материалы» (Москва, 2002г.); Всероссийской конференции молодых ученых ВНКСФ-9 «Материаловедение и физические методы исследования» (Красноярск, 2003г.); Всероссийской школе-семинаре «Радиационная физика и химия неорганических материалов» (Томск, 2003г.); Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2004г.); Всероссийской научно - технической конференции молодых учённых "Перспективные материалы: получение и технологии обработки" (Красноярск, 2004г.); Международной конференции «Физика электронных материалов» (Калуга, 2005г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 работ (3 статьи в центральных журналах, 24 тезисов докладов и публикаций в сборниках трудов конференций).

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 159 страницах и состоит из введения, пяти глав, основных результатов и списка используемой

литературы из 136 наименований. Диссертация содержит 39 рисунков и 11 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. Представлены данные о взаимосвязи обменных взаимодействий с фундаментальными магнитными характеристиками в шпинельных системах. Рассмотрены основные вопросы керамической технологии ферритов, включая вопрос о влиянии газовой среды спекания на свойства изделий. Определены недостатки традиционной технологии производства керамических материалов и описаны методы борьбы с этими недостатками. Рассмотрены технологические возможности использования мощных потоков ионизирующей радиации. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

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

Объектом исследования являлась Li – Ti – феррошпинель марки ЗСЧ18, синтезированная в промышленных условиях по керамической технологии из смеси оксидов и карбонатов состава (мас.%): Li_2CO_3 -11,2; TiO_2 -18,65; ZnO -7,6; MnCO_3 -2,74; Fe_2O_3 – 59,81. Образцы изготавливались односторонним холодным прессованием в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2 мм. Для измерений в импульсных магнитных полях применялись образцы в виде параллелепипедов $2 \times 2 \times 8$ мм³.

Спекание образцов осуществлялось в термическом (Т) и радиационно-термическом (РТ) режимах на воздухе в диапазоне температур (973 – 1373) К. Скорость охлаждения варьировалась от $V_{\text{охл}}=470$ град/мин при Т-спекании (закалка) до $V_{\text{охл}}=3.5$ град/мин (медленное охлаждение). Режим закалки осуществлялся путем сброса образцов из печи на холодную металлическую подложку при Т-спекании, или выключением электронного пучка при РТ-спекании.

Термическое спекание образцов производилось в лабораторной электропечи МПЛ-6. РТ-спекание осуществлялось облучением прессовок импульсным пучком электронов с энергией 2 МэВ на ускорителе ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск). Ток пучка в импульсе составлял 0,4 А, длительность импульса облучения - 500 мкс, частота следования импульсов - (5-50) Гц, скорость разогрева прессовок - $130^\circ\text{C}/\text{мин}$. Облучение проводилось в ячейке из легковесного шамота, показанной на рис. 1.

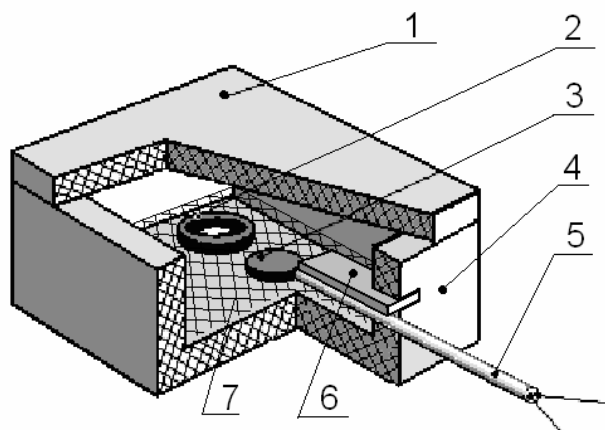


Рис. 1. Ячейка для спекания образцов.

- 1 – радиационно - прозрачный тепловой экран;
 2 – образец;
 3 – контрольный образец;
 4 – ячейка; 5 – термопара;
 6 – радиационный экран;
 7 – платиновая сетка.

Определение фазового состава и параметров кристаллической решетки исследуемых образцов проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 на $\text{Fe } k_{\alpha}$ -излучении. Использовалась геометрия съемки с фокусировкой по Бреггу-Брентано с монохроматором из пирогرافита на первичном пучке. Полученные рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса *Powder Cell 2.4*.

Для исследования магнитных фазовых переходов и измерения температуры Кюри совместно с Р.С. Шабардиным была предложена методика, основанная на принципе магнитных весов Фарадея и реализованная на канале DTG дериватографа Q-1500D.

Измерение намагниченности насыщения M_S и эффективного поля магнитной анизотропии H_A проводилось в мощных импульсных магнитных полях на магнитометре Н – 04 оригинальной конструкции. Определение поля анизотропии проводилось нахождением положения сингулярной точки на полевой зависимости намагниченности. Использование высокоскоростного АЦП (частота преобразования по одному каналу до 200 кГц) позволяет оценивать положение сингулярности с точностью не хуже 400 А/м. Погрешность определения намагниченности не более 1%. По значениям M_S и H_A определялась эффективная константа магнитной анизотропии $K_{\text{эф}}$ по формуле: $K_{\text{эф}} = 0.5 \cdot M_S \cdot H_A$.

Измерения температурных зависимостей электрической проводимости производились двухзондовым методом, позволяющим осуществлять локальный послойный анализ электропроводимости.

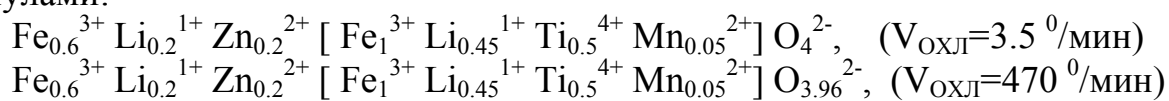
В третьей главе представлены результаты исследования влияния скорости охлаждения на свойства термически спеченной ферритовой керамики 3СЧ18. Преследовалась цель получения при термическом обжиге ферритов данных, необходимых для выделения и интерпретации радиационных эффектов. Кроме того, решалась задача получения доказательств взаимосвязи наблюдаемых изменений магнитных и структурных характеристик с процессами перезарядки ионов железа. Все образцы термически спекались при $T=1283 \text{ K}$ в атмосфере воздуха в течение $t=120 \text{ мин}$. Микроструктурные измерения показали,

что средний размер зерен керамики, спеченной в данном режиме, составляет ~18 мкм.

Использовались, в основном, два способа охлаждения: - медленное, со скоростью $V_{\text{охл}}=3,5$ град/мин и быстрое, или закалочное – со скоростью $V_{\text{охл}}=470$ град/мин. Предполагалось, что при закалке сохраняется структурное состояние феррита, сформированное на стадии изотермического обжига, тогда как после медленного охлаждения на структуру и магнитные свойства материала окажут влияние процессы низкотемпературного взаимодействия с окружающей воздушной атмосферой ($P_{\text{O}_2}=0.21$ атм).

Контролировались спектр температур Кюри T_C материала, намагниченность насыщения M_s , поле магнитной анизотропии H_A и температурные зависимости этих величин. Методами рентгеновской дифрактометрии определялись параметр кристаллической решетки, кислородный параметр, стехиометрия по кислороду и катионное распределение феррита. Изменения в содержании двухвалентных ионов железа оценивались по измерениям электропроводности керамических образцов.

Данные рентгеновской дифрактометрии спеченных ферритов показали, что в использованном интервале скоростей охлаждения образцы всегда представляет собой однофазную кубическую шпинель (пр.гр. $Fd3m$). Для граничных скоростей охлаждения состав и катионное распределение характеризуются формулами:



После медленного охлаждения параметр решетки шпинели составляет 8.367 Å. После закалки параметр решетки возрастает до 8.372 Å. Кислородный параметр, при этом, увеличивается от 0.382 до 0.386. Катионное распределение неизменно. Отмеченные изменения структурных параметров могут быть объяснены увеличением в процессе спекания концентрации катионов с большим ионным радиусом. При медленном охлаждении их количество уменьшается, в режиме закалки - сохраняется. Учитывая наличие дефицита по кислороду в закаленных образцах, можно предположить, что образование катионов большего радиуса в процессе изотермического обжига обусловлено изменением зарядового состояния катионов переменной валентности – ионов железа. Поскольку радиус ионов Fe^{3+} составляет 0,67 Å, а у ионов Fe^{2+} - 0,83 Å, то частичная замена относительно небольших ионов Fe^{3+} более крупными ионами Fe^{2+} приводит к увеличению параметра решетки и кислородного параметра. При медленном охлаждении с понижением температуры феррит, вероятно, проходит стадию окисления. В результате окисления резко уменьшается содержание ионов Fe^{2+} и, соответственно, снижаются кислородный параметр и параметр решетки шпинели.

Рассматривая феррошпинель, содержащую ионы Fe^{2+} как твердый раствор магнетита в шпинели, по правилу Вегарда было рассчитано относительное

содержание ионов Fe^{2+} в закаленных образцах. Полагая, что в медленно охлажденных образцах магнетит отсутствует и принимая для магнетита параметр решетки $a=8.384 \text{ \AA}$ (№28-664, JCPDS), а для шпинели 3СЧ18 $a=8.367 \text{ \AA}$ было показано, что относительная концентрация ионов Fe^{2+} составляет $C_T \sim 10\%$. Чтобы обеспечить изменение заряда такого количества катионов железа должно улечься $\sim 5\%$ атомов кислорода. Этот результат хорошо согласуется с наблюдаемым отклонением от стехиометрического содержания кислорода в закаленных образцах.

Правомерность предложенной интерпретации подтверждается результатами магнитных измерений. Известно, что в отличие от большинства ферритов, имеющих отрицательную константу магнитострикции λ_s , магнетит имеет положительную константу λ_s . Вследствие этого, в рамках одноионной модели при накоплении ионов Fe^{2+} результирующая константа магнитострикции твердого раствора будет уменьшаться. В свою очередь, это приведет к снижению магнитоупругого компонента эффективной константы магнитной анизотропии $K_{\text{эф}}$, которая может быть представлена в виде: $K_{\text{эф}}=K_1+\lambda_s\sigma$, где K_1 - кристаллографическая магнитная анизотропия; λ_s -константа магнитострикции; σ - величина упругих напряжений. Одновременно произойдет увеличение кристаллографической анизотропии K_1 , поскольку ионы Fe^{2+} имеют большую энергию спин-орбитального взаимодействия (из-за ненулевого орбитального момента), чем ионы Fe^{3+} .

Измерения температурных зависимостей поля анизотропии и намагниченности насыщения в импульсных магнитных полях с $H_{\text{max}}=3.5 \text{ кЭ}$ обнаружили понижение поля анизотропии H_A в закаленных образцах (рис.2). При этом величина намагниченности насыщения M_s не зависит от скорости охлаждения (рис.3). После экстраполяции M_s и H_A к нулевой температуре были вычислены значения $K_{\text{эф}}(0)$, равные $7.1 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$ ($V_{\text{ОХЛ}}=3,5 \text{ град/мин}$) и $6.7 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$ ($V_{\text{ОХЛ}}=470 \text{ град/мин}$). Для экстраполяции использовались степенные функции вида $F = F(0) \cdot [1-T/T_c]^\delta$, полученные в работе для приближенного описания зависимостей $H_A(T)$ и $M_s(T)$. Понижение $K_{\text{эф}}(0)$ при закаливании спеченных образцов, свидетельствует о том, что снижение ее магнитоупругой составляющей при введении ионов Fe^{2+} превосходит приращение кристаллографического компонента магнитной анизотропии.

На настоящему времени твердо установлено, что электроны, локализованные на ионах Fe^{2+} являются основными носителями электрического тока в ферритах. Поэтому повышение концентрации ионов Fe^{2+} должно сопровождаться увеличением электропроводности ферритов. Это обстоятельство способствовало привлечь электрические измерения для контроля за изменениями в содержании двухзарядового железа в ферритах. Были выполнены измерения температурных зависимостей электропроводности спеченных ферритов 3СЧ18. Используя послойную шлифовку были установлены электрические характеристики материала на различном удалении от внешней поверхности образцов. Данные по

Рис. 2. Зависимость поля анизотропии от температуры термически спеченных ферритов.

1- $V_{\text{ОХЛ}}=3,5 \text{ град/мин}$; 2- $V_{\text{ОХЛ}}=470 \text{ град/мин}$

Рис. 4. Распределение энергии активации проводимости по глубине образцов:

1- $V_{\text{ОХЛ}}=3,5 \text{ град/мин}$; 2,3- $V_{\text{ОХЛ}}=470 \text{ град/мин}$.

важнейшей характеристике электропереноса – энергии активации проводимости – приведены на рис.4. Известно, что в поликристаллических ферритах существует обратная корреляция между величиной проводимости и энергией активации электропереноса, обусловленная спецификой образования зернограницных барьеров для электронных перескоков (модель высокоомных прослоек и низкоомных зерен). Поэтому представленные на рис.4 данные свидетельствуют о том, что в закаленных образцах объем феррита на глубинах более 50 мкм является существенно низкоомным (кривая 2). После медленного охлаждения высота зернограницных барьеров резко возрастает (кривая 1), а проводимость образцов значительно уменьшается. Причем различие в проводимости поверхностных и глубинных слоев крайне незначительно. Если частично сошлифованный образец вновь нагреть до температуры 970 К, выдержать 15 мин и затем резко охладить, то монотонный ход кривой 1 нарушится. Кривая 3 на рис.4 показывает распределение энергий активации проводимости после проведения такой процедуры. Наблюдаемое понижение энергии активации доказывает, что уже при 970 К отжиг феррита инициирует процесс его восстановления, хотя и с меньшей эффективностью, чем при температуре спекания.

Таким образом, данные по электропроводности доказывают восстановительный характер обжига ферритов в атмосфере воздуха в интервале температур 970 К-1280 К. Степень достигнутого восстановления сохраняется при закалке образцов и не сохраняется при медленном охлаждении со скоростью 3.5 град/мин. Очевидно, что отмеченные выше различия в структурных и магнитных параметрах быстро и медленно охлажденных образцов действительно обусловлены различным содержанием в них двухзарядных ионов железа.

Изменение зарядового состояния магнитоактивных катионов в ферритах сопровождается изменением их спинового момента. В свою очередь, от спина катионов зависит величина межподрешеточного обменного взаимодействия, определяющего температуру Кюри материала. Переходу $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ соответствует уменьшение спинового момента ионов железа. Поэтому в образцах, содержащих ионы Fe^{2+} следует ожидать понижения температуры Кюри. Для исследования этого вопроса была разработана методика, основанная на принципе магнитных весов Фарадея и реализованная на канале DTG дериватографа Q-1500D. Эксперименты, выполненные на модельных ферритовых образцах с включениями частиц оксида

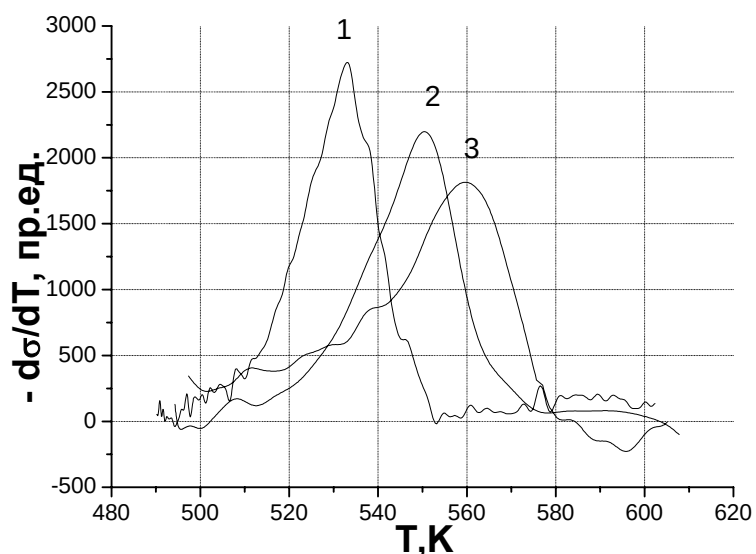


Рис. 5. Температурные зависимости производной удельной намагниченности для различных скоростей охлаждения:

1– $V_{\text{охл}}=470$ град/мин; 2– $V_{\text{охл}}=37$ град/мин;

3– $V_{\text{охл}}=3,5$ град/мин.

алюминия показали, что предложенный метод позволяет обнаруживать рентгенонеразличимые количества включений.

Выполненные по данной методике измерения температурных зависимостей производной намагниченности $\partial\sigma/\partial T$ в интервале температур, включающем точку Кюри приведены на рис.5. Положение максимума кривых определяет температуру Кюри T_c основной магнитной фазы феррита, а сам вид кривых характеризует магнитную гомогенность материала. Медленно охлажденным ферритам характерен сложный состав магнитных фаз с максимальной температурой Кюри $T_c=560$ К. Закалка упрощает структуру кривых и смещает доминирующий пик температурной зависимости $\partial\sigma/\partial T$ в область низких температур вплоть до значения $T_c=530$ К при $V_{охл}=470$ град/мин.

Интервал температур, в котором осуществляется окисление материала установлен нами в результате следующего эксперимента. Спеченный и медленно охлажденный образец нагревался до температуры 1170 К, выдерживался при этой температуре 5 мин и затем медленно охлаждался до температуры закаливания, после чего резко охлаждался до комнатной температуры. После измерения зависимости $\partial\sigma/\partial T$ образец снова нагревался до 1170 К и после такой же выдержки медленно охлаждался до другой, более высокой температуры, с которой вновь закаливался. Такие условия отжига обеспечивали отсутствие накопления закалочных эффектов от предыдущих отжигов. Результаты эксперимента приведены на рис.6. Видно, что температурное положение T_c начинает смещаться в низкотемпературную область при температурах ~ 770 К и при температурах выше 970 К стабилизируется на постоянном уровне, характерном для закаленных сразу после спекания образцов. Эти данные свидетельствуют о том, что переход от восстановления к окислению феррита 3СЧ18 осуществляется при температуре ~ 970 К. При температурах ниже 700 К в силу заторможенности диффузионных процессов окисление феррита прекращается.

Представленные результаты единым образом могут быть объяснены в рамках следующего механизма процессов взаимодействия феррита 3СЧ18 с окружающей атмосферой при спекании и охлаждении образцов.

При температуре изотермического обжига (1283 К) упругость диссоциации феррита превышает парциальное давление кислорода в окружающей атмосфере. В таких условиях происходит потеря кислорода и понижается заряд ка-

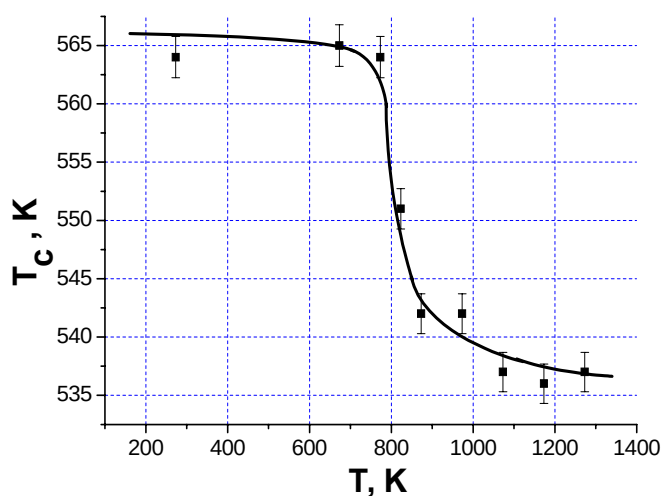


Рис. 6. Зависимость положения максимума функции $d\sigma/dT$ от температуры закаливания.

тионов. Поэтому по завершении спекания в образцах присутствуют двухвалентные ионы железа. Резкое охлаждение сохраняет это состояние феррита, которому соответствует температура Кюри ~ 530 К.

При медленном охлаждении и постоянном парциальном давлении кислорода упругость диссоциации снижается и при определенной температуре наступает равновесие. Температуру равновесия между упругостью диссоциации феррита и парциальным давлением атмосферного кислорода можно оценить по данным рис. 6 величиной ~ 970 К. Дальнейшее понижение температуры смещает реакцию взаимодействия феррита с кислородом воздуха в направлении окисления феррита. Температуру максимальной скорости окисления можно оценить величиной 800 К. При окислении феррита происходит присоединение кислорода и возрастание валентности катионов. Поскольку основными магнитоактивными катионами в феррите $3\text{C}418$ являются ионы железа, то с учетом структуры их электронной оболочки переходам $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ соответствуют изменения спинового магнитного момента катионов $4\mu_B \rightarrow 5\mu_B$ (μ_B – магнетон Бора). В свою очередь, повышение спина катионов приведет к росту температуры Кюри вплоть до значения 560 К. При температурах ниже 700 К в силу диффузионных затруднений процесс окисления тормозится и рост температуры Кюри прекращается.

В силу диффузионного характера взаимодействия с кислородом атмосферы степень окисления феррита на разных глубинах будет разной. При резком охлаждении в объеме образцов доминирует фаза, сформированная в процессе изотермического обжига при спекании и имеющая пониженную температуру Кюри ~ 530 К. Окисление материала в режиме закалки успевает проходить только в приповерхностных слоях толщиной ~ 50 мкм (рис.4).

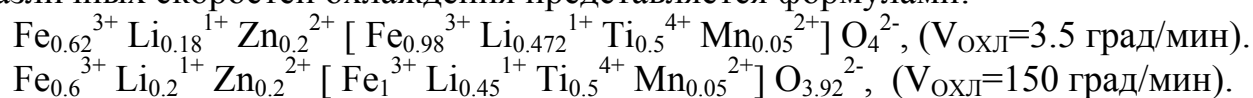
Таким образом, при медленном охлаждении, в результате диффузионного взаимодействия с кислородом воздушной атмосферы, происходит «расслоение» фаз из-за различной активности окислительно-восстановительных процессов в наружных и глубинных слоях образца. Поэтому в относительно слабо прореагировавших глубинных слоях сохраняются остатки восстановленной при спекании фазы, которые и обуславливают наличие относительно небольшого пика на низкотемпературном склоне основного максимума температурной зависимости $\partial\sigma/\partial T$.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния скорости охлаждения на структуру и магнитные характеристики радиационно-термически спечённых ферритов литиевой системы.

Скорость разогрева, температура и длительность изотермического обжига при РТ спекании были идентичны, использовавшимся при термическом спекании и составляли: $T_{\text{сп}}=1283\text{K}$, $t_{\text{сп}}=120$ мин. Режим быстрого охлаждения реализовывался при средней скорости $V_{\text{охл}}=150$ град/мин. и достигался выключением электронного пучка. Скорость медленного охлаждения регулировалась частотой подачи импульсов облучения и равнялась скорости медленного охлажде-

ния при термическом (Т) спекании, т.е. 3.5 град/мин. Следовательно, при РТ спекании образец при медленном охлаждении находится под воздействием электронного пучка. При закалке условия охлаждения для Т и РТ спеченных образцов были одинаковыми.

Рентгенофазовый анализ РТ спеченных ферритов показал, что их фазовый состав идентичен составу ТС ферритов и не зависит от скорости охлаждения. Кристаллическая структура представляет собой однофазную кубическую шпинель (пр.гр. Fd3m). Катионное распределение в РТ спеченных ферритах для различных скоростей охлаждения представляется формулами:



Для медленно охлажденных РТ спеченных ферритов увеличивается степень обращенности за счет дополнительного перехода части катионов лития из тетраэдрических в октаэдрические позиции и перехода соответствующего количества катионов железа в тетраэдрические узлы катионной подрешетки. Причиной изменения степени обращенности, по-видимому, является воздействие электронного пучка на стадии медленного охлаждения. Для образцов, охлажденных в пучке ускоренных электронов характерно, также, повышение температуры Кюри до 585 К, тогда как после термического обжига она составляет 560 К (рис.7). Эти два явления взаимосвязаны, так как оба обусловлены усилением межподрешеточного обменного взаимодействия из-за увеличения заселенности тетраэдрической подрешетки катионами железа.

Измерения электрофизических и магнитных характеристик, а так же структурных параметров РТ спеченных ферритов, аналогичные измерениям, описанным в главе 3, обнаружили такие же качественные закономерности, как и при термическом спекании. Количественные различия отражены в табл. 1.

Таблица 1.

Структурные и магнитные характеристики Т и РТ спеченных ферритов
($T_{\text{сп}}=1280 \text{ К}$, $\tau=120 \text{ мин}$).

Режим охлаждения	Вид спек.	T_C , К	E_a , эВ ($x=250$ мкм)	$K_{\text{эф}}(0) \cdot 10^{-4}$, эрг/см ³	a , Å	L , нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$	$\frac{\text{Fe(B)}}{\text{Fe(A)}}$	δ
$V_{\text{охл}}=3.5^0/\text{мин}$	Т	560	0.69	7.1	8.367	45	0.7	1.67	0

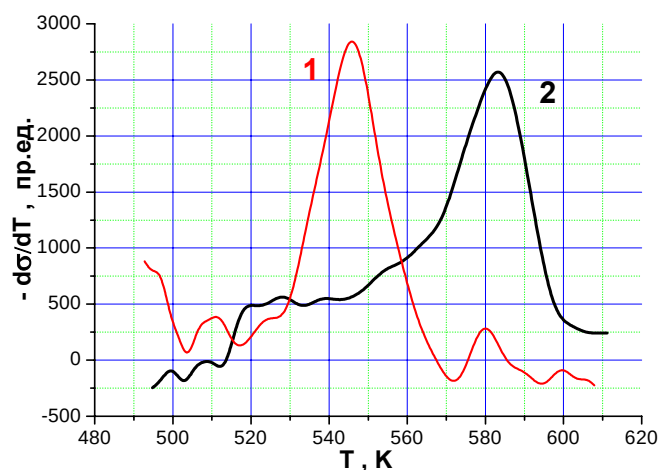


Рис. 7. Температурные зависимости производной удельной намагниченности для скоростей охлаждения:

- 1— $V_{\text{ОХЛ}}=150$ град/мин;
2— $V_{\text{ОХЛ}}=3,5$ град/мин.

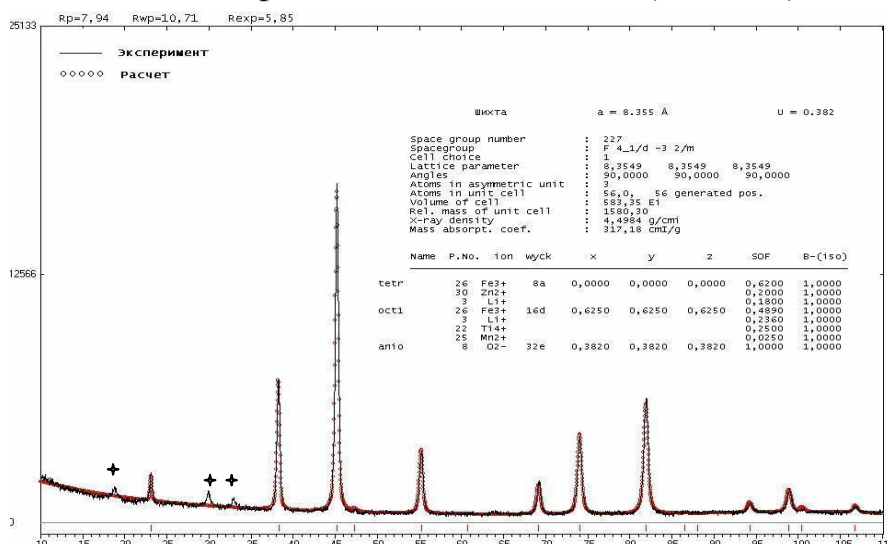
	РТ	585	0.54	6.45	8.369	57	1.3	1.58	0
$V_{\text{охл}}=150^0/\text{мин}$	Т	530	0.40	6.7	8.372	50	1.2	1.67	-0.04
	РТ	543	0.36	6.25	8.375	49	0.9	1.67	-0.08

Следовательно при радиационно-термическом спекании ферритов 3СЧ18 в условиях интенсивного электронного облучения природа процессов, ответственных за влияние скорости охлаждения на электрофизические и магнитные параметры такая же, как и при термическом спекании.

Из данных табл.1 следует, что в условиях РТ спекания достигаются наиболее низкие значения $K_{\text{эф}}$, обусловленные большей эффективностью протекания реакции восстановления феррита при изотермическом РТ обжиге. Отклонение от стехиометрии РТ спеченных ферритов и увеличение параметра кристаллической решетки шпинели также свидетельствуют о большей эффективности накопления ионов Fe^{2+} в изотермическом режиме РТ обжига. По параметру решетки закаленных РТ спеченных образцов, применяя правило Вегарда для твердого раствора магнетита в шпинели, был вычислен относительный прирост концентрации ионов Fe^{2+} , который оказался равным 15%. Такое возрастание концентрации двухзарядных ионов железа хорошо согласуется с наблюдаемым отклонением от стехиометрического содержания кислорода. Таким образом, эффективность восстановления феррита при РТ спекании на 50% больше, чем при термическом обжиге.

В пятой главе представлены результаты исследования кинетических и температурных закономерностей изменения структурных и магнитных характеристик феррита 3СЧ18 при термическом и радиационно-термическом способах обжига. Скорость охлаждения составляла 150 град/мин. Температуры изотермического обжига 970, 1070 и 1270 К позволяли достигать отличающиеся друг от друга состояния компактированного ферритового порошка. Обжиг при 970 К оставляет прессовку рыхлой. При 1070 К прессовка уплотняется, но припекание практически отсутствует. При 1270 К формируется сетка межзеренных границ и прессовка после обжига превращается в керамику.

Рентгенофазовый анализ исходной шихты показал, что наблюдаемый набор рефлексов соответствует суперпозиции отражений от шпинельной фазы и от побочных включений гамма - модификации оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ PDF 25-1402). Расчет дифрактограммы показал, что относительное содержание магнетитовой фазы в шихте составляет $\sim 27\%$ (рис.8). Параметр кристаллической решетки шпинельной фазы и величина микроде-



формаций приведены в табл.2. На рис.9 приведены кинетические зависимости содержания магемитовой фазы в образцах, обжигаемых при 970 К. Действие электронного пучка интенсифицирует рас-

Таблица 2.

Структурные параметры изохронно спечённых ферритов ($\tau=60$ мин).

$T_{\text{обж}}, \text{ К}$	$a, \text{ \AA}$		$\Delta d/d \cdot 10^3$	
	Т	РТ	Т	РТ
Шихта	8.355		1.7	
970	8.360	8.361	1.1	0.7
1070	8.364	8.365	0.7	0.5
1270	8.370	8.372	0.8	0.4

творение магемитовой фазы, что сопровождается ростом параметра кристаллической решетки и снижением уровня упругих напряжений (рис.10). Аналогичный вид имеют кинетические кривые при более высоких температурах обжига с таким же проявлением радиационного эффекта. Однако при этих температурах даже на начальных стадиях изотермического обжига рентгеновских отражений магемитовой фазы не наблюдалось. Влияние длительности

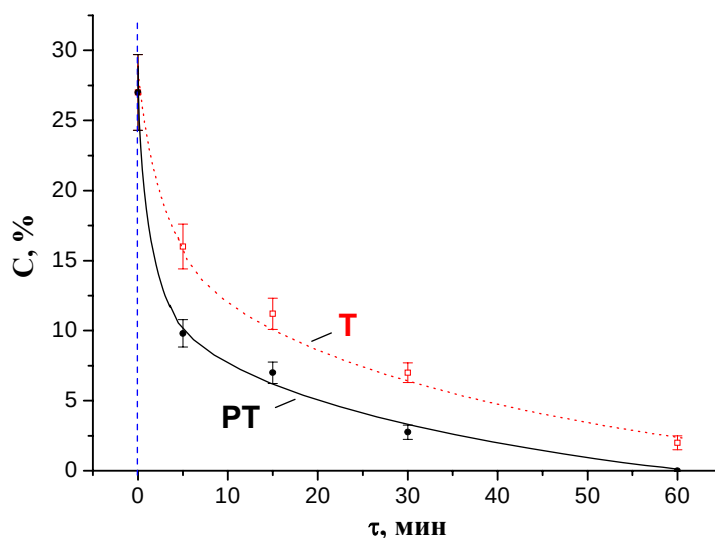


Рис.9 Кинетики растворения магемитовой фазы в феррошпинели при $T_{\text{отж}}=970 \text{ К}$.

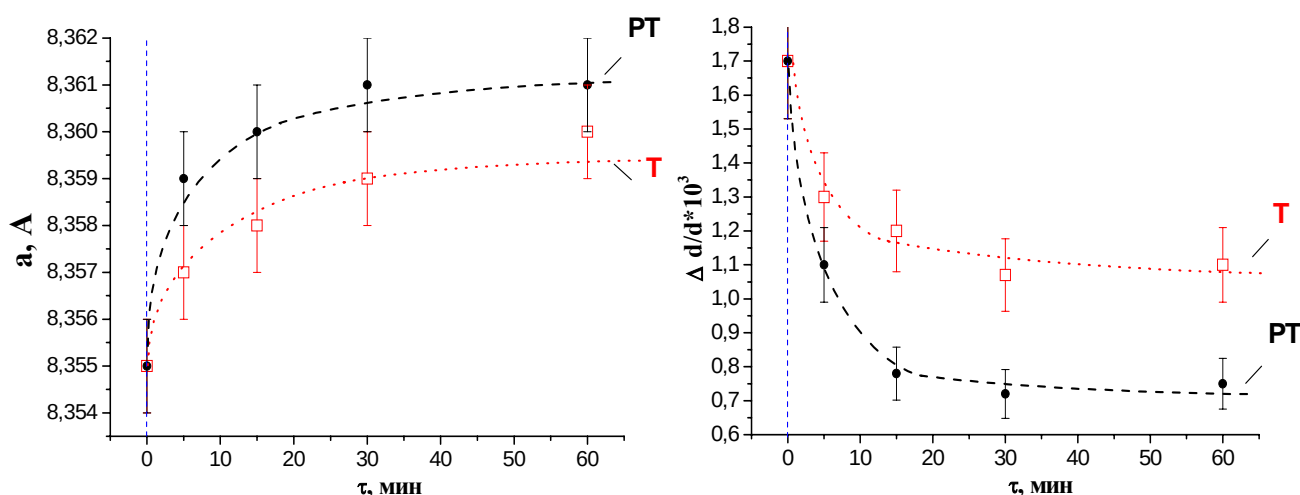


Рис.10. Кинетические зависимости изменения параметра решетки a и величины упругих напряжений $\Delta d/d$ шпинельной фазы при $T_{\text{отж}}=970 \text{ К}$.

обжига на изменения параметра решетки и микродеформаций осуществляются на начальных стадиях спекания образцов, что указывает на существенную роль

кислородного обмена между ферритом и воздушной атмосферой. Это объясняется тем, что преобразование высококислородного магемита в более низкоокислородную шпинель требует удаления избыточного кислорода.

Измерения магнитных характеристик обнаружили понижение эффективной константы магнитной анизотропии при всех температурах РТ обжига, что свидетельствует о восстановительном характере обжига в воздушной атмосфере в исследованном интервале температур и о радиационной стимуляции данного процесса. Влияние температуры в изохронном режиме обжига (60 мин) на параметр решетки шпинели и упругие микродеформации демонстрируют данные табл.2, а на рис.11 показаны температурные зависимости $K_{ЭФ}$.

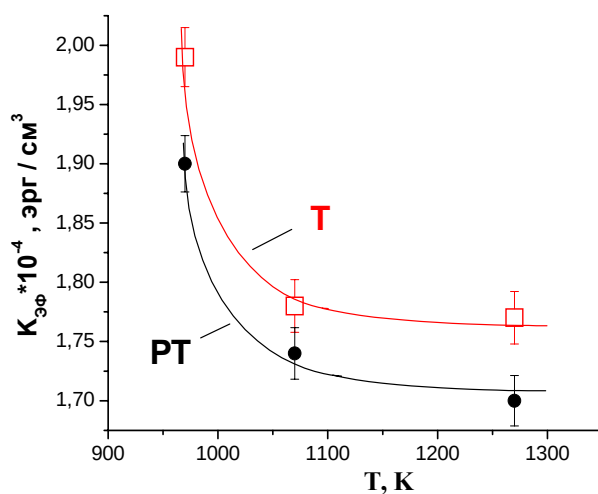


Рис. 11. Зависимости $K_{ЭФ}$ от температуры изотермического обжига.

Для выяснения вопроса обусловлены ли наблюдаемые радиационные эффекты возбуждением электронной подсистемы феррита или определенную роль играют высокоэнергетические упругие соударения электронов с ядрами кристаллообразующих ионов проведены исследования структуры и фазового состава спеченных ферритов, облученных интенсивными импульсными пучками электронов подпороговых энергий ($E=15$ кэВ, $J=20$ А/см², $\tau=50$ мкс). Было установлено, что после воздействия электронных импульсов фазовый состав феррита не изменяется. Наблюдается возрастание параметра решетки, увеличение дефицита по кислороду и рост упругих микродеформаций. С увеличением числа подаваемых импульсов наблюдаемые изменения параметров возрастали. Таким образом, высокоэнергетические упругие соударения электронов с ионами не являются существенным фактором в наблюдаемых радиационных эффектах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана оригинальная методика анализа магнитной однородности ферритов, основанная на принципе магнитных весов Фарадея и реализованная на канале DTG дериватографа Q-1500D. В сравнении с рентгеновскими методами предложенная методика характеризуется повышенной чувствительностью к фазовым включениям.
2. Выполнены детальные исследования кинетических и температурных закономерностей изменения основных структурных и магнитных характеристик литиевых феррошпинелей при термическом и радиационно-термическом режимах обжига. Показано, что параметры кристаллической структуры и магнитные свойства спеченной в воздушной среде литий - титановой ферритовой керамики определяются содержанием двухзарядных ионов железа,

концентрация которых лимитируется скоростью охлаждения и видом спекания.

3. Установлено, что при обжиге в воздушной атмосфере ($P_{O_2}=0.21$ атм.) в интервале температур (970-1280) К происходит восстановление литий-титановых ферритов. При температурах 970 - 700 К обжиг на воздухе окисляет восстановленные ферриты. В исследованном температурном диапазоне окислительно – восстановительные процессы протекают в пределах устойчивости шпинельной фазы.
4. Экспериментально показано, что радиационно-термический разогрев интенсифицирует процессы фазовой гомогенизации литий-титановых ферритовых порошков. Данный эффект выражается в виде ускоренного растворения магнетитовой фазы, увеличения параметра решетки феррошпинели и снижения величины относительных микродеформаций.
5. Изучено влияние электронного облучения на формирование магнитных характеристик при охлаждении радиационно – термически спеченных ферритов литиевой системы. При охлаждении в условиях электронного облучения достигается максимальная температура Кюри (585 К) и возрастает степень обращенности феррита. Эти два взаимосвязанных явления объясняются усилением обменного межподрешеточного взаимодействия из-за повышения заселенности тетраэдрической подрешетки катионами железа.
6. Радиационно-термическое воздействие ускоряет протекание восстановительных процессов, что оказывает влияние на структуру и магнитные свойства литий-титановых ферритов. В сравнении с термическим спеканием образцы характеризуются минимальной эффективной константой магнитной анизотропии, наибольшим параметром кристаллической решётки и пониженным уровнем упругих напряжений.
7. Предложен механизм радиационной интенсификации процесса восстановления феррита при радиационно-термическом спекании. В его основе лежат представления о снижении активационных барьеров для диффузионной миграции многозарядных ионов (Fe^{3+} , O^{2-}) за счет динамического понижения их заряда в процессе релаксации электронных возбуждений, генерируемых электронным пучком.
8. Показано, что основным фактором радиационной стимуляции процесса восстановления феррита является интенсивность облучения. Энергия электронов определяет топографию радиационного воздействия на материал.

Основные публикации по теме диссертации:

- 1 Суржигов А.П., Усманов Р.У. Рентгеновская дифрактометрия ферритов, спечённых в поле мощного электронного облучения // Сб. статей 2-ой школы-семинара молодых учёных «Современные проблемы физики и технологии» - Томск: СФТИ, 2001. С. 226-230.

- 2 Гынгазов С.А., Чернявский А.В., Лысенко Е.Н., Усманов Р.У. и др. Измерение температуры объекта при реализации радиационно-термических технологий // Материалы 2-ой Международной научно-технической конференции «Измерение, контроль, информатизация» - Барнаул, 2001. - С. 67-68.
- 3 Суржиков А.П., Притулов А.М, Шабардин Р.С., Усманов Р.У. Влияние условий отжига на структуру литий - титановых ферритов // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика»- Красноярск: ГАЦМиЗ, 2001. - Вып.7 - С. 32-34.
- 4 Суржиков А.П., Притулов А.М, Шабардин Р.С., Усманов Р.У. Морфология и фазовый состав литий–титановых ферритов, спечённых в пучке ускоренных электронов // Труды XI межнационального совещания «Радиационная физика твёрдого тела» - Севастополь, 2001. - С 312-316.
- 5 Суржиков А.П., Притулов А.М, Шабардин Р.С., Усманов Р.У. Структура литий - титановых ферритов, спечённых в условиях радиационно-термического воздействия пучком ускоренных электронов // Тез. докл. 8-ой Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» - Кемерово: КемГУ, 2001. - С. 106-108.
- 6 Суржиков А.П., Притулов А.М, Шабардин Р.С., Усманов Р.У. и др. Электронно-микроскопическое исследование морфологии и фазового состава литий-титановых ферритов // Известия ВУЗов. Физика. – 2001. - Вып.4. - С. 74-76.
- 7 Притулов А.М., Усманов Р.У., Шабардин Р.С. Деградация фазовых включений в ферритах, облучаемых мощным электронным пучком // Межфазная релаксация в полиматериалах: Материалы Международной научно-технической конференции «Межфазная релаксация в полиматериалах» - Москва, 2001. - С. 297-298.
- 8 Шабардин Р.С., Усманов Р.У. Радиационная гомогенизация ферритов в поле мощного электронного пучка // Сб. статей школы-конференции молодых ученых «Современные проблемы радиационной физики твёрдого тела» - Томск, 2001.- С. 292-293.
- 9 Суржиков А.П., Притулов А.М, Усманов Р.У., Шабардин Р.С. Структурные изменения в поверхностных слоях спечённых // Материалы VII Международной конференции «Физика твёрдого тела» - Усть-Каменогорск: ВКГУ, 2002. - С. 236.
- 10 Суржиков А.П., Притулов А.М, Мойзес Б.Б., Усманов Р.У. и др. Структурные изменения в ферритах, спечённых при непрерывном электронном облучении // Труды III Международной конференции «Радиационно - термические эффекты и процессы в неорганических материалах» – Томск: ТПУ, 2002. - С. 268-271.

- 11 Притулов А.М, Мойзес Б.Б., Шабардин Р.С., Усманов Р.У. Гомогенизация фазового состава ферритов при непрерывном электронном облучении // Материалы Международной научно-технической конференции «Тонкие пленки и слоистые материалы» – Москва: МИРЭА, 2002. - С. 255-257.
- 12 Суржиков А.П., Усманов Р.У., Шабардин Р.С., Пронота Н.В. Влияние импульсного электронного облучения на поверхностные слои ферритовой керамики // Труды XIII Международного совещания «Радиационная физика твердого тела» - Севастополь, 2003. - С. 409-411.
- 13 Суржиков А.П., Притулов А.М., Шабардина Н.В., Усманов Р.У. и др. Радиационно-термический синтез литиевого феррита // Труды XIV Международного совещания «Радиационная физика твёрдого тела» - Севастополь, 2004. - С. 401-403.
- 14 Усманов Р.У., Шабардин Р.С. Рентгенографические исследования поверхностных слоёв ферритовой керамики, облучённой импульсным электронным пучком // Доклады IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» – Кемерово, 2004. - С. 83-84.
- 15 Усманов Р.У. Рентгенографические исследования однородности ферритовой керамики, изготовленной в поле электронного облучения // Сб. материалов Всероссийской научно-технической конференции молодых учённых «Перспективные материалы: получение и технологии обработки», Красноярск, 2004. - С. 67-68.
- 16 Суржиков А.П., Притулов А.М., Шабардина Н.В., Усманов Р.У. и др. Зависимость интенсивности радиационно-термического синтеза литиевого феррита от температуры облучения // Известия ВУЗов. Физика. – 2005.– Вып. 2. – С. 70-73.
- 17 Surzhikov A.P., Pritulov A.M., Shabardina N.V., Usmanov R.U. Kinetiks of LiFe5O8 formation under radiation-thermal conditions // «Phisics of electronic materials» 2nd International Conference Proceedings, Kaluga, Russia - 2005, V. 2. - P. 33-35.
- 18 Суржиков А.П., Коваль Н.Н., Франгульян Т.С., Усманов Р.У. и др. Действие интенсивного импульсного пучка низкоэнергетических электронов на оксидную керамику // Труды XV Международного совещания «Радиационная физика твёрдого тела» - Севастополь, 2005. - С. 284-289.
- 19 Усманов Р.У. Влияние включений оксида алюминия на магнитный фазовый переход в ферритовой керамики 3СЧ18 // Известия ТПУ -2005. – Т. 308. - №. 5. – С. 27-29.