

УДК 537.31

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ВИСМУТА НА СТРУКТУРУ,
ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ
ЛИТИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА© 2024 г. С. А. Николаева^а, Ю. С. Елькина^{а, *}, Е. Н. Лысенко^а, Е. В. Николаев^а,
В. А. Власов^а^а Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: ysm7@tpu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 14.01.2024 г.

Исследованы структурные, электрические и магнитные свойства литий-цинкового феррита состава $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ с оксидом висмута в количестве 1 и 2 вес. %, изготовленного по керамической технологии. Показано, что добавление Bi_2O_3 перед спеканием образцов оказывает влияние на структурные, электрические и магнитные свойства феррита. Наблюдается значительное повышение плотности от 4.47 до 4.65 г/см³ и снижение пористости от 4.8 до 2.3% при увеличении концентрации оксида висмута до 2 вес. %. Образцы, содержащие Bi_2O_3 , обладают более высоким удельным электросопротивлением по сравнению с литий-цинковым ферритом без добавки. Удельная намагниченность насыщения с введением оксида висмута уменьшается от 70.55 до 54.76 Гс·см³/г. При этом температура Кюри изменяется незначительно. Установлено, что концентрация Bi_2O_3 в размере 1 вес. % приводит к оптимальному сочетанию макроскопических свойств феррита.

Ключевые слова: литий-цинковый феррит, добавка Bi_2O_3 , электросопротивление, намагниченность, температура Кюри

DOI: 10.31857/S0015323024040092, **EDN:** WQNAJL

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается рост интереса к ферритам со структурой шпинели различного состава, обусловленный их широким практическим применением и развитием технологий получения. Феррит $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, исследуемый в данной статье, в большинстве случаев применяется в высокочастотных электронных устройствах, таких как радиопоглотители, циркуляторы, фазовращатели [1–5]. Применение данного магнитомягкого феррита обусловлено высокими значениями удельного электросопротивления, намагниченности насыщения, магнитной проницаемости и температуры Кюри [6–10].

Одним из самых распространенных способов получения таких ферритов является твердофазное спекание. Основным недостатком данной технологии является применение высоких температур, используемых для достижения высокой степени уплотнения ферритовых изделий. Использование температур выше 1150°C [11, 12], хоть и обеспечивает высокие значения плотно-

сти феррита, одновременно вызывает нарушения стехиометрии из-за улетучивания лития во время спекания [13]. Испарение Li может привести к увеличению тангенса угла диэлектрических потерь, снижению механической прочности, изменению электрических и магнитных свойств [14]. В связи с этим активно ведутся работы, направленные на снижение температуры спекания ферритов, содержащих легколетучие компоненты. Снижение температуры спекания можно добиться путем введения добавки Bi_2O_3 , которая способствует уплотнению ферритов за счет образования жидкой фазы в процессе спекания из-за ее относительно низкой температуры плавления (~820°C) [15]. Как показано в работах [16, 17], введение малых добавок Bi_2O_3 (до 2 вес. %) способствует повышению плотности и снижению пористости ферритов. Также известно, что вследствие модификации структуры может происходить изменение магнитных свойств многокомпонентной ферритовой керамики [18–21]. При этом исследований влияния оксида висмута на структурные, электрические

и магнитные свойства литий-цинкового феррита рассматриваемого состава весьма мало.

Таким образом, цель данной работы заключается в получении плотного феррита химического состава $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ (LiZn-феррит) за счет введения Bi_2O_3 в количестве 1 и 2 вес. % и исследования его электрических и магнитных свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изготовление LiZn-феррита с добавкой Bi_2O_3 в количестве 1 и 2 вес. % проводили по керамической технологии. При получении феррита $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ использовали предварительно высушенные и взвешенные исходные компоненты: Fe_2O_3 (86.05 вес. %), Li_2CO_3 (6.64 вес. %), ZnO (7.31 вес. %). Данные оксиды были перемешаны в шаровой мельнице Retsch Emax с частотой вращения барабанов 1000 об/мин в течение 60 мин, а затем синтезированы в лабораторной печи 4 ч при температуре 900°C. Полученный синтезированный порошок разделили на три равные части. Порошок из первой партии был спечен без добавки (образец N1). Ко второй и третьей части порошка был добавлен Bi_2O_3 в количестве 1 и 2 вес. %, соответственно (образцы N2 и N3). Тщательное перемешивание Bi_2O_3 с ферритовым порошком осуществляли в шаровой мельнице с частотой вращения барабанов 300 об/мин в течение 60 мин. Затем порошок формовали в виде таблеток диаметром 9 мм и высотой ~2.5 мм на гидравлическом прессе ПГр-10 при постоянной нагрузке 1.3 тонны. Полученные прессовки спекали 2 ч при температуре 1100°C.

Фазовый состав полученных образцов был исследован рентгенофазовым методом на дифрактометре ARL X'TRA. В качестве источника рентгеновского излучения использована рентгеновская трубка с медным анодом. Измерения дифрактограмм осуществляли в диапазоне углов: $2\theta = 10^\circ - 140^\circ$ со скоростью сканирования $0.02^\circ/\text{с}$. Оценку микроструктуры спеченных ферритов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM-3000. Средний размер зерна определяли методом секущих прямых, плотность и пористость образцов – методом гидростатического

взвешивания. Измерение электросопротивления LiZn феррита выполнено двухзондовым методом сопротивления растекания [22]. Исследование характеристик удельной намагниченности насыщения проведено на автоматизированном комплексе магнитометр Н04. Максимальная величина внешнего импульсного магнитного поля, создаваемая магнитометром, составила 7.3 кЭ. Температура Кюри образцов определена методом термогравиметрического (ТГ) анализа на термическом анализаторе STA 449C Jupiter с приложением внешнего магнитного поля. Для этого на измерительную ячейку прибора крепили постоянные магниты, которые создавали вблизи образцов магнитное поле ~5 Э. Измерения проводили на воздухе при нагреве образцов до температуры 800°C со скоростью 50°C/мин. В процессе нагрева была получена зависимость изменения веса образца от температуры (ТГ кривая). По данным ТГ измерений была рассчитана дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ), что позволило определить температуру Кюри образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Рентгенограммы образцов спеченного феррита $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ с разным содержанием Bi_2O_3 представлены на рис. 1. Структура шпинели является основной фазой для всех образцов независимо от концентрации добавки. У образца N3 в интервале $2\theta = 26^\circ - 28^\circ$ можно увидеть едва различимое увеличение фона, связанное с наличием аморфной фазы. Согласно [23, 24], в этом диапазоне углов могут наблюдаться максимально интенсивные отражения от Bi_2O_3 . Для всех исследуемых образцов были получены значения параметра решетки основной фазы (шпинели) и приведены в табл. 1.

СЭМ-изображения поверхности LiZn-феррита, спеченного с разным содержанием Bi_2O_3 , приведены на рис. 2. На снимках поверхности (N2 и N3) мы можем отчетливо видеть оксид висмута, который при спекании образует жидкую фазу и концентрируется на границах раздела зерен.

Как следует из представленных снимков, содержание вводимой добавки Bi_2O_3 влияет на ми-

Таблица 1. Структурные характеристики LiZn-феррита с разным содержанием добавки Bi_2O_3

Образец	a , Å	D , мкм	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	Q , %	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
N1	8.360±0.002	2.38±0.24	4.47±0.13	4.80±0.14	4.89	91
N2	8.358±0.002	8.33±0.54	4.60±0.14	2.62±0.08	4.91	94
N3	8.360±0.002	9.74±1.13	4.65±0.14	2.28±0.08	4.93	94

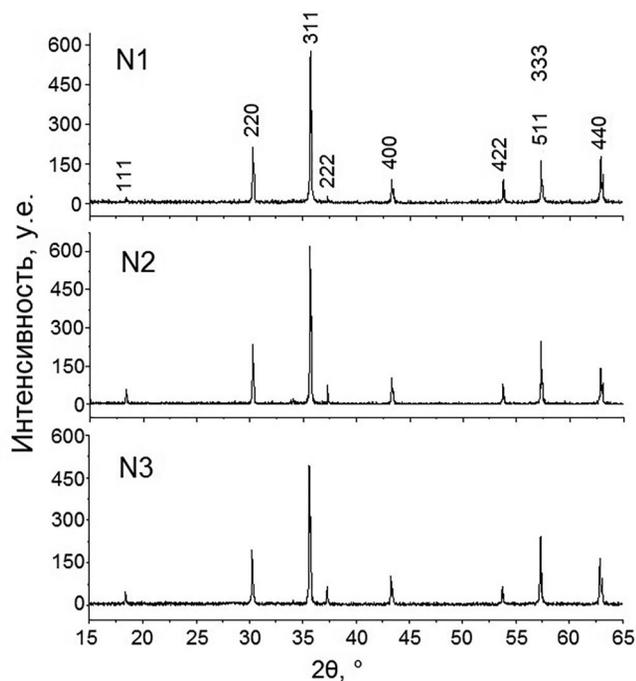


Рис. 1. Рентгенограммы LiZn-феррита с разным содержанием добавки Bi_2O_3 .

коструктуру конечных керамических изделий. Так, образец без добавки (N1) имеет большой разброс по размеру зерна и значительную межзеренную пористость. С введением Bi_2O_3 межзеренная пористость заметно снижается и наблюдается рост ферритового зерна. Установлено, что средний размер зерна (D) значительно увеличивается с введением Bi_2O_3 . Из табл. 1, видно, что с повышением содержания добавки происходит повышение плотности и снижение пористости образцов (Q), что согласуется с результатами, полученными с помощью электронной микроскопии, и литературными данными [17]. Так, в работе [17] показано, что плотность увеличивается, а пористость снижается при концентрации Bi_2O_3 2 вес. %, при дальнейшем повышении содержания добавки происходит ухудшения рассматриваемых свойств. В табл. 1 приведены значения относительной плотности ($\rho_{\text{отн}}$) с учетом расчета теоретической ($\rho_{\text{теор}}$) для каждого образца. Видно, что образцы, содержащие Bi_2O_3 (N2, N3) характеризуются более высокими значениями относительной плотности.

В настоящей работе были проведены исследования объемной проводимости LiZn феррита, с последующим вычислением удельного электросопротивления (ρ). Как видно из табл. 2, все исследуемые образцы обладают высоким значением ρ , которое свойственно литиевым ферритам. Значительное повышение сопротивления наблюдали у образца N2 с содержанием Bi_2O_3 1 вес. %.

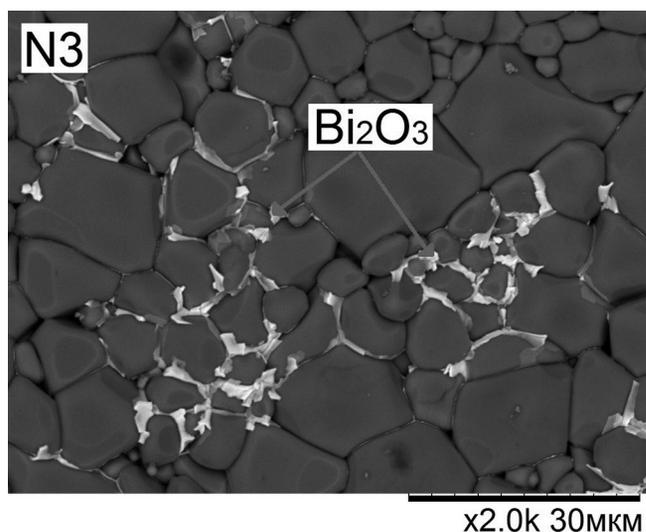
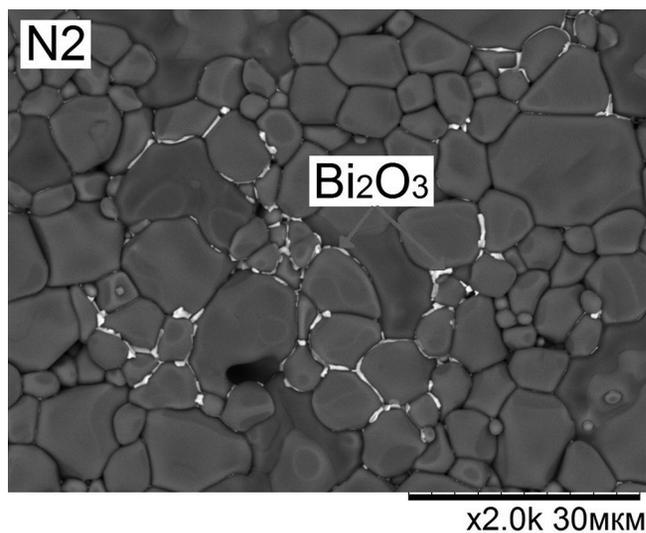
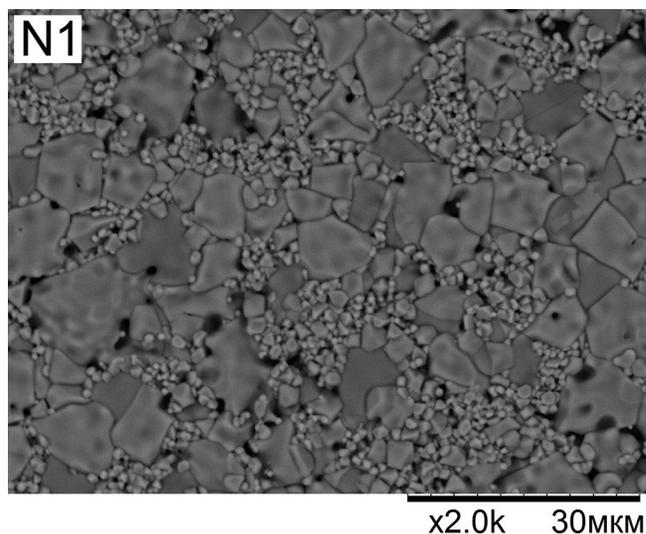
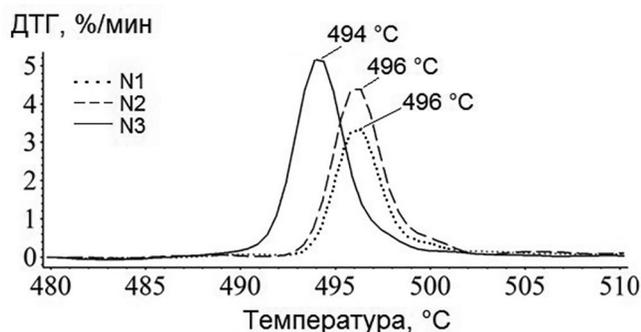


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности LiZn-феррита, спеченного с разным содержанием Bi_2O_3 .

Таблица 2. Электрические и магнитные свойства LiZn-феррита с разным содержанием добавки Bi_2O_3

Образец	ρ , Ом·см	σ_s , Гс·см ³ /Г	T_k , °C
N1	$(7.54 \pm 0.60) \cdot 10^7$	70.55 ± 3.53	496 ± 1
N2	$(3.70 \pm 0.30) \cdot 10^9$	64.48 ± 3.22	496 ± 1
N3	$(9.60 \pm 0.77) \cdot 10^8$	54.76 ± 2.74	494 ± 1

**Рис. 3.** ДТГ-кривые LiZn феррита с разным содержанием добавки Bi_2O_3 .

Исследования удельной намагниченности (σ_s) показали, что с повышением содержания оксида висмута в LiZn феррите происходит снижение данного параметра. Известно, что введение немагнитных добавок может стать причиной ухудшения общих магнитных свойств. Как показано в работах [25, 26], избыток немагнитного Bi_2O_3 приводит к снижению намагниченности насыщения, что объясняет результат, полученный в нашей работе. При этом содержание добавки в количестве 1 и 2 вес. % оказывает слабое влияние на температуру Кюри LiZn феррита.

ДТГ-кривые образцов N1-N3 представлены на рис. 3. Данные были получены в процессе нагрева ферритов в магнитном поле. На ДТГ-кривой образца N1 наблюдается пик в области температуры $\sim 496^\circ\text{C}$. Полученное значение близко к температуре Кюри для феррита данного состава [27, 28]. Как видно из рис. 3, введение 2 вес. % Bi_2O_3 приводит к снижению температуры Кюри лишь на 2°C , что свидетельствует о незначительном влиянии добавки на магнитный фазовый переход в LiZn феррите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структурных, электрических и магнитных характеристик показало, что повышение концентрации оксида висмута приводит к росту ферритового зерна, а также к повышению плотности и снижению пористости образцов. Однако увеличение содержания добавки приводит к снижению удельной намагниченности насыщения. При этом значение температу-

ры Кюри меняется незначительно. Установлено, что введение Bi_2O_3 способствует росту электрического сопротивления LiZn-феррита. Образцы, содержащие Bi_2O_3 в количестве 1 вес. % обладают наибольшей величиной ρ .

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что образцы с содержанием Bi_2O_3 в количестве 1 вес. % характеризуются высокой плотностью и высоким значением удельного электросопротивления, что делает их привлекательными для использования в микроволновой технике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00183, <https://rscf.ru/project/22-19-00183/>, ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томская обл.).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rathod V., Anupama A.V., Jali V.M., Hiremath V.A., Sahoo B. Combustion synthesis, structure and magnetic properties of Li–Zn ferrite ceramic powders // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 14431–14440.
- Darwish M.A., Saafan S.A., El-Kony D., Salahuddin N.A. Preparation and investigation of dc conductivity and relative permeability of epoxy/Li–Ni–Zn ferrite composites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 385. P. 99–106.
- Soibam I., Phanjoubam S., Sharma H.B., Sarma H.N.K., Prakash C. Magnetic studies of Li–Zn ferrites prepared by citrate precursor method // *Phys. B.* 2009. V. 404. P. 3839–3841.
- Dipti, Kumar P., Juneja J.K., Singh S., Raina K.K., Prakash C. Improved dielectric and magnetic properties in modified lithium-ferrites // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 3293–3297.
- Jia L., Zhao Y., Xie F., Li Q., Li Y., Liu C., Zhang H. Composition, microstructures and ferrimagnetic properties of Bi-modified LiZnTiMn ferrites for LTCC application // *AIP Advances.* 2016. V. 6. № 056214. P. 1–6.
- Lamonova S.A., Surzhikov A.P., Lysenko E.N. Electrical properties of lithium ferrite with addition of ZrO_2 // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. C. 012091.

7. Grusková A., Sláma J., Dosoudil R., Ušáková M., Jančárik V., Ušák E. Microwave properties of some substituted LiZn ferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 20.
8. Nikolaev E.V., Astafyev A.L., Nikolaeva S.A., Lysenko E.N., Zeiniden A.K. Investigation of electrical properties homogeneity of Li–Ti–Zn ferrite ceramics // Eurasian phys. tech. j. 2020. V. 17. P. 5–12.
9. Мамниашвили Г.И., Гегечкори Т.О., Гавашели Ц.А. Исследование природы сигнала ЯМР в феррите лития при воздействии низкочастотного магнитного поля // ФММ. 2021. Т. 122. № 9. С. 902–907.
10. Nikolaev E.V., Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Bordunov S.V., Nikolaeva S.A. Dilatometric and kinetic analysis of sintering Li–Zn ferrite ceramics from milled reagents // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. P. 1783–1789.
11. Baba P., Argentina G., Courtney W., Dionne G., Temme D. Fabrication and properties of microwave lithium ferrites // IEEE Trans. Magn. 1972. V. 8. P. 93–94.
12. Guo R., Yu Z., Yang Y., Jiang X., Sun K., Wu C., Xu Z., Lan Z.O. Effects of Bi₂O₃ on FMR linewidth and microwave dielectric properties of LiZnMn ferrite // J. Alloys. Compd. 2014. V. 589. P. 1–4.
13. Ridgley D.H., Lessoff H., Childress J.V. Effects of Lithium and Oxygen Losses on Magnetic and Crystallographic Properties of Spinel Lithium Ferrite // J. American Ceramic Society. 1970. V. 53. P. 304–311.
14. Gao Yu., Wang Zh. Effect of Mo substitution on the structural and soft magnetic properties of Li–Zn ferrites // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 91. P. 111–116.
15. Teo M.L.S., Kong L.B., Li Z.W., Lin G.Q., Gan Y.B. Development of magneto-dielectric materials based on Li-ferrite ceramics: I. Densification behavior and microstructure development // J. Alloys. Compd. 2008. V. 459. P. 557–566.
16. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применения ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
17. Martinson K.D., Panteleev I.B., Steshenko K.A., Popkov V.I. Effect of Bi₂O₃ contents on magnetic and electromagnetic properties of LiZnMn ferrite ceramics // J. the Europ. Ceramic Soc. 2022. V. 42. № 8. P. 3463–3472.
18. Liao Y., Wang Y., Chen Zh., Wang X., Li J., Guo R. Microstructure and enhanced magnetic properties of low-temperature sintered LiZnTiMn ferrite ceramics with Bi₂O₃–Al₂O₃ additive // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 487–492.
19. Yu Z., Chen D., Lan Z., Jiang X., Liu B. Effect of Bi₂O₃ on properties of lithium-zinc ferrite // J. Inorg. Mater. 2007. V. 22. P. 1173–1177.
20. Kaneva I.I., Kostishin V.G., Andreev V.G., Nikolaev A.N., Volkova E.I. The effect of additives on the properties of bismuth Mn–Zn ferrite // Modern Electronic Materials. 2015. V. 1. № 8. P. 76–81.
21. Fang X., Xiaolei S., Yulong L., Jie L., Jianbo H. Investigation of grain growth and magnetic properties of low-sintered LiZnTi ferrite-ceramic // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 14669–14673.
22. Clarysse T., Vanhaeren D., Hoflijk I., Vandervorst W. Characterization of electrically active dopant profiles with the spreading resistance probe // Mater. Sci. Eng. R. 2004. V. 47. P. 123–206.
23. Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Каминский О.И., Зайцев А.В., Пячин С.А. Получение бетта и аморфной форм оксида висмута различной дисперсности пиролитическим методом и исследование их оптических и морфологических свойств // Бюллетень научных сообщений. 2018. Т. 23. С. 17–21.
24. Kalinchenko F.V., Borzenkova M.P., Novoselova A.V. The Bi₂O₃–BiF₃ System // Rus. J. Inorg. Chem. 1981. V. 26. P. 118–120.
25. Wang X., Zhang H., Li J., Jin L., Liu Ch., Liao Y., Liu K. Influence of Bi₂O₃–Nb₂O₅ additive on microstructure and magnetic properties of LiZn ferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 564. P. 170165.
26. Zhou T., Zhang H., Liu Ch., Jin L., Xu F., Liao Y., Jia N., Wang Y. Li₂O–B₂O₃–SiO₂–CaO–Al₂O₃ and Bi₂O₃ co-doped gyromagnetic Li_{0.43}Zn_{0.27}Ti_{0.13}Fe_{2.17}O₄ ferrite ceramics for LTCC Technology // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 16198–16204.
27. Lysenko E.N., Astafyev A.L., Vlasov V.A., Surzhikov A.P. Analysis of phase composition of LiZn and LiTi ferrites by XRD and thermomagneto-metric analysis // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 465. P. 457–461.
28. Сафантьевский А.П. Поликристаллические феррошпинели СВЧ. Современное состояние и перспективы развития // Обзоры по электронной технике. Сер. 6 “Материалы”. 1979. Т. 9 (670). 56 с.

Effect of Bismuth Oxide on the Structure, Electrical Resistance and Magnetization of Lithium Zinc Ferrite

S. A. Nikolaeva¹, Yu. S. Elkina^{1, *}, E. N. Lysenko¹, E. V. Nikolaev¹, V. A. Vlasov¹

¹The National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: ysm7@tpu.ru

The structural, electrical, and magnetic properties of lithium zinc ferrite prepared by ceramic technology have been studied. The composition of lithium zinc ferrite is $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ with 1 and 2 wt % bismuth oxide. The addition of Bi_2O_3 prior to sintering of the samples has been shown to affect the structural, electrical, and magnetic properties of the ferrite. A significant increase in density from 4.47 to 4.65 g/cm³ and a decrease in porosity from 4.8 to 2.3% have been observed when the concentration of bismuth oxide has been increased to 2 wt %. The Bi_2O_3 -containing samples have higher specific electrical resistivity compared to that of the additive-free lithium zinc ferrite. The introduction of bismuth oxide has reduced the specific saturation magnetization from 70.55 to 54.76 G cm³/g. The Curie temperature has not changed significantly. An optimal combination of macroscopic properties of ferrite has been found at 1 wt % Bi_2O_3 concentration.

Keywords: lithium zinc ferrite, bismuth oxide, electrical properties, Curie temperature