Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Елькина Юлия Сергеевна

СВОЙСТВА ЛИТИЕВЫХ ФЕРРИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ САМАРИЕМ, ЛАНТАНОМ И ГАДОЛИНИЕМ

1.3.8 – Физика конденсированного состояния
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., доцент
Лысенко Елена Николаевна

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
1 АНАЛИЗ НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 16
1.1 Кристаллическая структура феррошпинелей 16
1.2 Методы получения ферритов 18
1.3 Керамический метод получения ферритов 22
1.3.1 Диаграмма состояния системы Li–Fe–O 22
1.3.2 Керамический метод получения литиевых ферритов 25
1.4 Механическая активация реакционной смеси 28
1.5 Магнитные свойства ферритов со структурой шпинели 31
1.6 Электрические свойства ферритов 36
1.7 Влияние редкоземельных элементов на свойства ферритов 39
1.8 Области применения феррошпинелей 46
1.9 Постановка задачи исследования 48
2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ 51
2.1 Состав и качество исходных химических веществ 52
2.2 Изготовление экспериментальных образцов 53
2.3 Методы исследования 58
2.3.1 Структурный анализ 58
2.3.2 Методика рентгенофазового анализа 60
2.3.3 Методика измерения удельного электрического сопротивления 64
2.3.4 Методика измерения магнитных свойств 66
2.3.5 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия 69
2.3.6 Методика измерения диэлектрических характеристик 72
2.4 Методология исследования 73
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ Fe_2O_3–Li_2CO_3–Me_2O_3/$Me(OH)_3$ (Me= Gd^{3+}, Sm^{3+}, La^{3+}) 77
3.1 Рентгенофазовый и термический анализы компонентов реакционных смесей 77
3.1.1 Рентгенофазовый анализ исходных порошков 77

3.1.2 Термический анализ исходных порошков 80
3.2 Исследование влияния механического измельчения исходных реагентов на протекание твердофазных взаимодействий в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$ 85
3.3 ТГ/ДСК анализ твердофазных взаимодействий в системах Fe_2O_3–Li_2CO_3–Gd_2O_3, Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, Fe_2O_3–Li_2CO_3–$La(OH)_3$ при различной концентрации РЗЭ-реагента 95
3.3.1 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3 95
3.3.2 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3–Gd_2O_3 97
3.3.3 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$ 99
3.3.4 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3–$La(OH)_3$ 100
3.3.5 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3–La_2O_3 101
3.4 Исследование фазового состава синтезированных ферритовых образцов 103
3.5 Термический анализ синтезированных ферритовых образцов 106
3.6 Исследование намагниченности насыщения синтезированных ферритовых образцов 110
Выводы по главе 3 111
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ 113
4.1 Дилатометрический анализ процессов спекания ферритов 113
4.2 Исследование структурно-фазовых изменений при высокотемпературном спекании ферритов 120
4.2.1 Рентгенофазовый анализ ферритов 120
4.2.2 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы ферритов 126
4.2.3 Мёссбауровская спектроскопия ферритов 142
Выводы по главе 4 146
5 ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ 149
5.1 Исследование магнитных свойств ферритов 149
5.1.1 Начальная магнитная проницаемость 150
5.1.2 Температура Кюри 152

5.1.3 Исследование петель гистерезиса 158
5.2 Исследование электрических свойств ферритов..... 165
5.2.1 Электрическое сопротивление..... 165
5.2.2 Диэлектрические характеристики 175
5.3 Технологическая схема получения композиционной ферритовой керамики, модифицированной редкоземельными элементами 180
Выводы по главе 5……...146
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 187
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 189
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ 190
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ 191

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Ферритовые материалы со шпинельной структурой обладают уникальным сочетанием магнитных и диэлектрических свойств и вследствие этого находят широкое применение в радиоэлектронике и высокочастотной технике (сердечники для трансформаторов, антенны и фильтры), телекоммуникации и вычислительной технике (элементы магнитной памяти, поглотители электромагнитных помех), военной промышленности (радиопоглощающие покрытия), приборостроении (компоненты измерительных приборов). Стремительное развитие СВЧ-техники, систем связи и высокотемпературной электроники требует создания новых функциональных ферритовых материалов с термически стабильными свойствами.

Как правило, термостабильность ферритов тем выше, чем выше их температура Кюри, определяющая рабочий диапазон температур устройств на ферритах. Таким образом, особый интерес в контексте высокотемпературных применений представляют магнитомягкие литиевые ферриты. Незамещенный литиевый феррит с химической формулой $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ обладает самой высокой среди шпинельных ферритов температурой Кюри (~630 °C) и значительной намагниченностью насыщения (3600 Гс). Эти характеристики обеспечивают термическую стабильность магнитных свойств в широком диапазоне рабочих температур, что критически важно для устройств, эксплуатируемых в экстремальных условиях, включая авиационную и космическую технику, системы экстремальной электроники и высокотемпературные преобразователи энергии. Однако практическое применение незамещенного литиевого феррита в СВЧ-технике ограничено его низким удельным электрическим сопротивлением, что приводит к значительным диэлектрическим потерям.

Традиционные подходы, направленные на повышение электрического сопротивления незамещённого литиевого феррита, основаны на частичном

замещении ионов железа в кристаллической решётке катионами (Ti^{4+}, Zn^{2+} и др.), что подавляет процессы электронного обмена и увеличивает удельное сопротивление. Однако такое замещение приводит к существенному уменьшению температуры Кюри литиевых ферритов (например, до 300 °С для LiTiZnMn феррита марки 3СЧ-18), что ухудшает их термическую стабильность и ограничивает рабочий температурный диапазон устройств на таких ферритах. Таким образом, несмотря на наличие производства литиевых ферритовых материалов в России и за рубежом, остаются проблемы, связанные с необходимостью получения термически стабильных магнитомягких ферритов литиевой группы с особыми свойствами, что определяет актуальность решения проблемы.

Актуальность решения обозначенной проблемы подтверждается Указом Президента РФ от 18.06.2024 №529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий», который определил технологии микроэлектроники и технологии создания новых материалов с заданными свойствами ключевыми направлениями технологического суверенитета.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (Проект FSWW–2026–0047) и программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Степень разработанности темы.

Достаточно глубоко проведены исследования в области физики и технологии ферритов, в которых содержаться данные о комплексном влиянии типа и концентрации различных элементов (Zn^{2+}, Ti^{4+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{3+} и т.д.) на структурно-фазовые превращения и свойства литиевых ферритов. Значимые результаты в данной области исследований были получены в Томском политехническом университете, Томском государственном университете, Институте химии твердого тела СО РАН, Технологическом

университете «МИСиС», Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова и в других зарубежных научных организациях.

Перспективным решением является модификация ферритов редкоземельными элементами (РЗЭ), позволяющая управлять их функциональными свойствами. Однако механизм влияния РЗЭ на свойства ферритов существенно зависит от способа их получения. В случае химических методов (золь-гель, соосаждение, гидротермальный синтез) получения ферритов со шпинельной структурой часто происходит внедрение РЗЭ в кристаллическую решетку ферритов путём изоморфного замещения ионов Fe^{3+} с сохранением однофазной структуры. В то же время при твердофазном синтезе ферритов, введение РЗЭ чаще всего приводит к формированию композиционных структур. Работы, посвященные исследованию свойств различных ферритов с РЗЭ, представлены главным образом в зарубежной литературе и слабо отражены в отечественных публикациях. При этом результаты по модификации литиевых ферритов РЗЭ практически отсутствуют.

Цель и задачи исследования.

Целью работы являлось установление закономерностей формирования структурно-фазового состава и физических свойств литиевых ферритов, модифицированных самарием, лантаном и гадолинием при твердофазном методе их изготовления.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Определить влияние концентрации (1,5–15,2 вес.%) и химической природы исходных РЗЭ-реагентов (Gd_2O_3, Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, $La(OH)_3$, La_2O_3) на кинетику твердофазного взаимодействия в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3.
2. Установить закономерности изменения твердофазных взаимодействий в исходных порошках при их механическом измельчении в планетарной мельнице.

3. Исследовать изменение фазового состава и структурно-морфологических характеристик литиевой ферритовой керамики с РЗЭ при высокотемпературном спекании (1100–1150 °C).

4. Установить закономерности формирования физических свойств (магнитных, электрических и диэлектрических) литиевого феррита, модифицированного РЗЭ.

5. Установить оптимальную концентрацию РЗЭ-реагента и технологические режимы получения ферритовой керамики с заданным балансом структурных и физических характеристик.

Объектом исследования является литиевый феррит ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$), модифицированный оксидами и гидроксидами редкоземельных элементов (La^{3+}, Sm^{3+} и Gd^{3+}).

Предмет исследования.

Процессы формирования структурно-фазового состава, морфологии и физических (магнитных, электрических и диэлектрических) свойств литиевого феррита с разным содержанием РЗЭ при различных технологических режимах получения.

Научная новизна работы.

1. Установлен эффект структурно-энергетической модификации порошковой системы Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, заключающийся в том, что накопленная при высокоэнергетическом измельчении в вибрационно-планетарной мельнице избыточная дефектность решетки понижает активационный барьер твердофазного взаимодействия в системе, вызывая сдвиг конечной температуры декарбоксилирования с 720 °C до 520–640 °C с кинетикой, контролируемой частотой механического воздействия (300-1500 об/мин).

2. Путем проведения твердофазного синтеза из порошковых компонентов Fe_2O_3–Li_2CO_3–Me_2O_3/$Me(OH)_3$ (Me=Gd^{3+}, Sm^{3+}, La^{3+}) показана возможность получения двухфазных композиционных ферритов

$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$GdFeO_3$ на основе незамещенного литиевого феррита со шпинельной упорядоченной структурой α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и вторичной перовскитоподобной фазы с орторомбической структурой ($LaFeO_3$, $SmFeO_3$, $GdFeO_3$), фазовое соотношение которых зависит от концентрации вводимых РЗЭ-реагентов.

3. Установлены закономерности эволюции микроструктуры при спекании при температурах 1100-1150 °С композиционных ферритов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$GdFeO_3$, показывающие формирование мелкозернистой структуры с плотностью, определяемой не только температурным фактором, но и типом/концентрацией вторичной фазы. При этом, в отличие от композитов с лантаном и самарием, где фазовый состав сохраняется, в композите с гадолинием происходит преобразование вторичной фазы $GdFeO_3$ со структурой перовскита в $Gd_3Fe_5O_{12}$ с кубической структурой граната, образуя термодинамически более выгодную при указанных температурах спекания композиционную систему.

4. Установлены закономерности изменения физических свойств (магнитных, электрических) композиционных ферритов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$ от концентрации вводимых РЗЭ-реагентов и наличия в них гидроксильных групп, что открывает новые возможности для управления функциональными свойствами за счет направленного регулирования соотношения «матрица–вторичная фаза» через контроль температурно-временных режимов спекания.

Теоретическая значимость диссертационной работы.

Получены новые научные знания о процессах твердофазного взаимодействия в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3–Me_2O_3/$Me(OH)_3$, где ($Me=Gd^{3+}$, Sm^{3+}, La^{3+}) с использованием методов механического активирования порошков, в том числе о влиянии редкоземельных элементов на фазовый состав, структурные и физические свойства композиционных ферритов, изготовленных по керамической технологии.

Практическая значимость диссертационной работы.

1. На основе установленных закономерностей разработаны составы и технологическая схема получения ферритовой композиционной керамики с высокой термической стабильностью и оптимальными функциональными свойствами. Получены композиционные керамические материалы составов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$, характеризующиеся удельной намагниченностью насыщения 54–58 Гс·см^3/г, начальной магнитной проницаемостью 35–42, температурой Кюри 629–630 °С, удельным электрическим сопротивлением 10^6–10^7 Ом·см.

2. Разработанные составы могут быть рекомендованы к применению при разработке СВЧ магнитных материалов с высокой температурой Кюри и малыми диэлектрическими потерями.

Методология и методы исследования.

В основу работы принята рабочая гипотеза о реализации целенаправленного регулирования физических свойств литиевого феррита со структурой шпинели путем формирования гетерофазной композиционной системы, в которой в качестве матрицы выступает термостабильный незамещенный литиевый феррит, а в качестве модифицирующих компонентов – оксидные фазы РЗЭ с крупным ионным радиусом, которые, вследствие размерного фактора, не встраиваются в катионные позиции шпинельной решетки, а реализуют свой регулирующий потенциал через межзёренные границы и поверхностные эффекты.

Комплекс экспериментальных методов включал: рентгенофазовый анализ (РФА) для идентификации фаз и расчета параметров решетки; термогравиметрию и дифференциально-сканирующую калориметрию (ТГ/ДСК) для изучения твердофазных взаимодействий и определения температуры Кюри в случае использования внешнего магнитного поля; дилатометрию для оценки режимов уплотнения; сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС) для

анализа микроструктуры и элементного распределения; мёссбауэровскую спектроскопию для определения распределения катионов, спинового магнитного момента и сверхтонкого взаимодействия; гидростатическое взвешивание для определения плотности и пористости; вибрационную магнитометрию для измерения намагниченности и коэрцитивной силы; двухзондовый метод сопротивления растекания для исследования электрических характеристик и двухэлектродный метод для анализа диэлектрических свойств.

Положения, выносимые на защиту.

1. Введение редкоземельных компонентов Gd_2O_3, $Sm_2O_3/Sm(OH)_3$, $La(OH)_3$, La_2O_3 (1,5–15,2 вес.%) при твердофазном синтезе литиевого феррита из реагентов Fe_2O_3–Li_2CO_3, включающем предварительное механическое измельчение при 300 об/мин порошковых смесей и их последующий термический нагрев при 900 °C, приводит к термодинамически обусловленной сегрегации редкоземельных катионов в самостоятельную орторомбическую перовскитоподобную фазу, что реализует двухфазное состояние ферритовых материалов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$GdFeO_3$, с управляемым через состав исходных порошковых реагентов балансом фаз, при этом упорядочение катионов в основной шпинельной подрешетке литиевого феррита сохраняется.

2. При спекании (1100–1150 °C) ферритов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$MeFeO_3$ ($Me=Gd^{3+}$, Sm^{3+}, La^{3+}) вторичные фазы стабилизируют упорядоченную незамещенную структуру α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, а также влияют на механизм спекания, препятствуя движению границ зерен и подавляя собирательную рекристаллизацию, что приводит к формированию мелкозернистых гетерофазных композиционных керамик, в которых морфология зерен ортоферритов зависит от наличия гидроксильных групп в РЗЭ-реагентах, а в композите с гадолинием происходит преобразование ортоферрита $GdFeO_3$ в гранат $Gd_3Fe_5O_{12}$ за счет взаимодействия с остаточным Gd_2O_3.

3. Концентрация и морфология вторичной фазы влияют на структурные и физические свойства ферритов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$, что заключается в снижении удельной намагниченности насыщения и начальной магнитной проницаемости из-за уменьшения доли литиевого феррита, в увеличении коэрцитивной силы за счет уменьшения зерен и закрепления доменных стенок на межфазных границах, в многопорядковом увеличении удельного электрического сопротивления, обусловленным как микроструктурной модификацией, так и формированием *n*–*p*-гетеропереходов на границах раздела фаз, что приводит к снижению диэлектрических потерь.

4. Разработанная технологическая схема, основанная на использовании малых добавок РЗЭ-реагентов (до 5 вес. % в шихте), механической активации смеси реагентов и температуры спекания 1150 °C, обеспечивает получение модифицированных литиевых ферритов с плотной мелкозернистой структурой (средний размер зерна 2–3 мкм, пористость не более 4–6 %) с температурой Кюри 630 °C, начальной магнитной проницаемостью 35-42, удельной намагниченностью насыщения 54–58 Гс·см^3/г, коэрцитивной силой 11–18 Э, удельным электрическим сопротивлением 10^6–10^7 Ом·см в зависимости от типа РЗЭ-реагента.

Достоверность результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом к исследованию, использованием современных, апробированных и аттестованных методов физико-химического анализа и диагностики материалов. Все экспериментальные исследования проводились на сертифицированном оборудовании с соблюдением стандартных методик (ГОСТ, ISO). Многократное воспроизведение опытов в идентичных условиях, независимый контроль параметров синтеза и статистическая обработка данных позволили минимизировать случайные погрешности и подтвердить высокую воспроизводимость результатов.

Взаимная согласованность данных, полученных различными независимыми методами (РФА, ТГ/ДСК, СЭМ и т.д.), обеспечивает надёжность выводов о закономерностях твердофазного взаимодействия, структурно-фазовых превращениях и механизмах формирования функциональных свойств композиционных материалов. Полученные экспериментальные зависимости не противоречат теоретическим представлениям в области физики твёрдого тела и физики ферритов, а также согласуются с данными, опубликованными в авторитетных отечественных и зарубежных научных источниках. Основные результаты и выводы диссертации прошли независимую экспертную оценку в ходе публикаций в рецензируемых журналах (входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в базах данных Scopus/Web of Science) и были многократно представлены и обсуждены на международных и всероссийских научных конференциях.

Личный вклад автора

Все основные результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллективом Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Национального исследовательского Томского политехнического университета. Автор самостоятельно сформулировал цель и задачи исследования, участвовал в разработке экспериментальных методик, включая выбор параметров механической активации, режимов твердофазного синтеза и высокотемпературного спекания композиционных керамик. Проведение синтеза, механохимической обработки, измерений структурных характеристик, обработка экспериментальных данных и их физическая интерпретация выполнены автором самостоятельно. Экспериментальные измерения методами РФА, ТГ/ДСК, СЭМ, а также магнитных и электрических свойств проводились при содействии коллег. При этом обработка полученных экспериментальных данных, их систематизация и последующая научная интерпретация выполнены автором самостоятельно. Формулировка научной

новизны, основных положений, выносимых на защиту, а также итоговых выводов диссертации осуществлена лично автором при участии научного руководителя. В публикациях, подготовленных в соавторстве, автору принадлежит определяющая роль в планировании экспериментов, проведении измерений, анализе результатов и написании текста статей. Автор лично докладывал результаты исследований на научных конференциях, участвовал в их обсуждении и подготовке диссертационной работы к защите.

Апробация работы

Основные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих международных и российских конференциях и конгрессах:

– XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и Химическая технология В XXI веке» (ХХТ-2023), г. Томск, НИ ТПУ, 15–19 мая 2023 г.;

– IX Байкальская международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии» (BICMM-2023), г. Байкальск, Иркутская область, 11–14 сентября 2023 г.;

– III Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РЕДМЕТ-2024), г. Москва, 3–5 апреля 2024 года.;

– XIX Российская студенческая научная конференция по физике твердого тела (ФТТ-2024), г. Томск, ТГУ,13–17 мая 2024 г.;

– XXV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и Химическая технология В XXI веке» (ХХТ-2024), г. Томск, НИ ТПУ, 20–24 мая 2024 г.;

– XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и Химическая технология В XXI веке» (ХХТ-2025), г. Томск, НИ ТПУ, 19–23 мая 2025 г.;

– VI International Baltic Conference on Magnetism: focus on magneto-optics, smart materials and biomedicine (IBCM-2025), г. Калининград, 17–21 августа 2025 г.

– Международный конгрессе по редким металлам, материалам и технологиям «РЕДМЕТ 2026», г. Москва, 20–22 мая 2026 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 7 научных статей в рецензируемых периодических изданиях (из них 2 статьи в высокорейтинговом журнале Q1, индексируемом базами данных Web of Science и Scopus, и 5 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами Scopus и RSCI), а также 9 тезисов докладов, представленных на международных и всероссийских научно-практических конференциях.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников и литературы. Общий объем научно-квалификационной работы составляет 213 страниц, включая 68 рисунков, 17 таблиц, 183 библиографических источника.

1 АНАЛИЗ НАУЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Кристаллическая структура феррошпинелей

Ферриты представляют собой сложные оксидные соединения на основе Fe_2O_3 и оксидов других металлов, характеризующиеся ферримагнитным упорядочением и полупроводниковым типом электропроводности.

Кристаллическая структура ферритов делится на 4 основных типа: феррошпинели, феррогранаты, гексаферриты и ортоферриты [1–5]. Наиболее широкое практическое применение среди ферритов имеют соединения со структурой шпинели [2]. Название данной структуры происходит от природного минерала, состоящего из оксида магния и алюминия ($MgAl_2O_4$). По аналогии с ним, феррошпинели имеют формулу $MeFe_2O_4$ [3, 4], где Me – это один или несколько двухвалентных катионов металла с ионным радиусом в диапазоне 0,6–0,9 Å. В случае многокомпонентных систем допускается замещение, если их средняя валентность равна 2, например литиевый феррит $Li_{0.5}^{1+}Fe_{2.5}^{3+}O_4$ [6, 7].

Феррошпинели имеют плотноупакованную гранецентрированную кубическую решётку с пространственной группой *Fd3m* (Q^7_h) и с параметром кристаллической решетки *a*=8,0–8,5 Å. Элементарная ячейка решетки содержит 8 формульных единиц $MeFe_2O_4$ и включает 32 иона кислорода, которые образуют два типа положения: 64 тетраэдрических(*A*-положение) и 32 октаэдрических(*B*-положения). Катионы металлов определенным образом занимают 8 *A*-положений (подрешетка *A*) и 16 *B*-положений (подрешетка *B*), формируя две магнитных подрешетки.

На расположение катионов металлов в узлах кристаллической решетки влияют несколько основных факторов [8], а именно: ионный радиус металла, электростатическая энергия и электронная конфигурация. Например, из-за меньших геометрических размеров тетраэдрических междоузлий, данные позиции в основном занимают ионы с меньшим размером, например трехвалентные ионы по сравнению с двухвалентными. Также распределение

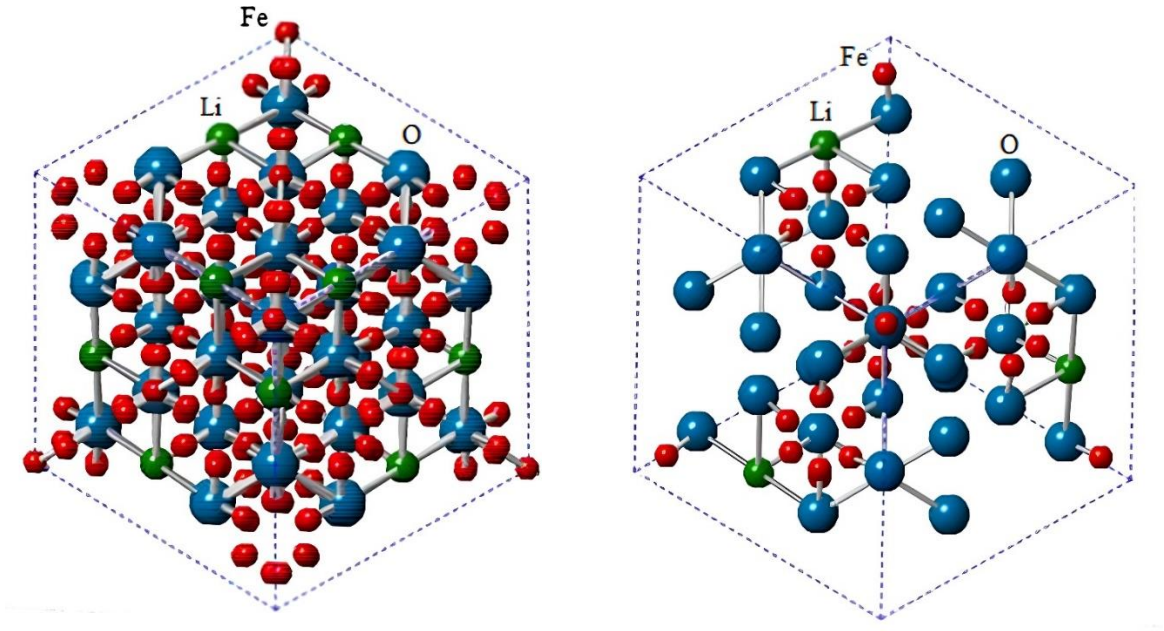
катионов зависит от соответствия симметрии кристаллического поля с симметрией электронной оболочки иона.

Совокупное влияние указанных факторов определяет распределение катионов металлов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями, что приводит к формированию двух предельных типов шпинельной структуры: нормальной и обращённой. В нормальной шпинели двухвалентные металлы (Me^{2+}) внедряются в решетку и занимают тетраэдрическое положение, а трехвалентное железо (Fe^{3+}) - октаэдрическое. В обращённой шпинели все Fe^{3+}-ионы распределены между *A*- и *B*-подрешётками, а катионы Me^{2+} полностью локализованы в октаэдрических позициях. Следует отметить, что идеальная модель плотной упаковки кислородных анионов не всегда реализуется на практике. В ряде случаев ионный радиус катиона Me^{2+} оказывается слишком большим для тетраэдрического междоузлия, что вызывает локальное раздвижение кислородных ионов вдоль пространственных диагоналей куба и, как следствие, искажение шпинельной структуры [9].

Примером феррита со структурой обращенной шпинели является литиевый феррит с формулой $LiFe_5O_8$ или $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (рис. 1.1). С точки зрения распределения катионов по кристаллографическим позициям указанная выше структура имеет вид $Fe_2^{3+}[Li^+Fe_3^{3+}]O_8^{2-}$, где квадратные скобки обозначают катионы, занимающие октаэдрические позиции, а ионы вне скобок тетраэдрические позиции.

При комнатной температуре и вплоть до 750 °C в октаэдрической подрешётке $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ наблюдается упорядочение катионов: три иона Fe^{3+} и один ион Li^+ закономерно располагаются вдоль кристаллографических направлений (110), образуя α–фазу. При повышении температуры выше 750 °C происходит разупорядочение катионов Li^+ и Fe^{3+} в подрешетке *B* случайным образом [3] вследствие интенсификации диффузионных процессов и увеличения межатомных расстояний, что может приводить к формированию

неупорядоченной β–фазы, термодинамически устойчивой при более высоких температурах.



а) б)

Рисунок 1.1– Кристаллическая решетка литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ а) α–фаза и б) β–фаза [10]

Внедрение катионов металлов в структуру литиевого феррита с различными показателями валентности (например, Cu^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}) позволяет целенаправленно регулировать его магнитные и электрические свойства за счёт модификации степени катионного упорядочения, распределения зарядов и характера проводимости [4].

1.2 Методы получения ферритов

Технологическое применение ферритов предъявляет специфические требования к их фазовому составу, микроструктуре и функциональным свойствам, что предполагает использование разнообразных методов синтеза. Для формирования ферритов со шпинельной структурой применяются следующие методы:

– самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
– микроволновый синтез;

– механохимический синтез;

– методы химической гомогенизации (соосаждение, золь-гель, гидротермальный, микроэмульсионный и т.д.);

– керамический метод.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [11–14] основан на использовании энергии экзотермической реакции между исходными компонентами, что позволяет осуществлять синтез ферритовой фазы без предварительного приготовления и смешивания порошков. Выделяющееся тепло обеспечивает локальный нагрев реакционной зоны до температур, достаточных для кристаллизации целевой фазы и её частичного спекания. Преимуществом СВС является высокая чистота получаемого продукта и отсутствие побочных фаз при оптимальных условиях проведения процесса.

Микроволновый синтез [15–17] обеспечивает объёмный нагрев реакционной смеси, что способствует ускоренному образования фазы и формированию материалов с улучшенными структурными, магнитными и электрическими характеристиками. Однако неоднородность поглощения микроволнового излучения в зависимости от состава и состояния реакционной среды затрудняет воспроизводимость параметров синтеза, что ограничивает применимость данного метода в промышленных масштабах.

При механохимическом синтезе ферриты можно получить путем проведения химической реакции между исходными реагентами непосредственно при механическом измельчении в шаровых мельницах. Однако, в случае использования оксидов и карбонатов в качестве исходных реагентов химическая реакция ферритообразования в процессе измельчения происходит очень слабо или вовсе не происходит, что зависит от твердости и молекулярной массы реагентов [18]. В таком случае можно получить механически активированную смесь для дальнейшего проведения синтеза термическим путем.

В отличие от вышеприведенных методов, методы химической гомогенизации характеризуются высокой степенью однородности смешения компонентов на молекулярном уровне, что позволяет получать ферриты с наноструктурой. Однако в данных методах используется большое количество органических и неорганических реагентов, что приводит к образованию химических отходов и усложняет технологический цикл.

Химические методы получения ферритов включают в себя такие способы получения как: осаждение солей и гидроксидов, гидротермальный синтез, криогенная технология, распылительная сушка и золь-гель метод, который имеет подвид, называемым цитрат-гель метод.

Метод совместного осаждение солей и гидроксидов [1, 19–22] основан на выделении из водных растворов малорастворимых соединений карбонатов, оксалатов или гидроксидов с последующим термическим разложением до оксидной фазы. Данный подход обеспечивает высокую степень химической однородности и позволяет получать ферриты с мелкодисперсной и равномерной морфологией частиц.

Гидротермальный синтез [23, 24] протекает в водных растворах солей металлов при температуре 150–250 °C и давлении 1–10 МПа в автоклаве, где происходит прямое кристаллообразование оксидной шпинельной фазы без последующего отжига.

Микроэмульсионный метод [25, 26] основан на реакциях осаждения солей металлов (Li и Fe) в наноразмерных водных каплях обратной микроэмульсии (масло/вода с сурфактантами) при комнатной температуре с последующим отмывкой и низкотемпературным обжигом для формирования кристаллической оксидной фазы. Данный подход обеспечивает контроль морфологии и высокую степень химической гомогенизации за счёт ограничения реакции в микрокаплях, что позволяет получить литиевые ферриты с минимальной агломерацией и равномерной дисперсностью.

Метод распылительной сушки основан на распылении водного раствора солей (например, нитратов лития и железа) в поток горячего газа. Из-за

резкого перепада температур происходит мгновенное испарение растворителя и образование сферических, мелкодисперсных порошков. Данный метод позволяет получить исходные порошки для литиевых ферритов с контролируемым размером частиц и узким распределением по составу [27].

Золь-гель является одним из наиболее распространённых химических методов синтеза литиевых и литийзамещённых ферритов [28–33]. Широкое применение данного метода обусловлено возможностью получения высокой степени гомогенности на молекулярном уровне и эффективного введения нескольких катионов в кристаллическую решётку шпинели. Все это позволяет получать материалы сложного состава с замещёнными ионами железа.

Золь-гель синтез начинается с приготовления водного раствора нитратов исходных металлов, который при определённых условиях (изменение pH, концентрации или температуры) трансформируется в коллоидный раствор, а затем в трёхмерную полимерную сеть геля. Последующая сушка геля и термическая обработка при повышенных температурах обеспечивают удаление органических компонентов и кристаллизацию целевой ферритовой фазы [34–39].

В подвиде золь-гель метода, известный как цитрат-гель метод [40], в реакционную смесь дополнительно вводят лимонную кислоту, выполняющую роль комплексообразующего агента. Это способствует стабилизации раствора, предотвращает преждевременное осаждение гидроксидов и улучшает равномерность распределения катионов.

Несмотря на преимущества гомогенных химических методов синтеза, получение однофазного феррита требует проведения повторного высокотемпературного обжига. Данный этап может сопровождаться изменением микроструктуры, ростом зёрен и агломерацией частиц, что негативно влияет на функциональные свойства конечного материала. Также серьезными ограничениями использования химических методов синтеза ферритов являются дороговизна исходных реактивов и наличие химических отходов, влияющих на экологию.

1.3 Керамический метод получения ферритов

Керамический метод является одним из наиболее распространённых методов получения ферритов. Он состоит из твердофазного синтеза ферритов с применением порошков оксидов/карбонатов и высокотемпературного спекания для получения керамических образцов с поликристаллической структурой. Его применение обусловлено возможностью контроля стехиометрического состава и формирования заданной поликристаллической структуры за счёт управляемых реакций в твёрдой фазе. Перед тем как перейти к описанию керамического метода, рассмотрим фазовые равновесия в системе Li–Fe–O, так как они определяют термодинамически допустимые условия проведения высокотемпературного обжига.

1.3.1 Диаграмма состояния системы Li–Fe–O

Диаграмма состояния различных систем представляет собой графическое отображение термодинамических равновесий между фазами, определяемое температурой (T), парциальным давлением кислорода (P_{O_2}) и состава (x). Для ферритообразующих систем такие диаграммы строятся на основе комплексного физико-химического анализа, включающего термические и рентгенографические исследования, измерения физических свойств, а также микроскопию. Эти данные позволяют установить области устойчивости фаз и условия их равновесного сосуществования.

Для литиевых ферритов такие диаграммы позволяют определить области устойчивости шпинельной фазы, границы сосуществования с вторичными фазами (гематит α–Fe_2O_3, $LiFeO_2$, магнетит Fe_3O_4) и условия, при которых возможно управление валентным состоянием железа.

В системе Li_2O–Fe_2O_3 (рис. 1.2) установлено существование двух конгруэнтно плавящихся соединений: $LiFeO_2$ и $LiFe_5O_8$ (соответствует стехиометрии $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$). В субсолидусной области (800–1390 °C) между

$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и Fe_2O_3 образуются твёрдые растворы на основе шпинельной структуры. При температуре выше 1390 °C происходит полное растворение, что свидетельствует о высокой совместимости Fe_2O_3 со шпинельной решёткой. Однако выше 1000 °C в условиях пониженного P_{O_2} происходит частичное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+}, вследствие чего в высокотемпературном диапазоне термодинамически устойчивой становится область с Fe_3O_4 [41, 42].

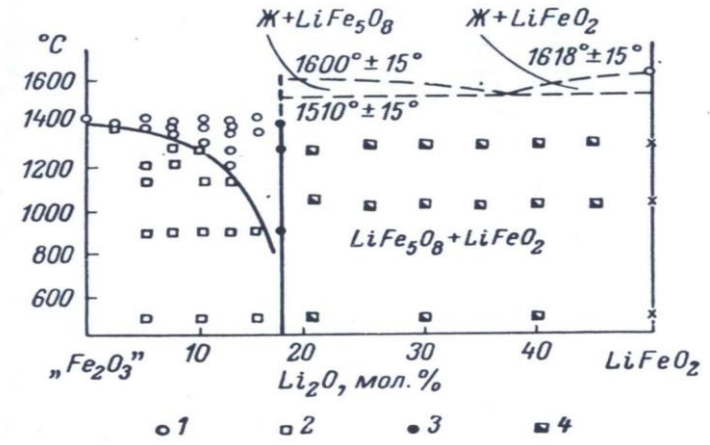


Рисунок 1.2– Диаграмма состояния системы $LiFeO_2$–Fe_2O_3, где 1) шпинельные твердые растворы; 2) гематит + шпинельный твердый раствор; 3) $LiFe_5O_8$; 4) $LiFe_5O_8$ + $LiFeO_2$ [43]

Изотермические сечения диаграммы (рис. 1.3) при 900, 1000 и 1100 °C, полученные при $P_{O_2}=10^{-5}$, 10^{-3} и 0,21 атм., показывают, что шпинельная фаза устойчива в широком интервале составов ($0 \leq x \leq 0.5$ в $Li_xFe_{3-x}O_4$) и при различных окислительных условиях. Линия, соединяющая составы Fe_3O_4 и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, представляет собой геометрическое место всех шпинельных фаз с стехиометрическим содержанием кислорода (то есть без избытка или дефицита кислорода в решётке). Каждая изобара P_{O_2} пересекает одну однофазную область (шпинель) и две двухфазные области, соответствующие её равновесию с α–Fe_2O_3 и $LiFeO_2$.

С ростом температуры область гомогенности расширяется в сторону повышенного содержания лития. Более точные исследования показывают, что реальная область гомогенности при 1100 °C описывается формулой

$Li_{0.5-x}Fe_{2.5-x}O_4$, где $0 \leq x \leq 0{,}1$, что соответствует небольшому избытку железа, компенсирующему улетучивание лития.

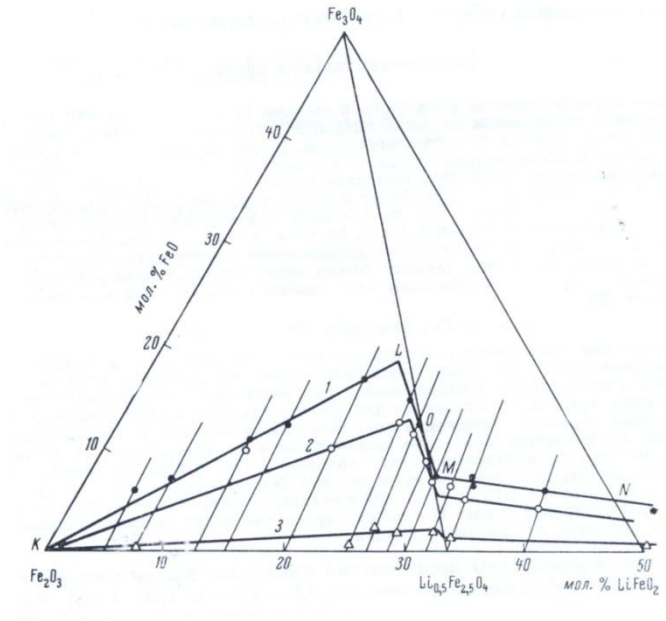


Рисунок 1.3 – Изотермический разрез диаграммы Li – Fe – O при 1000 °C, где 1) $P_{O_2}=10^{-5}$, 2) $P_{O_2}=10^{-3}$ и 3) $P_{O_2}=0{,}21$ атм.

Кроме того, при температурах выше 1000 °C наблюдается летучесть соединений лития, что приводит к отклонению от заданной стехиометрии и смещению фазового равновесия в сторону обогащённых железом составов. Это накладывает практические ограничения на верхнюю границу температуры спекания при керамическом синтезе, даже если термодинамические условия, согласно диаграмме состояния, формально допускают получение целевой фазы.

Ионы РЗЭ обладают бóльшим ионным радиусом (0,94–1,08 Å против 0,63 Å у Fe^{3+}) и склонны к образованию ортоферритов $MeFeO_3$ (где Me – РЗЭ), не входящих в равновесие со шпинелью. Таким образом, разработка технологии получения РЗЭ-модифицированных литиевых ферритов сопряжена с необходимостью изучения твердофазных взаимодействий в системах Li–Fe–Me–O при атмосферном обжиге, ввиду отсутствия в научной литературе экспериментальных исследований по данному вопросу.

1.3.2 Керамический метод получения литиевых ферритов

Классическая технологическая схема керамического метода получения литиевых ферритов, в которой в качестве исходных реагентов применяются оксиды и карбонаты металлов, показана на рисунке 1.4 [2].



Рисунок 1.4 – Технологическая схема получения литиевых ферритов керамическим методом

Особое внимание при получении литиевого феррита уделяется кинетике твердофазных реакций. В отличие от большинства ферритов, синтез $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ осложнён летучестью лития в ходе разложения карбоната лития и необходимостью точного соблюдения стехиометрии. Реакция ферритизации начинается при температурах выше 700 °C и протекает по следующей схеме:

$$Li_2CO_3+5Fe_2O_3 \rightarrow 4Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4+CO_2 \quad (1.1)$$

Однако вследствие низкой диффузионной подвижности Li^+ в твёрдой фазе реакция ферритизации может протекать не полностью, что приводит к образованию промежуточных фаз (например, $LiFeO_2$) и нестехиометрических оксидов железа. Для обеспечения полноты реакции требуется механическая активация смеси исходных порошков, компактирование образцов и тщательный подбор температуры и времени синтеза. Только при таких условиях достигается гомогенность фазового состава и требуемые функциональные характеристики.

Получение феррита заданного состава начинается с расчёта массовых долей исходных компонентов. Во избежание нарушения стехиометрии, обусловленного гигроскопичностью реагентов, перед смешиванием проводится их тщательная сушка. Затем осуществляются взвешивание, гомогенизация порошков и предварительный отжиг.

Согласно литературным данным [44], ручное измельчение и смешивание образцов в агатовой ступке не способно обеспечить необходимую однородность смеси, что ограничивает полноту протекания реакции ферритизации. В результате возможно отклонение химического состава от целевого и нарушение кристаллической структуры. Для достижения высокой гомогенности смеси применяется механическое измельчение в шаровых мельницах, что способствует интенсификации диффузионных процессов и повышению реакционной способности системы.

Полученный порошок подвергают прессованию в таблетки и направляют на предварительный обжиг (синтез) в окислительной атмосфере (воздух или кислород) при температуре, составляющей 50–70 % от температуры плавления компонентов системы. Для литиевых ферритов данный диапазон, как правило, лежит в пределах 700–900 °C. Проведение данного процесса необходимо для формирования первичных твёрдых растворов, инициирования реакции ферритизации, повышения химической однородности смеси и снижения усадки образцов при последующем спекании.

Недостаточная гомогенность исходной смеси или неполное протекание реакции ферритизации приводят к образованию нецелевых фаз. Вместо однофазного феррита наблюдаются отдельные кристаллы исходных оксидов, а часть реагентов остаётся в непрореагировавшем состоянии. В итоге достижение заданного химического состава и функциональных характеристик материала становится невозможным. В таких случаях технологические режимы синтеза, включая механическое измельчение, температура и время синтеза, требуют тщательной проработки [2].

После предварительного обжига (синтеза) проводится повторное механическое измельчение спечённых таблеток с целью увеличения удельной поверхности и повышения реакционной способности порошка при окончательном спекании. Сухой помол позволяет достичь размера частиц менее 10 мкм, что сопровождается накоплением дефектов решётки и упругих напряжений, которые в дальнейшем способствуют активации диффузионных процессов.

Для улучшения технологических свойств измельчённый и просеянный порошок смешивают с органическим пластификатором (поливиниловый спирт (ПВС)). Эта добавка временно повышает эластичность прессовочной массы, снижает трение между частицами и улучшает подвижность частиц. Вследствие этого происходит более равномерное распределение давления при прессовании и повышается плотность спеченного образца.

Дальнейшее высокотемпературное спекание приводит к тому, что пластификатор полностью удаляется за счёт термического разложения в диапазоне 500–600 °C. Полученная масса прессуется в таблетки и проводится определение геометрических параметров, которые необходимы для расчёта плотности, коэффициента усадки и других технологических характеристик.

Высокотемпературное спекание при температурах выше 1000 °C является заключительным этапом формирования фазы и функциональных свойств феррита. Выбор режимов спекания должен осуществляться с учётом требуемых эксплуатационных характеристик материала. Повышение

температуры до 1200 °С приводит к росту зёрен, снижению пористости и увеличению начальной магнитной проницаемости. При этом, возрастает концентрация ионов Fe^{2+} из-за частичного восстановления железа, что приводит к снижению удельного электрического сопротивления и росту диэлектрических потерь.

Простота промышленного оборудования и низкий уровень отходов позволяет широко использовать данный метод в промышленности. Но длительные циклы механической активации, неполная гомогенизация шихты, наличие непрореагировавших оксидов и образование промежуточных фаз могут приводить к формированию внутренних упругих напряжений. Эти дефекты искажают магнитную анизотропию кристаллической решётки и ухудшают магнитные характеристики конечного материала.

1.4 Механическая активация реакционной смеси

В последние годы для усовершенствования твердофазного синтеза ферритов в вышеописанной керамической технологии стали использовать механическую активацию смесей исходных реагентов с помощью их механического измельчения в шаровых мельницах [45, 46].

Данные процессы позволяют получить мелкодисперсные порошки исходных оксидов и инициировать в них протекание твердофазных реакций. При этом химические превращения обусловлены не только локальным нагревом в зонах контакта частиц, но и совокупностью физико-химических эффектов, возникающих при передаче механической энергии в систему. Преимуществами данного метода являются отсутствие жидких и твёрдых химических отходов, а также высокая энерго- и ресурсоэффективность, что определяет его привлекательность как для фундаментальных исследований, так и для промышленного применения [47].

Механическая активация сопровождается увеличением количества дефектов, накоплением упругой энергии деформации и ростом удельной

поверхностной энергии за счёт возрастания доли приповерхностных атомов. Наиболее распространённым способом реализации данного процесса является обработка в шаровых мельницах, где кинетическая энергия мелющих тел передаётся порошковой системе, инициируя химическое взаимодействие между компонентами. Релаксация упругих напряжений, возникающих в ходе механоактивации, протекает неоднородно вследствие анизотропии кристаллической решётки и различий в энергиях химических связей, природе ионов и электронной структуре [48].

Варьирование параметров механического воздействия (энергия, время, режим помола) позволяет целенаправленно регулировать структурно-фазовое состояние материала. В частности, механоактивация может приводить к уменьшению среднего размера кристаллитов до 10–100 нм и интенсивному накоплению точечных и линейных дефектов, что существенно влияет на реакционную способность и последующие функциональные свойства синтезируемых ферритов.

Механохимическая активация порошков происходит только при условии, что время механического измельчение превышает время формирования упругих напряжений и их релаксации в твёрдом теле. При механическом измельчении феррошпинелей кислородная подрешётка остаётся, в основном, неизменной, а изменения происходят только в распределении катионов металлов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Именно это перераспределение определяет изменение физико-химических и функциональных свойств материала. Последующий отжиг при 500–600 °C позволяет снять механические напряжения и вернуть катионную подрешетку в равновесное состояние, благодаря чему ферритовая фаза восстанавливает свои исходные характеристики.

Для обеспечения полноты твёрдофазного синтеза необходимо увеличить количество контактов между частицами и площадь межзёренных границ. Это достигается за счёт интенсивного измельчения и гомогенизации порошков,

что предотвращает агломерацию компонентов. Механоактивация способствует ускорению массопереноса и улучшению смешиваемости реагентов благодаря уменьшению размера частиц, развитию дислокационной структуры и накоплению пластической деформации, что запускает процесс протекания химических реакций в твёрдой фазе.

В зонах контакта частиц под при соударении формируется локальное напряжённое поле. Его релаксация осуществляется с помощью тепловыделения, образования новых поверхностей, генерации точечных и линейных дефектов, а также запуска химических превращений. Формирование аморфных или нанокристаллических фаз происходит с увеличением интенсивности и продолжительности воздействия, вследствие чего наблюдается постепенный переход от термически управляемой релаксации к процессам пластической деформации, диспергирования и разрушению кристаллитов.

Как отмечалось ранее, основной проблемой получения литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ является низкая диффузионная подвижность ионов лития в твёрдой фазе и высокая летучесть Li_2O при температурах выше 900 °C. В этих условиях традиционное перемешивание в ступке не обеспечивает достаточной гомогенности порошков, что может приводить к неполному протеканию реакции ферритизации и образованию примесных фаз.

Исследования показывают [49–52], что механическое измельчение исходной смеси Li_2CO_3 и Fe_2O_3 в планетарной шаровой мельнице позволяет:

– снизить средний размер частиц;

– создать более высокодисперсную, гомогенную смесь;

– сформировать дефекты кристаллической решётки (вакансии, дислокации, междоузлия), которые служат центрами зарождения новой фазы;

– существенно увеличить плотность контактов между частицами исходных оксидов.

В результате механоактивации исходной смеси температура начала ферритизации литиевого феррита снижается на 50–100 °C, а степень завершённости реакции после предварительного обжига при 900 °C возрастает до 95% и выше. Кроме того, наблюдается подавление испарения лития за счёт ускоренного встраивания Li^+ в кристаллическую решётку на ранних стадиях синтеза.

Таким образом, включение механической активации в технологическую цепочку получения литиевого феррита не только повышает реакционную способность порошков, но и стабилизирует стехиометрию конечного продукта, что критически важно для воспроизводимости его функциональных характеристик. Включение данного метода в керамический способ получения ферритов на стадии первичного смешивания компонентов обеспечит более полное протекание процесса синтеза при температуре 900 °C за счёт большей поверхности контакта.

1.5 Магнитные свойства ферритов со структурой шпинели

Магнитные свойства ферритов определяются пространственным распределением и ориентацией спиновых магнитных моментов катионов в кристаллической решётке. Спонтанная намагниченность феррошпинелей обусловлена косвенным антиферромагнитным обменным взаимодействием, так называемым сверхобменом, концепция которого была впервые предложена Л. Неелем [53].

В силу значительного расстояния между магнитоактивными катионами прямое обменное взаимодействие между ними мало. Вместо этого реализуется сверхобменное взаимодействие через анионы кислорода. Неспаренные 3*d*-электроны катионов металлов взаимодействуют с 2*p*-электронами промежуточного иона O^{2-}, что приводит к антипараллельной ориентации магнитных моментов в тетраэдрической и октаэдрической подрешётках.

Именно эта антипараллельность при неравенстве магнитных моментов подрешёток и обуславливает результирующий ферримагнитный порядок.

Формула спинового магнитного момента феррита рассчитывается по следующей формуле [53, 54]:

$$|n_B|=|M_{AS}-M_{BS}| \quad (1.2)$$

где n_B – спиновый магнитный момент, M_{AS} – магнитный момент подрешетки A, M_{BS} – магнитный момент подрешетки B.

Из-за того, что ферриты чаще всего не имеют совершенную структуру обращенной шпинели, то экспериментальные данные дают значение магнитного момента больше, чем теоретические.

Точка Кюри (T_K) является параметром, который характеризует температурные особенности ферритов. В точке Кюри происходит разрушение магнитного порядка и изменение симметрии, вследствие чего ферриты начинают проявлять парамагнитные свойства. Также при достижении данной температуры, происходит изменение электрического сопротивления, теплоемкости, коэффициента линейного расширения и т.д. На данную точку существенное влияние оказывает химический состав материала [55, 56].

При температуре ниже точки Кюри ферриты обладают самопроизвольной намагниченностью и определённой магнитно-кристаллической симметрией. Это связано с наличием областей, называемыми магнитными доменами. Спины электронов внутри каждого домена располагаются параллельно в различных направлениях. При усреднении векторов намагниченности внутри домена может оказаться, что намагниченность вещества имеет нулевое значение, но при воздействии магнитного поля все векторы намагниченности каждого домена сориентируются в направлении приложенного поля, влияя на возникновение намагниченности.

Главный параметр, по которому характеризуют магнитные свойства феррита – это намагниченность насыщения M_S, при которой намагниченность перестает расти при увеличении внешнего магнитного поля. Для изменения

магнитных свойств в кристаллическую структуру вводят различные катионы металлов, которые либо понижают, либо повышают намагниченность насыщения. При малых значениях добавленных компонентов магнитный момент *B*-подрешетки больше магнитного момента *A*-подрешетки, но при достижении определенного значения зависимость меняется на противоположную. На основе этого можно сделать вывод, что при замещении ионов Fe^{3+} немагнитными ионами Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+} [57–60], стремящимися занять тетраэдрическое положение, намагниченность насыщения возрастает, а при введении Al^{3+}, Sc^{3+}, Ni^{2+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, стремящимися в октаэдрическое положение, при малых добавках снижают намагниченность насыщения [61–65].

Для поликристаллических ферритов с кубической анизотропией намагниченность насыщения можно найти по формуле [66]:

$$\mu_0 - 1 = \frac{4\pi M_S^2}{3|K_1|}, \qquad (1.3)$$

где K_1 – константа кристаллографической магнитной анизотропии, эрг/см^3; μ_0 – начальная магнитная проницаемость.

Литийсодержащие ферриты в зависимости от состава и условий синтеза демонстрируют высокую намагниченность насыщения от 600 до 5000 Гс, а теоретический магнитный момент литиевого феррита составляет $5\mu_B$, что соответствует разности магнитных моментов подрешёток: $M_{BS}=20\mu_B$ ($4Fe^{3+}$ и $1Li^+$), $M_{AS}=15\mu_B$($2Fe^{3+}$).

Литиевый феррит относится к классу ферритов с обращённой шпинельной структурой, где все ионы Li^+ и половина ионов Fe^{3+} занимают октаэдрические позиции, а оставшиеся ионы Fe^{3+} – тетраэдрические. Такое распределение обеспечивает сильное антипараллельное сверхобменное взаимодействие между подрешётками, что определяет высокую температуру Кюри и малую магнитострикцию.

В зависимости от методов получения незамещенный литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ обладает одной из самых высоких среди феррошпинелей

температурой Кюри, равной 625–640 °C [1, 44, 67, 68], что позволяет использовать его в устройствах, работающих при повышенных температурах. Высокая температура Кюри литиевого феррита обусловлена сильным Fe^{3+}–O^{2-}–Fe^{3+} сверхобменным взаимодействием в рамках *B*-подрешётки, а также высокой плотностью магнитных ионов в элементарной ячейке. В отличие от Ni-Zn или Mn-Zn ферритов, литиевый феррит сохраняет стабильность магнитных характеристик в широком температурном диапазоне (от –60 до +85 °C), что критически важно для применения в бортовой и наземной радиоэлектронике. На изменение температуры Кюри существенное влияние оказывает замещение различными катионами, например, при частичном замещении катионов лития Li^+ и Fe^{3+} в литиевом феррите на Zn^{2+} или Ti^{4+} она уменьшается до 534 °C для $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$ [69] и до 500 °C для $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ [70].

Магнитная проницаемость (μ) описывает поведение феррита в переменном магнитном поле. На магнитную проницаемость влияют такие факторы, как движение границ магнитных доменов, частота переменного магнитного поля и вращение вектора намагниченности. Для литиевого феррита характерна умеренная начальная магнитная проницаемость (μ_0=10–50), что позволяет применять его в СВЧ-диапазоне, где требуется минимизация реактивной составляющей импеданса. При этом потери, связанные с магнитным резонансом, минимальны благодаря малой магнитной анизотропии и низкой магнитострикции ($\lambda_S \approx 10^{-7}$), что обеспечивает высокий коэффициент прямоугольности петли гистерезиса и стабильность фазовых характеристик [71].

Коэрцитивная сила (H_C) является структурно-чувствительной характеристикой, определяемой совокупным влиянием магнитокристаллической анизотропии, размеров и формы частиц, состояния границ зёрен и концентрации дефектов кристаллической решётки. В поликристаллических ферритах величина H_C коррелирует со средним

размером зерна: уменьшение размера зёрен приводит к увеличению коэрцитивной силы за счет эффекта закрепления доменных границ на границах зёрен и включениях вторичных фаз. Кроме того, наличие пористости и внутренних напряжений, возникающих в процессе спекания, создаёт дополнительные центры закрепления доменных стенок, что также способствует росту H_C.

Ферриты со структурой шпинели традиционно классифицируют на магнитомягкие и магнитотвёрдые материалы в зависимости от величины коэрцитивной силы и характера петли гистерезиса. Магнитомягкие ферриты (никель-цинковые, марганец-цинковые и т.д.) характеризуются низкой коэрцитивной силой (менее 10 Э) [72–74], высокой начальной магнитной проницаемостью и узкой петлёй гистерезиса. В противоположность им, магнитотвёрдые ферриты (бариевые, стронциевые гексаферриты и т.д.) [75] обладают высокой коэрцитивной силой, значительной остаточной намагниченностью и широкой петлёй гистерезиса.

Литиевый феррит относится к классу магнитомягких материалов и характеризуется низкой коэрцитивной силой, высокой удельной намагниченностью насыщения (55-60 Гс·см^3/г) и также демонстрирует исключительно высокую температуру Кюри (630–632 °C), недостижимую для большинства других шпинельных ферритов. Низкая коэрцитивная сила литиевого феррита объясняется отсутствием значительных внутренних напряжений и высокой однородностью кристаллической структуры, что минимизирует энергетические барьеры для движения доменных стенок [76]. Это свойство особенно ценно в СВЧ-фазовращателях дискретного типа, где время переключения магнитного состояния должно составлять доли микросекунды [77].

Также литиевый феррит демонстрирует высокую устойчивость к возбуждению спиновых волн при низких уровнях СВЧ-мощности, однако при увеличении мощности наблюдается снижение эффективности из-за нелинейных эффектов. Это ограничение может быть частично

скомпенсировано внедрением дополнительных ионов, направленных на увеличение магнитной анизотропии без существенного снижения температуры Кюри.

Таким образом, совокупность высокой температуры Кюри, малой коэрцитивной силы, низкой магнитострикции и стабильной намагниченности делает литиевый феррит уникальным функциональным материалом для современной СВЧ-техники, несмотря на то что его применение требует дополнительной тонкой настройки состава и микроструктуры для минимизации диэлектрических потерь и повышения термостабильности и электрического сопротивления, как будет показано ниже.

1.6 Электрические свойства ферритов

Ферриты относятся к полупроводникам, у которых электрическое сопротивление снижается с ростом температуры. На электропроводность ферритов влияют не только температура и микроструктура, но и химический состав. Введение в шпинельную решётку катионов различных металлов приводит к формированию ионных связей и изменению степени стехиометрии, что позволяет варьировать удельное электрическое сопротивление в широком диапазоне 10^{-2} до 10^{11} Ом·см [78–82]. Несмотря на преимущественно ионный характер химических связей в оксидных ферритах, их электропроводность обусловлена электронной проводимостью на основе прыжкового механизма переноса заряда между ионами переменной валентности.

Объяснение причины такого типа проводимости впервые было сделано Вагнером [83], который предположил, что между разновалентными катионами химических элементов происходит перескок электронов из-за стехиометрического отклонения по следующей схеме [84]:

$$Me_1^{n} + Me_2^{m} \rightarrow Me_1^{n+1} + Me_2^{m-1} \qquad (1.5)$$

где n, m – положительные заряды металла, а Me_1 и Me_2 могут быть как одинаковыми металлами с различной валентностью, так и разными металлами. Экспериментальные исследования показали, что при высокой концентрации ионов металлов с различной валентностью ферриты обладают высокой электропроводностью и для отрыва электрона от одного иона и его перескока к другому необходимо затратить небольшое количество энергии.

В случае литиевого феррита основной вклад в электропроводность вносит перескок электронов между ионами железа:

$$Fe^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{3+} \quad (1.6)$$

Образование ионов Fe^{2+} в ферритах может происходить как вследствие внутренней нестехиометрии (например, из-за вакансий кислорода или замещения катионов), так и в результате восстановления Fe^{3+} в условиях кислородной недостаточности при высокотемпературном обжиге.

Удельное электрическое сопротивление литийсодержащих ферритов при комнатной температуре составляет ~10^2–10^6 Ом·см, что выше, чем у Mn-Zn ферритов, но ниже, чем у Ni-Zn ферритов. Однако, при повышении температуры или увеличении концентрации Fe^{2+}, сопротивление резко падает, что приводит к росту диэлектрических потерь на высоких частотах.

Особенностью литиевого феррита является высокая чувствительность электрических свойств к условиям термообработки. При спекании в воздушной атмосфере часть Fe^{3+} может восстанавливаться до Fe^{2+} из-за локального дефицита кислорода, особенно в центре образца. Это приводит к увеличению концентрации носителей заряда и, как следствие, к снижению удельного сопротивления. Наоборот, обжиг в обогащённой кислородом среде способствует окислению $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$и повышению сопротивления.

Диэлектрические потери в литиевом феррите на высоких частотах становятся критическим ограничением его применения. Потери обусловлены двумя основными механизмами: резонансным поглощением на частотах, близких к ферромагнитному резонансу и потери на проводимость. Именно поэтому повышение удельного электрического сопротивления является одной

из ключевых задач при модификации литиевого феррита. Введение ионов с высокой валентностью позволяет железу находится в трёхвалентном состоянии, снизить концентрацию Fe^{2+} и, соответственно, подавить прыжковую проводимость. Например, при введении в литиевый феррит ионов Ti^{4+} уменьшается количество ионов Fe^{2+} и происходит увеличение удельного электрического сопротивления [79, 80].

Но нельзя сказать, что зависимость электрического сопротивления линейна в зависимости от количества добавляемого металла. При добавлении в литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ ионов марганца Mn^{3+} образуется феррит типа $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mn_xO_4$. На основе данных, приведенных в работе [85], удельное сопротивление данного феррита увеличивается при введении катионов марганца, но до момента пока не достигнет x=0,4. После достижении этого значения сопротивление начинает снижаться. Это можно объяснить тем, что сначала катионы марганца уменьшают содержание железа в *B*-подрешетке, а затем заставляют катионы железа перемещаться из *A*-подрешётки в *B*-подрешётку.

Кроме объёмных эффектов, значительное влияние на электрические свойства литиевого феррита оказывает межзёренная граница. В керамических образцах границы зёрен часто обогащены примесями или вторичными фазами, которые обладают высоким сопротивлением. Это создаёт барьеры для переноса заряда, что дополнительно увеличивает общее сопротивление материала [86].

Таким образом, электрические свойства литиевого феррита представляют собой сложный результат взаимодействия объёмных (прыжковая проводимость, нестехиометрия) и поверхностных (межзёренные барьеры) факторов. Управление этими параметрами через состав и режимы термообработки позволяет целенаправленно регулировать удельное сопротивление и минимизировать диэлектрические потери, что является необходимым условием для эффективного применения литиевого феррита в СВЧ-устройствах.

1.7 Влияние редкоземельных элементов на свойства ферритов

Введение различных добавок в шпинельные ферриты является общепринятым подходом для целенаправленного управления их функциональными характеристиками. Как показано во многих литературных источниках, это достигается за счёт изменения микроструктуры и состава материала. Помимо этого, свойства ферритов определяются не только химическим составом, но и методом синтеза, который напрямую влияет на гомогенность, дисперсность, дефектность кристаллической решётки, а также на микроструктуру конечного керамического материала [2, 8].

Анализ структурных и магнитных характеристик ферритов с редкоземельными элементами представлен в таблице 1.1. Полученные данные свидетельствуют о том, что при синтезе ферритов в присутствии РЗЭ происходит их встраивание в шпинельную решётку с частичным замещением катионов переходных металлов в октаэдрических позициях. Однако реализация этого процесса возможна преимущественно при использовании химических методов синтеза, таких как золь-гель, соосаждение, гидротермальный синтез, которые обеспечивают молекулярный уровень гомогенности исходных порошков и позволяют равномерно распределить малые количества РЗЭ до начала кристаллизации фазы. Об этом свидетельствует устойчивая тенденция к увеличению параметра кристаллической решётки большинства исследуемых ферритов с ростом концентрации в них РЗЭ, что является следствием больших ионных радиусов последних. Наиболее выражено замещение РЗЭ наблюдалось в системе Mn–Fe, где замещение железа на лантан при гидротермальном синтезе приводит к увеличению параметра решётки с 8,400 до 8,510 Å. Аналогичное расширение решётки наблюдается и в других системах (Co–Ni–Fe, Ni–Zn–Co–Fe, Co–Zn–Fe), что указывает на успешное внедрение ионов РЗЭ в кристаллическую решетку шпинельной структуры.

Следует отметить, что для ферритов систем Mn–Fe и Mg–Mn–Fe, синтезированных по керамической технологии, наблюдалось небольшое изменение параметра решетки при добавлении лантана или гадолиния, что может свидетельствовать о слабом влиянии РЗЭ на структуру шпинельной решетки. К тому же при синтезе MgMn-феррита была выявлена вторичная гадолиний-содержащая фаза, влияющая на свойства феррита. При этом другие данные, полученные для феррита системы Mn–Zn–Fe, также изготовленного керамическим методом, показывают существенное увеличение его параметра решетки при введении гадолиния, что указывает на замещение ионов железа в шпинельной ферритовой решетки. В этом исследовании также была обнаружена вторичная фаза в синтезированных образцах.

Добавление РЗЭ в различные ферриты, как правило, сопровождается снижением намагниченности насыщения (таблица 1.1). Данное явление объясняется замещением магнитоактивных ионов Fe^{3+} на ионы РЗЭ, которые либо слабомагнитны, либо диамагнитны, а также возможным нарушением катионного упорядочения. Тем не менее, в отдельных системах, таких как Co–Zn–Fe, при легировании Gd или Sm наблюдается незначительный рост M_S, что может быть связано с перераспределением катионов между тетра- и октаэдрическими позициями.

Наиболее явный эффект оказывает введение РЗЭ на коэрцитивную силу ферритов. В большинстве исследованных систем, приведенных в таблице 1.1, отмечается её чёткий рост с увеличением содержания РЗЭ. Например, в Ni–Zn феррите добавление Eu повышает H_C с 132 до 162 Э. Также наблюдается значительно повышение данного параметра у Mn-феррита, полученного керамическим методом, с 126 до 202 Э при введении малых добавки La. Подобное поведение может быть обусловлено высокой магнитной анизотропией ионов РЗЭ, что затрудняет перемещение доменных стенок и поворот магнитных моментов под действием внешнего поля.

Таблица 1.1 – Структурные и магнитные характеристики различных ферритов, замещенных РЗЭ

Феррит	Состав	Метод получения	a, Å	M_S, Гс·см^3/г	H_C, Э	T_K, °C	Источник
Ni	$NiFe_2O_4$	Золь-гель	8,331	55	164	645	[28]
	$NiGd_{0.025}Fe_{1.975}O_4$		8,332	49	190	637	
	$NiGd_{0.05}Fe_{1.95}O_4$		8,333	43	154	633	
	$NiGd_{0.075}Fe_{1.925}O_4$		8,334	42	118	629	
	$NiGd_{0.1}Fe_{1.9}O_4$		8,335	39	110	625	
NiZn	$Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$		8,334	59	132	–	[29]
	$Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{1.998}Eu_{0.002}O_4$		8,332	56	164	–	
	$Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{1.985}Eu_{0.015}O_4$		8,347	46	162	–	
NiZn	$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$		8,400	32	142	–	[30]
	$Ni_{0.5}Zn_{0.5}La_{0.05}Fe_{1.95}O_4$		8,400	25	150	–	
	$Ni_{0.5}Zn_{0.5}La_{0.1}Fe_{1.9}O_4$		8,380	24	156	–	
	$Ni_{0.5}Zn_{0.5}La_{0.15}Fe_{1.85}O_4$		8,360	23	155	–	
	$Ni_{0.5}Zn_{0.5}La_{0.2}Fe_{1.8}O_4$		8,400	25	153	–	
NiZnCo	$Ni_{0.55}Zn_{0.3}Co_{0.15}Fe_2O_4$		8,318	81	49	–	[31]
	$Ni_{0.55}Zn_{0.3}Co_{0.15}Gd_{0.05}Fe_{1.95}O_4$		8,362	70	55	–	
	$Ni_{0.55}Zn_{0.3}Co_{0.15}Gd_{0.20}Fe_{1.8}O_4$		8,364	60	80	–	
CoZn	$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$		–	47	60	–	[32]
	$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Gd_{0.1}O_4$		–	59	67	–	
	$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$		–	64	67	–	
NiCuZn	$Ni_{0.5}Cu_{0.25}Zn_{0.25}Fe_2O_4$		8,368	41	45	464	[33]
	$Ni_{0.5}Cu_{0.25}Zn_{0.25}La_{0.01}Fe_{1.99}O_4$		8,371	40	40	453	
	$Ni_{0.5}Cu_{0.25}Zn_{0.25}La_{0.02}Fe_{1.98}O_4$		8,374	39	39	438	
	$Ni_{0.5}Cu_{0.25}Zn_{0.25}La_{0.03}Fe_{1.97}O_4$		8,379	38	58	429	
	$Ni_{0.5}Cu_{0.25}Zn_{0.25}La_{0.05}Fe_{1.95}O_4$		8,387	39	62	418	
	$Ni_{0.5}Cu_{0.25}Zn_{0.25}La_{0.09}Fe_{1.91}O_4$		8,409	37	61	395	
MgSm	$MgFe_2O_4$	Цитрат-гель	8,44	38	76	489	[40]
	$MgSm_{0.025}Fe_{1.975}O_4$		8,45	7	67	478	
	$MgSm_{0.075}Fe_{1.925}O_4$		8,37	36	88	470	

Продолжение таблицы 1.1

Феррит	Состав	Метод получения	a, Å	M_S, Гс·см^3/г	H_C, Э	T_K, °C	Источник
Mg	$MgFe_2O_4$	СВС	8,369	25	55	–	[13]
	$MgSm_{0.03}Dy_{0.02}Fe_{1.95}O_4$		8,372	25	67	–	
	$MgSm_{0.18}Dy_{0.12}Fe_{1.70}O_4$		8,372	14	73	–	
Co	$CoFe_2O_4$	Метод соосаждения	8,370	61	419	440	[21]
	$Co_{0.9}Eu_{0.1}Fe_2O_4$		8,380	51	832	383	
	$Co_{0.9}Gd_{0.1}Fe_2O_4$		8,410	57	914	416	
MnZn	$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$		8,414	35	14	193	[20]
	$Mn_{0.5}Zn_{0.5}La_{0.05}Fe_{1.95}O_4$		8,444	23	5	168	
	$Mn_{0.5}Zn_{0.5}La_{0.1}Fe_{1.9}O_4$		8,443	15	3	147	
MnZn	$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Gd_{0.1}Fe_{1.9}O_4$		8,446	24	35	176	[22]
Mn	$MnFe_2O_4$	Гидротермальный	8,400	63	260	–	[24]
	$MnLa_{0.1}Fe_{1.9}O_4$		8,460	56	258	–	
	$MnLa_{0.2}Fe_{1.8}O_4$		8,510	52	211	–	
Mn	$MnFe_2O_4$	Керамический	8,505	17	126	–	[87]
	$MnLa_{0.01}Fe_{1.99}O_4$		8,498	11	160	–	
	$MnLa_{0.03}Fe_{1.97}O_4$		8,485	7	202	–	
MgMn	$Mg_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$		8,4098	0,70	31	–	[88]
	$Mg_{0.5}Mn_{0.5}Gd_{0.1}Fe_{1.9}O_4$+$GdFeO_3$		8,3907	0,50	44	–	
	$Mg_{0.5}Mn_{0.5}Gd_{0.2}Fe_{1.8}O_4$+$GdFeO_3$		8,4078	0,31	73	–	
	$Mg_{0.5}Mn_{0.5}Gd_{0.5}Fe_{1.5}O_4$+$GdFeO_3$		8,4096	0,30	75	–	
MnZn	$Mn_{0.55}Zn_{0.45}Fe_2O_4$		8,4645	51		90	[89]
	$Mn_{0.55}Zn_{0.45}Gd_{0.01}Fe_{1.99}O_4$		8,4683	46		87	
	$Mn_{0.55}Zn_{0.45}Gd_{0.03}Fe_{1.97}O_4$		8,4717	46		85	
	$Mn_{0.55}Zn_{0.45}Gd_{0.05}Fe_{1.95}O_4$		8,4725	45		81	
	$Mn_{0.55}Zn_{0.45}Gd_{0.08}Fe_{1.92}O_4$		8,4750	40		–	

Влияние РЗЭ на температуру Кюри ферритов зависит от способности РЗЭ встраиваться в шпинельную решетку. При замещении ионов железа РЗЭ практически всегда происходит уменьшение температуры Кюри. Например, в системе Co–Fe замещение на Eu вызывает заметное снижение до 383 °C (против 440 °C у исходного феррита). Увеличение содержания лантана в Ni–Cu–Zn ферритах приводит к уменьшению T_K с 464 до 395 °C, что может указывать на ослабление сверхобменного взаимодействия из-за искажения кристаллической решётки и возможного изменения валентного состояния железа.

Следует отметить, что представленные в таблице 1.1 ферриты получены преимущественно химическими методами. При получении различных ферритов такими способами используются дорогостоящие реагенты, что сопряжено с большим количеством химических отходов и сложностью масштабирования до промышленных объёмов. Более того, получаемые порошки часто требуют дополнительного высокотемпературного обжига, в ходе которого возможно формирование вторичных фаз и улетучивание компонентов.

Как показано выше, литиевые ферриты обладают уникальным сочетанием высокой температуры Кюри, малой магнитострикцией и хорошей термостабильностью, что делает их одними из самых перспективных материалов для СВЧ-устройств. Но широкому применению незамещенного литиевого феррита препятствуют низкое удельное электрическое сопротивление и высокие диэлектрические потери на высоких частотах.

Анализ данных, представленных в таблице 1.2, позволяет выявить чёткие закономерности между методом получения, составом и свойствами литиевых ферритов. Так, незамещенный литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, полученный традиционным керамическим методом или СВС, характеризуется высокой намагниченностью насыщения (M_S=61–84 Гс·см^3/г), низкой коэрцитивной силой (H_C=2–25 Э) и температурой Кюри до 640 °C. Эти параметры обусловлены высокой степенью упорядоченности катионов в

решётке, а также крупнозернистой микроструктурой. Образцы, полученные с помощью гидротермального метода или микроэмульсией, демонстрируют резкое снижение M_S до 14–25 Гс·см^3/г и значительный рост H_C до 301 Э, что объясняется доминированием поверхностных эффектов, высокой плотностью дефектов и малым размером частиц.

При использовании цитратного прекурсора в золь-гель методе для получения $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ удается достигнуть высокой гомогенности смеси, что обеспечивает M_S=67 Гс·см^3/г и T_K=630 °C. Однако при переходе на глицин [см. табл. 1.2] образуется пористый, высокоактивный порошок, что приводит к снижению плотности (ρ_b=2,69 г/см^3, Q=39%) и, как следствие, к уменьшению M_S до 44 Гс·см^3/г и резкому росту H_C до 205 Э. Этот эффект может быть связан с сильным закреплением доменных стенок на границах мелких зёрен и дефектах

Введение редкоземельных элементов в ферриты на основе литиевой шпинели кардинально изменяет баланс свойств. Как показывает таблица 1.2, даже небольшое добавления самария в систему Li–Fe–O приводит к образованию двухфазного образца, состоящего из основной замещенной шпинельной фазы и вторичной фазы $SmFeO_3$, несмотря на использование золь-гель технологии получения феррита. Предполагается, что в данном случае высокое сопротивление образцов обусловлено в большей степени высокой пористостью и низкой плотностью образцов. Таким образом, наблюдаемый рост сопротивления является следствием совместного действия фазового состава и микроструктуры. Низкая плотность образцов наблюдается также при получении Li-Ni ферритов с добавкой Nd микроэмульсионным способом.

В более сложной системе Li–Co–Zn–Fe введение лантана при золь-гель технологии получения феррита приводит к росту H_C и уменьшению намагниченности насыщения, что согласуется с приведенными в таблице 1.1 результатами по влиянию РЗЭ на свойства ферритов различного состава.

Таблица 1.2 – Структурные и магнитные характеристики ферритов на основе литиевой шпинели

Феррит	Метод получения		a, Å	M_S, Гс·см^3/г	H_C, Э	$T_К$, °С	ρ, Ом·см	tanδ (1 МГц)	ρ_b, г/см^3	Q, %	Источник
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	СВС		8,356	61	25		–	–	–	–	[35]
	Керамический		8,356	62	20		–	–	–	–	
			8,247	65	3	–	–	–	–	–	[90]
			8,335	84	2,3	–	$2\cdot10^6$	0,7	4,20	10	[91]
	Гидротермальный		8,366	25	301	–	–	–	–	–	[22]
	Микроэмульсия		8,360	14	20	567	–	–	3,58	14	[25]
	Соосаждение		8,340	36	70	617		–	–	–	
	Микроволновый		–	62	121	640	–	–	–	–	[17]
	Золь-гель		8,410	44	205	–	–	–	2,69	39	[34]
			8,356	62	23	–	–	–	–	–	[35]
			–	64	10	632	–	–	–	–	[36]
			8,356	67	20		–	–	–	–	[35]
			8,340	61	38	630	–	–	–	–	[37]
			–	–	–	–	$1{,}2\cdot10^9$	–	2,88	33	[38]
$Li_{0.5}Sm_{0.05}Fe_{2.45}O_4+SmFeO_3$			–	–	–	–	$1{,}0\cdot10^9$	–	2,85	35	
$Li_{0.5}Sm_{0.1}Fe_{2.4}O_4+SmFeO_3$			–	–	–	–	$9{,}6\cdot10^8$	–	2,74	36	
$Li_{0.5}Co_{0.25}Zn_{0.25}Fe_2O_4$			8,379	61	91	–	–	–	–	–	[39]
$Li_{0.5}Co_{0.25}Zn_{0.25}La_{0.02}Fe_{1.98}O_4$			8,373	55	131	–	–	–	–	–	
$Li_{0.5}Co_{0.25}Zn_{0.25}La_{0.1}Fe_{1.9}O_4+LaFeO_3$			8,387	50	111	–	–	–	–	–	
$Li_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$	Микроэмульсия		8,322	–	–	–	–	0,174	3,02	–	[26]
$Li_{0.5}Ni_{0.5}Fe_{1.9}Nd_{0.1}O_4$			8,324					0,001	3,08		
$Li_{0.5}Ni_{0.5}Fe_{1.825}Nd_{0.175}O_4$			8,329	–	–	–	–	0,002	3,11	–	
$Li_{0.5}Sm_{0.05}Fe_{2.45}O_4$	Керамический		8,319	–	67	–	–	–	–	–	[92]
$Li_{0.5}Sm_{0.2}Fe_{2.3}O_4$			8,328	–	55	–	–	–	–	–	
$(Li_{0.5}Fe_{0.5})_{0.4}Ni_{0.6}Sm_{0.01}Fe_{1.99}O_4+SmFeO_3$			8,237	43	9		$1\cdot10^3$	1			[93]

Ограниченная информация, представленная в литературе по литиевым ферритам, не позволяет сделать однозначные выводы по влиянию РЗЭ на их свойства. Важно отметить, что во всех опубликованных работах и представленных в таблице 1.2, не удалось получить литиевый феррит высокой плотности, что связано в основном с использованием химических методов синтеза.

Таким образом, исследование влияния РЗЭ на свойства литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, полученного керамическим методом, позволит не только установить фундаментальные закономерности фазообразования, но и разработать рекомендации по синтезу материалов с заданными функциональными характеристиками для применения в современной СВЧ-технике.

1.8 Области применения феррошпинелей

Ферриты шпинельного типа находят применение в широком спектре радиотехнических и электронных устройств, однако их функциональное назначение строго определяется составом и структурой. Благодаря сочетанию высокого удельного электрического сопротивления, умеренной магнитной проницаемости и низких потерь в переменных полях, феррошпинели стали незаменимыми компонентами в энергетике, телекоммуникациях, вычислительной технике и системах автоматики. Так, Mn–Zn ферриты широко используются в силовых трансформаторах, дросселях и импульсных источниках питания благодаря их высокой начальной магнитной проницаемости (до 20 000) и низким потерям в диапазоне частот до 2 МГц [94–96]. Ni–Zn ферриты, обладающие более высоким сопротивлением и устойчивостью к высокочастотным помехам, применяются в устройствах подавления электромагнитных помех (ферритовые сердечники на кабелях), антеннах ближнего поля, RFID-метках (радиочастотные идентификаторы) и высокочастотных трансформаторах (частоты от 1 до 300 МГц) [97–99]. Mg–Zn [100,101] и Cu–Zn [102, 103] ферриты нашли применение в качестве

магнитных сердечников в аудио- и видеотехнике, а также в сенсорах положения и скорости. Особую группу составляют Co- и Cr-замещённые ферриты, используемые в устройствах записи информации и магнитных жидкостях благодаря повышенной коэрцитивной силе и химической стабильности [104, 105]. Среди многообразия феррошпинелей, литийсодержащие ферриты занимают особое положение благодаря уникальному сочетанию технологических и эксплуатационных характеристик. Из-за этого стало возможным использование литиевых ферритов в узкоспециализированных областях, где другие ферриты оказываются неэффективными.

Первые промышленные образцы литиевых и литийсодержащих ферритов были разработаны в 1960-х годах в США и СССР для нужд радиолокационных станций и бортовых СВЧ-систем [106]. Уже на раннем этапе было установлено, что именно литиевая шпинель обеспечивает стабильную работу циркуляторов и изоляторов в диапазоне частот 1–20 ГГц при минимальных потерях мощности, что было критически важно для военной и космической техники [107]. В отличие от гексаферритов, работающих на более высоких частотах, или Ni–Zn ферритов, используемых в низкочастотной электронике, литиевый феррит предполагалось использование в среднем СВЧ-диапазоне, где требовалось одновременно высокая термостабильность и низкая чувствительность к внешним механическим воздействиям.

Литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в основном используется в качестве высокоёмкого анодного материала для литий-ионных аккумуляторов за счёт конверсионного механизма реакции [108], а также как активный слой хеморезистивных газовых сенсоров, чувствительных к спиртам и углеводородам [38, 109]. Дополнительно материал находит применение в фотокатализе для деградации органических загрязнителей в составе углеродных композитов [110] и как модельный объект в фундаментальных исследованиях по спинтронике благодаря низкому магнитному затуханию эпитаксиальных плёнок [111, 112].

Также в последние годы наблюдается рост интереса к использованию литиевого феррита в радиопоглощающих материалах (РПМ). При введении в полимерную матрицу ферритовые частицы обеспечивают поглощение электромагнитного излучения за счёт магнитных и диэлектрических потерь. Литиевый феррит, в отличие от Mn-Zn аналогов [113], не подвержен окислению во влажной среде и сохраняет свои свойства в широком температурном диапазоне, что делает его перспективным компонентом для РПМ, применяемых в авиации и радиоэлектронной борьбе [114, 115].

В то же время, в высокодобротных СВЧ-устройствах (циркуляторы, фазовращатели), прецизионных датчиках магнитного поля и высокочастотных трансформаторах литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ не применяется из-за недостаточно высокого значения удельного электрического сопротивления и связанных с ним диэлектрических потерь, что требует использования модифицированных составов или альтернативных материалов. Несмотря на целенаправленную модификацию состава, литиевый феррит с легирующими добавками сохраняет ряд фундаментальных ограничений. Оптимизированные составы уступают гранатам по ширине линии ферромагнитного резонанса, а технологическая чувствительность к стехиометрии и летучести лития затрудняет воспроизводимое получение материала со стабильными характеристиками, что сдерживает его широкое внедрение в высокопроизводительные устройства нового поколения.

1.9 Постановка задачи исследования

Современное развитие радиоэлектроники, телекоммуникационных систем и силовой преобразовательной техники обуславливает устойчивый рост потребности в функциональных ферритовых материалах. На мировом рынке ключевыми производителями являются компании Trans-Tech и Trak Ceramics (США), Temex Ceramics (Франция), AFT Microwave (Германия) и ряд других. В Российской Федерации разработкой и производством ферритов

занимаются такие предприятия, как АО «НИИ «Феррит-Домен», ОАО «Завод Магнетон» и АО «Ферроприбор».

Среди всех магнитомягких ферритов со структурой шпинели, литиевый феррит с химической формулой $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ является уникальным магнитным материалом с высокой температурой Кюри, значение которой достигает 650 °C, что обеспечивает высокую термическую стабильность его эксплуатационных характеристик. Однако, несмотря на высокую температуру Кюри незамещенный литиевый феррит не всегда удовлетворяет требованиям современных СВЧ-устройств. Прежде всего из-за недостаточно высокого удельного электрического сопротивления, приводящего к росту диэлектрических потерь на высоких частотах, а также из-за нестабильности стехиометрии при высокотемпературном спекании, связанной с летучестью лития. При этом высокая намагниченность насыщения ($4\pi M_S$ до 4000 Гс) и малое значение константы анизотропии (~$8 \cdot 10^4$ эрг/см^3) данного феррита позволяют получать на его основе замещенные литиевые ферриты (Li-Zn-Mn, Li-Ti-Zn ферриты и др.). Указанные ферриты на сегодняшний день являются перспективными материалами для дискретных быстродействующих фазовращателей, циркуляторов СВЧ-техники, компонентов радиоэлектронных приборов благодаря своим электрическим, магнитным и структурным свойствам. Однако, замещение катионов литиевой шпинели таким катионами, как цинк и титан, приводит к значительному уменьшению температуры Кюри феррита, что отражается на его термостабильности. Например, известный в использовании на СВЧ в качестве фазовращателя LiTiZnMn феррит марки 3СЧ-18, имеет температуру Кюри около 300 °C, что значительно ниже, чем у незамещенного $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Таким образом, варьированием различных комбинаций по замещению литиевого феррита можно улучшить некоторые характеристики, однако, во многих случаях это приводит к ухудшению термической стабильности феррита.

В связи с этим введение РЗЭ в структуру литиевого феррита представляет собой одно из ключевых направлений модификации, позволяющее улучшить его электрофизические и магнитные характеристики для применения в современных СВЧ-устройствах.

Литературный обзор показал, что результатов исследований по внедрению РЗЭ в литиевый феррит, особенно в случае его изготовления наиболее распространенным на сегодняшний день керамическим методом, практически не представлено.

Поэтому целью данной работы являлось установление закономерностей формирования структурно-фазового состава и физических свойств литиевых ферритов, модифицированных самарием, лантаном и гадолинием при твердофазном методе их изготовления.

В ходе диссертационной работы решались следующие задачи:

– исследование процессов твердофазного взаимодействия в системах Fe_2O_3–Li_2CO_3–Me_2O_3 (где Me = Gd^{3+}, Sm^{3+}, La^{3+}) при синтезе ферритов керамическим способом с применением метода механического измельчения исходных порошков;

– изучение влияния концентрации РЗЭ на фазовый состав, намагниченность и температуру Кюри синтезированных ферритовых порошков;

– исследование физико-химических процессов спекания ферритовой керамики с РЗЭ;

– исследование магнитных (намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, температура Кюри) и электрических (удельное сопротивление, диэлектрические потери) свойств ферритовой керамики с различным содержанием РЗЭ;

– разработка технологической схемы получения литиевых ферритов с РЗЭ.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

Данная глава описывает исходные материалы, применяемые методы физико-химической и структурной диагностики, а также общую методологию экспериментальных исследований, реализованных в работе. В качестве исходных реагентов при синтезе композитных литиевых ферритов использованы высокочистые порошки: оксид железа (Fe_2O_3), оксид гадолиния (Gd_2O_3), карбонат лития (Li_2CO_3), смесь оксида/гидроксида самария $Sm_2O_3/Sm(OH)_3$ и гидроксид лантана ($La(OH)_3$). Все этапы технологического процесса от приготовления порошковых смесей и предварительного твердофазного синтеза до последующего высокотемпературного спекания керамических образцов проведены в соответствии с принципами керамической технологии.

Для оценки взаимосвязи между химическим составом, микроструктурой и функциональными характеристиками полученных материалов применён комплекс методов анализа: рентгенофазовый анализ (РФА) для определения фазового состава и параметров кристаллической решётки; синхронный термический анализ, основанный на термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для исследования весовых изменений, тепловых эффектов, энтальпии фазовых переходов, в том числе с применением внешнего магнитного поля для определения температуры Кюри; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) для анализа микроструктуры, морфологии зёрен и распределения элементов; методы измерения магнитных (намагниченность насыщения, начальная магнитная проницаемость, петли Гистерезиса) свойств; методы измерения электрофизических (удельное электрическое сопротивление, диэлектрические характеристики) свойств.

Изложенная в данной главе методологическая схема обеспечивает системный подход к исследованию процессов фазообразования и структурных особенностей композитных ферритов при варьировании концентрациями РЗЭ-реагентов и температурных режимов.

2.1 Состав и качество исходных химических веществ

Важным аспектом получения образцов и проведения исследований является контроль чистоты исходных материалов, поскольку примеси могут оказывать существенное влияние на конечные свойства продукта. Для получения образцов в данной работе были использованы такие исходные вещества, как: карбонат лития Li_2CO_3, оксид железа Fe_2O_3, оксид гадолиния Gd_2O_3, оксид самария Sm_2O_3 (гидроксид самария $Sm(OH)_3$), гидроксид лантана $La(OH)_3$, оксид лантана La_2O_3. Каждое исходное вещество характеризуется содержанием основного компонента, которое определяет его чистоту. Кроме того, в порошках присутствуют сопутствующие примеси, которые учитываются при оценке качества порошков. В таблице 2.1 представлены весовые содержания основного вещества и основных примесей, которые приведены в паспорте качества производителя. Однако, как будет показано ниже, порошки на основе Sm_2O_3 и La_2O_3 содержат в своем составе гидроксиды $Sm(OH)_3$ и $La(OH)_3$ соответственно.

Таблица 2.1 – Состав исходных регентов в соответствии с паспортом

Соединение	Производитель	Основное вещество, %	Основные примеси, %
Fe_2O_3	Вектон, Россия	≥ 98,8	Нерастворимые в соляной кислоте вещества (0,02), N (0,005), Si (0,05), SO_4^{2-} (0,12), Ca+Mg (0,07), Cu (<0,005), K+Na (0,02)
Li_2CO_3	Sisco Research Laboratories, Индия	≥ 99,9	Al(0,0006), V(0,00004), Fe^{2+}(0,0006), K(0,0001), Ca(0,0005), Co(0,000003), Si(0,004), Mg(0,0001), Mn(0,0001), Cu(0,00004), Na(0,0001), Ni(0,000008), NO_3^- (0,0006), Sn(0,00004), Pb(0,00003), Ag(0,00004), SO_4^{2-}(0,002), Sb(0,00004), PO_4^{3-} (0,0008), Cl^-(0,0007), Cr(0,00001)

Продолжение таблицы 2.1

Соединение	Производитель	Основное вещество, %	Основные примеси, %
Gd_2O_3	НК MOS International Company Ltd, Китай	≥ 99,999	Sm_2O_3 (0,003), Eu_2O_3 (<0,0001), Tb_4O_7 (<0,0001), Dy_2O_3 (<0,001), Y_2O_3(<0,001), Fe_2O_3 (<0,0005), SiO_2 (<0,002), CaO (<0,001) CuO (<0,0005), NiO (<0,001), PbO (<0,0005), Cl^- (<0,05)
Sm_2O_3	НК MOS International Company Ltd, Китай	≥ 99,99	Pr_6O_{11} (0,001), Nd_2O_3 (0,001), CeO_2 (0,001), Eu_2O_3 (0,001), Gd_2O_3 (0,001), Tb_4O_7 (0,001), Dy_2O_3 (0,001), Ho_2O_3 (0,001), Er_2O_3 (0,001), Tm_2O_3 (0,001), Yb_2O_3 (0,001), Lu_2O_3 (0,001), Y_2O_3 (0,001), Fe_2O_3 (0,0005), SiO_2 (0,002), CaO (0,004), Cl^- (0,003)
La_2O_3	НК MOS International Company Ltd, Китай	≥ 99,0	CeO_2 (0,00005), Pr_6O_{11} (0,00003), Nd_2O_3 (0,00004), Sm_2O_3 (0,00003), Eu_2O_3 (0,0003), Gd_2O_3 (0,00006), Tb_4O_7 (0,00003), Dy_2O_3 (<0,00002), Ho_2O_3 (<0,00001), Er_2O_3 (<0,00002), Tm_2O_3 (<0,00001), Yb_2O_3 (<0,00002), Y_2O_3(<0,00010), Lu_2O_3(<0,00001), Fe_2O_3(0,0001), CaO(<0,0005), PbO (<0,0001), Cl^- (<0,0050), CuO (<0,00005), NiO (<0,00005)

2.2 Изготовление экспериментальных образцов

Объектами исследования являлись образцы литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с добавкой РЗЭ. В данной работе под аббревиатурой РЗЭ подразумеваются Gd, Sm, La. Ферриты получали с помощью двухстадийной керамической технологии, включающей твердофазный синтез порошков и высокотемпературное спекание керамики. Технологические этапы включали следующие действия [2, 5, 7, 9, 51, 52]:

1. расчет состава исходных реагентов;
2. сушка и взвешивание компонентов;
3. механическое измельчение и перемешивание;
4. прессование образцов;
5. предварительный обжиг (синтез) феррита;
6. дробление прессованных образцов;

7. добавление пластификатора;
8. повторное прессование;
9. окончательный обжиг (спекание) образцов.

На первом этапе соотношения исходных компонентов рассчитывалось с помощью соответствующей химической реакции:

$$Li_2CO_3+2\cdot(2.5-x)Fe_2O_3+2\cdot xMe_2O_3\rightarrow 4Li_{0.5}Me_xFe_{2.5-x}O_4+CO_2\uparrow \quad (2.1)$$

где Me=Gd^{3+}, Sm^{3+}, La^{3+}, а x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2.

В таблице 2.2 указана аббревиатура исследуемых образцов и соответствующие им весовое соотношение исходных порошков.

Таблица 2.2 – Весовое соотношение исходных реагентов

Образец	Весовое соотношение, вес.%					
	Fe_2O_3	Li_2CO_3	Gd_2O_3	Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$	$La(OH)_3$	La_2O_3
LiMe0	91,5	8,5	-	-	-	-
LiGd0.06	86,9	8,2	4,9	-	-	-
LiGd0.2	77,0	7,8	15,2	-	-	-
LiSm0.06	87,0	8,3	-	4,7	-	-
LiSm0.2	77,5	7,8	-	14,7	-	-
LiLa0.02	90,1	8,4	-	-	1,5	-
LiLa0.04	88,7	8,3	-	-	3,0	-
LiLa0.06	87,3	8,3	-	-	4,4	-
LiLa0.08	86,0	8,2	-	-	6,4	-
LiLa0.1	84,9	8,1	-	-	7,1	-
LiLa0.2	78,2	7,9	-	-	13,9	-
LiLa0.2_T	78,2	7,9	-	-	-	13,9

Исходные порошки (Li_2CO_3, Fe_2O_3, Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, $La(OH)_3$, La_2O_3, Gd_2O_3) просушивали в сушильном шкафу при температуре 200 °C в течение 120 минут часов на воздухе. Для получения порошка оксида лантана La_2O_3 исходный гидроксид лантана $La(OH)_3$ был отожжен при 700 °C в течение 10 минут. Процесс разложения $La(OH)_3$ будет рассмотрен ниже.

Взвешивание порошков производили на аналитических весах Shimadzu AUW-D с точностью ±0,1 мг в соответствии с заданными весовыми параметрами. Далее реагенты насухо смешивали в агатовой ступке с

трехкратным протирание через стальное сито с размером ячейки 80 мкм. Изображение полученного порошка представлено на рисунке 2.1а.

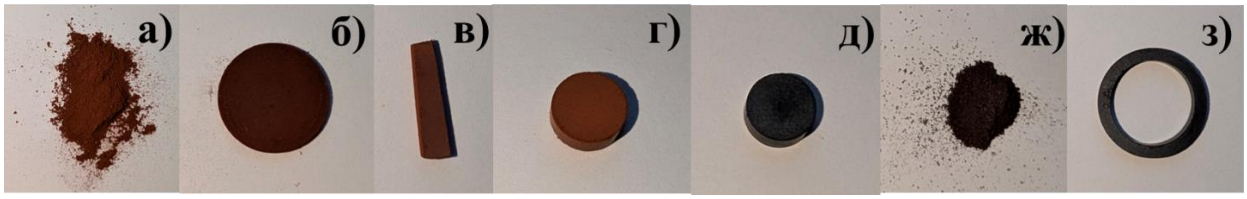


Рисунок 2.1– Вид образцов, используемых на различных этапах исследования: а) смесь исходных порошков; б) таблетка, спрессованная перед синтезом; в) синтезированный образец в виде стержня для измерения намагниченности насыщения; г) таблетка, спрессованная с ПВС перед спеканием; д) таблетка после спекания в дилатометре; ж) измельченный образец для исследований; з) спеченный образец в виде кольца для измерения начальной магнитной проницаемости.

Дополнительное перемешивание и механическое измельчение исходных порошков проводилось в шаровой планетарной мельнице Retsch E_{max} вибрационно-планетарного типа [116]. Принцип работы мельницы, вид которой показан на рисунке 2.2, заключается в измельчения материалов стальными шарами с использованием комбинации вращательного и вибрационного движения. Измельчение материала осуществляется путем ударного воздействия, характеризующегося высокой частотой ударов, а также, при помощи высокого трения и цикличных оборотов зафиксированного размольного стакана. Для оценки влияния интенсивности механической активации на протекание твердофазных взаимодействий в порошках, а также на структурные и физические свойства синтезированных из них ферритов, измельчение исходных порошковых смесей проводилось при различных скоростях вращения барабана: 300, 1000 и 1500 об/мин в течение 15-30 минут. В данной работе были использованы стальные стаканы и шары диаметром 5 мм, отношение массы загружаемого порошка к массе шаров – 1:10.

Для улучшения контакта между частицами и более полного протекания реакции взаимодействия при синтезе, смешанные и механоактивированные порошки компактировали под давлением 200 МПа на гидравлическом прессе ПГр 10 в форме таблеток диаметром 15 мм (рис.2.1б) и толщиной 3мм.



Рисунок 2.2 – Вид мельницы Retsch E_{max} спереди (1 – фиксатор, 2 – размольный стакан, 3 – рукоятка держателя размольного стакана, 4 - растровый штифт рукоятки, 5 – удерживающая скоба фиксатора, 6 – кожух, 7 – стяжной хомут, 8 – элемент управления)

Для обеспечения высокого уровня ферритизации порошков предварительный обжиг (синтез) феррита проводился при температуре 900 °С в течение 240 минут в лабораторной печи МПЛ-6 «ХимЛабо» с программируемым терморегулятором «ВАРТА». Схема данного прибора представлена на рисунке 2.3. Образцы нагревали со скоростью 5 °С/мин. Для контроля температуры нагрева использовалась термопара состава платина-платина/родий (90% платина, 10% родий). Наблюдение за правильностью и точностью работы термопары осуществлял универсальный цифровой вольтметр В7-38.

После синтеза образцы измельчались в агатовой ступке для дальнейшего добавления пластификатора. Количество пластификатора, в данном случае

10%-ного водного раствора поливинилового спирта (ПВС), составляло 12% от общей массы феррита после измельчения. Для улучшения распределения ПВС в объёме порошка его перетирали несколько раз через сита с размером ячеек 80 и 100 мкм.

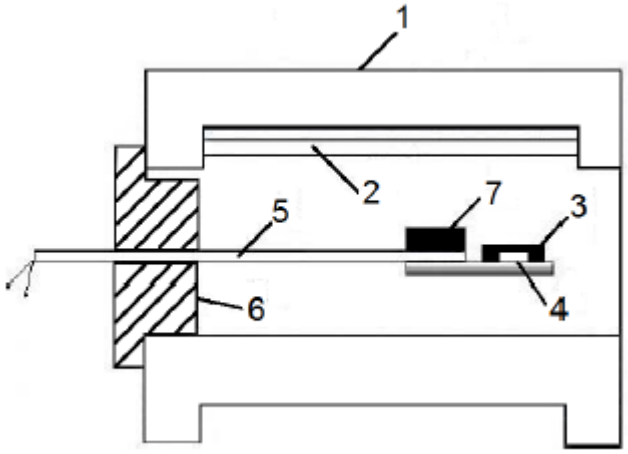


Рисунок 2.3 – Муфельная лабораторная печь: 1 – корпус печи; 2 – нагревательный элемент; 3 – контрольный образец; 4 – спай термопары; 5 – керамическая трубка термопары; 6 – дверца печи; 7 – столик для размещения образцов

На завершающем этапе подготовки керамических образцов проводили повторное прессование порошков в таблетки диаметром 9 мм (рис. 2.1г) при давлении 200 МПа в течение трёх минут. Затем осуществляли спекание таблеток (рис. 2.1д) при температурах 1100 и 1150 °С в течение 120 минут в атмосфере воздуха с постоянной скоростью нагрева и охлаждения 10 °С/мин. В отличие от традиционного обжига в лабораторной печи, спекание в дилатометре позволяет в реальном времени отслеживать температурную зависимость изменения линейных размеров образцов, что даёт возможность количественно оценить степень уплотнения и величину усадки. В настоящей работе для этих целей использовался высокочувствительный дилатометр DIL 402C (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 – Высокочувствительный дилатометр DIL 402C

Для интерпретации результатов исследования, полученные методом дилатометрии, использовалось программное обеспечение Netzsch Proteus Analysis [117].

2.3 Методы исследования

2.3.1 Структурный анализ

В данной работе исследование микроструктуры образцов происходило с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для этого использовался микроскоп Hitachi TM-3000 (Япония). Полученные изображения позволили рассчитать средний размер зерен по методу секущих.

Дополнительно был проведен анализ микроструктуры и химического состава образцов с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на специализированном сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH. Этот аналитический метод позволяет определить элементный состав путем измерения энергии характеристического рентгеновского излучения, испускаемого атомами при взаимодействии с электронным пучком. На образцы наносилось углеродное напыление для предотвращения накопления электрического заряда на поверхности при облучении.

Метод мёссбауэровской спектроскопии в данной работе применялся для исследования состояния ионов железа, определения их распределения по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям кристаллической решетки шпинельной структуры, а также анализа сверхтонких взаимодействий. На

основе полученных данных можно получить информацию о валентном состоянии, координации и фазовом составе исследуемых образцов на атомном уровне.

Мёссбауэровские спектры измерялись на базе лаборатории Резонансных свойств магнитоупорядоченных веществ Института физики им. Л.В. Киренского при комнатной температуре с помощью спектрометра MS-1104Em, оснащенного источником ^{57}Co(Cr) . Регистрация спектров проводилась в режиме поглощения. Обработка и математическое моделирование экспериментальных спектров осуществлялись с использованием специализированного программного обеспечения, что позволило разложить их на отдельные компонентные подспектры и количественно определить параметры сверхтонкой структуры, такие как изомерный сдвиг(δ), квадрупольное расщепление(Δ) и эффективное внутреннее магнитное поле (*H*) на ядрах ^{57}Fe, а также оценить объемное соотношение фаз в композитах.

Микроструктурные особенности феррита были исследованы методом гидростатического взвешивания, который позволяет провести исследование кажущейся плотности ($\rho_к$) и пористости (*Q*) образцов без учета геометрических параметров. В данном исследовании в качестве жидкой среды был использован этиловый спирт. Для расчета кажущейся плотности и открытой пористости были использованы следующие формулы [118]:

$$\rho_к = \rho_{спирт} \frac{m_{сух}}{m_{возд} - m_{спирт}} \quad (2.2)$$

$$Q = \frac{m_{возд} - m_{сух}}{m_{возд} - m_{спирт}} \quad (2.3)$$

где $\rho_{спирт}$ – плотность этилового спирта, г/см^3; $m_{сух}$ – масса сухого образца, измеренная на воздухе, г; $m_{возд}$– масса образца, насыщенного спиртом, измеренная на воздухе, г; $m_{спирт}$ – масса насыщенного спиртом образца, измеренная в спирте, г.

2.3.2 Методика рентгенофазового анализа

В данной работе для измерения кристаллической структуры порошков ферритов (рис.2.1ж) применялся рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) [119, 120]. Основной частью прибора является рентгеновская трубка ($\lambda(\mathrm{Cuk}_\alpha)$=1,5418 Å) мощностью 2200 Вт, содержащая медный анод. Также для предотвращения перегрева в дифрактометре установлен водо-охлаждаемый детектор Пельтье с расширением 250 эВ. В процессе работы трубка и детектор движутся симметрично вверх относительно неподвижного образца, соответствуя геометрии Брегга-Брентанно. Диапазон углов измерения составляет от 10 до 140° при скорости сканирования 0,02 °/с.

Зная экспериментальные значения длины волны и углы отражения по формуле Вульфа-Брегга можно оценить межплоскостные расстояния (d_{hkl}):

$$2d_{hkl}\cdot\sin\theta=n\cdot\lambda, \qquad (2.4)$$

где d_{hkl} – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи; θ – угол, под которым наблюдается дифракция; n – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»); λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на исследуемый материал.

Используя данные из формулы (2.4), можно определить параметр элементарной ячейки (a) для кубической решетки:

$$a=d_{hkl}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \qquad (2.5)$$

Качественное определение содержащихся в веществе кристаллических фаз проводилось с помощью базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD) [121]. Количественный анализ проводился с помощью программного обеспечения Powder Cell 2.5 [122]. Количественное определение фаз напрямую зависит от интенсивности отражений, поскольку

интенсивность линий прямо пропорциональна массовой доле вещества в смеси.

Размер кристаллитов (L), вычисляемый на основе РФА, показывает усреднённый размер малых кристаллических областей (кристаллитов) в поликристаллическом материале или порошке. Этот размер отражает размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, который важен для понимания структуры материала. Данный параметр рассчитывали с использованием уравнения Вильямсона-Холла [123]:

$$\beta \cdot \cos\theta = \frac{K \cdot \lambda}{L} + 4\Delta d/d \cdot \sin\theta \quad (2.6)$$

где β – полуширина рентгеновского отражения, θ – угол дифракции пиков, K – коэффициент, зависящий от формы кристаллитов (обычно 0,9), λ– длина волны излучения Cu-k_α, $\Delta d/d$ – величина микронапряжений.

Величина микронапряжения в структуре $\Delta d/d$ в формуле (2.4) показывает, насколько изменились расстояния между атомными плоскостями по сравнению с их идеальным или исходным состоянием. Указанный параметр вычисляется по формуле [124]:

$$\Delta d/d = \beta \cdot \mathrm{ctg}\theta \quad (2.7)$$

Рентгенофазовый анализ литиевого феррита позволяет качественно и количественно определить фазовый состав и особенности кристаллической структуры материала, в частности различие между α– и β–фазами, которые имеют различные кристаллографические параметры и отличительные пики на рентенограммах.

Определение относительной плотности композиционных ферритовых керамик($\rho_{отн}$) осуществлялось путем сравнения экспериментально измеренной плотности ($\rho_к$) с расчетной рентгеновской плотностью (ρ_{XRD}), вычисленной на основе данных рентгенофазового анализа.

Расчет рентгеновской плотности каждой индивидуальной фазы ($\rho(n)_{XRD}$) проводился по формуле [125]:

$$\rho(n)_{XRD}=\frac{Z\cdot M}{N_A\cdot B}, \quad (2.8)$$

где Z – число формульных единиц в элементарной ячейке; M – молярная масса фазы, $N_A=6{,}02\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$– число Авогадро, $B=a\cdot b\cdot c$ – объем элементарной ячейки, рассчитанный на основе полученных параметров кристаллической решетки.

Для двухфазного композита расчетная рентгеновская плотность определялась по формуле с учетом весовых долей фаз:

$$\rho_{XRD}=\frac{1}{\frac{\omega_1}{\rho(1)_{XRD}}+\frac{\omega_2}{\rho(2)_{XRD}}}, \quad (2.9)$$

где ω_1 и ω_2 – массовые доли основной шпинельной фазы и вторичной фазы соответственно, полученные при количественном анализе РФА, а $\rho(1)_{XRD}$ и $\rho(2)_{XRD}$ – рентгеновские плотности отдельных фаз α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и вторичной фазы на основе РЗЭ, соответственно.

Относительная плотность образцов рассчитывалась как отношение экспериментальной геометрической плотности, определенной методом гидростатического взвешивания, к расчетной рентгеновской плотности композита и выражалась в процентах:

$$\rho_{отн}=\frac{\rho_к}{\rho_{XRD}} \quad (2.10)$$

На рисунке 2.5 можно наблюдать интенсивные дифракционные пики при углах 2θ около 30°, 36° и 63°, которые соответствуют плоскостям (220), (311) и (440) соответственно. Данные пики характерны для литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ со структурой шпинели, однако для однозначной идентификации фазы необходимо учитывать положение и интенсивность всех рефлексов, а не только наиболее интенсивных.

Как видно на рисунке 2.5, большинство пиков α– и β–фаз $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ находятся близко друг к другу и имеют сопоставимую интенсивность, что затрудняет их различение на основе отдельных рефлексов. Главным отличием α–фазы литиевого феррита от β–фазы заключается в наличии трех слабых

пиков на малых углах при 2θ=15,0°, 23,9°, и 26,2°, которые соответствуют плоскостям (110), (210) и (211) соответственно [67]. Эта особенность обусловлена упорядоченной структурой шпинели с кубической симметрией α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с пространственной группой $P4_332$ в отличие от неупорядоченной β-фазы с пространственной группой $Fd\bar{3}m$, где такие рефлексы отсутствуют.

На рентгенограммах β-фазы наблюдаются смещения позиций основных пиков в сторону более низкого или более высокого угла 2θ, по сравнению с α–фазой. Для данной фазы характерны более размытые и менее интенсивные пики, что связано с меньшей кристалличностью и наличием дефектов. Наличие повторяющихся или раздвоенных пиков может свидетельствовать о смешанном фазовом составе или переходной фазе. Также β–фаза отличается от α–фазы пониженной упорядоченностью катионов Li^+ и Fe^{3+} в шпинельной решётке.

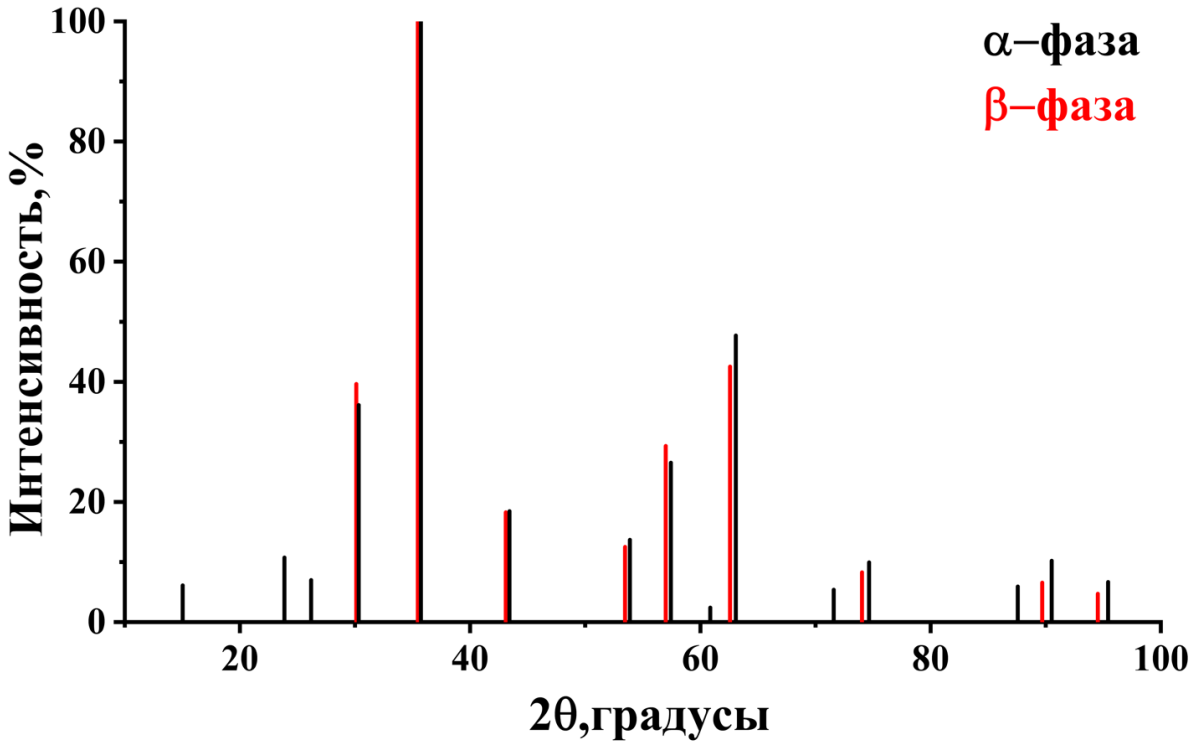


Рисунок 2.5– Дифракционные пики α– и β– фазы литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$

Известно, что α–фаза стабилизируется при синтезе с выдержкой и температуре 700–900 °C, что обеспечивает полное кристаллическое упорядочение. Бета-фаза возникает при быстром охлаждении после нагрева до температур выше 750°C, что приводит к образованию нестабильной структуры.

Таким образом, для качественного анализа литиевого феррита методом РФА, ключевым является идентификация пиков, характерных для α– и β–фаз. Эти данные позволяют не только определить наличие каждой фазы, но и оценить степень кристалличности и качество синтезируемого материала, что является предпосылкой для дальнейшего управления его магнитными и электрическими свойствами.

2.3.3 Методика измерения удельного электрического сопротивления

Существуют различные способы для измерения электрического сопротивления в зависимости от необходимой конечной точности и доступности метода измерения. В данной работе применяется метод сопротивления растекания, реализованный по двухзондовой схеме [126]. Метод основан на измерении сопротивления структуры, состоящей из полупроводникового образца и металлических зондов, установленных на его плоской поверхности.

Двухзондовый метод основан на измерении изменения тока в процессе постепенного равномерного нагрева феррита, используя линейную зависимость вольт-амперных характеристик при малых напряжениях. За счет хорошей заточки зонда и равномерного распределения давления зонда на поверхность образца, между ним и поверхностью полупроводника возникает надежный омический контакт, обеспечивающий проникновение токов через внешний слой [127, 128].

Образец помещался на специальную подложку и на нем закрепляли два зонда с минимальным расстоянием между собой. Спиральный нагревательный элемент, встроенный в подложку, постепенно нагревал образец. На зонды подавалось напряжение в 5 В, и с помощью амперметра измерялся ток. Схема измерения изображена на рисунке 2.6.

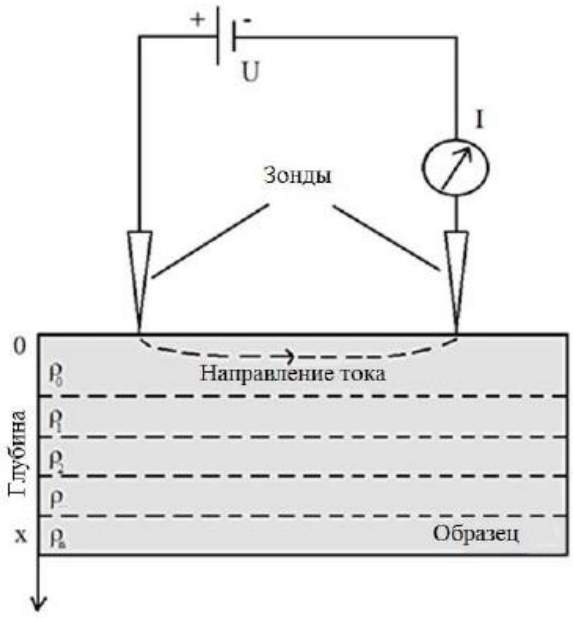


Рисунок 2.6 – Двухзондовая схема измерения объемного электрического сопротивления

Для расчета объемного удельного электрического сопротивления по данному методу использовалась формула [129]:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \pi \cdot r_0 \qquad (2.11)$$

где ρ – удельное электрического сопротивление, Ом·см; U – постоянное подаваемое напряжение на один из зондов, В; r_0 – диаметр приконтактной зоны, м; I – сила тока, регистрируемая при нагреве феррита, А.

Определение параметра сопротивления растекания ρ происходит с учетом приконтактной области, то есть с учетом расстояния между зондами, величиной в несколько r_0. Разрешающая способность метода соответствует диаметру контакта и составляет примерно 10 мкм. Объём области, где определяется удельное сопротивление, приблизительно составляет 10^{-10} см^3.

Температурная зависимость тока подчиняется закону Аррениуса [130]:

$$I=I_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{kT}\right)} \quad (2.12)$$

где I_0 – постоянная, не зависящая от температуры, А; k – постоянная Больцмана, Дж/К; E_A – энергия активации электропереноса, Дж, T – температура образца, К.

На основе полученных экспериментальных данных о силе тока, энергия активации определялась как значение тангенса угла наклона линейной функции Ln(I)=f[1/(kT)]. Полученные таким образом значения энергии активации электропроводности позволили рассчитать удельное электрическое сопротивление материала в соответствии законом Аррениуса.

Были также проведены измерения тока на различной глубине ферритового образца. Первоначальные измерения проводились на поверхности образца, затем последовательно удалялись слои толщиной по 50 мкм с проведением повторных измерений до достижения глубины среза 250 мкм или установления постоянного значения энергии активации. Удаление слоев производилось путем механической шлифовки с использованием абразивного корундового микропорошка Al_2O_3 со средним размером частиц (1–3) мкм. Толщина удаляемого слоя определялась путем измерения остаточной толщины образца с использованием индикатора И4 часового типа (ГОСТ 577-68). Разрешающая способность микрометра (цена деления) составляет 10 мкм.

2.3.4 Методика измерения магнитных свойств

Намагниченность насыщения образцов измерялась на двух приборах. В первом случае измерения проводили с помощью импульсного магнитометра Н-04, который имеет следующие характеристики:

– диапазон намагничивающего поля (0,05–6) Тл;

– длительность импульса 18 мс;

– частота дискретизации до 200 кГц;

– чувствительность по уровню сигнала – 6,25 мкВ.

Для измерения намагниченности насыщения после синтеза использовались ферритовые образцы в форме параллелепипеда с размерами 2x3x12 мм (рис.2.1в). Образец помешается внутрь соленоида, где находится индукционный датчик в области однородного магнитного поля. Создание импульсного магнитного поля происходит с разрядом батарей конденсаторов через соленоид. Данный прибор регистрирует как временную зависимость напряженности импульсного магнитного поля, так и магнитную восприимчивость образца с помощью изменения параметров максимального напряжения заряда конденсатора и изменения направления магнитного поля. Сигнал, получаемый с датчика при изменении поля пропорционален магнитной восприимчивости образца в данном поле $\chi = \mathrm{d}M/\mathrm{d}H$. Программа для обработки полученных данных устанавливает полевую зависимость намагниченности при помощи численного интегрирования полевой зависимости восприимчивости.

Установление нормирующего коэффициента шкалы намагниченности осуществляется по формуле:

$$K_{\text{М}} = \frac{M_{\text{Э}} \cdot m_{\text{Э}}}{E_{\text{Э}}} \qquad (2.13)$$

где $E_{\text{Э}}$ – величина сигнала намагниченности, у.ед., $M_{\text{Э}}$ – удельная намагниченность никеля (57,5 Гс·см^3/г), $m_{\text{Э}}$ – масса эталона никеля, г.

Затем намагниченность насыщения исследуемых ферритовых образцов рассчитывается с помощью выражения:

$$M_{\text{S}} = \frac{E_{\Phi} \cdot K_{\text{М}}}{m_{\Phi}} \qquad (2.14)$$

где E_{Φ} – величина сигнала намагниченности феррита, у.ед., $K_{\text{М}}$ – коэффициент шкалы намагниченности, Гс·см^3/ у.ед., m_{Φ} – масса феррита, г.

Измерения магнитных свойств порошков после спекания также проводились с помощью вибрационного магнитометра (VSM Lakeshore 7400 System, США) в магнитном поле ±9 кЭ при комнатной температуре (~300 K). Переменное напряжение, пропорциональное магнитному моменту феррита, создается в измерительных катушках под воздействием магнитного поля колеблющегося образца. Сигнал, полученный от измерительных катушек, усиливается и преобразовывается в низкочастотные колебания посредством синхронного детектора. Таким образом регистрируется зависимость магнитного момента от намагничивающего поля.

Для оценки значения намагниченности насыщения (M_S) был применен закон приближения к насыщению:

$$M(H) = M_S \cdot \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2}\right) \qquad (2.15)$$

где A и B – свободные параметры подгонки.

С помощью данного метода были получены полевые зависимости намагниченности образцов, измеренные при комнатной температуре, на основании которых были получены значения коэрцитивной силы (H_C) и приведенной остаточной намагниченности (M_R/M_S), который определяется как отношение остаточной намагниченности (M_R) к намагниченности насыщения.

Для исследования начальной магнитной проницаемости (μ_0) использовались образцы тороидальной формы (рис.2.1ж). Измерение осуществлялось с использованием индуктивного метода, основанного на том, что исследуемый образец выступал в качестве сердечника катушки, а значение индуктивности фиксировалось измерителем LCR Keysight E4980AL [131].

Поскольку образец имел тороидальную форму, в расчетах не учитывали омическое сопротивление обмотки катушки, а также сопротивление, обусловленное магнитными потерями в сердечнике. Поэтому измерение начальной магнитной проницаемости начинается с определения геометрических размеров образца и рассчитывается с помощью следующей формулы [132]:

$$\mu_0 = \frac{10^7 \cdot L}{2 \cdot \ln\frac{D}{d} \cdot h \cdot N^2}, \quad (2.16)$$

где μ_0– начальная магнитная проницаемость, Гн/м; D – внешний диаметр образца, м; d – внутренний диаметр образца, м; h – высота тороидального сердечника, м; L – значение индуктивности катушки, Гн; N – число витков.

Образец тороидальной формы обматывали медным проводом типа МГТФ-0.07, который имел фторопластовую изоляцию. В случаях измерения температурной зависимости начальной магнитной проницаемости необходим тщательный подбор материала обмотки. Температура, которую должен выдерживать провод, должна быть выше температуры Кюри образца. Обмотка наносится в один слой. Количество витков варьировалось в пределах от 45 до 52. Частота намагничивающего поля измерителя составляла 10 кГц, а уровень тест-сигнала 0,05 В.

Полученные значения индуктивности при комнатной температуре с измерителя обрабатывались с помощью программного обеспечения LabVIEW на персональном компьютере. Обработка данных и дальнейшее вычисление начальной магнитной проницаемости происходит с использованием программы Origin Pro.

2.3.5 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

На рисунке 2.7 изображен используемый в работе термический анализатор STA 449C Jupiter (Netzsch, Germany), где чувствительность весов составляет ~0,1 мкг. Анализатор состоит из весовой части, расположенной снизу (рис. 2.7а), и нагревательной ячейки, схематичное изображение которой показано на рисунке 2.7.б. В нагревательной ячейке располагается корундовый прободержатель с тепловыми экранами, верхняя часть которого содержит термопару. На термопаре располагаются два тигля (с исследуемым

образцом и пустой) для синхронного проведения термогравиметрических (ТГ) и дифференциально-калориметрических (ДСК) измерений. Весовая часть анализатора продувается инертным газом (азотом или аргоном). Через измерительную ячейку пропускают рабочий газ, например воздух, азот, аргон. Анализатор позволяет проводить измерения в различных режимах: изотермическом (температура нагрева постоянна) и динамическом (скорость нагрева постоянна) [133].

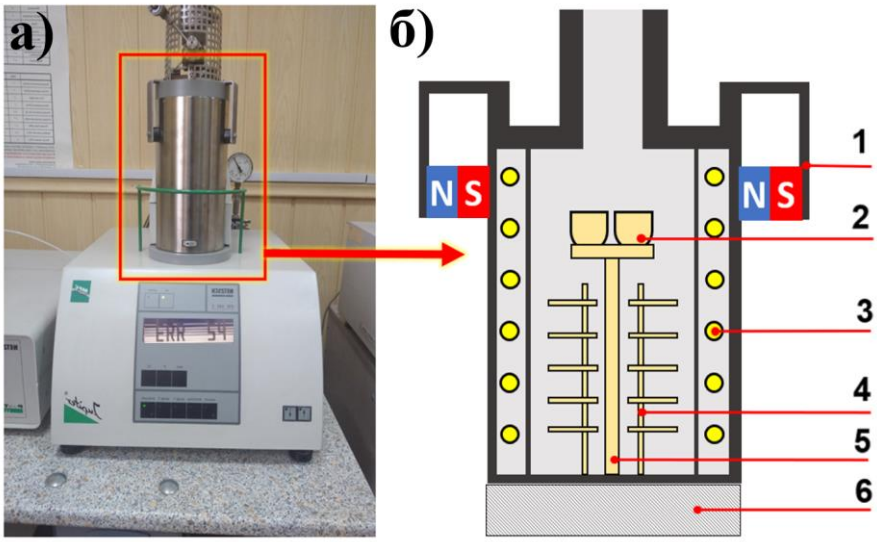


Рисунок 2.7 – Вид термического анализатора STA 449C Jupiter для ТГ/ДСК анализа (а) и схематичное изображение его нагревательной ячейки с тиглями (б), где 1 – постоянные магниты, 2 – корундовые тигли с образцом и без, 3 – нагревательные элементы, 4 -тепловые экраны, 5 – прободержатель с термопарой, 6 – весовая часть

Для проведения ТГ/ДСК исследований образец помещали в корундовый (Al_2O_3) тигель, который вместе с пустым корундовым тиглем устанавливали в измерительную ячейку прибора (рис. 2.7б). Измерения проводились в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин до температуры 900 °С.

Для проведения ТГ исследований в магнитном поле на измерительную ячейку прибора с обоих сторон закреплялись постоянные магниты, которые

создавали магнитное поле напряженностью ~5 Э. ТГ измерения с использованием внешнего магнитного поля проводились на стадии нагрева или на стадии охлаждения. В последнем случае магнитная система подключалась в начальный момент стадии охлаждения. При этом скорость нагрева и охлаждения соответственно составляла 50 и 20 °С/мин.

Методика проведения термогравиметрического анализа в магнитном поле основана на фиксировании весовых изменений магнитного образца в зависимости от температуры под влиянием внешнего магнитного поля [134–136]. Резкое увеличение или уменьшение веса на ТГ-кривой при определенной температуре свидетельствует о магнитофазовом переходе в образце, то есть о переходе из магнитного в парамагнитное состояние. При дифференцировании ТГ-кривой образуется деривативная термогравиметрическая кривая (ДТГ), пик которой соответствует температуре магнитофазового перехода, то есть температуре Кюри исследуемого магнитного образца.

На рисунке 2.8 представлен график проведенного ТГ/ДСК анализа в магнитном поле контрольного образца на основе синтезированного однофазного литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

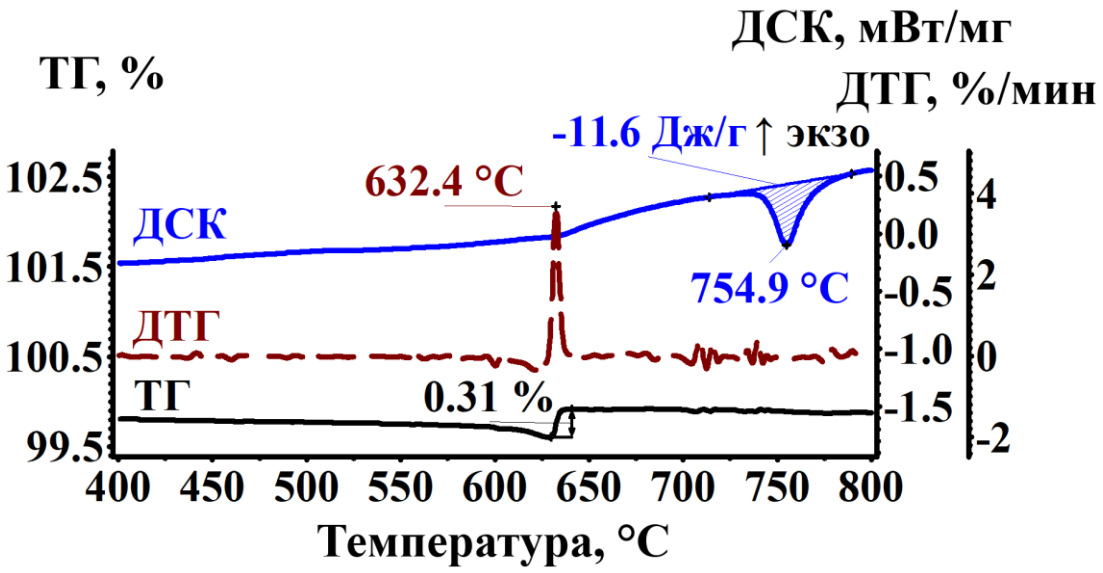


Рисунок 2.8 – ТГ/ДТГ/ДСК кривые для литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ после синтеза

При постоянном воздействии внешнего магнитного поля и температурном нагреве в районе ~632 °C [49, 137] наблюдается аппаратный скачок веса образца. Соответствующий пик на кривой ДТГ (производной ТГ-кривой) определяет температуру Кюри, которая является температурой магнитного фазового перехода из ферримагнитного состояния в парамагнитное. В этой же области на ДСК-кривой регистрируется слабый эндотермический пик, обусловленный магнитокалорическим эффектом. Пик ДСК, наблюдаемый на рисунке 2.8 при ~755 °C, соответствует фазовому переходу α→β в $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Площадь пика ДСК, равная 11,6 Дж/г, близка к энтальпии данного перехода для литиевого феррита с высоким содержанием упорядоченной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ [138].

2.3.6 Методика измерения диэлектрических характеристик

Для исследования частотных зависимостей диэлектрических параметров ферритовой керамики в данной работе применялся мостовой метод измерения, реализованный с использованием прецизионного LCR-измерителя Keysight E4980AL. Данный метод позволяет с высокой точностью определять комплексную диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в широком диапазоне частот тест-сигнала от 10^1 до 10^6 Гц при комнатной температуре.

Измерения проводились на образцах, подготовленных по типу плоскопараллельного конденсатора с напылением двухсторонних серебряных электродов. Нанесение электродов таким способом необходимо для обеспечения надежного омического контакта металл-феррит и исключения влияния внутреннего электрического поля (барьера Шоттки). Выбор серебра обусловлен его малой окислительной способностью, что позволяет использовать его при температурах вплоть до 427 °C.

Образец с напылёнными электродами помещался внутрь специальной цилиндрической измерительной ячейки. Собственная емкость измерительной

ячейки без образцов ($C_{яч}$) в рабочем диапазоне частот предварительно калибровалась и составляла 6,47 пФ. С помощью LCR-измерителя фиксировались значения емкости C (только емкостная составляющая импеданса) и полного активного сопротивления R исследуемой структуры.

Для исключения аппаратурных погрешностей из измеренных прибором значений емкости вычиталась собственная емкость ячейки: $C_{обр}=C-C_{яч}$, где $C_{яч}=6{,}47\cdot10^{-12}$ Ф.

Значения действительной (ε′) и мнимой (ε″) части комплексной диэлектрической проницаемости, а также тангенс угла диэлектрических потерь (tanδ) рассчитывались по следующим формулам [139, 140]:

$$\varepsilon'=\frac{C_{обр}\cdot d}{\varepsilon_0\cdot S} \quad (2.17)$$

$$\varepsilon''=\varepsilon'\cdot\tan\delta \quad (2.18)$$

$$\tan\delta=\frac{1}{2\pi\cdot f\cdot R\cdot C_{обр}} \quad (2.19)$$

где d – толщина образца, м; S – площадь верхнего электрода, м^2; ε_0– диэлектрическая проницаемость вакуума ($8{,}85\cdot10^{-12}$ Ф/м); f – частота тест-сигнала, Гц; R – измеренное активное сопротивление, Ом.

Первичная математическая обработка и расчет диэлектрических параметров осуществлялись в программном обеспечении Origin 2023. На основе полученных массивов данных строились частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, а также тангенса угла диэлектрических потерь для каждого исследованного образца.

2.4 Методология исследования

Основой настоящего исследования является рабочая гипотеза о реализации целенаправленного регулирования физических свойств литиевого феррита со структурой шпинели путем формирования гетерофазной композиционной системы, в которой в качестве матрицы выступает

термостабильный незамещенный литиевый феррит, а в качестве модифицирующих компонентов – оксидные фазы РЗЭ с крупным ионным радиусом, которые, вследствие размерного фактора, не встраиваются в катионные позиции шпинельной решетки, а реализуют свой регулирующий потенциал через межзеренные границы и поверхностные эффекты.

Данная гипотеза определяет логику и последовательность экспериментальных этапов, направленных на получение и комплексное исследование ферритовых материалов с заданными функциональными характеристиками. Структурно-методологическая схема исследования представлена на рисунке 2.9.

На первом этапе были проведены исследования процессов твердофазных взаимодействий в системах Fe_2O_3–Li_2CO_3–Gd_2O_3, Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, Fe_2O_3–Li_2CO_3–$La(OH)_3$ и Fe_2O_3–Li_2CO_3–La_2O_3 с различной концентраций РЗЭ-реагентов как при неизотермическом нагреве в термическом анализаторе, так и при изотермическом синтезе в лабораторной муфельной печи. На втором этапе проведены исследования процессов высокотемпературного спекания ферритовых образцов, в том числе с применением дилатометрического анализа, что позволило изучить механизмы усадки и оптимизировать режимы спекания образцов. На третьем этапе проведены исследования структуры, электрических и магнитных свойств образцов и предложена технологическая схема получения ферритов с оптимальными свойствами.

Для исследования образцов применялся комплекс методов физико-химической и структурной диагностики:

– фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X’TRA, CuKα-излучение) с использованием программного обеспечения PowderCell и базы данных PDF-4+;

– микроструктуру и морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM-3000), распределение

химических элементов оценивалось на микроскопе (Tescan Vega 3 SBH) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, а распределение ионов железа по кристаллической решетке определяли методом мёссбауэровской спектроскопии на спектрометре MS-1104Em с источником ^{57}Co(Cr);

– тепловые эффекты, весовые изменения и температуру Кюри оценивали с помощью синхронного термического анализа (Netzsch STA 449C Jupiter) с использованием внешнего магнитного поля;

– плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте;

– электрические свойства измеряли двухзондовым методом в диапазоне температур 20–300 °C;

– диэлектрические параметры в диапазонах частот 10^1–10^6 Гц измеряли мостовым методом на образцах с двухсторонними серебряными электродами с использованием прецизионного LCR-измерителя Keysight E4980AL;

– магнитные характеристики регистрировали с использованием вибрационного магнитометра VSM (Lakeshore 7400 System) и прецизионного LCR-измерителя Keysight E4980AL.

Таким образом, предложенная методологическая схема обеспечивает системный подход к установлению взаимосвязи между технологическими режимами и концентрацией вводимых РЗЭ-реагентов с фазовым составом образцов, их микроструктурой и функциональными характеристиками. Это позволяет целенаправленно проектировать ферритовые материалы с заданными физическими свойствами для применения в СВЧ-технике.

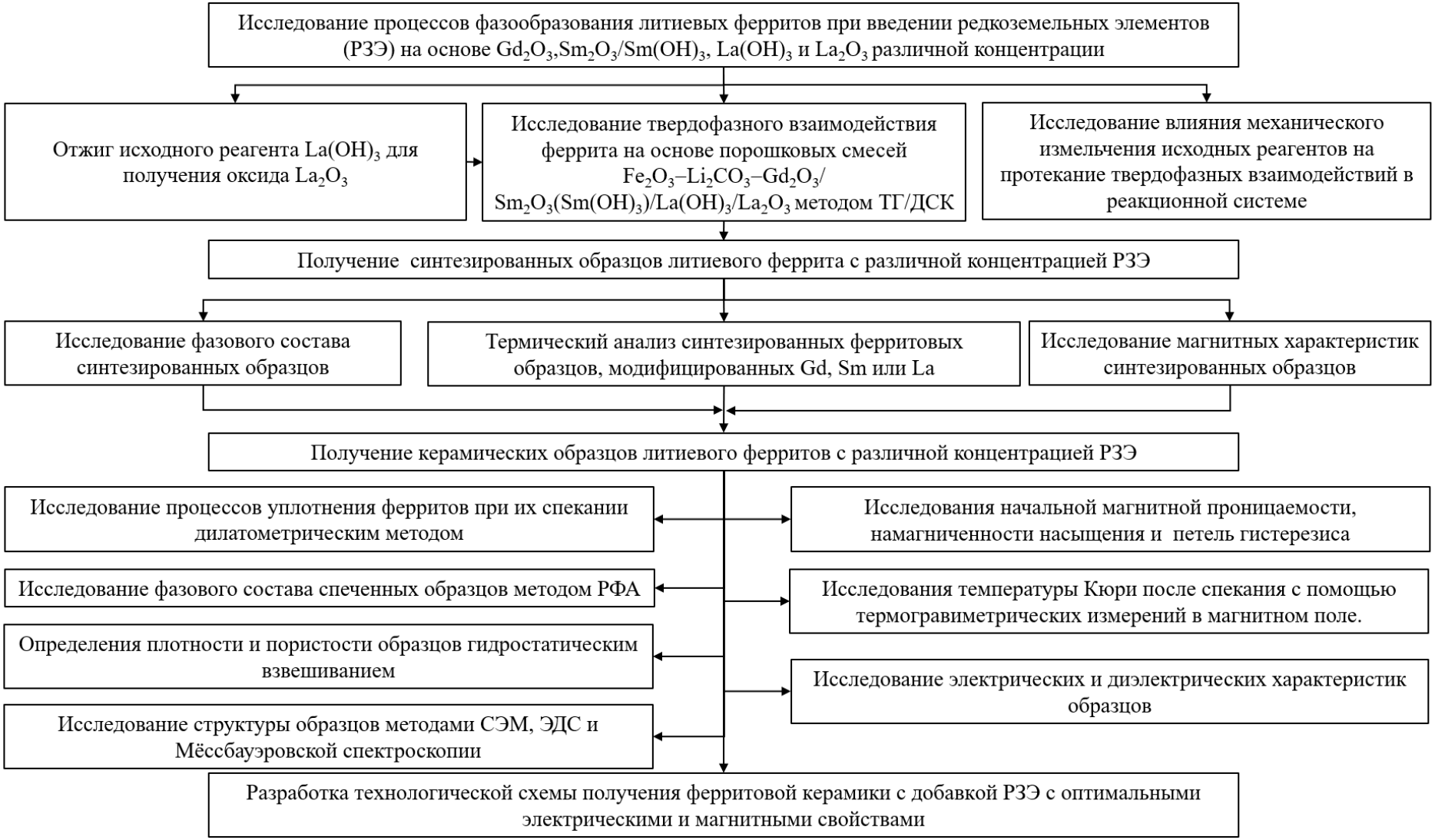


Рисунок 2.9 – Структурно-методологическая схема работы

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ Fe_2O_3–Li_2CO_3–Me_2O_3/$Me(OH)_3$ (Me= Gd^{3+}, Sm^{3+}, La^{3+})

В настоящей главе приводятся результаты исследования твердофазного взаимодействия в исходных порошковых системах методами РФА и ТГ/ДСК. Для получения достоверных результатов первоначально было проведено изучение фазового состава и термического поведения исходных порошков, которые использовались для получения ферритов.

С целью подбора условий и режимов для механической активации реагентов перед синтезом дополнительно были проведены исследования влияния механического измельчения смесей исходных порошков в шаровой мельнице на протекание в них твердофазных взаимодействий.

Дальнейшая цель исследования заключалась в изучении методами РФА и ТГ/ДСК реакции синтеза ферритов с добавлением РЗЭ. Формирование магнитной фазы в синтезированных ферритовых порошках исследовалось с помощью измерения намагниченности насыщения на магнитометре и температуры Кюри термомагнитометрией.

3.1 Рентгенофазовый и термический анализы компонентов реакционных смесей

3.1.1 Рентгенофазовый анализ исходных порошков

Рентгенограммы исходных реагентов представлены на рисунках 3.1 и 3.2. Для подтверждения состава каждого химического вещества была использована специальная база данных PDF-4+ международного центра дифракционных данных.

Определение таких структурных данных, как параметр решетки (*a, b, c*), размер области когерентного рассеяния (ОКР) или размер кристаллита(*L*) и величина внутренних упругих микронапряжений ($\Delta d/d$) порошков

происходило с помощью программы «Powder Cell» и представлено в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Данные РФА исходных реагентов

Состав по паспорту	Состав по РФА	*a*, *b*, *c*, Å	Размер кристаллитов, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$
α–Fe_2O_3	α–Fe_2O_3	*a*=*b*=5,039 *c*=13,759	67	$0{,}9 \cdot 10^{-3}$
Li_2CO_3	Li_2CO_3	*a*=8,363 *b*=4,972 *c*=6,198	84	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
Gd_2O_3	Gd_2O_3	*a*=*b*=*c*=10,821	111	$0{,}3 \cdot 10^{-3}$
Sm_2O_3	Sm_2O_3 (50,7 вес.%)	*a*=14,180 *b*=3,629 *c*=8,855	168	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$
	$Sm(OH)_3$ (49,3 вес.%)	*a*=*b*=6,374 *c*=3,680	72	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
La_2O_3	$La(OH)_3$	*a*=*b*=6,526 *c*=3,857	47	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
-	La_2O_3	*a*=*b*=3,940 *c*=6,133	68	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$

Результаты РФА (рис. 3.1) подтвердили однофазный состав порошков Fe_2O_3, Li_2CO_3, Gd_2O_3 в соответствии с паспортом без признаков сторонних фаз. РФА выявил, что самарийсодержащий порошок Sm_2O_3 (как указано в паспорте) представляет собой смесь оксида самария (50,3 вес.%) и гидроксида самария (49,3 вес.%). Исходный лантансодержащий порошок (рис. 3.2) оказался гексагональным гидроксидом лантана (100 вес.%), что существенно отличается от заявленного в паспорте состава. В связи с этим образцы были разделены на партии, для изготовления которых использовались как исходные просушенные порошки на основе гидроксида лантана, так и порошки предварительно отожжённые при температуре 700 °C в течение 10 минут. Температурный режим отжига гидроксида лантана был установлен, как будет показано ниже, с помощью ТГ/ДСК анализа.

Результаты РФА показали (рис. 3.2), что в процессе отжига происходит полное превращение $La(OH)_3$ в гексагональный оксид лантана La_2O_3. На

рентгенограмме фиксируются характерные пики для La_2O_3 при 2θ=26,1°, 30,0° и 46,1°, соответствующие плоскостям (100), (101) и (110).

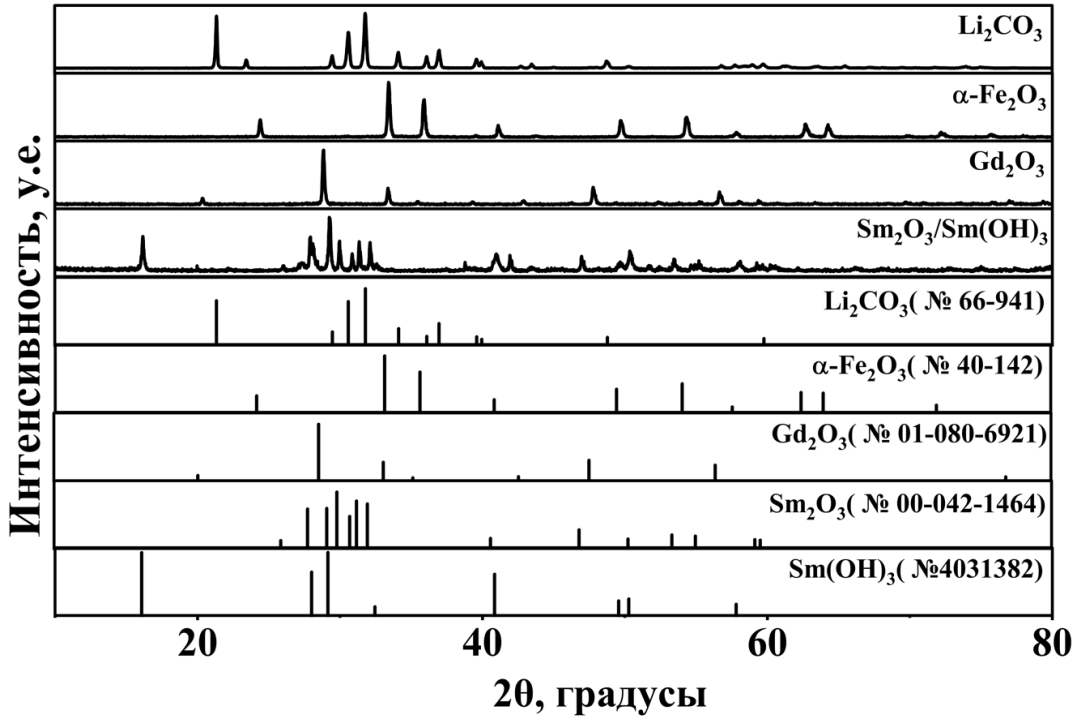


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы исходных порошков

Параметры решётки La_2O_3 составляют $a=b$=3,9396 Å, c=6,1329 Å, что согласуется с литературными данными [141]. Отсутствие сторонних пиков подтверждает отсутствие промежуточных фаз и завершённость превращения.

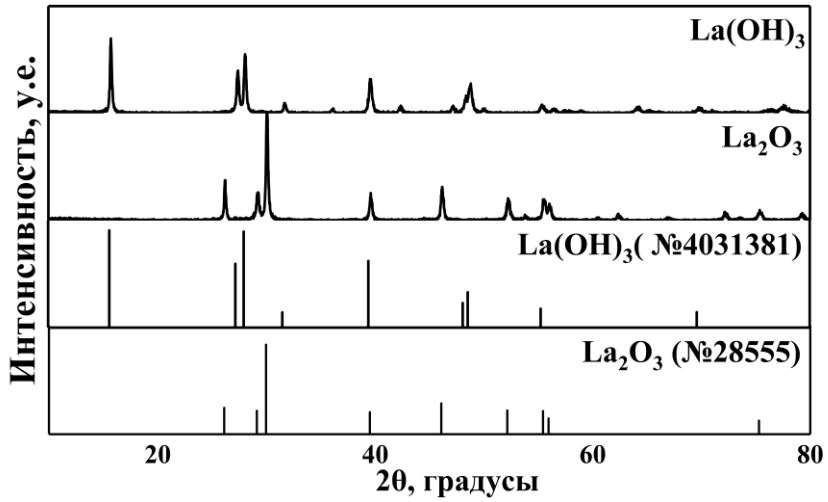


Рисунок 3.2– Рентгенограммы исходных La–содержащих порошков

В итоге для определения состава исходных порошков использовались рентгенографические карты с соответствующими номерами: α–Fe_2O_3 (№40-142), Li_2CO_3(№66-941), Gd_2O_3(№01-080-6921), Sm_2O_3 (№ 00-042-1464), $Sm(OH)_3$ (№4031382), $La(OH)_3$ (№4031381), La_2O_3(№28555) [121]

3.1.2 Термический анализ исходных порошков

На рисунках 3.3 и 3.4 представлены результаты ТГ/ДСК анализа основных порошковых реагентов Fe_2O_3 и Li_2CO_3, применяемых при изготовлении ферритов литиевой группы. Скорость нагрева при измерениях составляла 10 °С/мин. Термогравиметрия не выявила существенных изменений веса порошка Fe_2O_3 при его нагреве до 700 °С.

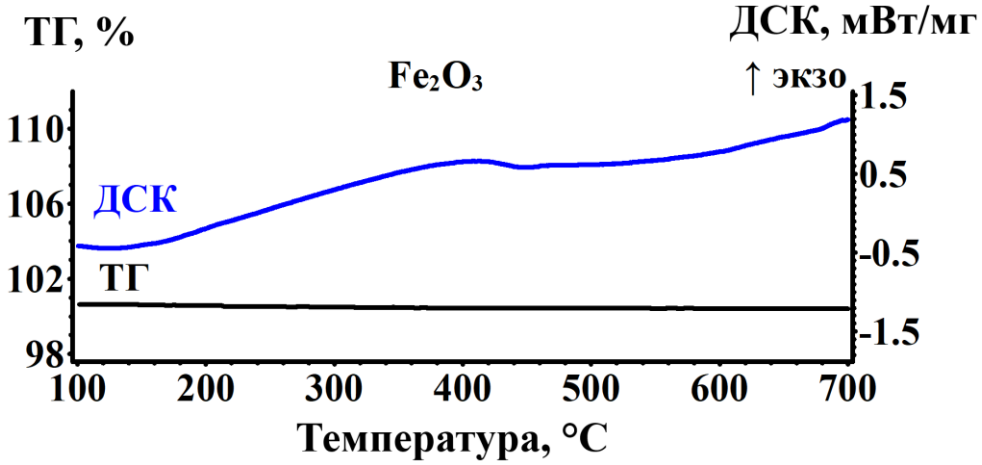


Рисунок 3.3 – ТГ/ДСК анализ исходного порошка Fe_2O_3

ТГ/ДСК анализ, выполненный в результате нагрева Li_2CO_3 и показанный на рисунке 3.4, выявил температуру плавления порошка при 720 °С с последующим его разложением до 850 °С в соответствии со следующей реакцией:

$$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2 \qquad (3.1)$$

Общее изменение веса на ТГ кривой, равное 56,95%, и энтальпия на ДСК кривой, равная 6684 Дж/г (245 кДж/моль), близки к расчетным значениям

соответственно 60% и 6275 Дж/г (230 кДж/моль), для выхода CO_2 согласно реакции (3.1). Таким образом Li_2CO_3 практически полностью разлагается до 850 °C.

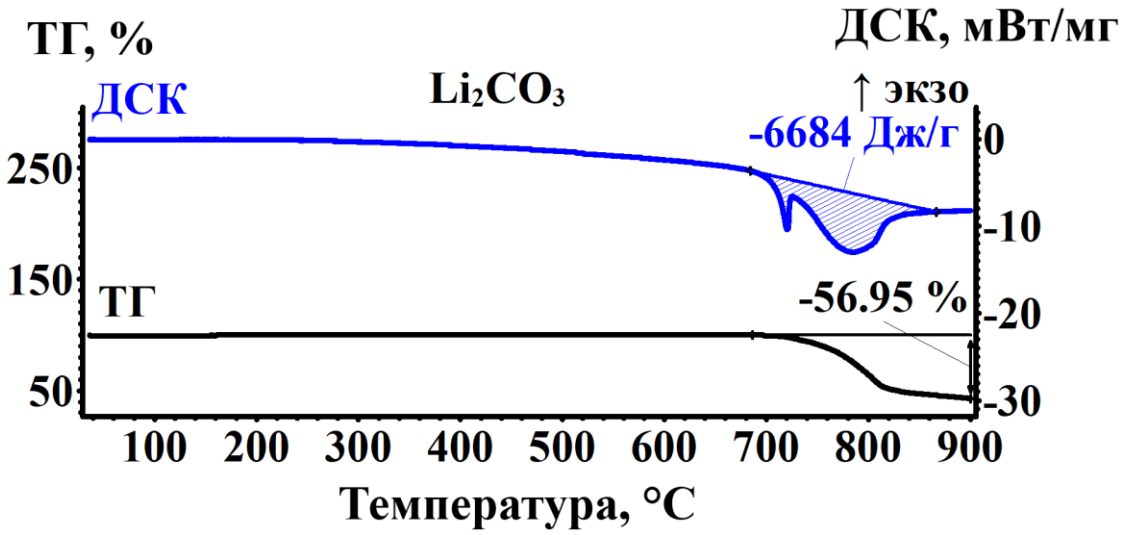


Рисунок 3.4 – ТГ/ДСК анализ исходного порошка Li_2CO_3

ТГ/ДСК анализ порошка оксида гадолиния, изображенный на рисунке 3.5, не выявил значимых изменений массы на ТГ-кривой в исследуемом температурном диапазоне, что указывает на высокую термическую стабильность материала. На ДСК кривой отсутствовали выраженные пиковые эффекты. Полученные данные подтверждают, что исходный порошок Gd_2O_3 представлен преимущественно однородной и термически устойчивой оксидной фазой, что значительно облегчает последующую термообработку и синтез с применением данного реагента.

Термический анализ исходного порошка, представленного в виде смеси оксида и гидроксида(Sm_2O_3/ $Sm(OH)_3$), представлен на рисунке 3.6. ТГ и ДСК кривые показывают трехстадийный процесс в области температур 260–500 °C, который связан с разложением $Sm(OH)_3$ в соответствии со следующей реакцией:

$$2Sm(OH)_3 \rightarrow Sm_2O_3 + 3H_2O \qquad (3.2)$$

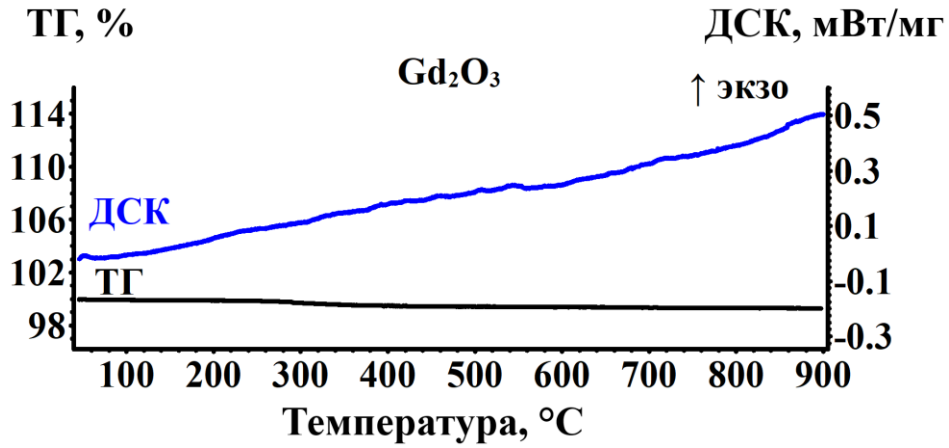
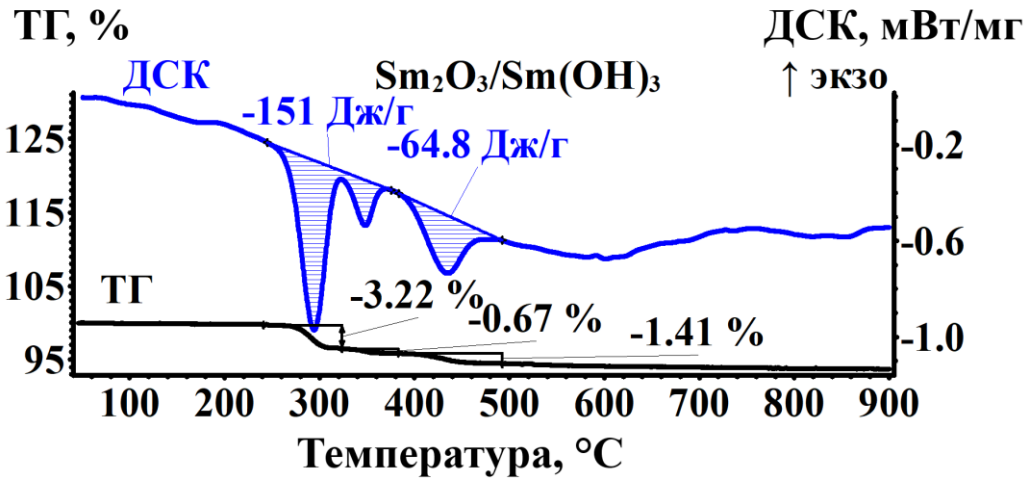
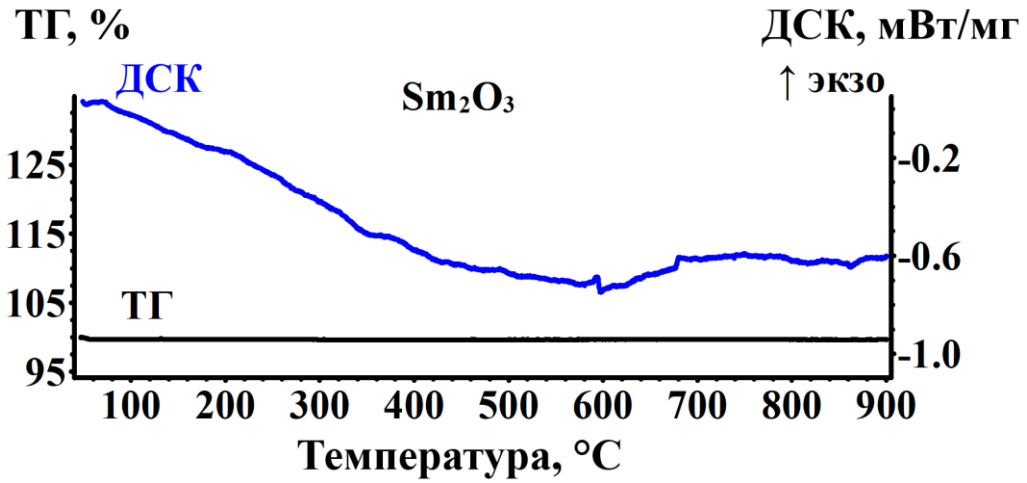


Рисунок 3.5 – ТГ/ДСК анализ исходного порошка Gd_2O_3



а)



б)

Рисунок 3.6 – ТГ/ДСК кривые исходного порошка $Sm_2O_3/Sm(OH)_3$ при первичном (а) и вторичном нагреве (б) в термоанализаторе

Дегидроксилирование $Sm(OH)_3$ может сопровождаться удалением адсорбированной и структурной воды с образованием промежуточных гидроксид оксидных соединений, таких как SmOOH. Кроме того, в этот температурный диапазон может попадать частичное разложение карбонатных соединений, которые могли сформироваться вследствие взаимодействия порошка с атмосферными газами при хранении. На ДСК кривой наблюдаются выраженные эндотермические пики, соответствующие фазовым переходам и реакциям разложения, что подтверждает комплексную природу протекающих процессов.

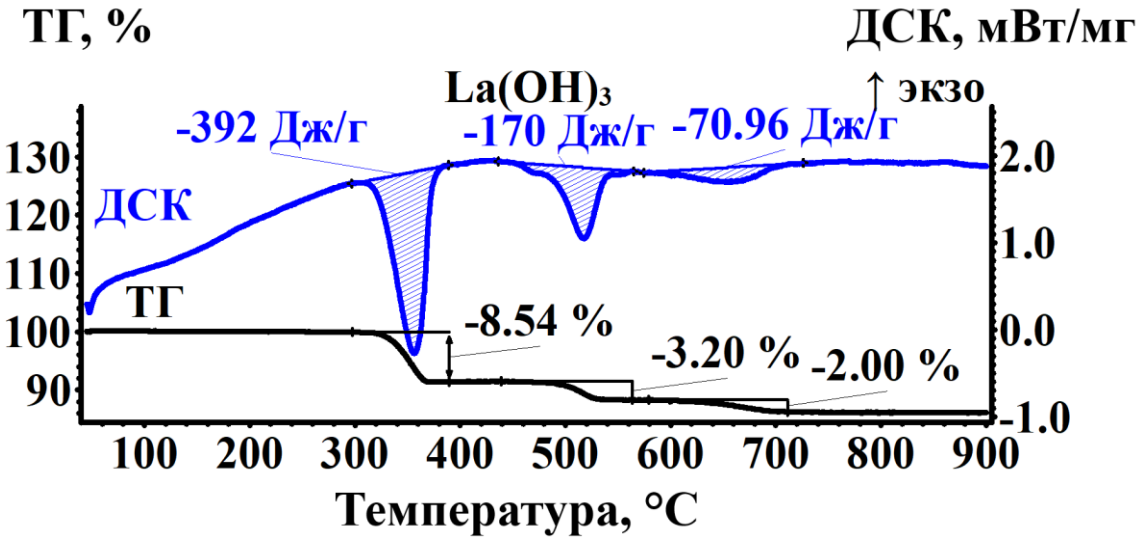
После 500°C наблюдается стабилизация веса и отсутствие заметных тепловых эффектов, что свидетельствует о завершении термического разложения и формирования однородной фазы оксида Sm_2O_3. Общая потеря веса составляет 5,3% за весь нагревательный процесс. Данная убыль веса, с учетом кристаллизационной воды, согласуется с теоретическими расчётами по уравнению разложения гидроксида самария (3.2) с его содержанием в исходном порошке $Sm_2O_3/Sm(OH)_3$ около 50 вес.%. Повторный нагрев порошка (рис. 3.6 б) показал отсутсвие изменений веса и тепловых эффектов, что свидетельствует о полном превращении исходного реагента $Sm_2O_3/Sm(OH)_3$ в Sm_2O_3 при первом нагреве в печи термоанализатора.

ТГ анализ исходного порошка $La(OH)_3$, представленный на рисунке 3.7, также выявил трехстадийный процесс разложения, по природе схожий с самарийсодержащим реагентом, но протекающий в более высокой области температур. Стабилизация массы порошка выше 700 °C подтверждает завершение термического разложения $La(OH)_3$.

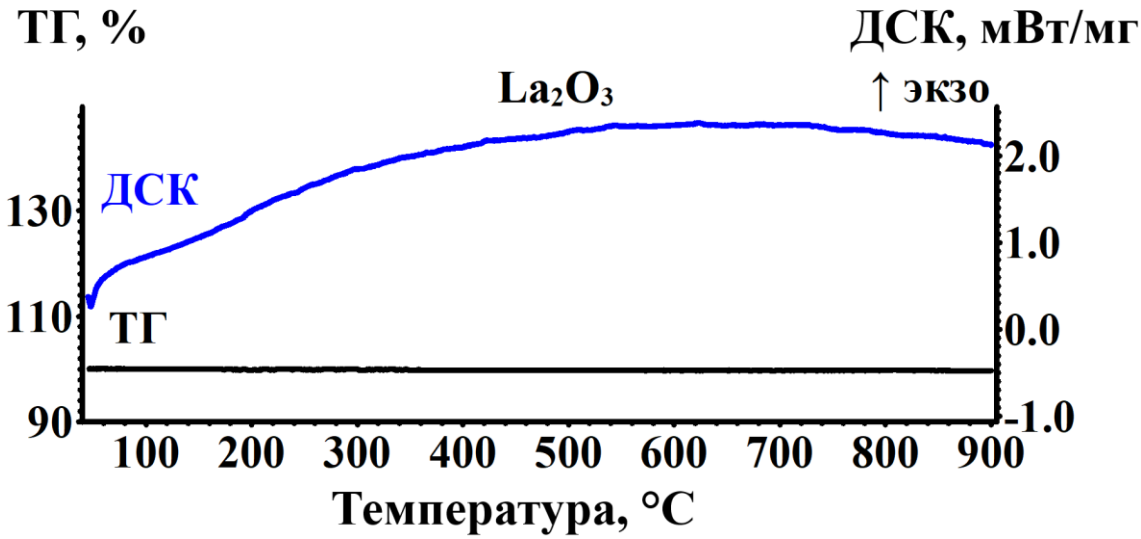
Общая потеря массы (13,74%) коррелирует с теоретическими расчётами (14,2%) по выделению H_2O в соответствии с реакцией и основным содержанием фазы $La(OH)_3$ в исходном порошке:

$$2La(OH)_3 \rightarrow La_2O_3 + 3H_2O \qquad (3.3)$$

Повторный нагрев порошка, результаты анализа которого представлены на рисунке 3.7б, показал отсутствие изменения массы образца и пиков ДСК, что свидетельствует о полном превращении гидроксида лантана в оксид лантана при нагреве в печи термического анализатора. Анализ РФА, представленный на рисунке 3.2 подтвердил данное предположение.



а)



б)

Рисунок 3.7 – ТГ/ДСК кривые исходного порошка La_2O_3 при первичном (а) и вторичном нагреве (б) в термоанализаторе

3.2 Исследование влияния механического измельчения исходных реагентов на протекание твердофазных взаимодействий в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$

Механоактивация является важным этапом синтеза литиевых ферритов, который позволяет значительно повысить реакционную способность порошков исходных реагентов [18, 45–49]. Для соединений на основе литиевого феррита с добавкой РЗЭ механоактивация может оказывать сильное влияние на фазовую трансформацию, температурные режимы взаимодействия и, как следствие, на магнитные и электрические свойства конечного материала.

В работе методами РФА и ТГ/ДСК проведены исследования влияния условий механического измельчения (скорости вращения стаканов) на реакционную способность и фазовый состав смеси порошков Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$ с целью выявления оптимальных условий их механической активации, способных обеспечить улучшение свойств конечных образцов. Для анализа был приготовлен порошок с определенным весовым соотношением реагентов Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$ (14,7 вес.%), Fe_2O_3 (77,5 вес.%) и Li_2CO_3 (7,8 вес.%), соответствующий образцу LiSm0.2. Исследование проводилось при четырёх различных режимах измельчения: измельчение в ступке без использования шаровой мельницы (образец LiSm0.2_0), измельчение с использованием шаровой мельницы Retsch E-max при 300 об/мин (образец LiSm0.2_300), 1000 об/мин (образец LiSm0.2_1000) и 1500 об/мин (образец LiSm0.2_1500) в течение 15-30 минут.

После механообработки все порошки подвергали нагреву со скоростью 10 °C/мин в печи термоанализатора до 900 °C на воздухе с целью анализа твердофазного взаимодействия в порошковой системе. Как показал ТГ/ДСК анализ, представленный на рисунке 3.8, механическая активация смеси порошков существенно изменяет кинетику и термохимические характеристики взаимодействия реагентов.

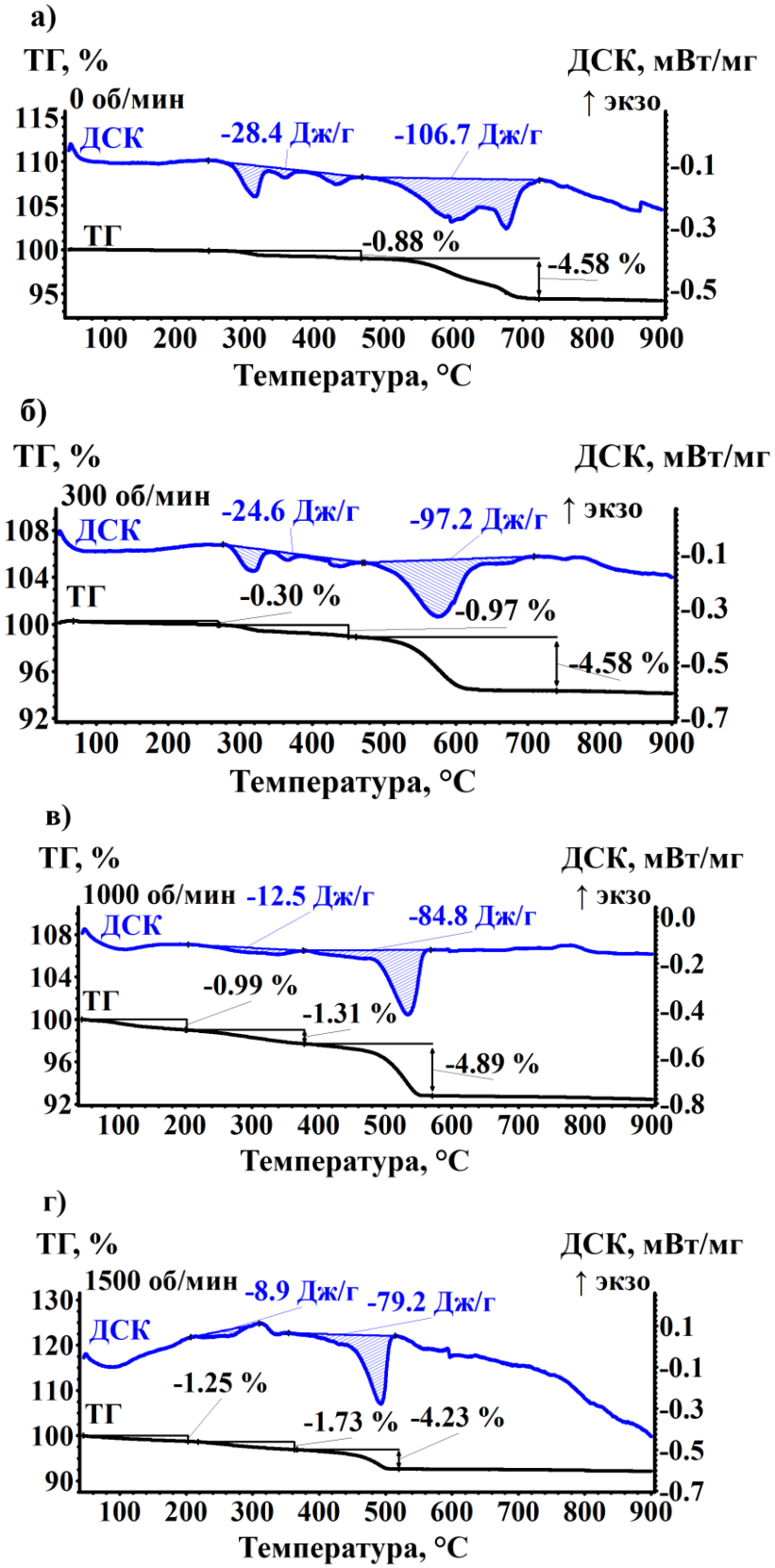


Рисунок 3.8 – ТГ/ДСК анализ при неизотермическом нагреве порошковой смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, механоактивированной при различных режимах: а) 0 об/мин, б) 300 об/мин, в)1000 об/мин, г) 1500 об/мин.

При нагреве в печи термического анализатора немеханоактивированных порошков (образец LiSm0.2_0), на ТГ кривой (рис. 3.8а) наблюдается уменьшение веса в несколько этапов. Первый этап в диапазоне температур 260–460 °С связан, если сравнивать с рисунком 3.6а, с трехстадийными весовыми изменениями в исходном реагенте $Sm_2O_3/Sm(OH)_3$. Уменьшение веса и значение энтальпии, связанного с этим теплового эффекта, соответствует весовому содержанию $Sm(OH)_3$ в общей смеси $Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/Sm(OH)_3$.

На втором этапе, наблюдаемом в интервале температур 460–720 °С, изменение веса происходит в две стадии и связано с диффузионным взаимодействием между реагентами $Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/Sm(OH)_3$ с выделением CO_2 (вследствие разложения Li_2CO_3), как демонстрируют уравнения (2.1) и (3.1). Потеря массы в этом диапазоне температур составила 4,58% для образца LiSm0.2_0, что близко к теоретической потере (4,65%) CO_2 при указанном в составе количестве карбоната лития. В работе [142] с помощью ТГ/ДСК измерений, совмещенных с масс-спектрометрией, было доказано, что при твердофазных взаимодействиях в реакции синтеза литиевых ферритов в этом диапазоне температур выделяется только CO_2.

Вышеописанный процесс выделения CO_2 при твердофазных взаимодействиях сопровождается тепловым эндотермическим эффектом, на что указывает широкий пик ДСК (рис. 3.8а) в интервале температур 460–720 °С. Площадь данного пика, равная 106,7 Дж/г, близка по значению к наблюдаемым ранее тепловым эффектам в случае твердофазных взаимодействий между $Fe_2O_3–Li_2CO_3$ при получении литиевого феррита состава $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ [143].

Известно [49], что смешивание карбоната лития с окислами металлов ускоряет процесс его разложения. В частности, в смеси с Fe_2O_3 ускорение разложения карбоната лития связывают с преимущественной диффузией катионов Fe^{3+} в кристаллическую решетку Li_2CO_3. Так из рисунка 3.4 видно,

что разложение карбоната лития начинается с температуры 720 °C. Однако, результаты, представленные на рисунке 3.8, показывают более низкую температуру разложения Li_2CO_3 с выделением CO_2 в смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, по крайней мере на 250 °C меньшую по сравнению с чистым Li_2CO_3. При этом, взаимодействие между реагентами носит двухстадийный характер.

Результаты более ранних исследований влияния химической и термической предыстории реагента Fe_2O_3 на его взаимодействие с Li_2CO_3 показали, что первоначальным продуктом реакции является переходная фаза $LiFeO_2$ независимо от соотношения исходных компонентов [144]. При мольном соотношении Li_2CO_3 и Fe_2O_3 1 к 5 образовавшаяся в начале синтеза переходная фаза $LiFeO_2$ взаимодействует с оксидом железа формируя литиевую феррошпинель $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. В связи с этим, двухступенчатое изменение веса на ТГ кривой и двойной пик на ДСК кривой, наблюдаемые на рисунке 3.8а в интервале температур 460–720 °C, могут быть связаны с вышеуказанным процессом [145]. Следует отметить, что в данной области температур вклад в наблюдаемый тепловой эффект реакции взаимодействия оксида самария с оксидом железа (как показано ниже с помощью РФА реакция имеет место при синтезе феррита) минимален вследствие заметного протекания данного взаимодействия при более высоких температурах, выше 800 °C [146].

Для порошковой смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, механоактивированной при 300 об/мин (рис. 3.8б), также наблюдается незначительное уменьшение веса в диапазоне температур 260–460 °C, связанное, как показано выше, с весовыми изменениями в Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$. При этом конечная температура реакции взаимодействия между порошковыми реагентами уменьшилась до 640 °C, что на 80 °C меньше по сравнению с немеханоактивированными порошками. Уменьшение веса в этой области температур составило 4,58%, что соответствует теоретическим

расчетам по выходу CO_2. При этом вид ТГ и ДСК кривых показывает протекание реакции твердофазного взаимодействия в диапазоне температур 260–460 °С практически по одноэтапному механизму с максимальной скоростью при 575 °С, что может быть связано с формированием конечного продукта напрямую без образования переходных продуктов синтеза. Таким образом, механическая активация порошковой смеси при 300 об/мин ускорила протекание реакции твердофазного взаимодействия между реагентами Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$.

Дальнейшее увеличение энергонапряженности измельчения, связанное с увеличением скорости вращения стаканов до 1000-1500 об/мин, привело к значительным весовым изменениям образцов уже при низких температурах нагрева. Как видно из рисунка 3.8 в,г, начиная со 100 °С образцы интенсивно теряют вес, что может быть связано с удалением влаги из образцов, адсорбированной при механическом измельчении, на что указывает небольшой экзотермический пик у образца LiSm0.2_1500 при температуре 300 °С и значительно большее изменение веса по сравнению с расчетным для выхода CO_2. При этом температурный интервал твердофазного взаимодействия между реагентами сдвигается в область более низких температур с увеличением энергонапряженности их измельчения. Так, конечная температура реакции твердофазного взаимодействия между реагентами с выделением CO_2 уменьшилась до 560 и 520 °С соответственно при скорости вращения стаканов 1000 и 1500 об/мин. Вследствие этого температурные интервалы протекания процессов десорбции влаги, разложения гидроксида самария, разложения Li_2CO_3 при твердофазном взаимодействии между реагентами перекрываются, что отражается на непрерывном уменьшении веса образцов, как показано на рисунке 3.8 в,г.

Известно, что механическое измельчение порошков приводит не только к уменьшению их размера частиц, но и к увеличению агломерированности частиц, их структурной дефектности [147]. Эти факторы обеспечивают

максимальную межфазную поверхность, что позволяет химической реакции взаимодействия начинаться при более низких температурах.

ТГ-кривые, полученные на стадии охлаждения образцов в магнитном поле, позволили оценить по методике, представленной в п. 2.3.5, температуру Кюри ($T_К$) сформировавшейся при неизотермическом нагреве ферритовой фазы (рис. 3.9).

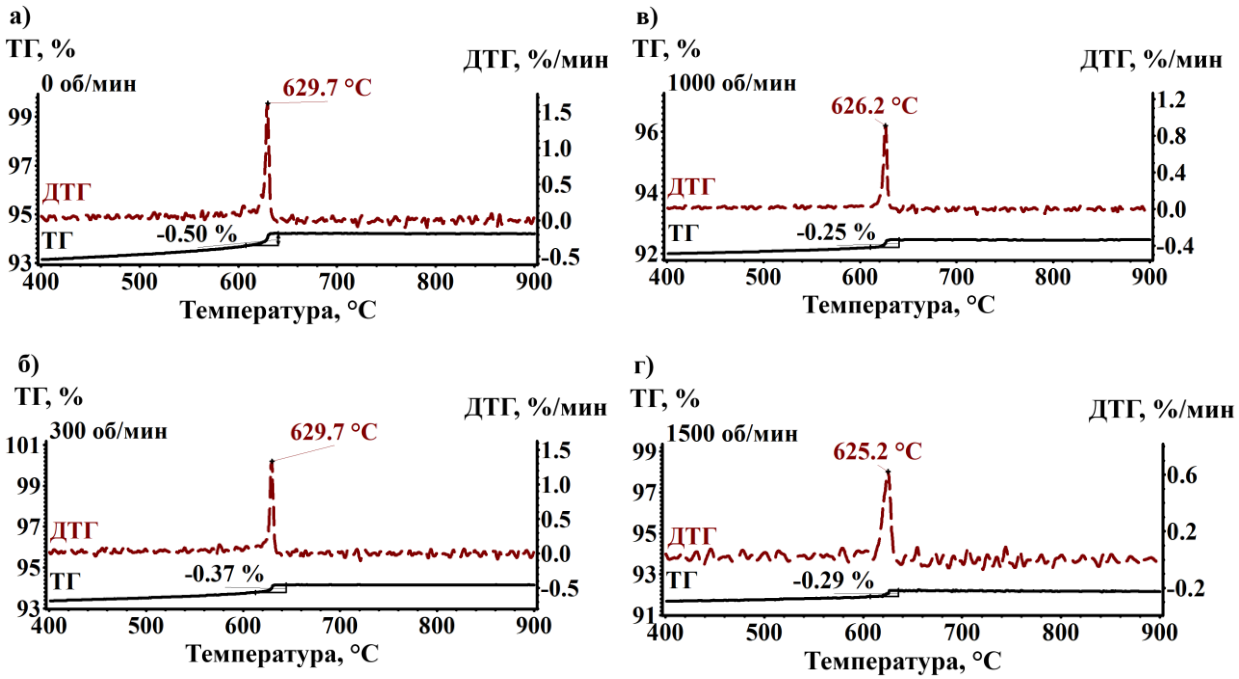


Рисунок 3.9 – ТГ анализ в магнитном поле при неизотермическом охлаждении порошковой смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, механоактивированной при различных режимах: а) 0 об/мин, б) 300 об/мин, в)1000 об/мин, г) 1500 об/мин.

Для образцов LiSm0.2_0 и LiSm0.2_300 $T_К$ составила 629,7 °C, что соответствует литературным значениям для α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (630–632 °C). При увеличении скорости измельчения до 1000-1500 об/мин наблюдалось снижение $T_К$ до 625,2–626,2 °C. Известно, что температура Кюри образцов с основным содержанием β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ фазы составляет 605–607 °C [148]. Поэтому немного меньшие значения $T_К$ для образцов LiSm0.2_1000 и LiSm0.2_1500 могут быть связаны с дополнительным структурным разупорядочением во время механического измельчения исходных порошков,

приводящее к частичному формированию β–модификации литиевого феррита во время твердофазного взаимодействия между реагентами.

Следующий технологический этап включал синтез при 900 °С в течение 240 мин ферритовых порошков, подвергнутых предварительному механическому измельчению в планетарной мельнице при различных режимах. С помощью РФА, представленного на рисунке 3.10, в работе установлено, что во время синтеза ферритов из смеси порошков Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$ происходит формирование двухфазной системы, состоящей из незамещенного литиевого феррита α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ со шпинельной структурой и фазы $SmFeO_3$ с орторомбической структурой перовскита.

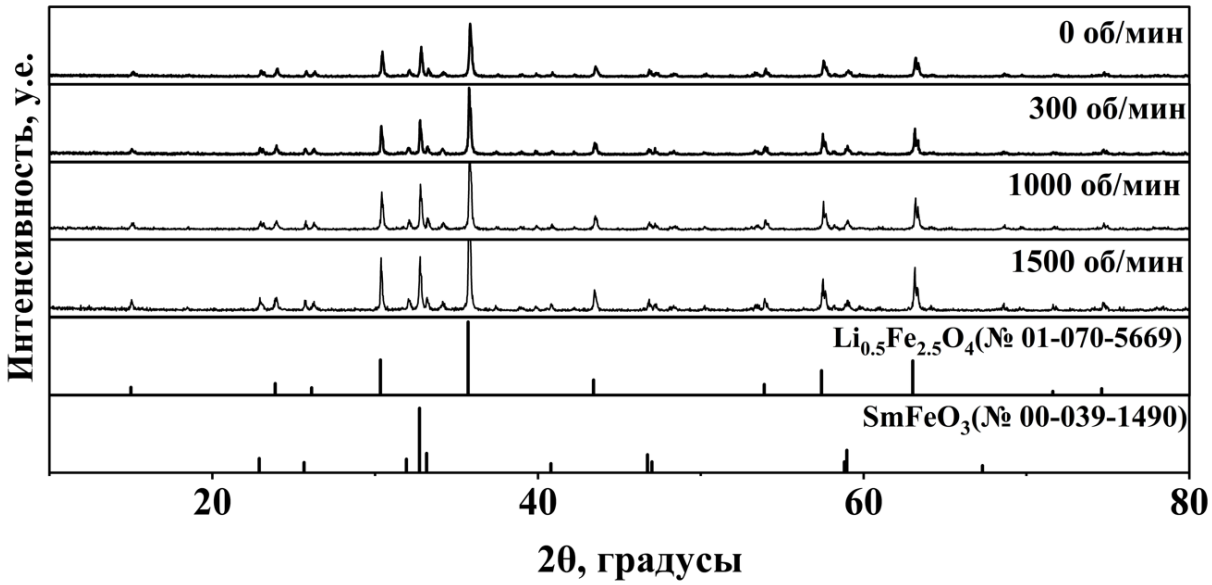


Рисунок 3.10– РФА ферритовых порошков, синтезированных при 900 °С в течение 120 минут после их механоактивации

Согласно данным РФА (таблица 3.2), при использовании небольшой энергонапряженности измельчения (300 об/мин) содержание литиевого феррита в синтезированных образцах увеличивается с 81,8 до 82,5 вес.%. С увеличением энергонапряженности измельчения до 1000-1500 об/мин концентрация литиевого феррита незначительно уменьшается. Наличие рефлексов при 2θ≈15, 23 и 26° на дифрактограммах (рис. 3.10) указывает на основное формирование во время синтеза упорядоченной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Таблица 3.2 – Данные РФА синтезированных образцов, предварительно механоактивированных при различных режимах

Образец	Фаза	Параметр решетки, Å	Размер кристаллитов, нм	Концентрация фазы, %
LiSm0.2_0	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	*a*=*b*=*c*=8,331	99	81,8
	$SmFeO_3$	a=5,594 *b*=7,707 *c*=5,401	101	18,2
LiSm0.2_300	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	*a*=*b*=*c*=8,328	170	82,5
	$SmFeO_3$	a=5,594 *b*=7,705 *c*=5,400	145	17,5
LiSm0.2_1000	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	*a*=*b*=*c*=8,328	124	81,0
	$SmFeO_3$	a=5,587 *b*=7,708 *c*=5,401	176	19,0
LiSm0.2_1500	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	*a*=*b*=*c*=8,327	151	81,5
	$SmFeO_3$	a=5,585 *b*=7,706 *c*=5,399	132	18,5

К сожалению, РФА анализ не позволяет корректно отделить α и β–фазу литиевого феррита при их одновременном присутствии в образцах. Однако, как показано выше с помощью измерений температуры Кюри, некоторое количество β–фазы все же присутствует в образцах, предварительно измельченных при 1000-1500 об/мин и синтезированных при 900 °С.

При увеличении энергонапряженности измельчения наблюдается уменьшение параметра решетки литиевого феррита, что также свидетельствует о формировании незамещенного феррита состава $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ без встраивания РЗЭ в его решетку. При этом размер кристаллитов феррита увеличивается, что связано с агломерированием частиц порошка во время его измельчения перед синтезом.

Как отмечено выше, наряду с литиевым ферритом наблюдается формирование кристаллической вторичной фазы $SmFeO_3$ (PDF № 00-039-1490) в количестве 18–19 вес.% в зависимости от режимов измельчения. Как будет отмечено ниже, ортоферрит с перовскитоподобной структурой $SmFeO_3$

образуется при взаимодействии оксида самария и оксида железа, которые присутствуют в исходной смеси, и является антиферромагнетиком.

Таким образом РФА результаты показали, что высокоэнергетическое механическое измельчение порошковой смеси не способствует формированию во время синтеза замещенного редкоземельными элементами литиевого феррита. Вместе с тем, независимо от режима измельчения, во время последующего синтеза образуется композиционная двухфазная структура, состоящая из незамещенного литиевого феррита и перовскита с РЗЭ.

Термический анализ синтезированных образцов, результаты которого показаны на рисунке 3.11, согласуется с РФА данными. Уменьшение содержания фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в образцах при увеличении интенсивности измельчения исходных реагентов подтверждается данными ДСК, показывающими уменьшение энтальпии α→β перехода феррита, а также данными по температуре Кюри. При этом значения $T_К$ для синтезированных образцов оказались в целом выше по сравнению с образцами, анализ для которых показан на рисунке 3.9, что обусловлено залечиванием во время синтеза структурных дефектов и накоплением упорядоченной α–фазы.

Таким образом, механическая активация при 300 об/мин в течение 15 мин является наиболее оптимальной для получения реакционных порошков с равномерным распределением исходных реагентов по объему и минимальным количеством структурных дефектов с целью их дальнейшего использования при получении ферритовых порошков с высоким содержанием упорядоченной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, характеризующейся высокой температурой Кюри.

Установленные параметры механического измельчения использованы в дальнейших этапах работы для разработки технологического режима синтеза с целью оптимизации структурно-фазового состава литиевых ферритов с добавкой РЗЭ.

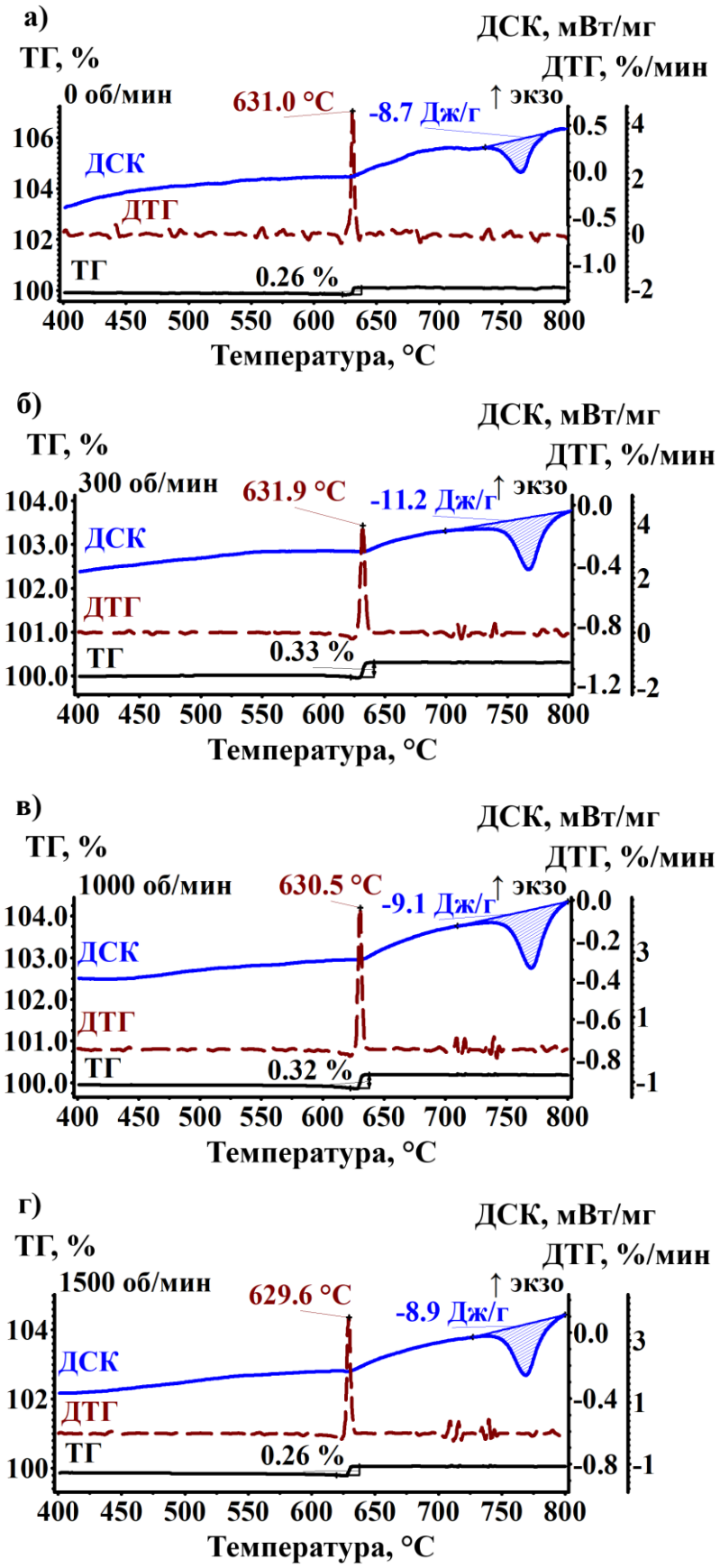


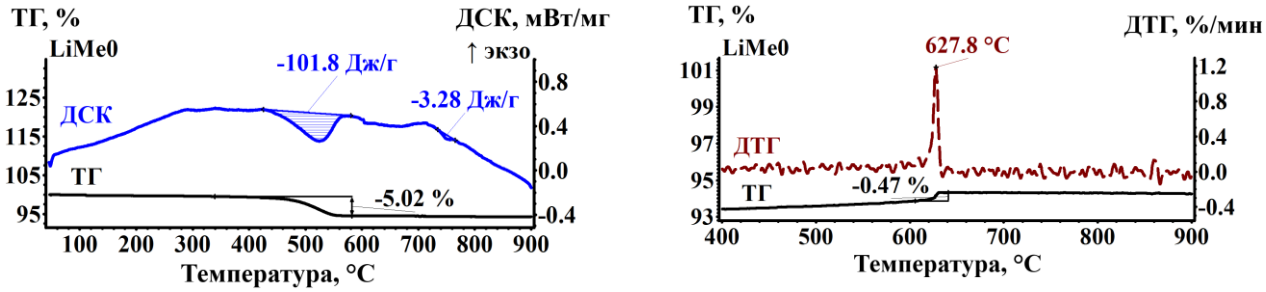
Рисунок 3.11 – ТГ/ДСК анализ в магнитном поле синтезированных образцов LiSm0.2_0(а), LiSm0.2_300(б), LiSm0.2_1000(в) и LiSm0.2_1500(г).

3.3 ТГ/ДСК анализ твердофазных взаимодействий в системах Fe_2O_3–Li_2CO_3–Gd_2O_3, Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, Fe_2O_3–Li_2CO_3–$La(OH)_3$ при различной концентрации РЗЭ-реагента

В данном разделе методом ТГ/ДСК анализа были изучены тепловые процессы, происходящие в реакционных смесях при их неизотермическом нагреве до 900 °C. Предварительно порошковые смеси были измельчены в шаровой мельнице при 300 об/мин в течение 15 минут.

3.3.1 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3

На рисунке 3.12 представлены результаты термического анализа при неизотермическом нагреве порошковой смеси Fe_2O_3 (91,5 вес.%) и Li_2CO_3 (8,5 вес.%) до 900 °C и ее последующем охлаждении в печи термоанализатора при приложении внешнего магнитного поля.



а) б)

Рисунок 3.12 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТГ/ДТГ анализ при охлаждении в магнитном поле (б) смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3

На термогравиметрической кривой наблюдется потеря массы 0,79% до температуры 420 °C, что связано с удалением абсорбированной влаги, попавшей в смесь в процессе механического перемешивания.

В системе Fe_2O_3–Li_2CO_3 разложение карбоната лития происходит при значительно более низких температурах по сравнению с его разложением в чистом виде. Как показано выше, Li_2CO_3 в воздушной атмосфере термически устойчив до ~700 °C. Однако, как следует из рисунка 3.12, в присутствии Fe_2O_3

его разложение начинается уже при 425 °C в механоактивированной системе Fe_2O_3–Li_2CO_3.

Таким образом, дальнейший нагрев в диапазоне от 425 до 580 °C вызывает разложение карбоната лития и взаимодействие продуктов разложения с оксидом железа по реакции:

$$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2\uparrow \quad (3.4)$$

$$Li_2O + Fe_2O_3 \rightarrow 2LiFeO_2 \quad (3.5)$$

$$0.5LiFeO_2 + Fe_2O_3 \rightarrow Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4 \quad (3.6)$$

Поскольку образующийся при разложении карбоната лития Li_2O сразу вступает в реакцию с Fe_2O_3, он не накапливается в системе. В процессе нагрева сначала формируется промежуточное соединение ($LiFeO_2$), а затем переходит в конечную ферритную фазу $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Из-за быстрого расхода Li_2O равновесие реакции (3.4) смещается вправо (по принципу Ле Шателье), что ускоряет выделение CO_2 и делает разложение почти полным даже при умеренных температурах. Таким образом, наличие оксида железа Fe_2O_3 не просто снижает температуру начала разложения, но и обеспечивает полноту реакции за счёт последовательного связывания лития в стабильные твёрдые фазы: сначала в $LiFeO_2$, затем в литиевый феррит. Вследствие этого в интервале 425–580 °C наблюдается потеря массы порядка 5,02% (рис. 3.12) за счет выделения углекислого газа, что соответствует теоретическому значению (5,04%) по выходу CO_2. Этот процесс сопровождается тепловым эффектом в 101,8 Дж/г, как видно из ДСК анализа. Данное значение отражает совокупный тепловой эффект разложения карбоната лития и этапа фазообразования литиевого феррита, соответствующее литературным данным для твердофазного взаимодействия в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3 [148].

Эндотермический пик на ДСК кривой при температуре 750 °C, площадь которого равна 3,28 Дж/г, связан, как показано во второй главе, с фазовым переходом из упорядоченной α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ фазы в разупорядоченную β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ фазу. Зафиксированное более низкое значение энтальпии

данного перехода по сравнению с литературными данными по α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (12–13 Дж/г) свидетельствует только о начальном процессе образования во время неизотермического нагрева в термоанализаторе литиевого феррита.

Кривые ТГ, зарегистрированные в присутствии магнитного поля (рис. 3.12б), демонстрируют резкий весовой скачок вблизи температуры Кюри ($T_К$), величина которого (0,47%) связана с намагниченностью литиевого феррита и характерна при измерении данного феррита в печи термического анализатора с определенной конструкцией ячейки. Температура Кюри для данного образца составила 627,8 °С, что близко к значению $T_К$ для упорядоченного литиевого феррита (630–632 °С). Как было отмечено выше, небольшое снижение температуры Кюри (вплоть до 605 °С [148]) может быть связано с увеличением степени нарушения кристаллического порядка в фазе α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

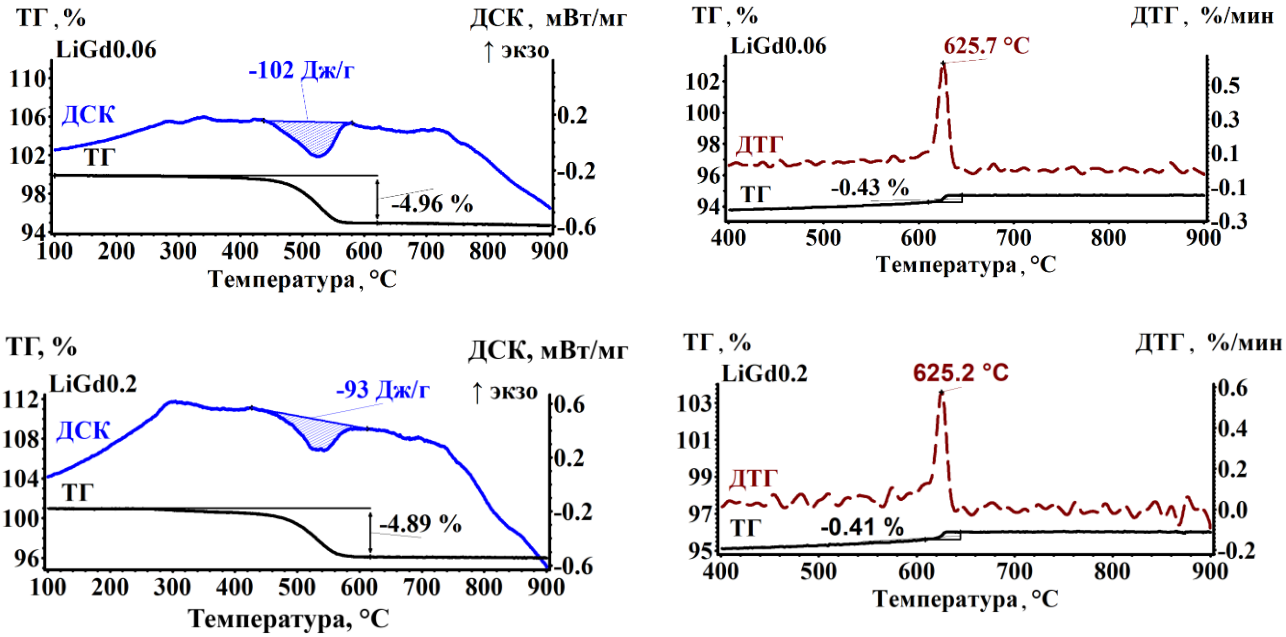
3.3.2 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3–Gd_2O_3

Результаты исследования твердофазного взаимодействия между механоактивированными реагентами $Fe_2O_3/Li_2CO_3/Gd_2O_3$ в соотношениях 86,9/8,2/4,9 вес.% (образцы LiGd0.06) и 77,0/7,8/15,2 вес.% (образцы LiGd0.2) представлены на рисунке 3.13. При нагреве смешанных порошков в печи термического анализатора на ТГ кривой наблюдается уменьшение веса в диапазоне температур от 400 до 580 °С. Данные весовые изменения, как показано выше, связаны с выделением CO_2 в процессе диффузионного взаимодействия между реагентами $Fe_2O_3/Li_2CO_3/Gd_2O_3$.

С увеличением добавки оксида гадолиния общая потеря веса образцов уменьшается, что напрямую связано с уменьшением количества карбоната лития в исходных порошковых смесях. Завышенные значения потери массы 4,96 и 4,89%, по сравнению с теоретическими 4,91 и 4,61% соответственно для LiGd0.06 и LiGd0.2 образцов, могут быть связаны с потерей образцами кристаллизационной воды, адсорбированной порошками при их

механическом измельчении. Об этом свидетельствует небольшой пик на ДСК кривой около 300 °С, экзотермическая природа которого, как было отмечено выше, характерна для процесса выделения воды.

Последующий широкий эндотермический пик, который можно видеть на ДСК кривой при температуре около 530 °С, связан с твердофазным взаимодействием между порошками $Fe_2O_3/Li_2CO_3/Gd_2O_3$. Энтальпия данного взаимодействия при малых добавках РЗЭ-реагентов близка к тепловому эффекту для литиевого феррита, описанного в предыдущем разделе. При увеличении концентрации Gd_2O_3, площадь пика ДСК уменьшается вследствие, как будет показано ниже с помощью РФА, образования литиевого феррита меньшей концентрации.



а) б)

Рисунок 3.13 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТГ/ДТГ анализ при охлаждении в магнитном поле (б) смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–Gd_2O_3

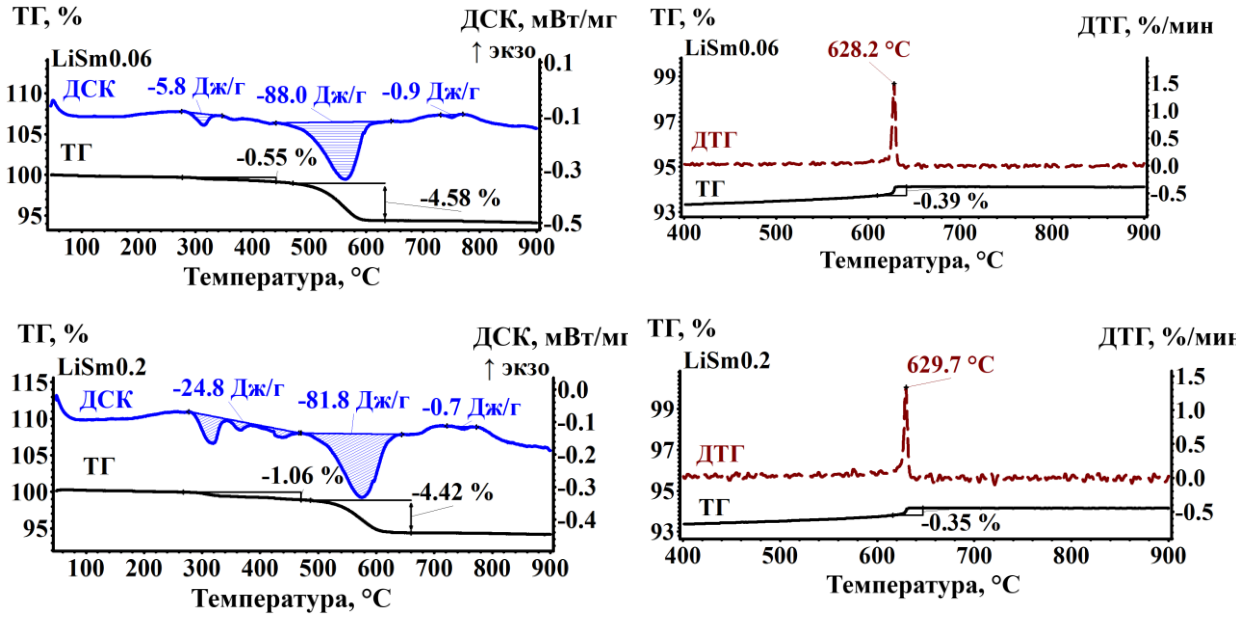
Температура Кюри, выявленная на этапе охлаждения образцов, близка к температуре магнито-фазового перехода в литиевом феррите. Подобная картина, свидетельствующая об образовании литиевого феррита, наблюдается вне зависимости от первоначального содержания гадолиния в образцах.

3.3.3 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$

В ходе термического анализа механоактивированных смесей Fe_2O_3, Li_2CO_3 и порошка Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$ (образцы LiSm0.06 и LiSm0.2) был исследован процесс их взаимодействия (рис. 3.14). Для образца LiSm0.2 результаты измерений более подробно описаны в п. 3.2.

Для обоих образцов в интервале температур 260–460 °C гидроксидная часть исходного порошка Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$ разлагается до Sm_2O_3. Параллельно с процессом разложения происходит удаление адсорбированной и кристаллизационной воды. Разница в весовых изменениях (0,55 и 1,06%) и эндотермических пиках на ДСК кривых связана с различной концентрацией Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$ в образцах.

Из рисунка 3.14 также видно, что с уменьшением концентрации карбоната лития в составе смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$ реагентов, потеря веса и площади пиков ДСК, связанные с разложением Li_2CO_3 в интервале температур 460–640 °C, также уменьшаются.



а) б)

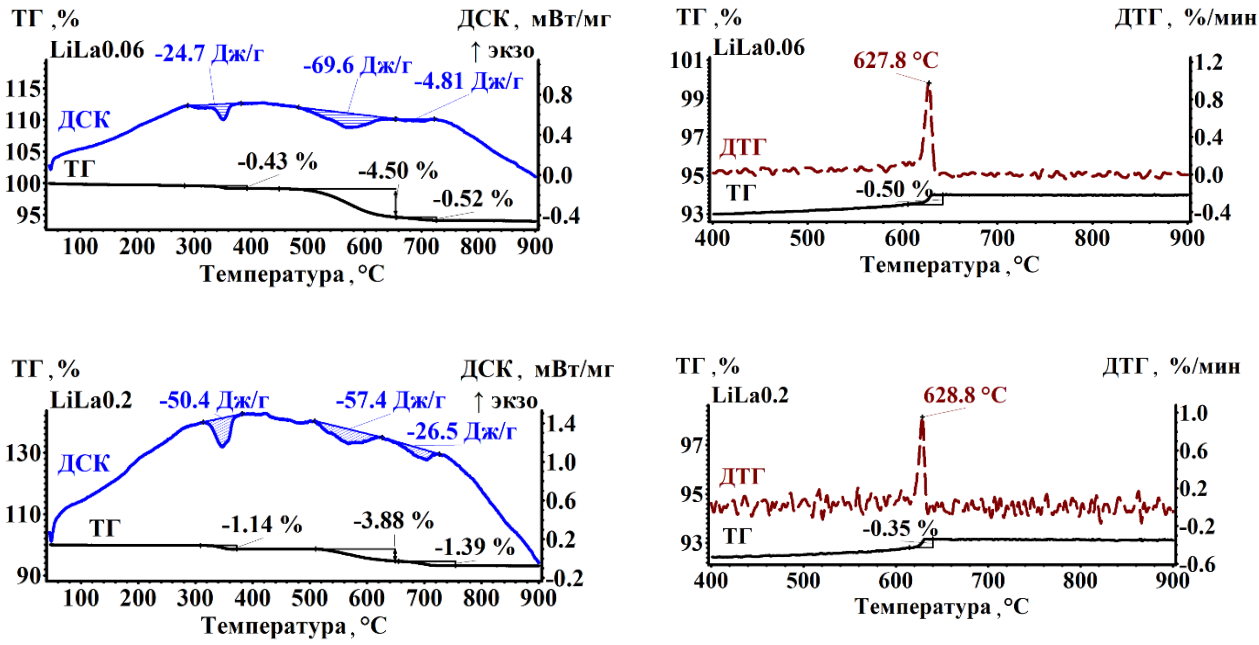
Рисунок 3.14 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТГ/ДТГ анализ при охлаждении в магнитном поле (б) смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/ $Sm(OH)_3$

Наличие небольших пиков ДСК (0,9 Дж/г и 0,7 Дж/г) в районе температуры ~760 °С у обоих образцов обусловлено α→β переходом синтезированной фазы литиевого феррита малой концентрации при неизотермическом нагреве.

Значения температуры Кюри (628,2 °С и 629,7 °С), полученные в процессе охлаждения образцов, схожи с данными по образцам, представленными выше. Это также свидетельствует об образовании литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ во время твердофазного взаимодействия в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$.

3.3.4 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3–$La(OH)_3$

Результаты исследования твердофазного взаимодействия между исходными реагентами Fe_2O_3–Li_2CO_3–$La(OH)_3$ при неизотермическом нагреве в печи термического анализатора представлены на рисунке 3.15 (образцы LiLa0.06 и LiLa0.2).



а) б)

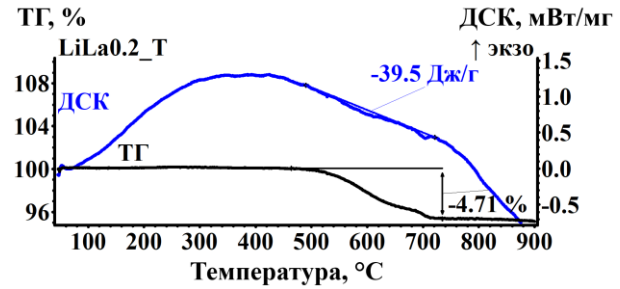
Рисунок 3.15 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТГ/ДТГ анализ при охлаждении в магнитном поле (б) смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–$La(OH)_3$

На ТГ кривой наблюдается ступенчатое уменьшение веса в диапазоне температур от 300 до 740 °C. Изменение веса порошка в области температур 300–400 °C связано, как показано выше, с выделением кристаллизационной воды из $La(OH)_3$ [149]. Полученные значения изменения веса (0,43 и 1,14%) и эндотермического теплового ДСК пика (24,7 и 50,4 Дж/г) соответствуют разложению $La(OH)_3$ в данной области температур и увеличиваются в соответствии с его содержанием в общей смеси. При более высоких температурах происходит перекрытие процессов дегидратации $La(OH)_3$ и диффузионного взаимодействия между реагентами. Поэтому на ТГ кривой в области температур 500–740 °C наблюдается 2-х ступенчатое уменьшение веса образцов, в основном связанное с выделением CO_2 в процессе разложения Li_2CO_3 и диффузионного взаимодействия между реагентами, а также с частичным наложением процесса дальнейшего разложения $La(OH)_3$ [150]. Разница в весовых изменениях и эндотермических пиках на ДСК кривых в области температур 500–740 °C связана с различной концентрацией $La(OH)_3$ и Li_2CO_3 в образцах.

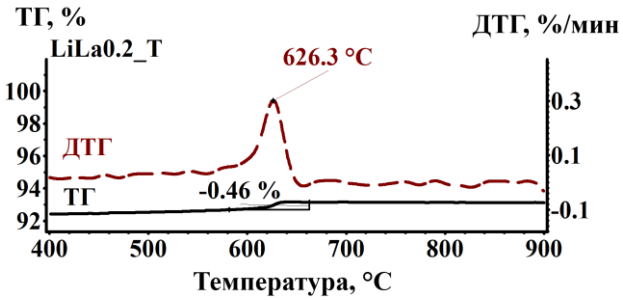
Значения температуры Кюри, полученные при охлаждении образцов, также свидетельствуют об образовании литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ во время твердофазного взаимодействия в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3–$La(OH)_3$.

3.3.5 Система Fe_2O_3–Li_2CO_3–La_2O_3

Результаты исследования твердофазного взаимодействия в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3–La_2O_3 (образец LiLa0.2_T) при неизотермическом нагреве представлены на рисунке 3.16а. В отличие от системы, содержащей исходный гидроксид лантана $La(OH)_3$, в данном случае был использован оксид лантана La_2O_3, полученный при отжиге $La(OH)_3$, что было подтверждено результатами РФА. Этот процесс исключает влияние процессов дегидратации на термогравиметрическую (ТГ) кривую.



а)



б)

Рисунок 3.16 – ТГ/ДСК анализ при нагреве (а) и ТГ/ДТГ анализ при охлаждении в магнитном поле (б) смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–La_2O_3

При нагреве смеси Fe_2O_3–Li_2CO_3–La_2O_3 в диапазоне температур до 500 °C изменение массы образца практически отсутствует, что подтверждает полное удаление на этапе предварительной термообработки гидроксильных групп и адсорбированной и кристаллизационной воды. Наблюдаемое уменьшение веса образца в 4,72% на ТГ-кривой при нагреве выше 500 °C характеризует исключительно протекание реакций между реагентами с выделением CO_2, происходящее в результате термического разложения карбоната лития Li_2CO_3 и его последующего взаимодействия с Fe_2O_3 и La_2O_3.

Отсутствие дополнительных ступеней потери массы и ДСК пиков позволяет однозначно интерпретировать термоаналитические данные как результат только карбонатного разложения и последующего взаимодействия компонентов системы. Анализ температуры Кюри (рис 3.16б), полученной при охлаждении образца, также указывает на образование литиевого феррита. Все это подтверждает схожесть процессов твердофазного взаимодействия систем, содержащих РЗЭ.

3.4 Исследование фазового состава синтезированных ферритовых образцов

Для контроля фазового состава образцов после их изотермического синтеза при 900 °C в течение 240 минут был проведен РФА. Анализ всех синтезированных образцов с добавками Gd, Sm и La (рис. 3.17) показал, что основной фазой является кубическая шпинель литиевого феррита α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (№ 01-070-5669) с параметром решётки около 8,33 Å. О формировании фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ свидетельствуют характерные пики на 2θ ≈ 15°, 23° и 26°. Доля основной фазы уменьшается с увеличением добавки РЗЭ-реагента.

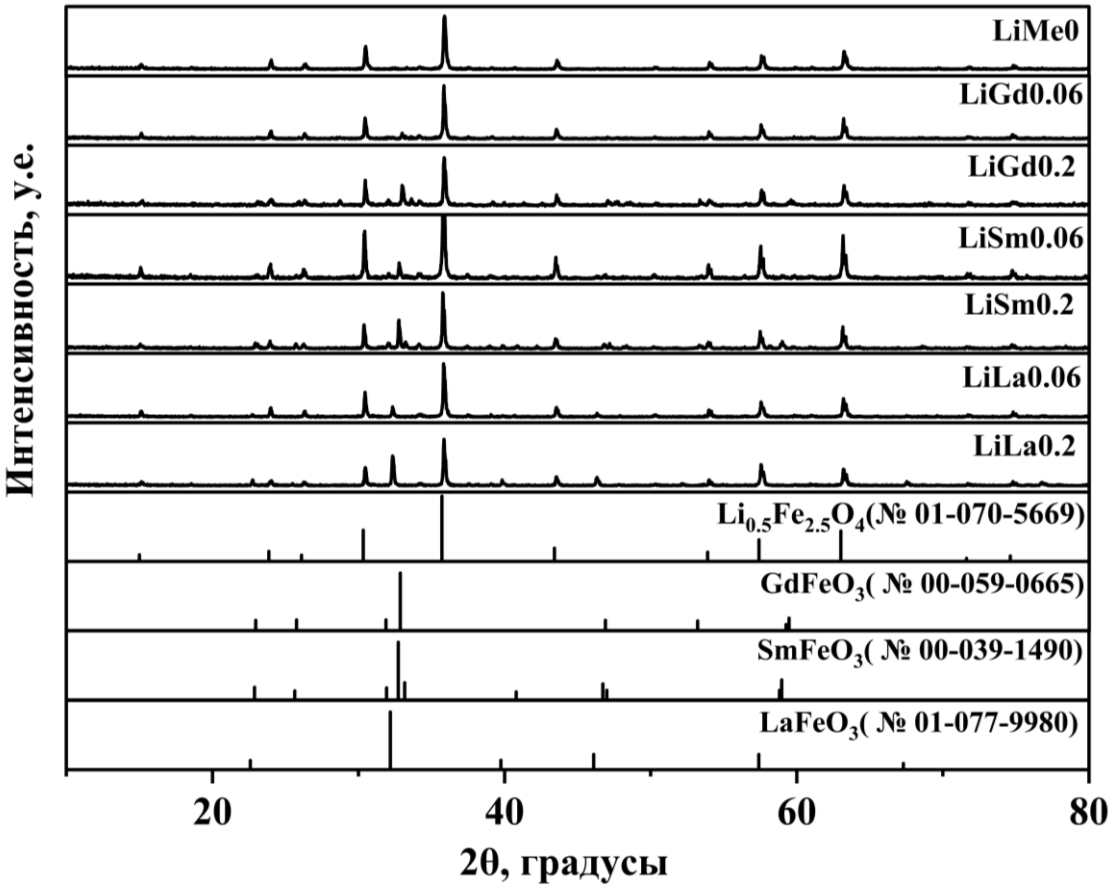


Рисунок 3.17– Рентгенограммы синтезированных образцов

Вместе с основной шпинельной фазой в образцах наблюдается образование вторичной перовскитоподобной фазы с орторомбической структурой $MeFeO_3$, где Me = Gd, Sm или La (№00-05-0665 для $GdFeO_3$, №01-077-9980 для $LaFeO_3$ и для №00-039-1490 $SmFeO_3$). Формирование вторичных

ортоферритовых фаз подтверждается комплексом характерных рентгеновских пиков и их интенсивностью, которая увеличивается при росте концентрации соответствующих РЗЭ-реагентов.

Формирование ортоферритовых фаз обусловлено реакцией взаимодействия Fe_2O_3 с оксидами редкоземельных элементов в ходе синтеза:

$$Fe_2O_3 + Gd_2O_3 \rightarrow 2GdFeO_3 \quad (3.7)$$

$$Fe_2O_3 + Sm_2O_3 + 2Sm(OH)_3 \rightarrow 3SmFeO_3 + 3H_2O \quad (3.8)$$

$$Fe_2O_3 + La(OH)_3 \rightarrow 2LaFeO_3 + 3H_2O \quad (3.9)$$

$$Fe_2O_3 + La_2O_3 \rightarrow 2LaFeO_3 \quad (3.10)$$

При этом замещённая фаза литиевого феррита с включением ионов РЗЭ в структурную решётку не образуется, а РЗЭ локализуются во вторичных фазах.

Как видно из таблицы 3.3, увеличение содержания РЗЭ-реагента приводит к возрастанию доли вторичной фазы и уменьшению количества шпинельной фазы.

Таблица 3.3 – Данные РФА синтезированных образцов

Образец	Фазовый состав	Параметры решетки, Å	Соотношение фаз, вес.%
LiGd0.06	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,329	96,6
	$GdFeO_3$	a=5,352 b=5,601 c=7,666	2,8
	Gd_2O_3	$a=b=c$=10,813	0,6
LiGd0.2	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,328	82,9
	$GdFeO_3$	a=5,348 b=5,606 c=7,663	15,7
	Gd_2O_3	$a=b=c$=10,808	1,4
LiSm0.06	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,323	95,9
	$SmFeO_3$	a=5,593 b=7,693 c=5,394	4,1
LiSm0.2	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,331	81,8
	$SmFeO_3$	a=5,594 b=7,707 c=5,401	18,2
LiLa0.06	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,328	95,7
	$LaFeO_3$	a=5,555 b=7,850 c=5,548	4,3
LiLa0.2	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,331	81,9
	$LaFeO_3$	a=5,550 b=7,861 c=5,557	18,1
LiLa0.2_T	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,332	82,9
	$LaFeO_3$	a=5,553 b=7,864 c=5,557	17,1

Отсутствие заметного встраивания ионов Gd^{3+}, Sm^{3+} и La^{3+} в кристаллическую решетку $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ обусловлено сочетанием кристаллохимических и термодинамических факторов. Основной причиной является различие ионных радиусов РЗЭ и заменяемого иона Fe^{3+}, который расположен в октаэдрических позициях шпинельной структуры. Ионный радиус Fe^{3+} составляет около 0,63 Å, тогда как для Gd^{3+}, Sm^{3+} и La^{3+} он равен приблизительно 1,02, 1,04 и 1,14 Å соответственно. Такое существенное различие размеров ионов приводит к локальной деформации кислородных октаэдров, изменением длин и углов межатомных связей, а также возникновением упругих напряжений в кристаллической решетке, что делает встраивание РЗЭ энергетически невыгодным. Эти эффекты дополнительно усиливаются высокой степенью катионного упорядочения литиевого феррита, в котором ионы Li^{+} и Fe^{3+} занимают строго определенные кристаллографические позиции.

Возникающие структурные искажения увеличивают внутреннюю энергию кристаллической структуры, что дает положительный вклад в энтальпию смешения (ΔH). Согласно термодинамическому соотношению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, возможность образования твердого раствора определяется изменением свободной энергии Гиббса (ΔG). При внедрении легирующих ионов действительно возрастает конфигурационная энтропия(ΔS) системы, однако ее вклад при малых концентрациях РЗЭ неспособен скомпенсировать существенное увеличение энтальпии (ΔH), вызванного деформацией кристаллической решетки. В результате изменение свободной энергии Гиббса остается положительным ($\Delta G>0$), и образование однородного твердого раствора термодинамически невыгодно.

При таких условиях система стремится минимизировать свободную энергию не за счет растворения ионов РЗЭ в шпинельной структуре $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, а через образование вторичных фаз (ортоферриты или гранаты РЗЭ) с более низкой свободной энергией Гиббса. Таким образом, именно различие в ионных радиусах является ключевой причиной структурных

искажений, которые вызывают увеличение свободной энергии Гиббса и ограничивают растворимость указанных ионов РЗЭ в литиевом феррите.

Таким образом для каждого типа литиевого феррита с РЗЭ можно записать теоретическую реакцию протекания процесса синтеза:

$$Li_2CO_3+6Fe_2O_3+Gd_2O_3 \rightarrow 4Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4+2GdFeO_3+CO_2\uparrow \quad (3.11)$$

$$Li_2CO_3+8Fe_2O_3+2Sm_2O_3+2Sm(OH)_3 \rightarrow 4Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4+6SmFeO_3+CO_2\uparrow+3H_2O\uparrow \quad (3.12)$$

$$Li_2CO_3+6Fe_2O_3+2La(OH)_3 \rightarrow 4Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4+2LaFeO_3+CO_2\uparrow+3H_2O\uparrow \quad (3.13)$$

$$Li_2CO_3+6Fe_2O_3+La_2O_3 \rightarrow 4Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4+2LaFeO_3+CO_2\uparrow \quad (3.14)$$

3.5 Термический анализ синтезированных ферритовых образцов

ТГ/ДСК анализ всех синтезированных образцов (рис. 3.18 и 3.19) выявил ряд термических и фазовых особенностей, характерных для литиевого феррита.

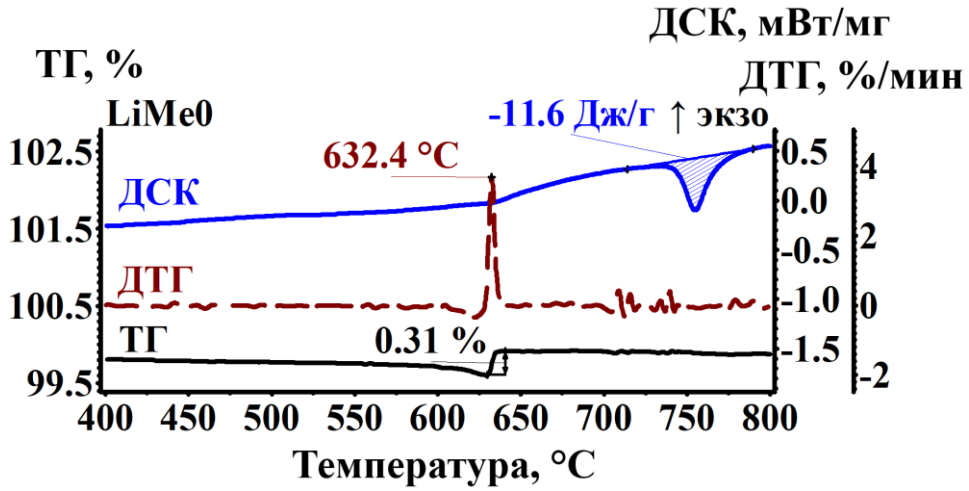


Рисунок 3.18 – ТГ/ДТГ/ДСК анализ синтезированного образца LiMe0 без РЗЭ

Для незамещенного литиевого феррита (образец LiMe0) при нагревании наблюдается формирование однофазной структуры α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа, а также наличием характерной температуры Кюри (рис. 3.16), определённой по ДТГ-кривой в районе 632 °C, согласующейся с литературными значениями для данной фазы.

На ДСК-кривой образца в диапазоне 725–775 °С зафиксирован эндотермический тепловой эффект, соответствующий фазовому переходу из упорядоченной α–фазы в неупорядоченную β–фазу $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, с энтальпией перехода, составляющей около 11,6 Дж/г [148]. Отсутствие дополнительных пиков на ДСК-кривой и стабильное значение температуры Кюри указывают на высокую фазовую чистоту и однородность синтезированного материала.

Для композиционных образцов с РЗЭ при нагревании также наблюдается формирование фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (рис. 3.19). Об этом свидетельствует данные РФА, представленные в таблице 3.3, и определенная по дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой температура Кюри в диапазоне 630–633 °С. Увеличение содержание РЗЭ-реагента до ~14–15 вес.% и разный тип исходного порошка существенно не повлияли на изменение значение данной температуры.

На ДСК-кривой в температурном диапазоне 750–800 °С зафиксирован тепловой эндотермический эффект, связанный с фазовым переходом из упорядоченной α–фазы в неупорядоченную β–фазу литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, как и у образца LiMe0. В случае образцов с РЗЭ, наблюдаемое значение теплового эффекта несколько снижается, что может быть обусловлено меньшей концентрацией литиевого феррита в общем составе. Зависимость изменения площади пика на ДСК-кривой от процентного содержания РЗЭ-реагента (*C*) представлены на рисунке 3.20а.

Несмотря на существенные изменения содержания РЗЭ-реагента, температура Кюри образцов остается стабильной и колеблется в пределах 630–632 °С (рис. 3.20б), что указывает на высокую устойчивость магнитного упорядочения и сохранение основной магнитокристаллической решётки литиевого феррита в композиционных образцах. Такая стабильность температуры Кюри свидетельствует о том, что обменные взаимодействия между ионами, лежащие в основе магнитого-фазового перехода, остаются практически неизменными, несмотря на уменьшение фазового содержания

литиевого феррита в композиционных образцах. Существенные различия по влиянию типа вводимого РЗЭ-реагента на температуру Кюри синтезированных ферритовых порошков не обнаружены, несмотря на отличия магнитных моментов вторичных фаз, содержащих РЗЭ.

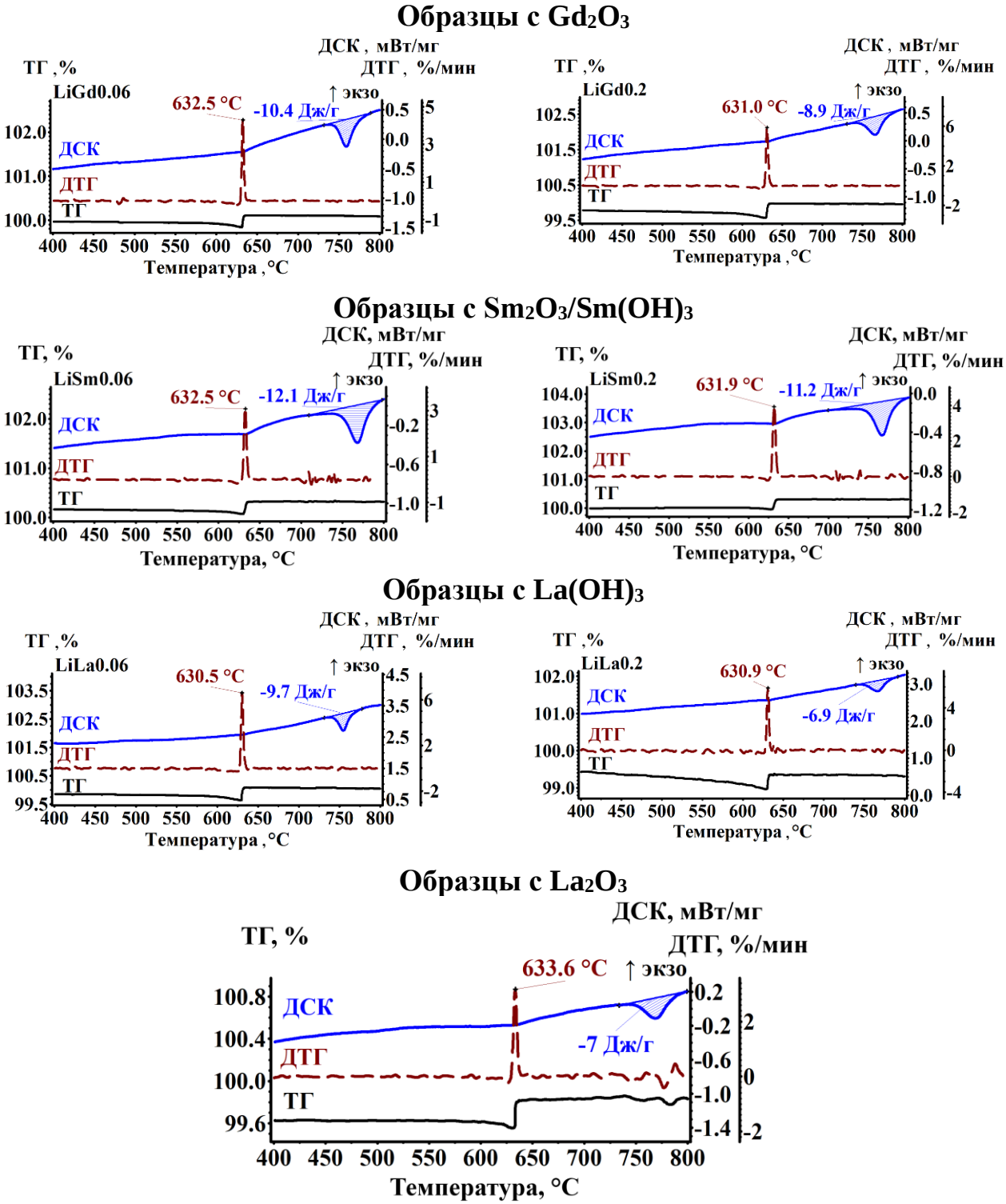
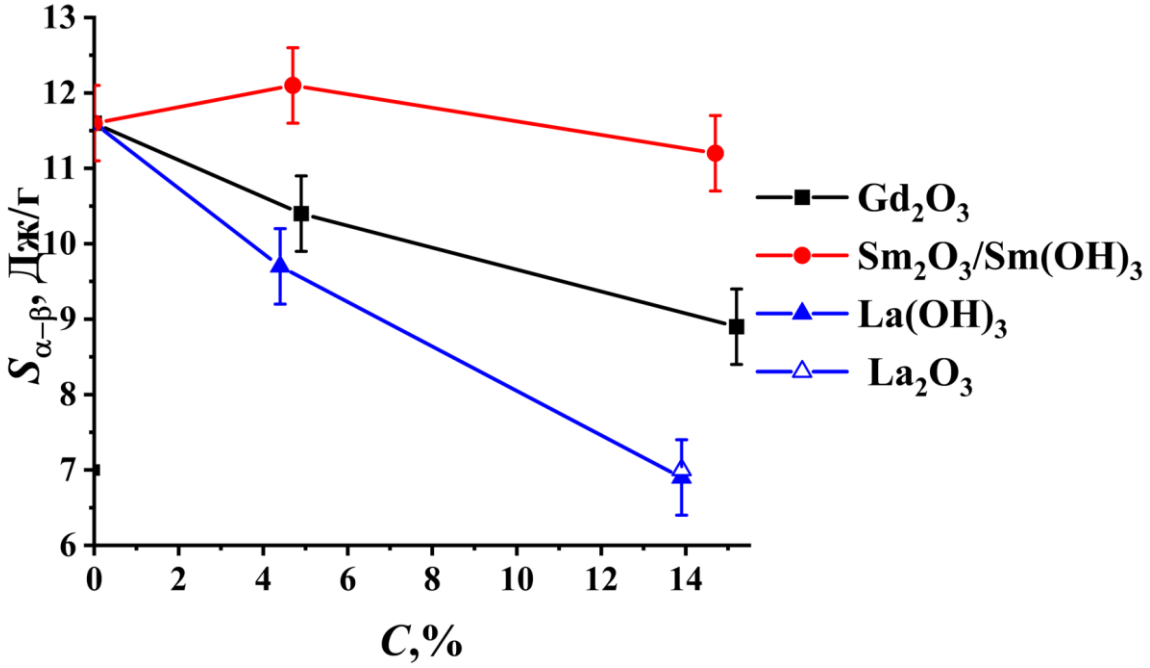
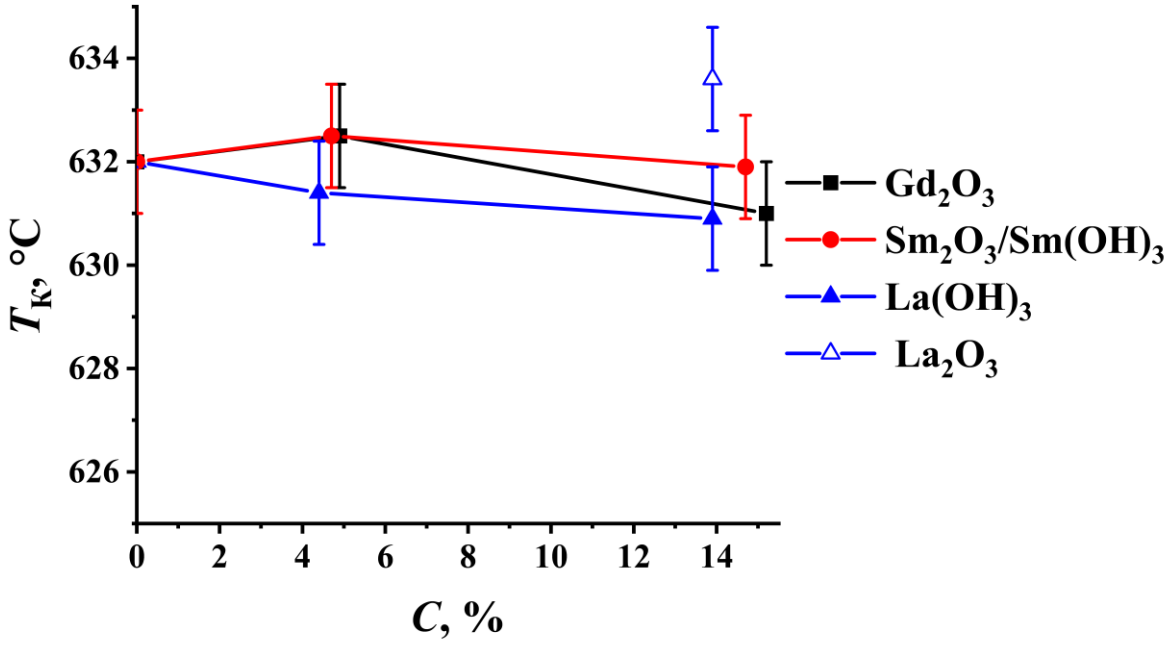


Рисунок 3.19 – ТГ/ДСК анализ синтезированных образцов с добавкой РЗЭ



а)



б)

Рисунок 3.20 – Зависимость площади пика на ДСК-кривой при α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$→β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ переходе (а) и температуры Кюри (б) синтезированных образцов от содержания исходного порошка с РЗЭ в реакционной смеси

3.6 Исследование намагниченности насыщения синтезированных ферритовых образцов

Зависимости изменения удельной намагниченности насыщения (M_S) образцов после их синтеза представлены на рисунке 3.21.

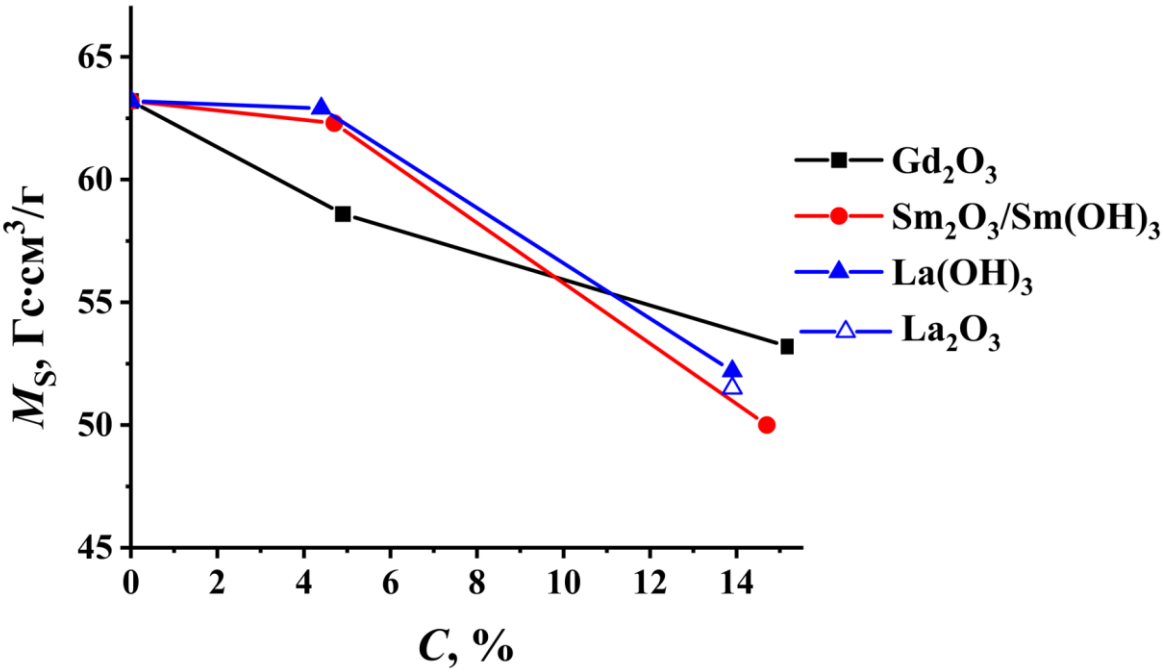


Рисунок 3.21 – Зависимость удельной намагниченности насыщения синтезированных образцов от содержания исходного порошка с РЗЭ в реакционной смеси

Образцы, содержащие только одну фазу на основе литиевого феррита, имеют удельную намагниченность насыщения 63 Гс·см^3/г. При малых концентрациях введенного РЗЭ-реагента (до 5 вес.%) M_S образцов уменьшается незначительно. При увеличении содержания РЗЭ-реагента выше 5 вес.% M_S образцов падает до 50–55 Гс·см^3/г в зависимости от концентрации и вида РЗЭ-реагента. Также стоит отметить, что тип химической добавки исходного порошка (оксид или гидроксид) не оказывает существенного влияния на значение намагниченности насыщения синтезированных образцов.

Как показано выше, при увеличении содержания РЗЭ-реагента, в структуре композиционных образцов происходит уменьшение содержания незамещенного литиевого феррита с ферримагнитным упорядочением и увеличение содержания вторичной ортоферритовой фазы типа $MeFeO_3$.

Поэтому уменьшение M_S синтезированных образцов с увеличением содержания РЗЭ-реагента в них связано с уменьшением концентрации литиевого феррита.

Полученные результаты подчеркивают высокую чувствительность намагниченности к составу и типу добавок при сохранении устойчивой магнитной фазы, что открывает возможности для тонкой настройки магнитных характеристик литиевого феррита с помощью редкоземельных элементов.

Выводы по главе 3

1. С помощью РФА и ТГ анализов исследовано влияние редкоземельных компонентов Gd_2O_3, Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, $La(OH)_3$, La_2O_3 на процесс твердофазного взаимодействия в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3. Установлено, что введение РЗЭ-реагентов приводит к образованию двухфазной композиционной структуры, состоящей из основной шпинельной фазы литиевого феррита α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и вторичной ортоферритовой фазы $MeFeO_3$, где Me=Gd^{3+}, Sm^{3+}, La^{3+} со структурой перовскита, концентрация которой увеличивается с увеличением содержания вводимого РЗЭ-реагента. Указанные ионы РЗЭ не встраиваются в решётку литиевого феррита из-за бóльших ионных радиусов, по сравнению с ионным радиусом Fe^{3+} в α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, что приводит к образованию более термодинамически выгодных вторичных ортоферритовых фаз. Все исследованные образцы с РЗЭ проявляют похожий механизм твердофазного взаимодействия, независимо от типа РЗЭ-реагента (оксид/гидроксид), что подтверждает сходство термодинамических закономерностей данной группы элементов [146, 151].

2. С помощью ТГ/ДСК анализа было установлено, что механическая активация в шаровой мельнице оказывает существенное влияние на кинетику твердофазных реакций образования литиевого феррита с добавкой РЗЭ, повышая реакционную способность порошков и снижая температуру начала их взаимодействия тем сильнее, чем выше скорость вращения стаканов

шаровой мельницы. Но слишком высокая интенсивность механического измельчения, заключающаяся в применении больших скоростей вращения стаканов мельницы до 1000-1500 об/мин, способствует накоплению дефектов структуры порошка, что приводит к частичному снижению температуры Кюри. Это может быть обусловлено наличием структурных дефектов и уменьшением размера зёрен, что приводит к ослаблению сверхобменного взаимодействия в кристаллической решётке. На основе данных ТГ/ДСК и РФА был подобран оптимальный режим механоактивации, включающий скорость измельчения 300 об/мин и время 15 минут, который обеспечивает ускорение твердофазного взаимодействия при синтезе ферритов и приводит к формированию упорядоченного литиевого феррита α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с высокой температурой Кюри ≈630 °C в составе композитов [152].

3. Температура Кюри композиционных образцов варьируется в пределах 630–633 °C и практически не зависит от концентрации вводимого РЗЭ-реагента. Это подтверждает формирование незамещенной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ во всех исследуемых композиционных образцах [146, 151, 152].

4. Установлено, что магнитные характеристики синтезированных композиционных образцов определяются весовым соотношением между шпинельной фазой литиевого феррита и ортоферрита на основе РЗЭ. С увеличением доли РЗЭ-реагента наблюдается закономерное снижение намагниченности насыщения, что связано с уменьшением содержания магнитно-активной шпинельной фазы литиевого феррита [151].

5. Сравнение влияния ионов Gd^{3+}, Sm^{3+} и La^{3+} на процесс синтеза и свойства литиевого феррита выявило отсутствие принципиальных различий в механизме фазообразования композиционных структур ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$GdFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$) и характере изменения магнитных свойств литиевого феррита. Все три элемента проявляют схожее поведение, обусловленное их близкими ионными радиусами и похожими электронными структурами.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

В данной главе приведены результаты исследования влияния типа добавки, её количественного содержания и температуры спекания на формирование структуры ферритовой керамики.

Для выполнения поставленных задач использовались различные методы исследования. Процессы спекания были исследованы методом дилатометрии, что позволило определить характер усадки и температурные интервалы активного уплотнения образцов.

Для анализа структурно-фазовых превращений был применен РФА, обеспечивающие идентификацию кристаллических фаз. Дополнительно проведены исследования образцов с помощью мёссбауэровской спектроскопии для определения распределения катионов, спинового магнитного момента и сверхтонкого взаимодействия в шпинельных ферритах. Морфология поверхности и особенности микроструктуры изучены с использованием СЭМ в сочетании с ЭДС, что позволило оценить распределение элементов по объёму керамики. Такой комплексный подход обеспечил возможность всесторонней оценки влияния природы и количества редкоземельных добавок на процессы структурообразования композиционной ферритовой керамики.

4.1 Дилатометрический анализ процессов спекания ферритов

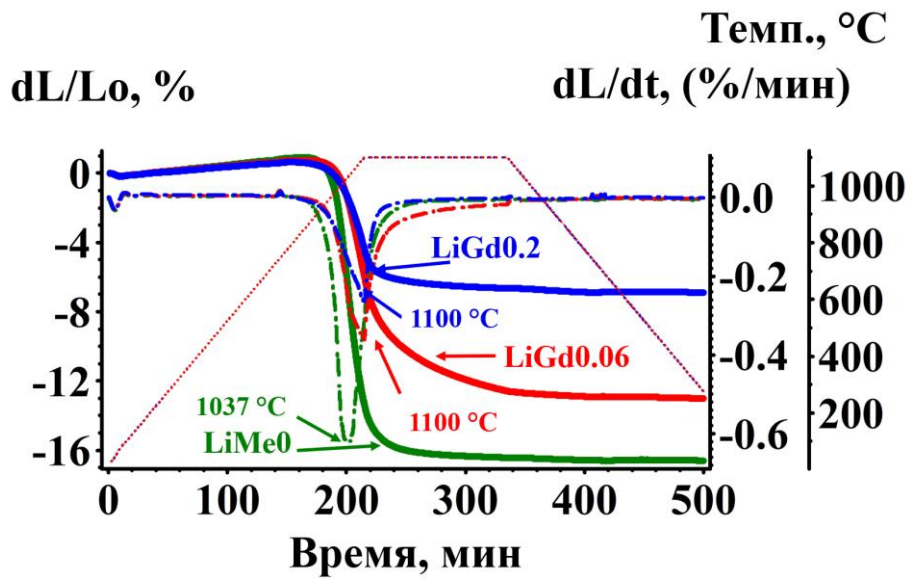
Дилатометрический анализ является одним из наиболее информативных методов исследования процесса спекания и позволяет количественно оценить изменение размеров образца в зависимости от температуры, а также выделить отдельные стадии термического уплотнения. В рамках данной работы метод

применён для изучения влияния РЗЭ на процесс спекания литиевого феррита и композиционных ферритовых керамик на его основе.

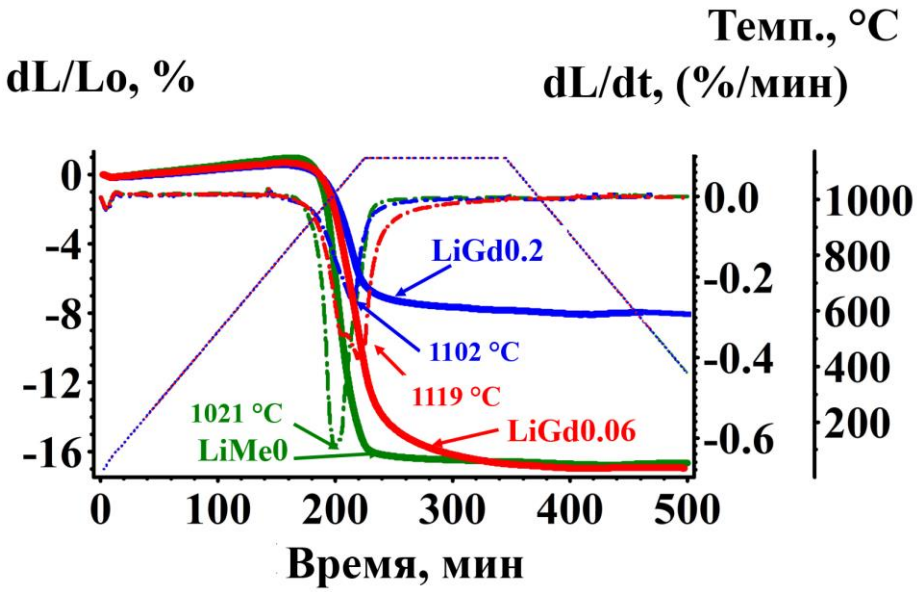
Для изготовления образцов использовались синтезированные ферриты, анализ процессов фазообразования которых рассмотрен в предыдущей главе. Синтезированные и размолотые порошки компактировались в виде таблеток на гидравлическом прессе по методике, представленной во второй главе, и подвергались дилатометрическим исследованиям при их высокотемпературном спекании до 1100 °С и 1150 °С.

Дилатометрические кривые, представленные на рисунке 4.1, отражают усадку ферритовых пресс-образцов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$GdFeO_3$ (образцы LiMe0, LiGd0.06 и LiGd0.2). При нагреве до температуры 800 °С все образцы демонстрировали одинаковое термическое расширение, что связано с увеличением объема газовых пор из-за удаления ПВС и остаточных газовых продуктов реакции. Начиная с температуры около 900 °С фиксируется резкое уменьшение толщины образцов, что связано с переходом к стадии активного спекания и уплотнения. Максимальная скорость усадки приходится на неизотермическую стадию нагрева в диапазоне 900–1000 °С, где протекают процессы интенсивной диффузии и образования межзеренных контактов и этот процесс продолжается при изотермической выдержке с меньшей интенсивностью.

Скорость и конечная усадка зависят от содержания вторичной фазы на основе гадолиния $GdFeO_3$. При температуре спекания 1100 °С образец LiMe0 демонстрирует наибольшую усадку, в то время как присутствие вторичной фазы приводит к замедлению процессов уплотнения образцов. Установлено, что конечная усадка образцов, спеченных при 1100 °С, тем хуже, чем больше концентрация вторичной фазы в образцах. Очевидно, вторичная фаза ограничивает диффузионные процессы при спекании композиционного феррита, препятствуя его уплотнению и удалению пористости.



а)



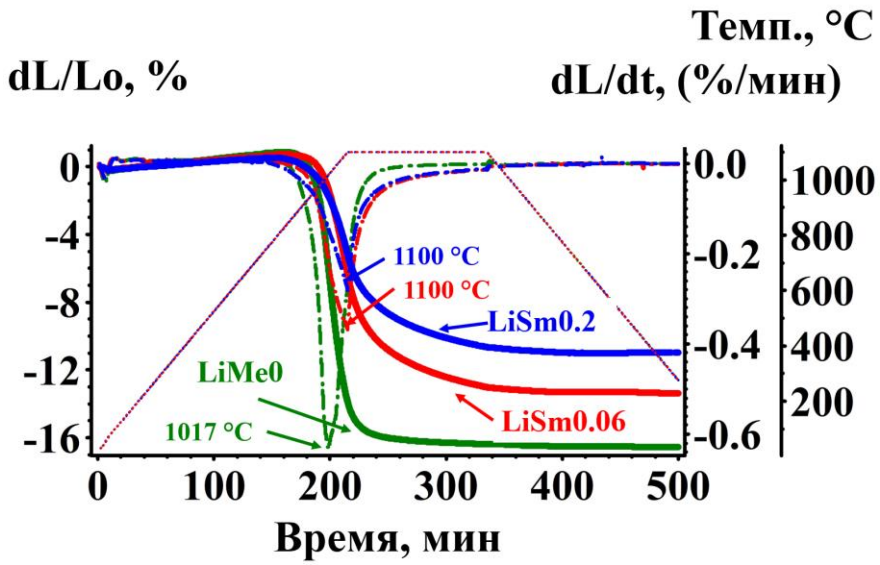
б)

Рисунок 4.1 – Дилатометрические кривые спекания образцов LiMe0, LiGd0.06 и LiGd0.2 при 1100 °C(а) и 1150 °C(б)

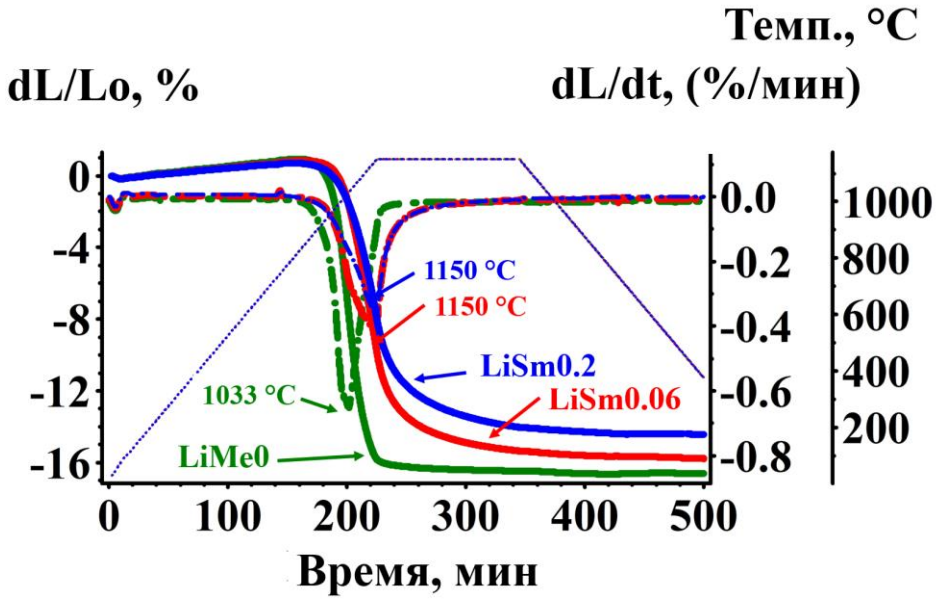
Увеличение температуры спекания до 1150 °C интенсифицирует процесс уплотнения образцов как на неизотермической стадии нагрева, за счет добавления высокотемпературного динамического участка 1100–1150 °C, так и на изотермической стадии спекания. Различия между образцами LiMe0 и LiGd0.06 становятся менее выраженными, что указывает на достижение предельного состояния уплотнения образцов. Несмотря на увеличение

температуры спекания, образец LiGd0.2, имеющий высокую концентрацию вторичной фазы, показал низкую степень уплотнения и конечную усадку.

Дилатометрические кривые спекания литиевого феррита с добавками самария (рис. 4.2) $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ показали зависимость изменения толщины от температуры и времени спекания, схожую с дилатометрическими данными для образцов с гадолинием.



а)



б)

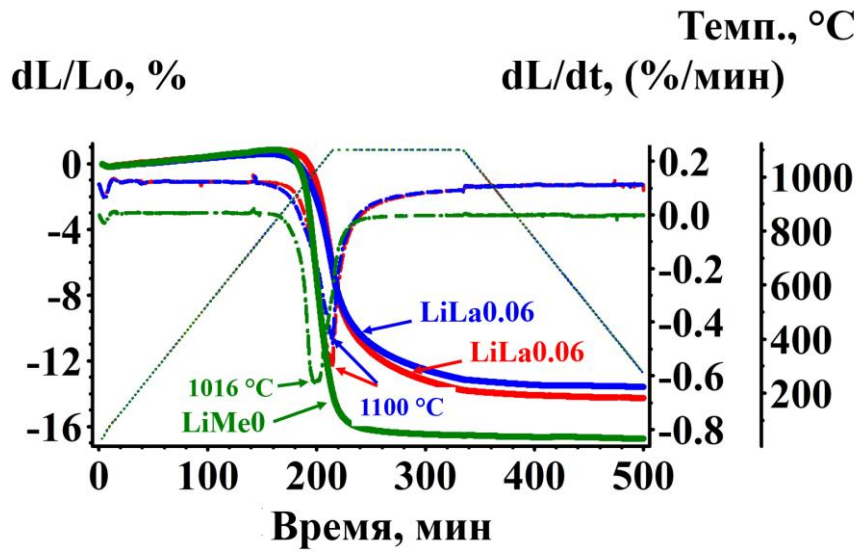
Рисунок 4.2 – Дилатометрические кривые спекания образцов LiMe0, LiSm0.06 и LiSm0.2 при 1100 °C(а) и 1150 °C(б)

Скорость усадки образцов LiSm0.06 и LiSm0.2 как на стадии неизотермического нагрева, так и на стадии изотермической выдержке при 1100 °С, значительно ниже, чем у LiMe0, что свидетельствует также о влиянии вторичной фазы (в данном случае $SmFeO_3$) на процесс спекания. Интенсивная усадка таких образцов смещается в область более высоких температур, вплоть до температуры изотермической стадии нагрева, а конечная усадка уменьшается.

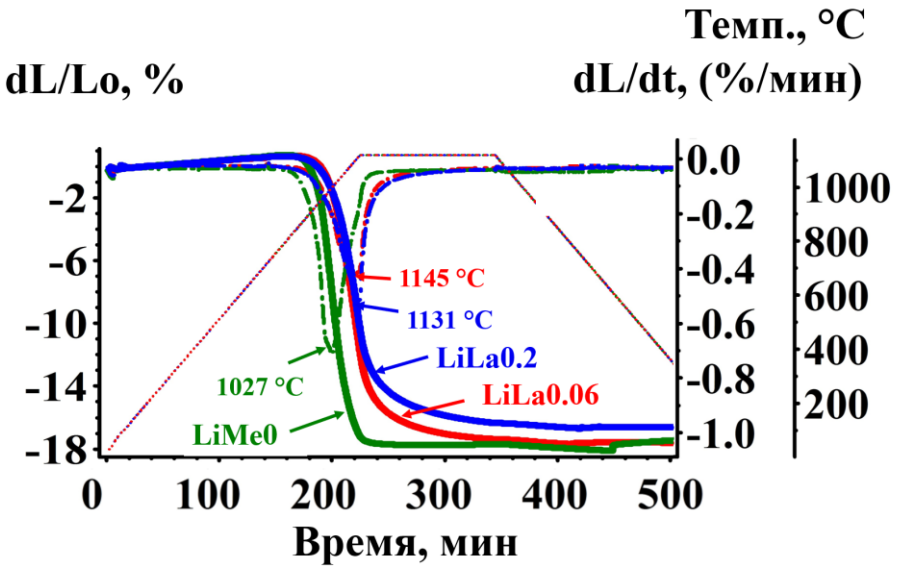
В отличие от вышеприведенных образцов с гадолинием, увеличение температуры спекания до 1150 °С привело к интенсивной усадке на изотермической стадии спекания образцов, содержащих высокую концентрацию $SmFeO_3$ (образец LiSm0.2). Несмотря на это, данный образец не достигает высокого показателя усадки, сопоставимого с однофазным образцом или с малым содержанием вторичной фазы.

На рисунке 4.3 представлены дилатометрические кривые для литиевого феррита, модифицированного лантаном ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$). Как и в предыдущих случаях, процессы, протекающие при спекании до температуры 900 °С, имеют схожий характер с образцами литиевого феррита с добавками гадолиния и самария. Присутствие вторичной фазы на основе $LaFeO_3$ ухудшает процесс усадки ферритовых образцов как на стадии неизотермического нагрева, так и на стадии изотермической выдержке при 1100 °С. При этом, в отличие от вышерассмотренных образцов, содержащих вторичные фазы на основе гадолиния и самария, образцы с различным содержанием $LaFeO_3$ имеют одинаковые усадочные кривые.

Увеличение температуры спекания до 1150 °С привело к существенному увеличению скорости спекания образцов на изотермической стадии, так что образцы с различным содержанием вторичной фазы имеют конечную усадку, схожую с образцом, не содержащим РЗЭ.



а)



б)

Рисунок 4.3 – Дилатометрические кривые спекания образцов LiMe0, LiLa0.06 и LiLa0.2 при 1100 °C(а) и 1150 °C(б)

В работе проведены также дополнительные исследования процесса спекания образцов более расширенного состава в области малых концентраций вводимого реагента на основе лантана. На рисунке 4.4 показаны дилатометрические кривые образцов LiLa0.02, LiLa0.04, LiLa0.06, LiLa0.08, LiLa0.1 при использовании температуры спекания 1150 °C. Анализ показал,

что скорость и конечная усадка образцов LiLa0.02-LiLa0.1 имеют схожие значения независимо от концентрации вторичной фазы.

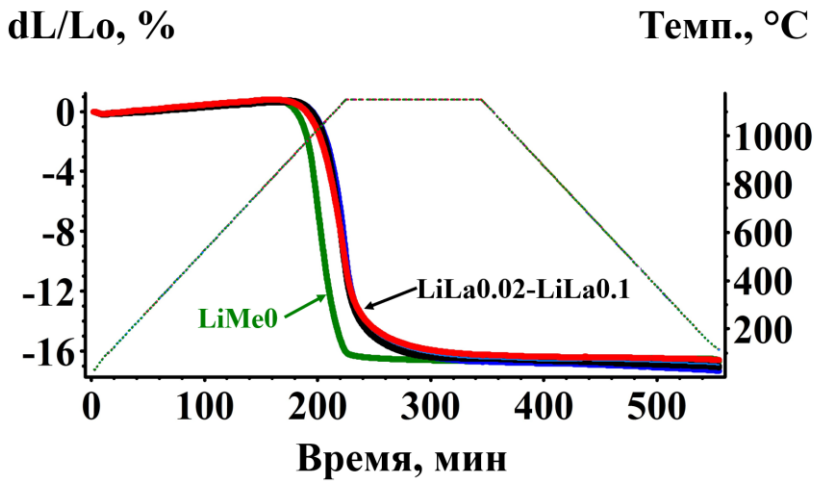


Рисунок 4.4 – Дилатометрические кривые спекания образцов LiLa0.02-LiLa0.1 при 1150 °C

Из рисунка 4.5 видно, что дилатометрические кривые для композиционных ферритов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, синтезированных с добавление La_2O_3 (образец LiLa0.2_T), практически идентичны кривым для образцов, полученных с добавлением $La(OH)_3$ (образец LiLa0.2), несмотря на различия в исходных реагентах. Это указывает на схожесть природы процессов уплотнения таких образцов, вследствие примерно одинакового содержания в них вторичной фазы.

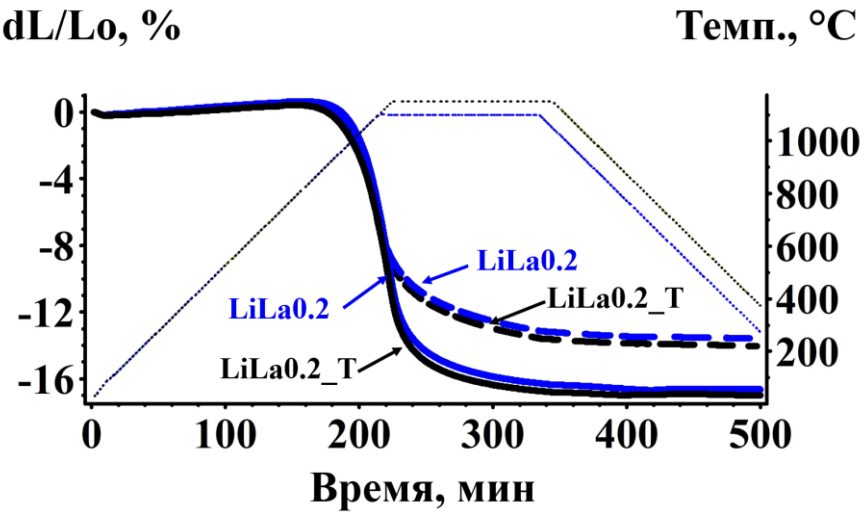


Рисунок 4.5 – Дилатометрические кривые спекания образцов LiLa0.2_T при 1100 °C (пунктирная линия) и 1150 °C (сплошная линия)

4.2 Исследование структурно-фазовых изменений при высокотемпературном спекании ферритов

Целью данного этапа исследования является изучение влияния редкоземельных добавок на процессы структурного и фазового формирования литиевых ферритов в процессе их спекания в условиях высоких температур (1100 °C и 1150 °C).

Определение фазового состава и кристаллической структуры образцов проводилось с применением РФА, что позволило выявить тип формирующихся соединений и установить зависимость их стабильности от температуры спекания. Термические характеристики материалов исследовались методами ТГ/ДСК, по результатам которых оценивались тепловые эффекты и температурные интервалы фазовых превращений. Микроструктурные особенности (размеры зерна, плотность и пористость) спечённой ферритовой керамики изучались с использованием электронной микроскопии и анализа кажущейся плотности. Комплексное применение этих методов позволило получить представление о взаимосвязи между составом, условиями спекания и структурно-фазовыми особенностями литиевых ферритов, модифицированных ионами гадолиния, самария и лантана.

4.2.1 Рентгенофазовый анализ ферритов

Полученные результаты показали, что во все исследованные образцы после спекания имеют двухфазную композиционную структуру. На рисунке 4.6 представлены рентгенограммы образцов литиевого феррита с добавкой гадолиния после спекания при 1100 °C и 1150 °C. Основные рефлексы при 2θ ≈ 35°, 43° и 57° соответствуют плоскостям (311), (400) и (511) шпинельной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Дополнительно фиксируются слабые пики при 2θ ≈ 33°, 42° и 51°, принадлежащие фазе $Gd_3Fe_5O_{12}$ (04-002-1166) с кубической структурой граната [153]. Данные РФА для литиевого феррита с добавкой гадолиния представлены в таблице 4.1.

Таким образом, структура вторичной фазы в синтезированных композиционных образцах $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$GdFeO_3$ после их спекания изменилась. Орторомбическая фаза $GdFeO_3$, образовавшаяся во время синтеза, претерпела преобразование в кубическую фазу $Gd_3Fe_5O_{12}$ со структурой граната во время высокотемпературного спекания.

Данное преобразование согласуется с литературными данными [154], в соответствии с которыми $GdFeO_3$ преобразуется в $Gd_3Fe_5O_{12}$ при высокотемпературном нагреве выше 1100 °C. Формирование гранатовой структуры происходит в присутствии непрореагировавшего в ходе синтеза Gd_2O_3 и разложении $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и сопровождается упорядочением ионов в кристаллической решётке: ионы Gd^{3+} занимают додекаэдрические позиции, а ионы Fe^{3+} – октаэдрические и тетраэдрические узлы. Такое распределение приводит к ферримагнитному поведению гранатовой фазы, проявляющемуся при температурах ниже точки Кюри, которая по литературным данным составляет приблизительно 291 °C для $Gd_3Fe_5O_{12}$ [154, 155].

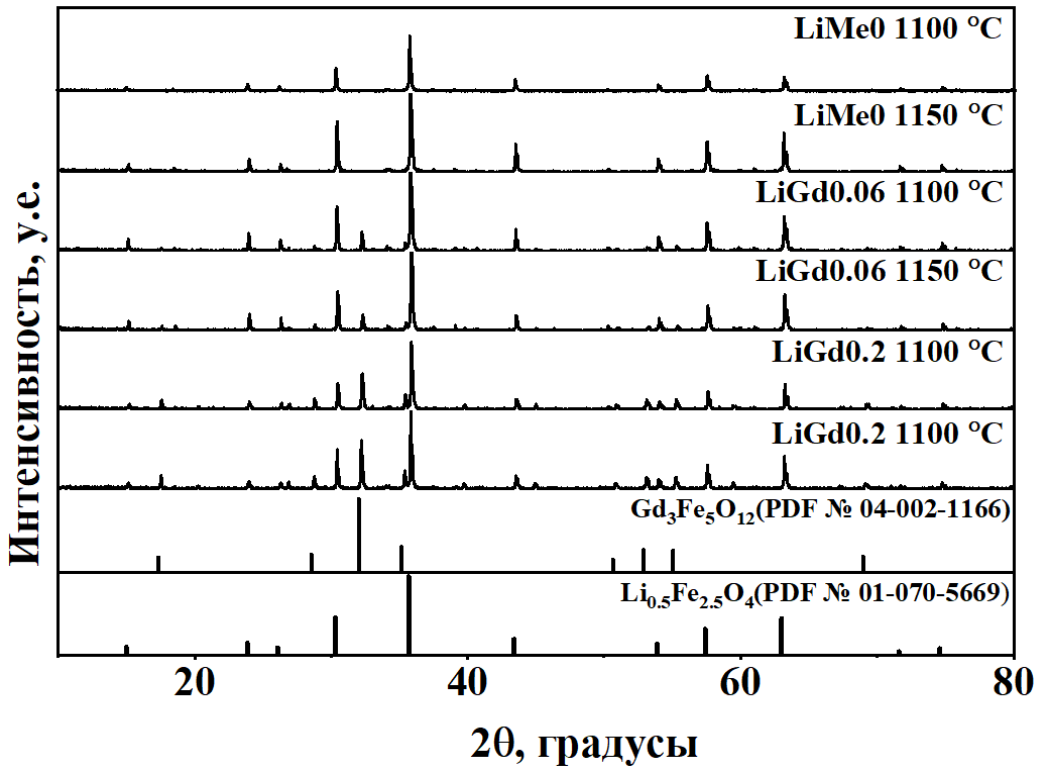


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы литиевого феррита с добавкой гадолиния, спеченных при 1100 °C и 1150 °C

Таким образом в работе предположено, что перераспределение фаз произошло из-за частичного разложения фазы $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в процессе высокотемпературного спекания, в результате чего Li_2O испарился, а часть Fe_2O_3 и Gd_2O_3 приняли участие в образовании фазы $Gd_3Fe_5O_{12}$. Как видно, этот процесс сопровождается небольшим увеличением параметров решетки литиевого феррита в керамических образцах по сравнению с синтезированными образцами.

Образцы LiGd0.06 с малой концентрацией введенного РЗЭ-реагента независимо от температуры спекания имеют практически одинаковый фазовый состав. В образцах, содержащих более высокие концентрации РЗЭ-реагента, содержание вторичной фазы $Gd_3Fe_5O_{12}$ возрастает при повышении температуры спекания с 1100 до 1150 °С.

Таблица 4.1– Данные РФА литиевого феррита с добавкой гадолиния после спекания

Образец	T_C, °С	Фазовый состав	Параметр решетки, Å	Концентрация, %
LiMe0	1100	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,334	100
	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,336	100
LiGd0.06	1100	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,329	93,3
		$Gd_3Fe_5O_{12}$	$a=b=c$=12,442	6,7
	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,331	93,4
		$Gd_3Fe_5O_{12}$	$a=b=c$=12,442	6,6
LiGd0.2	1100	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,331	78,3
		$Gd_3Fe_5O_{12}$	$a=b=c$=12,459	21,7
	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,331	76,5
		$Gd_3Fe_5O_{12}$	$a=b=c$=12,459	23,5

Рентгенофазовый анализ образцов, модифицированных самарием, представлен на рисунке 4.7. Основные пики на рентгенограммах соответствуют кубической шпинели α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Помимо данной фазы, зафиксированы слабые отражения при $2\theta \approx 32°$ и 46°, принадлежащие

перовскитоподобной фазе $SmFeO_3$ с орторомбической структурой *Pnma* [156]. Это указывает на сохранение фазового состава композиционных образцов, содержащих самарий, после их высокотемпературного спекания. В таблице 4.2 представлены данные, полученные при обработке РФА. При температуре спекания 1100 °С концентрационное соотношение фаз соответствует синтезированным образцам (см. табл. 3.3). При увеличении температуры спекания до 1150 °С содержание литиевого феррита слегка возрастает, при этом параметр его решетки практически не изменяется.

РФА анализ образцов, содержащих лантан различной концентрации, также подтвердил сохранение двухфазной композиционной структуры во время высокотемпературного спекания при 1100 и 1150 °С. На рентгенограммах (рис. 4.8) были обнаружены шпинельная фаза α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и перовскитоподобная фаза $LaFeO_3$ с орторомбической структурой [157].

Таблица 4.2– Данные РФА литиевого феррита с добавкой самария после спекания

Образец	T_C, °С	Фазовый состав	Параметр решетки, Å	Концентрация, %
LiMe0	1100	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,334	100
	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,336	100
LiSm0.06	1100	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,329	95,9
		$SmFeO_3$	a=5,592 b=7,748 c=5,351	4,1
	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,327	96,2
		$SmFeO_3$	a=5,594 b=7,706 c=5,401	3,8
LiSm0.2	1100	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,331	81,6
		$SmFeO_3$	a=5,596 b=7,708 c=5,401	18,4
	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,329	83,5
		$SmFeO_3$	a=5,592 b=7,707 c=5,400	16,5

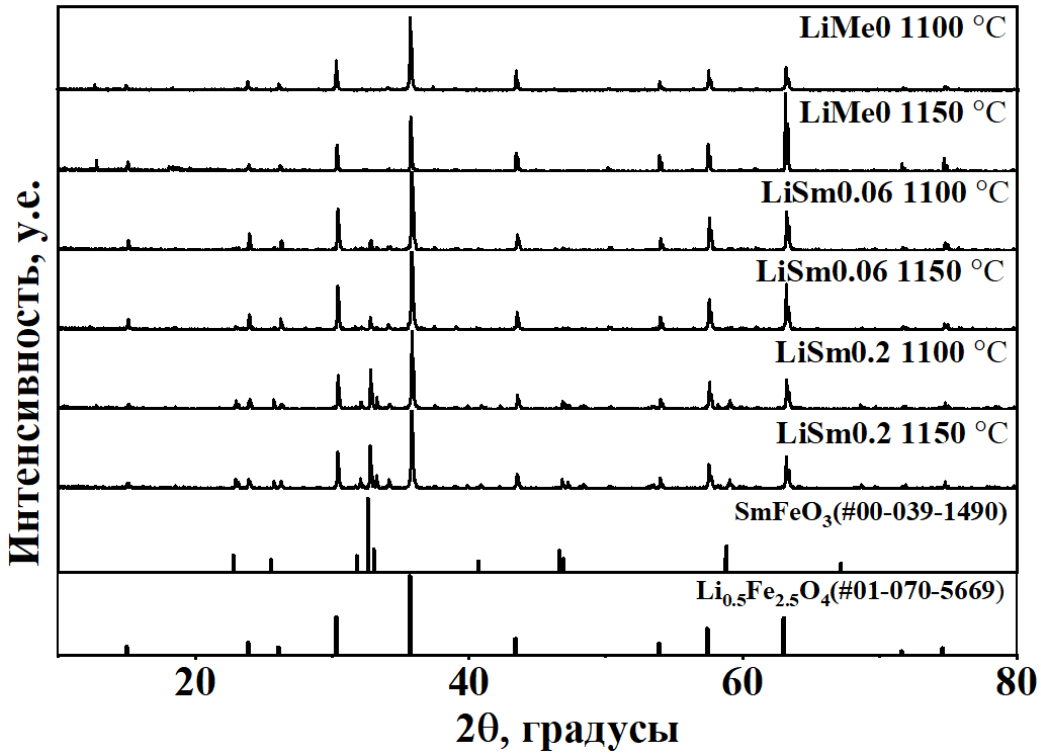


Рисунок 4.7 – Рентгенограммы литиевого феррита с добавкой самария, спеченных при 1100 °C и 1150 °C

Результаты количественного анализа (Таблица 4.3) показывают, что концентрация $LaFeO_3$ в образцах возрастает с увеличением количества вводимого лантана. Отсутствие значимого увеличения параметра решетки фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с увеличением содержания лантана говорит о том, что лантан также не встраивается в решетку литиевого феррита, даже при малых концентрациях РЗЭ-реагента и высокой температуры спекания.

РФА данные для образца LiLa0.2_T, спеченного при 1100 °C и 1150 °C, показали схожие зависимости с образцом LiLa0.2. В ходе спекания фазовый состав $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$ образцов оставался неизменным независимо от природы исходного порошка. С повышением температуры спекания наблюдается незначительное уменьшение содержания литиевого феррита и соответствующее увеличение количества $LaFeO_3$. Однако данные изменения находятся в пределах погрешности эксперимента.

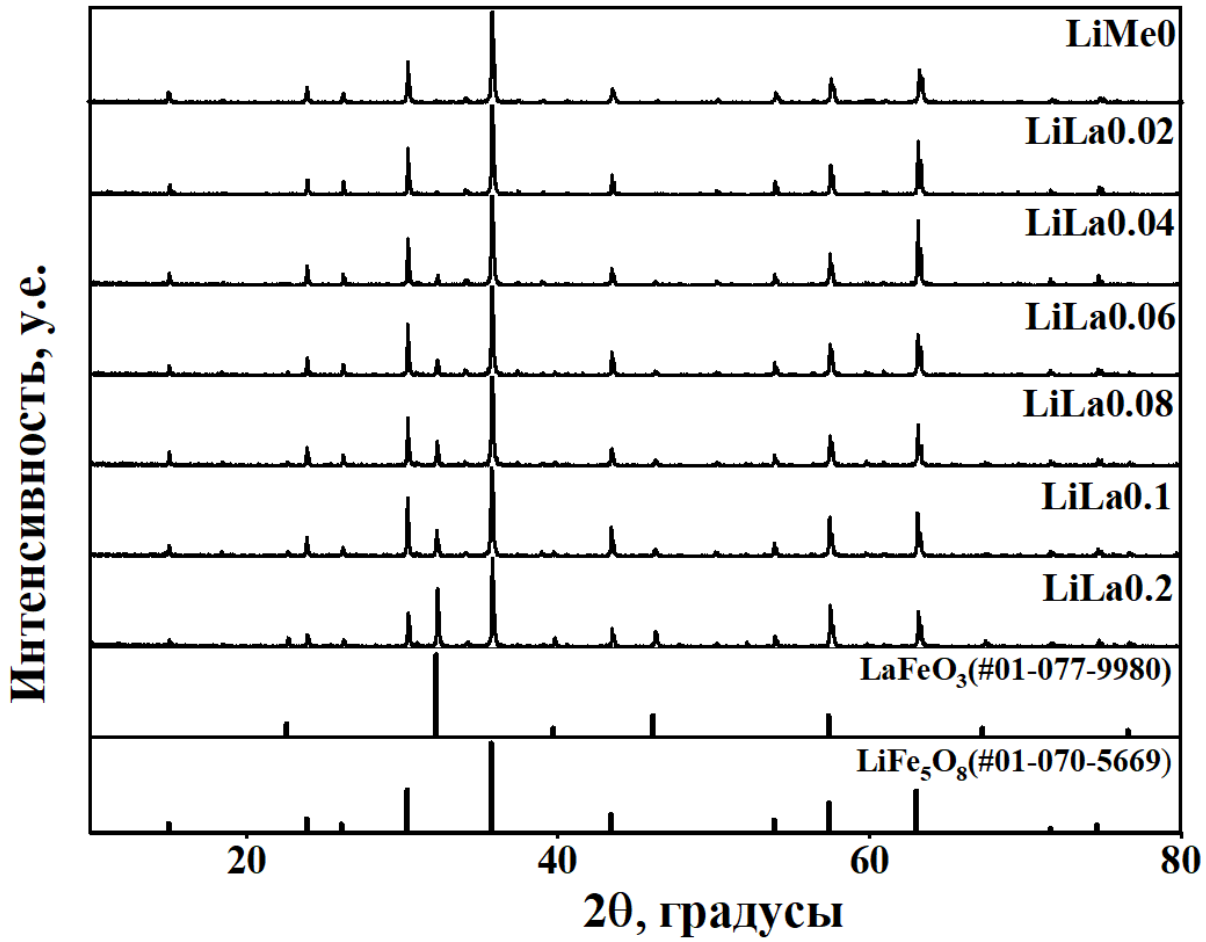


Рисунок 4.8 – Рентгенограммы литиевого феррита с добавкой лантана, спеченных при 1150 °С

Сравнительный анализ данных РФА для всех исследованных образцов позволяет заключить, что тип редкоземельного элемента оказывает влияние на протекание фазовых превращений при высокотемпературном спекании композиционных образцов. Независимо от типа РЗЭ, основная фаза во всех образцах соответствует литиевому ферриту состава α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с кубической шпинельной структурой. Структура вторичной фазы зависит от типа РЗЭ. При спекании образцов с гадолинием вторичная фаза преобразуется из $GdFeO_3$ в $Gd_3Fe_5O_{12}$. В то время как в образцах с добавлением самария и лантана, состав вторичных фаз (соответственно $SmFeO_3$ и $LaFeO_3$) остаётся неизменным в условиях высокотемпературного спекания.

Таблица 4.3– Данные РФА литиевого феррита с добавкой лантана после спекания

Образец	T_C, °C	Фазовый состав	Параметр решетки, Å	Концентрация, %
LiLa0.02	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	–	<99
		$LaFeO_3$	–	>1
LiLa0.04	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,333	98,3
		$LaFeO_3$	a=5,634 b=7,871 c=5,465	1,7
LiLa0.06	1100	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,328	95,8
		$LaFeO_3$	a=5,551 b=7,842 c=5,584	4,2
	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,329	96,8
		$LaFeO_3$	a=5,532 b=7,844 c=5,826	3,2
LiLa0.08	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,320	95,2
		$LaFeO_3$	a=5,577 b=7,836 c=5,531	4,8
LiLa0.1	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,322	94,6
		$LaFeO_3$	a=5,548 b=7,848 c=5,548	5,4
LiLa0.2	1100	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,330	83,4
		$LaFeO_3$	a=5,554 b=7,859 c=5,554	16,6
	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,331	82,2
		$LaFeO_3$	a=5,557 b=7,850 c=5,556	17,8
LiLa0.2_T	1100	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,329	85,2
		$LaFeO_3$	a=5,553 b=7,852 c=5,560	14,8
	1150	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$a=b=c$=8,331	84,4
		$LaFeO_3$	a=5,551 b=7,849 c=5,554	15,6

4.2.2 Микроструктурный и энергодисперсионный анализы ферритов

В данном разделе рассмотрены микроструктурные особенности литиевого феррита, модифицированного различными РЗЭ, а также проведен анализ распределения элементов в образцах на основе энергодисперсионной спектроскопии.

В исходном образце, не содержащем РЗЭ (образец LiMe0), на микрофотографиях (рис. 4.9) при обоих температурах спекания наблюдаются как крупные зерна неправильной многогранной формы, так и мелкие зерна, характерные процессу рекристаллизации при спекании.

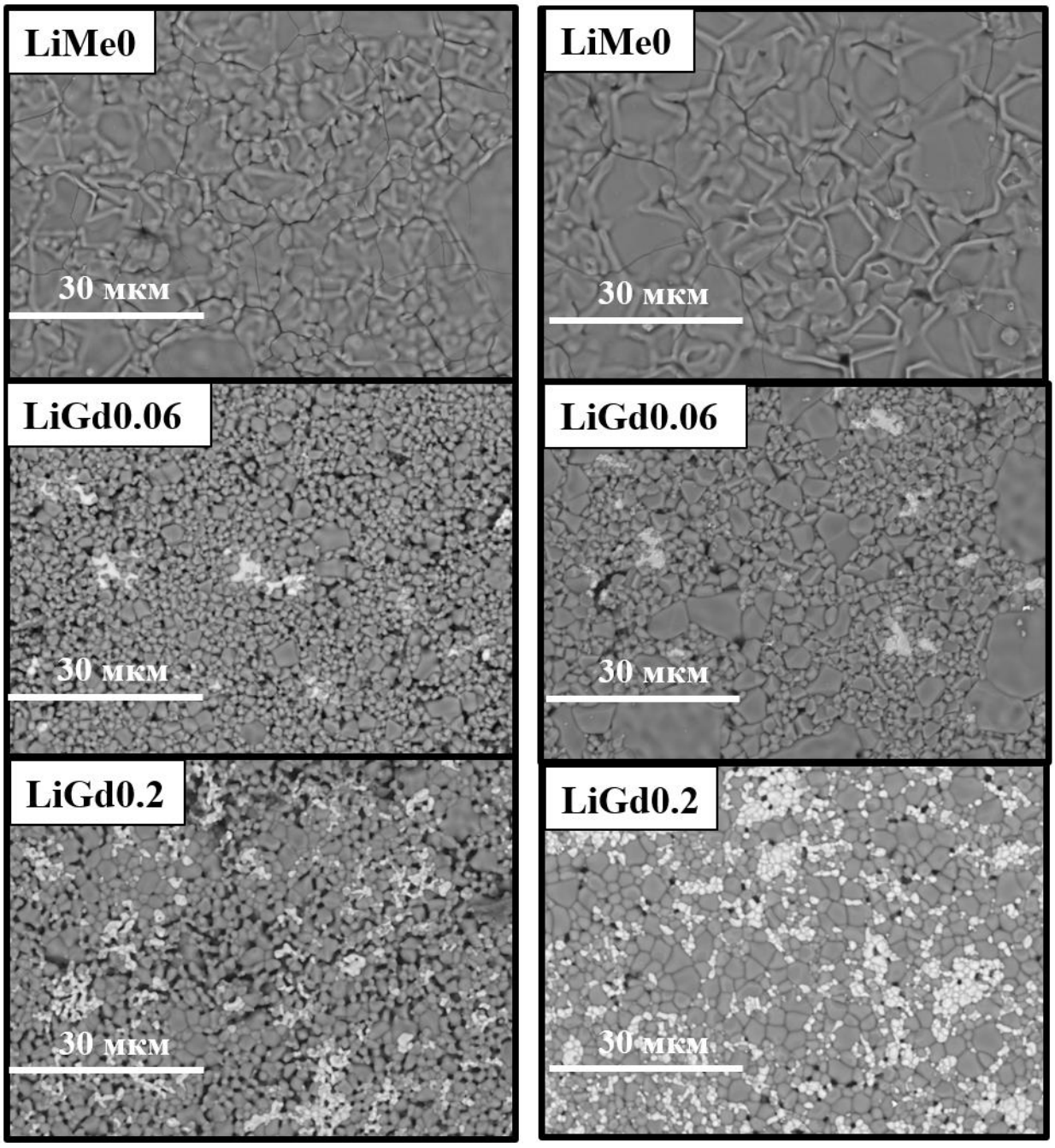
Образцы имеют минимальную пористость (0,5 и 0,3% для образца LiMe0, спеченного соответственно при 1100 и 1150 °C), распределённую преимущественно в виде мелких межзеренных пустот, и высокую плотность (таблица 4.4). Также можно увидеть трещины, которые присутствуют на всей поверхности образцов и могли образоваться вследствие механических напряжений, возникающих при чрезмерно высокой температуре спекания или скорости охлаждения. При увеличении температуры спекания размер зерна образцов увеличивается почти в два раза.

В спеченных композиционных образцах вторичная фаза $Gd_3Fe_5O_{12}$ проявляется на СЭМ-изображениях в виде светлых зерен (рис. 4.9). Данная фаза относится к типу феррит-гранат с ферримагнитной природой, который имеет иное строение и магнитные свойства, по сравнению с ортоферритами лантана и самария. Таким образом на изображениях видны агломерированные скопления этой фазы, которые блокируют выход пор и нарушают процесс спекания. Предполагается, что агломераты образовались за счет магнитных сил и слабых Ван-дер-Ваальсовых связей. Именно это приводит к наиболее выраженному увеличению пористости и снижению плотности среди исследованных систем.

На рисунке 4.10а представлены карты распределения химических элементов для образца LiGd0.2 после энергодисперсионного анализа. На изображениях видно, что гадолиний распределен в области светлых зерен, принадлежащих фазе $Gd_3Fe_5O_{12}$. Также в этих областях наблюдается меньшее количество железа, что соответствует разнице в содержании железа в феррите и в фазе, содержащей гадолиний.

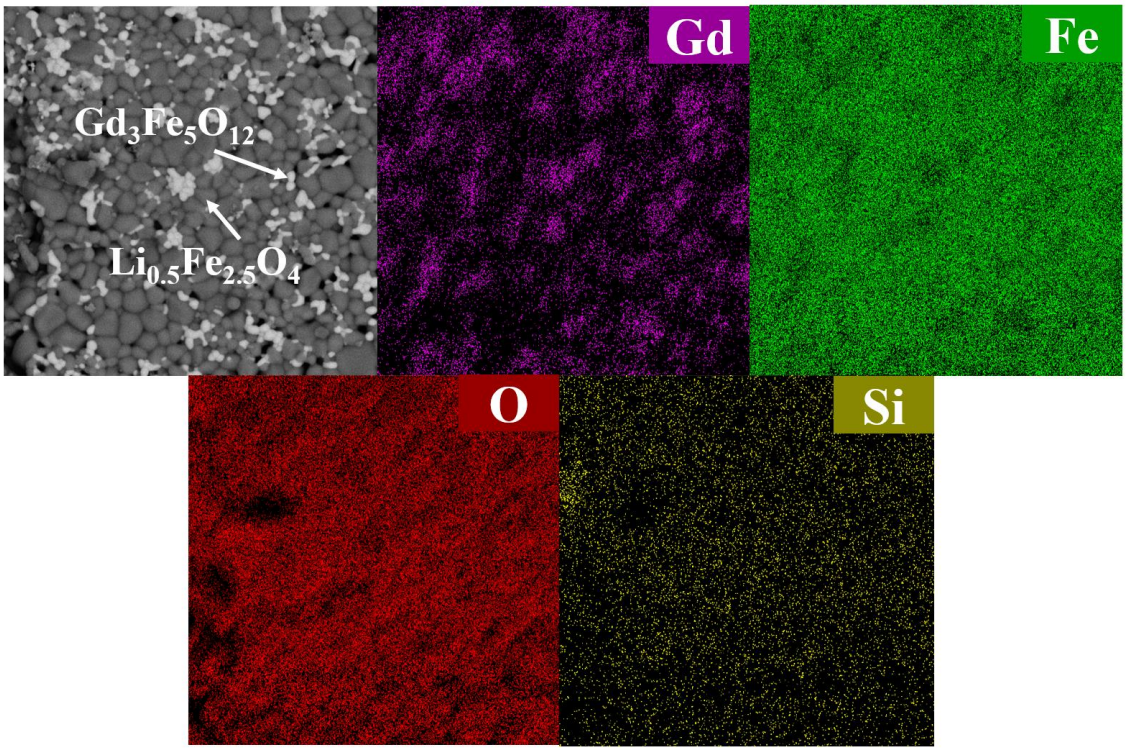
Спектры ЭДС были получены для нескольких точек (рис. 4.10б). Присутствие основных элементов Fe и O было зафиксировано в области серых зерен, принадлежащих фазе литиевого феррита. При этом в области светлых зерен, относящихся к фазе $Gd_3Fe_5O_{12}$, наблюдается присутствие Gd, Fe и O. Следует отметить, что литий не может быть точно определен методом ЭДС. Результаты показали, что массовые концентрации отдельных элементных

спектров практически совпадают с теоретическим распределением массовых долей элементов в фазах $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и $Gd_3Fe_5O_{12}$. Это дополнительно подтверждает результаты, полученные в ходе РФА.

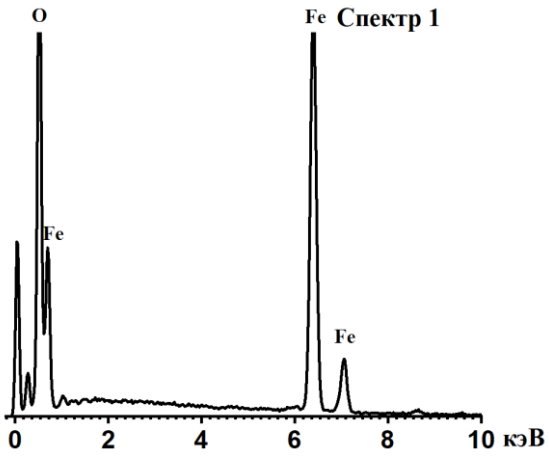


а) б)

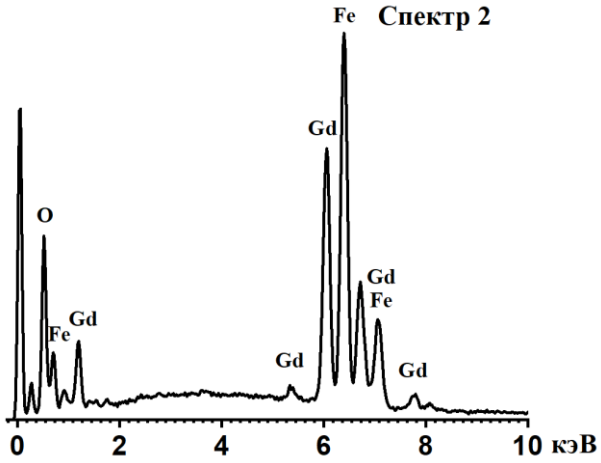
Рисунок 4.9 – СЭМ-изображения образцов LiMe0, LiGd0.06 и LiGd0.2, спеченных при 1100 °С (а) и 1150 °С (б)



а)



б)



в)

Рисунок 4.10 – СЭМ изображение и ЭДС-карты распределения химических элементов (а), ЭДС-спектр 1 в области зерна литиевого феррита (б), ЭДС-спектр 2 в области зерна фазы с гадолинием (в) для образца LiGd0.2

В таблице 4.4 приведены значения кажущейся плотности и пористости спеченных образцов. Плотность образцов увеличивается с повышением температуры спекания, в то время как пористость уменьшается. Однако, наиболее значительные изменения этих параметров с температурой спекания

наблюдаются для образца LiGd0.06 с малой концентрацией гадолиния, что согласуется с дилатометрическими данными.

Таблица 4.4– Данные микроструктуры образцов литиевого феррита с добавкой гадолиния.

Образец	T_C, °C	D, мкм	$\rho_к$, г/см^3	Q, %
LiMe0	1100	4,8	4,36	0,5
	1150	9,0	4,37	0,3
LiGd0.06	1100	1,8	3,90	15,8
	1150	3,0	4,25	6,2
LiGd0.2	1100	1,7	3,43	29,8
	1150	1,7	3,45	29,4

Результаты анализа относительной плотности ($\rho_{отн}$) образцов, рассчитанной как отношение экспериментальной плотности к рентгеновской плотности, показаны на рисунке 4.11. Для однофазного литиевого феррита (LiMe0) значения относительной плотности имеют близкие значения и составляют 91,7% и 92,0% соответственно при температуре спекания 1100 °C и 1150 °C.

Введение гадолиния приводит к существенному снижению данного параметра, причём характер этого снижения зависит от концентрации добавки. Для образца LiGd0.06 повышение температуры спекания с 1100 до 1150 °C обеспечивает рост относительной плотности с 80,4 до 87,7%, что указывает на активизацию процессов массопереноса и более эффективное устранение пористости при повышенных температурах. Однако для образца LiGd0.2 с максимальным содержанием вторичной фазы относительная плотность остаётся низкой и практически не зависит от температуры спекания, составляя 67,9% при 1100 °C и 68,0% при 1150 °C. Такое поведение коррелирует с данными по пористости и подтверждает, что высокая концентрация вторичной фазы $Gd_3Fe_5O_{12}$ создаёт структурные ограничения,

препятствующие достижению высокой степени уплотнения даже при повышении температуры спекания.

Уплотнение ферритов в процессе спекания зависит от таких факторов, как температура, продолжительность процесса и наличие различных примесей. Вторичная фаза, $Gd_3Fe_5O_{12}$, как показано выше располагается вдоль границ зерен феррита, тем самым предотвращая высвобождение пор из образцов и укрупнение зерен феррита в процессе спекания. Таким образом, образование вторичной фазы оказывает сильное влияние на процесс уплотнения образцов.

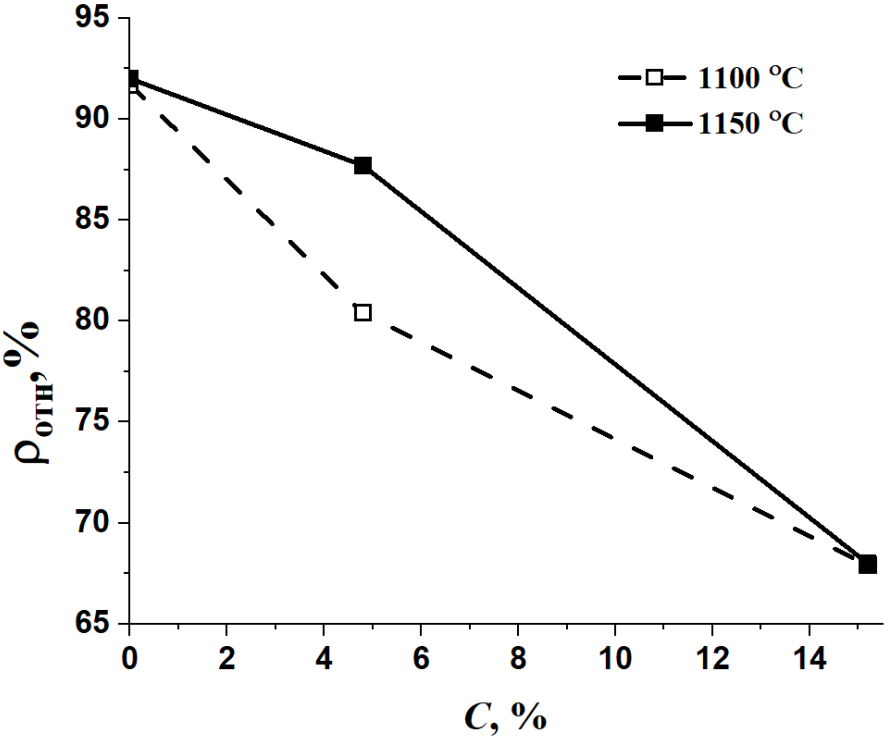
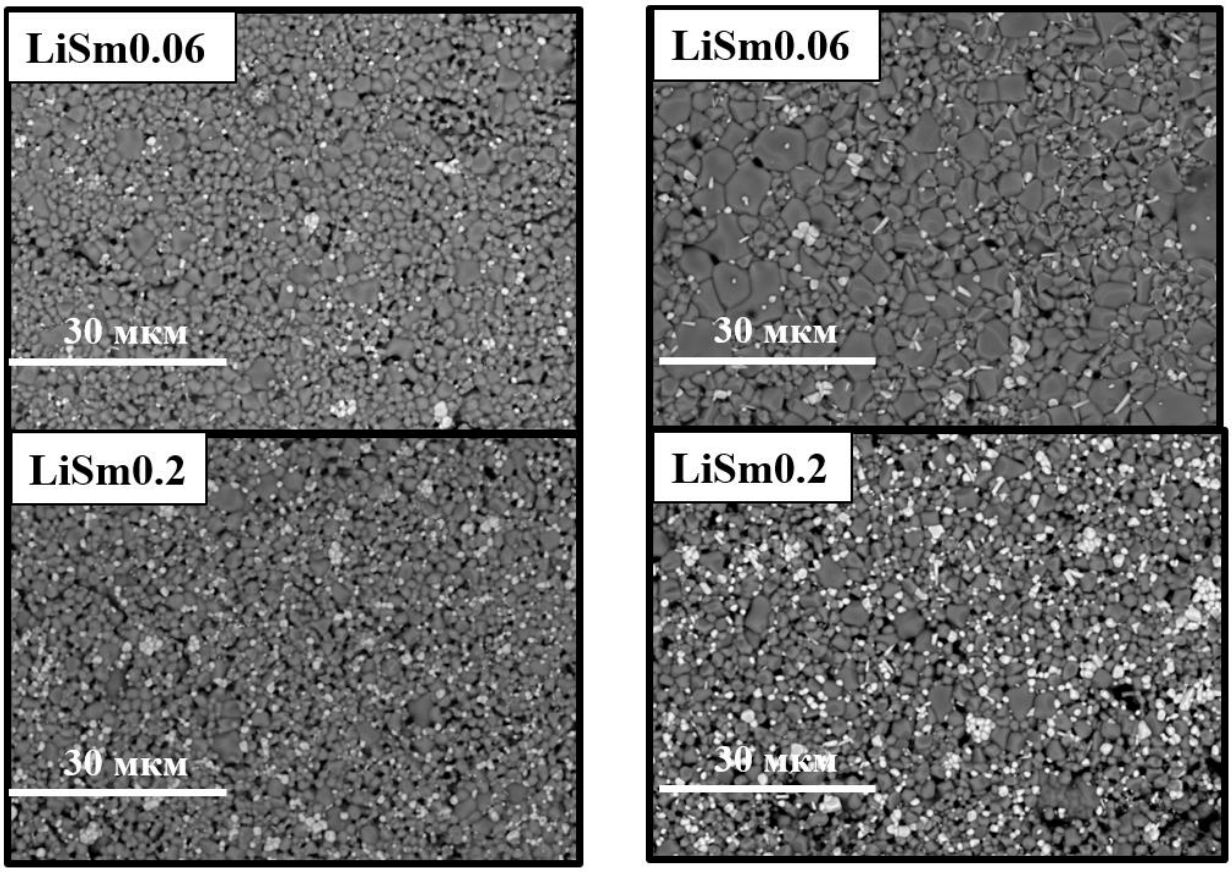


Рисунок 4.11 – Зависимость относительной плотности образцов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$ от концентрации вводимого Gd_2O_3

На рисунке 4.12 представлена микроструктура образцов LiSm0.06 и LiSm0.2, полученных при разной температуре спекания. На изображениях также отчетливо видна композиционная структура: серые зерна относятся к фазе литиевого феррита, светлые зерна характерны для вторичной фазы $SmFeO_3$.



а) б)

Рисунок 4.12–СЭМ-изображения образцов LiSm0.06 и LiSm0.2, спеченных при 1100 °С (а) и 1150 °С (б)

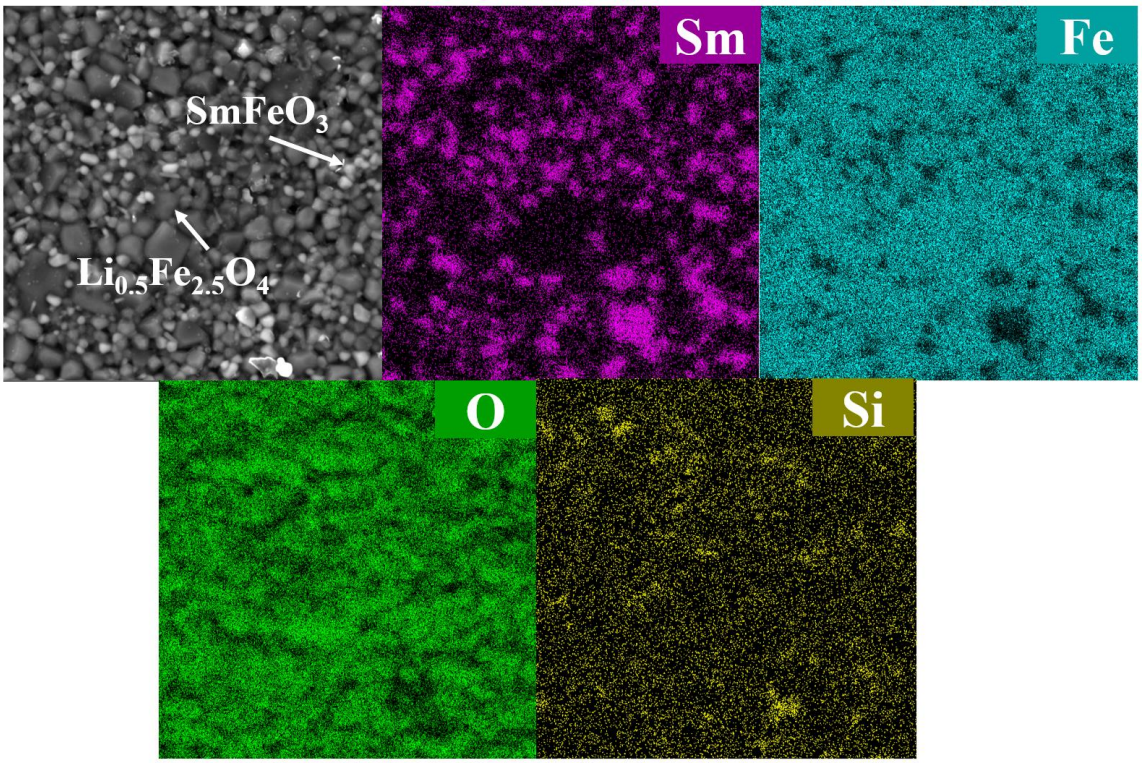
Значения среднего размера зерна, плотности и пористости ферритовых образцов с самарием представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5– Данные микроструктуры образцов литиевого феррита с добавкой самария.

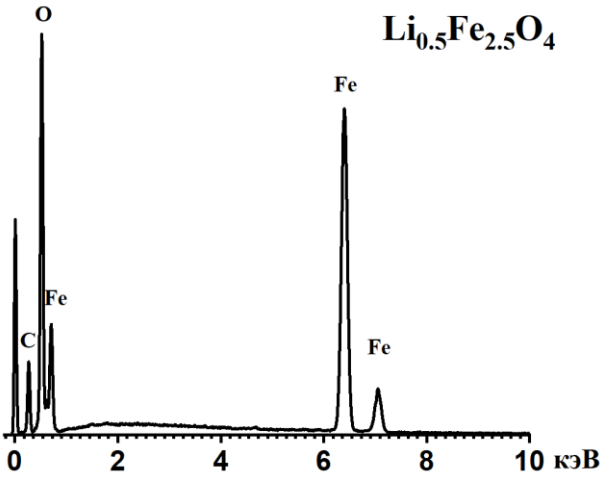
Образец	T_C, °С	D, мкм	$\rho_к$, г/см^3	Q, %
LiMe0	1100	4,8	4,36	0,5
	1150	9,0	4,37	0,3
LiSm0.06	1100	1,4	3,77	–
	1150	2,9	4,27	7,7
LiSm0.2	1100	1,2	3,68	–
	1150	1,7	4,16	14,7

Установлено, что при введении самария в литиевый феррит его плотность и средний размер зерна уменьшаются, а пористость увеличивается. В образцах, спеченных при 1100°C, вторичная фаза $SmFeO_3$ (светлые зерна) имеет в основном форму круглых частиц, которые располагаются по границам зерен литиевого феррита α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (темные зерна). С увеличением температуры спекания до 1150 °C, происходит увеличение размера зерна литиевого феррита, в то время как зерна вторичной фазы агломерируются в более крупные частицы. Также замечено образование в таких образцах зерен игольчатой формы, принадлежащих фазе $SmFeO_3$. Присутствие игольчатой фазы связано с наличием гидроксильных групп OH^- в исходном порошке самария, который представляет собой смесь $Sm_2O_3/Sm(OH)_3$ в мольном соотношении примерно 1:1. Более подробно образование игольчатых форм вторичной фазы будет рассмотрено ниже при исследовании микроструктуры образцов с лантаном, где влияние поверхностных OH^- групп оказалось сильнее вследствие использования 100 вес.% $La(OH)_3$ при изготовлении ферритов.

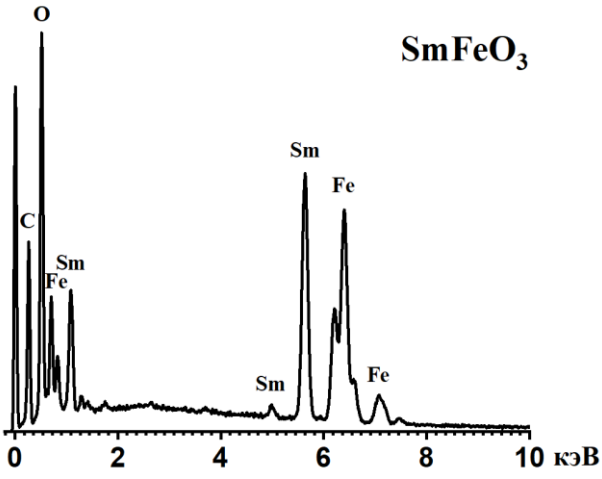
На рисунке 4.13 представлены ЭДС-карты распределения элементов и ЭДС-спектры образца LiSm0.2, спечённого при 1150 °C. ЭДС спектры были получены для двух различных областей композиционной структуры. Обнаружено, что в основном железо и кислород присутствуют в зернах, принадлежащих литиевому ферриту. Отметим, что литий не может быть точно определен методом ЭДС. В области светлых зерен, принадлежащих ортоферритовой фазе $SmFeO_3$, ЭДС спектр включает такие элементы, как самарий, железо и кислород. Причем содержание железа и кислорода значительно меньше, чем в зернах литиевого феррита, что соответствует разнице в весовых содержаниях данных элементов между двумя фазами. В данном спектре также были зафиксированы следовые количества Na и Si, которые в качестве примеси могут присутствовать в исходном порошке $Sm_2O_3/Sm(OH)_3$.



а)



б)



в)

Рисунок 4.13 – СЭМ изображение и ЭДС-карты распределения химических элементов (а), ЭДС-спектр в области зерна литиевого феррита (б), ЭДС-спектр в области зерна фазы с самарием (в) для образца LiSm0.2

Результаты анализа относительной плотности образцов литиевого феррита, модифицированного самарием, представлены на рисунке 4.14.

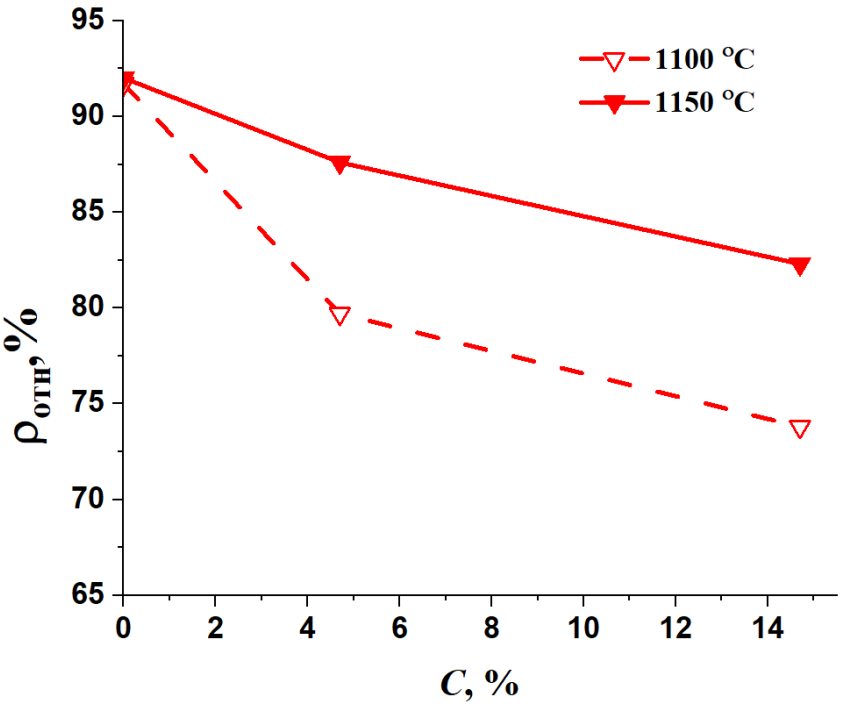


Рисунок 4.14 – Зависимость относительной плотности образцов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ от концентрации вводимого $Sm_2O_3/Sm(OH)_3$

Введение самария в литиевый феррит также приводит к снижению плотности композита, относительно образца LiMe0. Причем характер этого снижения зависит от концентрации добавки. Образцы LiSm0.06 и LiSm0.2, изготовленные при температуре спекания 1100 °C, обладают высокой пористостью и низкой плотностью. Однако повышение температуры спекания до 1150 °C обеспечивает значительный рост относительной плотности с 79,7 до 87,6% для образца LiSm0.06 и с 73,8 до 82,3% для образца LiSm0.2, что указывает на активизацию диффузионных процессов при спекании и более эффективное устранение пористости при повышенных температурах.

В целом полученные закономерности изменения плотности образцов с малыми добавками РЗЭ-реагента на основе самария (до 5 вес.%) схожи с представленными выше данными по влиянию малых добавок гадолиния на

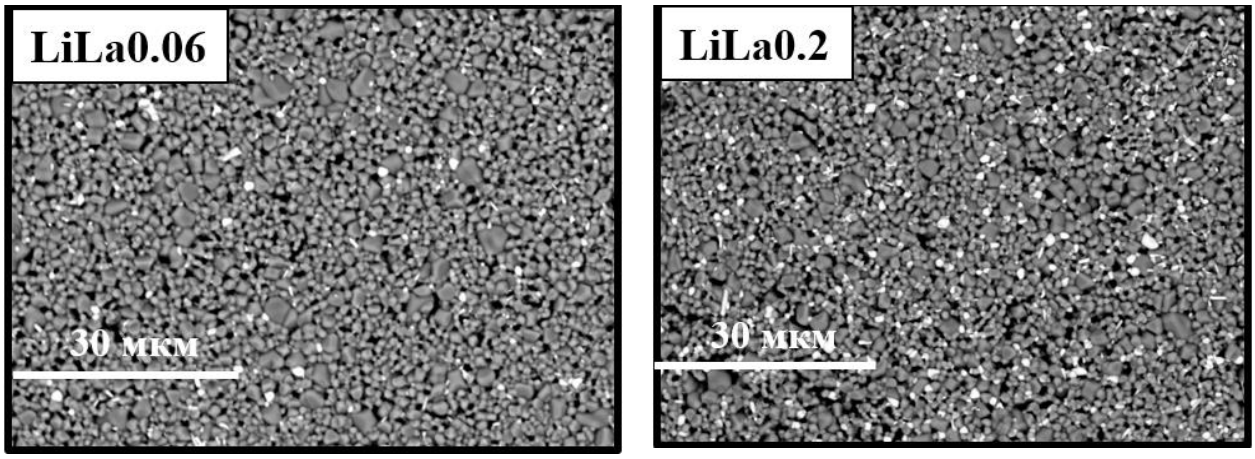
плотность ферритовых композитов. При использовании более высоких концентраций РЗЭ-реагента на основе самария (около 15 вес.%) образцы имеют большую плотность по сравнению с образцами, модифицированными оксидом гадолиния с такой же концентрацией и полученными при одинаковой температуре спекания.

Наблюдаемое различие в плотности образцов, модифицированных различными РЗЭ-реагентами высокой концентрации, связано с различной природой вторичных фаз. В отличие от гранатовой фазы $Gd_3Fe_5O_{12}$, обладающей ферримагнитной природой и склонной к образованию крупных агломератов за счет магнитных сил (см. рис. 4.9), ортоферрит самария $SmFeO_3$ является слабым антиферромагнетиком и не образует столь выраженных агломератов (см. рис. 4.12) при спекании образцов. Частицы $SmFeO_3$, располагаясь преимущественно по границам зерен литиевого феррита, замедляют рост зерен основной фазы и процесс уплотнения, однако, менее выраженно по сравнению с влиянием частиц $Gd_3Fe_5O_{12}$.

Микроструктура литиевых образцов, изготовленных из $La(OH)_3$ реагента, представлена на рисунках 4.15 и 4.16. На СЭМ-изображениях отчетливо видны два контраста: серый оттенок, соответствующий фазе литиевого феррита, и белый оттенок, характерный для фазы $LaFeO_3$. Анализ показал, что введение лантана также существенно влияет на размер зерна материала (таблица 4.6). С введением даже малого количества лантана (образец LiLa0.02) средний размер зерна ферритовой фазы существенно уменьшался. Увеличение температуры спекания привело к увеличению среднего размера зерна, при этом значение данного параметра все равно оставалось более низким по сравнению с однофазным литиевым ферритом.

Характер распределения и геометрическая форма зерен фазы $LaFeO_3$ зависит как от вида РЗЭ на основе лантана, так и от температуры спекания. Все образцы, изготовленные из $La(OH)_3$ (рисунки 4.15, 4.16 и 4.17), имеют зерна орторомбического $LaFeO_3$ в двух модификациях: в виде игольчатой структуры и округлой структуры. Увеличение температуры спекания до

1150 °С привело к заметному росту частиц игольчатой формы, концентрация которых также возрастала с увеличением содержания вводимого РЗЭ-реагента.



а) б)

Рисунок 4.15– СЭМ-изображения образцов LiLa0.06 (а) и LiLa0.2 (б), изготовленных при температуре спекания 1100 °С

Таблица 4.6 – Данные микроструктуры образцов литиевого феррита с добавкой лантана.

Образец	$T_С$, °С	D, мкм	$\rho_к$, г/см^3	Q, %
LiMe0	1100	4,8	4,36	0 ,5
	1150	9,0	4,37	0,3
LiLa0.02	1150	1,7	4,31	3,8
LiLa0.04	1150	1,6	4,29	4,6
LiLa0.06	1100	1,6	3,84	16,0
	1150	1,9	4,37	4,1
LiLa0.08	1150	3,0	4,41	4,3
LiLa0.1	1150	1,6	4,44	4,5
LiLa0.2	1100	1,6	3,93	18,0
	1150	2,2	4,54	3,1
LiLa0.2_T	1100	1,3	4,01	18,8
	1150	1,6	4,56	2,9

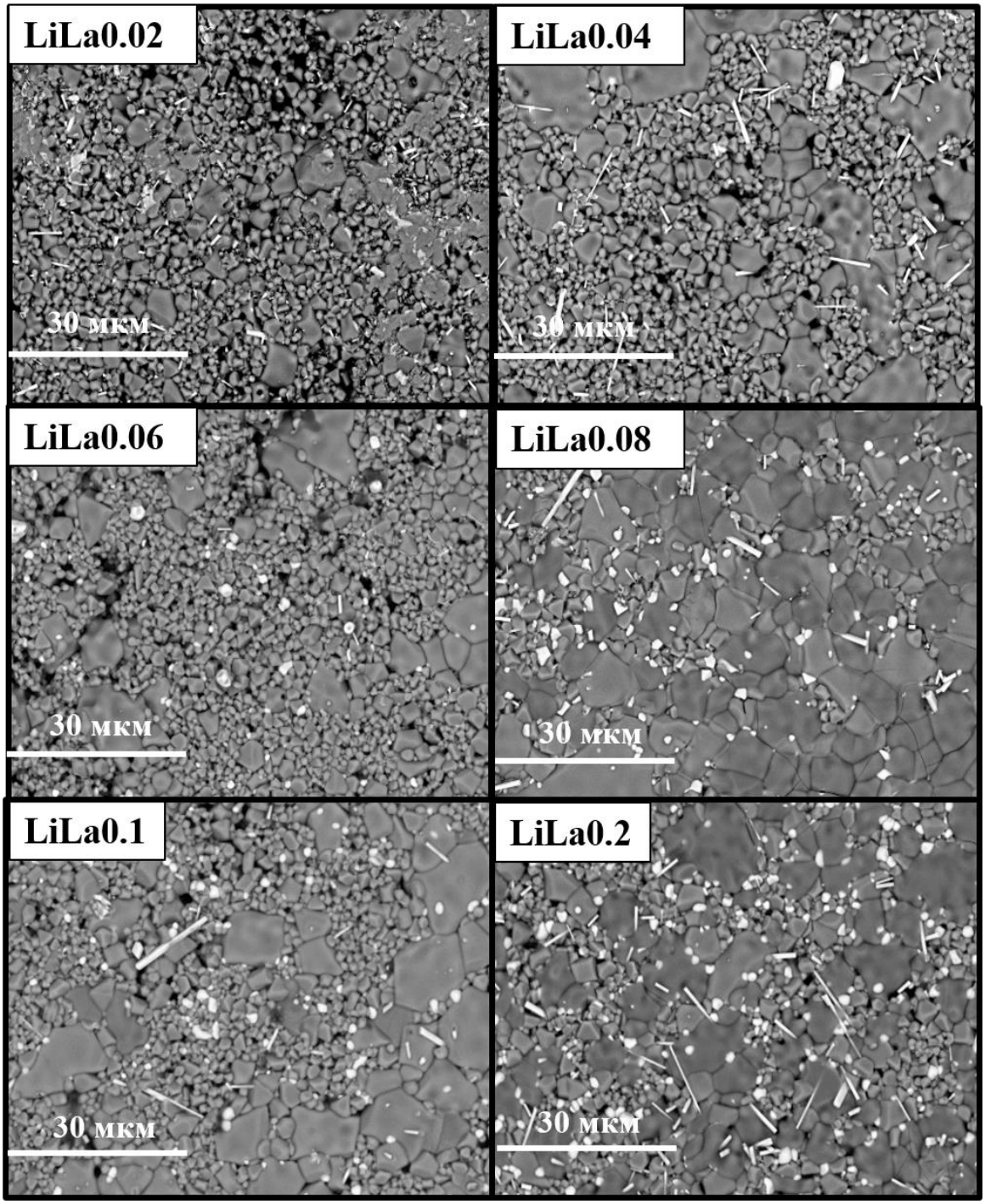
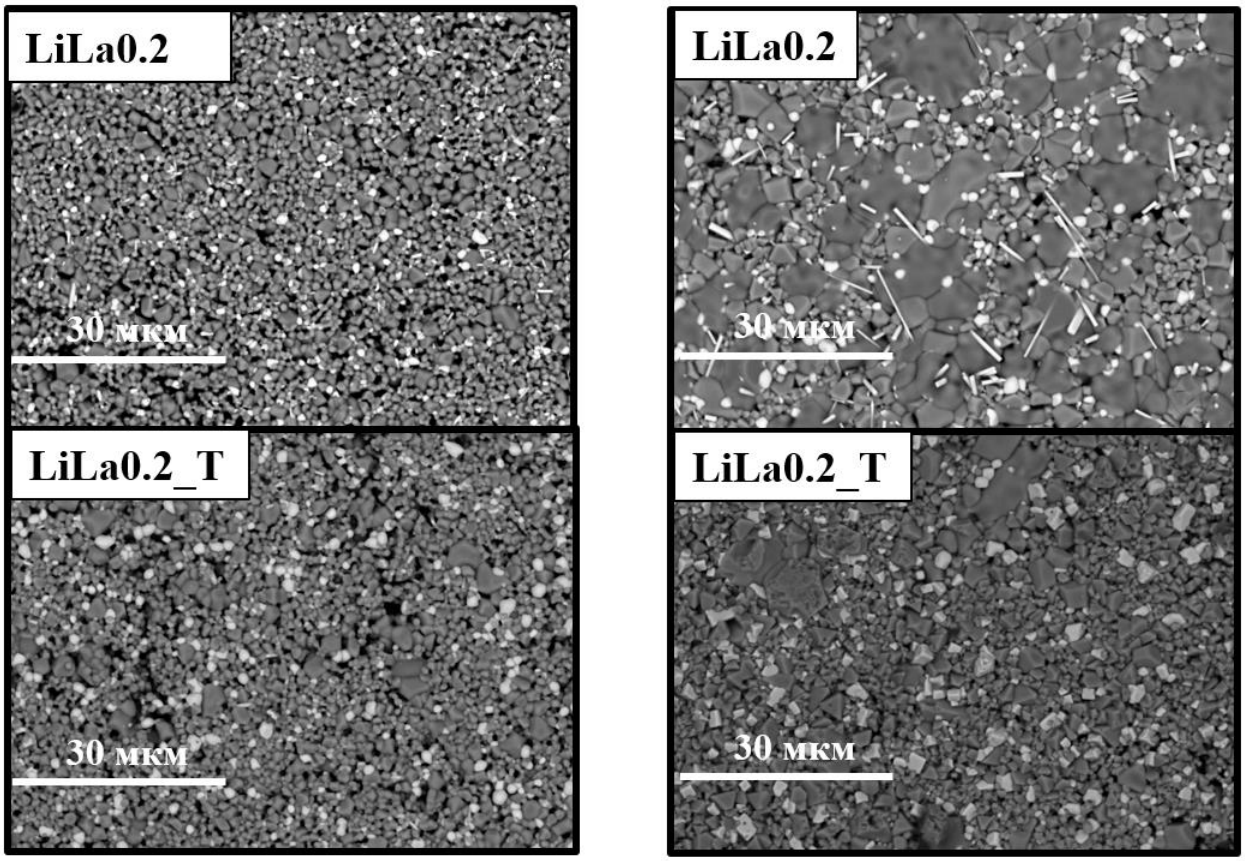


Рисунок 4.16 – СЭМ-изображения образцов LiLa0.02-LiLa0.1, изготовленных при температуре спекания 1150 °C

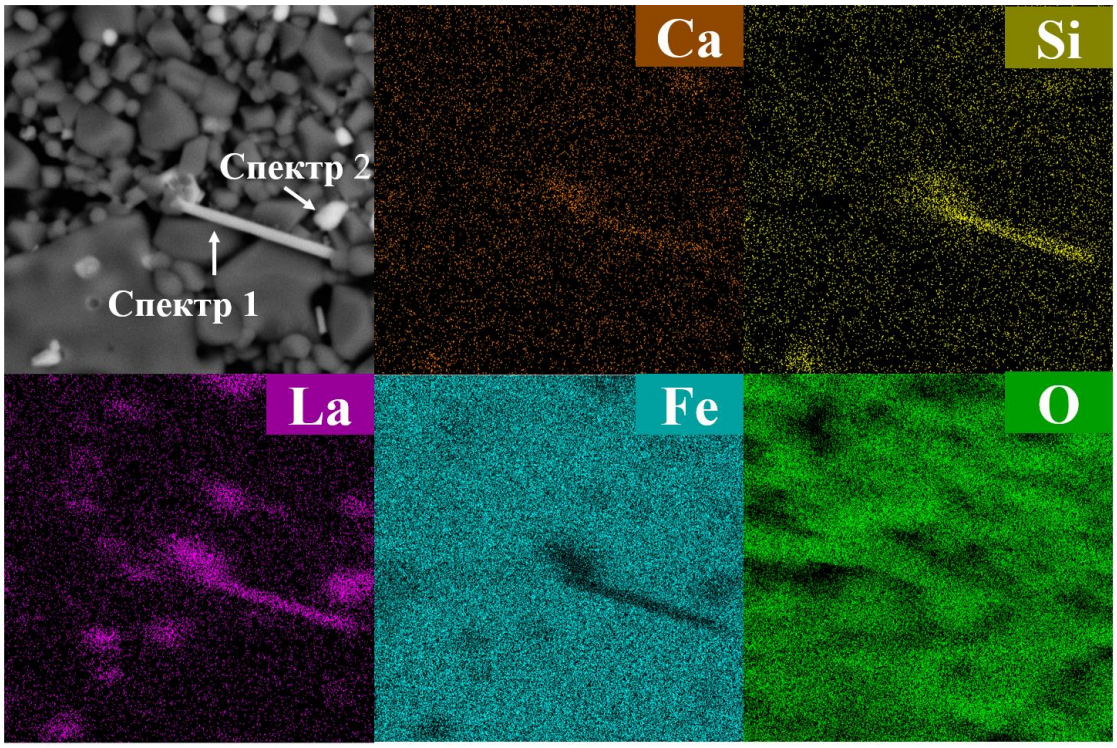
В образцах, где использовался порошок La_2O_3 (рис. 4.17), игольчатые зерна визуально не наблюдаются. В таких образцах фаза $LaFeO_3$ преимущественно представлена полиэдрическими зернами. Таким образом, морфология частиц $LaFeO_3$ зависит от состава реагента на основе РЗЭ.



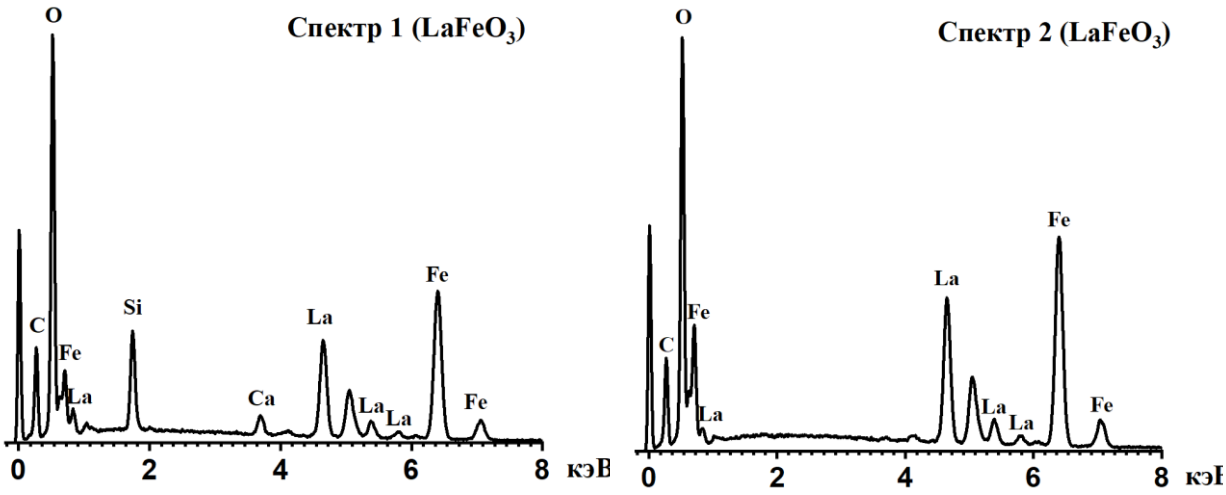
а) б)

Рисунок 4.17 – СЭМ-изображения образцов, изготовленных с применением $La(OH)_3$ (LiLa0.2) и La_2O_3 (LiLa0.2_T) при температуре спекания 1100 °C (а) и 1150 °C (б)

Результаты элементного картирования образца LiLa0.2 представлены на рисунке 4.18. Видно, что лантан распределен в светлых зернах, принадлежащих $LaFeO_3$. Эти зерна также содержат меньше железа, что соответствует разнице в молях железа в $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и $LaFeO_3$. ЭДС-спектры выявили наличие таких элементов, как лантан (La), железо (Fe), кислород (O), кальций (Ca) и кремний (Si) в игольчатых зернах (рис. 4.18, Спектр 1), и только La, Fe и O в полиэдрических зернах (рис. 4.18, Спектр 2) $LaFeO_3$. Таким образом, предполагается, что присутствие примесных компонентов Ca и Si в небольших количествах связано с чистотой химического реагента $La(OH)_3$. Исходя из массовых соотношений идентифицированных элементов La, Fe и O, установлено, что обе La-содержащие фазы близки к $LaFeO_3$.



а)



б) в)

Рисунок 4.18– СЭМ изображение и карта распределения химических элементов (а), ЭДС-спектры для вторичной фазы $LaFeO_3$ игольчатой формы (б) и округлой формы (в) для образца LiLa0.2

Однако морфология частиц этой фазы сильно зависит от реагента РЗЭ. Исходя из данных, представленных в [157, 158], орторомбическая решетка $LaFeO_3$ может приводить к формированию зерен различной формы, включая игольчатые и сферические структуры. Это во многом зависит от условий

синтеза и исходных порошков. Как было показано ранее в [159], ионы OH^-, адсорбируясь на поверхности частиц при образовании $LaFeO_3$, снижают поверхностную энергию частиц в одном направлении, в котором происходит дальнейший рост частиц с образованием игольчатой структуры. В настоящей работе, как показано выше, процессы разложения $La(OH)_3$ начинаются в районе 300 °C и перекрываются с процессом синтеза феррита при температурах выше 500 °C. Поэтому наличие гидроксильных групп OH^- в $La(OH)_3$ при дегидроксилировании способствовало частичному образованию игольчатых форм $LaFeO_3$ в образцах, рост которых становился заметным при высоких температурах спекания. Таким образом, отсутствие игольчатых зерен $LaFeO_3$ в образцах, изготовленных из отожжённого РЗЭ-реагента, то есть из La_2O_3, связано с отсутствием в нем гидроксильных групп.

Композиционные образцы, изготовленные при температуре спекания 1100 °C, имеют высокую пористость (16% и выше) и низкую плотность (таблица 4.6). При этом, увеличение температуры спекания до 1150 °C привело к существенному уменьшению пористости образцов, не превышающей 5% для всех композиционных образцов с добавкой лантана. Данный результат существенно отличается от приведенных выше данных по влиянию гадолиния и самария на пористость композиционных образцов.

Результаты исследования относительной плотности образцов с добавками лантана показаны на рисунке 4.19. Композиционные образцы, изготовленные при температуре спекания 1100 °C, имею плотность ниже 80%, что сопоставимо с результатами для композитов с гадолинием и лантаном.

Однако для всех исследованных составов с лантаном, спеченных при температуре 1150 °C, зафиксированы значения относительной плотности, превышающие 89%. В частности, для образцов с малыми концентрациями добавки (LiLa0.02–LiLa0.1) плотность варьируется от 89,8 до 91,5%. Даже при максимальном содержании лантана (образец LiLa0.2) удается достичь значения 90,5%, что сопоставимо с показателями однофазного феррита.

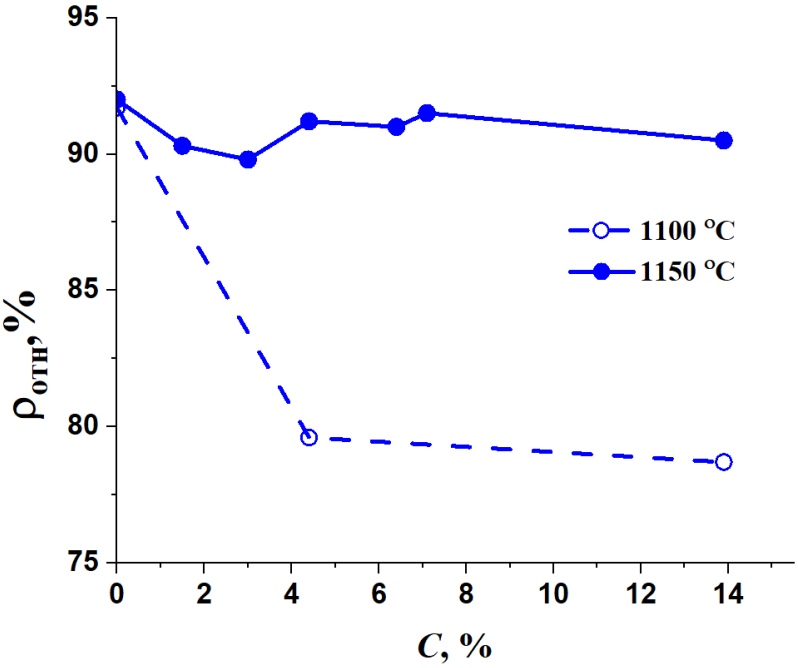


Рисунок 4.19– Зависимость относительной плотности образцов от концентрации вводимого $La(OH)_3$

Такой результат подчеркивает ключевую особенность ферритовой системы с лантаном, заключающуюся в том, что композиционные образцы $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, изготовленные при температуре спекания 1150 °C, характеризуются мелкозернистой плотной структурой с малой пористостью.

4.2.3 Мёссбауровская спектроскопия ферритов

Данные мёссбауэровской спектроскопии могут быть использованы для определения распределения катионов, спинового магнитного момента и сверхтонкого взаимодействия в шпинельных ферритах. На рисунке 4.20 показаны мёссбауэровские спектры для образцов LiMe0, LiLa0.06 и LiLa0.2, полученных при температуре спекания 1150 °C. Мёссбауэровские спектры для всех образцов были записаны при комнатной температуре и количественно проанализированы с помощью программного обеспечения для спектрального анализа.

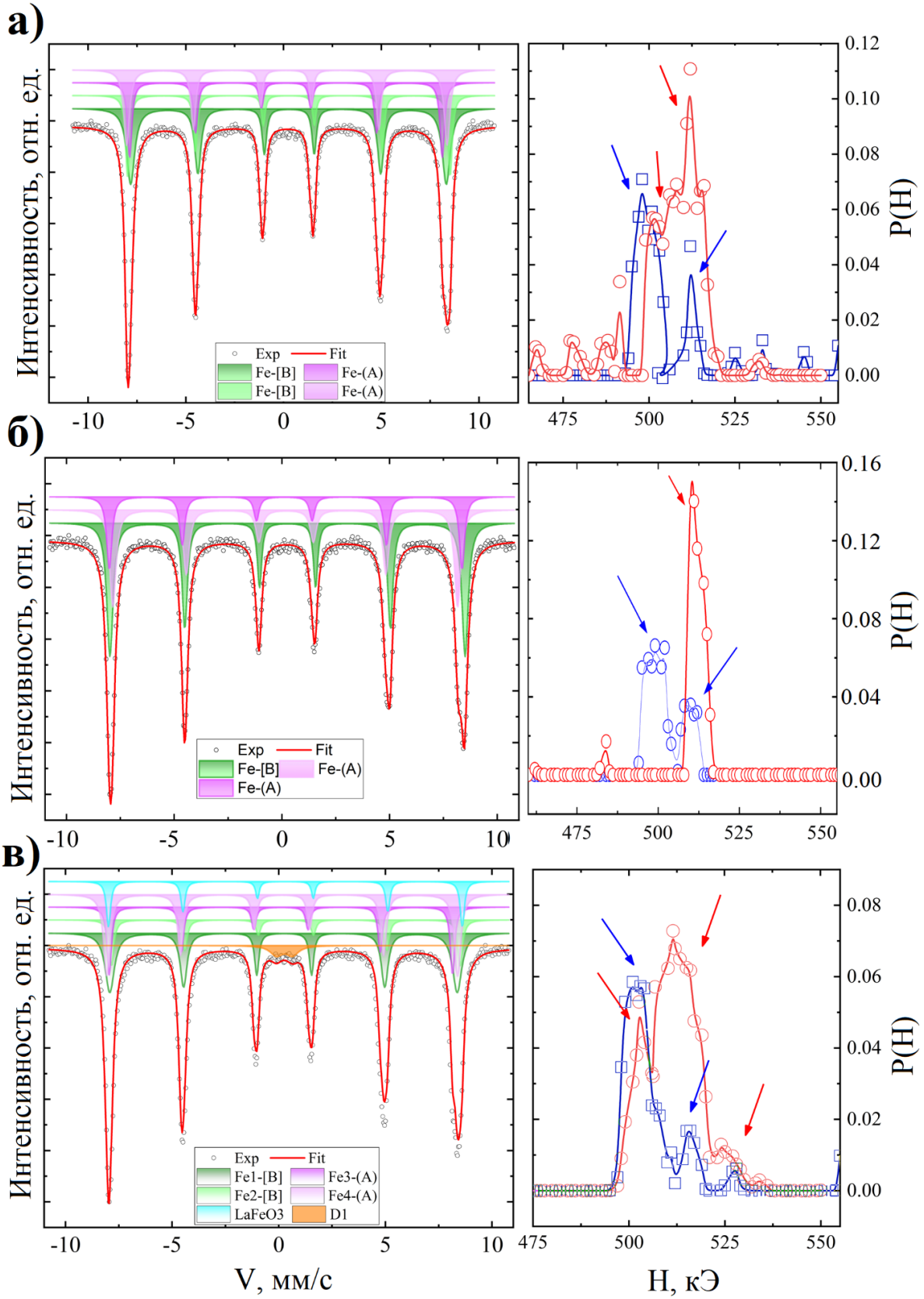


Рисунок 4.20 – Мёссбауэровские спектры и распределение вероятности сверхтонких полей для образцов LiMe0 (а), LiLa0.06 (б) и LiLa0.2 (в), полученных при температуре спекания 1150 °C

Полученные мёссбауэровские спектры всех образцов представляют собой уширенные линии Зеемановского расщепления, которое можно отнести к магнитно-упорядоченному состоянию. Функции распределения сверхтонкого магнитного поля $P(H)$ были использованы для модельной интерпретации этих спектров. Параметры мёссбауэровской спектроскопии, включая изомерный сдвиг (δ), сверхтонкое поле (H), квадрупольное расщепление (Δ) и доля, занимаемая ионами Fe в тетраэдрических (A) и октаэдрических (B) позициях образцов, представлены в таблице 4.7.

Известно, что расстояние между катионом металла в позиции A и ионом кислорода короче, чем расстояние между катионом металла в позиции B и ионом кислорода. Это приводит к различному перекрытию орбиталей между катионом металла в разных положениях и ионом кислорода, что отражается в величине изомерного сдвига для катионов Fe^{3+}. Следовательно, секстет с меньшим δ соответствует Fe^{3+} в позиции A, тогда как секстет с большим δ соответствует ионам Fe^{3+} в позиции B [160, 161]. Следует отметить, что изомерный сдвиг для ионов Fe^{2+} превышает 0,6 мм/с. Поэтому δ, представленные в таблице 4.7, соответствуют ионам Fe^{3+}, расположенным как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях.

Таблица 4.7 – Мессбауэровские параметры образцов с лантаном

Образец	δ, мм/с ± 0,02	H, кЭ ± 5	Δ, мм/с ± 0,04	
LiMe0	0,380	502	-0,08	Fe^{3+}(B)
	0,378	513	0,00	
	0,233	497	-0,02	Fe^{3+}(A)
	0,258	496	0,08	
LiLa0.06	0,368	513	0,00	Fe^{3+}(B)
	0,280	498	-0,08	Fe^{3+}(A)
	0,249	509	0,13	Fe^{3+}(A)
LiLa0.2	0,346	507	-0,06	Fe^{3+}(B)
	0,443	509	0,00	
	0,206	501	0,00	Fe^{3+}(A)
	0,264	511	0,01	
	0,418	517	0,00	$LaFeO_3$
	0,376	–	0,75	Дублет

На основе распределения сверхтонких полей в однофазном $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (образец LiMe0) феррите наблюдаются четыре неэквивалентных положения атомов железа: первая пара с δ=0,380 и δ=0,378 мм/с типична для октаэдрических положений; вторая пара с δ=0,233 и δ=0,258 мм/с – для тетраэдрических положений. Все субспектры относятся к состоянию Fe^{3+}. Можно отметить, что *H* в положениях *A* и *B* имеет схожее значение, которое уже наблюдалось в работе [162]. В соответствии с химической формулой $(Fe)[Fe_{1.5}Li_{0.5}]O_4$ и кристаллической структурой шпинели, идеальное соотношение площадей *A* и *B* составляет 40:60 [163]. По результатам подгонки Мёссбауэровской спектроскопии, образец LiMe0 имеет соотношение Fe(*A*)/Fe(*B*)=44:56, что близко к стехиометрической структуре. Небольшое отклонение можно объяснить небольшим количеством пустот в октаэдрических позициях кристаллической структуры $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Ранее в работе [164] было показано, что литиевый феррит теряет литий и кислород при высокотемпературном спекании, что приводит к нарушению стехиометрического состава феррита и частичному образованию разупорядоченной фазы. Данный вывод подтвержден, как показано ниже, пониженной температурой Кюри и энтальпией перехода от упорядоченной α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ к разупорядоченной β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ фазе при термическом анализе спеченных образцов. Нестабильное поведение литиевого феррита во время высокотемпературного спекания может привести к перераспределению катионов между позициями в шпинельной решетке, создавая различные конфигурации ближайших соседей вокруг ионов железа. Эта разнообразная среда приводит к появлению множества позиций *A* и *B*.

Мёссбауэровский спектр образца LiLa0.06, представляющего собой композитный феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, показан на рисунке 4.20б. Следует отметить, что значение сверхтонкого поля в этом образце близко к значению для образца LiMe0. Вследствие малого содержания вторичной ортоферритовой фазы, заселенность неэквивалентных позиций железа,

определенная из площадей секстетов мёссбауэровского спектра, близка к теоретическим значениям для α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ фазы.

Мёссбауэровский спектр образца LiLa0.2, представляющего собой композитный феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$ с большим содержание вторичной ортоферритовой фазы, показан на рисунке 4.20в. Для этого образца наблюдается парамагнитная спектральная компонента, описываемая квадрупольным дублетом (таблица 4.7). Ее можно отнести к атомам железа, которые не участвовали в реакции во время процедуры синтеза. Аналогичный дублет был также обнаружен в [165] во время отжига литиевого феррита. Кроме того, образец LiLa0.2 демонстрирует кристаллографическую фазу $LaFeO_3$ с δ=0,418 мм/с, Δ=0, H=517 кЭ. Согласно мёссбауэровским исследованиям, представленным в работах [166, 167], эти параметры типичны для ортоферрита лантана. Относительная площадь этого компонента составляет 10%, что совпадает с данными РФА анализа, представленными выше.

Выводы по главе 4

1. Дилатометрический анализ процессов спекания образцов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$GdFeO_3$ выявил существенное влияние типа и концентрации редкоземельного элемента на кинетику уплотнения ферритовой керамики. Для всех исследованных систем наблюдается замедление скорости усадки с увеличением содержания вводимого на этапе синтеза РЗЭ-реагента, что обусловлено влиянием вторичной фазы, располагающейся преимущественно по границам зёрен основной шпинельной фазы. Увеличение температуры спекания до 1150 °C интенсифицирует процесс уплотнения образцов как на неизотермической стадии нагрева, за счет добавления высокотемпературного динамического участка, так и на изотермической стадии спекания. Конечная усадка образцов, содержащих малые концентрации вторичной фазы (до 7 вес.% в композите), близка к однофазному литиевому ферриту [168].

2. С помощью комплекса методов исследования (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия) установлено, что при высокотемпературном спекании при 1100–1150 °C, образованные на этапе предварительного синтеза композиционные ферриты $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ сохраняют свою двухфазную структуру, в которой основная фаза представлена упорядоченной шпинелью литиевого феррита α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с формой зерен в виде неправильных многогранников, а вторичная фаза состоит из ортоферрита с зернами различной морфологии. Наличие зерен игольчатой структуры помимо зерен округлой формы во вторичных фазах связано с влиянием гидроксильных групп, содержащихся в исходных реагентах $Sm(OH)_3$ и $La(OH)_3$, предварительный отжиг которых позволяет получить чистые оксиды, приводящие к образованию только полиэдрических зерен [169].

3. В отличие от вышеуказанных составов во время спекания образцов состава $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$GdFeO_3$ происходит трансформация вторичной ортоферритовой фазы $GdFeO_3$ в фазу $Gd_3Fe_5O_{12}$ с кубической структурой граната, зерна которой имеют только округлую форму и сильно агломерируются во время спекания [170].

4. Концентрационное соотношение фаз в композиционных образцах определяется исходным содержанием РЗЭ-реагента и практически не изменяется при повышении температуры спекания, что подтверждает термодинамическую стабильность данных фазовых составов.

5. Композиционные образцы, полученные при температуре спекания 1100 °C, характеризуются высокой пористостью (15–30%) и низкой относительной плотностью (80% и менее). Повышение температуры спекания до 1150 °C обеспечивает значительное снижение пористости до 6–8% и увеличение плотности до 88% для образцов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$ с низкими концентрациями вторичной фазы (до 7 вес.% в композите), а также снижение пористости до 5% и увеличение

относительной плотности до 90% для образцов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$ с концентрацией вторичной фазы до 18 вес.% [168–170].

6. Результаты мёссбауэровской спектроскопии подтвердили композиционный состав образцов и их магнитно-упорядоченное состояние. На основе распределения сверхтонких полей было определено распределение атомов железа между тетраэдрическими и октаэдрическими положениями [169].

5 ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

В данной главе приведены результаты исследования влияния типа добавки, её количественного содержания и температуры спекания на магнитные, электрические и диэлектрические свойства ферритовой керамики.

Магнитные свойства были исследованы на вибрационном магнитометре, а электрические и диэлектрические параметры методом измерения импеданса в широком диапазоне частот и температур. Такой комплексный подход обеспечил возможность всесторонней оценки влияния природы и количества редкоземельных добавок на процессы изменения свойств композиционной ферритовой керамики.

На основе проведённых исследований предложены принципы подбора состава и технологические подходы к получению композиционных ферритовых материалов с заданными свойствами.

5.1 Исследование магнитных свойств ферритов

Предыдущие исследования структурных и фазовых характеристик спеченных композиционных ферритов с добавками редкоземельных элементов установили формирование двухфазной микроструктуры, состоящей из основной шпинельной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и вторичной фазы на основе РЗЭ ($SmFeO_3$, $Gd_3Fe_5O_{12}$, $LaFeO_3$). Количественное соотношение фаз, размер зерен основной фазы, распределение вторичной фазы по границам зерен и уровень пористости определяются концентрацией введенного РЗЭ-реагента и режимами высокотемпературного спекания. Эти структурные факторы, в свою очередь, оказывают определяющее влияние на формирование магнитных свойств композитных материалов.

Целью настоящего раздела является анализ влияния концентрации РЗЭ-реагента и температуры спекания (1100 и 1150 °C) на основные магнитные характеристики композиционных литиевых ферритов: удельную намагниченность насыщения, начальную магнитную проницаемость, коэрцитивную силу и отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения. Особое внимание уделяется выявлению корреляций между микроструктурными параметрами (размер зерен, пористость, морфология вторичной фазы) и магнитными свойствами, а также определению оптимальных концентраций РЗЭ-реагентов, обеспечивающих наилучшее сочетание магнитных и электрических характеристик для применения образцов в СВЧ-технике.

5.1.1 Начальная магнитная проницаемость

Начальная магнитная проницаемость (μ_0) является структурно-чувствительной характеристикой, зависящей от размера зёрен, пористости и наличия внутренних напряжений. В ферритах μ_0 определяется отношением [171]:

$$\mu_0 \approx \frac{M_S^2 \cdot D}{k_1^{0,5}} \qquad (5.1)$$

где M_S – удельная намагниченность насыщения; D – средний размер зерна; k_1 – константа анизотропии.

Однофазные литиевые ферриты (образцы LiMe0) имеют высокую магнитную проницаемость, равную 42, вследствие крупнозернистой и плотной структуры. (рис. 5.1).

Введение РЗЭ при получении литиевого феррита привело к снижению μ_0 во всех исследованных образцах, однако степень этого снижения зависит от типа добавки и температуры спекания. Очевидно, что уменьшение μ_0 связано, в первую очередь, с уменьшением концентрации литиевого феррита в таких образцах. При этом, μ_0 резко падает в образцах, полученных при 1100 °C, что

является следствием большей пористости и меньшим средним размером зерна образцов. Увеличение температуры спекания до 1150 °С приводит к увеличению начальной магнитной проницаемости заметным образом при малых концентрациях вводимых РЗЭ-реагентов (до 5 вес.%). В таком случае, образцы с гадолинием LiGd0.06 и самарием LiSm0.06, имеют высокое значение μ_0, близкое по значению с проницаемостью однофазного литиевого феррита. В то время как у образца LiLa0.06 начальная магнитная проницаемость ниже, вследствие более низкого размера зерна ферритовой фазы (1,9 мкм) по сравнению с вышеуказанными образцами с размером зерна около 3 мкм.

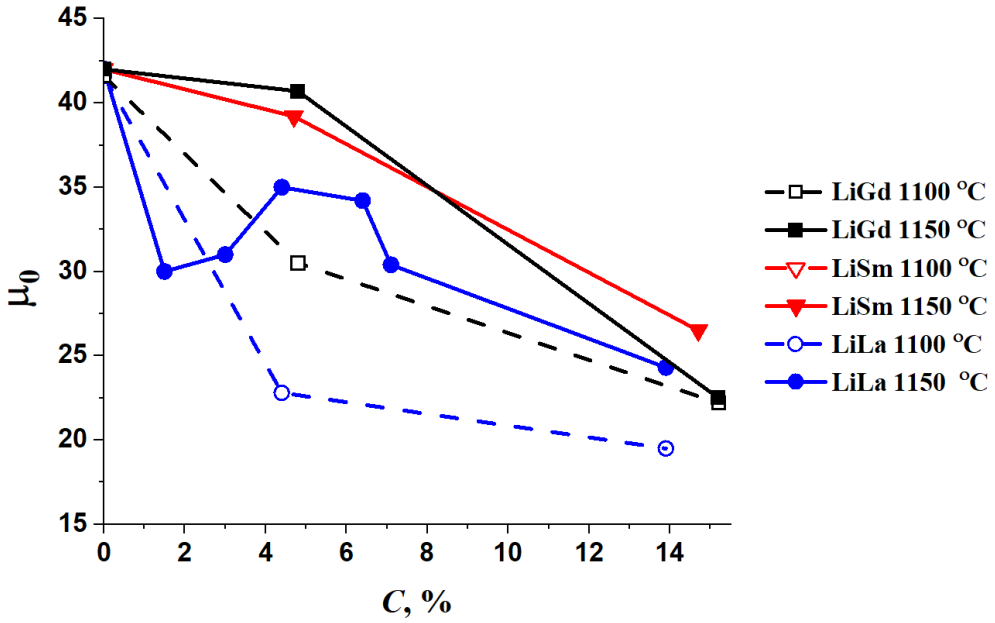


Рисунок 5.1 – Зависимость начальной магнитной проницаемости ферритов от концентрации вводимых РЗЭ-реагентов

Исследования образцов, изготовленных при 1150 °С на основе лантана, показали более сложную зависимость начальной магнитной проницаемости от содержания вводимого РЗЭ-реагента. При добавлении даже малых концентраций РЗЭ-реагента (до 1,5 вес.%), когда образцы имеют высокое содержание литиевого феррита, μ_0 сильно уменьшается с 42 до 30 вследствие уменьшения размера зерна с 9,0 до 1,7 мкм. При дальнейшем увеличении

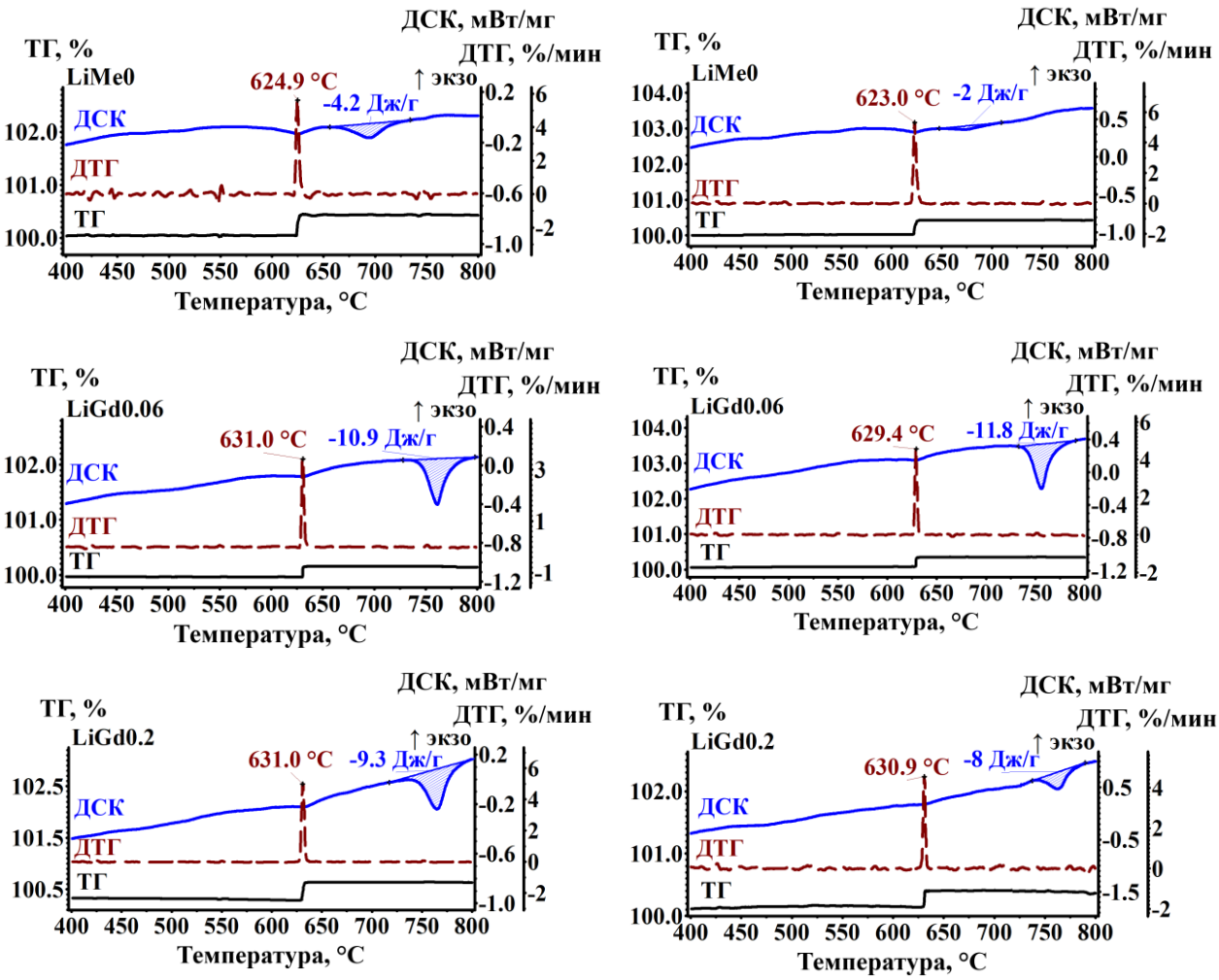
концентрации вводимого РЗЭ-реагента μ_0 увеличивается из-за роста размера зерна. Однако, при увеличении содержания РЗЭ-реагента выше 5 вес.%, начальная магнитная проницаемость уменьшается главным образом за счет резкого уменьшения содержания литиевого феррита, несмотря на увеличение среднего размера зерна таких образцов, например до 4,5 мкм для образцов LiLa0.2.

Таким образом, колебания зависимости μ_0 от концентрации РЗЭ-реагента могут быть связаны с конкурирующим влиянием различных факторов: уменьшением концентрации содержания литиевого феррита, изменением размера зерен основной фазы, изменением пористости и формированием внутренних напряжений на границах раздела фаз.

5.1.2 Температура Кюри

Исследование температуры Кюри является важным этапом в работе, так как его результаты способствуют выявлению корреляций между фазовым составом, микроструктурными параметрами и термической стабильностью магнитных свойств в двухфазных композиционных системах. Данный параметр был определен методом термогравиметрии во внешнем магнитном поле при синхронном термическом анализе, совмещающем калориметрические исследования.

На рисунках 5.2-5.4 представлены результаты термического анализа исследуемых образцов. По температурному положению ДТГ-кривой была произведена оценка температуры Кюри. Полученные данные показаны в таблице 5.1. ДСК-кривые показывают эндотермический пик в области 750–800 °C, соответствующий фазовому переходу α→β в литиевом феррите. Площадь данного пика, пропорциональная энтальпии перехода, варьируется в зависимости от концентрации РЗЭ-реагента и типа введенной добавки, что отражает изменение массовой доли упорядоченной α–фазы в композите.



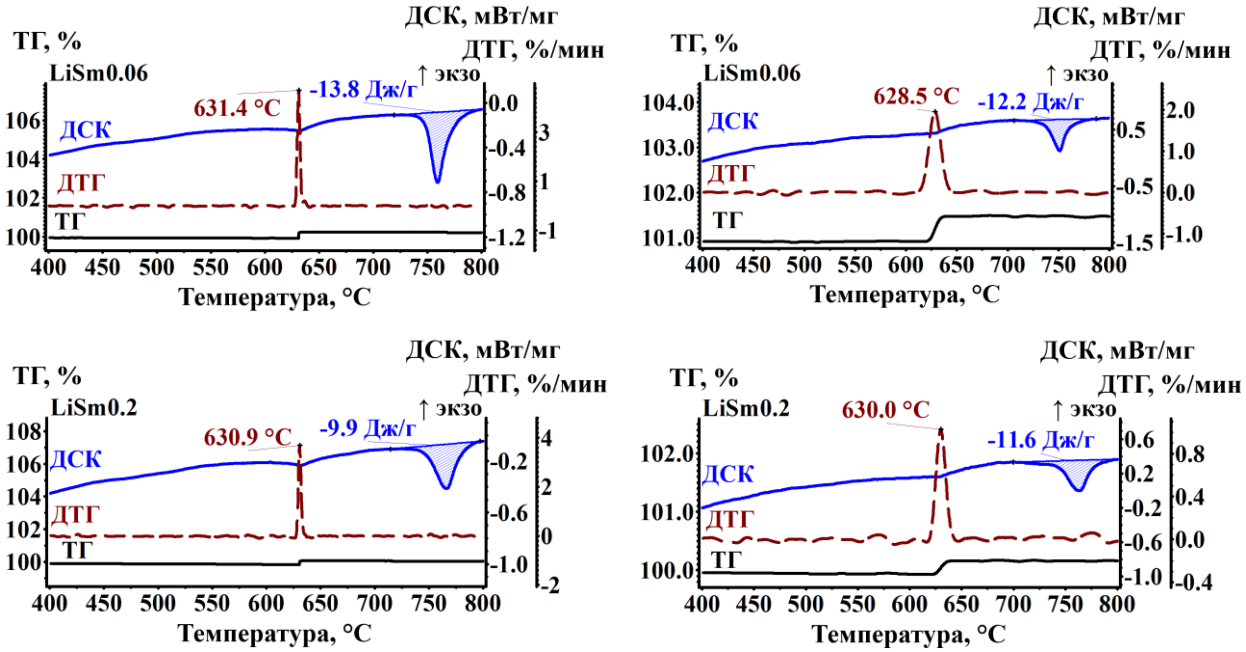
а) б)

Рисунок 5.2– ТГ/ДТГ/ДСК кривые для образцов LiMe0, LiGd0.06 и LiGd0.2, спечённых при 1100°C (а) и 1150 °C(б).

Образцы LiMe0, в составе которых присутствует только литиевый феррит, характеризуются заниженными значениями температуры Кюри (624,9 и 623,6 °C), по сравнению с T_K (~ 630 °C) для синтезированных образцов, результаты для которых показаны в предыдущей главе. Следует отметить, что данная характеристика сильно зависит от фазового состава материала.

Как показано в работе [147], при нарушениях стехиометрического состава в шпинельной решетке α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ температура Кюри может уменьшаться вплоть до 610 °C при значительном содержании β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. При высокотемпературном спекании литиевого феррита нарушение его

стехиометрического состава в пределах однофазной композиции связано с потерей кислорода. Этот процесс напрямую зависит от температуры и времени спекания. Для наших образцов с увеличением температуры спекания $T_К$ уменьшается еще сильнее.



а) б)

Рисунок 5.3 – ТГ/ДТГ/ДСК кривые для образцов LiSm0.06 и LiSm0.2, спечённых при 1100°C (а) и 1150 °C(б).

Анализ данных выявляет несколько ключевых закономерностей, характерных для всех исследованных систем с РЗЭ. Температура Кюри таких образцов находится в диапазоне 628,0–631,0 °C, что соответствует теоретическому значению для упорядоченной α–фазы литиевого феррита. Причем, повышение температуры спекания с 1100 до 1150 °C не приводит к снижению температуры Кюри композитов с РЗЭ. Это отличается от поведения незамещенного литиевого феррита (образец LiMe0). Концентрация введенного редкоземельного элемента в исследованном диапазоне также не оказывает существенного влияния на температуру Кюри, несмотря на различное содержание вторичных фаз. Таким образом, для всех образцов с

РЗЭ значения температуры Кюри остаются стабильными и определяются содержанием литиевого феррита в составе композитов.

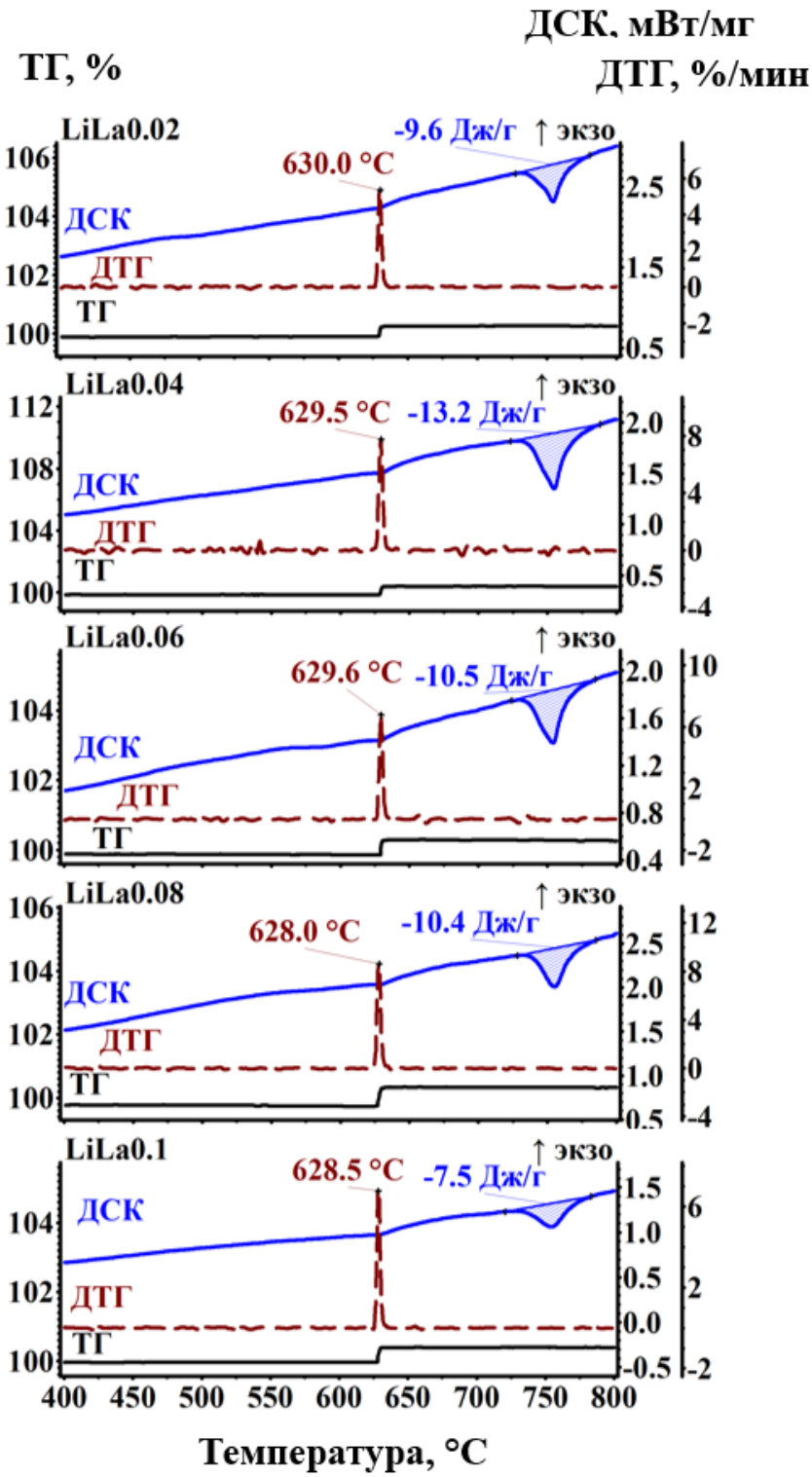
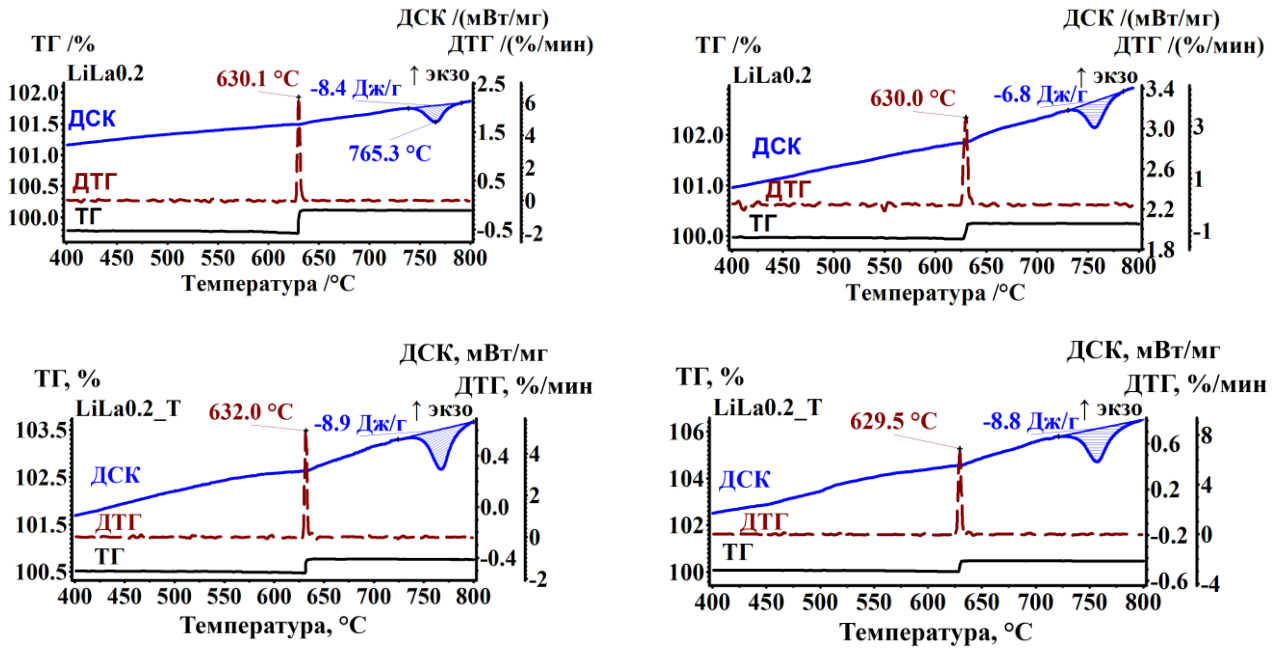


Рисунок 5.4– ТГ/ДТГ/ДСК кривые для образцов LiLa0.02–LiLa0.1, спечённых при 1150 °C

Таблица 5.1 – Температура Кюри ферритов, модифицированных РЗЭ

Образец	T_C, °C	T_K, °C
LiMe0	1100	624,9
	1150	623,6
LiGd0.06	1100	631,0
	1150	629,4
LiGd0.2	1100	631,0
	1150	630,9
LiSm0.06	1100	631,4
	1150	628,5
LiSm0.2	1100	630,9
	1150	630,0
LiLa0.02	1150	630,0
LiLa0.04	1150	629,5
LiLa0.06	1100	630,6
	1150	629,6
LiLa0.08	1150	628,0
LiLa0.1	1150	628,5
LiLa0.2	1100	630,1
	1150	630,5
LiLa0.2_T	1100	632,0
	1150	629,5

Важным аспектом является влияние типа исходного порошка лантана на термические характеристики композита (рис. 5.5). Сравнение образцов LiLa0.2 и LiLa0.2_T, полученных из гидроксида и оксида лантана соответственно, показывает практически идентичные значения температуры Кюри, что также подтверждается схожей формой ДСК-пиков на соответствующих кривых. Это указывает на то, что тип исходного порошка РЗЭ-реагента на основе лантана не оказывает значительного влияния на термическую стабильность основной фазы композита, несмотря на различия в морфологии частиц вторичной фазы.



а) б)

Рисунок 5.5– ТГ/ДТГ/ДСК анализ образцов LiLa0.2 и LiLa0.2_T, спеченных при 1100 °C(а) и 1150 °C(б)

Полученные экспериментальные данные позволяют предложить механизм влияния РЗЭ на температуру Кюри композиционных литиевых ферритов. Основной причиной снижения температуры Кюри незамещенного литиевого феррита при высокотемпературном спекании является нарушение его стехиометрического состава вследствие улетучивания оксида лития и кислорода. Введение редкоземельных элементов приводит к формированию вторичной фазы на основе РЗЭ, которая, располагаясь преимущественно по границам зерен основной фазы, создает диффузионные барьеры, препятствующие выходу летучих компонентов из объема феррита. Это позволяет сохранить стехиометрический состав и, как следствие, высокую температуру Кюри основной фазы даже при спекании при 1150 °C.

Высокие значения температуры Кюри для композитов с РЗЭ (628–631 °C) свидетельствуют о сохранении упорядоченной α–фазы литиевого феррита в процессе высокотемпературного спекания. Это подтверждается также отсутствием снижения T_K при повышении температуры спекания, что

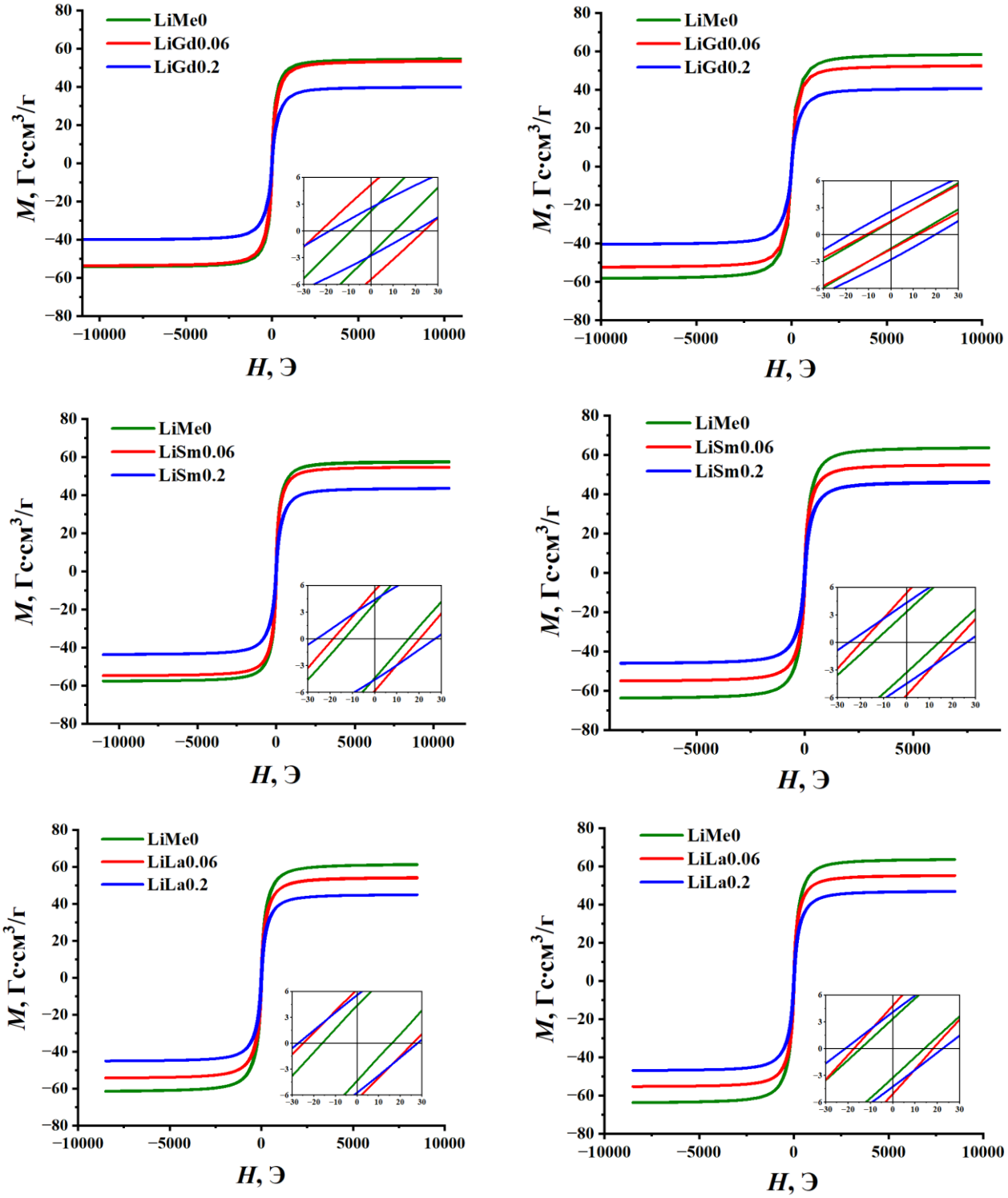
характерно для материалов с нарушенной стехиометрией. Несмотря на различную магнитную природу вторичных фаз (ферримагнитный $Gd_3Fe_5O_{12}$ и антиферромагнитные $SmFeO_3$, $LaFeO_3$), все исследованные системы имеют одинаковую температуру Кюри, характерную для α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Отметим, что температура Кюри для $Gd_3Fe_5O_{12}$ в зависимости от литературного источника варьируется в пределах 287–291 °C [155]. В работе с помощью термогравиметрии во внешнем магнитном поле 5Э не удалось зафиксировать магнитный фазовый переход в точке Кюри $Gd_3Fe_5O_{12}$ вследствие малой его намагниченности и низкой концентрации в составе композитов. Чистые $SmFeO_3$ и $LaFeO_3$ обладают антиферромагнитными свойствами с температурой Нееля в районе 380–470 °C [172, 173], которую также сложно определить термогравиметрией.

Увеличение концентрации РЗЭ-реагента приводит к снижению энтальпии $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, что коррелирует с уменьшением массовой доли литиевого феррита в композите. При этом температура Кюри остается стабильной в широком диапазоне концентраций. Это свидетельствует о том, что что основной вклад в стабилизацию T_K вносит не магнитное взаимодействие между фазами, а сохранении стехиометрического состава основной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ независимо от количества вторичной фазы.

5.1.3 Исследование петель гистерезиса

Результаты исследования намагниченности образцов в вибрационном магнитометре при комнатной температуре показаны на рисунке 5.6. Петли гистерезиса отражают поведение намагниченности образцов при приложении внешнего магнитного поля и позволяют оценить такие магнитные параметры, как намагниченность насыщения (M_S), остаточная намагниченность (M_R) и коэрцитивная сила (H_C). Все образцы характеризуются узкой петлей гистерезиса с малой коэрцитивной силой, что подтверждает магнитомягкое ферримагнитное поведение образцов [174].



а) б)

Рисунок 5.6– Петли гистерезиса ферритовых образцов, спеченных при 1100 °С (а) и 1150 °С (б)

Намагниченность насыщения является фундаментальной физической характеристикой материала, при которой все магнитные моменты доменов выстраиваются строго вдоль направления поля, и дальнейшее увеличение напряженности внешнего магнитного поля не приводит к росту намагниченности феррита. M_S во многом зависит от химического и фазового составов ферритов и слабо зависит от их структурных дефектов и размеров зерен.

Согласно ранее полученным результатам, представленным в работах [35, 37, 91, 175], намагниченность насыщения литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ составляет 60–80 Гс·см^3/г в зависимости от метода его изготовления. Значение M_S, полученное в данной работе для образцов LiMe0, близко к литературным данным.

В исследованных композиционных системах (рис. 5.7) наблюдается общая тенденция к снижению M_S с увеличением концентрации РЗЭ, что обусловлено уменьшением массовой доли основной ферримагнитной фазы $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Незначительное снижение M_S (на 2–7%) наблюдается для образцов, содержащих малые концентрации РЗЭ-реагента. При больших концентрациях вводимого РЗЭ-реагента M_S резко падает (на 15–30% в зависимости от типа РЗЭ) из-за роста содержания вторичных фаз в таких образцах.

Как уже было отмечено выше, вторичные фазы в образцах, такие как $SmFeO_3$ и $LaFeO_3$, являются антиферромагнетиками со слабым спонтанным магнитным моментом. Их намагниченность насыщения очень мала и составляет по разным оценкам 0,1–3,0 Гс·см^3/г для ортоферрита самария и 0,2–1,1 Гс·см^3/г для ортоферрита лантана при комнатной температуре [176, 177]. Поэтому данные фазы в составе литиевых ферритов не вносят существенного вклада в общий магнитный момент композитов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$– $SmFeO_3$.

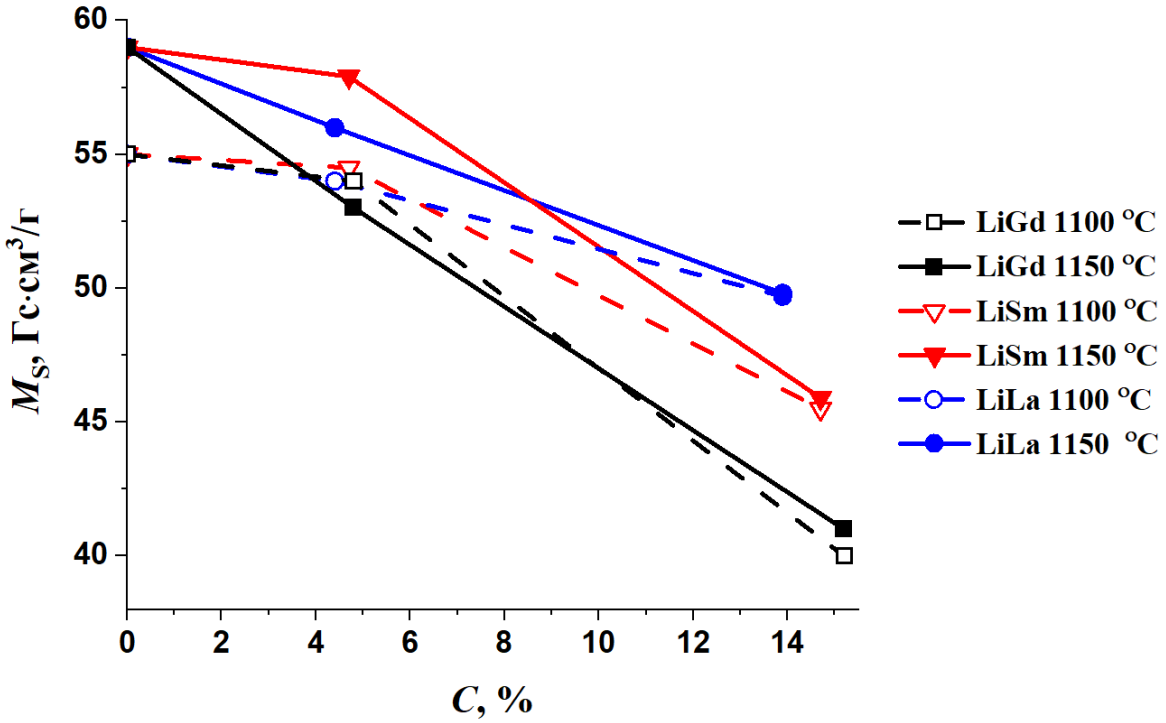


Рисунок 5.7 – Зависимость намагниченности насыщения ферритов от концентрации вводимых РЗЭ-реагентов

Благодаря особенностям чистого магнитного момента и антипараллельных спинов, $Gd_3Fe_5O_{12}$ относится к ферримагнитным материалам. При комнатной температуре M_S монокристаллического феррита-граната составляет около 25 Гс·см^3/г и поэтому он может оказывать существенное влияние на намагниченность насыщения ферритовых образцов. Однако, как показано в [178], при комнатной температуре происходит уменьшение спинового порядка, вызванное тепловыми флуктуациями, и, как следствие, ферримагнетизм фазы $Gd_3Fe_5O_{12}$ уменьшается, а вклад парамагнетизма ионов Gd^{3+} в образец увеличивается. В нашей работе, образцы, в состав которых введен гадолиний, имеют наименьшие значения M_S, что связано с меньшей концентрацией фазы $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в таких образцах по сравнению с другими образцами.

Важным аспектом является влияние типа исходного РЗЭ-реагента на основе лантана на магнитные свойства получаемой из него ферритовой керамики. Образец LiLa0.2_T, полученный из оксида лантана и спеченный при

1150 °C, показал схожую намагниченность насыщения (48,1 Гс·см^3/г) с образцом LiLa0.2, полученным из гидроксида лантана (49,8 Гс·см^3/г), несмотря на различие в морфологии частиц вторичной фазы. Это подтверждает вывод о преимущественном влиянии основной фазы литиевого феррита на намагниченность насыщения композиционных образцов.

Форма петли гистерезиса и отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения (M_R/M_S) подтверждают информацию о том, что все образцы относятся к магнитомягким материалам. Полученные данные M_R/M_S представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения

Образец	T_C, °C	M_R/M_S
LiMe0	1100	0,043
	1150	0,024
LiGd0.06	1100	0,098
	1150	0,029
LiGd0.2	1100	0,077
	1150	0,065
LiSm0.06	1100	–
	1150	0,018
LiSm0.2	1100	–
	1150	0,035
LiLa0.06	1100	0,028
	1150	0,016
LiLa0.2	1100	0,049
	1150	0,031

Значения $M_R/M_S < 0,5$, наблюдаемые для всех исследуемых в работе образцов, означает, что в феррите образуется многодоменная структура [179], где соседние домены компенсируют магнитные поля друг друга, что типично для магнитомягких материалов, которые легко намагничиваются и размагничиваются.

Установлено, что температура спекания оказывает существенное влияние на конфигурацию петель гистерезиса композиционных ферритов: повышение температуры спекания с 1100 до 1150 °С приводит к сужению петель и снижению отношения M_R/M_S за счет уменьшения пористости и увеличения размера зерен основной фазы, что особенно выражено в системах с низкими концентрациями РЗЭ-реагента.

Коэрцитивная сила (H_C) характеризует сопротивление материала размагничиванию и зависит от зависит от таких факторов, как морфология магнитных частиц, магнитокристалличность, анизотропия и размер магнитных доменов, и может быть выражена следующим образом:

$$H_C = \frac{2k_1}{\mu_0 M_S} \quad (5.2)$$

Для образцов LiMe0 однофазного состава $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ повышение температуры спекания с 1100 до 1150 °С привело, как показано выше, к увеличению размера зерен и намагниченности насыщения. Это должно было привести к уменьшению H_C, но оно незначительно увеличилось с 9 до 10 Э. Это небольшое изменение H_C может быть связано с увеличением магнитокристаллической анизотропии, которая зависит от структуры образцов. Согласно представленным выше данным, в образцах, спеченных при 1150 °С, наблюдается увеличение параметра решетки феррита и уменьшение температуры Кюри, что указывает на нарушение стехиометрии этих образцов. Такое изменение структуры феррита могло повлиять на увеличение магнитокристаллической анизотропии.

Во всех исследованных образцах (рис. 5.8) наблюдается увеличение H_C с ростом концентрации вводимых РЗЭ-реагентов, что может быть обусловлено уменьшением среднего размера зерен основной фазы и формированием центров закрепления доменных стенок на границах раздела фаз. В композитных структурах вторичные фазы $Gd_3Fe_5O_{12}$, $LaFeO_3$, $SmFeO_3$, расположенные на границах зерен, препятствуют движению магнитных доменных стенок литиевой ферритовой фазы вблизи этой области. Кроме того,

данные вторичные фазы могут вызывать некоторые искажения внутри ферритовых зерен, что впоследствии приводит к возникновению внутренних напряжений. Поэтому коэрцитивная сила постепенно увеличивается с увеличением содержания редкоземельных элементов. При этом, композиционные образцы $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$, полученные при 1150 °C, имеют наименьшие значения H_C по сравнению с остальными образцами со схожим концентрационным содержанием вторичной фазы. Такое поведение образцов можно объяснить их структурой, где вторичная фаза $Gd_3Fe_5O_{12}$, представленная в виде округлых зерен, в меньшей степени влияет на размагничивание ферритов, по сравнению с образцами, содержащих вторичную фазу в виде игольчатых структур.

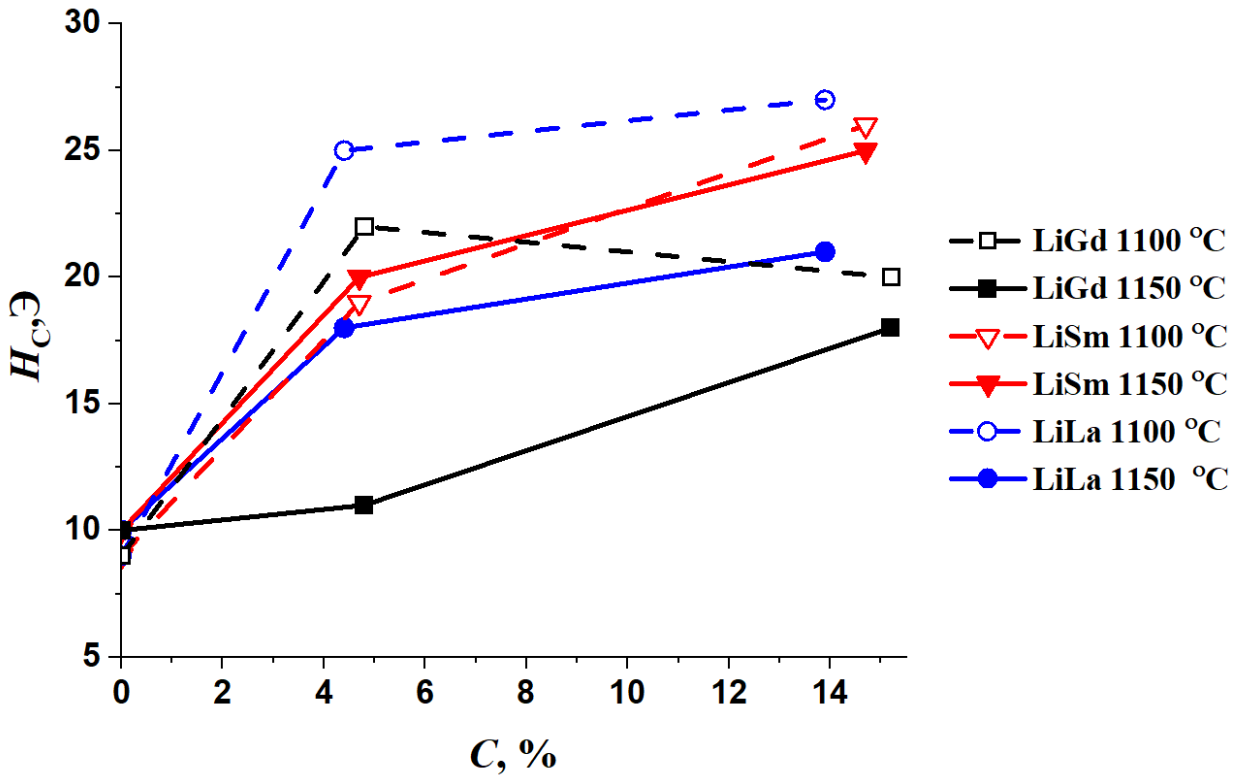


Рисунок 5.8– Зависимость коэрцитивной силы ферритов от концентрации вводимых РЗЭ-реагентов

5.2 Исследование электрических свойств ферритов

Электрические характеристики ферритовой керамики являются критически важными параметрами, определяющими эффективность функционирования материалов в устройствах сверхвысокой частоты (СВЧ), таких как циркуляторы, изоляторы и фазовращатели.

В данном подразделе представлены результаты комплексного исследования удельного электрического сопротивления и диэлектрических потерь композиционной ферритовой керамики, модифицированной гадолинием, самарием и лантаном. Анализ проводился для серий образцов, полученных путем высокотемпературного спекания при температурах 1100–1150 °C. Особое внимание уделяется выявлению корреляций между фазовым составом, морфологией межзеренных границ и физическими параметрами материалов в контексте оптимизации их свойств для использования в области высоких частот.

5.2.1 Электрическое сопротивление

Исследование удельного электрического сопротивления (ρ) образцов с различным содержанием редкоземельных элементов проводилось в температурном диапазоне от 20 до 300 °C двухзондовым методом по методике, представленной во второй главе.

На рисунке 5.9 показаны температурные зависимости тока (I) объемной проводимости образцов состава $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$, полученных при различной температуре спекания. Как видно, сила тока увеличивается с повышением температуры. Это свидетельствует о том, что все образцы обладают полупроводниковыми свойствами. Полученные зависимости в координатах $\ln(I)$–$1/kT$ имеют линейную форму без изломов, что указывает на один механизм проводимости в измеренном температурном диапазоне.

Аналогичные зависимости, полученные для всех остальных образцов составов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$, имели схожее поведение кривых.

На основе полученных экспериментальных данных с использованием формул 2.11 и 2.12 были определены удельное электрическое сопротивление образцов и энергия активации электропроводности (E_A).

Для образцов с очень высоким удельным электрическим сопротивлением, для которых не удалось получить данные о проводимости при комнатной температуре (например, кривые для образцов LiGd0.2 на рисунке 5.9) с использованием имеющегося оборудования, значение силы тока было получено путем линейной аппроксимации экспериментальных точек до низкотемпературной области.

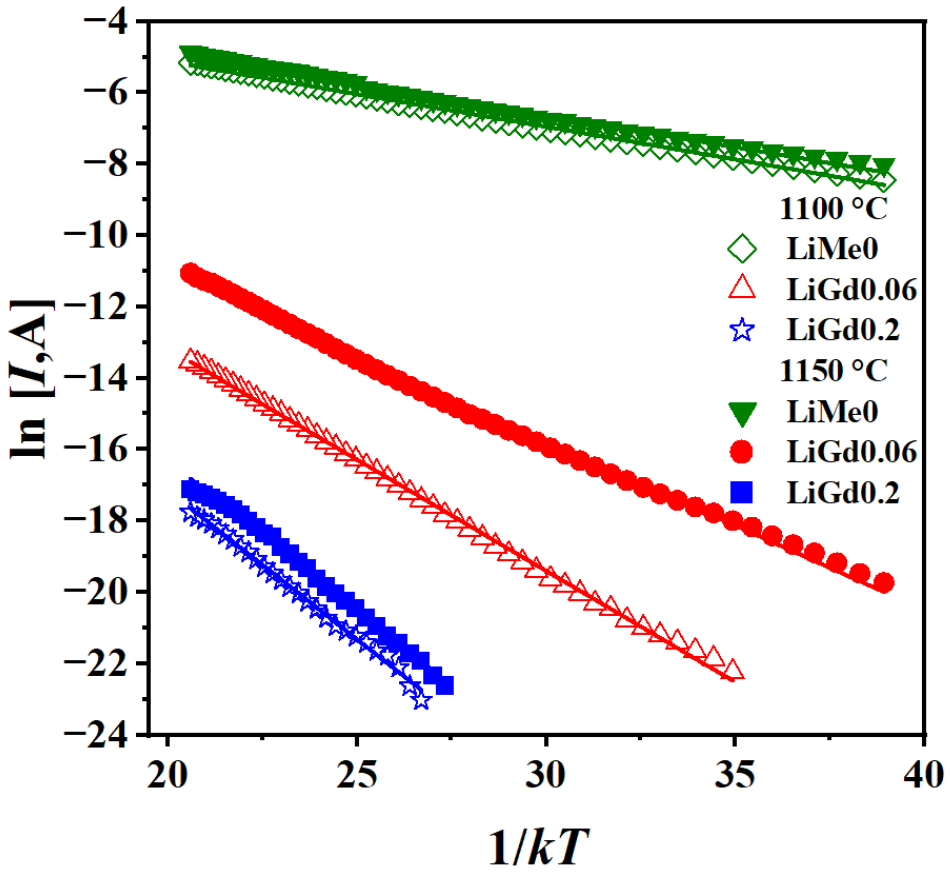


Рисунок 5.9– Температурные зависимости тока объемной проводимости образцов LiMe0, LiGd0.06, LiGd0.2

Известно, что после спекания ферриты могут иметь неравномерное распределение электрического сопротивления по глубине, например за счет окислительно-восстановительных процессов, происходящих на этапе высокотемпературного спекания и охлаждения образцов. Вследствие этого, температурные зависимости тока объемной проводимости были получены на различной глубине для каждого образца.

На рисунке 5.10 показаны данные по распределению удельного электрического сопротивления по глубине образцов. В приповерхностных слоях (порядка 50 мкм) у образцов LiMe0, спеченных при обоих температурах, электрическое сопротивление намного выше, чем в объеме образца. Ранее было показано в работах [164], что во время высокотемпературного спекания происходят процессы частичного улетучивания лития и кислорода (восстановительная реакция) из ферритов, приводящие к нарушению стехиометрического состава и увеличению концентрации ионов Fe^{2+}, участвующих в прыжковом переносе электронов между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+}. Данный процесс происходит уже при температурах выше 1000 °C и перекрывается с температурным интервалом спекания, необходимым для получения плотной структуры. Поэтому литиевые ферриты по глубине имеют низкое электросопротивление. Однако, во время охлаждения происходит обратный процесс диффузионного проникновения кислорода из атмосферы в образцы, создавая приповерхностные окислительные слои с неравномерным распределением ρ. В заводских условиях такие неравномерные слои, как правило, удаляются на этапе шлифования и полирования образцов.

В отличие от образцов LiMe0, композиционные ферритовые образцы с РЗЭ имеют более равномерное распределение ρ по глубине, что связано с высокой термической стабильностью данных материалов при высокотемпературном спекании, позволяющим сохранить их стехиометрический состав. Данный вывод подтвержден измерениями температуры Кюри, результаты которых представлены и обсуждены выше.

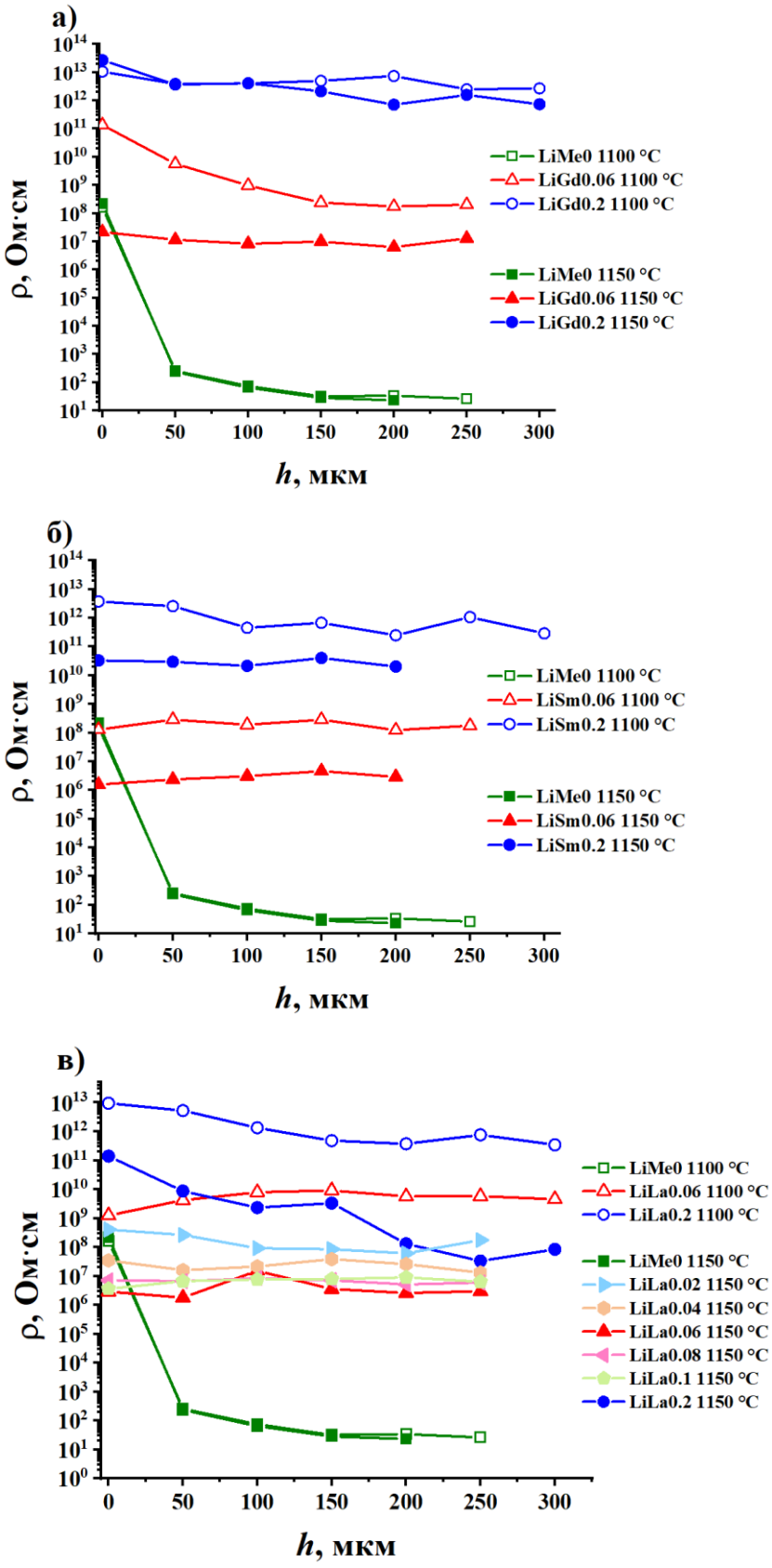


Рисунок 5.10 – Распределения удельного объемного электрического сопротивления по глубине образцов, модифицированных гадолинием(а), самарием(б) и лантаном (в)

Рассмотрим более подробно данные по удельному электрическому сопротивлению, полученному при комнатной температуре на той глубине, при которой ρ стабилизируется, например, на глубине 250 мкм. Сравнительный график значений ρ для всех образцов представлен на рисунке 5.11.

Для образца LiMe0, не содержащего редкоземельных элементов, ρ при комнатной температуре составляет около 80 Ом·см независимо от температуры спекания (1100 или 1150 °С). Столь низкое значение сопротивления характерно для плотно спеченной керамики литиевого феррита состава $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$. Очень близкие значения ρ были получены для литиевого феррита, изготовленного золь-гель методом (100 Ом·см), результаты исследований для которого представлены в работе [180].

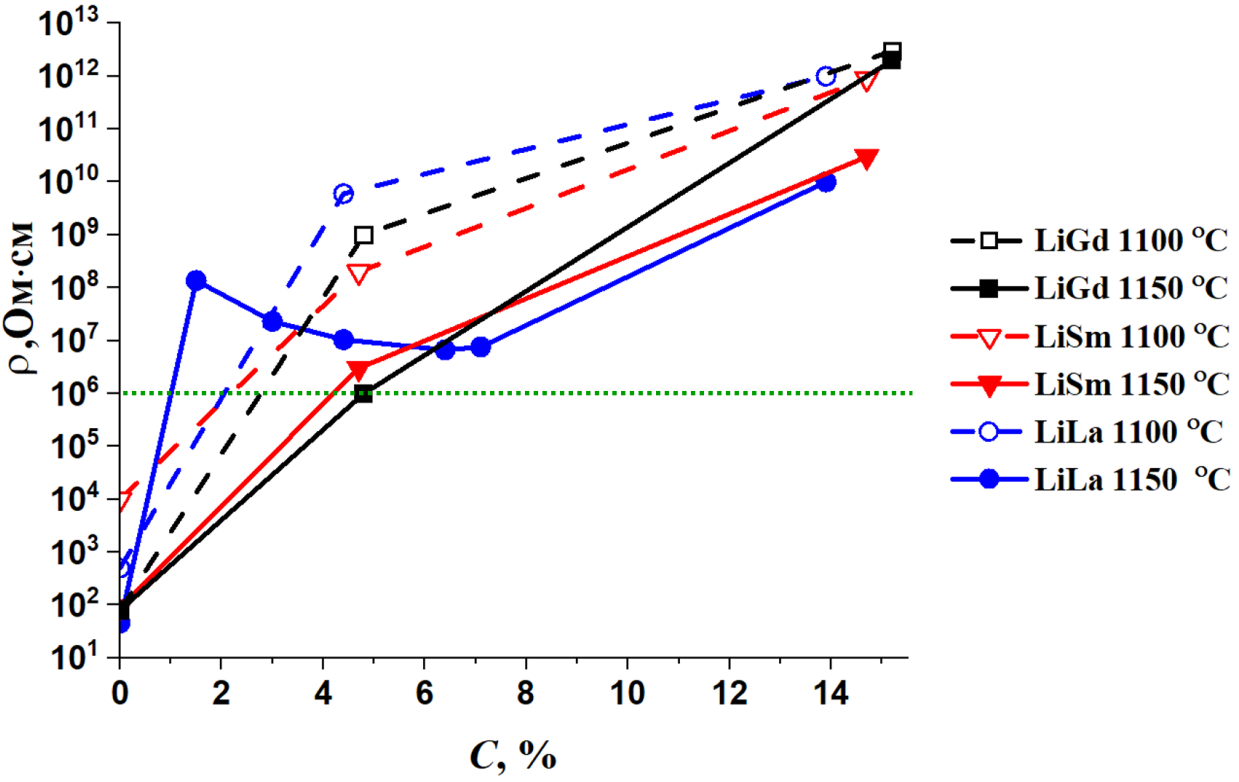


Рисунок 5.11 – Сравнительная зависимость удельного электрического сопротивления образцов от концентрации вводимых РЗЭ-реагентов ($La(OH)_3$, Gd_2O_3, Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$)

Известно, что механизм электропроводности литиевых ферритов в температурном интервале 20–300 °С определяется электронным переносом (*n*–тип проводимости) между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+}, расположенными в эквивалентных кристаллографических позициях. Согласно модели Купса, поликристаллический феррит можно представить как систему проводящих зерен с низким сопротивлением, разделенных тонкими диэлектрическими прослойками (границами зерен) с высоким сопротивлением. При этом общая проводимость материала зависит как от проводимости внутри зерен, определяемой концентрацией ионов Fe^{2+}, так и от состояния межзеренных границ. Следовательно, микроструктура ферритов, определяемая условиями спекания, также играет значительную роль в формировании электропроводности. Как видно из рисунка 4.9, спеченные образцы LiMe0 имеют плотноупакованные зерна и узкие границы зерен. В результате проводимость таких образцов высокая и в значительной степени определяется проводимостью в зернах, на что указывает низкое значение E_A.

Анализ экспериментальных данных выявил существенное влияние как концентрации редкоземельных элементов, так и температуры спекания на удельное электрическое сопротивление композиционной керамики. Введение редкоземельных элементов при получении литиевого феррита привело к резкому увеличению (10^6 Ом·см и выше) электрического сопротивления образцов, что связано с образованием в них вторичных фаз. Причем ρ увеличивается с увеличением концентрации вводимых РЗЭ-реагентов. Таким образом механизм проводимости в композиционных структурах $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$ носит более сложный характер, зависящий как от наличия вторичных фаз, так и от плотности и пористости образцов.

Вклад в увеличение сопротивления вносит сохранение стехиометрического состава литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ по кислороду при высокотемпературном спекании в присутствии РЗЭ. Как было показано выше,

методами термомагнитометрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, спеченные образцы с РЗЭ характеризуются более высокой температурой Кюри (628–632 °C) и большей энтальпией фазового перехода α→β в фазе $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ по сравнению с незамещенным литиевым ферритом, что свидетельствует о лучшей упорядоченности структуры и меньшем отклонении от стехиометрии. Это приводит к уменьшению концентрации ионов Fe^{2+} в кристаллической решетке феррита, которые являются основными носителями заряда при прыжковом механизме проводимости. Однако, как показано ранее в работе [147], плотно спечённый литиевый феррит однофазного и стехиометрического состава, что достигалось введением легкоплавкой добавки (Bi_2O_3) перед спеканием, характеризуется электросопротивлением порядка $3 \cdot 10^2$ Ом·см, что ненамного превышает полученный в данной работе показатель ρ для однофазного $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Такие вторичные фазы, как ортоферрит $LaFeO_3$ и $SmFeO_3$ обладают перовскитоподобной структурой и характеризуются преимущественно *p*–типом проводимости с удельным сопротивлением до 10^5 Ом·см при комнатной температуре, что значительно превышает сопротивление литиевого феррита. Как показано в предыдущей главе, вторичные фазы располагаются преимущественно вдоль границ зерен литиевого феррита. Таким образом, их наличие создает дополнительные барьеры для протекания тока через материал. Предположим, что в композиционной структуре образуются *n*–*p* гетеропереходы на границах раздела между литиевым ферритом (*n*–тип проводимости) и перовскитными фазами (*p*–тип проводимости). В области таких переходов возникают обедненные носителями заряда слои шириной в несколько нанометров, которые создают потенциальные барьеры для электронов проводимости, на что указывают высокие значения E_A для таких образцов. При этом площадь *n*–*p* переходов зависит от морфологии и размера частиц вторичной фазы, что объясняет

наблюдаемые небольшие различия в сопротивлении образцов с различной морфологией $LaFeO_3$ (образцы LiLa0.2 и LiLa0.2_T).

Известно, что вторичная фаза $Gd_3Fe_5O_{12}$ может обладать как электронной, так и ионной проводимостью. Удельное электрическое сопротивление ферритов-гранатов при комнатной температуре высокое и варьируется в пределах 10^8–10^{13} Ом·см, что значительно превышает сопротивление литиевого феррита. Таким образом, логично предположить, что наличие $Gd_3Fe_5O_{12}$ в композиционном феррите также может привести к увеличению ρ образцов.

При этом, в композитных образцах ρ также зависит от температуры спекания, которая влияет на плотность и пористость образцов. Более высокие значения удельного электрического сопротивления образцов одного и того же состава, спеченных при 1100 °C, обусловлены прежде всего их высокой пористостью. Композиционные образцы, спеченные при этой температуре, характеризуются пористостью 15,8–29,8% для $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$ состава, 16,0–18,0% для $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$ состава и аналогичными значениями для $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$ состава. Высокая пористость существенно повышает общее электросопротивление материала.

Однако, несмотря на высокие значения удельного сопротивления, образцы, спеченные при 1100 °C, обладают существенными недостатками, ограничивающих возможности их практического применения. Во-первых, высокая пористость приводит к снижению механической прочности материала. Во-вторых, пористая структура способствует ухудшению магнитных характеристик. В связи с этим, для получения более плотных образцов с улучшенными механическими и магнитными характеристиками температура спекания была повышена до 1150 °C. Повышение температуры спекания привело к снижению удельного электрического сопротивления образцов, что связано с уменьшением их пористости и улучшением контактов

между зернами. При этом значения ρ все равно остались высокими даже при малых добавках РЗЭ-реагента.

Например, при повышении температуры спекания с 1100 до 1150 °C удельное электрическое сопротивление образца LiGd0.06 с малым содержанием РЗЭ-реагента снижается на три порядка с $1 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^6$ Ом·см. Такое существенное изменение сопротивления обусловлено значительным улучшением структурных характеристик образца: плотность увеличивается с 3,90 до 4,25 г/см^3, а пористость снижается с 15,8 до 6,2%. Подобная картина наблюдается для остальных композиционных образцов, показывающая уменьшение ρ на 2–3 порядка при увеличении температуры спекания, за исключением образцов с высоким содержанием гадолиния (LiGd0.2), которые характеризуются высокой пористостью при обеих температурах спекания (~29%), и вследствие этого имеют высокое сопротивление, достигающее 10^{12} Ом·см.

Для образцов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, спеченных при 1150 °C, установлено, что введение даже малых концентраций гидроксида лантана в реакционную смесь приводит к резкому увеличению сопротивления полученных из нее образцов. Для образца LiLa0.02 (введение $La(OH)_3$ до 1,5 вес.%) ρ возрастает на семь порядков по сравнению с однофазным LiMe0. При дальнейшем увеличении концентрации вводимых РЗЭ-реагентов до 3,0–7,1 вес.% (образцы LiLa0.04–LiLa0.1) наблюдается некоторое снижение сопротивления до 10^7 Ом·см вследствие различной зернистости данных образцов. При максимальной концентрации РЗЭ-реагента (образец LiLa0.2) ρ резко возрастает и составляет $1 \cdot 10^{10}$ Ом·см.

На основе полученных результатов установлено, что наблюдаемое резкое увеличение удельного электрического сопротивления композиционных ферритов, содержащих вторичные фазы на основе РЗЭ, обусловлено комплексом взаимосвязанных факторов. Первостепенную роль играет формирование вторичных фаз, участвующих в механизме проводимости

ферритов. Кроме того, немаловажное значение имеет формирование мелкозернистой структуры с развитой системой границ. Уменьшение среднего размера зерен с 8,9 мкм для однофазного литиевого феррита до 1,6–3,0 мкм для композиционных образцов увеличивает долю межзеренных границ в общем объеме материала, что также способствует повышению общего сопротивления.

Дополнительным фактором, влияющим на электрическое сопротивление, является морфология частиц вторичной фазы. Как было показано методом СЭМ, в образцах, полученных из гидроксида лантана $La(OH)_3$, фаза $LaFeO_3$ имеет как округлые, так и игольчатые зерна, тогда как в образцах из предварительно прокаленного оксида лантана La_2O_3 преобладают полиэдрические зерна. Присутствие игольчатых частиц может создавать более разветвленную сеть барьеров для протекания тока, что объясняет несколько более высокое сопротивление образцов, содержащих такие частицы, по сравнению с образцами без них.

Таким образом, высокое удельное электрическое сопротивление композиционных ферритов, модифицированных редкоземельными элементами, является результатом сложного взаимодействия нескольких механизмов: сохранение стехиометрического состава по кислороду фазы литиевого феррита, уменьшение размера зерен феррита и формирование вторичных фаз с высоким собственным сопротивлением, приводящие к образованию *n–p* гетеропереходов на границах раздела фаз. Оптимальное сочетание этих факторов достигается при малых концентрациях РЗЭ-реагентов (1,5–5,0 вес.%) и температуре спекания 1150 °C, что обеспечивает электрическое сопротивление образцов на уровне 10^6–10^8 Ом·см при сохранении их высокой плотности и высоких магнитных характеристик материала.

5.2.2 Диэлектрические характеристики

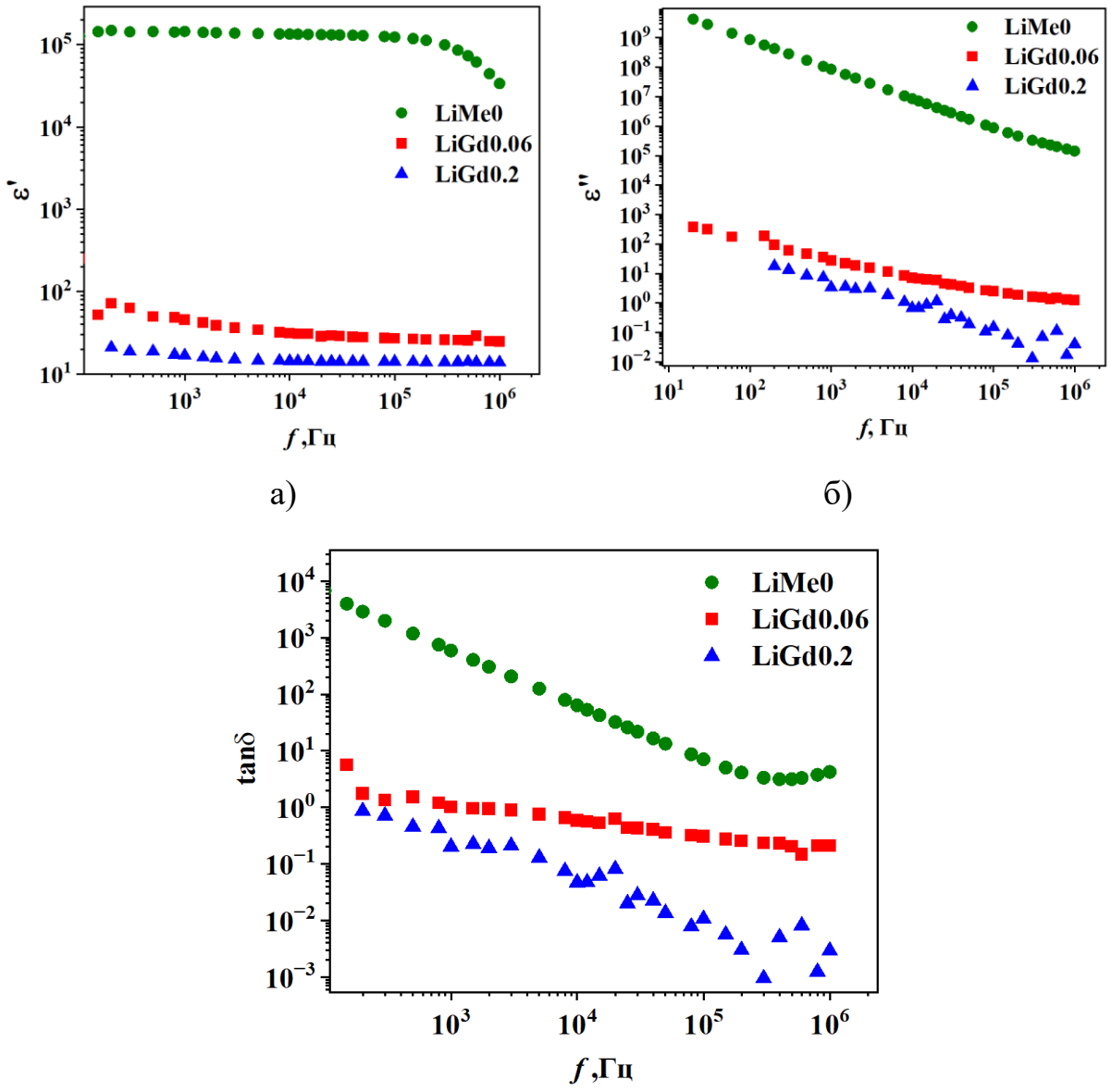
Диэлектрические характеристики ферритовых материалов, включая действительную (ε′) и мнимую (ε″) части комплексной диэлектрической проницаемости, а также тангенс угла диэлектрических потерь (tanδ=ε″/ε′), являются критически важными параметрами, определяющими эффективность применения ферритов в высокочастотных устройствах. Низкие диэлектрические потери в широком частотном диапазоне являются условием для практического использования ферритов в циркуляторах, изоляторах, фазовращателях и других микроволновых устройствах.

Исследование частотных зависимостей диэлектрической проницаемости проводилось в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц при комнатной температуре для образцов, спеченных при температуре 1150 °C.

Анализ экспериментальных данных (рис. 5.12 и 5.13) показал, что действительная часть диэлектрической проницаемости ε′ для всех исследованных образцов демонстрирует слабую дисперсию в изученном частотном диапазоне. Для однофазного литиевого феррита (образец LiMe0) значение ε′ составляет порядка 10^5 при низких частотах и медленно уменьшается с ростом частоты до 10^5 Гц, затем резко уменьшается при дальнейшем увеличении частоты, что характерно для релаксационных процессов поляризации. В то время как ε″ и tanδ значительно уменьшаются с увеличением частоты.

Известно, что в поликристаллических ферритах доминирующим механизмом поляризации в низкочастотной области является релаксационная поляризация, связанная с наличием ионов различной валентности (Fe^{2+} и Fe^{3+}). При приложении внешнего электрического поля процесс перехода электронов $Fe^{3+}+\bar{e}\rightarrow Fe^{2+}$ вызывает поляризацию релаксаторов в виде пар ионов с противоположным зарядом (то есть поляризацию пространственного заряда) [181]. Чем больше ионных вакансий и слабосвязанных электронов в феррите,

тем больше образуется электрических диполей и, следовательно, тем выше диэлектрическая постоянная феррита.



а) б)

в)

Рисунок 5.12 – Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости, а также тангенса угла диэлектрических потерь (в) для образцов, модифицированных гадолинием и спеченных при 1150 °С

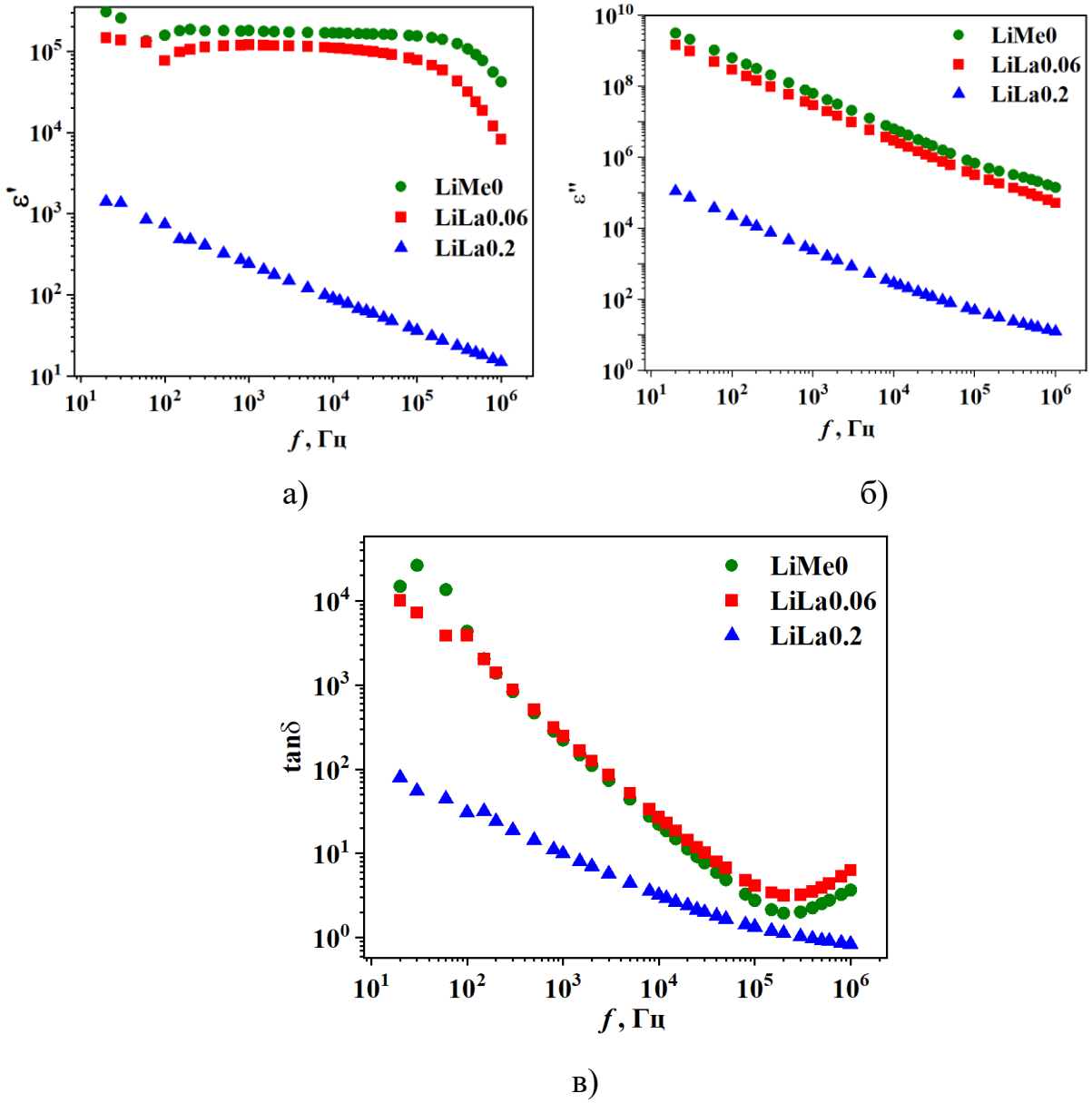


Рисунок 5.13 – Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости, а также тангенса угла диэлектрических потерь (в) для образцов, модифицированных лантаном и спеченных при 1150 °С

Таким образом, присутствие ионов Fe^{2+} в ферритах всегда способствует высокой диэлектрической проницаемости, поскольку ион Fe^{2+}, с дополнительным электроном, нарушающим симметрию электронного облака заряда, характеризуется большей поляризацией, чем ион Fe^{3+} со стабильной конфигурацией *d*-оболочки со сферической симметрией электронного облака

заряда. Это объясняет высокое значение ε′ в литиевом феррите, характеризующимся высокой электрической проводимостью вследствие высокого содержания двухвалентного железа. При этом на релаксационную поляризацию влияет неоднородность микроструктуры в виде границ зерен.

Согласно модели Купса, поликристаллический феррит можно представить как систему проводящих зерен, разделенных тонкими диэлектрическими прослойками (границами зерен). При низких частотах свободные заряды успевают перемещаться и накапливаться на границах зерен, создавая поляризацию пространственного заряда. По мере увеличения частоты тестового сигнала электрическое поле меняет свое направление слишком быстро, так, что свободные заряды не успевают накапливаться вблизи границ зерен, уменьшая поляризацию пространственного заряда. В результате ε′ резко падает, как видно на рисунке 5.12 на частотах выше 10^5 Гц.

Высокая диэлектрическая проницаемость нежелательна, поскольку она всегда сопровождается чрезвычайно высоким тангенсом диэлектрических потерь. Несмотря на уменьшение tanδ с частотой, литиевый феррит (образец LiMe0) характеризуется высокими диэлектрическими потерями.

Введение оксида гадолиния приводит к существенному снижению диэлектрической проницаемости композиционного феррита на несколько порядков. На частоте 1 МГц значение ε′ (таблица 5.3) для образцов LiGd0.06 и LiGd0.2 составляет соответственно 25 и 14. Мнимая часть диэлектрической проницаемости ε″, характеризующая потери энергии на переполяризацию, также демонстрирует существенное снижение при введении данного РЗЭ-реагента, что приводит к резкому снижению диэлектрических потерь. Для образца LiGd0.06 значение tanδ на частоте 1 МГц составляет 0,2, что на порядок ниже, чем для однофазного феррита (таблица 5.3). При дальнейшем увеличении содержания РЗЭ-реагента диэлектрические потери снижаются еще больше, достигая значения около 0,003 для образца LiGd0.2.

Таблица 5.3– Диэлектрические характеристики, полученные на частоте 1 МГц

Образец	ε′	ε″	tanδ
LiMe0	$3{,}8\cdot10^{4}$	$1{,}42\cdot10^{5}$	6,349
LiGd0.06	25	1,24	0,208
LiGd0.2	14	0,04	0,003
LiLa0.06	8240	$5{,}23\cdot10^{4}$	3,684
LiLa0.2	15	12,45	0,840

Введение малых добавок РЗЭ-реагента на основе лантана (до 5 вес.%) привело к уменьшению ε′ на один порядок в исследуемой области частот (рис. 5.13) по сравнению с литиевым ферритом. При увеличении содержания РЗЭ-реагента (образец LiLa0.2) ε′ достигает значения 15, что соизмеримо с образцом LiGd0.2. Для образца LiLa0.06 значение tanδ на частоте 1 МГц уменьшается практически в два раза, по сравнению с однофазным литиевым ферритом. При дальнейшем увеличении содержания РЗЭ-реагента диэлектрические потери снижаются еще больше, достигая значения 0,84 для образца LiLa0.2.

Для образцов, модифицированных самарием (LiSm0.06 и LiSm0.2), детальные измерения частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь не проводились. Однако, учитывая сходство механизмов формирования структуры и электрофизических свойств для всех исследованных систем, можно с высокой степенью уверенности ожидать аналогичного поведения диэлектрических характеристик.

Таким образом, снижение диэлектрических потерь при введении редкоземельных элементов напрямую связано с увеличением удельного электрического сопротивления композитов. Как было установлено выше, формирование вторичных фаз, таких как $SmFeO_3$, $LaFeO_3$ и $Gd_3Fe_5O_{12}$, приводит к формированию потенциальных барьеров на границах зерен для носителей заряда, затрудняя процессы обмена электронами между ионами Fe^{2+}

и Fe^{3+}, которые являются основной причиной релаксационной поляризации и диэлектрических потерь в ферритах.

Следует отметить, что на очень высоких частотах диэлектрические свойства определяются преимущественно атомной и электронной поляризацией внутри зерен [182, 183], поэтому ε′ и tanδ в СВЧ диапазоне стабилизируются.

5.3 Технологическая схема получения композиционной ферритовой керамики, модифицированной редкоземельными элементами

По результатам проведенных исследований, представленных в предыдущих разделах, были разработаны технологические режимы изготовления композиционных ферритов на основе литиевого феррита, модифицированного редкоземельными элементами (гадолинием, самарием, лантаном). Технология включает механическую активацию смесей исходных реагентов, твердофазный синтез ферритовых порошков и высокотемпературное спекание ферритовой керамики. Разработанная технологическая схема, включающая стадии синтеза и спекания модифицированных ферритов, представлена на рисунке 5.14.

Анализ данных показывает, что для получения гомогенных двухфазных композитов с контролируемым соотношением α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и вторичной фазы на основе РЗЭ ($Gd_3Fe_5O_{12}$, $SmFeO_3$, $LaFeO_3$) оптимальными являются следующие параметры: концентрация редкоземельных элементов от 1,5 до 5,0 вес.%; температура предварительного синтеза – 900 °C с изотермической выдержкой 240 мин; температура высокотемпературного спекания – 1150 °C с выдержкой 120 мин. Малые добавки РЗЭ-реагентов обеспечивают формирование эффективных диффузионных барьеров на границах зерен, что позволяет сохранить стехиометрический состав основной фазы и стабилизировать температуру Кюри на уровне 628–632 °C. При этом снижение

намагниченности насыщения не превышает 10% относительно однофазного литиевого феррита, а удельное электрическое сопротивление при этом возрастает на 5–7 порядков (до 10^6–10^7 Ом·см), что обеспечивает оптимальный баланс электрических и магнитных свойств.



Рисунок 5.14 – Технологическая схема получения литиевых ферритов, модифицированных РЗЭ

Предлагаемая технологическая схема получения композиционных ферритов с редкоземельными элементами состоит из следующих основных этапов.

1. Подготовка исходных реагентов, включающая сушку порошков Fe_2O_3, Li_2CO_3 и редкоземельных соединений (Gd_2O_3, Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, $La(OH)_3$) в печи при температуре ~200 °C в течение 120 мин, взвешивание необходимого количества каждого компонента согласно заданному процентному соотношению реагентов и их тщательное перемешивание. Концентрация вводимых исходных РЗЭ-реагентов до 5 вес.%.

2. Механическая активация смеси исходных реагентов в шаровой мельнице планетарного типа при скорости вращения стаканов 300 об/мин в течение 15 мин. Данный режим был оптимизирован на основании данных ТГ/ДСК анализа и позволяет ускорить твердофазное взаимодействие исходных порошков без чрезмерного накопления структурных дефектов, которые могут привести к снижению температуры Кюри.

3. Компактирование образцов с помощью гидравлического пресса при давлении ~200 МПа для придания плотности перед синтезом.

4. Предварительный синтез ферритизированных образцов на воздухе при температуре 900 °C с изотермической выдержкой 240 мин. На данной стадии происходит формирование двухфазной структуры, состоящей из основной шпинельной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и вторичных фаз на основе РЗЭ. Для системы с гадолинием на этом этапе образуется ортоферрит $GdFeO_3$, который при последующем высокотемпературном спекании трансформируется в гранат $Gd_3Fe_5O_{12}$. В системах с самарием и лантаном формируются стабильные ортоферриты $SmFeO_3$ и $LaFeO_3$, сохраняющие свою структуру при высокотемпературной обработке.

5. Размол синтезированных порошков и введение пластификатора. Измельчение ферритизированных таблеток для получения однородной фракции и добавление 10%-го водного раствора поливинилового спирта (ПВС) в количестве 12 вес.% от массы исходного порошка. ПВС обеспечивает необходимую пластичность и прочность образцов после прессования, предотвращая их разрушение при спекании. При последующем высокотемпературном отжиге ПВС полностью выгорает в интервале 300–

500 °C без образования посторонних примесей в структуре спеченного материала.

6. Компактирование образцов с помощью гидравлического пресса при давлении ~200 МПа для получения плотных пресс-образцов необходимой формы.

7. Высокотемпературное спекание ферритовой керамики на воздухе при температуре 1150 °C с изотермической выдержкой 120 мин. При данном режиме достигается оптимальное сочетание свойств: снижение пористости до 3–6%; увеличение относительной плотности до 90–92%.

8. Контроль фазового состава, микроструктуры и физических свойств полученной керамики.

Одной из особенностей предлагаемой технологии является использование исходных гидроксидов РЗЭ-реагентов вместо оксидов. Это позволяет исключить стадию предварительной прокалки исходных порошков и обеспечить более высокое удельное электрическое сопротивление образцов.

Важным аспектом разработанной технологии является стабилизация температуры Кюри композиционных ферритов на уровне 628–632 °C, что существенно выше, чем у незамещенного литиевого феррита (623–625 °C), спеченного при тех же условиях. Предполагается, что это достигается за счет формирования вторичных фаз на границах зерен, которые создают барьеры, препятствующие улетучиванию лития и кислорода при высокотемпературном спекании и сохраняющие стехиометрический состав основной фазы.

Таким образом, предложенная технологическая схема позволяет получать композиционные ферритовые материалы с заданным комплексом физических свойств: удельное электрическое сопротивление 10^6–10^7 Ом·см, намагниченность насыщения 53–59 Гс·см^3/г, температура Кюри 628–632 °C, тангенс угла диэлектрических потерь 0,21–3,68 при частоте 1 МГц, что делает данные материалы перспективными для применения в СВЧ-технике.

Выводы по главе 5:

1. Исследование магнитных свойств композиционных ферритов показало, что они определяются в основном содержанием ферримагнитной фазы литиевого феррита.

2. Начальная магнитная проницаемость композиционных ферритов демонстрирует сильную структурную чувствительность и зависит не только от концентрации литиевого феррита, но и от размера зёрен, пористости и наличия внутренних напряжений на границах раздела фаз. Для однофазного литиевого феррита начальная магнитная проницаемость составляет 41–42. Введение РЗЭ-реагентов приводит к снижению проницаемости. Для образцов с низкими концентрациями РЗЭ-реагентов проницаемость снижается до 30–41, для образцов с высокими концентрациями до 19–27 в зависимости от типа РЗЭ и температуры спекания. Повышение температуры спекания с 1100 до 1150 °C сопровождается увеличением магнитной проницаемости для всех образцов, что коррелирует со снижением пористости и увеличением размера зёрен основной фазы.

3. Результаты термического анализа показали, что однофазный литиевый феррит характеризуется заниженными значениями температуры Кюри (624,9 и 623,6 °C соответственно при температуре спекания 1100 и 1150 °C), по сравнению с $T_К$ (~ 630 °C) для синтезированных образцов, что указывает на частичное нарушение стехиометрического состава в шпинельной решетке α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ во время спекания. Вывод был подтвержден данными калориметрических измерений.

4. Для всех образцов с РЗЭ значение температуры Кюри высокое и варьировалось в пределах 628–632 °C, что соответствует стехиометрическому составу литиевого феррита в составе композитов. Увеличение концентрации РЗЭ-реагента не оказало существенного влияния на изменение данного параметра. Таким образом наличие вторичной фазы препятствует нарушению стехиометрического состава литиевого феррита во время спекания, вследствие

формирования диффузионных барьеров на границах раздела фаз, препятствующих выходу летучих компонентов (лития, кислорода) из объёма феррита.

5. Все образцы характеризуются узкой петлей гистерезиса с малой коэрцитивной силой, что подтверждает магнитомягкое ферримагнитное поведение образцов.

6. Установлено, что удельная намагниченность насыщения определяется преимущественно массовой долей ферримагнитной шпинельной фазы α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в композите. Для однофазного литиевого феррита M_S составляет 55 и 59 Гс·см^3/г для образцов, полученных соответственно при температуре спекания 1100 и 1150 °C. Незначительное снижение M_S (на 2–7%) наблюдается для образцов, содержащих малые концентрации РЗЭ-реагента. При больших концентрациях вводимых РЗЭ-реагентов M_S резко падает (на 15–30% в зависимости от типа РЗЭ) из-за роста содержания вторичных фаз, являющихся слабыми антиферромагнетиками (в случае $LaFeO_3$ и $SmFeO_3$) или слабыми ферримагнетиками ($Gd_3Fe_5O_{12}$).

7. Значения M_R/M_S для всех образцов варьируются в пределах 0,016–0,077, что указывает на многодоменную структуру, типичную для магнитомягких материалов, которые легко намагничиваются и размагничиваются.

8. Коэрцитивная сила всех исследованных композиционных ферритов возрастает с увеличением концентрации РЗЭ-реагента, что обусловлено уменьшением среднего размера зёрен основной фазы и формированием центров закрепления доменных стенок на границах раздела фаз. Повышение температуры спекания приводит к снижению коэрцитивной силы для всех образцов, что связано с увеличением размера зёрен и снижением пористости.

9. Однофазный литиевый феррит после спекания характеризуется неравномерным распределением (порядка 250 мкм) электрической

проводимости по глубине вследствие окислительно-восстановительных процессов, происходящих во время спекания. Удельное электрическое сопротивление такого образца (на глубине 250 мкм и более) при комнатной температуре составляет около 80 Ом·см, независимо от температуры спекания (1100 или 1150 °С). Столь низкое значение сопротивления определяется наличием ионов Fe^{2+} высокой концентрации, слабосвязанные электроны которых участвуют в прыжковом механизме проводимости, и характерно для плотно спеченной керамики литиевого феррита с большим размером зерна.

10. Введение редкоземельных элементов при получении литиевого феррита привело к резкому увеличению на 5–11 порядков электрического сопротивления образцов. Причем ρ увеличивается с увеличением концентрации вводимых РЗЭ-реагентов. Высокое электрическое сопротивление композиционных структур $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$LaFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$SmFeO_3$, $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$Gd_3Fe_5O_{12}$ связано с формированием *n*–*p* гетеропереходов на границах раздела фаз, с сохранением стехиометрического состава по кислороду фазы литиевого феррита, а также с уменьшением размера зерен феррита. Повышение температуры спекания с 1100 до 1150 °С приводит к снижению ρ на 2–3 порядка (не ниже 10^6 Ом·см) для образцов с низкими концентрациями РЗЭ-реагента, что связано с уменьшением их пористости.

11. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь композиционных ферритов демонстрируют существенное снижение при введении РЗЭ-реагентов. Снижение диэлектрических потерь напрямую связано с увеличением удельного электрического сопротивления образцов.

12. Разработана технологическая схема, позволяющая получать композиционные ферритовые материалы с заданным комплексом физических свойств.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что механическое измельчение порошковых смесей Fe_2O_3–Li_2CO_3–Me_2O_3/$Me(OH)_3$ ($Me=Gd^{3+}$, Sm^{3+}, La^{3+}) в шаровой мельнице вибрационно-планетарного типа при 300-1500 об/мин оказывает существенное влияние на кинетику твердофазных взаимодействий, повышая реакционную активность исходных порошков и снижая температуру их взаимодействия тем сильнее, чем выше скорость вращения стаканов мельницы. Однако чрезмерная интенсивность измельчения приводит к накоплению дефектов и частичному формированию разупорядоченной β–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ фазы.

2. Установлено, что введение РЗЭ-реагентов (Gd_2O_3, Sm_2O_3/$Sm(OH)_3$, $La(OH)_3$, La_2O_3) при получении литиевого феррита твердофазным синтезом при 900 °С из порошков Fe_2O_3–Li_2CO_3 приводит к формированию двухфазной композиционной структуры, состоящей из незамещенного литиевого феррита α–$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и вторичной ортоферритовой фазы $MeFeO_3$ (где $Me=Gd^{3+}$, Sm^{3+}, La^{3+}) со структурой перовскита, концентрация которой увеличивается с увеличением содержания вводимых РЗЭ-реагентов. При последующем высокотемпературном спекании при 1100–1150 °С композиционные ферриты сохраняют свою двухфазную структуру, за исключением образцов состава $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$–$GdFeO_3$, где происходит трансформация вторичной ортоферритовой фазы $GdFeO_3$ в фазу $Gd_3Fe_5O_{12}$ с кубической структурой граната за счет твердофазных взаимодействий синтезированных фаз с остатками Gd_2O_3. Концентрационное соотношение фаз в композиционных образцах определяется исходным содержанием РЗЭ-реагентов и практически не изменяется при повышении температуры спекания, что подтверждает термодинамическую стабильность данных фазовых составов.

3. Исследование процессов спекания выявило существенное влияние типа, концентрации РЗЭ-реагентов и температуры спекания на кинетику

уплотнения композиционной керамики, заключающееся в замедлении скорости усадки с увеличением содержания РЗЭ-реагента на неизотермической стадии нагрева и интенсификации уплотнения образцов при увеличении температуры спекания на изотермической стадии. Композиционные образцы, полученные при 1100 °С, характеризуются высокой пористостью и низкой плотностью. Повышение температуры спекания до 1150 °С обеспечивает формирование мелкозернистой и плотной структуры. Конечная усадка образцов, содержащих малые концентрации вторичной фазы, близка к однофазному литиевому ферриту.

4. Магнитные свойства композиционных ферритов определяются в основном содержанием ферримагнитной фазы литиевого феррита. Начальная магнитная проницаемость и намагниченность насыщения уменьшаются, а коэрцитивная сила увеличивается с увеличением концентрации вторичной фазы, однако степень этих изменений не столь существенна при малых концентрациях вводимых РЗЭ-реагентов. При этом температура Кюри композиционных образцов высокая и определяется формированием незамещенной упорядоченной фазы литиевого феррита.

5. Введение РЗЭ-реагентов приводит к существенному увеличению удельного электрического сопротивления до 10^6–10^{12} Ом·см композиционных ферритов по сравнению с однофазным литиевым ферритом (~80 Ом·см), и, как следствие, к снижению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. При этом более высокие значения электросопротивления имеют образцы, изготовленные с использованием гидроксильных РЗЭ-реагентов, приводящих к формированию при спекании стержнеобразных зерен, влияющих на механизм электропереноса.

6. Разработана технологическая схема получения композиционных ферритов с малыми добавками РЗЭ-реагентов, обеспечивающая наилучший баланс структурных и электромагнитных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Внедрение РЗЭ открывает принципиально новые возможности для целевого применения модифицированных ферритовых материалов. Благодаря способности редкоземельных ионов стабилизировать кристаллическую решётку, подавлять прыжковую проводимость и формировать изолирующие межзеренные прослойки, становится возможным создание ферритов с улучшенной термостабильностью, повышенным электрическим сопротивлением и контролируемой микроструктурой. Такие материалы перспективны для использования в новом поколении СВЧ-устройств, включая циркуляторы и изоляторы, миниатюрные фазовращатели для бортовых и наземных радарных систем, а также функциональные компоненты гибридных СВЧ-подложек, предназначенных для телекоммуникационной инфраструктуры следующего поколения. При этом выбор конкретного РЗЭ и его концентрации позволяет гибко настраивать совокупность магнитных, электрических и структурных характеристик под требования конкретного приложения.

Таким образом, модификация литиевого феррита РЗЭ не является абстрактной научной задачей, а представляет собой технологическую стратегию, направленную на создание нового поколения функциональных материалов для передовых отраслей от оборонной промышленности до телекоммуникаций следующего поколения. В условиях глобальных ограничений на импорт высокотехнологичной продукции эта задача приобретает особую значимость для обеспечения технологической независимости в области радиоэлектроники.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

ПВС – поливиниловый спирт

РФА – рентгенофазовый анализ

РЗЭ – редкоземельный элемент

СВЧ – сверхвысокочастотный

СВС– Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГ – термогравиметрия

a – параметр решетки

D – средний размер зерна

H_C – коэрцитивная сила

C– содержание исходного РЗЭ-реагента

Ме – металл

M_R – остаточная намагниченность

M_S – удельная намагниченность насыщения

Q – пористость

T_K – температура Кюри

ε' – действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости

ε'' – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости

μ_0 – начальная магнитная проницаемость

ρ – удельное электрическое сопротивление

$\rho_к$– экспериментальная плотность образцов

$\rho_{отн}$ – относительная плотность

$\tan\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь

$\Delta d/d$ – величина внутренних упругих микронапряжений

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка. — М. : Мир, 1976. — Т. 1. — 353 с.

2. Левин, Б. Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. — М. : Металлургия, 1979. — 471 с.

3. Бляссе, Ж. Кристаллохимия феррошпинелей / Ж. Бляссе. — М. : Металлургия, 1968. — 184 с.

4. Гортер, Е. В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферромагнитных окислов / Е. В. Гортер // Успехи физических наук. — 1955. — Т. 57, № 2. — С. 279–346.

5. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. — М. : Изд-во иностранной литературы, 1962. — 504 с.

6. Marin, S. J. Structures and Crystal Chemistry of ordered Spinels: $LiFe_5O_8$, $LiZnNbO_4$, and Zn_2TiO_4 / S. J. Marin, M. O'Keeffe, D. E. Partin // Solid State Chemistry. — 1994. — Vol. 113. — P. 413–419.

7. Ситидзе, Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато. — М. : Мир, 1964. — 408 с.

8. Жураковский, Е. А. Электронные состояния в ферримагнетиках / Е. А. Жураковский, П. П. Киричок. — Киев : Наукова думка, 1985. — 325 с.

9. Летюк, Л. М. Химия и технология ферритов / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев. — Л. : Химия, 1983. — 256 с.

10. Chireh, M. Effect of calcination temperature on the physical properties of $LiFe_5O_8$ nanostructures / M. Chireh, M. Naseri // Advanced Powder Technology. — 2019. — Vol. 30, Iss. 5. — P. 952–960. — URL: https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.02.009.

11. Мержанов, А. Г. Процессы горения и синтез материалов / под ред. В. Т. Телепы, А. В. Хачояна. — Черноголовка : ИСМАН, 1998. — 511 с.

12. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. — М. : Бином, 1999. — 175 с.

13. Kumbhar, R. N. Influence of rare earth ions (Sm^{3+}, Dy^{3+}) substitution on magnetic and microwave performance of magnesium ferrite / R. N. Kumbhar, T. J. Shinde, S. A. Kamble, V. L. Mathe, J. S. Ghodake // Physica B: Condensed Matter. — 2021. — Vol. 619. — Art. 413161. — URL: https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413161.

14. Agrafiotis, C. C. Self-propagating high-temperature synthesis of MnZn-ferrites for inductor applications / C. C. Agrafiotis, V. T. Zaspalis // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2004. — Vol. 283, Iss. 2–3. — P. 364–374. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.06.054.

15. Yang, Q. Magnetic properties of lithium zinc ferrites synthesized by microwave sintered method / Q. Yang, H. Zhang, Q. Wen, Y. Liu, X. Yang // AIP Advances. — 2016. — Vol. 6. — Art. 055936.

16. Kumar, P. High DC resistivity in microwave sintered $Li_{0.49}Zn_{0.02}Mn_{0.06}Fe_{2.4}3O_4$ ferrites / P. Kumar, J. K. Juneja, C. Prakash, S. Singh, R. K. Shukla, K. K. Raina // Ceramics International. — 2014. — Vol. 40. — P. 2501–2504.

17. Haddadi, M. Structural and magnetic properties of mechanochemically prepared Li ferrite nanoparticles / M. Haddadi, M. Mozaffari, J. Amighian // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017. — Vol. 22, № 2. — P. 169–174. — URL: https://doi.org/10.4283/JMAG.2017.22.2.169.

18. Зырянов, В. В. Механохимический синтез сложных оксидов / В. В. Зырянов // Успехи химии. — 2008. — Т. 77, № 2. — С. 107–136.

19. Hessien, M. M. Synthesis and characterization of lithium ferrite by oxalate precursor route / M. M. Hessien // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2008. — Vol. 320. — P. 2800–2807.

20. Phor, L. Structural, magnetic and dielectric properties of lanthanum substituted $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ / L. Phor, V. Kumar // Ceramics International. — 2019.

— Vol. 45, Iss. 17, Part B. — P. 22972–22980. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.341.

21. Amiri, S. Magnetic and structural properties of RE doped Co ferrite (RE = Nd, Eu, and Gd) nano-particles synthesized by co-precipitation / S. Amiri, H. Shokrollahi // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2013. — Vol. 345. — P. 18–23. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.030.

22. Phor, L. Structural, thermomagnetic, and dielectric properties of $Mn_{0.5}Zn_{0.5}GdxFe_{2-x}O_4$ (x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, and 0.1) / L. Phor, V. Kumar // Journal of Advanced Ceramics. — 2020. — Vol. 9. — P. 243–254. — URL: https://doi.org/10.1007/s40145-020-0364-y.

23. Tabuchi, M. Magnetic properties of metastable lithium iron oxides obtained by solvothermal/hydrothermal reaction / M. Tabuchi [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1998. — Vol. 141, № 2. — P. 554–561. — URL: https://doi.org/10.1006/JSSC.1998.8018.

24. Hamza, M. Detailed analysis of lanthanum impact on structural, morphological and magnetic properties of manganese spinel ferrites ($MnLa_xFe_{2-x}O_4$ x = (0.0, 0.1, 0.2) synthesized through hydrothermal technique / M. Hamza, A. ur Rehman, I. Ali, M. Asif, M. Ahmad // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2022. — Vol. 564, Part 1. — Art. 169852. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169852.

25. Dar, M. A. Influence of synthesis approach on structural and magnetic properties of lithium ferrite nanoparticles / M. A. Dar, J. Shah, W. A. Siddiqui, R. K. Kotnala // Journal of Alloys and Compounds. — 2012. — Vol. 523. — P. 36–42. — URL: https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2012.01.083.

26. Gilani, Z. A. Impacts of neodymium on structural, spectral and dielectric properties of $LiNi_{0.5}Fe_2O_4$ nanocrystalline ferrites fabricated via micro-emulsion technique / Z. A. Gilani, M. F. Warsi, M. A. Khan, I. Shakir, M. Shahid, M. N. Anjum // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2015. — Vol. 73. — P. 169–174. — URL: https://doi.org/10.1016/J.PHYSE.2015.06.001.

27. Singhal, S. Cation Distribution in Lithium Ferrite ($LiFe_5O_8$) Prepared via Aerosol Route / S. Singhal, K. Chandra // Journal of Electromagnetic Analysis and Applications. — 2010. — Vol. 2. — P. 51–55.

28. Poudel, T. P. The effect of gadolinium substitution in inverse spinel nickel ferrite: Structural, Magnetic, and Mössbauer study / T. P. Poudel, B. K. Rai, S. Yoon, D. Guragain, D. Neupane, S. R. Mishra // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 802. — P. 609–619. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.201.

29. Sandeep, A. Synthesis, structural, magnetic and optical studies of Eu doped Ni–Zn nano ferrites / A. Sandeep, G. Ganesh, S. Swathi [et al.] // Ceramics International. — 2022. — Vol. 48, Iss. 19, Part B. — P. 29493–29501. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.071.

30. Arshad, M. Physical properties of La^{3+} ion doped NiZn based spinel ferrite nanomaterials for technological applications / M. Arshad, M. Khalid, M. Younas [et al.] // Materials Characterization. — 2024. — Vol. 215. — Art. 114210. — URL: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.114210.

31. Guo, H.-S. Enhanced of the resonant frequency of NiZnCo ferrites induced by substitution of Fe ions with Gd ions / H.-S. Guo, L.-Z. Li, X.-H. Wu [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2021. — Vol. 538. — Art. 168249. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168249.

32. Peymani-Motlagh, S. M. Effect of Gd^{3+}-, Pr^{3+}- or Sm^{3+}-substituted cobalt–zinc ferrite on photodegradation of methyl orange and cytotoxicity tests / S. M. Peymani-Motlagh, N. Moeinian, M. Rostami [et al.] // Journal of Rare Earths. — 2019. — Vol. 37, Iss. 12. — P. 1288–1295. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.010.

33. Gabal, M. A. On the structural and magnetic properties of La-substituted NiCuZn ferrites prepared using egg-white / M. A. Gabal, A. M. Asiri, Y. M. AlAngari // Ceramics International. — 2011. — Vol. 37, Iss. 7. — P. 2625–2630. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.007.

34. Ahmad, M. Lithium ferrite ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$): synthesis, structural, morphological and magnetic evaluation for storage devices / M. Ahmad, M. Shahid, Y. M. Alanazi [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. — 2022. — Vol. 18. — P. 3386–3395. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.113.

35. Verma, V. Comparative study of structural and magnetic properties of nano-crystalline $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ prepared by various methods / V. Verma, V. Pandey, S. Singh, R. P. Aloysius, S. Annapoorni, R. K. Kotanala // Physica B: Condensed Matter. — 2009. — Vol. 404, Iss. 16. — P. 2309–2314. — URL: https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.04.034.

36. El-Shobaky, G. A. Solid-solid interactions between ferric oxide and lithium carbonate and the thermal stability of the lithium ferrites produced / G. A. El-Shobaky, A. A. Ibrahim // Thermochimica Acta. — 1987. — Vol. 118. — P. 151–158. — URL: https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)80079-5.

37. Abu-Elsaad, N. I. The effect of zinc substitution and heat treatment on microstructural and magnetic properties of Li ferrite nanoparticles / N. I. Abu-Elsaad, S. A. Mazen, H. M. Salem // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 835. — Art. 155227. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155227.

38. Rezlescu, N. Lithium ferrite for gas sensing applications / N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P. D. Popa // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2008. — Vol. 133, Iss. 2. — P. 420–425. — URL: https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.02.047.

39. Abdel Maksoud, M. I. A. La^{3+} doped $LiCo_{0.25}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ spinel ferrite nanocrystals: Insights on structural, optical and magnetic properties / M. I. A. Abdel Maksoud, A. El-Ghandour, A. H. Ashour [et al.] // Journal of Rare Earths. — 2021. — Vol. 39, Iss. 1. — P. 75–82. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.12.017.

40. Venkatesh, N. FTIR, Optical, Electrical and Magnetic Properties of Sm^{3+} Doped Mg Nano Ferrites / N. Venkatesh, N. H. Kumar, S. Goud [et al.] // Biointerface Research in Applied Chemistry. — 2021. — Vol. 11, Iss. 6. — P. 15037–15050. — URL: https://doi.org/10.33263/BRIAC116.1503715050.

41. Метлин, Ю. Г. Исследование равновесных условий образования железо-литиевой шпинели / Ю. Г. Метлин, Н. Н. Олейников, Ю. Г. Саксонов, Ю. Д. Третьяков, А. П. Ерастова // Журнал физической химии. — 1969. — Т. 43, № 12. — С. 3143–3146.

42. Горбанов, Р. Ф. О взаимной растворимости окислов шпинельного типа в системе Li – Ti – Fe – O / Р. Ф. Горбанов, Г. Н. Орлов, Р. Г. Захаров // Журнал неорганической химии. — 1982. — Т. 27, вып. 11. — С. 2907–2909.

43. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 1. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. — М. : Наука, 1965. — С. 247–250, 428–429, 438.

44. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. — М. : Химия, 1978. — 360 с.

45. Бутягин, П. Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П. Ю. Бутягин // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — С. 1031–1043.

46. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. — 2006. — Т. 75. — С. 203.

47. Kosova, N. V. On mechanochemical preparation of materials with enhanced characteristics for lithium batteries / N. V. Kosova, E. T. Devyatkina // Solid State Ionics. — 2004. — Vol. 172, № 1–4. — P. 181–184.

48. Хеегн, Х. Изменение свойств твердых тел при механической активации и тонком измельчении / Х. Хеегн // Известия СО АН СССР. — 1988. — № 2. — С. 3–9.

49. Berbenni, V. Solid-state formation of lithium ferrites from mechanically activated Li_2CO_3 – Fe_2O_3 mixtures / V. Berbenni, A. Marini, P. Matteazzi, R. Ricceri, N. J. Welham // Journal of the European Ceramic Society. — 2003. — Vol. 23. — P. 527–536.

50. Gee, S. H. Synthesis of nanosized $(Li_{0.5x}Fe_{0.5x}Zn_{1-x})Fe_2O_4$ particles and magnetic properties / S. H. Gee, Y. K. Hong, M. H. Park, D. W. Erickson, P. J. Lamb // Journal of Applied Physics. — 2002. — Vol. 91. — P. 7586–7588.

51. Lysenko, E. N. Microstructure and reactivity of Fe_2O_3-Li_2CO_3-ZnO ferrite system ball-milled in a planetary mill / E. N. Lysenko, E. V. Nikolaev, V. A. Vlasov, A. P. Surzhikov // Thermochimica Acta. — 2018. — Vol. 664. — P. 100–107.

52. Lysenko, E. N. The influence of reagents ball milling on the lithium ferrite formation / E. N. Lysenko, E. V. Nikolaev, A. P. Surzhikov, S. A. Nikolaeva, I. V. Plotnikova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2019. — P. 1–9.

53. Неель, Л. Магнитные свойства ферритов. Ферромагнетизм и антиферромагнетизм / Л. Неель // Антиферромагнетизм. — М. : ИЛ, 1956. — С. 54–58.

54. Baricˇic´, M. Chemical engineering of cationic distribution in spinel ferrite nanoparticles: the effect on the magnetic properties / M. Baricˇic´, P. Maltoni, G. Barucca [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2024. — Vol. 26. — P. 6325–6334. — URL: https://doi.org/10.1039/d3cp06029b.

55. Islam, M. Z. Curie Temperature Variation in Rare Earth Doped Spinel Ferrites: A Review / M. Z. Islam, M. D. Hossain, M. N. Gazi [et al.] // JOM. — 2025. — Vol. 77. — P. 2684–2697. — URL: https://doi.org/10.1007/s11837-024-07117-w.

56. Chen, D. Curie temperature and magnetic properties of aluminum doped barium ferrite particles prepared by ball mill method / D. Chen, I. Harward, J. Baptist, S. Goldman, Z. Celinski // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2015. — Vol. 395. — P. 350–353. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.076.

57. Verma, V. Remarkable influence on the dielectric and magnetic properties of lithium ferrite by Ti and Zn substitution / V. Verma, V. Pandey, V. N. Shukla, S. Annapoorni, R. K. Kotnala // Solid State Communications. — 2009. — Vol. 149. — P. 1726–1730. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.06.010.

58. Martinson, K. D. Pre-ceramic nanostructured LiZnMn–ferrite powders: Synthesis, structure, and electromagnetic properties / K. D. Martinson, A. A. Ivanov,

I. B. Panteleev, V. I. Popkov // Glass and Ceramics. — 2020. — Vol. 77. — P. 215–220. — URL: https://doi.org/10.1007/s10717-020-00274-9.

59. Khot, S. S. Magnetic properties of LiZnCu ferrite synthesized by the microwave sintering method / S. S. Khot, N. S. Shinde, N. Basavaiah, Sh. C. Watawe, M. M. Vaidya // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2015. — Vol. 374. — P. 182–186. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.039.

60. Manzoor, A. Tuning magnetic and high frequency dielectric behavior in Li-Zn ferrites by Ho doping / A. Manzoor, M. A. Khan, M. Y. Khan, N. Akhtar, A. Hussain // Ceramics International. — 2018. — Vol. 44. — P. 6321–6329.

61. Soibam, I. Magnetic and Mössbauer studies of Ni substituted Li–Zn ferrite / I. Soibam, S. Phanjoubam, C. Prakash // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2009. — Vol. 321. — P. 2779–2782.

62. Widatallah, H. M. Defect clusters in titanium-substituted spinel-related lithium ferrite / H. M. Widatallah, E. A. Moore // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2004. — Vol. 65, № 10. — P. 1663–1667.

63. Widatallah, H. M. On the synthesis and cation distribution of aluminum-substituted spinel-related lithium ferrite / H. M. Widatallah, C. Johnson, F. J. Berry [et al.] // Materials Letters. — 2005. — Vol. 59, № 8–9. — P. 1105–1109.

64. Yousif, A. A. A Mossbauer and X-ray diffraction investigation of Li-Ti ferrites / A. A. Yousif, M. E. Elzain, S. A. Mazen [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1994. — Vol. 6, № 29. — P. 5717–5724.

65. Aravind, G. Study of structural and magnetic properties of Li–Ni nanoferrites synthesized by citrate-gel auto combustion method / G. Aravind, M. Raghasudha, D. Ravinder [et al.] // Ceramics International. — 2016. — Vol. 42. — P. 2941–2950.

66. Bickford, L. R. Magnetocrystalline anisotropy in cobaltsubstituted magnetite single crystals / L. R. Bickford, J. M. Brownlow, R. F. Penoyer // Proceedings of IEE B. — 1957. — Vol. 104. — P. 238–244.

67. Soreto, S. Lithium Ferrite: Synthesis, Structural Characterization and Electromagnetic Properties / S. Soreto, M. Graça, M. Valente, L. Costa // Magnetic Spinels: Synthesis, Properties and Applications / ed. by M. S. Seehra. — IntechOpen, 2017. — URL: https://www.researchgate.net/publication/314521656_Lithium_Ferrite_Synthesis_Structural_Characterization_and_Electromagnetic_Properties.

68. Lysenko, E. N. Microstructure and electromagnetic properties of $LiFe_5O_8$ ferrite ceramics prepared from wet- and dry-milled powders / E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, A. V. Malyshev, E. A. Sheveleva, A. P. Surzhikov // Ceramics International. — 2021. — Vol. 47, Iss. 17. — P. 23935–23941. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.102.

69. Lysenko, E. Technological Aspects of Lithium-Titanium Ferrite Synthesis by Electron-Beam Heating / E. Lysenko, V. Vlasov, E. Nikolaev, A. Surzhikov, S. Ghyngazov // Materials. — 2023. — Vol. 16, № 2. — Art. 604. — URL: https://doi.org/10.3390/ma16020604.

70. Lysenko, E. N. Magnetization and Curie Point of LiZn Ferrite Synthesized by Electron Beam Heating of Mechanically Activated Reagents / E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, A. P. Surzhikov [et al.] // Russian Physics Journal. — 2023. — Vol. 65. — P. 1886–1892. — URL: https://doi.org/10.1007/s11182-023-02847-x.

71. White, G. O. Magnetic properties of lithium ferrite microwave materials / G. O. White, C. E. Patton // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1978. — Vol. 9, Iss. 4. — P. 299–317. — URL: https://doi.org/10.1016/0304-8853(78)90085-9.

72. Li, A. Effect of Mn^{3+} doping on the loss of $Li_{0.37}Zn_{0.26}Ti_{0.12}Fe_{2.37}O_4$ ferrite / A. Li // Materials Research Express. — 2020. — Vol. 7. — Art. 116101.

73. Zhang, W. Soft magnetic material ($NiFe_2O_4$) particles synthesized by solvent coprecipitation method / W. Zhang, J. S. Cen, Z. F. Hu [et al.] // Advanced Materials Research. — 2011. — Vol. 216. — P. 649–653.

74. Dietrich, D. W. Magnetically soft materials / D. W. Dietrich. — ASM Handbook Committee, 1990. — 247 p.

75. Pullar, R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesism properties and applications of hexaferrite ceramics / R. C. Pullar // Progress in Materials Science. — 2012. — Vol. 57. — P. 1191–1334.

76. Мамняшвили, Г. ЯМР-исследование закрепления доменных стенок в феррите лития под воздействием низкочастотных и импульсных магнитных полей / Г. Мамняшвили, Т. Гегечкори, Ц. Гавашели // Новые тенденции в исследованиях физических наук. — Том 3. — BP International, 2022. — С. 60–71.

77. Kishan, P. Microwave ferrites for phase shifters / P. Kishan // Bulletin of Materials Science. — 1995. — Vol. 18, № 6. — P. 679–692.

78. Widatallah, H. M. Defect clusters in titanium-substituted spinel-related lithium ferrite / H. M. Widatallah, E. A. Moore // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2004. — Vol. 65, № 10. — P. 1663–1667.

79. Kuanr, B. K. Dispersion observed in electrical properties of titanium-substituted lithium ferrites / B. K. Kuanr, G. P. Srivastava // Journal of Applied Physics. — 1994. — Vol. 75. — P. 6115–6117.

80. Суржиков, А. П. Температурные зависимости электрофизических свойств Li-Ti феррита / А. П. Суржиков, В. В. Пешев, С. А. Гынгазов // Изв. вузов. Физика. — 2000. — № 10. — С. 49–52.

81. Суржиков, А. П. Исследование электропроводности пентаферрита лития / А. П. Суржиков, Т. С. Франгульян, С. А. Гынгазов, Е. Н. Лысенко, О. В. Гальцева // Известия вузов. Физика. — 2006. — № 5. — С. 48–51.

82. Свирина, Е. П. Эффект Холла, магнетосопротивление и электрическая проводимость в ферритах-шпинелях / Е. П. Свирина // Изв. АН СССР. Сер. физическая. — 1970. — Т. 34, № 6. — С. 1162–1175.

83. Wagner, C. U. A. Die elektrische Leitfähigkeit der Oxyde des Kobalts und Eisens / C. U. A. Wagner, E. Koch // Zs. Physical Chemistry. — 1936. — Vol. 32. — P. 439–442.

84. Самохвалов, А. А. Электрические свойства магнетита / А. А. Самохвалов, И. Г. Факидов // Ферриты. Физические и физико-химические свойства: Сб. статей. — Минск : АН БССР, 1960. — С. 272–285.

85. Fu, Y.-P. $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mn_xO_4$ ferrite sintered from microwave-induced combustion / Y.-P. Fu, C.-S. Hsu // Solid State Communications. — 2005. — Vol. 134, № 3. — P. 201–206.

86. Koops, C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies / C. G. Koops // Physical Review. — 1951. — Vol. 83. — P. 121–124.

87. Yunasfi, Mulyawan, A., Mashadi et al. Magnetic and microwave absorption properties of La^{3+}-substituted manganese ferrites synthesized via solid-state reaction method // Applied Physics A. — 2021. — Vol. 127. — Art. 763. — URL: https://doi.org/10.1007/s00339-021-04907-w.

88. Purohit, V. Optimization of structural, optical, dielectric and magnetic properties of Gd^{3+} substituted Mg-Mn mixed spinel ferrite ceramics / V. Purohit, B. Ojha, R. R. Sahoo, D. Behera, G. Biswal // Ceramics International. — 2024. — Vol. 50, Iss. 23, Part B. — P. 51002–51010. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.011.

89. Islam, R. Study of the structural, magnetic and electrical properties of Gd-substituted Mn–Zn mixed ferrites / R. Islam, M. A. Hakim, M. O. Rahman, H. N. Das, M. A. Mamun // Journal of Alloys and Compounds. — 2013. — Vol. 559. — P. 174–180. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.080.

90. Gajula, G. R. Dielectric, magnetic and magnetoelectric studies of lithium ferrite synthesized by solid state technique for wave propagation applications / G. R. Gajula, L. R. Buddiga, C. K. Chidambara, A. K. Ch, M. Dasari // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. — 2018. — Vol. 3, № 2. — P. 230–235. — URL: https://doi.org/10.1016/J.JSAMD.2018.04.007.

91. Mazen, S. A. Structural, magnetic and electrical properties of the lithium ferrite obtained by ball milling and heat treatment / S. A. Mazen, N. I. Abu-

Elsaad // Applied Nanoscience. — 2015. — Vol. 5, № 1. — P. 105–114. — URL: https://doi.org/10.1007/S13204-014-0297-2.

92. Mahmoudi, M. Effect of Composition on Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Ferrite $Li_{0.5}Sm_xFe_{2.5-x}O_4$ / M. Mahmoudi, M. Kavanlouei, H. Maleki-Ghaleh // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2015. — Vol. 54. — P. 31–39. — URL: https://doi.org/10.1007/s11106-015-9676-9.

93. Al-Hilli, M. F. Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium–nickel mixed ferrites / M. F. Al-Hilli, S. Li, K. S. Kassim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2012. — Vol. 324, № 5. — P. 873–879. — URL: https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2011.10.005.

94. Thakur, P. A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications / P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, A. Thakur // Ceramics International. — 2020. — Vol. 46, Iss. 10, Part B. — P. 15740–15763. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.287.

95. Wang, N. Development of Mn-Zn power ferrite with low losses over a broad temperature range for applications in the high frequency region of 0.5-3 MHz / N. Wang, Y. Ying, J. Zheng [et al.] // Ceramics International. — 2021. — Vol. 47, Iss. 15. — P. 21425–21432. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.152.

96. Wang, Y. Coupled electromagnetic treatment enhancing magnetic performance of Mn-Zn power ferrites for power electronics applications / Y. Wang, S. Zhang, B. Zeng [et al.] // Ceramics International. — 2025. — Vol. 51, Iss. 27, Part B. — P. 53626–53637. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.09.108.

97. Kim, D.-Y. Electromagnetic wave absorbing characteristics of Ni-Zn ferrite grid absorber / D.-Y. Kim, Y.-C. Chung // IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility. — 1997. — Vol. 39, № 4. — P. 356–361. — URL: https://doi.org/10.1109/15.649832.

98. Kempa, M. High-frequency and microwave magnetic properties of $N_{i0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrite ceramics / M. Kempa, V. Bovtun, V. Kukhar [et al.] //

Journal of Alloys and Compounds. — 2025. — Vol. 1036. — Art. 181675. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181675.

99. Thakur, P. Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles / P. Thakur, S. Taneja, D. Chahar, B. Ravelo, A. Thakur // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2021. — Vol. 530. — Art. 167925. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167925.

100. Goldman, A. Modern Ferrite Technology / A. Goldman. — New York : Springer, 2006. — 438 p. — URL: https://doi.org/10.1007/978-0-387-29413-1.

101. Pendyala, S. K. Effect of Mg doping on physical properties of Zn ferrite nanoparticles / S. K. Pendyala, K. Thyagarajan, A. GuruSampath Kumar [et al.] // Journal of Australian Ceramic Society. — 2018. — Vol. 54. — P. 467–473. — URL: https://doi.org/10.1007/s41779-018-0173-8.

102. Patil, B. Tailoring structural, magnetic, and humidity sensing properties of Cu-Zn ferrites for multifunctional sensor applications / B. Patil, V. M. Jali, Z. Li [et al.] // Ceramics International. — 2025. — Vol. 51, Iss. 21, Part A. — P. 32856–32868. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.020.

103. Balaraman, S. The Presented Study of Zn-Cu Ferrites for Their Application in “Photocatalytic Activities” / S. Balaraman, B. Iruson, S. Krishnmoorthy, M. Elayaperumal // Ferrites: Synthesis and Applications. — IntechOpen, 2021. — URL: https://doi.org/10.5772/intechopen.99535.

104. Cabañas, M. V. Co-Ti Substituted Hexagonal Ferrites for Magnetic Recording / M. V. Cabañas, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí // Journal of Solid State Chemistry. — 1995. — Vol. 115, Iss. 2. — P. 347–352. — URL: https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1143.

105. Mustafa, G. Investigation of structural and magnetic properties of Ce^{3+}-substituted nanosized Co–Cr ferrites for a variety of applications / G. Mustafa, M. U. Islam, W. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 618. — P. 428–436. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.132.

106. Рабкин, Л. И. Высокочастотные ферромагнетики / Л. И. Рабкин. — М. : Физматгиз, 1960.

107. Rodrigue, G. A generation of microwave ferrite devices / G. Rodrigue // Proceedings of the IEEE. — 1988. — Vol. 76. — P. 121–137. — URL: https://doi.org/10.1109/5.4389.

108. Zeng, H. Lithium ferrite ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$) nanoparticles as anodes for lithium ion batteries / H. Zeng, T. Tao, Y. Wu [et al.] // RSC Advances. — 2014. — Vol. 4, Iss. 44. — P. 23145–23148. — URL: https://doi.org/10.1039/C4RA02957G.

109. Nayak, S. $LiFe_5O_8$-based gas sensor: A machine learning approach for selective VOCs detection / S. Nayak, S. B. Majumder, K. P. Thiruppathi, S. Misra // Materials Chemistry and Physics. — 2024. — Vol. 312. — Art. 128628. — URL: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128628.

110. Chireh, M. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of RGO/$LiFe_5O_8$ nanocomposites / M. Chireh, M. Naseri, S. Ghiasvand // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2019. — Vol. 385. — Art. 112063. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112063.

111. Zheng, X. Y. Ultra-low magnetic damping in epitaxial $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ thin films / X. Y. Zheng, L. J. Riddiford, J. J. Wisser, S. Emori, Y. Suzuki // Applied Physics Letters. — 2020. — Vol. 117. — Art. 092407. — URL: https://doi.org/10.1063/5.0023077.

112. Chen, S. Nonvolatile modulation of spin transport in PMN-PT/$LiFe_5O_8$/Pt multiferroic heterostructures / S. Chen, C. Cao, L. Shen [et al.] // Applied Physics Letters. — 2021. — Vol. 119. — Art. 252401. — URL: https://doi.org/10.1063/5.0070444.

113. Kostishin, V. G. Analysis of the electromagnetic properties of 2000NN/2000NM composites with ferroelectric and polymer matrices / V. G. Kostishin, R. I. Shakirzyanov, I. M. Isaev, E. S. Savchenko, B. M. Skibo // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. — 2023. — Vol. 89, № 12. — P. 44–52. — URL: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-44-52.

114. Chireh, M. Enhanced microwave absorption performance of graphene/doped Li ferrite nanocomposites / M. Chireh, M. Naseri, H. Ghaedamini // Advanced Powder Technology. — 2021. — Vol. 32, Iss. 12. — P. 4697–4710. — URL: https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.10.020.

115. Mahmoud, D. S. Nano-lithium ferrite/nanosilica-filled butadiene-acrylonitrile rubber for microwave absorption / D. S. Mahmoud, E. M. Eldesouki, W. M. Abd El-Gawad // Materials Chemistry and Physics. — 2024. — Vol. 313. — Art. 128673. — URL: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128673.

116. Электронные максиметры : руководство по эксплуатации. — URL: https://eltemiks-lab.ru/wp-content/uploads/2019/08/emax_20.510.xxxx_ru.pdf.

117. Proteus : программное обеспечение для термического анализа. — URL: https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/produktsiia/software/Proteus.

118. Методика определения пористости. — URL: https://uniim.ru/wp-content/uploads/2018/05/sobina_poristist.pdf.

119. Штольц, А. К. Рентгеновский фазовый анализ / А. К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов. — Екатеринбург : Изд-во ГОУ ВПО УГТУ−УПИ, 2005. — 24 с.

120. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. — М. : МГУ, 1976. — С. 39–134.

121. ICDD : International Centre for Diffraction Data. — URL: https://www.icdd.com/.

122. Kraus, W. POWDER CELL – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns / W. Kraus, G. Molze // Journal of Applied Crystallography. — 1996. — Vol. 29. — P. 301–303.

123. Williamson, G. K. X-ray line broadening from field aluminium and wolfram / G. K. Williamson, W. H. Hall // Acta Metallurgy. — 1953. — Vol. 1. — P. 22–31.

124. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. — М. : Металлургия, 1970. — 366 с.

125. Рентгеновский анализ твердых тел : учебное пособие. — URL: https://www.ncm.unn.ru/files/2015/11/x-ray_analysis_of_solids.pdf.

126. Малышев, В. А. Измерение удельного сопротивления полупроводниковых материалов методом сопротивления растекания / В. А. Малышев // Обзоры по электронной технике. Сер. 2. — М. : ЦНИИ Электроника, 1974. — Вып. 6. — С. 42–44.

127. Clarysse, T. Characterization of electrically active dopant profiles with the spreading resistance probe / T. Clarysse, D. Vanhaeren, I. Hoflijk, W. Vandervorst // Materials Science and Engineering: R: Reports. — 2004. — Vol. 47. — P. 123–206.

128. Павлов, Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л. П. Павлов. — М. : Высшая школа, 1987. — 239 с.

129. Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники: Практикум / И. И. Канева, Д. Г. Крутогин, В. Г. Андреев, Л. М. Летюк ; под ред. Л. М. Летюка. — М. : МИСиС, 2005. — 155 с.

130. Рабкин, Л. И. Ферриты: Строение, свойства, технология производства / Л. И. Рабкин, С. А. Соскин, Б. Ш. Эпштейн. — М.-Л. : Энергия, 1968. — 384 с.

131. Лысенко, Е. Н. Учебное пособие. — Томск : ТПУ. — URL: https://portal.tpu.ru/SHARED/l/LYSENKOEN/academics/Tab1/Tab/%D0%A3%D1%87%D0%B5%D0%B1%D0%BD%D0%BE%D0%B5%20%D0%BF%D0%BE%D1%81%D0%BE%D0%B1%D0%B8%D0%B5_2.pdf.

132. Bickford, L. R. Magnetocrystalline anisotropy in cobaltsubstituted magnetite single crystals / L. R. Bickford, J. M. Brownlow, R. F. Penoyer // Proceedings of IEE B. — 1957. — Vol. 104. — P. 238–244.

133. Lin, D. M. TG(M) and DTG(M) techniques and some of their applications on material study / D. M. Lin, H. S. Wang, M. L. Lin, M. H. Lin, Y. C.

Wu // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 1999. — Vol. 58. — P. 347–353.

134. Альмяшев, В. И. Термические методы анализа: учеб. пособие / В. И. Альмяшев, В. В. Гусаров. — СПб., 1999. — 40 с.

135. Уэндланд, У. Термические методы анализа / У. Уэндланд. — М. : Мир, 1978. — 528 с.

136. Шестак, Я. Теория термического анализа / Я. Шестак. — М. : Мир, 1987. — 455 с.

137. Устинов, А. Ферритовые материалы для устройств СВЧ-электроники Основные критерии выбора / А. Устинов, В. Кочемасов, Е. Хасьянова // Электроника: наука, технология, бизнес. — 2015. — № 8. — С. 86–92.

138. Николаев, Е. В. Получение литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию исходных реагентов и нагрев в пучке электронов : дис. канд. тех. наук : 01.04.07 / Николаев Евгений Владимирович. — Томск, 2018. — 170 с.

139. Иоффе, В. А. Электрические свойства некоторых монокристаллов и поликристаллических ферритов / В. А. Иоффе, Г. К. Хвостенко, З. И. Зонн // Журнал технической физики. — 1957. — Т. 27, № 9. — С. 1985–1995.

140. Богородицкий, Н. П. Теория диэлектриков / Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Тареев. — М. ; Л. : Энергия, 1965. — 480 с.

141. Ismail, W. Investigating the physical and electrical properties of La_2O_3 via annealing of $La(OH)_3$ / W. Ismail, A. Belal, W. Abdo, A. El-Shaer // Scientific Reports. — 2024. — Vol. 14. — Art. 7716. — URL: https://doi.org/10.1038/s41598-024-57848-8.

142. Lysenko, E. N. Thermal analysis study of solid-phase synthesis of zinc- and titanium-substituted lithium ferrites from mechanically activated reagents / E. N. Lysenko, A. P. Surzhikov, V. A. Vlasov, A. V. Malyshev, E. V. Nikolaev //

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2015. — Vol. 122. — P. 1347–1353. — URL: https://doi.org/10.1007/s10973-015-4849-9.

143. Lysenko, E. N. Structural and Electromagnetic Properties of Lithium Ferrite Manufactured by Extrusion Printing / E. N. Lysenko, E. V. Nikolaev, V. A. Vlasov [et al.] // Russian Physics Journal. — 2024. — Vol. 67. — P. 960–965. — URL: https://doi.org/10.1007/s11182-024-03203-3.

144. Третьяков, Ю. Д. Физико-химические основы термической обработки ферритов / Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейник, В. А. Граник. — М. : Изд-во МГУ, 1973. — 200 с.

145. Lysenko, E. N. TG, DSC, XRD, and SEM studies of the substituted lithium ferrite formation from milled $Sm_2O_3/Fe_2O_3/Li_2CO_3$ precursors / E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, S. A. Nikolaeva [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2023. — Vol. 148. — P. 1445–1453. — URL: https://doi.org/10.1007/s10973-022-11665-1.

146. Lysenko, E. N. Structure and properties of Li ferrite synthesized from Fe_2O_3–Li_2CO_3–Sm_2O_3 powders / E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, Yu. S. Elkina, A. P. Surzhikov // Fine Chemical Technologies. — 2025. — Vol. 20, № 1. — P. 63–74. — URL: https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-63-74.

147. Николаева, С. А. Литиевые и литий-титан-цинк-марганцевые ферриты, модифицированные диоксидом циркония : дис. канд. техн. наук : 05.09.02 / Николаева Светлана Андреевна. — Томск, 2022. — 163 с.

148. Лысенко, Е. Н. Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях : дис. д-ра техн. наук : 01.04.07 / Лысенко Елена Николаевна. — Томск, 2019. — 316 с.

149. Füglein, E. Thermal analysis of lanthanum hydroxide / E. Füglein, D. Walter // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2012. — Vol. 110. — P. 199–202. — URL: https://doi.org/10.1007/s10973-012-2298-2.

150. Haibel, E. Thermal decomposition of carbonated lanthanum hydroxide / E. Haibel, E. Füglein, A. S. Schulze, D. Walter // Journal of Thermal Analysis and

Calorimetry. — 2019. — Vol. 138. — P. 3571–3575. — URL: https://doi.org/10.1007/s10973-019-08461-9.

151. Elkina, Y. S. The influence of lanthanum content in the Fe_2O_3–Li_2O–$La(OH)_3$ system on phase formation and properties of composite material / Y. S. Elkina, V. A. Vlasov, E. N. Lysenko, A. P. Surzhikov // Fine Chemical Technologies. — 2025. — Vol. 20, № 2. — P. 156–166.

152. Лысенко, Е. Н. Влияние механической активации реагентов на синтез Li-Sm феррита / Е. Н. Лысенко, А. П. Суржиков, В. А. Власов, Е. В. Николаев, Ю. С. Елькина (Минина) [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2024. — Т. 67, № 3. — С. 63–72. — URL: https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246703.6931

153. Waerenborgh, J. C. Defect formation in $Gd_3Fe_5O_{12}$-based garnets: a Mössbauer spectroscopy study / J. C. Waerenborgh, D. P. Rojas, A. L. Shaula, V. V. Kharton, F. M. B. Marques // Materials Letters. — 2004. — Vol. 58. — P. 3432–3436. — URL: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.081.

154. Aparnadevi, N. Structural properties, optical, electrical and magnetic behavior of bismuth doped $Gd_3Fe_5O_{12}$ prototype garnet / N. Aparnadevi, K. S. Kumar, M. Manikandan [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2020. — Vol. 31. — P. 2081–2088. — URL: https://doi.org/10.1007/s10854-019-02729-4.

155. Эшенфельдер, А. Физика и техника цилиндрических магнитных доменов : пер. с англ. / А. Эшенфельдер ; под ред. К. П. Белова. — М. : Мир, 1983. — 486 с.

156. Kallaev, S. N. Thermodynamic Properties and Phase Transitions of Microcrystalline and Nanostructured $SmFeO_3$ Ceramics / S. N. Kallaev, N. M. R. Alikhanov, Z. M. Omarov [et al.] // Physics of the Solid State. — 2019. — Vol. 61. — P. 1300–1303. — URL: https://doi.org/10.1134/S1063783419070126.

157. Thirumalairajan, S. Investigation on magnetic and electric properties of morphologically different perovskite $LaFeO_3$ nanostructures / S. Thirumalairajan, K. Girija, V. R. Mastelaro, N. Ponpandian // Journal of Materials Science: Materials

in Electronics. — 2015. — Vol. 26. — P. 8652–8662. — URL: https://doi.org/10.1007/s10854-015-3540-z.

158. Sharma, N. Effect of precursors on the morphology and surface area of $LaFeO_3$ / N. Sharma, S. K. Sharma, K. Sachdev // Ceramics International. — 2019. — Vol. 45. — P. 7217–7225. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.001.

159. Thirumalairajan, S. Shape evolution of perovskite $LaFeO_3$ nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities / S. Thirumalairajan, K. Girija, N. Y. Hebalkar [et al.] // RSC Advances. — 2013. — Vol. 3. — P. 7549–7561. — URL: https://doi.org/10.1039/C3RA00006K.

160. Dickson, D. P. E. Mössbauer Spectroscopy / D. P. E. Dickson, F. J. Berry. — Cambridge : Cambridge University Press, 2005.

161. Gütlich, P. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry / P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein. — Springer Science & Business Media, 2013.

162. Barros, F. D. Mössbauer spectra of $LiAl_{5-x}Fe_xO_8$ / F. D. Barros, P. J. Viccaro, J. O. Artman // Physics Letters A. — 1968. — Vol. 27. — P. 374–375. — URL: https://doi.org/10.1016/0375-9601(68)91063-3.

163. Dormann, J. L. Cation Ordering in $LiFe_5O_8$ Studied by Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Crystallography / J. L. Dormann, A. Tomas, M. Nogues // Physica Status Solidi A. — 1983. — Vol. 77. — P. 611–618. — URL: https://doi.org/10.1002/pssa.2210770225.

164. Ridley, D. H. Effect of lithium and oxygen losses on magnetic and crystallographic properties of spinel lithium ferrite / D. H. Ridley, H. Lessoff, J. D. Childress // Journal of the American Ceramic Society. — 1970. — Vol. 53. — P. 304–311. — URL: https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12113.x.

165. Bonsdorf, G. Investigations into Phase Formation of $LiFe_5O_8$ from Decomposed Freeze-Dried Li-Fe-Formates / G. Bonsdorf, H. Langbein, K. Knese // Materials Research Bulletin. — 1995. — Vol. 30. — P. 175–181. — URL: https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)00119-7.

166. Al-Mamari, R. T. Structural, Mössbauer, and Optical Studies of Mechano-Synthesized Ru^{3+}-Doped $LaFeO_3$ Nanoparticles / R. T. Al-Mamari, H. M. Widatallah, M. E. Elzain [et al.] // Hyperfine Interactions. — 2022. — URL: https://doi.org/10.1007/s10751-021-01787-7.

167. Li, X. Mössbauer Spectroscopic Study on Nanocrystalline $LaFeO_3$ Materials / X. Li, X. Cui, X. Liu, M. Jin, L. Xiao, M. Zhao // Hyperfine Interactions. — 1992. — Vol. 69. — P. 851–854. — URL: https://doi.org/10.1007/BF02401960.

168. Elkina, Y. S. Effect of Low Lanthanum Concentrations on the Structural and Electromagnetic Properties of a Lithium Ferrite / Y. S. Elkina, E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, A. P. Surzhikov // Physics of Metals and Metallography. — 2025. — Vol. 126, № 13. — P. 1721–1728. — URL: https://doi.org/10.1134/S0031918X25602082

169. Elkina, Y. S. Thermal analysis of synthesis and electromagnetic properties of La-modified lithium ferrites / Y. S. Elkina, E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, A. P. Surzhikov, V. D. Elkin, Y. V. Knyazev // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2026. — URL: https://doi.org/10.1007/s10973-026-15911-8.

170. Elkina, Y. S. Effect of Gd content on microstructure and electromagnetic properties of lithium ferrite-based composite / Y. S. Elkina, E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, A. P. Surzhikov // Journal of Alloys and Compounds. — 2025. — Vol. 1045, Art. 184804. — P. 1–12. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.184804

171. Петрова, А. Разработка неразрушающего метода контроля дефектности ферритовой керамики на основе температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости : дис. канд. техн. наук : 05.11.13 / Петрова Анна. — Томск, 2020. — 129 с.

172. Seo, J. W. Antiferromagnetic $LaFeO_3$ thin films and their effect on exchange bias / J. W. Seo, E. E. Fullerton, F. Nolting, A. Scholl [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2008. — Vol. 20, № 26. — Art. 264014. — DOI: 10.1088/0953-8984/20/26/264014.

173. Каллаев, С. Н. Особенности термодинамических свойств наноструктурированной керамики $SmFeO_3$ / С. Н. Каллаев, С. А. Садыков, Н. М-Р. Алиханов [и др.] // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. — 2019. — № 3. — URL: https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-termodinamicheskih-svoystv-nanostrukturirovannoy-keramiki-smfeo3 (дата обращения: 30.06.2026).

174. Zhao, Z. Modeling and suppression of magnetic noise in nanocrystalline magnetic shielding system considering residual loss magnetic noise and interlayer effects / Z. Zhao, X. Xu, W. Liu, L. Wang // Measurement. — 2025. — Vol. 250. — Art. 117216. — URL: https://doi.org/10.1016/j.measurement.2025.117216.

175. An, S. Y. Synthesis and magnetic properties of $LiFe_5O_8$ powders by a sol–gel process / S. Y. An, I.-B. Shim, C. S. Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2005. — Vol. 290–291. — P. 1551–1554. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.244.

176. Звездин, А. К. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов. — М. : Наука, 1985.

177. Белов, К. П. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики / К. П. Белов, А. И. Беляева, А. М. Кадомцева [и др.]. — М. : Наука, 1965.

178. Jiang, L. Synthesis and magnetic properties of nanocrystalline $Gd_3Fe_5O_{12}$ and GdFeO3 powders prepared by sol–gel auto-combustion method / L. Jiang, S. Yang, M. Zheng, H. Chen, A. Wu // Materials Research Bulletin. — 2018. — Vol. 104. — P. 92–96. — URL: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.010.

179. Cullity, B. D. Introduction to Magnetic Materials. 2nd ed. / B. D. Cullity, C. D. Graham. — Hoboken : John Wiley & Sons, 2008. — 672 p.

180. Hankare, P. P. Magnetic and dielectric properties of nanophase manganese-substituted lithium ferrite / P. P. Hankare, R. P. Patil, U. B. Sankpal [et

al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2009. — Vol. 321, Iss. 19. — P. 3270–3273. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.074.

181. Liu, K. Cu-Sn co-doped M-type barium ferrites: Magnetism, dielectric properties, and ferromagnetic resonance linewidth / K. Liu, Q. Wang, Q. Wu [et al.] // Ceramics International. — 2025. — Vol. 51. — P. 28726–28735. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.04.081.

182. Ji, X. Enhanced electromagnetic properties of low-temperature sintered NiCuZn ferrites by doping with Bi_2O_3 / X. Ji, C. Shen, Y. Zhao [et al.] // Ceramics International. — 2022. — Vol. 48. — P. 20315–20323. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.313.

183. Yang, W. Hot press sintering of Bi-Zn-In-Sn doped yttrium iron garnet ferrite: Magnetism, ferromagnetic resonance linewidth and dielectric properties / W. Yang, Y. Qian, H. Zheng // Ceramics International. — 2025. — Vol. 51. — P. 23779–23787. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.067.