

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЛИТИЙЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПУЧКЕ ЭЛЕКТРОНОВ

Власов В.А.<sup>1</sup>, Васендина Е.А.<sup>1</sup>, Гальцева О.В.<sup>1</sup>, Николаев Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, г. Томск, ул. Ленина, 30), e-mail: vlvitan75@mail.ru

В работе исследованы магнитные свойства (намагниченность насыщения и поле анизотропии) ферритов систем  $\text{Li}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  и  $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,6$ ), полученных термическим и радиационно-термическим способами синтеза из порошковых смесей исходных реагентов соответствующего состава. Радиационно-термический синтез осуществлялся посредством нагрева образцов пучком электронов с энергией 2,4 МэВ. Установлено, что после радиационно-термического синтеза литийзамещенные феррошпинели принимают значительно более высокие значения намагниченности насыщения, чем после термического обжига. Радиационно-термический синтез при температуре 750 °С и времени 120 минут без применения промежуточных операций помолов и перемешиваний приводит к достижению эталонных значений намагниченности и поля анизотропии для обоих составов при всех исследованных концентрациях легирующих элементов. Данный режим может быть рекомендован для включения его в технологический процесс радиационно-термического синтеза литийзамещенных ферритов.

Ключевые слова: литий-цинковый феррит, твердофазный синтез, электронный пучок, радиационно-термический нагрев, магнитные свойства.

## THE MAGNETIC PROPERTIES LITHIUM-SUBSTITUTED FERROSPINEL SYNTHESIS IN THE ELECTRON BEAM

Vlasov V.A.<sup>1</sup>, Vasendina E.A.<sup>1</sup>, Galtseva O.V.<sup>1</sup>, Nikolaev E.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30), e-mail: vlvitan75@mail.ru

We have studied the magnetic properties (the saturation magnetization and anisotropy field) ferrites systems  $\text{Li}_{0,5(1-x)}\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,6$ ), obtained by thermal and thermal radiation synthetic techniques from powdered mixtures of reactants suitable composition. Radiation-thermal synthesis was carried out by heating the sample with an electron beam with an energy of 2.4 MeV. Found that after the synthesis of radiation-thermal substituted lithium ferrite spinel take much higher values of saturation magnetization than after thermal annealing. Radiation-thermal synthesis at a temperature of 750°C and the time 120 minutes without intermediate steps of grinding and mixing leads to the achievement of the magnetization and anisotropy field reference values for both compounds in all the studied concentrations of alloying elements. This mode can be recommended for inclusion in the process of radiation-thermal synthesis of the lithiated ferrites.

Keywords: lithium-zinc ferrite, solid-state synthesis, electron beam, radiation-thermal annealing, magnetic properties.

### Введение

Литий-цинковые и литий-титановые ферриты традиционно являются важными материалами для различных областей микроволновой техники [3; 7]. Существенными условиями, определяющими высокие показатели функциональных материалов и изделий на их основе, являются достижение однородности химического и фазового состава синтезированных продуктов. Поэтому в настоящее время огромное внимание уделяется разработке и/или совершенствованию методов синтеза, способных максимально удовлетворить этому требованию. В рамках наиболее распространенной технологии твердофазного синтеза к их числу можно отнести метод разогрева реакционных смесей мощным потоком ускоренных электронов [5]. Этот метод, называемый радиационно-

термическим, исследуется в основном с привлечением техники рентгенофазового и калориметрического анализов [9]. В настоящей работе представлены данные, свидетельствующие о высокой эффективности формирования магнитных свойств (намагниченность насыщения  $M_S$  и эффективное поле магнитной анизотропии  $H_A$ ) литий-цинковых и литий-титановых ферритов, синтезируемых в пучке ускоренных электронов. Намагниченность насыщения является фундаментальной функциональной характеристикой ферритов, определяющей сферу их применения, а от эффективного поля магнитной анизотропии зависят размеры доменов и доменных стенок, что определяет динамику процессов перемагничивания, форму петли гистерезиса, температурную зависимость магнитных характеристик [1; 4; 6; 8].

Целью настоящей работы является изучение эффективности синтеза при термическом обжиге и при разогреве реакционных смесей пучком ускоренных электронов путём сравнения магнитных свойств литийзамещённых феррошпинелей.

#### **Методика эксперимента**

Литий-цинковые ферриты состава  $Li_{0,5(1-x)}Fe_{2,5-0,5x}Zn_xO_4$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,6$ ) были изготовлены твердофазным способом из механической смеси  $Li_2CO_3-Fe_2O_3-ZnO$ ; литий-титановые ферриты состава  $Li_{0,5+0,5x}Fe_{2,5-1,5x}Ti_xO_4$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,6$ ) – из механической смеси  $Li_2CO_3-TiO_2-Fe_2O_3$ . Смеси реагентов были получены взвешиванием необходимого количества предварительно просушенных компонентов и далее сухо смешаны в агатовой ступке с 10-кратным протираем через сетку с ячейкой 80 мкм. Промежуточные перемешивания не применялись. Образцы компактировались односторонним холодным прессованием под давлением 200 МПа в виде таблеток диаметром 15 мм и толщиной 2 мм. После ферритизующих обжигов из таблеток вырезались параллелепипеды  $\sim 2 \times 2 \times 8$  мм<sup>3</sup>, которые направлялись для проведения магнитных измерений. Измерение намагниченности насыщения проводилось при комнатной температуре в импульсных магнитных полях с  $H_m = 5$  кЭ при помощи магнитометра оригинальной конструкции [2]. Поле анизотропии определялось по положению сингулярной точки на полевой зависимости намагниченности. Использование высокоскоростного АЦП (частота преобразования по одному каналу до 200 кГц) позволяет оценивать погрешность определения намагниченности величиной не более 1%.

Термический (Т) и радиационно-термический (РТ) синтез образцов проводился при температуре 750 °С с изотермической выдержкой 120 минут. Т-синтез осуществлялся в печи сопротивления. РТ-синтез образцов проводился на импульсном ускорителе электронов ИЛУ-б в Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). Энергия электронов равнялась 2.4 МэВ, ток пучка в импульсе - 400 мА, длительность импульса - 500 мкс, частота следования

импульсов - 7÷15 Гц. Разогрев образцов и поддержание заданного температурного режима осуществлялись за счет энергии тормозящихся электронов, без привлечения сторонних источников теплоты.

Магнитные свойства литий-цинковых и литий-титановых ферритовых образцов, полученных Т и РТ способами, сравнивались с эталонными образцами тех же составов. Синтез литий-цинковых эталонов осуществлялся термическим обжигом смеси исходных реагентов при температуре 800 °С, литий-титановых эталонов при температуре 1000 °С в течение 360 мин. Использовался дискретный режим обжига с помолами и перемешиванием через каждые 120 мин. Число промежуточных перемешиваний – 2.

### Экспериментальные результаты

Была синтезирована партия литийзамещенных образцов всех составов в течение 120 мин при температурах изотермической выдержки 600, 700 и 750 °С.

Из таблиц 1 и 2 видно, что независимо от содержания цинка и титана величины

Таблица 1. Магнитные параметры ферритов  $\text{Li}_{0,5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2,5-0,5x}\text{O}_4$ , ферритизованных в течение 120 мин

x	Т, °С		600	700	750	Эталонные значения $M_S/H_A$
	Режим					
0,2	РТ	$M_S$ , Гс	236	365	348	353/480
		$H_A$ , Э	601	455	479	
	Т	$M_S$ , Гс	153	290	271	
		$H_A$ , Э	748	578	553	
0,4	РТ	$M_S$ , Гс	198	331	325	348/379
		$H_A$ , Э	522	397	430	
	Т	$M_S$ , Гс	123	208	235	
		$H_A$ , Э	595	521	510	
0,6	РТ	$M_S$ , Гс	142	178	204	200/290
		$H_A$ , Э	521	299	305	
	Т	$M_S$ , Гс	96	145	125	
		$H_A$ , Э	571	523	449	

Таблица 2. Магнитные параметры ферритов  $\text{Li}_{0,5(1+x)}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ , ферритизованных в течение 120 мин

x	Т, °С		600	700	750	Эталонные значения $M_S/H_A$
	Режим					
0,2	РТ	$M_S$ , Гс	156	238	216	210/296

	Т	Н <sub>A</sub> , Э	585	348	324	
		М <sub>S</sub> , Гс	5,8	193	196	
		Н <sub>A</sub> , Э	598	547	547	
0,4	РТ	М <sub>S</sub> , Гс	57	179	157	154/270
		Н <sub>A</sub> , Э	547	323	274	
	Т	М <sub>S</sub> , Гс	2,4	61	155	
		Н <sub>A</sub> , Э	297	598	520	
0,6	РТ	М <sub>S</sub> , Гс	3,6	117	61	97/242
		Н <sub>A</sub> , Э	548	347	274	
	Т	М <sub>S</sub> , Гс	2,7	35	60	
		Н <sub>A</sub> , Э	317	670	520	

намагниченностей после РТ-ферритизации имеют существенно большие значения, чем после термического обжига.

Видно, что при температурах 700 и 750 °С комплекс номинальных эксплуатационных характеристик в синтезированной по радиационно-термической технологии партии образцов достигается за время обжига ~ 120 мин. Также в таблицах представлены аналогичные данные для термически синтезированных порошков. Сравнение показывает, что радиационно-термическая технология обеспечивает получение порошков с близкими к требуемым техническим характеристикам при относительно низкотемпературном режиме обжига без включения операций промежуточного перемешивания.

Как и для намагниченности насыщения, по данным эффективной магнитной анизотропии отчетливо проявляется радиационный эффект, заключающийся в значительно большем сближении Н<sub>A</sub> с эталонными уровнями в РТ-синтезированных образцах, в сравнении с результатами термического обжига. Эффект наблюдается для всех составов и для всех температур.

Приведенные результаты свидетельствуют о высокой эффективности твердофазного синтеза сложных многокомпонентных оксидов в условиях разогрева реакционных смесей мощными электронными пучками. Повышенная эффективность синтеза при РТ-ферритизации проявляется в высоких значениях намагниченности насыщения ферритизованных смесей.

Вероятной причиной высокой эффективности радиационно-термического синтеза может служить локальный перегрев межфазных границ за счет безызлучательной аннигиляции возбуждений электронной подсистемы, генерируемых излучением, на границах раздела фаз и динамическим понижением заряда ионов Fe<sup>3+</sup> и Ti<sup>4+</sup> при кратковременной локализации инжектируемых электронов.

## **Заключение**

Таким образом, радиационно-термический синтез при температуре 700-750 °С в течение 120 мин (при этом исключена операция промежуточного перемешивания) по своей эффективности примерно эквивалентен термическому синтезу втрое большей длительности при 800 и 1000 °С (для литий-цинковых и литий-титановых ферритов соответственно). Данный режим может быть рекомендован для включения его в технологический процесс радиационно-термического синтеза литийзамещенных ферритов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2007-2013 годы».*

## **Список литературы**

1. Белов К.П. Ферриты в сильных полях. – М. : Наука, 1972. – 200 с.
2. Креслин В.Ю., Найден Е.П. Автоматизированный комплекс для исследования характеристик магнитомягких материалов // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 1. – С. 63–66.
3. Сафантаевский А.П. Поликристаллические феррошпинели СВЧ. Современное состояние и перспективы развития // Обзоры по электронной технике. - 1979. - Сер. 6. - Вып. 9 (670). – 32 с.
4. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – М. : Изд-во иностр. литературы, 1962. – 504 с.
5. Суржиков А.П., Пritулов А.М. Радиационно-термические процессы в порошковых ферритовых материалах. – М. : Энергоатомиздат, 2008. - 121 с.
6. Фарзтдинов М.М. Структура антиферромагнетиков // УФН. - 1964. - Т. 84, № 4. - С. 611 – 649.
7. Харинская М. Микроволновые ферритовые материалы // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2000. – № 1. – С. 24-27.
8. Srivastava S.M., Srinivassan G., Nanadigar N.G. Exchange Constants in Spinel Ferrites // Phys. Rev. - 1979. – V. 19. - № 1. – P. 499 – 508.
9. Surzhikov A.P., Pritulov A.M., Lysenko E.N., Sokolovskiy A.N., Vlasov V.A., Vasendina E.A. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. - V. 101. - № 1. – P. 11-13.

## **Рецензенты:**

Суржиков А.П., д.ф.-м.н., профессор, зам. директора по науке Института неразрушающего контроля Национального исследовательского Томского политехнического университета, г.Томск.

Гынгазов С.А., д.т.н., в.н.с. Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.