Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)

Кафедра физической электроники (ФЭ)

К ЗАЩИТЕ ДОПУСТИТЬ

Заведующий кафедрой ФЭ Д-р техн. наук, профессор _____ П.Е. Троян «____» июля 2020 г.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ МАРКИ НМ1000

Бакалаврская работа по направлению 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

СОГЛАСОВАНО

Консультант

ст. преподаватель каф. ФЭ

_ В.В. Каранский

«____» июля 2020 г.

Студент гр. 326

Е.Е. Мазуренко

«____» июля 2020 г.

Руководитель

профессор кафедры ФЭ

д-р техн. наук

_____ С.В. Смирнов

«____» июля 2020 г.

Томск 2020

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа, 54 страницы, 21 рисунок, 17 таблиц, 66 источников.

МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫЕ ФЕРРИТЫ, ШПИНЕЛЬ, ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ОБРАБОТКА, ПОВЕРХНОСТЬ, ХИМИЧСЕКИЙ СОСТАВ, УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИ, КОНЦЕНТРАЦИЯ, ТЕРМО-ЭДС.

Объектом исследования являются марганец-цинковые ферриты марки HM1000, модифицированные электронно-лучевой обработкой.

Цель работы – исследование влияния электронно-лучевой обработки на структуру и электрофизические свойства ферритов марки HM1000.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования влияния электронно-лучевой обработки марганец-цинковых ферритов марки HM1000 на структуру и электрофизические свойства.

В результате исследования определено влияние электронно-лучевой обработки на поверхность и химический состав ферритов, проведены измерения электрофизических параметров, выбран оптимальный режим электронно-лучевой обработки.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2016.

Графический редактор при визуализации графиков использовался Origin 8. Математические формулы были набраны в строенном пакете MathType.

ABSTRACT

Final qualifying work, 54 pages, 21 drawings, 17 tables, 66 taps.

MANGANESE-ZINC FERRITES, SPINEL, ELECTRON BEAM PROCESSING, SURFACE, CHEMICAL COMPOSITION, SPECIFIC RESISTANCE, CONCENTRATION, THERMO-EMF.

The object of research are manganese-zinc ferrites of the HM1000 brand, modified by electron-beam processing.

The aim of the work is to study the effect of electron beam processing on the structure and electrophysical properties of ferrites HM1000.

In the process, experimental studies were carried out on the effect of electronbeam treatment of manganese-zinc ferrites grade HM1000 on the structure and electrophysical properties.

As a result of the study, the effect of electron-beam treatment on the surface and chemical composition of ferrites was determined, measurements of electrophysical parameters were carried out, and the optimal mode of electron-beam treatment was selected.

The final qualification work was performed in the text editor Microsoft Word 2016.

The graphical editor used to visualize the graphs was Origin 8.

Mathematical formulas were typed in the built-in MathType package.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР) Кафедра физической электроники (ФЭ)

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой ФЭ Д-р техн. наук, профессор _____ П.Е. Троян «____ июнь 2020 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу

Выдано студенту гр. 326 факультета электронной техники

Мазуренко Екатерине Евгеньевне

<u>1. Тема: Структура и свойства марганец-цинковых ферритов марки</u> НМ1000.

Утверждена приказом по ВУЗу № ____ от «___» ____ 2020 г.

2. Исходные данные: марганец-цинковые ферриты марки НМ1000.

3. Содержание (перечень подлежащих разработке вопросов):

3.1 Анализ режимов электронно-лучевой обработки;

<u>3.2 Исследование структуры марганец-цинковых ферритов марки HM1000</u> после электронно-лучевого воздействия;

<u>3.3 Обработка экспериментальных данных по исследованию</u> электрофизических свойств марганец-цинковых ферритов марки HM1000. <u>4. Выводы по выпускной квалификационной работе и формулировка</u> рекомендаций.

ЗАДАНИЕ СОГЛАСОВАНО

Консультант по нормам и требованиям ЕСКД

Каранский В.В., старший преподаватель каф. ФЭ

«___» июля 2020 г.

Подпись _____

Руководитель работы

Смирнов С.В., профессор кафедры ФЭ, д-р. техн. наук

«__» июля 2020 г.

Подпись _____

Консультант

Каранский В.В., старший преподаватель каф. ФЭ

«__» июля 2020 г.

Подпись _____

Задание принял к исполнению

Мазуренко Е.Е., студент гр. 326

«__» июля 2020 г.

Подпись _____

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР
1.1 Кристаллические структуры ферритов9
1.2 Свойства ферритов15
1.3 Зависимость свойств ферритов от химического состава
1.4 Методы модификации поверхности20
1.5 Явления механизма переноса
1.6 Выводы по главе24
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
2.1 Электронная обработка27
2.2 Растровый электронный микроскоп Hitachi TM-1000
2.3 Однозондовый метод сопротивления растекания
2.4 Выводы по главе
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
3.1 Выводы по главе43
ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ
ПРИЛОЖЕНИЕ А (ОБЯЗАТЕЛЬНОЕ) РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ 52

введение

Последние десятилетия показали экспоненциально возросший интерес к использованию магнитных наночастиц (МН) в различных областях [1]. Например, биомедицинские применения МН включают направленную доставку лекарств, магнитную гипертермию (МГ), контрастные вещества для магнитнорезонансной томографии (МРТ), биологическое разделение, нейронную стимуляцию, биосенсинг и транскрипцию генов [2].

Постоянно возрастающие требования новой требуют технологии производства ферритовых материалов с улучшенными электрическими свойствами. Свойства ферритов быть могут изменены различными электрофизическими эффектами с помощью лазерной, ионной, электронной, плазменной и других обработок [3-5].

Электронно-лучевое облучение является перспективным методом обработки поверхности материалов. Обработка электронным пучком приповерхностных слоев сопровождается фазовыми переходами, сменой химического состава элементов, морфологией поверхности. В результате все это влияет на свойства обрабатываемого материала [6–8].

Исследователи проявляют большой интерес к синтезу и к характеристикам Mn-Zn ферритов из-за широкого спектра применений во многих областях. Помимо биомедицины их используют в любой бытовой технике, такой как мобильное зарядное устройство, светодиодная лампа, телевизор и т.д. Mn-Zn ферриты представляют собой класс магнитомягких материалов, которые имеют очень хорошие электрические свойства: высокое значение удельного сопротивления [9].

Целью выпускной квалификационной работы является исследование влияния электронно-лучевой обработки на структуру и электрофизические свойства марганец-цинковых ферритов марки HM1000.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Магнитные материалы – это те материалы, которые показывают реакцию на приложенное магнитное поле. Они подразделяются на пять основных типов: ферромагнитные, парамагнитные, диамагнитные, антиферромагнитные и ферримагнитные.

В ферромагнитных материалах (таких как железо (Fe), никель (Ni) и кобальт (Со)) атом имеет суммарный магнитный момент из-за неспаренных электронов. Материал состоит из доменов, каждый из которых содержит большое количество атомов, магнитные моменты которых параллельны, создают суммарный магнитный момент домена, который указывает в некотором направлении. Магнитные моменты доменов распределены случайным образом, нулевой суммарный магнитный Когла давая момент материала. ферромагнитный материал помещается в магнитное поле, магнитные моменты доменов выравниваются вдоль направления приложенного магнитного поля, образуя большой суммарный магнитный момент. Остаточный магнитный момент существует даже после того, как магнитное поле удалено.

В парамагнитных материалах (таких как гадолиний (Gd), магний (Mg), литий (Li) и тантал (Ta)) атом имеет суммарный магнитный момент из-за неспаренных электронов, но магнитные домены отсутствуют. Когда парамагнитный материал помещается в магнитное поле, магнитные моменты атомов выравниваются вдоль направления приложенного магнитного поля, образуя слабый суммарный магнитный момент. Эти материалы не сохраняют магнитный момент при удалении магнитного поля.

В диамагнитных материалах (таких как медь (Cu), серебро (Ag), золото (Au) и большинство известных элементов) атомы не имеют неспаренных электронов, что приводит к нулевому чистому магнитному моменту. Эти материалы демонстрируют очень слабый отклик на приложенное магнитное поле из-за выравнивания электронных орбит при приложении магнитного поля. Они не сохраняют магнитный момент при снятии магнитного поля.

8

Антиферромагнитные материалы (такие как MnO, CoO, NiO и CuCl₂) являются соединениями двух разных атомов, которые занимают разные позиции решетки. Два атома имеют магнитные моменты, которые равны по величине и противоположны по направлению, что приводит к нулевому чистому магнитному моменту.

Ферримагнитные материалы (такие как магнетит Fe_3O_4 и маггемит γ - Fe_2O_3) также представляют собой соединения разных атомов, находящихся на разных участках решетки с антипараллельными магнитными моментами. Однако в этих материалах магнитные моменты не компенсируются, поскольку они имеют различные величины, что приводит к чистому спонтанному магнитному моменту. При помещении в магнитное поле антиферромагнитные и ферримагнитные материалы демонстрируют поведение, аналогичное ферромагнитным [10].

Данная глава посвящена ферримагнитным материалам (ферритам), их структурам и свойствам, также методам модификации поверхности.

Феррит – керамический материал, который состоит из оксида железа (Fe₂O₄), смешанного с металлическими элементами такими, как барий (Ba), марганец (Mn), никель (Ni), цинк (Zn) [11–16]. Природа как оксида железа, так и металла является электропроводящей и ферримагнитной [9].

1.1 Кристаллические структуры ферритов

Ферриты представляют собой ионные соединения, в которых кислород – анион, а двухвалентный металл – катион. Общая формула соединений феррита: MeFe₂O₄ [17, 18]. На сегодняшний день известно несколько типов кристаллических структур, таблица 1.1.

Структура	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	Общая формула
Шпинель	Кубическая	Fd3m	a=8,080 Å	MeFe ₂ O ₄
Граната	Кубическая	Ia3d	a=12,376 Å	Me ₃ Fe ₅ O ₁₂
Гексаферрит	Гексагональная	P6 ₃ /mmc	a=5,890 Å c=23,170 Å	MeO(Fe ₂ O ₃)
Ортоферрит	Ромбическая	Pcmn	_	MeFeO ₃

Таблица 1.1 – Структурные характеристики ферритов

Ферриты со структурой граната – ферриты с кристаллической структурой, которая изоморфна решетке природного ортосиликата $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$. Общая формула: (Me₂^{k+})_{m/2}(Fe₂³⁺O₃²⁻)_n или Me₃Fe₅O₁₂ (m=6, n=5, k=3), причем ионы иттрия (Y^{3+}) и редкоземельные элементы $(Nd^{3+}, Gd^{3+}, Er^{3+}, Sm^{3+})$ и другие) чаще всего выступают в качестве Ме. Кристаллическая структура таких образованную собой ОЦК-решетку, ферритов представляет ионами кислорода [19]. Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц Me₃Fe₅O₁₂ или 4 формульных единиц 5Fe₂O₃·3Me₂O₃ (всего 160 ионов) и может быть разделена на 8 октанов с ребром $\alpha/2$, которые имеют одинаковую структуру, но вращаются по-разному. В нее входит 96 ионов кислорода, которые образуют три типа пустот, таблица 1.2 [20, 21].

Наименование пустот	Положение ионов
Тетраэдрические	24 <i>d</i> -узла, окруженные 4 ионами О ²⁻
Октаэдрические	16 <i>а</i> -узла, окруженные 6 ионами О ²⁻
Додекаэдрические	24c-узла, окруженные 8 ионами О ²⁻

Талица 1.2 – Типы пустот ферритов структуры граната

Ионы Fe³⁺ обычно расположены в *a*- и *d*- узлах, а ионы Me³⁺ расположены в *c*-узлах. В общей сложности элементарная ячейка содержит 24 иона Ме в *c*-узлах и 40 ионов Fe, из которых 24 иона занимают *d*-узлы, а 16 ионов занимают *a*-узлы. На рисунке 1.1 представлена структура феррита типа граната.



Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура ферритов типа граната

Структурная формула феррита граната типа имеет вид: ${Me_3^{3+}}$ [Fe₂³⁺](Fe₃³⁺)O₁₂²⁻, где ионы Me³⁺, занимающие *с*-узлы, заключены в фигурные скобки; В квадратные _ ионы Fe, занимающие а-узлы; в круглые – ионы Fe, занимающие d-узлы [22].

Гексаферриты – твердые оксидные соединения, кристаллическая структура которых изоморфна минералу магнетоплюмбита.

Гексаферриты могут быть оценены с точки зрения плотной упаковки [17]. На рисунке 1.2 представлена кристаллическая структура гексаферрита М-типа.



Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура гексаферрита М-типа

В таблице 1.3 представлены предназначения блоков.

	1 0	п	~	1
	I ≺ _	Πυστηστησησηση	DIDUCOD D	reveamennute
гаолица	1.5 -	продпазначения	OTOVOD D	ICRCawcpphic
,		1 / 1		1 1 1

Блоки	Предназначения
S	Это шпинельный блок, который входит в структуру гексагональных ферритов
R	Содержит катион металла, который создает гексагональную симметрию блока
Т	В этом блоке ионы кислорода и металла образуют плотную упаковку
S*, R*, T*	Получены из блоков S, R, T при их повороте на 180°

Путем различных комбинаций блоков S, R, T, S*, R*, T*, представленных в таблице 1.3, можно построить различные решетки гексаферритов [23]. Типы кристаллических структур представлены в таблице 1.4.

Феррит	Символьное обозначение	Очередность блоков
BaFe ₁₂ O ₁₉	М	RSR*S*
Me ₂ Fe ₄ O ₈	S	S
Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	Y	(TS) ₃
Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	MS(W)	RS ₂ R*S ₂
Ba2Me2Fe28O46	M2S	(RSR*S ₂ *)*
Ba ₃ Me ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	MY(Z)	RSTSR*S*T*S
Ba4Me2Fe36O60	M2Y	RSR*S*T*S*

Таблица 1.4 – Типы кристаллических структур гексаферритов

Кристаллическая структура ортоферрита обладает структурой перовскита, рисунок 1.3.



Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура ортоферрита

Есть область температур, где в ортоферритах располагаются только магнитные моменты ионов Fe, которые являются антиферромагнетиками со слабым ферромагнетизмом. На очень низких температурах (порядка нескольких Кельвин) ортоферриты становятся ферримагнетиками [17].

Ферриты со структурой шпинели имеют большое научное и практическое значение. Такая кристаллическая структура представляет собой плотную кубическую упаковку, рисунок 1.4.



Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура ферритов шпинели

Элементарная ячейка структуры ферритовой шпинели образована 32 анионами О²⁻ и 24 катионами (Fe²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Gd³⁺). В элементарной ячейке имеется 96 возможных позиций для катионов: 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических). Тетраэдрические пустоты окружены четырьмя ближайшими соседними атомами кислорода, а октаэдрические имеют шесть ближайших атомов кислорода вокруг него, рисунок 1.4. В этих пустотах и располагаются катионы Me²⁺ и Fe³⁺, занимающие 8 тетраэдрических пустот 8a) 16 (обозначают И октаэдрических пустот (обозначают 16*d*). Узлы, занимаемые O^{2-} обычно обозначают как 32c-узлы [24].

В зависимости от расположения ионов Me²⁺ и Fe³⁺ в 8*a*- и 16*d*-узлах различают нормальную, обращенную и смешанную шпинели, таблица 1.5.

Шпинель	Расположение ионов в 8 <i>а-</i> узлах	Расположение ионов в 16d-узлах
Нормальная	Все ионы Ме ²⁺	Все ионы Fe ³⁺
Обращенная	8 ионов Fe ³⁺	8 ионов Fe ³⁺ и 8 ионов Me ²⁺

Таблица 1.5 – Расположение ионов в шпинели

Нормальные и обращенные шпинели являются крайними случаями, в большинстве случаев это смешанные шпинели, формулы которых можно записать следующим образом: Me_x²⁺+Fe_{1-x}³⁺[Me_{1-x}²⁺+Fe_{1+x}³⁺]O⁴.

В такой схеме записи обычно записывают ионы, размещенные в 8а-узлах (тетраэдрических пустотах) перед круглыми скобками, а размещенные ионы в 16*d*-узлах (октаэдрических пустотах) – в скобках. Значение х является мерой обращенности шпинели [25]. Путем различных комбинаций катионов в тетраэдрической и октаэдрической пустотах удалось получить ферриты с различными свойствами.

1.2 Свойства ферритов

Ферриты обладают ферромагнитными И полупроводниковыми свойствами [26]. Они обычно классифицируют на два типа: твердые и мягкие. Магнитотвердые ферриты обладают высокой коэрцитивной силой, и такие материалы трудно намагничиваются, поэтому их применяют для изготовления постоянных которые используются магнитов, В холодильниках, громкоговорителях и т.д. [27, 28]. С другой стороны, магнитомягкие ферриты имеют низкую коэрцитивную силу, в результате чего их намагниченность может быть легко изменена. Параметры коэрцитивной силы магнитотвердых и магнитомягких ферритов представлены в таблице 1.6.

Классификация ферритов	Нс, А/м
Магнитотвердые	Н _с ≥20 кА/м
Магнитомягкие	Нс<8 А/м

Таблица 1.6 – Параметры коэрцитивной силы

Магнитомягкие ферриты являются хорошими проводниками магнитного поля, что привело к их широкому спектру применения, рисунок 1.5 [29–31].



Рисунок 1.5 – Применение магнитомягких ферритов

Кроме того, преимущества магнитомягких ферритов включают высокое удельное сопротивление, низкую стоимость, стабильность во времени и по температуре, низкие потери и высокую проницаемость [32, 33]. Наиболее распространенными магнитомягкими ферритами являются марганеццинковые [34–36] и никель-цинковые [37–41]. Мп-Zn ферриты являются более предпочтительными, поскольку они имеют высокую проницаемость [42] и намагниченность насыщения [43] по сравнению с Ni-Zn ферритами. Из-за низкого значения удельного сопротивления Mn-Zn ферриты используют при низких частотах [44–46]. В таблице 1.7 представлены параметры марганеццинковых и никель-цинковых ферритов.

Ферриты	μгн	μгм	Нс, А/м	Br, Tл	ρ, Ом•м
Mn-Zn	550-25000	2000-35000	2-24	0,09-0,13	10-2-10
Ni-Zn	800-2400	850-3000	20-54	0,11-0,29	10-10 ⁸

Таблица 1.7 – Магнитные и электрические параметры Mn-Zn и Ni-Zn ферритов

Примечание: μ_{r_H} – начальная магнитная проницаемость; μ_{r_M} – максимальная магнитная проницаемость; H_c – коэрцитивная сила; B_r – магнитная индукция; ρ – удельное сопротивление.

В последнее десятилетие Mn-Zn ферриты привлекли большее внимание ученых в связи с их преимуществами, которые делают их пригодными для использования во многих областях повседневной жизни. Данные публикаций Mn-Zn ферритов в сети науки за последние десять лет приведены на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Результаты научной деятельности о Mn-Zn ферритах за последние десять лет: *a*) – количество статей; *б*) – количество цитат

При анализе применимости Mn-Zn ферритов в науке и технике с глубиной поиска в десять лет можно выделить, что количество публикаций, связанных с ними, регулярно увеличивается, и в 2018 и 2019 годах наблюдается гораздо больший прогресс цитирования.

Температура Кюри является важным параметром магнитомягких ферритовых материалов. До этой температуры феррит сохраняет свои ферромагнитные свойства. Выше Т_к ферриты становятся парамагнетиками, то есть меняют свои свойства, рисунок 1.7 [47].



Рисунок 1.7 – Температурная зависимость магнитной проницаемости

Экспериментально установлено, что уменьшение сопротивления приводит к ослаблению магнитострикции и анизотропии. Это способствует увеличению исходной магнитной проницаемости. Ферриты с высокой начальной магнитной проницаемостью имеют низкую температуру Кюри. Поэтому в ферритах того же состава с повышенной магнитной проницаемостью температура Кюри уменьшается [48].

1.3 Зависимость свойств ферритов от химического состава

Тройная система MnO-ZnO-Fe₂O₃ имеет сложные физико-химические превращения, поэтому с технологической точки зрения является затруднительной. Сложность такой системы связана с нестабильностью ионов Mn и летучестью Zn [49], а также с изменением концентрации ионов [50]. Это приводит к изменению магнитных и электрических свойств, что позволяет применять марганец-цинковые ферриты в широком спектре, рисунок 1.8.



Рисунок 1.8 – Применения Mn-Zn ферритов

Магнитные и электрические свойства ферритов зависят от распределения катионов внутри кристаллической шпинельной решетки и от метода синтеза. В таблице 1.8 представлены изменения коэрцитивной силы Mn-Zn ферритов от распределения катионов и от метода получения [45, 51].

Метод получения	Распределение катионов	<i>H</i> _c , <i>A</i> / <i>m</i>
	ZnFe ₂ O ₄	45,383
	$Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	57,303
Метол сгорания	$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	42,824
	$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	54,556
	$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	74,862
	MnFe ₂ O ₄	97,260
	MnFe ₂ O ₄	153
	$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	169
СВЧ-гидротермальный процесс	$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	156
	$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	167
	$Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	172
	ZnFe ₂ O ₄	149

Таблица 1.8 – Изменения коэрцитивной силы

Mn-Zn феррит представляет собой серию нестехиометрических соединений, поскольку химическое соотношение Mn, Zn и Fe изменяется, что приводит к изменению концентрации кислорода и кислородных вакансий. Двухвалентное железо Fe²⁺ в материале зависит от состава, атмосферы в процессе спекания, заполнения катионов и соотношения шпинельной фазы в Fe^{2+} , как ферритах [52–54]. Концентрация показатель окислительновосстановительного состояния элементов в материале, имеет существенное влияние на электромагнитные свойства [55, 56]. Мп и Fe – элементы, которые обладают полиморфизмом, поэтому в системе Mn-O могут образовываться оксиды разной валентности. Происходит обмен электронами между ионами Мп и Fe: Mn²⁺+Fe³⁺↔Mn³⁺+Fe²⁺. Это приводит к распаду шпинели на немагнитные фазы Mn_2O_3 и Fe₂O₃, которые образуют между собой немагнитные твердые растворы.

Цинк при температурах синтеза выше 1000 °C обладает высокой упругостью паров над поверхностью твердой фазы. При этом вблизи поверхности образцов материал обедняется цинком. Изменения элементного состава в приповерхностном слое ферритов приводит к неконтролируемым изменениям.

1.4 Методы модификации поверхности

С научной и практической точки зрения очень важно получить новые свойства материалов путем модификации поверхности с помощью обработки концентрированными потоками энергии: лазерной, электронной и ионной [3–5]. Так как при воздействии концентрированными потоками энергии одновременно происходит процесс фазовых переходов, изменение состава элементов и дефектной структуры, морфология поверхности. В итоге, это позволяет получить приповерхностные слои с различными электрофизическими свойствами.

Пучки частиц обеспечивают более эффективное выделение энергии, это является следствием основных физических процессов их рассеяния и

механизмов потерь энергии. Для большинства частиц с энергией до 100 кэВ источник тепла, то есть зона излучения энергии, имеет длину не более нескольких микрометров. Максимальная энергия и температура, выделяемые при использовании заряженных частиц, в отличие от лазерного излучения можно разместить на определенном расстоянии от поверхности. При бомбардировке заряженными частицами плотность не зависит от физического состояния мишени, что не характерно для лазерной обработки.

При использовании поверхностного лучевого облучения импульсные лучи используются во многих случаях. В случае лазерной обработки длительность импульса может составлять несколько пикосекунд или менее. Мощность, высвобождаемая в этом случае, может быть очень значительной. Выделение энергии 1 Дж на 1 см² за 10 нс соответствует удельной мощности 100 MBт/см².

Взаимодействие фотонов с веществом обусловлено В основном электронными возбуждениями. При использовании фотонов от инфракрасных вплоть до ультрафиолетовых длин волн валентные и электроны проводимости участвуют в процессах возбуждения атом-мишень. В металлах свет поглощается свободными электронами, в то время как зона проводимости практически пуста. Межзонные переходы под действием света имеют место, если энергия фотона больше, чем энергетическая щель между валентной зоной и проводящей зоной. В результате поглощения света образуются пары электронно-дырочные пары. В полупроводниках, таких как германий и кремний, максимум энергии валентной зоны и минимум зоны проводимости движутся относительно друг друга в пространстве волновых векторов, и наблюдаются непрямые межзонные переходы.

В металлах лазерное излучение поглощается благодаря высокой плотности проводящих электронов по механизму, аналогичному поглощению свободных носителей в полупроводниках. Возбужденные электроны сталкиваются с атомами решетки. Время релаксации около 10⁻¹² с. Энергия излучения быстро превращается в кинетическую энергию движения атомов.

Степень отражения частиц, бомбардирующих поверхность, очень чувствительна к ее состоянию. Примеси и окисные слои могут изменять отражательную способность поверхности и оказывать существенное влияние на количество поглощаемой энергии. Изменение отражательной способности на 1% может изменить количество поглощенной энергии на 10%.

Электронно-лучевая обработка

Электронные пучки широко используются для обработки металлов и сплавов, особенно для образования метастабильных металлических сплавов.

Во время торможения электроны взаимодействуют с ядром и электронами мишени. Столкновения с ядрами из-за больших различий в весе носят в основном упругий характер. Энергия передается за счет столкновений с электронами материала мишени. В условиях быстрого нагрева при облучении электронами процесс является квазиадиабатическим. Влияние теплопроводности пренебрежимо мало, а профиль распределения температуры повторяет профиль потерь энергии электронов в образце. Характер рассеяния энергии в глубоких слоях материала определяет изменение температуры во время фазы нагрева.

Расчеты Монте-Карло показывают, что максимальное распределение поглощенной энергии находится на глубине, которая увеличивается с ростом энергии электронов. В случае лазерного облучения максимальный профиль поглощенной энергии при обработке однородной среды находится на поверхности.

Основными различиями в лазерном облучении являются глубина, на которой достигается максимальная температура, и толщина расплавленного слоя. При облучении электронным пучком толщина расплавленного слоя составляет, по меньшей мере, несколько микрометров. Этот факт имеет некоторые последствия для скорости границы твердой фазы – плавления на стадии охлаждения, при этом степень нагрева совершенно другая. Энергия вводится на глубину, превышающую глубину лазерного луча, и слой с толщиной, равной примерно половине длины свободного пробега электронов,

плавится почти сразу. Температура плавления ниже температуры, достигаемой лазерным облучением, и градиенты температуры ниже.

Ионная обработка

Пучок положительно заряженных ионов также можно использовать для ввода энергии в поверхностный слой мишени, а при подходящих параметрах пучка поверхностный слой плавится [57]. Ионы теряют энергию при взаимодействии с электронными оболочками и ядрами атомов-мишеней. Относительный вклад этих механизмов зависит от энергии ионов и от соотношения масс иона и атомов, образующих мишень. В случае протонной бомбардировки вклад ядерных и электронных потерь уравновешивается при энергии протонов около 10 кэВ. Когда мышьяк имплантируется в кремний, они одинаковы при 750 кэВ.

В металлах лазерное излучение поглощается в тонком поверхностном слое, и при нагреве сохраняются высокие температурные градиенты. Комбинация высоких температурных и концентрационных градиентов во время нагрева приводит к образованию смешанного компонента в уравнении диффузии примеси (эффект Cope). Лазерное облучение в сочетании с ионной имплантацией дает уникальную возможность изучить это явление.

Механизмы введения энергии в поверхностный слой при обработке ионным пучком хорошо известны и зависят главным образом от атомного номера и массы материала мишени. Основным отличием от лазерного облучения является большая глубина подачи энергии, более низкие значения градиента температуры и скорости движения границ между фазами [58].

1.5 Явления механизма переноса

Помимо ионов трехвалентного железа Fe³⁺ ферриты шпинельной структуры содержат ионы двухвалентного железа Fe²⁺. Концентрация ионов железа является основным фактором, влияющим на электропроводность ферритов.

Ряд исследователей [59, 60] считают, что в ферритах, которые содержат Fe²⁺, электроны движутся в относительно узкой зоне, и проводимость определяется как:

$$\sigma = q\mu N \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right),\,$$

где N – концентрация донорных центров Fe^{2+} , M^{-3} ;

 E_a – энергия их активации, Дж.

Некоторые исследователи [61–63] полагают, что механизм электропроводности ферритов обусловлен прыжковой электропроводностью или обменом валентностями, при котором происходит перескок электронов от иона с меньшей валентностью к иону с большей валентностью:

$$\sigma = qN \frac{qR^2}{kT} v \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right),$$

где *R*=0,3 *нм* – длина прыжка, равная расстоянию между октаэдрическими позициями;

 $v=5.10^{12} c^{-1}$ – характеристическая частота.

Постановка задач для выпускной квалификационной работы:

1. провести анализ режимов электронно-лучевой обработки;

2. исследовать структуру Mn-Zn ферритов марки HM1000 после электронно-лучевого воздействия;

3. обработать экспериментальные данные по исследованию электрофизических свойств Mn-Zn ферритов марки HM1000.

1.6 Выводы по главе

Рассмотрены кристаллические структуры ферритов. Показано, что ферриты со структурой шпинель имеют большое научное и практическое значение.

Рассмотрены свойства ферритов. Показано, что в последнее десятилетие Mn-Zn ферриты привлекли большее внимание ученых в связи с их преимуществами над Ni-Zn, которые делают их пригодными для использования во многих областях повседневной жизни: высокая проницаемость и намагниченность насыщения.

Рассмотрены методы модификации поверхности. Показано, что электрофизические свойства марганец-цинковых ферритов зависят от состава. Также рассмотрены явления механизма переноса.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследований был взят марганец-цинковый феррит, марки HM1000, структуры шпинель. Паспортные данные образца представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Паспортные данные

Марка	μн	ρ, Ом∙м	σ, (Ом∙м) ⁻¹	µ, см²/(В·с)	<i>Тк</i> , °С
HM1000	1000	10	0,1	0,02	230

Примечание: μ_{μ} – начальная магнитная проницаемость; ρ – удельное сопротивление; σ – электропроводность; μ – подвижность; T_K – температура Кюри.

С помощью растрового электронного микроскопа получена микроструктура феррита, рисунок 2.1.



Рисунок 2.1 – Микроструктура марганец-цинкового феррита марки НМ1000

В таблице 2.2 представлен химический состав феррита.

Химические элементы, %				Химическая формула
Mn	Zn	Fe	0	inin reckus yophysiu
13,80	6,72	52,83	26,65	$Mn_{0,71}Zn_{0,29}Fe_{2,67}O_{4,71}$

Таблица 2.2 – Химический состав

2.1 Электронная обработка

Микроструктурные параметры феррита, такие как размер зерна и пор, форма и длина границ зерна, а также наличие посторонних фаз, оказывают значительное влияние на многие его свойства. Для улучшения микроструктуры и свойств феррит подвергается обработке. Методом обработки является электронно-лучевая. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.4, режимы обработки – в таблице 2.4.

таолица 2.4 – гежимы обработки	Габлица	2.4 –	Режимы	обра	ботки
--------------------------------	---------	-------	--------	------	-------

P, Bm	Тобр, К	t _{обр} , МИН
150	1273	30
180	1373	30
250	1523	30



плазменный источник электронов; 2 – вакуумная камера; 3 – облучаемый образец; 4 – электронный пучок; 5 – источники электропитания разряда и источник высокого напряжения.

Рисунок 2.4 – Схема экспериментальной установки электронно-лучевого облучения

Облучение Mn-Zn ферритов электронным пучком осуществляется с помощью форвакуумного плазменного электронного 1, источника установленного на верхнем фланце вакуумной камеры 2. Специальная конструкция плазменного электронного источника позволяет формировать электронный пучок в форвакуумных условиях. В диапазоне давлений 5-20 Па источник генерирует непрерывный электронный пучок с током до 150 мА, энергией электронов 2-20 кэВ и плотностью мощности до 10⁵ Вт/см². Фокусировка и отклонение электронного пучка осуществляется с помощью магнитного поля фокусирующей и отклоняющей катушек. Источник установлен в рабочей камере, в которой вакуум создается только одной ступенью откачки, которая обеспечивается механическим насосом предварительного давления. Облучаемый образец 3 установлен на держателе так, что его плоскость перпендикулярна оси электронного пучка. Расстояние от электронного источника до образца составляет 25 см. С помощью фокусирующей катушки диаметр электронного пучка 4 устанавливается на несколько миллиметров больше, чем диаметр образца. Чтобы избежать термомеханических напряжений, образец нагревают в течение 10-15 минут путем постепенного увеличения плотности мощности электронного пучка. Воздействие при определенном уровне мощности облучения составляет 10 минут. Электропитание разрядного и ускоряющего промежутков электронного источника осуществляется OT стандартных блоков питания 5 мощностью 1 кВт и 6 кВт.

Воздействие электронных пучков приводит к изменению морфологии поверхности ферритов, тогда как облучение происходит в вакууме, что снижает влияние окислительных процессов на свойства поверхности в этом процессе [64].

2.2 Растровый электронный микроскоп Hitachi TM-1000

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) – микроскоп, предназначенный для получения изображения поверхности объекта, а также информации о составе

и структуре поверхностных слоев. Установка РЭМ представлена на рисунке 2.5.



Вакуумный насос

1 – электронный пучок; 2 – электронная пушка; 3 – первый конденсор;
4 – второй конденсор; 5 – отклоняющие катушки; 6 – конечная диафрагма объектива; 7 – объект исследования; 8 – отверстие для распыления; 9 – детектор отраженных электронов; 10 – детектор рентгеновского излучения;
11 – объектив; 12 – детектор вторичных электронов.

Рисунок 2.5 – Схема растрового электронного микроскопа

В типичной сканирующей электронной микроскопии электронный пучок 1 излучается термоэлектронным излучением из электронной пушки 2, снабженной катодом из вольфрамовой нити. Вольфрам обычно используется в термоэлектронных электронных пушках, потому что он имеет самую высокую температуру плавления и самое низкое давление паров всех металлов, что позволяет его электрически нагревать для эмиссии электронов, а также из-за его низкой стоимости.

Электронный пучок, который обычно имеет энергию в диапазоне от 0,2 кэВ до 40 кэВ, фокусируется одной или двумя конденсорными линзами 3, 4 до пятна диаметром примерно от 0,4 нм до 5 нм. Луч проходит через пары сканирующих катушек 5 в электронном столбе, обычно в конечной линзе 6, которые отклоняют луч по осям X и Y, так что он сканирует растровым способом по прямоугольной области поверхности образца 7.

Когда первичный электронный пучок взаимодействует с образцом, электроны теряют энергию из-за многократного случайного рассеяния и объеме образца, поглощения В каплевидном известном объем как взаимодействия, который простирается от менее чем 100 нм до приблизительно 5 мкм в поверхности. Размер объема взаимодействия зависит от энергии посадки электрона, атомного номера образца и плотности образца. Обмен энергией образцом между электронным пучком И приводит к отражению высокоэнергетических электронов упругим рассеянием, испусканию вторичных электронов неупругим рассеянием и излучению электромагнитного излучения., каждый из которых может быть обнаружен специализированными детекторами. Ток пучка, поглощенный образцом, также можно обнаружить и использовать для создания изображений распределения тока образца. Электронные усилители различных типов используются для усиления сигналов, которые отображаются в виде вариаций яркости на мониторе компьютера. Каждый пиксель видеопамяти компьютера синхронизируется с положением луча на образце в микроскопе, и поэтому полученное изображение представляет собой карту распределения интенсивности сигнала, излучаемого из сканируемой области образца [65].

Оптический анализатор спектра излучения Bruker – это устройство, которое может использоваться во многих отраслях промышленности, где требуется анализ структурного и фазового состава или анализ химического состава сплавов, руд или металлов.

2.3 Однозондовый метод сопротивления растекания

Преимуществом данного метода является локальное определение сопротивления в тонком приповерхностном слое. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.6.



источник питания; 2 – нагревательный элемент; 3 – образец;
 4 – металлический зонд (вольфрам); 5 – омметр; 6 – вольтметр.

Рисунок 2.6 – Схема экспериментальной установки

Если металлический зонд (4) имеет омический контакт небольшой площади с известным радиусом контакта r с поверхностью полупроводника (3), то сопротивление этого контакта связано с сопротивлением полупроводника. Второй контакт с полупроводником – большой поверхностный контакт, который расположен на достаточно большом расстоянии от зонда, и его сопротивление ничтожно мало по сравнению с сопротивлением растекания [66].

Сопротивление растекания образца рассчитывается по формуле:

$$\rho = R \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \,, \tag{2.1}$$

где *r*=0,0375 *мм* – радиус зонда;

R – сопротивление образца, O_M .

Особенностью метода сопротивления растекания точечного микрозонда (spreading resistance) является широкий диапазон значений измеряемого удельного сопротивления.

2.4 Выводы по главе

Используемые методы анализа позволяют провести комплексное исследование приповерхностного слоя ферритов после электронно-лучевой обработки: микроструктуру, размер зерна, химический состав, удельное сопротивление.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000 получена микроструктура ферритов до и после обработки электронным пучком с различной мощностью, рисунок 3.1.



Рисунок 3.1 – Микроструктура марганец-цинкового феррита марки HM1000: *а)* – исходный образец; б) – 150 Вт; *в)* – 180 Вт; *г)* – 250 Вт

Из рисунка 3.1 видно, что при увеличении мощности электронного пучка микроструктура феррита по сравнению с исходной изменилась, происходит уменьшение поверхностных дефектов, за счет этого поверхность кажется гладкой и незернистой.

Также в зависимости от мощности пучка в феррите происходят фазовые переходы, которые связаны с уменьшением концентрации кислорода и полным исчезновением цинка, таблица 3.1. Полное исчезновение цинка связано с тем, что при облучении температура выше, чем его температура испарения.

Условия	Химические элементы, %				Химическая формула	
синтеза	3a Mn Zn Fe O		хими ческая формула			
Исходный	13,80	6,72	52,83	26,65	$Mn_{0,71}Zn_{0,29}Fe_{2,67}O_{4,71}$	
1	16,77	2,96	54,66	25,61	Mn _{0,85} Zn _{0,15} Fe _{2,71} O _{4,45}	
2	18,07	1,22	56,46	24,25	$Mn_{0,94}Zn_{0,06}Fe_{2,88}O_{4,34}$	
3	24,25	0,00	58,28	22,28	MnFe _{2,98} O _{3,98}	

Таблица 3.1 – Изменения химического состава



Рисунок 3.2 – Распределение мольной доли цинка от среднего размера

Средний размер исходного образца составил 5,32 мкм, при 150 Вт – 7,54 мкм, 180 Вт – 13,59 мкм, 250 Вт – 14,31 мкм. На рисунке 3.3 представлены гистограммы распределения среднего размера зерна.



Рисунок 3.3 – Гистограммы распределения среднего размера зерна: *а)* – исходный образец; б) – 150 Вт; *в)* – 180 Вт; *г)* – 250 Вт

По гистограммам, представленным на рисунке 3.3, видно, что при увеличении мощности пучка происходит рост зерна, обусловленный диффузией атомов.

Поверхностное удельное сопротивление измерялось однозондовым методом. Температура измерений находилась в диапазоне от 110 до 550 К. Сначала образец помещался в емкость с жидким азотом, потом при достижении комнатной температуры медленно нагревался с помощью нагревательного элемента (рисунок 2.6). Эксперимент проводился в течение часа. Удельное сопротивление рассчитывалось по формуле (2.1). Полученные данные представлены в приложении А (таблица А.1).

На рисунках 3.4 и 3.5 представлена температурная зависимость удельного сопротивления марганец-цинкового феррита до и после обработки.



Рисунок 3.4 – Температурная зависимость удельного сопротивления исходного образца



Рисунок 3.5 – Температурная зависимость удельного сопротивления ферритов при мощности электронного пучка: *I* – 150 Вт; *2* – 180 Вт; *3* – 250 Вт

Из рисунка 3.4 видно, что при увеличении температуры удельное сопротивление уменьшается. Такая зависимость свойственна полупроводникам, поэтому марганец-цинковые ферриты можно рассматривать, как полупроводники n-типа.

Из рисунка 3.5 видно, что при воздействии электронным пучком с увеличением его мощности удельное сопротивление в приповерхностном слое уменьшается.

При увеличении мощности электронного пучка происходят фазовые переходы, которые связаны с уменьшением кислорода и полным исчезновением цинка. Известно, что электропроводность ферритов имеет примесный характер и обусловлена возникновением ионов с измененной валентностью, то есть переносом электронов между ионами Fe²⁺ и Fe³⁺ (глава 1.5). Тогда уменьшение сопротивления при увеличении мощности может быть связано с появлением двухвалентного железа из-за испарения кислорода и цинка.

На рисунках 3.6 и 3.7 представлена температурная зависимость натурального логарифма сопротивления при низких температурах: от 110 до 189 К, и при высоких: от температуры смены проводимости до 458 К.



Рисунок 3.6 – Температурная зависимость натурального логарифма электропроводности: 1 – исходный образец; 2 – 150 Вт; 3 – 180 Вт; 4 – 250 Вт



Рисунок 3.7 – Температурная зависимость натурального логарифма электропроводности: 1 – исходный образец; 2 – 150 Вт; 3 – 180 Вт; 4 – 250 Вт

Образец	Т, К
Исходный	279
1	285
2	289
3	293

Таблица 3.2 – Температура смены проводимости до и после обработки электронным пучком

Из таблицы 3.2 видно, что при увеличении мощности пучка температура смены проводимости увеличивается.

По графикам, представленным на рисунках 3.6 и 3.7 рассчитываем энергию активации по тангенсу угла наклона:

$$E_a = -2 \cdot k \cdot tg(\alpha).$$

В таблице 3.3 представлены рассчитанные значения энергии активации. Таблица 3.3 – Энергии активации до и после обработки электронным пучком

Образец	При низ	ких температурах	При высоких температурах		
отризец	Еа, ЭВ	Ea·10 ⁻²¹ , Дж	Еа, ЭВ	Ea·10 ⁻²⁰ , Дж	
Исходный	0,05	8	0,44	7,04	
1	0,054	8,64	0,4	6,40	
2	0,059	9,44	0,35	5,6	
3	0,073	11,68	0,28	4,48	

Из таблицы 3.3 видно, что при увеличении мощности электронного пучка энергия активации на участке низких температур увеличивается, а на участках высоких температур – уменьшается. Это может быть связано с переходом механизма от прыжкового к термоактивационному.

При прыжковом механизме феррит рассматривается, как поликристалл, электрические свойства которого можно представить в виде неоднородной проводящей среды, состоящей из зерен с высокой электропроводностью, разделенных прослойками с относительно высоким сопротивлением. На границе между зернами и прослойками создается потенциальный барьер φ , который должен преодолеть электрон при движении по поликристаллическому ферриту, в результате чего энергия активации увеличивается еще больше:

$$E_a = E_\mu + \varphi,$$

где *Е*_µ – энергия активации подвижности.

Увеличение потенциального барьера связана с концентрацией донорных центров.

При термоактивационном механизме энергия активации фактически равна энергии активации подвижности диффундирующих частиц. Можно предположить, что диффузия осуществляется за счет катионов цинка, так как они обладают наибольшей подвижностью [47]. При увеличении мощности пучка цинк испаряется, соответственно уменьшается энергия активации.

На рисунках 3.7 и 3.8 представлены температурные зависимости термо-ЭДС при низких и высоких температурах. Полученные данные представлены в приложении А (таблица А.2).



Рисунок 3.8 – Температурная зависимость термо-ЭДС ферритов при низких температурах: *1* – исходный образец; *2* – 150 Вт; *3* – 180 Вт; *4* – 250 Вт



Рисунок 3.9 – Температурная зависимость термо-ЭДС ферритов при высоких температурах: *1* – исходный образец; *2* – 150 Вт; *3* – 180 Вт; *4* – 250 Вт

Из рисунка 3.9 видно, при увеличении мощности электронного пучка термо-ЭДС уменьшается. Это связано с уменьшением цинка.

Из рисунков 3.8 видно, что термо-ЭДС при увеличении мощности пучка увеличивается. Это может быть связано с увеличением концентрации донорных центров.

3.1 Выводы по главе

При воздействии электронно-лучевой обработки в зависимости от мощности пучка микроструктура марганец-цинкового феррита меняется, происходит уменьшение поверхностных дефектов, за счет этого поверхность кажется гладкой и незернистой. Также происходят фазовые переходы, которые связаны с полным исчезновением цинка.

По экспериментальным данным установлено, что марганец-цинковые ферриты по свойствам схожи с полупроводниками n-типа. Электрофизические свойства связаны с изменением химического состава.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Продемонстрирована возможность изменения микроструктуры поверхности марганец-цинковых ферритов электронным пучком.

2. Установлено, что электронно-лучевая обработка приводит к изменению элементного состава в приповерхностном слое.

3. Показано, что марганец-цинковые ферриты имеют два механизма проводимости. В области низких температур – прыжковый (закон Мотта), и в области высоких температур – термоактивационный.

4. Показано, что поверхностное удельное сопротивление при увеличении мощности пучка уменьшается при низких температурах. Что, по-видимому, связано с изменением химического состава.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Laurent, S. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, L.; R.N. Muller // Chem. Rev. – 2008. – P. 2064–2110.

2. Lee, N. Iron Oxide Based Nanoparticles for Multimodal Imaging and Magnetoresponsive Therapy / N. Lee, S. Yoo, D. Ling, M. HyeonCho, T. Hyeon, J. Cheon. // Chem. Rev. – 2015. – P. 10637–10689.

3. Поут, Дж.М. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Дж.М. Поут, Г. Фот, Д.К. Джекобсон; пер. с англ. Н.К. Мышкина, А.В. Белого, В.М. Анищика; под ред. А.А. Углова. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.

4. Грибков, В.Г. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / В.Г. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калин, В.Л. Якушин. – М.: Круглый год, 2001. – 528 с.

5. Валяев, А.Н. Модификация свойств материалов и синтез тонких пленок при облучении интенсивными электронными и ионными пучками / А.Н. Валяев, А.Д. Погребняк, Н. Кишимото, В.С. Ладосеев. – К.: ВКТУ, 2000. – 345 с.

6. Макарець, М.В. Новий метод розрахунку розподілу імплантованих іонів
/ М.В. Макарець, С.М. Сторчака // Укр. фіз. журн. – 2001. – №4. – С. 486-494.

7. Pelletier, H. Effect of high-energy implantation on TAFe titanium alloy /
H. Pelletier, D. Muller, P. Mittle, D // Stroquert Surface and Coatings Technology. –
2002. – V.151-152. – P. 42–46.

8. Петренко, П.В. Влияние электронного облучения на структуру и прочностные характеристики сплава Т15К6 / П.В. Петренко, А.Л. Грицкевич, Ю.Е. Грабовский, Н.П. Кулиш // Металлофизика и новые технологии. – 2003. – № 4. – С. 471 – 484.

9. Thakur, P. A review on Mn-Zn ferrites: Synthesis, characterization and applications / P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, A. Thakur // Ceramics International. – 2020. – P.15740-15763.

10. Bashar, I. Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications / I Bashar, I. Obaidat, A. Borthan, H. Yousef // Molecular Sciences. – 2013. – November.

11. Sugimoto, M. (2004). The past, present, and future of ferrites. In: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, pp. 269–280.

12. Song, Q., Zhang, Z.J. (2012). Controlled synthesis and magnetic properties of bimagnetic spinel. In: J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, pp. 10182–10190.

13. Skołyszewska, B., Tokarz, W., Przybylski, K., Kakol. Z. (2003). Preparation and magnetic properties of MgZn and MnZn ferrites. In: Physica C: Superconductivity and Its Applications, Vol. 387, pp. 290–294.

14. Henderson, C.M.B., Charnock, J.M., Plant, D.A. (2007). Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. In: J. Phys. Condens. Matter, Vol. 19.

15. Tatarchuk, T.R., Bououdina, M., Paliychuk, N.D., Yaremiy, I.P., Moklyak, V.V. (2017). Structural characterization and antistructure modeling of cobalt- substituted zinc ferrites. In: J. Alloys Compd., Vol. 694, pp. 777–791.

16. Deraz, N.M., Alarifi, A. (2012). Morphological and magnetic properties of nano-crystalline zinc substituted cobalt ferrite system. In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Structural, J. Anal. Appl. Pyrol. Vol. 94, pp. 41–47.

17. Журавлёв, Г.И. Химия и технология ферритов: учеб. пособие / Г.И. Журавлёв. – Л.: Химия, 1970. – 192 с.

18. Ситидзе, Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато. – Издательство "МИР", 1964. – 408 с.

19. Bertaux, F., Forrat, F. (1956). Structure des ferrites ferri-magnetigues des terres rares. In: Compt. Rend., Vol. 242, № 3. pp. 382-384.

20. Gilleo, M.A. Magnetic and crystallographic properties of substituted YFe Garmet $3Y_2O_3 \cdot xM_2O_3(5-x)Fe_2O_3$ / M.A. Gilleo, S. Geller // Phys. Rev. – 1958. – Vol.110. – N 1. – P.73-78.

21. Bertaux, F. Etude des parametres des grenats / F. Bertaux, F. Forrat // Compt. Rend. – 1957. – Vol.244. – N 1. – P.96-98.

22. Geller, S. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet
Y₃Fe₂(FeO₄)₃ / S. Geller, M.A. Gilleo //J. Phys. Chem. Sokids. – 1957. – Vol. 3. N 1/2.
– P. 3036-3038.

23. Braun, P.B. The crystal structures of a new group of ferromagnetic compounds / P.B. Braun // Philips Res. Rep. – 1957. – Vol.12. – P. 491-548.

24. Верещагин, В.И. Функциональная керамика / В.И. Верещагин, П.М. Плетнёв, А.П. Суржиков, В.Е. Фёдоров, И.И. Рогов. – ИНЧ СО РАН, 2004. – 350 с.

25. Анциферов, В.Н. Проблемы порошкового материаловедения / В.Н. Анциферов, Л.М. Летюк, В.Г. Андреев. – Часть V. – Е.: Уро РАН, 2004. – 395 с.

26. Третьяков, Ю.Д. Физико-химические основы термической обработки ферритов / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, В.А. Граник. – М.: Издательство московского университета, 1973. – 202 с.

27. He, S., Zhang, H., Liu, Y., Sun, F., Yu, X., Li, X., Zhang, L., Wang, L., Mao, K., Wang, G., Lin, Y., Han, Z., Sabirianov, R., Zeng. H. (2018). Maximizing specific loss power for magnetic hyperthermia by hard–soft mixed ferrites. In: Small 14, pp. 1–9.

28. Torkian, S., Ghasemi, A., Razavi, R.S. (2016). Magnetic properties of hardsoft $SrFe_{10}Al_2O_{19}/Co_{0,8}Ni_{0,2}Fe_2O_4$ ferrite synthesized by one-pot sol-gel autocombustion. In: J. Magn. Magn Mater. 416.

29. Hajalilou, A., Mazlan, S.A. (2016). A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. In: Appl. Phys. Mater. Sci. Process 122.

30. Zhao, H., Ragusa, C., Appino, C., De La Barriere, O., Wang, Y., Fiorillo, F. (2019). Energy losses in soft magnetic materials under symmetric and asymmetric induction waveforms. In: IEEE Trans. Power Electron. 34, pp. 2655–2665.

31. Fuzer, J., Streckova, M., Dobak, S., Dakova, Kollar, P., Faberova, M., Bures, R., Osadchuk, Y., Kurek, P., Vojtko, M. (2018). Innovative ferrite nanofibres reinforced soft magnetic composite with enhanced electrical resistivity. In: J. Alloys Compd. 753, pp. 219–227.

32. Topfer, J., Murbe, J., Angermann, A., Kracunovska, S., Barth, S., Bechtold, F. (2006). Soft ferrite materials for multilayer inductors. In: Int. J. Appl. Ceram. Technol. 3, pp. 455–462.

33. Miclea, C., Tanasoiu, C., Miclea, C.F., Gheorghiu, A., Tanasoiu, V. (2005). Soft ferrite materials for magnetic temperature transducers and applications. In: J. Magn. Magn Mater., pp. 1506–1509.

34. Kogias, G., Holz, D., Zaspalis, V. (2014). New MnZn ferrites with high saturation flux density. In: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 61, pp. 201–S203.

35. Xing, Q., Peng, Z., Wang, C., Fu, Z., Fu, X. (2012). Doping effect of Y_3 ions on the microstructural and electromagnetic properties of MnZn ferrites. In: Phys. B Condens. Matter 407, pp. 388–392.

36. Babayan, V., Kazantseva, N.E., Moucka, R., Sapurina, I., Spivak, Y.M., Moshnikov, V.A. (2012). Combined effect of demagnetizing field and induced magnetic anisotropy on the magnetic properties of manganesezinc ferrite composites. In: J. Magn. Magn Mater. 324, pp. 161–172.

37. Venturini, J., Tonelli, A.M., Wermuth, T.B., Zampiva, R.Y.S., Arcaro, S., Da Cas Viegas, A., Bergmann, C.P. (2019). Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄): A pathway to switching the inversion degree of spinels. In: J. Magn. Magn Mater. 482, pp. 1–8.

38. Javed, H., Iqbal, F., Agboola, P.O., Khan, M.A., Warsi, M.F., Shakir, I. (2019). Structural, electrical and magnetic parameters evaluation of nanocrystalline rare earth Nd³⁺ -substituted nickel-zinc spinel ferrite particles. In: Ceram. Int. 45, pp. 11125–11130.

39. Jasso-Teran, R.A., Cortes-Hernandez, D.A., Sanchez-Fuentes, H.J., ReyesRodriguez, P.Y., de-Leon-Prado, L.E., Escobedo-Bocardo, J.C., Almanza-Robles, J.M. (2017). Synthesis, characterization and hemolysis studies of $Zn(1-x)Ca_xFe_2O_4$ ferrites synthesized by sol-gel for hyperthermia treatment applications. In: J. Magn. Magn Mater. 427, pp. 241–244.

40. Sanchez, J., Cortes-Hernandez, D.A., Rodriguez-Reyes, M. (2019). Synthesis of TEG-coated cobalt-gallium ferrites: characterization and evaluation of their magnetic properties for biomedical devices. In: J. Alloys Compd. 781, pp. 1040–1047.

41. Palacio Gomez, C.A., McCoy, J.J., Weber, M.H., Lynn, K.G. (2019). Effect of Zn for Ni substitution on the properties of Nickel-Zinc ferrites as studied by low-energy implanted positrons. In: J. Magn. Magn Mater. 481, pp. 93–99.

42. Razzitte, A.C., Jacobo, S.E., Fano, W.G. (2002). Magnetic properties of MnZn ferrites prepared by soft chemical routes. In: J. Appl. Phys. 87, pp. 6232–6234.

43. Li, M., Fang, H., Li, H., Zhao, Y., Li, T., Pang, H., Tang, J., Liu, X. (2017). Synthesis and characterization of MnZn ferrite nanoparticles with improved saturation magnetization. In: J. Supercond. Nov. Magnetism 30, pp. 2275–2281.

44. Arulmurugan, R., Jeyadevan, B., Vaidyanathan, G., Sendhilnathan, S. (2005). Effect of zinc substitution on Co-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation. In: J. Magn. Magn Mater. 288, pp. 470–477.

45. Fu, C.M., ru Syue, M., Wei, fu J., Cheng, C.W., Chou, C.S. (2010). Synthesis of nanocrystalline Ni–Zn ferrites by combustion method with no postannealing route. In: J. Appl. Phys. 107, pp. 585.

46. Thakur, A., Chevalier, A., Mattei, J.L., Queff lec, P. (2010). Low-loss spinel nanoferrite with matching permeability and permittivity in the ultrahigh frequency range. In: J. Appl. Phys. 108, pp. 1–5.

47. Ферриты. Химический состав. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://studfile.net/preview/6216971/page:2/ (дата обращения: 25.05.2020).

48. Мурашкевич, А.Н. Химическая технология материалов и изделий электронной техники. Раздел І. Физико-химические основы и технология электронной керамики / А. Н. Мурашкевич. – М.: БГТУ, 2013. – 297 с.

49. Ферриты. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.physicsguide.ru/phygs-1337-3.html (дата обращения: 26.05.2020).

50. Bamzai, K.K., Kour, G., Kaur, B., Kulkarni, S.D. (2013). Effect of cation distribution on structural and magnetic properties of Dy substituted magnesium ferrite. In: J. Magn. Magn Mater. 327, pp. 159–166.

51. Praveena, K., Sadhana, K., Virk, H.S. (2015). Structural and magnetic properties of Mn-Zn ferrites synthesized by microwave-hydrothermal process. In: Solid State Phenom. 232, pp. 45–64.

52. Sakurai, S., Sasaki, S., Okube, M. (2008). Phys. B: Condens. Matter. 403, pp. 3589.

53. Kim, K.J., Koh, T.Y., Kim, C.S., Korean J. (2014). Phys. Soc. 64, pp.93.

54. Batoo, K.M., Kumar, S., Lee, C.G. (2009). Curr. Appl. Phys. 9, pp. 1397.

55. Ranjith Kumar, E., Jayaprakash, R., Seehra, M.S. (2013). J. Phys. Chem. Solids 74, pp. 943.

56. Liu, D., Chen, X.P., Ying, Y. (2016). Ceram. Int. 42, pp. 9152.

57. Andersen, H.H. Hydrogen Stopping and Ranges in all Elements / H.H. Andersen, J.F. Ziegler // N.Y. Pergamon Press. – 1977. – P. 385.

58. Белый А.В. Инженерия поверхностей конструкционных материалов с использованием плазменных и пучковых технологий / А.В. Белый [и др.]. – М.: Беларуская навука, 2017. – 457 с.

59. Свирина, Е.П. Изв. АН СССР / Е.П. Свирина. – Сер. физич., т. 34, № 6, 1970. – С. 1162–1175.

60. Башкиров, Ш.Ш. Изв. АН СССР / Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.В. Парфенов, В.И. Синявский. – С. неорган. матер., т. 15, № 3, 1979. – С. 516–520.

61. Simsa, Z. Manganese-zinc ferrites / Z. Simsa. – Czech Phys., vol. B16, N 12, 1966. – P. 919–928.

62. Свирина, Е.П. Изв. АН СССР / Е.П. Свирина. – Сер. физич., т. 34, № 6, 1970. – С. 1162–1175.

63. Самохвалов, А.А. / А.А. Самохвалов, Л.Г. Рустамов. – ФТТ, т. 7, № 4, 1965. – С. 1198–1205.

64. Каранский В.В. Изменение электрофизических параметров Mn-Zn ферритов при облучении электронным пучком в форвакуумной области давлений / В.В. Каранский, А.С. Климов // Физическое материаловедение. – 2017. – С. 72-76.

65. Scanning electron microscope. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope (дата обращения: 26.07.2020).

66. Метод сопротивления растекания. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://studfile.net/preview/6304255/page:2/ (дата обращения: 26.07.2020).

ПРИЛОЖЕНИЕ А (ОБЯЗАТЕЛЬНОЕ) РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Т, К	Исходный	1	2	3
93	11633,7	1226,249	282,6	134,18
113	2802,45	298,3785	204,885	15,959
133	1460,1	145,3035	134,235	10,5896
153	894,9	76,302	63,585	7,3868
173	612,3	45,687	22,608	5,6441
193	447,45	21,4776	13,659	3,880205
213	299,085	13,659	5,6049	3,347975
233	138,003	8,8077	3,79155	3,027695
253	87,135	5,7462	2,4492	2,811035
273	52,5165	3,4854	1,29996	2,648305
293	29,125	1,6318	0,662615	1,841078
328	10,97287	0,392127	0,138094241	0,578388
378	3,401814	0,230684	0,100567832	0,395233
428	1,548262	0,189059	0,082631579	0,378966
478	0,853902	0,213659	0,104118674	0,382807

Таблица А.1 – Значения удельного сопротивления

Таблица А.2 – Значения термо-ЭДС

Т, К	Исходный	1	2	3	
Низкие температуры					
107	-0,00121094	-0,000798951	-0,000712334	-0,000562085	
117	-0,001206238	-0,00079	-0,0007	-0,00054	
127	-0,001198362	-0,000772907	-0,000713883	-0,000509524	
137	-0,001190377	-0,00075	-0,00072	-0,00048	
147	-0,00117892	-0,000737852	-0,000701907	-0,000440786	
157	-0,001162689	-0,000712526	-0,000665382	-0,000396285	
167	-0,001145226	-0,000674551	-0,000613428	-0,000339605	
177	-0,00113439	-0,000624133	-0,000472404	-0,000301015	
187	-0,001120673	-0,000594869	-0,000419021	-0,000275423	
Высокие температуры					
279	-7,63708E-05	-	-	-	
289	-5,36851E-05	-0,000198908	-0,000270437	-	
299	-1,81091E-05	-0,000147821	-0,000218536	-0,000323364	
318	2,48232E-05	-9,36623E-05	-0,000167235	-0,00028675	
343	4,57886E-05	-3,46184E-05	-0,000121701	-0,000245678	
368	9,09211E-05	2,34967E-05	-6,92387E-05	-0,000201231	
393	0,00013965	8,30296E-05	-7,59899E-06	-0,000159791	
418	0,000175333	9,43046E-05	-3,60538E-07	-0,000133013	
443	0,000211249	0,000110907	1,59635E-05	-0,00012607	

Т, К	Исходный	1	2	3		
Низкие температуры						
107	5,67.1022	5,97·10 ²⁴	1,59·10 ²⁵	8,69·10 ²⁵		
117	5,98·10 ²²	6,76·10 ²⁴	$1,81 \cdot 10^{25}$	$1,15 \cdot 10^{26}$		
127	6,54·10 ²²	8,02·10 ²⁴	1,56·10 ²⁵	$1,57 \cdot 10^{26}$		
137	7,16.1022	$1,01 \cdot 10^{25}$	1,38·10 ²⁵	$2,24 \cdot 10^{26}$		
147	8,15.1022	$1,19 \cdot 10^{25}$	$1,79 \cdot 10^{25}$	3,42·10 ²⁶		
157	9,79·10 ²²	1,58·10 ²⁵	$2,71 \cdot 10^{25}$	5,66·10 ²⁶		
167	$1,19 \cdot 10^{23}$	$2,43 \cdot 10^{25}$	4,86·10 ²⁵	$1,07 \cdot 10^{27}$		
177	$1,35 \cdot 10^{23}$	4,31·10 ²⁵	$2,39 \cdot 10^{26}$	1,66.10 ²⁷		
187	$1,57 \cdot 10^{23}$	6,01·10 ²⁵	4,38·10 ²⁶	$2,22 \cdot 10^{27}$		