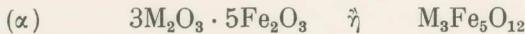


ΧΗΜΕΙΑ.— Παρασκευαστική διαδικασία φερριτῶν τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν καὶ ἐπίδρασή της στὶς μαγνητικές τους ιδιότητες, ὑπὸ A. I. Χαραλάμπου - Z. Λοΐζου - N. Σπυρέλλη - P. Σακελλαρίδη*, διὰ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Π. Σακελλαρίδη.

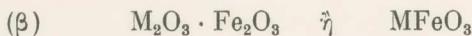
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οἱ φερρίτες ποὺ μελετήθηκαν στὰ πλαίσια αὐτῆς τῆς ἔργασίας, ἀνήκουν στὴν κατηγορία τῶν μικτῶν δξειδίων τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου καὶ ἐνὸς μετάλλου τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν, εὑρισκομένου ἐπίσης στὴν τρίτη δξειδωτική βαθμίδα.

Ἐπειδὴ ἡ ἴοντικὴ ἀκτίνα τῶν μεταλλοκατιόντων (M^{3+}) τῶν στοιχείων τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν (Ln^{3+}) καθὼς ἐπίσης καὶ ἐκείνων τοῦ ὑττρίου (Y^{3+}) εἶναι σαφῶς μεγαλύτερη ἀπὸ τὴν ἀκτίνα τῶν μεταλλοκατιόντων τοῦ σιδήρου (Fe^{3+}), οἱ φερρίτες τῶν λανθανιδῶν εἶναι δυνατὸν νὰ ἔχουν τοὺς παρακάτω δύο γενικοὺς τύπους



ποὺ κρυσταλλώνονται στὸ κυβικὸ σύστημα κατὰ τρόπο ἀνάλογο μὲ τὸ δρυκτὸ γρανάτης ($Al_2Mn_3Si_3O_{12}$) καὶ γι' αὐτὸν τὰ μικτὰ δξείδια αὐτοῦ τοῦ τύπου χαρακτηρίζονται ὡς φερρίτες δομῆς γρανάτη ἢ ἀπλὰ γρανάτες, καὶ

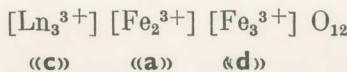


ποὺ κρυσταλλώνονται κυρίως στὸ δρυθορομβικὸ σύστημα καὶ γιαυτὸν δονομάζονται δρυθοφερρίτες. Αὐτοὶ ἀκολουθοῦν κατὰ προσέγγιση τῆς δομῆς τοῦ δρυκτοῦ περοφσκίτη ($CaTiO_3$) καὶ γιὰ τὸ λόγο αὐτὸν ἀποκαλοῦνται καὶ φερρίτες δομῆς περοφσκίτη ἢ ἀπλὰ περοφσκίτες (*M. M. Schieber, 1967*).

Τὰ στοιχεῖα τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν εἶναι δυνατὸν νὰ σχηματίσουν τόσο φερρίτες δομῆς γρανάτη ὅσο καὶ φερρίτες δομῆς περοφσκίτη. Τὸ στοιχειῶδες κύτταρο τῶν γρανατῶν εἶναι ἔνας κύβος, ποὺ περιλαμβάνει δικτὼ φορές τὰ ἀτομα τοῦ

* A. J. HARALAMBOUS - Z. LOI'ZOS - N. SPYRELLIS - P. SAKELLARIDIS, **Study on the preparation procedure of rare earth ferrites and its effect on their magnetic properties.**

χημικοῦ του τύπου. Ἀνάλογα μὲ τὶς θέσεις, ποὺ καταλαμβάνουν τὰ μεταλλοκατιόντα, ὁ γενικὸς τύπος τῶν γρανατῶν μπορεῖ νὰ περιγραφεῖ ώς ἔξης:



Δηλαδὴ μεταξὺ τῶν ἀνιόντων δέξιγόνου (O^{2-}) δημιουργοῦνται τρία εἰδη κρυσταλλογραφικῶν θέσεων:

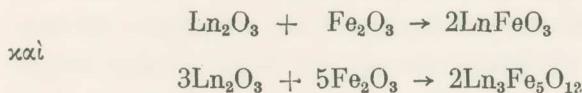
24 τετραεδρικὲς θέσεις «d», ποὺ καταλαμβάνονται ἀπὸ ίόντα Fe^{3+} .

16 δικταεδρικὲς θέσεις «a», ποὺ καταλαμβάνονται ἀπὸ ίόντα Fe^{3+} καὶ

24 δωδεκαεδρικὲς θέσεις «c» ποὺ καταλαμβάνονται ἀπὸ ίόντα Ln^{3+} στοιχείου τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν (*S. Geller-M. A. Gilleo, 1975*).

Κάθε στοιχειώδες κύτταρο δρθιφερριτῶν, δηλαδὴ φερριτῶν δομῆς περοφσκίτη μὲ δρθιορομβικὴ παραμόρφωση, περιλαμβάνει τέσσερις φορὲς τὰ ἄτομα, ποὺ ἀντιστοιχοῦν στὸ χημικό τους τύπο (LnFeO_3). Τὰ μεταλλοκατιόντα τοῦ στοιχείου τῶν λανθανιδῶν (Ln^{3+}) καταλαμβάνουν τὶς δωδεκαεδρικὲς κρυσταλλογραφικὲς θέσεις «c», ἐνῶ τὰ μεταλλοκατιόντα τοῦ σιδήρου (Fe^{3+}) τὶς δικταεδρικὲς θέσεις «a» (*C. P. Khattak - F. F. Wang, 1979*).

Οἱ φερρίτες τῶν στοιχείων τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν εἶναι δυνατὸ νὰ παρασκευασθοῦν ἀπὸ τὰ ἐπιμέρους δέξιδια, ἀπὸ τὰ ὅποια ἀποτελοῦνται, εἴτε μὲ τὴ μέθοδο τῆς ύγρᾶς ὁδοῦ εἴτε μὲ τὴ μέθοδο τῆς ἔηρᾶς ὁδοῦ (*G. Winkler, 1976*). Σύμφωνα μὲ τὴν πρώτη ἀπὸ τὶς παραπάνω διαδικασίες, ἀπὸ τὰ δέξιδια Fe_2O_3 καὶ Ln_2O_3 , ἀφοῦ αὐτὰ ὑποστοῦν προηγουμένως σημαντικὴ ἐλάττωση τοῦ μεγέθους τους, τέλεια κατὰ τὸ δυνατὸν ἀνάμιξη καὶ πυρωθοῦν γιὰ μεγάλῳ χρονικῷ διάστημα σὲ σχετικὰ ὑψηλές θερμακρασίες, εἶναι δυνατὸ νὰ προκύψουν δρθιφερρίτες δομῆς περοφσκίτη (LnFeO_3) καὶ φερρίτες δομῆς γρανάτη ($\text{LnFe}_5\text{O}_{12}$), ἀνάλογα μὲ τὶς συνθῆκες παρασκευῆς τους καὶ τὴν ἀναλογία τῶν ἀντιδρώντων δέξιδίων, σύμφωνα μὲ τὶς ἀντιδράσεις:



Κατὰ τὴν μελέτη τοῦ συστήματος $\text{Ln}-\text{Fe}-\text{O}$ ἀπὸ διάφορες σκοπιὲς - θερμοδυναμικὴ μελέτη τῶν ἀντιδράσεων φερριτοποιήσεως, μελέτες τῶν διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων τοῦ συστήματος τῶν δέξιδίων $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (*F. Bertaut, F. Forrat, 1956. A. E. Paladino, 1970. G. McCarthy, R. D. J. Fischer, 1972. M. Eibschutz, 1965. H. J. Van Hook, 1963. H. J. Van Hook,*

1962. *J. W. Nielsen, E. F. Dearborn*, 1957. *O. Evrad et al.*, 1974. *V. L. Moruzzi, M. W. Shafer*, 1960. *S. G. Schneider, R. S. Roth*, 1960. *J. Warshaw, J. Roy*, 1959. *A. R. Kaul et al.*, 1979 κ.ά.) προκύπτουν τὰ ἀκόλουθα γενικὰ συμπεράσματα:

1. "Ολα τὰ στοιχεῖα τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν (συμπεριλαμβανομένου καὶ τοῦ θάττρου) σχηματίζουν χωρίς ἔξαρεση ὀρθοφερρίτες.

2. Φερρίτες δομῆς γρανάτη σχηματίζουν τὸ θάττρο καὶ τὰ στοιχεῖα τῶν λανθανιδῶν, τῶν ὁποίων ἡ ιοντική δικτίνα εἶναι μικρότερη ἢ ἡ σημείωση τοῦ σαμαρίου (δηλαδὴ τὸ στοιχεῖο Υ καὶ ἀπὸ τὸ Sm ἕως τὸ Lu).

3. Ἀνάλογα μὲ τὴ θερμοκρασία πυρώσεως καὶ τὴν ἀναλογία τῶν ἀντιδρώντων ὀξειδίων, δηλαδὴ τὴν ἀναλογία $\text{Ln} \div \text{Fe}$, προκύπτουν ὀρθοφερρίτες, φερρίτες δομῆς γρανάτη ἢ μίγματα ὀρθοφερριτῶν, γρανατῶν, ὀξειδίων τοῦ σιδήρου ἢ ὀξειδίου τοῦ μετάλλου τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν.

Οἱ μαγνητικὲς ίδιότητες τῶν φερριτῶν τῶν λανθανιδῶν διαφέρουν ἀνάλογα μὲ τὸν τύπο τοῦ σχηματιζομένου φερρίτη. Οἱ ὀρθοφερρίτες εἶναι ἀντισιδηρομαγνητικά, ἐνῶ οἱ γρανάτες σιδηρομαγνητικά ὄλικά.

Οἱ ὀρθοφερρίτες στὴ συνήθη θερμοκρασία παρουσιάζουν μιὰ πολὺ μικρὴ αὐθόρμητη μαγνήτιση, ἡ ὅποια χαρακτηρίζεται ὡς «παρασιτική». Αὐτὴ ἀποδίδεται σὲ μιὰ ἐλαφρὰ ἀπόκλιση τῶν μαγνητικῶν ροπῶν τῶν μεταλλοκατιόντων Fe^{3+} , ὀφειλόμενη στὶς ἐλάχιστες ἀλληλεπιδράσεις τῶν μεταλλοκατιόντων τῶν λανθανιδῶν. Σὲ πολὺ χαμηλές θερμοκρασίες (μικρότερες ἀπὸ 40 K) ἡ αὐθόρμητη μαγνήτιση αὐξάνεται αἰσθητά, γεγονὸς ποὺ ὀφείλεται στὸν προσανατολισμὸν τῶν μαγνητικῶν ροπῶν, τῶν προερχομένων ἀπὸ τὰ spin τῶν ἀσυζεύκτων ἡλεκτρονίων τῶν 4f τροχιακῶν τῶν μεταλλοκατιόντων τῶν λανθανιδῶν (*H. Forestier - G. Guillot-Guilain*, 1950. *R. M. Bozorth et al.*, 1958. *G. Gorodetsky et al.*, 1968).

Τὰ μεταλλοκατιόντα στοὺς γρανάτες εἶναι, ὅπως προαναφέρθηκε, ὀποθετημένα σὲ τρεῖς τύπους κρυσταλλογραφικῶν θέσεων. Ἡ αὐθόρμητη μαγνήτιση προκύπτει ὡς συνισταμένη τοῦ παράλληλου προσανατολισμοῦ τῶν ροπῶν τῶν ιόντων τῶν τετραεδρικῶν θέσεων «d» καὶ τοῦ ἀντίρροπου καὶ παράλληλου προσανατολισμοῦ τῶν ροπῶν τῶν ιόντων τῶν θέσεων «a» καὶ «c». Στοὺς γρανάτες ὑπάρχει μιὰ θερμοκρασία (ἐκτὸς ἀπὸ τὸ σημεῖο Curie), γιὰ τὴν ὅποια ἡ αὐθόρμητη μαγνήτιση μηδενίζεται, ποὺ ὀνομάζεται θερμοκρασία ἀντισταθμίσεως. Γιὰ θερμοκρασίες μεγαλύτερες ἀπὸ τὴ θερμοκρασία ἀντισταθμίσεως, ἡ μαγνήτιση ἀλλάζει προσανατολισμὸν (*R. Pauthenet*, 1958. *K. Καγκαράκης* 1981).

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στήν έργασία αύτή, ή όποια άποτελεῖ τὸ πρῶτο βῆμα ὅσον ἀφορᾶ στὴ μελέτη τῶν φερριτῶν τῶν στοιχείων τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν, ἐπιλέχτηκε τὸ στοιχεῖο ἔρβιο (Er), ἐπειδὴ ἔχει τὴν ίκανότητα νὰ σχηματίζει μὲ τὸ σίδηρο φερρίτες τόσο δομῆς γρανάτη ὅσο καὶ δομῆς περοφσκίτη. Ἔτσι, παρασκευάσθηκαν δείγματα φερριτῶν ἔρβιου μὲ τὴ μέθοδο τῆς ύγρᾶς ὁδοῦ. Παρασκευάσθηκαν δηλαδὴ μὲ τὴ διαδικασία τῆς συγκαταβυθίσεως μικτὰ ὑδροξείδια (ἔνυδρα μικτὰ ὀξείδια) σιδήρου καὶ ἔρβιου, τὰ όποια στὴ συνέχεια ὑποβλήθηκαν σὲ πύρωση μὲ σταθερὸ ρυθμὸ ἀνόδου τῆς θερμοκρασίας μέχρι τοὺς 1600°C . Τὰ ἔνυδρα μικτὰ ὀξείδια, ποὺ ὑποβλήθηκαν σὲ πύρωση στὸν ἀέρα, ἥσαν διαφορετικῶν περιεκτικοτήτων σὲ σίδηρο καὶ ἔρβιο. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν ἔνυδρα ὀξείδια τοῦ ἔρβιου καὶ τοῦ σιδήρου [συμβολιζόμενα χάριν συντομίας $\varphi(\infty)$ καὶ $\varphi(0)$ ἀντίστοιχα] καὶ ἔνυδρα μικτὰ ὀξείδια τῶν ἰδιων στοιχείων ὃνδο ἀναλογίες γραμμοκατόμων Er : Fe ἵσες πρὸς $1 \div 4$, $1 \div 2$, $3 \div 5$, $4 \div 5$, $1 \div 1$, $2 \div 1$ καὶ $4 \div 1$, συμβολιζόμενα ἀντίστοιχα: $\varphi(1,4)$, $\varphi(1,2)$, $\varphi(3,5)$, $\varphi(4,5)$, $\varphi(1,1)$, $\varphi(2,1)$ καὶ $\varphi(4,1)$.

* Η πύρωση πραγματοποιήθηκε μὲ τὴ βοήθεια θερμοκαλυτῆ (θερμοζυγοῦ) τύπου Netzsch, ὁ όποῖος ἔχει τὴ δυνατότητα νὰ πραγματοποιεῖ συγχρόνως θερμοσταθμικὴ (TGA) καὶ διαφορικὴ θερμικὴ ἀνάλυση (DTA) τοῦ πυρύμενου δείγματος.

Προκειμένου νὰ μελετηθεῖ τὸ σύστημα Er-Fe-O σὲ περιοχὴ θερμοκρασιῶν μέχρι καὶ τοὺς 1600°C , ἐπιλέχθηκαν συνθῆκες, ποὺ ἤδη εἶχαν δοκιμασθεῖ σὲ προηγούμενη ἔργασία (Ζ. Λοΐζος, Ν. Σπυρόλλης, Π. Σακελλαρίδης, 1987). Συγκεκριμένα, ὅλα τὰ προαναφερθέντα μίγματα ὑδροξειδίων διαφόρων περιεκτικοτήτων σὲ Fe καὶ Er ὑποβλήθηκαν ἀρχικὰ σὲ πύρωση μὲ ρυθμὸ αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας ἵσο πρὸς $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ καὶ στὴ συνέχεια σὲ ψύξη μὲ τὸν ἰδιο ἀκριβῶς ρυθμό. Μετὰ ἀπὸ κατάλληλη ἐπεξεργασία τῶν λαμβανομένων ἀπὸ τὸ θερμοζυγὸ διαγραμμάτων θερμικῆς ἀναλύσεως προέκυψαν θερμοσταθμικὲς καμπύλες, ποὺ παριστάνουν τὴ μεταβολὴ τῆς ἀπώλειας βάρους τοῦ δείγματος, ὡς ποσοστὸ (%) τοῦ ἀρχικοῦ βάρους του σὲ συνάρτηση μὲ τὴ θερμοκρασία.

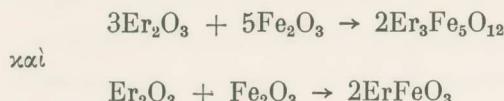
*Ακολούθως, γιὰ τὴ συστηματικότερη μελέτη τῆς δομῆς καὶ τῶν φυσικογημικῶν ἰδιοτήτων τῶν φερριτῶν ἐπιλέχθηκαν τὰ ἔνυδρα μικτὰ ὀξείδια $\varphi(3,5)$ καὶ $\varphi(1,1)$, ποὺ ἀντιστοιχοῦν στὴ στοιχειομετρικὴ ἀναλογία τῶν γρανατῶν καὶ τῶν δρυοφερριτῶν. Δείγματά τους πυρώθηκαν μέχρι δρισμένη θερμοκρασία, διαφορετικὴ κάθε φορά, μὲ τὸν ἰδιο, δπως καὶ παραπάνω, ρυθμό, καὶ στὴ συνέχεια ὑποβλήθηκαν σὲ ἀπότομη ψύξη μὲ τὴ βοήθεια ρεύματος ψυχροῦ ἀέρα. Ἔτσι, παρασκευάστηκαν δείγματα, ποὺ πυρώθηκαν μέχρι τὶς θερμοκρασίες τῶν 800, 900, 1000,

1100, 1200, 1300, 1400, 1500 και 1600 °C. Η σύσταση τῶν παραγομένων μὲ τὸν παραπάνω τρόπο φερριτῶν προσδιορίστηκε μὲ τὴ βοήθεια τῆς θερμικῆς ἀναλύσεως, τῆς μελέτης τῶν διαγραμμάτων περιθλάσεως τῶν ἀκτίνων X καὶ τῆς φασματοσκοπίας Möbbauer. Επίσης μετρήθηκε κι ἡ μαγνητική τους ἐπιδεκτικότητα μὲ τὴ βοήθεια μαγνητικοῦ ζυγοῦ τοῦ Faraday.

3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

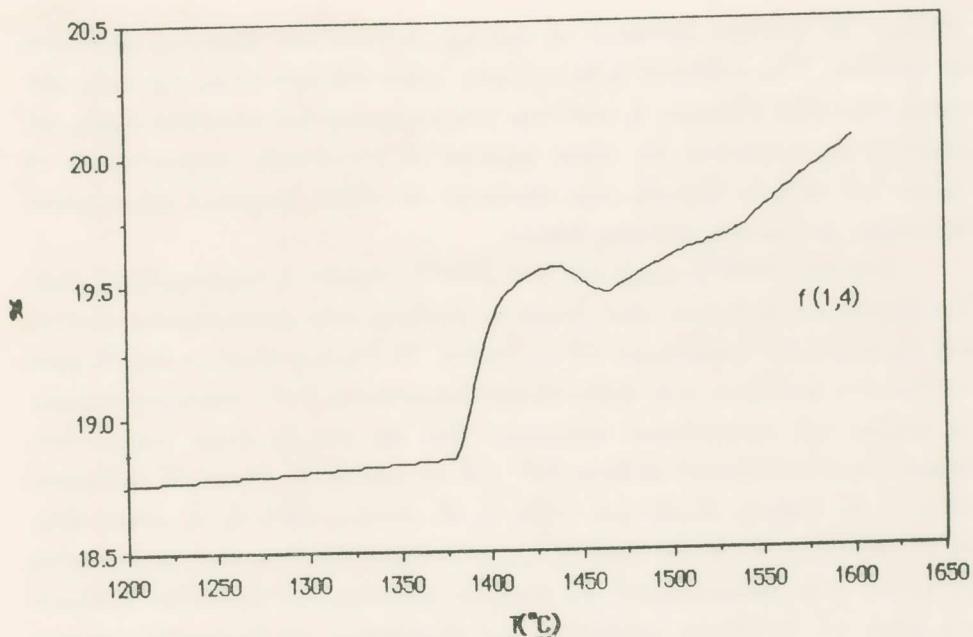
Κατὰ τὴν πύρωση τῶν ύδροξειδίων διαπιστώνεται ἀρχικὰ σημαντικὴ ἀπώλεια βάρους, ἀποδιδόμενη στὴν ἀπομάκρυνση νεροῦ ἀπὸ αὐτὰ καὶ τὴ μετατροπή τους σὲ ἄνυδρα ὁξείδια. Διαπιστώνεται ὅτι ἡ ἀπώλεια βάρους τῶν δειγμάτων εἶναι μεγαλύτερη γι' αὐτά, ποὺ περιέχουν μεγαλύτερες ἀναλογίες ύδροξειδίου τοῦ ἔρβιου. Αὐτὸς μπορεῖ νὰ ἀποδιθεῖ σὲ συγκράτηση περισσοτέρων μορίων νεροῦ ἀπὸ τὸ ὁξείδιο τοῦ ἔρβιου σὲ σχέση μὲ τὰ ὁξείδια τοῦ σιδήρου.

Μέχρι τὴν θερμοκρασία τῶν 800 °C, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν ἀπομάκρυνση τοῦ ουνόλου τῆς ποσότητας τοῦ νεροῦ, διλοκληρώνεται κι ἡ διαδικασία τῆς φερριτοποιήσεως, δηλαδὴ λαμβάνουν χώρα οἱ ἀντιδράσεις:

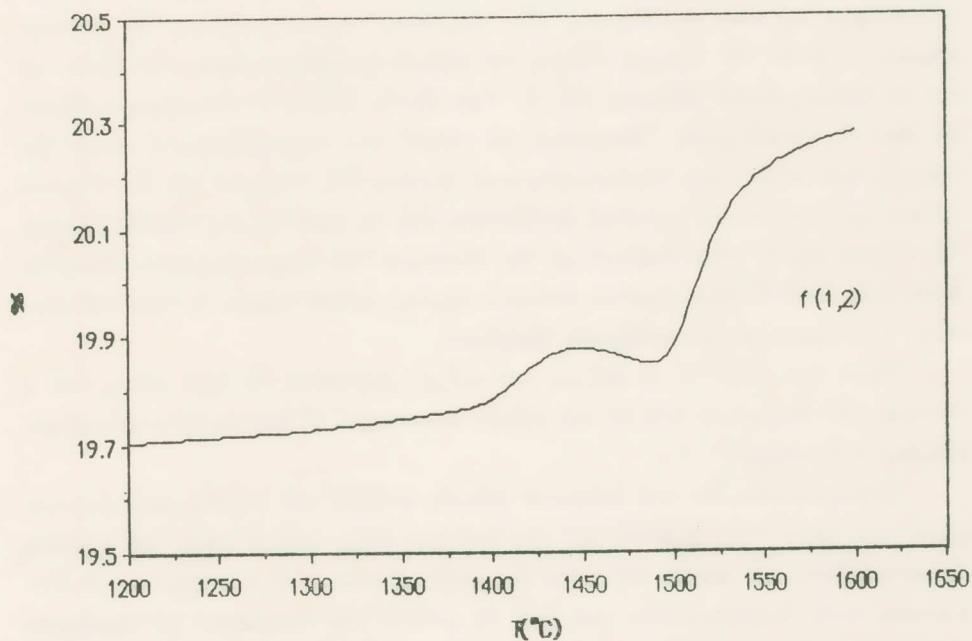


Τὰ διαγράμματα μεταβολῆς τοῦ βάρους ὃς πρὸς τὴν αὔξηση τῆς θερμοκρασίας τῶν δειγμάτων φ(1,4), φ(1,2) καὶ φ(3,5) παρουσιάζουν σημαντικὲς ἀναλογίες. Πράγματι, μετὰ τὴν θερμοκρασία τῶν 800 °C καὶ μέχρι τοὺς 1200 °C τὸ βάρος τῶν δειγμάτων παραμένει πρακτικὰ σταθερό. Στὴ θερμοκρασιακὴ περιοχὴ αὐτὴ ἔχει διλοκληρωθεῖ ἡ διαδικασία τῆς φερριτοποιήσεως καὶ τὸ σύστημα βρίσκεται σὲ περιοχὴ συνυπάρξεως τῶν φάσεων τοῦ αἰματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) καὶ τοῦ γρανάτη ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). Στὰ διαγράμματα τῶν σχημάτων 1, 2 καὶ 3 ἀπεικονίζεται λεπτομερέστερα ἡ περιοχὴ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν γιὰ τὰ δείγματα φ(1,4), φ(1,2) καὶ φ(3,5) ἀντίστοιχα καὶ διαπιστώνονται τὰ ἀκόλουθα:

Ἄπὸ τοὺς 1200 °C περίπου πραγματοποιεῖται ἀργὰ στὴν ἀρχὴ καὶ πιὸ γρήγορα στὴ συνέχεια ἀπώλεια βάρους μέχρι τοὺς 1400 °C. Οπως φαίνεται καὶ ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα διαγράμματα (σχήματα 1, 2 καὶ 3), ἡ ἀπώλεια βάρους μεταξὺ 1370 °C καὶ 1400 °C συντελεῖται μὲ ταχὺ ρυθμό. Η ἀπώλεια βάρους σ' αὐτὴν τὴν θερμοκρασιακὴ περιοχὴ ὀφείλεται σὲ ἀπελευθέρωση ὁξυγόνου (O_2) λόγω τῆς ἀναγωγῆς τῶν ἴοντων Fe^{3+} σὲ Fe^{2+} καὶ τὴ μετατροπὴ τοῦ αἰματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) σὲ μαγνητίτη



Σχήμα 1. Άπωλεια βάρους του $\varphi(1,4)$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (περιοχή ύψηλών θερμοκρασιών).



Σχήμα 2. Άπωλεια βάρους του $\varphi(1,2)$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (περιοχή ύψηλών θερμοκρασιών).

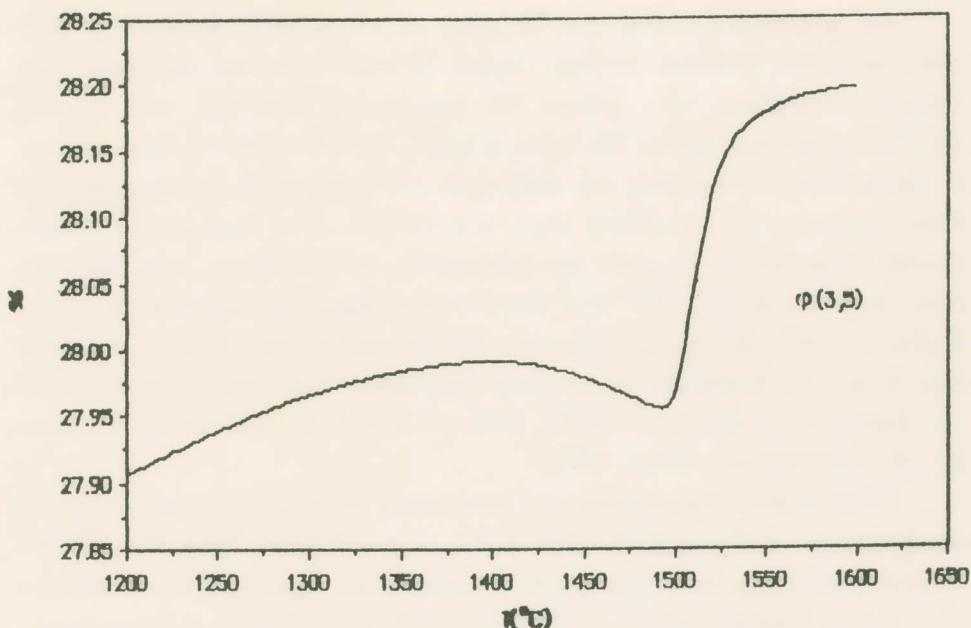
(Fe_3O_4). Τὸ σύστημα βρίσκεται σὲ περιοχὴ συνυπάρξεως αἰματίτη, μαγνητίτη καὶ γρανάτη. "Οσο αὔξάνεται ἡ θερμοκρασία (μέσα στὰ δρια αὐτῆς τῆς θερμοκρασιακῆς περιοχῆς) αὔξάνεται ἡ ποσότητα τοῦ μαγνητίτη, ἐνῶ μειώνεται ἐκείνη τοῦ αἰματίτη. Διαπιστώνεται ὅτι στοὺς φερρίτες μὲ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σὲ δξειδίο τοῦ σιδήρου (δηλαδὴ τοὺς πλούσιους σὲ σίδηρο φερρίτες) παρατηρεῖται ἀντίστοιχα μεγαλύτερη ἀπώλεια βάρους.

'Απὸ τοὺς 1400°C μέχρι καὶ τοὺς 1430°C περίπου ἡ παρατηρούμενη ἀπώλεια βάρους τῶν δειγμάτων εἶναι δύνατο νὰ ἀποδοθεῖ στὴν ἀπελευθέρωση δξυγόνου ἀπὸ τὶς φάσεις τοῦ γρανάτη καὶ τοῦ μαγνητίτη. 'Η ἀπώλεια δξυγόνου ἀπὸ τὴ φάση τοῦ γρανάτη ἀποδίδεται στὴν ἀναγωγὴ μεταλλοκατιόντων Fe^{4+} , ποὺ ἔχουν προκύψει διὰ ταξίδες τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος (ἀπὸ τὴν ὑπαρξὴ κενῶν πλεγματικῶν θέσεων μεταλλοκατιόντων) σὲ λόντα Fe^{3+} (*H. B. Lal, B. K. Verma, V. R. Yadava 1982. V. R. Yadava, H. B. Lal, 1979. G. H. Jonker, 1954. G. V. Subba Rao, B. M. Wanklyn, C. N. R. Rao, 1971*). 'Η ἀπώλεια δξυγόνου ἀπὸ τὸ μαγνητίτη ἀποδίδεται στὴν ἀπελευθέρωση τοῦ ἐπιπλέον δξυγόνου, ποὺ βρίσκεται διαλυμένο στὴ φάση τοῦ σπινελλίου (μαγνητίτη), μὲ ἀποτέλεσμα τὴ δημιουργία στοιχειομετρικοῦ Fe_3O_4 ἐλάχιστα πρὸ τὴν ἔναρξη τῆς τήξεώς του.

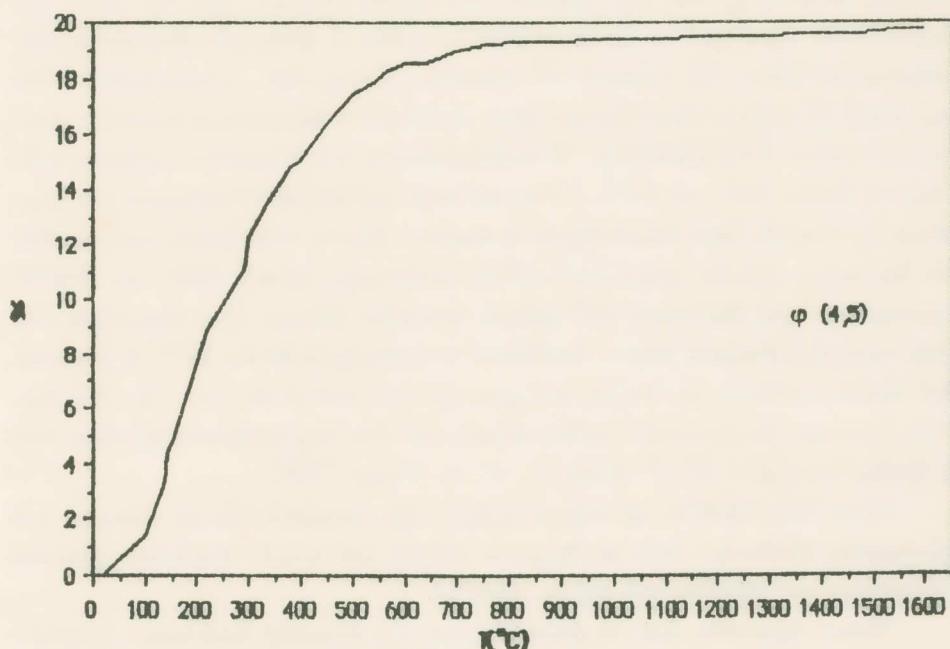
Στὴν περιοχὴ $1430\text{--}1450^{\circ}\text{C}$ πρωτοεμφανίζεται ἡ φάση τήγματος δξειδίων τοῦ σιδήρου γιὰ ὅλα τὰ δειγματα τῶν παραπάνω περιεκτικοτήτων. 'Η παρατηρούμενη σ' αὐτὴν τὴν περιοχὴ αὔξηση τοῦ βάρους ἀποδίδεται, ὅπως προκύπτει καὶ ἀπὸ τὰ βιβλιογραφικὰ δεδομένα (*H. J. Van Hook, 1961*), σὲ ἀπορρόφηση δξυγόνου ἀπὸ τὴ στερεὰ φάση. 'Επομένως, τὸ τῆγμα, ποὺ σχηματίζεται σ' αὐτὴν τὴν περιοχὴ, ἔχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σὲ δξυγόνο ἀπὸ τὸ μίγμα τῶν δύο στερεῶν φάσεων (μαγνητίτη καὶ γρανάτη) ἀνεξάρτητα ἀπὸ τὴ σύσταση τῆς στερεᾶς φάσεως. 'Η αὔξηση βάρους εἶναι ἀνόλογη μὲ τὴν ποσότητα τοῦ σχηματιζομένου τήγματος. Μετὰ τοὺς 1500°C παρατηρεῖται ἀπώλεια βάρους, καθὼς ἀρχίζει ἡ τήξη τοῦ γρανάτη, ὀφειλόμενη σὲ ἀπελευθέρωση δξυγόνου.

Μετὰ τοὺς 1550°C τὸ δεῖγμα τοῦ φ(1,4) βρίσκεται σὲ ὑγρὰ φάση, ἐνῶ ἡ σύσταση τῶν δειγμάτων φ(1,2) καὶ φ(3,5) ἀντιστοιχεῖ σὲ ὄρθιοφερρίτη καὶ τῆγμα δξειδίου τοῦ σιδήρου.

Διαπιστώνεται ὅτι στὰ δειγματα φ(1,4), φ.(1,2) καὶ φ(3,5), μετὰ τὴν πύρωσή τους μέχρι τοὺς 1600°C καὶ τὴν ἀπότομη ψύξη τους, ἡ φάση τοῦ γρανάτη δὲν ἐμφανίζεται γιὰ κανένα ἀπ' αὐτὰ ὡς μοναδικὴ φάση τοῦ συστήματος. 'Η διαπιστωση αὐτὴ ἐπιβεβαιώνεται καὶ ἀπὸ τὴ μελέτη τῶν δειγμάτων μὲ περίθλαση τῶν ἀκτίνων X.



Σχήμα 3. Απώλεια βάρους τοῦ $\varphi(3,5)$ σὲ συνάρτηση μὲ τὴ θερμοκρασία
(περιοχὴ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν).



Σχήμα 4. Απώλεια βάρους τοῦ $\varphi(4,5)$ σὲ συνάρτηση μὲ τὴ θερμοκρασία.

Στὸ φερρίτη $\varphi(4,5)$ ἀπὸ τοὺς 800 μέχρι καὶ τοὺς 1100°C τὸ βάρος τοῦ δείγματος παραμένει πρακτικὰ σταθερὸ (σχῆμα 4) καὶ τὸ σύστημα βρίσκεται στὴν περιοχὴ συνυπάρξεως τῶν φάσεων τοῦ ὁρθοφερρίτη (ErFeO_3) τοῦ γρανάτη ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) καὶ τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἐρβίου (Er_2O_3). Ἀπὸ τοὺς 1200°C , δπως φαίνεται μὲ περισσότερες λεπτομέρειες στὸ διαγραμμα τοῦ σχήματος 5, πραγματοποιεῖται ἀπώλεια βάρους, ποὺ συνεχίζεται μέχρι τοὺς 1400°C . Αὐτὴ ὁφείλεται σὲ ἀπελευθέρωση ὀξυγόνου ἀπὸ τὴ φάση τοῦ ὁρθοφερρίτη, ποὺ ἀποδίδεται στὴν ἐμφάνιση ἰόντων δισθενοῦς σιδήρου (Fe^{2+}) μὲ ἀποτέλεσμα τὴ δημιουργία ἐνώσεων τοῦ τύπου: $\text{Er}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ ($\text{FeO} \cdot 2\text{ErFeO}_3$). Πρόκειται, δηλαδή, περὶ μικτῶν ὀξειδίων, τὰ ὅποια εἶναι δυνατὸ νὰ θεωρηθοῦν ὡς προϊόντα διασπάσεως τοῦ ὁρθοφερρίτη (ErFeO_3) (N. Tanniers, O. Evrad, J. Aubry, 1974. O. Evrad, B. Malamonn, F. Jeannot, N. Tanniers, J. Aubry, 1974).

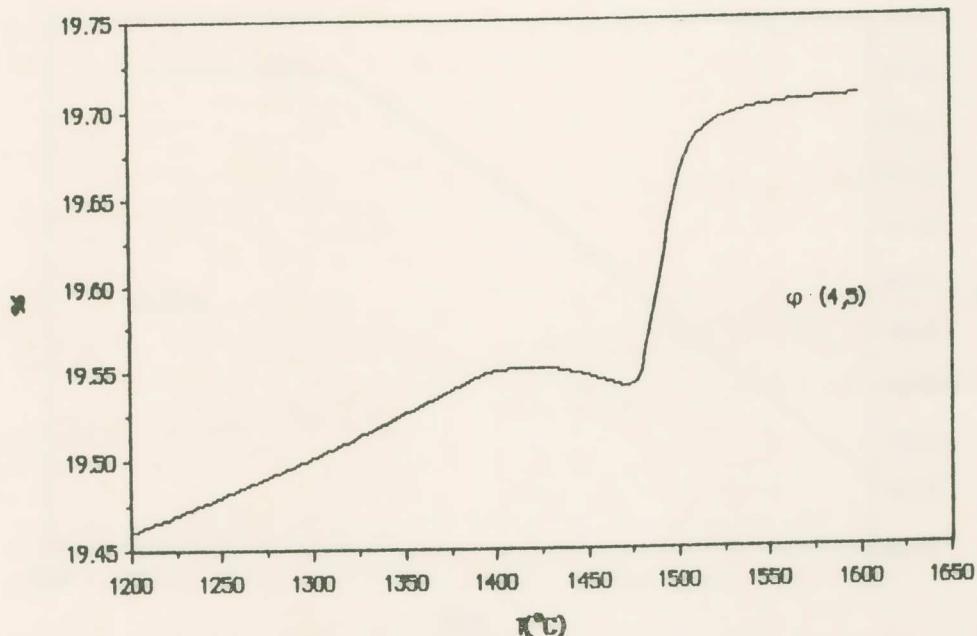
Στὸν 1450°C παρατηρεῖται μιὰ πολὺ μικρὴ αὔξηση βάρους τοῦ δείγματος, ποὺ ἀντιστοιχεῖ σὲ ἀπορρόφηση ὀξυγόνου ἀπὸ τὴ στερεὰ φάση. Μετὰ τοὺς 1550°C ἡ σύσταση τοῦ δείγματος ἀντιστοιχεῖ σὲ ὁρθοφερρίτη καὶ τῆγμα ὀξειδίων τοῦ σιδήρου.

Γιὰ τὰ δείγματα $\varphi(1,1)$, $\varphi(2,1)$ καὶ $\varphi(4,1)$ διαπιστώθηκε ἀνάλογη συμπεριφορά:

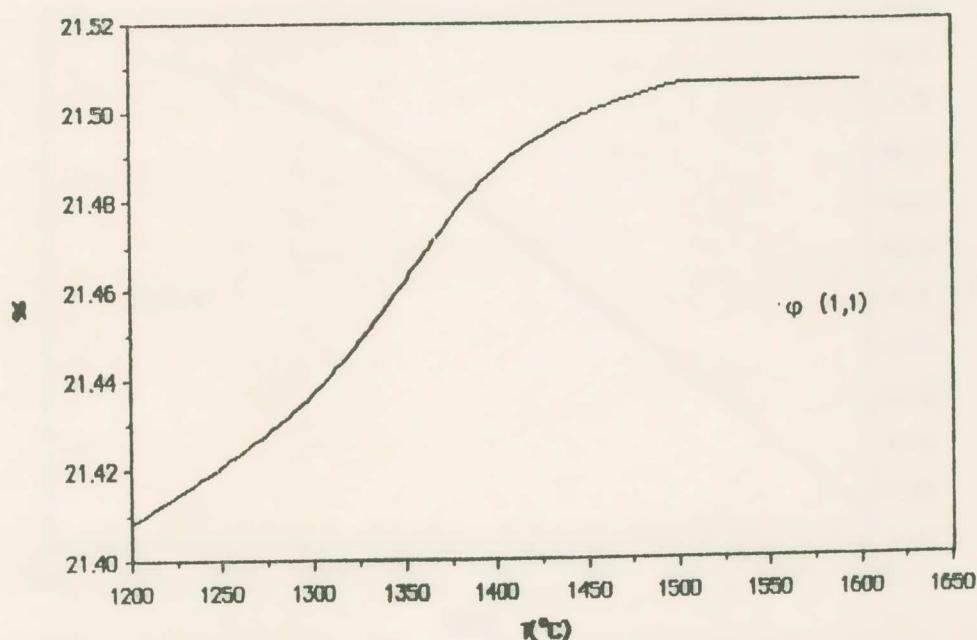
Ἄπὸ τοὺς 800°C συνυπάρχουν οἱ φάσεις τοῦ ὁρθοφερρίτη (ErFeO_3), τοῦ γρανάτη ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) καὶ τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἐρβίου (Er_2O_3). Μὲ τὴν ἄνοδο τῆς θερμοκρασίας παρατηρεῖται ἀπώλεια βάρους, καθὼς ἡ φάση τοῦ ὁρθοφερρίτη ἐπεκτείνεται σὲ βάρος τῆς φάσεως τοῦ γρανάτη. "Οπως ἔχει προαναφερθεῖ, μετὰ τοὺς 1100°C περίπου ἐμφανίζονται ἰόντα δισθενοῦς σιδήρου καὶ προκύπτουν ἐνώσεις τοῦ τύπου: $\text{FeO} \cdot 2\text{ErFeO}_3$. Ἡ ἀπώλεια βάρους τῶν δειγμάτων ὁφείλεται στὴν ἀναγωγὴ ἰόντων Fe^{3+} σὲ Fe^{2+} . "Οπως φαίνεται καὶ ἀπὸ τὰ διαγράμματα τῶν σχημάτων 6, 7 καὶ 8, ὅπου ἀπεικονίζεται ἡ ἀπώλεια βάρους στὶς ὑψηλές θερμοκρασίες τῶν δειγμάτων $\varphi(1,1)$, $\varphi(2,1)$ καὶ $\varphi(4,1)$ ἀντιστοιχα, μεταξὺ 1400 καὶ 1500°C παρατηρεῖται μιὰ ἐλάττωση τοῦ ρυθμοῦ ἀπωλείας βάρους. Στὴ θερμοκρασιακὴ αὐτὴ περιοχὴ ἡ ἀπώλεια βάρους ἀποδίδεται στὴν ἀναγωγὴ ἰόντων Fe^{4+} , ἡ παρουσία τῶν ὅποιών ὁφείλεται σὲ ἀταξίες τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τόσο τῶν ὁρθοφερριτῶν ὅσο καὶ τῶν γρανατῶν, καθὼς ἐπίσης καὶ στὴν ἀπελευθέρωση ὀξυγόνου ἀπὸ τὸ ὀξειδίο τοῦ ἐρβίου (C. P. Khattak - F. F. Wang, 1979).

Μετὰ τοὺς 1500°C τὸ δεῖγμα $\varphi(1,1)$ ἔχει ἀποκλειστικὰ τὴ σύσταση τοῦ ὁρθοφερρίτη (ErFeO_3), ἐνῶ τὰ δείγματα $\varphi(2,1)$ καὶ $\varphi(4,1)$ ἀποτελοῦν μίγματα ὁρθοφερρίτη καὶ ὀξειδίου τοῦ ἐρβίου (Er_2O_3).

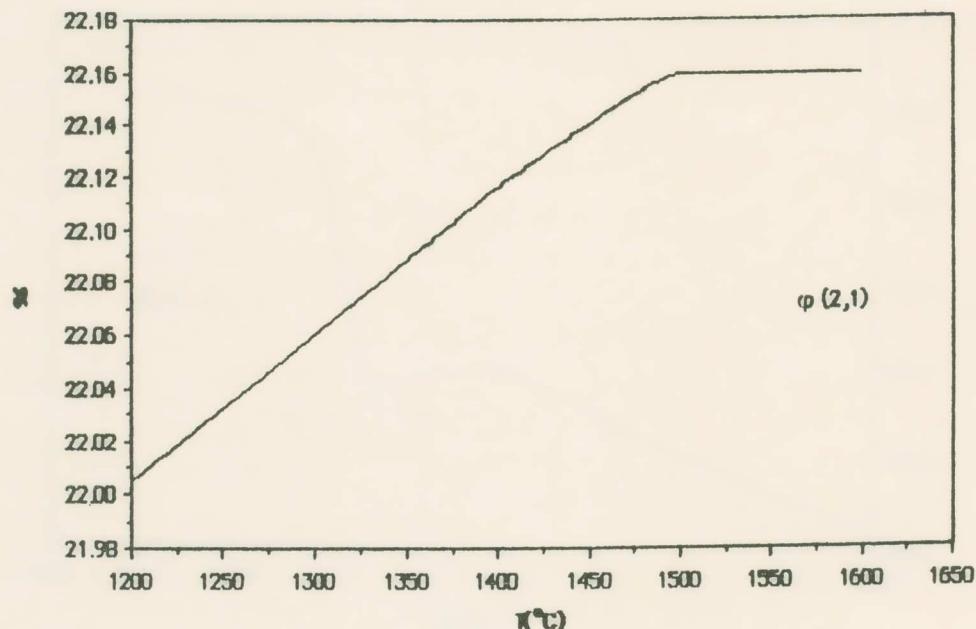
"Οπως προκύπτει ἀπὸ τὰ ἀποτελέσματα τῆς θερμικῆς ἀναλύσεως, ἡ φερριτοποίηση τῶν ἐνύδρων ὀξειδίων ἔχει πρακτικὰ διοικητικὰ γιὰ διεξ αἱ ἀναλογίες



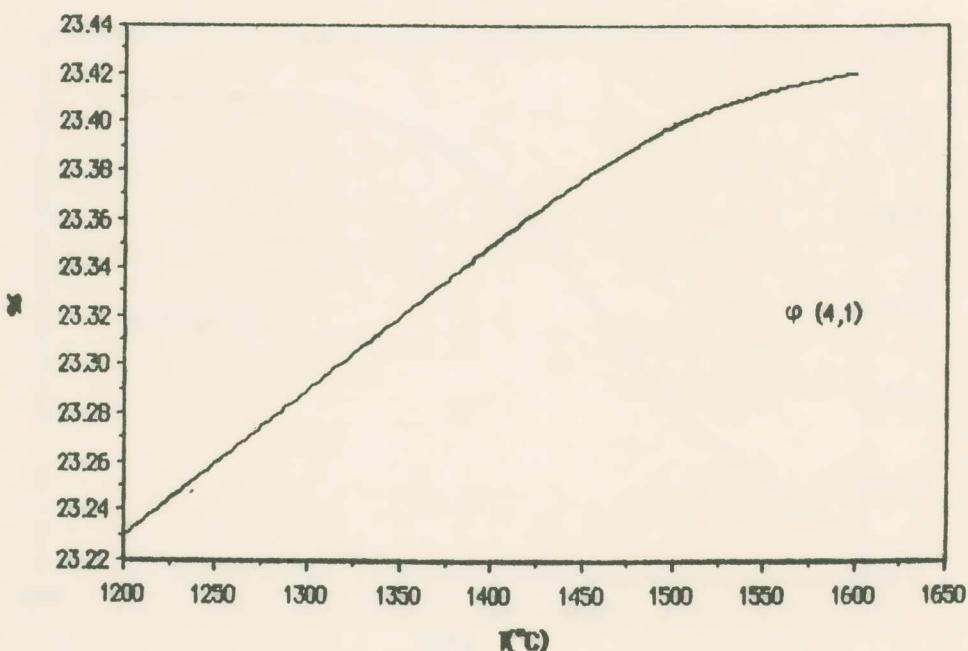
Σχήμα 5. Απώλεια βάρους τοῦ $\varphi(4,5)$ σὲ συνάρτηση μὲ τὴ θερμοκρασία (περιοχὴ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν).



Σχήμα 6. Απώλεια βάρους τοῦ $\varphi(1,1)$ σὲ συνάρτηση μὲ τὴ θερμοκρασία (περιοχὴ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν).



Σχήμα 7. Απώλεια βάρους τοῦ $\varphi(2,1)$ σὲ συνάρτηση μὲ τὴ θερμοκρασία (περιοχὴ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν).

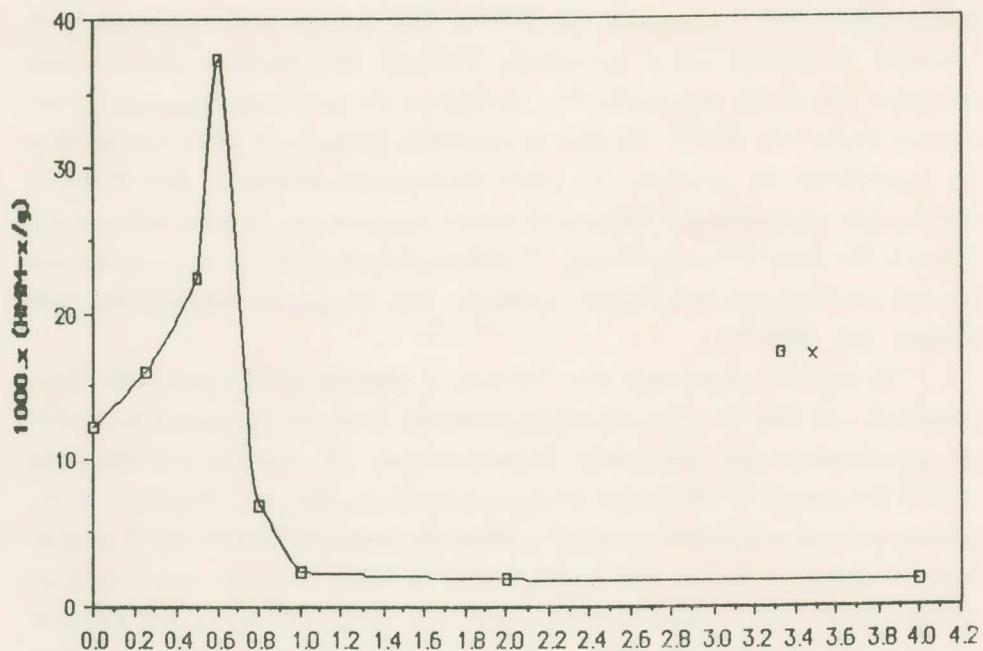


Σχήμα 8. Απώλεια βάρους τοῦ $\varphi(4,1)$ σὲ συνάρτηση μὲ τὴ θερμοκρασία (περιοχὴ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν).

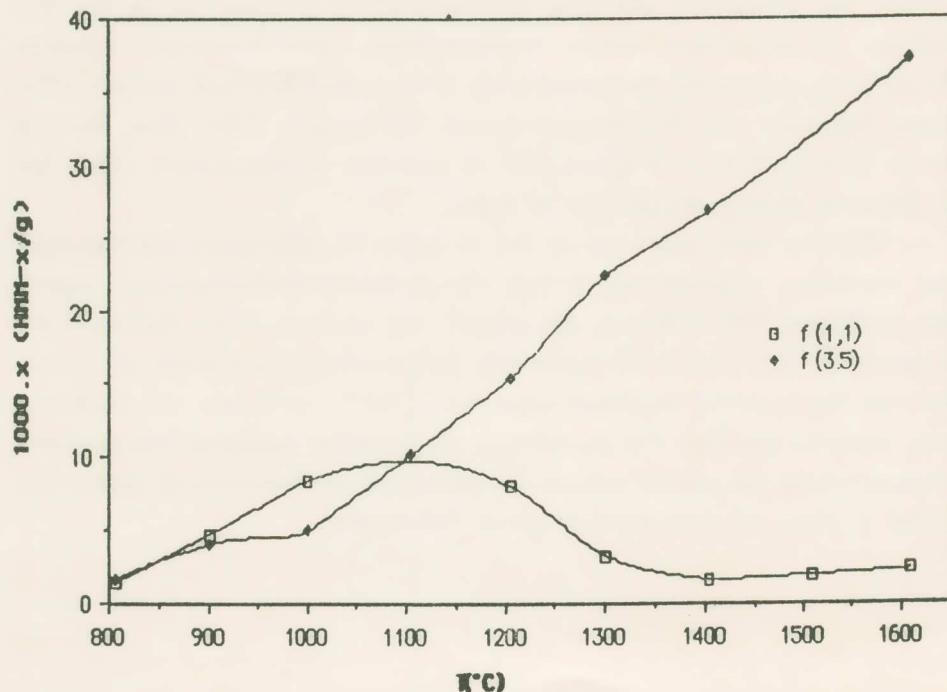
έρβιου-σιδήρου στή θερμοκρασία τῶν 800°C . Γιὰ τὸ λόγο αὐτό, προκειμένου νὰ μελετηθεῖ ἡ σύσταση καὶ οἱ μαγνητικὲς ίδιότητες τῶν διαφόρων φερριτῶν τῶν στοιχείων τῆς σειρᾶς τῶν λανθανιδῶν, ἐπιλέχθηκε ὡς κατώτατη θερμοκρασία πυρώσεως ἐκείνη τῶν 800°C . Σὲ δλα τὰ παραπάνω δείγματα ἡ φάση τοῦ γρανάτη δὲν ἔμφανίζεται ὡς μοναδικὴ γιὰ καμία θερμοκρασία πυρώσεως. Στὰ δείγματα φ(3,5), ποὺ προέκυψαν ἀπὸ πύρωση σὲ ὑψηλές θερμοκρασίες, ἡ φάση τοῦ γρανάτη φαίνεται ὅτι εἶναι ἡ ἐπικρατέστερη. 'Ο δρθιοφερρίτης ἔμφανίζεται ὡς μοναδικὸ συστατικὸ στὰ δείγματα φ(1,1), ποὺ προέκυψαν ἀπὸ πύρωση σὲ θερμοκρασίες ὑψηλότερες ἀπὸ 1300°C .

'Ως πρὸς τὶς μαγνητικὲς τοὺς ίδιότητες οἱ φερρίτες φ(3,5) ἀποτελοῦν, ὅπως προκύπτει καὶ ἀπὸ τὸ σχῆμα 9, σιδηρομαγνητικὰ ὄλικὰ καὶ χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὶς μεγαλύτερες τιμὲς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητας. 'Η σύσταση τοῦ δείγματος φ(3,5) ἀντιστοιχεῖ σ' αὐτὴν τοῦ στοιχειομετρικοῦ γρανάτη καὶ, ἐπομένως, ἡ ποσότητα τοῦ σχηματιζομένου γρανάτη σ' αὐτὴν τὴν ἀναλογία θὰ εἶναι καὶ ἡ μεγαλύτερη σὲ σχέση μ' ἐκείνη, ποὺ σχηματίζεται σὲ ἄλλες ἀναλογίες γραμμοατόμων ἔρβιου-σιδήρου. "Ετσι, παρατηρεῖται αὐξηση τῆς τιμῆς τῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητας τῶν πλουσίων σὲ σίδηρο φερριτῶν, καθὼς αὐξάνεται ἡ περιεκτικότητα τοῦ ἔρβιου, ἡ ὁποία μεγιστοποιεῖται γιὰ τὸ δεῖγμα φ(3,5), τὸ ὁποῖο περιέχει στὴ σύνθεσή του μεγαλύτερη ποσότητα σιδηρομαγνητικοῦ γρανάτη (σχῆμα 9). Στὴ συνέχεια γιὰ μεγαλύτερες ἀκόμη περιεκτικότητες ἔρβιου διαπιστώνεται μείωση τιμῆς τῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητας, ἡ ὁποία ἀποδίδεται στὴ συνεχῶς αὐξανόμενη παρουσίᾳ τοῦ ἀντισιδηρομαγνητικοῦ δρθιοφερρίτη. Αὐτὴ εἶναι ἀπότομη γιὰ τὸ δεῖγμα φ(4,5), ἐνῶ ἔξακολουθεῖ νὰ μειώνεται μὲ ἐλαττούμενο ρυθμό, ὅσο τὰ δείγματα γίνονται πλουσιότερα σὲ ἔρβιο.

'Εξάλλου, ὅπως προκύπτει καὶ ἀπὸ τὸ σχῆμα 10, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας πυρώσεως, αὐξάνεται καὶ ἡ τιμὴ τῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητας, γεγονός ποὺ ἀποδίδεται στὴν ἐπέκταση τῆς φάσεως τοῦ γρανάτη. Στὴν περίπτωση τοῦ δείγματος φ(1,1), ἡ τιμὴ τῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητας μεγαλώνει μὲ τὴν αὔξηση τῆς θερμοκρασίας πυρώσεως μέχρι τοὺς 1200°C , φαινόμενο ποὺ ἀποδίδεται στὴν παρουσίᾳ γρανάτη. Γιὰ μεγαλύτερες θερμοκρασίες πυρώσεως διαπιστώνεται ἀπότομη κάμψη καὶ μεγάλη μείωση τῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητας, καθὼς ἐπικρατεῖ ἡ φάση τοῦ ἀντισιδηρομαγνητικοῦ δρθιοφερρίτη.



Σχήμα 9. Μεταβολή της μαγνητικής έπιδεκτικότητας του φερρίτη έρβίου σε συνάρτηση με την αναλογία g. at. Er/Fe.



Σχήμα 10. Μεταβολή της μαγνητικής έπιδεκτικότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία πύρωσης των φερριτών $\phi(1,1)$ και $\phi(3,5)$.

4. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Η άντιδραση μεταξύ Er_2O_3 και $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ δλοκληρώνεται στή θερμοκρασία τῶν 800°C . Η σύσταση τῶν παραγομένων φερριτῶν ἔχει αποτάται από παραγοντες, ὅπως εἶναι η ἀναλογία ἐρβίου-σιδήρου στὸ μίγμα, η τελικὴ θερμοκρασία πυρώσεως τοῦ δείγματος καὶ η θερμοκρασία, μέσα στήν διοία πραγματοποιήθηκε ή πύρωση.

2. Τὰ μίγματα ἔκεινα, ποὺ περιέχουν ἐρβιο καὶ σίδηρο σὲ ἀναλογίες γραμμοατόμων $1\frac{1}{4}$, $1\frac{1}{2}$ καὶ $3\frac{1}{5}$, παρουσιάζουν ἀνάλογη συμπεριφορὰ κατὰ τήν πύρωσή τους μέχρι τοὺς 1600°C . Μετά τοὺς 800°C τὸ δείγμα ἀποτελεῖται απὸ αἰματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) καὶ γρανάτη ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). Μὲ τήν αὔξηση τῆς θερμοκρασίας παρατηρεῖται ἀπώλεια βάρους τοῦ δείγματος, η διοία ἐπιταχύνεται γύρω στοὺς 1400°C , ὅπου ἀρχίζει η μετατροπὴ τοῦ αἰματίτη σὲ μαγνητίτη (Fe_3O_4). Γύρω στοὺς 1450°C πρωτεμφανίζεται η φάση τοῦ τίγματος τῶν ὀξειδίων τοῦ σιδήρου γιὰ ὅλες τὶς παραπάνω ἀναλογίες. Εἶναι ἀξιοσημείωτη η παρατηρούμενη σ' αὐτὸ τὸ σημεῖο αὔξηση τοῦ βάρους τῶν δειγμάτων. Μὲ τήν περαιτέρω ἄνοδο τῆς θερμοκρασίας παρατηρεῖται μιὰ συνεχὴς ἀπώλεια βάρους, καθὼς ἀπελευθερώνεται ὀξυγόνο ἀπὸ τὸ τῆγμα.

3. Τὰ μίγματα ἔκεινα, ποὺ περιέχουν ἐρβιο καὶ σίδηρο σὲ ἀναλογίες γραμμοατόμων $4\frac{1}{5}$, $1\frac{1}{4}$, $2\frac{1}{4}$ καὶ $4\frac{1}{4}$, μετὰ τοὺς 800°C ἀποτελοῦν πολυφασικὰ συστήματα, συνιστάμενα ἀπὸ ὀρθοφερρίτη (ErFeO_3), γρανάτη ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) καὶ ὀξειδίο τοῦ ἐρβίου (Er_2O_3). Εξαίρεση ἀποτελεῖ τὸ μίγμα ἀναλογίας ἐρβίου-σιδήρου $1\frac{1}{4}$, τὸ διοῖο πάνω ἀπὸ τοὺς 1300°C ἀποτελεῖται ἀποκλειστικὰ ἀπὸ ὀρθοφερρίτη. Μὲ τήν ἄνοδο τῆς θερμοκρασίας παρατηρεῖται μιὰ συνεχὴς ἀπώλεια βάρους, ἐνῶ τείνει νὰ ἐπικρατήσει η φάση τοῦ ὀρθοφερρίτη. Μόνο γιὰ τήν ἀναλογία ἐρβίου-σιδήρου $4\frac{1}{5}$ στοὺς 1450°C περίπου η στερεὰ φάση βρίσκεται σὲ ίσορροπία μὲ τῆγμα ὀξειδίων καὶ ταυτόχρονα παρατηρεῖται μιὰ μικρὴ αὔξηση τοῦ βάρους.

'Απὸ τή συστηματικότερη μελέτη τῶν δειγμάτων μὲ ἀναλογίες ἐρβίου-σιδήρου $3\frac{1}{5}$ καὶ $1\frac{1}{4}$ διαπιστώθηκαν ἐπιπλέον τὰ ἔξης:

1. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς θερμικῆς ἀναλύσεως καὶ η μελέτη τῶν διαγραμμάτων περιθλάσεως ἀκτίνων X καὶ τῶν φασμάτων Mößbauer τῶν δειγμάτων ὀδήγησαν στὸν καθορισμὸ τῆς συστάσεως τῶν διαφόρων φερριτῶν ἐρβίου, ποὺ πυρώθηκαν μέχρι κάποια ὀρισμένη θερμοκρασία καὶ στή συνέχεια ὑποβλήθηκαν σὲ ἀπότομη ψύξη, ὥστε νὰ διατηρήσουν τή σύσταση, ποὺ τὰ χαρακτήριζε σ' αὐτή τή

θερμοκρασία. Διαπιστώθηκε ότι ή φάση τοῦ γρανάτη δὲν ἐμφανίζεται ως μοναδικὴ σὲ καμία θερμοκρασία πυρώσεως. Ο δρθοφερρίτης ἐμφανίζεται ως μοναδικὸ συ-
στατικὸ τῶν φερριτῶν μὲ ἀναλογίες ἐρβίσ-σιδήρου $1 \frac{1}{2}$, ποὺ πυρώθηκαν μέχρι
θερμοκρασίες μεγαλύτερες τῶν 1300°C .

2. Ἡ ἀκολουθούμενη παρασκευαστικὴ διαδικασία γιὰ τὴ σύνθεση τῶν φερ-
ριτῶν εἶναι καθοριστικῆς σημασίας γιὰ τὶς φυσικοχημικές τους ἰδιότητες. Ἔτσι,
ή μαγνητική τους ἐπιδεκτικότητα ἐπηρεάζεται τόσο ἀπὸ τὴ θερμοκρασία, μέχρι
τὴν ὁποία πυρώθηκε τὸ μίγμα, ὅσο καὶ ἀπὸ τὴν περιεκτικότητά του σὲ σίδηρο καὶ
ἐρβιο.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bertaut E. F.-Forat, F., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **242**, 382 (1956).
- Bozorth R. M.-Kramer V.-Remeika J. P., *Phys. Rev. Lett.*, **1**, 3 (1958).
- Eibshütz M., *Acta Crystallogr.*, **19**, 337 (1965).
- Evrad O.-Malamonn B.-Jeannot F.-Tanniers N.-Aubry J., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **278**, 413 (1974).
- Forestier H.-Guillot-Guillain G., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **230**, 1844 (1950).
- Geller S.-Gilleo M. A., *Acta Crystallogr.*, **10**, 239 (1957).
- Gorodetsky G.-Sharon B.-Shtrikman S., *J. Appl. Phys.* **39**, 1371 (1968).
- Χαραλάμπους Α. Ι., «Μελέτη της έπιδρασης της παρασκευαστικής διαδικασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες των φερριτών των στοιχείων της σειρᾶς των λανθανιδών. Έφαρμογή στις καταλυτικές ιδιότητες» (Διακτυπωμένη Διατριβή) (1987).
- Jonker G. H., *Physica*, **20**, 1118 (1954).
- Καγκαράκης Κ., «Ηλεκτροτεχνικά 'Υλικά», Αθήνα (1986).
- Kaul A. R.-Kesler, Ya. A.-Sorokin V. V., Tret'yakov Yu. D., *Fiz. Khim. Poluprovodn. Dielektr.*, **123** (1979).
- Khattak, C. P.-Wang, F. F. Y., «Peroftskites and Garnets», κεφ. 29, τόμ. 3ος, ἀπό τὸ «Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths» (εκδ. «North Holland Publishing Company») (1979).
- Lal H. B.-Verma B. K.-Vijayee V. R., *J. Mater. Sci.* **17**, 3317 (1982).
- Λοτζος Ζ.: «Μελέτη της έπιδρασης της παρασκευαστικής διαδικασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες σπινελικών φερριτών νικελίου. Έφαρμογή στις καταλυτικές ιδιότητες» (Διακτυπωμένη Διατριβή) (1986).
- Λοτζος Ζ.-Σπυρέλλης Ν.-Σακελλαρίδης Π., Πρακτικά 'Ακαδημίας 'Αθηνῶν **62** (Α' Τεῦχος) 1977, 351.
- McCarthy G.-Fischer R. D. J., *J. Solid. State Chem.*, **4**, 340 (1972).
- Moruzzi V. L.-Shafer M. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** (7), 367 (1960).
- Nielsen J. W.-Dearborn E. F., *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 202 (1958).
- Paladino A. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (2), 98 (1970).
- Pauthenet R., *Ann. Phys.*, **3**, 424 (1958).
- Schieber M. M., «Experimental Magnetochemistry: Nonmetallic Magnetic Materials» ἀπό «Selected Topics in Solid State Physics», τόμ. VIII (εκδ. Wohlfarth, «North Holland Publishing Company»), Amsterdam (1967).
- Schneider S. J., Roth R. S., *J. Research NBS*, **64A**, 317 (1960).
- Subba Rao G. V.-Wanklyn B. M.-Rao, C. N. R., *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 345 (1971).
- Tanniers N.-Evrad, O.-Aubry J., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **278**, 241 (1974).

- Yan Hook H. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (5), 208 (1961).
- Yan Hook H. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 121 (1963).
- Warshaw J.-Roy R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 434 (1959).
- Winkler, G., «*Crystallography, Chemistry and Technology of Ferrites*» ἀπὸ «*Inter-University Electronic Series*», τόμ. 13 «*Magnetic Properties of Materials*» (εκδ. Jan Smith «Mc Graw-Hill Book Company») (1976).
- Yabava V. R.-Lal H. B., *Jap. J. Appl. Phys.*, **18**, 2229 (1979).

SUMMARY

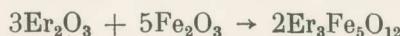
Study on the preparation procedure of rare earth ferrites and its effect on their magnetic properties

The purpose of this work is to contribute to the study, concerning the preparation of ferrites of the rare earth elements and the effect this preparation has on their chemical and physical properties. Special attention was given to the preparation procedure of *erbium ferrites* and the interpretation of their magnetic behavior.

The erbium ferrites are mixed iron and erbium oxides and can form, depending on their (g. at. Er)÷(g. at. Fe) ratio, *erbium iron garnets* ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) or *erbium orthoferrites* (ErFeO_3).

For the preparation of the various erbium ferrites a *wet chemical technique* was employed, i.e. the mixed hydrated erbium and iron oxides were obtained by the method of coprecipitation and then fired up to 1600°C. Specifically, pure erbium and iron hydroxides, as well as hydrated mixed oxides with a (g. at. Er)÷(g. at. Fe) ratio of 1÷4, 1÷2, 3÷5, 4÷5, 1÷1, 2÷1 and 4÷1 were fired at 1600°C.

Initially, during the firing process, water is removed from the hydrated oxides, while at the same time the following formation reactions take place:



or



Based on the results obtained by thermal analysis (TGA, DTA) and on the examination of the samples by X-ray and Mößbauer spectroscopy and also on measurements on magnetic susceptibility, the following conclusions were drawn:

1. The reaction between Er_2O_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is practically completed at temperatures in the range of 800°C. The composition of the ferrites formed depends on factors such as the erbium to iron ratio in the sample, the completion temperature and the atmosphere of the firing process.

2. The mixtures with a (g. at. Er)÷(g. at. Fe) of 1÷4, 1÷2 and 3÷5 exhibit a similar behavior during firing up to 1600°C. Above 800°C, the sample consists of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and garnet ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). With the increase

of the temperature, the observed weight loss of the sample, which is fairly small up to 1400°C, increases at this point, as the conversion of hematite to magnetite takes place. At around 1450°C, the liquid phase of iron oxides appears for all the mixtures with the above compositions. At this point is worth noting the observed increase in the samples weight. As the temperature is raised, still higher further loss in weight occurs as the melt continuously loses more oxygen.

3. Above 800°C, the mixtures containing erbium and iron in a (g. at. Er) \div (g. at. Fe) ratio of 4 \div 5, 1 \div 1, 1 \div 2 and 1 \div 4, are converted to a three phase system, consisting of orthoferrite (ErFeO_3), garnet ($\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) and erbium oxide (Er_2O_3), with the exception of the 1 \div 1 mixture, which, above 1300°C, has orthoferrite as its sole constituent. In the mixture with a (g. at. Er) \div (g. at. Fe) ratio of 4 \div 5, at around 1450°C, where the solid phase is in equilibrium with the liquid iron oxide phase, a small gain in weight is observed.

For the more systematic study of erbium ferrites, two critical mixtures with (g. at. Er) \div (g. at. Fe) of 3 \div 5 and 1 \div 1 were fired at a designated temperature, varying each time within the range of 800-1600°C. The following conclusions were drawn:

1. The experimental results, obtained by thermal analysis and the examination of the samples by X-rays and Mößbauer spectra, lead to the determination of the phases present in the different erbium ferrites, prepared by firing at a certain temperature and by subsequent quenching, so as to maintain their high temperature composition. It was found that a single phase garnet was not be obtained for any of the above mixtures. The orthoferrite appears as sole constituent of the ferrites with a (g. at. Er) \div (g. at. Fe) ratio of 1 \div 1, when fired above 1300°C.

2. The preparation procedure, which was followed in order to obtain the ferrites, crucially affects their chemical and physical properties. Thus, the magnetic susceptibility was considerably affected by the firing temperature used and by the starting ratio of erbium and iron oxides.