

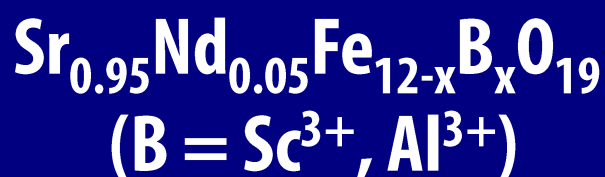


Instytut Fizyki Molekularnej  
Polskiej Akademii Nauk

**MONOGRAFIA**

**Andrzej Hilczer**

**Własności  
magnetyczne i dielektryczne  
nanoceramiki heksaferrytów**



Poznań  
2021

**Andrzej Hilczer**

*Własności magnetyczne i dielektryczne nanoceramiki  
heksaferrytów  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}B_xO_{19}$  ( $B = Sc^{3+}, Al^{3+}$ )*

Wydawca:

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk<sup>©</sup>

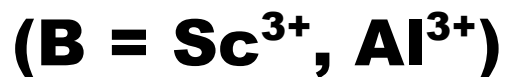
Mariana Smoluchowskiego 17

60-179 Poznań

Rok wydania: 2021

**ISBN: 978-83-956445-5-9**

**WŁASNOŚCI**  
**MAGNETYCZNE I DIELEKTRYCZNE**  
**NANOCERAMIKI HEKSAFERRYTÓW**



# Spis treści

Abstract.....	3
1. Wprowadzenie .....	5
2. Metody otrzymywania .....	12
3. Charakteryzowanie próbek .....	16
3.1 Struktura krystaliczna.....	16
3.2. Mikrostruktura .....	19
3.2.1 Mikrostruktura $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ otrzymanego metodą hydrotermalną .....	20
3.2.2 Mikrostruktura $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ otrzymanego metodą współstrącania .....	21
3.2.3 Mikrostruktura $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ otrzymanego metodą cytrynianową zol-żel .....	22
3.2.4 Mikrostruktura $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ otrzymanego metodą hydrotermalną.....	24
4. Własności magnetyczne.....	25
4.1. Wpływ domieszkowania na własności magnetyczne.....	26
4.2. Własności magnetyczne $\text{A}_{1-y}\text{R}_{E_y}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ .....	27
4.3. Własności magnetyczne $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{B}_x\text{O}_{19}$ .....	30
4.3.1. Własności magnetyczne $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ .....	30
4.3.2. Własności magnetyczne $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ .....	36
4.4. Efekty rozmiarowe .....	39
5. Własności dielektryczne.....	40
5.1. Odpowiedź dielektryczna „czystych” monokryształów M-heksaferytów ( $\epsilon^*_{int1}$ ) .....	41
5.2 Wpływ domieszkowania na odpowiedź dielektryczną M-heksaferytów.....	43
5.2.1 Odpowiedź dielektryczna $\text{A}_{1-y}\text{R}_{E_y}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ .....	43
5.2.2 Odpowiedź dielektryczna $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{B}_x\text{O}_{19}$ .....	44
5.3 Wpływ niejednorodności elektrycznych ceramiki oraz mikrostruktury.....	51
5.3.1. Odpowiedź dielektryczna ceramiki $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ .....	52
5.3.2. Odpowiedź dielektryczna ceramiki $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ .....	55
6. Podsumowanie własności magnetycznych i dielektrycznych .....	59
Literatura.....	64

## Abstract

# Magnetic properties and dielectric response of $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{B}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites nanoceramics with $\text{B} = \text{Sc}^{3+}, \text{Al}^{3+}$

**Andrzej Hilczer**

Institute of Molecular Physics PAS  
Poznań 2021

M-hexaferrites ( $\text{A}^{2+}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{A}^{2+} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ) exhibit unusual crystal structure: ferrimagnetic unit cell, with  $Z = 2$ , contains two electric dipoles. 18 ferric ions distributed within 12k, 4f<sub>2</sub>, and 2a Wyckoff octahedral positions together with 4f<sub>1</sub> tetrahedral position are responsible for ferrimagnetic ordering, whereas two electric dipoles located off-mirror plane in the trigonal bipyramid (4e). The two electric dipoles in the ferrimagnetic unit cell which switchable in the  $c$  axis can be considered as a ferrimagnetic quantum paraelectric system. In ferrimagnetic unit cell of M-hexaferrites the electric dipoles at the trigonal bipyramid are randomly oriented but along the  $c$  axis only. A decrease in thermal fluctuations on cooling results in a hyperbolic increase in  $\epsilon_c'$  similar to paraelectric behavior. However, at about 10 K the quantum fluctuations prohibit the ferroelectric order. Changes in magnetic and dielectric properties of M-hexaferrites may be due to a modifications of both their crystal structure and microstructure (size and shapes of the crystallites, and surface heterogeneity). The properties which are modified by crystal structure we termed as intrinsic whereas as extrinsic properties we called the properties related to the microstructure. M-hexaferrites are very attractive for advanced applications since their magnetic and dielectric properties are highly sensitive to  $\text{Fe}^{3+}$  ions substitution and to the microstructure. Moreover the hexaferrite elements may be produced in a variety of sizes and shapes using the conventional ceramic technology.

We were interested in the effect of ionic radius of nonmagnetic ions substituting the ferric ions on magnetic and dielectric behavior important for applications.  $\text{Nd}^{3+}$  ions substituted for divalent  $\text{Sr}^{2+}$  introduced charged oxygen vacancies the dielectric response of which was apparent as  $\epsilon_{int2}^*$  anomaly at above 210 K. Nonmagnetic  $\text{Sc}^{3+}$  ions with ionic radius 15% greater

than that of ferric ions, substituting  $\text{Fe}^{3+}$  in 12k, 4f<sub>2</sub>, and 2a Wyckoff positions were used to obtain  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  nanoceramics by citric sol-gel method.  $\text{Al}^{3+}$  ions with ionic radius 17-20% smaller than that of  $\text{Fe}^{3+}$ , substituting the ferric ions in 12k, 4f<sub>2</sub>, 2a, and 4f<sub>1</sub> Wyckoff positions were used to obtain  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  nanoceramics by hydrothermal method. The both compounds consisted of agglomerates of thin hexagonal plates the thickness of which was about 10 times greater in the case of scandium doping. Substituted  $\text{Sc}^{3+}$  ions causes an expansion of surrounding octahedra and coupled to acoustic phonons increases the electric dipoles moment of the nearest trigonal bipyramid. Substituted  $\text{Al}^{3+}$  ions causes a compression of the surrounding polyhedra and due to elastic interaction results in a decrease of electric dipoles moment of the nearest trigonal bipyramid. The modified dipoles moments interact with oxygen vacancies dipoles shifting the dielectric anomaly  $\varepsilon^*_{int2}$  towards higher temperatures for scandium doped compounds whereas the dielectric anomaly  $\varepsilon^*_{int2}$  is found to be shifted downward for aluminum doped samples. The second effect of  $\text{Sc}^{3+}/\text{Al}^{3+}$  doping is related to formation of conical magnetic structure (spin canting) below the temperature of  $T_{cone}$  and creation electric dipoles of spin origin (model Dzyaloshinskii – Moriya). The dipoles of spin origin may interact with other dipoles in the sample. In the case of scandium doped samples we observed  $\varepsilon^*_{int3} + \varepsilon^*_{int4}$  response below  $T_{cone}$  in the form similar to the response of polar glasses. Our studies of magnetic size effect ( $\varepsilon'_{eks3}$ ) in  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  and  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  have shown that the temperature  $T_{cone}$  is shifted downwards by more than 100 K with respect to bulk samples. The specific feature of ferrite ceramics consisting of poorly conducting grain boundaries and highly conducting grain interiors is responsible for high dielectric permittivity anomaly at  $\varepsilon'_{eks1}$  and high electric conductivity at high frequencies  $\sigma'_{eks2}$ .

# 1. Wprowadzenie

Ferrytami nazywamy dużą i ważną dla zastosowań grupę prostych i złożonych tlenków żelaza. Materiały te charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną a za pomocą technologii ceramicznej można z nich produkować elementy o różnych rozmiarach i kształtach. Dzięki mieszanej wartościowości żelaza ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) mogą one tworzyć bardzo różne struktury krystaliczne, od struktur o symetrii regularnej do heksagonalnej. Różne uporządkowania momentów magnetycznych jonów żelaza determinują ich własności magnetyczne [Ha-2012, Pu-2012]. W Tabeli 1.1 przedstawiono klasyfikację ferrytów ze względu na ich strukturę krystalograficzną.

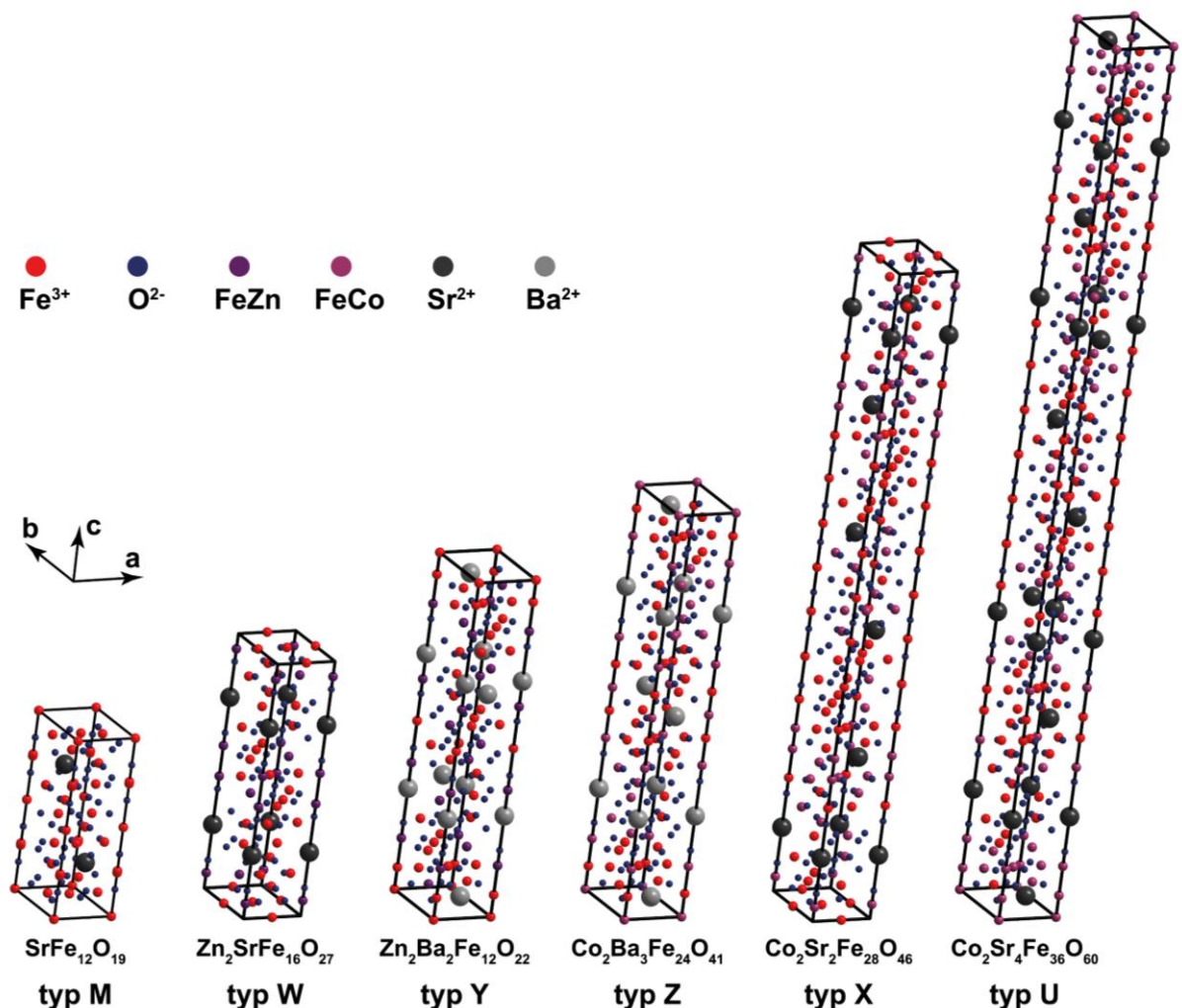
**Tabela 1.1 Klasyfikacja ferrytów ze względu na strukturę krystalograficzną [Ko-1982, BS-2010, Pu-2012].**

STRUKTURA	NAZWA	SEKWENCJA BŁOKÓW	WZÓR CHEMICZNY	UKŁAD KRYSALOGRAFICZNY	GRUPA PRZESTRZENNA	
spinelowa	Magnetyt	---	$\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	regularny	$Fd-3m$	
	Maghemit		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	regularny	$Fd-3m$	
--	Hematyt		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	romboedryczny	$R3-c$	
heksagonalna	Heksaferryt typu:	M	$\text{SRS}^*\text{R}^*$	$\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$
		W	$\text{SSRS}^*\text{S}^*\text{R}^*$	$\text{Me}_2\text{AFe}_{16}\text{O}_{27}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$
		Y	3(ST)	$\text{Me}_2\text{A}_2\text{F}_{12}\text{O}_{22}$	romboedryczny	$R3-m$
		Z	$\text{STSRSS}^*\text{T}^*\text{S}^*\text{R}^*$	$\text{Me}_2\text{A}_3\text{F}_{24}\text{O}_{41}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$
		X	3(SRS* $\text{S}^*\text{R}^*$ )	$\text{Me}_2\text{A}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$	romboedryczny	$R3-m$
		U	$\text{SRS}^*\text{R}^*\text{S}^*\text{T}$	$\text{Me}_2\text{A}_4\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$	romboedryczny	$R3-m$
granatu	---	---	$\text{C}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	regularny	$Ia3d$	
ortoferrytu	---	---	$\text{R}_E\text{FeO}_3$	ortorombowy	$Pbnm$	
<b>Legenda:</b> $\text{A}^{2+}$ – $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ $\text{Me}^{2+}$ – $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ $\text{C}^{3+}$ – $\text{Y}^{3+}$ , $\text{R}_E$ $\text{R}_E$ – ziemie rzadkie ( $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Ho}^{3+}$ , $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Lu}^{3+}$ ) * - obrót o $180^\circ$ wzdłuż heksagonalnej osi $c$						

## 1. WPROWADZENIE

Osobliwe własności ferrytów były znane już w cywilizacjach starożytnych [TG-2002]. Należą one do nielicznej grupy magnetycznych izolatorów charakteryzujących się korzystnymi dla zastosowań wartościami magnetyzacji, dużą podatnością magnetyczną oraz małymi stratami dielektrycznymi w szerokim zakresie częstotliwości. Własności te znajdują zastosowanie w układach i urządzeniach wysokiej częstotliwości a charakterystyczne własności magnetyczne są wykorzystywane w cyrkulatorach i izolatorach stosowanych w radarach i systemach komunikacji [Ha-2012].

Występuje 6 różnych typów heksaferrytów (Tabela 1.1) różniących się sekwencją bloków *S*, *R* oraz *T*. Bloki *R* nie występują w heksaferrytycie typu Y natomiast bloki *T* nie występują w heksaferrytach typu M, W oraz X. Na Rysunku 1.1 przedstawiono przykłady wszystkich typów heksaferrytów natomiast w Tabeli 1.2 zamieszczono ich parametry sieci.



Rysunek 1.1. Przykłady sześciu możliwych typów ferrytów o strukturze heksagonalnej<sup>1</sup>.

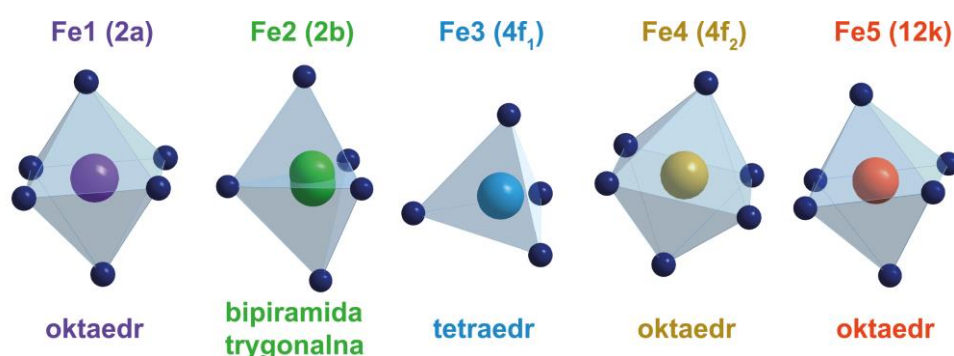
<sup>1</sup> Wszystkie rysunki struktur wykonano przy użyciu oprogramowania Diamond 3



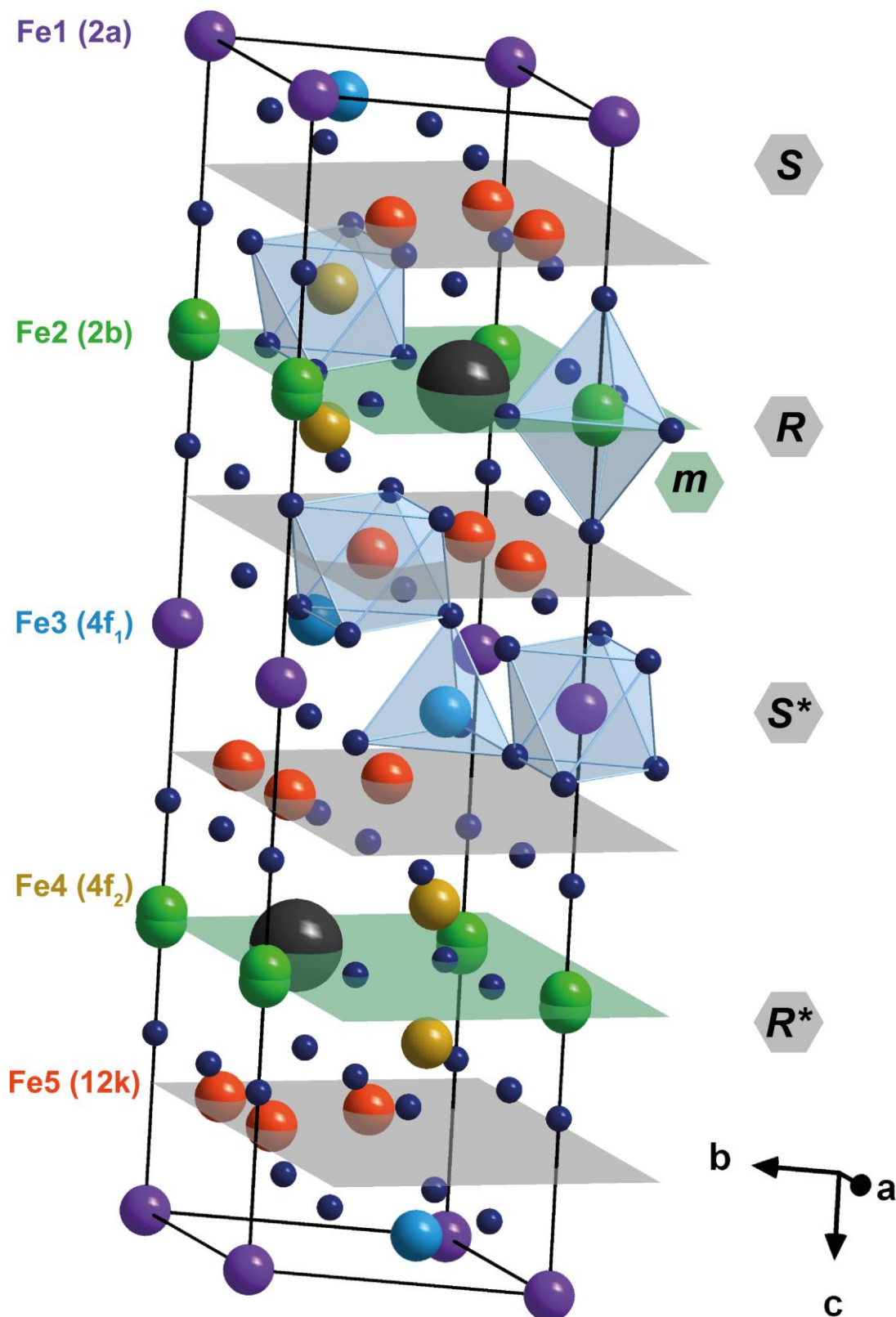
Tabela 1.2. Parametry komórki elementarnej dla sześciu przykładowych typów heksaferrytów.

	TYP					
	M	W	Y	Z	X	U
	<b>SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b> ICSD-184058	Zn <sub>2</sub> SrFe <sub>16</sub> O <sub>27</sub> ICSD-241531	Zn <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub> ICSD-66758	Co <sub>2</sub> Ba <sub>3</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>41</sub> ICSD-98328	Co <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Fe <sub>28</sub> O <sub>46</sub> ICSD-12815	Co <sub>2</sub> Sr <sub>4</sub> Fe <sub>36</sub> O <sub>60</sub> ICSD-190445
<i>a</i> [Å]	5.8842	5.5950	5.8763	5.8798	5.89351	5.8732
<i>b</i> [Å]	5.8842	5.5950	5.8763	5.8798	5.89351	5.8732
<i>c</i> [Å]	23.0404	32.9210	43.5670	52.2500	83.743816	112.6102
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	690.8448	990.77	1302.85	1564.38	2519.0110	3363.78229

Heksaferrytami typu M zainteresował mnie prof. Adam Pietraszko (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN)<sup>2</sup>, których niezwykła struktura krystaliczna sugerowała możliwość wystąpienia nowych zjawisk fizycznych i oddziaływań multiferroicznych. W komórce elementarnej M-heksaferrytów znajdują się dwie jednostki chemiczne: 24 jony Fe<sup>3+</sup> są rozłożone w pięciu różnych położeniach strukturalnych (trzech o symetrii oktaedrycznej, jednym o symetrii tetraedrycznej oraz jednym o symetrii bipiramidy trygonalnej). Na Rysunku 1.2 przedstawiono pięć nierównoważnych położań jonów żelaza w komórce M-heksaferrytu. Momenty magnetyczne jonów żelaza są ułożone wzdłuż heksagonalnej osi *c* tworząc uporządkowanie ferrimagnetyczne co przedstawia schematycznie Rysunek 1.3.

Rysunek 1.2. Pięć możliwych położań jonów Fe<sup>3+</sup> w komórce elementarnej M-heksaferrytów.

<sup>2</sup> Autor dziękuje Panu profesorowi Adamowi Pietraszko za pomoc, cenne uwagi i dyskusje



Rysunek 1.3. Schemat komórki elementarnej M-heksaferrytów, szare kulki oznaczają jony  $A^{2+}$  natomiast niebieskie jony tlenu, na podstawie bazy danych numer ICSD-184058.

Najbardziej intrygującym elementem w strukturze M-heksaferrytów jest bipiramida trygonalna, w której na podstawie badań neutronograficznych stwierdzono lokalne złamanie

symetrii dla monokryształów  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [CZ-2015]. Okazało się, że jony  $\text{Fe}^{2+}$  znajdują się powyżej lub poniżej płaszczyzny symetrii  $m$ , co jest równoważne pojawieniu się dipoli elektrycznych ( $\text{Fe}^{2+}\text{-O}^{2-}$ ) równoległych lub antyrównoległych do heksagonalnej osi  $c$ . Badania dielektryczne pokazały, że monokryształy  $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  wykazują własności kwantowego paraelektryka w kierunku osi  $c$  [SC-2014]. Z powyższego wynika, że złamanie lokalnej symetrii w bipiramidzie trygonalnej prowadzi do pojawienia się własności kwantowego paraelektryka w strukturze M-heksaferrytów o uporządkowaniu ferrimagnetycznym.

Podstawienie jonu  $\text{Fe}^{3+}$  jonem niemagnetycznym o tej samej wartościowości, lecz innym promieniu jonowym prowadzi do dwóch efektów. Po pierwsze jon domieszkowy deformuje poliedr tlenowy i sprzężony z modami akustycznymi prowadzi do modyfikacji elektrycznego momentu dipolowego w najbliższej bipiramidzie trygonalnej. Zmodyfikowane dipole elektryczne mogą oddziaływać z innymi dipolami w próbce. Po drugie niemagnetyczny jon domieszkowy powoduje „zepsucie” kolinearności magnetycznych momentów dipolowych  $\text{Fe}^{3+}$  i powstanie magnetycznej struktury stożkowej poniżej temperatury  $T_{\text{cone}}$ . W pobliżu magnetycznej struktury stożkowej pojawia się lokalna polaryzacja dielektryczna, która zgodnie z modelem Dzyaloshinskii - Moriya wyraża się wzorem:

$$P \propto A \sum e_{ij} \times (S_i \times S_j), \quad (1.1)$$

gdzie  $A$  oznacza stałą sprzężenia,  $e_{ij}$  jest wektorem łączącym sąsiednie spiny  $S_i$  oraz  $S_j$ . Takie sprzężenie magnetoelektryczne otrzymano eksperymentalnie przez domieszkowanie jonami skandiu monokryształu heksaferrytu barowego stabilizowanego magnezem ( $\text{BaFe}_{12-x-0.05}\text{Sc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$ ) [TK-2010]. Niekolinearną strukturę magnetyczną i własności multiferroiczne próbowano również otrzymać w M-heksaferrycie strontowym ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , SrM) przez wygrzewanie w wysokich temperaturach [TC-2013]. W naszej pierwszej publikacji dotyczącej heksaferrytów, wykonanej wspólnie z grupą prof. Pietraszko, pokazaliśmy, że wygrzewanie w wysokich temperaturach prowadzi jedynie do powstania polaryzacji ładunku przestrzennego [HA-2014]. Elektryczne dipole pochodzenia spinowego są odpowiedzialne za niskotemperaturową odpowiedź typu szkła dipolowego. Odpowiedź taką stwierdziliśmy zarówno dla swobodnych kryształitów jak i sprasowanych próbek [HŁ-2018, HP-2021a].

Aby wyjaśnić rolę elektrycznego momentu dipolowego w bipiramidzie trygonalnej w odpowiedzi dielektrycznej heksaferrytów typu M podjęliśmy badania własności dielektrycznych i magnetycznych dla M-heksaferrytów strontowych domieszkowanych niemagnetycznymi jonami:  $\text{Sc}^{3+}$  o promieniu jonowym  $r_{\text{Sc}} = 74.5$  pm ( $CN = 6$ ) większym od promienia jonowego  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r_{\text{Fe}} = 64.5$  pm) oraz  $\text{Al}^{3+}$  o mniejszym promieniu jonowym  $r_{\text{Al}} = 53.5$  pm ( $CN = 6$ ) i  $r_{\text{Al}} = 39$  pm ( $CN = 4$ ) [Sh-1976]. Ze względu na to, że własności ferroiczne

(ferromagnetyczne, ferroelektryczne) silnie zależą od fizycznych rozmiarów badanych obiektów oraz własności powierzchni ograniczających a większość dotychczasowych badań była wykonana dla monokryształów oraz klasycznej ceramiki M-heksaferytów zdecydowaliśmy się na badania nanokrystalicznej ceramiki.

Dr Katarzyna Pasińska, z Instytutu Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu, prowadziła badania nad optymalizacją technologii otrzymywania i domieszkowania M-heksaferytu strontowego ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) oraz charakteryzowała otrzymane materiały metodą dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *X-ray diffraction*, XRD). W Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu prowadziliśmy badania mikrostruktury metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. *Scanning Electron Microscope*, SEM)<sup>3</sup>, badania odpowiedzi dielektrycznej<sup>4</sup> i magnetycznej otrzymanych materiałów. Wyniki badań były przedstawiane na krajowych oraz międzynarodowych konferencjach specjalistycznych i zostały opublikowane. Do badań wybrano i wytworzono następujące próbki M-heksaferytów:  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ .

### 1. Effect of thermal treatment on magnetic and dielectric response of SrM hexaferrites obtained by hydrothermal synthesis

A. Hilczer, B. Andrzejewski, E. Markiewicz, K. Kowalska, A. Pietraszko  
Phase Transitions 87 (2014) 938

### 2. Dipolar glass-like dielectric response of nanocrystalline $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites

A. Hilczer, S. Łoś, Z. Trybuła, K. Pasińska, A. Pietraszko  
Applied Physics Letters 12 (2018) 102903

### 3. Effect of $\text{Nd}^{3+}$ doping on magnetic and dielectric properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite synthesized by coprecipitation method

A. Hilczer, K. Pasińska, E. Markiewicz, A. Pietraszko, B. Andrzejewski  
Acta Physica Polonica A 133 (2018) 66

### 4. Magnetic and dielectric response of $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ( $x = 0.36, 0.60, 0.84$ and $1.08$ ) obtained by hydrothermal synthesis

A. Hilczer, K. Pasińska, E. Markiewicz, A. Pietraszko, B. Andrzejewski  
Ferroelectrics 534 (2018) 129

---

<sup>3</sup> Autor dziękuje dr. Michałowi Matczakowi za wykonanie zdjęć mikrostruktury

<sup>4</sup> Autor dziękuje dr hab. Ewie Markiewicz za wykonanie pomiarów dielektrycznych

**5. Magnetic properties of  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  hexaferrite nanocrystals: ( $T_{\text{cone}}$ ,  $H$ ,  $x$ ) phase diagram**

A. Hilczer, K. Pasińska, B. Andrzejewski, M. Matczak, A. Pietraszko  
Ceramics International 45 (2019) 1189

**6. Magnetic properties of  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  hexaferrite nanoparticles**

A. Hilczer, K. Pasińska  
Journal of Alloys and Compounds 852 (2021) 156969

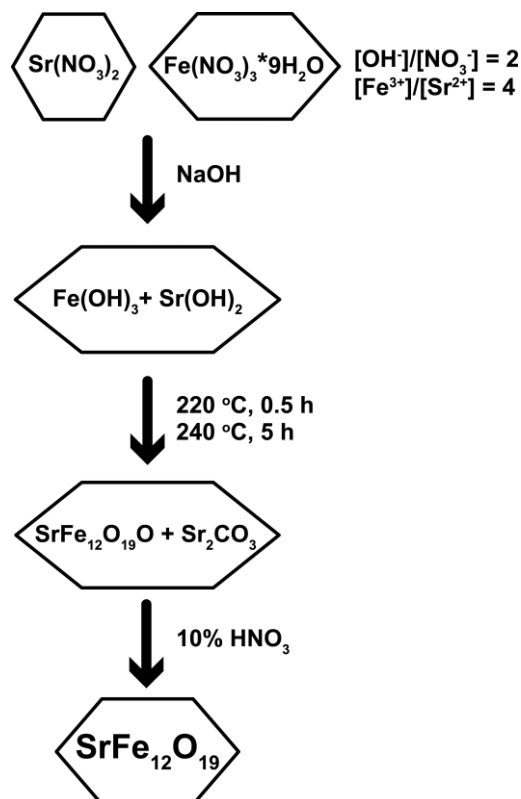
**7. Dielectric response of  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  hexaferrites nanoceramics as dependent on crystal and microstructure and ceramic heterogeneity**

A. Hilczer, K. Pasińska  
Journal of Alloys and Compounds 893 (2021) 162303

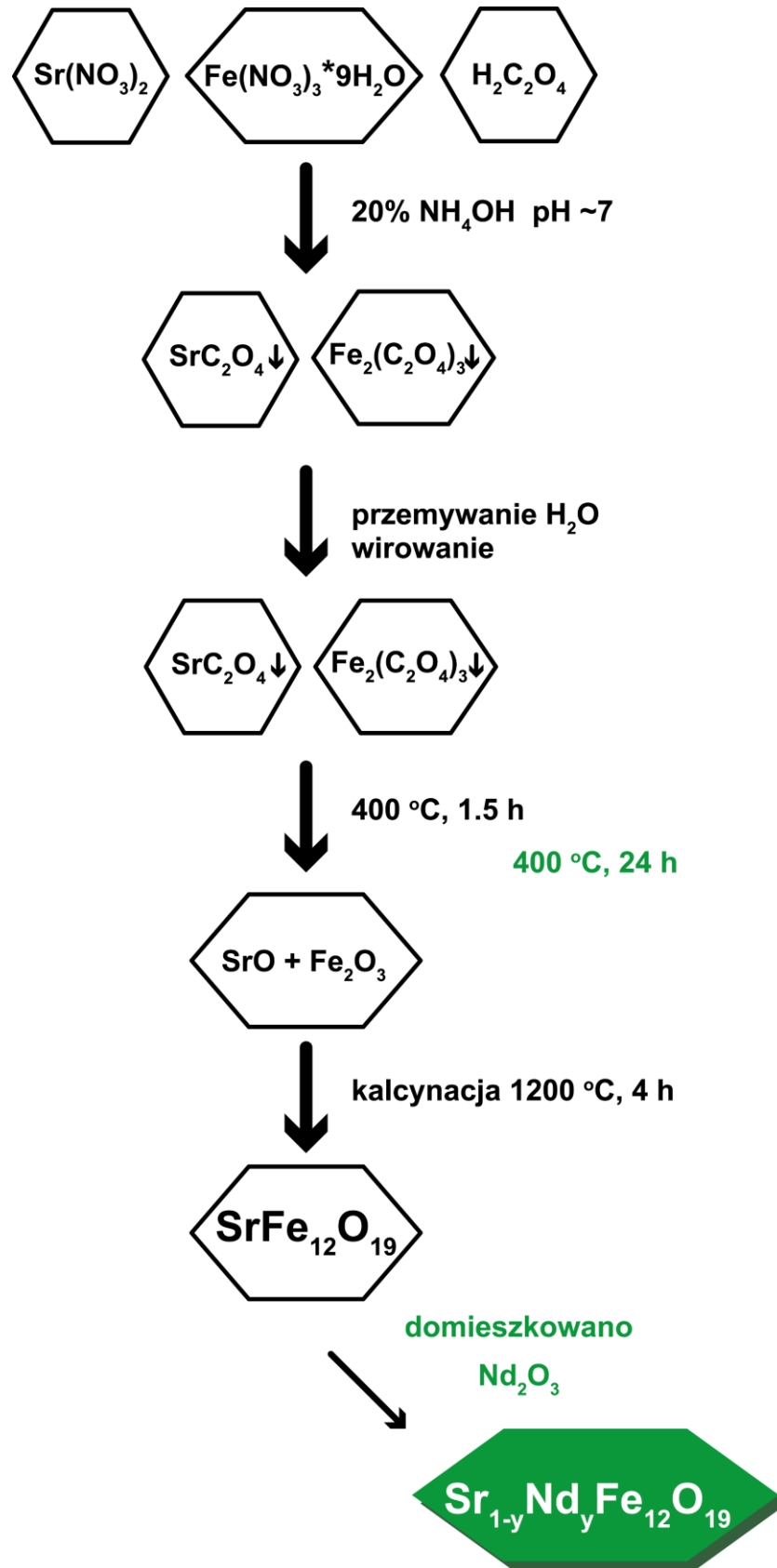
## 2. Metody otrzymywania

Otrzymywanie heksaferrytów jest procesem złożonym, gdyż w zależności od obróbki termicznej często otrzymuje się mieszaniny różnych typów heksaferrytów [Pu-2012]. Materiały te można otrzymać stosując przede wszystkim następujące metody: konwencjonalną technologię ceramiczną [DB-1961], metodę współstrącania [HM-1974, ZS-2008, DN-2014, HP-2018], metodę wymiany jonowej [KT-1972], metodę zol-żel [PA-1998], metodę cytrynianową [SP-1993], metodę hydrotermalną [AP-1995, HA-2014, HP-2021a], metodę spaleniuową [MP-1997].

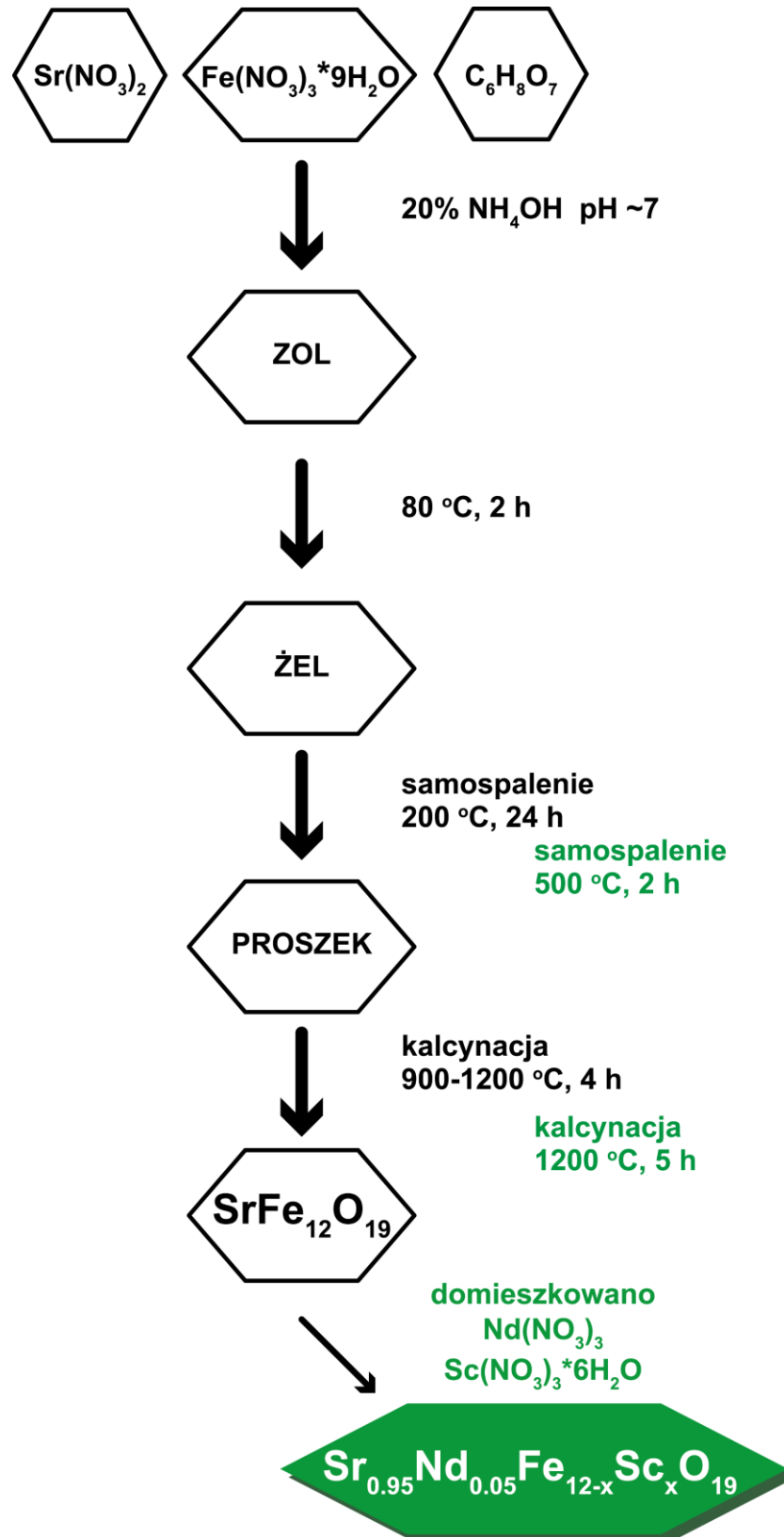
Przedmiotem naszych zainteresowań były nanoproszki heksaferrytów typu M. Metodą hydrotermalną syntetyzowaliśmy  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  oraz  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $0.36 \leq x \leq 1.08$ ). Metodą współstrącania syntezowaliśmy  $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $0 \leq y \leq 0.09$ ), natomiast metodą cytrynianową zol-żel syntetyzowaliśmy  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1.56$ ). Algorytmy stosowanych metod otrzymywania nanokrystalicznych heksaferrytów typu M przedstawiono na Rysunkach 2.1 – 2.4. Strukturę każdego produktu reakcji kontrolowano metodą XRD a w przypadku występowania faz pasożytniczych optymalizowano parametry technologiczne zaznaczone na poniższych rysunkach kolorem zielonym



Rysunek 2.1. Algorytm otrzymywania nanokrystalicznego  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  metodą hydrotermalną (dane częściowo wg. Ref. HA-2014).



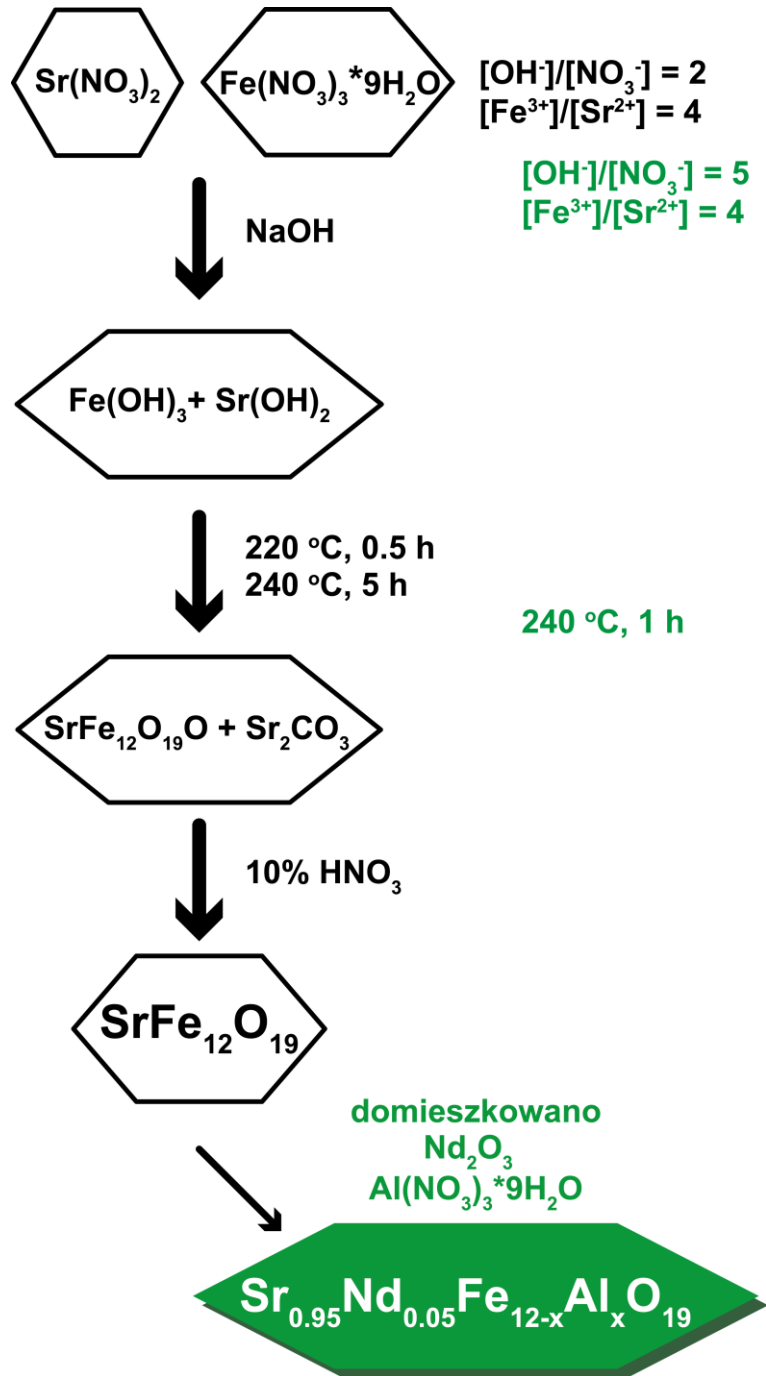
Rysunek 2.2. Algorytm otrzymywania nanokrystalicznego  $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  metodą współstrącania (dane częściowo wg. Ref. HP-2018).



Rysunek 2.3. Algorytm otrzymywania nanokrystalicznego  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x$  metodą cytrynianową zol-żel (dane częściowo wg. Ref. HP-2021a).



## 2. METODY OTRZYMYWANIA



Rysunek 2.4. Algorytm otrzymywania nanokrystalicznego  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x$  metodą hydrotermalną (dane częściowo wg. Ref. HP-2018a).

### 3. Charakteryzowanie próbek

#### 3.1 Struktura krystaliczna

Strukturę krystaliczną M-heksaferrytów o wzorze chemicznym  $A^{2+}Fe_{12}O_{19}$  ( $A^{2+} = Sr, Ba, Pb$ ) badało wielu autorów metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach oraz klasycznych ceramikach [TF-1967, OC-1985, OS-1988]. Związki te zawierają dwie jednostki chemiczne w komórce elementarnej ( $Z = 2$ ) i mają grupę przestrzenną  $P6_3/mmc$  (numer 194). W Tabeli 3.1 podano promień jonowy  $r$ , dane krystalograficzne oraz temperatury Curie  $T_c$  i temperatury topnienia  $T_m$  dla trzech M-heksaferrytów:  $SrFe_{12}O_{19}$ ,  $BaFe_{12}O_{19}$  i  $PbFe_{12}O_{19}$ .

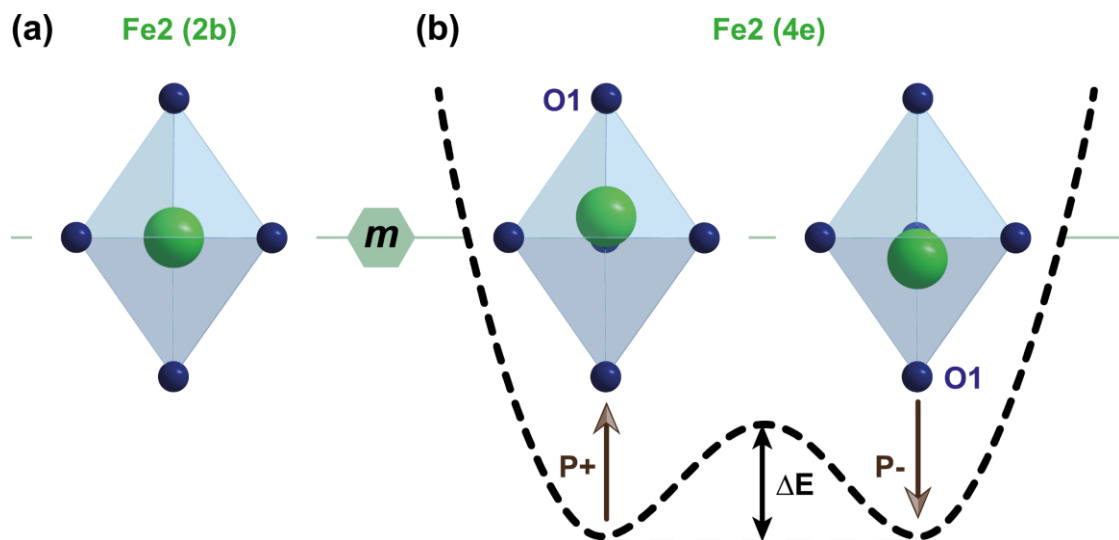
**Tabela 3.1** Podstawowe dane krystalograficzne, promień jonowy  $r$ , temperatury Curie  $T_c$  oraz temperatury topnienia  $T_m$  dla  $PbFe_{12}O_{19}$ ,  $BaFe_{12}O_{19}$  oraz  $SrFe_{12}O_{19}$ .

$A^{2+}Fe_{12}O_{19}$	PROMIENŃ JONOWY	PARAMETRY SIECI		OBJĘTOŚĆ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ	TEMPERATURA CURIE	TEMPERATURA TOPNIENIA
		$a = b$ [Å]	$c$ [Å]		$T_c$ [K]	$T_m$ [K]
$A$	$r_A$ [pm] [Sh-1976]			$V$ [Å <sup>3</sup> ]	$T_c$ [K]	$T_m$ [K]
Pb	119	5.8910(1)	23.0999 [PD-2005]	694.25	718	1538
Ba	135	5.8866 <sup>1</sup>	23.1371	694.33	725	1611
		5.8793 <sup>2</sup>	23.1986 [AS-2018]	694.45		
		<sup>1</sup> wygrzewane w 950 °C <sup>2</sup> wygrzewane w 1050 °C				
Sr	118	5.884(2)	23.040(4) [AA-2012]	690.81	732	1692

Heksaferryty typu M składają się z kombinacji bloków  $SRS^*R^*$ : spinelowego  $S$  ( $Fe_6O_8$ )<sup>2+</sup> oraz bloku  $R$  ( $AFe_6O_{11}$ )<sup>2-</sup>. Gwiazdką zaznaczono bloki obrócone o 180° wzdłuż heksagonalnej osi  $c$ . Jony  $Fe^{3+}$  znajdują się w pięciu strukturalnie nierównoważnych położeniach: 2 jony żelaza oznaczone jako Fe1 znajdują się w otoczeniu oktaedrycznym tlenów w położeniach 2a Wyckoffa, 2 jony żelaza oznaczone jako Fe2 są w otoczeniu bipiramidy trygonalnej w położeniach 2b Wyckoffa, 4 jony żelaza oznaczone jako Fe3 znajdują się w otoczeniu tetraedrycznym tlenów w położeniach 4f<sub>1</sub> Wyckoffa, 4 jony żelaza oznaczone jako Fe4 w oktaedrach tlenowych znajdują się w położeniach 4f<sub>2</sub> Wyckoffa oraz 12 jonów żelaza oznaczonych jako Fe5 w oktaedrach tlenowych znajduje się w położeniach 12k Wyckoffa. Badania dyfrakcji neutronowej dla monokryształu  $BaFe_{12}O_{19}$  wykonane przez Cao i współpracowników [CZ-2015] pokazały, że struktura tego kryształu jest bardziej

### 3. CHARAKTERYZOWANIE PRÓBEK

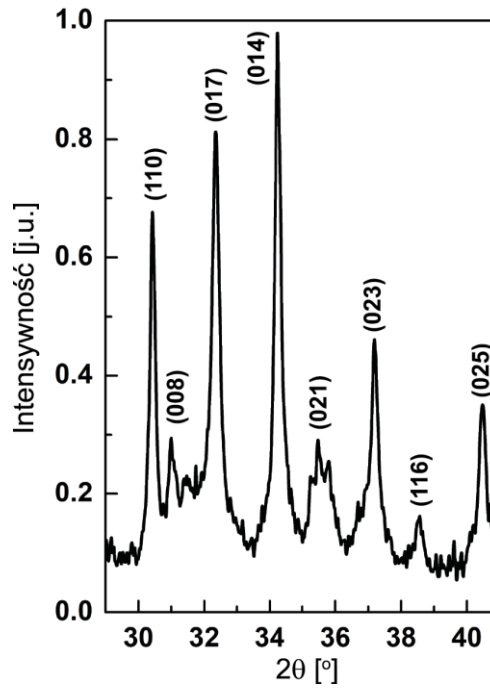
skomplikowana (Rysunek 3.1). Okazało się, że jony Fe<sup>2+</sup>, które miały znajdować się na płaszczyźnie symetrii  $m$  (Rysunek 3.1a) w bipiramidzie trygonalnej (położenia 2b Wyckoffa) są wysunięte wzdłuż heksagonalnej osi  $c$  (Rysunek 3.1b) o odległość  $\Delta$  powyżej lub poniżej płaszczyzny symetrii  $m$  (położenia 4e Wyckoffa). Stwierdzono ponadto, że odległość ta maleje z obniżaniem temperatury:  $\Delta_{295\text{K}} = 0.177 \text{ \AA}$  i  $\Delta_{4\text{K}} = 0.098 \text{ \AA}$ . Istnienie dwóch położen jonu Fe<sup>2+</sup> w bipiramidzie trygonalnej ( $m+\Delta$ ,  $m-\Delta$ ) jest równoważne występowaniu dwóch możliwych orientacji elektrycznych momentów dipolowych, równoległej lub antyrównoległej do heksagonalnej osi  $c$ .



Rysunek 3.1. Osobliwość bipiramidy trygonalnej.

Strukturę krystaliczną badaliśmy za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Stosowano dyfraktometr X'Pert-PANalytical wyposażony w detektor liniowy i lampę z anodą miedziową  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ . Pomiary wykonywano w geometrii odbiciowej typu Bragg-Brentano. Dane były rejestrowane w temperaturze pokojowej w zakresie kąta  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $90^\circ$  ze skokiem  $0.01^\circ$ . Struktura była udokładniana przy zastosowaniu metody Rietvelda oraz programu HighScore Plus [DS-2014]. Na Rysunku 3.2 przedstawiono typowe widmo dyfrakcji rentgenowskiej dla heksaferrytu strontowego  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  otrzymanego metodą hydrotermalną [HA-2014].

### 3. CHARAKTERYZOWANIE PRÓBEK



Rysunek 3.2. Widmo proszkowe dla czystego M-heksaferrytu  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (dane częściowo wg. Ref. HA-2014).

Wpływ domieszkowania jonami  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  na parametry sieci krystalicznej heksaferrytu  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  został przedstawiony w Tabeli 3.2. Przy domieszkowaniu  $\text{Nd}^{3+}$  układ heksagonalny był stabilny jedynie dla domieszki  $y \leq 0.07$ , co odpowiada podstawieniu trzech jonów  $\text{Sr}^{2+}$  jonami  $\text{Nd}^{3+}$  na około 20 komórek elementarnych.

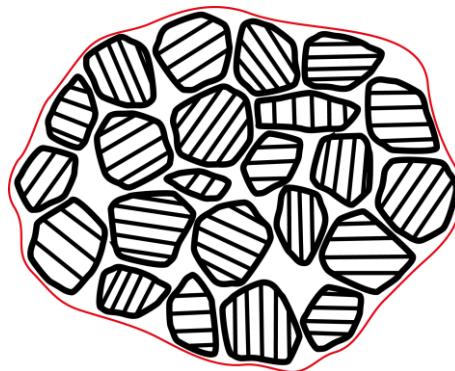
Tabela 3.2. Parametry sieci krystalicznej dla  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (met. hydrotermalna),  $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  (met. współstrącania),  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  (met. cytrynianowa zol-żel) i  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  (met. hydrotermalna), (dane częściowo wg. Ref. HA-2014, HP-2018, HP-2018a, HP-2019, HP-2021, HP-2021a)

HEKSAFERRYT TYPU M		$a = b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	-	5.88058	23.1084	706.1093
$\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	$y = 0$	5.882035	23.05364	690.7572
	$y = 0.03$	5.881897	23.05438	690.7470
	$y = 0.05$	5.881044	23.04945	690.3988
	$y = 0.07$	5.880857	23.05009	690.3739
	$y = 0.09$	5.880855	23.04157	690.1186
$\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$	$x = 0, y = 0$	5.882666	23.05293	692.119
	$x = 0, y = 0.05$	5.882268	23.05114	695.493
	$x = 0.12, y = 0.05$	5.884796	23.07744	692.119
	$x = 0.36, y = 0.05$	5.891427	23.13784	695.493
	$x = 0.60, y = 0.05$	5.899876	23.19143	699.106

	$x = 0.84, y = 0.05$	5.905217	23.25644	702.337
	$x = 1.08, y = 0.05$	5.908486	23.29004	704.130
	$x = 1.32, y = 0.05$	5.911067	23.29204	704.708
	$x = 1.56, y = 0.05$	5.914295	23.32953	706.712
$Sr_{1-y}Nd_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$	$x = 0.12, y = 0.05$	5.88448	23.09570	692.5923
	$x = 0.36, y = 0.05$	5.88566	23.08963	692.6880
	$x = 0.60, y = 0.05$	5.88594	23.08898	692.7347
	$x = 0.84, y = 0.05$	5.88512	23.09586	692.7472

### 3.2. Mikrostruktura

Mikrostrukturą próbki nazywamy niejednorodności składu chemicznego, krystalicznego, ziarna, granice ziaren i inne przestrzenne defekty o rozmiarach od 1 nm do 1 cm [MZ-2012]. Mikrostruktura próbki jest zdeterminowana przez technologię wytwarzania, temperaturę obróbki cieplnej oraz obróbkę mechaniczną i ma ona wpływ na podstawowe własności fizyczne próbki [GP-1976]. Wielką zaletą heksaferrytów jest możliwość wytwarzania elektronicznych elementów pasywnych i aktywnych o różnych kształtach i rozmiarach metodą technologii ceramicznej. W przypadku ceramiki szczególną rolę odgrywają ziarna, ich kształt i wielkość oraz granice ziaren i porowatość. Granice ziaren mają na ogół silnie zdefektowaną strukturę i różnią się własnościami od krystalicznego wnętrza ziaren. W ferrytach granice ziaren charakteryzują się małym przewodnictwem elektrycznym, a więc dużym oporem elektrycznym podczas gdy krystaliczne wnętrza ziaren ferrytów wykazuje duże przewodnictwo elektryczne [Iw-1971, Ko-1951]. Na Rysunku 3.3 przedstawiono schematycznie mikrostrukturę ceramiki z zaznaczonymi krystalicznymi ziarnami, granicami ziaren i porami.



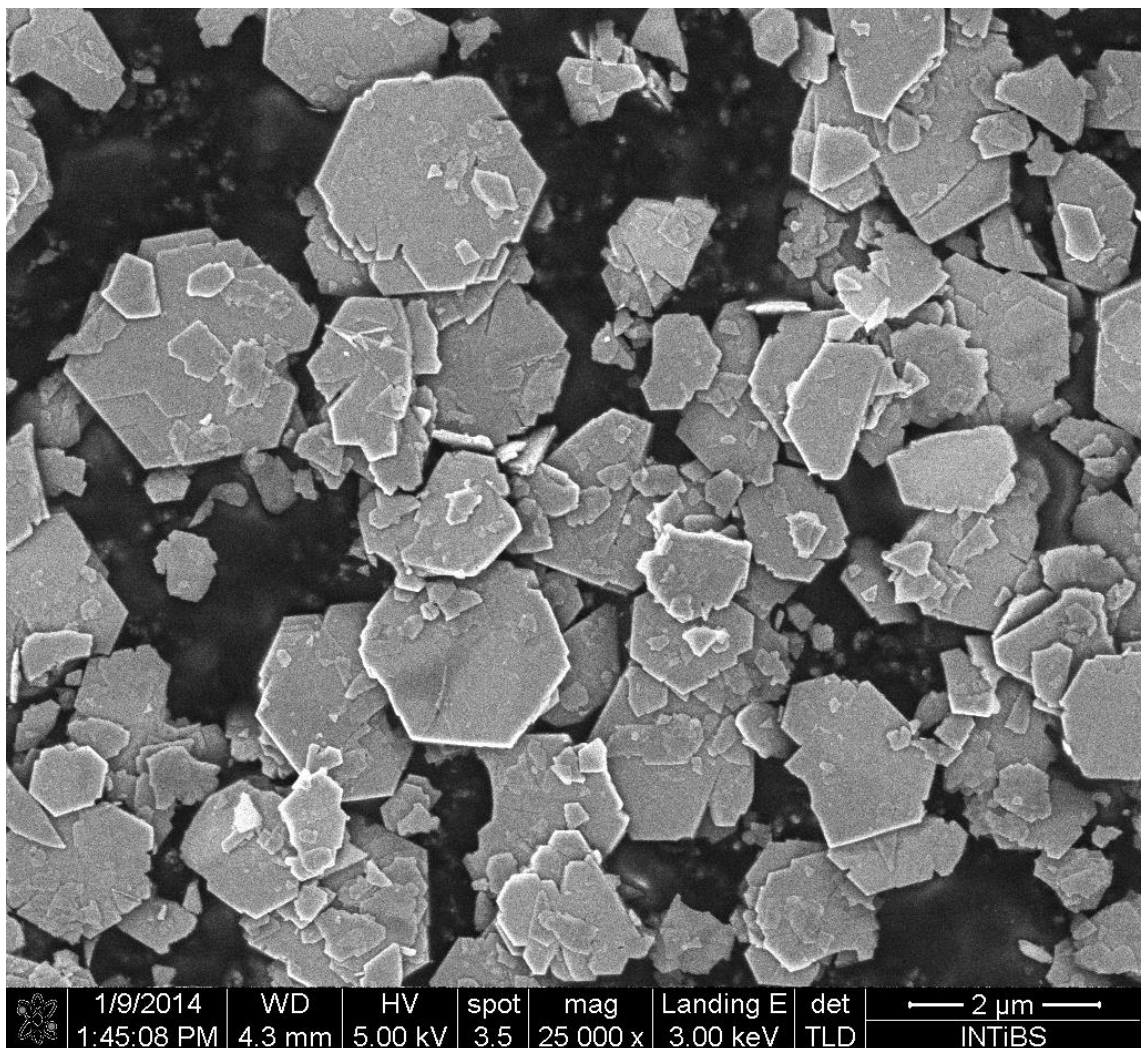
**Rysunek 3.3. Schematyczne przedstawienie mikrostruktury ceramiki.**

### 3. CHARAKTERYZOWANIE PRÓBEK

Mikrostrukturę charakteryzujemy przez obrazowanie powierzchni próbek metodą mikroskopii optycznej lub mikroskopii elektronowej. Badania mikrostruktury otrzymanych próbek wykonano w temperaturze pokojowej przy energii wiązki elektronów 5 keV, za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego: FEI Nova NanoSem 650 w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

#### 3.2.1 Mikrostruktura $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ otrzymanego metodą hydrotermalną

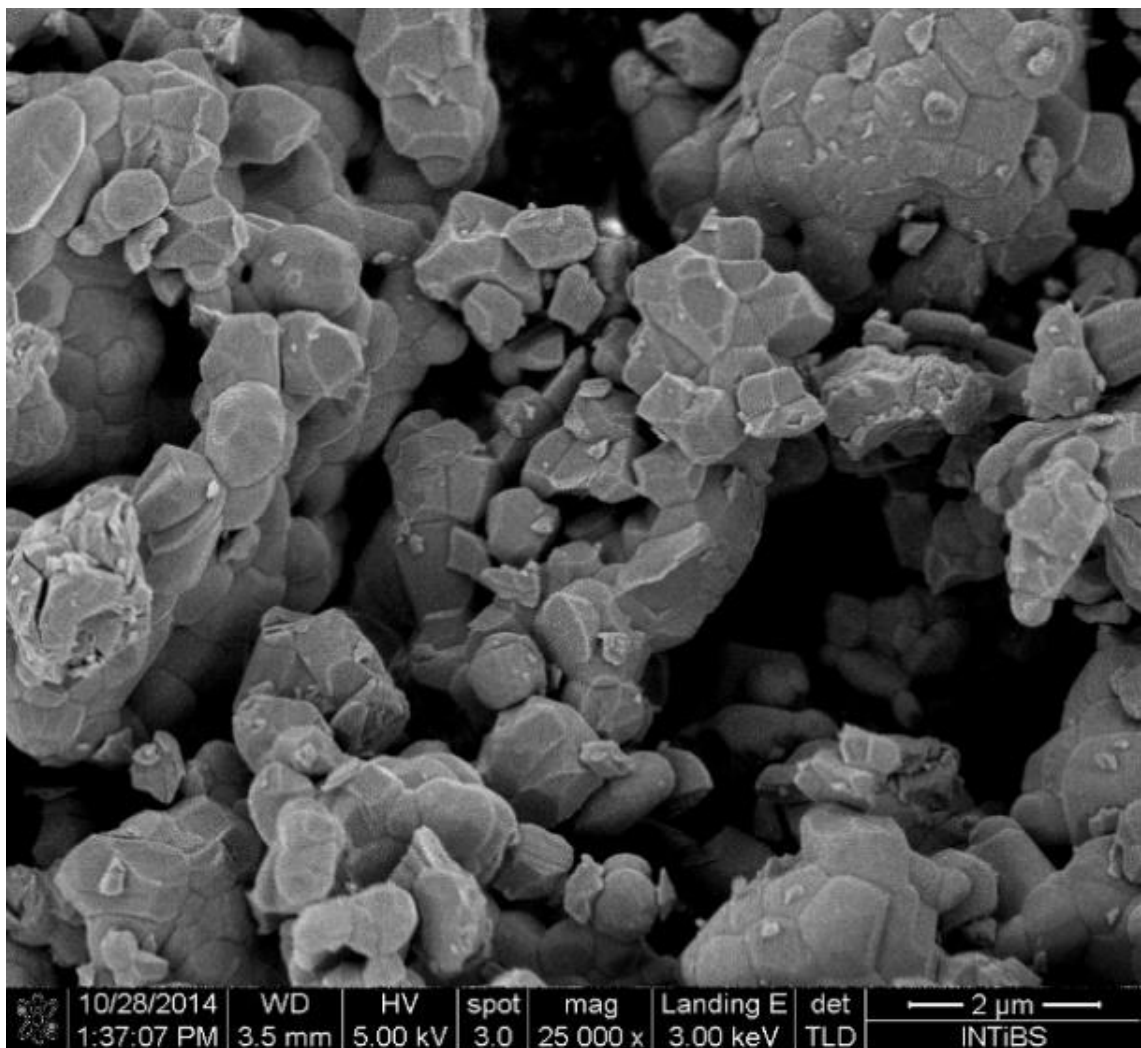
Na Rysunku 3.4 przedstawiono mikrostrukturę proszku M-heksaferrytu strontowego  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Próbkę otrzymano metodą hydrotermalną po wygrzaniu w temperaturze 220 °C przez pół godziny a następnie w temperaturze 240 °C przez 5 godzin. Średnie liniowe rozmiary krystalitów (w postaci płytek heksagonalnych) w płaszczyźnie prostopadłej do osi *c* obliczone z najsilniejszego piksu (114) wynoszą około 70 nm. Aglomeraty krystalitów zawierały również jednostki o mniejszych lub większych liniowych rozmiarach [HA-2014].



Rysunek 3.4. Zdjęcie mikrostruktury  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

### 3.2.2 Mikrostruktura $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ otrzymanego metodą współstrącania

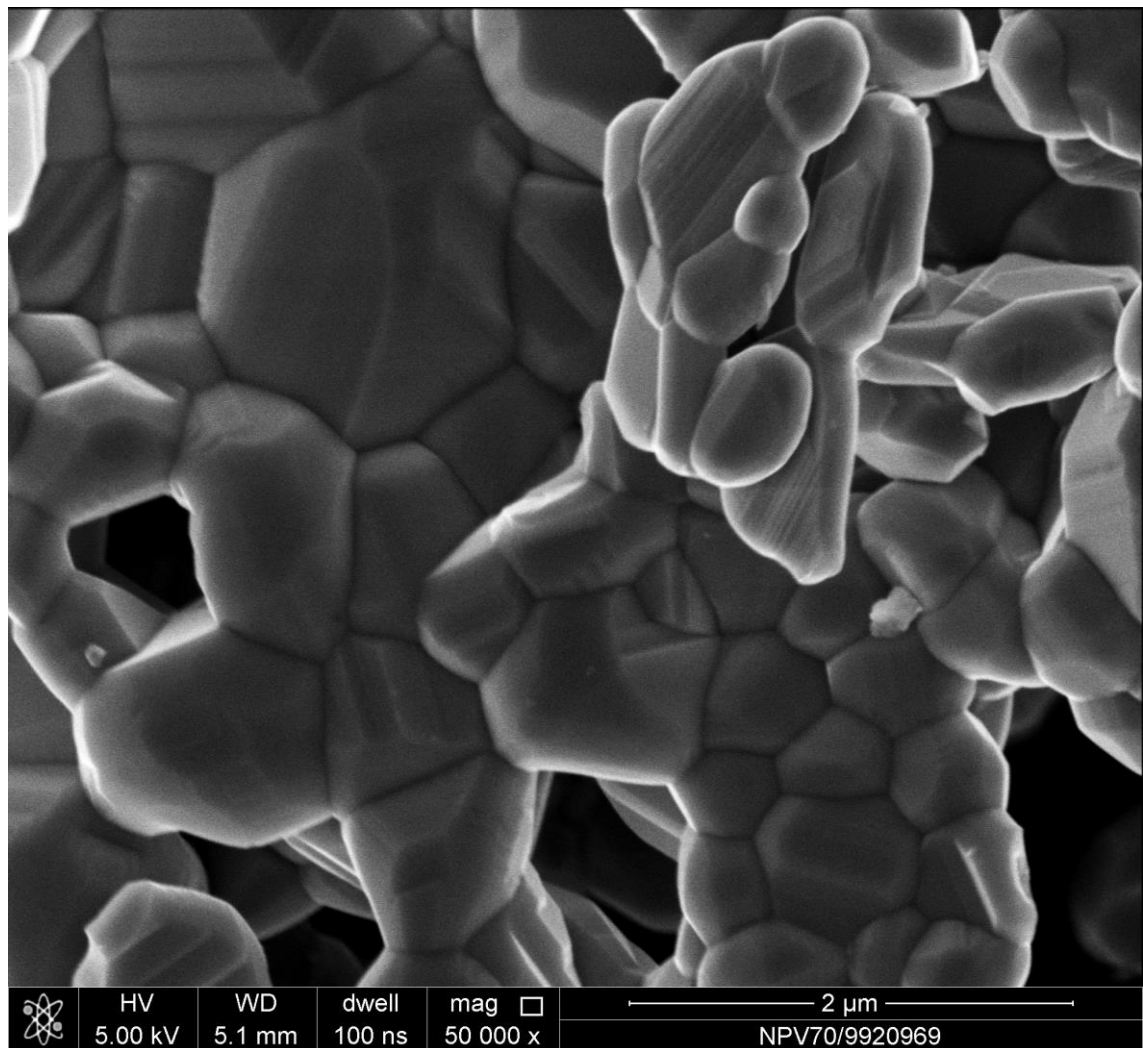
Rysunek 3.5 przedstawia przykład mikrostruktury proszku heksaferrytu strontowego stabilizowanego jonami  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $y = 0.05$ ). Próbkę otrzymano metodą współstrącania (ang. *coprecipitation*) po wygrzaniu w temperaturze  $400\text{ }^\circ\text{C}$  przez 24 godziny i kalcynacji przez 4 godziny w  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  [HP-2018]. Dla domieszki  $y = 0.05$  można wyróżnić ziarna o średniej wielkości  $50 - 100\text{ nm}$  oraz krystality o średniej wielkości  $500 - 1000\text{ nm}$ . Wielkości krystalitów maleją nieco ze wzrostem koncentracji domieszki  $y$ , ale rozkład ich wielkości pozostaje nadal bimodalny.



Rysunek 3.5. Zdjęcie mikrostruktury  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

### 3.2.3 Mikrostruktura $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ otrzymanego metodą cytrynianową zol-żel

Na Rysunku 3.6 przedstawiono przykład mikrostruktury heksaferrytu strontowego domieszkowanego niemagnetycznymi jonami  $\text{Sc}^{3+}$  oraz stabilizowanego neodymem ( $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ ,  $x = 0.60$ ). Próbkę otrzymano metodą cytrynianową zol-żel po wygrzaniu w temperaturze  $500\text{ }^\circ\text{C}$  przez godzinę i kalcynacji przez 5 godzin w  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  [HP-2019]. Dla związku domieszkowanego skandem wykonano szczegółowe badania rozkładu wielkości kryształitów w zależności od koncentracji domieszki ( $0 \leq x \leq 1.56$ ).



**Rysunek 3.6.** Zdjęcie mikrostruktury  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{11.40}\text{Sc}_{0.60}\text{O}_{19}$  wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

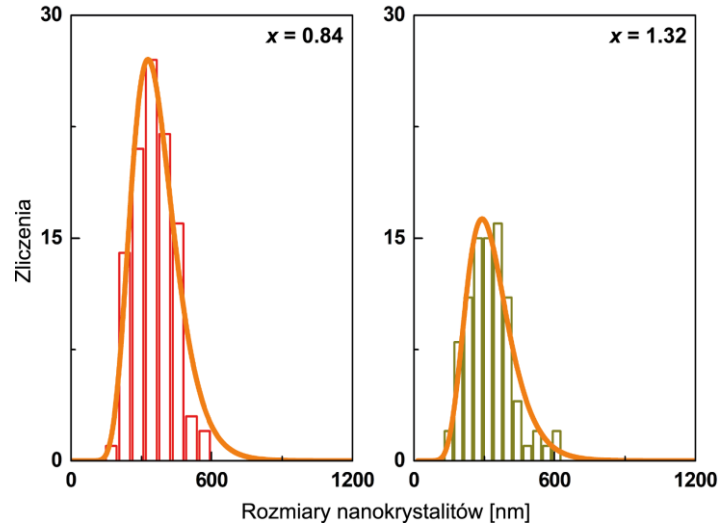
Przykłady rozkładu liniowych rozmiarów nanokryształitów dla  $x = 0.84$  i  $x = 1.32$  przedstawiono na Rysunku 3.7. Wyniki eksperymentalne dopasowano rozkładem Log-Normal [DB-2002]:



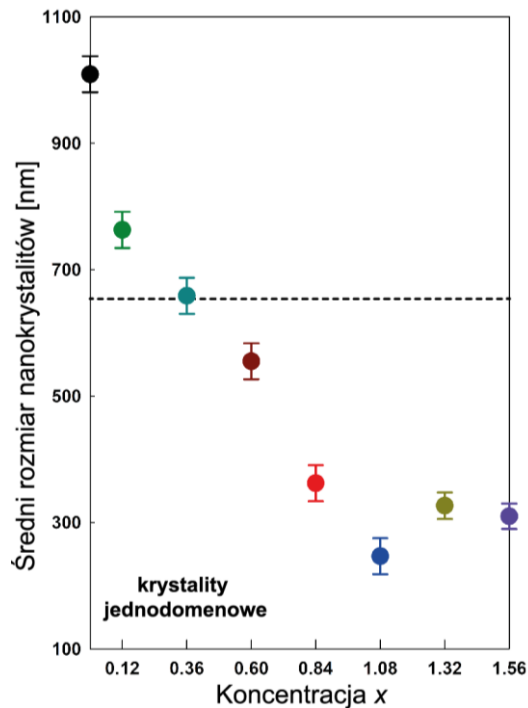
### 3. CHARAKTERYZOWANIE PRÓBEK

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{D}{D_m}\right)\right) \quad (3.1)$$

gdzie  $D_m$  oznacza medianę powierzchni krystalitów natomiast  $\sigma$  jest szerokością połówkową rozkładu. Z wyników zebranych na Rysunku 3.8 widać, że wielkość nanokrystalitów maleje ze zwiększeniem koncentracji domieszki  $x$ . Na rysunku zaznaczono linią przerywaną krytyczną wielkość dla krystalitów jednodomenowych [ZS-2008].



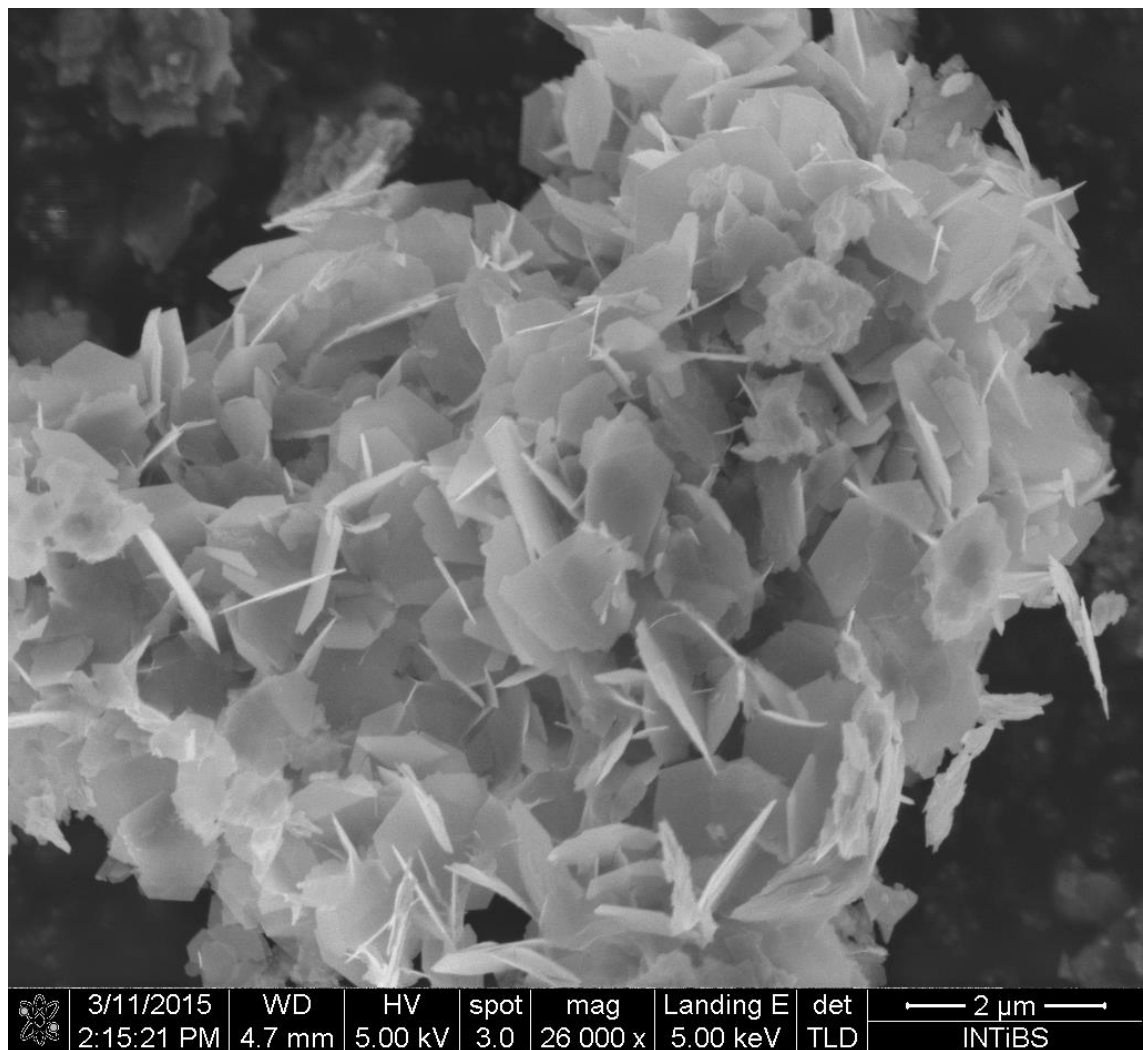
Rysunek 3.7. Histogramy rozkładu wielkości nanokrystalitów dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.84$  i  $x = 1.32$ ).



Rysunek 3.8. Zależność średnich rozmiarów nanokrystalitów od koncentracji domieszki  $x$  (dane częściowo wg. Ref. HP-2021).

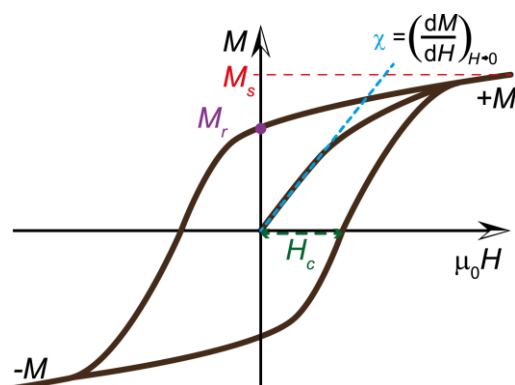
**3.2.4 Mikrostruktura  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  otrzymanego metodą hydrotermalną**

Rysunek 3.9 przedstawia przykład mikrostruktury heksaferrytu strontowego domieszkowanego niemagnetycznymi jonami  $\text{Al}^{3+}$  oraz stabilizowanego  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{10.92}\text{Al}_{1.08}\text{O}_{19}$ ). Próbkę otrzymano metodą hydrotermalną po wygrzaniu w temperaturze 240 °C przez godzinę [HP-2018a]. Próbka zawiera aglomeraty nanokrystalitów o średnich liniowych rozmiarach 200 do 1000 nm i grubościach wzdłuż osi  $c$  10 do 20 nm. Wzdłuż grubości krystalitów w kierunku osi  $c$  mieści się od około 5 do 10 komórek elementarnych.



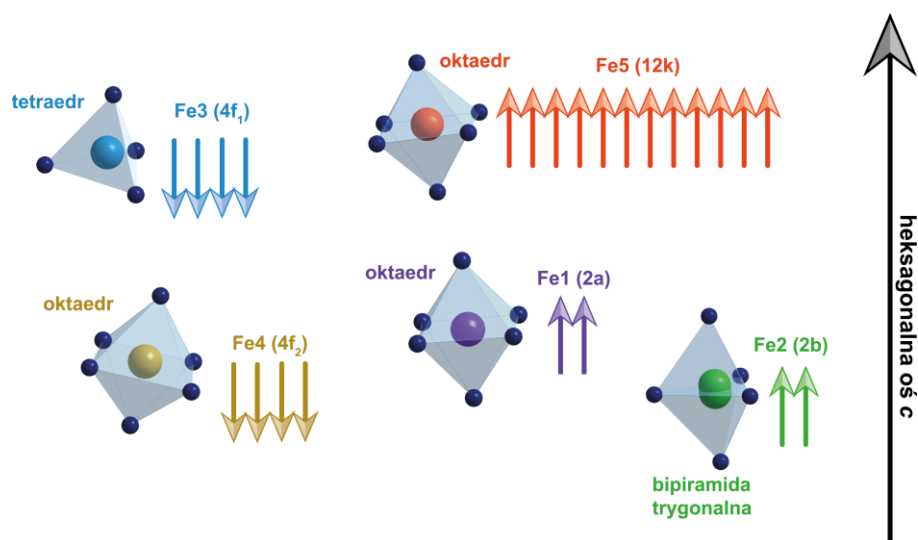
**Rysunek 3.9. Zdjęcie mikrostruktury  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{10.92}\text{Al}_{1.08}\text{O}_{19}$  wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.**

## 4. Własności magnetyczne



**Ferromagnetyczna pętla histerezy.**  $M$  – magnetyzacja (moment magnetyczny jednostki objętości),  $M_s$  – magnetyzacja nasycenia,  $M_r$  – remanencja,  $\mu_0 H$  – pole magnetyczne [T],  $H_c$  – pole koercji [T].

Heksaferryty typu M zaliczane są do twardych materiałów magnetycznych charakteryzujących się dużym: polem koercji, magnetyzacją nasycenia i anizotropią magnetyczną, są więc dobrymi materiałami do różnych zastosowań [Pu-2012]. Własności magnetyczne są bardzo „czułe” na domieszkowanie gdyż obce jony, które podstawiają jony  $Fe^{3+}$  zmieniają ich uporządkowanie ferrimagnetyczne a dzięki różnym promieniom jonowym modyfikują lokalne pole krystaliczne. Z literatury wynika, że własności magnetyczne heksaferrytów zależą również od rozmiarów i kształtów krystalitów/ziaren ze względu na spiny powierzchniowe, różną anizotropię magnetyczną a także krytyczne rozmiary ziaren jednodomenowych i superparamagnetyzm [Sk-2003, SQ-2008, WZ-2008, Pa-2009, MW-2013, ST-2017, KS-2020]. Za własności magnetyczne M-heksaferrytów odpowiada uporządkowanie momentów magnetycznych jonów  $Fe^{3+}$  w oktaedrach i tetraedrach tlenowych. Według modelu Gortera [Go-1957], w komórce elementarnej M-heksaferrytów znajdują się 24 jony  $Fe^{3+}$ : 16 jonów  $Fe^{3+}$  ma momenty magnetyczne skierowane równoległe do heksagonalnej osi  $c$  (w pozycjach 12k, 2a i 2b Wyckoffa) a momenty magnetyczne pozostałych 8 ( $4f_1$  i  $4f_2$ ) jonów  $Fe^{3+}$  są uporządkowane antyrównoległe do osi  $c$  (Rys. 4.1). Wypadkowy moment magnetyczny komórki elementarnej heksaferrytów typu M w temperaturze zera bezwzględnego wynosi  $40 \mu_B$ . Za ferrimagnetyczne własności M-heksaferrytów odpowiedzialne jest oddziaływanie nadwymienne  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ . Model ten został potwierdzony obliczeniami z pierwszych zasad [FK-2003].



Rysunek 4.1. Schematyczne przedstawienie kierunku momentów magnetycznych dla M-heksaferrytu.

Pętle histerezy magnetycznej  $M(\mu_0H)$  badanych próbek były mierzone dla pól o różnym natężeniu pola magnetycznego w zakresie temperatur od 10 K do 300 K. Pomiary wykonywano przy użyciu systemu do pomiaru własności fizycznych firmy Quantum Design (ang. *Physical Property Measurement System*, PPMS) z magnetometrem wibracyjnym (ang. *Vibrating Sample Magnetometry*, VSM). Podczas pomiaru pętli histerezy pole magnetyczne przykładano do próbki w temperaturze 300 K i chłodzono z szybkością 1 K/min. Temperaturowe zależności magnetyzacji  $M(T)$  były mierzone w eksperymentach ZFC (ang. *Zero Field Cooling*) i FC (ang. *Field Cooling*). W eksperymencie ZFC próbka była chłodzona od temperatury 300 K do 4 K bez zewnętrznego pola magnetycznego z szybkością 2 K/min, w niskich temperaturach było przykładane pole magnetyczne i próbka była ogrzewana do temperatury 300 K. W eksperymencie FC próbka była ochładzana do temperatury 4 K w polu magnetycznym po eksperymencie ZFC.

#### 4.1. Wpływ domieszkowania na własności magnetyczne

Wpływ domieszkowania na zmianę uporządkowania momentów magnetycznych i indukowania polaryzacji ferroelektrycznej badało wielu autorów [AS-1969, AY-1969, TK-2010, Ki-2012, BA-2013, NS-2013, TS-2014, WX-2014, BI-2015, TZ-2016, IB-2017, ZZ-2018, GD-2020, GS-2020]. Istnieje również wiele badań dotyczących wpływu domieszkowania na absorpcję dielektryczną w zakresie mikrofal [SM-2010, ZL-2012, CR-2016, NP-2017, VK-2020]. Stwierdzono, że trójwartościowe domieszki jonów ziem rzadkich mogą postawić dwuwartościowe jony typu A. Domieszkowane materiały pozostają jednak jednofazowe tylko dla małych koncentracji domieszek [LL-2008]. Stabilność struktury heksagonalnej M-heksaferrytów domieszkowanych jonami ziemi rzadkich można poprawić

## 4. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE

przez współdomieszkowanie między innymi jonami  $\text{Co}^{2+}$  lub  $\text{Ti}^{4+}$  [LB-2007, WW-2012, NP-2017] lub też stosując kombinację jonów o różnej wartościowości [AS-2002, LB-2004, IA-2007, IA-2008].

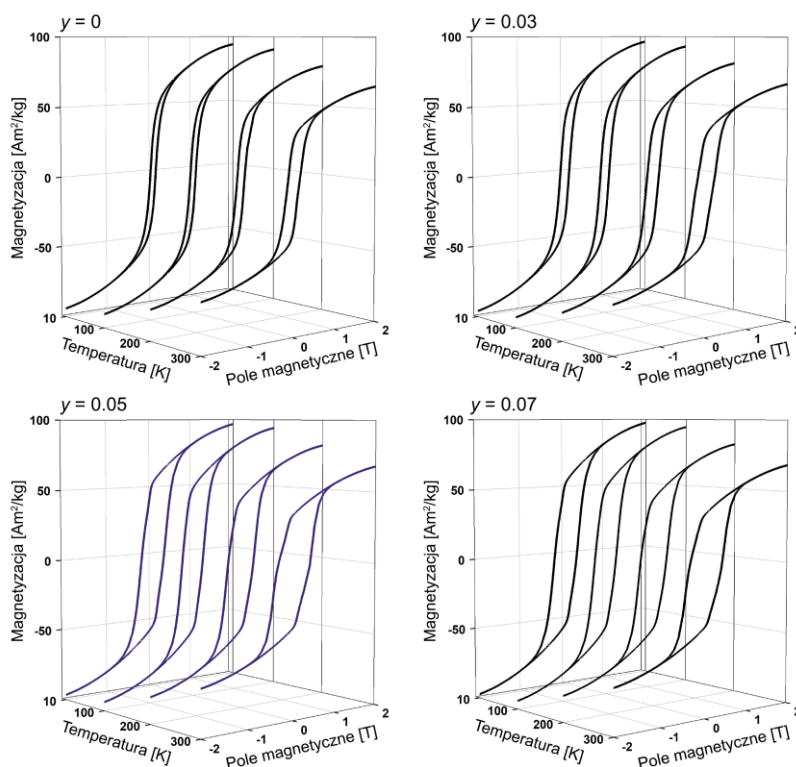
Szczególnie interesujące modyfikacje kolinearnego uporządkowania momentów magnetycznych otrzymano przy podstawieniu jonów  $\text{Fe}^{3+}$  niemagnetycznymi jonami  $\text{Sc}^{3+}$ . Własności magnetoelektryczne (multiferroiczne) zaobserwowano po raz pierwszy dla stabilizowanych magnezem monokryształów  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ , zostały one również potwierdzone dla monokryształów  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  oraz  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  [TK-2010, Ki-2012, BI-2015, TZ-2016]. Własności multiferroiczne potwierdzono również dla ceramiek i epitaksjalnych warstw o grubościach około 400 nm [BA-2013, KP-2015, TZ-2017]. Magnetoelektryczne własności występują także w ceramikach  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  o silnie zdeformowanych kryształach [TW-2011, TL-2015]. Stwierdzono, że multiferroiczne własności występują w temperaturach poniżej lokalnego maksimum w temperaturowej zależności magnetyzacji, a temperatura ta rośnie wraz z koncentracją jonów skandu [PC-1968]. Badania dyfrakcji neutronowej pokazały, że poniżej tej charakterystycznej temperatury zanika uporządkowanie momentów magnetycznych i pojawia się magnetyczne uporządkowanie stożkowe [AS-1969]. Temperaturę, poniżej której zanika uporządkowanie momentów magnetycznych a pojawia się magnetyczne uporządkowanie stożkowe nazywamy temperaturą  $T_{\text{cone}}$ .

### 4.2. Własności magnetyczne $\text{A}_{1-y}\text{R}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

W heksaferrytach typu M, trójwartościowe jony ziem rzadkich ( $\text{R}_E$ ) są podstawiane w miejscu dwuwartościowych jonów typu A i stabilizują fazę heksagonalną dla małych koncentracji  $y$ . Różnica wartościowości jonów A i  $\text{R}_E$  jest kompensowana przez powstanie w sieci naładowanych luk tlenowych. Nasze badania rentgenowskie pokazały, że domieszkowany  $\text{Nd}^{3+}$  heksaferryt  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  otrzymany metodą współstrącania (Rozdział 2, Rysunek 2.2) jest jednofazowy o symetrii heksagonalnej dla koncentracji domieszki  $y \leq 0.07$  [HP-2018]. Do dalszych badań wybraliśmy heksaferryty stabilizowane domieszką  $\text{Nd}^{3+}$  o koncentracji  $y = 0.05$ , co odpowiada podstawieniu jednego jonu  $\text{Nd}^{3+}$  na 10 komórek elementarnych heksaferrytu typu M. Należy zwrócić uwagę, że niemagnetyczne jony  $\text{Sr}^{2+}$  są podstawiane jonami  $\text{Nd}^{3+}$  o momencie magnetycznym  $3.6 \mu_B$  [JE-1971].

Temperaturowe badania magnetycznej pętli histerezy  $M(\mu_0 H)$  pokazały, że domieszkowany neodymem M-heksaferryt strontowy jest ferrimagnetykiem w zakresie temperatur od 10 K do 300 K (Rysunek 4.2).

#### 4. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE

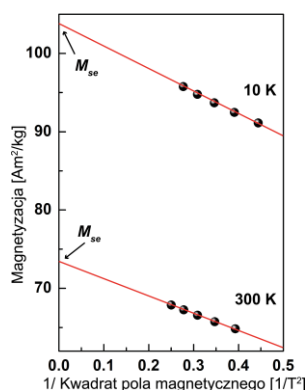


**Rysunek 4.2.** Pętle histerezy magnetycznej  $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $y = 0, 0.03, 0.05$  i  $0.07$ ) w temperaturach 10 K, 100 K, 200 K i 300 K (dane częściowo wg. Ref. HP-2018).

Udział magnetycznej domieszki  $\text{Nd}^{3+}$  przejawia się niewielkim zwiększeniem magnetyzacji w polu o natężeniu 2 T. Ponadto wraz ze zwiększeniem koncentracji domieszki  $y \leq 0.05$  rośnie wartość pola koercyjnego. Z rysunku widać również, że pętle histerezy nie są jeszcze nasycone w polu magnetycznym o natężeniu 2 T. Stosując przybliżenie modelu Stonera-Wohlfartha [Br-1940, BA-2017] dla silnych pól magnetycznych wyznaczyliśmy ze wzoru 4.1 i danych doświadczalnych zależność  $M(1/H^2)$  i ekstrapolowaliśmy właściwą (ang. *intrinsic*) wartość magnetyzacji nasycenia ( $M_s$ ) dla nieskończenie silnych pól:

$$M(H) = M_s \left( 1 - \frac{b}{H^2} \right) \quad (4.1)$$

gdzie  $b$  oznacza stałą związaną z anizotropią magnetokrystaliczną. Przykład ekstrapolacji przedstawia Rysunek 4.3. W Tabeli 4.1 zebrano wartości magnetyzacji zmierzone w 2 T ( $M_{s2T}$ ), ekstrapolowaną wartość magnetyzacji nasycenia ( $M_{se}$ ) oraz  $M_{s2T}/M_{se}$  dla 300 K i 10 K. Z tabeli wynika, że zmierzona w 2 T magnetyzacja jest o około 7% mniejsza niż właściwa magnetyzacja nasycenia.

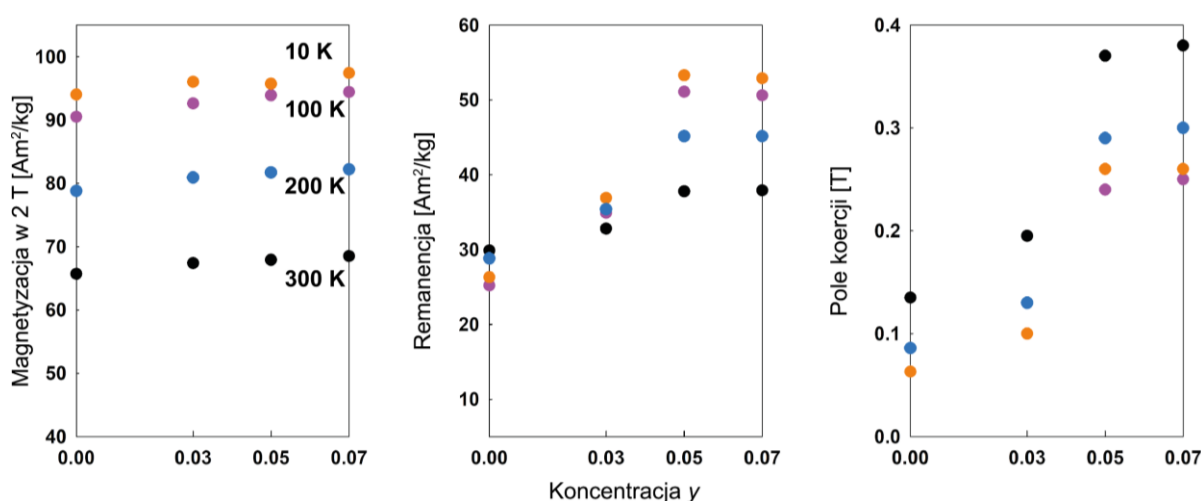


Rysunek 4.3. Przykład ekstrapolacji wartości magnetyzacji nasycenia  $M_{se}$  z danych doświadczalnych przedstawionych na wykresie zależności magnetyzacji od odwrotności kwadratu pola magnetycznego dla  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12}O_{19}$  w temperaturach 10 K i 300 K.

Tabela 4.1. Zestawienie wartości magnetyzacji zmierzone w 2T ( $M_{s2T}$ ), ekstrapolowaną wartość magnetyzacji nasycenia ( $M_{se}$ ) oraz  $M_{s2T}/M_{se}$  w temperaturze 300 K i 10 K dla  $Sr_{1-y}Nd_yFe_{12}O_{19}$ .

y	300 K			10 K		
	$M_{s2T}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{se}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{s2T}/M_{se}$	$M_{s2T}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{se}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{s2T}/M_{se}$
0	65.7	70.7	0.93	94.0	100.6	0.93
0.03	67.4	72.5	0.93	96.0	103.1	0.93
0.05	67.9	73.4	0.93	95.7	103.3	0.93
0.07	68.5	73.9	0.93	97.4	104.2	0.93

Na Rysunku 4.4 przedstawiono diagramy fazowe magnetyzacji nasycenia, remanencji oraz pola koercji wyznaczone z pętli histerezy magnetycznej (-2T – +2T) dla  $Sr_{1-y}Nd_yFe_{12}O_{19}$  o różnej koncentracji domieszki y.



Rysunek 4.4. Diagramy fazowe magnetyzacji w polu magnetycznym o natężeniu 2 T, remanencji oraz pola koercji od koncentracji y dla  $Sr_{1-y}Nd_yFe_{12}O_{19}$  ( $0 \leq y \leq 0.07$ ) i wybranych temperatur 10 K, 100 K, 200 K oraz 300 K.

### 4.3. Własności magnetyczne $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{B}_x\text{O}_{19}$

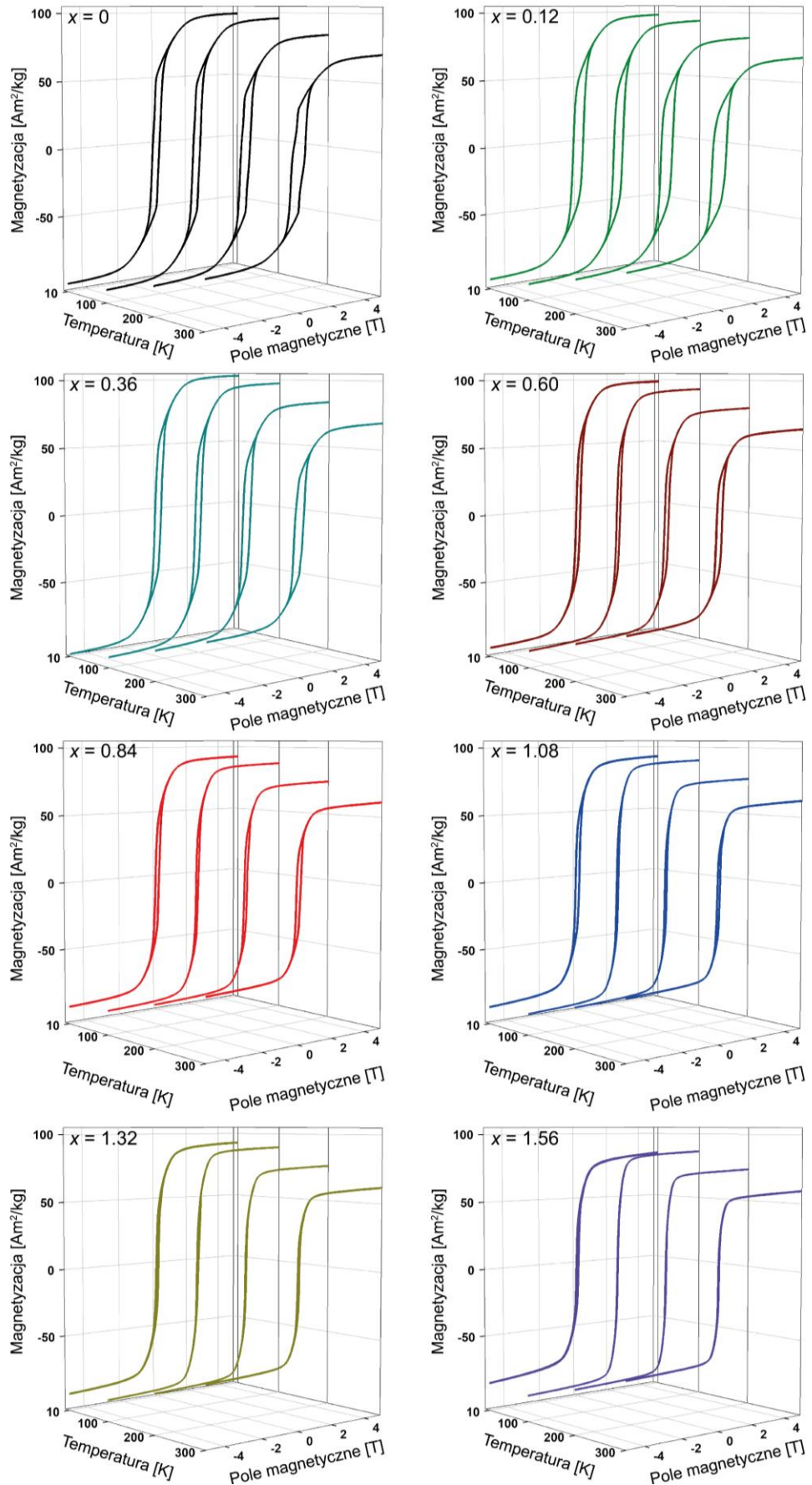
Powyżej pokazano przykład własności magnetycznych dla heksaferrytu strontowego, w którym dwuwartościowe niemagnetyczne jony Sr podstawiano trójwartościowymi jonami Nd. Inną możliwością jest domieszkowanie heksaferrytu strontowego trójwartościowymi jonami niemagnetycznymi, które podstawiają trójwartościowe jony żelaza  $\text{Fe}^{3+}$ . Jony domieszkowe, które mogą mieć promienie jonowe mniejsze lub większe od promieni jonowych  $\text{Fe}^{3+}$  deformują poliedry tlenowe, które sprzężone z fononami akustycznymi mają wpływ na najbliższe elektryczne momenty dipolowe w bipiramidzie trygonalnej. Niemagnetyczne jony domieszkowe łamią również kolinearne uporządkowanie magnetycznych momentów  $\text{Fe}^{3+}$  i powodują powstanie magnetycznej struktury stożkowej poniżej charakterystycznej temperatury  $T_{cone}$ . Ta magnetyczna struktura z odchyłonymi od osi  $c$  spinami (ang. *spin canting*) jest źródłem lokalnej polaryzacji dielektrycznej opisywanej modelem Dzialoshinskii – Moriya (wzór 1.1) [TK-2010].

#### 4.3.1. Własności magnetyczne $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$

Zbadaliśmy własności magnetyczne heksaferrytu strontowego stabilizowanego neodymem i domieszkowanego niemagnetycznymi jonami skandu  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1.56$ ). Promień jonowy skandu jest o około 15% większy od promienia jonowego żelaza. Nanokrystaliczne proszki otrzymaliśmy metodą cytrynianową zol-żel (Rozdział 2, Rysunek 2.3) i domieszkowaliśmy jonami  $\text{Sc}^{3+}$ , który może przyjmować wyłącznie koordynację oktaedryczną [Sh-1976] a więc podstawiać jony żelaza  $\text{Fe}^{3+}$  w położeniach Wyckoffa 12k, 4f<sub>2</sub> i 2a. Na Rysunku 4.5 przedstawiono pętle histerezy magnetycznej dla wszystkich koncentracji domieszki  $x$ , w polu magnetycznym o natężeniu  $H$ , w zakresie temperatur od 300 K do 10 K. W Tabeli 4.2 zebrano wartości magnetyzacji zmierzone w polu magnetycznym o natężeniu 2 T ( $M_{s2T}$ ), wartości magnetyzacji nasycenia ( $M_{s5T}$ ), ekstrapolowaną wartość magnetyzacji nasycenia ( $M_{se}$ ) oraz  $M_{s5T}/M_{se}$  dla 300 K i 10 K. Ekstrapolowaną wartość magnetyzacji nasycenia wyznaczano w sposób opisany szczegółowo w Rozdziale 4.2, z modelu Stonera-Wohlfartha (wzór 4.1). Z tabeli wynika, że zmierzona w 5 T magnetyzacja nasycenia jest o około 1 - 2% mniejsza niż właściwa magnetyzacja nasycenia.



#### 4. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE



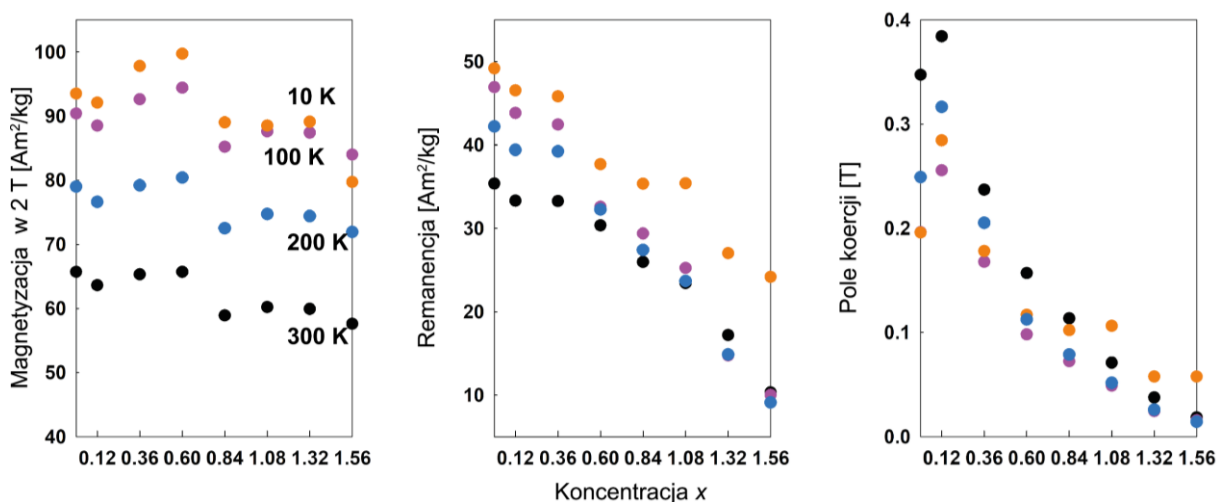
Rysunek 4.5. Pętle histerezy magnetycznej  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1.56$ ) w temperaturach 10 K, 100 K, 200 K i 300 K (dane częściowo wg. Ref. HP-2021).

#### 4. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE

Tabela 4.2. Zestawienie wartości magnetyzacji zmierzone w 2T ( $M_{s2T}$ ), wartości magnetyzacji nasycenia ( $M_{s5T}$ ), ekstrapolowaną wartość magnetyzacji nasycenia ( $M_{se}$ ) oraz  $M_{s5T}/M_{se}$  w temperaturze 300 K i 10 K dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ .

$x$	300 K				10 K			
	$M_{s2T}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{s5T}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{se}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{s5T}/M_{se}$	$M_{s2T}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{s5T}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{se}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{s5T}/M_{se}$
0	65.7	70.3	71.5	0.98	93.5	99.2	100.1	0.99
0.12	63.6	67.9	69.1	0.98	92.1	97.8	99.0	0.99
0.36	65.3	68.4	69.5	0.98	97.8	102.1	103.0	0.99
0.60	65.7	68.0	68.9	0.99	99.7	103.2	104.2	0.99
0.84	58.9	60.8	61.9	0.98	89.0	92.2	93.5	0.99
1.08	60.2	62.0	63.0	0.98	88.5	92.5	94.3	0.98
1.32	59.9	61.7	62.8	0.98	89.1	92.6	94.3	0.98
1.56	57.6	59.2	60.2	0.98	79.7	84.5	87.1	0.97

Rysunek 4.6 przedstawia diagramy fazowe magnetyzacji w polu magnetycznym o natężeniu 2 T, remanencji oraz pola koercji wyznaczone z pętli histerezy magnetycznej (-2T – +2T) dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  o różnej koncentracji domieszki  $x$ .



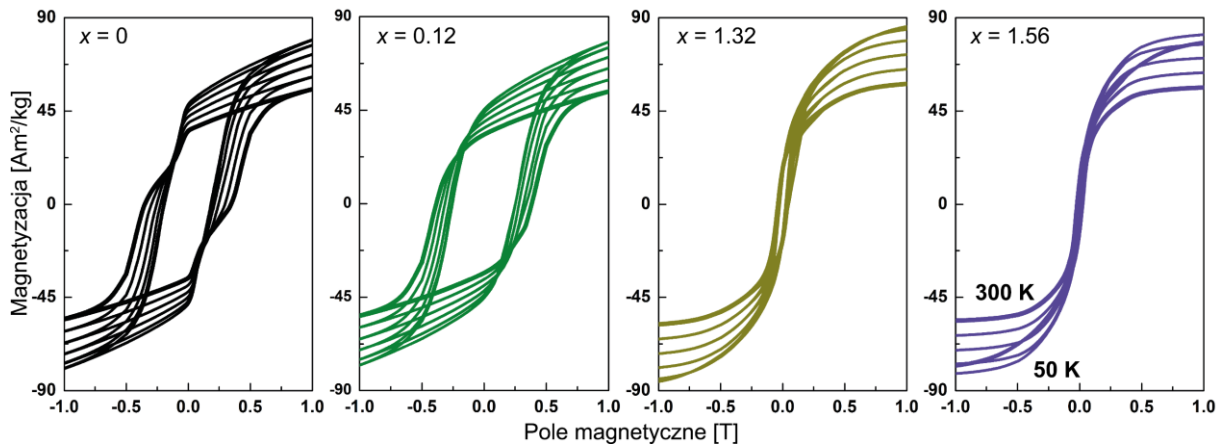
Rysunek 4.6. Diagramy fazowe magnetyzacji nasycenia w 2 T, remanencji oraz pola koercji od koncentracji  $x$  dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1.56$ ) i wybranych temperatur 10 K, 100 K, 200 K oraz 300 K (dane częściowo wg. Ref. HP-2021).

Wyniki przedstawione na Rysunku 4.6 pokazują, że magnetyzacja ma tendencję malejącą ze wzrostem koncentracji domieszki  $x$  a remanencja oraz pole koercji maleją dla  $x \geq \sim 0.36$ .

Należy zwrócić uwagę, że pole koercji jest wielkością „niewłaściwą” (ang. *extrinsic*) gdyż zależy od mikrostruktury próbki. Wyniki naszych badań wpływu mikrostruktury na wielkość krystalitów w płaszczyźnie prostopadłej do heksagonalnej osi  $c$  [HP-2021, Rozdział 3.2.3]

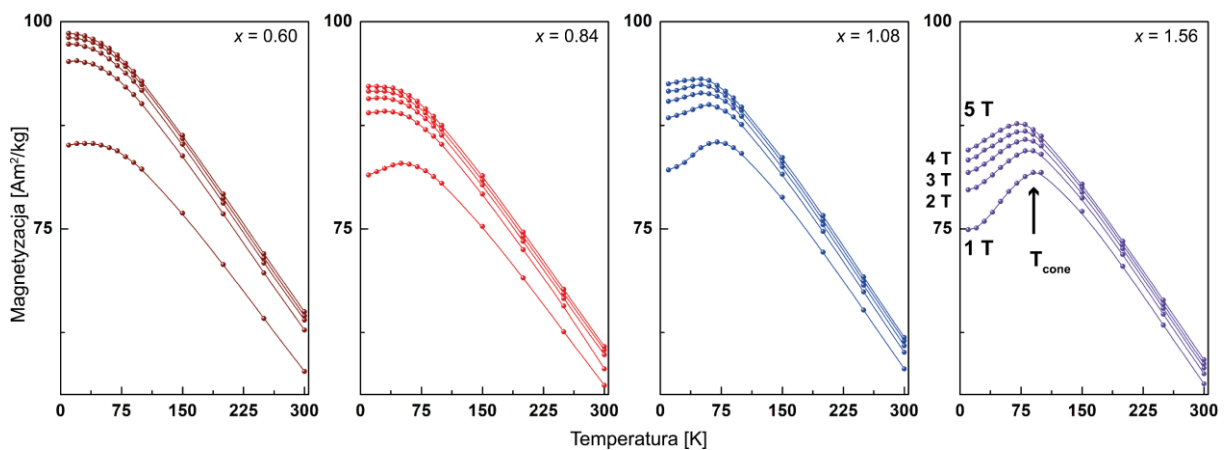
#### 4. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE

pokazały, że dla nanokrystalitów o średnich rozmiarach większych od krytycznego rozmiaru dla jednej domeny ( $x \leq 0.36$ ) w słabych polach występuje niekoherentne przemagnesowanie [ZS-2008, Sk-2003]. Pętla histerezy jest pofałdowana (ang. *curling*). Dla krystalitów o średnich rozmiarach mniejszych od rozmiaru krytycznego dla jednej domeny przemagnesowanie jest koherentne (Rys. 4.7).



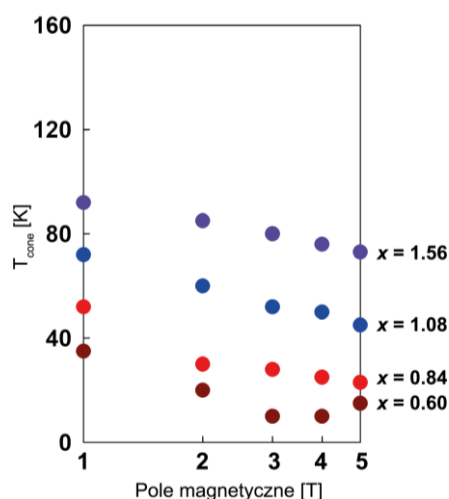
Rysunek 4.7. Pętla histerezy magnetycznej dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 0.12, 1.32$  i  $1.56$ ) w temperaturach: 300 K, 250 K, 200 K, 150 K, 100 K i 50 K (dane częściowo wg. Ref. HP-2021).

Wyznaczone z pętli histerezy magnetycznej zależności magnetyzacji od temperatury (Rysunek 4.8) wykazują dla  $x \geq 0.36$  lokalne maksimum w temperaturze  $T_{\text{cone}}$  (kolinearna magnetyzacja zaczyna maleć, gdyż pojawia się struktura stożkowa).



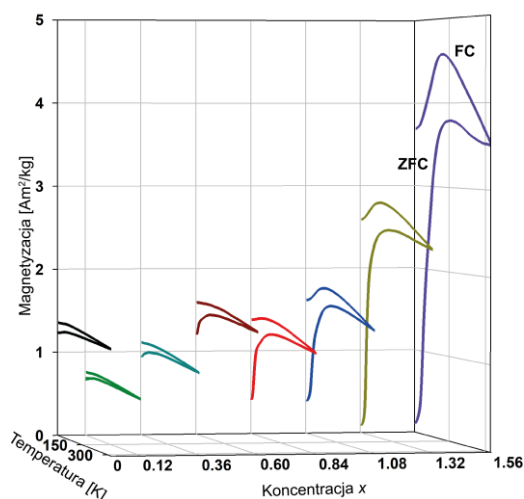
Rysunek 4.8. Zależności magnetyzacji od temperatury dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  i wybranych koncentracji  $x$  (dane częściowo wg. Ref. HP-2019).

Na Rysunku 4.9 przedstawiono diagram fazowy ( $T_{\text{cone}}, H, x$ ) wyznaczony z pętli histerezy magnetycznej. Z rysunku widać, że temperatura  $T_{\text{cone}}$  maleje ze wzrostem natężenia pola magnetycznego dla wszystkich koncentracji domieszki  $x$ .

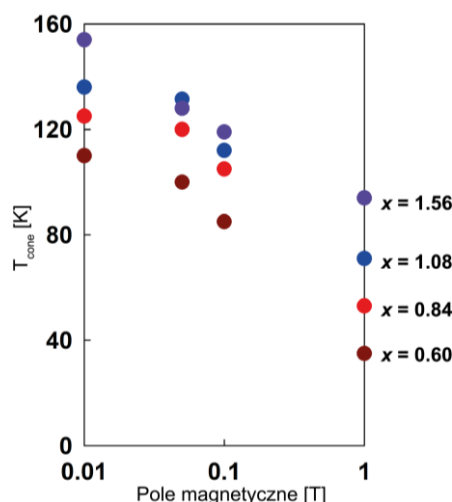


Rysunek 4.9. Diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $H$ ,  $x$ ) otrzymany z pętli histerezy magnetycznej dla  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$  i wybranych koncentracji  $x$  (dane częściowo wg. Ref. HP-2019).

Temperaturę  $T_{cone}$ , poniżej której pojawia się magnetyczna struktura stożkowa dla domieszkowanych heksaferrytów można wyznaczyć również z eksperymentu ZFC/FC. Jest to temperatura lokalnego maksimum magnetyzacji ZFC. Na Rysunku 4.10 pokazano zależności magnetyzacji od temperatury wyznaczone w eksperymencie ZFC/FC dla pola magnetycznego o natężeniu 0.01 T, natomiast Rysunek 4.11 przedstawia wyznaczony diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $H$ ,  $x$ ) dla  $x = 0.36, 0.84, 1.08$  i  $1.56$ . Na diagramie tym widać, że ze wzrostem natężenia pola magnetycznego maleje temperatura pojawienia się stożkowej struktury magnetycznej.

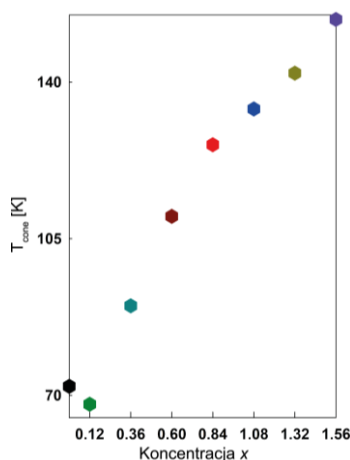


Rysunek 4.10. Temperaturowa zależność magnetyzacji dla  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1.56$ ) w polu magnetycznym o natężeniu 0.01 T (dane częściowo wg. Ref. HP-2021).



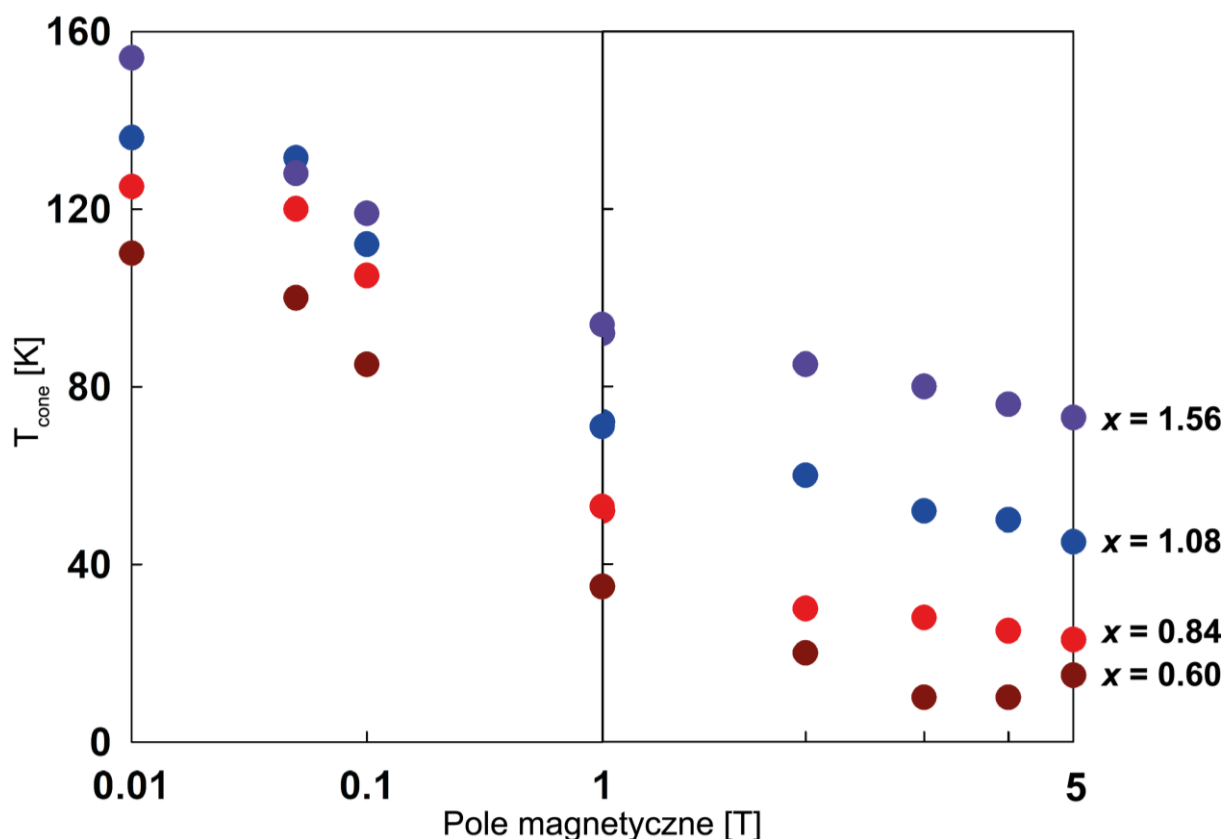
Rysunek 4.11. Diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $H$ ,  $x$ ) otrzymany z eksperymentu ZFC/FC dla  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$  dla wybranych koncentracji domieszki  $x$  (dane częściowo wg. Ref. HP-2019).

Rysunek 4.12 przedstawia diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $x$ ) dla pola magnetycznego o natężeniu 0.01 T. Z rysunku widać, że temperatura  $T_{cone}$  rośnie wraz ze wzrostem koncentracji domieszki skandu  $x$ .



Rysunek 4.12. Diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $x$ ) dla  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1.56$ ) w polu magnetycznym o natężeniu 0.01 T (dane wg. Ref. HP-2021).

Na Rysunku 4.13 pokazano diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $H$ ,  $x$ ) dla nanokrystalicznego  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$  ( $x = 0.36, 0.84, 1.08$  i  $1.56$ ) wyznaczony z pętli histerezy magnetycznej oraz eksperymentów ZFC/FC.



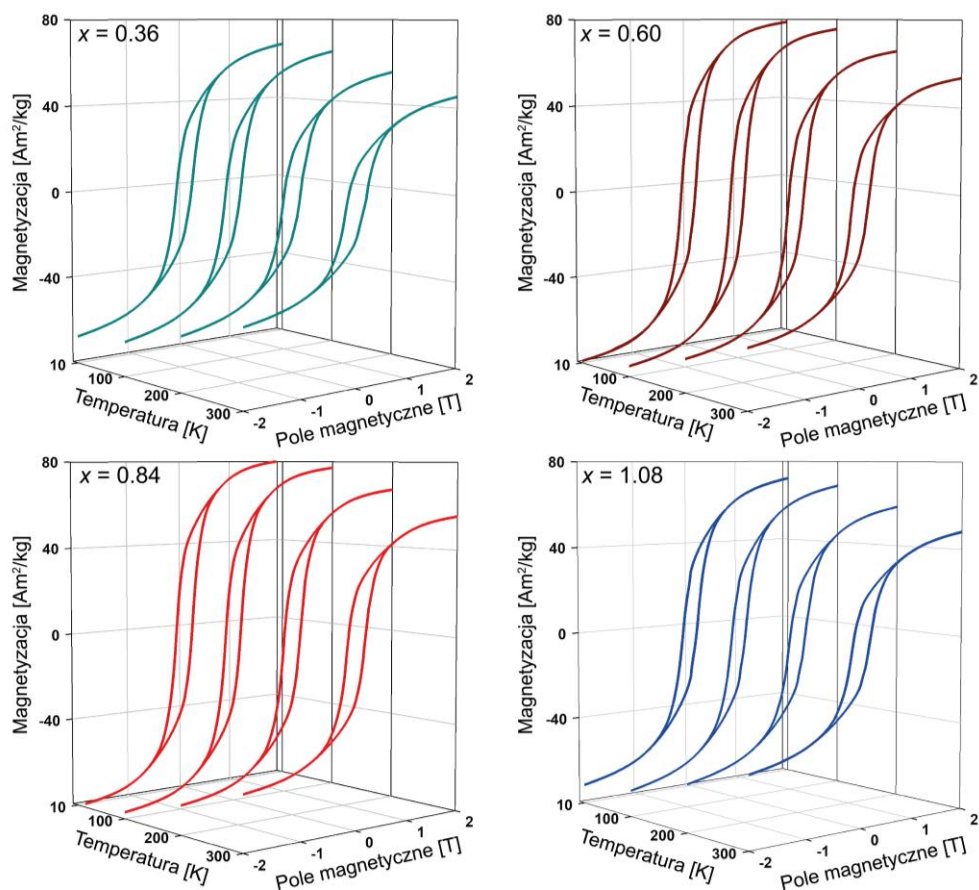
Rysunek 4.13. Diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $H$ ,  $x$ ) dla  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$  i wybranych koncentracji  $x$  (dane częściowo wg. Ref. HP-2019).

#### 4.3.2. Własności magnetyczne $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$

Zbadaliśmy własności magnetyczne heksaferrytu strontowego stabilizowanego neodymem i domieszkowanego niemagnetycznymi jonami glinu  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  ( $0.36 \leq x \leq 1.08$ ). Promień jonowy glinu jest około 20% mniejszy od promienia jonowego  $Fe^{3+}$ . Nanokrystaliczne proszki otrzymaliśmy metodą hydrotermalną (Rozdział 2, Rysunek 2.4) i domieszkowaliśmy jonami  $Al^{3+}$ , który może przyjmować zarówno koordynację oktaedryczną jak i tetraedryczną [Sh-1976] a więc podstawiać jony żelaza  $Fe^{3+}$  w położeniach Wyckoffa 12k, 4f<sub>2</sub>, 2a oraz 4f<sub>1</sub>.

Na Rysunku 4.14 zostały przedstawione pętle histerezy magnetycznej dla wszystkich koncentracji domieszki  $x$ , w polu magnetycznym o natężeniu  $H$ .

#### 4. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE



Rysunek 4.14. Pętle histerezy magnetycznej  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $0.36 \leq x \leq 1.08$ ) w temperaturach 10 K, 100 K, 200 K i 300 K (dane częściowo wg. Ref. HP-2018a).

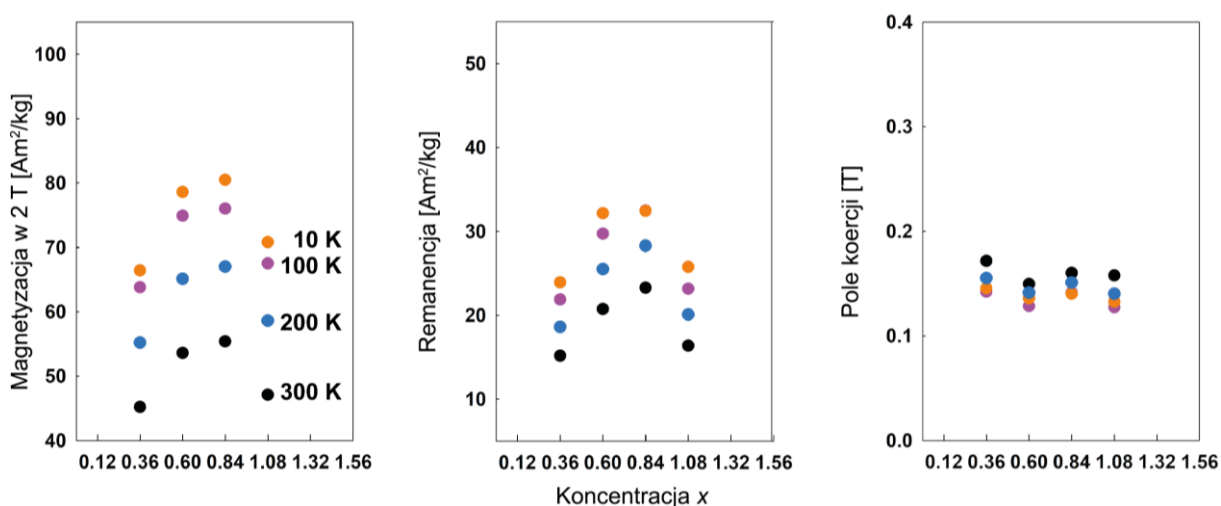
W Tabeli 4.3 zebrano wartości magnetyzacji zmierzone w 2 T ( $M_{s2T}$ ), ekstrapolowaną wartość magnetyzacji nasycenia ( $M_{se}$ ) oraz  $M_{s2T}/M_{se}$  dla 300 K i 10 K. Ekstrapolowaną wartość magnetyzacji nasycenia wyznaczano w sposób opisany szczegółowo w Rozdziale 4.2, z modelu Stonera-Wohlfartha (wzór 4.1). Z tabeli wynika, że zmierzona w 2 T magnetyzacja jest o około 5 – 6 % mniejsza niż właściwa magnetyzacja nasycenia.

Tabela 4.3. Zestawienie wartości magnetyzacji zmierzone w 2T ( $M_{s2T}$ ), ekstrapolowaną wartość magnetyzacji nasycenia ( $M_{se}$ ) oraz  $M_{s2T}/M_{se}$  w temperaturze 300 K i 10 K dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ .

$x$	300 K			10 K		
	$M_{s2T}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{se}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{s2T}/M_{se}$	$M_{s2T}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{se}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_{s2T}/M_{se}$
<b>0.36</b>	45.2	49.0	0.92	66.4	70.8	0.94
<b>0.60</b>	53.6	56.4	0.95	78.6	81.8	0.96
<b>0.84</b>	55.4	58.0	0.96	80.5	83.3	0.97
<b>1.08</b>	47.1	50.8	0.93	70.8	75.2	0.94

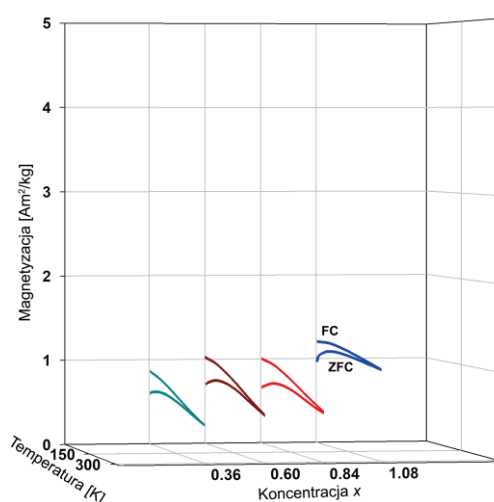
#### 4. WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE

Diagramy fazowe magnetyzacji nasycenia w polu magnetycznym o natężeniu 2 T, remanencji oraz pola koercji wyznaczone z pętli histerezy magnetycznej (-2T – +2T) dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  o różnej koncentracji domieszki  $x$  przedstawiono na Rysunku 4.15. Niemonotoniczne diagramy fazowe mogą być związane zarówno z małą grubością kryształitów w kierunku heksagonalnej osi  $c$  (5 do 10 komórek elementarnych) jak i możliwością obsadzania przez  $\text{Al}^{3+}$  położeń zarówno oktaedrycznych oraz tetraedrycznych.



Rysunek 4.15. Diagramy fazowe magnetyzacji nasycenia w 2 T, remanencji oraz pola koercji od koncentracji  $y$  dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $0.36 \leq x \leq 1.08$ ) i wybranych temperatur 10 K, 100 K, 200 K oraz 300 K (dane częściowo wg. Ref. HP-2018a).

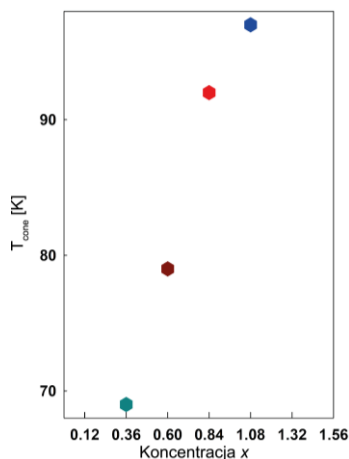
Na Rysunku 4.16 pokazano zależności magnetyzacji od temperatury wyznaczone w eksperymencie ZFC/FC dla pola magnetycznego o natężeniu 0.01 T.



Rysunek 4.16. Temperaturowa zależność magnetyzacji dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $0.36 \leq x \leq 1.08$ ) w polu magnetycznym o natężeniu 0.01 T (dane częściowo wg. Ref. HP-2018a).



Rysunek 4.17 przedstawia diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $x$ ) dla pola magnetycznego o natężeniu 0.01 T. Z rysunku widać, że temperatura  $T_{cone}$  rośnie wraz ze wzrostem koncentracji domieszki  $x$ , podobnie jak przy domieszkowaniu jonami  $Sc^{3+}$ , jednak przy domieszkowaniu glinem temperatury  $T_{cone}$  są niższe.



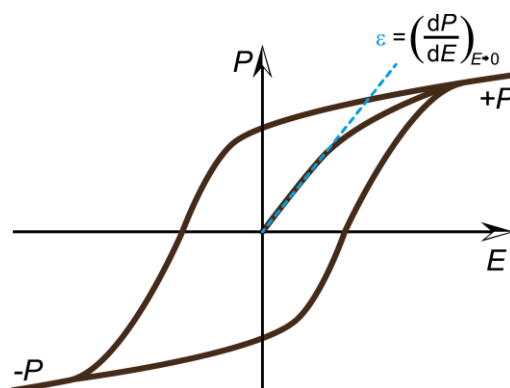
Rysunek 4.17. Diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $x$ ) dla  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  ( $0.36 \leq x \leq 1.08$ ) w polu magnetycznym o natężeniu 0.01 T (dane częściowo wg. Ref. HP-2018a).

#### 4.4. Efekty rozmiarowe

Jak wspomniano na początku rozdziału własności magnetyczne zależą od rozmiarów ziaren/kryształitów oraz od ich kształtu. Otrzymane przez nas nanoproszki  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$  oraz  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  miały podobną mikrostrukturę (Rysunki 3.6 i 3.9) były cienkimi płytkami heksagonalnymi, których grubość w kierunku osi heksagonalnej była dla skandu o około rząd wielkości większa niż dla glinu.

Zaobserwowaliśmy dwa efekty rozmiarowe. Pierwszy, związany ze zmniejszeniem rozmiaru kryształitów w kierunku normalnym do heksagonalnej osi  $c$ , który występuje zarówno dla heksaferytów czystych jak i domieszkowanych  $Sc^{3+}$ . Dla kryształitów, których rozmiary są większe od krytycznego rozmiaru jednodomenowego kryształu obserwuje się niekoherentne przemagnesowanie w słabych polach. Natomiast dla kryształów, których rozmiary kryształitów są mniejsze lub równe krytycznemu rozmiarowi jednodomenowemu, przemagnesowanie jest koherentne (wąska pętla histerezy). Jest to związane z tym, że domieszkowanie jonami  $Sc^{3+}$  powoduje zmniejszenie ich rozmiarów. Drugi efekt, związany z małą grubością kryształitów, który występuje tylko dla domieszkowanych  $Sc^{3+}$  heksaferytów. Temperatura pojawienia się stożkowej struktury magnetycznej jest o około 100 K niższa niż dla ceramicznych i monokryształowych. Jest to związane z tym, że na grubości mieści się liczba komórek elementarnych jest co najmniej o 3 rzędy wielkości mniejsza niż dla mono lub polikryształicznych próbek litych.

## 5. Własności dielektryczne



**Ferroelektryczna pętla histerezy.**  $P$  – polaryzacja (moment dipolowy jednostki objętości),  $E$  – pole elektryczne.

Heksagonalne ferryty są szeroko zastosowane w zaawansowanych technologiach nie tylko ze względu na ich stabilność temperaturową ale również na możliwość wytwarzania elementów ceramicznych o różnych kształtach i wielkościach [Pu-2012, Ki-2012]. Do zastosowań istotna jest znajomość odpowiedzi elementu aktywnego i pasywnego na zewnętrzne pole elektryczne, która w przypadku nanoceramik heksaferrytów jest bardzo złożona, gdyż materiały te mają osobliwą strukturę krystaliczną, złożoną mikrostrukturę oraz niejednorodności charakterystyczne dla ceramiek. Odpowiedzią dielektryczną układu na zewnętrzne pole elektryczne  $E$  o częstotliwości  $f$  nazywamy zależność widma zespolonej przenikalności elektrycznej  $\epsilon^*(f)$  od temperatury  $T$ :

$$\epsilon^*(f, T) = \epsilon'(f, T) - i\epsilon''(f, T), \quad (5.1)$$

gdzie  $\epsilon^*$  jest względną przenikalnością elektryczną unormowaną względem stałej dielektrycznej próżni  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  F/m,  $\epsilon'$  jest unormowaną rzeczywistą częścią przenikalności elektrycznej,  $\epsilon''$  jest unormowaną urojoną częścią przenikalności elektrycznej,  $\epsilon'(f, T)$  nazywamy dyspersją dielektryczną natomiast  $\epsilon''(f, T)$  nazywamy absorpcją dielektryczną. Straty materiałów dielektrycznych zależą również od częstotliwości pola  $E$  oraz od temperatury  $T$  i określa je tangens kąta strat  $\delta$ :

$$\operatorname{tg}\delta(f, T) = \frac{\epsilon''(f, T)}{\epsilon'(f, T)}. \quad (5.2)$$

W przypadku heksaferrytów poza „właściwą” polaryzacją dielektryczną związaną z obecnością dipoli elektrycznych istotną rolę odgrywa część polaryzacji „niewłaściwa” ładunku przestrzennego związana z małym przewodnictwem elektrycznym granic ziaren i dużym

przewodnictwem elektrycznym wnętrza ziaren ferrytów. Zarówno polaryzacja właściwa (ang. *intrinsic*) jak i polaryzacja niewłaściwa (ang. *extrinsic*) zależą od częstotliwości pola elektrycznego  $E$  i temperatury  $T$ :

$$P(f, T) = P_{int}(f, T) + P_{ext}(f, T) = \varepsilon_{int}^* E + \varepsilon_{ext}^* E \quad (5.3)$$

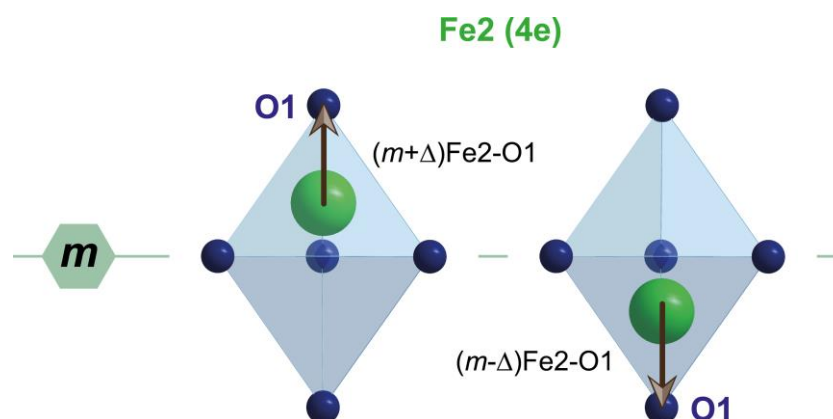
Odpowiedź dielektryczną  $\varepsilon^*(f, T)$  mierzono dla próbek otrzymanych z nanoproszków sprasowanych w tabletki pod ciśnieniem 0.6 GPa z nałożonymi złotymi elektrodami. Pomiar były wykonywane przy użyciu Alpha-A High Performance Frequency Analyzer firmy Novocontrol GmbH z przystawką Quatro Cryosystem w zakresie temperatur od 125 K do 450 K podczas grzania z prędkością 1 K/min w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz. Zmiennoprądowe przewodnictwo (do częstotliwości 1 GHz) było mierzone za pomocą E4991A RF Impedance/Material Analyzer firmy Agilent. W niskich temperaturach odpowiedź dielektryczną mierzono w cylindrycznym kondensatorze wypełnionym nanoproszkiem M-heksaferrytu. Kondensator był umieszczony w przepływowym kriostacie helowym wyposażonym w kontroler temperatury ITC 503. Własności dielektryczne mierzone były za pomocą Agilent E 4980 Precision RLC Meter w zakresie temperatur od 10 K do 280 K, z szybkością grzania 1 K/min. Dane były rejestrowane w systemie WinDETA i w programie WinFit V 3.2.

## 5.1. Odpowiedź dielektryczna „czystych” monokryształów M-heksaferrytów ( $\varepsilon_{int}^*$ )

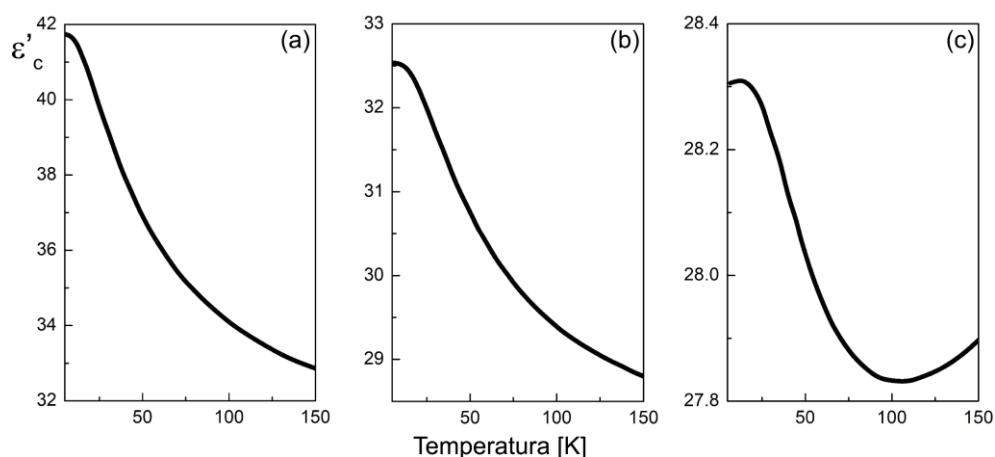
Osobliwość struktury krystalicznej heksaferrytów typu M polega na tym, że ferrimagnetyczna komórka elementarna zawiera dwa dipole elektryczne, które można przeorientować w kierunku osi heksagonalnej. Badania dyfrakcji neutronowej dla dobrej jakości monokryształów  $BaFe_{12}O_{19}$  [CZ-2015] pokazały, że jon żelaza  $Fe^{2+}$  w położeniu 2b Wyckoffa znajduje się już w temperaturze pokojowej w dwóch położeniach: powyżej ( $m+\Delta$ ) lub poniżej ( $m-\Delta$ ) płaszczyzny zwierciadlanej  $m$  (Rys. 3.1, gdzie  $Fe^{2+}$  znajduje się w położeniach 4e Wyckoffa). Taki układ odpowiada powstaniu elektrycznego momentu dipolowego ( $m+\Delta$ ) $Fe^{2+}$ -O1 (równoległego do osi  $c$ ) oraz ( $m-\Delta$ ) $Fe^{2+}$ -O1 (antyrownoległego do osi  $c$ ). Na Rysunku 5.1 przedstawiono schematycznie dwie możliwe orientacje dipola elektrycznego w bipiramidzie trygonalnej z prawdopodobieństwem 1/2. Przy ochładzaniu monokryształu dipole elektryczne zaczynają oddziaływać ze sobą i w kierunku osi  $c$  obserwujemy hiperboliczne zwiększenie przenikalności elektrycznej aż do temperatury około 10 K. W tej temperaturze fluktuacje kwantowe nie pozwalają na powstanie oddziaływań dalekiego zasięgu

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE

(ferroelektrycznych) i przenikalność elektryczna ma stałą wartość aż do najniższych temperatur. Podobne zachowanie zaobserwowali również Shen i współpracownicy dla kryształu mieszanego  $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  [SC-2014] (Rys. 5.2).



Rysunek 5.1. Schematyczne przedstawienie dwóch antyrównoległych orientacji dipola elektrycznego  $(m+\Delta)\text{Fe}_2\text{-O}_1$  oraz  $(m-\Delta)\text{Fe}_2\text{-O}_1$ .



Rysunek 5.2. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej  $\epsilon'_c$  dla monokryształów  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (a),  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  (b) i  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (c) na podstawie danych literaturowych (Ref. SC-2014).

Temperaturową zależność przenikalności elektrycznej dla kwantowego superparaelektryka można opisać wzorem Barretta [Ba-1952, SC-2014]:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{M}{\frac{1}{2}T_1 \text{ctgh}\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_0}, \quad (5.4)$$

gdzie  $\epsilon_0$  oznacza stałą dielektryczną próżni,  $T_0$  jest proporcjonalna do efektywnej stałej sprężenia dipol-dipol,  $T_1$  jest całką tunelowania,  $M = n\mu^2/k_B$ , gdzie  $n$  jest gęstością dipoli a  $\mu$  oznacza lokalny moment dipolowy.

## 5.2 Wpływ domieszkowania na odpowiedź dielektryczną M-heksaferrytów

Jony domieszki mogą być podstawiane albo w położeniu jonów typu  $A^{2+}$  lub w położeniach jonów  $Fe^{3+}$ . Mogą one mieć mniejszy lub większy promień jonowy od jonu A lub  $Fe^{3+}$ , w którego miejsce są podstawiane i występować w koordynacji oktaedrycznej ( $CN = 6$ ) lub/i tetraedrycznej ( $CN = 4$ ). W Tabeli 5.1 zebrano promienie jonowe w koordynacji oktaedrycznej i tetraedrycznej dla  $Sr^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $O^{2-}$  oraz wybranych domieszek na podstawie pracy Shannona [Sh-1976].

Tabela 5.1 Promienie jonowe  $r$  dla oktaedrycznej i tetraedrycznej koordynacji wg. Shannona [Sh-1976].

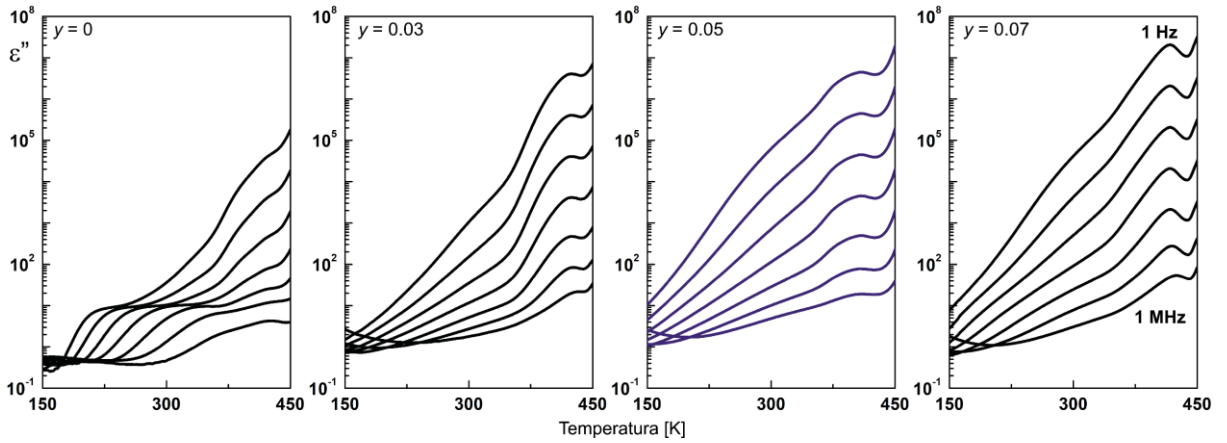
	LICZBA KOORDYNACYJNA	
	4	6
	$r$ [pm]	
$Sr^{2+}$	-	118
$Nd^{3+}$	-	98.3
$Fe^{3+}$	49	64.5
$Al^{3+}$	39	53.5
$Sc^{3+}$	-	74.5
$O^{2-}$	138	140

### 5.2.1 Odpowiedź dielektryczna $A_{1-y}R_EyFe_{12}O_{19}$

Z publikacji wynika, że jony ziem rzadkich ( $R_E^{3+}$ ) mogą być podstawiane w miejsce jonów  $A^{2+}$  jednak układ jest jednofazowy tylko dla małych wartości domieszki ( $y \leq \sim 0.1$ ) [LL-2008, BS-2016]. Różnica w wartościowości pomiędzy domieszką a jonem typu  $A^{2+}$  jest kompensowana przez powstanie w sieci heksaferrytu polarnych luk tlenowych. Odpowiedź dielektryczna ( $\epsilon^*_{int2}$ ) tych luk tlenowych występuje w wysokich temperaturach.

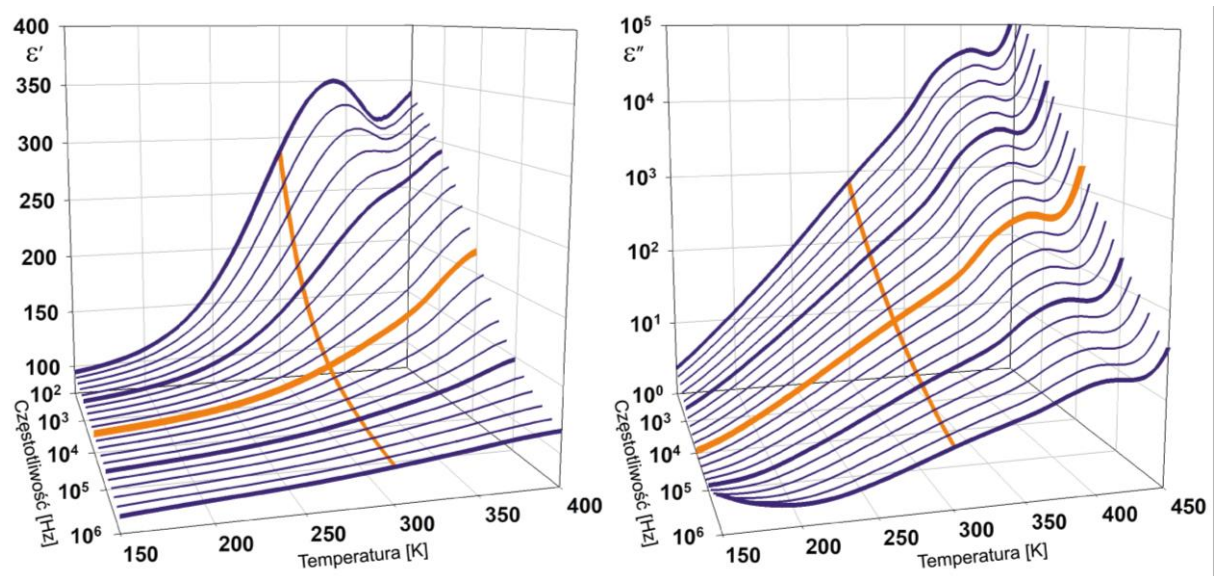
Nasze badania pokazały, że heksaferryty strontowe ( $SrFe_{12}O_{19}$ ) domieszkowane jonami neodymu ( $R_E = Nd^{3+}$ ) wykazują dobrą stabilność fazy heksagonalnej do stężenia jonów  $y \leq 0.07$  ( $Sr_{1-y}Nd_yFe_{12}O_{19}$ ) [HP-2018]. Na Rysunku 5.3 przedstawiono przykłady absorpcji dielektrycznej dla koncentracji domieszki  $Nd^{3+}$  ( $0 \leq y \leq 0.07$ ) i wybranych częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz.

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE



Rysunek 5.3. Absorpcja dielektryczna dla  $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $0 \leq y \leq 0.07$ ) dla wybranych częstotliwości: 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz i 1 MHz.

Rysunek 5.4 obrazuje odpowiedź dielektryczną  $\epsilon^*_{int2}$  dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ . Podobną anomalię dielektryczną związaną z obecnością polarnych luk tlenowych obserwowano dla nanocząstek  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  przy częstotliwości pomiarowej  $f = 10$  kHz [WB-2018].



Rysunek 5.4. Dyspersja i absorpcja dielektryczna (100 Hz – 1 MHz) dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ , kolorem pomarańczowym zaznaczono odpowiednio częstotliwość  $10^4$  Hz oraz temperaturę 300 K (dane wg. Ref. HP-2021a).

### 5.2.2 Odpowiedź dielektryczna $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{B}_x\text{O}_{19}$

Podstawienie jonów niemagnetycznych w miejsce jonów  $\text{Fe}^{3+}$  w koordynacji oktaedrycznej i tetraedrycznej powoduje złamanie kolinearności magnetycznych momentów żelaza i pojawienie się magnetycznej struktury stożkowej poniżej temperatury oznaczanej jako  $T_{cone}$ . Odchylenie magnetycznych momentów  $\text{Fe}^{3+}$  od heksagonalnej osi  $c$  (ang. *spin canting*)

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE

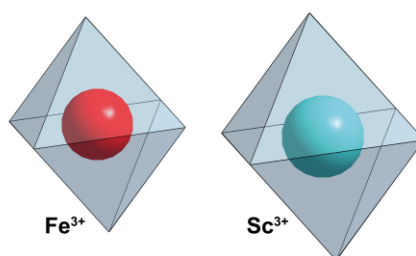
odpowiada pojawieniu się lokalnej polaryzacji dielektrycznej, którą opisuje model Dzyaloshinskii – Moriya (Wzór 1.1) [TK-2010, TS-2014]. Odpowiedź dielektryczną elektrycznych momentów dipolowych indukowanych magnetyczną strukturą stożkową oznaczamy jako  $\varepsilon^*_{int4}$ .

Blokowa struktura heksaferrytów typu M (bloki SRS\*R\*, Rys. 1.3) odpowiada za podłużne helikoidalne uporządkowanie stożkowych momentów magnetycznych przy dużych koncentracjach  $x$  jonów niemagnetycznych. Multiferroiczne (magnetoelektryczne) własności występują również w heksaferrytach typu Y, Z oraz U [OI-2011, EC-2012, CC-2018].

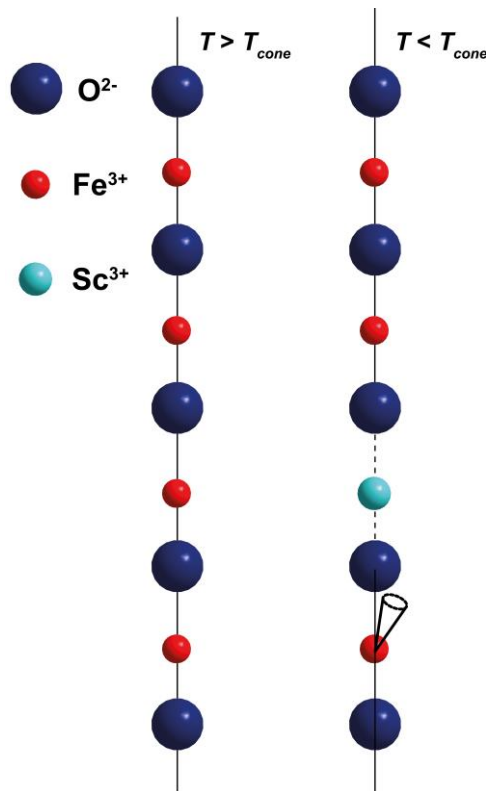
Należy też zwrócić uwagę na fakt, że podstawienie w miejscu  $\text{Fe}^{3+}$  domieszki o mniejszym lub większym promieniu jonowym zmienia lokalne pole krystaliczne. Domieszka o większym promieniu jonowym powoduje „rozepchnięcie” poliedru tlenowego natomiast domieszka o promieniu jonowym mniejszym od promienia  $\text{Fe}^{3+}$  powoduje „zapadnięcie” poliedru tlenowego co przez sprzężenie z fononami akustycznymi może powodować modyfikację elektrycznego momentu dipolowego w najbliższej bipyramidzie trygonalnej. Zmodyfikowane momenty dipolowe mogą oddziaływać z najbliższymi dipolami luk tlenowych lub indukowaną przez stożkową strukturę magnetyczną polaryzacją lokalną i wносить wkład  $\varepsilon^*_{int3}$  do odpowiedzi dielektrycznej M-heksaferrytów.

### 5.2.2.1 Odpowiedź dielektryczna $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$

Badaliśmy odpowiedź dielektryczną nanokrystalicznych proszków oraz sprasowanych pastylek heksaferrytu strontowego stabilizowanego  $\text{Nd}^{3+}$  i domieszkowanego niemagnetycznymi jonami  $\text{Sc}^{3+}$  ( $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ ,  $0 \leq x \leq 1.56$ ) otrzymanego metodą cytrynianową zol-żel. Jony  $\text{Sc}^{3+}$  przyjmują jedynie koordynację oktaedryczną (Rys. 5.5) a więc mogą być podstawiane w położeniach 12k, 2a i 4f<sub>2</sub> Wyckoffa [Sh-1976]. Podstawienie jonów  $\text{Sc}^{3+}$  w oktaedryczne położenia  $\text{Fe}^{3+}$  powoduje przede wszystkim powstanie podłużnie helikoidalnej magnetycznej struktury stożkowej poniżej temperatury  $T_{cone}$  (Rys. 5.6) [HP-2019, HP-2021].



**Rysunek 5.5. Schematyczne przedstawienie oktaedru tlenowego zawierającego jon  $\text{Fe}^{3+}$  oraz jon  $\text{Sc}^{3+}$ .**

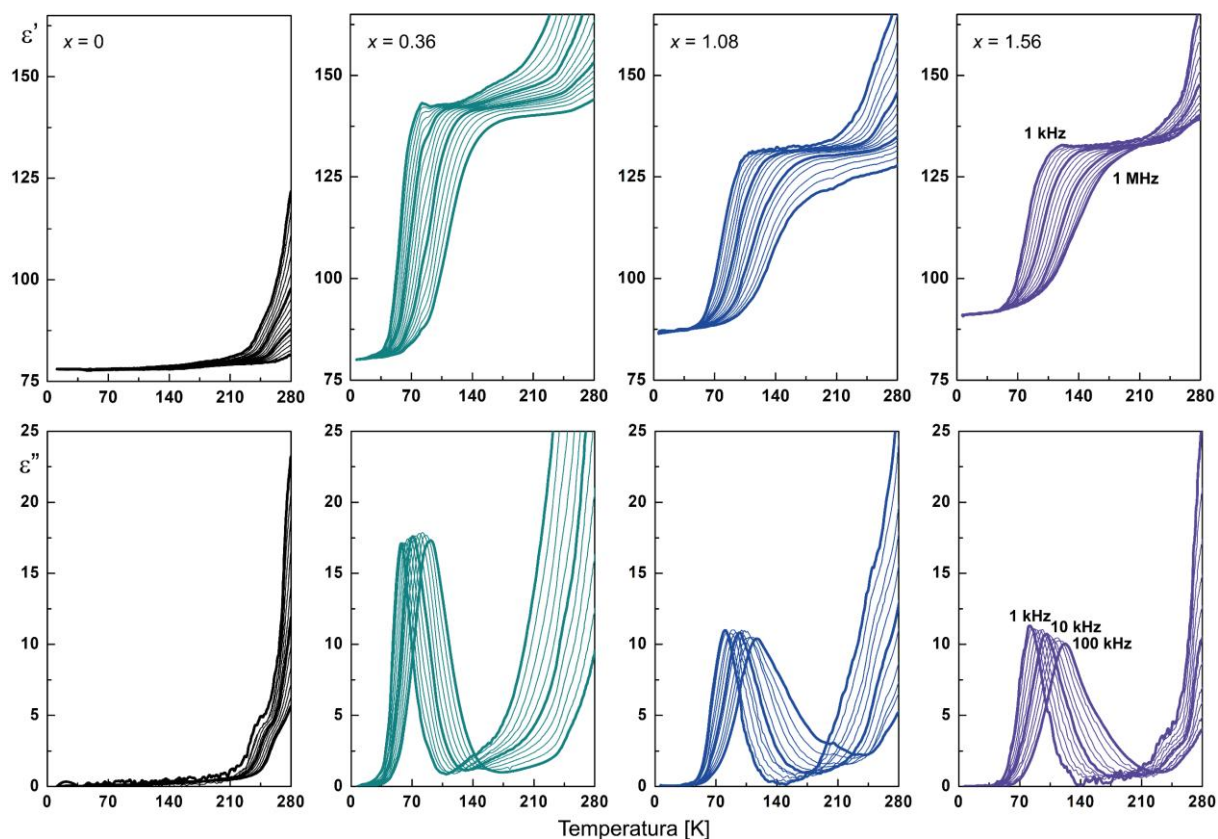


Rysunek 5.6. Schematyczne przedstawienie pojawienia się stożkowej struktury magnetycznej poniżej  $T_{cone}$ .

Ponieważ pole elektryczne  $E$  i pole magnetyczne  $H$  w heksaferrycie typu M nie są od siebie niezależne, to pojawienie się magnetycznej struktury stożkowej powoduje złamanie symetrii i powstanie lokalnej polaryzacji dielektrycznej. Odpowiedź dielektryczna ( $\epsilon^*_{int4}$ ) tych indukowanych magnetyczną strukturą stożkową dipoli elektrycznych występuje w temperaturach poniżej  $T_{cone}$ . Odpowiedź dielektryczną  $\epsilon^*_{int4}$  odkryliśmy dla nanokrystalicznego proszku  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$  ( $x = 0.36, 1.08$  i  $1.56$ ). Na rysunku 5.7 została przedstawiona dyspersja i absorpcja dielektryczna dla tego związku.



## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE



**Rysunek 5.7.** Dyspersja (1 kHz – 1 MHz) i absorpcja (1 kHz – 100 kHz) dielektryczna dla nanokrystalitów  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  dla wybranych koncentracji  $x = 0, 0.36, 1.08$  i  $1.56$  (dane wg. Ref. HŁ-2018).

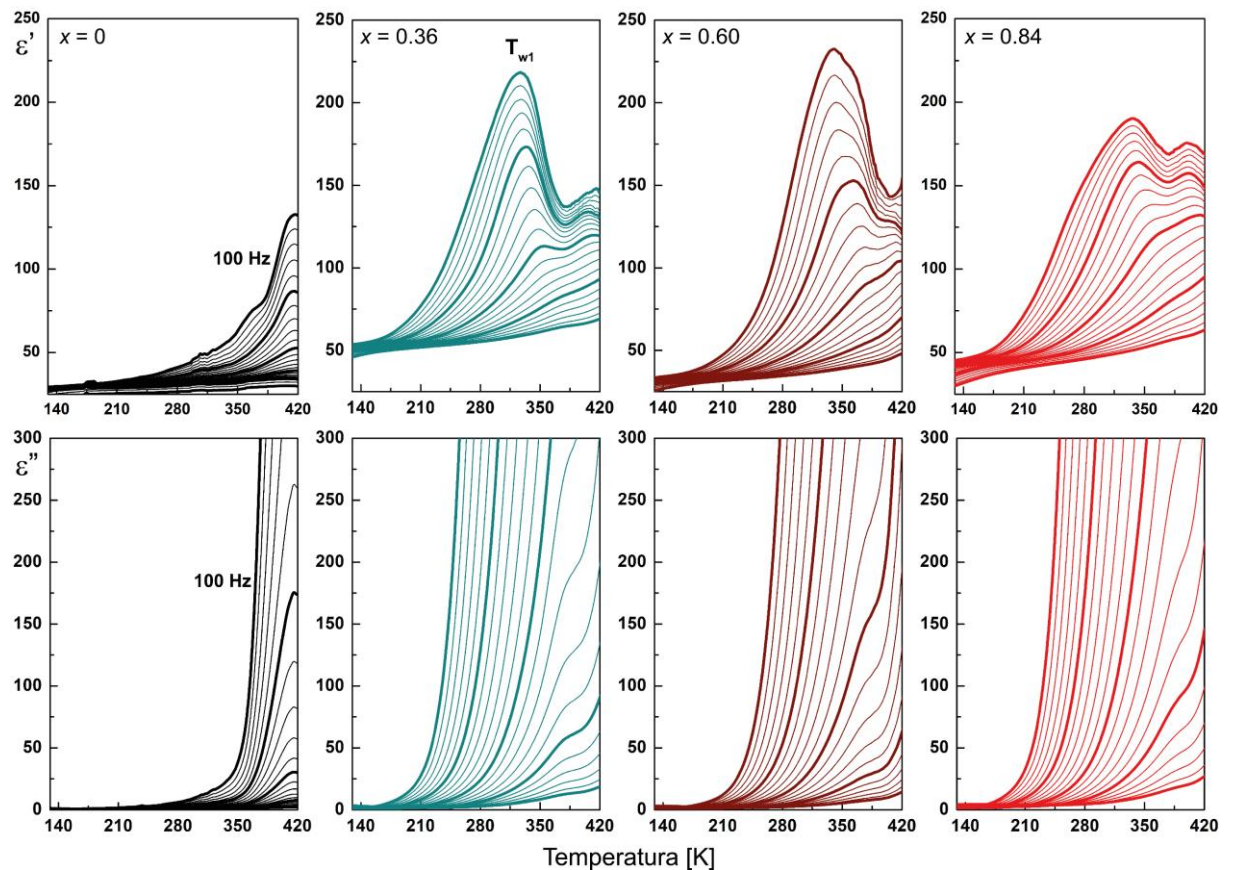
Odpowiedź ta jest podobna do zachowania szkieł dipolowych, w których mamy do czynienia z nieuporządkowaniem przestrzennym oraz przypadkowym i nieregularnym uporządkowaniem różnych dipoli [VG-1990, KI-2002, Sa-2001, Sa-2003]. Należy tutaj zwrócić uwagę, że jon  $\text{Sc}^{3+}$  ma promień jonowy większy o około 15% od promienia jonowego  $\text{Fe}^{3+}$  w położeniu oktaedrycznym. Powoduje to zwiększenie objętości oktaedru tlenowego a przez sprzężenie z fononami akustycznymi modyfikację dipola elektrycznego w najbliższej bipiramidzie trygonalnej. Dipole te mogą oddziaływać zarówno z dipolami indukowanymi przez stożkowe oddziaływanie magnetyczne ( $\epsilon^*_{int4}$ ) jak i z naładowanymi lukami tlenowymi ( $\epsilon^*_{int2}$ ). Uważamy, że uporządkowanie bliskiego zasięgu dipoli pochodzenia magnetycznego i zmodyfikowanych dipoli w bipiramidzie trygonalnej stwarza warunki do powstania szkła dipolowego. Część zmodyfikowanych przez oddziaływania sprężyste dipoli w bipiramidzie trygonalnej, która oddziałuje z dipolami luk tlenowych jest odpowiedzialna za przesunięcie anomalii dielektrycznej w stronę wyższych temperatur. Dane doświadczalne analizowaliśmy za pomocą wzoru stosowanego uprzednio do opisu szkieł dipolowych  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  [ŁT-2016]:

$$\epsilon^*(\omega, T) = \epsilon_1(T) + \Delta\epsilon(T) \int_{1\text{kHz}}^{1\text{MHz}} \frac{f(\tau) d\ln(\tau)}{1+i\omega\tau} \quad (5.5)$$

$$\int_{1\text{kHz}}^{1\text{MHz}} f(\tau) d\ln(\tau) = 1 \quad (5.6)$$

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE

gdzie  $\varepsilon_1$  oznacza wartość przenikalności elektrycznej przy maksymalnej częstotliwości  $\omega_{max}$ ,  $\Delta\varepsilon$  oznacza skok przenikalności elektrycznej,  $\tau$  jest czasem relaksacji, natomiast  $f(\tau)$  oznacza funkcję rozkładu czasów relaksacji. Energia aktywacji  $E_A$  wyznaczona ze wzoru Arrheniusa wynosiła odpowiednio  $62.5 \pm 0.3$  meV,  $92.0 \pm 1.3$  meV oraz  $91.3 \pm 1.6$  meV [HŁ-2018]. Należy zaznaczyć, że różnica promieni jonowych w położeniu oktaedrycznym K i Li jest bliska 50% natomiast w przypadku domieszkowanego  $\text{Sc}^{3+}$  M-heksaferrytu strontowego różnica promieni jonowych w oktaedrze tlenowym Fe i Sc wynosi około 15% [Sh-1976]. Rysunek 5.8 obrazuje dyspersję i absorpcję dielektryczną dla spasowanych pastylek (0.6 GPa)  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  i wybranych koncentracji domieszki  $x$  w szerokim zakresie temperatur od 130 K do 420 K i częstotliwości od 100 Hz do 1 MHz.



**Rysunek 5.8.** Dyspersja i absorpcja dielektryczna (100 Hz – 1 MHz) dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  dla wybranych koncentracji  $x = 0, 0.36, 0.60$  i  $1.08$  (dane częściowo wg. Ref. HP-2021a).

Próbki charakteryzują się małym stopniem dyspersji  $\varepsilon'$  (wartości od 48 – 56) w zakresie niskich temperatur. Stopień dyspersji dla zależnej od częstotliwości anomalii dielektrycznej w temperaturze  $T_{w1}$  został przedstawiony w Tabeli 5.2. Anomalia ta przesuwa się w stronę wyższych temperatur ze wzrostem koncentracji domieszki  $x$ . W niskich temperaturach

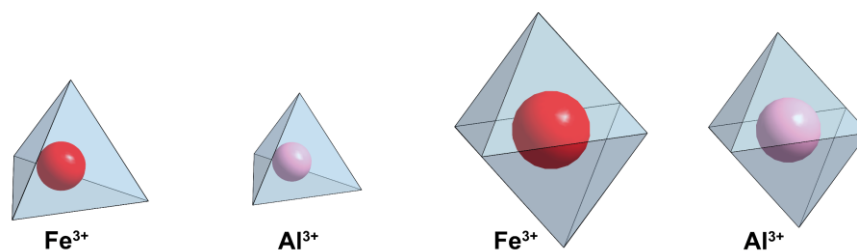
widoczny jest również ślad absorpcji dielektrycznej  $\varepsilon''_{int4} + \varepsilon''_{int3}$ . Cały zakres tej absorpcji widoczny jest na Rysunku 5.7.

**Tabela 5.2. Zebrane wartości temperatury  $T_{w1}$  oraz stopień dyspersji dla  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$ .**

x	STOPIEŃ DYSPERSJI	
	$\varepsilon'_{100Hz}$	$\varepsilon'_{1MHz}$
0.36	220	60
0.60	230	40
0.84	190	58

### 5.2.2.2 Odpowiedź dielektryczna $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$

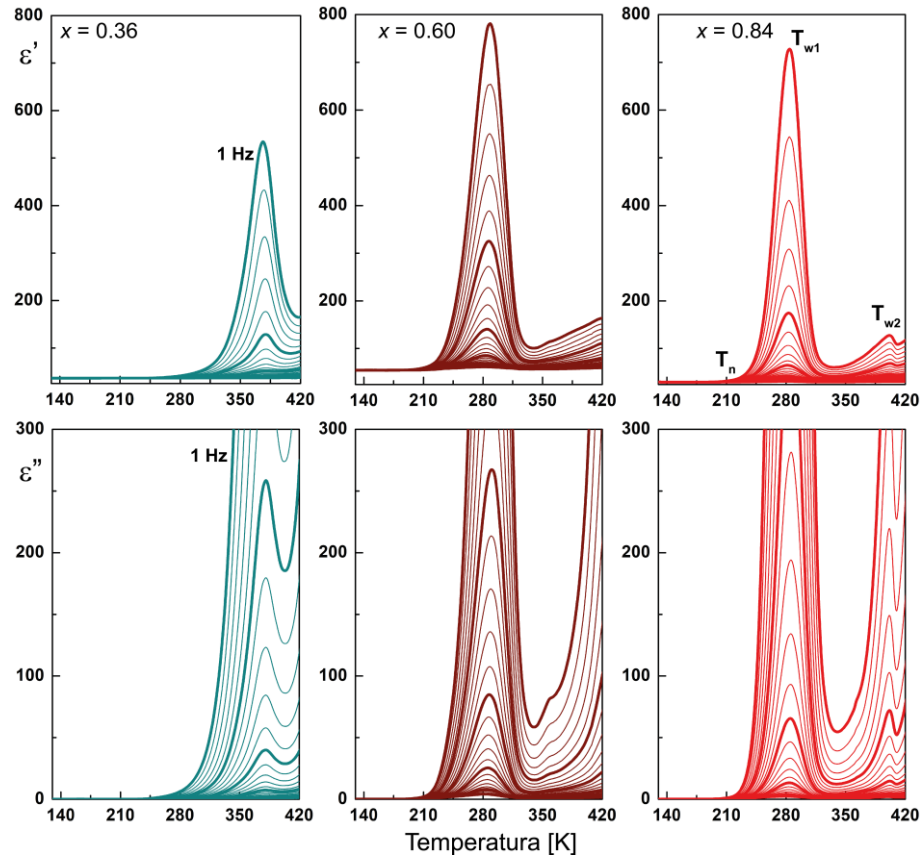
Badaliśmy odpowiedź dielektryczną nanokrystalicznych sprasowanych pod ciśnieniem około 0.6 GPa pastylek heksaferrytu strontowego stabilizowanego  $Nd^{3+}$  i domieszkowanego niemagnetycznymi jonami  $Al^{3+}$  ( $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$ ,  $0.36 \leq x \leq 1.08$ ) otrzymanego metodą hydrotermalną. Jony  $Al^{3+}$  mogą przyjmować zarówno koordynację tetraedryczną jak i koordynację oktaedryczną (Rys. 5.9) a więc mogą być podstawiane w położeniach  $4f_1$  oraz  $12k$ ,  $2a$  i  $4f_2$  Wyckoffa [Sh-1976]. Ponieważ jony glinu mają mniejsze promienie jonowe od jonów żelaza podstawienie ich w położeniach tetraedrycznych odpowiada zmniejszeniu objętości tetraedru tlenowego o około 20% natomiast podstawienie w położeniach oktaedrycznych odpowiada zmniejszeniu objętości oktaedru tlenowego o około 17%. Te deformacje tetraedrów i oktaedrów tlenowych są odpowiedzialne za niewielkie zmiany parametrów komórki elementarnej.



**Rysunek 5.9. Schematyczne przedstawienie tetraedru oraz oktaedru tlenowego zawierającego jon  $Fe^{3+}$  oraz jon  $Al^{3+}$ .**

Przykładowe zależności dyspersji i absorpcji dielektrycznej w szerokim zakresie temperatur od 130 K do 420 K i częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz zostały przedstawione na Rysunku 5.10.

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE



**Rysunek 5.10.** Dyspersja i absorpcja dielektryczna (1 Hz – 1 MHz) dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  dla wybranych koncentracji  $x = 0.36, 0.60$  i  $0.84$  (dane częściowo wg. Ref. HP-2018a).

Próbki nie wykazują dyspersji w zakresie niskich temperatur do około temperatury  $T_n$  a wartość  $\varepsilon'$  nie zależy od temperatury. W wyższych temperaturach występują anomalie dielektryczne w temperaturach  $T_{w1}$  i  $T_{w2}$ . Anomalie te mają charakter relaksacyjny i ze wzrostem koncentracji domieszki  $x$  przesuwiają się stronę niższych temperatur. W Tabeli 5.3 zostały przedstawione wartości temperatur  $T_n$ ,  $T_{w1}$ ,  $T_{w2}$  oraz stopień dyspersji dla różnych koncentracji domieszki  $x$ .

**Tabela 5.3.** Zebrane wartości temperatur  $T_n$ ,  $T_{w1}$ ,  $T_{w2}$  oraz stopień dyspersji dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ .

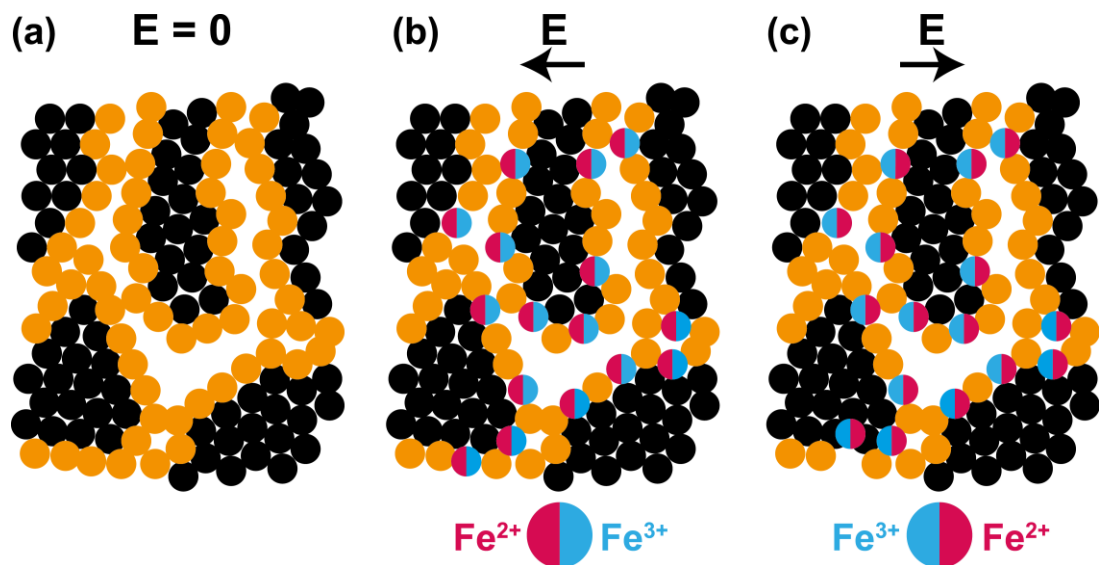
$x$	$T_n$ [K]	$\varepsilon' = \text{const}$	$T_{w1}$ [K]	$T_{w2}$ [K]	STOPIEŃ DYSPERSJI	
					$\varepsilon'_{100\text{Hz}}$	$\varepsilon'_{1\text{MHz}}$
0.36	~ 250	36	380	-	53	36
0.60	~ 190	55	290	-	140	60
0.84	~ 190	30	280	400	65	31

Podobnie jak w przypadku  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  należy się spodziewać, że modyfikowane przez oddziaływania sprężyste dipole w bipiramidzie trygonalnej mogą oddziaływać zarówno z dipolami pochodzenia magnetycznego (model Dzyaloshinskii – Moriya) jak i dipolami luk

tlenowych. W przypadku domieszkowania jonami  $Al^{3+}$ , które powoduje „zapadnięcie” poliedrów tlenowych modyfikacja polega na zmniejszeniu momentu dipolowego w bipiramidzie trygonalnej i w konsekwencji na przesunięciu wysoko temperaturowych anomalii dielektrycznych w stronę niższych temperatur.

### 5.3 Wpływ niejednorodności elektrycznych ceramiki oraz mikrostruktury

Drugim ważnym czynnikiem, który ma istotny wpływ na odpowiedź dielektryczną jest niejednorodność elektryczna ceramiek ferrytowych [Iw-1971], których wewnątrz ziaren ma przewodnictwo elektryczne o kilka rzędów wielkości wyższe niż granice ziaren. Na odpowiedź dielektryczną ma również wpływ mikrostruktura, czyli wielkość i kształt ziaren/kryształitów. Wpływ niejednorodności ceramiki opisuje model Maxwella – Wagnera – Koopsa [Ma-1982, Wa-1914, Ko-1951]. W modelu tym ceramika składa się z ziaren o dużym przewodnictwie elektrycznym i granic ziaren o dużym oporze elektrycznym, co schematycznie przedstawione jest na Rysunku 5.11.



Rysunek 5.11. Schematyczne przedstawienie ceramiki, a) zewnętrzne pole elektryczne  $E = 0$ , b) i c)  $E \neq 0$ .

Z badań wiadomo, że na granicy ziaren gromadzą się różnego typu defekty sieci takie jak dyslokacje, domieszki oraz luki tlenowe [GP-1976]. W przypadku ferrytów istotną rolę odgrywa mieszana wartościowość jonu żelaza ( $Fe^{2+}$  oraz  $Fe^{3+}$ ) [Iw-1971, IA-2010]. W zewnętrznym polu elektrycznym  $E$  przestrzenny ładunek elektryczny jest zgromadzony na granicach ziaren i przeskok elektronu ( $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ ) w tym polu jest odpowiedzialny za polaryzację dielektryczną. Gdy częstotliwość pola elektrycznego  $E$  rośnie to transfer

elektronu pomiędzy  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  nie nadąża za tym polem co powoduje zmniejszenie przenikalności elektrycznej ( $\epsilon'_{eks1}$ ). Przy niskich częstotliwościach pola elektrycznego  $E$ , przenikalność elektryczna ma duże wartości ponieważ jest ona związana z polaryzacją ładunku przestrzennego zgromadzonego na granicach ziaren o dużym oporze elektrycznym. Przy wysokich częstotliwościach pola elektrycznego  $E$  przenikalność elektryczna jest mała ponieważ charakteryzuje ona wnętrze ziaren o małym oporze elektrycznym ( $\sigma'_{eks2}$ ) [AI-2009, MR-2014]. Wraz ze zwiększeniem częstotliwości pola elektrycznego  $E$  zmniejsza się przesunięcie nośników ładunku przestrzennego i przewodnictwo elektryczne można opisać wykładniczym równaniem Jonshera [Jo-1996]:

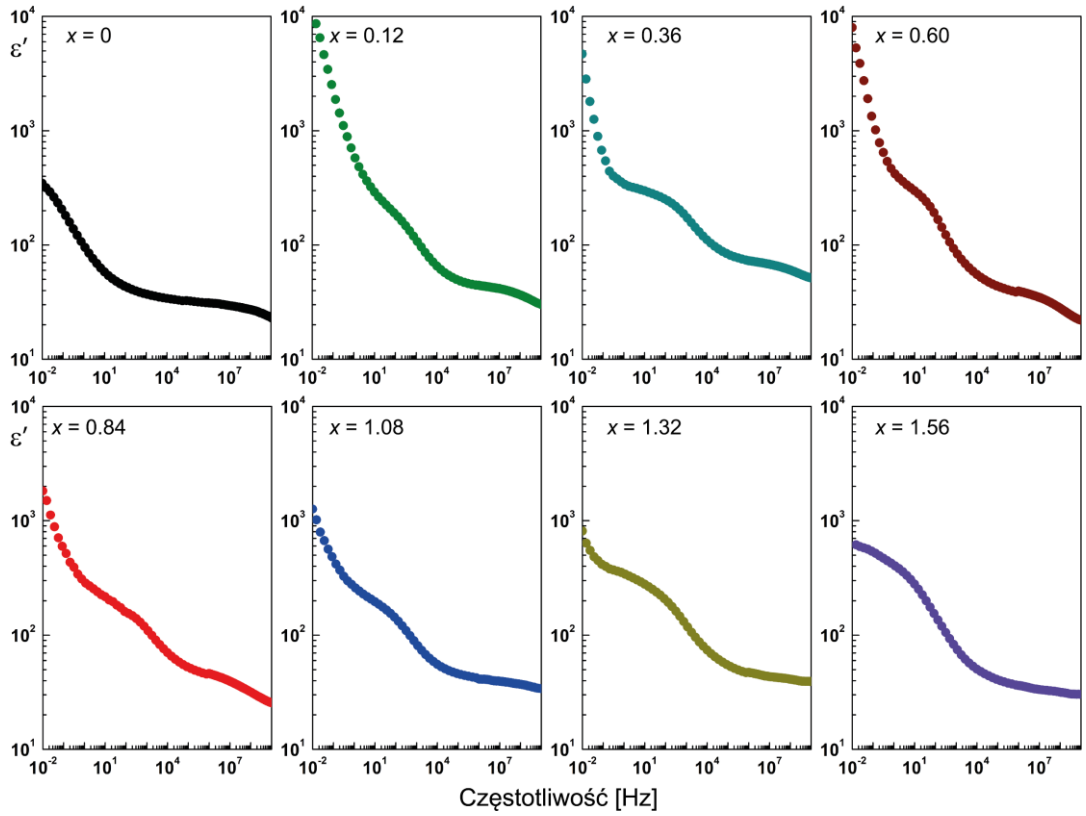
$$\sigma(f) \propto (f)^s \quad (5.7)$$

gdzie  $0 \leq s \leq 1$ . Udział  $\epsilon''_{eks3}$  związany jest z efektem rozmiarowym w temperaturze  $T_{cone}$  poniżej, której pojawia się polaryzacja związana ze stożkowym uporządkowaniem magnetycznym indukowanym przez jony domieszki. Wpływ niejednorodności elektrycznej na nisko częstotliwościowe przewodnictwo elektryczne wybranych ferrytów zostało zbadane przez Iwauchi, natomiast Mousavi Ghahfarokhi i współpracownicy łączą przewodnictwo heksaferrytów w temperaturze pokojowej z zanieczyszczeniem materiału a przewodnictwo wysokotemperaturowe z przeskokiem polaronu [Iw-1971, MR-2014].

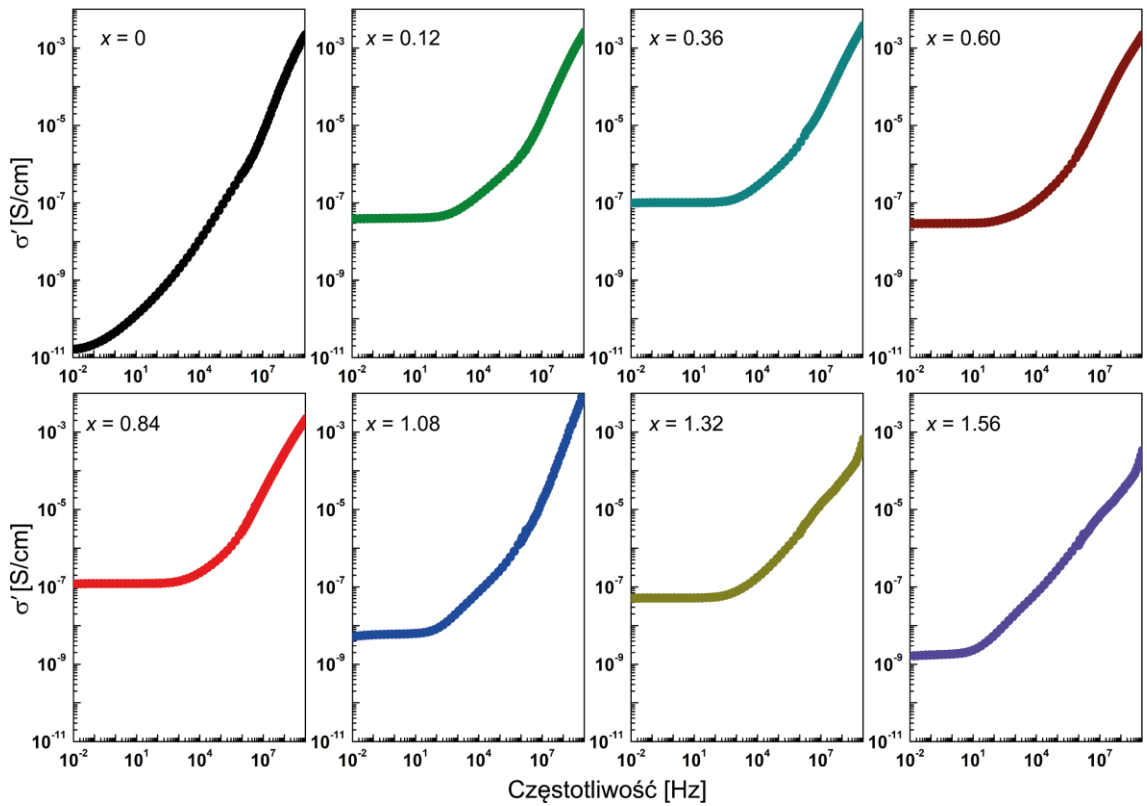
### 5.3.1. Odpowiedź dielektryczna ceramiki $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$

Na podstawie analizy struktury M-heksaferrytów Mousavi Ghahfarokhi i współpracownicy [MR-2014] zaproponowali, że przeskok elektronu pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{3+}$  w położeniach oktaedrycznych jest odpowiedzialny za przewodnictwo w wysokich temperaturach. Jest to związane z tym, że odległości między jonami żelaza w położeniach oktaedrycznych są mniejsze od odległości pomiędzy jonami żelaza w położeniach oktaedrycznych i tetraedrycznych. Na Rysunku 5.12 podano częstotliwościową zależność przenikalności elektrycznej  $\epsilon'_{eks1}$  natomiast na Rysunku 5.13 została przedstawiona częstotliwościowa zależność przewodnictwa  $\sigma'_{eks2}$ .

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE



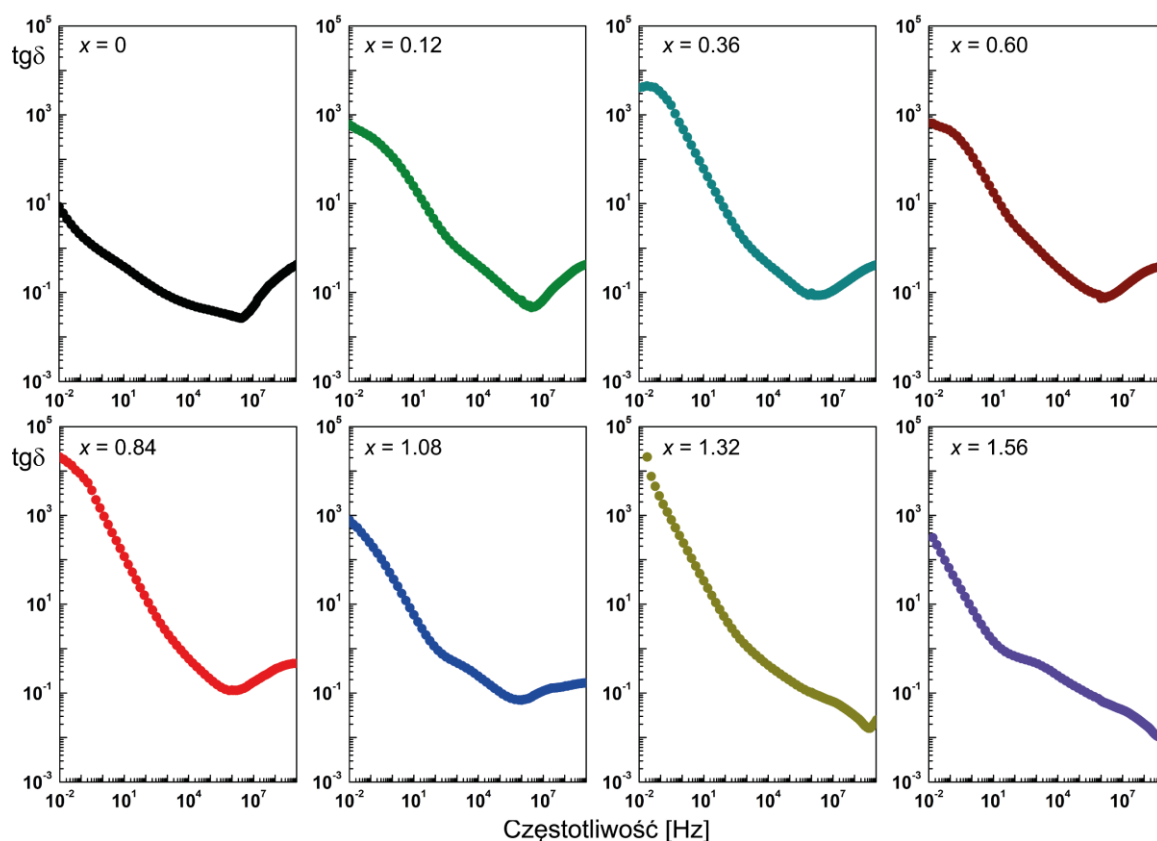
Rysunek 5.12. Częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1.56$ ) w temperaturze pokojowej (dane wg. Ref. HP-2021a).



Rysunek 5.13. Częstotliwościowa zależność przewodnictwa elektrycznego dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1.56$ ) w temperaturze pokojowej (dane wg. Ref. HP-2021a).

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE

Z Rysunków 5.12 oraz 5.13 widać, że domieszkowanie jonami  $\text{Sc}^{3+}$  nie zmienia charakteru dyspersji dielektrycznej w temperaturze pokojowej  $\varepsilon'_{\text{eks1}}$  oraz przewodnictwa hoppingowego  $\sigma'_{\text{eks2}}$ . Można zauważyć (Rys. 5.13), że wartość przewodnictwa elektrycznego w zakresie częstotliwości do około  $10^3$  Hz nie zależy od częstotliwości pola mierzącego natomiast dla wyższych częstotliwości wartość przewodnictwa rośnie. Dla  $x \geq 1.08$  obserwujemy gwałtowny wzrost wartości  $\sigma'$  powyżej około  $10^8$  Hz. Zależność strat dielektrycznych od częstotliwości w temperaturze pokojowej dla różnych koncentracji domieszki  $x$  została przedstawiona na Rysunku 5.14. Należy tu zaznaczyć, że niskie wartości strat dielektrycznych są ważne dla zastosowań heksaferytów w różnych układach. W tym przypadku straty dielektryczne obejmują również polaryzację dielektryczną związaną z lukami tlenowymi indukowanymi przez podstawienie w miejsce dwuwartościowego jonu  $\text{Sr}^{2+}$  jonem trójwartościowym  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\varepsilon^*_{\text{int2}}$ ).



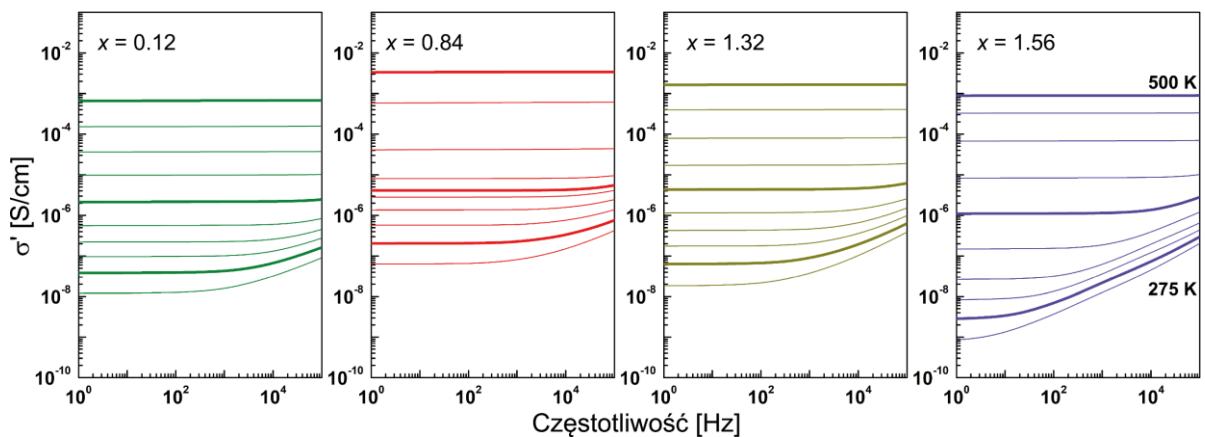
**Rysunek 5.14. Częstotliwościowa zależność strat dielektrycznych dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1.56$ ) w temperaturze pokojowej (dane wg. Ref. HP-2021a).**

Ze wzorów 5.1 do 5.3 wynika ponadto, że straty dielektryczne zawierają również udział przewodnictwa elektrycznego, które występuje na Rysunku (5.14) w postaci szerokich anomalii. W zakresie częstotliwości od około  $10^6$  Hz do  $10^7$  Hz, dla koncentracji domieszki  $x \leq 1.08$  widoczne jest minimum  $\text{tg}\delta$ . Natomiast dla koncentracji domieszki  $x \geq 1.32$  minimum



to przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości. Podobne zależności strat dielektrycznych dla heksaferrytów zostały podane dla  $\text{SrZr}_x\text{Cd}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  [AI-2009].

Należy tu zaznaczyć, że dyspersja przewodnictwa elektrycznego zależy również silnie od temperatury. Na Rysunku 5.15 przedstawiono  $\sigma'(f)$  dla różnych temperatur powyżej 250 K, w pobliżu tej temperatury kończy się dyspersja dielektryczna związana z  $\varepsilon_{int4}^* + \varepsilon_{int3}^*$  [HŁ-2018, HP-2021a]. Zależności przedstawione na Rysunku 5.15 są podobne do charakterystyk otrzymanych dla  $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  oraz  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$  [EM-2013, DH-2021]. Można rozróżnić dwa rodzaje zachowania przewodnictwa elektrycznego od częstotliwości: przy niskich częstotliwościach pola mierzącego przewodnictwo elektryczne nie zależy od częstotliwości i od określonej częstotliwości  $f_{hop}$  przewodnictwo rośnie ze wzrostem  $f$ . W zakresie niskoczęstotliwościowym mamy do czynienia z polaryzacją ładunku przestrzennego zgromadzonego na granicach ziaren natomiast powyżej  $f_{hop}$  główny udział do przewodnictwa elektrycznego wnosi przeskok elektronów pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{3+}$  w położeniach oktaedrycznych (Fe4-Fe4, Fe5-Fe5). Z Rysunku 5.15 wynika również, że powyżej temperatury około 450 K dominuje polaryzacja ładunku przestrzennego.



Rysunek 5.15. Częstotliwościowa zależność przewodnictwa elektrycznego dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.12, 0.84, 1.32, 1.56$ ) w zakresie temperatur od 275 K do 500 K, co 25 (dane częściowo wg. Ref. HP-2021a).

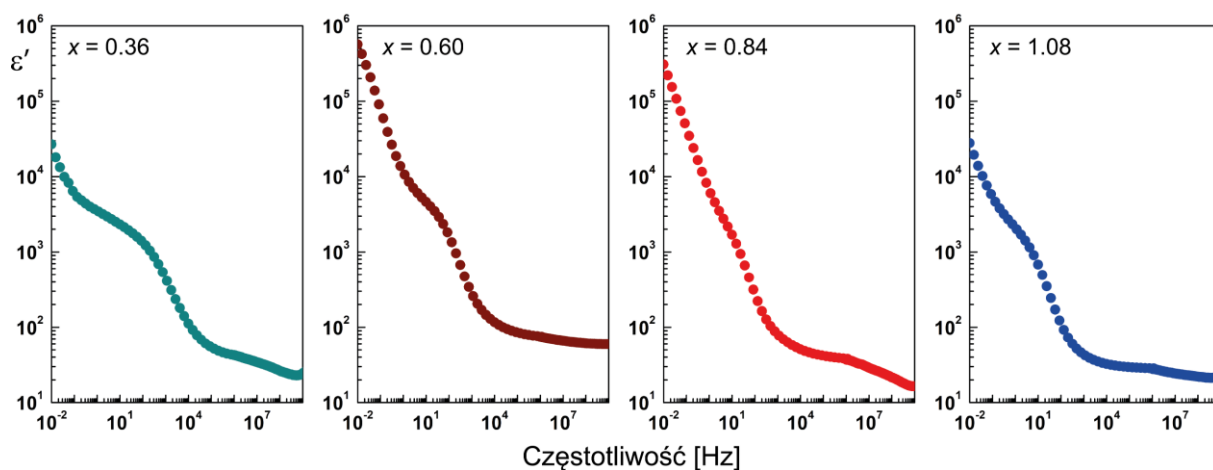
### 5.3.2. Odpowiedź dielektryczna ceramiki $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

Różnica heksaferrytu stabilizowanego neodymem i domieszkowanego niemagnetycznymi jonami glinu a domieszkowanego niemagnetycznymi jonami skandu polega na tym, że jony  $\text{Al}^{3+}$  mogą podstawiać jony  $\text{Fe}^{3+}$  zarówno w 18 położeniach oktaedrycznych jak i w 4 położeniach tetraedrycznych, natomiast jony  $\text{Sc}^{3+}$  mogą zajmować jedynie 18 położeniach oktaedrycznych. Drugą zasadniczą różnicą jest inna deformacja poliedrów tlenowych. W przypadku podstawienia jonu żelaza jonem skandu o większym (około 15 %) promieniu jonowym niż podstawienie jonu żelaza jonem glinu o mniejszym (około 20 %) promieniu

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE

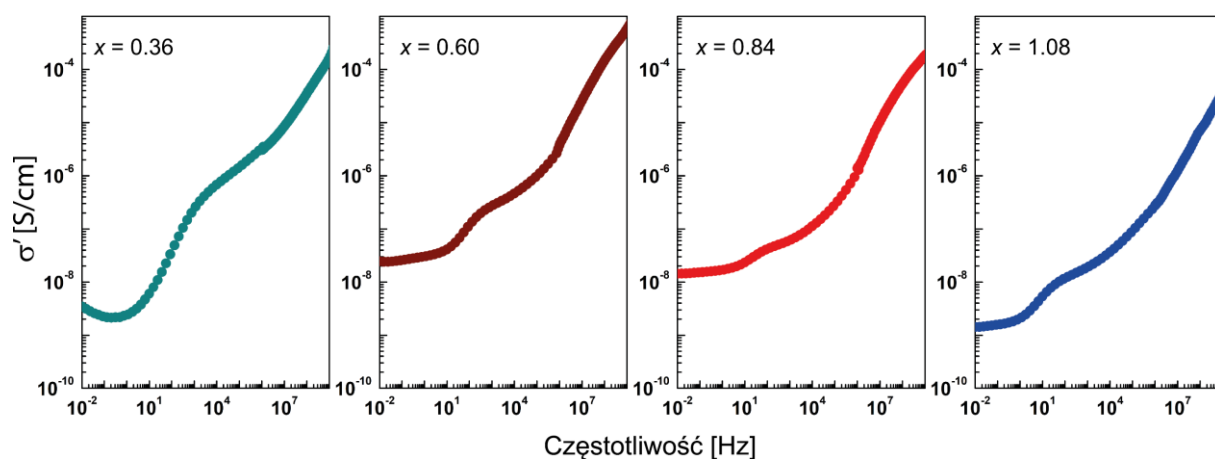
jonowym. Jony  $\text{Sc}^{3+}$  rozpychają oktaedry tlenowe, natomiast jony  $\text{Al}^{3+}$  prowadzą do zmniejszenia objętości poliedrów tlenowych. Konsekwencją tych różnych deformacji jest różna modyfikacja elektrycznego momentu dipolowego w bipiramidzie trygonalnej. Podstawienie jonów  $\text{Sc}^{3+}$  prowadzi do zwiększenia elektrycznego momentu dipolowego Fe2-O1 natomiast podstawienie jonów  $\text{Al}^{3+}$  prowadzi do zmniejszenia elektrycznego momentu dipolowego, który nadal może zmieniać swoją orientację wyłącznie wzdłuż heksagonalnej osi  $c$ . Zmodyfikowane elektryczne momenty dipolowe Fe2-O1 oddziałują zarówno z dipolami elektrycznymi pochodzenia magnetycznego jak i z dipolami luk tlenowych. Zmniejszenie momentu dipolowego w bipiramidzie trygonalnej prowadzi do zmniejszenia energii ich oddziaływania z lukami tlenowymi a więc do przesunięcia ich odpowiedzi dielektrycznej w stronę niższych temperatur (Rys. 5.10).

Częstotliwościowe zależności przenikalności elektrycznej ( $\epsilon'_{eks1}$ ) w temperaturze pokojowej podano na Rysunku 5.16, natomiast Rysunek 5.17 obrazuje częstotliwościowe zależności przewodnictwa elektrycznego w temperaturze pokojowej ( $\sigma'_{eks2}$ ) dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  dla różnych koncentracji domieszki  $x$ . Niskoczęstotliwościowa anomalia  $\sigma'(f)$  charakterystyczna jest dla układu metal – próbka – metal, w którym kontakt metalu z powierzchnią próbki stanowi barierę pojemnościową blokującą niskoczęstotliwościowy sygnał [LB-2002].



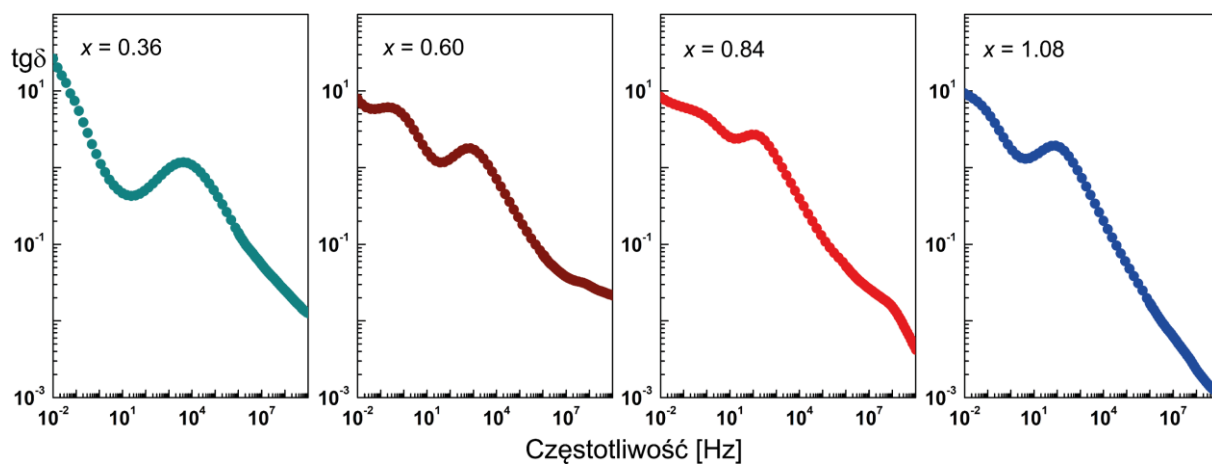
Rysunek 5.16. Częstotliwościowa zależność przenikalności elektrycznej dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.36, 0.60, 0.84$  i  $1.08$ ) w temperaturze pokojowej, (dane częściowo wg. Ref. HP-2018a).

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE



**Rysunek 5.17.** Częstotliwościowa zależność przewodnictwa elektrycznego dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.36, 0.60, 0.84$  i  $1.08$ ) w temperaturze pokojowej, wg. Ref. HP-2018a.

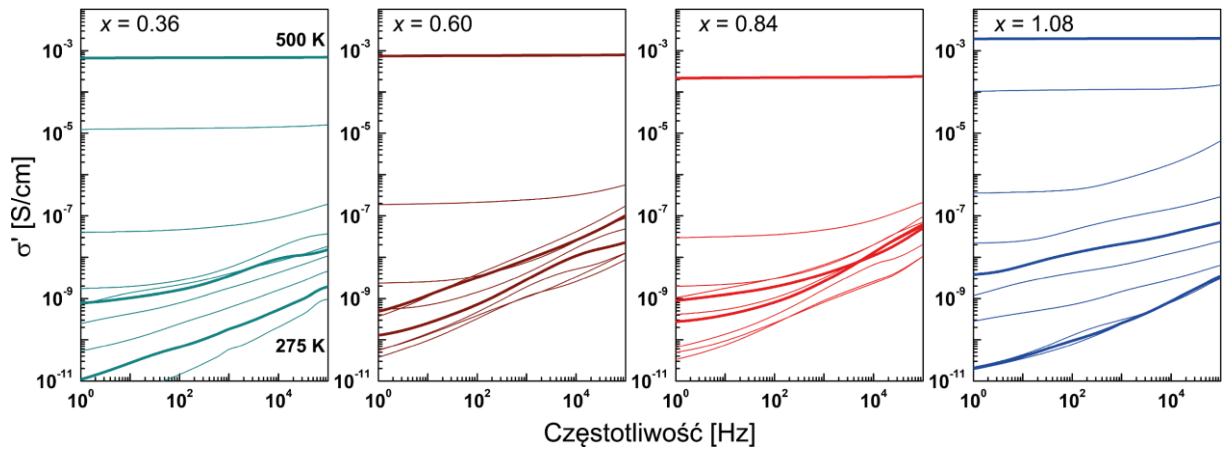
Anomalie na powyższych rysunkach są konsekwencją przesunięcia odpowiedzi dielektrycznej  $\varepsilon^{*}_{int3}$  w stronę niższych temperatur ze zwiększeniem koncentracji domieszki  $x$ . Podobny wpływ odpowiedzi dielektrycznej  $\varepsilon^{*}_{int3}$  na zależności strata dielektrycznych od częstotliwości obrazuje Rysunek 5.18 przedstawiający częstotliwościowa zależność strata dielektrycznych.



**Rysunek 5.18.** Częstotliwościowa zależność strata dielektrycznych dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.36, 0.60, 0.84$  i  $1.08$ ) w temperaturze pokojowej.

Wpływ przesunięcia odpowiedzi dielektrycznej  $\varepsilon^{*}_{int3}$  jest widoczny również w zależnościach przewodnictwa elektrycznego od częstotliwości (Rysunek 5.19) dla temperatur mniejszych od około 450 K.

## 5. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE



Rysunek 5.19. Częstotliwościowa zależność przewodnictwa elektrycznego dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.36, 0.60, 0.84$  i  $1.08$ ) w zakresie temperatur od 275 K do 500 K (co 25).

## 6. Podsumowanie własności magnetycznych i dielektrycznych

Heksaferryty typu M ( $A^{2+}Fe_{12}O_{19}$ ) charakteryzują się osobliwą strukturą krystaliczną, w ferrimagnetycznej komórce elementarnej ( $Z = 2$ ) znajdują się dwa dipole elektryczne, które mogą mieć wyłącznie orientację równoległą lub antyrównoległą do heksagonalnej osi  $c$ . Za jednoosiowe własności magnetyczne tych heksaferrytów odpowiedzialnych jest 18 jonów  $Fe^{3+}$  rozłożonych na trzy sposoby w oktaedrach tlenowych (12k, 4f<sub>2</sub> i 2a) oraz w tetraedrze tlenowym (4f<sub>1</sub>) natomiast własności elektryczne związane są z jonem  $Fe^{3+}$  umieszczonym nad lub pod płaszczyzną symetrii  $m$  w bipiramidzie trygonalnej 4e. Dipole elektryczne w bipiramidzie trygonalnej zachowują się jak paraelektryk w sieci ferrimagnetycznej. Przy obniżaniu temperatury, na skutek oddziaływania, rośnie hiperbolicznie przenikalność elektryczna w kierunku osi  $c$  aż do temperatur około 10 K, gdyż kwantowe fluktuacje nie pozwalają na powstanie oddziaływań ferroelektrycznych. Monokryształy heksaferrytów są więc kwantowymi paraelektrykami o uporządkowaniu ferrimagnetycznym.

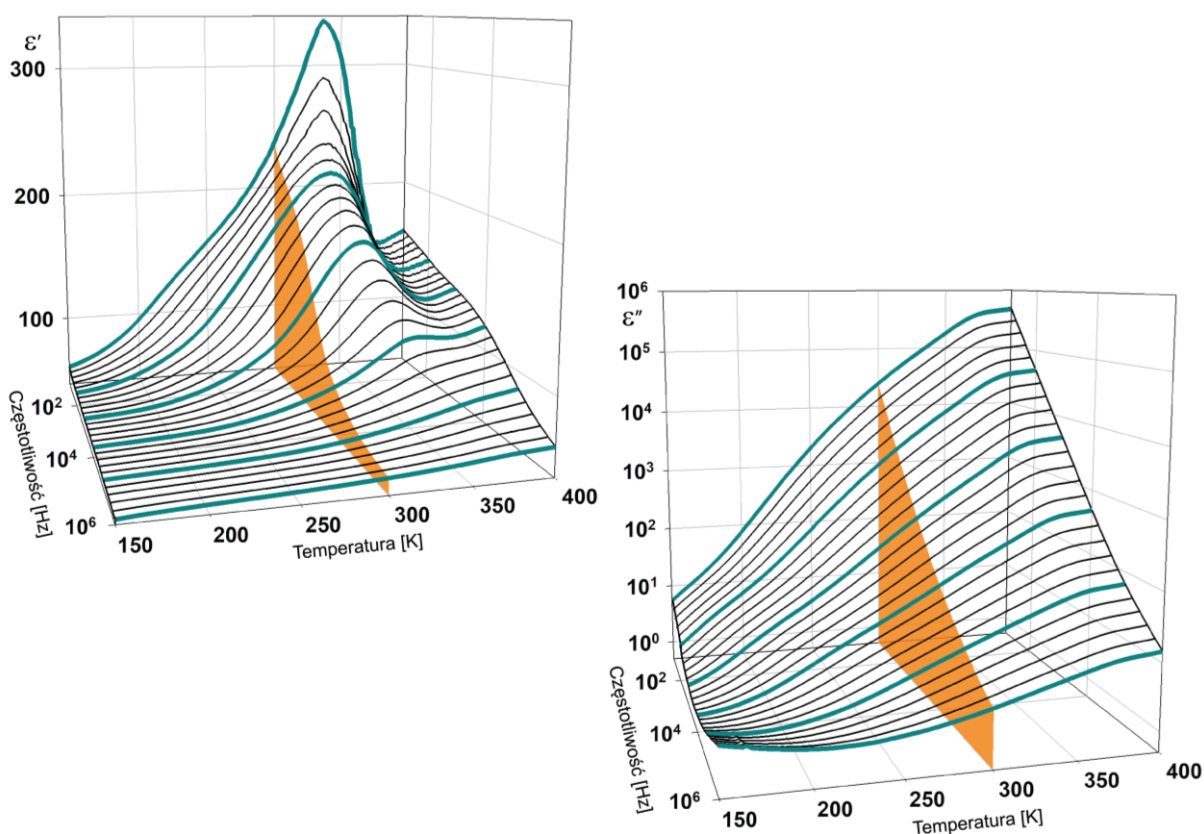
Własności magnetyczne i dielektryczne M-heksaferrytów nie są od siebie niezależne, a ich zmiany mogą być wywołane zarówno zmianami struktury krystalicznej jak i mikrostruktury. Przyjęliśmy nazwę zmiany „właściwe” (ang. *intrinsic*,  $\epsilon^*_{int}$ ) na wielkości związane ze strukturą krystaliczną oraz „niewłaściwe” (ang. *extrinsic*,  $\epsilon^*_{eks}$ ) na wielkości związane mikrostrukturą (wielkością i kształtem kryształitów, niejednorodnością powierzchni). Własności magnetyczne i dielektryczne są bardzo „czułe” na podstawienie jonów  $Fe^{3+}$  jonami niemagnetycznymi oraz na efekty rozmiarowe, które powodują degradację wielkości fizycznych ważnych dla zastosowań. Heksaferryty są szeroko stosowane w elektronice, gdyż elementy o różnych kształtach i wielkościach mogą być wykonywane zarówno w technologii ceramicznej jak i cienkowarstwowej. W literaturze można znaleźć wyniki badań wpływu domieszek na własności magnetyczne i dielektryczne litych heksaferrytów (ceramik i monokryształów) nie ma jednak badań dotyczących roli mikrostruktury (kształtu i rozmiaru kryształitów) oraz wpływu promienia jonowego domieszki na te własności.

Celem przeprowadzonych przez nas badań było określenie wpływu podstawienia jonów żelaza niemagnetycznymi jonami  $Sc^{3+}$  i  $Al^{3+}$  odpowiednio o większym i mniejszym promieniu jonowym od jonu  $Fe^{3+}$  dla nanokrystalicznego  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12}O_{19}$ . Stosowaliśmy słabe domieszkowanie jonem neodymu, który stabilizował heksagonalną strukturę układu. Nanokrystaliczny  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$  wytwarzano metodą cytrynianową zol-żel (Rozdział 3.2.3) natomiast nanokrystaliczny  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  wytwarzano metodą hydrotermalną

## 6. PODSUMOWANIE WŁASNOŚCI MAGNETYCZNYCH I DIELEKTRYCZNYCH

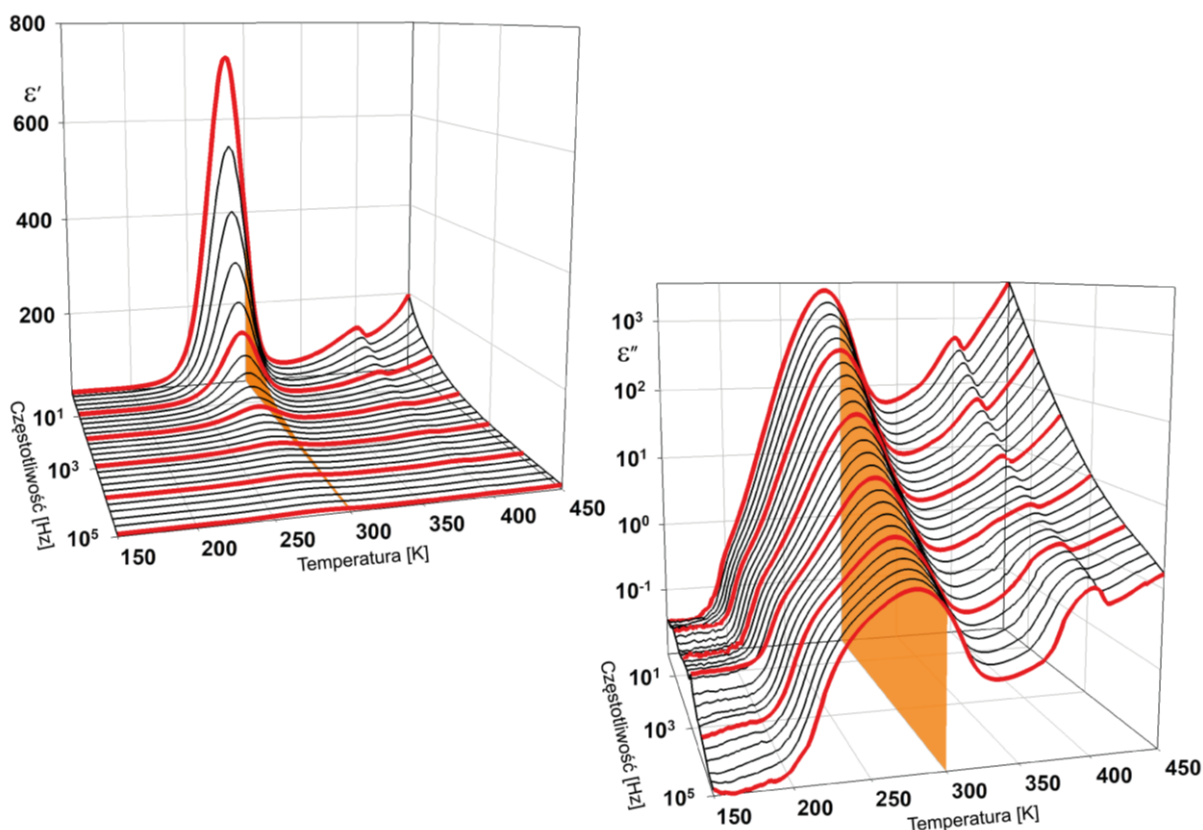
(Rozdział 3.2.4) w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Metodami tymi otrzymuje się aglomeraty cienkich heksagonalnych płytek o grubości równoległej do osi  $c$ . Podobne kształty i wielkości heksaferrytu domieszkowanego skandem i glinem świadczą o tym, że udział spinów powierzchniowych (ang. *surface spin*) do odpowiedzi dielektrycznej jest podobny.

Podstawienie trójwartościowego jonu neodymu ( $\text{Nd}^{3+}$ ) w miejsce dwuwartościowego jonu strontu ( $\text{Sr}^{2+}$ ) prowadzi do powstania w sieci krystalicznej naładowanych luk tlenowych. Odpowiedź dielektryczna momentów dipolowych związanych z lukami tlenowymi ( $\epsilon^{*}_{int2}$ ) występuje w temperaturach powyżej około 210 K. Poniżej przedstawiono przykłady dyspersji i absorpcji dielektrycznej dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{11.64}\text{Sc}_{0.36}\text{O}_{19}$  (Rysunek 6.1) oraz  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{11.16}\text{Al}_{0.84}\text{O}_{19}$  (Rysunek 6.2). Koncentracje domieszek wybrano tak aby wyróżnić jak największy udział  $\epsilon^{*}_{int}$  oraz  $\epsilon^{*}_{eks}$ . Ze względu na anizotropię elektrycznych momentów dipolowych w bipiramidzie trygonalnej, odpowiedzi  $\epsilon^{*}_{int1}$  nie można zobaczyć na tych rysunkach.



Rysunek 6.1. Dyspersja i absorpcja dielektryczna (10 Hz – 1 MHz) dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{11.64}\text{Sc}_{0.36}\text{O}_{19}$ , kolorem pomarańczowym zaznaczono temperaturę 300 K, (dane częściowo wg. Ref. HP-2021a).

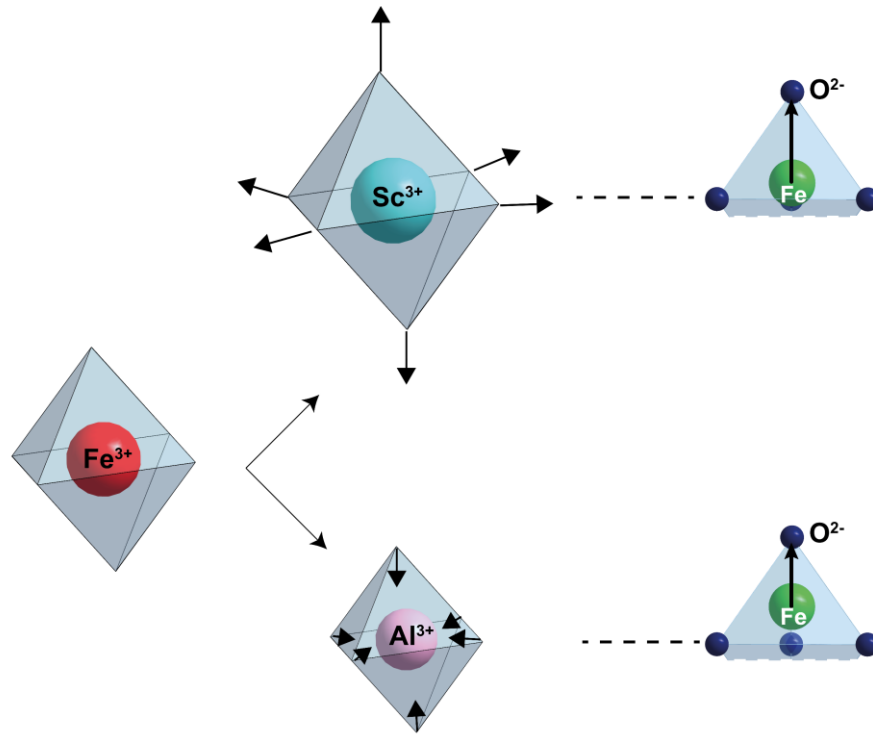
## 6. PODSUMOWANIE WŁASNOŚCI MAGNETYCZNYCH I DIELEKTRYCZNYCH



Rysunek 6.2. Dyspersja i absorpcja dielektryczna (1 Hz – 100 kHz) dla  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{11.16}\text{Al}_{0.84}\text{O}_{19}$ , kolorem pomarańczowym zaznaczono temperaturę 300 K, (dane częściowo wg. Ref. HP-2018a).

Domieszkowanie jonami  $\text{Sc}^{3+}/\text{Al}^{3+}$  powoduje deformację poliedrów tlenowych, która sprzężona z fononami akustycznymi prowadzi do modyfikacji elektrycznego momentu dipolowego w bipyramidzie trygonalnej ( $\epsilon^{*int3}$ ). Większy od żelaza skand powoduje zwiększenie oktaedru a więc zwiększenie wewnętrznego ciśnienia w sieci, które prowadzi do zwiększenia wartości elektrycznego momentu dipolowego w bipyramidzie trygonalnej. To zwiększenie prowadzi do zwiększenia oddziaływania pomiędzy momentami dipolowymi luk tlenowych i zmodyfikowanymi dipolami a w konsekwencji do przesunięcia odpowiedzi dielektrycznej  $\epsilon^{*int2}$  w stronę wyższych temperatur (Rys. 5.8). Mniejszy od jonu żelaza jon glinu zmniejsza objętość poliedrów tlenowych i powoduje ujemne ciśnienie wewnętrzne, które prowadzi do zmniejszenia elektrycznego momentu dipolowego w bipyramidzie trygonalnej. To zmniejszenie prowadzi w konsekwencji do przesunięcia odpowiedzi dielektrycznej  $\epsilon^{*int2}$  w stronę niższych temperatur (Rys. 5.10). Schematyczne przedstawienie modyfikacji dipoli elektrycznych w bipyramidzie trygonalnej przedstawia Rysunek 6.3.

## 6. PODSUMOWANIE WŁASNOŚCI MAGNETYCZNYCH I DIELEKTRYCZNYCH



**Rysunek 6.3. Schematyczne przedstawienie modyfikacji dipoli w bipiramidzie trygonalnej przy podstawieniu jonów Fe<sup>3+</sup> jonami Sc<sup>3+</sup> i Al<sup>3+</sup>.**

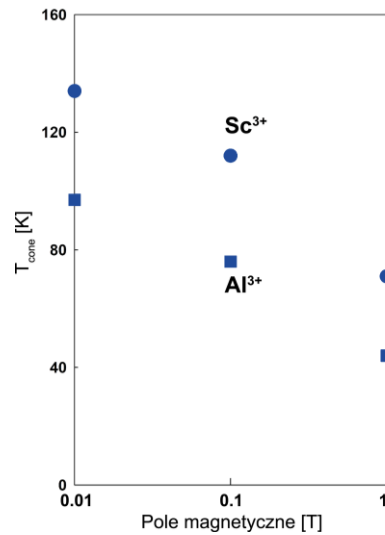
Podstawienie Fe<sup>3+</sup> niemagnetycznymi jonami Sc<sup>3+</sup> prowadzi do zerwania kolinearności magnetycznych momentów dipolowych wzdłuż heksagonalnej osi  $c$ , powstania stożkowej struktury magnetycznej poniżej temperatury  $T_{cone}$  oraz polaryzacji dielektrycznej (model Dzialoshinskii – Moriya)  $\varepsilon^{*int4}$ . Oddziaływanie pomiędzy elektrycznymi dipolami pochodzenia spinowego i zmodyfikowanymi dipolami w bipiramidzie trygonalnej jest naszym zdaniem odpowiedzialne za niskotemperaturową odpowiedź dielektryczną typu szkła dipolowego. Odpowiedź  $\varepsilon^{*int4} + \varepsilon^{*int3}$  występuje poniżej temperatury  $T_{cone}$  (temperatury pojawienia się magnetycznej struktury stożkowej).

Ceramika ferrytów składa się z granic ziaren o dużym oporze elektrycznym oraz wnętrza ziaren o dużym przewodnictwie elektrycznym. Przy niskich częstotliwościach przenikalność elektryczna ( $\varepsilon'_{eks1}$ ) ma duże wartości, które szybko maleją ze wzrostem częstotliwości. Natomiast przy wysokich częstotliwościach przenikalność elektryczna jest mała ponieważ charakteryzuje ona wnętrza ziaren o małym oporze elektrycznym ( $\sigma'_{eks2}$ ). Odpowiedź dielektryczna  $\varepsilon'_{eks3}$  jest związana z efektem rozmiarowym. Zmniejszenie wielkości kryształitów do rozmiarów nano, które prowadzi do obniżenia temperatury  $T_{cone}$  o około 100 K w stosunku do temperatury  $T_{cone}$  dla monokryształów jest odpowiedzialne za to, że  $\varepsilon^{*int4}$  występuje tylko w niskich temperaturach.



## 6. PODSUMOWANIE WŁASNOŚCI MAGNETYCZNYCH I DIELEKTRYCZNYCH

Na Rysunku 6.4 przedstawiono diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $H$ ) dla domieszkowania  $Sc^{3+}$  oraz  $Al^{3+}$  o tej samej koncentracji domieszki  $x = 1.08$ , dla pola magnetycznego o natężeniu 0.01 T, 0.1 T i 1 T. Z rysunku widać, że temperatura  $T_{cone}$  dla domieszkowania skandem jest przesunięta o około 30 K w stronę niższych temperatur.



Rysunek 6.4. Diagram fazowy ( $T_{cone}$ ,  $H$ ) dla  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{10.92}Sc_{1.08}O_{19}$  i  $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{10.92}Al_{1.08}O_{19}$  (dane częściowo wg. Ref. HP-2018a, HP-2019 i HP-2021).

## Literatura

W monografii przyjęto następujący sposób cytowania literatury: dwie litery są związane z nazwiskiem autora bądź autorów, natomiast cztery cyfry określają rok wydania publikacji. Jeżeli publikacja została napisana przez jednego autora podano dwie pierwsze litery jego nazwiska, gdy praca ma więcej autorów podano dużymi literami pierwsze litery dwóch pierwszych nazwisk.

- 1 [Ma-1892] J.C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1892.
- 2 [Wa-1914] K.W. Wagner, Erklärung der dielectricischen nachwirkungsworgange auf grund maxwellscher vorstellungen, Archiv für Elektrotechnik 2 (1914) 371.
- 3 [Br-1940] W.F. Brown Jr, Theory of the approach to magnetic saturation, Physical Review 58 (1940) 736.
- 4 [Ko-1951] C.G. Koops, On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies, Physical Review 83 (1951) 121.
- 5 [Ba-1952] J.H. Barrett, Dielectric constant in perovskite type crystals, Physical Review 86 (1952) 118.
- 6 [Go-1957] E.W. Gorter, Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures, Proceedings of the IEEE Part B 104 (1957) 255.
- 7 [DB-1961] J. Drobek, W.C. Bigelow, R.G. Wells, Electron microscopic studies of growth structures in hexagonal ferrites, Journal of the American Ceramic Society 44 (1961) 262.
- 8 [TF-1967] W.D. Townes, J.H. Fang, A.J. Perrotta, The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 125 (1967) 437.
- 9 [PC-1968] T.M. Perekalina, V.P. Cheparin, Ferrimagnetism of hexagonal ferrites, Soviet Physics Solid State 9 (1968) 2524.
- 10 [AS-1969] O.P. Aleshko-Ozhevskii, R.A. Sizov, I.I. Yamzin, V.A. Lubimtsev, Helicoidal antiphase spin ordering in hexagonal ferrites of the  $\text{BaSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  (M) system, Soviet Physics – JETP 28 (1969) 425.
- 11 [AY-1969] O.P. Aleshko-Ozhevskii, I.I. Yamzin, The anomalous intensity distribution in satellites in neutron diffraction investigations of block helicoidal structures, Soviet Physics – JETP 29 (1969) 655.

- 12 [Iw-1971] K. Iwauchi, Dielectric properties of fine particles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and some ferrites, *Japanese Journal of Applied Physics* 10 (1971) 1520.
- 13 [JE-1971] T. Johansson, K. Mc Ewen, P. Touborg, Magnetic properties of single crystals of europium, neodymium, and praseodymium, *Journal de Physique Colloques* 32 (1971) 372.
- 14 [KT-1972] T. Kagotani, H. Takamura, M. Okada, M. Homma, Preparation and magnetic properties of M-type ferrite from  $\beta''$ -ferrite single crystals by ion-exchange and Se vapor annealing, *Proceedings of the Six International Conference on Ferrites, Tokyo-Kyoto* (1992) 1137.
- 15 [HM-1974] K. Haneda, C. Miyakawa, H. Kojima, Preparation of High-Coercivity  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , *Journal of the American Ceramic Society* 57 (1974) 354.
- 16 [GP-1976] H. Gleiter, P. Pumphrey, Grain boundary structure, *Materials Science and Engineering* 25 (1976) 159.
- 17 [Sh-1976] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in helides and chalcogenides, *Acta Crystallographica A* 32 (1976) 751.
- 18 [Ko-1982] H. Kojima, Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure, *Ferromagnetic Materials* 3, s. 305, Ed. E.P. Wohlfarth, North-Holland Publishing Company, 1982.
- 19 [OC-1985] X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras, J.C. Joubert, X-ray analysis of the structural and dynamic properties of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexagonal ferrite at room temperature, *Journal of Solid State Chemistry* 56 (1985) 171.
- 20 [OS-1988] X. Obradors, X. Solans, A. Collomb, D. Samaras, J. Rodriguez, M. Pernet, M. Font-Altaba, Crystal structure of strontium hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , *Journal of Solid State Chemistry* 72 (1988) 218.
- 21 [VG-1990] B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk, Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems, *Reviews of Modern Physics* 62 (1990) 993.
- 22 [SP-1993] V.K. Sankaranarayanan, Q.A. Pankhurst, D.P.E. Dickson, C.E. Johnson, Ultrafine particles of barium ferrite from a citrate precursor, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 120 (1993) 73.
- 23 [AP-1995] A. Ataie, M.R. Piramoon, I.R. Harris, C.B. Ponton, Effect of hydrothermal synthesis environment on the particle morphology, chemistry and magnetic properties of barium hexaferrite, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 5600.

- 24 [Jo-1996] A.K. Jonscher, Universal relaxation law, A Sequel to Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectric Press, London, 1996.
- 25 [MP-1997] S.K. Mishra, L.C. Pathak, V. Rao, Synthesis of submicron Ba-hexaferrite powder by a self-propagating chemical decomposition process, *Materials Letters* 32 (1997) 137.
- 26 [PA-1998] R.C. Pullar, S.G. Appleton, A.K. Bhattacharya, The manufacture, characterisation and microwave properties of aligned M ferrite fibres, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 186 (1998) 326.
- 27 [Sa-2001] G.A. Samara, Ferroelectricity revisited - Advances in materials and physics, *Solid State Physics* 56 (2001) 239.
- 28 [AS-2002] S.Y. An, I.-B. Shim, C.S. Kim, Mossbauer and magnetic properties of Co-Ti substituted barium hexaferrite nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 8465.
- 29 [DB-2002] J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang, Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of  $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  granular films, *Physical Review B* 65 (2002) 064422.
- 30 [Kl-2002] K. Kleemann, Random fields in dipolar glasses and relaxors, *Journal of Non-Crystalline Solids* 307-310 (2002) 66.
- 31 [LB-2002] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl, Origin of apparent colossal dielectric constants, *Physical Review B* 66 (2002) 052105.
- 32 [TG-2002] Ed. E. du Tremolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, *Magnetism – I Fundamentals*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- 33 [FK-2003] C.M. Fang, F. Kools, R. Metselaar, G. de With, R.A. de Groot, Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  from first-principles calculations, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 6229.
- 34 [Sa-2003] G.A. Samara, The relaxional properties of compositionally disordered  $\text{ABO}_3$  perovskites, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) R367.
- 35 [Sk-2003] R. Skomski, Nanomagnetism, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) R841.
- 36 [LB-2004] L. Lechevalliera, J.M. Le Breton, J.F. Wang, I.R. Harris, Structural analysis of hydrothermally synthesized  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexagonal ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 269 (2004) 192.

- 37 [PD-2005] S.A. Palomares-Sánchez, S. Díaz-Castañón, S. Ponce-Castañeda, M. Mirabal-García, F. Leccabue, B.E. Watts, Use of the Rietveld refinement method for the preparation of pure lead hexaferrite, *Materials Letters* 59 (2005) 591.  
ICSD-153273
- 38 [IA-2007] M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, P. Hernandez-Gomez, J.M. Munoz, Magnetic, physical and electrical properties of Zr-Ni-substituted co-precipitated strontium hexaferrite nanoparticles, *Scripta Materialia* 57 (2007) 1093.
- 39 [LB-2007] L. Lechevallier, J.M. Le Breton, A. Morel, P. Tenaud, Influence of the presence of Co on the rare earth solubility in M-type hexaferrite powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 316 (2007) e109.
- 40 [IA-2008] M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, Physical and electrical properties of Zr-Cu substituted strontium hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Chemical Engineering Journal* 36 (2008) 383.
- 41 [LL-2008] L. Lechevallier, J.M. Le Breton, A. Morel, P. Tenaud, On the solubility of rare earths in M-type  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 175203.
- 42 [SQ-2008] G. Salazar-Alvarez, J. Qin, V. Šepelák, I. Bergmann, M. Vasilakaki, K.N. Trohidou, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, M. Mikhaylova, M. Muhammed, M.D. Baro, J. Nogués, Cubic versus spherical magnetic nanoparticles: the role of surface anisotropy, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 13234.
- 43 [WZ-2008] S.X. Wang, Y. Zhou, W. Guan, B. Ding, Preparation and characterization of stimuli-responsive magnetic nanoparticles, *Nanoscale Research Letters* 3 (2008) 289.
- 44 [ZS-2008] Z.F. Zi, Y.P. Sun, X.B. Zhu, Z.R. Yang, J.M. dai, W.H. Song, Structural and magnetic properties of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 2746.
- 45 [AI-2009] M.N. Ashiq, M.J. Iqbal, I.H. Gulc, Structural, magnetic and dielectric properties of Zr-Cd substituted strontium hexaferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 487 (2009) 341.
- 46 [Pa-2009] G.C. Papaefthymiou, Nanoparticle magnetism, *Nano Today* 4 (2009) 438.

- 47 [BS-2010] R.N. Bhowmik, A. Saravanan, Surface magnetism, Morin transition, and magnetic dynamics in antiferromagnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) nanograins, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 053916.
- 48 [IA-2010] M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, I.H. Gul, Physical, electrical and dielectric properties of Ca- substituted strontium hexaferrite (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) nanoparticles synthesized by co- precipitation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 1720.
- 49 [SM-2010] C.A. Stergiou, I. Manolakis, T.V. Yioultsis, G. Litsardakis, Dielectric and magnetic properties of new rare-earth substituted Ba hexaferrites in the 2-18 GHz frequency range, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 1532.
- 50 [TK-2010] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, Multiferroic M-type hexaferrites with room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity, *Physical Review Letters* 105 (2010) 257201.
- 51 [OI-2011] K. Okumura, T. Ishikura, M. Soda, T. Asaka, H. Nakamura, Y. Wakabayashi, T. Kimura, Magnetism and magnetoelectricity of a U-type hexaferrite Sr<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>36</sub>O<sub>60</sub>, *Applied Physics Letters* 98 (2011) 212504.
- 52 [TW-2011] G.-L. Tan, M. Wang, Multiferroic PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> ceramics, *Journal of Electroceramics* 26 (2011) 170.
- 53 [AA-2012] G. Asghar, M. Anis-ur-Rehman, Structural, dielectric and magnetic properties of Cr-Zn doped strontium hexaferrites for high frequency applications, *Journal of Alloys and Compounds* 526 (2012) 85.  
ICSD-184058
- 54 [EC-2012] K. Ebnabbasi, Y. Chen, A. Geiler, V.G. Harris, C. Vittoria, Magneto-electric effect on Sr Z-type hexaferrite at room temperature, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 07C719.
- 55 [Ha-2012] V.G. Harris, *Modern Microwave Ferrites*, *IEEE Transactions on Magnetics*, 48 (2012) 1075.
- 56 [Ki-2012] T. Kimura, Magnetolectric hexaferrites, *Annual Review of Condensed Matter Physics* 3 (2012) 93.
- 57 [MZ-2012] J.P. Marcier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Ch. 10 – Microstructures, 2002, s. 239.

- 58 [Pu-2012] R.C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 1191.
- 59 [WW-2012] L. Wang, D. Wang, Q. Cao, Y. Zheng, H. Xuan, J. Gao, Y. Du, Electric control of magnetism at room temperature, *Scientific Reports* 2 (2012) 223.
- 60 [ZL-2012] Z. Zhang, X. Liu, X. Wang, Y. Wu, R. Li, Effect of Nd-Co substitution on magnetic and microwave absorption properties of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrites, *Journal of Alloys and Compounds* 525 (2012) 114.
- 61 [BA-2013] P. Borisov, J. Alaria, T. Yang, S.R.C. McMitchell, M.J. Rosseinsky, Growth of M-type hexaferrite thin films with conical magnetic structure, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 032902.
- 62 [EM-2013] S.M. El-Sayed, T.M. Meaz, M.A. Amer, H.A. El Shersaby, Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite, *Physica B* 426 (2013) 137.
- 63 [MW-2013] S.A. Majetich, T. Wen, O.T. Mefford, Magnetic nanoparticles, *MRS Bulletin* 38 (2013) 899.
- 64 [NS-2013] E.H. Na, S. Song, Y.-M. Koo, H.M. Jang, Relaxor-like improper ferroelectricity induced by S<sub>i</sub>-S<sub>j</sub>-type collinear spin ordering in a M-type hexaferrite PbFe<sub>6</sub>Ga<sub>6</sub>O<sub>19</sub>, *Acta Materialia* 61 (2013) 7705.
- 65 [TC-2013] G. Tan, X. Chen, Synthesis, structures, and multiferroic properties of strontium hexaferrite ceramics, *Journal of Electronic Materials* 42 (2013) 906.
- 66 [DN-2014] S. Diodati, L. Nodari, M.M. Natile, A. Caneschi, C. de Julián Fernández, C. Hoffmann, S. Kaskel, A. Lieb, V. Di Noto, S. Mascotto, R. Saini, S. Gross, Coprecipitation of Oxalates: An Easy and Reproducible Wet-Chemistry Synthesis Route for Transition-Metal Ferrites, *European Journal of Inorganic Chemistry* 5 (2014) 875.
- 67 [DS-2014] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nenert, The HighScore suite, *Powder Diffraction* 29 (2014) S13.
- 68 [HA-2014] A. Hilczer, B. Andrzejewski, E. Markiewicz, K. Kowalska, A. Pietraszko, Effect of thermal treatment on magnetic and dielectric response of SrM hexaferrites obtained by hydrothermal synthesis, *Phase Transitions* 87 (2014) 938.

- 69 [MR-2014] S.E. Mousavi Ghahfarokhi, F. Ranjbar, M. Zargar Shoushtari, A study of the properties of  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$  nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 349 (2014) 80.
- 70 [SC-2014] S.-P. Shen, Y.-S. Chai, J.-Z. Cong, P.-J. Sun, J. Lu, L.-Q. Yan, S.-G. Wang, Y. Sun, Magnetic-ion-induced displacive electric polarization in  $\text{FeO}_5$  bipyramidal units of  $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrites, *Physical Review B* 90 (2014) 180404.
- 71 [TS-2014] Y. Tokura, S. Seki, N. Nagaosa, Multiferroics of spin origin, *Reports on Progress in Physics* 77 (2014) 076501.
- 72 [WX-2014] P.S. Wang, H.J. Xiang, Room-temperature ferrimagnet with frustrated antiferroelectricity: promising candidate toward multiple-state memory, *Physical Review X* 4 (2014) 011035.
- 73 [BI-2015] A.M. Balbashov, V.Yu Ivanov, A.A. Mukhin, L.D. Iskhakova, YuF. Popov, G.P. Vorob'ev, M.E. Voronchikhina, Magnetic and magnetoelectric properties of M-type substitution hexaferrites  $\text{TSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $T = \text{Ba}, \text{Sr}$ ), *JETP Letters* 101 (2015) 489.
- 74 [CZ-2015] H.B. Cao, Z.Y. Zhao, M. Lee, E.S. Choi, M.A. McGuire, B.C. Sales, H.D. Zhou, J.-Q. Yan, D.G. Mandrus, High pressure floating zone growth and structural properties of ferrimagnetic quantum paraelectric  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , *APL Materials* 3 (2015) 062512.
- 75 [KP-2015] V.G. Kostishyn, L.V. Panina, L.V. Kozhitov, A.V. Timofeev, A.N. Kovalev, Synthesis and multiferroic properties of M-type  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite ceramics, *Journal of Alloys and Compounds* 645 (2015) 297.
- 76 [TL-2015] G.-L. Tan, W. Li, Ferroelectricity and ferromagnetism of M-type lead hexaferrite, *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015) 1812.
- 77 [BS-2016] B.H. Bhat, R. Samad, B. Want, Dielectric and impedance behavior of neodymium substituted strontium hexaferrite, *Applied Physics A*, 122 (2016) 810.
- 78 [CR-2016] Y. Cheng, X. Ren, Enhanced microwave absorbing properties of  $\text{La}^{3+}$  substituting barium hexaferrite, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 29 (2016) 803.
- 79 [ŁT-2016] S. Łoś, Z. Trybuła, W. Kempański, Relaxation processes of potassium tantalate doped by lithium, *The Journal of Physical Chemistry A* 120 (2016) 8970.



- 80 [TZ-2016] R. Tang, H. Zhou, W. You, H. Yang, Room-temperature multiferroic and magnetocapacitance effects in M-type hexaferrite  $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ , *Applied Physics Letters* 109 (2016) 082903.
- 81 [BA-2017] A. Baykal, I.A. Auwal, S. Güner, H. Sözeri, Magnetic and optical properties of  $\text{Zn}^{2+}$  ion substituted barium hexaferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 430 (2017) 29.
- 82 [IB-2017] V.Yu Ivanov, A.M. Balbashov, A.A. Mukhin, L.D. Iskhakova, M.E. Voronchikhina, Magnetic and magnetoelectric properties of substituted M-type  $\text{SrSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  hexaferrites, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 124 (2017) 604.
- 83 [NP-2017] S.B. Naranga, K. Pubby, S.K. Chawla, P. Kaur, Origin of absorption peaks in reflection loss spectrum in Ku- frequency band of Co-Zr substituted strontium hexaferrites prepared using sucrose precursor, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 426 (2017) 202.
- 84 [ST-2017] P. Sahu, S.N. Tripathy, R. Pattanayak, R. Muduli, N. Mohapatra, S. Panigrahi, Effect of grain size on electric transport and magnetic behavior of strontium hexaferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), *Applied Physics A* 123 (2017) 3.
- 85 [TZ-2017] R. Tang, H. Zhou, J. Huang, M. Fan, H. Wang, J. Jian, H. Wang, H. Yang, Room temperature magnetodielectric effects in epitaxial hexaferrite  $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$  thin film, *Applied Physics Letters* 110 (2017) 242901.
- 86 [AS-2018] S. Anjum, F. Sehar, Z. Mustafa, M.S. Awan, Enhancement of structural and magnetic properties of M-type hexaferrite permanent magnet based on synthesis temperature, *Applied Physics A* 124 (2018) 49.  
ICSD-230509
- 87 [CC-2018] Y.S. Chai, S.H. Chun, J.Z. Cong, K.H. Kim, Magnetoelectricity in multiferroic hexaferrites as understood by crystal symmetry analyses, *Physical Review B* 98 (2018) 104416.
- 88 [HŁ-2018] A. Hilczer, S. Łoś, Z. Trybuła, K. Pasińska, A. Pietraszko, Dipolar glass-like dielectric response of nanocrystalline  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  hexaferrites, *Applied Physics Letters* 112 (2018) 102903.
- 89 [HP-2018] A. Hilczer, K. Pasińska, E. Markiewicz, A. Pietraszko, B. Andrzejewski, Effect of  $\text{Nd}^{3+}$  doping on magnetic and dielectric properties of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite synthesized by coprecipitation method, *Acta Physica Polonica A* 133 (2018) 669.

- 90 [HP-2018a] A. Hilczer, K. Pasińska, E. Markiewicz, A. Pietraszko, B. Andrzejewski, Magnetic and dielectric response of  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.36, 0.60, 0.84$  and  $1.08$ ) obtained by hydrothermal synthesis, *Ferroelectrics* 534 (2018) 129.
- 91 [WB-2018] B. Want, B.H. Bhat, Magnetic and dielectric characteristics of Nd and Nd-Mg substituted strontium hexaferrite, *Modern Electronic Materials* 4 (2018) 21.
- 92 [ZZ-2018] W. Zhang, Q. Zhu, R. Tang, H. Zhou, J. Zhang, J. Jiang, H. Yang, X. Su, Temperature dependent magnetic properties of conical magnetic structure M-type hexaferrites  $\text{BaFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrFe}_{10.2}\text{Sc}_{1.8}\text{O}_{19}$ , *Journal of Alloys and Compounds* 750 (2018) 368.
- 93 [HP-2019] A. Hilczer, K. Pasińska, B. Andrzejewski, M. Matczak, A. Pietraszko, Magnetic properties of  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  hexaferrite nanocrystals: ( $T_{\text{cone}}, H, x$ ) phase diagram, *Ceramics International* 45 (2019) 1189.
- 94 [GD-2020] S. Gupta, S.K. Deshpande, V.G. Sathe, V. Siruguri, Effect of scandium substitution on magnetic and transport properties of the M-type barium hexaferrites, *Journal of Alloys and Compounds* 815 (2020) 152467.
- 95 [GS-2020] S. Gupta, V.G. Sathe, V. Siruguri, Magnetodielectricity induced by coexisting incommensurate conical magnetic structure and cluster glass-like states in polycrystalline  $\text{BaFe}_{10}\text{In}_2\text{O}_{19}$ , *Journal of Alloys and Compounds* 825 (2020) 154141.
- 96 [KS-2020] S. Kumar, S. Supriya, L. Kumar Pradhan, R. Pandey, M. Kar, Grain size effect on magnetic and dielectric properties of barium hexaferrite (BHF), *Physica B: Condensed Matter* 579 (2020) 411908.
- 97 [VK-2020] M.G. Vakhitov, D.S. Klygach, D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, N.S. Knyazev, Microwave properties of aluminium-substituted barium hexaferrite  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ceramics in the frequency range of 32 - 50 GHz, *Journal of Alloys and Compounds* 816 (2020) 152682.
- 98 [DH-2021] T. Dabbebi, S. Hcini, B. Alzahrani, H. Rahmouni, A. Mallah, E. Dhahri, M.L. Bouazizi, Investigations of microstructural and impedance spectroscopic properties of  $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_4$  ferrite prepared using sol-gel method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32 (2021) 12521.

- 99 [HP-2021] A. Hilczer, K. Pasińska, Magnetic properties of  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  hexaferrite nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 852 (2021) 156969.
- 100 [HP-2021a] A. Hilczer, K. Pasińska, Dielectric response of  $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  hexaferrites nanoceramics as dependent on crystal and microstructure and ceramic heterogeneity, *Journal of Alloys and Compounds* 893 (2021) 162303.