Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Katarzyna Racka-Dzietko

Struktura i właściwości magnetyczne nanocząstek Fe-Cr w funkcji zawartości chromu

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem doc. dr hab. Anny Ślawskiej-Waniewskiej

Warszawa 2007

Podziękowania

Promotorowi – **Pani doc. dr hab. Annie Ślawskiej-Waniewskiej** serdecznie dziękuję za poświęcony mi czas, cenne wskazówki dydaktyczne oraz opiekę promotorską.

Dyrektorowi Instytutu Fizyki PAN – **Panu prof. Jackowi Kossutowi** dziękuję za wydłużenie czasu trwania moich studiów doktoranckich co sprawiło, że mogłam dokończyć eksperyment i napisać niniejszą pracę.

Panu dr Eduardowi Shafranovsky'emu dziękuję za wytworzenie nanocząstek Fe-Cr oraz materiałów objętościowych Fe-Cr badanych w pracy.

Pani dr Annie Roig składam serdeczne podziękowanie za wytworzenie materiału kompozytowego badanego w pracy; dziękuję także za umożliwienie mi odbycia krótkoterminowego stażu w "Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)", podczas którego mogłam wykonać większość pomiarów mössbauerowskich oraz pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej próbek zawierających nanocząstki Fe-Cr.

Panu dr Martiemu Gich dziękuję za przeprowadzone wspólnie pomiary mössbauerowskie oraz pomiary dyfrakcji rentgenowskiej.

Panom Andrzejowi Krzyżewskiemu i **Mieczysławowi Chabierze** dziękuję za pomoc w przygotowaniu próbek do badania procesu transformacji fazy $\sigma \rightarrow \alpha$ w cząstkach Fe-Cr.

Dr Iwonie Kowalik serdecznie dziękuję za wieloletnią przyjaźń oraz za to, że zawsze mogę liczyć na jej życzliwość i pomoc.

Mężowi Arturowi i Najbliższym dziękuję za zrozumienie i wsparcie.

Koleżankom i kolegom z zespołu naukowego O.N. 3.3 – mgr Justynie Kaźmierczak, mgr Natalii Nedelko, mgr Kamilowi Lipertowi oraz dr Markowi Kuźmińskiemu – dziękuję za miłą atmosferę pracy.

Spis treści

1.	Wstęp	1
2.	Wybrane zagadnienia dotyczące układów drobnych cząstek	5
	2.1 Konsekwencje zmniejszania rozmiaru materiału do skali nanometrycznej	5
	2.2 Cząstki jednodomenowe	6
	2.3 Anizotropia magnetyczna małych cząstek	6
	2.4 Superparamagnetyzm	9
	2.4.1 Cząstki superparamagnetyczne	9
	2.4.2 Obserwacje zjawiska superparamagnetyzmu w eksperymencie	14
	2.5 Oddziaływania pomiędzy nanocząstkami	16
	2.5.1 Oddziaływania dipolowe	16
	2.5.2 Oddziaływania wymienne	17
	2.6 Struktura cząstek: cząstki typu rdzeń – powłoka	19
3.	Materiały objętościowe Fe-Cr	23
	3.1 Diagram faz krystalicznych dla stopów objętościowych Fe-Cr	23
	3.2 Faza σ w stopach objetościowych Fe-Cr	24
	3.2.1 Struktura krystaliczna fazy σ .	
	3.3 Diagram faz magnetycznych i właściwości magnetyczne stopów	
	objetościowych Fe-Cr.	
	3.4 Proces utleniania stopów Fe-Cr	29
4.	Nanocząstki Fe-Cr – przegląd literaturowy	33
	4.1 Struktura	33
	4.2 Właściwości magnetyczne	35
5.	Opis metod badawczych wykorzystywanych w pracy	37
	5.1 Dyfrakcja rentgenowska	37
	5.2 Rentgenowska analiza składu chemicznego	40
	5.3 Transmisyjna mikroskopia elektronowa.	41
	5.4 Różnicowa kalorymetria skaningowa	41

5.5 Spektroskopia mössbauerowska	41
5.6 Zmiennoprądowa podatność magnetyczna	45
5.7 Magnetometria stałoprądowa (VSM)	45
6. Materiały stanowiące przedmiot badan niniejszej prac	y
- metody otrzymania	
6.1 Stopy objętościowe Fe-Cr	
6.2 Nanocząstki Fe-Cr.	49
8.5 Materiai kompozytówy	
7. Struktura i właściwości magnetyczne	
materiałów obietościowych Fe-Cr	53
materialow objętoselowych i e ci	
7.1 Dyfrakcja rentgenowska	
7.2 Spektroskopia mössbauerowska	54
7.3 Właściwości magnetyczne	55
7.3.1 Krzywe magnesowania w temperaturze pokojowej	55
7.3.2 Temperaturowe zależności magnetyzacji	56
8. Właściwości strukturalne nanocząstek Fe-Cr	61
8.1 Dyfrakcja rentgenowska.	61
8.2 Rentgenowska analiza składu chemicznego EDXA	
8.3 Transmisyjna mikroskopia elektronowa i dyfrakcja elektronowa	
0 Snaktroskonja mässhauorowska	71
7. Spekti oskopia mossbauel owska	/1
9.1 Nanoczastki bogate w żelazo	71
9.2 Nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr)	73
9.3 Nanocząstki Fe-Cr bogate w chrom (83.03 at.% Cr)	75
9.4 Nanocząstki a materiały objętościowe	
10. Henki w układach nanocząstek Fe-Cr – model struktu	ry
cząstek	77
11. Og álma a hanal-tarmatalas magna atuanua	
11. Ogoina charakterystyka magnetyczna	
układow nanocząstek Fe-Cr	81
12. Cząstki bogate w żelazo	87
12. Cząstki bogate w zelazo	
12.1 Efekty zamrażania typu szkła spinowego	87
12.2 Anizotropia wymiany	
12.3 Zależność koercji od temperatury	92
12 Noncorrectly: Fo C \sim house to \sim observe (\sim 02.02 \sim 0/ C	.)
15. Nanocząstki re-Ur dogate w chrom ($x = 85.05$ at.% Cr	<i>J</i> 95

14.	Nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr)	103
	14.1 Właściwości magnetyczne fazy σ-FeCr	103
	14.2 Relaksacje superparamagnetyczne w układzie nanocząstek	106
	14.3 Stabilność termiczna fazy σ-FeCr	111
	14.3.1 Transformacja $\sigma \rightarrow \alpha$ - wygrzewanie dynamiczne	111
	14.3.2 Transformacja $\sigma \rightarrow \alpha$ - wygrzewanie statyczne	114
	14.3.3 Właściwości magnetyczne układów nanocząstek Fe-Cr(47.68 at.% Cr)	
	przed- oraz po- procesie transformacji fazowej $\sigma \rightarrow \alpha$	117
15.	w pływ osrodka, w ktorym znajdują się nanocząstki na ich właściwości magnetyczne - na przykładzie cząstek Fe	123
16.	Podsumowanie	127
Bib	oliografia	131
Spi	s publikacji autora	139

Rozdział 1

Wstęp

Od kilku lat obserwuje się szybki rozwój nanotechnologii, to jest technik wytwarzania materiałów i struktur o rozmiarach nanometrycznych (do ~100 nm). Obecnie należy ona do najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin nauki i techniki, łącząc w sobie wybrane obszary fizyki ciała stałego, chemii, materiałoznawstwa, a nawet biologii molekularnej. Historia nanotechnologii sięga lat 50-ych XX wieku kiedy to znany fizyk - Richard Feynman, na zjeździe Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego (w 1959 r.), wygłosił wizjonerski referat pod tytułem: "There is plenty of room at the bottom" (tłum. "Tam na dole jest mnóstwo miejsca"), w którym stwierdził między innymi: "Z tego co widzę, zasady fizyki nie sprzeciwiają się możliwości zmieniania rzeczy atom po atomie" [1]. Można pokusić się o stwierdzenie, że w słowach tych zawarł on tezę, na której opiera się nanotechnologia. Wywołał nimi poruszenie wśród ówczesnych naukowców, którzy doszli do wniosku, że istnieje możliwość wprowadzania zmian w strukturze materii manipulując pojedynczymi atomami.

Zmniejszenie rozmiaru wybranego materiału do skali nanometrycznej stwarza możliwość licznych, potencjalnych zastosowań. Nanostruktury, do których na dzień dzisiejszy zaliczyć można: studnie, kropki i druty kwantowe, tworzywa sztuczne (o strukturze kontrolowanej na poziomie pojedynczych molekuł, co pozwala na uzyskiwanie niespotykanych właściwości mechanicznych), sztuczne włókna (o bardzo precyzyjnej budowie molekularnej), nanorurki węglowe, nanocząstki, cienkie warstwy i supersieci rozmaitych materiałów - wytwarzane są obecnie w laboratoriach naukowych całego świata, gdzie bada się również ich właściwości.

Do wytworzenia nanocząstek metali i tlenków metali stosuje się głównie techniki: (i) konsolidacji cząstek z fazy gazowej (ang. *gas evaporation method*), (ii) mielenia w młynkach kulowych (ang. *ball milling technique*), (iii) ablacji laserowej lub (iv) metody chemiczne. Metoda naparowywania z fazy gazowej zasługuje na szczególną uwagę, ponieważ pozwala uzyskiwać cząstki o założonym rozmiarze, a ponadto o jednorodnej strukturze, co prowadzi do polepszenia ich właściwości mechanicznych, magnetycznych czy katalitycznych. Istotny jest również fakt, że szybka kinetyka procesu wytwarzania nanocząstek w tej metodzie prowadzić może do powstania w nich nierównowagowych faz (w tym faz metastabilnych), które z powodzeniem mogą być stabilizowane w temperaturze pokojowej [2]. To sprawia, że właściwości fizyczne wytworzonych w laboratoriach nanocząstek, mogą być w wielu przypadkach zaskakujące i nie występują w odpowiadających im materiałach objętościowych.

Potencjalne zastosowania nowoczesnych nanomateriałów czy nanokompozytów obejmują różne dziedziny życia, dlatego kluczową sprawą jest korzystna kombinacja chemicznych, fizycznych i wytrzymałościowych właściwości faz, tworzących te materiały. W wielu ośrodkach naukowych na całym świecie prowadzone są bardzo intensywne badania nanocząstek różnych materiałów, w nadziei, że zrewolucjonizują one wiele dziedzin życia. O nanocząstkach myśli się jako o potencjalnych materiałach na nośniki danych z duża gestościa zapisu (1 Terabit / cal²), katalizatorach czy też - jako o materiałach zdolnych oczyszczać wody i gleby środowiska naturalnego [3]-[5]. Duże nadzieje wiąże się także zastosowaniem nanocząstek we współczesnej medycynie, W terapii Ζ np. przeciwnowotworowej, gdzie mogłyby mieć one zastosowanie jako: (i) bioczujniki do wykrywania określonego rodzaju biomolekuł, (ii) nośniki leków, (iii) bioznaczniki nowotworu w terapii fotodynamicznej, (iv) istotny element hypertermii, czy też jako (v) środki kontrastowe w tomografii komputerowej i obrazowaniu MRI [6]–[10]. Przy tych zastosowaniach najbardziej obiecujące wydają się być nanocząstki na bazie żelaza, z uwagi na to, że żelazo jest naturalnym składnikiem organizmów żywych. Metaliczne cząstki muszą być jednak trwałe, nietoksyczne i nie mogą ulegać wpływowi otaczającego je środowiska dlatego istotną rolę odgrywa także chemia ich powierzchni. Wiąże się z nią dobór odpowiedniego, nietoksycznego dla komórek organizmu, środka powierzchniowo czynnego, zabezpieczającego metaliczne rdzenie cząstek przed utlenianiem a jednocześnie umożliwiającego dołączanie pewnych molekuł funkcyjnych [8].

O ile w przypadku nanocząstek Fe istnieje bogata literatura odnośnie ich właściwości strukturalnych i magnetycznych (np.: [11]–[18]), o tyle wiedza na temat zjawisk i procesów dotyczących układów nanocząstek Fe-Cr jest nikła (autor niniejszej pracy doktorskiej znalazł zaledwie kilka prac [2, 19–22] o tej tematyce). Nanocząstki Fe-Cr mogą wzbudzać zainteresowanie zarówno z przyczyn poznawczych, jak też technologicznych. Materiały, z których się je otrzymuje - tj. stopy Fe-Cr - są bowiem bardzo interesującym obiektem

badawczym, charakteryzującym się bogactwem faz krystalicznych [23] i magnetycznych [24]. Stopy te odgrywają istotną rolę w przemyśle stali nierdzewnych (są ich składnikiem w ponad 95 %), które mają zastosowanie głównie jako materiały konstrukcyjne oraz w różnych gałęziach przemysłu (np. w rafineriach naftowych lub reaktorach jądrowych). Szerokie wykorzystanie tych stopów w wielu dziedzinach życia wynika z ich odporności na wysokie temperatury, dobre właściwości antykorozyjne oraz względnie niski koszt produkcji [25, 26]. Przebywanie pod wpływem wysokich temperatur powoduje jednak pogorszenie ich właściwości mechanicznych i sprawia, że stają się one kruche i łamliwe (tzw. '475 °C *embrittlement'*) [27]–[31]. Odpowiedzialne za to są głównie dwa efekty: (i) powstanie tetragonalnej fazy σ [28, 29, 31] oraz (ii) proces separacji fazy α -FeCr na fazę bogatą w żelazo (α_1 -FeCr) oraz fazę bogatą w chrom (α_2 -FeCr) [28]–[31]. Faza σ , choć została odkryta w stopach Fe-Cr około 80 lat temu [32], wciąż budzi duże zainteresowanie badaczy, a jej właściwości fizyczne i magnetyczne nie są jeszcze w pełni poznane.

Niniejsza praca doktorska może poszerzać wiedzę o nanocząstkach Fe-Cr, zawartą dotychczas w nielicznych pracach [2, 19–22]. Wymienione powyżej aspekty dotyczące materiałów Fe-Cr, a w szczególności – obecność międzymetalicznej fazy σ – stanowiły motywację do podjęcia badań układów nanocząstek Fe-Cr oraz do napisania tej pracy. Za główne jej cele przyjęto:

- (i) zbadanie możliwości powstawania metastabilnych faz w procesie wytwarzania nanowymiarowych cząstek Fe-Cr o różnej zawartości chromu (począwszy od cząstek czystego żelaza, aż po materiały zawierające ~83 at.% Cr) metodą naparowywania gazowego,
- (*ii*) określenie warunków stabilności i właściwości magnetycznych fazy σ -FeCr,
- (iii) określenie wpływu jonów Cr na strukturę oraz właściwości magnetyczne cząstek Fe-Cr (zbadanie zjawisk powierzchniowych / międzyfazowych i dynamiki procesów przemagnesowania cząstek, określenie natury oddziaływań magnetycznych w badanych układach cząstek oraz wpływu ośrodka, w którym się one znajdują, na ich właściwości magnetyczne).

Jako materiałów porównawczych dla badanych w pracy układów nanocząstek Fe-Cr, użyto materiałów objętościowych Fe-Cr, będących materiałami wyjściowymi dla wytworzonych nanocząstek.

Realizacji powyższego planu badawczego służyło wykorzystanie komplementarnych metod doświadczalnych, takich jak: dyfrakcja rentgenowska, transmisyjna mikroskopia

elektronowa, konwencjonalne statyczne i dynamiczne pomiary magnetyczne oraz spektroskopia mössbauerowska.

Badane w pracy materiały – nanocząstki Fe-Cr oraz materiały objętościowe Fe-Cr – zostały wytworzone przez doktora Eduarda Shafranovsky'ego w "Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences" w Moskwie; a materiał kompozytowy - w postaci nanocząstek Fe znajdujących się w porowatej matrycy nieorganicznej SiO₂ - w zespole doktor Anny Roig w "Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)" w Hiszpanii.

Rozdział 2

Wybrane zagadnienia dotyczące układów drobnych cząstek

2.1 Konsekwencje zmniejszania rozmiaru materiału do skali nanometrycznej

Właściwości magnetyczne cząstek o rozmiarach nanometrów różnią się od właściwości odpowiadających im materiałów objętościowych [np. 33-35]. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy jest fakt, że w przeciwieństwie do materiałów objętościowych (charakteryzujących się zazwyczaj strukturą wielodomenowa), nanoczastki sa jednodomenowe. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru cząstek, w pewnym momencie ich energia magnetyczna staje się porównywalna z energią termiczną. Wskutek tego pojawiają się fluktuacje termiczne momentów magnetycznych cząstek, które silnie wpływają na ich właściwości magnetyczne. Cechą charakterystyczną nanocząstek jest również to, że duży procent ich całkowitej liczby atomów ulokowany jest na powierzchniach (lub w obszarach międzyfazowych), gdzie lokalne otoczenie tych atomów (liczba koordynacyjna i symetria) różni się znacznie od otoczenia atomów wewnętrznych. Zatem, w przypadku drobnych cząstek, oprócz efektów rozmiarowych, znaczenia nabierają także efekty powierzchniowe zwłaszcza, że zmniejszaniu wielkości cząstek, towarzyszy wzrost stosunku powierzchni do objętości. W szczególności, złamanie symetrii na granicy cząstek może dawać dodatkowe przyczynki do całkowitej anizotropii magnetycznej układu nanocząstek (w postaci anizotropii powierzchniowej oraz wkładu powierzchniowego do anizotropii magnetoelastycznej). Efekty rozmiarowe i powierzchniowe cząstek prowadzić mogą do pewnych osobliwych zjawisk fizycznych. Z pierwszymi, wiąże się zjawisko superparamagnetyzmu (opisane szczegółowo w podrozdziale 2.4), a z drugimi – możliwe efekty zamrażania typu szkła spinowego w warstwie powierzchniowej cząstek. Na właściwości magnetyczne układu nanocząstek mają ponadto duży wpływ oddziaływania magnetyczne pomiędzy cząstkami. Są to przede wszystkim dalekozasięgowe oddziaływania dipolowe. Odgrywają one główną rolę

w układach cząstek niemających ze sobą bezpośredniego kontaktu, stanowiąc źródło frustracji magnetycznej oraz niekolinearnych struktur spinowych, mogą prowadzić do efektów zamrażania typu szkła spinowego / klasterowego w niskich temperaturach (zobacz podrozdziały 2.5.1 i 12.1). Natomiast, w próbkach skonsolidowanych, w których cząstki stykają się ze sobą, główną rolę odgrywać mogą sprzężenia o charakterze wymiennym prowadzące do redukcji anizotropii efektywnej i miękkich właściwości magnetycznych.

2.2 Cząstki jednodomenowe

Przy zmniejszaniu rozmiaru materiału ferromagnetycznego, istnieje pewna objętość krytyczna, poniżej której powstanie struktury domenowej (w następstwie minimalizacji całkowitej energii magnetycznej) nie jest korzystne. Ma to miejsce wtedy, gdy zysk energetyczny wynikający z podziału na domeny, jest równy zużyciu energii na wytworzenie ścianek domenowych. Materiał taki staje się wówczas jednorodnie namagnesowany, a jego właściwości magnetyczne opisywać można w układzie jednodomenowym, zamiast w układzie pojedynczych atomów w obrębie jednej domeny magnetycznej. W przypadku sferycznych cząstek, krytyczny rozmiar dla zachowania jednodomenowego materiałów ferromagnetycznych jest szacowany na 10 – 800 nm, na przykład dla Fe wynosi on 15 nm [36 i Ref. tam zawarte].

Jednodomenową cząstkę ferromagnetyczną (o objętości V oraz magnetyzacji nasycenia M_S) można przedstawić modelowo, jako charakteryzującą się wypadkowym momentem magnetycznym $|\mu| = M_S V$. Moment ten pochodzi od momentów magnetycznych zawartych w niej atomów, sprzężonych ferromagnetycznym oddziaływaniem wymiany [33] (siła tego oddziaływania jest równoważna polu wymiany o natężeniu ~ 10⁷ Oe [37 str. 480]). W nieobecności pola magnetycznego, moment ten jest skierowany wzdłuż osi łatwej, wyznaczonej przez całkowitą anizotropię magnetyczną cząstki [34].

Przejściu od stanu wielodomenowego do jednodomenowego towarzyszy znaczny wzrost pola koercji H_c . Związane jest to ze zmianą mechanizmu przemagnesowania, które dla cząstek wielodomenowych odbywa się głównie przez ruch ścian domenowych, podczas gdy dla cząstek jednodomenowych - poprzez procesy rotacyjne [33, 35].

2.3 Anizotropia magnetyczna małych cząstek

Anizotropia magnetyczna jest jednym z czynników determinujących właściwości materiałów magnetycznych, a w szczególności kształt krzywych magnesowania M(H).

W przypadku materiałów objętościowych, składa się na nią kilka rodzajów anizotropii, a mianowicie [35]: (1) anizotropia magnetokrystaliczna, (2) anizotropia kształtu, (3) anizotropia magnetoelastyczna, (4) anizotropia indukowana (np. przez wygrzewanie materiału w polu magnetycznym lub pod wpływem naprężeń) oraz, ewentualnie, (5) anizotropia wymiany. Przy zmniejszeniu rozmiaru materiałów dodatkowo ważną rolę zaczyna odgrywać (6) anizotropia powierzchniowa [35]. Spośród wszystkich wymienionych tu anizotropii, jedynie anizotropia magnetokrystaliczna i magnetoelastyczna są cechami materiałowymi. Anizotropia magnetokrystaliczna wraz z anizotropią kształtu stanowią zazwyczaj główne źródło anizotropii objętościowego materiału magnetycznego [34]. W przypadku małych cząstek równie ważne mogą stać się także inne rodzaje anizotropii. A zatem, efektywna anizotropia magnetyczna cząstek może znacznie różnić się od anizotropii ich form objętościowych [35].

Głównymi przyczynkami do anizotropii magnetycznej drobnych cząstek są:

(1) anizotropia magnetokrystaliczna:

podstawowym jej źródłem jest sprzężenie spin-orbita oraz asymetria w przekrywaniu się rozkładów elektronów sąsiednich jonów w krysztale (anizotropowy rozkład gęstości elektronowej). Energia anizotropii magnetokrystalicznej osiąga minimum, gdy kryształ magnesuje się w określonych kierunkach krystalograficznych, czyli wzdłuż osi łatwych [37]. Może być ona wyrażona jako funkcja kosinusów kierunkowych α_1 , α_2 , α_3 pomiędzy wektorem magnetyzacji a osiami głównymi kryształu, tzn.:

$$E = E(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2)$$
 (2.3.1)

W przypadku kryształu o symetrii kubicznej istnieją trzy uprzywilejowane kierunki krystalograficzne, a energię anizotropii magnetokrystalicznej można przedstawić jako [35]:

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots$$
(2.3.2)

gdzie $K_0, K_1, K_2,...$ to stałe anizotropii mające wymiar energii na jednostkę objętości (erg/cm³). Pierwszy wyraz K_0 z uwagi na to, że nie zależy od kąta jest zazwyczaj pomijany, podobnie jak człony powyżej drugiego rzędu (niekiedy nawet K_2), których wkład jest na tyle mały, że można je zaniedbać [35]. Jeśli mamy do czynienia tylko z jedną osią łatwego magnesowania (np. oś z heksagonalnej struktury gęstego upakowania Co), energia anizotropii magnetokrystalicznej zależy tylko od jednego kąta θ pomiędzy wektorem magnetyzacji a osią z (tzw. anizotropia jednoosiowa) i może być przedstawiona jako [35]:

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots$$
(2.3.3)

lub, w uproszczonej formie, jako: $E = K_1 \sin^2 \theta$.

(2) anizotropia kształtu:

jej źródłem jest energia magnetostatyczna związana z polem odmagnesowania próbki. W przypadku cząstki eliptycznej, dla której anizotropia kształtu dominuje (oś łatwa magnetyzacji leży wzdłuż dłuższej osi elipsoidy), energia magnetostatyczna (na jednostkę objętości materiału) wyraża się następująco [34]:

$$E = \frac{1}{2}M_{s}^{2}N_{d} = \frac{1}{2}M_{s}^{2}\left(N_{x}\alpha_{x}^{2} + N_{y}\alpha_{y}^{2} + N_{z}\alpha_{z}^{2}\right)$$
(2.3.4)

gdzie: M_S – magnetyzacja cząstki, a N_x, N_y, N_z - współczynniki odmagnesowania odnoszące się do trzech zasadniczych osi *x*, *y*, *z*.

(3) anizotropia powierzchniowa:

z istnieniem powierzchni materiału wiąże się nieciągłość oddziaływań magnetycznych oraz energie - magnetostatyczna i powierzchniowa. W przypadku symetrii kubicznej, energia powierzchniowa (na jednostkę powierzchni) może być przedstawiona w uproszczonej formie jako [34]:

$$E = K_s \cos^2 \psi \tag{2.3.5}$$

gdzie ψ jest kątem pomiędzy kierunkiem magnetyzacji i prostopadłą do powierzchni, natomiast K_s jest stałą anizotropii powierzchniowej. W opisie Néela energia powierzchniowa cząstki, przedstawionej schematycznie w postaci elipsoidy obrotowej (w układzie współrzędnych *x*, *y*, *z*), wynosi [34]:

$$E = K_s F(e) S \sin^2 \psi \tag{2.3.6}$$

gdzie:

$$F(e) = \frac{1}{2} \frac{(4-3/e^2) \arcsin e + (3/e^2 - 2)e\sqrt{1-e^2}}{\arcsin e + e\sqrt{1-e^2}}$$
(2.3.7)

W powyższych wzorach *S* jest powierzchnią cząstki, natomiast *e* – eliptycznością $(e = 1 - b^2 / a^2; 2a \text{ oraz } 2b \text{ są długościami odpowiednio dłuższej i krótszej osi elipsoidy).$ Dla małych wartości *e*, funkcja *F(e)* redukuje się do postaci [34]: $F(e) \cong \frac{4}{15}e^2 + \frac{32}{315}e^4$.

Model Néela pozwala na opis efektów anizotropii powierzchniowej jedynie w pierwszym przybliżeniu. Ścisłe obliczenia wymagają natomiast uwzględnienia dodatkowego członu

w anizotropii powierzchniowej, który, chociaż ma taką samą postać jak wyraz Néela, w przeciwieństwie do niego nie znika, gdy cząstka jest idealnie sferyczna [34].

(4) anizotropia magnetoelastyczna

Anizotropia naprężeń wynika z odkształceń sieci krystalicznej materiału (powodujących efekty magnetostrykcji), a także naprężeń wewnętrznych. Dla cząstki sferycznej o izotropowym namagnesowaniu, energię magnetoelastyczną w obecności naprężenia σ można wyrazić następującym wzorem [35]:

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_s \ \sigma \cos^2 \alpha \tag{2.3.8}$$

gdzie α jest kątem pomiędzy wektorem magnetyzacji M_S a osią naprężenia σ , a λ_s - stałą magnetostrykcji nasycenia. Przypadek $\lambda_s \sigma > 0$ (dla dodatniej wartości magnetostrykcji i naprężeń rozciągających lub ujemnej wartości magnetostrykcji i naprężeń ściskajacych) odpowiada anizotropii typu "łatwa oś" (energia E_{σ} osiąga wartość minimalną, gdy wektor magnetyzacji leży wzdłuż osi naprężenia ($\alpha = 0$)), natomiast $\lambda_s \sigma < 0$ – anizotropii typu "łatwa płaszczyzna" [35].

(5) anizotropia wymiany:

ten rodzaj anizotropii odkryty został w 1956 roku przez Meiklejohna i Beana [38] dla małych cząstek Co pokrytych na powierzchni warstwą tlenku CoO. Jej przejawem jest asymetria (względem początku układu współrzędnych) pętli histerezy, zmierzonej po schłodzeniu cząstek w polu magnetycznym. Źródłem anizotropii wymiany cząstek jest konkurencja oddziaływań wymiennych ich ferromagnetycznych rdzeni oraz antyferromagnetycznych powłok tlenkowych.

2.4 Superparamagnetyzm

2.4.1 Cząstki superparamagnetyczne

Dla cząstki jednodomenowej kierunek osi łatwej jest określony przez jej anizotropię efektywną, gdzie główną rolę odgrywa anizotropia magnetokrystaliczna i anizotropia kształtu (w przypadku cząstki o kształcie innym, niż sferyczny). Dla cząstki z anizotropią jednoosiową, iloczyn *KV* występujący w wyrażeniu na jej energię anizotropii $E_a(\theta) = KV \sin^2 \theta$ (gdzie: Θ jest kątem pomiędzy osią łatwą a wektorem magnetyzacji M_S

cząstki, V – objętością cząstki a K – stałą anizotropii magnetycznej) określa barierę energetyczną E_B separującą dwa równoważne minima energetyczne, które w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym występują dla $\Theta = 0$ oraz $\Theta = \pi$ [34]–[36]. Widać zatem, że wysokość tej bariery jest proporcjonalna do objętości cząstki i maleje gdy jej rozmiar się zmniejsza.

Dla dostatecznie małego rozmiaru cząstki, energia anizotropii może stać się porównywalna (lub mniejsza) z energią termiczną, nawet w niskich temperaturach. Energia cieplna powoduje wtedy pokonanie bariery energetycznej i prowadzi do spontanicznych fluktuacji wektora magnetyzacji cząstki od jednego kierunku łatwego do drugiego [35]. O takiej cząstce mówimy, że jest ona superparamagnetyczna - momenty magnetyczne, obecnych w niej atomów, pozostają nadal sprzężone poprzez oddziaływania wymienne, a swobodnym fluktuacjom ulega wektor wypadkowej magnetyzacji M_s cząstki. Zachowanie takie jest analogiczne do zachowania paramagnetycznego atomu z tą jednak różnicą, że cząstka superparamagnetyczna posiada znacznie większy moment magnetyczny niż pojedynczy atom (np. cząstka Fe o średnicy 10 nm zawiera ~5 × 10⁴ atomów [33 str. 353]).

Z przejściem od stanu zablokowanego momentu magnetycznego do stanu superparamagnetycznego wiąże się pojęcie czasu relaksacji τ , tj. czasu wymaganego na obrót wektora M_S cząstki pomiędzy dwoma stanami o minimalnej energii. Pojęcie to zostało wprowadzone po raz pierwszy przez Néela dla cząstki posiadającej anizotropię jednoosiową, dla której zmiana kierunku magnetyzacji zachodzi poprzez koherentną rotację spinów atomowych. Czas relaksacji wyraża prawo Arrheniusa [33]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \tag{2.4.9}$$

gdzie: τ_0 – czynnik stały rzędu 10⁻⁹ s, k_B – stała Boltzmanna.

Czas relaksacji τ silnie zależy od objętości cząstki i rośnie wraz z jej wzrostem, np.: czasy relaksacji cząstek magnetytu o średnicach 10 nm i 20 nm (dla których $K = 1.1 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ w 300 K) wynoszą odpowiednio: $\tau_l = 4 \times 10^{-9}$ s oraz $\tau_2 = 7 \times 10^{-5}$ s [39].

Z daną techniką eksperymentalną wiąże się określony, charakterystyczny czas pomiaru τ_m . Można go uznać za graniczny czas relaksacji cząstek - taki, że dla czasów τ dłuższych od niego, momenty magnetyczne cząstek są stabilne. W pomiarach magnetyzacji metodą stałoprądową zwykle przyjmuje się $\tau_m \approx 10^2$ s [34], co według zależności (2.4.9) odpowiada barierze energetycznej $KV = 25 k_B T$. Dla cząstek o danej objętości można zatem określić tzw. temperaturę blokowania T_B , czyli temperaturę przejścia od stanu stabilnego (z zablokowanymi momentami magnetycznymi dla $T < T_B$) do stanu superparamagnetycznego (fluktuacje momentu magnetycznego w skali czasowej eksperymentu dla $T > T_B$). Podobnie, dla danej temperatury można określić objętość krytyczną cząstki V_{kryt} , przy której zmienia ona swój stan - ze stabilnego ($\tau >> \tau_m$) na niestabilny ($\tau << \tau_m$). Superparamagnetyczne zachowanie obserwowane jest dla objętości cząstki $V < V_{kryt}$. Przy pomiarach z $\tau_m \approx 10^2$ s, temperatura blokowania T_B oraz objętość krytyczna V_{kryt} wynoszą odpowiednio [35]:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \qquad \text{oraz} \qquad V_{kryt} = \frac{25k_BT}{K} \qquad (2.4.10)$$

Oczywiście, temperatura blokowania wyznaczona z pomiarów mössbauerowskich czy też z pomiarów podatności zmiennoprądowej – jest wyższa, ze względu na znacznie krótszy czas pomiaru τ_m w tych metodach doświadczalnych. Przyjmując dla pierwszej z nich $\tau_m \approx 10^{-7}$ s, a dla drugiej - $\tau_m \approx 10^{-3}$ s, temperatura blokowania cząstek superparamagnetycznych [33]:

$$T_{B} = \frac{KV}{k_{B} \ln(\tau_{m} / \tau_{0})}$$
(2.4.11)

wynosi odpowiednio: $T_B = \frac{KV}{5k_B}$ oraz $T_B = \frac{KV}{14k_B}$.

W zerowym polu magnetycznym wektor magnetyzacji M_S cząstki jednodomenowej fluktuuje wzdłuż osi łatwej cząstki określonej przez jej anizotropię. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego pod pewnym kątem α do osi łatwej (patrz rysunek 1), powoduje rotację wektora magnetyzacji na kierunek tego pola [35]. W tym przypadku całkowitą energię cząstki (będącą sumą energii anizotropii oraz energii potencjalnej w polu magnetycznym) określa wyrażenie [35]:

$$E(\theta, \alpha) = KV \sin^2 \theta - HM_s \cos(\alpha - \theta)$$
(2.4.12)

a składową magnetyzacji w kierunku pola H:

$$M = M_s \cos(\alpha - \theta) \tag{2.4.13}$$

Pole magnetyczne modyfikuje barierę energetyczną, którą należy pokonać w procesie przemagnesowania cząstek superparamagnetycznych. W zależności od wzajemnych relacji kątowych wektora magnetyzacji, osi łatwej cząstki oraz wektora natężenia pola magnetycznego, wysokość bariery energetycznej może ulec zwiększeniu lub zmniejszeniu [35].

Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego do układu jednakowych pod względem rozmiaru cząstek superparamagnetycznych, działaniu zmierzającemu do



Rys. 1. Jednodomenowa cząstka eliptyczna.

równoległego ustawienia momentów cząstek, będzie towarzyszyć zaburzające porządek działanie energii termicznej (podobnie jak w przypadku paramagnetyka) [35]. Jeśli rozważymy układ nieoddziałujących ze sobą jednorodnych cząstek, to można w ich przypadku zastosować klasyczną teorię paramagnetyzmu, z tą jedynie różnicą, że teraz momenty magnetyczne poszczególnych atomów, zastąpione są całkowitym momentem magnetycznym jednodomenowych cząstek. Magnetyzację takiego układu cząstek opisuje funkcja Langevina w postaci [35]:

$$M(T,H) = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = N\mu \left[coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right]$$
(2.4.14)

gdzie: N – liczba cząstek w jednostce objętości, μ - moment magnetyczny pojedynczej cząstki.

Rzeczywiste układy cząstek nigdy nie są w pełni izotropowe i charakteryzują się pewnym rozkładem rozmiarów, który najczęściej opisywany jest funkcją rozkładu logarytmiczno – normalnego w następującej postaci [36 i Ref. tam zawarte]:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}wD} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2w^2}\right]$$
(2.4.15)

gdzie: D_0 – najbardziej prawdopodobna średnica cząstki, w - odchylenie standardowe $\langle \ln(D) \rangle$.

Magnetyzacja takiego układu cząstek jest sumą przyczynków typu $L(\mu H/k_BT)$ z funkcją rozkładu wielkości cząstek f(D) w roli czynnika wagowego [33]:

$$M(T,H) = N\mu \int_{0}^{\infty} L\left(\frac{\mu H}{k_{B}T}\right) f(D) dD \qquad (2.4.16)$$

Cząstki superparamagnetyczne w polu magnetycznym wykazują magnetyzację nasycenia, ale brak histerezy magnetycznej [35]. Z uwagi na to, że moment magnetyczny pojedynczej cząstki $|\mu| = V M_S$ jest duży, iloraz $k_B T/\mu H$ przyjmuje małe wartości dla pól i temperatur stosowanych w eksperymencie, co pozwala obserwować pełną krzywą magnesowania, aż do jej nasycenia. Zerowa koercja H_C i remanencja M_r cząstek w stanie superparamagnetycznym jest następstwem wielokrotnych fluktuacji ich momentów magnetycznych w skali czasowej pomiaru, które uniemożliwiają istnienie stabilnej magnetyzacji. Natomiast w krzywych magnesowania cząstek będących w stanie stabilnym ($\tau >> \tau_m$), posiadających "zablokowany" moment magnetyczny w $T < T_B$, pojawia się histereza magnetyczna [33].

Rozważania dotyczące pętli histerezy zbioru nieoddziałujących, jednodomenowych cząstek o anizotropii jednoosiowej oraz o przypadkowo zorientowanych momentach magnetycznych, podjęte zostały ponad 50 lat temu przez Stonera i Wohlfartha. Opracowali oni model teoretyczny, w oparciu o który policzyli pętlę histerezy dla takiego układu czastek w T = 0 K [40]. Model ten opiera się na założeniu stabilnego momentu magnetycznego czastki w zerowym polu magnetycznym (zaniedbywalny wpływ efektów fluktuacji termicznych), zablokowanego w jednym z dwóch kierunków osi łatwej, oddzielonych przez barierę energetyczną KV. Przyjmuje się w nim również, że zmiana magnetyzacji pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego wynika ze zmiany składowej wektora magnetyzacji M na kierunek tego pola, podczas gdy jego długość pozostaje stała. Policzona w modelu Stonera – Wohlfartha petle histerezy cząstek superparamagnetycznych charakteryzują wartości dwóch parametrów: zredukowanej remanencji zdefiniowanej jako stosunek remanencji do magnetyzacji nasycenia układu cząstek $m_r = 0.5$ oraz pola koercji $H_C = 0.479 H_a$ (gdzie: H_a – pole anizotropii). W realnych układach cząstek obserwuje się często odstępstwa od tych modelowych wartości, które wynikają głównie z oddziaływań pomiędzy czastkami.

2.4.2 Obserwacje zjawiska superparamagnetyzmu w eksperymencie

<u>Krzywe magnesowania:</u> Zmierzone dla cząstek superparamagnetycznych krzywe magnesowania (typu Langevina) w $T > T_B$ wykazują superpozycję (tj. nakładają się na siebie), jeśli przedstawi się je we współrzędnych zredukowanych *H*/*T* [35].

Temperaturowe zależności namagnesowania ZFC-FC: W realnym materiale istnieje zawsze pewien rozkład rozmiarów cząstek f(V), związany z nim rozkład barier energetycznych $f(E_B)$, a w konsekwencji – rozkład temperatur blokowania T_B [34]. Cennych informacji odnośnie $f(E_B)$ dostarczyć mogą pomiary temperaturowej zależności magnetyzacji zmierzonej w reżimie ZFC-FC, tj. po schłodzeniu próbki w zerowym polu magnetycznym (krzywa ZFC) oraz po schłodzeniu próbki w polu (krzywa FC) (procedura pomiaru obu tych krzywych przedstawiona zostanie w podrozdziale 5.7).

Na rysunku 2 pokazano temperaturowe zależności M_{ZFC} oraz M_{FC} typowe dla układu superparamagnetycznych cząstek z rozkładem ich rozmiarów [34]. Krzywa magnetyzacji ZFC wykazuje maksimum, którego położenie można przypisać średniej temperaturze blokowania $\langle T_B \rangle$ cząstek. W zależnościach $M_{ZFC}(T)$ - $M_{FC}(T)$ widoczna jest także druga charakterystyczna temperatura - maksymalna temperatura blokowania T_B^{max} - poniżej której układ cząstek wykazuje nieodwracalne zachowanie magnetyczne. Jest ona temperaturą blokowania największych cząstek w układzie. Powyżej T_B^{max} cząstki osiągają stan równowagi termodynamicznej z polem magnetycznym (wykazują zachowanie superparamagnetyczne) czego przejawem jest superpozycja krzywych ZFC i FC oraz spadek wartości magnetyzacji w miarę wzrostu temperatury.



Rys. 2. Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC uzyskane dla układu superparamagnetycznych cząstek γ-Fe₂O₃ [34 str. 345].

<u>Spektroskopia mössbauerowska:</u> W zerowym zewnętrznym polu magnetycznym, widma mössbauerowskie materiałów magnetycznych wykazują rozszczepienie nadsubtelne w konsekwencji działania pól wewnętrznych (dokładny opis metody mössbauerowskiej zawarto w podrozdziale 5.5 niniejszej pracy). Cechy widma mössbauerowskiego dla nanocząstek w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym są następujące [34]:

- 1) widmo cząstek, których czas relaksacji superparamagnetycznej $\tau \ll \tau_m (\tau_m \text{czas} \text{charakterystyczny dla tej techniki pomiarowej ~10⁻⁸ 10⁻⁹ s) wykazuje rozszczepienie nadsubtelne i jest podobne do widma odpowiedniego materiału objętościowego;$
- 2) widmo cząstek dla których $\tau \gg \tau_m$ ma charakter paramagnetyczny (singlet lub dublet kwadrupolowy);
- 3) dla $\tau \approx \tau_m$, widmo ma złożoną postać z poszerzonymi liniami i superpozycją wkładów: magnetycznego (rozszczepionego nadsubtelnie) i paramagnetycznego [34].

Pomiary ewolucji termicznej widma mössbauerowskiego pozwalają określić temperaturę blokowania T_B cząstek superparamagnetycznych, którą definiuje się jako temperaturę, przy której każda z tych dwóch składowych widma stanowi 50 % całkowitego obszaru spektralnego [41].

Zmiennoprądowa podatność magnetyczna: Z punktu widzenia badania właściwości dynamicznych układu drobnych cząstek, pomiary podatności zmiennoprądowej dla różnych częstotliwości f (zazwyczaj z zakresu $10 - 10^4$ Hz), prowadzących do szerokiego zakresu skali czasowej pomiaru ($\tau_m \sim 1/f$), są najcenniejszym źródłem informacji [34]. Dla cząstek superparamagnetycznych charakterystyczną cechą temperaturowych zależności podatności zmiennoprądowej $\chi(T)$ jest pojawienie się maksimum w temperaturze T_{max} . Nieco powyżej tej temperatury, jak również dla $T \leq T_{max}$, podatność wykazuje zależność od częstotliwości f(wskazując na stan zablokowanego momentu magnetycznego cząstek), natomiast w zakresie wysokich temperatur - jest od niej niezależna (świadcząc o stanie równowagi termodynamicznej z polem magnetycznym). Zwiększaniu częstotliwości pomiaru ftowarzyszy przesuwanie się maksimum w zależności podatności [34]. Dodatkowych informacji na temat dynamiki układu cząstek może dostarczyć analiza składowej rzeczywistej i urojonej podatności, a także pomiary w zewnętrznym, stałym polu magnetycznym.

2.5 Oddziaływania pomiędzy nanocząstkami

Opisane wcześniej zjawisko superparamagnetyzmu dotyczy izolowanych cząstek magnetycznych, które w praktyce mogą być otrzymywane w układach silnie rozcieńczonych takich jak np. cząstki znajdujące się w matrycach ceramicznych lub w cieczach magnetycznych. Jednakże w przypadku, gdy zawartość cząstek w materiale ulega zwiększeniu na tyle, że znajdują się one blisko siebie, istotne stają się ich wzajemne oddziaływania magnetyczne - dipolowe oraz wymienne: (i) bezpośrednie (dla stykających się cząstek), (ii) typu RKKY (za pośrednictwem matrycy metalicznej) lub (iii) nadwymiany (gdy matryca jest izolatorem)) [34].

2.5.1 Oddziaływania dipolowe

Oddziaływania dipolowe są oddziaływaniami dalekozasięgowymi i występują w większości układów nanocząstek. Odgrywają one główną rolę w układach cząstek, które nie mają bezpośredniego kontaktu, np. w ferrofluidach – cieczach niemagnetycznych, zawierających cząstki magnetyczne pokryte powierzchniowo organiczną warstwą niemagnetyczną, zapobiegającą ich aglomeracji. Tematyka oddziaływań dipolowych cząstek na przykładzie ferrofluidów poruszana była w licznych pracach naukowych [41–52]. Prace te przedstawiają zarówno bogaty materiał doświadczalny (w związku ze stosunkowo łatwą kontrolą koncentracji cząstek w cieczy i, co się z tym wiąże – siły ich sprzężenia magnetycznego) [42–49, 51, 52], jak również zawierają rozważania teoretyczne mające na celu wytłumaczenie otrzymywanych wyników eksperymentalnych [41, 49, 50].

Efekty oddziaływania dipolowego stanowią problem wielu ciał, który nie sposób rozwiązać analitycznie z uwagi na losowe rozmieszczenie i zorientowanie cząstek, rozkład ich rozmiarów oraz udział fluktuacji termicznych ich momentów magnetycznych. Opis tych oddziaływań jest nietrywialny nawet przy modelowym założeniu cząstek z "superspinem", ponieważ dla dowolnie wybranych dwóch nieidentycznych cząstek, kąt pomiędzy ich momentem magnetycznym fluktuuje w czasie. Wszystkie te czynniki sprawiają, że analiza wpływu oddziaływań dipolowych na zachowanie magnetyczne układu cząstek staje się bardzo skomplikowanym zagadnieniem, które rozważane jest jedynie przy wykorzystaniu metod komputerowych, takich jak np. symulacje Monte Carlo czy modelowanie mikromagnetyczne.

Przykłady z literatury świadczą o tym, że przypadkowość i konkurencja dalekozasięgowych oddziaływań dipolowych mogą silnie wpływać na dynamikę układu

16

cząstek. Mogą one modyfikować barierę energetyczną, z którą związany jest czas relaksacji cząstek, jak również prowadzić do powstania w niskich temperaturach kolektywnego stanu układu z oznakami zachowania magnetycznego typu szkła spinowego [44–48, 52–55]. Oddziaływania dipolowe w układzie nieuporządkowanym, w którym zarówno położenia cząstek jak i orientacja ich momentów magnetycznych są przypadkowe, prowadzą do sprzężeń zarówno o charakterze ferromagnetycznym jak i antyferromagnetycznym. Stanowi to źródło frustracji magnetycznej oraz niekolinearnych struktur spinowych i prowadzi do efektów zamrażania typu szkła spinowego / klasterowego w niskich temperaturach [43, 45, 55].

Badania wpływu oddziaływań dipolowych na temperaturę blokowania drobnych cząstek ujawniły dwa przeciwne trendy, mianowicie - spadek [49] oraz wzrost [42, 44, 50] wartości T_B wraz ze wzrostem siły tych oddziaływań (tj. rosnącą koncentracją cząstek w próbce oraz zmniejszeniem ich wzajemnej odległości). Próbę wytłumaczenia tej sprzeczności podjął Mørup [41], który zasugerował, że może ona wynikać z istnienia dwóch różnych reżimów magnetycznych, odpowiednio dla słabych oraz silnych oddziaływań cząstek. Dla oddziaływań słabych, temperatura blokowania sygnalizować może przejście cząstek od wysokotemperaturowego stanu superparamagnetycznego do stanu zablokowanego w niskich temperaturach i jej wartość maleje, gdy siła oddziaływania cząstek rośnie [49]. Z kolei dla oddziaływań silnych obserwuje się wzrost wartości T_B wraz z rosnącą siłą oddziaływania [42, 44, 50]. Takie zachowanie ma związek z procesem zamrażania cząstek w konfiguracji określonej ich wzajemnym oddziaływaniem i wskazuje na przejście do niskotemperaturowego stanu kolektywnego (z wyłaczonym udziałem największych, zablokowanych w całej skali czasowej cząstek). Stan kolektywny wykazuje cechy zachowania szkła spinowego, takie jak np. początkowa nieodwracalność krzywych magnetyzacji ZFC-FC [44, 45, 53], efekty starzenia w procesie relaksacji magnetyzacji M_{ZFC} w niskich temperaturach (ang. *aging effects*; tzn. relaksacja M_{ZFC} zależy od czasu spędzonego w stałej temperaturze przed przyłożeniem pola magnetycznego) [45-47, 53, 55], czy też proces krytycznego spowolnienia dynamiki układu (ang. critical slowing down process) [45, 46].

2.5.2 Oddziaływania wymienne

W układzie bardzo małych, przypadkowo zorientowanych cząstek będących ze sobą w bardzo bliskim kontakcie (np. materiały spiekane lub prasowane) lub znajdujących się w matrycy magnetycznej (materiały nanokrystaliczne otrzymywane na drodze krystalizacji taśm amorficznych, typu FINEMET lub NANOPERM), oddziaływania dipolowe pomiędzy cząstkami mogą być zdominowane przez krótkozasięgowe oddziaływania wymienne. Właściwości magnetyczne takiego układu cząstek mogą być wówczas opisane w modelu anizotropii przypadkowej (ang. *random anisotropy model - RAM*). Model RAM, sformułowany pierwotnie przez Albena *et al.* [56] dla ferromagnetyków amorficznych, został następnie zaadoptowany przez Herzera [57] do uproszczonego opisu materiałów nanokrystalicznych, jak również - w nieco mniej uproszczonej formie - przez Löfflera [58] do opisu właściwości magnetycznych nanocząstek metalicznych po procesie ich konsolidacji.

W modelu RAM lokalna anizotropia cząstek (o jednakowej średnicy *D*) sprzężonych ferromagnetycznie w objętości określonej przez zasięg oddziaływania wymiany L_{mag} (zwany także długością korelacji magnetycznej) jest znacznie zredukowana w wyniku jej uśrednienia. W przypadku, gdy rozmiar cząstek jest znacznie mniejszy niż długość korelacji ($D < L_{mag}$), oddziaływanie wymiany wymusza wzajemnie równoległe ustawienie momentów magnetycznych w sąsiednich cząstkach. Oddziaływanie to prowadzi do powstania efektywnej anizotropii, której wielkość jest zredukowana w wyniku uśrednienia anizotropii wielu magnetycznie skorelowanych cząstek. Oś łatwą powstałego klasteru magnetycznego określają fluktuacje statystyczne. Przykładowo dla cząstek Co, Fe i Ni ich krytyczny zasięg korelacji magnetycznej wynosi odpowiednio: $L_{kryt}^{Co} \sim 20$ nm, $L_{kryt}^{Fe} \sim 35$ nm oraz $L_{kryt}^{Ni} > 100$ nm [58].

Sprzężenia wymienne w układzie cząstek, prowadzące do powstania korelacji ferromagnetycznych oraz redukcji anizotropii efektywnej, powodują zmniejszenie pola koercji H_C . Efekt ten obserwowany był na przykład dla jednofazowych cząstek Fe $(D \sim 11 \text{ nm})$ (wytworzonych techniką niskoenergetycznego mielenia mikrokrystalicznego żelaza w młynku kulowym, w warunkach wysokiej próżni), w których chemia i struktura ich powierzchni (obszarów o grubości ~0.8 nm) były bliskie ich krystalicznym rdzeniom [59]. Cząstki te w temperaturze pokojowej wykazywały bardzo małą koercję (~20 Oe), mniejszą od H_C ich mikrokrystalicznego prekursora (~35 Oe) oraz o rząd wielkości mniejszą od H_C typowego dla aglomeratów cząstek Fe (10 – 15 nm), po procesie utlenienia ich powierzchni [15, 18, 60]. W przypadku jednofazowych cząstek Fe, ich miękkie właściwości magnetyczne można z powodzeniem opisać w modelu RAM uwzględniającym pewną redukcję sprzężenia pomiędzy cząstkami, wynikającą z obecności warstw powierzchniowych, wykazujących niewielki spinowy nieporządek topologiczny [59]. Zaobserwowano, że silne oddziaływania wymienne cząstek są przenoszone za pośrednictwem tych cienkich obszarów granicznych (~2 - 3 warstw atomowych). Obszary te nie zaburzają jednak korelacji ferromagnetycznych w układzie, czego dowodzi brak efektów zamrażania typu szkła spinowego w niskich temperaturach.

2.6 Struktura cząstek: cząstki typu rdzeń – powłoka

W przypadku drobnych cząstek metalicznych, wytworzonych metodą kondensacji z fazy gazowej, zaobserwowano, że ich kształt jest w przybliżeniu sferyczny, a ewentualne odstępstwo od tego kształtu rośnie wraz ze zwiększaniem ich rozmiaru [33]. Jeśli chodzi o właściwości strukturalne takich cząstek, to bardzo dużo opublikowanych na ten temat prac dotyczy nanocząstek żelaza [np.: 11-18, 61]. W oparciu o wyniki badań tych cząstek, uzyskane z wielu metod doświadczalnych, takich jak: dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia mössbauerowska, transmisyjna mikroskopia elektronowa (zwłaszcza transmisyjna mikroskopia elektronowa wysokiej rozdzielczości HRTEM) czy pomiary magnetyczne stwierdzono, że cząstki te mają strukturę typu "rdzeń – powłoka", w której metaliczny rdzeń α -Fe otoczony jest zewnętrzna warstwa tlenkowa γ -Fe₂O₃ i/lub Fe₃O₄. W pomiarach mössbauerowskich zaobserwowano ponadto efekty fluktuacji superparamagnetycznych w powłoce tlenkowej tych cząstek, co sugerowało, że warstwa powierzchniowa nie jest ciągła, a składa się z krystalitów tlenkowych o bardzo małych rozmiarach, zorientowanych w różnych kierunkach w stosunku do rdzeni cząstek.

W miarę zmniejszania rozmiaru cząstek, wzrasta stosunek ich powierzchni do objętości, jak również rośnie procent atomów (spinów) ulokowanych na powierzchni, np. w cząstce fcc-Co o średnicy 1.6 nm, zawierającej około 200 atomów, spiny powierzchniowe stanowią 60 % całkowitej liczby spinów [36]. Z kolei w 20 nm klasterze Ni, utworzonym przez 923 atomy, atomy powierzchniowe stanowią ~39 % wszystkich atomów [62]. Właściwości magnetyczne powierzchni cząstki mogą znacznie różnić się od właściwości magnetycznych jej rdzenia wskutek: (i) złamania symetrii translacyjnej kryształu na granicy cząstki, a co za tym idzie - różnego otoczenia atomów (niższa koordynacja spinów na powierzchni), (ii) istnienia zerwanych wiązań bądź luk pomiędzy atomami (np. wakansy tlenowe), (iii) niejednorodności składu chemicznego czy też (iv) obecności innego rodzaju defektów. O ile w obrębie rdzenia cząstki można spodziewać się uporządkowania momentów atomowych podobnego do tego, jakie występuje w materiale objętościowym, o tyle powierzchnię cząstek może charakteryzować niekolinearna struktura spinowa oraz zachowanie magnetyczne typu szkła spinowego [60, 63–66].

Zaobserwowano eksperymentalnie, że drobne cząstki tlenków ferrimagnetycznych wykazują zredukowaną wartość magnetyzacji nasycenia M_S w odniesieniu do swych form objętościowych. Coey badał cząstki γ -Fe₂O₃ o średnicy 6 nm za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej [66] i zauważył, że nawet w polu magnetycznym 50 kOe nie następowało całkowite uporządkowanie spinów wzdłuż kierunku pola. Na tej podstawie wysunął on hipotezę istnienia nieuporządkowanej struktury spinowej na powierzchni cząstek, występującej w następstwie frustracji magnetycznej wywołanej zerwanymi wiązaniami magnetycznymi, oraz konkurencji antyferromagnetycznych oddziaływań wymiennych obu podsieci magnetycznych, spektroskopii mössbauerowskiej oraz nieelastycznego rozpraszania neutronów także dla innych układów cząstek tlenkowych, np. ferrytów: CoFe₂O₄ czy NiFe₂O₄ [67]–[69]. Pojawiły się jednak również i takie prace, w których sugerowano, że niekolinearna struktura spinowa nie jest efektem "czysto-" powierzchniowym, ale raczej odnosi się do całej objętości cząstki [70]–[73]. Problem ten nie znalazł dotychczas jednoznacznego rozstrzygnięcia.

Konkurencja uporządkowania magnetycznego rdzenia i warstwy powierzchniowej określa zatem stan cząstki, który znacznie odbiega od prostego założenia cząstki jednodomenowej z uporządkowaniem magnetycznym analogicznym do materiału objętościowego. Zaburzona na granicy cząstki symetria kryształu może propagować swe efekty od warstwy powierzchniowej w głab rdzenia cząstki, a dla dostatecznie małego jej rozmiaru – np. klasterów N atomów metali - prowadzić do jej zachowania magnetycznego zdeterminowanego prawie całkowicie zachowaniem magnetycznym powierzchni. W przypadku klasterów utworzonych przez atomy żelaza (Fe_N), kobaltu (Co_N) czy niklu (Ni_N) nie można jednak wysunać jednoznacznej konkluzji odnośnie zmiany ich magnetyzacji – wzrostu lub spadku - w stosunku do magnetyzacji ich form objętościowych. Świadczą o tym wzajemnie sprzeczne prace [74]–[78], np.: dla Fe_N – spadek magnetyzacji obserwowano w [74, 75], a wzrost - w [76]. Przyczyn tej obserwowanej eksperymentalnie rozbieżności można upatrywać w pozornie drobnych zmianach struktury bądź składu chemicznego samych klasterów (powstających wyniku dużej reaktywności chemicznej atomów W powierzchniowych w bezpośrednim kontakcie z otoczeniem), jak również w zmianach lokalnych momentów magnetycznych i ich oddziaływaniach.

Jak już wspomniano, warstwa powierzchniowa wpływa nie tylko na strukturę samych cząstek (złamana symetria translacyjna, zmniejszona koordynacja atomów powierzchniowych, zerwane wiązania i możliwa dystorsja sieci krystalicznej na powierzchni

czastek), lecz również na parametry z nią związane, takie jak ich anizotropia powierzchniowa i / lub magnetostrykcja powierzchniowa. Warstwa powierzchniowa modyfikuje także oddziaływania wymienne w obrębie samych cząstek, w tym na granicy rdzeń - powłoka (prowadząc w szczególnych przypadkach do powstania anizotropii wymiany [79, 80]) oraz sprzężenia magnetyczne pomiędzy cząstkami [16]. Wymienione tu czynniki, zarówno całkowita anizotropia magnetyczna jak i oddziaływania magnetyczne, determinują z kolei właściwości magnetyczne układu cząstek. Istotną rolę odgrywa przy tym "chemia powierzchni" (tzn. dobór odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego), ponieważ struktura i uporządkowanie magnetyczne powierzchni mają znaczny wpływ na magnetyzację nasycenia oraz pole koercji układu cząstek. Przykładowo, dla nanocząstek Fe, których powierzchnie zmodyfikowano w procesie ich utlenienia (co powodowało powstanie polikrystalicznej warstwy tlenków żelaza na powierzchni rdzeni α-Fe) - zaobserwowano redukcje ich magnetyzacji nasycenia $M_{\rm S}$ w porównaniu z namagnesowaniem objętościowego żelaza. Zauważono także, że $M_{\rm S}$ tych cząstek ulega zmniejszeniu w miarę zmniejszania się ich rozmiaru [15, 61]. Oba te fakty powiązano z obecnością ich zewnętrznych warstw tlenkowych oraz przypisano je: (i) rosnacemu stosunkowi objętości tlenku do metalu w cząstkach, a także (ii) niekolinearnej strukturze spinowej w powłoce tlenkowej.

Środek powierzchniowo czynny może przyczyniać się do zmiany anizotropii powierzchniowej i / lub naprężeń w cząstkach, co w konsekwencji prowadzić może do zmiany koercji układu – albo jej zwiększenia [81, 82] albo redukcji [33 str. 386]. W przypadku układów małych cząstek Fe/Fe-O, w których objętość warstwy powierzchniowej była duża w stosunku do objętości rdzeni, w obszarze niskich temperatur zaobserwowano duże wartości pola koercji H_C oraz silny spadek H_C ze wzrostem temperatury [15, 18]. Przyczyn zwiększonej koercji drobnych cząstek w niskich temperaturach należy upatrywać w: (i) nieporządku topologicznym i spinowym ich warstw powierzchniowych, który może osłabiać oddziaływanie wymienne pomiędzy cząstkami (za pośrednictwem tlenkowych obszarów międzycząstkowych) i stanowić liczne centra kotwiczenia momentu magnetycznego w procesie ich przemagnesowania oraz (ii) sprzężeniu spinowym dwóch różnych faz magnetycznych w cząstkach (ferromagnetycznego rdzenia i antyferro- / ferrimagnetycznej powłoki tlenkowej), prowadzącym do powstania dodatkowego przyczynku w postaci anizotropii wymiany - do ich całkowitej anizotropii magnetycznej.

Rozdział 3

Materiały objętościowe Fe-Cr

3.1 Diagram faz krystalicznych dla stopów objętościowych Fe-Cr

Chociaż wykres równowagi układu pierwiastków Fe i Cr znany jest od dawna [83 str. 338 i Ref. tam zawarta], to jak pokazują współczesne prace (np.: [23, 84]), od 1958 roku uległ on pewnej modyfikacji. Zmiana na wykresie równowagowym dotyczy wartości temperatur granicznych, wyznaczających obszary występowania różnych faz krystalicznych, a zwłaszcza – międzymetalicznej fazy σ -FeCr.

Na wykresie równowagi układu pierwiastków Fe i Cr [23], pokazanym na rysunku 3, wyróżnić można zarówno obszary jednofazowe, jak również dwufazowe. W wysokich temperaturach, w T > 1667 K (T > 1394 °C), w całym zakresie zawartości chromu (x = 0 - 100 at.%) istnieją jednofazowe roztwory stałe (bcc) α –Fe_{100-x}Cr_x. Warto zaznaczyć w tym miejscu, że stopy te charakteryzują się przypadkowym porządkiem chemicznym tworzących je atomów Fe i Cr bądź klasteryzacją danego rodzaju atomów. Jest to ściśle związane z metodą ich wytworzenia oraz sposobem obróbki termicznej [85].

Dla małych zawartości Cr [23] x < 14.3 at.% oraz zakresu temperatur T = 1121 - 1667 K (T = 848 - 1394 °C) obecne są fazy: (*i*) γ -FeCr (fcc), dla której określony w T = 1349 K parametr sieci krystalicznej wynosi a = 3.6599 Å [86] oraz (*ii*) δ -FeCr (bcc), o stałej sieci a = 2.9315 Å (wyznaczonej w T = 1663 K) [86]. W wąskim zakresie koncentracji chromu 44.5 $\leq x$ (at.%) ≤ 50 oraz w obszarze temperatur T = 713 - 1103 K (T = 450 - 830 °C) istnieje międzymetaliczna, tetragonalna faza σ . Faza ta znika w temperaturach poniżej 713 K, w których stopy Fe-Cr ulegają dekompozycji fazowej na: fazę bcc bogatą w Fe (α_1 -FeCr) oraz fazę bcc bogatą w Cr (α_2 -FeCr). Dla zawartości Cr od 7 do 89 at.%, z wyłączeniem obszaru koncentracji Cr charakterystycznych dla fazy σ , w T > 713 K istnieją obszary współistnienia fazy α -FeCr z fazą σ -FeCr [23].

Przedstawiony powyżej opis równowagowego diagramu faz krystalicznych stopów Fe-Cr może ulec znacznej modyfikacji w przypadku układów o zmniejszonej wymiarowości, takich jak np.: drobne cząstki czy cienkie warstwy. Szybka kinetyka procesu wytwarzania nanocząstek Fe-Cr prowadzić może bowiem do powstania w nich nierównowagowych faz, które z powodzeniem mogą być stabilizowane w temperaturze pokojowej [2]. Liczne nierównowagowe fazy obserwowane były również w cienkich warstwach Fe-Cr wytworzonych techniką osadzania z użyciem lasera impulsowego [87, 88].



Rys. 3. Wykres równowagi układu pierwiastków Fe i Cr [23].

3.2 Faza σ w stopach objętościowych Fe-Cr

Faza σ występuje nie tylko w stopach objętościowych Fe-Cr, ale także w wielu innych stopach dwu- i trójskładnikowych zawierających metale przejściowe, takich jak np.: Fe-V, Mo-Fe, Co-Cr, Mo-Co, Mn-Cr [89], Fe-Cr-Sn [26, 90, 91], Fe-Cr-Ti [92, 93] Fe-Cr-Al [94] i in. W przypadku stopów Fe-Cr obecność fazy σ jest niepożądana z uwagi na znaczne pogorszenie ich właściwości mechanicznych, czego przejawem jest zwiększona kruchość i łamliwość oraz obniżona odporność na korozję. Stopy Fe-Cr o zawartości chromu x = 45 - 50 at.% są szczególnie "wrażliwe" na działanie wysokich temperatur i mogą one ulec całkowitej transformacji do fazy σ w procesie wygrzewania w temperaturze z zakresu T = 713 - 1103 K [23]. Proces transformacji fazowej $\alpha \rightarrow \sigma$ jest jednak długotrwały i wymaga wielogodzinnego izotermicznego wygrzewania, równoważnego okresowi czasu od kilku do kilkudziesięciu dni [95].

Obecność fazy σ w stopach Fe-Cr jest szczególnie ważna, gdyż materiał ten odgrywa istotną rolę w przemyśle stali nierdzewnych (jest ich składnikiem w ponad 95 %). Stale nierdzewne z uwagi na swą odporność na wpływ wysokich temperatur, dobre właściwości antykorozyjne oraz względnie niski koszt produkcji, mają szerokie zastosowanie - głównie jako materiały konstrukcyjne oraz w różnych gałęziach przemysłowych, np. w rafineriach naftowych lub reaktorach jądrowych [25, 26].

Istnieje bogata literatura dotycząca procesu powstawania fazy σ w materiałach objętościowych Fe-Cr [26, 28, 29, 91–96]. W pracy [95], Yano *et al.* badali proces tworzenia tej fazy i szybkość jej powstawania w stopach Fe-Cr o wysokiej czystości i zawartości chromu 40 – 50 wt.% (41.72 – 51.78 at.%). Faza σ kreowana była w tych materiałach w procesie izotermicznego wygrzewania w temperaturze T_{wygrz} = 973 K (przez różny czas nawet do ~Ms). Autorzy zaobserwowali nukleację tej fazy na powierzchni badanych próbek oraz jej wzrost ku ich wnętrzu, wzdłuż granic ziaren fazy α -FeCr (nukleacja fazy σ we wnętrzu próbki obserwowana była jedynie w przypadku stopu Fe-Cr (51.78 at.% Cr) z domieszką węgla oraz azotu). Podobny wniosek wysnuli także autorzy pracy [94] twierdząc, że w początkowym stadium wytrącanie fazy σ -FeCr następuje głównie na granicy ziaren.

W literaturze postulowano również, że dodatek tzw. pierwiastków stopowych (np.: Mn, Mo, Si, Co, Zr, Nb, Ni, Ti, V czy W) w procesie wytwarzania stali - mający na celu polepszenie ich właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie czy twardość - może wpływać na kinetykę procesu powstawania fazy σ . Obecność tych pierwiastków może nie tylko zwiększać szybkość procesu tworzenia tej fazy ale także modyfikować obszar jej występowania na diagramie fazowym [26, 29]. Przyspieszony proces powstawania fazy σ obserwowano na przykład dla 0.22 wt.% dodatku Ru do stopu Fe-Cr (40 wt.% Cr). Zaczęła ona powstawać już po 5 min wygrzewania w T = 973 K, a po 50 h stopień transformacji materiału wyniósł 50 % [97]. Kinetykę procesu powstawania fazy σ badał także Blachowski *et al.* i zaobserwował drastycznie przyspieszony proces powstawania tej fazy w stopie Fe_{53.8}Cr_{46.2} z 0.1 at.% domieszką tytanu [93]. Stop ten uległ całkowitej transformacji do fazy σ zaledwie po 30 h wygrzewania w T = 973 K, podczas gdy dla całkowitego przetworzenia stopu niedomieszkowanego, potrzebne było aż 170 h wygrzewanie.

W przypadku materiałów objętościowych Fe-Cr obserwowano również spowolnienie procesu transformacji fazowej $\alpha \rightarrow \sigma$, na przykład wskutek ich uszlachetnienia (oczyszczenia) [95], bądź - dodania do nich składnika w postaci Sn [26, 91]. Opóźnienie procesu transformacji fazy $\alpha \rightarrow \sigma$ tłumaczono wytrącaniem Sn na granicy ziaren, a więc w miejscach nukleacji fazy σ . Zauważono na przykład, że stop Fe₅₄Cr₄₆ wygrzewany w T = 993 K przez 30 h uległ transformacji do fazy σ w 97 %, podczas gdy 93 % transformacja stopu Fe_{53.5}Cr₄₃–Sn (3.5 at.%) wymagała jego wygrzewania aż przez 120 h [26].

3.2.1 Struktura krystaliczna fazy σ

Faza σ jest fazą międzymetaliczną, co oznacza, że charakteryzuje się odmienną siecią krystaliczną, niż sieci krystaliczne elementów ją tworzących – Fe i Cr. Oba te pierwiastki mają strukturę krystaliczną kubiczną, przestrzennie centrowaną (bcc) z 2 atomami przypadającymi na komórkę elementarną i podobny parametr sieci krystalicznej *a*, który w 293 K dla α -Fe oraz α -Cr wynosi odpowiednio: $a_{Fe} = 2.8665$ Å [98] oraz $a_{Cr} = 2.8846$ Å [99].

Faza σ w układzie Fe-Cr krystalizuje w sieci tetragonalnej, której komórka elementarna zawiera 30 atomów [100]. W komórce tej (patrz rysunek 4), o wymiarach: $c \sim (4.5 - 5.2)$ Å oraz $a \sim (8.8 - 9.6)$ Å [101] panuje nieporządek topologiczny tzn. nie istnieje w niej ścisły trend chemiczny odnośnie lokalizacji atomów Fe i Cr. Atomy te rozmieszczone są w pięciu położeniach grupy przestrzeni *P*4₂/*mnm* [100, 101], a zatem istnieje pięć nierównoważnych położeń atomów Fe.



Rys. 4. Struktura krystaliczna fazy σ-FeCr.

3.3 Diagram faz magnetycznych i właściwości magnetyczne stopów objętościowych Fe-Cr

Diagram faz magnetycznych stopów objętościowych Fe-Cr [24], przedstawiony na rysunku 5, ukazuje ich właściwości magnetyczne w zależności od koncentracji chromu x (at.%). Zasadniczo składa się on z trzech obszarów:

- (*i*) ferromagnetycznego (FM) dla x < 81 at.% Cr;
- (*ii*) fazy szkła spinowego (SG) w wąskim zakresie koncentracji chromu: $81 \le x \text{ (at.\%)} \le 84;$
- (*iii*) antyferromagnetycznego (AFM) dla x > 84 at.% Cr (warto wspomnieć, że czysta faza bcc α -Cr jest antyferromagnetyczna z temperaturą Néela $T_N \sim 310$ K [35 str. 157]).

Należy zaznaczyć, że obszary graniczne FM – SG oraz SG – AFM są zatarte z uwagi na możliwość powstawania - fazy szkła spinowego w niskich temperaturach na tle fazy ferromagnetycznej, bądź antyferromagnetycznej (ang. *re-entrant spin glass phase*) [102].



Rys. 5. Diagram faz magnetycznych stopów objętościowych Fe-Cr [24].

W wyniku gwałtownego chłodzenia stopów objętościowych Fe-Cr od temperatur T > 1103 K (T > 830 °C), otrzymać można szereg roztworów stałych (bcc) α -FeCr stabilnych w temperaturze pokojowej [103]. Według doniesień literaturowych, zgodnie

z przedstawionym powyżej diagramem magnetycznym, otrzymane w ten sposób stopy α -Fe_{100-x}Cr_x zawierające $x \le 70$ at.% Cr - wykazywały właściwości ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej, a stopy o zawartości chromu $x \ge 74$ at.% – właściwości paramagnetyczne w temperaturze pokojowej oraz miktomagnetyzm (tj. przypadkowe zamrażanie ferromagnetycznych klasterów (momentów atomowych Fe)) w niskich temperaturach [87 i Ref. tam zawarte].

Jako ciekawostkę warto wspomnieć, że początkowo (w latach 70 – tych), diagram faz magnetycznych stopów objętościowych Fe-Cr nie uwzględniał obszaru istnienia fazy szkła spinowego. Zawierał on natomiast obszar, w którym właściwości ferromagnetyczne tych stopów pokrywały się z właściwościami antyferromagnetycznymi [104].

W przypadku materiałów objętościowych Fe-Cr zauważono, że ich średni moment magnetyczny $\overline{\mu}$ (na atom), uwzględniający wkład od atomów Fe (μ_{Fe}) oraz od atomów Cr (μ_{Cr}) i wynoszący:

$$\overline{\mu} = (1 - x)\mu_{Fe} + x\mu_{Cr}$$
(3.3.17)

maleje (w przybliżeniu liniowo) w miarę zwiększania w nich zawartości chromu *x* [105, 106] - od $\overline{\mu} = 2.174\mu_B$ dla x = 2 at.% do $\overline{\mu} = 0.548\mu_B$ dla x = 70 at.% [106]. Jego nieznaczne odstępstwo od liniowości zostało wytłumaczone indywidualną zależnością momentu magnetycznego atomów żelaza μ_{Fe} oraz momentu magnetycznego atomów chromu μ_{Cr} od zawartości chromu w stopie, co potwierdziły pomiary nieelastycznego rozpraszania neutronów [107]. Rzeczywiście, wykazały one, że μ_{Fe} (na atom Fe) początkowo rośnie z zawartością Cr aż do x = 15 at.%, w której wykazuje "słabe" maksimum (od 2.24 μ_B dla x = 2 at.% do 2.31 μ_B dla x = 15 at.%); po czym, przy dalszym wzroście koncentracji chromu sukcesywnie maleje (do 1.80 μ_B dla x = 73 at.%). W przypadku atomów chromu wywnioskowano natomiast, że μ_{Cr} (na atom Cr) ma znak ujemny i rośnie przy zwiększaniu *x*, od -1.16 μ_B dla x = 2 at.% Cr do 0 μ_B dla x = 73 at.% Cr [107].

Momenty magnetyczne atomów Fe oraz atomów Cr w stopie Fe-Cr zależą od ich lokalnego otoczenia, a zatem są one determinowane określonym porządkiem chemicznym (liczbą atomów Cr w najbliższym otoczeniu) oraz magnetycznym. Chociaż generalnie przyjmuje się antyferromagnetyczne sprzężenie atomów Fe i Cr [108]–[110], to przykłady w literaturze świadczą także o innych możliwościach sprzężenia magnetycznego atomów w stopach Fe-Cr, takich jak: ferromagnetyczne oddziaływanie atomów Fe-Fe [112].

Dla materiałów objętościowych Fe-Cr o $x \le 70$ at.% Cr obserwowano, że ich krzywe magnesowania M(H) są typowe dla materiałów ferromagnetycznych, magnetycznie "miękkich" [106]. Procedura dopasowywania tych krzywych w przybliżeniu fal spinowych pozwoliła na wyznaczenie wartości ich stałej anizotropii $K_1(0)$, która w zależności od zawartości chromu w stopie: x = 2 - 70 at.%, kształtowała się w przedziale: $K_1(0) = (4.40 - 1.12) \times 10^5$ erg/cm³ [106].

W niskich temperaturach właściwości magnetyczne stopów Fe-Cr bogatych w chrom (84.5 $\leq x$ (at.% Cr) \leq 95.3) interpretować można w modelu zlokalizowanych momentów magnetycznych, przy uwzględnieniu następujących założeń: (i) atomy żelaza z najbliższego sąsiedztwa są sprzężone krótkozasięgowym oddziaływaniem wymiennym oraz (ii) atomy żelaza mają tendencję do tworzenia aglomeratów [112, 113]. W przypadku tych materiałów, badania kwazielastycznego rozpraszania neutronów [113] oraz statyczne pomiary magnetyczne [112, 113] wykazały możliwość powstawania ferromagnetycznych klasterów (atomów Fe lub bogatej w żelazo fazy α_1 -FeCr) w antyferromagnetycznej matrycy. Ponadto, statyczne pomiary magnetyczne w słabych polach magnetycznych (21 – 30 Oe) [113], przeprowdzone dla materiałów objętościowych Fe-Cr zawierających od 84.5 do 89.8 at.% Cr ujawniły efekty zamrażania typu szkła spinowego ferromagnetycznych klasterów w niskich temperaturach. Zaobserwowano także [113], że ferromagnetyczne klastery (o rozmiarze 5 – 10 Å) ulegały fluktuacjom superparamagnetycznym w różnych temperaturach, w zależności od zawartości Cr w danym materiale objętościowym, np.: większych od 4 K, dla *x* = 89.8 at.% czy też – powyżej 25 K, dla *x* = 84.5 at.% Cr.

Dla stopu Fe-Cr z zaledwie 1 at. % domieszką żelaza [112] obserwowano paramagnetyczne zachowanie momentów magnetycznych atomów Fe (tj. liniową zależność $1/\chi$ tego materiału aż do T = 2 K) na tle antyferromagnetycznej matrycy momentów magnetycznych atomów Cr.

3.4 Proces utleniania stopów Fe-Cr

W podrozdziale tym przedstawiony zostanie krótki przegląd literatury dotyczącej badania zjawiska korozji w objętościowych stopach Fe-Cr, których proces utleniania jest bardzo złożony i zależy od wielu czynników, takich jak środowisko (np. roztwór wodny lub atmosfera gazowa) i temperatura. Opis ten ma na celu zwrócenie uwagi na rodzaje tlenków, które mogą powstawać w tym procesie, jak również na cechy charakterystyczne warstwy tlenkowej kreowanej na powierzchni tych stopów.

Jest rzeczą ogólnie znaną, że stapianie żelaza z chromem zwiększa odporność żelaza na utlenianie w wysokich temperaturach, a właściwości antykorozyjne zależą głównie od zawartości chromu w stopie [114]. Chrom, z uwagi na to, że jest metalem o dużym powinowactwie do tlenu, łatwo się pasywuje (jego powierzchnia pokrywa się cienką, szczelnie przylegającą i odporną warstwą tlenków, zabezpieczającą go przed korozją), a jego stan pasywny jest trwały [89]. Chrom przenosi skłonność do pasywacji na stopy z innymi metalami. Stopy Fe-Cr o zawartości 13 - 14 wt.% Cr (13.83 – 14.87 at.% Cr) pasywują się pod wpływem tlenu zawartego w powietrzu, co zapewnia im odporność chemiczną [89]. Z kolei, dodatek Cr do staliw nierdzewnych znacznie polepsza ich odporność na korozję jak również na wysokie temperatury [115]. Jednakże w tym przypadku zawartość Cr nie może być mniejsza niż 11 - 12 wt.% (11.70 - 12.78 at.%) [89, 116].

Zaobserwowano, że w temperaturach wyższych od 570 °C, żelazo tworzy następujące tlenki: Fe_{1-x}O (największa zawartość - ponad 90 % - spośród wszystkich powstałych tlenków), Fe₃O₄ oraz Fe₂O₃. Mieszanie żelaza z chromem zmniejsza ilość wytworzonego wustytu (Fe_{1-x}O) [114], a gdy zawartość Cr w obszarze granicznym stop - tlenek przekracza 13 wt.% (13.83 at.%), powstaje stabilny tlenek Cr₂O₃ [117]. Dla mniejszych zawartości Cr, utlenianie stopów Fe-Cr jest bardzo złożone – w procesie może powstawać spinel typu Fe(Fe_{2-x}, Cr_x)O₄ oraz hematyt α -Fe₂O₃ [118].

Dla stopów Fe-Cr o zawartości chromu x = 13.5 - 90.63 at.% [119 i Ref. tam zawarte] poddanych procesowi utleniania w powietrzu w temperaturze pokojowej przez 10 minut, w badaniach AR-XPS (ang. *angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy*) zaobserwowano wyraźną redukcję grubości powierzchniowej warstwy tlenkowej wraz z rosnącą zawartością chromu w stopie do około 56.76 at.%; dla większych koncentracji Cr aż do ~90.63 at.% – grubość powłoki tlenkowej *d* pozostawała praktycznie bez zmiany. Tendencja do redukcji grubości warstwy tlenków ze wrostem zawartości chromu w materiałach objętościowych Fe-Cr potwierdzona została także w badaniach stopów Fe-Cr wysokiej czystości (o x = 13.5 i 24.9 at.% Cr; z koncentracją domieszek < 0.01 at.%) i z taką samą koncentracją Cr na powierzchni jak i w ich objętości [119], jak również – stopów Fe-Cr (x = 13.5 i 24.9 at.% Cr) wygrzanych izotermicznie w T = 973 K / 300 s, w próżni (po procesie segregacji Cr na powierzchniach) [119].

Praktycznie stała grubość warstwy tlenkowej *d* obserwowana była w zakresie koncentracji chromu x = 31.53 - 90.63 at.% także w przypadku stopów Fe-Cr poddanych procesowi utleniania w powietrzu w podwyższonej temperaturze (T = 873 K) [115].

Ponadto, w oparciu o profile głębokości XPS (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*) stwierdzono, że w warstwie tlenkowej stopów Fe-Cr, zawierających więcej niż 51.78 at.% Cr, dominował tlenek chromu, podczas gdy warstwa tlenkowa stopu Fe-Cr o najmniejszej badanej zawartości chromu (x = 10.65 at.%) składała się głównie z tlenku żelaza [115]. Badania GIXS (ang. *grazing incidence X-ray scattering*) pozwoliły zidentyfikować strukturę krystaliczną obu rdzajów tlenków jako typu korundu, co mogło z kolei świadczyć o obecności tlenków Fe₂O₃ i/lub Cr₂O₃ w warstwach tlenkowych rozważanych, wygrzanych materiałów objętościowych Fe-Cr (o x = 10.65 - 90.63 at.% Cr) [115]. Tlenki żelaza, zwłaszcza α -Fe₂O₃, dominowały także w zewnętrznej warstwie tlenkowej stopu Fe-Cr (13.83 at.% Cr), utlenianego w atmosferze tlenu, w temperaturze 1073 K przez 24 godziny [114]. Warstwa tlenkowa tego materiału - zawierająca dodatkowo fazy tlenkowe: Cr₂O₃ i Fe₃O₄ - miała charakter polikrystaliczny. Warto wspomnieć, że polikrystaliczne warstwy tlenkowe obserwowano także dla stopów objętościowych Fe-Cr (x = 10.65 - 90.63 at.% Cr), badanych w pracy [115].
Rozdział 4

Nanocząstki Fe-Cr – przegląd literaturowy

W literaturze można znaleźć zaledwie kilka prac [2, 19–22] dotyczących badań strukturalnych i magnetycznych nanocząstek Fe-Cr. Obecny rozdział ma na celu przedstawienie dotychczasowej wiedzy odnośnie tych cząstek.

4.1 Struktura

W przypadku nanocząstek Fe-Cr (x = 5 - 55 at.% Cr), otrzymywanych metodą naparowywania gazowego zaobserwowano, że mają one kształt w przybliżeniu sferyczny, a ich rozmiar determinowany jest warunkami procesu wytwarzania, w szczególności ciśnieniem argonu (p_{Ar}), w atmosferze którego proces ten przebiega [19, 20]. Zaobserwowano, że zależność średniego rozmiaru $\langle D \rangle$ cząstek od p_{Ar} (dla $p_{Ar} = 2 - 8$ Torów) jest liniowa, a zmianie p_{Ar} o 1 Tor towarzyszy zwiększenie $\langle D \rangle$ o około 25 Å [19]).

We wszystkich dotychczasowych pracach o nanocząstkach Fe-Cr [19]–[22] badane cząstki miały taką samą strukturę krystaliczną (bcc) jak wyjściowe materiały objętościowe oraz zbliżony do nich skład chemiczny (oba fakty stwierdzone w oparciu o analizę wyników dyfrakcji rentgenowskiej oraz EDXA). Jedynie nanocząstki FeCr, otrzymane w procesie reakcji plazmy wodorowej z metalem (ang. *hydrogen plasma-metal reaction method*), były nieco bogatsze w chrom [22].

Badane cząstki Fe_{1-x}Cr_x były na ogół jednofazowe (α -FeCr) - jedynie w przypadku cząstek o x = 5 - 20 at.% Cr wykryto także śladowe ilości faz tlenkowych Fe₃O₄ oraz Cr₂O₃ [20]. Zawartość tlenu w cząstkach o $x \le 80$ at.% Cr, otrzymanych w reakcji plazmy wodorowej z metalem, była ekstremalnie mała (< 2 wt.%) [22]. Dla tych ostatnich zauważono także, że zawartość tlenu malała nieznacznie wraz z rosnącą koncentracją Cr, co zostało wytłumaczone większą odpornością chromu (niż żelaza) na utlenianie. W cząstkach Fe-Cr

wytworzonych metodą naparowania gazowego, tetragonalnej fazy σ -FeCr w literaturze nigdy wcześniej nie obserwowano. Znane są jednak przypadki kreacji tej fazy krystalicznej poprzez wygrzewanie izotermiczne nanocząstek Fe_{55.4}Cr_{44.6}, otrzymanych w procesie mielenia w młynku kulowym [32], bądź też cienkich warstw Fe-Cr (o x = 34.5 - 48.5 at.% Cr) wytworzonych techniką osadzania przy użyciu lasera impulsowego [88]. Dla cząstek Fe-Cr (x = 85 at.% Cr) otrzymanych metodą naparowania gazowego, literatura podaje także przykład innej, nietypowej struktury krystalicznej, zidentyfikowanej jako prymitywna kubiczna (ang. *primitive cubic*), o stałej sieci a = 0.4573 nm (wyznaczonej w temperaturze pokojowej) [87].

Zagadnienie stabilnego stanu pasywnego nanocząstek (otrzymanych metoda naparowywania gazowego) zostało poruszone po raz pierwszy już w 1974 roku, w pracy Tasakiego et al. [21], traktującej nie tylko o cząstkach Fe-Cr lecz także o cząstkach czystego Fe. Dla tych ostatnich, po ich rocznym przechowaniu w osuszaczu, praktycznie nie zauważono zmiany magnetyzacji. Nie zaobserwowano jej także po dziesięciodniowym teście "starzenia" cząstek w T = 40 °C, w otoczeniu o wilgotności 95 %. Obie te obserwacje nasunęły autorom pracy [21] przypuszczenie, że w procesie wytwarzania nanocząstek (w momencie wprowadzenia powietrza do komory próżniowej, po procesie ich konsolidacji z fazy gazowej), na ich powierzchni musiała powstać "ochronna" warstwa tlenkowa, zabezpieczająca ich metaliczne rdzenie przed dalszym utlenianiem. Ponadto, fakt podwyższonej koercji nanocząstek Fe w niskiej temperaturze (77 K) w stosunku do koercji w temperaturze pokojowej, został przez autorów skomentowany stwierdzonym intuicyjnie istnieniem dodatkowego wkładu (oprócz anizotropii kształtu i anizotropii magnetokrystalicznej) do całkowitej anizotropii magnetycznej tych cząstek.

W przypadku "dużych" (35 nm) cząstek Fe-Cr (x = 20 at.% Cr), spektroskopia mössbauerowska wykazała obecność następujących faz krystalicznych: α -FeCr, α -Fe oraz tlenków żelaza; a dla mniejszych cząstek (21 nm) – fazy α -FeCr oraz tlenków żelaza [20]. Dodatkowo, pomiary mössbauerowskie dowiodły, że zawartość tlenków żelaza była większa w mniejszych cząstkach (niż "dużych") [20]. W widmach mössbauerowskich, zmierzonych dla 21 i 35 nm cząstek Fe₈₀Cr₂₀, wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano zmianę kształtu składowej tlenkowej widma - z sekstetu (w T = 4.2 K) na dublet (w 300 K), co autorzy przypisali superparamagnetycznemu zachowaniu tlenków żelaza [20].

Dla drobnych cząstek Fe-Cr (< 10 nm) obserwowano także przesunięcie pętli histerezy zmierzonej po schłodzeniu cząstek w polu magnetycznym, w stosunku do pętli zmierzonej po schłodzeniu cząstek bez pola [20], świadczące o istnieniu anizotropii wymiany zwiększającej anizotropię efektywną tych cząstek i w rezultacie - zwiększającej ich pole koercji w niskich temperaturach.

Na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań, uzyskanych przy zastosowaniu komplementarnych metod eksperymentalnych (tj. dyfrakcji rengenowskiej, analizy EDXA, spektroskopii mössbauerowskiej czy pomiarów magnetyzacji) zapostulowano, że nanocząstki Fe-Cr składają się z metalicznego rdzenia i zewnętrznej powłoki tlenkowej [20, 22]. W oparciu o obserwację wzrostu stałej sieci struktury bcc wraz z rosnącą zawartością Cr w cząstkach (tj. przesuwanie się linii dyfrakcyjnych w widmach XRD w obszarze niskich kątów) [22] stwierdzono, że ich rdzeń stanowi najprawdopodobniej faza α -FeCr; nie wykluczono jednak możliwości występowania czystych faz - żelaza [20, 22] bądź chromu [22] - w tych cząstkach.

4.2 Właściwości magnetyczne

Pomiary pętli histerezy i temperaturowych zależności namagnesowania wykazały, że nanocząstki Fe_{1-x}Cr_x o zawartości chromu $0 \le x$ (at.%) ≤ 80 wykazują właściwości ferromagnetyczne w niskich temperaturach, przy czym ich magnetyzacja wyraźnie maleje wraz z rosnącą zawartością chromu [19, 22]. Zauważono, że wzrost koncentracji Cr w nanocząstkach prowadzi jednocześnie do redukcji ich temperatury Curie. Stwierdzono, że temperatura Curie nanocząstek Fe₂₀Cr₈₀ wynosi ~50 K oraz, że w 300 K wykazują one typowe właściwości paramagnetyczne [22].

Badania w temperaturze pokojowej pokazały ponadto, że magnetyzacja cząstek Fe-Cr wykazuje efekty rozmiarowe i maleje w miarę zmniejszania rozmiaru cząstek [19]. Dla cząstek o średnicy większej niż 21 nm zaobserwowano, że magnetyzacja nasycenia zmienia się liniowo z zawartością Cr, podobnie jak w przypadku zależności $M_S(x)$ materiałów objętościowych Fe-Cr [19, 21]. Gong *et al.* [19] skomentowali tę obserwację stwierdzeniem, że w przypadku "dużych" cząstek oddziaływanie ich momentów atomowych Fe i Cr wydaje się być bardzo podobne do tego, jakie ma miejsce w materiałach objętościowych Fe-Cr. Odwołując się do obserwowanego:

(i) antyferromagnetycznego sprzężenia warstw Fe za pośrednictwem warstw chromu w strukturach warstwowych Fe/Cr/Fe [120] i supersieciach Fe/Cr o grubości przekładki chromowej d < 30 Å [121] oraz

 (ii) wzrostu siły sprzężenia antyferromagnetycznego tych warstw przy zmniejszaniu grubości przekładki Cr [121],

autorzy pracy [19] zasugerowali dla nanocząstek Fe-Cr antyferromagnetyczną naturę oddziaływania momentów atomowych Fe i momentów atomowych Cr, oraz silniejsze ich sprzężenie w małych cząstkach niż w dużych (czego przejawem miało być odstępstwo $M_S(x)$ od liniowości, dla małych $\langle D \rangle$). Warto wspomnieć, że uporządkownie momentów magnetycznych Cr, antyrównoległe do momentów Fe, obserwowano już w przypadku jednej monowarstwy Cr osadzonej na ferromagnetycznym żelazie [108, 109]. Zostało ono także dowiedzione w przypadku ultra - cienkich warstw w pomiarach fotoemisji [110].

Rozmiar cząstek oraz ilość zawartego w nich chromu okazały się istotnymi czynnikami kształtującymi ich właściwości magnetyczne. Pomiary krzywych magnesowania w temperaturze pokojowej wykazały, że koercja H_C :

- (i) zależy od średniego rozmiaru <*D*> cząstek
 (przy ustalonym ich składzie chemicznym) [19, 20],
- (ii) maleje wraz ze wzrostem koncentracji chromu(dla cząstek o danym rozmiarze) [19]–[21].

Dla cząstek o ustalonym składzie chemicznym, w przypadku zależności $H_C(\langle D \rangle)$ w T = 300 K pojawia się jednak wzajemna sprzeczność wyników eksperymentalnych prezentowanych w pracach [19] i [20] – Gong *et al.* raportują spadek wartości H_C przy zwiększaniu średniego rozmiaru $\langle D \rangle$ cząstek [19], podczas gdy w pracy Li *et al.* [20] obserwowano, że wartość koercji cząstek rośnie wraz ze wzrostem $\langle D \rangle$.

Rozważając efekty rozmiarowe w zależnościach $H_C(T)$ cząstek w niskich temperaturach (w $T < \sim 75$ K) stwierdzono, że cząstki o mniejszej średnicy $(\langle D \rangle = 8 - 13 \text{ nm})$ maja wiekszą koercję niż "duże" (35 nm) cząstki; a ponadto, że koercją tych pierwszych wykazuje bardzo silny spadek ze wzrostem temperatury [20]. Zaobserwowane efekty wytłumaczono w ramach modelu strukturalnego nanocząstek typu "rdzeń - powłoka tlenkowa" - wzrostem stosunku powierzchni do objętości, przy zmniejszaniu rozmiarów cząstek. Drastyczny spadek koercji małych cząstek z temperaturą przypisano natomiast superparamagnetycznemu zachowaniu powłok tlenkowych. W większych cząstkach, z uwagi na mały ułamek objętościowy tlenków powierzchniowych Fe-O, właściwości magnetyczne zależą głównie od metalicznego rdzenia. W efekcie tego obserwowano, że koercja "dużych" cząstek ma mniejszą wartość i ponadto wykazuje słabsze zmiany z temperatura.

Rozdział 5

Opis metod badawczych wykorzystywanych w pracy

5.1 Dyfrakcja rentgenowska

Widma dyfrakcji rentgenowskiej próbek będących przedmiotem rozprawy mierzone były w temperaturze pokojowej, przy użyciu dyfraktometru Siemens D5000 ze źródłem promieniowania Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å) oraz monochromatorem grafitowym. Na rysunku 6 pokazano układ eksperymentalny z geometrią Bragg – Brentano θ -2 θ [122], w której zrealizowano tych widm. W wiązka pomiary pomiarze, promieniowania monochromatycznego o długości fali λ padała pod kątem θ na powierzchnię próbki, gdzie ulegała odbiciu. Intensywność wiązki odbitej mierzona była przez detektor umieszczony pod kątem 2θ w stosunku do wiązki padającej. Konfiguracja θ - 2θ zachowana była w trakcie całego pomiaru poprzez odpowiednie sprzężenie ruchu detektora (dookoła osi przechodzącej przez środek próbki) z kątem padania.



Rys. 6. Układ eksperymentalny do pomiaru widm dyfrakcji rentgenowskiej w geometrii Bragg – Brentano θ -2 θ [122].

Analizę widm XRD przeprowadzono w oparciu o procedurę dopasowania metodą Rietvelda (ang. *Rietveld refinement method*) z zastosowaniem programu komputerowego MAUD. Metoda ta jest powszechnie stosowana w analizie widm dyfrakcyjnych próbek proszkowych, dla których, ze względu na małe rozmiary krystalitów, możliwe jest znaczne poszerzenie jak również wzajemne przekrywanie się maksimów dyfrakcyjnych [123]. Inne metody dopasowywania widm, wykorzystujące całkowanie obszaru natężeń rozseparowanych grup przekrywających się maksimów dyfrakcyjnych, mogą powodować utratę pewnych informacji odnośnie badanego materiału. Metoda Rietvelda ma tę zaletę, że w procedurze dopasowania używa profilu natężeń (zamiast natężeń całkowych), dzięki czemu umożliwia szczegółową analizę widma, a przez to - zwiększa ilość informacji o badanym materiale. Pozwala ona wyznaczyć jednocześnie skład fazowy i parametry strukturalne badanego materiału tj. wartości stałych sieci komórek elementarnych obecnych w nim faz krystalicznych (włączając analizę ilościową każdej z tych faz) jak również średni rozmiar krystalitów czy naprężenia [124].

Istotą metody dopasowania Rietvelda jest opis profilu całego widma XRD i zminimalizowanie, metodą najmniejszych kwadratów, różnicy pomiędzy widmem zmierzonym w eksperymencie a widmem wyliczonym na podstawie modelu strukturalnego – czyli minimalizacja funkcji *F* danej jako [123]:

$$F = \sum_{i} w_{i} \left[y_{i}(obs) - \frac{1}{c} y_{i}(calc) \right]^{2}$$
(5.1.18)

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich punktach widma, w_i jest czynnikiem wagowym odwrotnie proporcjonalnym do wielkości w nawiasach kwadratowych a c – czynnikiem skalowania.

W obliczeniach profilu widma XRD metodą Rietvelda uwzględnia się wkład od pojedynczych maksimów dyfrakcyjnych oraz od maksimów przekrywających się; pomija się natomiast obszary widma bez refleksów traktując je jako niezawierające istotnych informacji. Obszar występowania refleksu ogranicza się do $\pm 1.5 A_k$ (po obu stronach jego centrum) [123], gdzie A_k jest całkowitą szerokością w połowie jego wysokości (FWHM).

Parametry z dopasowania widma XRD metodą najmniejszych kwadratów zaliczyć można do kilku grup parametrów: (1) strukturalnych - definiujących "zawartość" komórki elementarnej; należy tu wymienić: T_0 – całkowity, izotropowy parametr temperaturowy, $x_l y_l z_l$ – współrzędne ułamkowe *l*-tego atomu w komórce elementarnej, n_l – liczbę obsadzeń *l*-tego atomu, itp., (2) kształtu profilu - definiujących szerokości połówkowe, możliwą

asymetrię maksimów dyfrakcyjnych (parametr asymetrii a_S), preferowną orientację (parametr G) czy parametry A, B, C, D, E, F komórki elementarnej (takie, że: $1/d_{hkl}^2 = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk$), (3) wyznaczających średni rozmiar krystalitów i rozkład naprężeń (obecność dyslokacji w różnych płaszczyznach krystalograficznych) oraz (4) określających zawartość (wt.%, vol.%) różnych faz krystalicznych w badanym materiale.

Z uwagi na to, że w metodzie Rietvelda widmo może być wyrażone jako nieliniowa funkcja skończonej liczby parametrów (zazwyczaj mniejszej niż 100), zanim nastąpi symulacja widma otrzymanego w doświadczeniu, w pierwszym cyklu dopasowania wymagane jest wprowadzenie do programu komputerowego przybliżonych wartości wszystkich wyznaczanych parametrów. Niezbędne jest także podanie informacji odnośnie: długości fali λ promieniowania użytego w eksperymencie, oszacowanej wstępnie liczby faz krystalicznych w próbce, liczby atomów przypadającej na komórkę elementarną poszczególnej fazy czy też - liczby nierównoważnych położeń atomów w danej komórce. Zadawane są również wstępne parametry stałej sieci komórki elementarnej danej fazy krystalicznej i współrzędne odpowiadającej jej grupy przestrzennej [124]. Parametry dopasowywane są w kolejnych cyklach, dopóki nie zostanie osiągnięte pewne kryterium zbieżności. Program komputerowy pozwala zmieniać wartości dowolnych parametrów, utrzymywać ich stałą wartość podczas dopasowywania widma, jak również wprowadzać pewne powiązania pomiędzy dowolną ich liczbą (poprzez zadanie wartości określającej ich stosunek). Wszystko to znacznie ułatwia procedurę dopasowywania widma.

Metoda Rietvelda wprowadzona została w 1967 roku do analizy widm dyfrakcji neutronowej próbek proszkowych. Dla wszystkich refleksów braggowskich w widmie, Rietveld założył gaussowski kształt linii (korygowany poprawką na asymetrię, zawierającą współczynnik asymetrii *a_S*). Podejście to nie uwzględniało jednak "mikrostrukturalnych" anizotropii materiału. Dopiero późniejsze modyfikacje metody Rietvelda i jej zastosowanie w analizie widm dyfrakcji rentgenowskiej, pozwoliły na uzyskanie dodatkowych informacji odnośnie rozmiaru i kształtu krystalitów, obecności dyslokacji w różnych płaszczyznach krystalograficznych (tj. rozkładu naprężeń) jak również – rodzaju i zawartości faz krystalicznych w badanym materiale. W literaturze można znaleźć przykłady, w których do opisu profilu widm XRD używano rozmaitych funkcji, takich jak np.: Lorentza [125], pseudo-Voigta (pV) [126, 127], Pearsona VII (PVII) [127, 128] lub funkcji niekonwencjonalnych, takich jak: zmodyfikowana (ML) czy pośrednia (IL) funkcja Lorentza [125]. W zależności od przyjętej funkcji opisującej profil widm XRD, autorzy wymienionych tutaj prac stosowali różne algorytmy w procedurze ich dopasowywania. Zdecydowanie najlepsze dopasowania widm XRD otrzymano jednak z użyciem funkcji pV lub PVII [127]. Warto zaznaczyć w tym miejscu, że funkcja pV została wykorzystana także do opisu profili widm XRD nanocząstek Fe-Cr, badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Jednymi z autorów, którzy do opisu profilu widma XRD zaproponowali funkcję pV byli Lutterotti *et al.* [126]. Połączyli oni metodę Rietvelda z analizą fourierowską refleksów braggowskich, a zaproponowany przez nich algorytm pozwolił na jednoczesne wyznaczenie parametrów kształtu profilu oraz parametrów "mikrostrukturalnych" badanego materiału. Aby móc wyznaczyć rozkład naprężeń w materiale oraz rozmiar krystalitów, autorzy ci zdefiniowali najpierw tzw. funkcję pomocniczą, którą wyznaczyli mierząc widmo XRD dobrze skrystalizowanego materiału wzorcowego - próbki KCl o dużych ziarnach (linie XRD wzorca zasadniczo nie wykazywały "mikrostrukturalnego" poszerzenia). Ta funkcja pomocnicza (zawierająca składową symetryczną I oraz składową asymetryczną A) stanowiła następnie odniesienie przy analizie profilu widma XRD właściwego, badanego materiału. W numerycznym dopasowaniu widma, wykorzystali oni zależność Enzo *et al.* [129] na całkowity profil, w postaci splotu trzech funkcji: (1) naturalnego poszerzenia linii B(wynikającego z "mikrostruktury" badanej próbki), (2) pomocniczej oraz (3) tła (*bkg* – funkcja wielomianowa, zwykle czwartego stopnia):

$$w_i(calc)(2\theta) = [B * (I * A)](2\theta) + bkg$$
 (5.1.19)

Ostatecznie, analiza fourierowska funkcji pV, opisującej profil widma XRD badanego materiału, pozwoliła wyznaczyć dla niego rozmiar krystalitów i rozkład naprężeń.

5.2 Rentgenowska analiza składu chemicznego

Skład chemiczny nanocząstek Fe-Cr został określony przez analizę dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. *energy dispersive X-ray analysis*). Badania przeprowadzone zostały za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6300 z przystawką do lokalnej analizy składu chemicznego typu LINK ISIS-200 EDX (Oxford Instruments). Umożliwiły one analizę jakościową oraz ilościową pierwiastków chemicznych zawartych w cząstkach.

Próbka badanego materiału bombardowana była lokalnie przez wiązkę elektronów. Wskutek oddziaływania z elektronami, atomy badanego materiału początkowo ulegały wzbudzeniu, a następnie, przy powrocie ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego, emitowały rentgenowskie promieniowanie charakterystyczne. Pozwoliło to na dokonanie lokalnej analizy składu chemicznego materiału, tzn. zidentyfikowanie obecnych w nim pierwiastków chemicznych.

5.3 Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Obserwacji nanostruktury dokonywano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego Hitachi H800MT, wyposażonego w działo elektronowe, przyspieszające elektrony w polu 200 kV.

Próbki do badań TEM przygotowano nanosząc pipetą jedną kroplę roztworu zawierającego nanocząstki Fe-Cr rozproszone w etanolu - na siatkę miedzianą pokrytą błonką przewodzącego polimeru (gdzie etanol ulegał odparowaniu). Obrazy mikroskopowe i dyfrakcyjne rejestrowano na kliszach fotograficznych, które po wywołaniu skanowano i analizowano komputerowo.

5.4 Różnicowa kalorymetria skaningowa

Metodę DSC (ang. *DSC – Differential Scanning Calorimetry*) wykorzystuje się do pomiaru efektów cieplnych przemian egzo- lub endotermicznych różnego typu reakcji chemicznych (rozkładu, utleniania) oraz przemian fazowych (rekrystalizacji, topnienia). Porównuje się w niej strumień ciepła badanej próbki i wzorca w funkcji temperatury lub czasu. W pracy do pomiarów krzywych DSC wykorzystano różnicowy kalorymetr skaningowy Perkin–Elmer DSC-7 przy czym, analizie termicznej poddano jedynie próbkę zawierającą nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr).

5.5 Spektroskopia mössbauerowska

Spektroskopia mössbauerowska ma zastosowanie w licznych dziedzinach naukowych, takich jak np.: fizyka ciała stałego, chemia czy biologia. Jej istotę stanowi zjawisko Mössbauera (odkryte w 1956 roku), które polega na bezodrzutowej emisji oraz absorpcji promieniowania γ przez jądra atomów tworzących sieć krystaliczną ciała stałego.

Badania oparte na zjawisku Mössbauera pozwalają uzyskać cenne informacje o warunkach, w jakich znajduje się absorbujące jądro atomowe, np.: o jego lokalnym otoczeniu chemicznym czy oddziaływaniach nadsubtelnych jądra z powłoką elektronową. Metodę mössbauerowską charakteryzuje wysoka rozdzielczość energetyczna (wąskie linie o szerokości naturalnej $\Gamma \approx 10^{-5} - 10^{-10}$ eV, o niezwykle małym rozmyciu ~ $10^{-10} - 10^{-15}$ eV [130 str. 424]) oraz krótki czas obserwacji ~ $10^{-8} - 10^{-9}$ s.

Spektroskopia mössbauerowska, z uwagi na specyfikę pomiaru polegającą na badaniu oddziaływań nadsubtelnych na poziomie atomowym, dostarczać może szczegółowych informacji odnośnie atomów znajdujących się nie tylko w objętości badanego materiału, lecz także na jego powierzchni czy też w obszarach międzyfazowych.

Na rysunku 7 pokazano schemat układu doświadczalnego wykorzystywanego do pomiarów zjawiska Mössbauera w geometrii transmisyjnej. Składa się on z trzech zasadniczych elementów: źródła promieniowania γ (poruszającego się ruchem oscylacyjnym), absorbentu w postaci badanej próbki oraz wielokanałowego detektora, rejestrującego natężenie wiązki promieniowania po przejściu przez próbkę. Jako źródło promieniowania γ wykorzystuje się np. izotop ⁵⁷Fe, powstający w wyniku reakcji rozpadu izotopu ⁵⁷Co.



Rys. 7. Układ doświadczalny wykorzystywany do pomiarów Mössbauera w geometrii transmisyjnej.

W eksperymencie rejestrowane jest widmo promieniowania absorbowanego przez próbkę w funkcji prędkości źródła. Widmo to jest superpozycją wkładu wszystkich faz zawierających żelazo, które występują w próbce. Identyfikacja tych faz (chemicznych i magnetycznych) możliwa jest w oparciu o parametry nadsubtelne widma: (i) przesunięcie izomeryczne δ , (ii) rozszczepienie kwadrupolowe ΔE_Q oraz (iii) pole nadsubtelne H_{HF} .

Ad. (*i*): Przesunięcie izomeryczne δ jest parametrem charakterystycznym dla elektrycznego oddziaływania monopolowego. Ma ono związek z przesunięciem poziomów jądrowych wskutek elektrostatycznego oddziaływania ładunku jądra z elektronami *s* znajdującymi się w jego przestrzeni. Przesunięcie to powstaje wtedy, gdy promieniujące

i pochłaniające jądra znajdują się w różnych związkach chemicznych (o różnym składzie chemicznym lub rodzaju sieci krystalicznej). Różnica otoczenia elektronów *s* w emiterze oraz absorbencie powoduje przesunięcie energii rezonansowej przejścia, co przejawia się przesunięciem środka linii absorpcyjnej od v = 0 mm/s w widmie mössbauerowskim. Parametr δ dostarczyć może informacji o gęstości elektronów w obszarze jądra oraz o stanie walencyjnym żelaza (Fe²⁺ lub Fe³⁺).

Ad. (*ii*): Wokół jąder atomowych o spinie I > 1/2 istnieje niesferyczny rozkład ładunku, co powoduje, że znajdują się one w asymetrycznym polu elektrycznym opisywanym tzw. gradientem pola elektrycznego. Gradient ten może pochodzić nie tylko od elektronów walencyjnych danego atomu, ale także od ładunków sąsiadujących z nim ligandów. Oddziaływanie gradientu pola elektrycznego z momentem kwadrupolowym jądra Q prowadzi do rozszczepienia jądrowych poziomów energetycznych. Elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe, w przypadku przejścia mössbauerowskiego ⁵⁷Fe, nie ma wpływu na stan podstawowy I = 1/2, znosi natomiast degenerację stanu wzbudzonego I = 3/2 prowadząc do jego rozszczepienia na dwa podpoziomy z $m_I = \pm 1/2$ oraz $m_I = \pm 3/2$. Odległość tych podpoziomów definiuje parametr rozszczepienia kwadrupolowego ΔE_Q .

Ad. (*iii*): Oddziaływanie magnetyczne dipolowe (jądrowy efekt Zeemana) – pozwala wyznaczyć parametr pola nadsubtelnego H_{HF} , który utożsamia efektywne pole magnetyczne działające na jądro. Pole to łączy w sobie kilka przyczynków i można je zapisać w postaci:

$$H_{HF} = H_0 + H_L + H_d + H_F \tag{5.5.20}$$

gdzie: H_0 – pole lokalne, na które składają się: pole zewnętrzne, pole rozmagnesowania (-*DM*), pole Lorentza (4/3 π M) oraz pole od lokalnego otoczenia (efekty pola krystalicznego); H_L – pole pochodzące od niezerowego momentu orbitalnego atomu; H_d – przyczynek dipolowy od magnetycznego, spinowego momentu atomu; H_F – tzw. człon kontaktowy Fermiego, pochodzący od elektronów *s*, których gęstość w jądrze jest różna od zera.

W polu magnetycznym H_{HF} zarówno podstawowe, jak i wzbudzone stany jądra o spinie *I* rozszczepiają się na 2I + 1 składowych, których energia jest skwantowana i wyrażona poprzez:

$$E_m = g_N \,\mu_N \,m_I \,\mu_0 \,H_{HF} \tag{5.5.21}$$

gdzie: g_N – jądrowy czynnik Landego; μ_N – magneton jądrowy; m_I - rzut spinu jądrowego na kierunek pola magnetycznego (składowa zetowa, tj. m_I = - I, I +1,..., I – I, I).

Linia Mössbauera rozszczepia się zatem na składowe, których liczbę określa wartość spinu stanu podstawowego i wzbudzonego jądra przy uwzględnieniu reguły wyboru $\Delta m_I = 0, \pm 1$

(gdzie: Δm_I – zmiana rzutu spinu na osi *z*). Stąd, dla ⁵⁷Fe, widmo Mössbauera składa się z sześciu równoodległych linii, odpowiadających sześciu możliwym przejściom jądrowym.

W praktyce, w pomiarach mössbauerowskich bardzo rzadko obserwuje się efekty, które można przypisać np. czysto magnetycznym oddziaływaniom dipolowym. Przeważnie, wszystkie trzy opisane powyżej oddziaływania nadsubtelne występują jednocześnie. Zaburzają one równocześnie stany jądrowe, co czyni interpretację otrzymanego widma mössbauerowskiego skomplikowaną. W przypadku ⁵⁷Fe występujące jednocześnie oddziaływania magnetyczne dipolowe oraz elektryczne kwadrupolowe, zmieniają odległość podpoziomów stanu I = 3/2 sprawiając, że nie są już one równoodległe (zobacz rysunek 8).



Rys. 8. Przesunięcie i rozszczepienie poziomów energetycznych ⁵⁷Fe przy obecności wszystkich trzech oddziaływań nadsubtelnych: e0 – przesunięcie monopolowe elektryczne, m1 – rozszczepienie zeemanowskie, m1+e2 – równocześnie występujące rozszczepienie zeemanowskie i kwadrupolowe.

Do pomiarów widm mössbauerowskich nanocząstek Fe-Cr użyto konwencjonalnego spektrometru mössbauerowskiego ze źródłem promieniowania ⁵⁷Co(Rh). Widma mierzone były w geometrii transmisyjnej w kilku temperaturach: 4.2 K, 80 K i 300 K. Spektrometr został wykalibrowany przy użyciu cienkiej (25 µm) folii α -Fe. Za zerową prędkość (v = 0 mm/s) przyjęto centralny punkt zmierzonego dla niej, w temperaturze pokojowej, widma mössbauerowskiego. Centrum tego widma posłużyło także, jako punkt referencyjny dla wyznaczanych z widm cząstek Fe-Cr - parametrów nadsubtelnych: δ , ΔE_Q oraz H_{HF} . Kształt linii zmierzonych widm absorpcyjnych dopasowany został metodą najmniejszych kwadratów z użyciem programów komputerowych NORMOS oraz FFITA. Pozwoliły one na wielokrotną generację singletów, dubletów oraz sekstetów o lorentzowskim kształcie linii, jak również na wyznaczenie rozkładu pola nadsubtelnego $P(H_{HF})$.

5.6 Zmiennoprądowa podatność magnetyczna

Pomiar podatności zmiennoprądowej przy różnych częstotliwościach f prądu pobudzającego (zwykle z zakresu 10 - 10⁴ Hz) pozwala określić bezpośrednio składową rzeczywistą i urojoną podatności magnetycznej $\mathcal{X} = dM / dH$. Technika ta jest bardzo użyteczna z punktu widzenia badania dynamicznych właściwości nanocząstek, ponieważ charakteryzuje się szerokim zakresem skali czasowej pomiaru (charakterystyczny czas pomiaru $\tau_m \sim 1/f$).

Pomiary podatności zmiennoprądowej \mathcal{X} nanocząstek Fe-Cr przeprowadzono przy użyciu podatnościomierza Oxford Instruments Ltd. Urządzenie to umożliwia pomiary podatności w funkcji: (1) temperatury (5 – 300 K), (2) częstotliwości f (10 – 10000 Hz), (3) amplitudy pola magnetycznego (0 - 30 Oe) oraz (4) czasu. Do pomiarów \mathcal{X} wykorzystuje się źródło prądu zmiennego, wytwarzające zmienne pole magnetyczne w cewce uzwojenia pierwotnego. Wskutek zjawiska indukcji wzajemnej, na wyjściu cewek wtórnych nawiniętych przeciwsobnie powstaje napięcie o sumarycznej wartości zero. Równowaga ta ulega zakłóceniu w następstwie umieszczenia (w układzie tych cewek) i przesuwania góra – dół próbki badanego materiału. Zachwiana równowaga skutkuje pojawieniem się na wyjściu cewek wtórnych napięcia proporcjonalnego do podatności \mathcal{X} , a składowe tego napięcia w- i przeciwfazie (w stosunku do sygnału referencyjnego w fazie z polem cewki pierwotnej) definiują odpowiednio składową rzeczywistą \mathcal{X} ' i urojoną \mathcal{X} ''' podatności.

5.7 Magnetometria stałoprądowa (VSM)

Pomiary magnetyczne wykonane zostały przy użyciu magnetometru z drgającą próbką (ang. *Vibrating Sample Magnetometer - VSM*) firmy Oxford Instruments Ltd. Rysunek 9 przedstawia schemat blokowy takiego magnetometru.

Pomiar momentu magnetycznego próbki odbywa się techniką indukcyjną. Umieszczona na niemagnetycznym, ruchomym pręcie próbka wykonuje oscylacje pionowe (o amplitudzie ~1.5 mm) z zadaną częstotliwością f = 48 Hz. Oscylacje próbki indukują sygnał zmiennego napięcia w układzie cewek pomiarowych, znajdujących się w obszarze pola elektromagnesu. W danym polu magnetycznym sygnał ten jest proporcjonalny do momentu magnetycznego próbki oraz do wymienionych wcześniej parametrów charakteryzujących jej ruch, tzn. do amplitudy i częstotliwości drgań. Wychodzący z cewek sygnał napięcia indukowanego jest następnie przekazywany do przedwzmacniacza a następnie do wzmacniacza fazoczułego. Dostrojony do częstotliwości drgań wzmacniacz (przez sygnał referencyjny z kontrolera drgań) rejestruje napięcie w fazie z cewek, które dostarcza dokładnej informacji o oddziaływaniu próbki z polem magnetycznym.



Rys. 9. Schemat blokowy magnetometru VSM.

Magnetometr wykorzystywany w pracy pozwala rejestrować napięcie cewek (z dokładnością 10⁻⁴ emu) w funkcji:

- (i) pola magnetycznego *H* dochodzącego do 11 kOe (pomiary krzywych magnesowania),
- (ii) temperatury T (pomiary temperaturowych zależności namagnesowania nasycenia, termoremanencji czy też krzywych magnetyzacji ZFC-FC),
- (iii) czasu *t* (charakterystyki czasowe efekty relaksacji).

Zadawanie i sterowanie polem magnetycznym oraz temperaturą umożliwia komputer, w którym rejestrowane są również wyniki poszczególnych pomiarów.

Niesłychaną zaletą magnetometru, wykorzystywanego do realizacji pracy doktorskiej, jest możliwość wymiany kriostatu (używanego do pomiarów niskotemperaturowych, w zakresie T = 5 - 300 K) na piec, który zwiększa temperaturowy zakres pracy aż do $T \sim 950$ K.

Badania właściwości magnetycznych materiałów będących przedmiotem rozprawy, wykonywano zarówno w niskich, jak i w wysokich temperaturach. W szczególności wykonano następujące pomiary:

 (i) temperaturowych zależności krzywych magnetyzacji ZFC-FC w różnych polach magnetycznych H z zakresu 0.05 – 10 kOe

Pomiar realizowany był w następujący sposób: rozmagnesowaną próbkę schładzano od temperatury pokojowej do T = 5 K w zerowym polu magnetycznym. W tej temperaturze, przykładano zewnętrzne pole magnetyczne *H* i rozpoczynano pomiar magnetyzacji, podczas którego próbka była ogrzewana do 300 K z zadaną prędkością (zazwyczaj 2 lub 5 K/min) - krzywa ZFC. Po skończonym pomiarze, utrzymując wciąż zadane pole magnetyczne, ponownie schładzano próbkę do 5 K, po czym – ogrzewano ją do temperatury pokojowej, rejestrując w tym samym czasie jej magnetyzację - krzywa FC,

(ii) zależności termoremanencji od temperatury TRM(T) w zakresie T = 5 - 300 K Próbkę chłodzono w polu H = 10 kOe od temperatury pokojowej do T = 5 K, po czym usuwano pole magnetyczne (H = 0 Oe) i rozpoczynano właściwy pomiar TRM(T), grzejąc ją do temperatury pokojowej,

- (iii) temperaturowych zależności magnetyzacji M(T) w wybranych polach magnetycznych i w zakresie temperatur 5 980 K,
- (iv) krzywych magnesowania w polach magnetycznych do 11 kOe w różnych temperaturach, na podstawie których wyznaczano następnie temperaturowe zależności koercji $H_C(T)$ i remanencji $M_r(T)$.

Rozdział 6

Materiały stanowiące przedmiot badań niniejszej pracy - metody otrzymania

6.1 Stopy objętościowe Fe-Cr

Stopy Fe_{1-x}Cr_x o różnej zawartości chromu x = 2.36 - 83.03 at.% otrzymane zostały metodą bezpośredniego stapiania w piecu indukcyjnym żelaza i chromu o odpowiednim stosunku wagowym (o czystości 99.9 %). W procesie wytwarzania tych stopów wykorzystano generator 10-kW o częstotliwości pracy f = 440 kHz oraz specjalnie zaprojektowaną cewkę indukcyjną. Dzięki tej ostatniej możliwe było ogrzanie i stopienie około 1.5 g materiału, jak również – lewitacja roztopionej kropli materiału w otaczającej atmosferze Ar. Po kilkuminutowej ekspozycji kropli w temperaturze $T \sim 2000 - 2500$ °C, wyłączano generator, co skutkowało jej spadkiem na miedziany blok. Na nim następowało chłodzenie materiału. Gotowe materiały lite Fe-Cr poddano następnie obróbce - prasowaniu stemplem, co pozwoliło na otrzymanie cienkich folii metalowych, o grubości ~25 µm.

6.2 Nanocząstki Fe-Cr

Nanocząstki Fe-Cr zawierające od 2.36 do 83.03 at.% Cr wytworzone zostały metodą naparowywania gazowego (ang. *gas evaporation method*) z otrzymanych uprzednio stopów Fe-Cr. Metoda naparowywania gazowego, pozwalająca otrzymywać drobne cząstki metaliczne, stała się popularna od czasu opublikowania w 1963 roku pracy Kimoto *et al.* [131] i do dzisiaj jest powszechnie stosowana przy produkcji materiałów nanokrystalicznych. W metodzie tej materiał metaliczny bądź nieorganiczny jest odparowywany w atmosferze chemicznie obojętnego gazu o ciśnieniu p = 1 - 5 Torów przy zastosowaniu źródeł odparowywania termicznego, urządzeń odparowywania wiązką elektronową lub źródeł rozpylania jonowego. Ideą procesu naparowywania gazowego jest fakt utraty energii

kinetycznej przez atomy odparowywanego materiału wskutek ich kolizji z cząsteczkami obojętnego chemicznie gazu. Prowadzi to do kondensacji materiału w postaci krystalitów o nanometrowych rozmiarach [132], które następnie mogą osadzać się bezpośrednio na podłożu układu eksperymentalnego lub też na umieszczonym na nim, w roli matrycy – odpowiednio dobranym materiale. Wytworzone nanocząstki mogą być dodatkowo poddane procesowi konsolidacji (prasowania lub spiekania), dając w ten sposób objętościowe, nanokrystaliczne materiały granularne.

Na rysunku 10 przedstawiono układ doświadczalny wykorzystywany do syntezy nanocząstek omawianą metodą opisaną w pracy [132]. Jego zasadniczymi elementami są: komora wysokiej próżni (odpompowywana przy użyciu pompy turbomolekularnej do próżni resztkowej ~10⁻⁷ Tora), wolframowy parownik termiczny, wykonane ze stali nierdzewnej podłoże (na którym nanocząstki gromadzą się i ulegają ochłodzeniu) oraz zawory dozowania gazów stosowanych w procesie technologicznym (np. helu oraz tlenu, podczas kontrolowanego utlenianiania powierzchni cząstek).





- (1) parownik termiczny; (2) podłoże ze stali nierdzewnej; (3) zawory;
- (4) próżniomierz Piraniego; (5) zawory dozowania gazów He i O₂ [132].

W zależności od warunków procesu naparowywania gazowego możliwe jest kształtowanie właściwości strukturalnych nanocząstek. Ich średni rozmiar (od kilkunastu do kilkuset nanometrów) może być bowiem zmieniany w zależności od rodzaju gazu

zastosowanego w procesie technologicznym (np.: He, H₂, Ar), jego ciśnienia czy też prędkości przepływu. Petrov *et al.* [133] zaobserwowali, że wzrost ciśnienia gazu prowadzi do zwiększenia rozmiarów cząstek, a zwiększanie prędkości jego przepływu – do otrzymania cząstek o mniejszej średnicy ($\langle D \rangle$) oraz zawężenia rozkładu ich rozmiarów.

Nanocząstki Fe-Cr, będące przedmiotem rozprawy, otrzymano w atmosferze argonu przy ciśnieniu p = 3 Tory. W procesie technologicznym osadzały się one na ściankach walca (o średnicy 10 cm) wykonanego ze stali nierdzewnej. Po naparowaniu, powierzchnie cząstek poddane zostały utlenianiu (w czasie t = 12 h, w atmosferze powietrza, w temperaturze pokojowej) w celu ich zabezpieczenia przed samospaleniem w warunkach ciśnienienia atmosferycznego. Proces wytwarzania nanocząstek czystego Fe przebiegał w takich samych warunkach jak dla cząstek Fe-Cr z tą jednak różnicą, że w tym przypadku, materiałem odparowywanym był pentakarbonylek żelaza (Fe(CO)₅).

Warto podkreślić dwie główne zalety metody naparowywania gazowego:

- (i) jej unikalną cechą, wynikającą z szybkiego chłodzenia nanocząstek (z prędkością $10^4 10^6$ stopnia na sekundę) jest możliwość zamrażania wysokotemperaturowych, nierównowagowych faz krystalicznych [133],
- (ii) synteza nanocząstek w warunkach wysokiej próżni i bez stosowania tygla dla odparowywanego materiału wyjściowego sprawia, że zarówno cząstki, jak i ich powierzchnie są wolne od zanieczyszczeń [33].

Stopy i nanocząstki Fe-Cr badane w niniejszej pracy doktorskiej zostały wytworzone i wstępnie scharakteryzowane przez doktora Eduarda Shafranovsky'ego w "Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences" w Moskwie [2].

6.3 Materiał kompozytowy

Materiał kompozytowy w postaci nanocząstek Fe znajdujących się w porowatej matrycy nieorganicznej SiO₂ (aerogelu krzemowego), został otrzymany w procesie "zol – żel" (ang. *sol – gel process*) w zespole doktor Anny Roig w "Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)" w Hiszpanii. Na rysunku 11 przedstawiono schematycznie kolejne etapy syntezy materiału tą metodą. W procesie technologicznym wykorzystane zostały otrzymane uprzednio nanocząstki żelaza, które dodano do roztworu koloidalnego, zawierającego roztwór wodny amoniaku oraz mieszaninę metanolu (CH₃OH) i tetrametoksykrzemowodoru (Si(OCH₃)₄). Etap formowania żelu przebiegał przy ciągłym mieszaniu roztworu (zapobiegającym sedymentacji cząstek), po czym nastąpiło tzw. suszenie

ponadkrytyczne (proces sterowany komputerowo), polegające na usunięciu rozpuszczalnika w warunkach krytycznego ciśnienia p_{kryt} oraz temperatury T_{kryt} (dla metanolu parametry krytyczne wynoszą odpowiednio: $p_{kryt} = 79$ bar oraz $T_{kryt} = 240$ °C [134]). Rozmiar porów matrycy krzemowej, otrzymanego w ten sposób materiału kompozytowego Fe + SiO₂ kształtował się na poziomie $D \sim 20 - 100$ nm, a oszacowana w niej (z pomiarów magnetycznych) zawartość cząstek Fe wyniosła ~0.45 vol.%.



Rys. 11. Synteza materiału kompozytowego (w postaci nanocząstek Fe znajdujących się w porowatej matrycy SiO₂) w procesie "zol – żel".

Rozdział 7

Struktura i właściwości magnetyczne materiałów objętościowych Fe-Cr

7.1 Dyfrakcja rentgenowska

Badania dyfrakcji rentgenowskiej stopów objętościowych $Fe_{1-x}Cr_x$ o zawartości chromu x = 2.36 - 83.03 at.% wykazały obecność w nich jedynie fazy krystalicznej α -FeCr o strukturze bcc - przykładowe widma XRD, uzyskane dla trzech stopów Fe-Cr o następujących zawartościach Cr: x = 8.86, 47.68 i 83.03 at.%, przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12. Widma dyfrakcji rentgenowskiej otrzymane dla materiałów objętościowych Fe-Cr (x = 8.86, 47.68 i 83.03 at.% Cr).

7.2 Spektroskopia mössbauerowska

Widma mössbauerowskie, zmierzone w T = 300 K dla materiałów objętościowych Fe-Cr o koncentracji chromu x = 2.36, 23.4, 47.68 i 83.03 at.%, pokazano na rysunku 13, odpowiednio (a) – (d). Kształt prezentowanych widm pozostaje w zgodzie z wynikami badań dyfrakcji rentgenowskiej, wskazującymi na jednofazowość badanych stopów α-FeCr. Dla roztworów stałych α -Fe_{1-x}Cr_x o zawartości chromu $x \leq 47.68$ at.%, widmo mössbauerowskie jest rozszczepione nadsubtelnie i ma postać sekstetu, podczas gdy dla stopu z x = 83.03 at.% Cr – obserwuje się singlet paramagnetyczny. Wyniki te są zgodne ze znanym z literatury diagramem faz magnetycznych [24] i wskazują na ferromagnetyczne uporządkowanie stopów α -Fe_{1-x}Cr_x, czym temperatura Curie materiałów przy $z x \le 47.68$ at.% Cr jest wyższa od temperatury pokojowej.



Rys. 13. Widma mössbauerowskie, zmierzone w T = 300 K, dla materiałów objętościowych Fe-Cr o zawartości Cr: (a) x = 2.36 at.%, (b) x = 23.4 at.%, (c) x = 47.68 at.% i (d) x = 83.03 at.%.

7.3 Właściwości magnetyczne

7.3.1 Krzywe magnesowania w temperaturze pokojowej

Pętle histerezy objętościowych stopów α -Fe_{1-x}Cr_x (o x = 2.36 - 47.68 at.% Cr) zmierzone w temperaturze pokojowej (rysunek 14) są typowe dla materiałów magnetycznie miękkich (z polem koercji H_C , którego wartość nie przekracza 15 Oe) i osiągających nasycenie w stosunkowo słabych polach magnetycznych. W odróżnieniu od tych krzywych magnesowania, zależność M(H) stopu Fe-Cr o największej spośród badanych zawartości chromu - x = 83.03 at.% (widoczna również na rysunku 14) - jest typowa dla materiału paramagnetycznego. Wyniki te są zatem zgodne z prezentowanymi powyżej badaniami spektroskopii mössbauerowskiej.



Rys. 14. Zależności M(H) materiałów objętościowych Fe-Cr o różnej koncentracji Cr (x = 2.36 - 83.03 at.% Cr) w temperaturze pokojowej.



Rys. 15. Magnetyzacja nasycenia materiałów objętościowych Fe-Cr w funkcji zawartości chromu (dla T = 300 K): punkty w postaci kółek – obecna praca; trójkąty – Ref. 19.

Miękkie właściwości magnetyczne stopów Fe-Cr związane są z ich małą anizotropią magnetyczną, do której główny wkład wnosi anizotropia magnetokrystaliczna. Proces przemagnesowania tych materiałów odbywa się głównie poprzez ruch ścian domenowych i może być zrealizowany w stosunkowo słabych polach magnetycznych.

Ze wzrostem zawartości Cr w stopach obserwuje się oczekiwany spadek wartości magnetyzacji nasycenia. W badanych materiałach Fe-Cr magnetyzacja nasycenia M_S (wyznaczona z pętli histerezy dla pola magnetycznego H = 11 kOe) maleje monotonicznie z rosnącą koncentracją chromu x (at.%) - rysunek 15. Uzyskane wyniki odzwierciedlają dane literaturowe [19, 21], w szczególności zależność $M_S(x)$ prezentowaną w pracy Gonga *et al.* [19], pokazaną na tym samym rysunku w postaci trójkątów.

7.3.2 Temperaturowe zależności magnetyzacji

Zależności magnetyzacji od temperatury M(T), zmierzone dla stopów objętościowych Fe_{1-x}Cr_x (2.36 $\leq x$ (at.%) ≤ 83.03) w polu magnetycznym 3 kOe, przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 16. Zależności magnetyzacji od temperatury dla materiałów objętościowych Fe-Cr (x = 2.36 - 83.03 at.% Cr).

Mając na uwadze wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej tych stopów, wskazujące na obecność w nich jedynie fazy krystalicznej bcc α -Fe_{1-x}Cr_x (patrz rysunek 12) - do krzywych

eksperymentalnych M(T) dopasowano temperaturową zależność magnetyzacji, taką jak dla jednofazowego ferromagnetyka Heisenberga:

$$M(T) = M(0) [1 - T / T_C]^{\beta}$$
(7.3.22)

gdzie: M(0) – namagnesowanie w T = 0 K, T_C – temperatura Curie, β - wykładnik krytyczny o wartości bliskiej 0.36. Przykładowe wyniki pokazano na rysunku 17.



Rys. 17. Temperaturowa zależność magnetyzacji jak dla jednofazowego ferromagnetyka Heisenberga (linia ciągła) dopasowana do krzywej M(T) materiału objętościowego Fe-Cr o x = 23.38 at.% Cr (punkty eksperymentalne w postaci kółek).

Procedura dopasowania zależności M(T) stopów Fe-Cr pozwoliła na oszacowanie ich temperatur Curie, przy czym wartości otrzymane dla stopów o niedużej koncentracji chromu -2.36 at.% i 8.86 at.%, dla których górna granica temperatury pomiarowej (dostępna w układzie VSM) była poniżej ich punktu Curie, obarczone są największym błędem. Wyznaczone wartości T_C zestawiono w tabeli 1, z której wynika także, że dla większości próbek najlepsze dopasowania otrzymano dla parametru β o wartościach różniących się od typowej wartości 0.36. Dla stopów Fe-Cr o niedużej koncentracji chromu (2.36 at.% i 8.86 at.%) uzyskana w obu przypadkach mała wartość $\beta = 0.18$ może wynikać z faktu przybliżania - w modelu Heisenberga - wyników eksperymentalnych z obszarów dalekich od obszaru przejścia fazowego ferromagnetyk – paramagnetyk. Z kolei, oszacowana dla stopu Fe-Cr (47.68 at.% Cr) wartość parametru β , wyraźnie większa od 0.36 jak też od wartości β dla pozostałych stopów, może mieć związek z niejednorodnością materiału. W literaturze znane są przykłady materiałów ferromagnetycznych, dla których obserwowano odstępstwo wykładników krytycznych β od przewidywanej w modelu Heisenberga wartości 0.36. Jednym z nich jest materiał amorficzny Fe₅Co₅₀Ni_{17-x}Cr_xB₁₆Si₁₂ z 15 at.% domieszką chromu [135], dla którego uzyskano $\beta = 0.52$. Tę podwyższoną wartość wykładnika β autorzy pracy [135] wytłumaczyli możliwością powstania w materiale zlokalizowanych obszarów (utworzonych przez silnie oddziałujące momenty magnetyczne) sprzężonych długozasięgowymi oddziaływaniami. Rozkład temperatur Curie tych obszarów mógł "poszerzać" obszar krytyczny przejścia materiału od stanu ferromagnetycznego do stanu paramagnetycznego, a stąd stanowić przyczynę odstępstwa eksperymentalnej wartości wykładnika krytycznego β od wartości przewidzianej teoretycznie. Podobny mechanizm może z powodzeniem tłumaczyć wynik uzyskany dla stopów Fe-Cr (47.68 at.% Cr).

Zależność M(T) stopu Fe-Cr o największej spośród badanych koncentracji chromu (x = 83.03 at.% Cr), spełniająca w wysokich temperaturach prawo Curie – Weissa:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} \tag{7.3.23}$$

(gdzie: C – stała Curie; θ - paramagnetyczna temperatura Curie)

z dodatnią temperaturą $\theta \sim 130$ K (patrz rys. 18) wskazuje, że dominującym typem oddziaływań w tym materiale są oddziaływania ferromagnetyczne.

Ferromagnetyczny wkład od wtrąceń widać też, już na pierwszy rzut oka, w samej zależności M(T) tego stopu (w niskich temperaturach - rys. 16), chociaż, zgodnie z diagramem faz magnetycznych objętościowych stopów Fe-Cr, materiał o takim składzie chemicznym - w obszarze niskich temperatur - powinien wykazywać właściwości fazy szkła spinowego (o $T_f \sim 25$ K). Wyników eksperymentalnej zależności M(T) próbki o zawartości chromu x = 83.03 at.% nie daje się jednak opisać w modelu Heisenberga, co może świadczyć o dużej niejednorodności badanego materiału. Wobec tego uzasadnioną wydaje się aproksymacja liniowa zależności M(T) (rys. 19). Pozwala ona wyznaczyć w przybliżeniu temperaturę Curie fazy magnetycznej stopu Fe-Cr (83.03 at.% Cr): $T_C \sim 92$ K. Znaczna różnica oszacowanych temperatur T_C i θ wynika z faktu, że przejście badanego materiału do stanu paramagnetycznego nie jest ostre lecz "rozmyte". Rozmycie przejścia może być wywołane

obecnością, wewnątrz matrycy wykazującej nieporządek spinowy, ferromagnetycznych klasterów atomów Fe (zobacz podrozdział 3.3) - o różnym rozmiarze, zanikających stopniowo ze wzrostem temperatury.



Rys. 18. Odwrotność podatności magnetycznej (*dc*) materiału objętościowego Fe_{16.97}Cr _{83.03} w funkcji temperatury.



Rys. 19. Aproksymacja liniowa zależności M(T) materiału objętościowego Fe_{16.97}Cr _{83.03}.

Z tabeli 1 wynika, że wzrost zawartości Cr w stopach objętościowych Fe-Cr obniża ich magnetyzację M(0) oraz temperaturę Curie. Oszacowana dla poszczególnych stopów

Fe-Cr wartość T_C pozostaje w dość dobrej zgodzie z danymi literaturowymi [83 str. 342; 136]. Dowodzą tego pokazane na rysunku 20 zależności temperatury Curie od koncentracji chromu.



Rys. 20. Zależność temperatury Curie od koncentracji chromu dla materiałów objętościowych Fe-Cr: obecna praca - punkty w postaci pełnych kółek; literatura – kwadraty i puste kółka [83] oraz gwiazdki [136].

at.% Cr	<i>M(0)</i> (emu/g)	$T_C(\mathbf{K})$	wykładnik krytyczny β
2.36	234	992	0.18
8.86	214	993	0.18
23.38	215	919	0.36
33.68	149	831	0.36
47.68	147	647	0.60
83.03	< 14	92	1

Tabela 1. Wartości namagnesowania w T = 0 K, temperatury Curie oraz wykładnika krytycznego β dla materiałów objętościowych Fe-Cr o różnej koncentracji chromu.

Rozdział 8

Właściwości strukturalne nanocząstek Fe-Cr

8.1 Dyfrakcja rentgenowska

Widma rentgenowskie, otrzymane dla nanocząstek Fe-Cr o różnej zawartości chromu $(0 \le x \text{ (at.\%)} \le 83.03) - \text{rys. } 21 - \text{wskazują na wielofazową strukturę nanocząstek, na którą składa się szereg faz krystalicznych, takich jak: <math>\alpha$ -FeCr, σ -FeCr oraz fazy tlenkowe (żelaza lub chromu). Z rysunku 21 wynika, że w układach nanocząstek o małej zawartości chromu, tj. o x = 0 - 13.62 at.%, dominujący wkład wnosi kubiczna faza α -FeCr, podczas gdy dla cząstek bogatszych w Cr - tzn. zawierających 23.38 – 83.03 at.% Cr - faza ta współistnieje z tetragonalną fazą σ -FeCr. Warto podkreślić również, że w widmach XRD trzech próbek, zawierających 0, 8.86 oraz 83.03 at.% Cr, obserwuje się dodatkowe linie dyfrakcyjne pochodzące od faz tlenkowych Fe / Cr [137].

Widma XRD nanocząstek poddane zostały wnikliwej analizie przy zastosowaniu procedury dopasowania metodą Rietvelda, która pozwoliła na uzyskanie cennych informacji odnośnie badanych materiałów, tj. na zidentyfikowanie faz krystalicznych obecnych w poszczególnych próbkach, oszacowanie ich zawartości oraz wyznaczenie parametrów ich komórek elementarnych. Profile widm XRD opisane zostały przy użyciu funkcji pseudo-Voigta. W procedurze dopasowania tych widm uwzględniono możliwość występownia w próbkach następujących faz krystalicznych: (i) tetragonalnej σ -FeCr (grupa przestrzeni $P4_2 / mnm$) oraz (ii) bogatej w żelazo, kubicznej α_1 -FeCr (grupa przestrzeni Im3m). Dla niektórych próbek zakładano dodatkowo obecność faz tlenkowych, takich jak Fe₃O₄ (grupa przestrzeni Fd3m); czy Cr₂O₃ (grupa przestrzeni R3C) – dla próbki wygrzanej izotermicznie w T = 700 K / 1.5 h. Funkcja pomocnicza, opisująca promieniowanie rentgenowskie emitowane przez dyfraktometr, określona została z pomiaru widma XRD



Rys. 21. Widma XRD otrzymane dla nanocząstek Fe-Cr o różnej zawartości chromu $(0 \le x \text{ (at.\%)} \le 83.03).$

próbki wzorcowej SiO₂ o dużych ziarnach (zasadniczo pozbawionej naprężeń i poszerzenia linii dyfrakcyjnych). Widmo to zostało dopasowane funkcją pseudo-Voigta (pV) z uwzględnieniem poprawki na asymetrię refleksów. Z jego analizy (z dopasowania metodą Rietvelda) wyznaczono jedynie parametry opisujące kształt funkcji pV, traktując rozmiar krystalitów oraz naprężenia, jako parametry ustalone w trakcie dopasowywania.

Na rysunku 22 pokazano przykładowe widmo XRD (uzyskane w tej pracy dla nanocząstek Fe) wraz z dopasowaną do niego metodą Rietvelda krzywą. Jest to oryginalna grafika programu MAUD, która przedstawia także różnicę pomiędzy eksperymentalnym i policzonym natężeniem linii widma.

W tabeli 2 zestawiono parametry stałych sieci faz krystalicznych obecnych w poszczególnych próbkach oraz oszacowaną, względną zawartość tych faz. Otrzymane

wyniki wyraźnie pokazują, że próbka zawierająca cząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr) charakteryzuje się największą zawartością fazy σ (~59 vol.%), podczas gdy w pozostałych próbkach zawartość tej fazy nie przekracza 10 vol.%. Warto zwrócić uwagę również na to, że nanocząstki Fe-Cr (23.38 at.% Cr) są nieco bogatsze w fazę σ , niż nanocząstki Fe-Cr (33.68 at.% Cr). Jest to nieco zaskakujące, gdyż zgodnie z diagramem faz krystalicznych stopów Fe-Cr, zawartość chromu x = 33.68 at.% jest bliższa obszarowi składów, który sprzyja powstawaniu tej fazy (~45 – 50 at.% Cr [23]). Anomalię tę można tłumaczyć pewnymi fluktuacjami składu nanocząstek Fe-Cr, powstającymi w procesie ich wytwarzania metodą naparowywania gazowego, a prowadzącymi do wytworzenia lokalnie obszarów nieco bogatszych w Cr, w których powstawanie fazy σ było ułatwione.



20 (deg)

Rys. 22. Widmo XRD dla nanocząstek Fe wraz z dopasowaną do niego metodą Rietvelda krzywą; w dolnej części rysunku – przedstawiona graficznie różnica pomiędzy eksperymentalnym i policzonym natężeniem linii widma.

at.% Cr	α-FeCr		σ-FeCr			Fe ₃ O ₄	
	stała sieci a	vol.	stała si	leci (Å)	vol.	stała sieci a	vol.
	(Å)	%	а	С	%	(Å)	%
0	2.8693±0.0004	54	-	-	-	8.392±0.006	46
8.86	2.8760±0.0005	39	-	-	-	8.390±0.010	61
23.38	2.8747±0.0003	91	8.784±0.006	4.562±0.007	9	-	-
33.68	2.8736±0.0001	94	8.785±0.011	4.576±0.012	6	-	-
47.68	2.8744±0.0002	36	8.805±0.002	4.571±0.001	59	8.450±0.030	5
66.02	2.8783±0.0003	93	8.826±0.003	4.568±0.003	7	-	-
83.03	2.8800±0.0010	96	8.810±0.004	4.564±0.003	4	-	-

Tabela 2. Rodzaj, zawartość oraz parametry komórek elementarnych faz krystalicznych w poszczególnych próbkach, zawierających nanocząstki Fe-Cr.

Na rysunku 23 pokazane zostały dwie zależności odzwierciedlające wyniki z tabeli 2: (i) zawartość fazy σ -FeCr w funkcji koncentracji chromu *x* (at.%) w cząstkach oraz (ii) zależność stałej sieci fazy α -FeCr, a_{bcc} , od zawartości chromu. Pierwsza z nich pozwala stwierdzić, że faza σ -FeCr jest kinetycznie uprzywilejowana dla *x* = 47.68 – 60.40 at.% Cr. Drugą z tych zależności możemy przeanalizować w oparciu o prawo Vegarda dla związków niestechiometrycznych [138], zgodnie z którym należałoby się spodziewać ciągłej zmiany parametru komórki elementarnej i jej objętości ze zmianą składu.



Rys. 23. Zawartość fazy σ oraz stała sieci fazy α w funkcji zawartości chromu w cząstkach Fe-Cr; linia przerywana - prawo Vegarda.

W przypadku nanocząstek - jak pokazuje rysunek 23 - parametr a_{bcc} wzrasta wraz z rosnącą zawartością Cr, jednakże dla większości składów wykazuje on wyraźne odstępstwo od tego prawa (dla porównania przedstawiono je na tym samym rysunku linią przerywaną) [137]. Przyczyny tego odstępstwa należy upatrywać w wielofazowej naturze cząstek. Wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej jasno wskazują, że układ nanocząstek Fe-Cr rozważać należy jako co najmniej trójfazowy, w którym obecne są fazy α -FeCr, σ -FeCr oraz fazy tlenkowe (obecność tlenków żelaza w badanych nanocząstkach potwierdzają ponadto badania mössbauerowskie, które będą zaprezentowane i opisane szczegółowo w dalszej części pracy). Fakt ten może tłumaczyć wspomniane odstępstwo parametru a_{bcc} nanocząstek od prawa Vegarda. Mianowicie, dla nanocząstek bogatych w żelazo, bardziej prawdopodobne jest powstawanie na powierzchni cząstek tlenków żelaza niż chromu; w przypadku nanocząstek

bogatych w chrom, sytuacja jest odwrotna i bardzo możliwa jest obecność tlenku Cr_2O_3 . Powstaniu zewnętrznej powłoki złożonej z tlenków żelaza, towarzyszyć będzie zubożenie w żelazo rdzeni cząstek bcc α -FeCr. Z kolei, wytworzenie warstwy tlenkowej Cr_2O_3 spowoduje zubożenie rdzeni cząstek α -FeCr w chrom. Wzbogacenie w żelazo (wzbogacenie w chrom) rdzeni cząstek bogatych w chrom (bogatych w żelazo) może zatem wyjaśniać obserwowany dla dużych (małych) zawartości chromu *x* at.%, spadek (wzrost) wartości parametru a_{bcc} w odniesieniu do prawa Vegarda.

8.2 Rentgenowska analiza składu chemicznego EDXA

Lokalna analiza składu chemicznego materiału wykazała, że w nanocząstkach Fe-Cr - oprócz żelaza i chromu - znajduje się także tlen, przy czym stopień utlenienia cząstek o różnej koncentracji Cr jest różny; otrzymane wyniki zawarte są w tabeli 3. Ponadto, w cząstkach wykryto niewielką ilość wolframu (najwięcej tego pierwiastka ~4 wt.% zawierały nanocząstki Fe-Cr (13.62 at.% Cr)). Obecność wolframu w cząstkach jest uzasadniona faktem odparowywania, stopów objętościowych Fe-Cr (w procesie wytwarzania cząstek), bezpośrednio z żarzonej katody wolframowej.

	zawartość tlenu
at % Cr	w cząstkach
at. /0 C1	z EDXA (wt.%)
8.86	21,7
13.62	19.5
15.02	17,5
33.68	16,9
17.68	15.0
۰.00 F	13,0
83.03	27,6

Tabela 3. Zawartość tlenu w nanocząstkach Fe-Cr o różnej koncentracji Cr, określona przy użyciu dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego.

Uzyskane wyniki pokazują, że dla cząstek Fe-Cr z x = 8.86 - 47.68 at.% Cr zawartość tlenu, a zatem i faz tlenkowych, maleje wraz z rosnącą koncentracją chromu. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi procesu utleniania materiałów objętościowych Fe-Cr w temperaturze pokojowej, wskazującymi na zmniejszanie się grubości warstwy tlenkowej wraz z rosnącą zawartością chromu do x = 56.76 at.% oraz na stabilizowanie się tej grubości, dla wyżych koncentracji Cr (aż do x = 90.63 at.% Cr) [119 i Ref. tam zawarte]. Istotne jest również to, że dla koncentracji chromu nie mniejszych niż x = 13.83 at.% powstaje stabilny tlenek Cr₂O₃, przeciwdziałający dalszemu utlenianiu i zapewniający odporność chemiczną tych stopów [89, 117]. W świetle tych badań, zdziwienie budzi duża zawartość tlenu w nanocząstkach Fe-Cr (83.03 at.% Cr) - widoczna zarówno w wynikach EDXA, jak i w ich widmie rentgenowskim (w postaci licznych maksimów dyfrakcyjnych od faz tlenkowych). Świadczyć może ona o silnej segregacji faz zachodzącej w procesie otrzymywania tych cząstek oraz o lokalnych fluktuacjach składu nanocząstek. Duża zawartość tlenków chromu w cząstkach Fe-Cr (83.03 at.% Cr) oznacza, że w procesie wytwarzania, ich rdzenie w znacznym stopniu powinny ulec zubożeniu w Cr, a tym samym – wzrosnąć w nich powinna względna zawartość Fe.

8.3 Transmisyjna mikroskopia elektronowa i dyfrakcja elektronowa

Na zdjęciu nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (w jasnym polu) widać w przybliżeniu sferyczny kształt cząstek oraz ich tendencję do tworzenia aglomeratów – rys. 24.

W oparciu o obraz TEM wyznaczono histogram rozkładu rozmiarów cząstek (pokazany jako wstawka na rysunku 24), do którego dopasowano funkcję rozkładu logarytmiczno – normalnego:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}wD} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2w^2}\right]$$

gdzie: D_0 – najbardziej prawdopodobna średnica cząstki, w - odchylenie standardowe <lnD>.

W wyniku tego dopasowania, otrzymano następujące wartości parametrów: $D_0 = (12.1 \pm 1.1)$ nm oraz $w = (0.3 \pm 0.1)$ nm. Pozwoliły one wyznaczyć średni rozmiar cząstek $\langle D \rangle$, który zgodnie z relacją:

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{w^2}{2}\right)$$
 (8.3.24)

wynosi: $<\!\!D\!\!> = 12.7$ nm.

Jak pamiętamy, rozmiar cząstek Fe-Cr w metodzie naparowywania gazowego determinowany jest warunkami procesu ich wytwarzania, a jednym z decydujących czynników jest ciśnienie gazu, w atmosferze którego taki proces przebiega [19]. Z uwagi na to, że procesy technologiczne wytwarzania nanocząstek Fe-Cr, o różnej koncentracji chromu,

przebiegały w takich samych warunkach (w szczególności przy takim samym ciśnieniu argonu) - można uznać, że oszacowany średni rozmiar cząstek $\langle D \rangle \approx 13$ nm, jest reprezentatywny dla wszystkich badanych próbek.



Rys. 24. Zdjęcie nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) z transmisyjnej mikroskopii elektronowej; wstawka – histogram rozkładu rozmiarów cząstek.

Rysunek 25 przedstawia obraz dyfrakcji elektronowej, otrzymany dla nanocząstek Fe. Widać na nim wyraźne refleksy - w postaci jasnych punktów - które można przypisać fazie α -Fe stanowiącej rdzenie cząstek oraz lekko rozmyte, prawie ciągłe pierścienie, mające związek z fazą tlenkową – głównie Fe₃O₄ i γ -Fe₂O₃ - na powierzchni cząstek. Ciągłe
pierścienie składowej tlenkowej wskazują ponadto na mniejszy "stopień krystaliczności" powłoki tlenkowej w odniesieniu do rdzenia α-Fe i pozwalają przypuszczać, że powłoka ta ma charakter pseudo-amorficzny lub też, że jest ona utworzona z bardzo drobnych krystalitów. Bardziej prawdopodobna wydaje się druga z wymienionych tu hipotez, na korzyść której przemawiają wyniki dyfrakcji rentgenowskiej tych cząstek (tj. obecność linii dyfrakcyjnej od fazy tlenkowej) oraz wyniki badań mössbauerowskich, które omówione zostaną w dalszej części pracy.



Rys. 25. Obraz dyfrakcji elektronowej dla nanocząstek Fe.

Przedstawione powyżej wyniki badań wskazują, że struktura nanocząstek jest typu "metaliczny rdzeń – powłoka tlenkowa", co jest zgodne z prezentowanymi w literaturze wynikami badań cząstek Fe o podobnych rozmiarach, otrzymanych taką samą techniką (naparowywania gazowego) i poddanych procesowi utlenienia powierzchni [13–15, 18, 61]. Warto również zaznaczyć, że badania dyfrakcji elektronowej cząstek Fe (~5 - 35 nm), przeprowadzone przez Gangopadhyaya i jego współpracowników [14, 15] doprowadziły do podobnych wniosków - wskazując na współistnienie w tych cząstkach fazy α -Fe oraz tlenków γ -Fe₂O₃ i/lub Fe₃O₄.

Zaprezentowane wyniki badań strukturalnych nie pozwalają jednak na stwierdzenie czy w cząstkach Fe-Cr zawierających fazę σ , faza ta współistnieje z fazą α w obrębie jednej cząstki, czy fazy te tworzą odrębne krystality, czy też obie koncepcje mogą realizować się równocześnie. Za tą ostatnią możliwością przemawiają wyniki badań, uzyskanych za pomocą wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej dla nanocząstek Cu–Ag (o rozmiarze 40 – 100 nm, otrzymanych metodą naparowywania w warunkach wysokiej próżni), które pokazują, że takie cząstki mogą być zarówno dwufazowe (współistnienie fazy bogatej w srebro (α) z fazą bogatą w miedź (β)), jak również fazy α i β mogą stanowić odrębne cząstki [139].

Rozdział 9

Spektroskopia mössbauerowska

9.1 Nanocząstki bogate w żelazo

Na rysunku 26 (a) - (c) pokazano widma Mössbauera zmierzone dla nanocząstek Fe w trzech różnych temperaturach, odpowiednio w T = 4.2, 80 i 300 K.



Rys. 26. Widma Mössbauera zmierzone dla nanocząstek Fe w temperaturach: (a) T = 4.2 K, (b) T = 80 K i (c) T = 300 K.

W każdym z tych trzech przypadków, procedura dopasowywania widma dowiodła, że jest ono superpozycją dwóch składowych – każdej w postaci sekstetu – różniących się średnią wartością pola nadsubtelnego $\langle H_{HF} \rangle$ oraz wielkością obszaru spektralnego. Widmo z wąskimi liniami stanowi, niezależnie od temperatury, około 60 % całkowitego obszaru spektralnego, a jego parametry nadsubtelne (np. średnia wartość pola nadsubtelnego $\langle H_{HF} \rangle \approx 344$ kOe dla T = 4.2 K) są typowe dla bcc-Fe. Składową tą możemy zatem przypisać fazie α-Fe tworzącej rdzenie cząstek. Dla 4.2 K parametry nadsubtelne drugiego sekstetu (o poszerzonych liniach) wynoszą: średnia wartość pola nadsubtelnego $\langle H_{HF} \rangle \approx 500$ kOe, przesunięcie izomeryczne $\delta = 0.34$ mm/s, rozszczepienie kwadrupolowe $\Delta E_{O} = -0.05$ mm/s są to wartości charakterystyczne dla tlenków żelaza. Sekstet ten pochodzi zatem od jonów Fe znajdujących się w tlenkowej warstwie powierzchniowej nanocząstek. Ze względu na niezbyt dużą intensywność tej składowej i znaczne poszerzenie linii, jednoznaczna identyfikacja tych tlenków w oparciu o parametry dopasowania, jest niestety niemożliwa. W przypadku tego sekstetu, wraz ze wzrostem temperatury, średnia wartość pola nadsubtelnego ulega zmniejszeniu ($\langle H_{HF} \rangle \approx 330$ kOe w T = 300 K), co świadczyć może o rosnącej roli fluktuacji termicznych w warstwie tlenkowej cząstek. Wniosek ten nasuwa się w odniesieniu do licznych prac w literaturze, dotyczących układów drobnych cząstek Fe, dla których obserwowano tego typu efekty w ich zewnętrznych powłokach tlenkowych [np.: 13, 15, 60, 64, 140–142].

Rysunek 27 (a) - (d) przedstawia widma mössbauerowskie zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr o małej zawartości chromu - 2.36 at.% Cr i 8.86 at.% Cr - w temperaturach 80 K (rys. 27 (a) i (c)) oraz 300 K (rys. 27 (b) i (d)).

Dla obu układów nanocząstek, w T = 80 K, kształt widma wynika z superpozycji dwóch rozszczepionych nadsubtelnie składowych, które są analogiczne jak dla opisanych powyżej nanocząstek Fe. W obu widmach, pierwszy sekstet - zlokalizowany w centralnej ich części, charakteryzujący się wąskimi liniami o silnej intensywności - przypisać można fazie α -FeCr; a drugi sekstet (zewnętrzny), o liniach poszerzonych i o znacznie słabszej intensywności – tlenkom żelaza. Z fazą α -FeCr należy zatem utożsamić metaliczny rdzeń cząstek Fe-Cr, a z fazą tlenkową – warstwę tlenków żelaza na ich powierzchni. Podobną strukturę cząstek Fe-Cr, złożoną z metalicznego rdzenia Fe(Fe-Cr) otoczonego warstwą powierzchniową tlenków żelaza, postulowali również Y. Li *et al.* [20] oraz X. G. Li *et al.* [22]. W temperaturze 300 K satelity boczne w widmie mössbauerowskim stają się niewidoczne (rys. 27 (b) i (d)), w części centralnej widma pojawia się natomiast dodatkowa



Rys. 27. Widma mössbauerowskie zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr o małej zawartości chromu w temperaturach: T = 80 K oraz T = 300 K.

składowa w postaci dubletu kwadrupolowego. Wskazuje to na istotny wzrost roli efektów termicznych, prowadzących do znacznej redukcji średniego pola nadsubtelnego $\langle H_{HF} \rangle$ składowej tlenkowej, a nawet - pojawienia się relaksacji superparamagnetycznych najmniejszych i/lub najsłabiej sprzężonych klasterów Fe₂O₃ / Fe₃O₄. Efekty te są silniejsze dla nanocząstek zawierających Cr niż dla opisanych powyżej cząstek Fe; są one natomiast analogiczne do obserwowanych dla nanocząstek Fe o mniejszych średnicach (~10 nm) [14, 15]. Należy również wspomnieć, że efekty fluktuacji superparamagnetycznych w warstwie tlenkowej nanocząstek bcc Fe-Cr bogatych w żelazo (o x = 5 i 20 at.% Cr), obserwowane były także przez Li *et al.* [20].

9.2 Nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr)

Widma Mössbauera, zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym, w trzech temperaturach: T = 4.2, 80 i 300 K (rys. 28) jakościowo nie różnią się od siebie, odzwierciedlając dominujący udział składowej w postaci singletu, oraz zdecydowanie mniejszy wkład składowej w postaci sekstetu. W oparciu

o wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej, z których wiadomo, że w układzie tych cząstek dominuje faza σ -FeCr (59 vol.%) można przypuszczać, że składowa singletowa pochodzi właśnie od tej fazy. Dodatkowo zdają się to potwierdzać raportowane w literaturze paramagnetyczne właściwości tej fazy w temperaturze pokojowej [91, 93, 94] oraz wyznaczona w 300 K (z dopasowania widma) wartość parametru przesunięcia izomerycznego $\delta = -0.16(6)$ mm/s. Jest ona zgodna z wartością δ określoną dla fazy σ -FeCr z badań mössbauerowskich nanokrystalicznych próbek Fe_{55.5}Cr_{44.5(at.%)}, wygrzanych izotermicznie w *T* = 973 K [143].



Rys. 28. Widma Mössbauera zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w zerowym zewnętrznym polu magnetycznym w trzech temperaturach: 4.2, 80 i 300 K.

Singlet, dominujący w widmie mössbauerowskim nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) zmierzonym w T = 300 K, można zatem przypisać obecności fazy σ -FeCr. Otrzymane wyniki wskazują jednak, że dodatkowy wkład wnosi do niego pewna ilość cząstek fazy α -FeCr, będących w stanie superparamagnetycznym (zobacz podrozdział 14.2 w dalszej części pracy). Druga składowa tego widma - w postaci sekstetu - pochodzi natomiast od cząstek α -FeCr, których momenty magnetyczne są zablokowane w skali czasowej pomiaru. W miarę

obniżania temperatury, wskutek progresywnego blokowania superparamagnetycznych cząstek α -FeCr, obszar spektralny związanej z nimi składowej sekstetowej wzrasta od 31 % (w 300 K) do 47 % (w 80 K). Jednocześnie wzrasta średnie pole nadsubtelne $\langle H_{HF} \rangle$ tego sekstetu, z 240 kOe w 300 K do 250 kOe w 4.2 K. Z kolei, przy chłodzeniu od 80 K do 4.2 K, centralna składowa widma o charakterze paramagnetycznym wyraźnie się poszerza, co może sugerować uporządkowanie magnetyczne fazy σ -FeCr w niskich temperaturach. W widmie nanocząstek w T = 4.2 K widoczna jest także dodatkowa trzecia składowa - w postaci sekstetu - zajmująca około 15 % całkowitego obszaru spektralnego widma, którą można przypisać tlenkom żelaza.

9.3 Nanocząstki Fe-Cr bogate w chrom (83.03 at.% Cr)

Widma nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) w T = 4.2, 80 i 300 K (na rysunku 29) są do siebie bardzo podobne i we wszystkich trzech przypadkach mają charkter paramagnetyczny (odzwierciedlając głównie paramagnetyzm ich dominującej fazy bcc α_2 -FeCr; zobacz rozdział 13 w dalszej części pracy).



Rys. 29. Widma Mössbauera zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) w trzech temperaturach: 4.2, 80 i 300 K.

9.4 Nanocząstki a materiały objętościowe

Widma mössbauerowskie, zmierzone w T = 300 K dla nanocząstek Fe-Cr oraz materiałów objętościowych Fe-Cr - o koncentracji chromu: 2.36, 23.4 i 47.68 at.% - przedstawiono na rysunku 30 (a) – (b).



Rys. 30. Widma Mössbauera, zmierzone w T = 300 K, dla dwóch klas materiałów Fe-Cr o x = 2.36, 23.4 i 47.68 at.% Cr: (a) nanocząstki, (b) materiały objętościowe.

Dla materiałów o małej zawartości Cr, rozszczepione nadsubtelnie widma są podobne i pochodza od fazy α-FeCr, przy czym dla nanocząstek pojawia się dodatkowo wkład o charakterze relaksacyjnym, związany z obecnością na ich powierzchni tlenków żelaza. Ze wrostem zawartości Cr do 23.4 at.%, a następnie do 47.68 at.%, różnice w kształcie widm obu rozważanych klas materiałów szybko się powiększają. Składowa magnetyczna fazy α -FeCr w widmie cząstek nadal odzwierciedla widmo odpowiedniego materiału objętościowego, jednocześnie obserwuje ale sie znaczący wzrost składowej paramagnetycznej, pochodzącej od faz nieobecnych w materiale objętościowym, tj. od superparamagnetycznych klasterów tlenków żelaza oraz od kreowanej w nanocząstkach fazy σ -FeCr (niemagnetycznej w temperaturze pokojowej).

Rozdział 10

Tlenki w układach nanocząstek Fe-Cr - model struktury cząstek

Badania procesów utleniania stopów Fe-Cr (omówione szczegółowo w podrozdziale 3.4) wskazują, że w materiałach, w których koncentracja chromu nie przekracza 13.83 at.%, spodziewać się należy głównie tlenków żelaza, takich jak: Fe_{1-x}O, Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ czy Fe(Fe_{2-x}, Cr_x)O₄ [114, 118], a dla zawartości $x \ge 13.83$ at.% Cr - stabilnego tlenku chromu Cr₂O₃, przeciwdziałającemu dalszemu utlenianiu tych materiałów i zapewniającemu im odporność chemiczną [89, 117]. Obserwacje te znajdują także potwierdzenie w przypadku badanych w niniejszej rozprawie nanocząstek, a w szczególności dotyczą tlenków dominujących w warstwie powierzchniowej cząstek w zależności od składu chemicznego materiału Fe-Cr. Świadczy o tym odstępstwo parametru komórki elementarnej od prawa Vegarda (patrz podrozdział 8.1), gdzie wzbogaceniu w żelazo (wzbogaceniu w chrom) rdzeni cząstek bogatych w chrom (bogatych w żelazo) - towarzyszy spadek (wzrost) jego wartości, wskazujący na obecność tlenków chromu (tlenków żelaza) na powierzchni tych cząstek.

W przypadku nanocząstek Fe-Cr o x = 0 - 47.68 at.% Cr, grubość powierzchniowej warstwy tlenkowej d - oszacowana z badań rentgenowskich i mössbauerowskich nie przekracza 2 nm. Najgrubszą warstwę tlenkową (~2 nm) zaobserwowano dla cząstek Fe-Cr (8.86 at.% Cr). Biorąc pod uwagę antykorozyjne właściwości Cr, taka grubość powłoki tlenkowej jest nieco zaskakująca, jeśli porówna się ją z warstwą powierzchniową oszacowaną dla nanocząstek Fe ($d \sim 1.7$ nm) [16]. Uzyskane wyniki wskazują, że cząstki żelaza z 8.86 at.% domieszką chromu w procesie wytwarzania uległy utlenieniu w większym stopniu, niż cząstki czystego żelaza. Przyczyna tego tkwi prawdopodobnie w nieco innym sposobie otrzymania nanocząstek Fe-Cr i nanocząstek Fe - materiałami wyjściowymi tych pierwszych były, otrzymane metodą stapiania indukcyjnego, materiały objętościowe Fe-Cr; a tych drugich - pentakarbonylek żelaza Fe(CO)₅ (a nie metaliczne żelazo) (patrz rozdział 6). Należy również zdawać sobie sprawę, że w badanych próbkach nie mamy na ogół czystych tlenków Fe lub Cr. Na przykład, temperaturowa zależność magnetyzacji uzyskana dla nanocząstek Fe-Cr (8.86 at.% Cr) w zakresie wysokich temperatur – rys. 31 - wskazuje wyraźnie na obecność fazy magnetycznej z temperaturą Curie $T_C \sim 425$ K, którą można identyfikować z tlenkami mieszanymi (Cr_{1-x}Fe_x)O₂ o zawartości żelaza: $1 \le x$ (wt.%) ≤ 4 [144].



Rys. 31. Temperaturowa zależność magnetyzacji nanocząstek Fe-Cr (8.86 at.% Cr) w zakresie T = 300 - 740 K.

Przedstawione dotychczas wyniki badań strukturalnych wskazują, że nanocząstki Fe-Cr mają kształt w przybliżeniu sferyczny, średni rozmiar $\langle D \rangle \sim 13$ nm oraz strukturę typu "rdzeń – warstwa powierzchniowa" (gdzie metaliczny rdzeń otacza powłoka tlenkowa). Ponadto, w badaniach spektroskopii mössbauerowskiej dla tych cząstek obserwuje się relaksacje superparamagnetyczne w ich fazach tlenkowych, których rola rośnie ze wzrostem temperatury. Świadczyć to może o nieciągłej morfologii warstw powierzchniowych i prawdopodobnej obecności w nich drobnych krystalitów (klasterów) tlenkowych (zobacz schematyczny rysunek cząstek będacych przedmiotem rozprawy - rys. 32).

Należy jednak zastanowić się nad fizycznym uzasadnieniem relaksacji superparamagnetycznych w warstwie tlenkowej. Dla cząstek Fe i cząstek Fe-Cr bogatych w żelazo, relaksacje te mają miejsce w silnie skorelowanych magnetycznie układach. W dotychczas opublikowanych badaniach nanocząstek Fe nie przedstawiono żadnej interpretacji, tłumaczącej takie zachowanie, poprzestając jedynie na opisie wyników eksperymentalnych [np.: 13, 15, 60, 64, 140–142]. Dla nanocząstek o ferromagnetycznym rdzeniu (α -Fe), otoczonym warstwą tlenków o uporządkowaniu ferrimagnetycznym (Fe₃O₄ / γ -Fe₂O₃) spodziewać należałoby się silnych oddziaływań wymiennych zarówno w obrębie danej fazy, jak i pomiędzy fazami. Z racji tego, że nanocząstki w badanych próbkach tworzą aglomeraty można dodatkowo oczekiwać sprzężenia pomiędzy cząstkami i to zarówno o charakterze wymiennym, jak i dipolowym. Tymczasem, obserwowane zachowanie relaksacyjne powłoki tlenkowej nanocząstek wskazywać może na znaczne osłabienie siły oddziaływań wymiennych w warstwie tlenków. Mając to na uwadze, jak również wyniki badań dyfrakcji elektronowej, można przypuszczać, że powłoka tlenkowa, powstająca na powierzchni cząstek Fe w procesie ich wytwarzania, ma charakter nieciągły i składa się z bardzo drobnych, przypadkowo zorientowanych klasterów. Przypuszczenie to zdaje się



Rys. 32. Struktura nanocząstki Fe - schemat.

potwierdzać dodatkowo fakt, że temperatura Curie magnetytu wynosi $T_C \sim 860$ K, co świadczy o tym, że efektów fluktuacji termicznych, obserwowanych w widmie mössbauerowskim w 300 K, nie można przypisać fluktuacjom pojedynczych spinów, ale raczej - kolektywnym fluktuacjom momentów magnetycznych klasterów tlenkowych. Bardzo małe rozmiary klasterów umożliwiają im osiągnięcie stanu superparamagnetycznego, do którego sukcesywnie dążą ze wzrostem temperatury. Jednakże, aby scenariusz taki mógł się realizować, przedstawiony dotychczas model strukturalny cząstki Fe, tj. ferromagnetyczny rdzeń z drobnymi klasterami tlenków Fe na powierzchni, wymaga pewnej modyfikacji. Musi bowiem istnieć dodatkowy element, który pozwala na separację magnetyczną poszczególnych klasterów tlenkowych, a więc taki, który osłabia sprzężenie wymienne zarówno pomiędzy klasterami, jak i ich korelacje z rdzeniem cząstki.

Powłoka w postaci klasterów tlenków Fe, czuła na zmiany temperatury i wykazująca relaksacje superparamagnetyczne, obserwowana była nie tylko dla drobnych cząstek Fe [13, 60, 64] lecz także dla cienkich warstw Fe [145] oraz warstw epitaksjalnych magnetytu na podłożu MgO [146]. W przypadku cienkich warstw relaksacje termiczne powłoki tlenkowej przypisane zostały obecności tzw. granic antyfazowych, wytworzonych pomiędzy "domenami" strukturalnymi [146]. Dla warstw magnetytu o grubości $d \le 5$ nm obserwowano zachowanie superparamagnetyczne, mające swą przyczynę w procesie ich nukleacji ("wyspowy" wzrost Fe₃O₄), któremu nieodłącznie towarzyszy powstanie granic antyfazowych. Granice antyfazowe powstają wskutek łączenia się tych wysp, które są przesunięte względem siebie lub są obrócone o kąt 90°, bądź też - jednocześnie są obrócone i przesunięte. Pokazano [146], że przez granice antyfazowe pomiędzy oktaedrycznymi kationami żelaza przebiegają 180-stopniowe ścieżki nadwymiany Fe-O-Fe (których nie obserwuje się dla objętościowego magnetytu), powodujące antyferromagnetyczne sprzężenie bądź frustrację magnetyczną "domen". Obecność granic antyfazowych znacznie osłabia oddziaływania wymienne pomiędzy klasterami tlenkowymi (redukcja bariery nadwymiany), co pozwala traktować krystalograficzne domeny jak układ słabo sprzężonych domen magnetycznych, mogących łatwo zmieniać kierunek swej magnetyzacji pod wpływem energii termicznej.

Struktura i właściwości magnetyczne powłok tlenkowych cząstek Fe są analogiczne do przedstawionego powyżej przypadku cienkich warstw Fe₃O₄. Pozwala to przypuszczać, że "źródło" redukcji siły sprzężenia wymiennego dla obu tych klas materiałów jest takie samo. Jest zatem wielce prawdopodobne, że granice antyfazowe, samoistnie tworzące się w cienkich warstwach magnetytu, mogą powstawać również w warstwie tlenkowej cząstek Fe ich wytwarzania. Granice zaburzają oddziaływania procesie te wymienne W klaster - klaster, jak również klaster - rdzeń w cząstkach, prowadząc do antyferromagnetycznych sprzężeń oraz efektów frustracji w ich powłokach tlenkowych. Konsekwencją tego jest słabe sprzężenie powierzchniowych klasterów tlenkowych, a przez to - zwiększony udział procesów aktywowanych termicznie, aż po wystąpienie relaksacji superparamagnetycznych [16].

80

Rozdział 11

Ogólna charakterystyka magnetyczna układów nanocząstek Fe-Cr

Na rysunku 33 przedstawiono temperaturowe zależności magnetyzacji M(T)nanocząstek Fe-Cr ($0 \le x$ (at.% Cr) ≤ 66.02) zmierzone w polu magnetycznym H = 11 kOe; są one typowe dla materiałów ferromagnetycznych, których temperatura Curie przewyższa ile magnetyzacja nanocząstek Fe-Cr temperature pokojową. 0 zawierających od 0 do 13.62 at.% Cr praktycznie nie zmienia się w całym badanym zakresie temperatury (5 - 300 K), o tyle magnetyzacja cząstek o x = 23.38 i 33.68 at.% Cr ulega nieznacznej redukcji ze wzrostem temperatury - odpowiednio o 4 % i 7 %. Zależność temperaturowa magnetyzacji jest bardziej wyraźna w przypadku nanocząstek z x = 47.68 oraz 66.02 at.% Cr, gdzie wartość M (w 300 K) jest zredukowana odpowiednio o 38 % i 42 %.



Rys. 33. Temperaturowe zależności magnetyzacji nanocząstek Fe-Cr o różnej zawartości chromu $(0 \le x \text{ (at.\%)} \le 66.02).$

Z uwagi na wielofazowość nanocząstek (α -FeCr, σ -FeCr, tlenki Fe i/lub Cr), jak również różne względne zawartości tych faz w badanych próbkach, nie można przeprowadzić analizy ilościowej zmiany magnetyzacji nanocząstek w funkcji zawartości chromu, a jedynie jakościowo zinterpretować uzyskane wyniki. Przykładową zależność M(xat.%Cr), otrzymaną dla temperatury pokojowej, przedstawiono na rysunku 34 (dla porównania, na rysunku tym pokazano również zależność uzyskaną dla materiałów objętościowych Fe-Cr) [147].



Rys. 34. Magnetyzacja w funkcji zawartości chromu: nanocząstki Fe-Cr (obecna praca - kwadraty; ~21 nm cząstki z Ref. [19] - trójkąty) i materiały objętościowe Fe-Cr (kółka - obecna praca).

Początkowy, szybki spadek magnetyzacji przy domieszkowaniu nanocząstek α-Fe chromem - znacznie większy niż dla materiałów objętościowych - wynika z tworzenia się tlenków Fe na powierzchni cząstek i związany jest z: (*i*) mniejszym namagnesowaniem fazy tlenkowej niż metalicznej oraz (*ii*) zmniejszeniem się namagnesowania fazy α-Fe-Cr, w której następuje znaczny wzrost względnej zawartości Cr w stosunku do składu nominalnego. Stąd, cząstki Fe-Cr (8.86 at.% Cr), w których zawartość tlenków żelaza jest wyjątkowo duża, wykazują tak małe namagnesowanie. Tendencja ta ulega radykalnej zmianie przy dalszym wzroście koncentracji Cr i dla cząstek Fe-Cr (13.62 at.% Cr) namagnesowanie jest większe. W związku z tym, że zawartość Cr w tych cząstkach jest zbliżona do wartości granicznej, przy której tworzy się stabilny tlenek Cr₂O₃ (patrz podrozdział 3.4), można oczekiwać zmiany składu warstw powierzchniowych - z tlenków żelaza na tlenki chromu, a w efekcie tego znacznego wzbogacenia rdzeni tych cząstek w żelazo, pociągającego za sobą wzrost namagnesowania. Dalszemu zwiększeniu zawartości chromu w cząstkach towarzyszy spadek wartości ich magnetyzacji. Związany jest on nie tylko ze spadkiem wartości średniego momentu magnetycznego wraz z rosnącą w nich koncentracją chromu [105, 106] (patrz zależność M(x) dla materiałów objętościowych na rys. 34), ale głównie - z tworzeniem się metastabilnej fazy σ -FeCr (o bardzo słabych właściwościach magnetycznych) i odpowiednią modulacją składu pozostałej fazy α . Z uwagi na to, że zawartość tej fazy zależy od lokalnych fluktuacji składu w procesie otrzymywania cząstek i może się zmieniać od procesu do procesu, na rys. 34 obserwuje się rozrzut wartości magnetyzacji w zależności $M(x \ at.\% Cr)$. Z tego też powodu, magnetyzacja cząstek Fe-Cr (33.68 at.% Cr) jest tylko nieznacznie mniejsza niż cząstek Fe-Cr (23.38 at.% Cr), w których zawartość fazy σ jest większa.

Należy zaznaczyć, że otrzymane wyniki są jakościowo zgodne z danymi literaturowymi; dla porównania, na rysunku 34 przedstawiono również wybrane wartości magnetyzacji nanocząstek Fe-Cr uzyskane przez Gonga *et al.* [19]. Z uwagi na to, że magnetyzacja nasycenia nanocząstek może zależeć od wielu czynników, takich jak np.: ich rozmiar czy metoda wytwarzania, do porównania wybrano cząstki adekwatne do badanych układów, tzn. otrzymane w procesie kondensacji z fazy gazowej i o zbliżonej wielkości $(D \sim 21 \text{ nm})$ [19]. Trzeba jednak zaznaczyć, że nanocząstki będące przedmiotem pracy [19] były zasadniczo jednofazowe (bcc α -Fe-Cr).

W świetle analizy przedstawionej powyżej jest oczywiste, że tworzenie się warstwy tlenków na powierzchni nanocząstek Fe-Cr powoduje, że ich magnetyzacja jest mniejsza od magnetyzacji odpowiednich materiałów objętościowych (patrz rys. 34). Podobne obserwacje poczyniono już wcześniej, dla nanocząstek Fe o rozmiarach od 5 do 28 nm [14, 15]. Fakt redukcji magnetyzacji cząstek w stosunku do objętościowego żelaza autorzy obu prac [14, 15] wytłumaczyli obecnością tlenkowej warstwy powierzchniowej, a zmniejszanie się magnetyzacji wraz ze zmniejszaniem rozmiaru cząstek - rosnącym stosunkiem objętości tlenków do objętości rdzeni. Należy jednak zwrócić uwagę, że choć reguła dotycząca zmniejszenia magnetyzacji nanocząstek Fe-Cr w stosunku do ich odpowiedników objętościowych jest słuszna w szerokim zakresie zawartości Cr, to jednak przy dużej koncentracji Cr i w temperaturach powyżej punktu Curie rdzeni cząstek, obecność tlenków prowadzi do wręcz przeciwnych wyników. Stąd, w temperturze pokojowej, magnetyzacja cząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) jest niezerowa, w przeciwieństwie do odpowiedniego materiału objętościowego.

Na rysunku 35 przedstawiono krzywe magnesowania badanych układów nanocząstek Fe-Cr, zmierzone w temperaturze pokojowej. W zależności od domieszki chromu mają one różne kształty i charakteryzują się różnymi wartościami pola koercji. Uzyskaną zależność koercji H_C od zawartości chromu *x* (at.%) przedstawiono na rysunku 36. W celu porównania otrzymanych zależności $H_C(x)$ z danymi literaturowymi, na rysunku tym pokazano również wartości koercji nanocząstek Fe-Cr (o rozmiarze ~20 nm) z pracy [21] – jak widać, obie zależności $H_C(x)$ są ze sobą zgodne i ukazują spadek koercji wraz z rosnącą koncentracją chromu.



Rys. 35. Krzywe magnesowania układów nanocząstek Fe-Cr o różnej zawartości Cr: x = 2.36 - 83.03 at.%.



Rys. 36. Koercja w funkcji zawartości chromu: nanocząstki Fe-Cr (obecna praca – kółka; ~20 nm cząstki z Ref. [21] – trójkąty) i materiały objętościowe Fe-Cr (kwadraty – obecna praca).

Wartości pola koercji dla układów nanocząstek Fe-Cr są znacznie większe niż obserwowane w miękkich magnetycznie stopach objętościowych (dla porównania wyniki te również przedstawiono na rysunku 36) [147]. Wynika to z faktu, że o ile w materiałach objętościowych główny wkład do anizotropii magnetycznej wnosi anizotropia magnetokrystaliczna, to dla drobnych cząstek należy uwzględnić dodatkowe wkłady mogace znacznie do energii całkowitej, przewyższać wkład od anizotropii magnetokrystalicznej. Są to przede wszystkim wkłady od anizotropii kształtu i powierzchni pojedynczych cząstek oraz od oddziaływań magnetostatycznych pomiędzy cząstkami. Ze względu na wielofazowość cząstek, istotną rolę mogą odgrywać naprężenia i pojawić się może również wkład od anizotropii magnetoelastycznej. Dużą rolę odgrywa tu również zmiana mechanizmu magnesowania z ruchu ścian domenowych (w materiałach objętościowych) na procesy rotacyjne (czastki).

W literaturze można znaleźć wiele danych eksperymentalnych świadczących o tym, że koercja drobnych cząstek determinowana jest w znacznym stopniu morfologią ich powierzchni. Przykładowo, w pracy [20] wyznaczono wartości pola koercji cząstek Fe-Cr (o zawartości chromu x = 5 i 20 at.%) w zależności od ich rozmiaru oraz "stanu" ich powierzchni. Przygotowano dwa rodzaje próbek zawierające nanocząstki Fe-Cr: (i) powierzchniowo utlenione oraz (ii) z powierzchnią praktycznie pozbawioną obecności tlenków. Dla cząstek o określonym rozmiarze (np. 13 nm) oraz o określonym składzie chemicznym (np. Fe-Cr (5 at.% Cr)) zaobserwowano, że koercja cząstek, które zostały utlenione, jest większa niż cząstek nieutlenionych i to nie tylko w temperaturze pokojowej, ale w całym badanym zakresie temperatur T = 10 - 300 K. Natomiast dla cząstek o różnym składzie chemicznym ale o takiej samej wielkości i z taką samą morfologią powierzchni większą wartość koercji odnotowano dla cząstek o mniejszej koncentracji chromu [20], potwierdzając ogólny trend widoczny na rysunku 36. W związku z tym, że właściwości magnetyczne nanocząstek zależą silnie od zawartości Cr, badane w niniejszej rozprawie próbki podzielono na trzy charakterystyczne grupy i omówiono niezależnie. W szczególności dotyczy to:

- cząstek bogatych w żelazo, o zawartości Cr: $0 \le x$ (at.%) ≤ 33.68 ;
- cząstek bogatych w chrom (x = 83.03 at.% Cr);
- cząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) z dominującą zawartością fazy σ.

Rozdział 12

Cząstki bogate w żelazo

12.1 Efekty zamrażania typu szkła spinowego

Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC, zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr o zawartości chromu $0 \le x$ (at.%) ≤ 33.68 w polu magnetycznym 100 Oe, zostały przedstawione na rysunku 37 (a) – (f). W przypadku każdej z badanych próbek odzwierciedlają one zachowanie typowe dla układów oddziałujących cząstek, którego przejawem jest nieodwracalność magnetyczna w całym badanym zakresie temperatury oraz brak widocznych efektów fluktuacji superparamagnetycznych w krzywej ZFC.

Patrząc na charakterystyki $M_{ZFC}(T)$ omawianych próbek widzimy także, że przy wzroście temperatury, magnetyzacja początkowo - aż do pewnej wartości, ozn. T^* (zobacz T^* pokazaną przykładowo na rys. 37 (c)) - rośnie dość szybko, a powyżej tej temperatury jej wzrost staje się znacznie wolniejszy. Zachowanie takie przypomina efekty zamrażania typu szkła spinowego lub klasterowego obserwowane w wielu układach nanocząstek, na przykład w wytwarzanych metodą mielenia w młynkach kulowych (ang. *ball-milling process*) układach cząstek Fe [54, 55, 148] lub - cząstek FeRh [149].

W celu uzyskania szczegółowych informacji dotyczących temperatury T^* wybrano jedną z próbek - Fe-Cr (8.86 at.% Cr) – i zmierzono dla niej dodatkowo temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC w różnych polach magnetycznych: 0.05, 0.5, 1 oraz 10 kOe (rys. 38). Metodę wyznaczenia temperatury T^* ilustruje rysunek 39, na którym dla wybranych pól magnetycznych *H* przedstawiono różnicę wartości zmierzonych w nich magnetyzacji $M_{FC} - M_{ZFC}$ w funkcji temperatury. W obszarach liniowych zależności $M_{FC-ZFC}(T)$ dopasowano następnie proste, których punkt przecięcia definiował szukaną wartość T^* .

Uzyskaną zależność $T^*(H)$ pokazano na rysunku 40. Wskazuje ona, że temperatura T^* maleje ze wzrostem pola magnetycznego H, a ponadto, że charakter krzywej $T^*(H)$ jest analogiczny do zależności obserwowanych w szkłach spinowych (patrz np. [150]).



Rys. 37. Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC zmierzone dla układów nanocząstek Fe-Cr o różnej zawartości Cr: (a) x = 0 at.%, (b) x = 2.36 at.%, (c) x = 8.86 at.%, (d) x = 13.62 at.%, (e) x = 23.38 at.% i (f) x = 33.68 at.%.

Interpretacja temperatury T^* , widocznej w zależnościach $M_{ZFC}-M_{FC}(T)$ omawianych nanocząstek Fe-Cr (8.86 at.% Cr), wymaga przypomnienia kilku istotnych faktów z nimi związanych:

- nanocząstki te tworzą aglomeraty, w których pozostają sprzężone poprzez oddziaływania magnetyczne,
- w zewnętrznej powłoce tlenkowej tych cząstek widoczny jest wyraźny wpływ fluktuacji termicznych (patrz widma mössbauerowskie na rysunku 27 (c) - (d)), które świadczą o obecności w niej drobnych, przypadkowo zorientowanych klasterów tlenków Fe,
- nieporządek warstw powierzchniowych znacznie osłabia sprzężenie wymienne między cząstkami powodując tym samym, że ich oddziaływania w głównej mierze mają charakter magnetostatyczny.



Rys. 38. Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (8.86 at.% Cr) w różnych, zewnętrznych polach magnetycznych.



Rys. 39. Zobrazowanie metody wyznaczenia wartości temperatury *T** (wskazane strzałkami) w różnych polach magnetycznych – nanocząstki Fe-Cr (8.86 at.% Cr).



Rys. 40. Temperatura T* w funkcji pola magnetycznego – układ cząstek Fe-Cr (8.86 at.% Cr).

Czynniki takie jak: współistnienie faz (α -FeCr, fazy tlenkowe), nieporządek topologiczny i konkurencja oddziaływań magnetycznych (ferro- i antyferromagnetycznych) w warstwach powierzchniowych cząstek Fe-Cr (8.86 at.% Cr) oraz oddziaływania dipolowe pomiędzy przypadkowo zorientowanymi cząstkami - mogą prowadzić do powstania niekolinearnych struktur spinowych w badanej próbce oraz efektów zamrażania typu szkła spinowego / klasterowego w niskich temperaturach. Temperatura T^* , obserwowana w zależnościach $M_{ZFC}-M_{FC}(T)$ rozważanych nanocząstek Fe-Cr (8.86 at.% Cr) - i co więcej, także w przypadku innych badanych układów cząstek bogatych w żelazo - charakteryzuje właśnie tego typu procesy zamrażania. Mogą one zachodzić w warstwie powierzchniowej cząstek, jak również wynikać z nieporządku i frustracji przypadkowo rozłożonych momentów magnetycznych cząstek, determinowanych ich anizotropią efektywną oraz oddziaływaniami dipolowymi. Dla danego układu nanocząstek, określenie dominującego mechanizmu jest przeważnie niemożliwe, zwłaszcza kiedy oba procesy mogą zachodzić równocześnie. L. Del Bianco et al. [54, 55, 148] za główną przyczynę przejścia od stanu ferromagnetycznego (w wysokich temperaturach) do stanu szklistego (w niskich tempertaturach) - obserwowanego dla nanocząstek Fe - uznali zamrażanie typu szkła spinowego nieuporządkowanych granic ziaren. Jednak prace nad układami cząstek jednofazowych np.: Fe₃O₄ [51] lub FeC [151, 152] (te ostatnie poparte obliczeniami teoretycznymi i wynikami modelowania numerycznego) pokazują jednoznacznie, że zachowanie typu szkła spinowego w układach oddziałujących nanocząstek wynika z przypadkowego położenia cząstek i przypadkowego rozkładu ich osi łatwych. Wydaje się, że właśnie ten mechanizm jest dominujący w układach nanocząstek Fe-Cr będących przedmiotem rozprawy, choć ostatecznej odpowiedzi mogłyby dostarczyć jedynie badania bardzo rozcieńczonych układów takich cząstek, w których oddziaływania międzycząstkowe byłyby zaniedbywalne.

12.2 Anizotropia wymiany

Rysunek 41 (a) – (c) przedstawia pętle histerezy nanocząstek Fe-Cr o zawartości chromu x = 8.86, 13.62 i 23.38 at.%. Zostały one zmierzone w T = 5 K: (i) po schłodzeniu próbek w zerowym polu magnetycznym (pętle ozn. ZFC) oraz (ii) po ich schłodzeniu w polu magnetycznym H = 11 kOe (pętle ozn. HFC).



Rys. 41. Pętle histerezy ZFC i HFC zmierzone w T = 5 K dla nanocząstek Fe-Cr o zawartości Cr: (a) x = 8.86 at.%, (b) x = 13.62 at.% i (c) x = 23.38 at.%.

W przypadku każdej z próbek można zauważyć, że pętla HFC jest niesymetryczna względem zera oraz, że jest ona poszerzona w stosunku do pętli ZFC. Oba te efekty świadczą o istnieniu w cząstkach Fe-Cr - anizotropii wymiany [79], wynikającej ze sprzężenia spinowego dwóch magnetycznie różnych faz - ferromagnetycznych rdzeni cząstek powierzchniowych warstw tlenkowych uporządkowaniu antyferroi 0 lub ferrimagnetycznym. Przesunięcie obu pętli definiuje tzw. pole wymiany. Jest ono największe dla cząstek Fe-Cr (8.86 at.% Cr), w których warstwa tlenków jest najgrubsza. Wraz z rosnącą koncentracją chromu w cząstkach, pole wymiany maleje. Związane jest to z progresywną zmianą warstwy powierzchniowej cząstek (z tlenków żelaza na tlenki chromu) i zmniejszaniem się jej grubości (patrz podrozdział 3.4).

Zaobserwowana w układach badanych nanocząstek Fe-Cr anizotropia wymiany nie jest zjawiskiem zaskakującym. Była ona wielokrotnie obserwowana w układach drobnych cząstek o strukturze "ferromagnetyczny rdzeń - antyferro- / ferrimagnetyczna powłoka tlenkowa", np.: Co-CoO [38], Fe-FeO [153], Fe-Fe₃O₄ [61, 80], jak również - dla nanocząstek Fe-Cr (o rozmiarze < 10 nm i zawartości chromu 5 oraz 20 at.%) wytworzonych w procesie naparowywania gazowego, w których wykryto obecność tlenku Cr₂O₃ [20].

12.3 Zależność koercji od temperatury

Temperaturowe zależności koercji $H_C(T)$ badanych układów nanocząstek Fe_{1-x}Cr_x z $0 \le x$ (at.%) ≤ 33.68 wskazują na generalną tendencję spadku pola koercji ze wzrostem temperatury (rys. 42). Jednak w obszarze niskich temperatur ($T \le \sim 100$ K) istnieją pewne różnice w przebiegu tych zależności, które mogą być konsekwencją różnic na poziomie strukturalnym cząstek.

Dla nanocząstek Fe można przypuszczać, że zachowanie koercji w zakresie niskich temperatur ma związek z ich najcieńszą (spośród wszystkich rozważanych układów nanocząstek) - powierzchniową warstwą tlenkową, słabo oddziałującą na rdzenie α -Fe (zobacz rozdział 10). Z kolei, dla nanocząstek Fe-Cr o zawartości chromu: $2.36 \le x$ (at.%) ≤ 8.86 , silna zmiana koercji wraz z temperaturą (o charakterze sigmoidalnym) wynika z obecności grubszej warstwy tlenkowej na ich powierzchniach, modyfikującej silniej ich metaliczne rdzenie α -FeCr oraz siłę sprzężenia między cząstkami. Ponadto, obserwowana wyraźnie większa wartość pola koercji tych cząstek w niskich temperaturach (w porównaniu do H_C nanocząstek o $x \ge 13.62$ at.% Cr) jest następstwem wzrostu ich całkowitej anizotropii magnetycznej ze względu na obecność procesów prowadzących do powstania anizotropii wymiany (zobacz poprzedni podrozdział). W przypadku nanocząstek Fe-Cr (13.62 at.% Cr), chociaż ich zależność $H_C(T)$ w niskich temperaturach ma charakter sigmoidalny (jak dla cząstek o x = 2.36 i 8.86 at.% Cr), to zakres silnych zmian temperaturowych pola koercji jest mniejszy. Widać również (rys. 42), że $H_C(T)$ dla tych cząstek ma cechy temperaturowych zależności koercji cząstek Fe-Cr o większej zawartości Cr (x = 23.38 i 33.68 at.%). Fakt ten, zgodnie z wiedzą odnośnie procesu utleniania materiałów Fe-Cr (podrozdział 3.4), wskazywać może na obecność tlenków chromu (w szczególności tlenku Cr₂O₃) w warstwach powierzchniowych cząstek Fe-Cr (13.62 at.% Cr) oraz na zmniejszenie grubości tych powłok tlenkowych, w stosunku do warstw tlenkowych w cząstkach Fe-Cr z niższą koncentracją chromu (2.36 $\leq x$ (at.%) \leq 8.86).



Rys. 42. Zależności koercji od temperatury - układy nanocząstek Fe-Cr bogatych w żelazo.

Zależność $H_C(T)$ o sigmoidalnym kształcie, stowarzyszoną z przesunięciem pętli histerezy w niskich temperaturach otrzymał także Löffler ze współpracownikami [80] dla nanokrystalicznego Fe z powłoką tlenkową Fe₃O₄ (wytworzonego tą samą metodą, co rozważane nanocząstki Fe-Cr). Autorzy pracy [80] przypisali, widoczny w obszarze niskotemperaturowym kształt zależności $H_C(T)$, wpływowi warstw tlenkowych powstających na granicach ziaren tego materiału.

Z uwagi na to, że dla cząstek Fe-Cr o x = 23.38 i 33.68 at.% Cr, powłoki tlenkowe są zdominowane przez tlenek Cr₂O₃ (polepszający ich właściwości antykorozyjne) i są cieńsze, to wywierają znacznie słabszy wpływ na zachowanie się koercji w niskich temperaturach. Obserwowany na rysunku 42 początkowy, gwałtowny spadek H_C przy wzroście temperatury może mieć natomiast związek z pojawiającą się w nich dodatkową fazą krystaliczną - σ -FeCr.

Rozdział 13

Nanocząstki Fe-Cr bogate w chrom (x = 83.03 at.% Cr)

Badania dyfrakcji rentgenowskiej (patrz podrozdział 8.1) pokazują, że w układzie rozważanych nanocząstek obecne są następujące fazy krystaliczne: σ -FeCr (< 10 wt.%), α -FeCr oraz liczne fazy tlenkowe (świadczy o tym ~28 wt.% zawartość tlenu w próbce oraz kształt widma XRD – rys. 21). Z uwagi na dużą zawartość chromu w cząstkach należy się w nich spodziewać obecności tlenków chromu - zwłaszcza tlenku Cr₂O₃ (zobacz podrozdziały 3.4 i 8.1). Tlenek Cr₂O₃ w formie objętościowej jest antyferromagnetykiem z temperaturą Néela $T_N \sim 307$ K [154 str. 182], jednakże przy zmniejszaniu wymiarowości (do postaci cienkich warstw lub nanocząstek) może on wykazywać słaby ferromagnetyzm [155 i Ref. tam zawarte].

Temperaturowa zależność magnetyzacji nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) zmierzona w polu magnetycznym 10 kOe i przedstawiona na rysunku 43 pokazuje wyraźnie, że w układzie tych cząstek dominuje faza paramagnetyczna. Obserwacja ta jest zgodna z pomiarami spektroskopii mössbauerowskiej, gdzie w widmach Mössbauera tych cząstek zmierzonych w temperaturach: 4.2 K, 80 K oraz 300 K (patrz rysunek 29 w podrozdziale 9.3) - rzeczywiście dominuje paramagnetyczny singlet. Wiadomo, że widmo mössbauerowskie w postaci singletu może być obserwowane dla: (i) cząstek superparamagnetycznych (których czas relaksacji τ , jest znacznie krótszy od czasu charakterystycznego dla tej techniki eksperymentalnej: $\tau_m \sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ s) oraz (ii) materiałów w stanie paramagnetycznym [34]. W dalszej części tego rozdziału zostanie pokazane, że otrzymany dla nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) kształt linii widmowych - w postaci singletu - jest następstwem obu wymienionych tu przyczyn.

Zależność odwrotności podatności magnetycznej nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) od temperatury – rys. 44 – ma przebieg liniowy dla $T \ge \sim 20$ K, zgodnie z prawem

Curie – Weissa (patrz wzór (7.3.23) w podrozdziale 7.3.2). Ujemna wartość temperatury Curie-Weissa $\theta \sim -182$ K (wyznaczona z punktu przecięcia prostej - dopasowanej do punktów doświadczalnych - z osią temperatury) wskazuje na to, iż dominującym typem oddziaływań w układzie cząstek Fe-Cr bogatych w chrom są oddziaływania antyferromagnetyczne.

Krzywe magnesowania rozważanego układu nanocząstek (rys. 45), zmierzone w kilku wybranych temperaturach, wykazują dużą wartość podatności wysokopolowej, charakterystyczną dla materiałów antyferro- i paramagnetycznych oraz koercję typową dla uporządkowania ferromagnetycznego.



Rys. 43. Magnetyzacja nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) w funkcji temperatury.



Rys. 44. Odwrotność podatności magnetycznej (*dc*) nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) w funkcji temperatury.



Rys. 45. Pętle histerezy zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) w wybranych temperaturach.

Fakt istnienia przyczynku ferromagnetycznego w 300 K, widocznego w pętlach histerezy cząstek Fe-Cr zawierających x = 83.03 at.% Cr, jest niezgodny z doniesieniami literaturowymi, według których metastabilne roztwory stałe α-Fe_{1-x}Cr_x o zawartości chromu $x \ge 70$ at.%, powinny wykazywać właściwości paramagnetyczne w tej temperaturze [88 i Ref. tam zawarte]. Obserwowana rozbieżność znajduje jednak wytłumaczenie, jeśli wziąć pod uwagę: (i) wymieniony wcześniej fakt słabych właściwości ferromagnetycznych tlenku Cr₂O₃ o zmniejszonej wymiarowości oraz (ii) możliwą - podczas procesu wytwarzania cząstek separację fazy α -FeCr na dwie fazy: α_1 -FeCr (bcc, bogatą w żelazo) oraz α_2 -FeCr (bcc, bogatą w chrom). Z diagramu faz krystalicznych układu Fe-Cr [23] wynika, że taki proces separacji fazowej rzeczywiście może zachodzić w T < 440 °C. Wiadomo również, że w temperaturze pokojowej faza α_1 -FeCr wykazuje właściwości ferromagnetyczne, a faza α_2 -FeCr - paramagnetyczne [31, 137]. Zaproponowana interpretacja znajduje potwierdzenie w wynikach eksperymentalnych uzyskanych dla nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) niewielki przyczynek ferromagnetyczny, obserwowany w pętli histerezy w 300 K, pochodzi od fazy α_1 -FeCr i nieskompensowanych spinów w warstwach tlenkowych Cr₂O₃, podczas gdy niemagnetyczny charakter widma mössbauerowskiego w tej temperaturze związany jest z dominującym wkładem od fazy α_2 -FeCr. Warto również zaznaczyć, że wyraźny brak nasycenia w polu 11 kOe, widoczny w pętlach histerezy, wynika z obecności antyferromagnetycznego tlenku Cr₂O₃, stanowiącego warstwę powierzchniową nanocząstek.

Biorąc pod uwagę dużą zawartość tlenu w próbce można przypuszczać, że ta warstwa tlenkowa jest wyjątkowo gruba. Jednakże mniejszościowa zawartość ferromagnetycznej fazy α_1 -FeCr powoduje, że anizotropia wymiany (wynikająca z bliskości fazy ferroi antyferromagnetycznej) - która manifestowałaby się przesunięciem pętli histerezy ZFC-HFC w niskich temperaturach - jest nieobserwowalna (zobacz rysunek 46).



Rys. 46. Pętle histerezy ZFC-FC zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) w T = 10 K; ZFC – linia ciągła, HFC – kółka.

Na rysunku 47 pokazano temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC, zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) w polu magnetycznym H = 100 Oe, w zakresie T = 5 - 300 K. Możemy w nich dostrzec pewne cechy charakterystyczne dla zjawiska superparamagnetyzmu, jak również - w niskich temperaturach - efektów zamrażania typu szkła spinowego. W rozważanym układzie cząstek, superparamagnetyzm jest możliwy z uwagi na ich małe rozmiary. Zachowanie takie sugeruje także kształt zależności $M_{ZFC}(T)$ z wyraźnym maksimum w $T_{max} \sim 46$ K oraz odwracalne zachowanie magnetyczne (superpozycja krzywych ZFC-FC) dla $T > \sim 100$ K. Na efekty zamrażania typu szkła spinowego zdaje się natomiast wskazywać początkowa nieodwracalność krzywych ZFC-FC, a w szczególności - początkowy przebieg zależności $M_{FC}(T)$, zdecydowanie różny od typowo obserwowanego w zjawisku superparamagnetyzmu.

Z uwagi na dominującą w układzie badanych cząstek - fazę paramagnetyczną (rysunek 43) można pokusić się o stwierdzenie, że widoczne w zależności $M_{ZFC}(T)$ efekty fluktuacji superparamagnetycznych dotyczą cząstek fazy α_1 -FeCr oraz klasterów warstwy

powierzchniowej Cr₂O₃. Należy jednak zdawać sobie sprawę z tego, że nie obserwuje się tu "czystego" zjawiska superparamagnetyzmu, ponieważ pętle histerezy zmierzone dla próbki w temperaturach powyżej T_{max} - wykazują niezerowe wartości koercji i remanencji. Widoczne jest to również w temperaturowej zależności termoremanencji TRM(T) – rys. 48 (b) - dla której w $T > \sim 100$ K obserwuje się słabo zależną od temperatury, niezerową pozostałość magnetyczną, aż do T = 300 K. Można zatem przypuszczać, że nie wszystkie cząstki fazy α_1 -FeCr ulegają fluktuacjom superparamagnetycznym – część z nich może tworzyć bowiem aglomeraty, w obrębie których pozostaje sprzężona oddziaływaniami magnetycznymi poprzez antyferromagnetyczne warstwy Cr₂O₃.



Rys. 47. Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) w polu magnetycznym 100 Oe.

Krzywą magnesowania badanej próbki, zmierzoną w temperaturze pokojowej, można zatem traktować jako superpozycję wkładu o charakterze ferromagnetycznym i krzywej bezhisterezowej, pochodzącej od superparamagnetycznych cząstek fazy α_1 -FeCr (rys. 49). Analiza tej ostatniej pozwoliła na oszacowanie ich średniego rozmiaru. Ściślej mówiąc, rozmiar ten odnosi się głównie do ferromagnetycznych rdzeni tych cząstek, gdyż T = 300 K jest bliska temperaturze, w której tlenek Cr_2O_3 staje się paramagnetyczny. Procedura dopasowania krzywej magnesowania superparamagnetycznych cząstek fazy α_1 -FeCr do krzywej Langevina z funkcją rozkładu wielkości cząstek f(D) w roli czynnika wagowego (patrz wzór (2.4.16) w podrozdziale 2.4.1) dała najbardziej prawdopodobną średnicę rdzenia cząstki: $D_0 \approx 9$ nm, z odchyleniem standardowym: w = 0.3 nm. Oba te parametry rozkładu pozwoliły oszacować średni rozmiar ferromagnetycznego rdzenia cząstek α_1 -FeCr: $\langle D \rangle \approx 9.4$ nm. Z dopasowania magnetyzacji cząstek α_1 -FeCr krzywą Langevina uzyskano także efektywną wartość magnetyzacji nasycenia fazy α_1 -FeCr: $M_S = 168$ emu/cm³. Wartość ta wydaje się być wiarygodna, jeśli weźmie się pod uwagę wyniki otrzymane w temperaturze pokojowej, na przykład dla cienkich warstw Fe_xCr_{1-x} [156], pokazujące spadek wartości M_S wraz z rosnącą w nich zawartością Cr – od ~775 emu/cm³ (dla 48 at.% Cr) do ~240 emu/cm³ (dla 62 at.% Cr).

Dla układu nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) obserwuje się szybki spadek koercji (rys. 48 (a)) i termoremanencji (rys. 48 (b)) ze wzrostem temperatury w zakresie od 5 K do ~50 K, tj. w obszarze poniżej temperatury odpowiadającej położeniu maksimum w krzywej $M_{ZFC}(T)$. Mając na uwadze strukturę tych cząstek, jak również właściwości magnetyczne obecnych w nich faz krystalicznych, zachowanie to można przypisać dążeniu układu do stanu superparamagnetycznego, stowarzyszonemu z przechodzeniem faz σ -FeCr i α_2 -FeCr do stanu paramagnetycznego. Należy jednak zaznaczyć, że w próbce tej obserwuje się równocześnie efekty zamrażania typu szkła spinowego w niskich temparaturach i jednoznaczne zróżnicowanie tego efektu i efektów relaksacji superparamagnetycznych jest niemożliwe. W wyższych temperaturach (T > 100 K) uwidoczniają się natomiast wyraźnie właściwości magnetyczne Cr₂O₃.



Rys. 48. Koercja (a) i termoremanencja (b) nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) w funkcji temperatury.



Rys. 49. Krzywa magnesowania superparamagnetycznych cząstek α_1 -FeCr (punkty eksperymentalne w postaci kółek) i dopasowana do niej krzywa Langevina z funkcją rozkładu wielkości cząstek f(D) w roli czynnika wagowego (linia ciągła).

Rozdział 14

Nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr)

14.1 Właściwości magnetyczne fazy σ-FeCr

Temperaturową zależność magnetyzacji nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) zmierzoną w polu magnetycznym 10 kOe, w zakresie temperatur od 5 do 300 K, przedstawiono na rysunku 50. Zależność ta jest typowa dla materiału ferromagnetycznego, którego temperatura Curie znacznie przewyższa temperaturę pokojową; wkład magnetyczny pochodzi od fazy α -FeCr stanowiącej ~36 vol.% oraz od faz tlenkowych.

Do zależności M(T) nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w zakresie niskotemperaturowym dopasowane zostało prawo Blocha:

$$M(T) = M(0)(1 - BT^{b}), \quad T \ll T_{C}$$
(14.1.25)

(gdzie: M(0) - magnetyzacja w T = 0 K, B – stała Blocha, b – wykładnik Blocha) i otrzymano następujące parametry: $M(0) \sim 29.7$ emu/g, $B \sim 10^{-4}$ K⁻¹ oraz $b \sim 1.0$. Uzyskana dla cząstek wartość wykładnika Blocha jest mniejsza od b = 3/2 - tj. wartości typowej dla materiałów objętościowych [35]. Różne wartości wykładnika b dla obu tych klas materiałów nie powinny jednak dziwić, ponieważ w literaturze wielokrotnie obserwowano, że wykładnik b dla układów o zmniejszonej wymiarowości ulega zmianie. Nie ma natomiast ściśle określonej tendencji - wzrostu lub spadku wartości b (w stosunku do 3/2) - obie te możliwości obserwowane były w różnych układach nanocząstek (wzrost – np. [157, 158], spadek – np. [159]).

Dopasowanie prawa Blocha do zależności M(T) nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) umożliwiło wykrycie, w obszarze niskich temperatur, słabego przyczynku magnetycznego (~0.35 emu/g w T = 5 K) pochodzącego najprawdopodobniej od fazy σ -FeCr (patrz wstawka
na rysunku 50). Ten dodatkowy wkład do magnetyzacji wskazywać może na ferromagnetyczne lub ferrimagnetyczne uporządkowanie fazy σ oraz pozwala określić wartość jej temperatury Curie - $T_C \sim 60$ K. Dokładne wyznaczenie wartości T_C tej fazy jest niestety niemożliwe, ze względu na prawdopodobieństwo występowania w próbce fazy σ o niestechiometrycznych składach (wprowadzających rozkład temperatury Curie), jak również - ze względu na efekt bliskości (ang. *proximity effect*) silnie magnetycznej fazy α-FeCr. Pomimo tego, tak oszacowana temperatura Curie fazy σ jest bardzo bliska $T_C \sim 57$ K, wyznaczonej przez Cieślaka *et al.* [32] dla nanokrystalicznej próbki σ-Fe_{55.4}Cr_{44.6} (o rozmiarze krystalitów 27 nm, zawierającej 100 % fazy σ) otrzymanej w procesie mielenia.



Rys. 50. Zależność magnetyzacji nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) od temperatury zmierzona w polu magnetycznym 10 kOe; wstawka – powiększenie w obszarze niskich temperatur: *M(T)* - krzywa niebieska, prawo Blocha – linia czerwona.

Przy badaniach właściwości magnetycznych fazy σ-FeCr, pomocna okazała się również spektroskopia mössbauerowska. Na rysunku 51 (a) - (b) przedstawiono widma Mössbauera zarejestrowane dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w temperaturze 4.2 K, odpowiednio - bez pola magnetycznego oraz w silnym polu H = 90 kOe skierowanym prostopadle do wiązki promieniowania γ . Oba widma znacznie się od siebie różnią. W widmie nanocząstek zmierzonym bez pola magnetycznego (patrz podrozdział 9.2) dominuje singlet, który można przypisać głównie fazie σ-FeCr. Dodatkowe dwie składowe tego widma w postaci sekstetów - pochodzą natomiast od magnetycznej fazy α-FeCr (cząstek, o momentach magnetycznych zablokowanych w skali czasowej pomiaru – linia w kolorze niebieskim) oraz od tlenków żelaza (linia w kolorze różowym). Widmo mössbauerowskie, zmierzone w polu magnetycznym 90 kOe (rys. 51 (b)) jest także superpozycją trzech składowych, które można przypisać wymienionym powyżej trzem fazom krystalicznym (α -FeCr - linia niebieska, σ -FeCr - linia zielona, tlenki żelaza - linia różowa), przy czym wszystkie składowe są rozszczepione nadsubtelnie. W polu magnetycznym, widmo odpowiadające fazie σ jest sekstetem o względnym natężeniu linii 3:4:1:1:4:3, co przy danej geometrii eksperymentu ($H \perp \gamma$) wskazuje na uporządkowanie momentów magnetycznych fazy σ w kierunku przyłożonego pola magnetycznego i sugeruje jej ferromagnetyczny charakter.



Rys. 51. Widma mössbauerowskie zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w T = 4.2 K: (a) bez pola magnetycznego; (b) w polu 90 kOe ($H \perp \gamma$).

Z analizy widma mössbauerowskiego w H = 90 kOe uzyskano, że średnia wartość pola nadsubtelnego fazy σ jest bardzo mała i wynosi $\langle H_{HF} \rangle_{\sigma-\text{FeCr}} \sim 14$ kOe. W związku z tym, że średnia wartość pola nadsubtelnego związana jest ze średnim momentem magnetycznym (na atom Fe) poprzez relację [32]:

$$\langle H_{HF} \rangle = a \cdot \langle \mu \rangle \tag{14.1.26}$$

(gdzie: $\langle \mu \rangle$ - średni moment magnetyczny; a - czynnik konwersji) oszacowano, że średni moment magnetyczny fazy σ -FeCr jest równy $\langle \mu \rangle \sim 0.1 \mu_B$ (na atom Fe). W obliczeniach przyjęto, stosowany często w praktyce do wyznaczenia $\langle \mu \rangle$ stopów dwuskładnikowych na bazie żelaza - czynnik konwersji $a = 150 \text{ kOe} / \mu_B$ (wyliczony na podstawie parametrów fazy α -Fe: $\langle H_{HF} \rangle = 330 \text{ kOe i } \langle \mu \rangle = 2.2 \mu_B$) [160]. Uzyskana mała wartość momentu magnetycznego $\langle \mu \rangle$ świadczy niewątpliwie o bardzo słabych właściwościach ferromagnetycznych fazy σ -FeCr. Zgadza się ona bardzo dobrze z prezentowaną w literaturze wartością $\langle \mu \rangle$ wyznaczoną z badań materiałów objętościowych σ -Fe-Cr [26, 96, 160]. Tak słabe właściwości magnetyczne tłumaczą trudności, na jakie napotykają badania tej fazy krystalicznej, a co za tym idzie, tylko sporadyczne i niekompletne dane literaturowe na jej temat. Magnetyzm fazy σ stopów Fe-Cr określany jest w literaturze zwykle pojęciem "słaby w niskich temperaturach" i opisywany jest w modelu elektronów przewodnictwa, stanowiących o tzw. "magnetyzmie wędrownym" [161].

14.2 Relaksacje superparamagnetyczne w układzie nanocząstek

Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w polu magnetycznym 100 Oe - patrz rys. 52 - wykazują nieodwracalne zachowanie magnetyczne w całym badanym zakresie temperatur (5 – 300 K). Zależność $M_{ZFC}(T)$ posiada szerokie maksimum w temperaturze $T_B^{\ dc} \sim 160$ K, natomiast M_{FC} maleje stopniowo ze wzrostem temperatury.



Rys. 52. Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w polu magnetycznym 100 Oe.

W związku z tym, że nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr) zawierają ~59 vol.% fazy σ -FeCr, dla której $T_C \sim 60$ K, nasuwa się pytanie, czy maksimum krzywej ZFC, obserwowane w $T \sim 160$ K (tj. w temperaturze, w której faza σ -FeCr wykazuje właściwości paramagnetyczne), może świadczyć o superparamagnetyzmie cząstek α -FeCr. W znalezieniu odpowiedzi na to pytanie pomocny okazał się pomiar podatności zmiennoprądowej χ w funkcji temperatury (T = 5 - 300 K). W otrzymanej zależności $\chi'(T)$ (uzyskanej w polu *ac* o amplitudzie 10 Oe, przy częstotliwości 1 kHz) - rysunek 53 - widoczne jest wyraźne maksimum (w $T_B^{ac} \sim 200$ K), potwierdzające przypuszczenie o superparamagnetycznym zachowaniu cząstek α -FeCr w tej próbce. Natomiast fakt, że maksima widoczne w zależnościach $M_{ZFC}(T)$ oraz $\chi'(T)$ są bardzo szerokie, znacznie szersze niż wynikałoby to z rozrzutu średnic cząstek (rys. 24), wskazuje na obecność w badanej próbce, poza izolowanymi cząstkami, również słabo sprzężonych aglomeratów cząstek α -FeCr, w których energia oddziaływań magnetostatycznych konkuruje z energią termiczną.



Rys. 53. Podatność zmiennoprądowa w funkcji temperatury zmierzona dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w polu *ac* o amplitudzie 10 Oe, przy częstotliwości 1 kHz.

Położenia maksimów w zależnościach $M_{ZFC}(T)$ oraz $\chi'(T)$ wyznaczają średnią temperaturę blokowania $\langle T_B \rangle$ cząstek fazy α -FeCr. Obie te techniki eksperymentalne, ze względu na swą specyfikę (tzn. różny charakterystyczny czas pomiaru τ_m), dostarczają różnej wartości $\langle T_B \rangle$. Otrzymana relacja $\langle T_B^{dc} \rangle \langle \langle T_B^{ac} \rangle$ jest jednak słuszna z uwagi na to, że czas τ_m w pomiarach magnetyzacji dc (10² s) jest dłuższy od czasu τ_m w pomiarach podatności *ac* ($\tau_m = 1/f$ [42]; typowo 10⁻¹ – 10⁻⁵ s, a w rozważanym tu przypadku $\tau_m = 10^{-3}$ s). Oczywiście, wyznaczone wartości $\langle T_B \rangle$ opisują jedynie średnią temperaturę blokowania, natomiast w badanym przedziale temperatur (do 300 K) maksymalna temperatura blokowania badanego układu cząstek α -FeCr nie zostaje osiągnieta. Świadcza o tym petle histerezy zmierzone w temperaturach powyżej 160 K (pokazane na rysunku 54), które wykazuja niezerową koercję i remanencję. Mając na uwadze ten fakt, jak również wspomniane wcześniej nieodwracalne zachowanie magnetyczne w krzywych ZFC-FC w całym badanym zakresie temperatury można stwierdzić, że nawet w temperaturze pokojowej nie wszystkie cząstki α-FeCr są w stanie superparamagnetycznym. Część z nich tworzy bowiem aglomeraty i silnie sprzężona długozasięgowymi oddziaływaniami dipolowymi. pozostaje W konsekwencji, momenty magnetyczne tych cząstek są mniej podatne na wpływ energii termicznej i fluktuacje superparamagnetyczne. Obecność aglomeratów w badanej próbce potwierdza także zdjęcie nanocząstek z transmisyjnej mikroskopii elektronowej (patrz rysunek 24 w podrozdziale 8.3).



Rys. 54. Pętle histerezy zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w wybranych temperaturach: 180 K, 220 K, 260 K i 300 K.

Dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) zmierzone zostały dodatkowo temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC w różnych polach magnetycznych: 0.05, 0.3, 0.5 i 1 kOe - rysunek 55. Pozwoliły one zbadać wpływ pola na średnią temperaturę blokowania $\langle T_B \rangle$ - wyznaczona zależność $\langle T_B \rangle$ (*H*) została pokazana na rysunku 56, na którym widać wyraźnie, że średnia temperatura blokowania tych cząstek maleje ze wzrostem pola magnetycznego.

Krzywa $\langle T_B \rangle$ (*H*) ma charakter bardzo podobny do publikowanych w literaturze analogicznych zależności, otrzymywanych dla układów oddziałujących cząstek [32, 51]. Relacja $\langle T_B \rangle$ vs *H* otrzymana dla próbki Fe-Cr (47.68 at.% Cr) potwierdza zatem ważną rolę oddziaływań pomiędzy cząstkami. Warto podkreślić w tym miejscu również fakt, że w przypadku cząstek nieoddziałujących, wyniki opublikowane w literaturze pokazują, że w zakresie słabych pól magnetycznych temperatura blokowania początkowo rośnie wraz z polem (np. dla cząstek Fe-C [158, 162]), a następnie - w miarę dalszego zwiększania pola magnetycznego – monotonicznie maleje. Zachowanie takie przewidują również wyniki obliczeń przeprowadzonych metodą Monte Carlo [163].



Rys. 55. Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w różnych polach magnetycznych.

W literaturze można znaleźć prace zajmujące się szczegółowo układami cząstek sprzężonych długozasięgowymi oddziaływaniami dipolowymi; potwierdzają one spadek temperatury blokowania wraz ze wzrostem pola *H* [32, 51, 163], jak również - pokazują modyfikację kształtu zależności $\langle T_B \rangle$ (*H*) przez takie oddziaływania [163]. Próbę opisu krzywej $\langle T_B \rangle$ vs *H* podjęli na przykład Cieślak *et al.* [32], którzy dla ~30 µm aglomeratów

oddziałujących cząstek σ -Fe_{55.4}Cr_{44.6} zaproponowali logarytmiczną zależność $T_B = f(H)$ w postaci:

$$T_B = a - b \cdot \ln(H) \tag{14.2.27}$$

gdzie: a oraz b – współczynniki dopasowania.

Powyższa formuła została dopasowana także do zależności $\langle T_B \rangle \langle H \rangle$ badanych nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr), a rezultat tego dopasowania pokazano na rysunku 56 linią ciągłą. Z rysunku 56 wynika, że opis krzywej T_B w funkcji pola H w przybliżeniu logarytmicznym można uznać za zadowalający, chociaż w tym konkretnym przypadku nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) - lepszą aproksymację wyników eksperymentalnych daje zależność eksponencjalna:

$$T_B = a \cdot \exp\left(-\frac{H}{b}\right) + c \tag{14.2.28}$$

gdzie: a, b, c – parametry dopasowania: a = 176, b = 260 Oe i c = 39 K.



Rys. 56. Średnia temperatura blokowania nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w funkcji pola magnetycznego: eksperyment – kwadraty; przybliżenie logarytmiczne – linia ciągła; przybliżenie eksponencjalne – linia kropkowana.

Koercja i termoremanencja nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) – rys. 57 – wyraźnie maleją wraz ze wzrostem temperatury. Początkowy, gwałtowny zanik obu tych wielkości wynika z dużej zawartości fazy σ -FeCr (~59 vol.%) w badanej próbce i progresywnego przejścia tej fazy do stanu paramagnetycznego w szerokim zakresie temperatur: $T < \sim 60$ K.

W temperaturach $T > \sim 160$ K (tj. powyżej średniej temperatury blokowania rozważanego układu nanocząstek) pole koercji ma prawie stałą wartość, wskazując tym samym, że energia termiczna nie wpływa na zachowanie aglomeratów cząstek α -FeCr. Jest to zgodne z faktem, że większość cząstek fazy α -FeCr wykazuje w tych temperaturach zachowanie superparamagnetyczne, a momenty magnetyczne pozostałych cząstek, skupionych w obrębie większych i silnie sprzężonych aglomeratów - są mniej podatne na wpływ energii termicznej i fluktuacje superparamagnetyczne.



Rys. 57. Koercja i termoremanencja nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w funkcji temperatury.

14.3 Stabilność termiczna fazy σ-FeCr

14.3.1 Transformacja $\sigma \rightarrow \alpha$ - wygrzewanie dynamiczne

Na rysunku 58 przedstawiono temperaturowe zależności magnetyzacji M(T), otrzymane w cyklu grzania i chłodzenia dla dwóch próbek: Fe-Cr (47.68 at.% Cr) oraz Fe-Cr (23.38 at.% Cr). Pomiary zostały przeprowadzone w polu magnetycznym 3 kOe w zakresie temperatur 300 – 710 K, przy szybkości zmiany temperatury - odpowiednio - 2 K/min i 5 K/min. Na rysunku tym pokazano również krzywą DSC procesu egzotermicznego (w atmosferze Ar, przy szybkości grzania 20 K/min) zmierzoną dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr).



Rys. 58. Temperaturowe zależności magnetyzacji - w cyklu grzania i chłodzenia - dla dwóch próbek: Fe-Cr (47.68 at.% Cr) i Fe-Cr (23.38 at.% Cr) oraz krzywa DSC procesu egzotermicznego dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr).

Z zależności M(T) cząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) wynika, że ich magnetyzacja w procesie grzania, początkowo przedstawia zachowanie typowe dla materiału ferromagnetycznego, tj. maleje ze wzrostem temperatury, aż do $T \sim 530$ K. W tej temperaturze osiąga ona minimum, po czym - zaczyna wzrastać aż do $T \sim 680$ K. Z racji tego, że temperatura Curie tych cząstek jest większa od temperatury, w której następuje wzrost magnetyzacji - nie obserwuje się przejścia badanego materiału do stanu paramagnetycznego. Chłodzeniu próbki z obszaru wysokich temperatur do 300 K towarzyszy natomiast sukcesywny wzrost M taki, że po pełnym cyklu grzania i chłodzenia, jej wartość około trzykrotnie przewyższa wartość początkową (przy rozpoczęciu procesu ogrzewania).

Wzrost magnetyzacji próbki Fe-Cr (47.68 at.% Cr), obserwowany w krzywej grzania w zakresie T = 530 - 680 K świadczy o procesie transformacji fazowej. Widzimy, że ma on swój początek w temperaturze zbliżonej do tej, w której rozpoczyna się proces przejścia fazowego w krzywej DSC. Możemy zatem uznać temperaturę $T \sim 530$ K za początek procesu transformacji metastabilnej fazy σ do stabilnej fazy α -FeCr. Wyższa wartość magnetyzacji w 300 K po procesie transformacji fazowej odzwierciedla wzrost zawartości silnie magnetycznej fazy α -FeCr w próbce, kosztem paramagnetycznej fazy σ -FeCr. Zależności M(T), zarejestrowane dla nanocząstek Fe-Cr (23.38 at.% Cr) w cyklu ich grzania i chłodzenia, jakościowo nie różnią się od opisanych powyżej zależności magnetyzacji cząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr). Porównując oba układy nanocząstek widzimy, że próbka o zawartości chromu 23.38 at.% ma większą początkową magnetyzację. Jest to zgodne z dwoma faktami – po pierwsze, w stanie początkowym zawierała ona więcej fazy α -FeCr (~91 vol.%) i, po drugie - jej faza α -FeCr była bogatsza w żelazo (w stosunku do próbki Fe-Cr (47.68 at.% Cr)). Konsekwencją mniejszej zawartości fazy σ -FeCr w tej próbce, a co za tym idzie - mniejszego stopnia transformacji fazowej $\sigma \rightarrow \alpha$, jest obserwowany w procesie grzania mniejszy wzrost magnetyzacji.

Charakterystyki M(T), zmierzone dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w wysokich temperaturach, uzupełnione zostały pomiarami magnetyzacji w niskich temperaturach. Pomiary niskotemperaturowe zostały wykonane dla nanocząstek będących w stanie przed- (ozn. próbka A) oraz po- procesie transformacji fazowej (300 \rightarrow 710 \rightarrow 300 K) ozn. próbka B. Uzyskane zależności M(T) w pełnym przedziale temperaturowym (5 – 710 K) przedstawione zostały na rysunku 59. W obu krzywych widać, że gałęzie niskotemperaturowe (mierzone w kriostacie) i wysokotemperaturowe (mierzone w piecu) bardzo dobrze się zszywają, dając ciągły przebieg krzywych M(T). W wygrzanej próbce obserwuje się dość zaskakujący, gwałtowny wzrost wartości magnetyzacji w obszarze niskich temperatur (5 – 90 K); wskazuje on na obecność dodatkowej, niezidentyfikowanej fazy magnetycznej, powstającej w trakcie wygrzewania.



Rys. 59. Magnetyzacja nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) w funkcji temperatury – cykl grzania i chłodzenia w przedziale temperatur 5 – 710 K.

14.3.2 Transformacja $\sigma \rightarrow \alpha$ - wygrzewanie statyczne

Dynamiczne procesy wygrzewania prowadzą do otrzymania nie w pełni powtarzalnych materiałów, tj. takich, których właściwości strukturalne i magnetyczne nie są możliwe do odtworzenia w zadanych warunkach procesu technologicznego. Dzieje się tak wskutek działania w ich trakcie szeregu czynników, nad którymi nie ma pełnej kontroli (np. gradientu temperatury na próbce). Materiał powtarzalny, powstający w wyniku transformacji fazowej $\sigma \rightarrow \alpha$ nanocząstek, otrzymano w procesie wygrzewania statycznego, którego warunki można stosunkowo łatwo kontrolować. W tym celu nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr) zostały umieszczone i zamknięte w ampułce kwarcowej (w warunkach próżni), a następnie poddane procesowi izotermicznego wygrzewania w temperaturze 700 K, w czasie 1.5 h.

Widmo dyfrakcji rentgenowskiej, zmierzone dla próbki zawierającej wygrzane nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr) (ozn. próbka D), zostało przedstawione na rysunku 60. Na rysunku tym, w celu porównania, pokazano również znane już z podrozdziału 8.1 widmo XRD cząstek niewygrzanych (próbka A). Patrząc na oba widma, nie trudno zauważyć istotne różnice - w widmie próbki D obserwuje się zmniejszenie intensywności linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy σ -FeCr oraz pojawiajenie się nowych linii - od dodatkowej fazy krystalicznej o strukturze korundu, zidentyfikowanej jako tlenek chromu Cr₂O₃. Analiza widm dyfrakcyjnych pozwoliła oszacować, że zawartość fazy σ -FeCr, która w próbce A wynosiła około 60 wt.%, zmiejsza się po wygrzewaniu do około 30 wt.% (próbka D). Dla próbki D wyznaczono również parametr komórki elementarnej zawartej w niej fazy α -FeCr (a_{α -FeCr} = 2.8735(4) Å) oraz oszacowano średni rozmiar krystalitów fazy α oraz fazy σ , odpowiednio jako: $\langle D \rangle_{\alpha$ -FeCr ~ 8 mm i $\langle D \rangle_{\sigma$ -FeCr ~ 26 nm.

Patrząc na oszacowane dla próbki D wartości $a_{\alpha-\text{FeCr}}$, $\langle D \rangle_{\alpha-\text{FeCr}}$ oraz $\langle D \rangle_{\sigma-\text{FeCr}}$, a także porównując je z otrzymanymi wynikami dla próbki A: $a_{\alpha-\text{FeCr}} = 2.8744(4)$ Å, $\langle D \rangle_{\alpha-\text{FeCr}} \sim 13$ nm, $\langle D \rangle_{\sigma-\text{FeCr}} \sim 10$ nm, możemy stwierdzić, że wskutek wygrzewania nanocząstek w temperaturze 700 K zmniejszeniu uległy zarówno - stała sieci krystalicznej fazy α -FeCr, jak również rozmiar cząstek α -FeCr. Rozrostowi uległy natomiast cząstki fazy σ -FeCr. Widzimy zatem, że proces wygrzewania cząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) prowadzi do istotnych zmian strukturalnych. Jego głównym efektem jest wzrost zawartości fazy α -FeCr oraz zmiana właściwości tej fazy. Można przypuszczać, że rdzenie cząstek α -FeCr ulegają wzbogaceniu w żelazo wskutek segregacji chromu na ich powierzchni, gdzie może on tworzyć powłokę tlenkową (a przez to - definiować wyraźną strukturę "rdzeń – powłoka" cząstek). W literaturze można znaleźć przykłady świadczące o segregacji chromu na powierzchni stopów Fe-Cr poddanych procesowi wygrzewania w atmosferze powietrza, jak również w próżni [119, 164].



Rys. 60. Widma dyfrakcji rentgenowskiej zmierzone dla próbek zawierających nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr): niewygrzane (próbka A) i wygrzane w T = 700 K / 1.5 h (próbka D).

Możliwa segregacja chromu na powierzchni cząstek, jak również wzbogacenie ich rdzeni w żelazo sugerują, że wyraźnie wykształcona w procesie wygrzewania - faza tlenkowa Cr_2O_3 , jest głównym składnikiem warstwy powierzchniowej tych cząstek. Na rysunku 61 pokazano strukturę wygrzanych cząstek otrzymaną z mikroskopu transmisyjnego wysokiej rozdzielczości (HRTEM). Jest ona wyraźnie typu "rdzeń – powłoka (tlenkowa Cr_2O_3)", co potwierdza dotychczasowe rozważania oraz przedstawiony w pracy - model strukturalny nanocząstek Fe-Cr. Wskazuje on ponadto na powstawanie klasterów Cr_2O_3 w obszarach pomiędzy cząstkami.



Rys. 61. Struktura "rdzeń – powłoka tlenkowa" nanocząstek Fe-Cr w próbce D.

W wygrzanej próbce D wzrost zawartości fazy α -FeCr potwierdzony został także poprzez badania mössbauerowskie. Na rysunku 62 (a) - (b) pokazane zostały widma mössbauerowskie zmierzone w T = 80 K dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) zawartych w próbce A (rys. 62 (a)) oraz w próbce D (rys. 62 (b)). Porównując oba te widma widać istotną różnicę w intensywności i kształcie ich linii. Oba widma są superpozycją dwóch składowych: singletowej i rozszczepionej nadsubtelnie. Dla cząstek niewygrzanych, zawierających ~60 wt.% fazy σ , w widmie dominuje singlet (56 % obszaru spektralnego), natomiast w widmie cząstek wygrzanych – sekstet, przy czym, obszar spektralny składowej singletowej maleje w tej próbce do około 20 %.



Rys. 62. Widma mössbauerowskie zmierzone w T = 80 K dla nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr) zawartych w próbce A (a) oraz w próbce D (b).

Paramagnetyczny singlet w widmach obu próbek odzwierciedla głównie wkład od zawartej w nich fazy σ -FeCr. Zmniejszenie obszaru spektralnego singletu w widmie cząstek wygrzanych, związane jest z przebytym procesem transformacji fazowej $\sigma \rightarrow \alpha$ w próbce D. Poza wzrostem intensywności składowej magnetycznej w widmie próbki D należy również zwrócić uwagę na wzrost wartości średniego pola nadsubtelnego dla fazy α -FeCr: $\langle H_{HF} \rangle \sim 330$ kOe (bliska H_{HF} czystego żelaza). Jeśli porówna się ją z polem $\langle H_{HF} \rangle \sim 250$ kOe fazy α -FeCr w próbce A widać, że faza bcc próbki D uległa znacznemu wzbogaceniu w żelazo. Niewątpliwie, wzbogacenie rdzeni cząstek α -FeCr w Fe związane jest ze wzrostem zawartości fazy Cr₂O₃; nie można jednak wykluczyć, że w procesie wygrzewania dochodzi dodatkowo do pewnej separacji faz i/lub tworzenia się nowych, resztkowych faz krystalicznych (np. FeCr₂O₄).

14.3.3 Właściwości magnetyczne układów nanocząstek Fe-Cr(47.68 at.% Cr) przed- oraz po- procesie transformacji fazowej σ → α

Proces transformacji fazowej $\sigma \rightarrow \alpha$ w układzie nanocząstek jest czuły na warunki ich wygrzewania. Wygrzewanie dynamiczne w piecu oraz statyczne wygrzewanie w ampułce kwarcowej - nie są sobie równoważne, o czym świadczą właściwości magnetyczne próbek B i D, otrzymanych po procesach termicznych w każdej z tych dwóch metod. Wyraźnie różne właściwości magnetyczne tych próbek są konsekwencją ich różnic strukturalnych.

Na rysunku 63 przedstawiono temperaturowe zależności magnetyzacji próbek: A, B, D, zawierających nanocząstki Fe-Cr (47.68 at.% Cr), odpowiednio: (i) niewygrzane, (ii) wygrzane dynamicznie w piecu magnetometru VSM oraz (iii) wygrzane statycznie w ampułce kwarcowej. Pomiary magnetyzacji przeprowadzono w polu magnetycznym 10 kOe (po urzednim schłodzeniu próbek bez pola) w zakresie temperatur T = 5 - 300 K. Zależność M(T) próbki A została już szczegółowo zanalizowana w podrozdziale 14.1, jednak w celu porównania właściwości magnetycznych wszystkich trzech rozważanych próbek, pokazano ją tu ponownie.



Rys. 63. Temperaturowe zależności magnetyzacji próbek: A, B i D; wstawka – powiększenie zależności M(T) dla próbki D w obszarze niskich temperatur.

Dla wszystkich trzech próbek, w temperaturach T > 100 K, charakter zależności M(T)jest analogiczny, przy czym magnetyzacja próbki B jest nieco mniejsza od magnetyzacji próbki D; a magnetyzacja próbki D jest około trzy razy większa od magnetyzacji próbki A. Obserwowane wartości magnetyzacji odzwierciedlają przemiany strukturalne zachodzące w czasie wygrzewania i w głównej mierze są związane z procesem transformacji fazowej $\sigma \rightarrow \alpha$ -FeCr. Do magnetyzacji wszystkich trzech próbek dominujący wkład ma faza α -FeCr (mniejsza magnetyzacja próbki B niż D wskazuje na mniejszy stopień transformacji zawartej w niej fazy σ i wynika z krótszego czasu wygrzewania). W obszarze niskich temperatur $(T < \sim 100 \text{ K})$ zależności M(T) badanych próbek wykazują istotne różnice mające związek z ich różną strukturą. Dla próbki A, w zakresie niskich temperatur, obserwuje się wkład magnetyczny od fazy σ -FeCr (patrz podrozdział 14.1); jest on niezauważalny dla próbek B i D. Gwałtowny wzrost magnetyzacji próbki B dla $T \rightarrow 5$ K odzwierciedla natomiast wkład od niezidentyfikowanych faz magnetycznych (patrz podrozdział 14.3.1). Z kolei, dla próbki D w obszarze niskich temperatur obserwuje się efekt związany pośrednio ze wzrostem zawartości tlenku Cr₂O₃, zlokalizowanym na powierzchni cząstek (patrz podrozdział 14.3.2). Maksimum magnetyzacji obserwowane w $T \sim 75$ K (patrz powiększenie obszaru niskich T we wstawce na rysunku 63) można przypisać efektom zamrażania typu szkła spinowego momentów magnetycznych przypadkowo zorientowanych cząstek α -FeCr, magnetostatycznymi; i/lub sprzężonych oddziaływaniami struktur spinowych w nieuporządkowanych warstwach powierzchniowych cząstek.

Wybrane krzywe magnesowania próbek: A, B, D, zmierzone w temperaturach 5 i 300 K i przedstawione na rysunku 64 (a) - (b), także dowodzą różnic strukturalnych badanych materiałów. W temperaturze pokojowej pętle histerezy wszystkich próbek są do siebie podobne. Zwraca jedynie uwagę mała wartość pola koercji obserwowana dla próbki A, która jest Ζ przechodzeniem tego układu nanocząstek związana do stanu superparamagnetycznego. W temperaturze 5 K widać natomiast, że krzywa magnesowania próbki B ma zupełnie inny charakter niż M(H) pozostałych próbek. Duża wartość podatności wysokopolowej tej próbki wskazuje na istotny wkład o charakterze antyferromagnetycznym (nieobserwowany w 300 K). Można zatem stwierdzić, że widoczny w zależności M(T) wzrost magnetyzacji w obszarze niskotemperaturowym pochodzi od fazy o uporządkowaniu antyferromagnetycznym. Jednak ze względu na małe ilości materiału uzyskiwanego w procesie wygrzewania dynamicznego, fazy tej nie udało się jednoznacznie zidentyfikować. Wydaje się jednak, że może to być $FeCr_2O_4$ – faza często powstająca na granicach ziaren przy wygrzewaniu stali w atmosferze powietrza [165]. Za taką interpretacją przemawiają również właściwości magnetyczne spinelu FeCr₂O₄ – antyferromagnetyka z temperaturą Néela około 80 K i z przejściem do stożkowo - spiralnej struktury spinowej w temperaturach poniżej ~35 K [166]. Brak takiej fazy w próbce D wynika z warunków wysokiej próżni, w jakich przeprowadzano wygrzewanie statyczne nanocząstek. Nie można jednak wykluczyć, że ta dodatkowa faza pojawiająca się w próbce B może być związana ze specyficzną reakcją, jaka w wyższych temperaturach zachodzi pomiędzy nanocząstkami Fe-Cr a składnikami cementu ("Autostic FC 8) wykorzystywanego do montowania próbki na uchwycie pomiarowym VSM.



Rys. 64. Krzywe magnesowania próbek: A, B i D, zmierzone w temperaturach: (a) T = 5 K i (b) T = 300 K.

Rysunek 65 (a) - (b) przedstawia temperaturowe zależności koercji oraz termoremanencji (*TRM*) wszystkich trzech próbek: A, B i D. W przypadku dwóch ostatnich, w konsekwencji przemian strukturalnych, tj. procesu transformacji fazowej $\sigma \rightarrow \alpha$ oraz zwiększenia rozmiarów nanocząstek, obserwuje się wzrost wartości obu tych parametrów w stosunku do koercji i termoremanencji próbki A. Dla wszystkich trzech próbek na rysunku 65 widać początkowy, gwałtowny zanik H_C oraz *TRM* wraz ze wzrostem temperatury. Związany jest on, z jednej strony - z obecnością fazy σ -FeCr i jej dążeniem do stanu paramagnetycznego, z drugiej zaś - z niekolinearnymi strukturami spinowymi i efektami zamrażania typu szkła spinowego. Dla próbki B dodatkowy wpływ na zależność $H_C(T)$ ma niezidentyfikowana faza antyferromagnetyczna.



Rys. 65. Temperaturowe zależności koercji (a) i termoremanencji (b) dla próbek: A, B i D.

Na rysunku 66 przedstawiono temperaturowe zależności magnetyzacji zmierzone w reżimie ZFC-FC w polu magnetycznym 100 Oe dla próbek: A, B i D. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla próbki A (dla których cechy relaksacji superparamagnetycznych nanocząstek są wyraźnie widoczne), krzywe ZFC-FC otrzymane dla próbek B i D wykazują znacznie mniejszy zakres nieodwracalności i cechy typowe dla układów oddziałujących cząstek. Rozrost cząstek w czasie wygrzewania oraz transformacja fazowa $\sigma \rightarrow \alpha$ i związany z nią spadek zawartości fazy paramagnetycznej, prowadzą do silniejszych korelacji magnetycznych w układzie nanocząstek, przeciwdziałających relaksacjom superparamagnetycznym ich momentów magnetycznych.



Rys. 66. Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC zmierzone dla próbek: A, B i D w polu magnetycznym 100 Oe.

Rozdział 15

Wpływ ośrodka, w którym znajdują się nanocząstki na ich właściwości magnetyczne - na przykładzie cząstek Fe

W rozdziale tym przedstawione zostaną wyniki badań właściwości magnetycznych dwóch różnych układów, zawierających nanocząstki Fe. Dla ułatwienia dalszego opisu, próbkę proszkową, zawierającą "swobodne" nanocząstki Fe, nazywać będziemy próbką I, a materiał kompozytowy - w postaci nanocząstek Fe umieszczonych w nieorganicznej matrycy SiO₂ - próbką II [11, 12].

Z uwagi na to, że w procesie wytwarzania materiału kompozytowego użyto gotowych nanocząstek Fe - otrzymanych wcześniej w procesie naparowania gazowego - morfologia oraz rozmiar tych cząstek w próbce II były takie same, jak w próbce I (patrz podrozdział 8.3 oraz rozdział 10). W obu próbkach (I i II) cząstki oddziaływały ze sobą i skupione były w obrębie aglomeratów. Jednakże w próbce II zasięg przestrzenny aglomeratów oddziałujących cząstek Fe determinowany był dodatkowym elementem strukturalnym – porowatością matrycy krzemowej - i ograniczał się do rozmiarów tych porów (zobacz zdjęcia TEM porowatej struktury aerogelu krzemowego (rys. 67) oraz matrycy krzemowej, zawierającej aglomeraty cząstek Fe we wnętrzu swych porów (rys. 68)).

Rysunek 69 przedstawia temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC zmierzone dla obu próbek w polu magnetycznym 100 Oe, w zakresie temperatury T = 5 - 300 K. Krzywe ZFC-FC dla próbki I były już co prawda pokazane i omawiane wcześniej (w podrozdziale 12.1), jednak zestawiono je tutaj z krzywymi ZFC-FC zmierzonymi dla próbki II w celu ułatwienia ich porównania.

O ile charakterystyki $M_{ZFC}(T)$ - $M_{FC}(T)$ otrzymane dla próbki I są typowe dla układu oddziałujących cząstek i pozbawione oznak relaksacji superparamagnetycznych, o tyle krzywe ZFC-FC dla próbki II wskazują na znaczny wzrost efektów fluktuacji termicznych, co przejawia się w bardzo szerokim maksimum w krzywej ZFC. Może ono świadczyć o dużym rozrzucie objętości porów matrycy SiO₂ w tej próbce i pozwala wnioskować o obecności wewnątrz tych porów nie tylko pojedynczych nanocząstek Fe, ale także aglomeratów (w porach o większej średnicy). Dla tych ostatnich, procesy fluktuacji termicznych momentów magnetycznych cząstek wymagają dużo większej energii aktywacji termicznej, niż w przypadku pojedynczych cząstek izolowanych we wnętrzu małych porów. Stąd, maksimum w krzywej ZFC pojawia się dopiero w temperaturze bliskiej temperatury pokojowej i jest bardzo szerokie.



Rys. 67. Struktura aerogelu krzemowego.



Rys. 68. Aglomeraty cząstek żelaza we wnętrzu porów matrycy krzemowej.



Rys. 69. Temperaturowe zależności magnetyzacji ZFC-FC zmierzone dla próbek I i II w polu magnetycznym 100 Oe.

Pętle histerezy, zmierzone dla obu próbek w różnych temperaturach, pozwoliły na wyznaczenie temperaturowych zależności koercji $H_C(T)$. Przedstawiono je na rysunku 70 (a), na którym widać, że wartość H_C obu próbek znacznie przewyższa $H_C \sim 180$ Oe – to jest wartość oszacowaną dla nieoddziałujących, sferycznych cząstek Fe w modelu Stonera – Wohlfartha (z użyciem anizotropii kubicznej $K = 4.7 \times 10^5$ erg/cm³ oraz magnetyzacji nasycenia M_S i gęstości ρ objętościowego żelaza: $M_S = 221.89$ emu/g; $\rho = 7.87$ g/cm³). Tak duża koercja próbek I i II może być następstwem: (*i*) magnetycznego nieporządku w zewnętrznych powłokach tlenkowych nanocząstek Fe, jak również (*ii*) oddziaływań dipolowych pomiędzy cząstkami. Nieuporządkowane warstwy powierzchniowe są nie tylko źródłem anizotropii powierzchniowej i stanowią liczne centra kotwiczenia momentów magnetycznych rdzeni cząstek w procesie ich przemagnesowania, ale również mogą osłabiać międzycząstkowe sprzężenie wymienne, co sprawia, że oddziaływania te mają głównie charakter magnetostatyczny.

Dla próbek I i II, w zakresie temperatury T = 5 - 300 K, wyznaczono także stosunek ich remanencji do magnetyzacji nasycenia, a otrzymane w ten sposób zależności $M_r/M_S(T)$ pokazano na rysunku 70 (b). Dla obu próbek widać, że ze wzrostem temperatury M_r/M_S początkowo rośnie. Podobnie, początkowy wzrost magnetyzacji dostrzec można także w temperaturowych zależnościach $M_{FC}(T)$ (rysunek 69). Zachowanie takie może wynikać z niekolinearnej struktury spinowej zewnętrznych powłok tlenkowych nanocząstek Fe [13] i/lub zamrażania typu szkła spinowego momentów magnetycznych przypadkowo zorientowanych cząstek, wskutek ich oddziaływań dipolowych [55].



Rys. 70. Temperaturowe zależności koercji (a) oraz M_r/M_s (b) dla próbek I i II; próbka I – punkty w postaci trójkątów, próbka II – punkty w postaci kółek.

Z rysunków 70 (a) i (b) wynika, że charakter zależności $H_C(T)$ oraz $M_r/M_S(T)$ obu próbek jest bardzo podobny. Jedyna różnica polega na tym, że wartości H_C oraz M_r/M_S w próbce II są zredukowane w stosunku do wartości tych wielkości w próbce I. Z uwagi na to, że właściwości magnetyczne rozważanych układów nanocząstek (próbki I i II) determinowane są głównie dalekozasięgowymi oddziaływaniami dipolowymi pomiędzy cząstkami Fe skupionymi w obrębie aglomeratów - zachowanie magnetyczne obu próbek jest analogiczne. Można zatem stwierdzić, że rola ośrodka - którą w rozważanym przypadku stanowi porowata matryca SiO₂ - sprowadza się jedynie do ograniczenia zasięgu przestrzennego aglomeratów oddziałujących cząstek (poprzez rozmiar d = 20 - 100 nm jej porów). Skutkuje to pojawieniem się efektów fluktuacji termicznych w próbce II oraz prowadzi do redukcji H_C i M_r badanego materiału kompozytowego.

Rozdział 16

Podsumowanie

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono badania właściwości strukturalnych i magnetycznych nanocząstek $Fe_{100-x}Cr_x$ (x = 0 - 83.03 at.%) otrzymanych metodą naparowywania gazowego. Pokazują one wyraźnie, że cząstki Fe-Cr charakteryzują się wielofazowością – oprócz stabilnej fazy α -FeCr (bcc) oraz faz tlenkowych Fe/Cr (dla nanocząstek bogatych w żelazo dominują tlenki żelaza; dla nanocząstek bogatych w chrom – tlenki chromu) zawierają także metastabilną fazę σ -FeCr (tetragonalną). Warto podkreślić, że właściwości badanych w pracy układów nanocząstek Fe-Cr są bardzo skomplikowane. Wynika to nie tylko z bogactwa faz krystalicznych / magnetycznych, ale również z jednocześnie występującego rozkładu rozmiarów cząstek, wzajemnych sprzężeń między cząstkami oraz oddziaływań pomiędzy poszczególnymi fazami strukturalnymi.

Bardzo ważnym faktem jest obecność w cząstkach Fe-Cr metastabilnej fazy σ -FeCr. Wyniki dotyczące badań tej fazy – zarówno jej właściwości magnetycznych jak i stabilności temperaturowej - należą do najważniejszych osiągnięć pracy. Do tej pory faza σ -FeCr była powszechnie znana jedynie w materiałach objętościowych Fe-Cr (o x = 44.5 - 50 at.% Cr), w których jej powstanie wiązało się z procesem długotrwałego wygrzewania w podwyższonej temperaturze z zakresu: T = 713 - 1103 K [23] (np. całkowita transformacja stopu α -Fe_{53.8}Cr_{46.2} do fazy σ wymagała aż 170 h wygrzewania w T = 973 K [93]). W literaturze z nane są także przypadki kreacji fazy σ -FeCr poprzez wygrzewanie izotermiczne - w nanocząstkach Fe_{55.4}Cr_{44.6} otrzymanych w procesie mielenia w młynku kulowym [32], bądź też w cienkich warstwach Fe-Cr (o x = 34.5 - 48.5 at.% Cr) wytworzonych techniką osadzania przy użyciu lasera impulsowego [88]. Wcześniej nie obserwowano jednak tej fazy w cząstkach Fe-Cr bezpośrednio po procesie ich wytworzenia.

W niniejszej pracy doktorskiej pokazano, że w przypadku cząstek Fe-Cr otrzymanych metodą naparowywania gazowego, faza σ -FeCr jest kinetycznie uprzywilejowana dla zawartości chromu: x = 47.68 - 60.40 at.% Cr (choć jako faza mniejszościowa występuje dla znacznie szerszego zakresu zawartości chromu). Szczegółowe badania nanocząstek Fe-Cr (47.68 at.% Cr), w których zawartość fazy σ (~59 vol.%) była największa (w porównaniu do pozostałych, badanych układów nanocząstek Fe-Cr), pozwoliły stwierdzić, że ta faza krystaliczna ma uporządkowanie ferromagnetyczne z temperaturą Curie $T_C \sim 60$ K. Nawet w niskich temperaturach jej właściwości magnetyczne są bardzo słabe z momentem $\langle \mu \rangle \sim 0.1 \mu_B /$ atom Fe. Otrzymane wyniki są cennym źródłem informacji odnośnie właściwości magnetycznych fazy σ -FeCr, uzupełniając wcześniejsze sporadyczne i niekompletne dane literaturowe na jej temat.

Faza σ -FeCr odegrała istotną rolę w kształtowaniu właściwości magnetycznych nanocząstek Fe-Cr(47.68 at. % Cr). Blisko 59 vol.% zawartość fazy σ w próbce okazała się wystarczająca do tego, by efektywnie rozseparować ferromagnetyczne cząstki (oraz aglomeraty) fazy α -FeCr i, tym samym, przyczynić się do wystąpienia fluktuacji superparamagnetycznych momentów magnetycznych cząstek α -FeCr w temperaturach powyżej 160 K. Wyniki statycznych pomiarów magnetycznych dowiodły jednak, że nawet w temperaturze pokojowej nie wszystkie cząstki α -FeCr były w stanie superparamagnetycznym; część z nich tworzyła aglomeraty i pozostawała sprzężona długozasięgowymi oddziaływaniami dipolowymi, których energia przewyższała energię fluktuacji termicznych.

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono i opisano proces transformacji fazowej $\sigma \rightarrow \alpha$, przebadany szczegółowo w cząstkach Fe-Cr (47.68 at.% Cr). Transformację fazy $\sigma \rightarrow \alpha$ przeprowadzono zarówno w procesie wygrzewania dynamicznego cząstek (w piecu VSM), jak również wygrzewania statycznego w temperaturze 700 K przez 1.5 godziny w warunkach wysokiej próżni. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych w powiązaniu z temperaturowymi zależnościami magnetyzacji M(T) uzyskanymi dla nanocząstek w procesie grzania i chłodzenia (300 \rightarrow 710 \rightarrow 300 K) pokazały, że transformacja fazy σ -FeCr do fazy α -FeCr rozpoczyna się w temperaturze około 550 K. Warto podkreślić, że wygrzewanie dynamiczne w piecu oraz statyczne wygrzewanie w ampułce kwarcowej - nie są w pełni równoważne. Różnice na poziomie strukturalnym próbek po procesie transformacji fazowej $\sigma \rightarrow \alpha$ w każdej z tych dwóch metod, są przyczyną ich różnych właściwości magnetycznych, uwidaczniających się zwłaszcza w niskich temperaturach (< 100 K).

Badania Fe-Cr, wykorzystaniu komplementarnych czastek przy metod doświadczalnych (takich jak: dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia mössbauerowska, konwencjonalne, statyczne pomiary magnetyczne oraz mikroskopia transmisyjna wysokiej wnioskować, rozdzielczości), pozwoliły że nanocząstki maja strukture typu powłoka tlenkowa. Ponadto, obserwowane (w pomiarach rdzeń – zewnetrzna mössbauerowskich) efekty fluktuacji superparamagnetycznych w powłoce tlenkowej cząstek bogatych w żelazo sugerowały nieciągłość tych warstw powierzchniowych, a w powiązaniu z badaniami dyfrakcji rentgenowskiej wskazywały na obecność drobnych krystalitów tlenkowych o różnych orientacjach w stosunku do rdzeni cząstek. Tym samym, w niniejszej pracy potwierdzono przewidywaną wcześniej w literaturze strukturę nanocząstek Fe-Cr. Warto podkreślić jednak, że po raz pierwszy zmodyfikowano model strukturalny tych cząstek, uwzględniając możliwość występowania w warstwach tlenkowych tzw. granic antyfazowych, osłabiających znacznie sprzężenie wymienne w obrębie samych cząstek (pomiędzy klasterami tlenkowymi oraz na granicy klaster tlenkowy – rdzeń czastki) jak również – pomiędzy nimi. Przyjęty model pozwolił jednocześnie na wytłumaczenie niekolinearnej struktury spinowej na powierzchni cząstek oraz pojawienie się efektów fluktuacji termicznych w silnie skorelowanych magnetycznie układach.

Niniejsza praca doktorska stanowi także cenne uzupełnienie wiedzy literaturowej o właściwościach magnetycznych nanocząstek Fe-Cr bogatych w żelazo. Przeprowadzone w zakresie temperatur 5 – 300 K badania magnetyczne takich układów pozwoliły wnioskować o dominującej roli oddziaływań dipolowych pomiędzy cząstkami. Dodatkowo, pomiary te ujawniły efekty zamrażania typu szkła spinowego w niskich temperaturach. Związane są one z wielofazową naturą cząstek Fe-Cr, a ich źródłem jest, z jednej strony, nieporządek topologiczny i konkurencja oddziaływań magnetycznych w warstwach tlenkowych, z drugiej zaś anizotropowy charakter oddziaływań dipolowych przypadkowo położonych i przypadkowo zorientowanych cząstek.

Bardzo interesujące okazały się także badania nanocząstek Fe-Cr o największej zawartości chromu: x = 83.03 at.%. Zaskakująco duża zawartość tlenu w tych cząstkach - widoczna zarówno w wynikach EDXA, jak i dyfrakcji rentgenowskiej – wskazywała na silną segregację faz zachodzącą w procesie otrzymywania cząstek. Na przykładzie nanocząstek Fe-Cr (83.03 at.% Cr) pokazano, że w procesie ich wytwarzania powstały następujące fazy krystaliczne: σ -FeCr (< 10 vol.%), α_1 -FeCr (bogata w Fe), α_2 -FeCr (bogata w Cr) oraz Cr₂O₃. Z uwagi na dominującą w układzie cząstek fazę α_2 -FeCr o właściwościach

paramagnetycznych, dla cząstek mniejszościowej, ferromagnetycznej fazy α_1 -FeCr, możliwa była obserwacja zjawiska superparamagnetyzmu. W temperaturach powyżej 46 K fluktuacjom superparamagnetycznym nie ulegały jednak momenty magnetyczne wszystkich cząstek α_1 -FeCr; część z nich pozostawała sprzężona w obrębie większych aglomeratów za pośrednictwem antyferromagnetycznych warstw tlenkowych Cr₂O₃. Należy także zaznaczyć, że w badanej próbce w niskich temperaturach obserwowano równocześnie efekty zamrażania typu szkła spinowego.

Przy realizacji rozprawy doktorskiej przeprowadzono również badania właściwości magnetycznych materiałów objętościowych Fe-Cr. Uzyskane parametry (np. magnetyzacja nasycenia, temperatura Curie, koercja) są zgodne z danymi literaturowymi i nie stanowią oryginalnego wkładu do literatury światowej w tej dziedzinie. Bezpośrednia charakterystyka tych materiałów w pracy stanowiła jednak materiał porównawczy dla badanych układów cząstek o analogicznych składach i pozwoliła na znaczące wzbogacenie interpretacji, dotyczącej właściwości magnetycznych wielofazowych, złożonych układów nanocząstek.

Bibliografia

[1]. http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html;

[2]. Yu. I. Petrov, E. A. Shafranovsky, Yu. F. Krupyanskii, and S. V. Essine, J. Appl. Phys. **91** (2002) 352.

[3]. J. L. Dormann and D. Fiorani (Editors), *Magnetic Properties of Fine Particles* (North – Holland, Amsterdam) 1992.

[4]. R. D. Shull, R. D. McMichael, L. J. Swartzendruber, and L. H. Bennett, in *Studies of magnetic properties of fine particles and their relevance to materials science*, Edited by J. L. Dormann and D. Fiorani (Elsevier science publisher), 1992.

[5]. "COMMUNICATION FROM THE COMMISSION, Towards a European strategy for nanotechnology", COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, Brussels, 12.5.2004 COM (2004) 338 final.

[6]. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) R167.

[7]. I. Brigger, C. Dubernet, P. Couvreur, Advaced Drug Delivery Reviews 54 (2002) 631.

[8]. T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, J. Magn. Magn. Mater. **293** (2005) 483.

[9]. K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, W. E. Rudzinski, J. Contr. Release **70** (2001) 1.

[10]. D. Portet, B. Denizot, E. Rump, J.-J. Lejeune, and P. Jallet, J. Colloid Interface Sci. 238 (2001) 37.

[11]. K. Racka, M. Gich, A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, and E. Molins, J. Magn. Magn. Mater. **290–291** (2005) 127.

[12]. K. Racka, M. Gich, A. Roig, A. Krzyżewski, A. Ślawska-Waniewska, Arch. Mater. Sci. 25, No. 4 (2004) 469;

[13]. K. Haneda, A. H. Morrish, Surf. Sci. 77 (1978) 584.

[14]. S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde, IEEE Trans. Magn. **29**, No. 6 (1993) 2602.

[15]. S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, and A. Kostikas, Phys. Rev. B **45**, No. 17 (1992) 9778.

[16]. A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, M. Gich, Ll. Casas, K. Racka, N. Nedelko, and E. Molins, Phys. Rev. B **70** (2004) 054412.

[17]. A. H. Morrish and K. Haneda, J. Magn. Magn. Mater. 15 - 18 (1980) 1089.

[18]. S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, S. I. Shah, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, and A. Kostikas, J. Appl. Phys. **70** (1991) 5888.

[19]. W. Gong, H. Li, Z. Zhao, G. C. Hadjipanayis, V. P. Papaefthymiou, A. Kostikas, and A. Simopouos, J. Appl. Phys. **70** (1991) 5900.

[20]. Y. Li, W. Gong, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, and A. Simopoulos, J. Magn. Magn. Mater. **130** (1994) 261.

[21]. A. Tasaki, M. Takao, and H. Tokunaga, Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1974) 271.

[22]. X. G. Li, A. Chiba, S. Takahashi, K. Ohsaki, J. Magn. Magn. Mater. 173 (1997) 101.

[23]. *Binary Alloy Phase Diagrams*, edited by T. B. Masalski (American Society of Metals, Metals Park, OH, 1990), Vol. 1.

[24]. S. K. Burke, R. Cywinski, J. R. Davis, and B. D. Rainford, J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983) 451.

[25]. B. F. O. Costa, G. Le Caër, M. M. Amado, J. B. Sousa, N. Ayres de Campos, J. All. Compd. **308** (2000) 49.

[26]. B. F. O. Costa, M. M. Pereira de Azevedo, M. M. Amado, J. B. Sousa, N. Ayres de Campos, J. All. Compd. **297** (2000) 15.

[27]. B. F. O. Costa, G. Le Caër, and B. Luyssaert, J. All. Compd. 350 (2003) 36.

[28]. Y. Ustinovshikov, B. Pushkarev, Mater. Sci. Eng. A 241 (1998) 159.

[29]. A. Blachowski, J. Cieślak, S. M. Dubiel, J. Zukrowski, J. All. Compd. 308 (2000) 189.

[30]. M. R. da Silva, S. S. M. Tavares, D. Fruchart, S. Miraglia, J. M. Neto, J. Magn. Magn. Mater. **226 – 230** (2001) 1103.

[31]. J. Cieślak, S. M. Dubiel, and B. Sepiol, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 6709.

[32]. J. Cieślak, B. F. O. Costa, S. M. Dubiel, M. Reissner, and W. Steiner, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 2985.

[33]. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, eds "*NANOMATERIALS: Synthesis, Properties and Applications*", Inst. of Phys. Publishing, Bristol - Philadelphia (1996).

[34]. J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc in *Advances in Chemical Physics, Volume XCVIII*, Edited by I. Prigogine and Stuart A. Rice, John Wiley & Sons, Inc. (1997).

[35]. B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison – Wesley, New York, (1972).

[36]. X. Batlle and A. Labarta, J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) R15.

[37]. Ch. Kittel, "Wstęp do fizyki ciała stałego", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.

[38]. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. 102 (1956) 1413.

[39]. C. Scherer and A. M. Figueiredo Neto, Brazilian J. Phys. 35, No. 3A (2005) 718.

[40]. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 240 (1948) 599.

[41]. S. Mørup, Europhys. Lett. 28 (1994) 671.

[42]. J. L. Dormann, L. Spinu, E. Tronc, J. P. Jolivet, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, J. Magn. Magn. Mater. 183 (1998) L255.

[43]. E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Grenèche, J. P. Jolivet, J. Magn. Magn. Mater. **221** (2000) 63.

[44]. W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosensweig, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2721.

[45]. D. Fiorani, J. L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Noguès, A. Garcia, A. M. Testa, J. Magn. Magn. Mater. **196 – 197** (1999) 143.

[46]. C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker, and S. Mørup, Phys. Rev. Let. **79** (1997) 5154.

[47]. T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, and P. Svedlindh, Phys. Rev. Let. **75** (1995) 4138.

[48]. L. Spinu, D. Fiorani, H. Srikanth, F. Lucari, F. D'Orazio, E. Tronc, M. Noguès, J. Magn. Magn. Mater. **226 – 230** (2001) 1927.

[49]. S. Mørup and E. Tronc, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3278.

[50]. J. García-Otero, M. Porto, J. Rivas, and A. Bunde, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 167.

[51]. S. Mørup, F. Bødker, P. V. Hendriksen, and S. Linderoth, Phys. Rev. B 52 (1995) 287.

[52]. P. Jönsson, T. Jonsson, J. L. García – Palacios, P. Svedlindh, J. Magn. Magn. Mater. **222** (2000) 219.

[53]. M. García del Muro, X. Batlle and A. Labarta, Phys. Rev. B 59 (1999) 13584.

[54]. L. Del Bianco, E. Bonetti, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, A. Hernando, J. Magn. Magn. Mater. **226 – 230** (2001) 1478.

[55]. E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, and A. Hernando, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 2829.

[56]. R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi, J. Appl. Phys. 49 (1978) 1653.

[57]. G. Herzer, IEEE Trans. Magn. 25 (1989) 3327.

[58]. J. F. Löffler, H. B. Braun, W. Wagner, G. Kostorz, A. Wiedenmann, Mat. Sci. Eng. A **304 – 306** (2001) 1050.

[59]. A. Ślawska – Waniewska, M. Grafoute and J. M. Greneche, J. Phys. Cond. Matter 18 (2006) 2235.

[60]. L. Del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Bonetti, L. Savini, and S. Signoretti, Phys. Rev. B 66 (2002) 174418.

[61]. V. Papaefthymiou, A. Kostikas, A. Simopoulos, D. Niarchos, S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, J. Appl. Phys. **67** (1990) 4487.

[62]. P. S. Bechthold, S. Blügel, T. Brückel, C. M. Schneider (eds.), Magnetism goes Nano, Electron Correlations, Spin Transport, Molecular Magnetism, Lecture Manuscripts of the 36 th Spring School of the Institute of Solid State Research, Matter and Materials Vol. 26, Forschungszentrum Jülich (2005), ISSN 1433-5506, ISBN 3-89336-381-5.

- [63]. B. Martínez, X. Obrados, Ll. Balcells, A. Rouanet and C. Monty, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 181.
- [64]. F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderoth, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 282.
- [65]. L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti and E. Navarro, Phys. Rev. B 56 (1997) 8894.
- [66]. J. M. D. Coey, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1140.
- [67]. D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, A. E. Berkowitz, J. Magn. Magn. Mater. 145 (1995) 343.
- [68]. K. Haneda and A. H. Morrish, J. Appl. Phys. 63 (1988) 4258.
- [69]. R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr. and S. Foner, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 394.
- [70]. Q. A. Pankhurst and R. J. Pollard, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 248.

[71]. F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies and A. E. Berkowitz, Phys. Rev. B 47 (1993) 7885.

[72]. S. Linderoth, P. V. Hendriksen, F. Bødker, S. Wells, K. Davies, S. W. Charles, S. Mørup, J. Appl. Phys. **75** (1994) 6583.

[73]. M. P. Morales, C. J. Serna, F. Bødker and S. Mørup, J. Phys.: Condens. Matter. 9 (1997) 5461.

[74]. S. N. Khanna, S. Linderoth, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 742.

[75]. W. A. De Heer, P. Milani, and A. Châtelain, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 488.

[76]. D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, and A. Kaldor, Phys. Rev. B **32** (1985) 7290.

[77]. D. Zanghi, C. M. Teodorescu, F. Petroff, H. Fischer, C. Bellouard, C. Clerc, C. Pélissier, A. Traverse, J. Appl. Phys. **90** (2001) 6367.

[78]. S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng, and L. A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1441.

[79]. A. E. Berkowitz, K. Takano, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 552.

[80]. J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin, J.-P. Ansermet, and W. Wagner, Phys. Rev. B 57 (1998) 2915.

[81]. F. Itoh and M. Satou, Japan. J. Appl. Phys. 14 (1975) 2091.

[82]. F. E. Spada, F. T. Parker, C. Y. Nakakura, and A. E. Berkowitz, J. Magn. Magn. Mater. 120 (1993) 129.

[83]. Landolt – Börnstein New Series III / 19a.

[84]. O. Kubashewski, Iron Binary Phase Diagrams, Springer, Berlin 1982.

[85]. S. M. Dubiel, Ch. Saucer and W. Zinn, Phys. Rev. B 30 (1984) 6285.

[86]. O. Villars, L. D. Calvert, Pearson's Hhandbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, Metal Park, OH, 1991.

[87]. A. A. Levin, D. C. Meyer, A. Tselev, A. Gorbunov, W. Pompe, and P. Paufler, J. All. Compd. **334** (2002) 159.

[88]. A. A. Levin, D. C. Meyer, A. Gorbunov, A. Tselev, W. Pompe, P. Paufler, J. All. Compd. 347 (2002) 171.

[89]. A. Ciszewski, T. Radomski, A. Szummer, "Materiałoznawstwo" Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.

[90]. S. M. Dubiel, B. F. O. Costa, Phys. Rev. B 47 (1993) 12257.

[91]. B. F. O. Costa and S. M. Dubbiel, Phys. Stat. Sol. (a) 139 (1993) 83.

[92]. J. Cieślak, S. M. Dubiel, B. Sepiol, Sol. Stat. Com. 111 (1999) 613.

[93]. A. Blachowski, J. Cieślak, S. M. Dubiel, B. Sepiol, Philos. Mag. Lett. 79 (1999) 87.

[94]. A. Blachowski, S. M. Dubiel, J. Zukrowski, J. Cieślak, B. Sepiol, J. All. Compd. 313 (2000) 182.

[95]. K. Yano and K. Abiko, Phys. Stat. Sol. (a) 160 (1997) 449.

[96]. B. F. O. Costa, M. M. Amado, G. Le Caër, V. S. Amaral, M. A. Sá, J. B. Sousa, and N. Ayres de Campos, Phys. Stat. Sol. (a) **161** (1997) 349.

[97]. I. M. Wolff, L. E. Iorio, T. Rumpf, P.V.T. Scheers, J. H. Potgieter, Mat. Sci. Eng. A 241 (1998) 264.

[98]. Encyklopedia Fizyki tom 3, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1972; str. 837.

[99]. Encyklopedia Fizyki tom 1, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1972; str. 243.

[100]. G. Bergman and D. P. Shoemaker, Acta Cryst. 7 (1954) 857.

[101]. H. L. Yakel, Acta Cryst. B 39 (1983) 20.

[102]. A. C. Palumbo, R. D. Parks, and Y. Yeshurun, J. Magn. Magn. Mater. 36 (1983) 66.

[103]. A. Gorbunov, A. A. Levin, A. Mensch, D. C. Meyer, A. Tselev, P. Paufler, W. Pompe, D. Eckert, Appl. Surf. Sci. **197 – 198** (2002) 475.

[104]. B. Loegel, J. Phys. F: Metal Phys. 5 (1975) 497.

[105]. S. Ghosh, B. Sanyal, C. B. Chaudhuri, and A. Mookerjee, Eur. Phys. J. B 23 (2001) 455.

[106]. A. T. Aldred, Phys. Rev. B 14 (1976) 219.

[107]. A. T. Aldred, B. D. Rainford, J. S. Kouvel, and T. J. Hicks, Phys. Rev. B 14 (1976) 228.

[108]. R. H. Victora and L. M. Falicov, Phys. Rev. B 31 (1985) 7335.

[109]. C. L. Fu, A. J. Freeman, and T. Oguchi, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2700.

[110]. F. U. Hillebrecht, Ch. Roth, R. Jungblut, E. Kisker and A. Bringer, Europhys. Lett. 19 (1992) 711.

[111]. M. E. Elzain, J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) 2089.

[112]. Y. Ishikawa, R. Tournier, and J. Filippi, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 1727.

[113]. S. K. Burke and B. D. Rainford, J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983) 441.

[114]. A. Martinez - Villafañe, J. G. Chacon – Nava, C. Gaona – Tiburcio, F. Almeraya – Calderon, G. Domínguez – Patiño, and J. G. Gonzalez – Rodríguez, Mat. Sci. Eng. A **363** (2003) 15.

[115]. T. Kosaka, S. Suzuki, H. Inoue, M. Saito, Y. Waseda, and E. Matsubara, Appl. Surf. Sci. 103 (1996) 55.

[116]. M. Perzyk, S. Waszkiewicz, M. Kaczorowski, A. Jopkiewicz, "Odlewnictwo" Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 2000.

[117]. A. J. Seybolt, J. Elektrochem. Soc. 107 (1960) 147.

[118]. P. A. Labun, J. Covington, K. Kuroda, G. Welsh, T. E. Mitchel, Met. Trans. A 13 (1982) 2103.

[119]. S. Suzuki, T. Kosaka, H. Inoue, M. Isshiki, Y. Waseda, Appl. Surf. Sci. 103 (1996) 495.

[120]. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Peng, M. N. Brodsky, and H. Sowers, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2442.

[121]. A. Barthélémy, A. Fert, M. N. Baibich, S. Hadjoudj, F. Petroff, P. Etienne, R. Cabanel, S. Lequien, F. Nguyen Van Dau, and G. Creuzet, J. Appl. Phys. **67** (1990) 5908.

[122]. L. Lutterotti and S. Gialanella, Acta mater. 46 (1998) 101.

[123]. H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65.

[124]. L. Lutterotti, P. Scardi, P. Maistrelli, J. Appl. Cryst. 25 (1992) 459.

[125]. C. P. Khattak and D. E. Cox, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 405.

[126]. L. Lutterotti and P. Scardi, J. Appl. Cryst. 23 (1990) 246.

[127]. R. A. Young and D. B. Wiles, J. Apll. Cryst. 15 (1982) 430.

[128]. M. M. JR Hall, V. G. Veeraraghavan, H. Rubin and P. G. Winchell, J. Apll. Cryst. 10 (1977) 66.

[129]. S. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti and S. Polizzi, J. Appl. Cryst. 21 (1988) 536.

[130]. Encyklopedia Fizyki tom 2, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1973.

[131]. K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda, Jpn. J. Appl. Phys. 2 (1963) 702.

[132]. A. Fernández, E. P. Reddy, T. C. Rojas, J. C. Sánchez – López, Vacuum 52 (1999) 83.

[133]. Yu. I. Petrov, and E. A. Shafranovsky, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 64 (2000) 1236.

[134]. Ll. Casas, A. Roig, E. Rodriguez, E. Molins, J. Tejada, and J. Sort, J. Non - Cryst. Sol. 285 (2001) 37.

[135]. A. Das and A. K. Majumdar, Phys. Rev. B 47 (1993) 5828.

[136]. B. F. O. Costa, G. Le Caër, M. M. Amado, J. B. Sousa, N. Ayres de Campos, J. All. Compd. **308** (2000) 49.

[137]. M. Gich, E. A. Shafranovsky, A. Roig, A. Ślawska-Waniewska, K. Racka, Ll. Casas, Yu.I. Petrov, E. Molins, M. F. Thomas, J. Appl. Phys. **98** (2005) 024303.

[138]. R. F. Bis and J. R. Dixon, J. Appl. Phys. 40 (1969) 1918.

[139]. J. M. Howe, A. M. Mebed, K. Chatterjee, P. Li, M. Murayama, W. C. Johnson, Acta Mat. **51** (2003) 1359.

[140]. S. Linderoth, S. Morup, and M. D. Bentzon, J. Mater. Sci. 30 (1995) 3142.

[141]. Y. Maeda, M. Aramaki, Y. Takashima, M. Oogal, and T. Goto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60 (1987) 3241.

[142]. I. Tamura, J. Magn. Magn. Mater. 145 (1995) 327.

[143]. B. F. O. Costa, G. Le Caër, and N. Ayres de Campos, Phys. Stat. Sol. A 183 (2001) 235.

[144]. E. Hirota, T. Mihara, T. Kawamata, and M. Asanuma, Jpn. J. Appl. Phys. 9 (1970) 647.

[145]. J. Korecki, B. Handke, N. Spiridis, T. Ślęzak, I. Flis – Kabulska and J. Haber, Thin Solid Films **42** (2002) 14.

[146]. F.C. Voogt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojanu, M. A. James, and T. Hibma, Phys. Rev. B 57 (1998) R8107.

[147]. E. A. Shafranovsky, Yu.I. Petrov, M. Gich, K. Racka, A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins, J. All. Compd. **416** (2006) 51.

[148]. L. Del Bianco, A. Hernando, and D. Fiorani, Phys. Stat. Sol. (a) 189 (2002) 533.

[149]. A. Hernando, E. Navarro, M. Multigner, A. R. Yavari, D. Fiorani, M. Rosenberg, G. Filoti, and R. Caciuffo, Phys. Rev. B **58** (1998) 5181.

[150]. J. Bogner, M. Reissner, W. Steiner and S. M. Dubiel, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 9849.

[151]. P. Jönsson, M. F. Hansen, P. Svedlindh, P. Nordblad, J. Magn. Magn. Mater. **226 - 230** (2001) 1315.

[152]. M. F. Hansen, P. E. Jönsson, P. Nordblad and P. Svedlindh, J.Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 4901.

[153]. W. H. Meiklejohn, J. Appl. Phys. 29 (1958) 454.

[154]. Landolt – Börnstein, New Series III/27f3.

[155]. S. A. Makhlouf, J. Magn. Magn. Mater. 272 – 276 (2004) 1530.

[156]. T. R. Gao, S. P. Hao, S. M. Zhou and L. Sun, J. Appl. Phys. 100 (2006) 073909.

[157]. X. Batlle, M. García del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Görnert, and E. Sinn, J. Appl. Phys. 74 (1993) 3333.

[158]. S. Linderoth, L. Balcells, A. Labarta, J. Tejada, P. V. Hendriksen, and S. A. Sethi, J. Magn. Magn. Mater. **124** (1993) 269.

[159]. D. Zhang, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, Phys. Rev. B 58 (1998) 14167.

[160]. Y. Sumitomo, T. Moriya, H. Ino and F. E. Fujita, J. Phys. Soc. Jpn. 35 (1973) 461.

[161]. D. A. Read, E. H. Thomas and J. B. Forsythe, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1569.

[162]. M. Hanson, C. Johansson, and S. Mørup, J. Phys.: Condens. Matter 7 (1995) 9263.

[163]. R. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore and M. Maylin, Phys. Rev. B 63 (2000) 024410.

[164]. E. Clauberg, J. Janověc, C. Uebing, H. Viefhaus and H. J. Grabke, Appl. Surf. Sci. 161 (2000) 35.

[165]. V. B. Trindade, U. Krupp, H.-J. Christ, S. Yang, J. Gegner, Third International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies, 2004-MMT, September 06 - 10, 2004, Ariel, Isreael.

[166]. G. Shirane, D. E. Cox and S. J. Pickart, J. Appl. Phys. 35 (1964) 954.

(1) Prace związane z tematyką rozprawy doktorskiej:

- E. A. Shafranovsky, Yu.I. Petrov, M. Gich, K. Racka, A. Ślawska-Waniewska, A. Roig,
 E. Molins, *"Structural and magnetic properties of bulk alloys and aerosol nanoparticles in the Fe*_{100-x}Cr_x system", J. All. Compd. <u>416</u> (2006) 51.
- M. Gich, E. A. Shafranovsky, A. Roig, A. Ślawska-Waniewska, K. Racka, Ll. Casas, Yu.I. Petrov, E. Molins, M. F. Thomas, *"Aerosol nanoparticles in the Fe_{1-x}Cr_x system: Room-temperature stabilization of the σ phase and σ → α -phase transition"*, J. Appl. Phys. <u>98</u> (2005) 024303; Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology of the American Institute of Physics (http:// www. vjnano.org) Vol. 12, Issue 5, August 1 (2005).
- K. Racka, M. Gich, A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins, *"Magnetic properties of Fe particle systems"*, J. Magn. Magn. Mater. <u>290–291</u> (2005) 127.
- K. Racka, M. Gich, A. Roig, A. Krzyżewski, A. Ślawska-Waniewska, "Magnetic properties of Fe Fe oxide particle systems", Arch. Mater. Sci. <u>25</u>, No. 4 (2004) 469.
- A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, M. Gich, Ll. Casas, K. Racka, N. Nedelko and E. Molins, *"Effect of surface modifications on magnetic coupling in Fe nanoparticle systems"*, Phys. Rev. B <u>70</u> (2004) 054412.
(2) Pozostałe publikacje:

- M. Ławecka, M. Kopcewicz, M. Leonowicz, A. Ślawska-Waniewska, K. Racka, "Properties of polymer matrix nanocomposite processed by pyrolysis of Fe(II) acrylate complex", Proc. of 11th International Conference on Composite Materials, May 31 – June 3, 2004, Rhodes, Greece.
- M. Ławecka, A. Ślawska-Waniewska, K. Racka, M. Leonowicz, I. Dzhardimalieva,
 A.S. Rozenberg, A.D. Pomogailo, *"Structure and magnetic properties of polymer matrix nanocomposite processed by pyrolysis of cobalt(II) acrylate"*, J. All. Compd. <u>369</u> (2004) 244.
- L. K. Varga, A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, K. Racka, E. Fazakas, J. Ferenc, T. Kulik, *"Microstructure and magnetic properties of Fe*₈₁P₁₃Si₂Nb₃Cu₁ nanocrystalline alloy",
 J. Magn. Magn. Mater. <u>272–276</u> (2004) 1360.
- J.-M. Broto, M. Goiran, O. Portugall, H. Rakoto, B. Raquet, P. Dziawa, F. Firszt,
 S. Łęgowski, A. Marasek, M. Męczyńska, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, K. Racka,
 E. Dynowska, J. Kachniarz, W. Paszkowicz, A. Kirste, M. von Ortenberg, *"The influence of berylium on the magnetic properties of Zn_{1-x-y}Be_yMn_xSe"*, Inst. Phys. Conf. Ser. <u>171</u> (2003) C50(1-6).
- K. Racka, I. Kuryliszyn, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, J.-M. Broto, M. Goiran,
 O. Portugall, H. Rakoto, B. Raquet, V. Dugaev, E. I. Slynko, V. E. Slynko, *"Anomalous Hall Effect in Sn_{1-x-y}Eu_xMn_yTe and Sn_{1-x-y}Er_xMn_yTe Mixed Crystals", J. Supercond.:
 Incorporating Novel Magn. <u>16</u> (2): 289-291, (2003).*

(3) Prezentacje konferencyjne:

K. Racka, M. Gich, A. Roig, A. Krzyżewski, A. Ślawska-Waniewska, "Magnetic properties of Fe – Fe oxide particle systems" - "The International Conference on Fabrication and Properties of Metallic Nanomaterials", Warsaw, June 17 – 19, 2004.

- K. Racka, M. Gich, A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins, *"Magnetic properties of Fe nanoparticle systems" "* Joint European Magnetic Symposia JEMS'04", Dresden, September 05 10, 2004.
- K. Racka, A. Ślawska-Waniewska, A. Roig, L. K. Varga, *"Crystallization and magnetic propeties of Fe₈₁P₁₃Si₂Nb₃Cu₁ alloy"* NATO Advaced Research Workshop PROSIZE
 "Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors" Budmerice, Slovakia, June 8 – 14, 2003.
- K. Racka, I. Kuryliszyn, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, J.-M. Broto, M. Goiran,
 O. Portugall, H. Rakoto, B. Raquet, V. Dugaev, E. I. Slynko, V. E. Slynko, *"Anomalous Hall Effect in Sn_{1-x-y}Eu_xMn_yTe and Sn_{1-x-y}Er_xMn_yTe Mixed Crystals" "2nd International Conference on Physics and Application of Spin Related Phenomena in Semiconductors", Würzburg, July 23 26, 2002.*