

Rozprawa doktorska

**Synteza i badanie własności analogów błękitu
pruskiego o zredukowanej wymiarowości**

Wojciech Sas

Promotor:

dr hab. inż. Magdalena Fitta, prof. IFJ

Promotor pomocniczy:

dr Magdalena Laskowska



Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk

Zakład Magnetyzmu Molekularnego

Kraków, 2022

Składam serdeczne podziękowania dla Pani dr hab. Magdaleny Fitty za opiekę naukową, nieocenioną pomoc, poświęcony czas i cenne wskazówki, które przyczyniły się do napisania niniejszej pracy i były bodźcem do naukowego rozwoju.

Dziękuję wszystkim współpracownikom, w szczególności z Zakładów Magnetyzmu Molekularnego oraz Materiałów Magnetycznych i Nanostruktur za wspólnie spędzony czas, inspirujące dyskusje oraz pomoc w pracy laboratoryjnej i przy interpretacji wyników.

Dziękuję rodzinie za wsparcie i wszelką pomoc.

Streszczenie

Magnetyki molekularne cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem wśród badaczy, głównie ze względu na ich wielofunkcyjny charakter. Posiadają znaczący potencjał aplikacyjny w ogniwach paliwowych, układach kwantowych w funkcji zaworów spinowych, czy zastosowaniach biomedycznych jako nośniki leków czy markery różnych substancji. Jedną z wiodących grup materiałów będących magnetykami molekularnymi są analogi błękitu pruskiego. Cechują się one stosunkowo prostą strukturą krystaliczną, a ponadto mogą być syntetyzowane przy użyciu wielu technik.

W niniejszej rozprawie zostały opisane procesy syntezy i analiza właściwości fizykochemicznych dwóch rodzin analogów błękitu pruskiego. W pierwszej części skupiono się na błękitie pruskim $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i jego analogu $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$, które zostały uzyskane w postaci warstw oraz nanorurek z wykorzystaniem metody elektrochemicznej redukcji. Zostały scharakteryzowane zarówno związki jednofazowe jak i próbki dwuskładnikowe. Druga część dotyczy związków o ogólnym wzorze $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2-x}$, które zostały uzyskane w postaci proszków, dwóch rodzajów warstw (wykorzystując podłoże PET-ITO oraz Nafion®) i nanocząstek. W tym celu zastosowano techniki szybkiego strącania, wielosekwencyjnej adsorpcji, wymiany jonowej oraz syntezy z wykorzystaniem polimeru PVP.

Do charakteryzacji uzyskanych próbek wykorzystano następujące techniki badawcze: skaningową mikroskopię elektronową (SEM), mikroskopię sił atomowych (AFM), spektroskopię w zakresie podczerwieni (FTIR), dyfrakcję rentgenowską (XRD), dynamiczne rozpraszanie światła widzialnego (DLS) oraz magnetometrię z wykorzystaniem magnetometru typu MPMS SQUID.

Przedstawiona analiza pokazała, że możliwe jest zaprojektowanie i wytworzenie układów o dobrze określonej stechiometrii i oczekiwanych własnościach fizykochemicznych. Dotyczy to zarówno próbek jedno- jak i wielofazowych i może być realizowane przez dobór odpowiednich warunków syntezy. Ponadto możliwe jest oszacowanie udziału procentowego poszczególnych faz magnetycznych w układach wielofazowych, bazując na danych magnetycznych, nawet w przypadku, gdy nie jest możliwa analiza pierwiastkowa innymi metodami.

Abstract

Molecular magnets attract considerable interest among researchers in recent years, mainly due to their multifunctional nature. They have significant application potential in fuel cells, quantum systems as spin valves, or biomedical applications as drug carriers or markers of various substances. One of the leading molecular magnetic material groups is Prussian blue analogs. They are characterized by a relatively simple crystal structure and can be synthesized using a variety of techniques.

This dissertation describes the synthesis processes and analysis of the physicochemical properties of two families of Prussian blue analogs. The first part focuses on Prussian blue $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ and its analog $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$, which were obtained in the form of films and nanotubes using an electrochemical reduction method. Both single-phase compounds and two-component samples have been characterized. The second part concerns compounds with the general formula $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2-x}$, which were synthesized in the form of powders, two types of films (using PET-ITO and Nafion® substrates) and nanoparticles. For this purpose, rapid precipitation, multi-sequential adsorption, ion exchange and synthesis techniques using PVP polymer were used.

The following research techniques were used to characterize the obtained samples: scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), dynamic light scattering (DLS), and magnetometry using an MPMS SQUID-type magnetometer.

The presented analysis showed that designing and producing systems with well-defined stoichiometry and expected physicochemical properties is possible. This applies to both single- and multiphase samples and can be realized by selecting appropriate synthetic conditions. In addition, it is possible to estimate the percentage of individual magnetic phases in multiphase systems based on magnetic data, even when elemental analysis by other methods is not possible.

Spis treści

1. Wstęp.....	3
1.1 Magnetyki molekularne – nowa klasa materiałów magnetycznych.....	3
1.2 Cel i zakres pracy	5
1.3 Analogi błękitu pruskiego	8
1.4 Oddziaływania magnetyczne w analogach błękitu pruskiego	11
2. Metody pomiarowe i techniki badawcze	17
2.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	17
2.2 Mikroskopia siła atomowych (AFM).....	20
2.3 Spektroskopia w zakresie promieniowania podczerwonego (FTIR).....	21
2.4 Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	22
2.5 Analiza wielkości nanocząstek (DLS)	23
2.6 Magnetometria (MPMS SQUID).....	24
3. Warstwy i nanorurki błękitu pruskiego $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i jego analogu $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$	28
3.1 Cienkie warstwy $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ oraz $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{-Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$	28
3.1.1 Synteza.....	28
3.1.2 Morfologia i własności magnetyczne próbek cienkowarstwowych	30
3.2 Próbki z serii FeFe i FeCr w postaci nanorurek.....	38
3.2.1 Synteza.....	38
3.2.2 Morfologia i własności magnetyczne próbek z serii FeFe i FeCr w postaci nanorurek.....	39
3.3 Próbki dwuskładnikowe $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 - \text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ w postaci nanorurek.....	46
3.3.1 Synteza.....	46
3.3.2 Morfologia i właściwości magnetyczne układów dwuskładnikowych FeFe–FeCr	47

3.4 Szacowanie udziału poszczególnych faz magnetycznych w próbkach dwuskładnikowych z wykorzystaniem modelu teoretycznego.....	50
4. Proszki, warstwy i nanocząstki analogów błękitu pruskiego z rodziny $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2-x}$	57
4.1 Próbki proszkowe z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskane metodą szybkiego strącania	58
4.1.1 Synteza.....	58
4.1.2 Własności strukturalne i magnetyczne próbek proszkowych z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskanych metodą szybkiego strącania.....	58
4.2 Próbki warstwowe z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskane metodą zanurzeniową.....	68
4.2.1 Synteza.....	68
4.2.2 Morfologia, własności spektroskopowe i magnetyczne cienkich warstw z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskanych metodą zanurzeniową.....	70
4.3 Dwuwarstwa $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 - \text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ uzyskana metodą zanurzeniową	78
4.3.1 Synteza.....	78
4.3.2 Morfologia oraz własności magnetyczne dwuwarstwy $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 - \text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$	78
4.4 Próbki z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskiwane w procesie wymiany jonowej w Nafionie® ..	84
4.4.1 Synteza.....	84
4.4.2 Morfologia i własności magnetyczne warstw $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskiwanych w procesie wymiany jonowej w Nafionie®	85
4.5 Próbki z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci nanocząstek.....	90
4.5.1 Synteza.....	90
4.5.2 Charakterystyka fizykochemiczna nanocząstek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$	91
4.6 Podsumowanie wyników uzyskanych dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ otrzymanych różnymi metodami	100
5. Podsumowanie.....	105
6. Bibliografia.....	109

1. Wstęp

1.1 Magnetyki molekularne – nowa klasa materiałów magnetycznych

Materiały magnetyczne towarzyszą ludzkości już od starożytności. Równoległe z rozwojem technologicznym pojawiały się nowe substancje pełniące rolę magnesów. Na początku lat osiemdziesiątych dwudziestego wieku udało się uzyskać układ złożony z molekuł zawierających w swojej strukturze dwanaście atomów manganu (zwyczajowo oznaczany jako Mn_{12})[1]. Materiał ten posiada unikalne własności magnetyczne, takie jak powolne relaksacje magnetyczne poniżej temperatury blokowania, czy magnetyczne tunelowanie kwantowe, co udało się wykazać grupie prof. Sessoli w 1993 roku[2]. Powszechnie przyjmuje się, że od tego momentu narodziło się zainteresowanie tematyką magnetyzmu molekularnego.

Magnetyczne materiały molekularne lub magnetyki molekularne, to nazwa obejmująca grupę związków złożonych z bloków budulcowych zawierających jony magnetyczne (najczęściej metali przejściowych 3d lub ziem rzadkich 4f), połączonych między sobą ligandami nieorganicznymi lub organicznymi. Materiały te mogą wykazywać własności magnetyczne, takie jak dalekozasięgowe uporządkowanie magnetyczne, będące konsekwencją oddziaływań między centrami magnetycznymi, przenoszonych przez wspomniane ligandy. Wśród magnetyków molekularnych możemy wyróżnić materiały tworzące zerowymiarowe molekuly (ang. *Single Molecule Magnets, SMM*)[3][4], jednowymiarowe łańcuchy (ang. *Single Chain Magnets, SCM*)[5][6] oraz bardziej złożone struktury dwu- i trójwymiarowe[7][8].

Magnetyki molekularne to nowa klasa funkcjonalnych materiałów magnetycznych. Jedną z ciekawszych właściwości materiałów molekularnych jest możliwość przełączania stanów magnetycznych przy pomocy czynników zewnętrznych takich jak światło, temperatura, ciśnienie czy pole magnetyczne. Wśród magnetyków molekularnych można znaleźć materiały bistabilne, czyli takie, które w danych warunkach występują w dwóch różnych stanach magnetycznych. Bistabilność jest realizowana w materiałach

molekularnych poprzez zjawisko przeniesienia ładunku pomiędzy centrami metalicznymi[9],[10] lub poprzez przejścia spinowe, czyli zjawisko *spin crossover*[11], [12], [13]. Układy tego rodzaju „zapamiętują swoją historię”, wiedzą więc, czy zostały wcześniej schłodzone czy ogrzane. Manifestuje się to występowaniem histerezy termicznej w zależności podatności magnetycznej. Biorąc pod uwagę, że obu zjawiskom towarzyszyć może zmiana własności optycznych i magnetycznych materiały te są brane pod uwagę przy projektowaniu i konstrukcji wyświetlaczy sterowanych termicznie lub ciśnieniowo, czujników ciśnienia i temperatury lub urządzeń magazynujących dane[14], [15], [16].

Innym ciekawym przykładem materiałów molekularnych są „gąbki magnetyczne”, czyli substancje, których własności magnetyczne są silnie zależne od zawartości wody w sieci krystalicznej. Efekt solwatomagnetyczny lub zachowanie podobne do gąbki magnetycznej, definiowane jako odwracalne zmiany struktury i właściwości magnetycznych po sorpcji małych cząsteczek gości, jest jedną z niezwykłych cech, które mogą być wykorzystane w projektowaniu czujników i przełączników magnetycznych napędzanych sorpcją[17], [18], [19].

Jednym z najważniejszych wyzwań współczesnej technologii jest rozwój chłodnictwa w niskich i ultra-niskich temperaturach oraz poszukiwanie alternatyw dla chłodziarek rozcieńczalnikowych ^3He – ^4He . Wśród materiałów uważanych za dobrych kandydatów do wzmocnienia efektu magnetokalorycznego (MCE) w zakresie niskich T znajdują się nanomagnes molekularne. Od wielu lat najczęściej badanymi materiałami są związki na bazie gadolinu[20], [21], [22]. Główną zaletą gadolinu jest duży moment magnetyczny ($S=7/2$) przynoszący dużą zmianę entropii (gdyż maksymalna entropia magnetyczna wynosi $R \cdot \ln(2S+1)$) oraz pomijalną histerezę podczas procesu magnesowania/demagnetyzacji.

Jak pokazują powyższe przykłady, odpowiedni dobór bloków budulcowych na etapie syntezy materiałów molekularnych daje ogromne możliwości modelowania ich własności fizykochemicznych. Projektowanie układów o dobrze zdefiniowanych własnościach magnetycznych czy optycznych oraz możliwość otrzymywania struktur o różnej wymiarowości, czyni magnetyki molekularne materiałami o dużym potencjale aplikacyjnym oraz ważnych w rozwoju nowoczesnych technologii.

1.2 Cel i zakres pracy

Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej koncentruje się na projektowaniu, syntezie oraz wyznaczeniu własności fizykochemicznych analogów błękitu pruskiego otrzymanych w postaci warstw, nanorurek, nanocząstek oraz materiałów polikrystalicznych. Analogi błękitu pruskiego to najlepiej zbadana rodzina związków koordynacyjnych z mostkami cyjankowymi. Struktury analogów błękitu pruskiego zbudowane są z heksacyjanometalanów $[M'(CN)_6]^{n-}$ oraz jonów metali przejściowych M^{n+} połączonych ze sobą mostkami cyjankowymi. Dzięki prostej strukturze kubicznej opartej na połączeniach $M'-CN-M$, oraz wysokiej symetrii orbitalu magnetycznego SOMO, w analogach błękitu pruskiego już na etapie projektowania i syntezy można przewidzieć temperaturę krytyczną oraz naturę oddziaływań magnetycznych. Dodatkową zaletą tych materiałów, jest możliwość otrzymywania metodami chemicznymi próbek o różnej geometrii i wymiarowości co stwarza perspektywę wykorzystania tych materiałów w rozwoju takich dziedzin jak spintronika molekularna [23], [24], [25].

Wyniki eksperymentalne otrzymane w ramach realizacji niniejszej rozprawy opisane są w dwóch rozdziałach. Pierwszy z nich poświęcony jest błękitowi pruskiemu $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (oznaczanego jako FeFe) i jednemu z jego analogów $Fe_3[Cr(CN)_6]_2$ (oznaczanego jako FeCr). Próbki zostały wytworzone w procesie elektrochemicznej redukcji w dwóch postaciach: jako warstwy na podłożu PET-ITO oraz w formie nanorurek wewnątrz porowatych membran poliwęglanowych (ang. *Polycarbonate Track Etch, PCTE*). W pierwszej kolejności opisano tu strukturę i podstawowe własności spektroskopowe oraz magnetyczne otrzymanych warstw i nanorurek. Następnie otrzymano oraz poddano analizie bardziej złożone układy: dwuwarstwy oraz dwuścienne nanorurki na bazie $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ oraz $Fe_3[Cr(CN)_6]_2$. Pomiar magnetyczny wykonany dla tych materiałów ujawnił obecność dwóch odrębnych faz magnetycznych związanych z komponentami FeFe i FeCr. W celu dokładnego oszacowania udziału poszczególnych faz, krzywe magnetyzowania analizowano przy zastosowaniu modelu matematycznego, umożliwiającego dekonwolucję zależności $M(H)$ na oddzielne pętle histerezy.

W drugiej części skupiono się na serii próbek o ogólnym wzorze $Ni_3[Fe(CN)_6]_x[Cr(CN)_6]_{2-x}$, gdzie wartości parametru x zmieniają się w przedziale od 0

do 2. Związki z omawianej serii zostały otrzymane w czterech różnych procesach syntezy, a co z tym związane, w czterech różnych formach:

- Polikrystalicznych proszków uzyskanych w procesie szybkiego strącania;
- Warstw na podłożu PET-ITO wytworzonych z wykorzystaniem techniki zanurzeniowej (elektrostatycznej samoorganizacji);
- Warstw wewnątrz półprzepuszczalnej membrany (Nafionu® 117) otrzymanych metodą wymiany jonowej;
- Nanocząstek zsyntetyzowanych w roztworach wodnych z wykorzystaniem poliwinylpirolidonu (PVP).

Kluczowym zagadnieniem omawianym w tej części pracy było badanie zmian własności fizykochemicznych w zależności od zawartości kompleksów heksacyjanożelazianowych i heksacyjanochromianowych oraz porównanie tych właściwości pomiędzy związkami uzyskanymi różnymi technikami.

W ramach tej pracy wykorzystywano różne techniki pomiarowe, pozwalające na charakteryzację otrzymanych materiałów, m.in.: skaningową mikroskopię elektronową (SEM) i mikroskopię sił atomowych (AFM), spektroskopię w zakresie promieniowania podczerwonego (FTIR) oraz dyfrakcję rentgenowską (XRD), dynamiczne rozpraszanie światła (DLS) oraz magnetometrię. Wszystkie wymienione techniki badawcze zostały dokładnie opisane w rozdziale 2.

Realizacja niniejszej rozprawy ma na celu dyskusję następujących problemów:

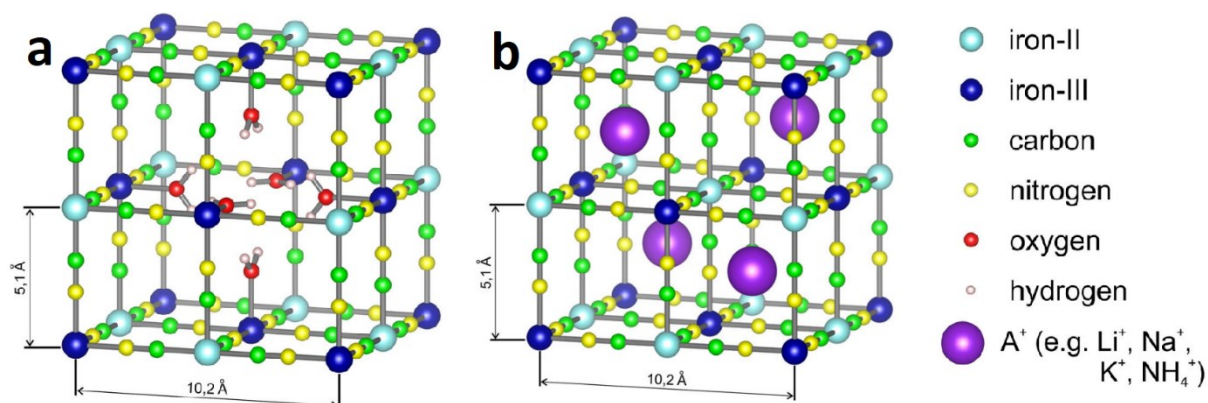
- Metody i warunki syntezy oraz charakteryzacja fizykochemiczna cienkich warstw, nanorurek oraz nanocząstek analogów błękitu pruskiego;
- Magnetyzm analogów błękitu pruskiego otrzymanych w postaci nanometrycznej – porównanie z własnościami materiałów objętościowych;
- Własności magnetyczne układów dwuskładnikowych: dwuwarstw oraz dwuścienne nanorurek – próba efektywnego oszacowania udziału poszczególnych faz magnetycznych;
- Przewidywalność własności magnetycznych poprzez kontrolę składu chemicznego materiałów.

Hipotezę niniejszej rozprawy doktorskiej można sformułować jako: **możliwe jest zaprojektowanie i otrzymanie nanometrycznych materiałów molekularnych o dobrze zdefiniowanych własnościach magnetycznych i strukturalnych.**

Część wyników zawartych w niniejszej rozprawie doktorskiej jest wynikiem prac prowadzonych w ramach projektu PRELUDIUM 16 p.t. „Synteza oraz badanie własności nanodrutów analogów błękitu pruskiego”, realizowanego w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie.

1.3 Analogi błękitu pruskiego

Związki koordynacyjne z mostkami cyjankowymi ($-C\equiv N-$) stanowią jedną z najważniejszych grup należących do bogatego spektrum magnetyków molekularnych. Klasycznym przykładem substancji z tej grupy związków jest błękit pruski (ang. *Prussian Blue, PB*), zbudowany z jonów żelazowych na dwóch różnych stopniach utlenienia (Fe^{II} i Fe^{III}), o sumarycznym wzorze $Fe_4[Fe(CN)_6]_3[26]$, posiadający prostą strukturę kubiczną powierzchniowo centrowaną (fcc) i wykazujący ferromagnetyczne uporządkowanie poniżej temperatury 5.6 K[10][11]. Bazując na strukturze błękitu pruskiego, możliwe jest uzyskanie innych związków heksacyjanometalanowych, zwanych potocznie analogami błękitu pruskiego (ang. *Prussian Blue Analogs, PBA*), poprzez podmianę jednego lub obu typów jonów żelaza na jony innych metali. Takie materiały opisywane są ogólnym wzorem $A_zM_x[M'(CN)_6]_y \cdot nH_2O$, gdzie M i M' oznaczają metale przejściowe, natomiast A to jony metali alkalicznych, które są opcjonalne. W przypadku gdy $x=y=1$ struktura analogów błękitu pruskiego jest pozbawiona defektów. Atomy M są połączone wiązaniami koordynacyjnymi z sześcioma atomami azotu, a atomy M' są skoordynowane z sześcioma atomami węgla, tworząc w ten sposób szkielet z lukami, w które mogą wchodzić jony metali alkalicznych (rys. 1b). Bardzo często, w strukturze analogów błękitu pruskiego pojawiają się wakancje niektórych grup heksacyjanometalanowych, a w ich miejsce pojawiają się cząsteczki wody (rys. 1a).



Rysunek 1 Elementy struktury krystalicznej związków z rodziny analogów błękitu pruskiego (na przykładzie błękitu pruskiego) z zaznaczonymi pozycjami cząsteczek wody (a) i jonów metali alkalicznych (b)[29]

Wśród związków heksacyjanometalanowych można znaleźć przykłady materiałów, których właściwości fizykochemiczne mogą ulegać zmianie pod wpływem różnych czynników zewnętrznych, a tym samym mogą być traktowane jako materiały funkcjonalne. Przykładowo, w analogach opartych na jonach kobaltu, obserwowany jest efekt fotomagnetyczny, czyli możliwość przełączania między dwoma stanami magnetycznymi za pomocą światła[30]. Innymi czynnikami mogącymi wpływać na zmianę właściwości magnetycznych są ciśnienie, gdzie dla związku zawierającego jony manganu wykazano wzrost wartości temperatury krytycznej pod wpływem przyłożonego ciśnienia[31] lub zawartość wody w materiałach będących przykładem gąbek magnetycznych, takich jak łańcuchy złożone z manganu i chromu lub żelaza w otoczeniu organicznego ligandu makrocyclicznego – cyklamnu[32]. Kolejnym ciekawym zjawiskiem obserwowanym w niektórych związkach heksacyjanometalanowych, np. w postaci warstw na bazie niklu i chromu[33], jest efekt magnetokaloryczny, który pozwala na chłodzenie materiałów z wykorzystaniem zmian zewnętrznego pola magnetycznego.

Dużą zaletą próbek z rodziny PBA jest możliwość tworzenia materiałów dwu- i wieloskładnikowych, jak również związków o mieszanej stechiometrii. Do pierwszej z wymienionych grup można zaliczyć np. kubiczne nanocząstki w postaci rdzeń-otoczka (ang. *core-shell*)[34] lub różnokolorowe wielowarstwy wykazujące zjawisko elektrochromizmu[35]. Drugą z wymienionych grup reprezentuje seria próbek oparta na kompleksach heksacyjanochromianowych z różną zawartością niklu i manganu, w których współistnieją oddziaływania ferromagnetyczne (między niklem a chromem) i antyferromagnetyczne (między manganem a chromem)[36]. Podobne zachowanie zaobserwowano również dla związków z grupy $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.5}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [37], $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [38] oraz $(\text{V}_x\text{Cr}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_y$ [39].

Możliwe jest także modyfikowanie składu docelowej próbki poprzez podmianę samych kompleksów heksacyjanometalanowych, tak jak w przypadku trzech serii związków o różnej zawartości $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, odpowiednio z miedzią, niklem i żelazem[40]. Zastosowanie systemów wieloskładnikowych (heterostruktur) pozwala na łączenie właściwości fizykochemicznych poszczególnych faz. Z kolei uzyskiwanie próbek mieszanych daje możliwość zaprojektowania na etapie syntezy i wytworzenia materiałów, których docelowe parametry będą osiągały wartości pośrednie w stosunku do składników bazowych.

Ponadto wielką zaletą analogów błękitu pruskiego jest fakt, że syntezę można przeprowadzić w stosunkowo prosty sposób, np. z wykorzystaniem niezbyt toksycznych rozpuszczalników, takich jak woda. W wielu przypadkach nie jest wymagane zastosowanie atmosfery ochronnej czy warunków wysokiej próżni, albo precyzyjnie dobranej temperatury. Co więcej, duża dowolność w doborze prekursorów reakcji pozwala na wytworzenie zakładanych związków w formie struktur mikro- i nanometrycznych. Przykładem mogą być próbki wykonane w postaci cienkich warstw[41], kulistych nanocząstek[42], nanokształków[43], nanodrutów[44], nanorurek[45], nanostozków[46], czy pustych w środku sześcianów[47].

1.4 Oddziaływania magnetyczne w analogach błękitu pruskiego

W klasycznych metalicznych materiałach magnetycznych dominującym mechanizmem determinującym rodzaj uporządkowania magnetycznego jest krótkozasięgowe oddziaływanie wymienne pomiędzy elektronami sąsiadujących jonów. W materiałach molekularnych, jak np. w związkach heksacyjanometalanowych, odległości między centrami metalicznymi, wynoszące ok. 5 Å, są zbyt duże do zaistnienia oddziaływania wymiany bezpośredniej. Niemniej jednak, występowanie dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego w analogach błękitu pruskiego można wytłumaczyć delokalizacją spinów jonów metalicznych na mostkach cyjankowych, które pośredniczą w oddziaływaniach na zasadzie zjawiska nadwymiany (ang. *Superexchange*).

W materiałach molekularnych oddziaływanie nadwymiany może być realizowane dzięki występowaniu stanów wzbudzonych orbitali p jonów diamagnetycznych, wchodzących w skład mostków molekularnych[48]. Mechanizm nadwymiany jest wypadkową dwóch przyczyn: wymiany potencjalnej i wymiany kinetycznej. Wymiana potencjalna jest związana z obecnością ortogonalnych, nieprzekrywających się orbitali, przez co preferowane jest sprzężenie ferromagnetyczne. Z kolei wymiana kinetyczna dotyczy przekrywających się, częściowo wypełnionych orbitali, co sprzyja konfiguracji antyferromagnetycznej. Anderson[49], Goodenough[50] i Kanamori[51] zaproponowali reguły, które pozwalają określić wypadkowy typ oddziaływania w układzie jonów metalicznych M i M' połączonych mostkiem O, w zależności od ich wzajemnej orientacji:

- Jeżeli kąt M–O–M' wynosi 90° to preferowane jest słabe sprzężenie ferromagnetyczne momentów magnetycznych M i M'.
- Jeżeli kąt M–O–M' wynosi 180° to formuje się silne oddziaływanie antyferromagnetyczne, przy czym reguła ta jest spełniona, gdy orbitale jonów magnetycznych znajdują się na poziomie e_g .
- Jeżeli wymiana następuje między elektronem z częściowo wypełnionego orbitalu jonu M a pustym orbitalem M', to końcowe sprzężenie jest słabe ferromagnetyczne.

W przypadku analogów błękitu pruskiego opisywanych ogólnym wzorem $A_zM_x[M'(CN)_6]_y \cdot nH_2O$, metal M' otoczony jest sześcioma atomami węgla, przez co znajduje

się w środowisku silnego pola ligandów. W konsekwencji jony metalu M' pozostają w stanie niskospinowym, z niesparowanymi elektronami na orbitalu t_{2g} . Z kolei jony M są połączone bezpośrednio z atomami azotu lub cząsteczkami wody, a co za tym idzie, znajdują się w środowisku słabego pola ligandów. Zgodnie z zasadami Hunda takie okoliczności sprzyjają wysokospinowej konfiguracji elektronowej atomu M , przez co niesparowane elektrony obsadzają tylko orbitale t_{2g} (dla jonów o konfiguracji d^2 i d^3), wyłącznie orbitale e_g (dla jonów o konfiguracji d^8 i d^9) lub zarówno t_{2g} i e_g (dla jonów o konfiguracji od d^4 do d^7) [52].

Na podstawie powyższego rozumowania można, z dużym prawdopodobieństwem, przewidzieć rodzaj oddziaływań magnetycznych pomiędzy sąsiednimi jonami metalicznymi:

- Pomiedzy jonami M o konfiguracji d^8 lub d^9 , takimi jak Ni^{II} lub Cu^{II} , a kompleksami $[M'(CN)_6]$ występują oddziaływania ferromagnetyczne. Przykładem potwierdzającym tę zależność jest związek $Cu_{1.5}[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$ [53].
- Pomiedzy jonami M o konfiguracji d^2 i d^3 , wśród których znajdują się np. V^{II} czy Ti^{II} , a paramagnetycznymi kompleksami heksacyjanometalanowymi występują oddziaływania antyferromagnetyczne. Przykładem jest związek ferrimagnetyczny $V[Cr(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$ [54].
- Pomiedzy jonami M , których elektrony okupują zarówno orbitale t_{2g} i e_g (konfiguracje elektronowe od d^3 do d^7), np. Cr^{II} , Fe^{II} lub Co^{II} a kompleksami $[M'(CN)_6]$ z niesparowanymi elektronami wyłącznie na orbitalu t_{2g} występują zarówno oddziaływania ferro- i antyferromagnetyczne, a ostateczny typ uporządkowania dalekozasięgowego jest wypadkową wymienionych oddziaływań. Wśród związków należących do tej grupy można wymienić ferrimagnetyk $Cr[Mn(CN)_6]$ [55] oraz ferromagnetyk $Co_{1.5}[Cr(CN)_6] \cdot 7.5H_2O$ [56].

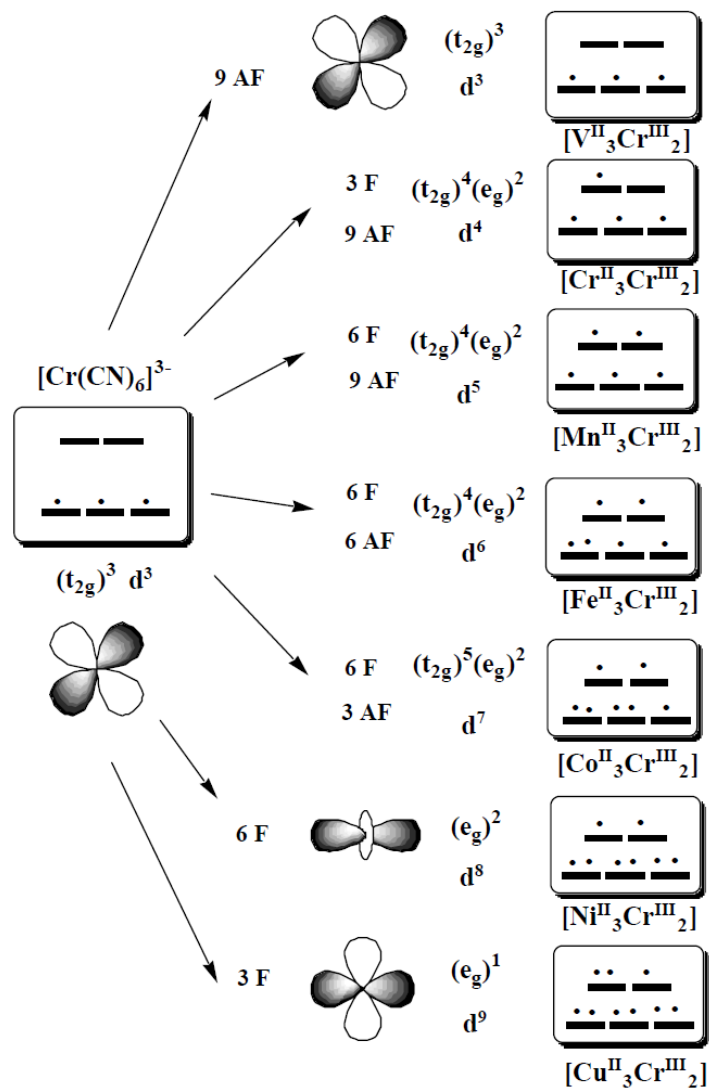
Bazując na modelu pola średniego i opisie podatności magnetycznej w pobliżu temperatury krytycznej, możliwe jest oszacowanie wartości T_C zgodnie z zależnością [57]:

$$T_C = \frac{Z|J|\sqrt{C_M C_{M'}}}{k_B N_A g^2 \mu_B^2}, \quad (1)$$

gdzie Z to liczba najbliższych sąsiadów, J to całka wymiany między jonami M i M' , C_M i $C_{M'}$ to stałe Curie jonów M i M' , k_B to stała Boltzmanna, N_A to liczba Avogadro, g to czynnik

Landego, μ_B to magneton Bohra. Równanie (1) jasno pokazuje, że wartość temperatury krytycznej można zmaksymalizować poprzez zwiększenie liczby najbliższych sąsiadów, zwiększenie wartości całki wymiany J oraz taki dobór jonów magnetycznych, aby ich stałe Curie przyjmowały jak największe wartości. W przypadku rodziny analogów błękitu pruskiego można zastosować kilka strategii zwiększania wartości temperatury krytycznej. W pierwszym podejściu należy zwiększyć wartość Z , np. poprzez redukcję wakancji centrów magnetycznych w sieci krystalicznej danego związku. Cel ten można osiągnąć poprzez wymuszenie stechiometrii centrów metalicznych $M:M'=1:1$, gdzie liczba najbliższych sąsiadów równa jest 6. W przypadku najczęściej spotykanej stechiometrii 3:2 ($M:M'$), liczba najbliższych sąsiadów równa jest zaledwie 4. Innym ważnym czynnikiem wpływającym na wartość T_c jest wielkość całki wymiany pomiędzy centrami magnetycznymi M i M' , która jest zależna od konfiguracji elektronowej tych centrów. Jako przykład można rozważyć izostrukuralną grupę związków z rodziny $M^{II}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot nH_2O$, gdzie $M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V$. Dla wymienionych metali M^{2+} , konfiguracja elektronowa zmienia się od d^3 do d^9 , a zatem zmienia się charakter oddziaływania magnetycznego między centrami M^{II} i Cr^{III} , z ferromagnetycznego dla Cu, Ni, Co i Fe do antyferromagnetycznego dla Mn, Cr i V , co ilustruje rys. 2. Wartości T_c wyznaczone dla tej serii związków mieszczą się w przedziale 16–330 K. Ponadto na wzrost temperatury krytycznej analogów błękitu pruskiego może mieć również wpływ dobór centrów metalicznych o możliwie największej stałej Curie, czyli o najwyższej wartości spinów lub liczbie niesparowanych elektronów d .

Od czasu odkrycia własności magnetycznych błękitu pruskiego do początku lat dwutysięcznych obserwowano sukcesywny wzrost wartości temperatur krytycznych materiałów na bazie heksacyjanometalanów, co ilustruje tabela 1 oraz rys. 3. Jak dotąd najwyższe wartości temperatur krytycznych występują dla analogów błękitu pruskiego opartych na jonach wanadu i kompleksach heksacyjanochromianowych [58], [59]. Rekordowa wartość T_c równa 376 K została osiągnięta dla $KV^{II}[Cr^{III}(CN)_6]$. Jest to najwyższa wartość temperatury krytycznej zaobserwowana dla jakiegokolwiek dotychczas badanego magnetyka molekularnego.

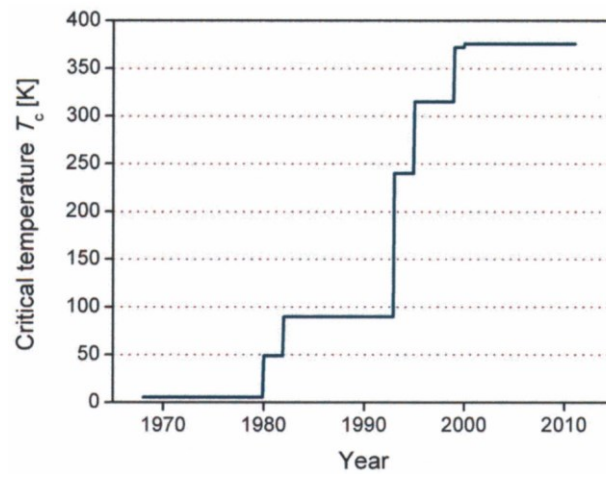


Rysunek 2 Charakter i liczba ścieżek wymiany pomiędzy chromem(III) a wybranymi jonami dwuwartościowych metali przejściowych[52]

Zrozumienie natury oddziaływania magnetycznego w związkach analogów błękitu pruskiego ma kolosalne znaczenie dla dalszego rozwoju magnetyzmu molekularnego. Szczególnie istotny wkład materiały te wnoszą w strategię projektowania stabilnych układów wykazujących uporządkowanie magnetyczne w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej, a zatem materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym.

Tabela 1 Przykładowe wartości T_c dla analogów błękitu pruskiego

Nazwa związku	T_c (K)	Ref.
$K_1V_1^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_1$	376	[58]
$V_1^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$	372	[59]
$K_{0.5}V_1[Cr(CN)_6]_{0.95} \cdot 1.7H_2O$	350	[59]
$V_1^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot 3.5H_2O$	330	[58]
$V_1[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$	315	[54]
$Cr_1^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot 10/3H_2O$	240	[60]
$Cs_{2/3}Cr_1^{II}[Cr(CN)_6]_{8/9} \cdot 40/9H_2O$	190	[60]
$(V^{IV}O)_1[Cr^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot 10/3H_2O$	115	[61]
$Cs_1Ni_1^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_1 \cdot 2-4H_2O$	90	[62]
$Na_1Mn_1^{II}[Cr^{III}(CN)_6]$	60	[63]
$Ni_1^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot 4H_2O$	60	[62]
$Mn_1^{II}[Mn^{IV}(CN)_6]_1$	49	[64]
$Co_3^{II}[Co^{II}(CN)_5]_2 \cdot 8H_2O$	38	[65]
$Mn_1^{III}[Mn^{III}(CN)_6]_1$	31	[55]
$Ni_1^{II}[Mn^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot 4H_2O$	30	[66]
$Co_1^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot 5H_2O$	30	[56]
$V_1^{III}[Mn^{III}(CN)_6]_1$	28	[55]
$Ni_1^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot nH_2O$	24	[67]
$Cr_1^{III}[Mn^{III}(CN)_6]_1$	22	[55]
$Cu_1^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot 4H_2O$	19	[53]
$K_{0.1}Fe_1^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.7} \cdot 4H_2O$	19	[68]
$Co_1^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot nH_2O$	14	[67]
$Cr_1^{II}[Ni_2^{II}(CN)_4]_{2/3} \cdot nH_2O$	12	[69]
$Fe_1^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_{3/4} \cdot 3.7H_2O$	5.6	[28]

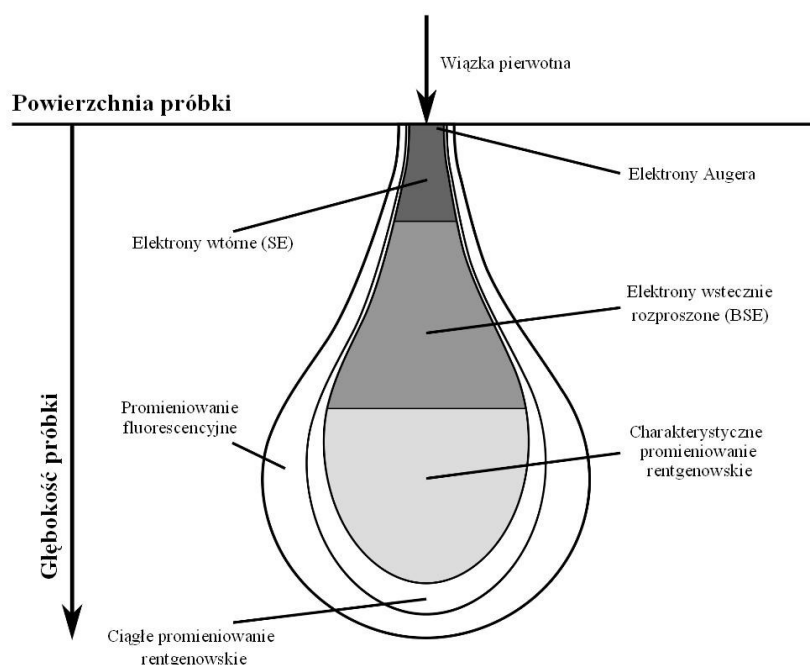


Rysunek 3 Wzrost wartości temperatury krytycznej obserwowanej dla analogów błękitu pruskiego w ciągu ostatnich 50 lat[70]

2. Metody pomiarowe i techniki badawcze

2.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Zasada działania skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *Scanning Electron Microscope, SEM*) bazuje na odczycie sygnału pochodzącego z oddziaływań elektronów z materiałem. W wyniku padania wiązki elektronów na badaną próbkę dochodzi do wielu procesów, które zostały schematycznie przedstawione na rys. 4.



Rysunek 4 Schemat oddziaływań wiązki elektronów z materiałem [71]

Obszar oddziaływania wiązki elektronów w próbce przybiera charakterystyczny kształt „gruszki”. W zależności od głębokości możemy wyróżnić dominujące źródło sygnału:

- Elektrony wtórne (ang. *Secondary Electrons, SE*) i elektrony Augera – Niskoenergetyczne elektrony, które zostały wybite z atomów badanego materiału. Elektrony wtórne powstają w wyniku bezpośredniego oddziaływania elektronów na poszczególnych powłokach oraz tych z wiązki padającej. Efekt Augera może zajść wtedy, gdy na

jednej z wewnętrznych powłok atomowych występuje wakancja elektronowa. W trakcie przejścia elektronowego z wyższej powłoki na niższą zostaje wydzielona energia, która może być przekazana do innego elektronu. W obu przypadkach z atomu zostaje wybity elektron. Energia elektronów wtórnych jest zazwyczaj dużo mniejsza niż energia padającej wiązki – górna granica energii elektronów wtórnych wynosi umownie ok. 50 eV[72]. Średnia droga swobodna elektronów wtórnych wynosi zazwyczaj od kilku do kilkunastu nanometrów, wobec tego tylko te, które powstały blisko powierzchni są w stanie opuścić próbkę i zostać zarejestrowane. Z tego powodu sygnał uzyskany z elektronów wtórnych może być wykorzystany do badania morfologii mierzonych obiektów.

- Elektrony wstecznie rozproszone (ang. *Backscattered Electrons, BSE*) – To elektrony pochodzące z wiązki padającej, które w wyniku rozpraszania elastycznego na jądrach atomowych opuszczają badany materiał niemal bez strat energetycznych. W niektórych przypadkach może dochodzić do rozpraszania wstecznego, stąd nazwa wspomnianych elektronów. Prawdopodobieństwo zajścia procesu wstecznego rozpraszania rośnie z liczbą atomową, co pozwala na uzyskanie kontrastu związanego ze składem chemicznym badanej próbki. Energia elektronów wstecznie rozproszonych jest o kilka rzędów wielkości większa niż elektronów wtórnych i porównywalna z energią wiązki padającej. Pozwala to na uzyskanie sygnału z głębszych obszarów danego materiału.
- Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie – Proces powstawania tego typu promieniowania jest analogiczny jak w przypadku efektu Augera. Po powstaniu wakancji elektronowej na jednej z wewnętrznych powłok następuje przejście elektronu z wyższego poziomu energetycznego na niższy. Jednak w tym procesie różnica energii pomiędzy poziomami jest wydzielana w postaci promieniowania rentgenowskiego. Dzięki temu, że każdy pierwiastek ma unikatowy zestaw poziomów energetycznych, to wytworzone promieniowanie X jest charakterystyczne dla danego pierwiastka. W zależności od początkowej lokalizacji wakancji i początkowego poziomu energetycznego elektronu, promieniowanie charakterystyczne dzieli się na poszczególne linie widmowe: linie K są związane z wypełnianiem wakancji na pierwszej powłoce, linie L na drugiej powłoce, itd. Indeksy α odnoszą się do przypadków, w których różnica poziomów energetycznych przechodzących elektronów wynosi 1, np. przy przejściu z powłoki L na K lub M na L, indeksy β uwzględniają przejścia o dwa poziomy

energetyczne, np. z powłoki M na K, itd. Do określenia składu chemicznego służą detektory EDS (ang. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*), które analizują intensywności poszczególnych linii widmowych. Dzięki temu, że promieniowanie rentgenowskie jest słabiej pochłaniane przez materię niż elektrony o tej samej energii, to sygnał związany z promieniowaniem charakterystycznym pochodzi z całej objętości oddziaływania padającej wiązki elektronowej z próbką, o głębokości rzędu kilku lub kilkudziesięciu mikrometrów.

Podstawowymi elementami mikroskopu elektronowego są: działo elektronowe, najczęściej w formie wolframowej katody, układ przyspieszający elektrony przy stałej różnicy potencjałów, zestaw magnesów ogniskujących wiązkę oraz detektory przeznaczone do zbierania sygnału pochodzącego z poszczególnych oddziaływań, w szczególności wspomnianych powyżej SE, BSE i EDS. Wszystkie wymienione komponenty, wraz z badaną próbką, znajdują się wewnątrz obudowy, w której występuje wysoka próżnia. Elektrony powstają w procesie termoemisji z materiału budującego działo elektronowe. Energię wiązki E ustala się za pomocą napięcia U przyłożonego między katodą i anodą, korzystając z prostej zależności $E=eU$, gdzie e to ładunek elektronu. Wiązka zostaje skupiona w konkretnym punkcie na próbce, po czym następuje odczyt uzyskanego sygnału. Następnie elektrony zostają skupione w sąsiednim punkcie i proces odczytu jest powtarzany. W ten sposób skanowana jest cała powierzchnia próbki. Rozmiar plamki, w której skupiają się elektrony, a w konsekwencji również rozdzielczość obrazu, zależy m.in. od energii padającej wiązki i od jej intensywności. W sprzyjających okolicznościach możliwe jest obrazowanie struktur o rozmiarach rzędu kilku nanometrów za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

W trakcie przeprowadzania pomiarów przy użyciu mikroskopii SEM dochodzi do gromadzenia się ładunku na powierzchni w wyniku oddziaływania elektronów z próbką. W związku z tym, do obrazowania próbek tą techniką nadają się materiały dobrze przewodzące prąd elektryczny. Związki słabo przewodzące prąd i izolatory wymagają dodatkowego przygotowania. Najczęściej pokrywa się je cienką warstwą przewodzącą, np. złotem. Ponadto w wyniku oddziaływania wiązki padającej z podłożem wydzielana jest energia w postaci ciepła, a w niektórych przypadkach może dochodzić do zniszczenia struktury badanych związków, np. zrywania wiązań występujących w polimerach. Wszystkie wspomniane wyżej efekty mogą mieć wpływ na pogorszenie jakości uzyskiwanych zdjęć.

Wiązka elektronowa o energii kilku keV jest odpowiednia do obrazowania morfologii i szczegółów występujących na powierzchni próbek. Do uzyskania lepszego kontrastu związanego z kompozycją danego materiału, a w szczególności do analizy składu chemicznego bazującego na pomiarach charakterystycznego promieniowania X stosuje się wiązki o wyższych energiach, wynoszących kilkanaście lub kilkadziesiąt keV.

2.2 Mikroskopia siła atomowych (AFM)

Mikroskop sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscope, AFM*) to urządzenie pozwalające na mapowanie powierzchni próbek wykorzystując oddziaływania międzyatomowe. Głównym elementem mikroskopu jest mikrodźwignia zakończona ostrzem. W zależności od odległości ostrza od powierzchni badanego materiału występują siły przyciągające lub odpychające, które powodują odchylenie dźwigni. To odchylenie może być rejestrowane za pomocą układu optycznego, a następnie przetworzone na topografię powierzchni. Podobnie jak w przypadku SEM, mapowanie powierzchni wykonuje się skanując próbkę punkt po punkcie. Wyróżnia się trzy główne tryby pracy AFM:

- Tryb kontaktowy – W tym przypadku ostrze styka się z powierzchnią przez cały czas. Między atomami ostrza i próbki występują oddziaływania odpychające. Zaletą stosowania tego trybu pracy jest wysoka (atomowa) rozdzielczość oraz duża szybkość skanowania. Z drugiej strony istnieje podwyższone ryzyko uszkodzenia ostrza w wyniku działania sił ścinających.
- Tryb bezkontaktowy – W tym trybie ostrze znajduje się w stałej odległości od próbki, rzędu kilku nanometrów. Wówczas na dźwignię działa siła przyciągająca. Ostrze zostaje wprowadzone w drgania o określonej amplitudzie i częstotliwości, po czym dokonuje się pomiarów zmian tych parametrów. Mimo że rozdzielczość obrazów uzyskanych tą metodą jest gorsza niż w trybie kontaktowym, to możliwe jest obrazowanie próbek „miękkich”, np. biologicznych, przy jednoczesnym dłuższym czasie życia samego ostrza.
- Tryb kontaktu przerywanego – To połączenie trybów kontaktowego i bezkontaktowego. Ostrze zostaje wprowadzone w drgania, podczas których uderza w próbkę doświadczając w tym czasie naprzemiennie sił odpychających i przyciągających.

Poprzez zastosowanie tego modu ogranicza się zużycie ostrza wynikające z działania sił ścinających, przy jednoczesnym zachowaniu rozdzielczości atomowej, ale kosztem dłuższego czasu samego pomiaru.

Zaletą mikroskopii sił atomowych jest możliwość pomiarów próbek nieprzewodzących, a w wielu przypadkach materiały nie wymagają wcześniejszego przygotowania. Ponadto mikroskop nie wymaga do pracy warunków wysokiej próżni, a przy zastosowaniu odpowiedniej konfiguracji możliwe jest również badanie próbek w środowisku wodnym.

2.3 Spektroskopia w zakresie promieniowania podczerwonego (FTIR)

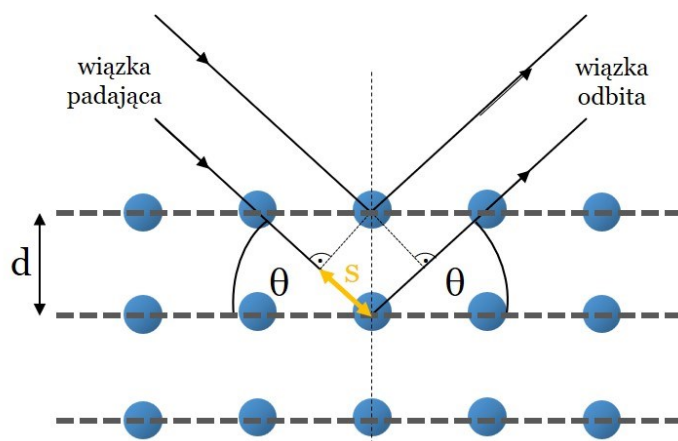
Oddziaływanie światła podczerwonego (IR) z materią pozwala na uzyskanie informacji dotyczącej obecności konkretnych wiązań chemicznych w badanym związku. Przyjmuje się, że promieniowanie IR to fale elektromagnetyczne o długości fali z zakresu od ok. 0.7 μm do 1 mm. Do opisu kwantów promieniowania podczerwonego podaje się standardowo wartości liczby falowej, najczęściej w centymetrach odwrotnych (cm^{-1}) będących odwrotnością długości fali.

Energia drgań poszczególnych wiązań chemicznych zawiera się w zakresie promieniowania podczerwonego. Jeżeli energia padającego kwantu światła odpowiada energii drgań pomiędzy sąsiednimi atomami, to może on zostać zaabsorbowany, powodując wzbudzenie danego modu drgań. W badaniach spektroskopowych wspomniana absorpcja objawia się spadkiem intensywności promieniowania padającego o określonej energii.

Głównym zastosowaniem pomiarów spektroskopowych w niniejszej pracy jest badanie obecności mostków cyjankowych $-\text{C}\equiv\text{N}-$, których energie drgań mieszczą się w zakresie liczb falowych od 2000 do 2250 cm^{-1} . Analiza widma absorbancji promieniowania podczerwonego techniką FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy*) pozwala na oznaczenie rodzaju danego wiązania, a także określenie stopnia utlenienia poszczególnych atomów tworzących to wiązanie.

2.4 Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Oddziaływanie promieniowania X z materią pozwala na określenie struktury badanego materiału dzięki występowaniu zjawiska dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *X-ray diffraction, XRD*). Schemat ugięcia fal elektromagnetycznych na sieci krystalicznej został przedstawiony na rys. 5.



Rysunek 5 Schemat ugięcia wiązki promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach atomowych w kryształach, padającej pod kątem θ . d oznacza odległości międzypłaszczyznowe, a s to różnica dróg optycznych promieni padających

Promienie odbite od poszczególnych płaszczyzn interferują ze sobą. W szczególnych przypadkach, gdy różnica dróg optycznych wiązki padającej i odbitej wynosi $2s$, dochodzi do interferencji konstruktywnej, co skutkuje powstaniem maksimum dyfrakcyjnych. Warunek, dla którego zachodzi wspomniane wzmocnienie promieniowania o długości fali λ opisuje prawo Braggów:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (2)$$

gdzie d_{hkl} oznacza odległości międzypłaszczyznowe dla płaszczyzn opisanych wskaźnikami Millera (hkl), θ to kąt padania promieni X, a n to kolejne liczby całkowite.

Na dyfraktogramie próbki o strukturze krystalicznej widoczne są wyraźne maksima, podczas gdy próbki amorficzne charakteryzują się występowaniem szerokich pasm dyfrakcyjnych. Z pomiarów dyfrakcyjnych możliwe jest określenie rodzaju struktury krystalicznej i poszczególnych stałych sieciowych.

2.5 Analiza wielkości nanocząstek (DLS)

Do określenia rozmiarów cząstek tworzących zawiesinę wykorzystuje się technikę dynamicznego rozpraszania światła (ang. *Dynamic Light Scattering, DLS*). Zasada działania opiera się na oddziaływaniu światła laserowego z cząstkami zdyspergowanymi w cieczy. W szczególności istotne jest rozpraszanie padających promieni. Dla mniejszych ziaren równoległa wiązka rozprasza się w sposób bardziej jednorodny niż dla większych cząstek. Jednocześnie, w trakcie trwania pomiaru, ziarna zawieszona w cieczy wykazują ruchy Browna, przez co pozycja cząstek zmienia się dynamicznie, a to z kolei wpływa bezpośrednio na zmianę orientacji i intensywności wiązki rozproszonej w poszczególnych kierunkach. Im mniejsze cząstki, tym zmiany rejestrowanego sygnału są szybsze. Na charakter rozproszonego promieniowania wpływ ma również kształt ziaren, co w przypadku cząstek o kształtach inne niż sferyczne powinno być uwzględniane na poziomie używanego oprogramowania.

Innymi oddziaływaniami padającej wiązki ze zdyspergowanym materiałem, które mogą być analizowane, są m.in. dyfrakcja lub absorpcja światła powodująca wzrost energii drgań cząstek. Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione zjawiska i sposoby w jaki wpływają na wiązkę padającą, możliwe jest oszacowanie procentowego udziału cząstek o poszczególnych rozmiarach.

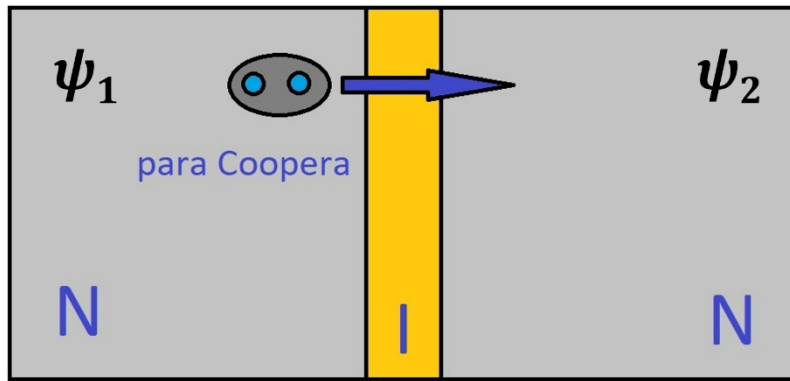
Rozkład rozmiarów ziaren w zawiesinie przyjmuje najczęściej postać rozkładu logarytmicznie normalnego. Możliwe jest, że w trakcie przeprowadzania pomiaru, rozkład rozmiaru przesuwają się w stronę mniejszych lub większych wartości. W pierwszym przypadku, może to być związane z opadaniem większych ziaren, przez co średni rozmiar cząstek zawieszonych w cieczy zmniejsza się. W drugim przypadku wzrost średniego rozmiaru ziaren może być związany z łączeniem się cząstek i tworzeniu się większych aglomeratów.

Urządzeniem wykorzystującym metodę DLS do określenia rozmiarów nanocząstek jest Zetasizer.

2.6 Magnetometria (MPMS SQUID)

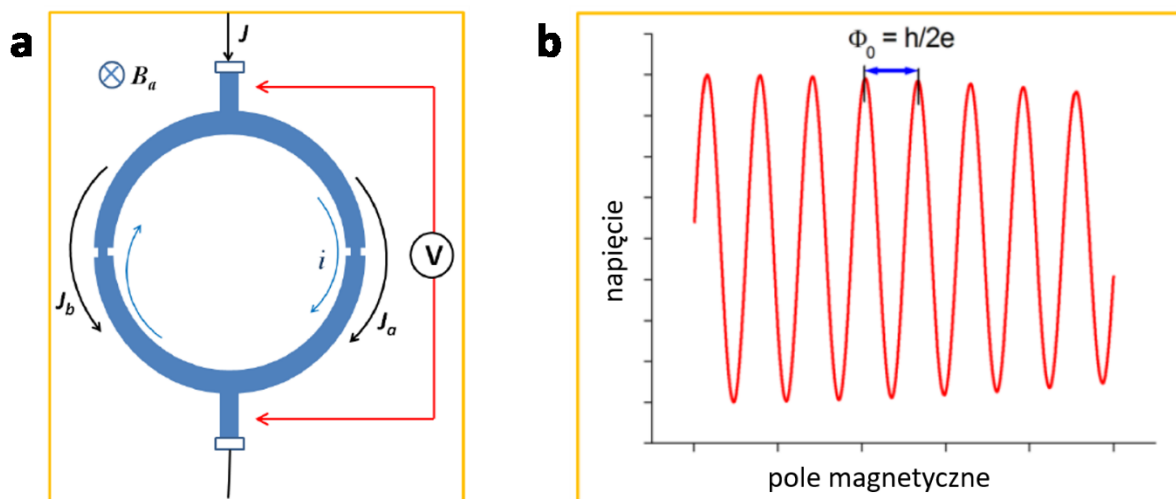
Idea pomiarów magnetycznych opiera się na umieszczeniu badanego materiału w magnetometrze i odczytywanie sygnału powstałego w wyniku namagnesowania, będącego odpowiedzią na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne. Wartość magnetyzacji może ulegać zmianom pod wpływem zmiany różnych czynników zewnętrznych, np. temperatury, ciśnienia, natężenie prądu płynącego przez próbkę, natężenia promieniowania padającego na badany materiał czy zmianę wartości indukcji zewnętrznego pola magnetycznego. Im dokładniejszy jest pomiar namagnesowania, tym lepiej można określić właściwości badanego przedmiotu, w szczególności występowania różnych faz magnetycznych lub przejść fazowych. Jednym z najbardziej precyzyjnych układów pomiarowych jest nadprzewodzący interferometr kwantowy (ang. *Superconducting Quantum Interference Device, SQUID*).

Element SQUID zbudowany jest z dwóch złączy Josephsona, których schemat jest przedstawiony na rys. 6. Złącze składa się z dwóch materiałów nadprzewodzących rozdzielonych warstwą izolatora. Zasada działania elementu SQUID opiera się na zjawiskach kwantowych występujących w nadprzewodnikach. Zgodnie z teorią BCS (Bardeen–Cooper–Schrieffer), nośnikami prądu w materiałach nadprzewodzących są pary Coopera – pary elektronów o przeciwnych spinach, które mogą być traktowane jako kwazibozony. W stanie nadprzewodzącym pary Coopera są opisywane jedną funkcją falową, ψ_1 . W przypadku napotkania bariery w postaci izolatora para Coopera może przedostać się z jednego obszaru nadprzewodzącego do drugiego, co znane jest pod nazwą efekt tunelowania, a w tym konkretnym przypadku jako efekt Josephsona. W wyniku tunelowania zmienia się funkcja falowa pary Coopera, która w drugim obszarze ma postać ψ_2 .



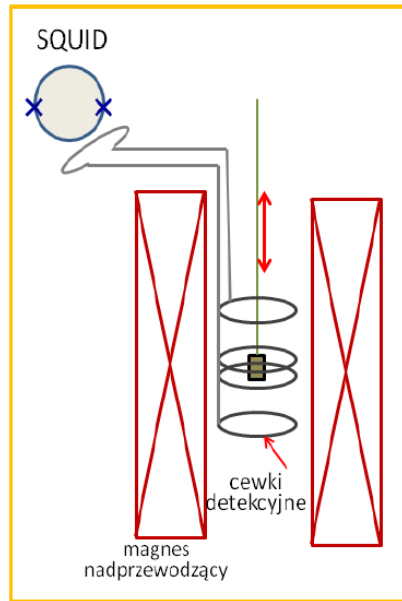
Rysunek 6 Schemat tunelowania pary Coopera przez złącze Josephsona, N – materiał nadprzewodzący, I – izolator, ψ_1 , ψ_2 – funkcje falowe opisujące parę w obu obszarach nadprzewodzących

Wspomniane złącza Josephsona tworzą pętlę, co zostało schematycznie pokazane na rys. 7a. Element SQUID wykorzystuje fakt, że strumień magnetyczny przechodzący przez pętlę nadprzewodnika może przyjmować tylko dyskretne wartości, będące całkowitymi wielokrotnościami fluksonu: $\Phi = n\Phi_0$, gdzie $\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.0678 \cdot 10^{-15}$ Wb. Prąd o natężeniu J wpływa do pętli rozdzielając się na dwie części, J_a i J_b . Jeżeli przez pętlę SQUIDA przechodzi strumień pola magnetycznego niebędący całkowitą wielokrotnością fluksonu, to powstaje prąd kompensujący i , który niweluje tę różnicę i jednocześnie wpływa na składowe prądu płynące w obu częściach pętli. Wyjściowy prąd jest wynikiem interferencji J_a i J_b . Dodatkowo wartość początkowa natężenia prądu znajduje się powyżej wartości prądu krytycznego dla materiału budującego pętlę, który jest nadprzewodnikiem drugiego rodzaju. W ten sposób materiał posiada niezerowy opór elektryczny, dzięki czemu możliwy jest pomiar napięcia pomiędzy końcówkami SQUIDA. Rejestrowane napięcie oscyluje w zależności od wartości pola magnetycznego obecnego wewnątrz pętli. Największe wartości napięcia są osiągane periodycznie z okresem Φ_0 , co zostało pokazane na poglądowym wykresie na rys. 7b. Precyzyjny pomiar napięcia pozwala wyznaczyć wartość strumienia magnetycznego znacznie mniejsze niż Φ_0 , przez co magnetometry oparte na elemencie SQUID należą do najbardziej precyzyjnych. Zasada działania nadprzewodzącego interferometru kwantowego pozwala traktować go jako konwerter strumień-napięcie.



Rysunek 7 a – Schemat budowy pierścienia SQUID, J – prąd wejściowy, J_a i J_b – prądy płynące w odpowiednich gałęziach pętli, i – prąd kompensujący, B_a – indukcja pola magnetycznego w obszarze pętli, V – napięcie między końcówkami SQUIDA. b – zależność napięcia V w funkcji wartości indukcji pola magnetycznego B_a [73]

Schemat przeprowadzania pomiarów namagnesowania próbek został przedstawiony na rys. 8. Badana próbka znajduje się w specjalnej słomce, którą umieszcza się wewnątrz magnetometru, tak aby znajdowała się w obszarze pola magnetycznego wytwarzanego przez magnesy nadprzewodnikowe. W przypadku pomiarów w stałym polu magnetycznym, H_{dc} np. podatności stałoprądowej (stąd oznaczenie dc, z ang. *direct current*), ustala się wartość natężenia zewnętrznego pola, co indukuje moment magnetyczny w próbce. Słomka pomiarowa z badanym materiałem zostaje wprawiona w pionowe drgania, co skutkuje indukowaniem się prądu w cewkach detekcyjnych. Wytworzony prąd dociera do kolejnej pętli, w której indukuje się pole magnetyczne, którego strumień dociera do elementu pomiarowego SQUID. Im większy moment magnetyczny próbki, tym w konsekwencji większy strumień jest rejestrowany przez nadprzewodzący interferometr kwantowy. Obecność materiałów nadprzewodzących wymusza umieszczenia ich w środowisku, w którym stale panuje niska temperatura. W praktyce, wszystkie kluczowe elementy są umieszczone wewnątrz kriostatu wypełnionego ciekłym helem, którego temperatura wrzenia wynosi ok. 4.2 K.



Rysunek 8 Schemat budowy i zasada przeprowadzenia pomiaru w magnetometrze wykorzystującym element SQUID[73]

Pomiar stałoprądowej podatności magnetycznej χ_{dc} polega na wyznaczaniu namagnesowania próbki przy zmianie temperatury pomiędzy kolejnymi punktami przy stałej wartości pola magnetycznego. Możliwy jest też pomiar magnetyzacji w stałej temperaturze, gdzie wartość indukcji pola jest parametrem zmieniającym się pomiędzy kolejnymi oscylacjami badanego materiału. W ten sposób możliwe jest określenie takich parametrów jak namagnesowanie nasycenia czy pole koercji.

Innym rodzajem pomiarów jest badanie zmiennoprądowej podatności magnetycznej. W tej konfiguracji wartość stałego zewnętrznego pola może być zerowa lub różna od zera. Moment magnetyczny próbki zmienia się w skutek przyłożenia zmiennego pola magnetycznego, H_{ac} (stąd skrót ac, z ang. *alternating current*) o niewielkiej amplitudzie, rzędu kilku Oe. Mierzonym parametrem jest dynamiczna lub zmiennoprądowa podatność magnetyczna χ_{ac} , która dzieli się na dwie składowe, rzeczywistą χ' i urojoną χ'' . Parametrami zmieniającymi się w czasie mogą być temperatura, indukcja stałego pola lub częstotliwość pola zmiennego.

3. Warstwy i nanorurki błękitu pruskiego

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i jego analogu $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

Niniejszy rozdział poświęcony jest opisowi syntezy i analizie właściwości fizykochemicznych błękitu pruskiego, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ oraz jego analogu $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$, które zostały uzyskane w postaci warstw i nanorurek. W celu uproszczenia opisu wymienionych związków przyjęto następującą konwencję nazewnictwa:

- Próbki jednofazowe $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ będą oznaczane odpowiednio FeFe i FeCr.
- Próbki dwuskładnikowe będą oznaczane FeFe–FeCr lub FeCr–FeFe, gdzie każdy kolejny składnik jest oddzielany myślnikiem, a nazwy kolejnych faz są podawane w tej samej kolejności jakiej zostały syntetyzowane.

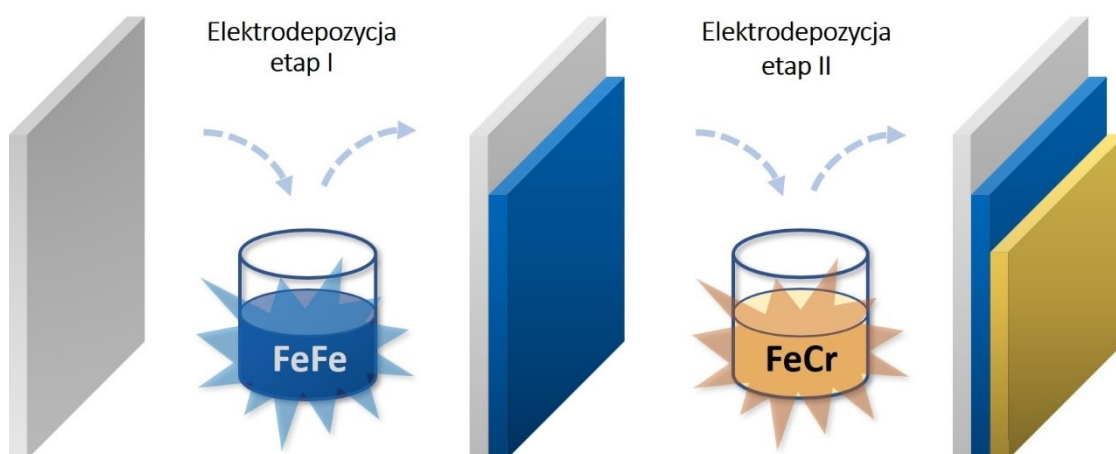
3.1 Cienkie warstwy $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ oraz $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

3.1.1 Synteza

W celu wytworzenia próbki FeFe przygotowano wodny roztwór soli zawierający chlorek żelaza(III), FeCl_3 o stężeniu $7.5 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ oraz heksacyjanożelazian(III) potasu, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ o stężeniu $5 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$. Synteza była przeprowadzona w układzie trójelektrodowym, gdzie rolę elektrody roboczej pełniła folia PET z naniesioną przewodzącą warstwą ITO oraz płytką platynową jako przeciwelektrodą. Potencjał redukcji ustalono na $V_{\text{red}} = -0.7 \text{ V}$ względem elektrody referencyjnej Ag/AgCl, natomiast czas syntezy wynosił 30 s. Do wytworzenia próbki FeCr wykorzystano wodny roztwór zawierający chlorek żelaza(III), FeCl_3 o stężeniu $7.5 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ oraz heksacyjanochromian(III) potasu, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ o stężeniu $5 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$. Do syntezy zastosowano ten sam układ trójelektrodowy, przy czym

potencjał redukcji wynosił $V_{\text{red}} = -0.5$ V względem elektrody referencyjnej Ag/AgCl, natomiast czas syntezy ustalono na 200 s.

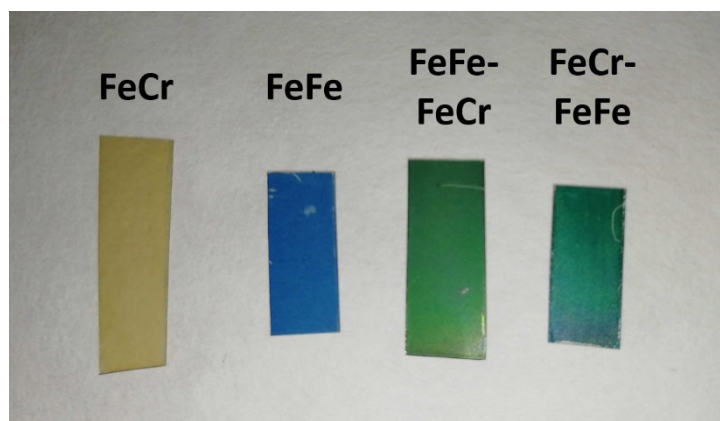
Proces syntezy układów dwuwarstwowych składał się z dwóch kroków. Dla próbek FeFe–FeCr w pierwszym etapie naniesiono warstwę bazową FeFe, zachowując identyczne warunki jak opisane powyżej ($V_{\text{red}} = -0.7$ V, $t = 30$ s). W drugim etapie podłoże z naniesioną warstwą błękitu pruskiego zanurzono w roztworze używanym do syntezy próbek z serii FeCr i postępowano analogicznie jak w przypadku wytwarzania próbki jednoskładnikowej ($V_{\text{red}} = -0.5$ V, $t = 200$ s). Podłoże było przemywane wodą dejonizowaną między kolejnymi etapami syntezy jak i po całym procesie, a następnie warstwy były zostawione do wyschnięcia w powietrzu atmosferycznym. Czasy elektrowydepozycji poszczególnych etapów były ustalone w ten sposób, by udało się wytworzyć ciągłą warstwę obu faz oraz żeby ilość naniesionego materiału była porównywalna dla obu składników. Dla próbki FeCr–FeFe cały proces przebiegał analogicznie, przy czym kolejność poszczególnych etapów syntezy była odwrócona.



Rysunek 9 Schemat dwuetapowej syntezy związków dwuskładnikowych w postaci warstw na podłożu PET-ITO na przykładzie próbki FeFe–FeCr. Dla próbki FeCr–FeFe kolejność etapów elektrowydepozycji jest odwrócona

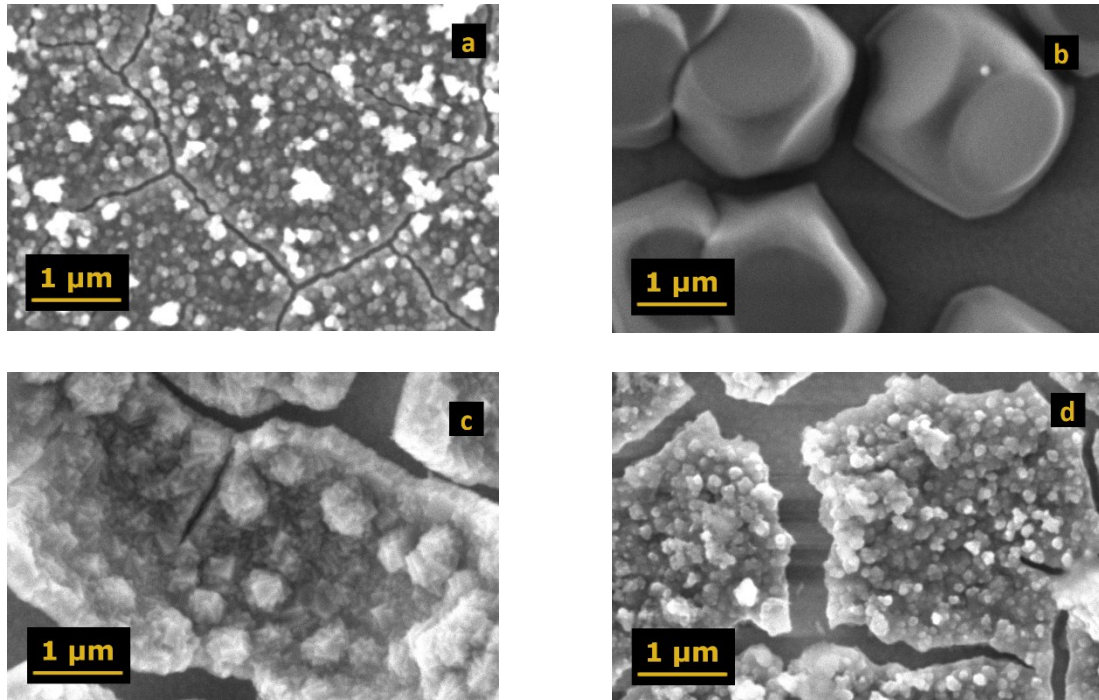
3.1.2 Morfologia i własności magnetyczne próbek cienkowarstwowych

Rysunek 10 przedstawia zdjęcia czterech próbek: dwóch monowarstw FeCr i FeCr oraz dwóch rodzajów dwuwarstw, FeFe–FeCr i FeCr–FeFe. Zgodnie z oczekiwaniami próbki jednoskładnikowe tworzą warstwy w kolorze żółto-pomarańczowym dla FeCr i niebieskim dla FeFe. Oba typy dwuwarstw są koloru zielonego. Podobne układy zostały w ostatnim czasie opisane przez Hedley'a i współpracowników[74]. Przedmiotem ich badań była dwuwarstwa FeCr–FeFe zdeponowana na podłożu glinoborokrzemianowym pokrytym przewodzącym tlenkiem cyny z domieszką fluoru (FTO), dla której zaobserwowano własności elektrochromowe. Wykazali oni, że dzięki elektrochemicznej redukcji niebieskiej warstwy wierzchniej FeFe można w kontrolowany sposób zmieniać kolor dwuwarstwy z koloru zielonego na pomarańczowy. Autorzy wspomnianej pracy nie analizowali własności magnetycznych otrzymanych układów, dlatego stanowią one temat niniejszej rozprawy.



Rysunek 10 Fotografia warstw uzyskanych metodą elektrochemicznej redukcji wraz z ich symbolicznymi oznaczeniami

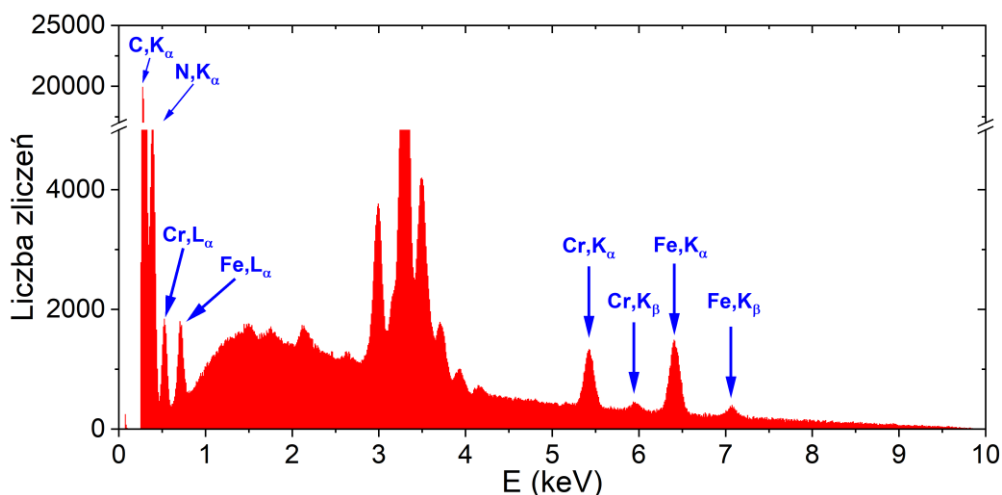
Na rys. 11 zostały przedstawione zdjęcia próbek warstwowych wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Badane związki stosunkowo słabo przewodzą prąd elektryczny, dlatego przed pomiarami SEM konieczne było napylenie cienkiej, przewodzącej warstwy węgla lub złota, aby poprawić rozdzielczość uzyskiwanych obrazów. Napięcie przyspieszające elektrony mieściło się w zakresie od 3 do 7 kV.



Rysunek 11 Morfologia próbek w postaci warstw: FeFe (a), FeCr (b), FeFe-FeCr (c) i FeCr-FeFe (d)

Błękit pruski tworzy ciągłą warstwę złożoną z ziaren o rozmiarach nieprzekraczających 200 nm. W przypadku próbki FeCr, powierzchnia pokryta jest kryształami w kształcie sześciątów o ściętych krawędziach, których rozmiary przekraczają często 1 μm . Próbki dwuskładnikowe wykazują podobieństwa do obu związków bazowych. W przypadku FeFe-FeCr, są to nakładające się na siebie sześciiany o rozmiarach poniżej 300 nm, podczas gdy dla FeCr-FeFe są to najczęściej skupiska cząstek o nieokreślonych kształtach o rozmiarach dochodzących do ok. 200 nm. Warto zauważyć, że w każdym przypadku poza FeCr, widoczne są pęknięcia i wyraźne rozwarstwienie struktury, co ma związek z pojawiającymi się naprężeniami w materiale podczas procesu wysychania warstw.

W celu wyznaczenia procentowego udziału metali magnetycznych: żelaza i chromu, skorzystano z techniki EDS. Przykładowe widmo uzyskane tą metodą, wraz z zaznaczonymi liniami pochodzącymi od chromu, żelaza, węgla i azotu, zostało przedstawione na rys. 12. Węgiel i azot tworzą mostki cyjankowe pomiędzy metalami magnetycznymi. Pozostałe maksima widoczne na wykresie pochodzą od innych pierwiastków, np. indu lub cyny, które wchodzi w skład ITO tworzącego podłoże.



Rysunek 12 Przykładowe widmo EDS uzyskane dla próbki FeFe–FeCr w postaci warstwy z zaznaczonymi maksimumami pochodzącymi od najważniejszych pierwiastków

Stosunek atomowego udziału procentowego żelaza (%Fe) do chromu (%Cr) w próbce FeCr pokrywa się z wartością teoretyczną (3:2) w granicach niepewności pomiarowych. Na tej podstawie można założyć, że stosunek abundancji wymienionych metali pozostaje taki sam dla fazy FeCr również w próbkach dwuskładnikowych. Dzięki temu możliwe jest oszacowanie procentowego udziału poszczególnych faz magnetycznych, %FeFe oraz %FeCr, zgodnie z zależnościami:

$$\%FeFe = \%Fe - 1.5 \cdot \%Cr, \quad \%FeCr = 2.5 \cdot \%Cr. \quad (3)$$

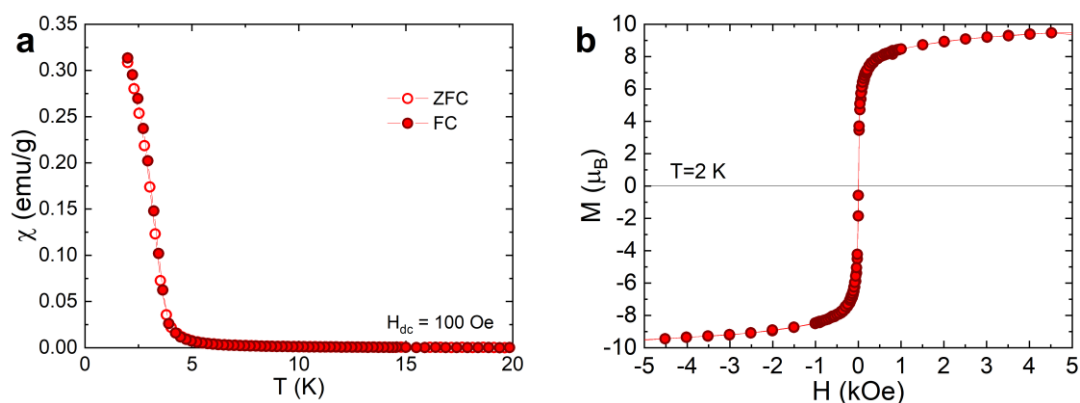
Procentowy udział poszczególnych metali oraz oszacowane procentowe wartości obu faz magnetycznych we wszystkich próbkach warstwowych zostały zebrane w tabeli 2. Warto zaznaczyć, że w obu przypadkach są to procenty molowe.

Tabela 2 Udział procentowy żelaza i chromu oraz poszczególnych faz magnetycznych dla próbek w postaci warstw, na podstawie pomiarów techniką EDS

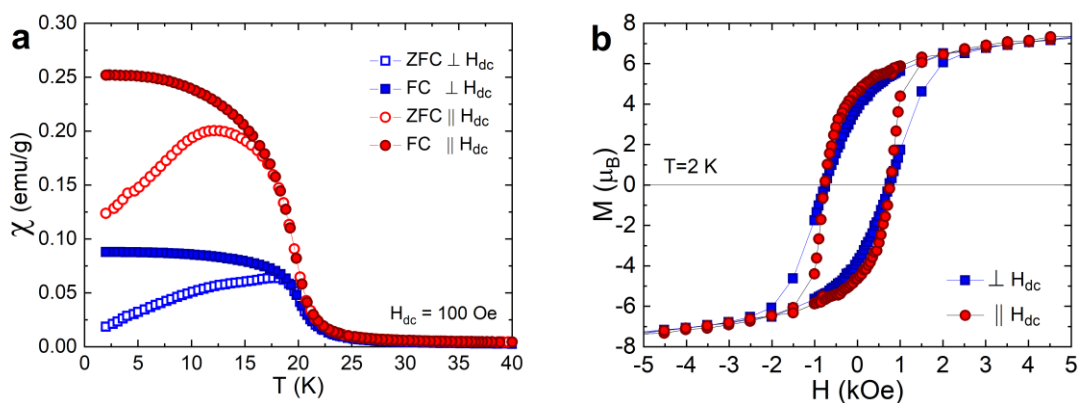
	%Fe	%Cr	%FeFe	%FeCr
FeFe	100%	–	100%	–
FeCr	59.9±2.2%	40.1±1.5%	–	100%
FeFe–FeCr	72.0±1.1%	27.96±0.42%	30.1±1.3%	69.9±1.1%
FeCr–FeFe	78.3±1.1%	21.75±0.53%	45.6±1.4%	54.4±1.3%

Na podstawie wyników z pomiarów EDS można stwierdzić, że w próbce FeFe–FeCr znajduje się procentowo więcej chromu, a co za tym idzie większy jest udział fazy FeCr niż w przypadku próbki FeCr–FeFe. Różnica jest dość znacząca, gdyż zawartość związku FeCr zmienia się od niemal 70% do nieco ponad 54%.

Badania własności magnetycznych otrzymanych materiałów obejmowały pomiary stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury w obecności pola magnetycznego o natężeniu $H_{dc}=100$ Oe w dwóch trybach, *Zero Field Cooling* (ZFC) i *Field Cooling* (FC) oraz namagnesowanie w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K. Pomiarów dokonywano dla dwóch różnych orientacji próbek względem linii zewnętrznego pola magnetycznego, prostopadłej i równoległej. Wyjątkiem jest związek FeFe, dla którego nie zaobserwowano widocznych różnic pomiędzy różnymi konfiguracjami. Na rys. 13 i 14 zostały przedstawione wymienione zależności dla pojedynczych warstw FeFe i FeCr.



Rysunek 13 Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury (a) oraz namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego (b) dla próbki FeFe w postaci warstwy

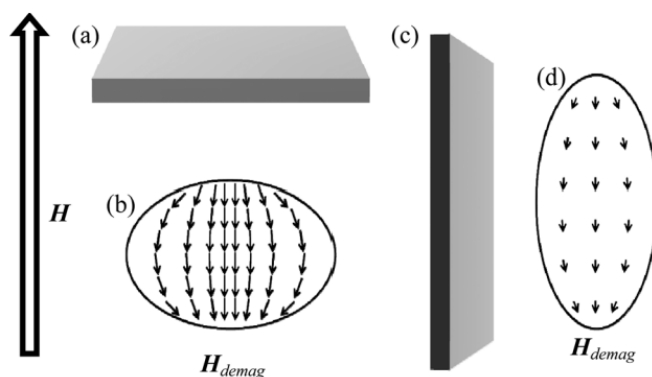


Rysunek 14 Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury (a) oraz namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego (b) dla próbki FeCr w postaci warstwy

Wyznaczenie masy próbek za pomocą wagi analitycznej było niemożliwe ponieważ wartości te są zazwyczaj mniejsze niż dokładność urządzenia. W celu oszacowania mas próbek w postaci warstw wykonano pomiary namagnesowania próbek proszkowych o znanej masie, wyznaczono wartości namagnesowania nasycenia i na tej podstawie obliczono masy próbek jednofazowych. Magnetyzacja osiąga wartość nasycenia ok. $M_{\text{sat}}=10 \mu_B$ dla próbki FeFe oraz $M_{\text{sat}} = 12.4 \mu_B$ dla FeCr. W tym drugim przypadku wartość jest zgodna z danymi literaturowymi[75]. Masy związków jednofazowych zostały estymowane na $4.67 \mu g$ dla FeFe oraz $430 \mu g$ dla FeCr.

Wartość temperatur krytycznych, wyznaczone na podstawie pochodnej podatności stałoprądowej po temperaturze, wynoszą odpowiednio $T_c=3.3 \text{ K}$ dla warstwy FeFe i $T_c=20 \text{ K}$ dla warstwy FeCr. W przypadku próbek proszkowych wartości T_c wynoszą kolejno 5.6 K [28] oraz 18.5 K [76]. Dostępne w literaturze wartości temperatury krytycznej obserwowane dla warstw FeCr uzyskiwanych z wykorzystaniem elektrochemicznej redukcji, mieszczą się w przedziale od 21 do 23 K [75], [77]. Dla warstwy błękitu pruskiego nie zaobserwowano różnicy pomiędzy krzywymi ZFC i FC. Przeciwnie jest w przypadku warstwy FeCr – krzywe ZFC i FC pokrywają się tylko powyżej temperatury przemiany fazowej, a rozbiegają się w obszarze fazy uporządkowanej magnetycznie, nieznacznie poniżej temperatury krytycznej. Takie zachowanie było już wcześniej obserwowane dla próbek analogów błękitu pruskiego i najczęściej jest tłumaczone występowaniem uporządkowania magnetycznego typu szkło spinowe[78], [79], [80]. Ponadto wartość nasycenia podatności jest większa gdy warstwa ustawiona jest równolegle względem linii pola magnetycznego niż dla prostopadłej konfiguracji próbki względem kierunku linii pola

magnetycznego. Jest to związane z występowaniem magnetycznej anizotropii kształtu. Wyjaśnienie tego zjawiska zostało opisane przez Pajerowskiego i współpracowników[81] przy pomocy prostego modelu pokazanego na rys. 15.



Rysunek 15 Prosty model anizotropii magnetostaticznej. (a) Warstwa zorientowana prostopadle do przyłożonego pola magnetycznego H . (b) Elipsoida zorientowana krótką osią wzdłuż przyłożonego pola, ze strzałkami oznaczającymi wewnętrzne demagnetyzujące pole magnetyczne. (c) Warstwa zorientowana równoległe do przyłożonego pola magnetycznego H . (d) Elipsoida zorientowana osią długą wzdłuż przyłożonego pola ze strzałkami oznaczającymi wewnętrzne demagnetyzujące pole magnetyczne[81]

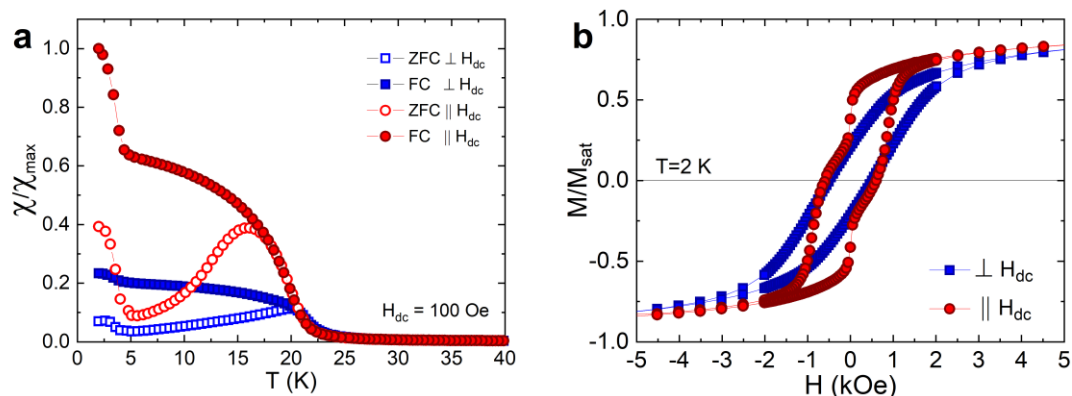
Dla małych pól magnetycznych zależność pomiędzy magnetyzacją M , a polem magnetycznym H przyjmuje liniową zależność $M = \chi H$, gdzie χ jest podatnością magnetyczną. W warunkach laboratoryjnych magnetyzację można zapisać jako:

$$M = \chi(H_{\text{lab}} - H_{\text{dem}}), \quad (4)$$

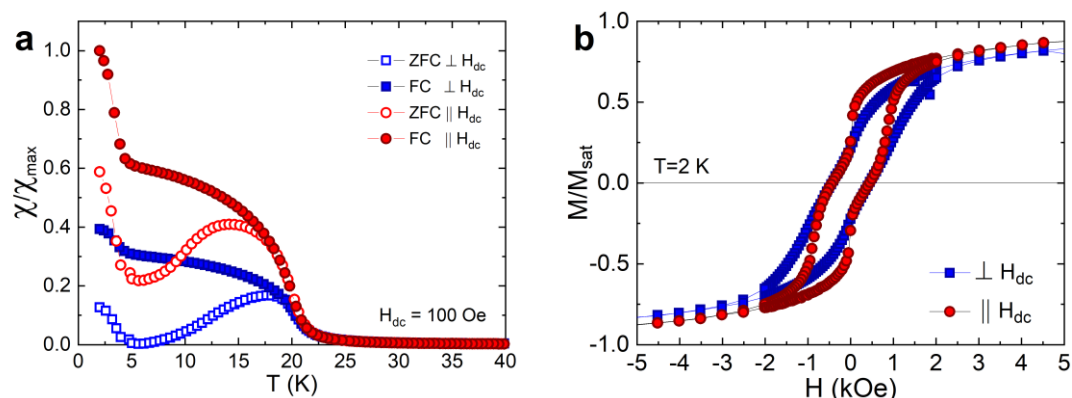
gdzie H_{lab} – pole magnetyczne wytwarzane w magnetometrze, H_{dem} – pole demagnetyzujące wytwarzane w próbce z powodu jej namagnesowania. Dla geometrii elipsoidalnej, pole demagnetyzacji jest proporcjonalne do namagnesowania $H_{\text{dem}} = NM$, gdzie N jest czynnikiem demagnetyzującym. Ponadto dla rozpatrywanej geometrii elipsoidalnej, składowe czynnika demagnetyzacji można zapisać jako: $N_x + N_y + N_z = 1$. Zakładając geometrię warstwy $N_x = N_y$, zatem $2N_{\parallel} + N_{\perp} = 1$.

Błękit pruski jest miękkim ferromagnetykiem. Pole koercji warstwy FeFe jest mniejsze niż 20 Oe, co jest wartością porównywalną do błędu pomiarowego magnetometru. Pole koercji warstwy FeCr wynosi 760 Oe i nie zmienia się dla różnych konfiguracji próbki. Różnica w nachyleniu zależności namagnesowania dla pól o wartościach poniżej 3 kOe jest potwierdzeniem występowania anizotropii magnetycznej w układzie, gdzie

płaszczyzna próbki jest łatwym kierunkiem magnetyzacji. Na rys. 16 i 17 zostały przedstawione analogiczne wyniki pomiarów właściwości magnetycznych dwuwarstw FeFe–FeCr oraz FeCr–FeFe.



Rysunek 16 Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury (a) oraz namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego (b) dla próbki mieszanej FeFe–FeCr w postaci warstwy



Rysunek 17 Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury (a) oraz namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego (b) dla próbki mieszanej FeCr–FeFe w postaci warstwy

Zgodnie z oczekiwaniami próbki uzyskane w postaci dwuwarstw charakteryzują się obecnością dwóch faz magnetycznych, odpowiadających związkom bazowym FeFe i FeCr. W przypadku próbki FeFe–FeCr widoczne są dwa przejścia fazowe. Pierwsze z nich związane z obecnością FeFe odpowiada temperaturze krytycznej równej 3.5 K, natomiast drugie związane z obecnością FeCr różni się nieznacznie dla prostopadłej i równoległej orientacji warstwy względem linii pola magnetycznego. Wyższa wartość temperatury

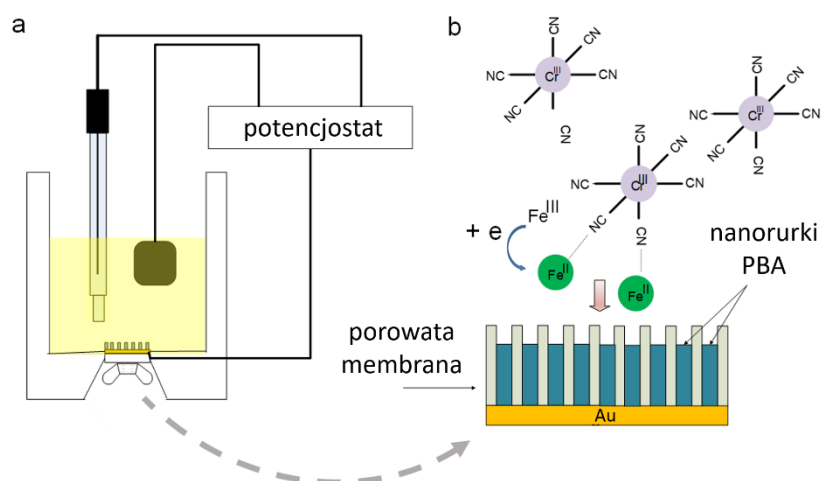
krytycznej (21.5 K) występuje dla prostopadłego, a niższa (20 K) dla równoległego ustawienia próbki względem linii pola magnetycznego. W przypadku dwuwarstwy FeCr–FeFe, dla której temperatury krytyczne wynoszą odpowiednio 3.5 i 20 K, nie zaobserwowano różnicy pomiędzy różnymi konfiguracjami próbki względem linii pola magnetycznego. Podobnie jak próbka bazowa FeCr, obie dwuwarstwy wykazują anizotropię magnetyczną, ponieważ podatność osiąga większe wartości dla równoległego ustawienia warstw względem zewnętrznego pola. Co ciekawe, anizotropia widoczna jest w obu fazach magnetycznych, również tej pochodzącej od błękitu pruskiego, czego nie zaobserwowano dla jednofazowej warstwy FeFe.

Na podstawie krzywych namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego również można stwierdzić obecność dwóch faz magnetycznych różniących się polem koercji. Nachylenie krzywych sugeruje, że równoległa konfiguracja jest łatwym kierunkiem magnetyzacji dla obu próbek FeFe–FeCr i FeCr–FeFe, w przeciwieństwie do kierunku prostopadłego względem powierzchni warstw. Bardziej szczegółowa analiza pętli histerezy próbek dwufazowych, z podziałem na poszczególne fazy magnetyczne, została opisana w rozdziale 3.4.

3.2 Próbki z serii FeFe i FeCr w postaci nanorurek

3.2.1 Synteza

Przebieg syntezy jest bardzo podobny do syntezy warstw. Również tym razem wykorzystano układ trójelektrodowy. Rolę elektrod roboczych pełniły porowate membrany poliwęglanowe o średnicach między 50 a 200 nm, pokryte jednostronnie warstwą złota o grubości ok. 100 nm. Przeciwelektroda, elektroda referencyjna, wykorzystane roztwory, a także zastosowane wartości potencjału redukcji były analogiczne jak dla próbek warstwowych ($V_{\text{red}} = -0.7 \text{ V}$ dla FeFe i $V_{\text{red}} = -0.5 \text{ V}$ dla FeCr). Czas syntezy wszystkich związków z serii FeFe wynosił 10 s, natomiast dla serii FeCr czas elektroredukcji ustalono na 60 s.

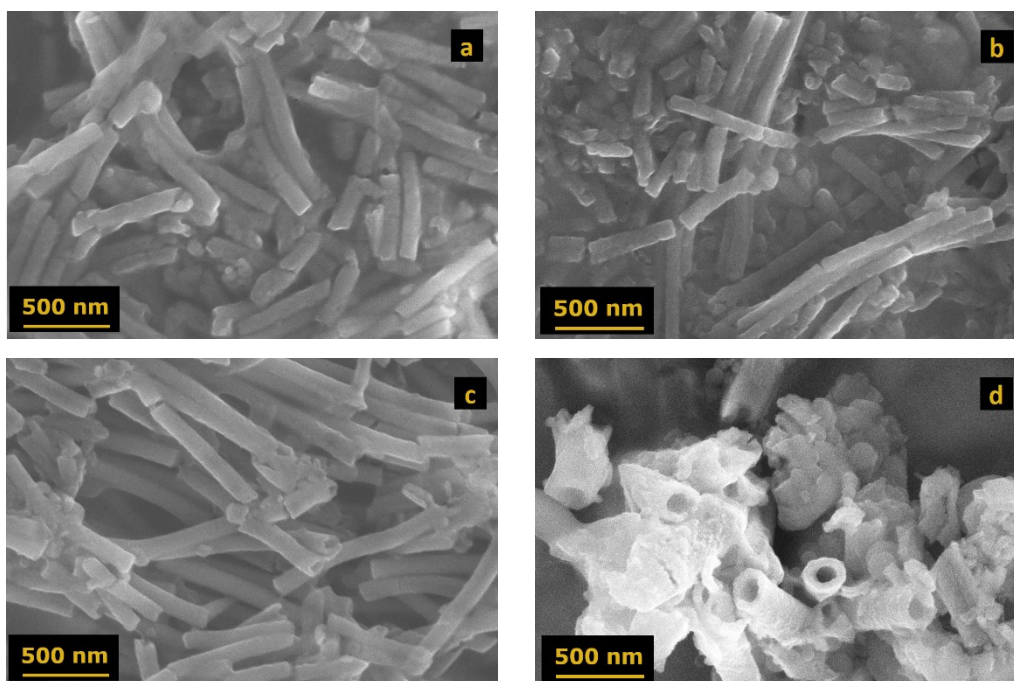


Rysunek 18 Schemat przedstawiający proces wzrostu analogów błękitu pruskiego wewnątrz porowatej matrycy metodą elektrochemicznej redukcji. a – Schemat naczynka użytego do syntezy, wykorzystującego układ trójelektrodowy, w którym elektrodą roboczą jest porowata matryca. b – Przebieg procesu elektroredukcji na przykładzie związku FeCr, gdzie jony Fe^{III} zostają zredukowane do Fe^{II} , reagują z kompleksami heksacyjanochromianowymi, a końcowy związek osadza się wewnątrz membrany

3.2.2 Morfologia i własności magnetyczne próbek z serii FeFe i FeCr w postaci nanorurek

W celu zbadania morfologii zsyntetyzowanych próbek wykonano fotografie z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego. O ile próbki w postaci warstw były gotowe do analizy bezpośrednio po syntezie i wysuszeniu, to w przypadku struktur uzyskanych wewnątrz matryc poliwęglanowych należało je dodatkowo przygotować. W pierwszej kolejności wytrawiono porowate membrany, tak aby widoczne były tylko uzyskane struktury. Matryce poliwęglanowe ulegają rozkładowi w kontakcie z wieloma rozpuszczalnikami organicznymi. W ramach tej pracy wykorzystywano dichlorometan oraz chloroform.

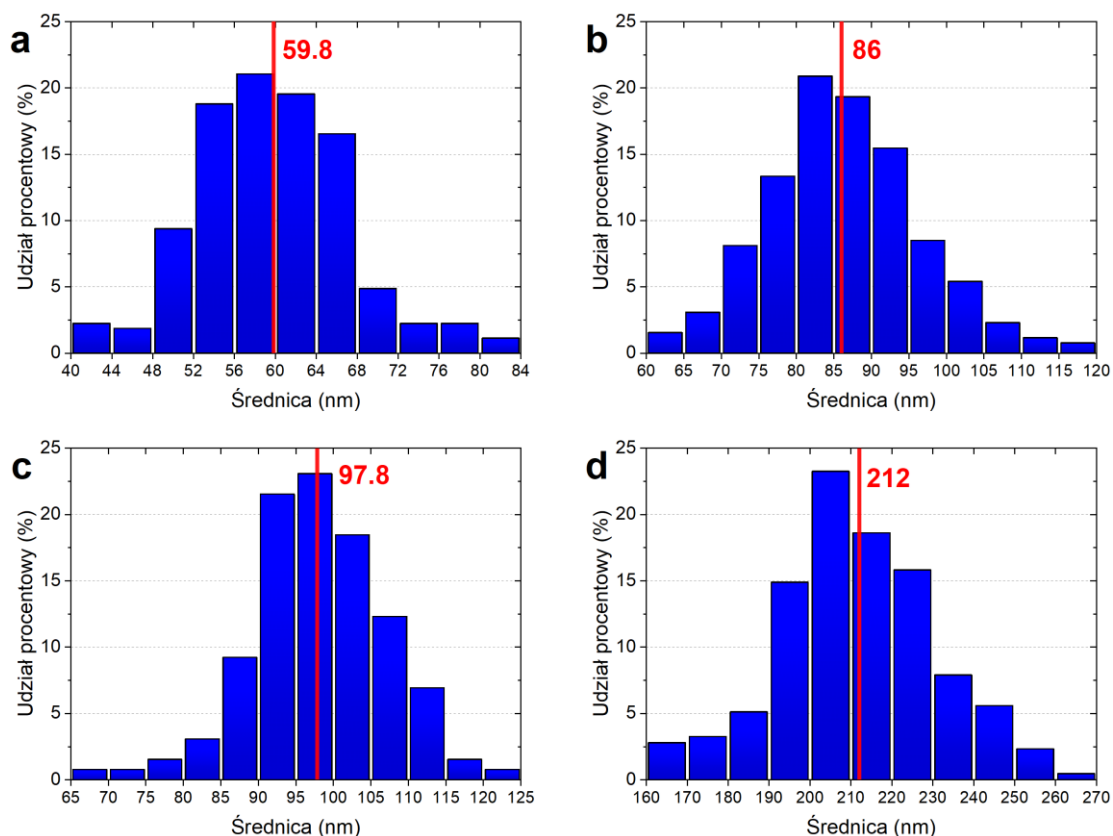
Mikrofotografie nanorurek FeFe otrzymanych w membranach o średnicach porów 50, 80, 100 i 200 nm zostały przedstawione na rys. 19. Czas syntezy w każdym przypadku wynosił 10 s przy stałym potencjale redukcji równym -0.7 V.



Rysunek 19 Morfologia próbek z serii FeFe uzyskanych w membranach o średnicach porów wynoszących odpowiednio: 50 (a), 80 (b), 100 (c) i 200 nm (d)

Na podstawie uzyskanych zdjęć można stwierdzić, że w każdym przypadku uzyskano struktury w postaci nanorurek. Warto odnotować, że nawet dla dłuższej syntezy grubość

rurek nie ulega zauważalnym zmianom, natomiast związek końcowy może zacząć osadzać się na powierzchni matrycy po wypełnieniu porów, co jest zjawiskiem niepożądanym. Na rys. 20 zostały przedstawione rozkłady rozmiarów poszczególnych próbek, gdzie porównane zostały średnice zewnętrzne nanostruktur. Niestety, pozostałe wymiary są trudne lub wręcz niemożliwe do oszacowania. Rurki znajdują się zazwyczaj w skupiskach i nakładają się na siebie. Ponadto w wyniku wytrawiania membran próbki ulegają podziałom na krótsze fragmenty, przez co długości pojedynczych nanorurek nie są miarodajne. Dodatkowo próbki zazwyczaj nie są ustawione prostopadle do płaszczyzny wykonanego zdjęcia, co również może fałszować pomiar grubości ścianek.

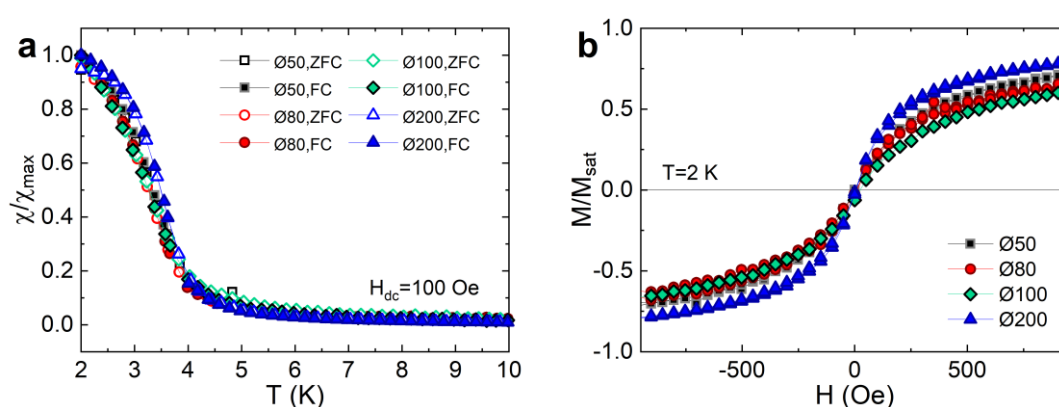


Rysunek 20 Rozkład średnic próbek z serii FeFe uzyskanych w membranach o średnicach porów równych odpowiednio: 50 (a), 80 (b), 100 (c) i 200 nm (d) wraz z zaznaczoną wartością średnią

Średnie rozmiary zewnętrznych średnic dla nanorurek z serii FeFe wynoszą odpowiednio 59.8 ± 7.4 , 86 ± 10 , 97.8 ± 8.8 i 212 ± 19 nm. Są one porównywalne z rozmiarami porów wewnątrz matryc poliwęglanowych, zazwyczaj z niewielkim dodatnim odchyleniem. Większe średnice nanostruktur w stosunku do rozmiarów porów można wytłumaczyć

tym, że w trakcie procesu wytrawiania nie udało się usunąć membran w całości i resztki osadziły się na próbkach. Spory rozrzut poszczególnych wartości może być spowodowany tym, że rurki ulegają deformacji i przekrój poprzeczny nie jest okręgiem.

Dla wszystkich próbek z serii FeFe przeprowadzono pomiary stałoprądowej podatności magnetycznej w polu $H_{dc}=100$ Oe w dwóch trybach: ZFC oraz FC. Ponadto zmierzono zależność namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K. Wykresy zostały przedstawione na rys. 21. W celu porównania pomiarów dla poszczególnych próbek wykresy zostały znormalizowane.

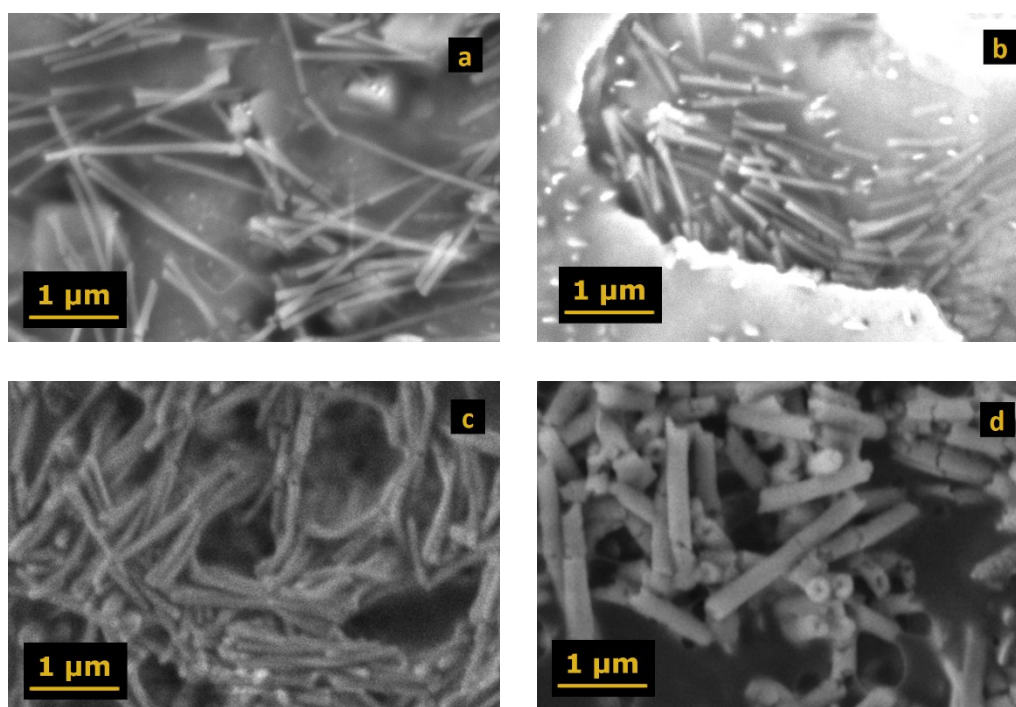


Rysunek 21 Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury (a) oraz namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego (b) dla próbek z serii FeFe

Krzywe podatności magnetycznej wskazują na przejście fazowe z wysokotemperaturowej fazy paramagnetycznej do niskotemperaturowej fazy uporządkowanej ferromagnetycznie. Krzywe ZFC i FC pokrywają się w całym zakresie temperatur. Wartość temperatury krytycznej jest porównywalna w granicy błędów pomiarowych dla wszystkich próbek z serii i mieści się w przedziale od 3.3 do 3.5 K. Są to wartości mniejsze niż w przypadku próbek proszkowych, gdzie $T_c=5.6$ K [28], ale porównywalne z wartością uzyskaną dla warstwy, opisaną w poprzednim rozdziale. Podobny efekt zaobserwowano dla nanodrutów uzyskanych w matrycach aluminiowych (AAO) [82][83], jednak wówczas wartość temperatury krytycznej rosła dla większych średnic drutów od 3.9 do 4.5 K odpowiednio dla nanostruktur o średnicy 50 i 200 nm. Różnica może być spowodowana tym, że związki uzyskane w ramach niniejszej pracy są puste w środku, ale posiadają podobną grubość ścianek niezależnie od zewnętrznej średnicy. Oznacza to, że czynnikiem mającym większy

wpływ na wartość temperatury przemiany fazowej może być grubość ścianek a nie średnica zewnętrzna. Z krzywych namagnesowania można wywnioskować, że próbki z serii FeFe są miękkimi magnetykami, ponieważ pole koercji nie przekracza 20 Oe, co mieści się w granicy błędu samego pomiaru. Różnice w nachyleniu poszczególnych zależności dla małych wartości pola magnetycznego mogą być spowodowane przez przyczynę paramagnetyczny pochodzący od podłoża, różniący się nieznacznie pomiędzy próbkami.

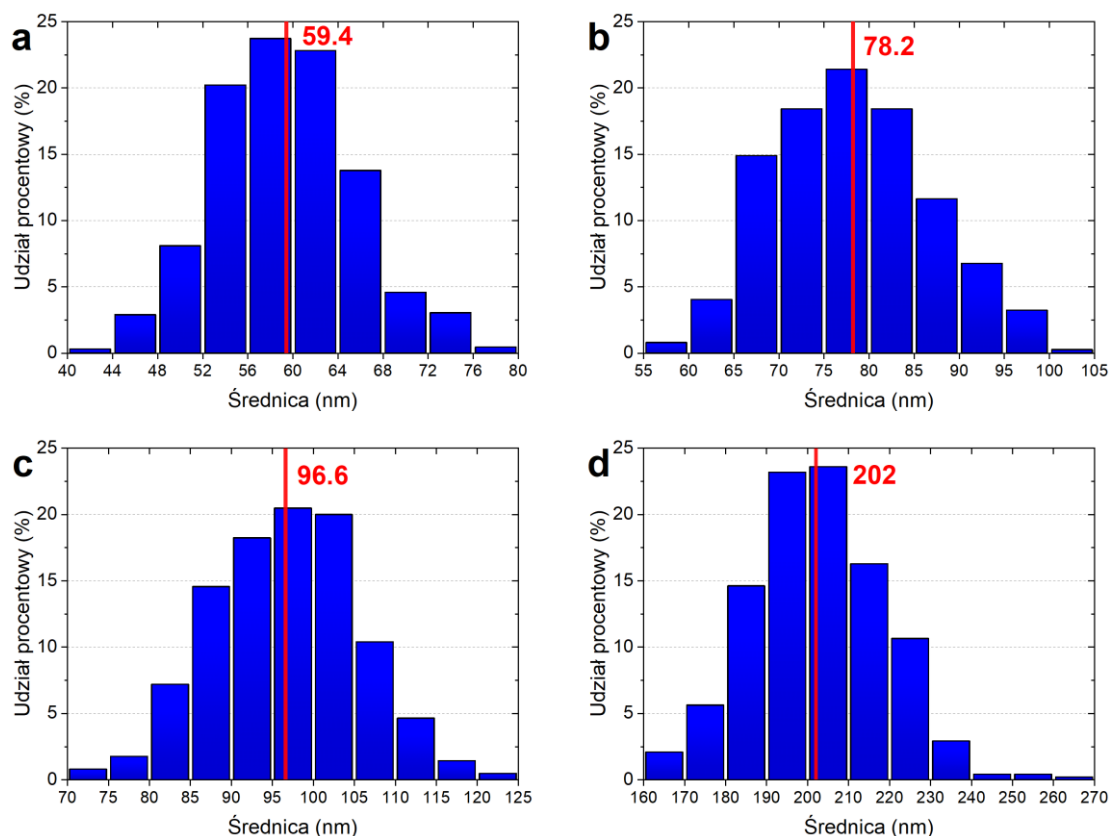
W celu zbadania morfologii próbek z serii FeCr również wykonano zdjęcia z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego. Analogicznie jak dla próbek z serii FeFe, do syntezy zastosowano membrany poliwęglanowe o średnicach porów wynoszących 50, 80, 100 i 200 nm, które następnie wytrawiono. Mikrofotografie uzyskanych związków zostały przedstawione na rys. 22.



Rysunek 22 Morfologia próbek z serii FeCr uzyskanych w membranach o średnicach porów wynoszących odpowiednio: 50 (a), 80 (b), 100 (c) i 200 nm (d)

Podobnie jak w przypadku próbek z serii FeFe uzyskano struktury o wydłużonych rozmiarach, jednak tylko w przypadku próbki o największej średnicy można stwierdzić, że są to nanorurki. W pozostałych przypadkach zarówno rozdzielczość wykonanych zdjęć jak i orientacja nanostruktur nie pozwala rozstrzygnąć czy związki wytworzyły się

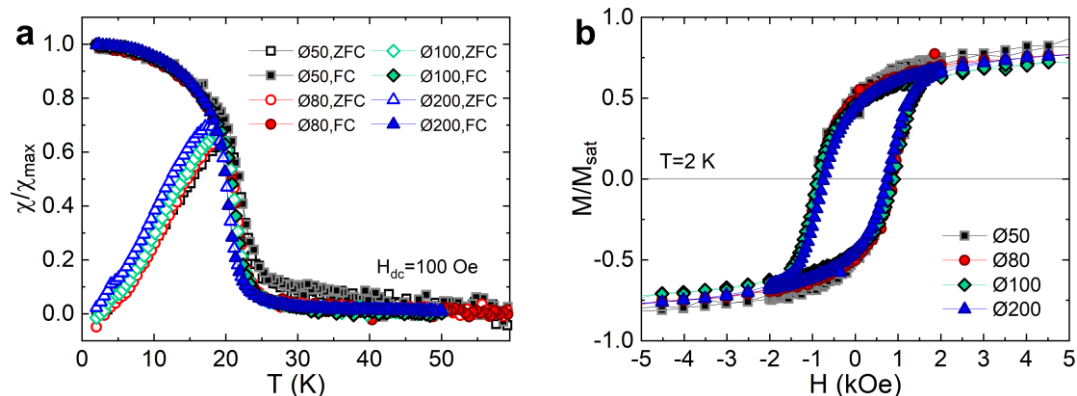
w formie pustych w środku rurek czy wypełnionych drutów. Na rys. 23 zostały przedstawione rozkłady rozmiarów poszczególnych próbek z serii FeCr wraz z zaznaczonymi wartościami średnimi. Analogicznie jak dla związków z serii FeFe skupiono się wyłącznie na zewnętrznej średnicy nanostruktur, ponieważ próbki znajdując się w skupiskach nakładają się na siebie oraz często są podzielone na krótsze fragmenty.



Rysunek 23 Rozkład średnic próbek z serii FeCr uzyskanych w membranach o średnicach porów równych odpowiednio: 50 (a), 80 (b), 100 (c) i 200 nm (d) wraz z zaznaczoną wartością średnią

Wartości średnie rozmiarów poprzecznych uzyskanych związków z serii FeCr wynoszą kolejno: 59.4 ± 6.2 , 78.2 ± 8.7 , 96.6 ± 8.9 i 202 ± 16 nm. Za wyjątkiem próbek o najmniejszych wymiarach, wartości średnie pokrywają się z rozmiarami porów w membranach. Powyższą rozbieżność można ponownie wytłumaczyć niecałkowitym usunięciem membrany z próbki. Spory rozrzut uzyskanych rozmiarów wynika prawdopodobnie z deformacji i losowego ułożenia nanostruktur względem płaszczyzny wykonywanych zdjęć.

Dla próbek z serii FeCr znajdujących się w matrycach poliwęglanowych przeprowadzono pomiary stałoprądowej podatności magnetycznej w zewnętrznym polu o wartości $H_{dc}=100$ Oe w trybach ZFC i FC, a także wyznaczono zależności namagnesowania względem pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K, co zostało przedstawione na rys. 24.



Rysunek 24 Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury (a) oraz namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego (b) dla próbek z serii FeCr

Z krzywych podatności magnetycznej można zauważyć wyraźne przejście fazowe z fazy paramagnetycznej do fazy uporządkowanej magnetycznie poniżej temperatury krytycznej, która zmienia się w przedziale od 20.5 K dla nanorurek o największej średnicy do 22 K dla najmniejszych struktur. Jest to wynik porównywalny z wartością temperatury Curie dla nanodrutów o średnicy 50 nm uzyskanych w matrycach AAO, która wynosi 21 K[84]. Podobne wyniki uzyskano dla warstw opisanych w rozdziale 3.1.2, natomiast dla próbek proszkowych temperatura przemiany fazowej wynosi 18.5 K[76]. W przeciwieństwie do nanorurek z serii FeFe w omawianych związkach można zauważyć wyraźną różnicę między krzywymi ZFC i FC w zakresie fazy uporządkowanej magnetycznie. Jest to zachowanie typowe dla tej grupy związków w formie nanostruktur i wynika prawdopodobnie z nieuporządkowania spinów na powierzchni nanostruktur[85].

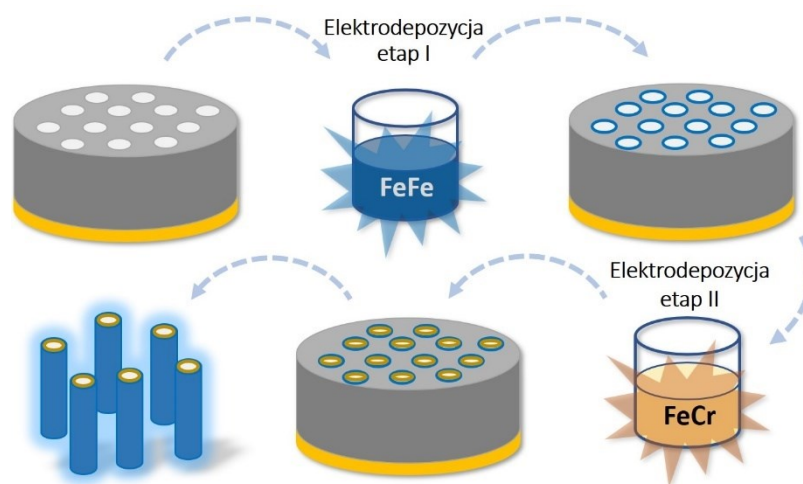
Pole koercji jest porównywalne w granicy błędów pomiarowych dla próbek uzyskanych w porach o średnicach od 50 do 100 nm i mieści się w przedziale od 850 do 870 Oe, natomiast nieznacznie spada dla największych struktur do wartości 740 Oe. Literaturowa wartość pola koercji w temperaturze 2 K dla nanodrutów uzyskiwanych w membranach aluminiowych wynosi 340 Oe[84], a dla próbki proszkowej 530 Oe[76]. W przypadku

warstw opisanych w rozdziale 3.2.1 pole koercji jest równe 760 Oe, natomiast w literaturze można znaleźć wartość 670 Oe[75]. W związku z tym wartości uzyskane dla nanostruktur omawianych w tej pracy najbardziej odpowiadają warstwom wytworzonym analogiczną metodą elektrochemicznej redukcji.

3.3 Próbki dwuskładnikowe $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 - \text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ w postaci nanorurek

3.3.1 Synteza

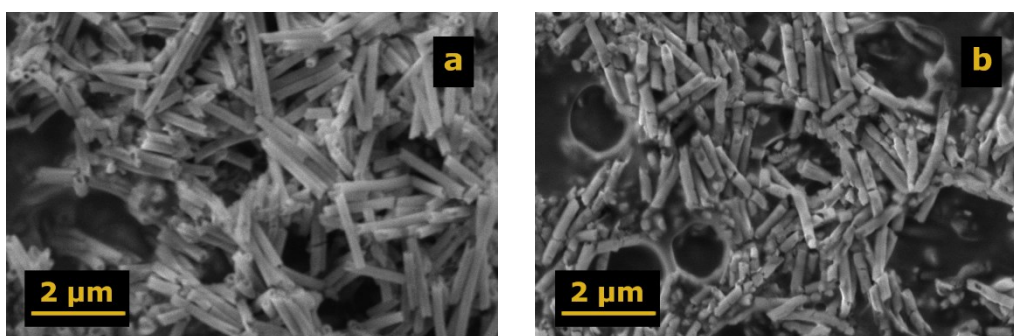
W kolejnym etapie podjęto próbę wytworzenia związków dwuskładnikowych, gdzie poszczególne fazy są opisanymi wcześniej próbkami FeFe i FeCr. Synteza przebiegała analogicznie jak w przypadku jednoskładnikowych związków z uwzględnieniem dodatkowych kroków. Na przykładzie próbki FeFe–FeCr: Najpierw uzyskano nanostruktury FeFe wewnątrz membran PCTE, gdzie czas elektrochemicznej redukcji wynosił 10 s. Następnie matrycę wypełnioną wytworzonym związkiem zanurzono w drugim roztworze i przeprowadzono syntezę próbki FeCr, której czas syntezy wynosił 60 s, co schematycznie zostało przedstawione na rys. 25. W przypadku próbki FeCr–FeFe poszczególne etapy syntezy zostały zamienione miejscami. Potencjały redukcji były w każdym przypadku identyczne jak dla związków jednoskładnikowych (–0.7 V dla FeFe i –0.5 V dla FeCr względem elektrody referencyjnej Ag/AgCl).



Rysunek 25 Schemat dwuetapowej syntezy związku dwuskładnikowego FeFe–FeCr. Dla próbki FeCr–FeFe kolejność etapów elektrodepozycji jest odwrócona

3.3.2 Morfologia i właściwości magnetyczne układów dwuskładnikowych FeFe–FeCr

W przypadku próbek dwuskładnikowych zdecydowano się na zastosowanie membran o największej średnicy porów, czyli 200 nm. Po zakończonej syntezie wytrawiono membrany poliwęglanowe w celu zbadania morfologii uzyskanych struktur przy pomocy mikroskopu elektronowego. Z kolei do badań własności magnetycznych związki pozostawały wewnątrz matryc. Na rys. 26 przedstawiono zdjęcia obu wariantów dwuściennych nanorurek.

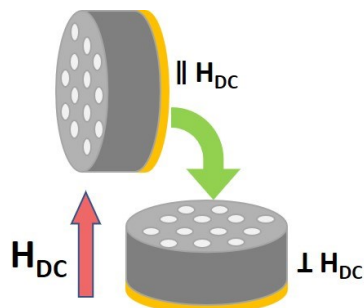


Rysunek 26 Morfologia próbek swuskładnikowych uzyskanych w membranach o średnicy porów 200 nm: FeFe–FeCr (a) i FeCr–FeFe (b)

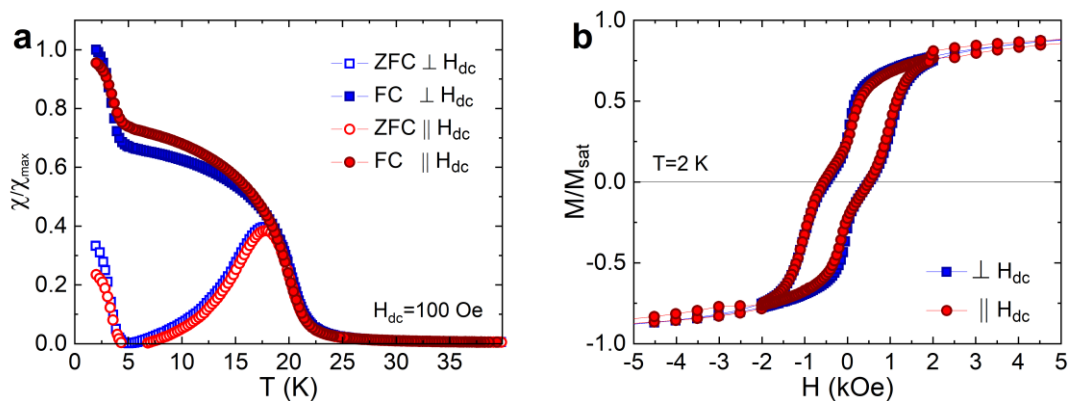
Pomimo że synteza składa się z dwóch etapów, to uzyskane struktury rosną w postaci pustych w środku rurek, podobnie jak ma to miejsce dla związków jednoskładnikowych. Po usunięciu membrany próbki ponownie są chaotycznie rozmieszczone i nakładają się na siebie, a niektóre z nich są także zdeformowane i rozdzielone na krótsze fragmenty.

Następnie wykonano pomiary stałoprądowej podatności magnetycznej i namagnesowania względem zewnętrznego pola w takich samych warunkach jak dla próbek jednoskładnikowych, co zostało przedstawione na rys. 28 dla związku FeFe–FeCr oraz na rys. 29 dla FeCr–FeFe. Pomiary wykonano dla dwóch różnych orientacji próbek względem linii zewnętrznego pola magnetycznego: prostopadle i równoległe. Przyjęto następującą konwencję w nazewnictwie – opisane konfiguracje odnoszą się do płaszczyzny membrany, co zostało schematycznie przedstawione na rys. 27. Naturalnie równoległe ustawienie

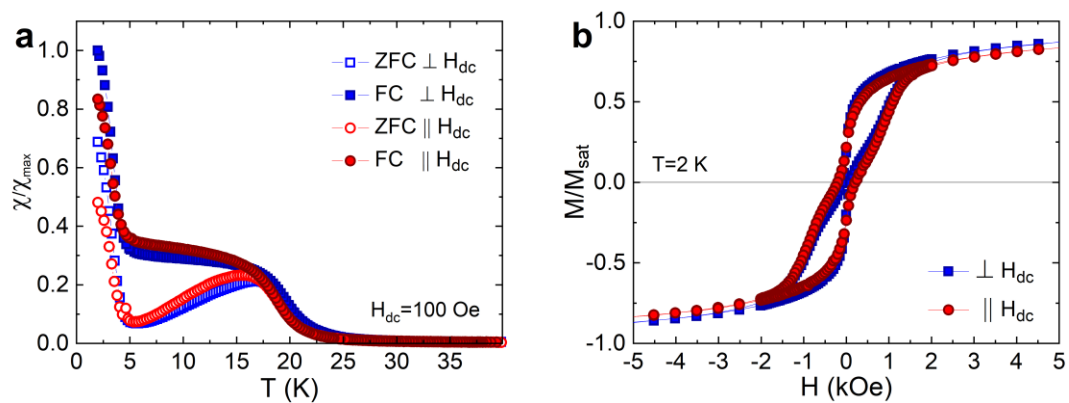
membrany względem linii pola oznacza prostopadłe położenie nanostruktur i analogicznie – równoległe ustawienie próbek w drugim przypadku.



Rysunek 27 Schematyczne przedstawienie orientacji porowatych matryc względem zewnętrznego pola magnetycznego



Rysunek 28 Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury (a) oraz namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego (b) dla próbki dwuskładnikowej FeFe-FeCr



Rysunek 29 Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury (a) oraz namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego (b) dla próbki dwuskładnikowej FeCr-FeFe

Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej dla obu próbek dwuskładnikowych wskazują wyraźnie na obecność dwóch przejść fazowych, co oznacza, że oba uzyskane związki są dwufazowe. W przypadku nanorurek FeFe–FeCr temperatury krytyczne wynoszą odpowiednio 3.3 i 20.4 K dla prostopadłej oraz 3.4 i 19.9 K dla równoległej konfiguracji. Dla próbki FeCr–FeFe temperatury krytyczne zostały oszacowane jako 3.3 i 19.7 K dla prostopadłej oraz 3.2 i 18.7 K dla równoległego ustawienia. Temperatury te niemal pokrywają się z wartościami uzyskanymi dla związków jednoskładnikowych. Krzywe ZFC i FC nie pokrywają się poniżej temperatury przejścia fazowego związanego ze składnikiem FeCr. Takie zachowanie ma najprawdopodobniej taką samą naturę jak dla próbki FeCr i może być związane z nieuporządkowaniem spinów na powierzchni nanorurek. Ponadto w przeciwieństwie do próbek mieszanych w postaci warstw, nie zaobserwowano znaczących różnic dla obu konfiguracji jak i między oboma próbkami. Również kształt uzyskanych pętli histerezy sugeruje obecność dwóch faz magnetycznych w temperaturze 2 K. Anizotropia magnetyczna jest znacznie mniej wyraźna niż dla dwuwarstw. Wnioskiem jakościowym, który można wyciągnąć na podstawie powyższych wykresów jest różny udział procentowy poszczególnych faz pomiędzy dwoma omawianymi związkami. Natomiast wszystkie powyższe obserwacje sugerują, że wewnątrz uzyskanych nanorurek nie dochodzi do mieszania się faz. Bardziej szczegółowa analiza pętli histerezy została opisana w kolejnym rozdziale.

3.4 Szacowanie udziału poszczególnych faz magnetycznych w próbkach dwuskładnikowych z wykorzystaniem modelu teoretycznego

Ten rozdział pracy jest poświęcony obliczeniom związanym z próbą oszacowania stosunku poszczególnych faz magnetycznych wchodzących w skład próbek mieszanych FeFe–FeCr i FeCr–FeFe na podstawie pomiarów własności magnetycznych. Wzięto pod uwagę zarówno próbki dwuwarstwowe jak i te uzyskane wewnątrz membran PCTE. Uzasadnieniem takiego podejścia jest fakt, że w przypadku próbek uzyskiwanych w matrycach poliwęglanowych wyznaczenie wartości magnetyzacji nasycenia jest bardzo trudne ze względu na znikomą masę całej próbki, najczęściej mniejszej niż dokładność wagi laboratoryjnej. Również zbadanie procentowego udziału metali magnetycznych przy użyciu techniki EDS obarczone jest zbyt dużym błędem, żeby wyniki można było uznać za wiarygodne.

Model teoretyczny bazuje na pracy Takács'a[86] oraz rozwinięciu zaproponowanym przez Włodarskiego i współpracowników[87]. Głównym założeniem takiego podejścia jest przypisanie krzywej namagnesowania materiału uporządkowanego magnetycznie dwóch przyczynków magnetycznych – odwracalnego i nieodwracalnego (zależnego od koercji magnetycznej).

W przypadku próbek dwuskładnikowych, końcowa pętla histerezy jest sumą dwóch przyczynków pochodzących od poszczególnych faz:

$$M = M_1 + M_2. \quad (5)$$

Dla ustalenia konwencji wielkości z indeksem 1 odnoszą się do fazy FeFe, natomiast te z indeksem 2 odpowiadają fazie FeCr. Kompletny zestaw wzorów opisujących obie gałęzie dwufazowej pętli histerezy w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego H przedstawiają się następująco:

$$M_1(H) = \frac{2}{\pi} \alpha_1 \operatorname{arctg} \left(\frac{H \pm H'_{C1}}{a_1} \right) + \beta_1 \left(\operatorname{ctgh} \left(\frac{H}{b_1} \right) - \frac{b_1}{H} \right) \pm c_1, \quad (6)$$

$$c_1 = \frac{\alpha_1}{\pi} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{H_{m1} - H'_{C1}}{a_1} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{H_{m1} + H'_{C1}}{a_1} \right) \right], \quad (7)$$

$$M_2(H) = \frac{2}{\pi} \alpha_2 \operatorname{arctg} \left(\frac{H \pm H'_{C2}}{a_2} \right) + \beta_2 \left(\operatorname{ctgh} \left(\frac{H}{b_2} \right) - \frac{b_2}{H} \right) \pm c_2, \quad (8)$$

$$c_2 = \frac{\alpha_2}{\pi} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{H_{m2} - H'_{C2}}{a_2} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{H_{m2} + H'_{C2}}{a_2} \right) \right]. \quad (9)$$

Zgodnie z powyższymi oznaczeniami współczynniki α odnoszą się do części nieodwracalnej, natomiast współczynniki β dotyczą części odwracalnych względem zmiany znaku pola magnetycznego. Górne znaki w równaniach (6) i (8) odnoszą się górnej gałęzi pętli histerezy uzyskiwanej przy zmniejszaniu pola magnetycznego, natomiast dolne znaki dotyczą dolnej gałęzi uzyskanej dla rosnącego pola magnetycznego. H'_C oznacza pole koercji stowarzyszone z częścią nieodwracalną magnetycznie. H_m jest to wartość zewnętrznego pola, dla którego dolna i góra gałąź łączą się. Warto dodać, że powyżej wartości bezwzględnej pola H_m wynikowa zależność dla danej fazy jest średnią arytmetyczną zależności dla górnej i dolnej gałęzi, co w praktyce oznacza zerowanie się parametru c :

$$M_1(H) = \frac{\alpha_1}{\pi} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{H + H'_{C1}}{a_1} \right) + \operatorname{arctg} \left(\frac{H - H'_{C1}}{a_1} \right) \right] + \beta_1 \left(\operatorname{ctgh} \left(\frac{H}{b_1} \right) - \frac{b_1}{H} \right), \quad (10)$$

$$M_2(H) = \frac{\alpha_2}{\pi} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{H + H'_{C2}}{a_2} \right) + \operatorname{arctg} \left(\frac{H - H'_{C2}}{a_2} \right) \right] + \beta_2 \left(\operatorname{ctgh} \left(\frac{H}{b_2} \right) - \frac{b_2}{H} \right). \quad (11)$$

Parametry a i b nie są związane bezpośrednio z żadnymi wielkościami fizycznymi, natomiast mają wpływ na nachylenie krzywych magnetyzacji.

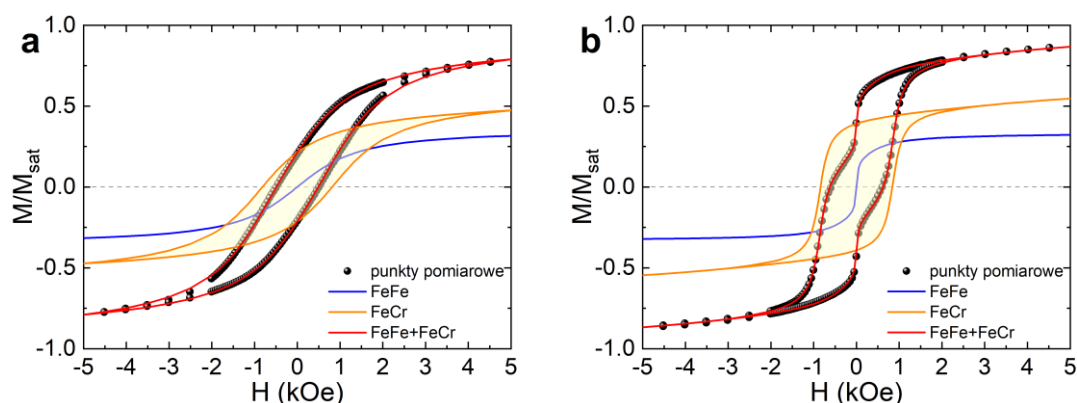
Zastosowane funkcje cyklometryczne i hiperboliczne pozwalają na wyznaczenie namagnesowania nasycenia poszczególnych faz jako suma odpowiadających im parametrów α i β :

$$M_{\text{sat1}} = \alpha_1 + \beta_1, \quad M_{\text{sat2}} = \alpha_2 + \beta_2. \quad (12)$$

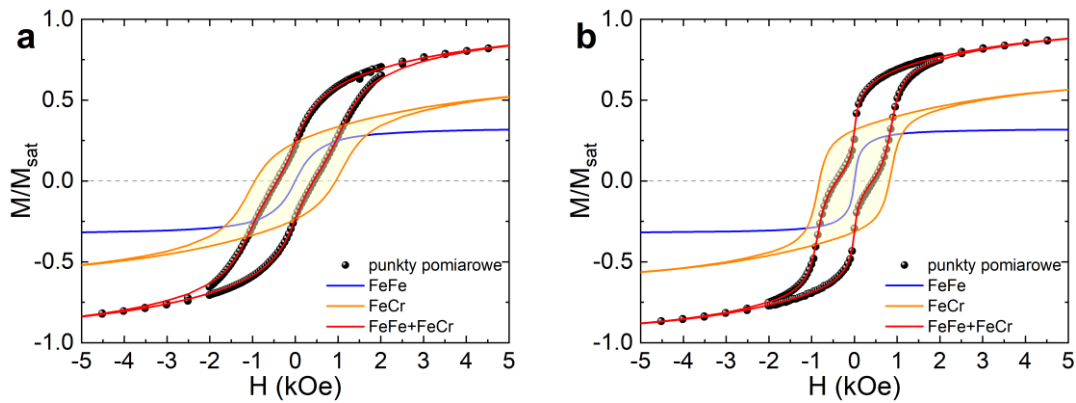
Ze względu na dużą liczbę parametrów dopasowania w pierwszej kolejności przetestowano model na krzywych magnetyzacji uzyskanych dla próbek jednofazowych i dopiero na tej podstawie ustalano wartości początkowe przy dopasowaniu parametrów dla próbek dwuskładnikowych. Zgodnie z oczekiwaniami pole koercji próbek błękitu pruskiego wynosi zero w granicy niepewności. Dzięki temu można uprościć wzór (6) do postaci:

$$M_1(H) = \frac{2}{\pi} \alpha_1 \arctg\left(\frac{H}{a_1}\right) + \beta_1 \left(\operatorname{ctgh}\left(\frac{H}{b_1}\right) - \frac{b_1}{H} \right). \quad (13)$$

W pierwszej kolejności przeprowadzono dopasowanie modelu dla krzywych magnetyzacji przedstawionych wcześniej na rys. 16b i 17b. Dopasowane krzywe z podziałem na przyczynki pochodzące od poszczególnych faz (dla obu badanych konfiguracji) znajdują się na rys. 30 dla próbki FeFe–FeCr oraz rys. 31 dla próbki FeCr–FeFe.



Rysunek 30 Krzywe namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K dla próbki FeFe–FeCr w postaci dwuwarstwy wraz z rozłożeniem zależności na poszczególne fazy. Krzywa (a) została uzyskana dla warstwy ustawionej prostopadle, a krzywa (b) równolegle względem linii pola magnetycznego



Rysunek 31 Krzywe namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K dla próbki FeCr–FeFe w postaci dwuwarstwy wraz z rozłożeniem zależności na poszczególne fazy. Krzywa (a) została uzyskana dla warstwy ustawionej prostopadle, a krzywa (b) równoległe względem linii pola magnetycznego

Wartości najważniejszych uzyskanych parametrów dopasowania zostały zebrane w tabeli 3. Wartości magnetyzacji poszczególnych faz zostały znormalizowane, tak aby możliwe było porównanie wyników pomiędzy próbkami. Pole koercji fazy FeCr (H_{c2}) wyznaczono na podstawie przecięcia wykresu z linią $M=0$.

Tabela 3 Znormalizowane wartości uzyskanych parametrów dopasowania krzywych magnetyzacji oraz wartości pola koercji fazy FeCr dla próbek dwufazowych FeFe–FeCr i FeCr–FeFe w postaci warstw

	α_1	β_1	α_2	β_2	M_{sat1}	M_{sat2}	H_{c2} (Oe)
FeFe–FeCr, \perp	0.13	0.23	0.52	0.12	0.36	0.64	816
FeFe–FeCr, \parallel	0.18	0.15	0.45	0.21	0.33	0.67	840
FeCr–FeFe, \perp	0.17	0.17	0.33	0.34	0.34	0.66	945
FeCr–FeFe, \parallel	0.16	0.17	0.36	0.31	0.32	0.68	820

Udziały poszczególnych faz (M_{sat1} i M_{sat2}), są porównywalne dla różnych orientacji próbek względem linii pola magnetycznego w granicy błędu dopasowania. Średnie arytmetyczne magnetyzacji nasycenia wynoszą odpowiednio 0.345 dla fazy FeFe i 0.655 dla fazy FeCr w próbce FeFe–FeCr oraz 0.33 dla fazy FeFe i 0.67 dla fazy FeCr w próbce FeCr–FeFe. Wartości te można przeliczyć na procent molowy poszczególnych składników

przyjmując wyznaczone w rozdziale 3.1.2 wartości: $M_{\text{sat}} = 10 \mu_B$ dla próbki FeFe oraz $M_{\text{sat}} = 12.4 \mu_B$ dla FeCr, zgodnie z wzorami:

$$\% \text{FeFe} = \frac{12.4 \cdot M_{S1}}{12.4 \cdot M_{S1} + 10 \cdot M_{S2}}, \quad \% \text{FeCr} = \frac{10 \cdot M_{S2}}{12.4 \cdot M_{S1} + 10 \cdot M_{S2}}. \quad (14)$$

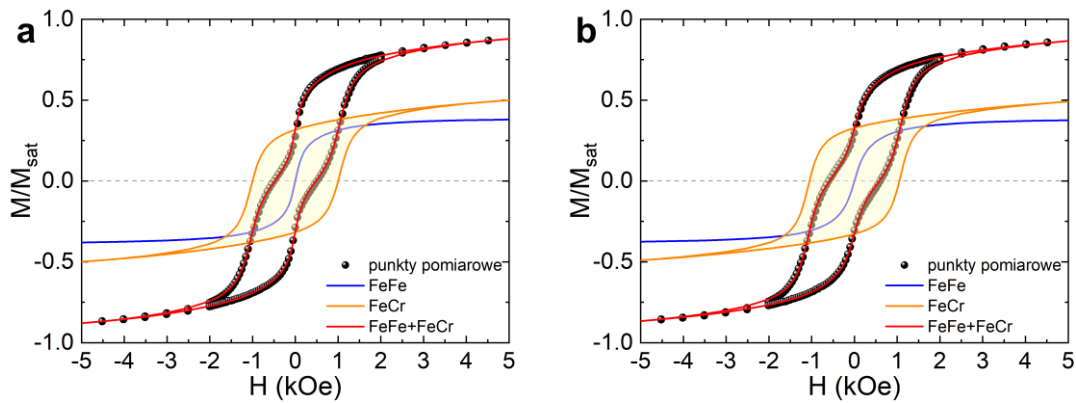
Oszacowane w ten sposób procenty molowe poszczególnych faz zostały zebrane w tabeli 4.

Tabela 4 Udział procentowy poszczególnych faz magnetycznych dla próbek w postaci warstw, na podstawie dopasowania krzywych namagnesowania do modelu teoretycznego

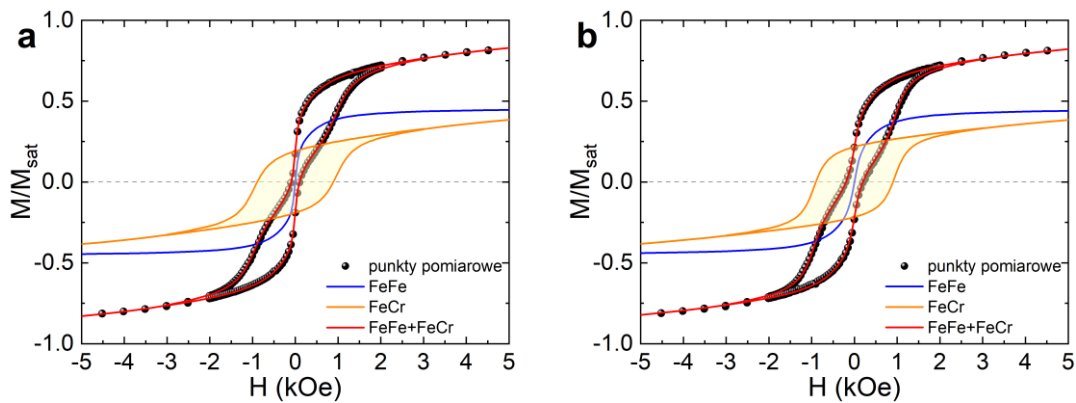
	%FeFe	%FeCr
FeFe–FeCr	40%	60%
FeCr–FeFe	38%	62%

Wartości te różnią się od procentów molowych wyznaczonych na podstawie pomiarów EDS. Wyniki oszacowane na podstawie dopasowania krzywych magnetyzacji do modelu teoretycznego są bardzo zbliżone między próbkami, podczas gdy te z pomiarów EDS wykazują wyraźnie większy udział fazy FeFe w próbce FeCr–FeFe w stosunku do dwuwarstwy FeFe–FeCr. Niemniej jednak można dostrzec też pewne podobieństwa – na podstawie obu metod udział związku FeCr jest w każdym przypadku większy niż FeFe i znajduje się w przedziale od 54 do 70% niezależnie od przyjętej metody czy kolejności syntezy warstw. Warto też zauważyć, że wyznaczone pole koercji fazy FeCr nie zmienia się znacząco w próbce FeFe–FeCr dla różnych ustawień próbki względem pola magnetycznego, w przeciwieństwie do dwuwarstwy FeCr–FeFe, gdzie różnica jest wyraźniejsza: 945 Oe dla prostopadłej, a 820 Oe dla równoległej orientacji próbki.

Analogiczne postępowanie przeprowadzono dla dwuskładnikowych związków w postaci nanorurek. Na rys. 32 i 33 zostały przedstawione krzywe namagnesowania dopasowane na podstawie modelu teoretycznego odpowiednio dla próbki FeFe–FeCr oraz FeCr–FeFe.



Rysunek 32 Krzywe namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K dla próbki FeFe–FeCr uzyskanej w matrycach o średnicy porów 200 nm wraz z rozłożeniem zależności na poszczególne fazy. Krzywa (a) została uzyskana dla próbki ustawionej prostopadle, a krzywa (b) równoległe względem linii pola magnetycznego



Rysunek 33 Krzywe namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K dla próbki FeCr–FeFe uzyskanej w matrycach o średnicy porów 200 nm wraz z rozłożeniem zależności na poszczególne fazy. Krzywa (a) została uzyskana dla próbki ustawionej prostopadle, a krzywa (b) równoległe względem linii pola magnetycznego

Podobnie jak dla próbek warstwowych, również tym razem zebrano najważniejsze parametry dopasowania, czyli znormalizowane wartości magnetyzacji poszczególnych faz oraz wartości pola koercji fazy FeCr. Wyniki przedstawia tabela 5.

Tabela 5 Znormalizowane wartości uzyskanych parametrów dopasowania krzywych magnetyzacji oraz wartości pola koercji fazy FeCr dla próbek dwufazowych FeFe–FeCr i FeCr–FeFe w postaci nanorurek

	α_1	β_1	α_2	β_2	M_{sat1}	M_{sat2}	H_{c2} (Oe)
FeFe–FeCr, \perp	0.26	0.14	0.37	0.23	0.40	0.60	1002
FeFe–FeCr, \parallel	0.25	0.15	0.38	0.23	0.39	0.61	1052
FeCr–FeFe, \perp	0.23	0.23	0.24	0.30	0.46	0.54	891
FeCr–FeFe, \parallel	0.22	0.24	0.26	0.28	0.46	0.54	902

Ponownie namagnesowanie nasycenia poszczególnych faz jest zgodne dla różnych konfiguracji rurek. Tym razem widoczna jest nieznaczna różnica w występowaniu poszczególnych składników pomiędzy próbkami. W nanorurkach FeFe–FeCr średnia magnetyzacja nasycenia błękitu pruskiego wynosi 0.395, a fazy FeCr 0.605, podczas gdy w próbce FeCr–FeFe namagnesowanie nasycenia rozkłada się w stosunku 0.46 do 0.54.

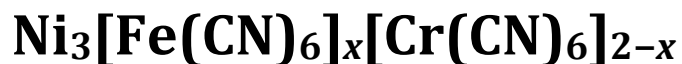
W celu wyznaczenia procentu molowego poszczególnych faz skorzystano ponownie ze wzoru (14). Oszacowane w ten sposób wartości zostały zebrane w tabeli 6.

Tabela 6 Udział procentowy poszczególnych faz magnetycznych dla próbek w postaci nanorurek, na podstawie dopasowania krzywych namagnesowania do modelu teoretycznego

	%FeFe	%FeCr
FeFe–FeCr	45%	55%
FeCr–FeFe	51%	49%

Udział poszczególnych faz jest porównywalny z niewielką przewagą FeCr w próbce FeFe–FeCr, a FeFe w przypadku próbki FeCr–FeFe. Na tej podstawie można wysunąć wniosek, że oba związki nieco lepiej deponują się w matrycach poliwęglanowych podczas drugiego etapu syntezy. Tym razem można zaobserwować nieznaczne różnice w wartości pola koercji fazy FeCr pomiędzy próbkami, natomiast nie różnią się one znacząco dla różnego ustawienia próbek względem zewnętrznego pola magnetycznego. Warto też zaznaczyć, że w przypadku nanorurek pole koercji tego składnika jest większe w obu przypadkach od wartości tego parametru dla próbki jednoskładnikowej (870 Oe) opisanej w rozdziale 3.2.2.

4. Proszki, warstwy i nanocząstki analogów błękitu pruskiego z rodziny



Kolejny rozdział pracy poświęcony jest opisowi syntezy i analizie właściwości fizykochemicznych analogów błękitu pruskiego z rodziny $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2-x}$ uzyskiwanych w postaci proszkowej, a także w postaci próbek o zredukowanej wymiarowości, w szczególności warstw i nanocząstek. W zależności od kompozycji poszczególnych struktur i wartości parametru x przyjęto następującą konwencję nazewnictwa:

- Próbki zawierające dwa centra metaliczne $\text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ ($x=0$) i $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ($x=2$) będą oznaczane odpowiednio NiCr i NiFe.
- Próbki zawierające trzy centra metaliczne, dla których x przyjmuje wartości z przedziału $(0,2)$ będą oznaczane $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$.
- Próbki wieloskładnikowe (np. dwuwarstwy) będą oznaczane NiFe–NiCr, gdzie każdy kolejny składnik jest oddzielany myślnikiem, a nazwy kolejnych faz są podawane w tej samej kolejności jakiej zostały syntetyzowane.

Głównym celem tej części pracy było otrzymanie w powtarzalnym procesie związków z rodziny analogów błękitu pruskiego, które wykazywałyby kontrolowane właściwości magnetyczne w możliwie szerokim zakresie temperatur. Stechiometria badanych układów zmienia się od $\text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ do $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ w zależności od stosunku $[\text{Cr}(\text{CN})_6]_3:[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, podczas gdy rdzeń struktury $\text{Ni}_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$ jest zachowany. Związki z rodziny PBA wykazują strukturę krystaliczną typu fcc, która umożliwia tworzenie się mostków cyjankowych pomiędzy kationami Ni^{2+} i heksacyjanometalanami. Zastępowanie jonów heksacyjanochromianowych jonami heksacyjanożelazianowymi prowadzi do otrzymania materiału z przestrajalną temperaturą krytyczną, magnetyzacją nasycenia i polem koercji.

Kolejnym celem badań opisanych w niniejszym rozdziale było otrzymanie materiałów z rodziny $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2-x}$ w postaci warstw i nanocząstek oraz sprawdzenie, czy zmiana geometrii próbki wpływa na jej własności magnetyczne.

4.1 Próbki proszkowe z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskane metodą szybkiego strącania

4.1.1 Synteza

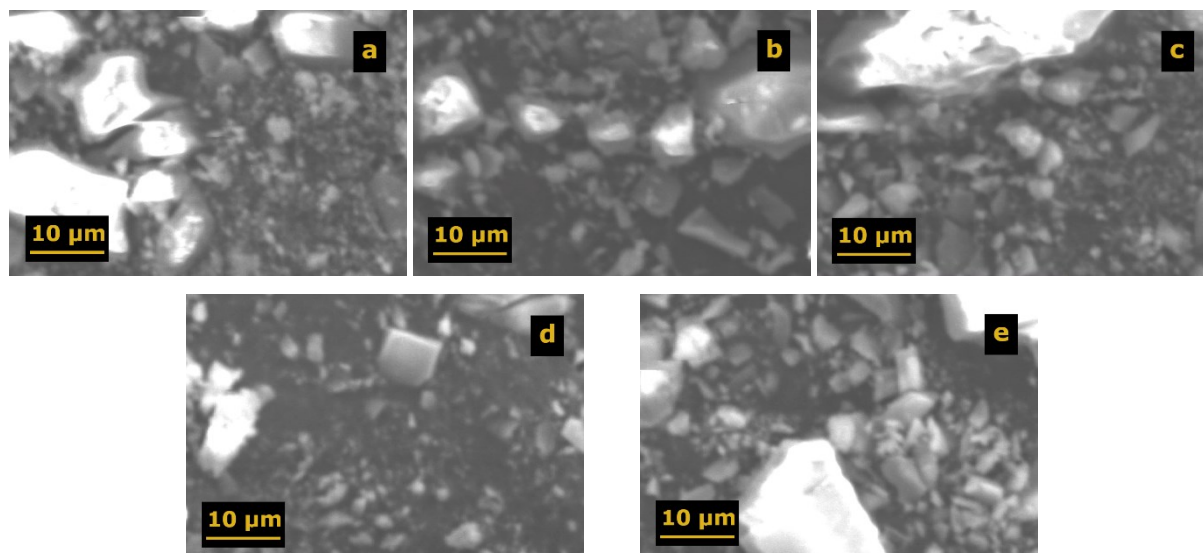
W celu uzyskania próbek w postaci proszkowej wykorzystano wodne roztwory azotanu niklu ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), heksacyjanochromianu(III) potasu ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$) i heksacyjanofelazianianu(III) potasu ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). W pierwszej kolejności przygotowano pięć zlewek z jonami Ni^{2+} o stężeniu $18 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ i objętości 100 ml każda. Jednocześnie, w pięciu kolejnych naczyniach sporządzono roztwory zawierające mieszaninę jonów $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, trzy o stosunkach wymienionych jonów wynoszących 3:1, 1:1 i 1:3 oraz dwa roztwory zawierające tylko jeden rodzaj anionów. Sumaryczne stężeniu jonów heksacyjanometalanowych w każdym przypadku ustalono na $10 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ przy objętościach wynoszących 100 ml.

Następnie do kolejnych roztworów z kationami niklowymi umieszczonych na mieszadle magnetycznym dodawano po kropli odpowiednich roztworów z jonami heksacyjanometalanowymi. W wyniku reakcji wspomnianych jonów powstaje nierozpuszczalny w wodzie osad, który po ukończeniu procesu mieszania został w każdym przypadku odfiltrowany, przepłukany wodą dejonizowaną i pozostawiony do wyschnięcia w powietrzu atmosferycznym. Uzyskane w ten sposób proszki były gotowe do dalszej analizy.

4.1.2 Własności strukturalne i magnetyczne próbek proszkowych z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskanych metodą szybkiego strącania

W pierwszym etapie charakterystyki próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszków wykonano mikrografie z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego w celu określenia morfologii uzyskanych związków. Próbki w postaci proszkowej składają się z krystalitów o nieregularnych kształtach, często z wyraźnie zaznaczonymi

krawędziami. Rozrzut rozmiaru ziaren jest bardzo duży – od kilkuset nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów. Mikrofotografie SEM zostały przedstawione na rys. 34.

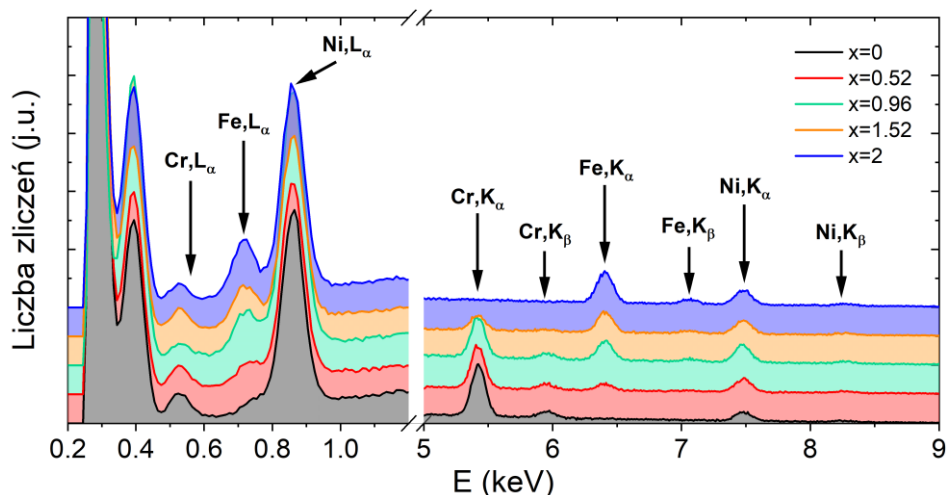


Rysunek 34 Morfologia próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszkowej uzyskanych metodą szybkiego strącania: NiCr (a), $\text{NiFe}_{0.52}\text{Cr}_{1.48}$ (b), $\text{NiFe}_{0.96}\text{Cr}_{1.04}$ (c), $\text{NiFe}_{1.52}\text{Cr}_{0.48}$ (d), NiFe (e)

Przy okazji pomiarów mikroskopowych wykonano pomiary analizy charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z wykorzystaniem techniki EDS. Dzięki temu określono procentowy udział metali przejściowych w poszczególnych próbkach, a następnie oszacowano wartości parametru x , które mogą być oszacowane na podstawie stosunku udziału procentowego atomów żelaza i chromu zgodnie ze wzorem:

$$x = \frac{2 \cdot \% \text{Fe}}{\% \text{Fe} + \% \text{Cr}} \quad (15)$$

Wartości teoretyczne parametru x , wyznaczone na podstawie warunków syntezy, wynoszą kolejno 0, 0.5, 1, 1.5 i 2 dla próbek z omawianej serii. Porównanie przykładowych widm EDS dla każdej próbki z omawianej serii zostało przedstawione na rys. 35. Dodatkowo zaznaczono położenie linii K_α , K_β i L_α chromu, żelaza i niklu.



Rysunek 35 Porównanie widm EDS uzyskanych dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszkowej uzyskanych metodą szybkiego strącania z zaznaczonymi maksimumami pochodzącymi od najważniejszych pierwiastków

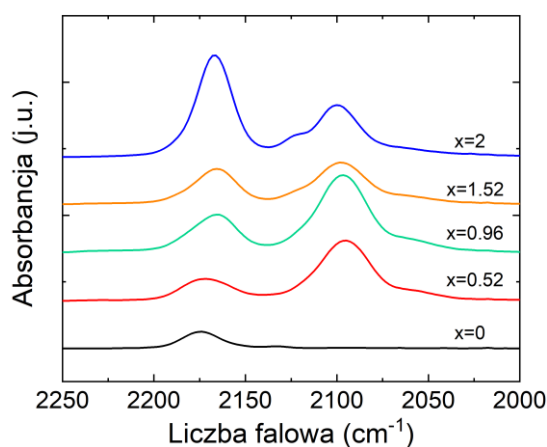
Analizując powyższe zależności można zauważyć, że intensywność maksimumów pochodzących od chromu maleje, a tych związanych z żelazem rośnie wraz ze wzrostem parametru x . Warto nadmienić, że linia L_α chromu przypadająca dla energii ok. 0.58 keV[88][89] znajduje się w pobliżu pozycji linii K_α tlenu (ok. 0.52 keV[90]). W omawianych związkach tlen jest składnikiem wody, która wchodzi w skład struktury. Intensywność pików pochodzących od linii K_α tlenu jest większa niż dla pików związanych z liniami L_α chromu, przez co wspomniana linia chromu jest praktycznie niezauważalna na uzyskanych widmach. Procenty molowe metali magnetycznych wyznaczone na podstawie powyższych widm wraz z oszacowanymi wartościami parametru x dla poszczególnych związków z omawianej serii zostały przedstawione w tabeli 7.

Tabela 7 Udział procentowy niklu, żelaza i chromu dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszkowej uzyskanych metodą szybkiego strącania, na podstawie pomiarów techniką EDS oraz wartości parametru x : oszacowane z analizy pierwiastkowej i teoretyczne

	%Ni	%Fe	%Cr	x (wyznaczone)	x (teoretyczne)
NiCr	57.3±1.6%	–	42.7±1.6%	0	0
NiFe_{0.52}Cr_{1.48}	56.10±0.10%	11.5±1.7%	32.4±1.6%	0.52	0.5
NiFe_{0.96}Cr_{1.04}	57.9±1.1%	20.29±0.44%	21.83±0.76%	0.96	1
NiFe_{1.52}Cr_{0.48}	57.3±2.2%	32.4±1.6%	10.31±0.70%	1.52	1.5
NiFe	56.1±1.7%	43.9±1.7%	–	2	2

Dla każdej próbki zawartość niklu jest zbliżona do wartości teoretycznej wynoszącej 60%. Jednocześnie stosunek zawartości procentowej żelaza do chromu uzyskany doświadczalnie niemal pokrywa się z wartościami teoretycznymi wyznaczonymi na podstawie warunków syntezy. Oznacza to, że dzięki metodzie szybkiego strącania można uzyskać związki z omawianej serii o dobrze określonej kompozycji metali przejściowych.

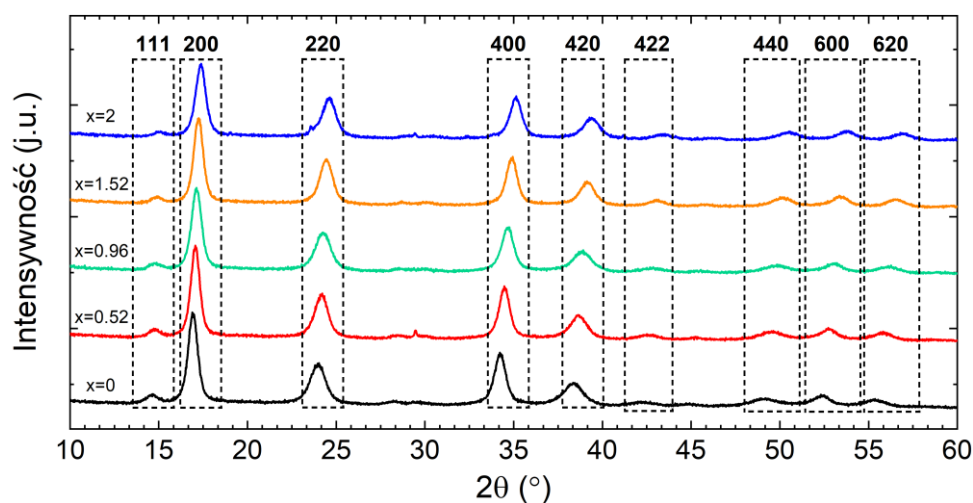
W celu potwierdzenia występowania mostków cyjankowych, wykonano pomiary absorpcji promieniowania podczerwonego. Na rys. 36 zostały porównane widma absorpcji promieniowania IR związków z omawianej serii w zakresie odpowiadającym energii drgań mostków cyjankowych.



Rysunek 36 Widma absorpcji promieniowania IR próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszkowej uzyskanych metodą szybkiego strącania. Zaznaczony obszar obejmuje zakres drgań charakterystyczny dla mostków cyjankowych

Maksimum absorpcji dla próbki NiCr zlokalizowane jest dla liczby falowej równej 2174 cm^{-1} i przesuwa się ono w stronę mniejszych wartości dla rosnącego udziału żelaza osiągając 2166 cm^{-1} dla NiFe. Maksima te są związane z drganiami $\text{Ni}^{2+}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Cr}^{3+}$ oraz $\text{Ni}^{2+}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{3+}$. Dodatkowo dla wszystkich związków z parametrem $x>0$ widoczne jest maksimum absorpcji w okolicach liczby falowej 2096 cm^{-1} , co jest prawdopodobnie związane z częściową redukcją żelaza z trzeciego na drugi stopień utlenienia.

Następnie przeprowadzono pomiary dyfrakcji rentgenowskiej wszystkich próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w celu określenia rozmiarów komórek elementarnych. Źródłem promieniowania była w tym przypadku linia $K\alpha$ miedzi o długości fali $\lambda=1.54\text{ \AA}$. Na rys. 37 zostały zestawione dyfraktogramy uzyskane dla wszystkich próbek z omawianej serii. Dodatkowo zaznaczono położenia dziewięciu maksimów, wspólnych dla wszystkich związków odpowiadających poszczególnym rodzinom płaszczyzn $\{hkl\}$ i charakterystycznych dla struktury kubicznej powierzchniowo centrowanej (fcc).



Rysunek 37 Dyfraktogramy próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszkowej uzyskanych metodą szybkiego strącania. Dodatkowo zaznaczone są kolejne maksima odpowiadające poszczególnym rodzinom płaszczyzn, wspólne dla wszystkich próbek z serii

Do obliczenia stałej sieciowej wykorzystano równanie Braggów oraz zależności odległości międzypłaszczyznowych:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (16)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (17)$$

Przekształcając powyższe wzory oraz uwzględniając równość poszczególnych parametrów sieciowych ($a=b=c$) można wyznaczyć stałą sieci zgodnie ze wzorem:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (18)$$

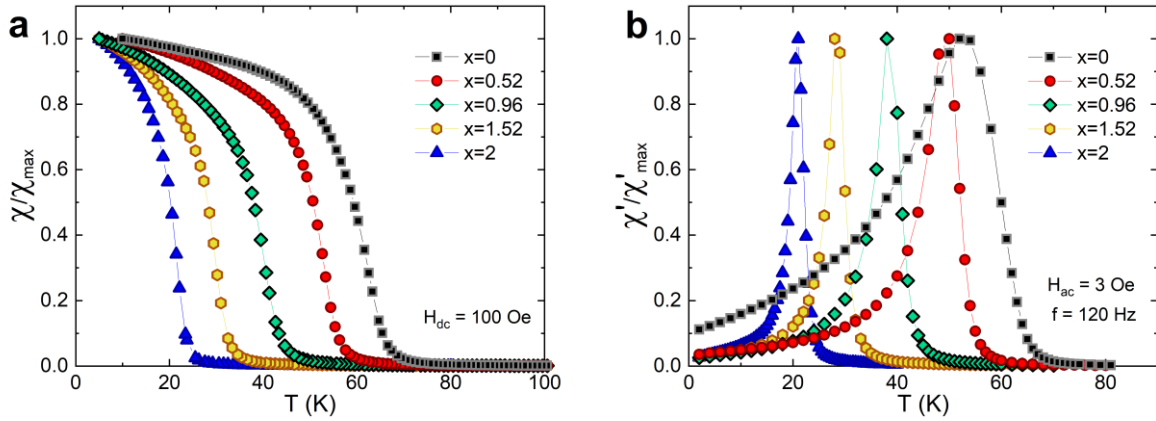
W ten sposób obliczono stałe sieci dla wszystkich zaznaczonych refleksów. Ostateczne wartości stałych sieciowych dla poszczególnych próbek z serii zostały wyznaczone jako średnie arytmetyczne wyników uzyskanych dla poszczególnych maksimum. Położenia poszczególnych refleksów oraz wszystkie oszacowane wartości stałych sieci zostały zebrane w tabeli 8.

Tabela 8 Położenie refleksów odpowiadających kolejnym rodzinom płaszczyzn krystalograficznych oraz wyznaczone stałe sieciowe dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszkowej uzyskanych metodą szybkiego strącania

	$2\theta_{\{hkl\}} (^{\circ})$									$a (\text{Å})$
	{111}	{200}	{220}	{400}	{420}	{422}	{440}	{600}	{620}	
NiCr	14.56	16.93	23.96	34.23	38.36	42.25	49.15	52.35	55.32	10.481 ± 0.037
NiFe_{0.52}Cr_{1.48}	14.71	17.06	24.16	34.48	38.65	42.58	49.54	52.74	55.79	10.400 ± 0.021
NiFe_{0.96}Cr_{1.04}	14.78	17.13	24.25	34.66	38.85	42.85	49.84	53.03	56.10	10.349 ± 0.027
NiFe_{1.52}Cr_{0.48}	14.90	17.24	24.43	34.89	39.14	43.07	50.16	53.40	56.52	10.281 ± 0.012
NiFe	15.05	17.37	24.58	35.12	39.38	43.42	50.49	53.76	56.89	10.211 ± 0.028

Położenia poszczególnych refleksów przesuwają się w stronę większych kątów dla rosnących wartości x . Największą komórkę elementarną posiada próbka NiCr, dla której stała sieci wynosi $10.481 \pm 0.037 \text{ Å}$. Ze wzrostem parametru x rozmiary komórki elementarnej maleją do wartości $a = 10.211 \pm 0.028 \text{ Å}$ dla związku NiFe.

W kolejnym kroku przeprowadzono pomiary właściwości magnetycznych. W pierwszej kolejności wyznaczono zależności stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury w polu o wartości $H_{dc} = 100 \text{ Oe}$ oraz podatności zmiennoprądowej w obecności zmiennego pola magnetycznego o amplitudzie $H_{ac} = 3 \text{ Oe}$ i częstotliwości $f = 120 \text{ Hz}$. Wykresy uzyskane dla wszystkich próbek z omawianej serii proszkowej zostały przedstawione na rys. 38.



Rysunek 38 Znormalizowane krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej (a) oraz rzeczywiste składowe podatności zmiennoprądowej (b) w funkcji temperatury próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszkowej uzyskanych metodą szybkiego strącania

Wszystkie próbki charakteryzują się występowaniem niskotemperaturowej fazy uporządkowanej magnetycznie, przy czym temperatura krytyczna maleje ze wzrostem zawartości żelaza w danym związku. W celu oszacowania wartości temperatur, w których następuje przemiana fazowa skorzystano z pochodnych po temperaturze zależności zmiennoprądowych podatności. Najwyższą temperaturę krytyczną zanotowano dla NiCr ($T_c=60$ K), a wartość ta maleje monotonicznie ze wzrostem parametru x do $T_c=22$ K dla NiFe . Wszystkie wartości T_c zostały zebrane w tabeli 9. Dla każdego związku wykonano pomiary podatności FC w polu $H_{dc}=500$ Oe, a następnie w zakresie paramagnetycznym skorzystano z prawa Curie-Weissa dopasowując zależność odwrotności podatności od temperatury zgodnie ze wzorem:

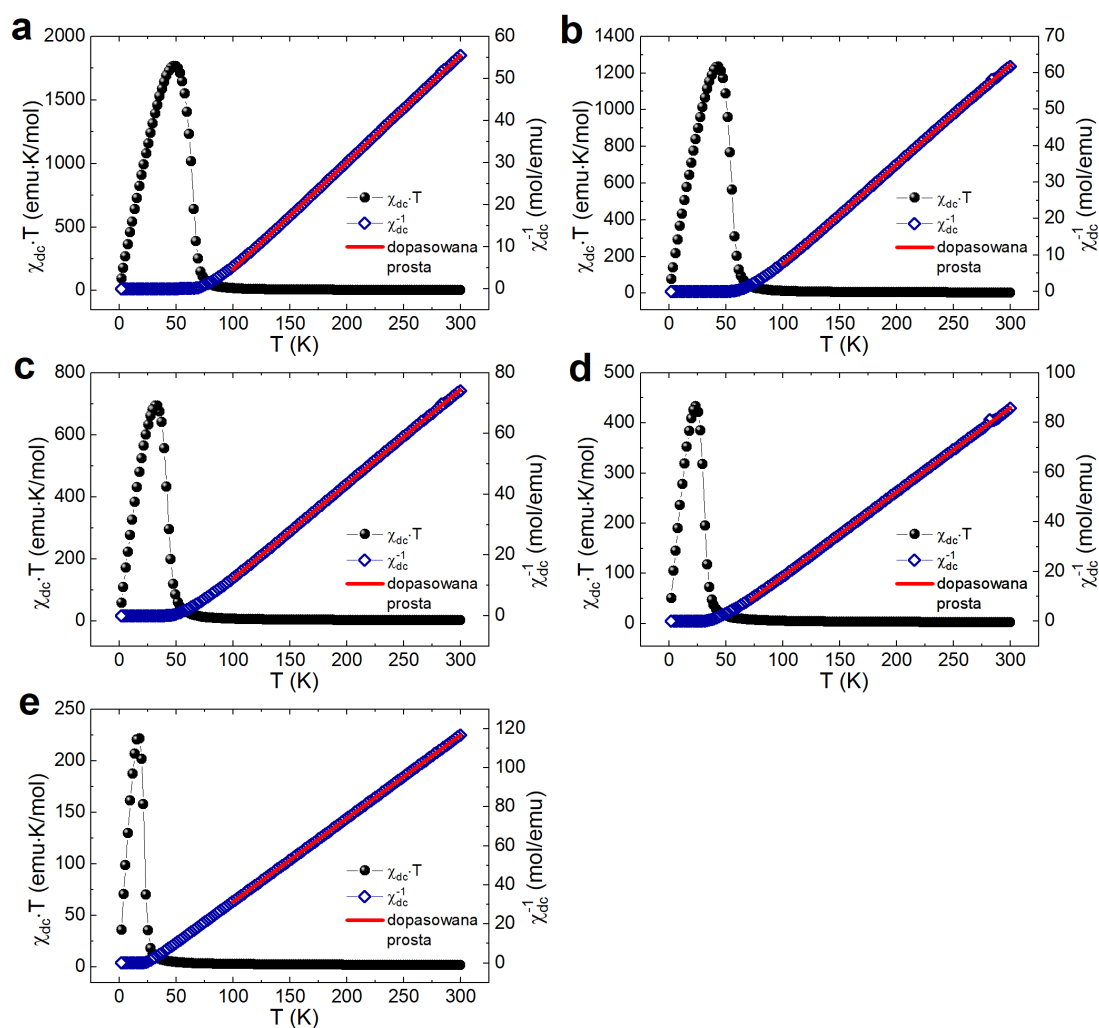
$$\frac{1}{\chi - \chi_0} = \frac{T - \theta}{C}, \quad (19)$$

gdzie θ jest paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa, C to stała Curie. χ_0 to diamagnetyczny przyczynek obecny w próbkach, który został oszacowany na podstawie zależności $\chi(T)$. Zależności $\chi \cdot T(T)$ oraz $\chi^{-1}(T)$ dla wszystkich próbek proszkowych zostały przedstawione na rys. 39, natomiast uzyskane wartości θ oraz C wszystkich związków z omawianej serii zostały zebrane w tabeli 9.

Dla wszystkich próbek wartość temperatury Curie-Weissa przyjmuje duże i dodatnie wartości, co wskazuje na występowanie oddziaływań ferromagnetycznych w badanym materiale. Wartość teoretyczną stałej Curie dla poszczególnych podsięci można obliczyć na podstawie następującej relacji:

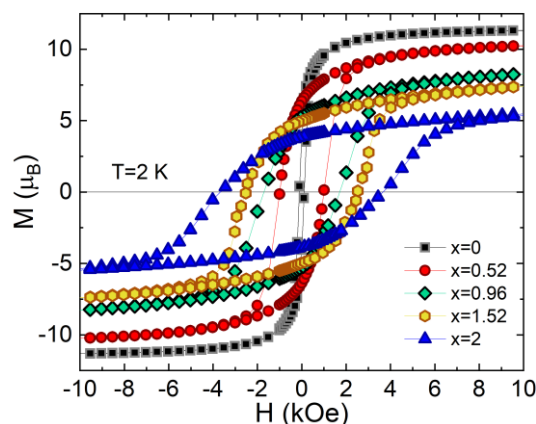
$$C_i = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B} \lambda_i g_i^2 S_i(S_i + 1), \quad (20)$$

gdzie N_A to liczba Avogadro, μ_B oznacza magneton Bohra, g_i to czynnik Landego. Parametry λ_i określają ułamki molowe każdego z metali na jednostkę objętości: $\lambda_{Ni}=3$, $\lambda_{Cr}=2-x$, $\lambda_{Fe}=x$, co oznacza że dla jednostki zawierającej trzy atomy Ni^{II} ($S=1$, $g=2.15$ [91]) i dwa atomy Cr^{III} ($S=3/2$, $g=2$) wartość stałej Curie wynosi $C=7.22 \frac{\text{emu}\cdot\text{K}}{\text{mol}}$. Z kolei dla jednostki zawierającej trzy atomy Ni^{II} ($S=1$, $g=2.15$) i dwa atomy Fe^{III} ($s=1/2$, $g=2$) wartość stałej Curie wynosi $C=4.22 \frac{\text{emu}\cdot\text{K}}{\text{mol}}$. Nieco wyższe wartości wyznaczonych eksperymentalnie stałych C od wartości teoretycznych wskazuje na istnienie w temperaturach powyżej przejścia fazowego szczątkowych krótkozasięgowych sprzężeń ferromagnetycznych między momentami jonów niku i metalu(III).



Rysunek 39 Temperaturowa zależność $\chi \cdot T(T)$ oraz odwrotności podatności magnetycznej $\chi^{-1}(T)$ mierzone w obecności $H_{dc}=500$ Oe dla $Ni_3[Fe(CN)_6]_x[Cr(CN)_6]_{2-x}$, gdzie $x=0$ (a), $x=0.52$ (b), $x=0.96$ (c), $x=1.52$ (d) i $x=2$ (e)

Następnie przeprowadzono pomiary magnetyzacji w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K wszystkich omawianych próbek, co zostało przedstawione na rys. 40.



Rysunek 40 Krzywe namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszkowej uzyskanych metodą szybkiego strącania

Z otrzymanych pętli histerezy można odczytać, że wartości pola koercji rosną monotonicznie ze wzrostem parametru x . Dla próbki NiCr jest ono równe $H_c=160$ Oe, podczas gdy dla związku NiFe wynosi $H_c=3.6$ kOe. Z kolei dla wartości namagnesowania nasycenia tendencja jest przeciwna - najwyższą magnetyzację nasycenia zaobserwowano dla NiCr, $M_{\text{sat}}=11.4 \mu_B$, podczas gdy dla próbki NiFe wynosi ona $M_{\text{sat}}=7.6 \mu_B$. Taką tendencję można wytłumaczyć zastępowaniem w strukturze krystalicznej jonów Cr^{3+} o spinie $S_{\text{Cr}}=3/2$ jonami Fe^{3+} o spinie $S_{\text{Fe}}=1/2$, przy zachowaniu porównywalnego udziału procentowego niklu w poszczególnych związkach. Wszystkie wartości M_{sat} próbek proszkowych z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ zostały zebrane w tabeli 9.

Tabela 9 Wartości temperatur krytycznych, pól koercji, namagnesowania nasycenia, temperatur Curie-Weissa oraz stałych Curie wyznaczone dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci proszkowej uzyskanych metodą szybkiego strącania

	T_C (K)	H_C (Oe)	M_S (μ_B)	θ (K)	C ($\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$)
NiCr	60	160	11.4	82	7.82
NiFe_{0.52}Cr_{1.48}	52	1000	10.6	72	7.30
NiFe_{0.96}Cr_{1.04}	41	1700	9.2	61	6.42
NiFe_{1.52}Cr_{0.48}	30	2500	8.6	46	5.88
NiFe	22	3600	7.6	26	4.68

Korzystając z modelu pola średniego możliwe jest oszacowanie teoretycznych wartości namagnesowania nasycenia zakładając trzy jony niklowe ($S_{\text{Ni}}=1$) oraz sumarycznie dwa jony żelaza i chromu w stosunku zależnym od parametru x . W ten sposób wartości magnetyzacji nasycenia są zadane równaniem:

$$M_{\text{sat},x} = g[3 \cdot S_{\text{Ni}} + x \cdot S_{\text{Fe}} + (2 - x) \cdot S_{\text{Cr}}]. \quad (21)$$

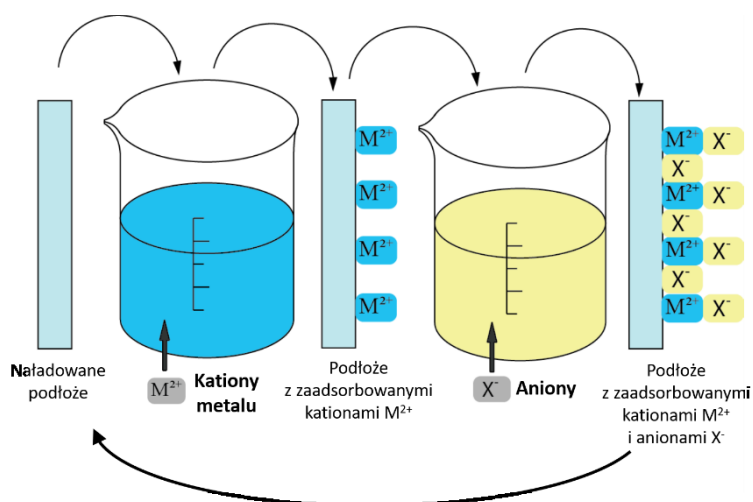
Teoretyczna wartość namagnesowania nasycenia próbki NiCr wynosi $12 \mu_B$, natomiast dla NiFe jest równa $8 \mu_B$, przy założeniu $g=2$. Wartości uzyskane w doświadczeniu z dobrym przybliżeniem pokrywają się z wartościami teoretycznymi, wobec czego można stwierdzić, że model pola średniego dobrze opisuje tę serię związków. Wyniki odnoszące się do próbek proszkowych z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ opisane w tej części pracy zostały opublikowane w pracy [92].

4.2 Próbki warstwowe z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskane metodą zanurzeniową

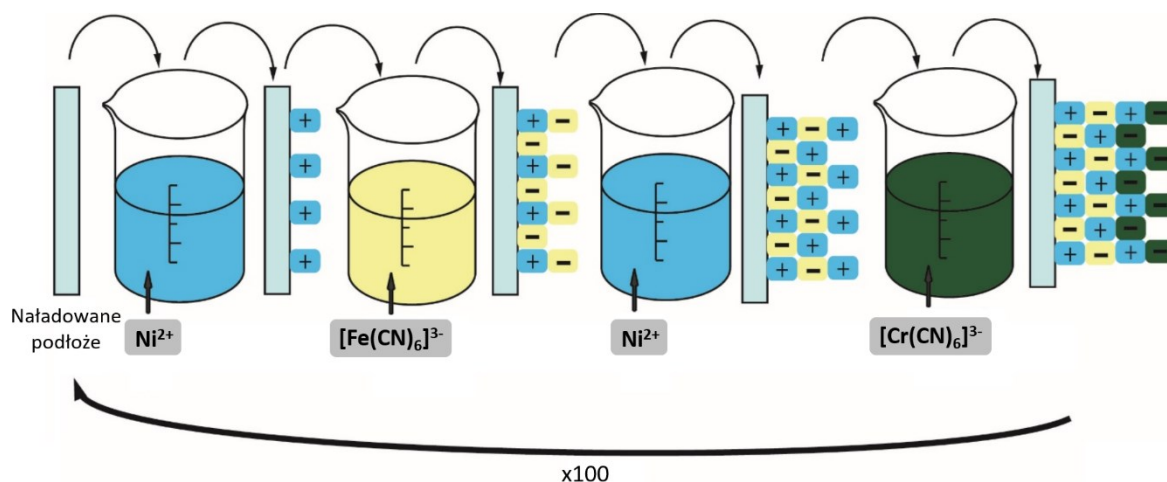
4.2.1 Synteza

Do wytworzenia próbki NiCr zastosowano wodne roztwory chlorku niklu(II) (NiCl_2) oraz heksacyjanochromianu(III) potasu ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$) o stężeniu $20 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ każdy. Podłożem służącym do nanoszenia warstw była folia PET z warstwą ITO. Synteza polegała na naprzemiennym zanurzeniu podłoża w roztworach zawierających kationy Ni^{2+} i aniony $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Czas zanurzenia wynosił 150 s w każdym roztworze, a matryca była przemywana wodą dejonizowaną po każdym zanurzeniu. Proces naprzemiennego zanurzenia był powtórzony 200 razy, a następnie próbka była pozostawiona do wyschnięcia w powietrzu atmosferycznym.

Synteza związku NiFe przebiegała w sposób analogiczny, przy czym zastosowano roztwory chlorku niklu(II) (NiCl_2) oraz heksacyjanożelazianu(III) potasu ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) o stężeniu $20 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ każdy. Pozostałe kroki, w szczególności czas zanurzenia i liczba powtórzeń, była taka sama jak opisana powyżej dla warstwy NiCr.



Rysunek 41 Schemat przedstawiający proces wzrostu cienkich warstw NiFe oraz NiCr przy użyciu metody elektrostatycznej samoorganizacji



Rysunek 43 Schemat przedstawiający proces wzrostu cienkich warstw NiFe_1Cr_1 przy użyciu metody elektrostatycznej samoorganizacji

4.2.2 Morfologia, własności spektroskopowe i magnetyczne cienkich warstw z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskanych metodą zanurzeniową

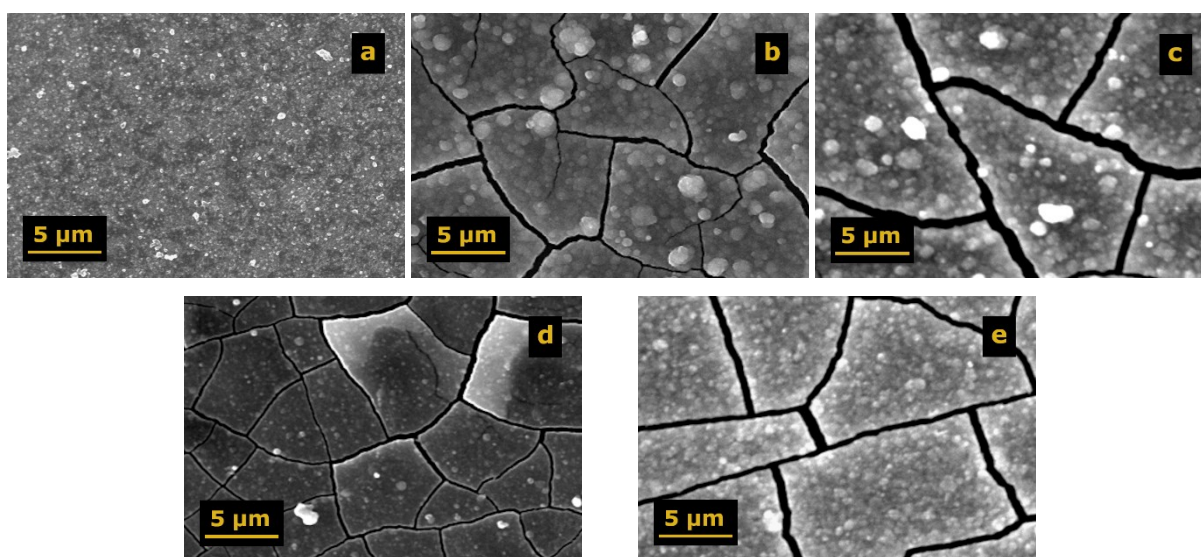
Wartości teoretyczne parametru x dla próbek z omawianej serii wynoszą kolejno: 0, 0.5, 1, 1.5 i 2. W celu wyznaczenia wartości doświadczalnych przeprowadzono analizę pierwiastkową powyższych związków z wykorzystaniem techniki EDS. Skupiono się na oszacowaniu procentowego udziału poszczególnych jonów magnetycznych (Ni, Fe i Cr) co zostało przedstawione w tabeli 10, wraz z obliczonymi wartościami x .

Tabela 10 Udział procentowy niklu, żelaza i chromu dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO, na podstawie pomiarów techniką EDS oraz wartości parametru x : oszacowane z analizy pierwiastkowej i teoretyczne

	%Ni	%Fe	%Cr	x (wyznaczone)	x (teoretyczne)
NiCr	60.2±1.1%	–	39.8±1.1%	0	0
NiFe_{0.46}Cr_{1.54}	55.9±3.2%	10.2±1.2%	33.9±2.0%	0.46	0.5
NiFe_{1.12}Cr_{0.88}	58.9±2.1%	23.0±1.1%	18.1±1.0%	1.12	1
NiFe_{1.6}Cr_{0.4}	59.5±2.5%	32.4±1.4%	8.1±1.1%	1.6	1.5
NiFe	62.5±1.8%	37.5±1.8%	–	2	2

Wyznaczone wartości parametru x z dobrym przybliżeniem pokrywają się z wartościami założonymi na podstawie warunków syntezy. Jednocześnie zawartość niklu jest w dobrej zgodności z wartością teoretyczną, która powinna wynosić 60%.

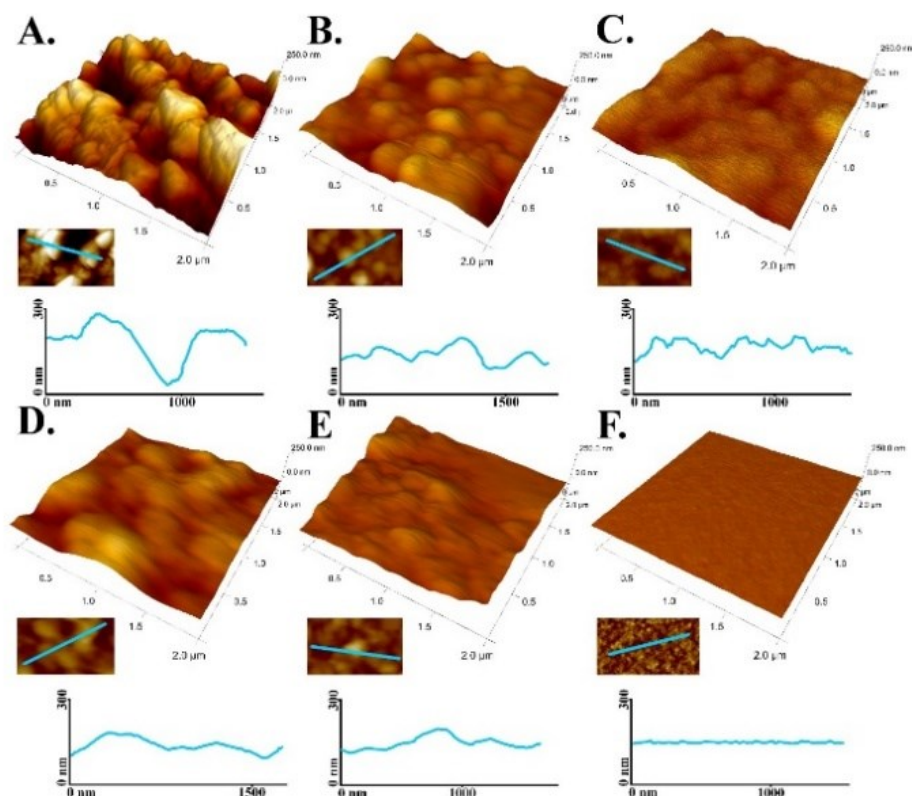
W celu zbadania morfologii uzyskanych warstw wykonano zdjęcia z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego. Na rys. 44 przedstawiono mikrografie wszystkich próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$.



Rysunek 44 Morfologia próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO: NiCr (a), $\text{NiFe}_{0.46}\text{Cr}_{1.54}$ (b), $\text{NiFe}_{1.12}\text{Cr}_{0.88}$ (c), $\text{NiFe}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}$ (d), NiFe (e)

Wszystkie związki tworzą ciągłe warstwy będące skupiskiem cząstek o nieregularnych kształtach i rozmiarach od kilkuset nanometrów do kilku mikrometrów. Zauważalne są też charakterystyczne pęknięcia, które prawdopodobnie pojawiają się w czasie wysychania próbek.

Morfologia cienkich warstw z omawianej serii została również zbadana przy wykorzystaniu mikroskopu sił atomowych (rys. 45). Zmierzono również topografię czystego podłoża, które pełni rolę warstwy referencyjnej.



Rysunek 45 Topografia próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO: NiCr (a), $\text{NiFe}_{0.46}\text{Cr}_{1.54}$ (b), $\text{NiFe}_{1.12}\text{Cr}_{0.88}$ (c), $\text{NiFe}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}$ (d), NiFe (e), czyste podłoże (f)

Uzyskane warstwy cechują się znaczną chropowatości w porównaniu do pustego podłoża. Z danych zebranych z pomiarów AFM można wyznaczyć średnią szorstkość kwadratową (*RMS roughness*). Dodatkowo wykonując nacięcie na każdej z próbek, można oszacować średnią grubość uzyskanych warstw. Wartości obu wyżej wymienionych parametrów dla każdego związków zostały zebrane w tabeli 11.

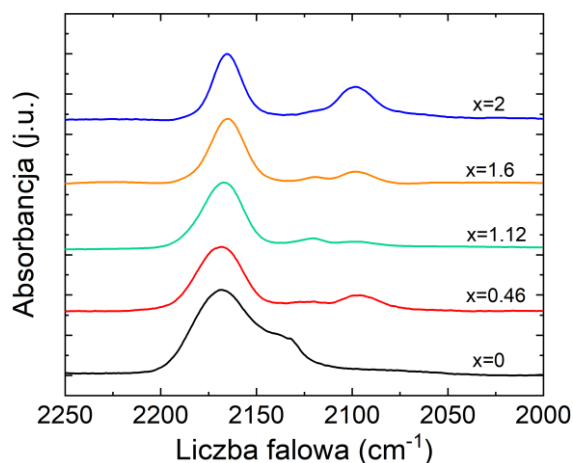
Tabela 11 Średnia kwadratowa chropowatości i średnia grubość warstw z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO

	Szorstkość (nm)	Grubość (nm)
NiCr	69.5 ± 8.4	520
$\text{NiFe}_{0.46}\text{Cr}_{1.54}$	41.2 ± 5.8	830
$\text{NiFe}_{1.12}\text{Cr}_{0.88}$	29.9 ± 4.4	1080
$\text{NiFe}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}$	24.2 ± 4.7	820
NiFe	22.3 ± 3.6	950

Stopień chropowatości warstw zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości chromu w stosunku do żelaza. O ile dla próbek o wartościach $x = 2, 1.6$ i 1.12 chropowatość zmienia się nieznacznie (od 22.3 do 29.9 nm) to dla $x = 0.46$ i 0 różnice są wyraźne i wartości parametru chropowatości wynoszą odpowiednio 41.2 oraz 69.5 nm. Tego typu zachowanie może być wytłumaczone większymi rozmiarami krystalitów analogów błękitu pruskiego zawierających chrom w porównaniu do bliźniaczych próbek z żelazem. Takie zjawisko zostało zaobserwowane w literaturze dla całej serii związków uzyskanych w postaci warstw metodą zanurzeniową[81].

Grubość warstw oszacowana z pomiarów AFM jest podobna dla większości próbek i mieści się w przedziale od 820 do 1080 nm. Jedynie grubość warstwy NiCr jest wyraźnie mniejsza i wynosi 520 nm. Kontrola grubości próbek syntetyzowanych techniką zanurzenia jest trudna do zapewnienia, ponieważ warstwy rosną w sposób losowy i sporadycznie może dochodzić do odrywania się fragmentów próbek.

W celu wykazania obecności mostków cyjankowych w wytworzonych związkach przeprowadzono pomiar absorpcji promieniowania podczerwonego. Widma zebrane dla wszystkich próbek z opisywanej serii zostały przedstawione na rys. 46.

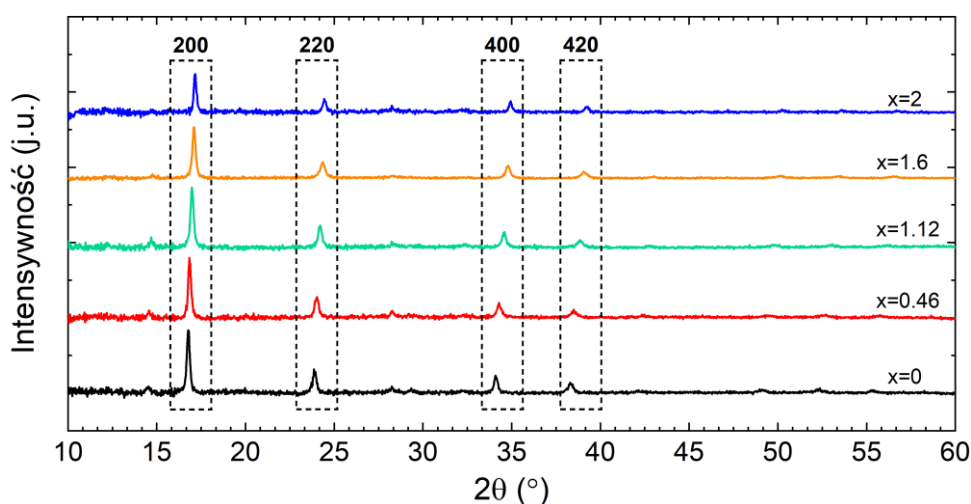


Rysunek 46 Widma absorpcji promieniowania IR próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO. Zaznaczony obszar obejmuje zakres drgań charakterystyczny dla mostków cyjankowych

Maksima absorpcji zlokalizowane w okolicach liczby falowej 2168 cm^{-1} odpowiadają drganiom $\text{Ni}^{2+}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Cr}^{3+}$ oraz $\text{Ni}^{2+}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{3+}$. Szerokie i słabe maksimum

zlokalizowane w pobliżu 2135 cm^{-1} , które widoczne są przede wszystkim dla warstwy NiCr, związane jest prawdopodobnie z drganiami nadmiarowych kompleksów cyjankowych pochodzących od prekursora reakcji ($\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$). Dla wszystkich próbek o wartości x równej 0.46 i więcej widoczne są też maksima zlokalizowane w pobliżu liczby falowej 2098 cm^{-1} , które podobnie jak miało to miejsce dla próbek proszkowych mogą wskazywać na częściową redukcję żelaza z trzeciego na drugi stopień utlenienia.

W kolejnym kroku przeprowadzono pomiary dyfrakcji rentgenowskiej w celu oszacowania parametrów sieciowych uzyskanych związków. Podobnie jak dla próbek proszkowych źródłem promieniowania była linia $\text{K}\alpha$ miedzi o długości fali $\lambda=1.54\text{ \AA}$. Dyfraktogramy uzyskane dla wszystkich próbek z omawianej serii zostały przedstawione na rys. 47.



Rysunek 47 Dyfraktogramy próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO. Dodatkowo zaznaczone są kolejne maksima odpowiadające poszczególnym rodzinom płaszczyzn, wspólne dla wszystkich próbek z serii

Uzyskane refleksy odpowiadają kubicznej powierzchniowo centrowanej sieci krystalicznej (fcc). Do każdego z maksimów można przypisać rodziny płaszczyzn krystalograficznych $\{hkl\}$, od których pochodzą i które są jednocześnie wspólne dla wszystkich związków, ale różnią się nieznacznie pozycjami. Do obliczenia stałej sieciowej skorzystano z zależności (18). Analogicznie jak dla próbek proszkowych ostateczne wartości stałych sieciowych dla poszczególnych próbek z serii zostały wyznaczone jako średnie

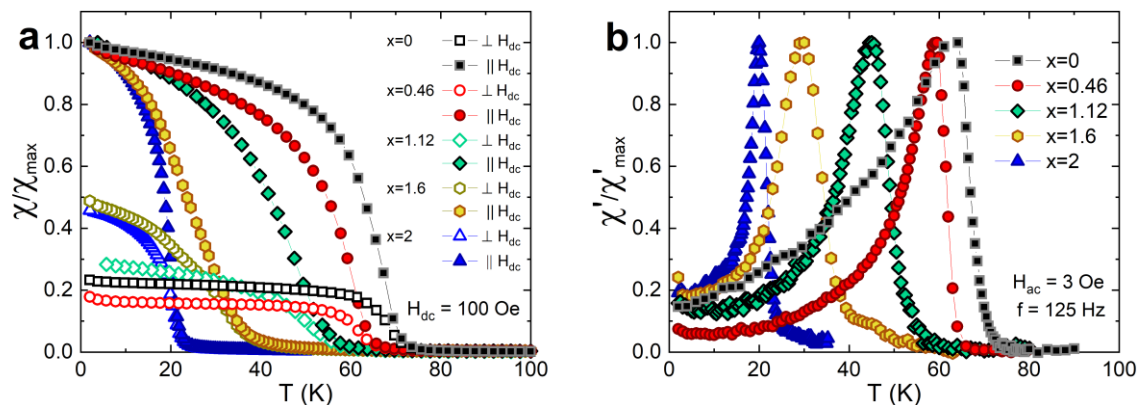
arytmetyczne wyników uzyskanych dla poszczególnych maksimów. Wszystkie obliczone w ten sposób wartości zostały zebrane w tabeli 12.

Tabela 12 Położenie refleksów odpowiadające kolejnym rodzinom płaszczyzn krystalograficznych oraz wyznaczone stałe sieciowe dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO

	$2\theta_{\{200\}}$ (°)	$2\theta_{\{220\}}$ (°)	$2\theta_{\{400\}}$ (°)	$2\theta_{\{420\}}$ (°)	a (Å)
NiCr	16.78	23.89	34.11	38.32	10.518 ± 0.048
NiFe_{0.46}Cr_{1.54}	16.82	24.02	34.29	38.50	10.472 ± 0.068
NiFe_{1.12}Cr_{0.88}	16.99	24.20	34.57	38.85	10.384 ± 0.054
NiFe_{1.6}Cr_{0.4}	17.10	24.35	34.79	39.08	10.321 ± 0.049
NiFe	17.16	24.46	34.93	39.23	10.281 ± 0.051

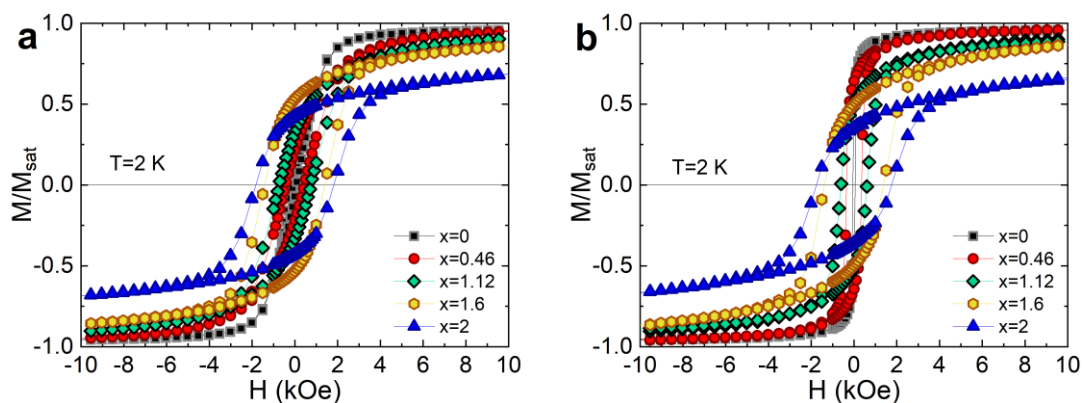
Położenia poszczególnych refleksów przesuwają się w stronę wyższych kątów dla rosnącego parametru x , co odpowiada zmniejszaniu się stałej sieciowej. Najmniejszą wartość parametr sieciowy osiąga dla warstwy NiFe ($a=10.281 \pm 0.051$ Å), natomiast największą komórkę elementarną posiada warstwa NiCr ($a=10.518 \pm 0.048$ Å). Wyniki te są nieznacznie większe niż w przypadku próbek proszkowych opisanych w rozdziale 4.1.2, ale zgodne w granicy niepewności pomiarowych.

W kolejnym etapie przeprowadzono pomiary właściwości magnetycznych próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$: stałoprądową oraz zmiennoprądową podatność magnetyczną w funkcji temperatury (rys. 48) oraz namagnesowanie względem zewnętrznego pola magnetycznego (rys. 49). Krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej były mierzone w stałym polu $H_{dc}=100$ Oe, podczas gdy krzywe podatności AC były mierzone w zmiennym polu o wartość $H_{ac}=3$ Oe i częstotliwości $f=125$ Hz bez obecności stałego pola. Zależności namagnesowania od natężenia pola magnetycznego były wyznaczone w temperaturze $T=2$ K. Zarówno w przypadku krzywych podatności χ_{dc} jak i namagnesowania pomiarów dokonywano dla dwóch różnych orientacji płaszczyzn warstw względem linii pola magnetycznego – prostopadle i równolegle.



Rysunek 48 Znormalizowane krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej (a) oraz rzeczywiste składowe podatności zmiennoprądowej (b) w funkcji temperatury próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO

Na podstawie pomiarów stałoprądowej podatności można stwierdzić, że dla każdego związku badanej serii występuje przejście fazowe do niskotemperaturowej fazy uporządkowanej magnetycznie oraz że wszystkie próbki omawianej serii charakteryzują się magnetyczną anizotropią kształtu. Objawia się to większymi wartościami podatności w przypadku gdy płaszczyzna warstw ustawiona jest równolegle względem linii pola magnetycznego w stosunku do prostopadłej konfiguracji. W celu oszacowania wartości temperatur krytycznych wykorzystano zależności zmiennoprądowej podatności magnetycznej jako minimum pochodnej rzeczywistej składowej podatności χ' po temperaturze. Wartości te zmieniają się od 21.7 K dla NiFe do 68 K dla NiCr. Wartości T_c dla pozostałych próbek zostały zebrane w tabeli 13.



Rysunek 49 Znormalizowane krzywe namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO, mierzone w konfiguracji prostopadłej (a) i równoległej (b) względem linii pola

Na podstawie krzywych namagnesowania również można stwierdzić występowanie anizotropii magnetycznej. W przypadku warstw ustawionych równoległe względem linii pola magnetycznego nachylenie krzywych namagnesowania jest większe niż dla prostopadłej konfiguracji, co oznacza że kierunek wzdłuż płaszczyzny warstw jest łatwym kierunkiem namagnesowania. To potwierdza niskowymiarowy charakter uzyskanych związków. Ponadto wartości pola koercji zmieniają się od 50 Oe dla NiCr do 1.75 kOe dla NiFe dla równoległego ustawienia warstw i są nieznacznie większe dla namagnesowania mierzonego w kierunku prostopadłym do płaszczyzny warstw. Wartości pól koercji dla wszystkich próbek z omawianej serii (z podziałem na orientację próbek) zostały zebrane w tabeli 13.

Tabela 13 Wartości temperatur krytycznych i pól koercji wyznaczonych dla prostopadłego i równoległego ustawienia próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET-ITO

	T_c (K)	$H_c \perp$ (Oe)	$H_c \parallel$ (Oe)
NiCr	68	80	50
NiFe_{0.46}Cr_{1.54}	61.2	430	350
NiFe_{1.12}Cr_{0.88}	48.2	720	610
NiFe_{1.6}Cr_{0.4}	33.3	1400	1380
NiFe	21.7	1800	1750

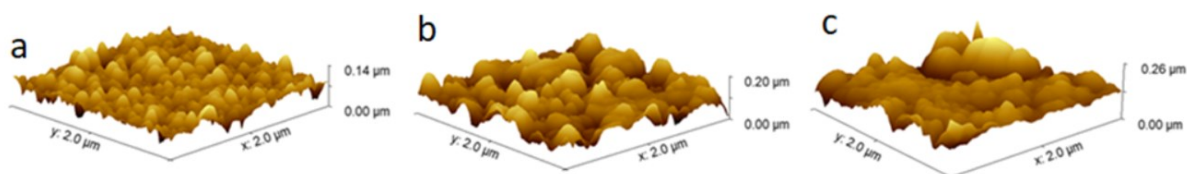
4.3 Dwuwarstwa $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 - \text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ uzyskana metodą zanurzeniową

4.3.1 Synteza

Proces uzyskania próbki dwuskładnikowej NiFe–NiCr metodą zanurzeniową przebiegał podobnie jak w przypadku próbek jednofazowych. Do syntezy przygotowano roztwory NiCl_2 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oraz $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ – każdy o stężeniu $20 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$, natomiast podłoże stanowiła folia PET z warstwą ITO. W pierwszym etapie podłoże zanurzano naprzemiennie w roztworach z jonami Ni^{2+} oraz $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ na okres 120 s, przepłukując warstwę wodą dejonizowaną po każdym kroku. Wykonano po 50 zanurzeń w każdym z roztworów. Następnie podłoże było zanurzane naprzemiennie w roztworach z kationami Ni^{2+} oraz anionami $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Proces przebiegał analogicznie, co oznacza że wykonano 50 pełnych cykli zanurzeń. Po zakończonej syntezie próbkę pozostawiono do wyschnięcia w powietrzu atmosferycznym. Dzięki takiemu podejściu końcowy produkt powinien składać się z dwóch oddzielnych warstw – NiFe oraz NiCr o podobnej procentowej zawartości.

4.3.2 Morfologia oraz własności magnetyczne dwuwarstwy $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 - \text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

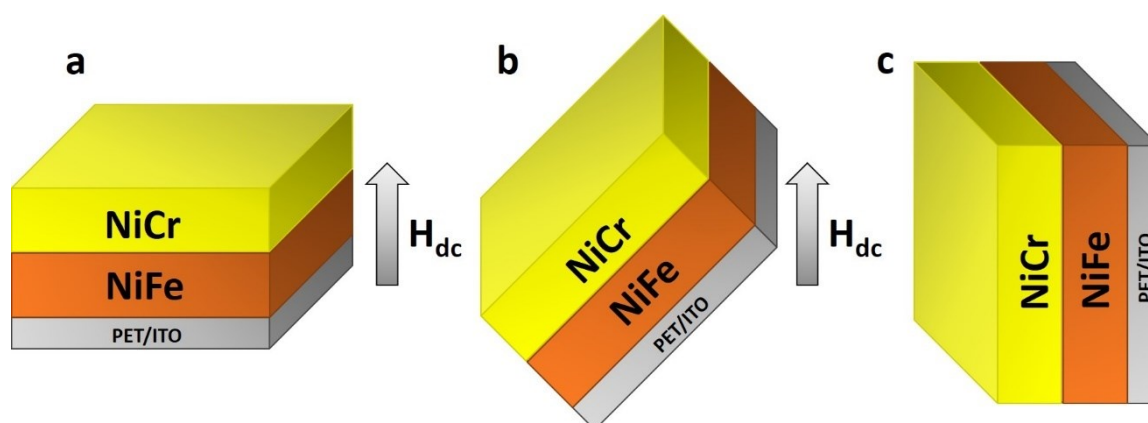
Morfologię powierzchni dwuwarstwy NiFe–NiCr oraz składowych monowarstw NiFe i NiCr zbadano metodą AFM, mierząc szorstkość RMS w co najmniej 10 różnych obszarach warstwy ($2 \times 2 \mu\text{m}$). Wyznaczona szorstkość dla badanej dwuwarstwy wynosi $27.9 \pm 5.6 \text{ nm}$ przy średnim rozmiarze ziaren na poziomie 180 nm. Otrzymane obrazy powierzchni zostały przedstawione na rys. 50.



Rysunek 50 Porównanie topografii próbek w postaci warstw uzyskanych metodą zanurzeniową na podłożu PET–ITO: Monowarstwy NiFe (a) i NiCr (b) oraz dwuwarstwa NiFe–NiCr (c)

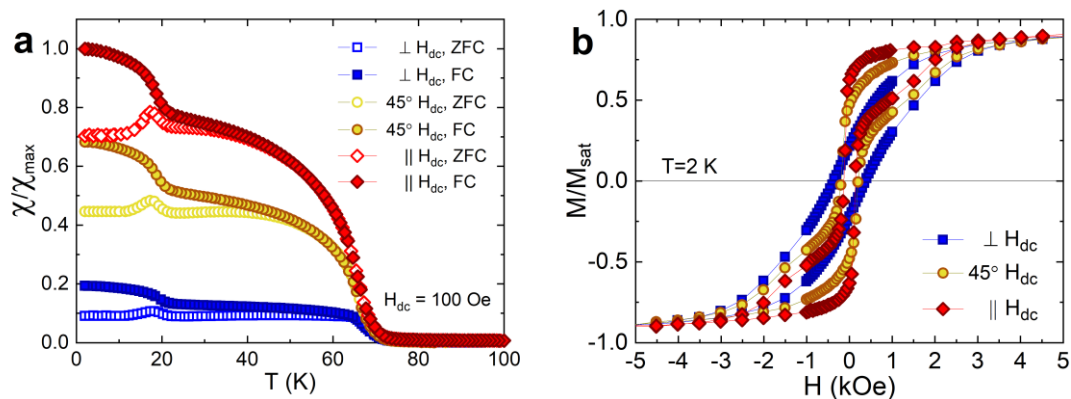
Szorstkość uzyskanej monowarstwy NiFe wynosi 17.1 ± 1.7 nm dla średniego rozmiaru ziaren równego 100 nm, natomiast szorstkość monowarstwy NiCr wynosi 31.0 ± 3.0 nm przy średnim rozmiarze krystalitów na poziomie 125 nm. Wspomniana powyżej szorstkość próbki NiFe–NiCr (27.9 ± 5.6 nm) jest wartością pośrednią między tymi uzyskanymi dla monowarstw, jednak można stwierdzić, że wynik jest bardziej zależny od zewnętrznej warstwy. Jednocześnie warto zauważyć, że pokrycie podłoża jest jednorodne.

Głównym przedmiotem badań dwuwarstwy NiFe–NiCr było wyznaczenie katowej zależności parametrów magnetycznych. W tym celu wykonywano pomiary dla trzech różnych konfiguracji warstwy względem linii zewnętrznego pola magnetycznego. Płaszczyzna próbki była ustawiana prostopadle, pod kątem 45° oraz równoległe w stosunku do pola, co zostało schematycznie przedstawione na rys. 51. W dalszej części rozdziału zastosowano skrótowy opis ustawienia próbki, odpowiednio $\perp H_{dc}$, $45^\circ H_{dc}$ i $\parallel H_{dc}$.



Rysunek 51 Schematyczne przedstawienie dwuwarstwy NiFe–NiCr oraz zastosowanych konfiguracji próbki względem linii zewnętrznego pola magnetycznego: prostopadle (a), pod kątem 45° (b) oraz równoległe (c)

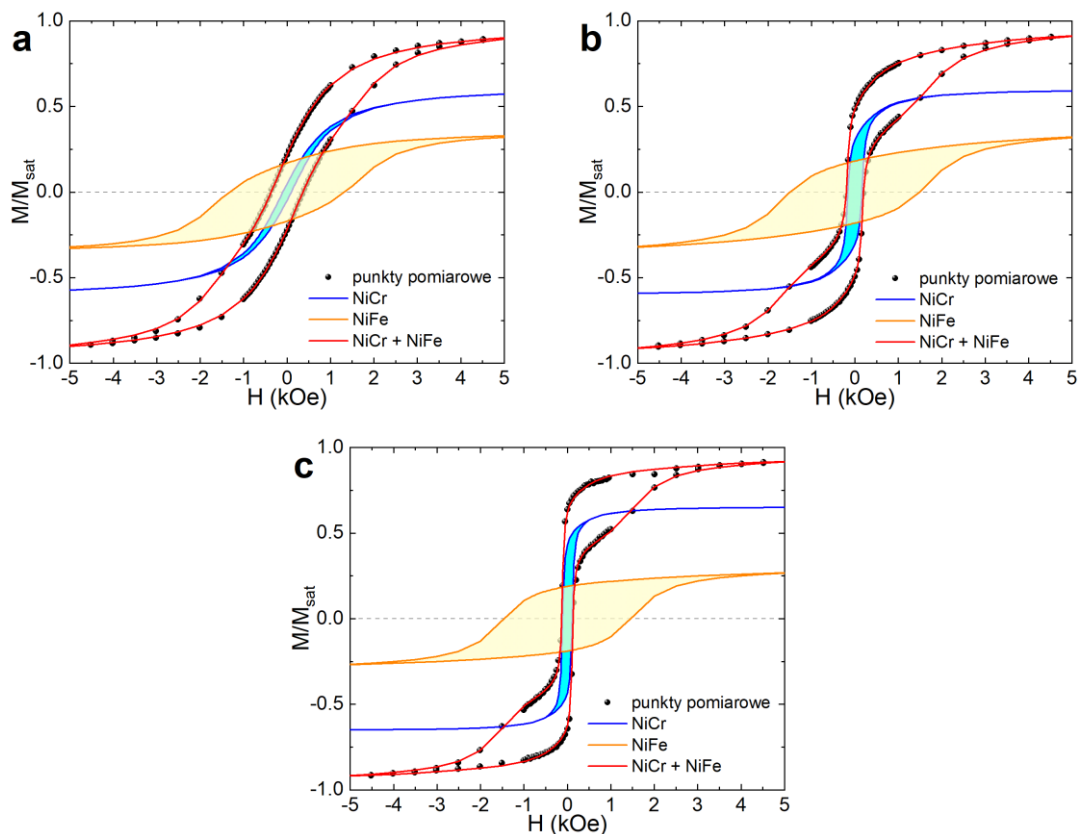
Pierwszym etapem badań magnetycznych było wyznaczenie stałoprądowej podatności magnetycznej w stałym polu $H_{dc}=100$ Oe w trzech wspomnianych orientacjach. Dla każdej z zastosowanych konfiguracji wykonano pomiary w dwóch trybach ZFC i FC. W kolejnym kroku zbadano zależności namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola w stałej temperaturze $T=2$ K. Wymienione zależności zostały przedstawione na rys. 52.



Rysunek 52 Znormalizowane krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury (a) oraz namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego (b) dla dwuwarstwowej próbki NiFe–NiCr mierzone dla trzech różnych orientacji warstwy względem linii pola

Na podstawie uzyskanych zależności można stwierdzić, że w próbce NiFe–NiCr obecne są dwie fazy magnetyczne pochodzące od poszczególnych składników. Jest to przeciwne zachowanie w stosunku do próbek mieszanych z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$, które charakteryzowały się występowaniem tylko jednej fazy uporządkowanej magnetycznie, niezależnie od wartości parametru x . Temperatury krytyczne, wyznaczone na podstawie pochodnych podatności χ_{dc} po temperaturze wynoszą 21 K i 75 K, co jest porównywalne z wartościami otrzymanymi dla próbek jednoskładnikowych opisanych w rozdziale 4.2.2. Podobnie jak w przypadku próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ maksymalna wartość podatności osiągnięta jest wtedy, gdy płaszczyzna warstwy ustawiona jest równolegle względem pola magnetycznego, a najmniejsza gdy jest w konfiguracji prostopadłej względem tego pola. Świadczy to o występowaniu magnetycznej anizotropii kształtu. Ponadto krzywe ZFC i FC nie pokrywają się w całym zakresie temperatur. Punkt bifurkacji (T_B) krzywych rośnie ze zwiększaniem się kąta pomiędzy płaszczyzną próbki a liniami pola magnetycznego i wynosi $T_B = 48$ K dla równoległej, $T_B = 54$ K dla 45° i $T_B = 64$ K dla prostopadłej orientacji warstwy. Występowanie dwóch faz magnetycznych oraz anizotropii można zauważyć również na podstawie zachowania krzywych namagnesowania. W przypadku, w którym próbka ustawiona jest równolegle do linii pola, obie fazy są dobrze rozróżnialne, a nachylenie zależności dla małych wartości pól jest bardzo duże. Z kolei dla prostopadłej konfiguracji poszczególne fazy magnetyczne są trudne do rozdzielenia, przy jednoczesnym spadku nachylenia krzywych. W przypadku ustawienia pod kątem 45° krzywa namagnesowania wykazuje pośrednie właściwości.

W celu oszacowania procentowego udziału poszczególnych faz w badanym związku posłużono się algorytmem opisanym dokładnie w rozdziale 3.4. W tym przypadku nie jest możliwe zastosowanie żadnych uproszczeń wzorów, gdyż obie fazy wykazują obecność niezerowego pola koercji, wyraźnie powyżej dokładności pomiarowej. Na rys. 53 przedstawiono zależności namagnesowania dla wszystkich badanych orientacji próbki wraz z rozdzieleniem krzywych na zależności pochodzące od poszczególnych składników.



Rysunek 53 Krzywe namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K dla próbki NiFe–NiCr w postaci dwuwarstwy wraz z rozłożeniem zależności na poszczególne fazy. Krzywa (a) została uzyskana dla warstwy ustawionej prostopadle, (b) pod kątem 45° , a (c) równoległe względem linii pola magnetycznego

Zgodnie z oczekiwaniami w każdym przypadku udało się wyodrębnić dwie fazy magnetyczne. W tabeli 14 zostały zebrane względne amplitudy poszczególnych składowych magnetycznych, α i β oraz oszacowane na tej podstawie wartości namagnesowania nasycenia. Dodatkowo uwzględniono też estymowane wartości pól koercji poszczególnych faz. Wielkości z indeksami 1 odnoszą się do fazy NiCr, natomiast wielkości z indeksami 2 dotyczą fazy NiFe.

Tabela 14 Znormalizowane wartości uzyskanych parametrów dopasowania krzywych magnetyzacji oraz oszacowane wartości pól koercji faz NiCr i NiFe dla próbki dwufazowej NiFe–NiCr w postaci warstwy

	α_1	β_1	α_2	β_2	M_{S1}	M_{S2}	H_{C1} (Oe)	H_{C2} (Oe)
$\perp H_{dc}$	0.20	0.43	0.23	0.14	0.63	0.37	96	1317
$45^\circ H_{dc}$	0.37	0.24	0.25	0.15	0.61	0.39	163	1487
$\parallel H_{dc}$	0.53	0.13	0.25	0.09	0.66	0.34	113	1454

Wartości namagnesowania nasycenia poszczególnych faz M_{S1} i M_{S2} są porównywalne dla wszystkich konfiguracji, a otrzymane różnice mogą wynikać z błędów dopasowania. Średnia wartość M_{S1} wynosi 0.63, natomiast średnia wartość M_{S2} to 0.37. Oszacowane wielkości mogą być przeliczone na procenty molowe, przy założeniu wartości namagnesowania nasycenia otrzymanych dla próbek proszkowych (opisane dokładniej w rozdziale 4.1.2), które wynoszą $11.4 \mu_B$ dla NiCr i $7.6 \mu_B$ dla NiFe. Odpowiednie procenty molowe można wyznaczyć zgodnie z zależnościami:

$$\%NiCr = \frac{7.6 \cdot M_{S1}}{7.6 \cdot M_{S1} + 11.4 \cdot M_{S2}}, \quad \%NiFe = \frac{11.4 \cdot M_{S2}}{7.6 \cdot M_{S1} + 11.4 \cdot M_{S2}}. \quad (22)$$

Szacunkowy udział poszczególnych faz obliczony w ten sposób wynosi 53% dla NiCr oraz 47% dla NiFe. Tym samym można wyznaczyć stosunek Fe/Cr, który wynosi 0.88. Z pomiarów analizy chemicznej wykonanej techniką EDS ten stosunek wynosi 1.21. Warto jednak zauważyć, że oba wyniki obarczone są dużą niepewnością. W modelu teoretycznym są to głównie błędy wynikające z samego dopasowania krzywych, natomiast w pomiarach analizy chemicznej rozbieżność od rzeczywistej wartości może być związana z rozrzutem wielkości krystalitów i lokalnie nierównomiernym pokryciem podłoża kolejnymi składnikami. Niemniej jednak można przyjąć, że udział poszczególnych faz w końcowym związku jest porównywalny, a różnica nie przekracza 20%. Jednocześnie taki wynik wskazuje na to, że możliwe jest zaprojektowanie układu dwuwarstwowego o relatywnie dobrze określonym stosunku obu faz poprzez zastosowanie różnej liczby zaturzeń w poszczególnych roztworach w trakcie syntezy.

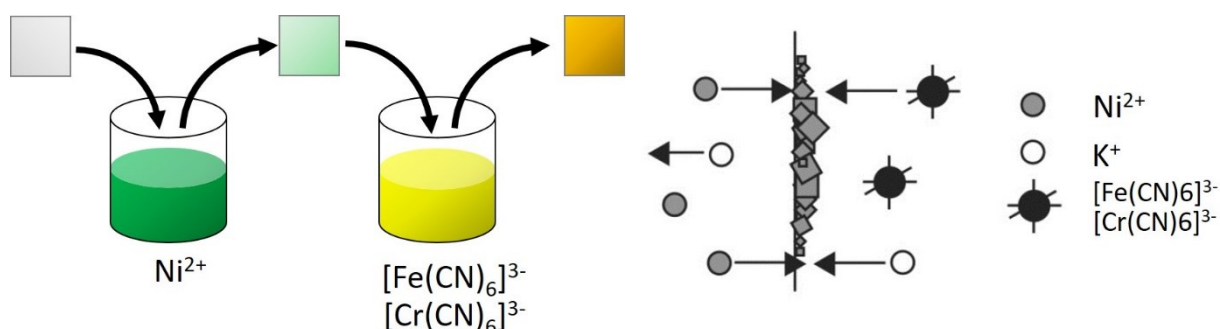
Pola koercji obu faz są najmniejsze dla prostopadłej konfiguracji, a największe dla ustawienia pod kątem 45° . Dla składnika NiCr są to wartości nieznacznie większe niż dla monowarstwy, ale porównywalne uwzględniając niepewności pomiarowe i błędy dopasowania krzywych teoretycznych. Z kolei pola koercji fazy NiFe są mniejsze w układzie dwuwarstwowym niż dla monowarstwy, a różnica ta mieści się w przedziale od 300 do 500 Oe. Co ciekawe, w przypadku układów jednoskładnikowych największe wartości H_c zanotowano dla prostopadłego ustawienia warstw, gdzie dla próbki dwufazowej są to wartości najmniejsze. Opisane różnice pomiędzy układami jednofazowymi i dwufazowymi mogą wynikać z dodatkowych oddziaływań magnetycznych występujących pomiędzy składnikami warstwy. Wyniki uzyskane dla dwuwarstwy NiFe–NiCr zebrane w tym rozdziale zostały częściowo opublikowane w pracy [93].

4.4 Próbki z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskiwane w procesie wymiany jonowej w Nafionie®

4.4.1 Synteza

Do przygotowania próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ wykorzystano wodne roztwory NiCl_2 oraz pięć roztworów zawierających jony heksacyjanometalanowe: dwa jednoskładnikowe roztwory $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, oraz trzy roztwory zawierające powyższe sole w stosunku 1:3, 1:1 i 3:1. Sumaryczne stężenie każdego z roztworów wynosiło $20 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$. Do uzyskania pożądaných związków użyto membran wykonanych z Nafionu® 117 w postaci prostokątnych kawałków o rozmiarach 1×2 cm.

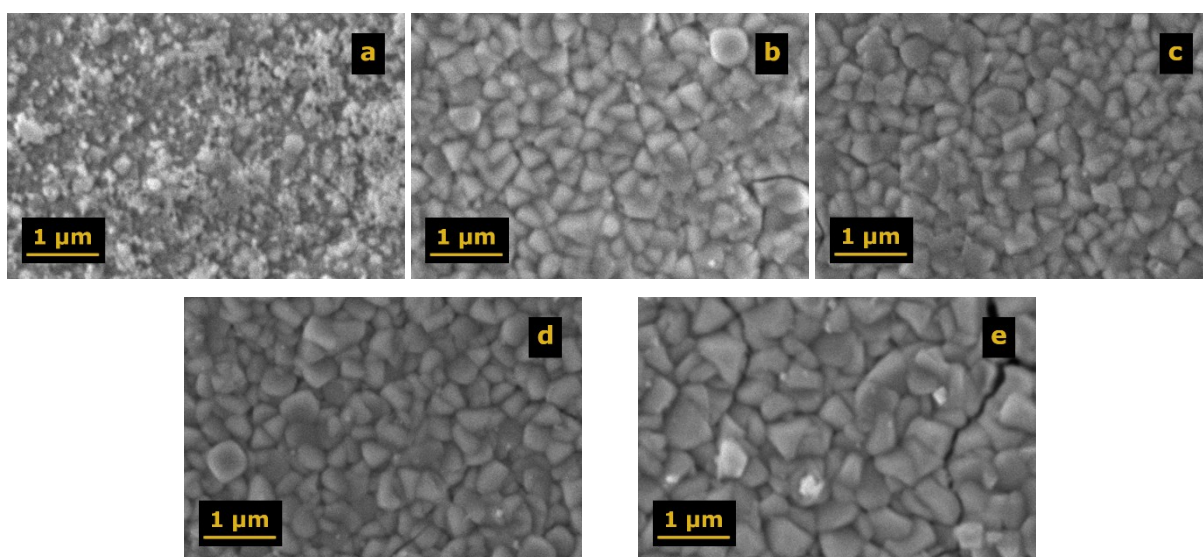
W pierwszej kolejności pięć membran zostało przemytych wodą dejonizowaną, a następnie zostały umieszczone w roztworze z jonami Ni^{2+} i pozostawione na 24 godziny. Następnie membrany były ponownie przepłukane i umieszczone w różnych roztworach z anionami heksacyjanometalanowymi na 24 godziny. Po zakończonej syntezie wszystkie membrany zostały ponownie przemyte wodą dejonizowaną i pozostawione do wyschnięcia w powietrzu atmosferycznym.



Rysunek 54 Schemat przedstawiający kolejne etapy syntezy oraz proces wzrostu warstw z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ bazujące na metodzie wymiany jonowej w Nafionie

4.4.2 Morfologia i własności magnetyczne warstw $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskiwanych w procesie wymiany jonowej w Nafionie®

W celu określenia morfologii warstw uzyskanych techniką wymiany jonowej w Nafionie oraz oszacowania wielkości tworzących je krystalitów wykonano zdjęcia z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, które zostały przedstawione na rys. 55.



Rysunek 55 Morfologia próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą wymiany jonowej w Nafionie: NiCr (a), $\text{NiFe}_{0.62}\text{Cr}_{1.38}$ (b), $\text{NiFe}_{1.14}\text{Cr}_{0.86}$ (c), $\text{NiFe}_{1.62}\text{Cr}_{0.38}$ (d), NiFe (e)

Membrany nafionowe są w całości pokryte związkami z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w sposób jednorodny. Warstwy składają się z mniejszych cząstek o nieregularnych kształtach, zazwyczaj posiadających wyraźne krawędzie. Najmniejsze krystality uzyskano dla próbki NiCr, a ich rozmiary nie przekraczają 100 nm, natomiast największe ziarna (w próbce NiFe) posiadają średnice w zakresie od 600 do 800 nm.

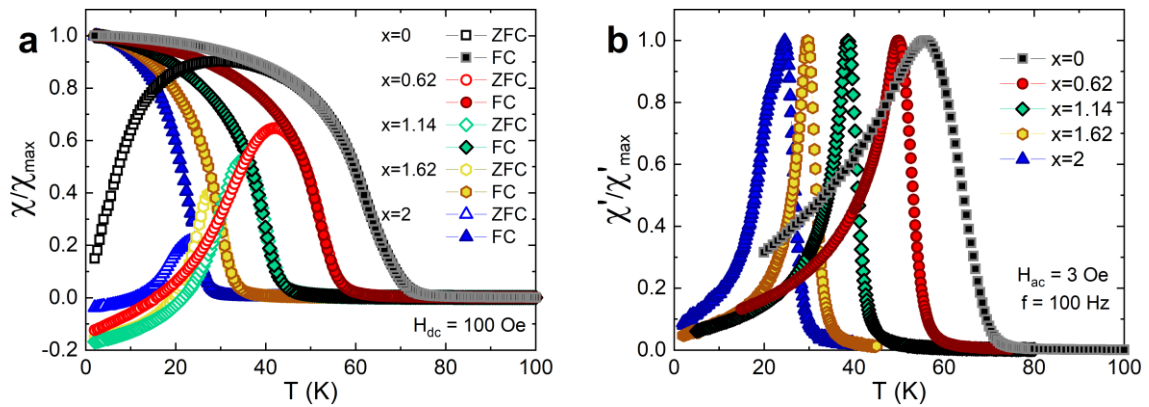
Na podstawie pomiarów techniką EDS oszacowano procentowy udział poszczególnych jonów magnetycznych, a wyniki zostały zebrane w tabeli 15.

Tabela 15 Udział procentowy niklu, żelaza i chromu dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą wymiany jonowej w Nafionie, na podstawie pomiarów techniką EDS oraz wartości parametru x : oszacowane z analizy pierwiastkowej i teoretyczne

	%Ni	%Fe	%Cr	x (wyznaczone)	x (teoretyczne)
NiCr	33.5±1.1%	–	60.19±0.88%	0	0
NiFe_{0.62}Cr_{1.38}	30.7±2.0%	21.5±1.0%	47.8±1.2%	0.62	0.5
NiFe_{1.14}Cr_{0.86}	30.78±0.74%	39.32±0.30%	29.90±0.80%	1.14	1
NiFe_{1.62}Cr_{0.38}	31.3±1.2%	55.48±0.88%	13.27±0.44%	1.62	1.5
NiFe	24.9±2.8%	75.1±2.8%	–	2	2

Procentowa zawartość niklu w próbkach uzyskanych w Nafionie jest ok. dwukrotnie mniejsza niż wartość teoretyczna, która wynosi 60%. Ponadto stosunek żelaza do chromu w próbkach mieszanych jest w każdym przypadku większy niż zakładany na podstawie warunków syntezy, co przekłada się na nieznacznie wyższe wartości parametru x w stosunku do wartości teoretycznych.

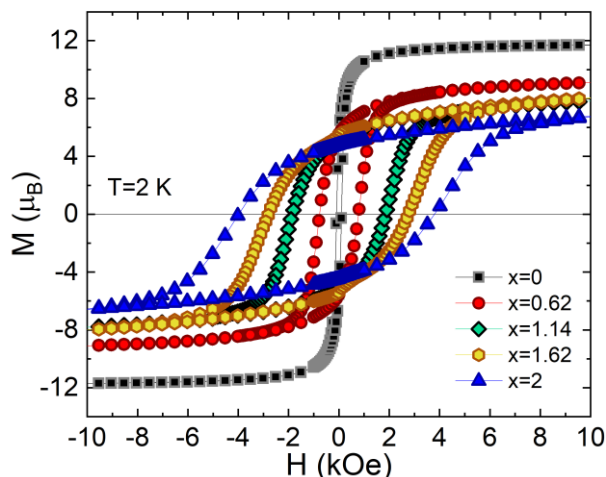
Następnie przeprowadzono pomiary właściwości magnetycznych. W tym celu zmierzono stałoprądowe podatności magnetyczne w polu $H_{dc}=100$ Oe w dwóch trybach (ZFC i FC) oraz zmiennoprądowe podatności w obecności zmiennego pola $H_{ac}=3$ Oe o częstotliwości $f=100$ Hz dla wszystkich próbek z omawianej serii, co zostało przedstawione na rys. 56.



Rysunek 56 Znormalizowane krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej (a) oraz rzeczywiste składowe podatności zmiennoprądowej (b) w funkcji temperatury próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą wymiany jonowej w Nafionie

Dla każdego ze związków można zaobserwować przejście fazowe z wysokotemperaturowej fazy paramagnetycznej do niskotemperaturowej fazy uporządkowanej magnetycznie. Próbki są jednofazowe, a temperatura krytyczna spada ze wzrostem parametru x . Wartości temperatur przemiany fazowej zostały oszacowane na podstawie pochodnych po temperaturze rzeczywistych składowych podatności zmiennoprądowej, a uzyskane wyniki zostały zebrane w tabeli 16. Ponadto zależności ZFC i FC nie pokrywają się w zakresie niskotemperaturowym, co może świadczyć o tym, że związki uzyskane w membranach nafionowych wykazują uporządkowanie typu szkło spinowe. Ujemne wartości niektórych z krzywych ZFC w rejonie niskich temperatur wynikają prawdopodobnie z faktu, że w trakcie chłodzenia pozostawało niewielkie ujemne pole w magnecie nadprzewodzącym. W związku z tym należy traktować te odchylenia jako artefakty pomiarowe, a nie dodatkowy efekt fizyczny mający źródło w samych próbkach.

Na rys. 57 zostały przedstawione zależności namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego wszystkich próbek z omawianej serii zmierzone w temperaturze $T=2$ K. Przed pomiarem próbki zostały zeszkrobane z membran nafionowych, zważone, a następnie mierzone w formie proszkowej. W ten sposób możliwe było ilościowe oszacowanie niektórych parametrów, np. wartości namagnesowania nasycenia.



Rysunek 57 Krzywe namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą wymiany jonowej w Nafionie

Podobnie jak dla próbek w postaci proszkowej i warstw uzyskanych na podłożu PET-ITO, również tym razem można zauważyć wzrost pola koercji ze wzrostem parametru x . Ponadto widoczna jest tendencja malejącego namagnesowania nasycenia ze wzrostem parametru x , co można powiązać z zamianą w sieci krystalicznej jonów Cr^{3+} o spinie $3/2$ na jony Fe^{3+} o spinie $1/2$, przy zachowaniu porównywalnego udziału procentowego niklu w poszczególnych związkach. Wszystkie oszacowane wartości pól koercji i namagnesowania nasycenia zostały zebrane w tabeli 16. Dodatkowo dla każdego związku wykonano pomiary podatności FC w polu $H_{\text{dc}}=500$ Oe, a następnie w zakresie paramagnetycznym skorzystano z prawa Curie-Weissa dopasowując zależność odwrotności podatności od temperatury zgodnie z równaniem (19). Uzyskane wartości θ oraz C wszystkich związków z omawianej serii zostały zebrane w tabeli 16.

Tabela 16 Wartości temperatur krytycznych, pól koercji, namagnesowania nasycenia, temperatur Curie-Weissa oraz stałych Curie wyznaczone dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci warstw uzyskanych metodą wymiany jonowej w Nafionie

	T_c (K)	H_c (Oe)	M_s (μ_B)	θ (K)	C ($\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$)
NiCr	64	100	11.8	81.56	8.38
NiFe_{0.62}Cr_{1.38}	52.7	770	9.56	67.86	6.92
NiFe_{1.14}Cr_{0.86}	40.4	1850	8.62	56.69	5.98
NiFe_{1.62}Cr_{0.38}	30.8	2780	9.32	46.64	6.06
NiFe	26.6	3890	8.30	23.67	6.32

W każdym przypadku uzyskano dodanie wartości θ , co oznacza występowanie ferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy jonami magnetycznymi.

4.5 Próbki z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci nanocząstek

4.5.1 Synteza

Do uzyskania nanocząstek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ wykorzystano wodne roztwory azotanu niklu(II) oraz soli heksacyjanometalanowych, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ oraz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. W pięciu zlewkach przygotowano identyczne roztwory $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu $2.5 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$ i objętości 8 ml, do których dodano poliwinylpirolidonu (PVP K30) o stężeniu $625 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$. W kolejnych pięciu naczynkach sporządzono roztwory o objętościach 2 ml będące mieszaniną jonów $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, w których stosunek wymienionych anionów wynosił 3:1, 1:1 i 1:3 oraz dwa roztwory jednoskładnikowe. W każdym przypadku sumaryczne stężenie jonów heksacyjanometalanowych wynosiło $6.5 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$.

Następnie do zlewek z mieszaniną Ni^{2+} i PVP dodawano po kropli odpowiadające im roztwory z anionami heksacyjanometalanowymi cały czas mieszając. W ten sposób uzyskano pięć mieszanin o objętościach 10 ml, w których końcowe stężenie jonów niklowych wynosiło $2 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$, jonów heksacyjanometalanowych $1.3 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$, a PVP $500 \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3}$. Otrzymane mieszaniny pozostawiono na mieszadle przez godzinę, po czym do każdej zlewki dodano po 25 ml acetonu i mieszano przez kolejne 4 minuty.

W kolejnym etapie wszystkie uzyskane zawiesiny przepłukiwano acetonem, za każdym razem odwirowując. Otrzymane w ten sposób próbki pozostawiono do wyschnięcia w powietrzu atmosferycznym, po czym były gotowe do dalszych badań. Dodatkowe składniki syntezy są niezbędne do uzyskania związków w postaci nanocząstek: PVP jako surfaktant ogranicza wzrost cząstek i zapobiega ich aglomeracji, natomiast aceton umożliwia i ułatwia oddzielenie się osadu od roztworu.

4.5.2 Charakterystyka fizykochemiczna nanocząstek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$

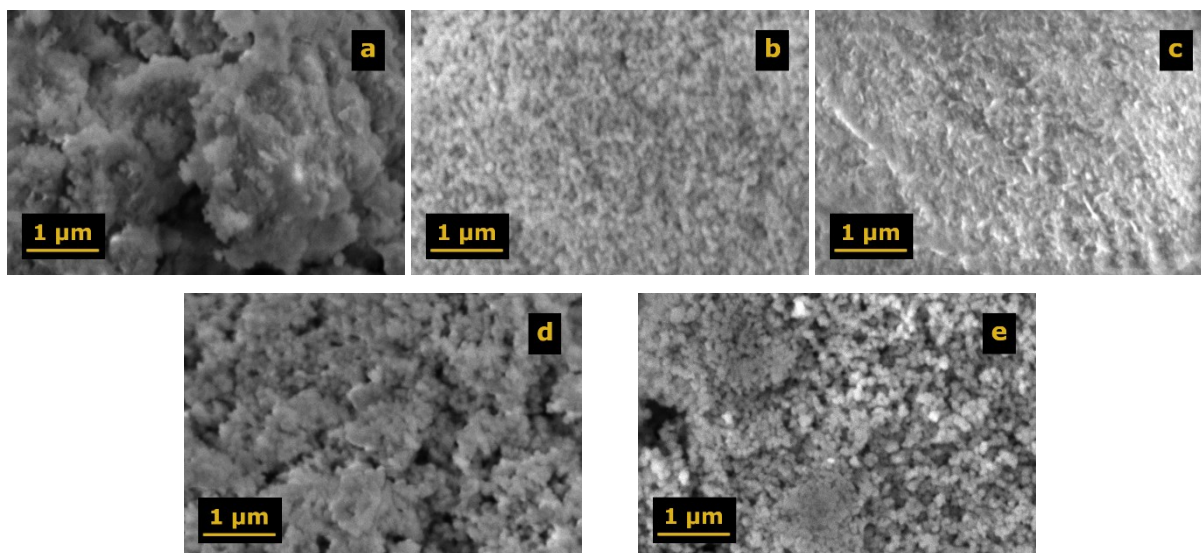
W celu określenia procentowego udziału metali przejściowych w uzyskanych próbkach przeprowadzono analizę składu chemicznego z wykorzystaniem techniki EDS. Wyznaczone na tej podstawie procenty molowe niklu, chromu i żelaza wraz z obliczonymi zgodnie ze wzorem (15) wartościami parametru x zostały przedstawione w tabeli 17.

Tabela 17 Udział procentowy niklu, żelaza i chromu dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci nanocząstek, na podstawie pomiarów techniką EDS oraz wartości parametru x : oszacowane z analizy pierwiastkowej i teoretyczne

	%Ni	%Fe	%Cr	x (wyznaczone)	x (teoretyczne)
NiCr	31.5±3.2%	–	68.5±3.2%	0	0
NiFe_{0.53}Cr_{1.47}	31.2±4.9%	18.4±1.1%	50.4±3.8%	0.53	0.5
NiFe_{1.06}Cr_{0.94}	46.5±5.9%	28.4±3.2%	25.1±2.7%	1.06	1
NiFe_{1.54}Cr_{0.46}	31.41±0.89%	52.93±0.89%	15.66±0.47%	1.54	1.5
NiFe	31.1±1.7%	68.9±1.7%	–	2	2

Podobnie jak w przypadku próbek uzyskanych z wykorzystaniem membran nafiowych, również tym razem procentowa zawartość niklu jest znacznie mniejsza niż zakładana wartość teoretyczna wynosząca 60%. Dla większości związków z omawianej serii udział niklu nieznacznie przekracza 30%. Jedynie dla $\text{NiFe}_{1.06}\text{Cr}_{0.94}$ wynosi on ok. 46.5%. Niemniej jednak stosunek żelaza i chromu oraz wyznaczone na podstawie wzoru (15) wartości parametru x są z dobrym przybliżeniem zgodne z tymi założonymi na podstawie warunków syntezy.

Następnie wykonano zdjęcia z wykorzystaniem SEM w celu określenia morfologii uzyskanych próbek, co zostało przedstawione na rys. 58.

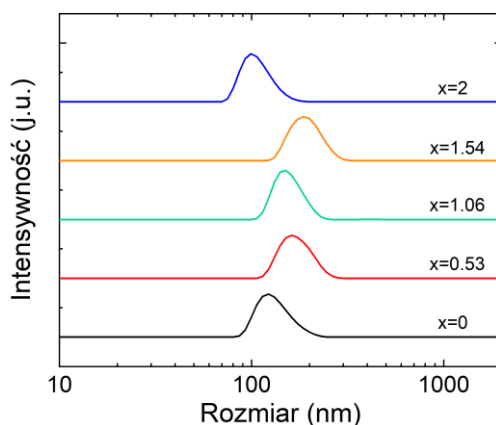


Rysunek 58 Morfologia próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci nanocząstek: NiCr (a), $\text{NiFe}_{0.53}\text{Cr}_{1.47}$ (b), $\text{NiFe}_{1.06}\text{Cr}_{0.94}$ (c), $\text{NiFe}_{1.54}\text{Cr}_{0.46}$ (d), NiFe (e)

Wszystkie związki z omawianej serii tworzą duże struktury o nieokreślonych kształtach, jednak w każdym przypadku możliwe jest zaobserwowanie, że składają się one z dużo mniejszych ziaren – o rozmiarach rzędu 100–200 nm. Z uzyskanych mikrografii nie jest możliwe dokładne oszacowanie wielkości poszczególnych cząstek, natomiast można określić, że ziarna posiadają kształty zbliżone do sferycznych. W związku z tym możliwe jest określenie rozkładu rozmiarów poszczególnych próbek z wykorzystaniem metody DLS. W tym celu przygotowano mieszaniny nanocząstek i metanolu, które tworzą odpowiednie zawiesiny. W przypadku pomiarów związków z omawianej serii zastosowano tryb *Multi-angle dynamic light scattering* (MADLS), który pozwala określić rozmiary cząstek z większą dokładnością. Wyznaczone wartości średnie rozmiarów poszczególnych próbek zostały zebrane w tabeli 18, natomiast uzyskane rozkłady rozmiarów zostały przedstawione na rys. 59.

Tabela 18 Średni rozmiar ziaren próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci nanocząstek uzyskanych na podstawie pomiarów DLS w trybie MADLS

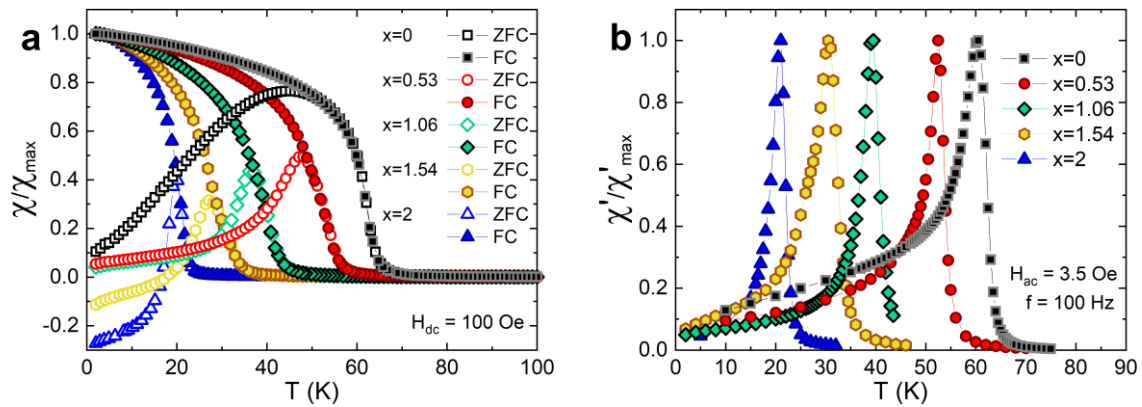
	Średni rozmiar (nm)
NiCr	125 ± 25
NiFe_{0.53}Cr_{1.47}	164 ± 30
NiFe_{1.06}Cr_{0.94}	151 ± 25
NiFe_{1.54}Cr_{0.46}	185 ± 33
NiFe	103 ± 18



Rysunek 59 Rozkład rozmiaru ziaren próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci nanocząstek uzyskanych na podstawie pomiarów DLS w trybie MADLS

Większość uzyskanych cząstek ma rozmiary z przedziału od 80 do 300 nm, natomiast wartości średnie dla poszczególnych związków zmieniają się od 103 do 185 nm. Najmniejsze ziarna występują dla próbki NiFe, a największe dla $\text{NiFe}_{1.54}\text{Cr}_{0.46}$. Mimo że nie widać wyraźnej zależności między średnimi rozmiarami ziaren a wartością parametru x , to można zauważyć, że mniejsze cząstki tworzą się dla próbek z $x=0, 2$, a większe dla próbek zawierających zarówno jony żelaza i chromu.

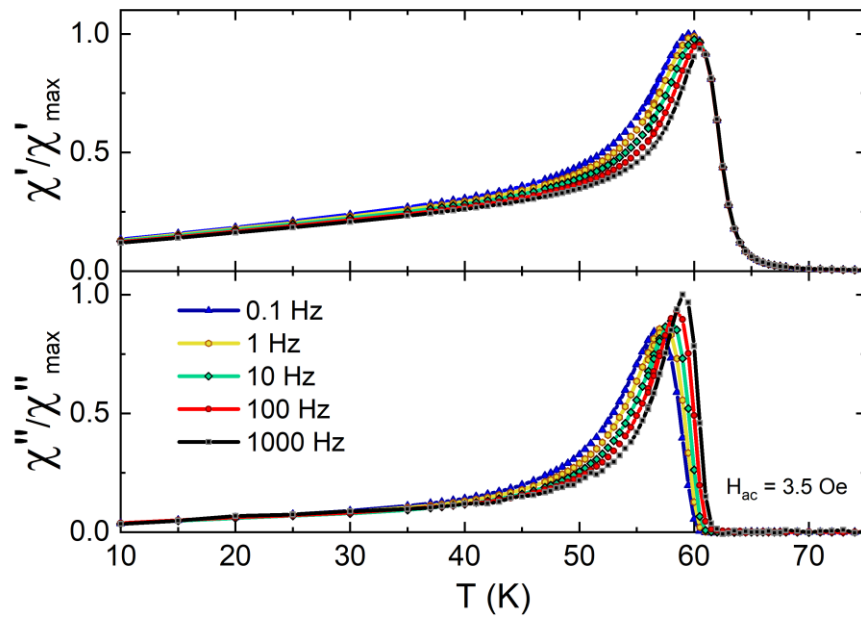
W kolejnym etapie wykonano pomiary z wykorzystaniem magnetometru. Dla próbek z omawianej serii wyznaczono zależności stałoprądowej podatności magnetycznej w trybach ZFC i FC w obecności stałego pola magnetycznego $H_{dc}=100$ Oe oraz zmiennoprądowej podatności w obecności pola o amplitudzie $H_{ac}=3.5$ Oe i częstotliwości $f=100$ Hz. Wspomniane zależności zostały zebrane na rys. 60.



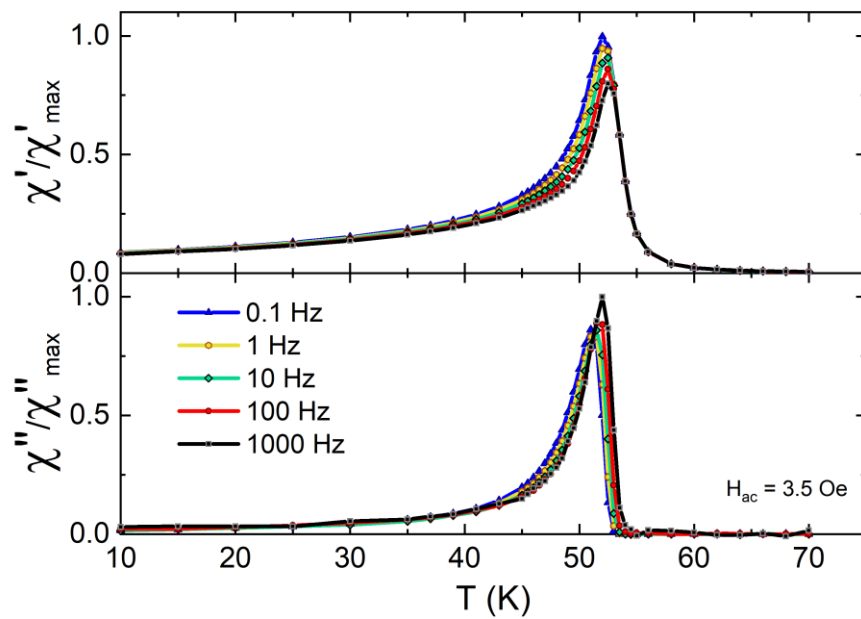
Rysunek 60 Znormalizowane krzywe stałoprądowej podatności magnetycznej (a) oraz rzeczywiste składowe podatności zmiennoprądowej (b) w funkcji temperatury próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci nanocząstek

Analogicznie jak w przypadku próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskanych innymi metodami, również tym razem można zaobserwować występowania przemiany fazowej z wysokotemperaturowej fazy paramagnetycznej do niskotemperaturowej fazy uporządkowanej magnetycznie. Zależności ZFC i FC nie pokrywają się w zakresie niskotemperaturowym, co może wskazywać na to, że uporządkowanie magnetyczne ma charakter szkła spinowego. W kilku przypadkach wartości stałoprądowej podatności ZFC są ujemne w niskich temperaturach. Jest to zjawisko podobne do tego zaobserwowanego w rozdziale 4.4.2 i jego źródłem jest prawdopodobnie resztkowe pole magnetyczne pozostałe na magnezie nadprzewodzącym, które obecne było w trakcie chłodzenia. Wartości temperatur krytycznych wyznaczone na podstawie pochodnych zmiennoprądowej podatności magnetycznej po temperaturze zmieniają się od 22 do 62 K i maleją ze wzrostem wartości parametru x . Wszystkie oszacowane wartości T_C zostały zebrane w tabeli 19.

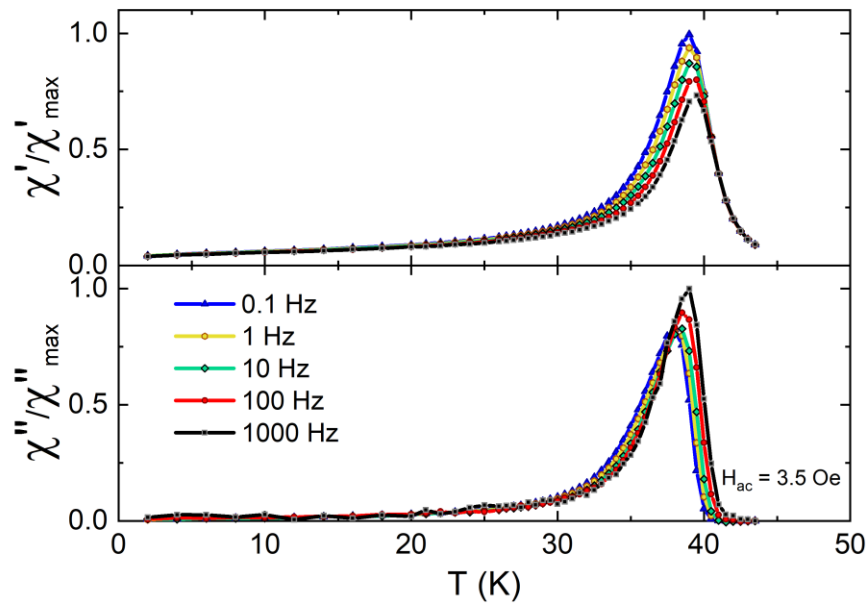
Dla nanocząstek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ wykonano pomiary temperaturowej zależności składowej rzeczywistej χ' i urojonej χ'' podatności zmiennoprądowej. Pomiary te przeprowadzono w zmiennym polu magnetycznym o amplitudzie $H_{ac}=3.5$ Oe dla pięciu różnych częstotliwości: $f = 0.1, 1, 10, 100$ i 1000 Hz. Temperaturowe zależności składowych rzeczywistych i urojonych podatności zmiennoprądowej otrzymane dla nanocząstek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ są pokazane na rys. 61–65.



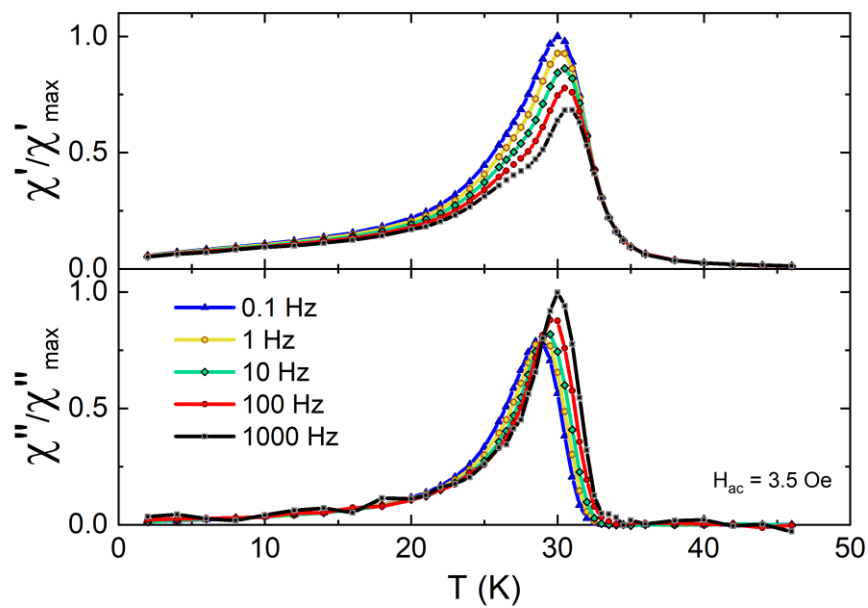
Rysunek 61 Znormalizowane krzywe zmiennoprądowej podatności magnetycznej, z podziałem na część rzeczywistą χ' (wykres górny) i urojoną χ'' (wykres dolny) w funkcji temperatury próbki NiCr w postaci nanocząstek, uzyskane dla różnych częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{ac}



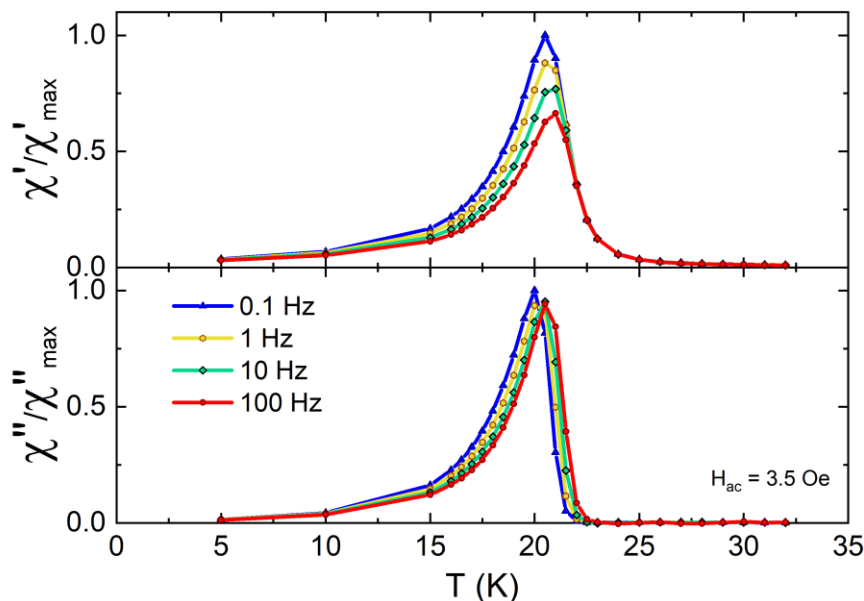
Rysunek 62 Znormalizowane krzywe zmiennoprądowej podatności magnetycznej, z podziałem na część rzeczywistą χ' (wykres górny) i urojoną χ'' (wykres dolny) w funkcji temperatury próbki NiFe_{0.53}Cr_{1.47} w postaci nanocząstek, uzyskane dla różnych częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{ac}



Rysunek 63 Znormalizowane krzywe zmiennoprądowej podatności magnetycznej, z podziałem na część rzeczywistą χ' (wykres górny) i urojoną χ'' (wykres dolny) w funkcji temperatury próbki NiFe_{1.06}Cr_{0.94} w postaci nanocząstek, uzyskane dla różnych częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{ac}



Rysunek 64 Znormalizowane krzywe zmiennoprądowej podatności magnetycznej, z podziałem na część rzeczywistą χ' (wykres górny) i urojoną χ'' (wykres dolny) w funkcji temperatury próbki NiFe_{1.54}Cr_{0.46} w postaci nanocząstek, uzyskane dla różnych częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{ac}



Rysunek 65 Znormalizowane krzywe zmiennoprądowej podatności magnetycznej, z podziałem na część rzeczywistą χ' (wykres górny) i urojoną χ'' (wykres dolny) w funkcji temperatury próbki NiFe w postaci nanocząstek, uzyskane dla różnych częstotliwości zmiennego pola magnetycznego H_{ac}

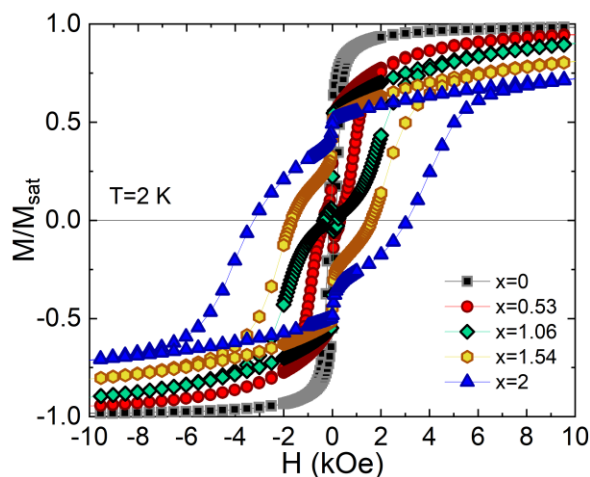
Dla wszystkich badanych nanocząstek zaobserwowano wyraźną zależność podatności AC od częstotliwości, co może być związane z procesem blokowania izolowanych, nieoddziałujących lub słabo oddziałujących nanocząstek. Ponadto przy większej częstotliwości wzrasta wartość temperatury blokowania. Aby lepiej zrozumieć dynamiczne zachowanie procesu blokowania dane $\chi''(T)$ przeanalizowano przy użyciu zależności fenomenologicznej:

$$\Phi = \frac{\Delta T_{\max}}{T_{\max} \Delta \log(f)}, \quad (23)$$

gdzie ΔT_{\max} jest względną zmianą temperatury odpowiadającej pikowi $\chi''(T)$ na dekadę częstotliwości $\Delta \log(f)$. Według literatury $\Phi < 0.03$ jest typowe dla układu spin-szkieł, $\Phi = 0.03-0.1$ jest charakterystyczne dla oddziałujących nanocząstek, natomiast $\Phi > 0.1$ jest zarezerwowane dla nieoddziałujących nanocząstek[94]. Wartość Φ obliczona dla badanych nanocząstek pokazano w tabeli 19. Mimo pewnych różnic w wartościach parametru Φ wyznaczonego dla poszczególnych próbek z badanej serii otrzymane wyniki wskazują, że wszystkie układy mają cechy szkła spinowego.

Na rys. 66 zostały zestawione krzywe namagnesowania względem natężenia zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T=2$ K dla wszystkich próbek w postaci

nanocząstek. Każda z pętli histerezy charakteryzuje się gwałtownym spadkiem magnetyzacji przy zmianie znaku natężenia pola. Przyczyna takiego przełączania nie jest w pełni poznana i wymaga dodatkowych badań. Podobne stopnie dla krzywych namagnesowania zostały zaobserwowane dla próbki $K_{0.19}Co[Cr(CN)]_{0.73} \cdot 4.5H_2O$, która wykazuje superparamagnetyczne zachowanie i jest w postaci nanocząstek umieszczonych wewnątrz membrany nafionowej[95]. Jednakże, rozmiary nanocząstek badanych w omawianej publikacji są dużo mniejsze niż te opisywane w ramach niniejszej rozprawy, gdyż nie przekraczają kilkunastu nanometrów. Ponadto autorzy nie tłumaczą schodkowego charakteru pętli. Z tego względu nie ma wystarczających podstaw by doszukiwać się pełnej analogii między wspomnianą pracą ze związkami z serii $NiFe_xCr_{2-x}$. Niemniej jednak podobnie jak dla próbek uzyskanych innymi technikami, również dla nanocząstek widoczny jest wyraźny wzrost szerokości pętli ze wzrostem parametru x . Wartości pola koercji dla poszczególnych związków zostały zebrane w tabeli 19, jednak nie mogą być one porównane do wartości uzyskanych dla pozostałych serii ze względu na wspomniany schodkowy charakter krzywych.



Rysunek 66 Znormalizowane krzywe namagnesowania względem stałego zewnętrznego pola magnetycznego dla próbek z serii $NiFe_xCr_{2-x}$ w postaci nanocząstek

Tabela 19 Wartości temperatur krytycznych, parametru Φ i pól koercji wyznaczone dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ w postaci nanocząstek

	T_c (K)	Φ	H_c (Oe)
NiCr	62.0	0.009	150
NiFe_{0.53}Cr_{1.47}	53.5	0.004	330
NiFe_{1.06}Cr_{0.94}	40.5	0.006	290
NiFe_{1.54}Cr_{0.46}	32.0	0.015	1550
NiFe	22.0	0.009	3160

4.6 Podsumowanie wyników uzyskanych dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ otrzymanych różnymi metodami

Analiza wyników uzyskanych dla próbek z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskanych różnymi technikami i opisanych powyżej pokazuje, że możliwe jest wytworzenie związków o dobrze określonej wartości parametru x poprzez kontrolę warunków syntezy, niezależnie od zastosowanej metody. Względna różnica wyznaczonych z analizy pierwiastkowej wartości x i wartości oszacowanych teoretycznie nie przekracza zwykle 20%, przy czym w większości przypadków wynosi zaledwie kilka procent. Udział procentowy wszystkich metali przejściowych (Ni, Fe, Cr) jest zgodny z przewidywaniami teoretycznymi dla próbek proszkowych uzyskanych techniką szybkiego strącania oraz warstw uzyskanych w procesie zanurzeniowym, natomiast zawartość niklu zmniejsza się wyraźnie dla związków uzyskanych w membranach nafionowych oraz tych w postaci nanocząstek.

W każdym przypadku próbki są złożone z ziaren, które zazwyczaj posiadają nieregularne kształty. Najmniejsze krystality występują dla nanocząstek (od 120 do 200 nm). W przypadku związków w Nafionie średnie rozmiary mieszczą się w przedziale od 100 do 800 nm, a dla warstw na podłożu PET-ITO od kilkuset nanometrów do kilku mikrometrów. Największe ziarna występują dla próbek proszkowych osiągając kilkadziesiąt mikrometrów. Dla próbek w membranach nafionowych rozmiar cząstek rośnie ze wzrostem x , natomiast dla warstw uzyskanych w procesie zanurzeniowym są one największe dla związku NiCr. W pozostałych przypadkach nie ma wyraźnej zależności rozmiaru krystalitów od stosunku żelaza i niklu. Ponadto wyznaczone rozmiary komórek elementarnych maleją ze wzrostem parametru x , przy jednoczesnym wzroście energii drgań mostków cyjankowych.

Również w przypadku własności magnetycznych można zauważyć monotoniczną zmianę badanych parametrów – temperatury krytyczne maleją, a pola koercji rosną dla większych x niezależnie od techniki, którą uzyskano próbki. Takie zachowanie można wytłumaczyć bazując na modelu pola średniego, gdzie związki z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ składają się z trzech podsieci magnetycznych, odpowiadającym poszczególnym jonom magnetycznym. Zgodnie z teorią pola średniego pola molekularne H_{Ni} , H_{Fe} i H_{Cr} , które oddziałują na poszczególne podsieci można przedstawić jako:

$$\begin{aligned}
H_{\text{Ni}} &= H_0 + n_{\text{NiFe}}M_{\text{Ni}} + n_{\text{NiCr}}M_{\text{Ni}}, \\
H_{\text{Fe}} &= H_0 + n_{\text{FeNi}}M_{\text{Fe}}, \\
H_{\text{Cr}} &= H_0 + n_{\text{CrNi}}M_{\text{Cr}},
\end{aligned} \tag{24}$$

gdzie H_0 jest zewnętrznym polem magnetycznym, M_{Ni} , M_{Fe} oraz M_{Cr} to namagnesowanie poszczególnych podsieci na jednostkę objętości dla poszczególnych jonów, natomiast n_{NiFe} , n_{NiCr} , n_{FeNi} i n_{CrNi} to współczynniki określone wzorami:

$$\begin{aligned}
n_{\text{NiFe}} &= \frac{2Z_{\text{NiFe}}}{\lambda_{\text{Fe}}N(g\mu_{\text{B}})^2}J_{\text{NiFe}}, \\
n_{\text{NiCr}} &= \frac{2Z_{\text{NiCr}}}{\lambda_{\text{Cr}}N(g\mu_{\text{B}})^2}J_{\text{NiCr}}, \\
n_{\text{FeNi}} &= \frac{2Z_{\text{FeNi}}}{\lambda_{\text{Ni}}N(g\mu_{\text{B}})^2}J_{\text{FeNi}}, \\
n_{\text{CrNi}} &= \frac{2Z_{\text{CrNi}}}{\lambda_{\text{Ni}}N(g\mu_{\text{B}})^2}J_{\text{CrNi}}.
\end{aligned} \tag{25}$$

N to całkowita liczba wszystkich jonów metalicznych na jednostkę objętości, Z to liczby koordynacyjne, które wynoszą odpowiednio: $Z_{\text{NiCr}}=2\cdot(2-x)$, $Z_{\text{NiFe}}=2\cdot x$, $Z_{\text{CrNi}}=Z_{\text{FeNi}}=6$. Parametry λ_i określają ułamki molowe każdego z metali na jednostkę objętości: $\lambda_{\text{Ni}}=3$, $\lambda_{\text{Cr}}=2-x$, $\lambda_{\text{Fe}}=x$. J_{NiFe} i J_{NiCr} to całki wymiany pomiędzy poszczególnymi jonami. Teoretyczne wartości T_{C} można powiązać ze współczynnikami modelu pola średniego opisywanej serii zgodnie z zależnością:

$$T_{\text{C}} = \sqrt{C_{\text{Ni}}C_{\text{Fe}}n_{\text{NiFe}}^2 + C_{\text{Ni}}C_{\text{Cr}}n_{\text{NiCr}}^2}, \tag{26}$$

gdzie C_i oznaczają stałe Curie wyznaczone zgodnie z wzorem (20).

Podstawiając odpowiednie wartości we wzorze (26) można wyznaczyć teoretyczną zależność temperatury krytycznej od parametru x :

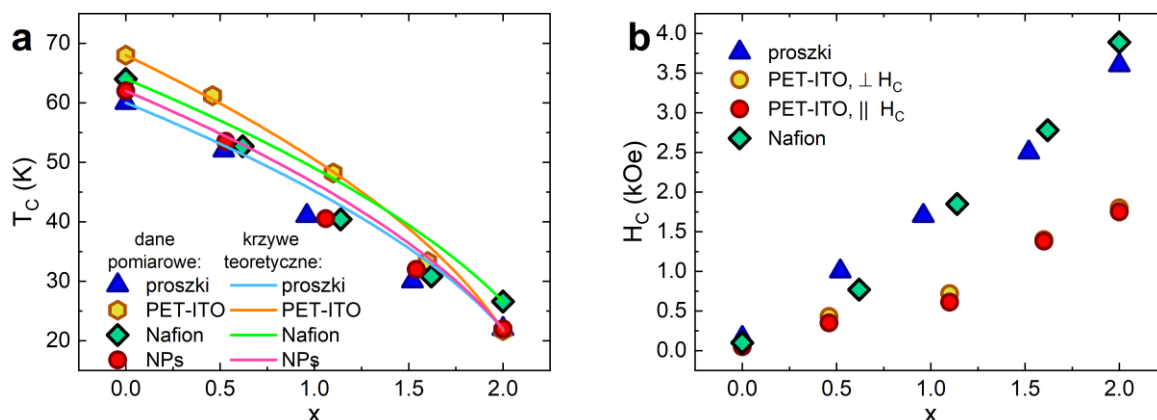
$$T_{\text{C}}(x) = \frac{2}{3k_{\text{B}}} \sqrt{12 \cdot S_{\text{Ni}}(S_{\text{Ni}} + 1) \cdot [(2-x) \cdot S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}} + 1) \cdot J_{\text{NiCr}}^2 + x \cdot S_{\text{Fe}}(S_{\text{Fe}} + 1) \cdot J_{\text{NiFe}}^2]}. \tag{27}$$

Dla związków z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ wartości poszczególnych spinów wynoszą: $S_{\text{Ni}}=1$, $S_{\text{Fe}}=1/2$, $S_{\text{Cr}}=3/2$. Wartości całek wymiany J_{NiFe} oraz J_{NiCr} zostały wyznaczone na podstawie wartości temperatur krytycznych uzyskanych w eksperymencie dla próbek jednoskładnikowych i zostały zebrane w tabeli 20. Skrót NPs oznacza związki w postaci nanocząstek.

Tabela 20 Wartości całek wymiany wyznaczone na podstawie modelu pola średniego z danych eksperymentalnych dla próbek NiFe i NiCr z podziałem na związki uzyskane różnymi technikami

	$J_{\text{NiFe}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$J_{\text{NiCr}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Proszki	3.82	4.66
PET-ITO	3.77	5.28
Nafion	4.62	4.97
NPs	3.82	4.82

Doświadczalnie wyznaczone wartości T_c wraz z krzywymi teoretycznymi opisanymi wzorem (27) z podziałem na poszczególne techniki syntezy oraz wartości pól koercji wszystkich próbek jednofazowych zostały zebrane na rys. 67.

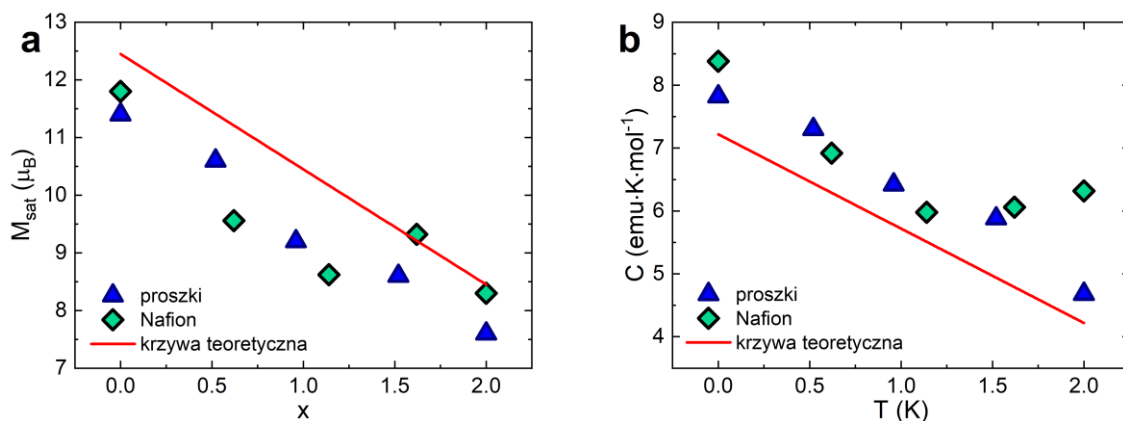


Rysunek 67 Porównanie wartości temperatur krytycznych (a) i pól koercji (b) pomiędzy próbkami z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskanymi różnymi technikami. Do zależności $T_c(x)$ dołączono krzywe teoretyczne, wyznaczone na podstawie modelu pola średniego, zgodnie ze wzorem (27)

Punkty doświadczalne T_c niemal dokładnie pokrywają się z krzywą teoretyczną w przypadku warstw na podłożu PET-ITO, nieco gorsze dopasowanie uzyskano dla próbek proszkowych i nanocząstek, natomiast dla warstw w membranach nafionowych jakość dopasowania jest najgorsza. Na podstawie powyższej obserwacji można stwierdzić, że przybliżenie pola średniego może być z powodzeniem stosowane do opisu omawianej grupy związków w postaci warstw wytworzonych metodą zanurzeniową. Rozbieżności

uzyskane dla nanocząstek, a w szczególności dla próbek w Nafionie, mogą być powiązane z mniejszym procentem molowym jonów niklowych wyznaczonym na podstawie analizy pierwiastkowej. W omawianym modelu pola średniego założono trzy jony niklowe na sumarycznie dwa atomy Fe/Cr, natomiast ze wspomnianej analizy wynika, że niklu jest ok. dwukrotnie mniej, co może być na przykład związane z obecnością większej liczby defektów w sieci krystalicznej. Wartości pól koercji uzyskane dla próbek proszkowych i warstw nafionowych są porównywalne i w przybliżeniu dwukrotnie większe niż dla warstw syntetyzowanych metodą zanurzeniową. Wzrost H_c może być spowodowany obecnością większej liczby defektów lub mniejszymi rozmiarami krystalitów. Jednocześnie, wspomniana w rozdziale 4.2.2 anizotropia magnetyczna występująca w warstwach nie powoduje znaczącego wzrostu H_c w porównaniu do wartości otrzymanych dla próbek uzyskanych innymi technikami.

Zgodnie z przybliżeniem pola średniego można również wyznaczyć teoretyczne wartości stałej Curie-Weissa sumując wartości uzyskane dla poszczególnych podsieci wyznaczone na podstawie wzoru (20) oraz przyjmując następujące ułamki molowe na jednostkę objętości: $\lambda_{Ni}=3$, $\lambda_{Cr}=2-x$, $\lambda_{Fe}=x$. Ponadto korzystając z tego modelu możliwe jest również oszacowanie teoretycznych wartości namagnesowania nasycenia zgodnie z równaniem (21). Wyznaczone doświadczalnie wartości M_{sat} i C wraz z opisanymi powyżej krzywymi teoretycznymi zostały zebrane na rys. 68. Warto zaznaczyć, że na wykresach przedstawiono tylko te próbki, dla których możliwe było oszacowanie masy samych związków. W przypadku warstw na PET-ITO uzyskana ilość materiału była zbyt mała do wiarygodnego wyznaczenia masy, z kolei nanocząstki przygotowane do badań zawierają znaczne ilości PVP, którego nie udało się odseparować dostępnymi technikami bez naruszenia badanych związków.



Rysunek 68 Porównanie wartości namagnesowania nasycenia (a) stałych Curie-Weissa (b) pomiędzy próbkami z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ uzyskanymi różnymi technikami. Do obu zależności dołączono krzywe teoretyczne zadane odpowiednio wzorami (21) i (20)

Doświadczalne wartości namagnesowania nasycenia z dobrym przybliżeniem pokrywają się z wartościami teoretycznymi, przy czym rozbieżności wynoszą zazwyczaj kilkanaście procent. Dla próbek proszkowych punkty wyznaczone z pomiarów są systematycznie mniejsze niż przewidywania modelu pola średniego, natomiast odchylenia do prostej teoretycznej dla związków w Nafionie są zarówno dodatnie jak i ujemne.

Dla stałych Curie-Weissa w każdym przypadku wartości doświadczalne są większe od wartości uzyskanych na podstawie modelu pola średniego, niezależnie od metody syntezy. Względne różnice pomiędzy punktami a prostą wynoszą od kilkunastu do kilkudziesięciu procent. Biorąc pod uwagę te rozbieżności można przypuszczać, że próbki (w szczególności te uzyskane w Nafionie) są prawdopodobnie zanieczyszczone, głównie w postaci pozostałości prekursorów użytych w trakcie syntezy, np. niezwiązanych jonów heksacyjanometalanowych. Może to wpływać na błędne oszacowanie masy czystych związków, a konsekwencji wartości liczbowych wyznaczanych parametrów. Niemniej jednak biorąc pod uwagę wszystkie wyniki otrzymane dla związków z omawianej serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$, możliwe jest zaprojektowanie już na etapie syntezy produktów o dobrze określonych wartościach temperatury krytycznej i pola koercji poprzez odpowiednie dobranie wartości parametru x . Jednocześnie możliwe jest połączenie wyżej wspomnianych parametrów magnetycznych z dobrze określoną strukturą, np. w postaci warstw.

5. Podsumowanie

W ramach przedstawionej rozprawy doktorskiej udało się przeprowadzić syntezy oraz scharakteryzować właściwości fizykochemiczne szeregu związków należących do grupy analogów błękitu pruskiego będących przykładami magnetyków molekularnych.

W pierwszej części zostały opisane próbki błękitu pruskiego $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (FeFe) oraz jego analogu $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ (FeCr) wytworzone w procesie elektrochemicznej redukcji, w postaci warstw na podłożu PET-ITO oraz nanorurek wewnątrz porowatych matryc poliwęglanowych. W przypadku warstw uzyskano próbki jednoskładniowe oraz dwie próbki dwuskładnikowe w formie dwuwarstw (FeFe-FeCr i FeCr-FeFe). Nanorurki syntetyzowano w postaci serii próbek jednofazowych wykorzystując membrany o czterech różnych średnicach porów (50, 80, 100, 200 nm) oraz dwie próbki dwuskładnikowe wewnątrz matryc o największej średnicy porów – 200 nm (FeFe-FeCr i FeCr-FeFe). Do wytworzenia materiałów dwuskładnikowych zastosowano proces dwustopniowej elektroredukcji, niezależnie od docelowej postaci związków.

Warstwy FeCr składają się ze stosunkowo dużych, sześciennych krystalitów o rozmiarach kilku mikrometrów, podczas gdy pozostałe próbki uzyskane na podłożu PET-ITO tworzą ciągłe powierzchnie zbudowane z ziaren nie większych niż kilkaset nanometrów, najczęściej o nieregularnych kształtach. Wszystkie próbki charakteryzują się występowaniem przemiany fazowej z wysokotemperaturowego stanu paramagnetycznego do niskotemperaturowej fazy uporządkowanej magnetycznie związanej z oddziaływaniami ferromagnetycznymi pomiędzy odpowiednimi jonami metali. Wartości temperatur krytycznych wynoszą odpowiednio $T_c = 3.3$ K i $T_c = 20$ K dla warstw FeFe i FeCr. Badania przeprowadzone dla dwuwarstw jak i dwuściennych nanorurek wykazały obecność dwóch faz magnetycznych, a wartości temperatur krytycznych pokrywają się z wartościami otrzymanymi dla próbek bazowych. Ponadto na podstawie zależności stałoprądowej podatności magnetycznej i krzywych magnetyzacji można zauważyć występowanie magnetycznej anizotropii kształtu, co determinuje równoległe ustawienie warstw względem linii zewnętrznego pola magnetycznego jako łatwy kierunek magnetyzacji.

Udział poszczególnych faz magnetycznych oszacowany na podstawie pomiarów składu chemicznego techniką EDS zmienia się w próbkach dwuskładnikowych

w zależności od kolejności przeprowadzenia poszczególnych etapów syntezy. Udział fazy FeFe w próbce FeFe–FeCr oszacowano na 30.1%, natomiast w dwuwarstwie FeCr–FeFe na 45.6%. Analogiczna analiza procentowego składu warstwowych próbek dwufazowych, bazująca na dopasowaniu krzywych namagnesowania do modelu teoretycznego, wykazała znacznie mniejsze rozbieżności pomiędzy próbkami – 40% w FeFe–FeCr i 38% w FeCr–FeFe dla fazy FeFe.

Dla próbek z serii FeFe i FeCr uzyskanych wewnątrz porowatych matryc otrzymano struktury w postaci nanorurek, których średnie wartości zewnętrznych średnic odpowiadają rozmiarom porów membran w granicy błędu, choć w większości przypadków są to wartości nieznacznie większe. Zarówno wyższe wartości średnic zewnętrznych jak i duży ich rozrzut jest prawdopodobnie związany z deformacją rurek i niecałkowitym usunięciem membran w trakcie procesu ich wytrawiania. Próbki wytworzone w procesie dwustopniowej elektroredukcji (FeFe–FeCr i FeCr–FeFe) zachowują kształt pustych w środku rurek. Niezależnie od wymiarów zewnętrznych próbki jednofazowe FeFe i FeCr w postaci nanorurek wykazują podobne właściwości magnetyczne w obrębie obu serii, zarówno w przypadku wartości temperatur krytycznych jak i pól koercji. Porównując uzyskane wartości z danymi literaturowymi omawianych związków, wytworzonych pod różnymi postaciami i przy zastosowaniu różnych technik, można zauważyć, że są one najbardziej zbliżone do próbek w postaci warstw (w tym opisanych powyżej), uzyskanych tą samą metodą, czyli za pomocą elektrochemicznej redukcji. W przypadku próbek dwuskładnikowych w formie nanorurek nie było możliwe uzyskanie wiarygodnych wartości udziału procentowego poszczególnych metali, a co z tym związane składowych faz magnetycznych z wykorzystaniem techniki EDS. Jednakże, dzięki dopasowaniu krzywych namagnesowania do modelu teoretycznego udało się oszacować wkład poszczególnych składników. Dla próbki FeFe–FeCr molowa zawartość procentowa fazy FeFe wynosi 45%, podczas gdy dla próbki FeCr–FeFe wynosi 51%.

W drugiej części skupiono się na opisaniu procesów syntezy i wyznaczeniu własności fizykochemicznych związków z rodziny $Ni_3[Fe(CN)_6]_x[Cr(CN)_6]_{2-x}$ ($NiFe_xCr_{2-x}$) w postaci proszków, warstw na podłożu PET–ITO, warstw wewnątrz membran nafionowych oraz nanocząstek. Na podstawie uzyskanych rezultatów wykazano, że możliwe jest ustalenie wartości parametru x na etapie syntezy, niezależnie od zastosowanej techniki i końcowej postaci związków. W większości przypadków względne zawartości procentowe

magnetycznych jonów metalicznych (Ni, Fe, Cr) są zgodne z założeniami poszczególnych procesów syntezy i porównywalne z wartościami teoretycznymi dla analogów błękitu pruskiego o zadanej stechiometrii. Rozbieżności są widoczne dla próbek uzyskanych w Nafionie® oraz w przypadku nanocząstek, gdzie atomowa zawartość procentowa niklu jest mniejsza niż przewidywana. Dla każdej ze zbadanych serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ wykazano, że wyznaczone właściwości fizykochemiczne zmieniają się monotonicznie ze wzrostem parametru x : stałe sieci komórek elementarnych i wartości temperatur krytycznych maleją, natomiast energie drgań mostków cyjankowych i pola koercji rosną. Rozmiary cząstek budujących wytworzone struktury różnią się pomiędzy poszczególnymi seriami. Największe ziarna występują w próbkach proszkowych – osiągając od kilku do kilkunastu mikrometrów, następnie w kolejności malejącej są to wielkości krystalitów warstw na podłożu PET-ITO, wewnątrz matryc nafionowych, a najmniejsze są struktury w postaci nanocząstek, gdzie wartości średnie rozmiarów mieszczą się w przedziale od 120 do 200 nm.

Bazując na modelu pola średniego możliwe było wyznaczenie teoretycznych zależności temperatury krytycznej od parametru x , niezależnie dla każdej z omawianych serii. Najlepszą zgodność z modelem teoretycznym wykazują warstwy na PET-ITO, natomiast dla pozostałych serii jakość dopasowania jest nieznacznie gorsza. Dodatkowo dla próbek w postaci proszkowej i warstw uzyskanych wewnątrz membrany nafionowej oszacowano zależności namagnesowania nasycenia oraz stałej Curie-Weissa w funkcji x . W obu przypadkach uzyskane wartości są systematycznie niższe dla M_{sat} i wyższe dla wartości C niż obliczone teoretycznie. Rozbieżności w wyznaczonych właściwościach mogą wynikać z zanieczyszczeń obecnych w próbkach, przede wszystkim w postaci prekursorów użytych do syntezy, np. niezwiązanych jonów heksacyjanometalanowych.

W przypadku próbek warstwowych na podłożu PET-ITO wytworzono również układ dwuskładnikowy – $\text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2\text{-Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (NiCr-NiFe), w wyniku procesu dwustopniowej sekwencyjnej adsorpcji. Ten układ wykazuje obecność dwóch faz magnetycznych związanych z poszczególnymi składnikami. Dzięki pomiarom właściwości magnetycznych w trzech różnych konfiguracjach względem linii zewnętrznego pola magnetycznego można stwierdzić, że układ wykazuje obecność magnetycznej anizotropii kształtu. Łatwy kierunek namagnesowania odpowiada płaszczyźnie wytworzonej dwuwarstwy.

Porównując wyniki pomiarów próbek wytworzonych metodą zanurzeniową można zauważyć, że związki z serii $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}$ są jednofazowe dla wszystkich badanych wartości x , natomiast układ dwuwarstwowy posiada dwie współistniejące fazy magnetyczne. Oznacza to, że dobierając odpowiednie kroki syntezy próbek metodą zanurzeniową można kontrolować nie tylko skład chemiczny, ale również końcowe własności fizykochemiczne badanych związków, w szczególności wspomniane powyżej zachowanie magnetyczne. Takie rezultaty dają nadzieję na to, że przy wykorzystaniu opisanych powyżej technik syntezy, będzie możliwe otrzymanie innych analogów błękitu pruskiego o dobrze zdefiniowanych własnościach fizykochemicznych.

6. Bibliografia

- [1] T. Lis, "Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 36, no. 9, pp. 2042–2046, Sep. 1980, doi: 10.1107/s0567740880007893.
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, "Magnetic bistability in a metal-ion cluster," *Nature*, vol. 365, no. 6442, pp. 141–143, 1993, doi: 10.1038/365141a0.
- [3] H. J. Eppley *et al.*, "Single-molecule magnets: Characterization of complexes exhibiting out-of-phase AC susceptibility signals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 305, pp. 167–179, 1997, doi: 10.1080/10587259708045054.
- [4] A. Zabala-Lekuona, J. M. Seco, and E. Colacio, "Single-Molecule Magnets: From Mn₁₂-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 441. Elsevier, p. 213984, Aug. 15, 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2021.213984.
- [5] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, and C. Coulon, "Evidence for single-chain magnet behavior in a Mn^{III}-Ni^{II} chain designed with high spin magnetic units: A route to high temperature metastable magnets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 43, pp. 12837–12844, Oct. 2002, doi: 10.1021/ja0203115.
- [6] M. G. F. Vaz and M. Andruh, "Molecule-based magnetic materials constructed from paramagnetic organic ligands and two different metal ions," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 427. Elsevier, p. 213611, Jan. 15, 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213611.
- [7] H. Wu *et al.*, "Syntheses, characterization, and slow magnetic relaxation or luminescence properties of three new 2D coordination polymers," *J. Mol. Struct.*, vol. 1219, p. 128613, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128613.
- [8] N. Monni *et al.*, "Reversible tuning of luminescence and magnetism in a structurally flexible erbium–anilato MOF," *Chem. Sci.*, 2022, doi: 10.1039/D2SC00769J.
- [9] N. Daffé *et al.*, "Direct Observation of Charge Transfer and Magnetism in Fe₄Co₄ Cyanide-Bridged Molecular Cubes," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 1799–1804, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b03839.
- [10] M. Reczyński *et al.*, "Room-Temperature Bistability in a Ni–Fe Chain: Electron Transfer

- Controlled by Temperature, Pressure, Light, and Humidity," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 60, no. 5, pp. 2330–2338, Feb. 2021, doi: 10.1002/anie.202012876.
- [11] P. Gütllich, A. B. Gaspar, and Y. Garcia, "Spin state switching in iron coordination compounds," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 9, no. 1. Beilstein-Institut, pp. 342–391, Feb. 15, 2013, doi: 10.3762/bjoc.9.39.
- [12] S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, and A. Bousseksou, "Multilayer sequential assembly of thin films that display room-temperature spin crossover with hysteresis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 35, pp. 5786–5789, Sep. 2006, doi: 10.1002/anie.200601885.
- [13] D. Tanaka *et al.*, "Thin films of spin-crossover coordination polymers with large thermal hysteresis loops prepared by nanoparticle spin coating," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 70, pp. 10074–10077, Aug. 2014, doi: 10.1039/c4cc04123b.
- [14] D. Gentili *et al.*, "Multi-modal sensing in spin crossover compounds," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 30, pp. 7836–7844, Jul. 2015, doi: 10.1039/c5tc00845j.
- [15] D. Tanaka *et al.*, "Facile preparation of hybrid thin films composed of spin-crossover nanoparticles and carbon nanotubes for electrical memory devices," *Dalt. Trans.*, vol. 48, no. 21, pp. 7074–7079, May 2019, doi: 10.1039/c8dt02923g.
- [16] B. Benaicha *et al.*, "Interplay between spin-crossover and luminescence in a multifunctional single crystal iron(ii) complex: Towards a new generation of molecular sensors," *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 28, pp. 6791–6798, Jul. 2019, doi: 10.1039/c9sc02331c.
- [17] O. Kahn, J. Larionova, and J. V Yakhmi, "Molecular magnetic sponges," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 5, no. 12, pp. 3443–3449, 1999, doi: 10.1002/(sici)1521-3765(19991203)5:12<3443::aid-chem3443>3.0.co;2-#.
- [18] R. A. Polunin *et al.*, "Solvent-induced change of electronic spectra and magnetic susceptibility of CoII coordination polymer with 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 5232–5238, Jun. 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00179.
- [19] J. Vallejo *et al.*, "Reversible solvatomagnetic switching in a single-ion magnet from an entatic state," *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 3694–3702, May 2017, doi: 10.1039/c6sc05188j.
- [20] M. Evangelisti *et al.*, "Cryogenic magnetocaloric effect in a ferromagnetic molecular

- dimer," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 29, pp. 6606–6609, Jul. 2011, doi: 10.1002/anie.201102640.
- [21] H. J. Lun, L. Xu, X. J. Kong, L. S. Long, and L. S. Zheng, "A High-Symmetry Double-Shell Gd₃₀Co₁₂Cluster Exhibiting a Large Magnetocaloric Effect," *Inorg. Chem.*, vol. 60, no. 14, pp. 10079–10083, Jul. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c00993.
- [22] J.-B. Peng *et al.*, "A 48-Metal Cluster Exhibiting a Large Magnetocaloric Effect," *Angew. Chemie*, vol. 123, no. 45, pp. 10837–10840, Nov. 2011, doi: 10.1002/ange.201105147.
- [23] L. Bogani and W. Wernsdorfer, "Molecular spintronics using single-molecule magnets," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 179–186, 2008, doi: 10.1038/nmat2133.
- [24] E. Coronado and M. Yamashita, "Molecular spintronics: The role of coordination chemistry," *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 42. The Royal Society of Chemistry, pp. 16553–16555, Oct. 25, 2016, doi: 10.1039/c6dt90183b.
- [25] E. Coronado, "Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices," *Nature Reviews Materials*, vol. 5, no. 2. Nature Publishing Group, pp. 87–104, Oct. 24, 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0146-8.
- [26] D. Davidson and L. A. Welo, "The nature of prussian blue," *J. Phys. Chem.*, vol. 32, no. 8, pp. 1191–1196, 1928, doi: 10.1021/j150290a007.
- [27] A. Ito, M. Suenaga, and K. Ôno, "Mössbauer study of soluble prussian blue, insoluble prussian blue, and turnbull's blue," *J. Chem. Phys.*, vol. 48, no. 8, pp. 3597–3599, Sep. 1968, doi: 10.1063/1.1669656.
- [28] F. Herren, A. Ludi, P. Fischer, and W. Halg, "Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order," *Inorg. Chem.*, vol. 19, no. 4, pp. 956–959, 1980, doi: 10.1021/ic50206a032.
- [29] A. Kraft, "Some considerations on the structure, composition, and properties of Prussian blue: a contribution to the current discussion," *Ionics (Kiel)*, vol. 27, no. 6, pp. 2289–2305, Jun. 2021, doi: 10.1007/s11581-021-04013-0.
- [30] D. Aguilà, Y. Prado, E. S. Koumoussi, C. Mathonière, and R. Clérac, "Switchable Fe/Co Prussian blue networks and molecular analogues," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 1. The Royal Society of Chemistry, pp. 203–224, Dec. 22, 2016, doi: 10.1039/c5cs00321k.

- [31] R. A. Davidson and J. S. Miller, "Pressure Dependence of the Magnetic Ordering Temperature (T_c) for the $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ Noncubic Prussian Blue Analogue," *Inorg. Chem.*, vol. 60, no. 17, pp. 12766–12771, Sep. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c00777.
- [32] B. Nowicka *et al.*, "Solvatomagnetic Studies on Cyano-Bridged Bimetallic Chains Based on $[\text{Mn}(\text{cyclam})]^{3+}$ and Hexacyanometallates," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2017, no. 1, pp. 99–106, Jan. 2017, doi: 10.1002/ejic.201601007.
- [33] M. Fitta, M. Szuwarzyński, P. Czaja, G. Lewińska, and M. Bałanda, "The Magnetocaloric Effect in the Thin Film of a Prussian Blue Analogue," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2017, no. 41, pp. 4817–4822, Nov. 2017, doi: 10.1002/ejic.201700759.
- [34] M. F. Dumont *et al.*, "Photoinduced magnetism in core/shell prussian blue analogue heterostructures of $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with $\text{RbCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot m\text{H}_2\text{O}$," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 10, pp. 4295–4300, May 2011, doi: 10.1021/IC1022054/SUPPL_FILE/IC1022054_SI_001.PDF.
- [35] T. C. Liao, W. H. Chen, H. Y. Liao, and L. C. Chen, "Multicolor electrochromic thin films and devices based on the Prussian blue family nanoparticles," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 145, pp. 26–34, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.08.004.
- [36] S.-I. Ichi Ohkoshi, T. Iyoda, A. Fujishima, and K. Hashimoto, "Magnetic properties of mixed ferro-ferrimagnets composed of Prussian blue analogs," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 56, no. 18, pp. 11642–11652, Nov. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.11642.
- [37] A. Kumar, S. M. Yusuf, L. Keller, J. V. Yakhmi, J. K. Srivastava, and P. L. Paulose, "Variation of structural and magnetic properties with composition in the $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_{1.5}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ series," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 22, p. 224419, Jun. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.224419.
- [38] S. I. Ohkoshi, A. Fujishima, and K. Hashimoto, "Transparent and colored magnetic thin films: $(\text{Fe}(\text{II})(x)\text{Cr}(\text{III})(1-x))_{1.5}[\text{Cr}(\text{III})(\text{Cn})_6]$ [18]," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 21. American Chemical Society, pp. 5349–5350, Jun. 03, 1998, doi: 10.1021/ja980732f.
- [39] M. Mizuno, S. I. Ohkoshi, and K. Hashimoto, "Electrochemical synthesis of high- T_c , colored, magnetic thin films composed of vanadium(II/III)-chromium(II)

- hexacyanochromate(III)," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 24, pp. 1955–1958, 2000, doi: 10.1002/1521-4095(200012)12:24<1955::AID-ADMA1955>3.0.CO;2-I.
- [40] A. Widmann *et al.*, "Structure, insertion electrochemistry, and magnetic properties of a new type of substitutional solid solutions of copper, nickel, and iron hexacyanoferrates/hexacyanocobaltates," *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 22, pp. 5706–5715, Nov. 2002, doi: 10.1021/ic0201654.
- [41] M. B. Zakaria, A. A. Belik, T. Nagata, T. Takei, S. Tominaka, and T. Chikyow, "Molecular magnetic thin films made from Ni-Co Prussian blue analogue anchored on silicon wafers," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 486, p. 165276, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165276.
- [42] E. Mamontova *et al.*, "Making Prussian blue analogues nanoparticles luminescent: Effect of the luminophore confinement over the properties," *Nanoscale*, vol. 11, no. 15, pp. 7097–7101, Apr. 2019, doi: 10.1039/c8nr09982k.
- [43] H. Liu, X. long Du, P. Gao, J. hua Zhao, J. Fang, and W. Shen, "Distinct magnetic properties of one novel type of nanoscale cobalt-iron Prussian blue analogues synthesized in microemulsion," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 5, pp. 572–577, 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.10.018.
- [44] P. Zhou, D. Xue, H. Luo, J. Yao, and H. Shi, "Preparation and characterization of highly ordered vanadium-iron cyanide molecular magnet nanowire arrays," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 1, pp. 27–31, 2004, doi: 10.1088/0957-4484/15/1/005.
- [45] Y. Shi, B. Zhou, P. Wu, K. Wang, and C. Cai, "Templated fabrication, characterization and electrocatalysis of cobalt hexacyanoferrate nanotubes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 611, no. 1–2, pp. 1–9, 2007, doi: 10.1016/j.jelechem.2007.07.020.
- [46] X. Guo *et al.*, "Intercalation Synthesis of Prussian Blue Analogue Nanocone and Their Conversion into Fe-Doped CoxP Nanocone for Enhanced Hydrogen Evolution," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 7, pp. 8150–8158, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04457.
- [47] J. Nai and X. W. Lou, "Hollow Structures Based on Prussian Blue and Its Analogs for Electrochemical Energy Storage and Conversion," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 38, p. 1706825, Sep. 2019, doi: 10.1002/adma.201706825.
- [48] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*. IEEE Press, 2001.

- [49] P. W. Anderson, "Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction," *Phys. Rev.*, vol. 79, no. 2, pp. 350–356, Jul. 1950, doi: 10.1103/PhysRev.79.350.
- [50] J. B. Goodenough, "Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La,M(II)]MnO₃," *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, pp. 564–573, Oct. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.100.564.
- [51] J. Kanamori, "Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 10, no. 2–3, pp. 87–98, Jul. 1959, doi: 10.1016/0022-3697(59)90061-7.
- [52] M. Verdaguer and G. S. Girolami, *Magnetic Prussian Blue Analogues*, vol. 36, no. 28. 2005.
- [53] C. W. Ng, J. Ding, Y. Shi, and L. M. Gan, "Structure and magnetic properties of copper(II) hexacyanoferrate(III) compound," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 62, no. 4, pp. 767–775, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0022-3697(00)00248-1.
- [54] P. V. & M. V. S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, "A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue," *Nature*, vol. 378, no. 7, pp. 701–703, 1995, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/378701a0>.
- [55] W. E. Buschmann and J. S. Miller, "Magnetic ordering and spin-glass behavior in first-row transition metal hexacyanomanganate(IV) Prussian Blue analogues," *Inorg. Chem.*, vol. 39, no. 11, pp. 2411–2421, May 2000, doi: 10.1021/ic991308y.
- [56] S. I. Ohkoshi and K. Hashimoto, "Ferromagnetism of cobalt-chromium polycyanides," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 314, no. 3–4, pp. 210–214, Dec. 1999, doi: 10.1016/S0009-2614(99)01166-5.
- [57] M. L. Néel, "Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme," *Ann. Phys. (Paris)*, vol. 12, no. 3, pp. 137–198, 1948, doi: 10.1051/anphys/194812030137.
- [58] S. M. Holmes and G. S. Girolami, "Sol-gel synthesis of KV(II)[Cr(III)(CN)₆]·2H₂O: A crystalline molecule-based magnet with a magnetic ordering temperature above 100°C," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 23, pp. 5593–5594, 1999, doi: 10.1021/ja990946c.
- [59] Ø. Hatlevik, W. E. Buschmann, J. Zhang, J. L. Manson, and J. S. Miller, "Enhancement of the magnetic ordering temperature and air stability of a mixed valent vanadium

- hexacyanochromate(III) magnet to 99°C (372 K),” *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 914–918, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11<914::AID-ADMA914>3.0.CO;2-T.
- [60] T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, and P. Veillet, “High-TC molecular-based magnets: Ferrimagnetic mixed-valence chromium(III)-chromium(II) cyanides with TC at 240 and 190 kelvin,” *Science (80-.)*, vol. 262, no. 5139, pp. 1554–1557, Dec. 1993, doi: 10.1126/science.262.5139.1554.
- [61] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, and M. Verdaguer, “Chromium-vanadyl ferrimagnetic molecule-based magnet: structure, magnetism, and orbital interpretation,” *Inorg. Chem.*, vol. 38, no. 2, pp. 229–234, 1999, doi: 10.1021/ic980109w.
- [62] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, and P. Veillet, “High-TcMolecular-Based Magnets: A Ferromagnetic Bimetallic Chromium(III)-Nickel(II) Cyanide with Tc= 90 K,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 23, pp. 9213–9214, Nov. 1992, doi: 10.1021/ja00049a078.
- [63] W. Dong *et al.*, “A Prussian-Blue Type Ferrimagnet Na[MnCr(CN)₆]: Single Crystal Structure and Magnetic Properties,” *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 8, pp. 2465–2467, Apr. 2004, doi: 10.1021/ic0352710.
- [64] R. Klenze, B. Kanellakopulos, G. Trageser, and H. H. Eysel, “Manganese hexacyanomanganate: Magnetic interactions via cyanide in a mixed valence Prussian blue type compound,” *J. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 11, pp. 5819–5825, Jul. 1980, doi: 10.1063/1.439105.
- [65] L. G. Beauvais and J. R. Long, “Co₃[Co(CN)₅]₂: A microporous magnet with an ordering temperature of 38 K,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 41, pp. 12096–12097, Oct. 2002, doi: 10.1021/ja027768z.
- [66] W. R. Entley, C. R. Treadway, and G. S. Girolami, “Molecular magnets constructed from cyanometalate building blocks,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 273, no. 1, pp. 153–166, 1995, doi: 10.1080/10587259508031851.
- [67] S. Juszczyk, C. Johansson, M. Hanson, A. Ratuszna, and G. Malecki, “Ferromagnetism of the Me₃(Fe(CN)₆)₂·H₂O compounds, where Me=Ni and Co,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 6, no. 29, pp. 5697–5706, Jul. 1994, doi: 10.1088/0953-8984/6/29/012.

- [68] E. Coronado *et al.*, “Pressure-tuning of magnetism and linkage isomerism in iron(II) hexacyanochromate,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 13, pp. 4580–4581, Apr. 2005, doi: 10.1021/ja043166z.
- [69] S. Juszczak, C. Johansson, M. Hanson, and G. Małeck, “Magnetic properties of $\text{Cr}_2[\text{Ni}_2(\text{CN})_4]_3$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 136, no. 1–2, pp. 45–48, Sep. 1994, doi: 10.1016/0304-8853(94)90444-8.
- [70] D. Pinkowicz, S. Chorazy, and O. Stefańczyk, “An invitation to molecular magnetism,” *Sci. Prog.*, vol. 94, no. 2, pp. 139–183, Jun. 2011, doi: 10.3184/003685011X13046171774898.
- [71] “Oddziaływanie_elektron-próbka_w_SEM.JPG(992×802).” https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3f/Oddziaływanie_elektron-próbka_w_SEM.JPG (accessed May 04, 2022).
- [72] F. Krumeich, “Properties of Electrons, their Interactions with Matter,” *ETH Zurich*, 2015. <https://www.microscopy.ethz.ch/downloads/Interactions.pdf> (accessed May 05, 2022).
- [73] M. Bałanda, “Magnetyki, nadprzewodniki, magnetometr SQUID.” <https://studylibpl.com/doc/1340116/magnetyki--nadprzewodniki--magnetometr-squid> (accessed May 19, 2022).
- [74] L. Hedley, L. Porteous, D. Hutson, N. Robertson, and J. O. Johansson, “Electrochromic bilayers of Prussian blue and its Cr analogue,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 3, pp. 512–517, Jan. 2018, doi: 10.1039/c7tc04521b.
- [75] E. Coronado, M. Fitta, J. P. Prieto-Ruiz, H. Prima-García, F. M. Romero, and A. Cros, “MOKE magnetometry as a probe of surface magnetic impurities in electropolymerized magnetic thin films of the Prussian blue analogue $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 42, pp. 6981–6988, 2013, doi: 10.1039/c3tc31316f.
- [76] E. Coronado *et al.*, “Pressure-induced magnetic switching and linkage isomerism in $\text{K}_0.4\text{Fe}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: X-ray absorption and magnetic circular dichroism studies,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 46, pp. 15519–15532, 2008, doi: 10.1021/ja8047046.
- [77] S. I. Ohkoshi, Y. Einaga, A. Fujishima, and K. Hashimoto, “Magnetic properties and optical control of electrochemically prepared iron-chromium polycyanides,” *J.*

- Electroanal. Chem.*, vol. 473, no. 1, pp. 245–249, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00173-4.
- [78] Y. He, Y. D. Dai, H. B. Huang, J. Lin, and Y. F. Hsia, “Spin-glass state and ferromagnetic order in Cu(II)-Fe(III) cyanides,” *Chinese Phys.*, vol. 13, no. 5, pp. 746–749, May 2004, doi: 10.1088/1009-1963/13/5/029.
- [79] A. Kumar and S. M. Yusuf, “Magnetic properties of multi-metal Prussian Blue analogue $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.75}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 362, no. 1–4, pp. 278–285, May 2005, doi: 10.1016/j.physb.2005.02.024.
- [80] D. M. Pajerowski, J. E. Gardner, D. R. Talham, and M. W. Meisel, “Tuning the sign of photoinduced changes in magnetization: Spin transitions in the ternary metal prussian blue analogue $\text{Na}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \beta \cdot n\text{H}_2\text{O}$,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 36, pp. 12927–12936, Sep. 2009, doi: 10.1021/ja9012672.
- [81] D. M. Pajerowski, J. E. Gardner, D. R. Talham, and M. W. Meisel, “Anisotropic magnetism in Prussian blue analogue films,” in *New Journal of Chemistry*, 2011, vol. 35, no. 6, pp. 1320–1326, doi: 10.1039/c0nj00841a.
- [82] H. Luo, X. Chen, P. Zhou, H. Shi, and D. Xue, “Prussian Blue Nanowires Fabricated by Electrodeposition in Porous Anodic Aluminum Oxide,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 9, p. C567, 2004, doi: 10.1149/1.1775223.
- [83] P. H. Zhou and D. S. Xue, “Finite-size effect on magnetic properties in Prussian blue nanowire arrays,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 1, pp. 610–614, 2004, doi: 10.1063/1.1737044.
- [84] J. Yao, D. Xue, and P. Zhou, “Characterization of Iron–Chromium Cyanide Molecular Magnet Nanowire Arrays,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 9, p. C608, 2006, doi: 10.1149/1.2214534.
- [85] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. Mc Niff, and S. Foner, “Surface Spin Disorder in NiFe_2O_4 Nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 2, pp. 394–397, Jul. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.394.
- [86] J. Takács, “A phenomenological mathematical model of hysteresis,” *COMPEL - Int. J. Comput. Math. Electr. Electron. Eng.*, vol. 20, no. 4, pp. 1002–1014, 2001, doi: 10.1108/EUM0000000005771.

- [87] Z. Włodarski, J. Włodarska, and A. Brykalski, "Application of different saturation curves in a mathematical model of hysteresis," *COMPEL - Int. J. Comput. Math. Electr. Electron. Eng.*, vol. 24, no. 4, pp. 1367–1380, 2005, doi: 10.1108/03321640510615661.
- [88] J. A. Bearden, "X-ray wavelengths," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 78–124, Jan. 1967, doi: 10.1103/RevModPhys.39.78.
- [89] NIST, "X-Ray Transition Energies Database," 2013. <https://www.nist.gov/pml/x-ray-transition-energies-database> (accessed Apr. 13, 2022).
- [90] W. T. Elam, B. D. Ravel, and J. R. Sieber, "A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 2, pp. 121–128, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0969-806X(01)00227-4.
- [91] M. A. Arrio *et al.*, "Measurement of Magnetic Moment at the Atomic Scale in a High TC Molecular Based Magnet," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 78, no. 11, pp. 203–208, 1996, doi: 10.1016/s0368-2048(96)80062-4.
- [92] M. Fitta, W. Sas, and T. Korzeniak, "Tunable critical temperature and magnetocaloric effect in ternary Prussian blue analogue," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 465, no. May, pp. 640–645, 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.06.053.
- [93] M. Fitta, P. Czaja, M. Krupiński, G. Lewińska, M. Szuwarzyński, and M. Bałanda, "Magnetic Properties of Bilayer Thin Film Composed of Hard and Soft Ferromagnetic Prussian Blue Analogues," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 26, pp. 7930–7934, Sep. 2017, doi: 10.1002/slct.201701116.
- [94] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis London. CRC Press, 1993.
- [95] W. Kosaka, M. Tozawa, K. Hashimoto, and S. ichi Ohkoshi, "Synthesis and superparamagnetic property of a Co-Cr Prussian blue analogue nanoparticles inside Nafion membrane," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 9, no. 9, pp. 920–922, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.inoche.2006.05.032.

Dorobek naukowy autora

Publikacje w recenzowanych czasopismach naukowych:

- W. Sas, M. Jasiurkowska-Delaporte, P. Czaja, P.M. Zieliński, M. Fitta, *Magnetic Properties Study of Iron Oxide Nanoparticles-Loaded Poly(ϵ -caprolactone) Nanofibres*, *Magnetochemistry*, 7 (2021) 61, doi: 10.3390/magnetochemistry7050061;
- M. Jasiurkowska-Delaporte, E. Juszyńska-Gałązka, W. Sas, P. M. Zieliński, A. Baranowska-Korczyk, *Soft versus hard confinement effects on the phase transitions, and intra- and inter- molecular dynamics of 6BT liquid crystal constrained in electrospun polymer fibers and in nanopores*, *Journal of Molecular Liquids*, 331 (2021) 115817, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115817;
- W. Sas, D. Pinkowicz, M. Perzanowski, M. Fitta, *Magnetic, Structural and Spectroscopic Properties of Iron(II)-Octacyanonioabate(IV) Crystalline Film Obtained by Ion-Exchange Synthesis*, *Materials*, 13 (2020) 3029, doi: 10.3390/ma13133029;
- W. Sas, R. Pełka, M. Zentková, *Field Induced versus Local Anisotropy in Single Ion Magnets*, *Acta Phys. Pol. A*, 137 (2020) 952-954, doi: 10.12693/APhysPolA.137.952;
- M. Fitta, W. Sas, T. Korzeniak, *Tunable critical temperature and magnetocaloric effect in ternary Prussian blue analogue*, *J. Magn. Magn. Mater.*, 465 (2018) 640-645, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.06.053;
- M. Fitta, R. Pełka, W. Sas, D. Pinkowicz, B. Sieklucka, *Dinuclear molecular magnets with unblocked magnetic connectivity: magnetocaloric effect*, *RSC Adv.*, 8 (2018) 14640-45, doi: 10.1039/c8ra01609g;
- P. Konieczny, W. Sas, D. Czernia, A. Pacanowska, M. Fitta, R. Pełka, *Magnetic cooling: a molecular perspective*, *Dalt. Trans.* (2022) (zaakceptowana do publikacji), doi: 10.1039/D2DT01565J.

Wystąpienia ustne na konferencjach międzynarodowych:

- „Study of magnetocaloric effect in the electrodeposited thin films of Prussian blue analogues”, w ramach konferencji LIV Zakopane School of Physics Breaking Frontiers: Submicron Structures in Physics and Biology, Zakopane 22.05.2019;

- „The synthesis and properties of Prussian blue and its Cr analog nanotubes”, w ramach konferencji YOUNG MULTIS - Multiscale Phenomena in Condensed Matter, Kraków (udział online), 05.07.2021;
- „Bilayers and double-shell nanotubes of Prussian blue and its Cr analog – the synthesis and magnetic properties”, w ramach konferencji MULTIS2022 - Multiscale Phenomena in Condensed Matter, Kraków (udział online), 27.06.2022.

Prezentacje w formie plakatu na konferencjach międzynarodowych:

- „Field induced versus local anisotropy in single ion magnets”, w ramach konferencji 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism, Koszyce, 05.06.2019;
- „Structural and magnetic properties of Prussian blue analogue $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ thin films obtained by electrodeposition and ion-exchange synthesis”, w ramach konferencji Multiscale phenomena in molecular matter, Kraków, 02.07.2019;
- „Magnetic Properties of Iron(II)-Octacyanonioabate(IV) Thin Film Obtained by Ion-Exchange Synthesis”, w ramach konferencji 7th European Conference on Molecular Magnetism, Florencja, 17.09.2019;
- „Magnetic properties of Prussian blue analogue $\text{Fe}_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanorods obtained by electrodeposition method”, w ramach konferencji Italian School on Magnetism V Edition, Rzym, 04.02.2020;
- „Nanotubes of Prussian blue and its Cr analog obtained by electrodeposition method”, w ramach konferencji 17th International Conference on Molecule Based Magnets, ICMM2021, Manchester (udział online), 17.06.2021.

Prezentacje w formie plakatu na konferencjach krajowych:

- „Porównanie anizotropii lokalnej i indukowanej polem w sieci nieoddziałujących jonów o spinach $S=1, 3/2$ ”, w ramach XVI KATOWICKO-KRAKOWSKIEGO Seminarium Fizyki Fazy Skondensowanej, Kraków, 16.05.2019.

Przyznane granty naukowe:

- PRELUDIUM 16, nr projektu: 2018/31/N/ST5/03300, pt. „Synteza oraz badanie własności nanodrutów analogów błękitu pruskiego”, funkcja: kierownik, okres realizacji: 24.07.2019-23.07.2023.

Udział w komitetach organizacyjnych konferencji:

- YOUNG MULTIS - Multiscale phenomena in molecular matter, Kraków, 05–07.07.2021;
- MULTIS2022 - Multiscale phenomena in molecular matter, Kraków, 27–30.06.2022.

Członkostwo w komisjach:

- Komisja ds. przyznawania świadczeń z Funduszu Pomocy Materialnej na rok akademicki 2021/2022.

Działalność dydaktyczna i popularyzatorska:

- Współprowadzenie interaktywnego wykładu „Horrorzy Nauki”, Małopolska Noc Naukowców 27.11.2020;
- Współprowadzenie interaktywnego wykładu „Horrorzy Nauki 2.0”, Małopolska Noc Naukowców 24.09.2021;
- Prowadzenie warsztatów dla laureatów Krajowego Funduszu na Rzecz Dzieci, organizowanego w IFJ PAN, 23-27.05.2022.