Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki

Praca doktorska

Badanie metodami Elektronowego Rezonansu Magnetycznego i Stałoprądowej Podatności Magnetycznej układu FeVO₄-Co₃V₂O₈.

mgr inż. Malwina Pilarska

prof. dr hab. Niko Guskos

Szczecin 2018

Podziękowania:

Za współpracę w badaniach nad związkami $FeVO_4$ - $Co_3V_2O_8$ chciałabym podziękować następującym osobom:

Dr inż. Grzegorz Żołnierkiewicz, Instytut Fizyki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny,

Dr hab. Janusz Typek, Instytut Fizyki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny,

Prof. Irena Kruk, Instytut Fizyki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny,

Dr hab. Anna Błońska–Tabero, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego,

Prof. K. Aidinis, Department of Electrical Engineering, Ajman University of Science and Technology, PO Box 346, Ajman, United Arab Emirates,

Mgr inż. Amadeusz Szubert, Instytut Fizyki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny,

W szczególności chciałabym podziękować mojemu promotorowi Prof. Niko Guskos za wsparcie i pomoc w realizacji pracy doktorskiej.

Spis treści

	Spis tres	ści	3
	Oznacze	enia i symbole	4
	Wstęp		6
	I. Część	ilteraturowa	
	1. Stru	uktury krystaliczne Howardewansytu i Lionsytu	
	1.1.	Struktura Howardewansytu związku $M_3Fe_4V_6O_{24}$	
	1.2.	Struktura typu Lionsytu związku Co ₄ Fe _{3,33} V ₆ O ₂₄	16
	2. Wła	aściwości magnetyczne związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$	
	2.1.	Podatność magnetyczna związków M3Fe4V6O24	24
M ₃ Fe	2.2. $e_4V_6O_{24}$	Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) (M(II)= Mg(II), Zn(II), Mn(II), Cu(II) i Co(II))	wanadowców 27
	II. Cześ	ć doświadczalna	
	3. Ma	teriały i metody badawcze	
	3.1.	Materiały badawcze	
	3.2.	Metody badawcze	
	3.2	2.1. Metoda EPR	
	3.2	2.2. Metoda SQUID	
	4. Om	nówienie wyników	
	4.1.	Widma EPR/FMR:	
	4.2.	Magnetyzacja DC	77
	5. Poc	lsumowanie i wnioski	114
	5.1.	Podsumowanie	114
	5.2.	Wnioski	114
,	7. Bib	oliografia	115
	7.1.	Spis literatury	115
	7.2.	Spis rysunków	
	7.3.	Spis tabel	
	8. Stre	eszczenie	
	Abstrac	t	

Oznaczenia i symbole

a, b, c	stałe sieciowe
A	amplituda
b	jednostka bezwymiarowa
В	indukcja magnetyczna
B _j	wewnętrzne pole magnetyczne działające na j-te centrum magnetyczne
$B_{i}(x)$	funkcja Brillouina
B _{rez}	pole rezonansowe
B_x, B_y, B_z	składowe zewnętrznego pola magnetycznego
с	prędkość światła w próżni
С	stała Curie
C_1, C_2, C_3	stałe
d	odległość między atomami
D	stała struktury subtelnej
Е	energia
f	częstotliwość
f	współczynnik
F	parametr nie osiowości pola krystalicznego
g	czynnik rozczepienia spektroskopowego
g _{eff}	efektywny czynnik rozszczepienia spektroskopowego
g_x, g_y, g_z	współczynnik rozszczepienia spektroskopowego w kierunku x, y, z
g [⊥] , gII	współczynnik rozszczepienia spektroskopowego w kierunku
	prostopadłym, równoległym
h	stała Plancka
Н	hamiltonian
H _a	przyłożone pole magnetyczne
H _{CF}	hamiltonian pola krystalicznego
H _{dip}	oddziaływanie między klasterami magnetycznymi
H ₀	zewnętrzne przyłożone pole magnetyczne
Ĥ	wewnętrzne pole magnetyczne
I _{int}	Intensywność zintegrowana
J	całkowita liczba kwantowa momentu pędu
J	stała sprzężenia wymiennego
k _B	stała Boltzmana
m	masa
М	namagnesowanie indukowane w materiale przez H _a
M _n	masa neutronu
M _{FC}	magnetyzacja przy chłodzeniu z polem
M _{ZFC}	magnetyzacja przy chłodzeniu bez pola
n	liczba całkowita
Ν	liczba atomów w jednostce objętości
Na	liczba Avogadra
р	efektywna liczba magnetonów Bohra
r _{ij}	odległość od i–tego dipola
S	operator spinu

S_x, S_y, S_z	macierze spinowe
Т	temperatura
T _f	temperatura przejścia do stanu szkła spinowego
T ₀	potencjalna bariera oddzielająca dwoje sąsiadujących ze sobą stanów
	podstawowych
W	energia
v	prędkość
V	objętość komórki elementarnej
α, β, γ	stała sieciowa
α	wykładnik krytyczny
Γ	stała
ΔH_{pp}	szerokość pochodnej linii widmowej (peak to peak) od maksimum do minimum
ΔΝο	różnica obsadzeń pomiedzy dolnym ($N_{\rm D}$) a górym ($N_{\rm C}$) poziomem
	energetycznym
θ	kat biegunowy
θ	kat padania i odbicia wiazki fotonów lub czastek
θ_i	kąt między j- tym dipolem a zewnętrznym polem magnetycznym
Θ	temperatura Curie Weissa
λ	długość fali promieniowania lub de Broglie a
λ	stała sprzężenia spin – orbita
$\mu_{\rm B}$	magneton Bohra
μ_{eff}	efektywny moment magnetyczny
μ_{i}	moment magnetyczny i-tego dipola
μ_0	przenikalność magnetyczna próżni
	częstotliwość
φ	kąt azymutalny
χ	podatność magnetyczna
χepr	Podatność magnetyczna EPR
X ₀ (T)	Podatność magnetyczna pojedynczego jonu swobodnego

Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie badaniami doświadczalnymi i teoretycznymi związków tzw. "Kagome drabinki" (M₃V₂O₈(M(II)=Cu(II),Ni(II),Co(II) z wielofazowymi magnetycznymi stanami np. [1-8]. Konkurencyjne oddziaływania magnetyczne sprawiają, że uporządkowania dalekozasięgowe momentów magnetycznych zachodzą w niskiej temperaturze. W wyniku wzajemnych silnych fluktuacji kwantowych wykazuja właściwości frustracyjne. W bardziej złożonych wieloskładnikowych wanadanach M-Fe-V-O (M(II)=Zn(II), Mg(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) z magnetycznymi i niemagnetycznymi jonami w podsieciach kationowych, gdzie struktury krystaliczne są bardziej złożone, wykazują podobne właściwości magnetyczne i frustracyjne [9-20]. Temperaturowa zależność widm rezonansu magnetycznego wykazała, że skorelowane układy spinowe powinny porządkować się magnetycznie dalekozasięgowo powyżej temperatury -55 K. Pomiary DC podatności magnetycznej wykazały występowanie silnych sprzężeń antyferromagnetycznych i przejście fazowe do stanu szkła spinowego, które zachodzi w zakresie temperatur 2,5-2,8 K. Nieuporządkowania sieciowe i odchylenie od stechiometrii może mieć znaczący wpływ na właściwości magnetyczne związków tworzących się w układzie M-Fe-V-O. Związki, które tworzą się w wanadanach M-Fe-V-O mają wiele właściwości fizycznych, które są wykorzystywane w licznych zastosowaniach. Jednym z istotnych problemów w szerszym ich zastosowaniu jest związek z jonami wanadu. Jony wanadu mogą się znajdować w trzech stanach utlenienia V^{5+} , który dominuje w niewielkich ilościach V^{4+} , V^{3+} tworzących złożone kompleksy [18]. Szczególnie istotnie wpływają one na właściwości przewodzące i stąd nie są brane pod uwage w zastosowaniu spintroniki.

Wanadany Cu₃Fe₄V₆O₂₄ tworzą dwie różne strukturalne modyfikacje, z których jedna została odkryta w kraterze Izalco w El Salvador (α -Cu₃Fe₄V₆O₂₄, minerał lionsyt (rodzaj L)) [21], natomiast druga zsyntetyzowana laboratoryjnie β -Cu₃Fe₄V₆O₂₄, która krystalizuje jak minerał howardewansyt (rodzaj H) (NaCuFe₂V₃O₁₂) [22,23]. Obecność izolowanych czworościanów VO₄ w strukturze może być przyczyną aktywności katalitycznej w reakcji utleniającego odwodornienia związków nasyconych do nienasyconych [23,24]. Dwa magnetycznie silne jony (Fe³⁺,Co²⁺) w podsieciach metalicznych również korzystnie wpływają na formowanie się faz o strukturze lionsytu

i howardewansytu [25]. Wieloskładnikowy wanadan Co_{3-x}Fe_{4x}V₆O₂₄ otrzymano wykorzystując metodę reakcji ciała stałego ze składników wyjściowych tlenków Co₃V₂O₈ ¡FeVO₄. Przebadano 20 próbek (nFeVO₄-(1-n)Co₃V₂O₈) metodą EPR/FMR (electron paramagnetic resonance/ferromagnetic resonance) w temperaturze pokojowej [26]. Strukturę howardewansytu otrzymuje się według formuły Co_{2.616}Fe_{4.256}V₆O₂₄ a w przypadku lionsytu formuła jest następująca Co_{3-1,5x}Fe_{4-x}V₆O₂₄ (0,476<x<1,667). Sposób termicznej obróbki i wartość n powoduje powstanie wieloskładnikowych struktur fazowych. Przy niższych wartościach n dominuje lionsyt a wysokich howardewansyt. Badania EPR/FMR wykazały na występowanie trzech rodzajów centrów magnetycznych, które powiązano z fazami otrzymanych badań dyfrakcyjnych (XRD). W niektórych próbkach nie zaobserwowano sygnałów EPR/FMR. Najbardziej intensywny sygnał EPR pochodził od jonów Fe³⁺ w fazie FeVO₄ i dużo słabszy od jonów Fe³⁺ umiejscowiony w fazie typu H. Niezbyt intensywną i szeroką linie rezonansową FMR pochodzącą od aglomeratów magnetycznych jonów żelaza lub kobaltu o bardzo małych rozmiarach w fazie typu L jak również w fazie $Co_3V_2O_8$. Przebadano statyczne i dynamiczne właściwości magnetyczne dwóch próbek z układu FeVO₄–Co₃V₂O₈ gdzie jedna z próbek ma fazę typu H, a druga mieszaną typu H i typu L [27]. W wysokich temperaturach zaobserwowano w obu przypadkach silne oddziaływania magnetyczne zdominowane przez jony żelaza.

Konkurencyjne procesy oddziaływań magnetycznych jonów żelaza znajdujących się w różnych podsieciach powodują magnetyczne uporządkowania dopiero w niskich temperaturach. Za obserwowane w niskich temperaturach oddziaływania antyferromagnetyczne są odpowiedzialne dwuwartościowe jony kobaltu. Poniżej 5 K obserwuje się zjawiska frustracyjne. Koncentracja magnetycznych aglomeratów jest wyższa od dwuwartościowych jonów w próbce mieszanych faz. Bardzo mała ilość magnetycznych nanoaglomeratów jest odpowiedzialna za anomalne zachowanie się widma magnetycznego rezonansu. W Inżynierii Materiałowej i w Technologii Chemicznej wytworzonego materiału nie bada się jeśli nie spełnia wymogów technologicznych. W wielu przypadkach materiały wielofazowe mogą wykazywać właściwości fizyczne, mechaniczne, inżynierskie, które mogą mieć zastosowania aplikacyjne w produktach technologicznych nowej generacji. Poszukuje się nowych faz w celu wykorzystania ich lepszych właściwości katalitycznych, magnetycznych, elektrycznych czy optycznych. W procesach katalitycznych (stałe katalizatory) często są używane mieszaniny tlenków

7

wanadu i żelaza z tlenkiem miedzi (II) oraz z tlenkiem kadmu. Są one również wykorzystywane w reakcji selektywnej redukcji tlenku azotu za pomocą tlenku węgla (II) w procesach degradacji organicznych zanieczyszczeń wody, w procesie reformingu parowego metanolu. Są także używane jako materiały elektrodowe oraz w procesach utleniającego odwodornienia związków organicznych, a także w elektryce, magnetyce (magnesy) i fizykochemii ciała stałego.

Celem rozprawy doktorskiej: jest przebadanie statyczne i dynamiczne właściwości magnetycznych próbek wielofazowych powstałych z układów wyjściowych nFeVO₄-(1-n)Co₃V₂O₈. Zależność temperaturowa DC magnetyzacji w funkcji temperatury w trybach FC (field cooling) i ZFC (zero field cooling) pozwoli na obserwacje stanów paramagnetycznych, superparamagnetycznych, uporządkowań magnetycznych, a także na obserwacje zjawisk frustracyjnych i określeniu parametrów histerezy magnetycznej.

Teza:

Spodziewane jest, że istotną rolę w powstawaniu różnych stanów magnetycznych, przy odpowiednich proporcjach składników wyjściowych nFeVO₄-(1-n)Co₃V₂O₈, odgrywają oddziaływania magnetyczne zlokalizowanych momentów magnetycznych. Parametry histerezy magnetycznej a w szczególności pole koercji osiągnie bardzo duże wartości (dla większych wartości n). Koncentracja centrów magnetycznych silnie zależy od n. Dodatkowo spodziewane jest wykrycie małych ilości faz i aglomeratów magnetycznych niewykrywalnych przez XRD.

Praca doktorska jest powiązana z inżynierią materiałową i stara się wykazać, że wielofazowe układy nanokompozytowe mogą generować właściwości fizyczne cenne dla aplikacyjnych zastosowań w technologii nowej generacji materiałów funkcjonalnych.

I. Część literaturowa

1. Struktury krystaliczne Howardewansytu i Lionsytu

Układy Kagome ($M_3V_2O_8$ (M(II)=Cu(II), Ni(II), Co(II)) posiadają wielofazowe stany magnetyczne [1-2]. Mikroskopowy efekt kwantowy zaczyna się ujawniać poprzez skokową zmianę w zależności temperaturowej magnetyzacji [3,4]. Powyższe układy rokują nowe możliwości w zastosowaniach [5]. Występuje tu ciecz spinowa lub zamrożone

stany spinowe [6,7]. Pomiar temperaturowej zależności ciepła właściwego wykazał przejście fazowe w temperaturach 6 i 11 K [8].

Wanadany wieloskładnikowe M-Fe-V-O (M(II)=Zn(II), Mg(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) w kationowych podsieciach wykazują nieuporządkowanie strukturalne. Ubytek tlenu odgrywa tutaj bardzo istotne znaczenie w procesach uporządkowań magnetycznych w wysokich temperaturach [9-11]. Dość często wanadany wykazują frustrację spinową. Trójwartościowe jony żelaza w podsieciach w dużej części odpowiedzialne są za frustrację spinową [10,11]. Statyczna podatność magnetyczna dla związków M₂FeV₃O₁₁ (M(II)=Zn(II), Mg(II))wskazywała wystapienie silnego na sprzężenia antyferromagnetycznego z temperaturą Curie–Weissa, $\theta = -55$ K oraz przejście fazowe do stanu szkła spinowego Tf = 2.5-2.8 K [11,12]. Związki te są interesujące w licznych zastosowaniach [11-14]. Wprowadzone dodatkowe konkurencyjne jony magnetyczne (NiFeV₃O₁₁) doprowadzić mogą do skomplikowanej struktury krystalicznej [15,16]. Analiza widm EPR dla niemagnetycznych związków M₂InV₃O₁₁ (M(II)=Zn(II), Mg(II) wykazała, że widma pochodzą od kompleksów z jonami wanadu na niższym stopniu utlenienia [17,18]. Sfrustrowane antyferromagnetyki posiadają stany szkła spinowego i złożony rozkład pól magnetycznych [13-20].

Wanadany Cu₃Fe₄V₆O₂₄ tworzą dwie różne strukturalne modyfikacje, z których jedna została odkryta w kraterze Izalco w El Salvador (α -Cu₃Fe₄V₆O₂₄, minerał lionsyt) [21], natomiast druga zsyntetyzowana laboratoryjnie β -Cu₃Fe₄V₆O₂₄, która krystalizuje jak minerał howardewansyt (NaCuFe₂V₃O₁₂) [22]. Obecność izolowanych czworościanów VO₄ w strukturze krystalicznej może być przyczyną aktywności katalitycznej w reakcji utleniającego odwodornienia związków nasyconych do nienasyconych [23,24]. Dwa magnetycznie silne jony (Fe³⁺,Co²⁺) w podsieciach metalicznych korzystnie wpływają na formowanie się faz o strukturze lionsytu i howardewansytu [25].

Otrzymano wieloskładnikowe wanadany, które powstały ze związków wyjściowych FeVO₄ i Co₃V₂O₈ [25,26]. Przy odpowiedniej obróbce termicznej mogą z nich powstać związki o różnej strukturze krystalicznej, jedna z nich o strukturze howardewansytu (typ-H) a druga o strukturze lionsytu (typ–L). Dotychczas przeprowadzono kompleksowe badania struktury krystalicznej za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej i neutronowej całej serii związków M₃Fe₄V₆O₂₄ (M(II)= Zn(II), Mg(II), Mn(II), Cu(II) i Co(II)) [22,31,32-36] tworzących struktury typu H i L. Jony żelaza znajdują się w dwóch różnych pozycjach strukturalnych. W związku z powyższym wprowadzenie w miejsce M(II) jonów magnetycznych powoduje złożone oddziaływania magnetyczne.

1.1. Struktura Howardewansytu związku M₃Fe₄V₆O₂₄

Rysunki 1.1 – 1.6 przedstawiają strukturę krystaliczną związku $M_3Fe_4V_6O_{24}$ o strukturze typu H pod różnymi kątami. Struktura krystaliczna składa się z warstw połączonych czworościanami wanadu i wielościanami jonów metali. Każda warstwa jest przesunięta o połowę odległości między bipiramidami o podstawie czworokąta w warstwie M. Warstwy składają się z równoległych (zygzakowatych) łańcuchów M2, M3, M4. Natomiast ośmiościany M(3) i M(4) tworzą połączone krawędziami podwójne klastry (gdzie M oznacza położenie jonów metali).



Rysunek 1.1. Płaszczyzny oddzielone czworościanami wanadu i połączone bipiramidami o podstawie czworokąta (M1).

Rysunek 1.2 Przedstawia bipiramidy o podstawie czworokąta (M3), otoczone ośmioma czworościanami wanadu. Natomiast dwa czworościany wanadu są połączone podwójnie narożnikami z ośmiościanami M(3) łącząc je w przeciwieństwie do układu M(4) gdzie każdy czworościan jest połączony pojedynczo z M(4). Jednostka M(3)₂O₁₀ jest otoczona ośmioma czworościanami VO₄.



Rysunek 1.2. Bipiramidy o podstawie czworokąta (M3), które są otoczone ośmioma czworościanami wanadu.

Rysunek 1.3 przedstawia bipiramidy o podstawie czworokąta (M4), które są otoczone dziesięcioma czworościanami wanadu. Natomiast podwójne miejsca M(4) są otoczone dziesięcioma czworościanami wanadu. Każdy czworościan jest połączony tutaj pojedynczo z M(4). Ośmiościenne dimery $M(4)_2O_{10}$ są otoczone przez dziesięć czworościanów VO₄, każdy z nich dzieli jeden narożnik z dimerem M(4) tworząc jednostkę M(4)₂O₁₀.



Rysunek 1.3. Bipiramidy o podstawie czworokąta (M4), które są otoczone dziesięcioma czworościanami wanadu.

Rysunek 1.4 Przedstawia łańcuchy ułożone równolegle składające się z bipiramid o podstawie czworokąta (M3, M4) oraz bipiramidy trygonalnej (M2). Miejsca M2, M3 oraz M4 tworzą zygzakowate łańcuchy, połączone krawędziami wielościanów.



Rysunek 1.4. Łańcuchy ułożone równolegle składające się z bipiramid o podstawie czworokąta (M3, M4) oraz bipiramidy trygonalnej (M2).

Rysunki 1.5 i 1.6 przedstawiają układy bipiramid o podstawie czworokąta (M3, M4), które ułożone są prostopadle względem siebie tworząc pojedynczą płaszczyznę składającą się z bipiramid o podstawie czworokąta (M3 i M4), a także bipiramid trygonalnych (M2).



Rysunek 1.5. Układy bipiramid o podstawie czworokąta (M3, M4), które ułożone są względem siebie prostopadle.



Rysunek 1.6. Pojedyncza płaszczyzna składająca się z bipiramid o podstawie czworokąta (M3 i M4), oraz bipiramid trygonalnych (M2).

Wanadany $M_3Fe_4V_6O_{24}$ (M(II) = Cu(II), Mg(II), Mn(II) i Zn(II)), krystalizują w nisko-symetrycznej trójskośnej grupie przestrzennej P-1. Tabela 1.1 przedstawia parametry komórki elementarnej poszczególnych związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$ otrzymane z pomiarów XRD, dyfrakcji neutronów w temperaturze pokojowej i w 10 K [22,31-36]. Podstawiając w miejsce M(II) silne magnetyczne jony dwuwartościowych manganów spowoduje się zwiększenie stałych sieciowych. Oddziaływanie magnetyczne może istotnie wpłynąć na strukturę krystaliczną. Pomiary temperaturowe wykazały zmniejszanie się stałych sieciowych wraz z maleniem temperatury, co jest związane z fononami których amplituda drgań zmienia się w wyższych temperaturach pod wpływem dostarczenia energii.

XRD	Cu ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	Mg ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	Mn ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	ZnFe ₄ V ₆ O ₂₄
temperatura				
pokojowa				
a [Å]	6,600(3)	6,678(5)	6,703(2)	6,681(1)
b [Å]	8,048(4)	8,027(4)	8,137(1)	8,021(2)
c [Å]	9,759(5)	9,759(7)	9,801(2)	9,778(4)
α [°]	106,08(3)	105,16(8)	105,56(1)	105,25(4)
β [°]	103,72(3)	104,95(5)	105,58(2)	105,00(4)
γ [°]	102,25(2)	101,91(9)	102,35(1)	102,20(4)
V [Å ³]	461,8	466,3	471,9	465,8
Ζ	1	1	1	1
Dyfrakcja	Cu ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	Mg ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	Mn ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	ZnFe ₄ V ₆ O ₂₄
neutronów		_		
T=290K				
a [Å]	-	6,685(1)	6,7041(5)	6,682(1)
b [Å]	-	8,025(1)	8,1487(7)	8,021(1)
c [Å]	-	9,769(1)	9,8121(7)	9,780(1)
α [°]	-	105,14(1)	105,51(1)	105,21(1)
β [°]	-	105,07(1)	105,54(1)	105,01(1)
γ [°]	-	101,72(1)	102,37(1)	102,18(1)
V [Å ³]	-	467,38(9)	473,4(1)	466,15(8)
Ζ	-	1	1	1
Dyfrakcja	Cu ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	Mg ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	Mn ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	ZnFe ₄ V ₆ O ₂₄
neutronów				
T=10K				
a [Å]	-	6,686(1)	6,7014(5)	6,681(1)
b [Å]	-	8,021(1)	8,1410(7)	8,016(1)
c [Å]	-	9,775(1)	9,8006(7)	9,777(1)
α [°]	-	105,13(1)	105,47(1)	105,23(1)
β[°]	-	105,09(1)	105,66(1)	105,05(1)
γ [°]	-	101,79(1)	102,41(1)	102,21(1)
V [Å ³]	-	467,25(8)	471,9(1)	465,48(8)
Ζ	-	1	1	1

Tabela 1.1. Parametry komórki elementarnej związków M₃Fe₄V₆O_{24.}

W tabeli 1.2. przedstawiono odległości pomiędzy jonami Fe(1) i Fe(2) w poszczególnych związkach $M_3Fe_4V_6O_{24}$. Porównując promienie jonowe kationu z odległościami między jonami żelaza Fe(1)-Fe(1) i Fe(2)-Fe(2) dla poszczególnych wanadów (Rys. 1.7.) można wykazać wzrost odległości Fe(1)-Fe(1) wraz ze wzrostem promienia jonowego.

Związek	Odległość Fe(1)-	Odległość Fe(2)-	Promień jonowy
	Fe(1)[Å]	Fe(2)[Å]	kationu [pm]
Mg ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	3,067	3,194	72
Cu ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	3,095	3,151	73
Zn ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	3,117	3,192	74
Mn ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	3,347	3,153	83

Tabela 1.2. Porównanie promieni jonowych kationu z odległościami między jonami żelaza Fe(1)-Fe(1) oraz Fe(2)-Fe(2) dla poszczególnych związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$.



Rysunek 1.7. Odległość między jonami żelaza w Mn₃Fe₄V₆O_{24.}



Rysunek 1.8. Korelacja pomiędzy promieniem jonowym kationu a odległością między jonami żelaza w dimerach w M₃Fe₄V₆O_{24.}

Rysunek 1.8 Przedstawia korelację pomiędzy promieniem jonowym kationu a odległością pomiędzy jonami żelaza w dimerach Fe(1)-Fe (1) i Fe(2)-Fe(2) dla związków

 $M_3Fe_4V_6O_{24}$. Wprowadzając silny jon magnetyczny zwiększa się odległość Fe(1)-Fe(1) gdzie dla Fe(2) widoczna jest tendencja malejąca.

1.2. Struktura typu Lionsytu związku Co₄ Fe_{3,33}V₆O₂₄.

Związek $Co_4Fe_{3,33}V_6O_{24}$ posiada strukturę tego samego typu co lionsyt α - $Cu_3Fe_4V_6O_{24}$ [4]. W podsieciach tlenowych jony wanadu znajdują się na różnym stopniu utlenienia (V^{3+} , V^{4+} i V^{5*}) z dominującym pięciowartościowym jonem wanadu. Rysunek 1.9. przedstawia położenie jonów wanadów w strukturze krystalicznej. Na najwyższym stopniu utlenienia kationy V^{5+} obsadzają dwa typy izolowanych miejsc czworościanów w sieci V1 i V2.



Rysunek 1.9. Ułożenie wanadów w strukturze krystalicznej.

Rysunek 1.10. przedstawia strukturę krystaliczną, która jest rozdzielona płaszczyznami M1 (bipiramidy o podstawie czworokąta). Kolejny rysunek 1.11 przedstawia czworościany wanadu izolujące łańcuchy i ich warstwy. Na najwyższym stopniu utlenienia kationy V⁵⁺ obsadzają dwa rodzaje izolowanych miejsc czworościanów w podsieciach V1 i V2. Rysunek 1.12 przedstawia tutaj warstwy M1 rozdzielające naprzemianlegle łańcuchy M2 i M3 (widok z przodu). Rysunek 1.13 pokazuje warstwy M1 rozdzielające równolegle łańcuchy M2 i M3 (widok z boku). Na rysunku 1.14 obserwujemy warstwę M1 rozdzielającą równolegle łańcuchy M2 i M3 (widok z przodu). Na rysunku 1.15 widać warstwę M1 rozdzielającą równolegle łańcuchy M2 i M3 (widok z boku). Na rysunku 1.16. przedstawia warstwę naprzemianległych łańcuchów M2 i M3

(widok z przodu). Miejsca M2 tworzą łańcuchy z połączonych ze sobą ścianami ośmiościanów. Natomiast miejsca M3 tworzą łańcuchy graniastosłupów o podstawie trójkąta połączonych krawędziami. Rysunek 1.17. przedstawia warstwę naprzemianległych łańcuchów M2 i M3. Miejsca M2 tworzą łańcuchy z połączonych ze sobą ścianami ośmiościanów. Natomiast miejsca M3 tworzą łańcuchy graniastosłupów o podstawie trójkąta połączonych krawędziami warstw naprzemianległych łańcuchów M2 i M3. Miejsca M2 tworzą łańcuchy z połączonych krawędziami warstw naprzemianległych łańcuchów M2 i M3. Miejsca M2 tworzą łańcuchy z połączonych ze sobą ścianami ośmiościanów (Rys. 1.18). Natomiast miejsca M3 tworzą łańcuchy graniastosłupów o podstawie trójkąta połączonych krawędziami.



Rysunek 1.10. Rozdzielne płaszczyzny M1 (bipiramidy o podstawie czworokąta).



Rysunek 1.11. Czworościany wanadu izolujące łańcuchy i ich warstwy.



Rysunek 1.12. Warstwy M1 rozdzielające naprzemianlegle łańcuchy M2 i M3 (widok z przodu).



Rysunek 1.13. Warstwy M1 rozdzielające równolegle łańcuchy M2 i M3 (widok z boku).



Rysunek 1.14. Warstwa M1 rozdzielająca równolegle łańcuchy M2 i M3 (widok z przodu).



Rysunek 1.15. Warstwa M1 rozdzielająca równolegle łańcuchy M2 i M3 (widok z boku).



Rysunek 1.16. Warstwa naprzemianległych łańcuchów M2 i M3 (widok z przodu).



Rysunek 1.17. Naprzemianległe łańcuchy M2 i M3.



Rysunek 1.18. Warstwa naprzemianległych łańcuchów M2 i M3.

Warstwę naprzemianległych łańcuchów M2 i M3 widzimy na rysunku 1.19. Miejsca M2 tworzą łańcuchy z połączonych ze sobą ścianami ośmiościanów. Natomiast miejsca M3 tworzą łańcuchy graniastosłupów o podstawie trójkąta połączonych ze sobą krawędziami.



Rysunek 1.19. Warstwa naprzemianległych łańcuchów M2 i M3.

Rysunek 1.20. przedstawia ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie (widok z przodu). Warstwa M1 składa się z połączonych łańcuchów ośmiościanów M1. Ośmiościany M1 w łańcuchu są połączone krawędziami a łańcuchy między sobą połączone są narożnikami ośmiościanów M1.



Rysunek 1.20. Ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie (widok z przodu).

Rys. 1.21. Przedstawia ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie (widok z góry). Warstwa M1 składa się z połączonych łańcuchów ośmiościanów M1. Ośmiościany M1 w łańcuchu są połączone krawędziami a łańcuchy między sobą są połączone narożnikami ośmiościanów M1.



Rysunek 1.21. Ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie (widok z góry).

Rysunek 1.22 Przedstawia ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie (widok z boku). Warstwa M1 składa się z połączonych łańcuchów ośmiościanów M1. Ośmiościany M1 w łańcuchu są połączone krawędziami a łańcuchy między sobą są połączone narożnikami ośmiościanów M1.



Rysunek 1.22. Rysunek przedstawia ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie (widok z boku).

Na rysunku 1.23 Przedstawione zostało ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie. Warstwa M1 składa się z połączonych łańcuchów ośmiościanów M1. Ośmiościany M1 w łańcuchu są połączone krawędziami a łańcuchy między sobą są połączone narożnikami ośmiościanów M1.



Rysunek 1.23. Ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie.

Miejsca M I w 83% mogą być obsadzane żelazem, a w 17% kobaltem. Natomiast miejsce M II w 66% obsadzone jest kobaltem, pozostałe 34% może zostać wakatem (pustym miejscem). Kolejne miejsce M III w 100% obsadzone zostało przez kobalt. Jony magnetyczne w większym stopniu są nieuporządkowane w różnych podsieciach M niż związki tworzące strukturę howardewansytu. Z przedstawionej analizy XRD wyraźnie widać różnicę w ich strukturach. Drugim czynnikiem wpływającym na ich właściwości fizyczne jest stopnień utlenienia jonów wanadów.

Atom	pos	X	У	Z	occ
Fe(1)	8d	-0,2484(2)	0,5767(1)	0,52770(4)	0,83
Co(1)	8d	-0,2484(2)	0,5767(1)	0,52770(4)	0,17
Co (2)	4c	-0,096(1)	0,75	0,2493(1)	0,662(4)
Co (3)	4c	-0,7545(2)	0,25	0,3031(1)	1,0
V(1)	8d	0,2208(3)	0,75	0,4433(1)	1,0
V(2)	8d	-0,2788(2)	0,4715(1)	0,3432(1)	1,0
O(1)	8d	-0,085(1)	0,3742(4)	0,2865(2)	1,0
O(2)	8d	-0,348(1)	0,6145(4)	0,2959(2)	1,0
O(3)	8d	-0,087(1)	0,5051(4)	0,4253(2)	1,0
O(4)	8d	-0,569(1)	0,3861(4)	0,3725(2)	1,0
O(5)	4c	-0,066(1)	0,75	0,5058(4)	1,0
O(6)	8d	0,417(1)	0,8845(4)	0,4648(3)	1,0
O(7)	4c	0,148(1)	0,75	0,3478(1)	1,0

Tabela 1.3. Parametry struktury atomów dla $Co_{4.67}Fe_{3.33}V_6O_{24}$ na podstawie pomiarów XRD z pracy [5].

2. Właściwości magnetyczne związków M₃Fe₄V₆O₂₄

2.1. Podatność magnetyczna związków M₃Fe₄V₆O₂₄.

Wieloskładnikowe związki wanadowe posiadają złożoną oraz interesującą strukturę magnetyczną [10,28,11,22,29,30]. Duże zainteresowanie badawcze, eksperymentalne a także teoretyczne wzbudzają tzw. związki Kagome ($M_3V_2O_8$ (M = Cu, Ni i Co)) ze względu na posiadanie w nich wielu różnych faz magnetycznych [1,2,8,37,38,39]. Geometrycznie magnetycznie sfrustrowany układ powoduje niezwykłe zachowanie się spinów przez konkurencyjne fazy magnetyczne. Wieloskładnikowe układy wanadowe M-Fe-V-O z jonami magnetycznymi oraz niemagnetycznymi (M(II) = Zn(II), Mg(II), Mn(II)i Cu(II)) a także nieuporządkowanym kationem oraz deficytem tlenowym powoduje powstawanie konkurencyjnych faz magnetycznych nie dopuszczając do tworzenia się długozasięgowych uporządkowań magnetycznych w wyższych temperaturach [10,11,28,40,41,16,33]. Badania magnetyzacji oraz badania widm EPR w trójskładnikowych wanadanach M₂FeV₃O₁₁ i M₃Fe₄V₆O₂₄ wskazały na istotną spinową frustracje [12,34,35,42-44]. Próba zamiany jonów niemagnetycznych na jony magnetyczne (Co(II) czy Ni(II)) nie powiodła się w układzie M₂FeV₃O₁₁ [2,39]. Współistnienie dwóch różnych jonów magnetycznych niklu (II) i żelaza (III), w układzie Ni₂FeV₃O₁₁ zmieniło znacznie strukturę krystaliczną a właściwości magnetyczne mają postać bardziej skomplikowaną [37,38]. Badania krystalograficzne syntetyzowanych wieloskładnikowych wanadanów $M_3Fe_4V_6O_{24}$ (M(II)= Mg(II), Zn(II), Cu(II), Co(II) i Mn(II)) wykazały podobną strukturę krystaliczną z jonami magnetycznymi w pozycji kationów [33-35].



Rysunek 2.1. Zależność temperaturowa odwrotności podatności $\chi^{-1}(T)$ magnetycznej dla wanadanu Cu₃Fe₄V₆O₂₄ dla przyłożonego pola magnetycznego H=50000 Oe.

Rysunek 2.1. przedstawia zależność temperaturową odwrotności podatności magnetycznej (χ^{-1} (T)) dla wanadanu Cu₃Fe₄V₆O₂₄. W wysokich temperaturach podatność magnetyczna podlega prawu Curie-Weissa (χ^{-1} (T)= (T- Θ)/C, Θ - temperatura Curie-Weissa, C-stała Curie). Dla wszystkich związków M₃Fe₄V₆O₂₄ w wysokich temperaturach podatność magnetyczna zachowuje się zgodnie z prawem Curie-Weissa. Z dopasowania danych doświadczalnych χ^{-1} (T) prawem Curie-Weissa otrzymano negatywne temperatury Curie-Weissa oraz efektywną liczbę magnetonów Bohra dla związków M₃Fe₄V₆O₂₄ i przedstawiono je w Tabeli 2.1. Najmniejszą wartość temperatury Θ otrzymano dla związku z dwuwartościowymi jonami miedzi w miejscu kationu (3d⁹, S=1/2) największą zaś dla związku z dwuwartościowymi jonami maganu (3d⁵, S=5/2). Prawdopodobnie dwuwartościowe jony miedzi są sprzężone ferromagnetycznie. Temperatury Curie-Weissa są porównywalne dla związków z Mg(II) i Co(II) pomimo, że jest diamagnetyczny a drugi silnie magnetyczny (porównywalny z jonem Mn(II)). Prawdopodobnie dwuwartościowe jony kobaltu są silnie sprzężone antyferromagnetycznie. Jeśli chodzi o efektywną liczbę

magnetonów Bohra, jak się spodziewano największa jest dla związków w pozycjach kationowych gdzie znajdują się jony magnetyczne (Tabela 2.1.).

Tabela	2.1.	Zestawienie	temperatur	Curie-Weissa	i efektywna	liczba
magnetonów B	ohra o	lla związków N	M ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄ .			

Przyłożone pole magnetyczne [Oe]	Co ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	Cu ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	Mg ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄	Mn ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄		
θ – temperatura Curie- Weissa						
50 000	-111,4±0,9	-76,8±0,6	-112,9±0,4	-152,3±1,3		
p – efektywna liczba magnetonów Bohra (μ_{eff}) na jedną cząstkę $M_3Fe_4V_6O_{24}$						
50 000	12,98±0,02	11,06±0,01	10,59±0,01	12,96±0,03		

Temperatura Curie-Weissa wskazuje na występowanie silnych oddziaływań antyferromagnetycznych (AFM). Silne oddziaływania AFM mogą pochodzić głównie od oktaedralnego dimeru Fe(1)₂O₁₀ z najkrótszymi odległościami międzyjądrowymi [(Fe(1)-Fe(1)] (Tabela 2.1.). Taki rodzaj sprzężenia jest zgodny z zasadą Goodenough-Kanamori, który przewiduje głównie antyferromagnetyczne parowe oddziaływania nadwymiennego d⁵-d⁵ [47]. W temperaturach (T<10K), dc χ podatność wykazuje interesujące zachowanie we wszystkich związkach M₃Fe₄V₆O₂₄ (Rys. 2.2.). Zaobserwowano dwa maksima χ (T) w trybach ZFC i FC, jedno słabe przy T_{f1}~6 K oraz drugie przy T_{f2}~3 K, które sugeruje przejście fazowe do stanu szklistego. Efektywna liczba Bohra (p) największa dla związków z jonami kobaltu i manganu. Wprowadzone w miejsce kationów silne magnetyczne jony istotnie wpływają na wartość p. Wprowadzenie słabszego magnetycznie jonu miedzi wywiera dużo mniejszy wpływ na liczbę p.

Można zasugerować, że temperatury T_{f1} i T_{f2} są temperaturami przejścia do stanu szkła spinowego w dwóch nierównoważnych magnetycznych podsieciach Fe(1) i Fe(2). Porównując temperatury Curie-Weissa dla AFM sprzężonych za pomocą pary spinów Fe³⁺ oraz temperatury zamrożenia T_f daje to współczynnik f=- $\Theta/T_F\approx 20$, który wskazuje na znaczącą frustrację spinową jak również na znaczącą korelacje AFM w fazie paramagnetycznej.



Rysunek 2.2. Zależność temperaturowa podatności magnetycznej $\chi^{-1}(T)$ dla związku Cu₃Fe₄V₆O₂₄ w niskich temperaturach w trybie ZFC.

2.2. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) wanadowców M₃Fe₄V₆O₂₄ (M(II)= Mg(II), Zn(II), Mn(II), Cu(II) i Co(II)).

Na rysunku 2.3. przedstawiono widma EPR związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$ (M(II)=Co(II), Cu(II), Mg(II), Mn(II) i Zn(II) w temperaturze pokojowej. Widmo EPR składa się z symetrycznej linii rezonansowej. Dopasowania dokonano za pomocą funkcji Lorentza.

Parametry widma EPR dla wszystkich związków są przedstawione w Tabeli 2.2. Związek Zn₃Fe₄V₆O₂₄(I) i Zn₃Fe₄V₆O₂₄(II) został przygotowany dwoma sposobami w różnej temperaturze obróbki. Parametry widma EPR różnią się. Prawdopodobnie spowodowane jest to tym, że w podsieciach kationowych następuje wymiana jonów metalicznych, jak również z deficytem tlenowym. Pola rezonansowe czterech próbek (za wyjątkiem próbki z kobaltem) są praktycznie zgodne z g_{eff}~2 podobnie jak dla widm EPR pochodzących od wysoko-spinowych trójwartościowych jonów żelaza w stanie podstawowym. Szerokość linii rezonansowej ΔH_{pp} oraz zintegrowana intensywność (I=A· ΔH_{pp}^2) silnie zależą od rodzaju jonów metali M(II). Najsłabszy sygnał rezonansowy zaobserwowano w związku Co₃Fe₄V₆O₂₄. Silne sprzężenia AFM występują miedzy jonami magnetycznymi, które mogą doprowadzić do braku obserwacji widm rezonansowych.



Rysunek 2.3. Widma EPR związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$ (M(II)=Co(II), Cu(II), Mg(II), Mn(II) i Zn(II) w temperaturze pokojowej.

Tabela 2.2. Parametry EPR dla związków M₃Fe₄V₆O₂₄ (M(II)=Co(II), Cu(II), Mg(II), Mn(II) i Zn(II)) w temperaturze pokojowej.

Układ	Pole rezonansowe <i>H_r</i> [kGs]	Szerokość linii ΔH _{pp} [kGs]	Zintegrowana intensywność I (a. u.)
$Mg_3Fe_4V_6O_{24}$	3,382(4) 1,999(1)	1,498(5)	91,5
$Mn_{3}Fe_{4}V_{6}O_{24}$	3,386(4) 1,997(1)	0,636(5)	69,2
$Zn_{3}Fe_{4}V_{6}O_{24}(I)$	3,362(4) 2,010(1)	1,524(5)	133,1
$Zn_3Fe_4V_6O_{24}(II)$	3,376(4) 2,002(1)	1,204(5)	174,9
$\mathrm{Co}_3\mathrm{Fe}_4\mathrm{V}_6\mathrm{O}_{24}$	3,193(4) 2,117(1)	1,052(5)	4,5

Rysunek 2.4. przedstawia temperaturową zależność widma EPR związku $Mg_3Fe_4V_6O_{24}$. W wyższych temperaturach w widmie EPR dominuje pojedyncza symetryczna linia rezonansowa, szeroka i bardzo intensywna (w związkach $M_3Fe_4V_6O_{24}$ (M(II)= Mg(II), Zn(II), Mn(II) i Cu(II))). Natomiast pole rezonansowe przesuwa się w stronę niższych pól przy obniżaniu temperatury i gwałtownie przesuwa się w niższych temperaturach. W bardzo niskich temperaturach główna linia rezonansowa zanika związane to jest z procesami relaksacyjnymi. Stąd, też są widoczne o wiele słabsze i wąskie linie rezonansowe od kompleksów i jonów wanadu na niższym stopniu utlenienia [17,18] lub jonów żelaza(III) o niskiej symetrii pola krystalicznego. Linia rezonansowa

poszerza się wraz z obniżaniem temperatury co sugeruje dążenie do dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego, antyferromagnetycznego lub szkła spinowego.



Rysunek 2.4. Temperaturowa zależność widma EPR dla układu $Mg_3Fe_4V_6O_{24}$.

Zmianę tę można zapisać przy pojawianiu się lokalnych pól magnetycznych powstających w wyniku AFM skorelowanych układów spinowych. Pola te nakładają się na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne i zmieniają warunek rezonansu (hv = $g\mu_B(H_o \pm H') H_o$ – przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne, H' – wewnętrzne pole magnetyczne). Zakładając, że spiny AFM są skorelowane między ferromagnetycznymi warstwami, wówczas efektywne pole rezonansowe B_r może być w przybliżeniu opisane za pomocą równania [45]:

$$B_r(T) = C_1 + \frac{C_2}{T \cdot exp(C_3 / T)}$$
(2.1)

gdzie C_1 , C_2 i C_3 są stałe, C_3 zawiera między innymi antyferromagnetyczne sprzężenie wymienne pomiędzy warstwami spinów. Tak więc zależność od temperatury czynnika g jest opisywana przez następującą funkcję:

$$g(T) = C_0 \left(C_1 + \frac{C_2}{T \cdot exp(C_3 / T)} \right)^{-1}$$
(2.2)

gdzie C₀= $h\nu/\mu_B$, h – stała Plancka, ν – częstotliwość rezonansowa i μ_B – magneton Bohra.

Szerokość linii rezonansowej gwałtownie rośnie wraz z obniżaniem temperatury i w niskich polach staje się ona tak szeroka, że nie mieści się w zakresie zapisu. Zmianę szerokości linii z temperaturą analizuje się na dwa sposoby. Jeżeli pod wpływem temperatury następuje zmiana szerokości linii rezonansowej to spowodowane jest to przejściem do stanu szkła spinowego w temperaturze T_f , wówczas opisać można to następującym wyrażeniem [46]:

$$\Delta B_{pp} = \Delta B_0 + A \left(\frac{T_f}{T - T_f} \right)^{\alpha}$$
(2.3)

gdzie ΔB_0 - jest niezależny od temperatury części szerokości linii rezonansowej (jest stały), a α jest wykładnikiem krytycznym. Drugi sposób jest oparty na założeniu, że poszerzenie jest spowodowane przez przestrzennie niejednorodny rozkład (np. w wyniku niedoboru tlenu) jonów żelaza [48]:

$$\Delta B_{pp} = \Delta B_0 + \Gamma \exp(-T/T_0)$$
(2.4)

W równaniu (2.4) Γ jest stałą, a T₀ odpowiada potencjalnej barierze oddzielającej dwa sąsiadujące ze sobą stany podstawowe w nieuporządkowanym układzie spinowym. Porównując wyniki otrzymane z tych dwóch zależności, pierwszy model lepiej opisuje zmiany szerokości linii rezonansowej wraz z temperaturą.



Rysunek 2.5. Temperaturowa zależność efektywnego czynnika g (lewa oś) i peak-to-peak szerokości linii rezonansowej (prawa oś) dla związku Zn₃Fe₄V₆O₂₄. Linia ciągła i przerywana otrzymana została z dopasowania równania 2.2., 2.3. i 2.4.

Rysunek 2.5. przedstawia temperaturową zależność efektywnego czynnika g (lewa oś) i peak-to-peak szerokości linii rezonansowej (prawa oś) dla związku $Zn_3Fe_4V_6O_{24}$. Linia ciągła i przerywana została otrzymana z dopasowania równania 2.1 i 2.4. Natomiast otrzymane wartości T_f temperatury zamrożenia szkła spinowego są wyższe niż otrzymane pomiary temperaturowej zależności magnetyzacji. Ta rozbieżność może być wyjaśniona poprzez występowanie dużego statycznego pola magnetycznego (~330mT) w pomiarach EPR co może wpływać na zmianę wartości T_f w stronę temperatur wyższych. Uzyskana wartość wykładnika krytycznego α jest bardzo zbliżona do 1, co wskazuje na charakter 3D magnetyzmu w tych związkach. Obserwowany wzrost szerokości linii rezonansowej a także przesuniecie pola rezonansowego wraz z obniżeniem temperatury do T_f jest związane z dochodzeniem do stanu szkła spinowego, można to wytłumaczyć zwężeniem wymiennym oddziaływań spinowych.

Gdy w miejscach kationowych występują jony magnetyczne, powstają bardziej złożone układy magnetyczne. Rysunki 2.6. i 2.7. przedstawiają widma EPR w różnych temperaturach związków $Mn_3Fe_4V_6O_{24}$ i $Cu_3Fe_4V_6O_{24}$. W wyższych temperaturach widma EPR są zdominowane przez jedną symetryczną szeroką i intensywną linię rezonansową. W niższych temperaturach pojawiają się dodatkowe linie rezonansowe. Kształt linii rezonansowych ERP dopasowano poprzez dwie linie o kształcie Lorentza uwzględniając wpływ ujemnego pola magnetycznego. Dodatkowe linie pochodzą od dwuwartościowych jonów manganu i miedzi.



Rysunek 2.6. Temperaturowa zależność widma EPR związku Mn₃Fe₄V₆O₂₄.



Rysunek 2.7. Temperaturowa zależność widma EPR związku Cu₃Fe₄V₆O₂₄.

Rysunek 2.8. przedstawia zależność temperaturową widm HF-EPR (High Field – Electron Paramagnetic Rezonance) dla związku $Mn_3Fe_4V_6O_{24}$ dla częstości 315 GHz. Wyraźnie widać dwie linie nawet w wysokich temperaturach.



Rysunek 2.8. Zależność temperaturowa widm HF-EPR związku Mn₃Fe₄V₆O₂₄ dla częstości 315 GHz.

Zastosowanie silnych pól magnetycznych w pomiarach HF-EPR może wpłynąć na oddziaływania magnetyczne. DC magnetyzacja i pomiary EPR w nieuporządkowanym sieciowo Mn₃Fe₄V₆O₂₄ wykazały obecność istotnych magnetycznych niejednorodności, wynikających z obecności kationowych nieuporządkowań magnetycznych jonów Fe(III) i Mn(II). W szczególności, DC podatność magnetyczna w wysokich temperaturach ujawnia oddziaływanie AFM pomiędzy spinami Fe³⁺ i Mn²⁺ dla stosunkowo wysokiej wartości temperatury Curie-Weissa (Tabela 2.1.). W paśmie-X pomiary EPR potwierdzają obecność silnych sprzężeń AFM pomiędzy spinami jonów Fe(III) w wysokich temperaturach, podczas gdy wyraźne zmiany parametrów EPR w funkcji temperatury obserwuje się przy niskich temperaturach. Zależność temperaturowa widm HF-EPR wykazała istnienie dominujących linii rezonansowych, które pochodziły od jonów Fe(III), natomiast w wyższych temperaturach pojawia się dodatkowa linia rezonansowa, która pochodzi od jonów Mn(II). Zmiany geff(T) zachodzące dla różnych częstotliwości sugerują konkurencyjne oddziaływania magnetyczne. Zaobserwowano, że wielkość pola magnetycznego wpływa na procesy preorientacyjne w układach spinowych przebadanych przez niskie i wysokie częstotliwości EPR. Magnetyczna niejednorodność może być przypisana obecności deficytu tlenowego, który modyfikuje nadwymienne oddziaływanie między magnetycznymi dimerami Fe₂O₁₀ i prowadzi do niejednorodnego magnetycznego stanu podstawowego w niskich temperaturach.

Podstawienie magnetycznego jonu dwuwartościowego miedzi w miejsce jonu diamagnetycznego podsieci kationowej powoduje przejście fazowe od oddziaływań AFM w wysokich temperaturach do dominacji oddziaływań FM w niskich temperaturach. Przykładając pole magnetyczne B_o=50000 Oe powodujemy przejście od oddziaływań FM do słabych oddziaływań AFM. Związek powyższy jest idealny do badań złożonych oddziaływań magnetycznych w nieuporządkowanym układzie strukturalnym.

Jednym z interesujących problemów badawczych związków $M_2FeV_3O_{11}$ i $M_3Fe_4V_6O_{24}$ jest to, że nie ma sygnału EPR z jonami Co(II) w miejscu kationowym. Formowanie się fazy w układzie $FeVO_4$ - $Co_8V_2O_8$ w różnych warunkach obróbki termicznej oraz ustalenie zakresu jednorodności fazy ze strukturą lyonsite i howardevansite wydają się interesujące. Dwa silne magnetyczne jony kobaltu i żelaza mogą być odpowiedzialne za tworzenie się niskich koncentracji magnetycznych aglomeratów, które mogą dostarczyć dodatkowych informacji i pomóc w lepszym zrozumieniu istnienia polimorficznych odmian.

II. Cześć doświadczalna

3. Materiały i metody badawcze

3.1. Materiały badawcze

Dwadzieścia próbek mieszanki układu FeVO₄-Co₈V₂O₈ przygotowanych przez konwencjonalne metody spiekania według procedur opisanych w pracy [25] przebadano metodą EPR w temperaturze pokojowej (Tabela 3.1.) [26]. Składniki układu FeVO₄-Co₈V₂O₈ przereagowały między sobą, tworząc fazę o strukturze lyonsite (faza typu L) oraz fazę howardensite (faza typu H). Synteza fazy H wymaga wyższej temperatury w procesie spiekania niż otrzymywanie monofazowego lyonsite (L-fazowa). Faza L występuje w szerokim zakresie jednorodności. Jednofazowy skład stwierdzono tylko dla próbki 5. Temperatura topnienia i objętość komórki elementarnej struktury L wzrasta wraz ze wzrostem stężenia jonów kobaltu.

Tabela 3.1. Parametry ERP dla rożnych zależności fazowych układu FeVO4-Co3V2O8.
(Numeracja zgodnie z pracami [25,26]).Nr próbkiPolegeffSzerokość liniiIntensywność

Nr probki	Pole rezonansowe [G]	g _{eff}	Szerokość lini $\Delta H_{pp}[G]$	Intensywność zintegrowana I∆H _{pp} ²
1*	3441,12169	1,96393	1586,3727	3409013,75
3*	3422,39753	1,97501	1641,33168	305449,503
4*	3369,35197	2,00628	1459,02952	252789,156
5*	3339,99596	2,02388	1625,05102	40677,4847
6**	3292,20107	2,05328	1350,41	15396,0284
	4013,36752	1,68432	3890,491	27819,8245
8**	3524,84569	1,91761	6931,17704	185454,774
	3320,23886	2,03578	1338,54476	21675,2459
9*	3784,75833	1,78595	2231,46294	47123,4091
	3158,78448	2,13987	1123,73572	35694,1257
10*	4200,44535	1,60905	5257,86994	70576,647
	3196,08965	2,11469	1239,66124	7392,96624
13*	4260,01728	1,58555	20323,36508	3946072,34
	2073,17253	3,25803	3818,6661	32046,0072
		2,09454		
14*	3538,79314	1,90912	14970,9034	1898026,33
	3050,83735	2,21446	1470,84566	5766,91644
	3438,25015	1,96498	131,53518	35,5854789
15*	2715,741	2,48811	6206,1078	75446,9101
	2897,01441	2,33275	1506,05112	11540,1875
	3441,68654	1,96328	103,65348	23,3811916
16*	2962,84116	2,28114	2167,48386	18020,7088
17*	9E-5		4554,11552	66863,0987
18*	2E-5		6405,62294	60806,6283
19*	2875,66262	2,34874	1111,0764	1997,28299
20*	2910,70455	2,32143	1831,79168	23144,6032
	4216,95255	1,60234	1003,50872	2574,60049
21**	2988,04271	2,25997	1268,71334	3175,78236
22*	2998,80387	2,25219	1807,05792	6713,30103
23*	2907,21675	2,32346	1753,41584	75642,17

	4115,96175	1,64112	1022,59862	10096,1081
24*	2850,56223	2,37091	1703,04076	134504,745
	3991,15732	1,69335	1092,51224	27787,6682

(---) - Ponieważ pole rezonansowe jest bliskie zeru to g_{eff} osiąga bardzo duże wartości). *Trzy składniki CoCO₃+V₂O₃+Fe₂O₃

**Dwa składniki Co₃V₂O₈+FeVO₄

Rysunek 3.1. przedstawia widma ERP niektórych kompozytów z różnych procesów termicznych wygrzewania mieszanki FeVO-Co₈V₂O₈. Otrzymuje się widmo EPR, które zależy od stężenia wyjściowego tlenku kobaltu. Dla próbek 1-5 otrzymano bardzo intensywne oraz szerokie, symetryczne linie rezonansowe. Próbki od 6 do 21 są mało intensywne (lub mają brak sygnału EPR), są wąskie i zmieniają warunek rezonansu, podczas gdy próbki 22-24 posiadają bardzo szeroką linię rezonansową. Otrzymane parametry z analizy widm EPR przedstawiono w tabeli 3.1. Według otrzymanych wartości g_{eff} parametrów możemy podzielić widma EPR na dwie kategorie: jedna z g_{eff}~ 2 i druga g_{eff}>2,1. Symetryczna bardzo intensywna linia EPR pochodzi od jonów żelaza(III) w FeVO₄ i można ją dopasować za pomocą funkcji Lorentza z g_{eff}~2 [26].

Otrzymane wartości szerokości linii rezonansowych są około dwa razy mniejsze niż w przypadku 100% koncentracji FeVO₄ co pokazało, dipolowe oddziaływanie magnetyczne, które ma ograniczony charakter, ponieważ jego stężenie jest bardzo niskie. Stąd dla próbek 3, 4, 5 i 15 widmo EPR jest związane z żelazem(III) w FeVO₄. Największe stężenie fazy FeVO₄. zarejestrowano dla próbek 3 i 5. Pomiary FMR (ferromagnetyczny rezonans magnetyczny) klasterów (lub agregatów) związanych z jonami żelaza o niskiej koncentracji został umieszczony w matrycach niemagnetycznych [26]. Bardzo niskie stężenie magnetycznych klasterów (aglomeratów) zarejestrowano dla próbek 19, 20 i 22, gdzie szerokości linii są o jeden rząd większe (tabela 3.1.). Ponad dwa-trzy rzędy stężeń magnetycznych aglomeratów dla próbek 10, 23 i 24 są większe od powyższych gdzie szerokość linii wrosła o rząd. Koncentracja magnetycznych aglomeratów w próbce 10 jest o jeden rząd niższa niż w przypadku próbek 23 i 24, gdzie szerokość linii rezonansowej zwiększa się dwa razy. Układ CoCO₃ posiada widmo EPR składające się z izotropowej linii rezonansowej z wyższą wartością parametru g_{eff}, natomiast związki Co₃V₂O₈ nie dają sygnału EPR i magnetycznych uporządkowań w temperaturze pokojowej.


Rysunek 3.1. Widma EPR/FMR w temperaturze pokojowej niektórych kompozytów z różnych procesów termicznych wygrzewania mieszanki FeVO-Co₈V₂O₈.

Dodatkowo zaobserwowano widmo EPR kompleksów jonów wanadu w próbce 4, co świadczy o istnieniu procesów związanych z deficytem tlenowym, który istotnie wpływa na ich własności fizyczne. Zarejestrowane widma EPR są związane głównie z dwoma centrami magnetycznymi tlenków żelaza (Fe₂O₃ i FeVO₄), gdzie w pierwszym przypadku mamy silny układ sprzężonych spinów.



Rysunek 3.2. Temperaturowa zależność widma EPR w Co_{3+x}Fe_{4-x}V₆O₂₄ w niskich temperaturach [27].

Na rysunku 3.2. przedstawiono temperaturową zależność widma EPR w $Co_{3+x}Fe_{4-x}V_6O_{24}$ w niskich temperaturach. W wysokich temperaturach dominuje prawie symetryczna bardzo intensywna i szeroka linia rezonansowa przy g_{eff} ~2,0 pochodząca od tlenku żelaza. W niższych temperaturach pojawiają się dodatkowe widma EPR pochodzące od jonów Co(II) oraz bardzo słabej intensywność przy g_{eff} =1,99(1), która pochodzi od kompleksów wanadowych na niższym stopniu utlenienia jonów wanadu.



Rysunek 3.3. Zależność temperaturowa pola rezonansowego $(H_r(T))$ w wysokich temperaturach dla związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$.

Rysunek 3.3. przedstawia zależność temperaturową pola rezonansowego (H_r(T)) w wysokich temperaturach dla związków M₃Fe₄V₆O₂₄. Zachowanie się linii rezonansowej około temperatury 220 K dla wszystkich związków M₃Fe₄V₆O₂₄ jest podobne. Szczególnie dla układów z różnymi podsieciami magnetycznymi powstają konkurencyjne oddziaływania. Teoretyczne obliczenia zachowania się pola rezonansowego w funkcji temperatury są praktycznie niemożliwe dla M₃Fe₄V₆O₂₄, ponieważ nie znamy wartości podstawowych parametrów (np. lokalnego współczynnika rozszerzalności liniowej, geometrii klastera). Podobne procesy zachodzą poprzez zmianę czynnika geometrycznego, które wpływają na zjawiska frustracyjne. Magnetyczne procesy konkurencyjne prawdopodobnie są przyczyną nieuporządkowań dalekozasięgowych w wyższych temperaturach w badanych układach.

3.2. Metody badawcze.

3.2.1. Metoda EPR

EPR-(Electron Paramagnetic Resonance) elektronowy rezonans paramagnetyczny, lub Magnetyczny Rezonans Spinowy (ESR- Elektron Spin Resonance) związany z absorpcją energii szybkozmiennego pola elektromagnetycznego w zakresie mikrofal, który zależy od zmiany orientacji spinu elektronu w zewnętrznym polu magnetycznym. Dla elektronu taki rezonans jest rezonansem spinowym, który służy odróżnianiu go od rezonansu cyklotronowego, w którym absorpcja związana jest z periodycznym ruchem elektronu w silnym polu magnetycznym. Źródłem poziomów spinowych stanów elektronów w polu magnetycznym jest kwantowanie przestrzenne spinu. Mówi ono o tym, że spin w zewnętrznym polu magnetycznym ma dyskretne orientacje określane przez magnetyczną kwantową liczbę spinową m_s.



Rysunek 3.4. Schemat blokowy odbiciowego spektrometru EPR.

Rysunek 3.4. Przedstawia schemat blokowy spektrometru EPR. Generator mikrofalowy wytwarza falę elektromagnetyczną, która przez układ falowodowy jest doprowadzana do rezonatora. Na rysunku 3.5. został przedstawiony spektrometr EPR firmy Bruker 500E wraz z oksfordzkim układem temperaturowym, umożliwiającym prowadzenie pomiarów w zakresie temperaturowym od 90 K do temperatury pokojowej, na którym zostały wykonane pomiary omawiane w niniejszej rozprawie.



Rysunek 3.5. Widok Spektrometru EPR firmy Bruker 500E wraz z układem temperaturowym firmy Oxford (zakres temperaturowy od ciekłego azotu do temperatury pokojowej).

W metodzie EPR warunki rezonansu magnetycznego można uzyskać przez regulację częstotliwości mikrofali (v), albo przez zmianę zewnętrznego pola magnetycznego (B_0) :

h.
$$v = g \mu_B H$$
 (3.1.)

gdzie h – stała Plancka, v – częstotliwość mikrofalowa, g – czynnik spektroskopowy, μ_B – magneton Bohra, H – przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne.

Komercyjne spektrometry buduje się ze zmiennym polem magnetycznym, ponieważ są mniej skomplikowane i tańsze. Stosuje się spektrometry o różnych częstotliwościach rezonansowych np. na pasmo L (1,1 GHz), pasmo S (3,0 GHz), pasmo X (9,4 GHz), pasmo K (18 GHz), Q (32 GHz) czy HF-EPR (high field). W paśmie X biologiczne materiały nie mogą być badane ze względu na molekuły wody ($\varepsilon = 81$ przenikalność dielektryczna), dlatego stosuje się tutaj niższą częstotliwość. Wysokie częstotliwości są często wykorzystywane, gdy linie rezonansowe są wąskie. W niniejszej pracy wszystkie pomiary EPR były wykonane w paśmie X w zakresie od 9,3 GHz do 9,7 GHz. Źródłem promieniowania mikrofalowego we współczesnych spektrometrach jest dioda Gunna, która może wytworzyć maksymalną moc rzędu 200 mW.

Natomiast izolator pozwala na to, aby mikrofale rozchodziły się w jednym kierunku (Rysunek 3.4.), tzn. po odbiciu w rezonatorze, żeby nie powracały do układu generującego mikrofale. Tłumik (atenuator) służy do regulacji mocy promieniowania mikrofalowego. Mikrofale rozchodzą się w falowodach, przechodząc przez cyrkulator,

którego zadaniem jest skierowanie fali po przejściu przez badany materiał do diody krystalicznej. W zakresie widzialnym długość fali elektromagnetycznej występuje w zakresie między 400 a 700 nm gdzie w przypadku mikrofali w paśmie X długość fali wynosi 3,1 cm. Kwant energii fotonu w przypadku EPRu jest kilka rzędów mniejszy niż kwant fotonu w zakresie widzialnym co powoduje (składowa magnetyczna fotonu), że metoda ta jest bardzo czuła i dzięki niej można zaobserwować przejścia elektronowe na rozszczepionych poziomach stanu podstawowego. Można, także otrzymać widma EPR od centrów paramagnetycznych poniżej 10⁻¹² g dla masy próbki.

Widma EPR zostały zapisane na komputerze, na którym program rejestruje i aktywizuje dane (Data Acquisition Programm New, DAPNEW). Natomiast w pomiarach zależności temperaturowej widm EPR wykorzystano układ temperaturowy firmy Oxford, który pozwolił na ochłodzenie próbki w rezonatorze poprzez przepuszczanie strumienia gazowego azotu wytworzonego w zbiorniku z ciekłym azotem. Zmieniając strumień chłodnego azotu za pomocą elektronicznie kontrolowanej grzałki, regulować można było temperaturę próbki w zakresie temperaturowym od ciekłego azotu do temperatury pokojowej.



Pole magnetyczne B



Pole rezonansowe z zależności (3.1.) wynosi:

$$B_r = hv/(\mu_B g) \tag{3.2}$$

$$B_r = 71.44775 v/g,$$
 (3.2a),

i

gdzie v (czestotliwość mikrofali) wyrażona została w GHz, B_r (pole rezonansowe) w mT. Na rysunku 3.6. przedstawiona została linia rezonansowa EPR i jej parametry. Oprócz pola rezonansowego, który jest powiązany z czynnikiem g (3.2), do pełnego opisu widma należy wyznaczyć zawsze amplitudę i szerokość rezonansową. W tym przypadku odległość od maksymalnej wartości: d χ "/dB tzn. A_{pp} i Δ B_{pp} (pp – peak-to-peak).

Dla centrów magnetycznych linie izolowanych rezonansowe zwykle dopasowujemy za pomocą funkcji Lorentza, Gaussa lub ich mieszaniną. Funkcja Lorentza wyraża się następującą zależnością:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}$$
(3.3),

gdzie yo jest przesunięciem, A jest amplitudą, w jest szerokością nachylenia, x jest wartością pola magnetycznego H i x_c jest wartością pola rezonansowego H_r. Na rysunku 3.7. przedstawione zostały przykłady dopasowywania linii rezonansowej za pomocą funkcji Lorentza i Gaussa.

Funkcje Gauss'a możemy wyrazić w następujący sposób:



$$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} exp\left(-2\frac{(x - x_c)^2}{w^2}\right)$$
(3.4)

Rysunek 3.7. Absorpcja rezonansowa opisana funkcją Lorentza (a) i Gaussa (b)

4000

3500

Absorpcja

2500

3000

Pole magnetyczne H [G]

Pole magnetyczne H [G]

Rysunek 3.7. Przedstawia przykład dopasowywania linii rezonansowej za pomocą funkcji Lorentza i Gaussa.

Podsumowanie

Metoda EPR jest jedną z najbardziej czułych metod badających oddziaływania na poziomie atomowym. Składowa magnetyczna promieniowania elektromagnetycznego odgrywa tu znaczącą rolę. W przypadku spektroskopii optycznej zaobserwowano przejścia elektronowe, które są wzbudzane składową elektryczną. Różnica w energii potrzebnej do wzbudzeń elektronów między spektroskopią optyczną a EPR wynosi około pięć rzędów wielkości.

3.2.2. Metoda SQUID

SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) jest bardzo czułym magnetometrem służącym do pomiarów ultrasłabych pól magnetycznych wykorzystując strumienia indukcji efekt kwantyzacji magnetycznej w pierścieniu przy tym nadprzewodzącym oraz efekt Josephsona. Zmiana strumienia pola magnetycznego obejmowanego przez SQUID wywołuje zmianę natężenia prądu przepływającego przez urządzenie, jak i zmianę pradu indukowanego w pierścieniu. Dokładność współczesnych przyrzadów wynosi około 5 aT (5.10⁻¹⁷ T) Przyrzad zbudowany jest z dwóch złacz Josephsona ułożonych po przeciwległych stronach nadprzewodzącego pierścienia. W obydwu ramionach płynie prąd o natężeniu równym połowie natężenia prądu na wejściu. Interferencja funkcji falowych w dwóch połówkach pierścienia prowadzi do oscylacji natężenia prądu krytycznego. Silnie to zależy od pola magnetycznego. Zależność ta została wyznacza poprzez pomiar napięcia. Silna zależność sygnału SQUIDa od pola magnetycznego jest podstawą działania wysokoczułych magnetometrów. Przydatna jest ona do pomiarów magnetyzacji małych próbek a w szczególności do badań nad układami w skali nano. SQUID jest jedyną techniką pozwalającą na wyznaczenie magnetycznego momentu próbki w jednostkach absolutnych. Na całym świecie wiodące laboratoria naukowe posiadają urządzenia SQUID oraz Instytut Fizyki na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego posiada jedyny taki przyrząd w regionie. Pomiary mogą być prowadzone w zakresie temperatur od 2 K -800 K, w polach magnetycznych do 7 Tesli. Dodatkowa opcja RSO (Reciprocating Sample

Option) umożliwia pomiary najsłabszych magnetycznie materiałów poprzez zapewnienie im dużej jednorodności pola magnetycznego.

Możliwe są, także pomiary namagnesowania, podatności magnetycznej stało- (DC) i zmienno-polowej (AC) oraz oporu elektrycznego w zależności od pola magnetycznego i temperatury. System chłodzenia jest zabezpieczony przez QD MPMS EverCool, który zapewnia ciągłą pracę urządzenia. Ze względu na dużą czułość magnetometru (10⁻⁷emu) może on mieć szerokie zastosowanie do badań w dziedzinie fizyki ciała stałego w naukach o materiałach, chemii, biologii, geologii itp. Pozwala on np. na wykrycie faz magnetycznych i nadprzewodzących przy użyciu bardzo niewielkich próbek. Działanie urządzenia i pomiary są sterowane komputerowo. Pomiary własności magnetycznych badanych materiałów zostały przebadane za pomocą magnetometru SQUID firmy Quantum Design o sygnaturze SQUID QD-MPMS-XL-7AC. Na rysunkach 3.8 i 3.9 przedstawiono magnetometr SQUID oraz jego schemat blokowy. Wewnątrz zbiornika zawierającego ciekły hel umieszczona została cewka nadprzewodząca wytwarzająca stałe pole magnetyczne w obszarze próbki. Zwojnica nadprzewodząca umożliwiała wytwarzanie stałych pól magnetycznych. Wartość indukcji pola magnetycznego wyznaczona została poprzez pomiar natężenia prądu płynącego przez cewkę. Dokładność ustawienia pól magnetycznych w cewce nadprzewodzącej wynosiła odpowiednio $\Delta B = 0,002$ mT dla pól magnetycznych o indukcji poniżej 0,5 T oraz B = 0,2 mT dla pól wyższych. System detekcyjny magnetometru MPMS XL-7 składa się z układu cewek detekcyjnych SQUID, przetwornika nadprzewodzącego oraz czujnika SQUID. Układ cewek detekcyjnych składa się ze zrównoważonych cewek służących do zwiększenia jednorodności pola magnetycznego do około 0,1%.

Sygnał zbierany przez cewki odbiorcze transportowany został do pętli SQUID przez filtrujący przekaźnik. Sygnał otrzymywany z pętli SQUID był następnie odbierany i przetwarzany (Rysunek 3.8.). Połączenie pomiędzy komputerem a kontrolerem pętli SQUID umożliwiło akwizycję danych pomiarowych oraz zdalną jego kalibrację. Sygnał, który jest odbierany na złączu Josephsona, był proporcjonalny do momentu magnetycznego próbki znajdującej się między uzwojeniem cewki detekcyjnej. Dzięki zastosowaniu niezwykle czułego magnetometru SQUID, możliwe było wykonanie pomiarów momentu magnetycznego z dokładnością o dwa rzędy większą od klasycznych metod. Dało to możliwość wykonania dokładnych pomiarów zależności temperaturowych namagnesowania podczas pobudzania próbki niewielkim polem magnetycznym.



Rysunek 3.8. Zdjęcie (a) i schemat (b) systemu urządzenia SQUID (Superconducity Quantum Interferencje Devices). Magnetic Property Measurements System MPMS XL- 7T, Quantum Design.

Rysunek 3.9. Przedstawia schemat blokowy układu temperaturowego magnetometru SQUID QD-MPMS-XL-7AC



Rysunek 3.9. Schemat blokowy układu temperaturowego magnetometru SQUID QD-MPMS-XL-7AC

4. **Omówienie wyników**

Do badań przygotowano 20 próbek, które zostały zbadane pod względem właściwości magnetycznych. Wszystkie zbadane w ramach pracy związki oraz fazy otrzymano w wyniku reakcji zachodzących w fazie stałej, które zostały opisane wraz z charakterystyką metodą XRD a także DTA. Na rysunku 4.1. przedstawiono przykładowe widmo XRD dla fazy typu lyonsytu w kompozycie $Co_{4.5}Fe_3V_6O_{24}$ dla próbki nr 15.



Rysunek 4.1. Widmo XRD dla fazy typu lyonsytu w kompozycie Co_{4.5}Fe₃V₆O₂₄ (próbka 15).

Reakcja została przeprowadzona konwencjonalną metodą prażenia (spiekania) [49]. Odpowiednie naważki substratów ujednorodniono poprzez ucieranie, po uformowaniu ich w pastylki zostały ogrzewane w atmosferze powietrza przez kilka etapów, aż do uzyskania stanu równowagi. Temperatury ogrzewania dobierano na podstawie krzywej DTA wybranych próbek, a także na podstawie kolejnych wyników badań XRD [50,51]. Na każdym etapie podgrzewania próbki były stopniowo ochładzane w piecu do temperatury otoczenia. Następnym etapem było ich zmielenie i zbadanie metodą XRD, natomiast niektóre kompozyty zostały zmierzone metodą DTA. Gdy stan kompozytów nie zmieniał się po dwóch kolejnych etapach ogrzewania, przyjęto, że uzyskano stan równowagi w tych kompozytach. Natomiast wzory dyfrakcji uzyskano stosując dyfraktometr rentgenowski DRONE -3 (Bourevestnik, Sank Petersburg, Russia) oraz promieniowanie Co filtrowane Fe. Wzory dyfrakcyjne proszku zostały zindeksowane przez środki programu udoskonalania pakietu DHN/PDS przy użyciu Al₂O₃ jako standardu wewnętrznego. Identyfikację charakterystyk przeprowadzono metodą XRD [4,5]. Badania DTA przeprowadzono w powietrzu z użyciem przyrządu typu Paulik – Paulik –Erdey (Węgry). Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od 20 do 1000°C przy szybkości ogrzewania 10 °C min ^{-1.} Masa kompozytu wynosiła 500 mg. Jeżeli chodzi o dokładność odczytu temperaturowych efektów termicznych na krzywych DTA określano je za pomocą powtórzeń i wynosiło ono \pm 5°C. Składniki wyjściowe dobierano tak, aby objęły cały zakres badanych kompozytów. Wysokie stężenie próbek w zakresach 14-28,28-28,47 i 41,57-46,00% mol Co₃V₂O₈ w (mieszaninach wyjściowych) miało ułatwić ustalenie zakresu homogeniczności (jednorodności) faz ze strukturą typu lyonsytu i howardewansytu. Wyniki badań rezonansu magnetycznego w temperaturze pokojowej zostały przedstawione w pracy [26,52]. Natomiast numeracja próbek zostanie przedstawiona zgodnie z tabelą 1 z pracy [26,52]. W tabelach 4.1 i 4.2 podano skład ilościowy wyjściowych związków i temperatury obróbki w procesie syntezy.

Tabela 4.1. Metoda syntezy badanych próbek. Próbki otrzymano metodą kalcynacji związków $FeVO_4$ i $Co_3V_2O_8$ w różnych proporcjach składników wyjściowych.

Nr próbki	Skład wyjściowy mol %		VDDto form
	FeVO ₄	C0 ₃ V ₂ O ₈	ARD wykryte lazy
1	96,00	4,00	E ₂ VO trup
3	85,72	14,28	Howardowapout
4	84,00	16,00	Howardewallsyt
5	83,00	17,00	typ Howardewansyt
6	82,00	18,00	
8	80,00	20,00	tup Howardowangut
9	78,00	22,00	i L vonsvt
10	76,00	24,00	i Lyönsyt
13	73,00	27,00	
14	71,43	28,57	
15	66,67	33,33	
16	58,43	41,57	Typ Lyonsyt
17	57,00	43,00	
18	56,00	44,00	Typ Lyonsyte, $Co_3V_2O_8^*$
19	54,00	46,00	
20	50,00	50,00	
21	40,00	60,00	
22	30,00	70,00	typ Lyonsyte, $Co_3V_2O_8$
23	20,00	80,00	
24	10,00	90,00	

wykrywanie na granicy metodą XRD typu Lyonsytu, Co₃V₂O₈ dla próbki nr 18.

Nr próbki	Typ syntezy próbki	Parametry termiczne syntezy próbki (temperatura [°C] i czas [h]
Próbka 1**	Synteza z Co ₃ V ₂ O ₈ i FeVO ₄	680°C (20h) + 780°C x 2
Próbka 3*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	580°C(20h) + 680°C + 720°C + 800°C x 3
Próbka 4*	Synteza z CoCO ₃ ,V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	570°C(20h) + 680°C + 720°C + 740°C + 790°C + 800°C
Próbka 5*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	$570^{\circ}C(20h) + 675^{\circ}C(20h) + 800^{\circ}C(20h)$
Próbka 6**	Synteza z Co ₃ V ₂ O ₈ i FeVO ₄	670°C (20h) + 690°C +740°C x 3 + 780°C
Próbka 8**	Synteza z Co3V2O8 i FeVO4	700°C (20h) + 780°C + 800°C + 820°C + 840°C
Próbka 9*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	560°C(20h) + 600°C + 675°C + 800°C + 840°C x 2
Próbka 10*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	560°C(20h) + 600°C + 610°C + 675°C + 700°C +750°C + 840°C x 2
Próbka 13*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	560°C (20h) + 600°C (20h) + 680°C +830°C + 910°C
Próbka 14*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	580°C + 680°C (20h) + 720°C (20h) x 2 +920°C x 2
Próbka 15*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	$570^{\circ}C(20h) + 600^{\circ}C (20h) + 730^{\circ}C +$ 920°C(20h) x 2
Próbka 16*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	570°C(20h) + 600°C (20h) x 2 + 700°C + 920°C x 2
Próbka 17*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	560°C(20h)+600°C+680°C+830°C+910°C(20h)
Próbka 18*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	575°C(20h)+600°Cx 2 +920°C x 2
Próbka 19*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	575°C (20h)+600°C x 2+920°C x 2
Próbka 20*	Synteza z CoCO ₃ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	570°C (20h)+ 600°C x 2 +700°C+920° C x 2

Tabela 4.2. Parametry termiczne syntezy próbki.

*Trzy składniki CoCo₃+V₂O₃+Fe₂O₃ ** Dwa składniki Co₃V₂O₈ +FeVO₄

Synteza i charakteryzacja kompozytów została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej.

4.1. Widma EPR/FMR:

Rysunek 4.2 przedstawia widma EPR dla związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$ (M(II) = Mg(II), Zn(II), Cu(II), Mn(II) i Co(II)) w temperaturze pokojowej. Jony miedzi, manganu i kobaltu są magnetyczne. Najbardziej intensywne linie rezonansowe otrzymano dla związków z jonami manganu oraz miedzi. Najsłabszą intensywność linii rezonansowej wykazał związek z kobaltem.



Rysunek 4.2. Widma EPR związków M₃Fe₄V₆O₂₄ w temperaturze pokojowej.

Na rysunkach 4.3. i 4.4. przedstawiono zależność temperaturową widm EPR/FMR badanych kompozytów. Widmo ERP/FMR może składać się z jednej lub więcej rezonansowych linii, które można dopasować za pomocą funkcji Lorentza lub Gaussa przy 290 K z uwzględnieniem dodatniej i ujemnej składowej pola magnetycznego, którą przedstawia (rys 4.5.) dla 20 próbek. W tabeli 3.1. przedstawiono parametry widm EPR/FMR otrzymane w temperaturze pokojowej dla wszystkich badanych próbek. Wszystkie parametry opisujące widma EPR/FMR silnie zależą od koncentracji związków wyjściowych. Zintegrowaną intensywność policzono za pomocą formuły I=A ΔH_{pp}^2 gdzie A – amplituda peak-to-peak i ΔH_{pp} – szerokość linii rezonansowej. Zintegrowana intensywność jest związana z koncentracją centrów magnetycznych.

W próbce 1 oraz od 3-5 zaobserwowano najbardziej intensywną i szeroką symetryczną linie rezonansową. W próbkach od 6 do 21 otrzymano niezbyt intensywne sygnały EPR/FMR podczas gdy w próbkach 22-24 zaobserwowano szeroką linię rezonansową w temperaturze pokojowej (Tabela 3.1.). Intensywna linia EPR pochodzi od jonów żelaza (III) w FeVO_{4 z} g_{eff} ~ 2 oraz szerokość rezonansowa ΔH_{pp} ~ 3300 Gs [6]. Wartości szerokości linii rezonansowych są dwa razy mniejsze niż w 100% koncentracji FeVO₄. Zarejestrowano największe stężenie fazy dla próbki nr 3. Natomiast do drugiej kategorii należałyby inne centra magnetyczne. FMR pomiar magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza o niskiej koncentracji po umieszczeniu w matrycach niemagnetycznych wykazał linie rezonansowe FMR dla $g_{eff} > 2,1$ oraz szerokość $\Delta H_{pp} > 1000$ Gs w temperaturze pokojowej [7,8]. Można zasugerować, że do drugiej kategorii widm magnetycznego rezonansu można zaliczyć tlenki żelaza pod postacią aglomeratów magnetycznych, które zarejestrowano w małych ilościach dla próbek 19, 20, 22 gdzie szerokość linii jest o jeden rząd większa (tabela 3.1.). Dla próbek 10, 23, 24 o ponad dwa, trzy- rzędy stężenia magnetyczne aglomeratów są większe od powyższych, gdzie szerokość linii wzrosła o rząd. Jeżeli chodzi o koncentrację magnetycznych aglomeratów w próbce nr 10 jest ona o jeden rząd niższa niż w próbce 23, 24 tutaj szerokość linii zwiększa się dwa razy. Związek CoCO₃ ma widmo EPR, które składa się z izotropowej linii rezonansowej z wyższą zawartością parametru geff [56,57]. Jeśli chodzi o związek Co₃V₂O₈ nie dał on sygnału w temperaturze pokojowej [2,58]. Jeżeli chodzi o próbki bez sygnału EPR/FMR – są to nr (13,17,18). Widmo EPR kompleksów jonów wanadu zostało zarejestrowane dla próbki nr 4, świadczyło to, że istnieje proces z deficytem tlenowym, który wpływa na właściwości fizyczne 20 próbek, które zostały otrzymane w wyniku ogrzewania mieszanin FeVO₄-Co₃V₂O₈ oraz zostały przebadane metodą rezonansu magnetycznego. Widmo EPR zależało od termicznych procesów ogrzewania, w związku z tym zostały zarejestrowane widma EPR, które są głównie związane z centrami magnetycznymi tlenku żelaza FeVO4, gdzie występują silne oddziaływania zlokalizowanych momentów magnetycznych.









Rysunek 4.3. Widma EPR /FMR w różnych temperaturach dla próbek od 1 do 24.









Rysunek 4.4. Zależność temperaturowa widm EPR/FMR dla próbek od 1 do 24









Rysunek 4.5. Dopasowania widm EPR/ FMN za pomocą funkcji Lorenza lub Gausa dla kompozytów od 1 do 24 w temperaturze pokojowej.

Rysunki od (4.6 do 4.9) przedstawiają zależność parametrów widma magnetycznego rezonansu dla kompozytów otrzymanych z układu nFeVO₄-(1-n)Co₃V₂O₈. Rysunek 4.6. przedstawia temperaturową zależność położenia linii rezonansowych (H_r (T)) dla próbek od 1 do 24. W niektórych kompozytach otrzymane rezonansowe linie dopasowano za pomocą dwóch linii. Związane to jest z anizotropią magnetyczną. W kompozytach 1, 3, 4 i 5 położenie linii rezonansowej przesuwa się w stronę niższych pól magnetycznych wraz z obniżką temperatury. Procesy przeorientowania skorelowanych układów spinowych mogą zmieniać warunki rezonansu [53]. Warunki rezonansu magnetycznego można przedstawić, za pomocą następującej relacji:

$$hv = g\mu_B (H_o - H_{iwew})$$
(4.1a)

Wytworzone wewnętrzne pole może się składać z następujących składowych:

$$H_{wew} = H_{dem} + H_{dip} + H_{dip}$$
(4.1b)

Gdzie μ_B jest magnetonem Bohra, H_o jest zewnętrznym przyłożonym polem magnetycznym, H_{dem} jest polem demagnetyzacji i H_{dip} jest polem dipolowym pochodzącym od sąsiednich centrów magnetycznych i H_{dip} jest polem magnetycznym pochodzący od oddziaływań dipol-dipol centrów magnetycznych.

Zakładając, że wewnętrzne pole magnetyczne głównie zależy od oddziaływań dipolowych między centrami magnetycznymi można wykorzystać następującą relacje:

$$H_{wew} = \sum_{j} [(\cos^2 \theta j - 1) / r_{ij}^{3}]$$
(4.2)

Gdzie θ_j jest kątem między wektorem r_{ij} i osią z, μ_j jest momentem magnetycznym j centrum magnetycznego i r_{ij} jest odległością miedzy momentami magnetycznymi.

W pozostałych kompozytach sytuacje są bardziej skomplikowane, procesy przeorientowania zwiększają zróżnicowania centrów magnetycznych. W wyniku procesów kompensacyjnych, które silnie zależą od temperatury powodują zmiany w zachowaniu się położenia linii rezonansowych w funkcji temperatury.







Rysunek 4.6 Temperaturowa zależność położenia linii rezonansowych (H_r(T)) dla próbek od 1 do 24.

Rysunek 4.7 przedstawia temperaturową zależność szerokości linii rezonansowej dla wszystkich badanych kompozytów. W pierwszych czterech kompozytach następuje wzrost szerokości linii rezonansowej. Szerokość linii rezonansowej jest związana z procesami relaksacyjnymi. Gdy zwiększają się rozmiary aglomeratów magnetycznych przy zamrażaniu, może odgrywać to istotną rolę przy transferze energii spin-spin. Wtedy skorelowane układy spinowe i zlokalizowane centra magnetyczne powodują zachowanie



się szerokości linii rezonansowej w pozostałych kompozytach całkowicie odmiennie w funkcji temperatury.





Rysunek 4.7 Temperaturowa zależność szerokości linii rezonansowych ($\Delta H_{pp}(T)$) dla próbki od 1 do 24.

Rysunki (4.8 i 4.9) przedstawiają temperaturową zależność zintegrowanej intensywności (I_{int}) jej odwrotność (1/I_{int}) linii rezonansowych dla próbek od 1 do 24. W niektórych kompozytach w niskich i wysokich temperaturach można zaobserwować prawie liniową zależność odwrotności intensywności zintegrowanej. W tabeli 4.3. podano temperatury Curie-Weissa wykorzystując relacje $1/I_{int}=(T-\Theta)/I_0$. W pierwszych kompozytach 1, 3, 4 i 6 w wysokich i niskich temperaturach wykazują oddziaływanie antyferromagnetyczne gdzie w niskich temperaturach temperatura Curie-Weissa jest znacznie mniejsza. W kompozytach 5 i 7 w wysokich temperaturach wykazywane jest oddziaływanie ferromagnetyczne a w niskich antyferromagnetyczne. W kompozycie 9 następuje proces odwrotny. W kompozycie 10 zarówno w wysokich temperaturach jak i w niskich obserwujemy ferromagnetyczne oddziaływanie a w temperaturach niskich o wiele słabsze. W pozostałych kompozytach jest naprzemienne w niskich temperaturach i w niektórych nie obserwuje się zależności liniowej.

Tabela 4.3. Porównanie temperatur Curie -Weissa z liniowych dopasowań w zakresie niskich i wysokich temperatur z odwrotności intensywności zintegrowanej uzyskanych z pomiarów FMR.

Nr próbki	FMR niska temperatura Θ [K]	FMR wysoka temperatura O [K]
1	-37	-280
3	-43	-111
4	-38	-100
5	-10	52
6	-43	-224
8	-29	172
9	58	-33
10	23	234
13	-	-
14	19	-
15	35	-
16	-	-
17	-	-
18	-	-
19	-	-
20	-15	-
21	-	-

22	25	-
23	-153	-
24	-	-

- (brak zależności liniowych w wysokich i niskich temperaturach).








Rysunek 4.8. Temperaturowa zależność intensywności zintegrowanej dla próbki od 1 do 24.









Rysunek 4.9. Temperaturowa zależność odwrotności intensywności zintegrowanej dla próbki od 1 do 24.

4.2. Magnetyzacja DC

Rysunki 4.10.–4.16. przedstawiają temperaturową zależność podatności magnetycznej dc (χ (T)) i jej odwrotność (χ (T)⁻¹) dla wszystkich badanych kompozytów w zewnętrznych polach magnetycznych H=10 Oe, H=500 Oe i H=70000 Oe. Pomiary zostały wykonane w trybach ZFC (zero field cooling) i FC (field cooling). Podatność magnetyczna jest określona przez $\chi = M/H$ gdzie M jest magnetyzacją. W wysokich temperaturach dla T>100 K) większość badanych kompozytów wykazuje liniową zależność od odwrotności podatności magnetycznej (χ ⁻¹), która wówczas może być opisywana prawem Curie-Weissa:

$$\chi(T) = C/(T - \Theta) \tag{4.3}$$

gdzie C jest stałą Curie i Θ jest temperaturą Curie-Weissa. Wartości C i Θ były obliczone z relacji (4.3) i zostały podane w tabeli 4.4. W trybie ZFC wartość C dla poszczególnych kompozytów jest trochę większa niż otrzymana w trybie FC. Ujemny znak przy Θ i duża wartość świadczy o silnych oddziaływania antyferromagnetycznych między centrami magnetycznymi w fazie paramagnetycznej. Największą wartość otrzymano dla kompozytu n=14. Powyższe oddziaływanie może prowadzić do tworzenia się stanu antyferromagnetycznego w niskich temperaturach (od T<20 K) (rys. 4.16.). W przypadku kompozytów o wyższych wartościach n, stała Curie-Weissa istotnie zmniejsza swoją wartość. Dla kompozytu n=21 przyłożenie dużych wartości zewnętrznych pól

magnetycznych, powoduje że stała Curie-Weissa staje się dodatnia. Zewnętrznym polem magnetycznym wymusza się oddziaływania ferromagnetyczne (tabela 4.4.)

Θ[K]								
Nr	10 Oe		500) Oe	70000 Oe			
próbki	ZFC	FC	ZFC	FC	ZFC	FC		
1	-40	-38	-79	-77	-61	-56		
3	-115	-114	-107	-107	-104	-104		
4	-93	-106	-109	-108	-103	-101		
5	-111	-110	-110	-109	-110	-107		
6	-109	-108	-106	-106	-109	-99		
8	-114	-111	-110	-109	-108	-105		
9	-115	-114	-118	-116	-108	-105		
10	-108	-108	-111	-111	-104	-105		
13	-109	-109	-118	-114	-105	-104		
14	-116	-118	-122	-114	-110	-105		
15	-115	-108	-122	-118	-72	-64		
16	-51	-51	-53	-51	-29	-24		
17	-52	-51	-52	-51	-29	-25		
18	-47	-47	-47	-46	-22	-15		
19	-46	-45	-40	-39	-15	-10		
20	-46	-27	-40	-25	-15	-10		
21	0,3	-3,6	-2,3	-2,09	18,24	21,6		
22	-5	-6	-9	-11	-30	-35		
23	-11	-17	-19	-26	-35	-39		
24	_	-	-	-	-	-		

Tabela 4.4. Temperatury Curie-Weissa z liniowych dopasowań podatności magnetycznej.

W tabeli 4.5. podano otrzymane stałe Curie. Największą wartość stałej Curie otrzymano dla kompozytu 23 a najmniejszą dla kompozytu 1. Powyżej n=19 XRD wykazało, że w kompozytach dominują dwie fazy typ lyonsyte i $Co_3V_2O_8$ (tabela 4.1.). W kompozycie n=23 jest najwięcej fazy $Co_3V_2O_8$, która jest bardzo mocno badana. Dla Kompozytów o n poniżej 18 dominuje faza typ lyonsyte, a wartości stałej Curie są istotnie mniejsze. Dla kompozytu 1 w małych przyłożonych zewnętrznych polach magnetycznych bardzo mała wartość stałej Curie sugeruje powstawanie sprzężonych antyferromagnetycznych układów. Oddziaływania są na tyle słabe, że wartość stałej Curie rośnie kilkakrotnie. W trybie FC stała Curie jest nieznacznie większa niż ZFC, co może wskazywać na możliwość powstawania stanów superparamagnetycznych. Badania rezonansu magnetycznego wykazały na istnienie aglomeratów magnetycznych.

C –Stała Curie [(emu·K)/(Oe·mol)]								
	10 Oe		500 Oe		70000 Oe			
Nr próbki	ZFC	FC	ZFC	FC	ZFC	FC		
1	0.963	0.968	3 797	3 777	3 363	3 319		
3	4 728	7 725	4 871	4 870	4 717	4 672		
4	4,720	4 585	4,071	4 967	4,717	4,072		
5	4 692	4 721	5.035	5 034	5 057	5 057		
6	4,736	4,728	4,760	4,769	4.803	4,712		
8	2.101	2.090	4.863	4.854	4.793	4.768		
9	4,703	4,702	5,185	5,159	4,836	4,814		
10	4,598	4,617	4,942	4,945	4,719	4,737		
13	3,752	3,772	5,114	5,067	4,764	4,753		
14	5,077	5,082	5,404	5,299	5,090	5,050		
15	5,770	5,696	6,603	6,554	5,158	5,075		
16	5,307	5,304	5,763	5,726	5,298	5,246		
17	5,403	5,382	5,739	5,724	5,310	5,270		
18	3,967	3,975	4,278	4,265	4,009	3,949		
19	6,376	6,358	6,741	6,694	6,284	6,211		
20	5,755	5,983	6,085	6,387	5,673	5,607		
21	5,871	6,116	6,577	6,583	5,854	5,797		
22	4,135	4,118	5,918	5,896	5,278	5,658		
23	7,320	7,143	7,706	7,564	7,459	7,379		
24	-	-	-	-	-	-		

Tabela 4.5. Stała Curie z liniowych dopasowań odwrotności podatności magnetycznej.



79







Rysunek 4.10. Zależność temperaturowa ZFC i FC podatności magnetycznej dla przyłożonego pola 10 Oe.









Rysunek 4.11. Zależność temperaturowa ZFC i FC podatności magnetycznej dla przyłożonego pola 500 Oe.









Rysunek 4.12. Zależność temperaturowa ZFC i FC podatności magnetycznej dla przyłożonego pola 70000 Oe.









Rysunek 4.13. Zależność temperaturowa ZFC i FC odwrotności podatności magnetycznej dla próbek od 1 do 23 dla przyłożonego pola 10 Oe.









Rysunek 4.14. Zależność temperaturowa ZFC i FC odwrotności podatności magnetycznej dla przyłożonego pola 500 Oe.









Rysunek 4.15. Zależność temperaturowa ZFC i FC odwrotności podatności magnetycznej dla próbek od 1 do 23 dla przyłożonego pola 70000 Oe

Znając wartość molarnej stałej Curie (C) można obliczyć efektywny moment magnetyczny (w jednostkach magnetonu Bohr'a):

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B \cdot C_{mol}}{N_a \cdot \mu_B^2}} \sim 2.828 \sqrt{C_{mol}}$$
(4.4)

gdzie k_B jest stałą Boltzmann'a, N_A jest liczbą Avogadro i μ_B jest magnetonem Bohr'a [60]. Niektóre kompozyty zawierają więcej niż dwie fazy o nieznanych koncentracjach. Można wtedy użyć jednostkowej formuły (formula unit (f.u.)) znając wielkość wewnętrznego wymieszania (initial mixture unit (i.m.u.)). Masę można policzyć wykonując proste obliczenia:

$$m[i.m.u.] = x \cdot m[FeVO_4] + (1-x) \cdot m[Co_3V_2O_8]$$
(4.5)

gdzie x jest molarną frakcją w molach (mol%) FeVO₄ (0 < x < 1). Stałą Curie można policzyć zamiast gram na masę można przedstawić w i.m.u.

99

Wykorzystując równanie (4.4) otrzymuje się efektywny moment magnetyczny dla x żelaza i 3(1-x) dla jonów kobaltu (tabela 4.6.). Porównując wartość μ_{eff} dla różnych kompozytów gdy maleje koncentracja wyjściowego związku Co₃V₂O₈ wówczas maleje też ilość fazy typu H. Moment magnetyczny dla izolowanych jonów trójwartościowego żelaza (S = 5/2, μ = g μ_B (S (S + 1)) \approx 5,9 μ_B) jest większy niż izolowanych dwuwartościowych jonów kobaltu (S = 3/2, $\mu \approx$ 3,9 μ_B). Dla kompozytów o niższej wartości n oceniono liczbę jonów Co²⁺ niż dla jonów Fe³⁺. Do oszacowania wkładu jonów kobaltu o wartość momentu magnetycznego (μ_{eff}) wykorzystano następujące równanie:

$$\mu_{eff} = \sqrt{x \cdot \mu_{1eff} + 3(1 - x) \cdot \mu_{2eff}}$$
(4.6)

gdzie μ_{1eff} to efektywny moment magnetyczny dla jonów żelaza i μ_{2eff} dla jonów kobaltu. W tabeli 4.6. podano obliczone i teoretycznie otrzymane wartości efektywnych momentów magnetycznych. Największe wartości wykazał kompozyt z n=23 i zarazem dość znaczną rozbieżność między teorią a obliczoną wartością efektywnego momentu magnetycznego. Prawdopodobnie powiązane to jest z powstaniem aglomeratów magnetycznych jak i z większą .ilością fazy Co₃V₂O₈.

Efektywny moment magnetyczny μ _{eff} [μ _B /i.m.u.]							
i.m.umasowa jednostka składu początkowego (wyjściowego)							
Nr	10	Oe	500	Oe	700	<u>00 Oe</u>	Teoria
próbki	ZFC	FC	ZFC	FC	ZFC	FC	5,950
1	2,775	2,783	5,511	5,496	5,186	5,152	6,036
3	6,146	6,147	6,242	6,241	6,142	6,113	6,050
4	5,915	6,055	6,311	6,303	6,166	6,158	6,058
5	6,125	6,145	6,345	6,345	6,359	6,359	6,066
6	6,154	6,149	6,170	6,176	6,198	6,139	6,083
8	4,100	4,089	6,237	6,230	6,191	6,175	6,099
9	6,133	6,132	6,440	6,424	6,219	6,205	6,116
10	6,064	6,077	6,287	6,289	6,143	6,155	6,140
13	5,478	5,493	6,396	6,366	6,172	6,166	6,153
14	6,372	6,375	6,574	6,510	6,380	6,355	6,191
15	6,793	6,749	7,267	7,234	6,422	6,371	6,258
16	6,515	6,513	6,789	6,767	6,509	6,477	6,269
17	6,573	6,561	6,775	6,766	6,517	6,492	6,277
18	5,633	5,638	5,849	5,840	5,622	5,620	6,293
19	7,141	7,131	7,342	7,317	7,089	7,048	6,325
20	6,784	6,918	6,976	7,147	6,736	6,696	6,403
21	6,852	6,994	7,253	7,256	6,842	6,809	6,481
22	5,750	5,739	6,880	6,867	6,768	6,727	6,557
23	7,652	7,558	7,850	7,778	7,724	7,682	6,633

Tabela 4.6. Efektywne momenty magnetyczne z liniowych dopasowań odwrotności podatności magnetycznej.

24		24	-	-	-	-	-	-	-
----	--	----	---	---	---	---	---	---	---















Rysunek 4.16. Temperaturowa zależność podatności magnetycznej w niskich temperaturach w trybie ZFC i FC dla przyłożonego pola 10 Oe (lewa kolumna), 500 Oe (prawa kolumna) dla próbek od 1 do 23.

Zakładamy, że jony trójwartościowego żelaza z momentem magnetycznym 5,9 μ_B znajdują się na wyższym stanie spinowym (S=5/2), a pozostały moment magnetyczny ($\mu \approx 1,7\mu_B$) prawdopodobnie pochodzi i jest związany z dwuwartościowymi jonami kobaltu na niższym stanie spinowym S=1/2 lub wyższym S=3/2 ($\mu \approx 3,9\mu B$). W badanych kompozytach najprawdopodobniej jony kobaltu znajdują się na wyższym stanie spinowym i każdy z nich daje 4,1 – 4,7 μ_B (przy g=2) do μ_{eff} . Przy tak dużym μ_{eff} jonów kobaltu dodatkowe wkłady mogą pochodzić od orbitalnego momentu magnetycznego (L \neq 0) i magnetycznych klasterów. To pozwoliło na użycie formuły van Vleck'a dla klasterów zawierających N jonów [60]:

$$\chi_{\rm M} = (Ng^2 \mu_{\rm B}^2)/3NkT \sum_{\rm S} [S(S+1)(2S+1)e^{-E(J,S)/kT}] / \sum_{\rm S} (2S+1) e^{-E(J,S)/kT}$$
(4.7)

gdzie N – ilość jonów w klasterze.

Z relacji (4.7) wynika, że moment magnetyczny klasteru zawierający N jonów jest większy niż suma momentów magnetycznych N izolowanych jonów kobaltu (nie oddziaływających między sobą).

Nr próbki	Temperatura przejścia fazowego ze stanu paramagnetycznego do antyferromagnetycznego [K]					
	10 Oe	500 Oe	70000 Oe			
1	18	16	4			
3	8	8	4,75			
4	7,5	7	4,75			
5	9,5	9	4,75			
6	5	4,75	3,5			
8	9,5	3,5	2,5			
9	3,78	4,13	-			
13	4,13	4,13	-			
14	4,75	3,5	-			
15	3,5	4,25	-			
16	6 i 10	5 i 10	-			
17	12	12	-			
18	12	12	-			
19	12	12	-			
20	-	-	-			
21	-	-	-			
22	-	-	-			
23	-	-	-			
24	-	-	-			

Tabela 4.7. Temperatura przejścia fazowego ze stanu paramagnetycznego do antyferromagnetycznego [K].

Rysunek 4.16. Przedstawia temperaturową zależność podatności magnetycznej w niskich temperaturach w trybie ZFC i FC dla przyłożonego pola magnetycznego 10 Oe (lewa kolumna), 500 Oe (prawa kolumna) dla badanych kompozytów. Podatność magnetyczna znacznie się różni dla kompozytów o różnych n (koncentracjach wyjściowych związków). Dla wyższego n zależność temperaturowa w trybach ZFC i FC pokrywa się. Powstałe kompozyty o niższej podatności magnetycznej zależą od zawartości fazy $Co_3V_2O_8$. Tylko dla kompozytu n=1 mała wartość podatności magnetycznej jest wynikiem małej zawartości jonów kobaltu. Zależność temperaturowa podatności magnetycznej dla kompozytów n \leq 17 wykazuje lokalne maksimum w zakresie temperatur od 16–18 K. Wartość gradientu d χ /dT ma charakter wzrastający natomiast w niższych temperaturach stabilizujący. W monokrysztale FeVO₄ w tym zakresie temperatur zaobserwowano przejście do fazy antyferromagnetycznej. Maksymalna wartość podatności magnetycznej przy ~8 K jest temperaturą przejścia za wyjątkiem kompozytu n=1. Rozważając zawartości faz można założyć, że to maksimum pochodzi od jonów kobaltu.
W kompozycie n=1 jest nie wystarczająca ilość tych jonów (jak również faz typu H) wyjaśnia to zatem brak wyraźnego maksimum przy 8 K. Zamrożenie spinów (głównie jonów kobaltu w strukturze typu H) może być powodem zmniejszania się podatności magnetycznej. W kompozytach 18≤n≤20 zaobserwowano kilka lokalnych maksimów. Nie jest to wykluczone, że mogą powstawać stany superparamagnetyczne. W niskich temperaturach w trybie FC podatność magnetyczna podlega prawu Curie (stan paramagnetyczny).









Rysunek 4.17. Zależność magnetyzacji od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze 5 K dla próbki nr 18,19, 20, 21,22, 23 oraz w temperaturze 2 K dla pozostałych próbek.

Rysunek 4.17. przedstawia izotermalną magnetyzację M(H) w funkcji przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze 2 K lub 5 K. Magnetyzacja zależy prawie liniowo od funkcji zewnętrznego przyłożonego pola magnetycznego za wyjątkiem próbek badanych w słabych polach. Po lewej stronie jest przedstawiona magnetyzacja M(H) środkowej części przy mniejszych wartościach przyłożonego pola magnetycznego. Posiada ona kształt pętli histerezy magnetycznej. Liniowa część M(H) wskazuje na fazę paramagnetyczną. Wartości parametrów pętli histerezy magnetycznej (H_c – pole koercji, M_r - pozostałość magnetyczna i M_s – moment magnetyczny w temperaturze 2 K lub 5 K przy przyłożonym polu 7 T) są podane w tabeli 4.8. dla wszystkich mierzonych kompozytów w temperaturze T=2 K lub T=5 K. Pojawienie się pętli histerezy w magnetyzacji izotermalnej wskazuje na występowanie ferromagnetycznego składnika we wszystkich badanych kompozytach. Z tabeli 4.8. wynika, że pole koercji wzrasta wraz ze wzrostem n i osiąga maksymalną wartość dla kompozytu n=17 (bardzo duża wartość). W pracy [61] (dla kompozytów z niższą wartością) ilość biorących udział jonów magnetycznych oceniono na około 0.58%. Tlenki żelaza, szczególnie Fe₃O₄ mogą być przyczyną istnienia fazy ferromagnetycznej. Pomiary XRD nie są w stanie wykryć tak małych stężeń faz. Pozostałość magnetyczne maksymalną wartość osiągnęło dla kompozytu n=15. Stąd, też na rysunku 4.16. najwyraźniejsze maksimum w podatności magnetycznej mierzonej w trybie ZFC zaobserwowano dla tego kompozytu.

Nr próbki	Moment magnetyczny w temperaturze 2 K lub 5 K* przy przyłożonym polu 7 T. [emu/g]	Pole koercji Hc [Oe]	Pozostałość magnetyczna Mr [emu/g]
1	13.809	201	0.0439
3	15,9045	476	0.1202
4	15,9665	499	0,1291
5	17,1145	654	0,1943
6	19,057	835	0,2875
8	22,968	851	0,4117
9	25,299	946	0,5082
10	29,3925	1096	0,7341
13	30,5845	998	0,7209
14	32,2895	1070	0,8657
15	33,6945	1757	2,0622
16	26,812	3996	4,0596
17	26,8565	6622	4,0462
18*	22,3135	3710	2,6022
19*	38,446	984	3,8062
20*	33,57	984	3,3234
21*	61,0475	60	1,2604
22*	65,296	31	0,8458
23*	90,2165	9	0,3817
24*	-	-	-

Tabela4.8. Pole koercji, pozostałość magnetyczna, moment magnetycznyw temperaturze 2 i 5 K przy przyłożonym polu 7 T.

5. Podsumowanie i wnioski

5.1. Podsumowanie

Obecność występujących izolowanych czworościanów VO₄ w strukturze $M_3Fe_4V_6O_{24}$ może wynikać z przyczyny aktywności katalitycznej w reakcji utleniającego się odwodornienia związków nasyconych do nienasyconych [24,59]. Układ FeVO₄. $Co_3V_2O_8$ ma dwa silne magnetycznie jony i wydaje się być lepszy do formowania faz typu lyonsytu i howardewansytu [25]. Badania na temat właściwości magnetycznych wieloskładnikowych wanadanów $M_3Fe_4V_6O_{24}$ (M (II) =Zn (II), Mg (II), Mn (II) wykazały występowanie silnych sprzężeń magnetycznych. Dynamiczne i statyczne właściwości magnetycznych w dużym zakresie temperatur. Proces tworzenia się faz o strukturze typu lyonsytu i howardewansytu w układzie FeVO₄- $Co_3V_2O_8$ staje się bardziej interesujący ze względu na zbadane ich właściwości magnetyczne. Dwa silne magnetyczne jony kobaltu i żelaza mogą być odpowiedzialne za tworzenie się niskiej koncentracji magnetycznych kompozytów.

Dla Inżynierii Materiałowej jest istotne wykazanie na istnienie faz i magnetycznych aglomeratów nie wykrywalnych metodą XRD. Dodatkowe fazy mogą istotnie wpływać na właściwości fizyczne, które mogą odgrywać istotną rolę w procesach katalitycznych czy przewodnictwa elektrycznego. Ponadto wykazano na złożoność oddziaływań magnetycznych, które istotnie zależą od temperatury.

5.2. Wnioski

Z przeprowadzonych badań statycznych i magnetycznych właściwości badanych związków wynikają następujące wnioski:

1. Metodą EPR/FMR wykazano na istnienie bardzo małych ilości innych faz powstałych z aglomeratów magnetycznych.

2. Magnetyzacja DC wykazała dla kompozytów o mniejszym n silne oddziaływania antyferromagnetyczne w temperaturach powyżej 100 K. Natomiast dla kompozytów o większych wartościach n, oddziaływanie antyferromagnetyczne było dużo słabsze i to mogło być przyczyną niezaobserwowania widma EPR.

3. W wyższych temperaturach magnetyzacja podlega prawu Curie-Weissa dla wszystkich kompozytów.

4. We wszystkich kompozytach zaobserwowano histerezę magnetyczną świadczącą o występowaniu skorelowanych układów spinowych.

5. Dla kompozytu n=17 zaobserwowano bardzo dużą wartość pozostałości magnetycznej, natomiast maksymalną wartość nasycenia magnetycznego osiągnięto dla kompozytu n=15.

6. Największą wartość pola koercji otrzymano dla kompozytu n=17 i jest o przeszło rząd wielkości większa od kompozytów z mniejszym i większym n.

7. Bibliografia

7.1. Spis literatury

- 1. N. Rogado, M. K. Haas, G.Lawes, D.A. Huse, A. P. Ramirez, and R.J. Cava. β -Cu₃V₂O₈: magnetic ordering in a spin-1/2 Kagomé-staircase lattice. J.Phys.: condens. Matter 15, (2003), 907.
- 2. R. Szymczak, M. Baran, J. Fink –Finowski, M. Gutowska, A. Szewczyk, and H. Szymczak. *Magnetic field-induced transitions in geometrically frustrated* $Co_3V_2O_8$ single crystal. Phys. Rev. B., 094425 (2006), 73.
- H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N.V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, k. Kosuge, C.P. Slichter, T. Goto, and Y.Ueda. *Exact Dimer Ground State and Quantized Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System* SrCu₂(BO₃)₂. Phys. Rev. Lett., 3168 (1999), 82.
- 4. J. Richter, J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack, and H. J. Schmidt, *Exact eigenstates and macroscopic magnetization jums in strongly frustrated spin lattices*. J. Phys.: Condens. Matter, S779 (2004), 16.
- 5. M. E. Zhitomirski. *Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets*. Phys. Rev. B, 104421 (2003), 67.
- 6. A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddhartan, and B. S. Shastry. Zero-point entropy in 'spin ice. Nature (London) 399, (1999), 333-335.
- 7. S. T Bramwell and M. J. P. Gingras. *Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials*. Science 294, (2001), 1495.
- 8. G. Balakrishnan, O. A. Petrenko, M.R. Lees, and D.M. K. Paul. Single crystals of the anisotropic Kagome staircase compounds Ni₃V₂O₈ and Co₃V₂O₈. J. Phys. Condens. Matter 16, L347 (2004).

- 9. N. Guskos, M. Wabia, M. Kurzawa, A. Beznkrovnyj, J. Typek, I. Rychlowska-Himmel, and A. Błońska–Tabero. *Neutron diffraction study of Mg*₂*FeV*₃*O*_{11- δ} Radiation Effects in Solids 158, (2003) 369-374.
- V. Likodimos, N. Guskos, S. Glenis, R. Szymczak, A. Beskrovnyj, M. Wabia, J. Typek, G. Gasiorek, M. Kurzawa, I. Rychlowska –Himmel, and A. Błońska Tabero. Spin frustration in the antiferromagnetic site-disordered vanadate Zn₂FeV₃O₁₁. Eur. Polym. J. B. 38 (2004), 13-18.
- 11. N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, G. Žołnierkiewicz, J. Typek, R. Szymczak, and A. Błońska-Tabero. *Magnetic frustration in the site ordered* $Mg_3Fe_4(VO_4)_6$ *vanadate*. J. Appl. Phys. 101 (2007), 103922.
- M. A. Lafontaine, J. M. Greneche, Y. Laligant, G. Ferrey. B-Cu3₃Fe₄(VO₄)₆ Structural study of Relationships Physical Properties. J. Solid State Chem. 108, (1994) 1-10.
- 13. G. Żołnierkiewicz, N. Guskos, J. Typek, and A. Błońska–Tabero. *EPR and TGA study of two Zn*₃ $Fe_4V_6O_{24-x}$ samples prepared by different thermal treatments. J. non–cryst. Solids 352 (2006) 4362-4365.
- 14. K. Binder and A.P. Yound. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. Rev. Mod. Phys.58 (1986), 801.
- N. Guskos, J. Typek, G. Żołnierkiewicz, A. Błońska–Tabero, M. Kurzawa, S. Los, and W. Kempinski. *Effects of thermal annealing on magnetic propereties of Ni*₂*FeV*₃*O*₁₁*. compounds*. Materials Science Poland 24 (2006) 983-990.
- N.Guskos, V.Likodimos, S.Glenis, J.Typek, J.Majchszczyk, G. Żołnierkiewicz, A. Błońska-Tabero, and C.L.Lin. *Magnetic and dielectric study of Ni₂FeV₃O_{11-δ}*. Rev. Adv. Mat. Sci. 14 (2007), 85-89.
- 17. G. Żołnierkiewicz, J. Typek, N. Guskos, and M. Bosacka. *EPR study of defect centers in new Mg*₂*InV*₃*O*₁₁ vanadate. Appl. Mag. Res. 34 (2008), 101-109.
- 18. G. Żołnierkiewicz, J. Typek, N. Guskos, and M. Bosacka. *EPR study of defect centers in Zn*₂*InV*₃*O*₁₁. J. non Cryst. Solids.354 (2008), 4506-4509.
- 19. V.Jaccarino and A.R. King, *Random exchange and random field ising system static and dynamic critical behavior*. Physica A 163 (1990), 291-305.
- 20. A.P. Ramirez. *Strongly geometrically frustrated magnets*. Annu. Rev. Mater.Sci. 24 (1994), 453-480.
- 21. J.E. Greedan. *Geometrically frustrated magnetic materials*. J. Mater. Chem. 11 (2001), 37-53.
- 22. M. A. Lafontaine, J. M. Greneche, Y. Laligant, and G. Ferey. β -Cu₃Fe₄(VO₄₎₆ : structural study and relationships, physical properties. Journal of solid state chemistry 108 (1994).

- 23. B. Zahaoriegtu, W. Li, R. Kieffer, and H. Xu. Synergetic effect between NiO and $Ni_3V_2O_8$ in propane oxidative dehydrogenation. React. Kinet. Catal. Lett. 75 (2002), 275.
- 24. A. Corma, J. m. Nieto, and N. Paredes. *Influence of the Preparation on Methods* of V-Mg-O Catalysts on Their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. J. Catal. 144 (1993), 425.
- 25. A. Błońska–Tabero and M. Kurzawa. *Phase formation in the FeVO*₄-*Co*₃*V*₂*O*₈ *system*. J. Therm. Anal. Calor. 88 (2007), 33-36.
- 26. N. Guskos, G. Żołnierkiewicz, J. Typek, and A. Błońska-Tabero. *Magnetic resonance study of phases in FeVO*₄–*Co*₃*V*₂*O*₈ system Physica B 406 (2011), 2163–2167.
- 27. N. Guskos, G. Żołnierkiewicz, J. Typek, R. Szymczak, A. Guskos, P. Berczyński, and A. Błońska-Tabero, *Study of Magnetic Properties of Two Samples from FeVO*₄–*Co*₃*V*₂*O*₈ *System.* Materials Science-Poland, 31(4), 2013, pp. 601-610.
- 28. N. Guskos, V. Likodimos, J. Typek, G. Žołnierkiewicz and A. Błońska-Tabero. *EPR study of disorder processes in the ternary vanadate* $Zn_2FeV_3O_{11-x}$ *compounds*. J. non-Cryst. Solids 352 (2006), 4250-4254.
- 29. L. Kolpakova, J. Pietrzak, J. N. Latosińska, and P. Pawlicki. A *possible* mechanism of magnetization in $Ni_2Fe_{0,5}V_{0,5}O_3$. J. Mag. Mag. Mat. 160, 372 (1996).
- 30. L. Kolpakova, J. Pietrzak, and V. Starodup. *The nature of magnetic anisotropy in ilmenite Ni*₂*Fe*_{0.5}*V*_{0.5}*O*₃. J. Mag. Mag. Mat. 160 (1996), 374.
- 31. X. C. L. Stern, and K. R. Poeppelmeier, J. Alloys Compd. 243, 51-58 (1996).
- W. Xiangong, A. Douglas, A. V. Griend, L. Stern, and K. R. Poeppelmeier. Site-Specific Vanadates Co₄Fe_{3.33}(VO₄)₆ and Mn₃Fe₄(VO₄)₆, Inorg. Chem., 138 (2000), 39.
- 33. N. Guskos, A. Bezkrovnyi, J. Typek, N.Yu. Ryabova, A. Błońska-Tabero, M. Kurzawa, and M. Maryniak. *Neutron diffraction study of Zn3Fe4V6O24*". J. Alloy. Comp. 391, (2005), 20-25.
- A. Beskrovnyj, N. Guskos, J. Typek, N. Yu. Ryabova, M. Bosacka, A. Błońska-Tabero, M. Kurzawa, I. Rychlowska-Himmel, and G. Żołnierkiewicz. *Neutron diffraction study of Mn₃Fe₄V₆O₂₄*. Materials Science-Poland 23, (2005), 883-890.
- A. Beskrovnyj, N. Guskos, J. Typek, N. Yu. Ryabova, A. Błońska-Tabero, M. Kurzawa, and G. Żołnierkiewicz. *Crystal Structure of Mg₃Fe₄V₆O₂₄ Studies by neutron diffraction*. Rev. Adv. Mat. Scie. 12, 166 (2006).
- 36. N. Guskos, G. Żołnierkiewicz, J. Typek, R. Szymczak, A. Błońska-Tabero. *Study* of magnetic inhomogeneity in $b-Cu_3Fe_4V_6O_{24}$. Materials Science-Poland, 30 (2012), 1-9.

- 37. G.Lawes, M. Kenzelmann, N. Rogado, K. H. Kim, G. A. Jorge, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, A. B. Harris, T. Yildirim, Q. Z. Huang, S. Park, C. Broholm, and A. P. Ramirez. *Competing Magnetic Phases on a Kagomé Staircase*. Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 247201.
- G.Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A. P. Ramirez. *Magnetically Driven Ferroelectric Order in Ni*₃V₂O₈. Phys. Rev. Lett. 95 (2005), 087205.
- 39. X. Wang, D. A. Vander Griend, C. L. Stern, and K. P. Poeppelmeir. *Structure and cation distribution of new ternary vanadates FeMg*₂V₃O₁₁ and FeZn₂V₃O₁₁. J. Alloys Comp. 298 (2000), 119-124.
- 40. N. Guskos, V. Likodimos, J. Typek, R. Szymczak, G. Żołnierkiewicz, and A. Błońska-Tabero. *Magnetic properties of the Mg*₂*FeV*₃*O*_{11-x} site disordered vanadate. J. Non-Cryst. Solids 352 (2006), 4179-4182.
- 41. G. Żołnierkiewicz, N. Guskos, J. Typek, and A. Błońska-Tabero. *Competition of magnetic interactions in* $Cu_3Fe_4V_6O_{24}$ studied by EPR. Rev. Adv. Mat. Sci. 14 (2007) 119-124.
- 42. A. Worsztynowicz, S. M. Kaczmarek, M. Kurzawa, and M. Bosacka. *Magnetic* study of Cr^{3+} ion in $M_2CrV_3O_{11-x}$ (M=Zn, Mg) compounds. J. Solid State Chem. 178, (2005), 2231-2236.
- 43. P. Schiffer and I. Daruka. *Two–Population model for anomalous low temperature magnetism in geometrically frustrated magnets*. Phys. Rev. B, 13712 (1997), 56.
- 44. R. Moessner and A. J. Berlisnky. *Magnetic susceptibility of Diluted Pyrochlore* and SrCr_{9.9x}O₁₉ Antiferromagnets. Phys. Rev. Lett. 83, (1999), 3293.
- 45. P. Rabu, J. M. Rueff, Z. L. Huang, S. Angelov, J. Souetie, and M. Drillon. *Copper* (II)and cobalt (II) dicarboxylate –based layered magnets: influence of ∏ electron ligands on the long range magnetic ordering. Polyhedron 20 (2001), 1677.
- 46. D. L. Huber. Critical–Point Anomalies in the Electron–Paramagnetic–Resonance Linewidtch ant in the Zero–Field Relaxation Time of Antiferromagnets. Phys. Rev. B 6 (1972), 3180-3186.
- 47. A.P. Ginsberg. Magnetic exchange in transition metal complexes vi: Aspects of exchange coupling in magnetic cluster complexes. Inorg. Chim. Acta Rev. 5 (1971), 45.
- 48. C. Y. Huang. Some experimental aspects of spin glasses: A review. J. Magn. Magn. Mater. 51 (1985), 1-74.
- 49. Z. Mesikova, P. Sulcova and M. Trojan. *Yellow pigments based on Fe*₂*TiO*₅ *and TiO*₂. J. Therm. Anal. Cal. 83 (2006), 561-563.

- 50. M. Kurzawa and A. Błońska-Tabero. Synthesis and selected properties of $Co_3Fe_4V_6O_{24}$. J. Therm. Anal. Cal. 77 (2004), 17-24.
- 51. M. Kurzawa, A. Błońska- Tabero, I. Rychlowska-Himmel and P. Tabero. *Reactivity of FeVO*₄ *towards oxides and pyrovanadates (V) of Co an Ni*. Mater. Res. Bull., 36 (2001), 1379-1390.
- 52. P. Tabero and E. Filipek. Synthesis and properties of a solid solution formed in the CrVMoO₇- AlVMoO₇ system. J. Therm. Anal. Cal. 77 (2004), 183-191.
- 53. N. Guskos, J. Typek, and M. Maryniak. *FMR line shift for* γ -*Fe*₂*O*₃ *magnetic nanoparticles embedded in a nonmagnetic matrix*. Phys. stat. sol. (b) 244 (2007), 859.
- 54. N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, J. Typek, M. Maryniak, Z. Rosłaniec, M. Baran, R. Szymczak, D. Petridis, and M. Kwiatkowska. *Matrix freezing effect on the magnetic properties of γ-Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in multiblock copolymer.* J. Appl. Phys. 99, 084307 (2006).
- 55. N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, M. Maryniak, M. Baran, R. Szymczak, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, and D. Petridis. *Magnetic properties of γ-Fe₂O₃/poly(esther-ester) copolymer nanocomposites*. J. Nanosci Nanotech. 8 (2008), 2127-2134.
- 56. V.F. Mescheryakov. On the g-factor value of canted antiferromagnet CoCO₃. JETP 82 (2005), 708-712.
- 57. V.F. Mescheryakov. *Crystal field and magnetization of canted antiferromagnet CoCO*₃. JETP, 105 (2007), 998-1010.
- R. Szymczak, P. Aleshkevych, C.P. Adams, S.N. Barylo, A. J. Berlinski, J. P. Clancy, V. Domuchowski, J. Fink –Finowicki, B. D. Gaulin, m. Ramazanoglu, S. V. Shiryaev, Z. Yamani, and H. Szymczak. *Magnetic anisotropy in geometrically frustrated kagome staircase lattices*. J. Mag. Mag. Mat. 321 (2009), 793-795.
- 59. J.M. Hughes, S. J. Starkey, M.L. Malinconico, and L. L. Malinconico. Lyonsite, Cu_3 (super ²⁺) Fe_4 (super ³⁺) (VO₄)₆ (super ³⁻), a new fumarolic sublimate from Izalco Volcano, El salvador; descritive mineralogy and crystal structure. Am. Mineral. 72 (1987) 1000.
- 60. R. J. D. Tilley. *Perovskites Structure-Property Relationships*. Wiley, Chichester 2016.
- N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, M. Pilarska, J. Typek, A. Błońska-Tabero, and C. Aidinis. Magnetic study of phases in FeVO₄-Co₃V₂O₈. Acta Phys. Pol. A 132 (2017), 24-29.

7.2. Spis rysunków

Rysunek 1.8. Korelacja pomiędzy promieniem jonowym kationu a odległością między jonami żelaza w dimerach w $M_3Fe_4V_6O_{24}$ 1
Rysunek 1.9. Ułożenie wanadów w strukturze krystalicznej16
Rysunek 1.10. Rozdzielne płaszczyzny M1 (bipiramidy o podstawie czworokąta) 17
Rysunek 1.11. Czworościany wanadu izolujące łańcuchy i ich warstwy
Rysunek 1.13. Warstwy M1 rozdzielające równolegle łańcuchy M2 i M3 (widok z boku)
Rysunek 1.14. Warstwa M1 rozdzielająca równolegle łańcuchy M2 i M3 (widok z przodu)
Rysunek 1.13. Warstwa M1 rozdzielające równolegie łańcuchy M2 i M3 (widok z boku) Rysunek 1.14. Warstwa M1 rozdzielająca równolegie łańcuchy M2 i M3 (widok z przodu)

Rysunek 1.16. Warstwa naprzemianległych łańcuchów M2 i M3 (widok z przodu) 20
Rysunek 1.17. Naprzemianległe łańcuchy M2 i M3 20
Rysunek 1.18. Warstwa naprzemianległych łańcuchów M2 i M321
Rysunek 1.19. Warstwa naprzemianległych łańcuchów M2 i M321
Rysunek 1.20. Ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie (widok z przodu)
Rysunek 1.21. Ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie (widok z góry)
Rysunek 1.22. Rysunek przedstawia ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie (widok z boku)
Rysunek 1.23. Ustawienie bipiramid o podstawie czworokąta M1 w warstwie23
Rysunek 2.1. Zależność temperaturowa odwrotności podatności $\chi^{-1}(T)$ magnetycznej dla wanadanu Cu ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄ dla przyłożonego pola magnetycznego H=50000 Oe25
Rysunek 2.2. Zależność temperaturowa podatności magnetycznej $\chi^{-1}(T)$ dla związku $Cu_3Fe_4V_6O_{24}$ w niskich temperaturach w trybie ZFC
Rysunek 2.3. Widma EPR związków M ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄ (M(II)=Co(II), Cu(II), Mg(II), Mn(II) i Zn(II) w temperaturze pokojowej
Rysunek 2.4. Temperaturowa zależność widma EPR dla układu Mg ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄ 29
Rysunek 2.5. Temperaturowa zależność efektywnego czynnika g (lewa oś) i peak-to-peak szerokości linii rezonansowej (prawa oś) dla związku $Zn_3Fe_4V_6O_{24}$. Linia ciągła i przerywana otrzymana została z dopasowania równania 2.2., 2.3. i 2.4
Rysunek 2.6. Temperaturowa zależność widma EPR związku Mn ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄ 32
Rysunek 2.7. Temperaturowa zależność widma EPR związku Cu ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄
Rysunek 2.8. Zależność temperaturowa widm HF-EPR związku Mn ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄ dla częstości 315 GHz
Rysunek 3.1. Widma EPR/FMR w temperaturze pokojowej niektórych kompozytów z różnych procesów termicznych wygrzewania mieszanki $FeVO-Co_{2}V_{2}O_{2}$ 37

Rysunek 3.2. Temperaturowa zależność widma EPR w $Co_{3+x}Fe_{4-x}V_6O_{24}$ w niskich temperaturach [27]
Rysunek 3.3. Zależność temperaturowa pola rezonansowego ($H_r(T)$) w wysokich temperaturach dla związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$
Rysunek 3.4. Schemat blokowy odbiciowego spektrometru EPR
Rysunek 3.5. Widok Spektrometru EPR firmy Bruker 500E wraz z układem temperaturowym firmy Oxford (zakres temperaturowy od ciekłego azotu do temperatury pokojowej)
Rysunek 3.7. Absorpcja rezonansowa opisana funkcją Lorentza (a) i Gaussa (b)
Rysunek 3.8. Zdjęcie (a) i schemat (b) systemu urządzenia SQUID (Superconducity Quantum Interferencje Devices). Magnetic Property Measurements System MPMS XL- 7T, Quantum Design
Rysunek 3.9. Schemat blokowy układu temperaturowego magnetometru SQUID QD- MPMS-XL-7AC
Rysunek 4.1. Widmo XRD dla fazy typu lyonsytu w kompozycie Co _{4.5} Fe ₃ V ₆ O ₂₄ (próbka 15)
Rysunek 4.2. Widma EPR związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$ w temperaturze pokojowej
Rysunek 4.3. Widma EPR /FMR w różnych temperaturach dla próbek od 1 do 2454
Rysunek 4.4. Zależność temperaturowa widm EPR/FMR dla próbek od 1 do 2458
Rysunek 4.5. Dopasowania widm EPR/ FMN za pomocą funkcji Lorenza lub Gausa dla kompozytów od 1 do 24 w temperaturze pokojowej
Rysunek 4.6 Temperaturowa zależność położenia linii rezonansowych (H _r (T)) dla próbek od 1 do 24
Rysunek 4.7 Temperaturowa zależność szerokości linii rezonansowych ($\Delta H_{pp}(T)$) dla próbki od 1 do 24
Rysunek 4.8. Temperaturowa zależność intensywności zintegrowanej dla próbki od 1 do 24

Rysunek 4.9. Temperaturowa zależność odwrotności intensywności zintegrowanej dla				
próbki od 1 do 24				
Rysunek 4.10. Zależność temperaturowa ZFC i FC podatności magnetycznej dla				
przyłożonego pola 10 Oe 82				
Rysunek 4.11. Zależność temperaturowa ZFC i FC podatności magnetycznej dla				
przyłożonego pola 500 Oe				
Rysunek 4.12. Zależność temperaturowa ZFC i FC podatności magnetycznej dla				
przyłożonego pola 70000 Oe				
Rysunek 4.13. Zależność temperaturowa ZFC i FC odwrotności podatności magnetycznej				
dla próbek od 1 do 23 dla przyłożonego pola 10 Oe				
Rysunek 4.14. Zależność temperaturowa ZFC i FC odwrotności podatności magnetycznej				
dla przyłożonego pola 500 Oe96				
Rysunek 4.15. Zależność temperaturowa ZFC i FC odwrotności podatności magnetycznej				
dla próbek od 1 do 23 dla przyłożonego pola 70000 Oe				
Rysunek 4.16. Temperaturowa zależność podatności magnetycznej w niskich				
temperaturach w trybie ZFC i FC dla przyłożonego pola 10 Oe (lewa kolumna), 500 Oe				
(prawa kolumna) dla próbek od 1 do 23 107				
Rysunek 4.17. Zależność magnetyzacji od przyłożonego zewnętrznego pola				
magnetycznego w temperaturze 5 K dla próbki nr 18,19, 20, 21,22, 23 oraz w temperaturze				
2 K dla pozostałych próbek 112				

7.3. Spis tabel

Tabela 1.1. Parametry komórki elementarnej związków M ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄ 14
Tabela 1.2. Porównanie promieni jonowych kationu z odległościami między jonami żelaza
Fe(1)-Fe(1) oraz Fe(2)-Fe(2) dla poszczególnych związków M ₃ Fe ₄ V ₆ O ₂₄ 15
Tabela 1.3. Parametry struktury atomów dla Co _{4.67} Fe _{3.33} V ₆ O ₂₄ na podstawie pomiarów
XRD z pracy [5]24
Tabela 2.1. Zestawienie temperatur Curie-Weissa i efektywna liczba magnetonów Bohra
dla związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$ 26
123

Tabela 2.2. Parametry EPR dla związków M3Fe4V6O24 (M(II)=Co(II), Cu(II), Mg(II),
Mn(II) i Zn(II)) w temperaturze pokojowej
Tabela 3.1. Parametry ERP dla rożnych zależności fazowych układu FeVO ₄ -Co ₃ V ₂ O ₈ .
(Numeracja zgodnie z pracami [25,26])
Tabela 4.1. Metoda syntezy badanych próbek. Próbki otrzymano metodą kalcynacji
związków FeVO ₄ i $Co_3V_2O_8$ w różnych proporcjach składników wyjściowych47
Tabela 4.2. Parametry termiczne syntezy próbki. 48
Tabela 4.3. Porównanie temperatur Curie -Weissa z liniowych dopasowań w zakresie
niskich i wysokich temperatur z odwrotności intensywności zintegrowanej uzyskanych
z pomiarów FMR
Tabela 4.4. Temperatury Curie-Weissa z liniowych dopasowań podatności magnetycznej.
Tabela 4.5. Stała Curie z liniowych dopasowań odwrotności podatności magnetycznej 79
Tabela 4.6. Efektywne momenty magnetyczne z liniowych dopasowań odwrotności
podatności magnetycznej100
Tabela 4.7. Temperatura przejścia fazowego ze stanu paramagnetycznego do
antyferromagnetycznego [K]108
Tabela 4.8. Pole koercji, pozostałość magnetyczna, moment magnetyczny w temperaturze
2 i 5 K przy przyłożonym polu 7 T 113

8. Streszczenie

Wanadany Cu₃Fe₄V₆O₂₄ tworzą dwie różne strukturalne modyfikacje, z których jedna została odkryta w kraterze Izalco w El Salvador (α -Cu₃Fe₄V₆O₂₄, minerał lionsyt (rodzaj L)), natomiast druga zsyntetyzowana laboratoryjnie β -Cu₃Fe₄V₆O₂₄, która krystalizuje jak minerał howardewansyt (rodzaj H) (NaCuFe₂V₃O₁₂). Wieloskładnikowy wanadan Co_{3-x}Fe_{4x}V₆O₂₄ otrzymano wykorzystując metodę reakcji ciała stałego ze składników wyjściowych tlenków Co₃V₂O_{8 i} FeVO₄. Przebadano 20 próbek (nFeVO₄-(1-n)Co₃V₂O₈) metodą EPR/FMR (electron paramagnetic resonance/ferromagnetic resonance) w temperaturze pokojowej. Sposób termicznej obróbki i wartość n powoduje powstawanie wieloskładnikowych struktur fazowych. Przy niższych wartościach n dominuje lionsyt a przy wysokich – howardewansyt.

Badania EPR/FMR wykazały na występowanie trzech rodzajów centrów magnetycznych, które powiązano z fazami otrzymanymi z badań dyfrakcyjnych (XRD). W niektórych próbkach nie zaobserwowano sygnałów EPR/FMR. Najbardziej intensywny sygnał EPR pochodził od jonów Fe³⁺ w fazie FeVO₄ i dużo słabszy od jonów Fe³⁺ umiejscowiony w fazie typu H. Niezbyt intensywna i szeroka linia rezonansowa FMR pochodziła od aglomeratów magnetycznych jonów żelaza lub kobaltu o bardzo małych rozmiarach w fazie typu L, jak również w fazie Co₃V₂O₈. Zależność temperaturowa magnetyzacji DC w funkcji temperatury w trybach FC (field cooling) i ZFC (zero field cooling) pozwoliła na obserwację stanów paramagnetycznych, superparamagnetycznych, magnetycznych, obserwację uporządkowań zjawisk frustracyjnych i określenie parametrów histerezy magnetycznej. Istotną rolę odgrywają oddziaływania magnetyczne zlokalizowanych momentów na powstawanie różnych stanów magnetycznych przy odpowiednich proporcjach składników wyjściowych nFeVO₄-(1-n)Co₃V₂O₈. Parametry histerezy magnetycznej a w szczególności pole koercji osiągnie bardzo duże wartości dla mniejszych wartości n. Koncentracja centrów magnetycznych silnie zależy od n.

Abstract

Cu₃Fe₄V₆O₂₄ vanadas form two different structural modifications, one of which was discovered in the Izalco crater in El Salvador (α -Cu₃Fe₄V₆O₂₄, Lionsyt mineral (L – type)), and the other laboratory-synthesized β -Cu₃Fe₄V₆O₂₄, which crystallizes like the mineral Howardewansite (H – type) (NaCuFe₂V₃O₁₂). Multi-component vanadate Co₃. _xFe_{4x}V₆O₂₄ was obtained using the solid-state reaction method from the starting components of the Co₃V₂O₈ and FeVO₄ oxides. 20 samples (nFeVO₄-(1-n)Co₃V₂O₈) were tested by EPR/FMR (electron paramagnetic resonance / ferromagnetic resonance) at room temperature. The method of thermal treatment and the value of n causes the formation of multi-component phase structures. At lower values n, lionsite dominates and at high ones - howardewansite.

EPR/FMR studies have shown the existence of three types of magnetic centers that have been associated with phases obtained from diffraction studies (XRD). In some samples, EPR/FMR signals were not observed. The most intense EPR signal came from Fe^{3+} ions in the FeVO₄ phase and much weaker than the Fe^{3+} ions located in the H phase type. Not very intense and wide FMR resonance line originating from magnetic agglomerates of iron or cobalt ions of very small size in L-phase - type as well as in the phase of $Co_3V_2O_8$. The temperature dependence of magnetization DC as a function of temperature in FC (field cooling) and ZFC (zero field cooling) modes allowed observation of paramagnetic, superparamagnetic states, magnetic ordering, observation of frustration phenomena and determination of magnetic hysteresis parameters. An important role is played by the magnetic interactions of the localized moments on the formation of various magnetic states at the appropriate proportions of the starting components $nFeVO_4$ -(1- $n)Co_3V_2O_8$. Parameters of magnetic hysteresis and in particular the field of coercivity will reach very large values for a smaller value of n. The concentration of magnetic centers strongly depends on n.