

Aleksander Guskos

**Charakterystyka
materiałów nanokompozytowych
zawierających centra magnetyczne
lub nanocząstki magnetyczne**

Instytut Fizyki

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Promotor: *dr hab. Janusz Typek, prof. nadzw. ZUT*

Szczecin 2015

Oświadczam, że praca została wykonana samodzielnie i jest oryginalna.

Podziękowania

Podziękowania chciałabym skierować do promotora mojej pracy doktorskiej,

Prof. dr hab. Janusza Typka i do następujących osób:

Prof. dr hab. inż. Zbigniewa Rosłańca

Prof. dr hab. inż. Urszuli Narkiewicz

Prof. dr hab. inż. Anny Biedunkiewicz

Prof. dr hab. inż. Antoniego W. Morawskiego

Prof. dr hab. Anny Szymczyk

Prof. Vlasisa Likodimosa

dr Dimitriego Petridisa

dr Grzegorza Żołnierkiewicza

dr Diany Dolat

Amadeusza Szuberta

SPIS TREŚCI

1. Zagadnienia wstępne	8
1.1. Wprowadzenie w tematykę	8
1.2. Przykłady materiałów badanych metodą FMR/EPR	10
1.3. Cel, zakres i układ rozprawy	13
<i>Część literaturowa</i>	
2. Materiały (matryce)	15
2.1. Twarde i super twarde materiały nanokompozytowe	15
2.2. Dytlenek tytanu (TiO_2)	21
2.3. Nanokompozyty polimerowe – rola magnetycznych nanonapełniaczy	26
3. Statyczne i dynamiczne oddziaływania magnetyczne	32
3.1. Statyczne oddziaływania magnetyczne	32
3.2. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)	35
<i>Część doświadczalna</i>	
4. Metody badawcze	39
4.1. Metoda EPR	39
4.2. Pomiary magnetyczne metoda SQUID	42
5. Wyniki pomiarowe i ich analiza	45
5.1. Pomiary magnetyczne ditlenku tytanu	45
5.2. Nanokompozyty $n\text{Fe,N-TiO}_2$	49
5.3. Nanokompozyty $n\text{Ni,N-TiO}_2$	56
5.4. Nanokompozyty TiN/C , TiC/C , Ti-Si-C i Ti-Si-C-N	62
5.5. Magnetyczne właściwości mikro-krzemionki/cementu z magnetycznymi nanocząsteczkami kobaltu	65
5.6. Aglomeraty magnetyczne tlenku żelaza pokryte wolnymi rodnikami w kryształach molekularnym	69
5.7. Magnetyczne nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w poli(eter-ester)	72
6. Wnioski	77
Literatura	79
Streszczenie w języku angielskim	98
Oryginalne publikacje autora w recenzowanych czasopismach międzynarodowych	99
Prace konferencyjne autora	102

SPIS RYSUNKÓW

2.1. Proszkowe widmo XRD węgliku tytanu w graficie [47]	16
2.2. Zdjęcia SEM nanokompozytu węgliku tytanu w graficie: w mniejszym i większym powiększeniu [45]	17
2.3. Zdjęcia TEM w różnych powiększeniach nanokompozytu węgliku tytanu [45,46]	17
2.4. Widma EPR zlokalizowanych momentów magnetycznych w węgliku tytanu i azotku tytanu rozproszonych w matrycy węglowej	18
2.5. Widma EPR nanokompozytu węgliku tytanu rozproszonego w matrycy węglowej (TiC_x/C) bezpośrednio po wytworzeniu (a) i po upływie roku (b) w temperaturze $T = 4\text{ K}$ [46]	18
2.6. Temperaturowa zależność odwrotności magnetyzacji węgliku tytanu w matrycy węglowej (a), zależność od pola magnetycznego magnetyzacji w temperaturze 2 K (b), zależność od pola magnetycznego magnetyzacji w temperaturze 6 K (c) i zależność temperaturowa magnetyzacji bez pola magnetycznego (ZFC – zero field cooling) i z polem magnetycznym (FC – field cooling) (d) [47]	19
2.7. Temperaturowa zależność nierezonansowej absorpcji promieniowania mikrofalowego [45]	20
2.8. Wzór strukturalny polimeru PET	27
2.9. Mikrostruktura poliestrowego elastomeru	29
3.1. Widmo EPR wolnego rodnika w związku molekularnym	36
3.2. Widma FMR nanocząstek magnetycznych o niskim stężeniu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w matrycy polimerowej w zakresie temperatur 295–90 K	37
3.3. Absorpcja rezonansowa opisana funkcją Lorentza (a) i Gaussa (b)	38
4.1. Schemat blokowy odbiciowego spektrometru EPR	39
4.2. Spektrometr EPR firmy Bruker 500 E wraz z układem temperaturowym firmy Oxford	40
4.3. Amplituda sygnału odbitego od wnęki rezonansowej w zależności od pola magnetycznego B	41
4.4. Zmodulowany sygnał w spektrometrze, (a) sygnał po wyjściu z detektora mikrofalowego, (b) sygnał po wyjściu ze wzmacniacza selektywnego i (c) sygnał po wyjściu z detektora synchronicznego	42
4.5. Szerokość i amplituda pochodnej rezonansowej linii absorpcyjnej	42
4.6. Magnetometr SQUID QD-MPMS-XL-7AC, (a) zdjęcie i (b) schemat	43
4.7. Schemat blokowy układu temperaturowego magnetometru SQUID QD-MPMS-XL-7AC	44
5.1. Widma XRD badanych nanokompozytów ditlenków tytanu wygrzewanych w różnych temperaturach, (1) wyjściowe, (2) 673 K i (3) 723 K (A – anataz, R – rutyl)	45

5.2. Zarejestrowane w różnych temperaturach widma EPR nanokompozytu ditlenku tytanu wygrzewanego w temperaturach: (a) 473 K, (b) 573 K i (c) 673 K	46
5.3. Zarejestrowane w różnych temperaturach widma EPR dla TiO_2 wygrzewanego w temperaturach: (a) 723 K i (b) 773 K	46
5.4. Temperaturowa zależność widm EPR dla TiO_2 wygrzewanych w temperaturach: (a) 823 K i (b) 873 K	47
5.5. Widmo EPR w niskich temperaturach dla TiO_2 wygrzewanych w temperaturach: (a) 923 K, (b) 1023 K i (c) 1077 K	47
5.6. Temperaturowa zależność widm EPR dla TiO_2 wygrzewanych w temperaturach: (a) 1173 K, (b) 1373 K i (c) 1473 K	47
5.7. Temperaturowa zależność zintegrowanej intensywności A_{pp} linii rezonansowej dla centrów magnetycznych	48
5.8. Temperaturowa zależność widm FMR dla nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$: (a) z $n = 1$ wt. %, (b) z $n = 5$ wt. % i (c) z $n = 10$ wt. % (krzywe co $\Delta T = 20$ K)	49
5.9. Widma EPR dla nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ w temperaturze $T = 4$ K: (a) z $n = 1$ wt. %, (b) z $n = 5$ wt. % i (c) z $n = 10$ wt. %	50
5.10. Doświadczalne widma FMR (symbole) i dopasowania funkcją Callen'a (linia ciągła) $n\text{Fe,N-TiO}_2$ dla temperatur: (a) $T = 20$ K, (b) $T = 150$ K i (c) $T = 290$ K	50
5.11. Temperaturowa zależność parametrów FMR otrzymane przez dopasowanie funkcją Callena dla trzech badanych nanokompozytów: (a) 1Fe,N-TiO_2 , (b) 5Fe,N-TiO_2 i (c) 10Fe,N-TiO_2	51
5.12. Porównanie magnetycznych i fotokatalitycznych właściwości trzech badanych nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$: (a) temperaturowa zależność zintegrowanej intensywności, (b) szybkość wydzielania się CO_2 w zależności od n	51
5.13. Temperaturowa zależność stałoprądowej podatności magnetycznej (χ) nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ w trybach ZFC i FC dla różnych wartości zewnętrznych pól magnetycznych: (a) $n = 1$ wt. %, (b) $n = 5$ wt. % i (c) $n = 10$ wt. %	53
5.14. Temperaturowa zależność odwrotności stałoprądowej podatności magnetycznej ($1/\chi$) nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ w modzie FC dla różnych wartości przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego (a) $n = 1$ wt. %, (b) $n = 5$ wt. % i (c) $n = 10$ wt. %	54
5.15. Zależność stałoprądowej (DC) magnetyzacji od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego dla nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ przy $T = 2$ K (po lewej) i $T = 300$ K (po prawej): (a) $n = 1$ wt. %, (b) $n = 5$ wt. % i (c) $n = 10$ wt. %	55
5.16. Temperaturowa zależność widm FMR/EPR nanokompozytów $n\text{Ni,N-TiO}_2$ (a) $n = 1$ wt. %, (b) $n = 5$ wt. %, (c) $n = 10$ wt. %	56
5.17. Temperaturowa zależność pola rezonansowego H_r (a) i amplitudy A_{pp} (b) dla nanokompozytów $n\text{Ni,N-TiO}_2$	57
5.18. Widmo EPR kompleksów trójwartościowych jonów tytanu i dopasowanie dwoma funkcjami Lorentza (5.1) dla nanokompozytów $n\text{Ni,N-TiO}_2$ przy temperaturze $T = 4$ K (a) $n = 1$ wt. %, (b) $n = 5$ wt. % i (c) $n = 10$ wt. %	58
5.19. Widma FMR nanokompozytów 5Ni,N-TiO_2 doświadczalne i dopasowanie funkcją Callena w różnych temperaturach: (a) $T = 4$ K, (b) $T = 90$ K i (c) $T = 290$ K	59

5.20. Temperaturowa zależność parametrów FMR (położenie linii rezonansowej H_r), szerokości (Δ_B i δ_B) i zintegrowanej intensywności nanokompozytów: (a) $n = 1$ wt. %, (b) $n = 5$ wt. %, (c) $n = 10$ wt. %	59
5.21. Widma EPR nanokompozytu TiC_x/C w różnych temperaturach	62
5.22. Widma EPR w różnych temperaturach dla nanokompozytów (a) $TiC/SiC/20\%C$; (b) $Si_3N_4/Si(C,N)/Ti(C,N)/1\%C$	63
5.23. Widma EPR w różnych temperaturach dla nanokompozytów (a) $(TiC_x/SiC)/C$; (b) $(TiC_{0,3}N_{0,7}/Si_3N_4/SiC)/C$	63
5.24. Widma EPR/FMR krzemionki, cementu i ich mieszaniny, zmierzone w temperaturze pokojowej	66
5.25. Zarejestrowane w temperaturze pokojowej widma EPR/FMR mieszaniny krzemionki i cementu dla różnych stężeń nanocząstek kobaltu pokrytego węglem	66
5.26. Widma EPR/FMR DPPH trójwartościowego jonu żelaza i nanocząstek magnetycznych 0,1 wt. % $\gamma-Fe_2O_3$ (próbka I) (a) i 0,1 wt. % Co/C (próbka II) (b) w mieszaninie krzemionka-cement w wybranych temperaturach	67
5.27. Zależność temperaturowa parametrów EPR dla linii DPPH w próbkach I i II: pole rezonansowe – górny wykres i zintegrowana intensywność – dolny wykres	68
5.28. Zależność temperaturowa parametrów EPR dla DPPH dla próbek I i II: pole rezonansowe – górny wykres z lewej strony, amplituda – górny wykres z prawej strony, zintegrowana intensywność – dolny wykres z lewej strony i szerokość rezonansowa – dolny wykres z prawej strony	68
5.29. Widma EPR/FMR magnetycznego aglomeratu i wolnych rodników w sieci pochodzącej z kondensacji chlorku cyjanurowego z p-fenylenodiaminą w różnych temperaturach (próbka 0)	70
5.30. Widma rezonansu magnetycznego zarejestrowane w różnych temperaturach dla dwóch badanych próbek o różnej koncentracji wolnych rodników: (a) próbka 1, wąska linia w niskim zakresie temperatur, (b) próbka 1, wąska linia w wysokim zakresie temperatur, (c) próbka 2 wąska linia, (d) próbka 2, szeroka linia; rysunki wewnętrzne w panelach (a) i (b) pokazują widma w rozszerzonym zakresie pola magnetycznego	70
5.31. Zależność temperatura parametrów FMR dla szerokiej linii (próbka 1): (a) pola rezonansowego (H_r), (b) szerokości (ΔH_{pp}) i (c) amplitudy (A_{pp})	71
5.32. Zależność temperaturowa parametrów EPR obliczonych dla próbek 1 i 2 z linii rezonansowej widma wolnych rodników: (a) pole rezonansowe (H_r), (b) szerokość (ΔH_{pp}), (c) zintegrowana intensywność (I_{integr}) i (d) odwrotność zintegrowanej intensywności ($1/I_{integr}$)	72
5.33. Obrazy SEM powierzchni nanokompozytów z magnetycznymi nanocząstkami $\gamma-Fe_2O_3$ w ilości 0,1 wt. % (a) i 0,3 wt. % (b) w kopolimerze multiblokowym poli(eter-ester) [294]	73
5.34. Widma FMR próbki 1 (a) i próbki 2 (b) zarejestrowane w różnych temperaturach	73
5.35. Zależność temperaturowa pola rezonansowego H_r dla próbki 1 (a) i dla próbki 2 (b)	74

5.36. Zależność temperaturowa szerokości linii rezonansowej ΔH_{pp} dla próbki 1 (a) i dla próbki 2 (b)	74
5.37. Zależność temperaturowa zintegrowanej intensywności linii rezonansowej I_{int} dla próbki 1 (a) i dla próbki 2 (b)	74
5.38. Temperaturowa zależność magnetyzacji od temperatury dla modów ZFC i FC dla różnych przyłożonych zewnętrznych pól magnetycznych dla koncentracji 0,1 wt. % (a) i 0,3 wt. % nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w kopolimarze multiblokowym poly(ether-ester) (PTT-block-PTMO)	75
5.39. Zależność magnetyzacji od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T = 5\text{ K}$ (a) i $T = 300\text{ K}$ (b) dla koncentracji nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wynoszących 0,1 wt. % i 0,3 wt. %, umieszczonych w kopolimerze multiblokowym poly(ether-ester) (PTT-block-PTMO)	76
5.40. Pętla histerezy dla dodatnich pól magnetycznych w temperaturze $T = 5\text{ K}$	76

SPIS TABEL

2.1. Parametry fizyczne PET'u [224]	27
5.1. Zależność względnej intensywności widm EPR centrów magnetycznych ((1) – wolne rodniki, (2) – pierwszy kompleks trójwartościowego jonu tytanu i (3) – drugi kompleks trójwartościowego jonu tytanu) od temperatury wygrzewania ditlenku tytanu	48
5.2. Magnetyzacja nasycenia (M_s), pole koercji (H_c) i pozostałość magnetyczna (M_r) dla trzech nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$	54
5.3. Parametry widma EPR dla trójwartościowych jonów tytanu	58
5.4. Wartości efektywnego spektroskopowego czynnika g_{eff} i efektywnej magnetyzacji M_{eff} dla trzech różnych temperatur badanych nanokompozytów	60
5.5. Pole rezonansowe i względna zintegrowana intensywność w zależności od koncentracji nanocząstek magnetycznych w mieszaninie mikro-krzemionka / cement	67
5.6. Wartości parametrów g_{eff} i ΔB_{pp} dla trzech badanych próbek w temperaturze pokojowej	70

1. Zagadnienia wstępne

W niniejszym rozdziale zostanie przedstawione ogólne tło rozprawy (podrozdział 1.1), po czym na podstawie literatury zostanie ogólnie przedstawiona obecna sytuacja w zakresie tematyki pracy (podrozdział 1.2). W podrozdziale 1.3 zostanie dokładnie omówiony cel, zakres i układ niniejszej rozprawy.

1.1. Wprowadzenie w tematykę

Po ponad 2500 latach od chwili odkrycia przez Talesa transferu elektronu, w roku 1897 Sir Thompson doświadczalnie wykazał jego istnienie. Właściwości magnetyczne materiałów związane są głównie z ruchem orbitalnym i spinowym elektronów w atomach i jonach. Niezapełniona ostatnia powłoka elektronowa atomów lub jonów decyduje o właściwościach magnetycznych materiałów. Uporządkowania magnetyczne, np. ferromagnetyczne, czy antyferromagnetyczne, związane są z oddziaływaniami magnetycznymi pomiędzy spinami znajdującym się w uporządkowanym układzie atomów tworzących sieć krystaliczną. Po zaobserwowaniu przez mitycznego Pasterza zwanego „Magiem” (greckie $M'αγος$), w górach w okolicy Magnezji, linii sił pola magnetycznego (ziemia w Grecji jest często rdzawa, co związane jest z występowaniem tlenku żelaza), rozpoczęło się wykorzystanie magnetycznych właściwości niektórych materiałów w nawigacji, technice i technologii. Nauka o magnetyzmie rozwinęła się bardzo intensywnie, w szczególności w XIX i XX wieku, co znalazło odzwierciedlenie w równaniach Maxwella i w powstaniu mechaniki kwantowej. Pod koniec XX wieku dokonała się kolejna rewolucja – powstała nanotechnologia i nanoelektronika. Rozmiary cząstek odgrywających istotną rolę w ożywionej materii, np. białek czy DNA, znajdują się w zakresie nanometrycznym. Wprowadzając nawet niewielką ilość nanocząstek magnetycznych do niemagnetycznej matrycy możemy istotnie zmodyfikować jej właściwości fizykochemiczne i wytworzyć nowy rodzaj materiału magnetycznego, np. szkło spinowe czy superparamagnetyk.

Nanotechnologia jest od lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia bardzo intensywnie rozwijana. Powoduje to powstanie nowego podejścia badawczego do zrozumienia właściwości fizycznych przydatnych do otrzymywania materiałów i urządzeń nowej generacji. Historia nanotechnologii rozpoczęła się od Richarda P. Feynmana, który wygłosił wykład pod tytułem: *mnóstwo zmieści się u podstaw* (*There's Plenty Room at the Bottom*) Feynman przedstawił koncepcję miniaturyzacji oraz możliwości tkwiące w wykorzystaniu technologii mogącej operować na poziomie nanometrycznym. Wprowadzając nanocząstki uzyskuje się nową generację materiałów, wykazujących zupełnie inne, częstokroć zaskakujące właściwości fizyczne, chemiczne, mechaniczne, magnetyczne, optyczne i inne, które wpływają na ich

funkcjonalność. Znane nam z naszej makroskali właściwości materiałów zmieniają się, gdy zaczynają funkcjonować w nanostrukturach.

Jednym z priorytetów inżynierii materiałowej jest wytworzenie wieloskładnikowych nanokompozytów o rozmiarze ziaren poniżej 100 nm, które wykorzystywane są do pokrywania powierzchni roboczych narzędzi i wielu elementów różnych maszyn [1]. Nanotechnologia jest głównym motorem rozwoju inżynierii materiałowej w XXI wieku, dostarczając m.in. nanokompozytów o niewyobrażalnych właściwościach fizycznych i aplikacyjnych. Nanotechnologia daje możliwość manipulowania i modyfikowania struktury materiałów na poziomie atomowym, molekularnym czy nad-molekularnym przy rozmiarach nanocząstek od 1 do 50 nm. Dzięki małym rozmiarom daje to szerokie możliwości opracowywania nowych materiałów o niezwykłych właściwościach fizycznych, tworzących nowe możliwości funkcjonalne [1–6]. Z punktu widzenia fizyki przejście ze stanu makroskopowego do nanoskopowego powoduje pojawienie się nowych zjawisk fizycznych (zmianę długości krytycznych, jak np. drogi swobodnej elektronów i fotonów, grubości ścian domenowych, czy promieni pętli dyslokacyjnych, itd.), zmieniających drastycznie właściwości, które mają duże znaczenie w różnych zastosowaniach. Powyższe zjawiska pojawiają się przy rozmiarze ziaren poniżej 50 nm i stają się bardziej widoczne przy rozmiarach poniżej 10 nm. Niskorozmiarowe ziarna wykazują obniżoną temperaturę topnienia, podwyższony współczynnik dyfuzji, obniżony współczynnik przewodnictwa cieplnego, podwyższone przewodnictwo zarówno elektryczne jak i ciepłe w ceramikach, obniżony moduł sprężystości, zwiększoną twardość, czy też super-plastyczność w wysokich temperaturach.

Działania w zakresie nanotechnologii mają charakter interdyscyplinarny. W materiałoznawstwie (ang. material science), technologii materiałowej (ang. material science of technology) i inżynierii materiałowej (material science of engineering) muszą brać udział fizycy, chemicy i inżynierowie. Granice pomiędzy dyscyplinami naukowymi i technicznymi ulegają zatarciu. W ostatnich latach na całym świecie intensywnie rozwija się nanotechnologia.

W nanotechnologii, ze względu na dużą różnorodność zastosowań, bardzo ważną rolę odgrywają nanokompozyty. Nanokompozyty, podobnie jak kompozyty, składają się co najmniej z dwóch składników, z tym że co najmniej jeden z nich ma rozmiary nanometryczne. Wykazują one dużo lepsze właściwości niż kompozyty konwencjonalne o takim samym składzie chemicznym i fazowym. Powstają one w wyniku dodania nanowypełniaczy. Ich właściwości mechaniczne można polepszyć dodając nanocząstki o rozmiarach poniżej 100 nm. Ze względu na rodzaj osnowy wyróżnia się trzy grupy nanokompozytów: nanokompozyty ceramiczne, metaliczne i polimerowe. Właściwości fizyczne kompozytów mogą silnie zależeć od parametrów mikrostruktury: wielkości elementów struktury osnowy, wielkości cząstek zbrojących, rozłożenia cząstek w osnowie oraz od cech nanowypełniaczy. Nanokompozyty polimerowe są najpopularniejszą grupą nanokompozytów pod względem zastosowania, ponieważ cechują je unikalne właściwości ze względu na wytrzymałość mechaniczną oraz właściwości barierowe dla niskiego stężenia nanowypełniaczy. Osnowę najczęściej stanowią np. powszechnie używane polimery, głównie termoplasty, jak polietylen PE, polipropylen PP, poliamid PA, poli (tereftalen etylenu) PET, poli (metakrylan metylu) PMMA, czy poliwęglan PC. Nanowypełniacze z reguły posiadają różne kształty i wymiary. Do najpopularniejszych nanowypełniaczy należą nanowłókna i nanorurki węglowe, nanokrzemionka, krzemiany warstwowe, metale i ich związki, a nawet gazy (w nanopiankach polimerowych). Nanocząstki me-

taliczne dodawane są do polimerów w celu polepszenia przewodnictwa elektrycznego. Można tu stosować nanocząstki srebra, palladu, czy tlenków żelaza. Nanocząstki srebra mają dodatkowo właściwości bakteriobójcze. Natomiast nanocząstki ceramiczne mogą modyfikować inne właściwości polimeru, np. dodatek nanocząstek TiO_2 domieszkowanego metalami ziem rzadkich powoduje zmianę właściwości optycznych nanokompozytu. Nanokompozyty wypełnione nanowłóknami w porównaniu z nanokompozytami wypełnionymi nanorurkami mają jednak mniejszą wytrzymałość mechaniczną, mniejszy moduł sprężystości, są bardziej kruche i mają większą gęstość. Nanocząstki metali z grupy przejściowej i ich związki posiadają duże momenty magnetyczne. Wprowadzone w odpowiednich proporcjach do matryc oddziałują ze sobą, powodując istotną zmianę ich właściwości fizycznych. Bardzo małe koncentracje (poniżej 0,3% części wagowych) wprowadzone do nanokompozytów polimerowych istotnie wpływają na przesunięcie temperatur krytycznych, tzn. topnienia, czy też relaksacji α , β , γ i δ . Przy odpowiednim doborze koncentracji nanocząstek można nawet podwyższyć temperaturę topnienia, tzn. można zwiększyć maksymalną amplitudę drgań wewnętrznych w fazie stałej.

W wielu nanokompozytach bardzo ważnych z punktu widzenia zastosowań technologicznych, jak np. ditlenek tytanu, węgiel tytanu, czy azotek tytanu, występują tzw. zlokalizowane centra magnetyczne związane z występowaniem momentów magnetycznych. Momenty magnetyczne mogą pochodzić od defektów, elektronów swobodnych, występowania tytanu na niższym stopniu utlenienia, czy też od wolnych rodników. Pomimo tego, że występują one w ultra-niskiej koncentracji w powyższych związkach, istotnie wpływają na ich właściwości fizyczne. W przypadku ditlenku tytanu wpływają istotnie na procesy fotokatalityczne, a węgliki czy azotki tytanu – na właściwości trybologiczne. Ostatnio stwierdzono, że ze względu na występowanie w ditlenku tytanu w temperaturze pokojowej krótko-zasięgowych uporządkowań magnetycznych (ferromagnetycznych), w połączeniu z właściwościami półprzewodnikowymi tego materiału, są one predystynowane do zastosowań w spintronice.

Po starannym strukturalnym scharakteryzowaniu materiałów wykonuje się badania ich właściwości magnetycznych za pomocą dynamiczno – statycznych metod rezonansu ferromagnetycznego /elektronowego rezonansu paramagnetycznego (FMR/EPR – ferromagnetic resonance /elektron paramagnetic resonance) i za pomocą magnetometru SQUIDowego (ang. superconducting quantum interference device). Metody FMR/EPR próbują oddziaływania magnetyczne między nanocząsteczkami magnetycznymi, jak i zlokalizowanymi centrami magnetycznymi na poziomie atomowym. SQUID jest bardzo czułym magnetometrem do pomiarów ultrasłabych pól magnetycznych. Należy sądzić, że dla przebadania w przyszłości dużej liczby materiałów o różnym stężeniu nanocząstek magnetycznych i zlokalizowanych centrów magnetycznych, metoda FMR/EPR będzie tanią i efektywną metodą charakteryzowania materiałów nowej generacji. Jak się wydaje, szczególnie przydatna będzie w inżynierii materiałowej.

1.2. Przykłady materiałów badanych metodą FMR/EPR

Nanocząsteczki magnetyczne w matrycach nanokompozytowych mogą być bardzo użyteczne zarówno w badaniach eksperymentalnych i teoretycznych nad oddziaływaniami

momentów magnetycznych większych od pojedynczych spinów, jak i w wielu zastosowaniach technologicznych [7–18]. Materiały nanokompozytowe mają wszechstronne zastosowania we współczesnej technologii przyrządów powszechnego użytku. W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia szczególną uwagę zwrócono na wypełnianie materiałów nanokompozytowych niską koncentracją nanocząstek magnetycznych, które mogą polepszać parametry jakościowe otrzymanych produktów (polepszenie właściwości mechaniczno – termicznych, np. tarcza ochronna przeciw wysoko-częstotliwościowej radiacji elektromagnetycznej [19–23]).

Nanokompozyty polimerowe to jakościowo nowa grupa materiałów. Otrzymywane są w wyniku modyfikacji tradycyjnych tworzyw poprzez zdyspergowanie w matrycy polimerowej dodatków rozdrobnionych do wymiarów kilku nanometrów. Nawet niewielkie napełnienie w zasadniczy sposób poprawia szereg właściwości wyjściowego polimeru [24–34]. Materiały nanokompozytowe z powodzeniem zastępują materiały konwencjonalne. Nanokompozyty polimerowe, przejawiające dużą wytrzymałość mechaniczną i starzeniową (brak korozji, odporność na wilgoć i wysoką temperaturę), ze względu na niskie koszty ich wytwarzania mogą być wytwarzane na wielką skalę.

Nanocząstki tlenków magnetycznych z powodu ich unikalnych właściwości magnetycznych są przedmiotem szczególnego zainteresowania [35–38]. Na przykład tlenek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (magnetit), o regularnej strukturze spinelowej, w temperaturze pokojowej uporządkowany ferromagnetycznie, należy do bardzo ważnej kategorii związków tlenkowo-żelazowych (ze względu na łatwość otrzymywania nanocząstek o rozmiarach poniżej 10 nm i ich jednorodny rozkład w nanokompozytach polimerowych) i jest często wprowadzany do różnych materiałów celem polepszenia ich właściwości fizycznych w zastosowaniach praktycznych. Nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ są szeroko stosowane w katalizie, jak również jako magnetyczne wypełniacze różnych materiałów, a w szczególności kompozytów polimerowych czy szkieł [7, 14, 18].

Procedura wytwarzania $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w skali nanometrycznej jest dobrze opanowana [8, 9, 15, 18]. Po dodaniu niewielkiej ilości nanocząsteczek magnetycznych do materiałów nanokompozytowych, używając metody FMR materiały te można charakteryzować pod względem jednorodności rozkładu w materiałach jak i rozmiaru nanocząstek (są to bardzo istotne parametry świadczące o ich jakości) badając oddziaływania magnetyczne w procesach relaksacyjnych w różnych temperaturach [14, 39]. Np. badając widma FMR w temperaturze pokojowej kopolimeru PTT-block-PTMO, zawierającego dwie różne koncentracje nanocząstek magnetycznych (0,1 wt. % i 0,3 wt. %) w formie mniejszych i większych aglomeratów wykazano, że pole rezonansowe i szerokość linii rezonansowej są bliskie ich wartości dla małych rozmiarów aglomeratów magnetycznych w PEE-block-PTMO. Jak się należało spodziewać z wprowadzonej koncentracji nanocząstek magnetycznych, stosunek zintegrowanej intensywności FMR widma wynosił trzy [40, 41]. Natomiast metoda FMR stosowana w różnych temperaturach może być bardzo pożyteczna do charakteryzacji polimerów i kopolimerów nanokompozytowych o małej koncentracji nanocząsteczek magnetycznych. Taka metoda jest szczególnie użyteczna w badaniach zjawisk krytycznych, np. procesów krystalizacji czy zamrożeń różnych ruchów fragmentów strukturalnych polimeru [14, 23, 39].

Ważnym warunkiem otrzymywania materiałów o optymalnych właściwościach fizycznych jest dobra dyspersja nanocząstek w matrycach polimerowych, tzn. zminimalizowanie procesów agregacji dodawanych nanocząstek. Jednym ze sposobów jest modyfikacja powierzchni nanocząstek tak, aby dopasować je do struktury polimeru czy kształtu grup funkcjonalnych. Łańcuchy polimerowe separują nanocząstki od siebie, co sprzyja ich jednorod-

nemu rozkładowi. Odseparowane cząstki krzemu modyfikowane w procesie wprowadzenia były używane w nanokompozytach, które przez dłuższy czas nie ulegały starzeniu i nie zachodziły zmiany właściwości mechanicznych nowego kompozytu [42, 43].

Do syntezy materiałów nanokompozytowych polimery są doskonałą matrycą dla cząstek magnetycznych, gdyż wtedy powstaje kombinacja polimerowej funkcjonalności i właściwości mechanicznych z wypełniaczem magnetycznym. Właściwości magnetyczne powyższych układów są badane przez temperaturową zależność podatności magnetycznej (np. za pomocą SQUID), spektroskopię ^{57}Fe Mössbauera i techniki rezonansu magnetycznego. Prace doświadczalne wykazały, że efekty powierzchniowe w nanocząstkach o małych rozmiarach odgrywają ważną rolę w tworzeniu struktury magnetycznej, co istotnie wpływa na właściwości fizyczne materiałów, do których zostały one wprowadzone [24–34].

Inną kategorią materiałów nanokompozytowych są ditlenek, węgiel i azotek tytanu. Zlokalizowane momenty magnetyczne mogą wywierać istotny wpływ na ich właściwości fizyczne [44–47]. Wśród wymienionych materiałów szczególną uwagę zwraca się na związki tytanu, powstające z układu Ti-Si-C, TiC, czy TiN lub bardziej złożone (Ti_3SiC_2 , $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$) fazy nanokompozytowe [48–52]. Węgiel tytanu (TiC_x) jest metalem o przewodnictwie elektronowym. Posiada on wyjątkowe właściwości fizyczne, jak wysoka twardość, wysoka temperatura topnienia, czy niskie przewodnictwo cieplne i stąd ma on istotne znaczenie w zastosowaniach technologicznych [53–60]. TiC_x jest związkiem niestechiometrycznym, w którym proporcja węgiel-metal może się zmieniać od $x = 0,47$ do $x = 0,97$, tworząc supersieci nie wpływające istotnie na strukturę krystaliczną [54–61]. Węgiel tytanu tworząc nanokompozyty wykazuje nadzwyczajne właściwości trybologiczne, pozwalające na ich szerokie zastosowanie w przemyśle metalurgicznym, np. do pokrywania cienką warstwą różnych elementów maszyn, urządzeń i narzędzi.

Badane metodą EPR właściwości spektroskopowe węglików tytanu wykazały istnienie dwóch rodzajów centrów paramagnetycznych. Pierwsze z nich jest powiązane z trójwartościowym jodem tytanowym (w szczególności węgiel tytanu pokryty węglem), a drugie powiązane jest z elektronami przewodnictwa czy zlokalizowanymi centrami magnetycznymi [44–47]. Ponadto pomiary magnetyczne wykazały możliwość współistnienia faz ferromagnetycznych i nadprzewodzących [57, 62]. Występowanie w bardzo małych ilościach klastrów magnetycznych czy aglomeratów w węgliku tytanu może istotnie wpłynąć na fizyczne właściwości tych materiałów.

Ditlenek tytanu (TiO_2), zwłaszcza w postaci nanocząstek, jest bardzo ważnym materiałem obecnie intensywnie badanym w związku z jego możliwym wykorzystaniem w różnych dziedzinach (np. polepsza własności fotokatalityczne, w materiałach budowlanych, w przemyśle kosmetycznym itd.) [63–67]. Mono-fazowy anataz jest bardziej aktywny fotokatalitycznie niż mono-fazowy rutyl. Stwierdzono, że po napromieniowaniu ultrafioletem (UV) najbardziej aktywne są fotokatalizatory, powstające w fazach mieszanych (anataz i rutyl) [68–72]. Tak więc najbardziej popularnym komercyjnie fotokatalizatorem (P25) jest anataz wzbogacony rutylem [72].

W domieszkowanym i niedomieszkowanym ditlenku tytanu mogą powstawać skorelowane układy spinowe (uporządkowanie ferromagnetyczne) [73–76]. Ponadto materiały te są półprzewodnikami, więc ich badanie może być również przydatne do lepszego zrozumienia problemów otrzymywania stanu ferromagnetycznego i odpowiedniego przewodnictwa związanych z możliwością zastosowania w spintronice. Paramagnetyczne defekty punktowe wpły-

wają znacząco na optyczne i elektryczne właściwości ditlenków tytanu, mogą przesunąć istotnie pochłanianie promieniowania elektromagnetyczne w zakresie widzialnym, jak i wpływać na przewodnictwo [74–80]. Stężenie centrów paramagnetycznych, wolne rodniki, jak również kompleksy trójwartościowe jonów tytanu z wakansami tlenowymi wpływają silnie na intensywność procesów fotokatalitycznych. Metoda EPR może być przydatna do badań właściwości magnetycznych domieszkowanych i niedomieszkowanych ditlenków tytanu [81–91]. EPR pozwala badać zlokalizowane centra magnetyczne, które dostarczają nam istotnych informacji o właściwościach fizycznych badanych materiałów. Za pomocą metody FMR zaobserwowano współlistnienie ferromagnetycznych klastrów i aglomeratów [92]. Pochodzenie ferromagnetyzmu w ditlenku tytanu, pomimo intensywnych badań, nie jest wyjaśniona do końca [2, 87]. Obecnie dominuje opinia, że współlistnienie wakansów tlenowych z trójwartościowymi jonami może być przyczyną powstawania faz uporządkowanych magnetycznie.

1.3. Cel, zakres i układ rozprawy

Domieszkowanie materiałów niemagnetycznych niewielką ilością nanocząstek magnetycznych ma na celu realizację dwóch głównych zadań: uzyskanie nowego sposobu charakteryzacji matryc niemagnetycznych i spowodowanie zwiększenia zdolności aplikacyjnych tych materiałów. Dlatego teza, która została postawiona w tej pracy i będzie udowodniana przez realizację szerokiego programu badawczego, jest następująca: umieszczenie magnetycznych nanocząstek i zlokalizowanych spinowych momentów magnetycznych w różnych matrycach niemagnetycznych otwiera nowy rozdział w badaniu właściwości fizykochemicznych tych matryc i równocześnie pozwala na takie zmiany tych właściwości, które prowadzą do zwiększenia ich możliwości aplikacyjnych. Metody badawcze, które zostaną użyte do potwierdzenia prawidłowości tej tezy, to spektroskopia rezonansów magnetycznych i badanie statycznej magnetyzacji w funkcji temperatury i przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego.

Spektroskopia FMR/EPR pozwala zaobserwować skorelowane układy spinowe, jak i zlokalizowane momenty magnetyczne, które między sobą oddziałują. Powyższe oddziaływanie zależy istotnie od rodzajów materiałów i istotnie zmieniają się w trakcie przemian fazowych. Spektroskopia FMR/EPR może mieć istotne znaczenie w charakteryzowaniu materiałów posiadających zlokalizowane momenty lub nanocząstki magnetyczne. Szczególnie może być przydatna w badaniach procesów fizycznych na poziomie atomowym w inżynierii materiałowej.

Zostały wykonane pomiary FMR/EPR widm nanocząstek magnetycznych o niskiej koncentracji w nanokompozytach polimerowych i zlokalizowanych spinowych momentów magnetycznych w nanokompozytach o szerokim zastosowaniu technologicznym w zakresie temperatur od 3,8 K do temperatury pokojowej. Widma FMR/EPR były przybliżane odpowiednimi funkcjami analitycznymi. Dla nanokompozytów polimerowych wykonano pomiary magnetyzacji w zakresie temperatur od 2 K do pokojowej w trybach ZFC (zero field cooling) i FC (field cooling).

Praca została podzielona na dwie części: pierwszą, literaturową (przeglądową) i drugą, doświadczalną, zawierającą wyniki autora. W części literaturowej rozdział 2 opisuje aktualny stan wiedzy na temat badanych w niniejszej rozprawie materiałów, rozdział 3 przedstawia teoretyczne podstawy zjawisk fizycznych związanych z oddziaływaniami magnetycznymi, wykorzystanych przy analizie wyników. Natomiast autorska część doświadczalna,

zawiera opis zastosowanej aparatury (rozdział 4) oraz prezentację otrzymanych wyników doświadczalnych, ich dyskusję i analizę (rozdział 5). Rozdział 6 zawiera wnioski końcowe i wskazuje kierunki dalszych badań.

Część literaturowa

2. Materiały (matryce)

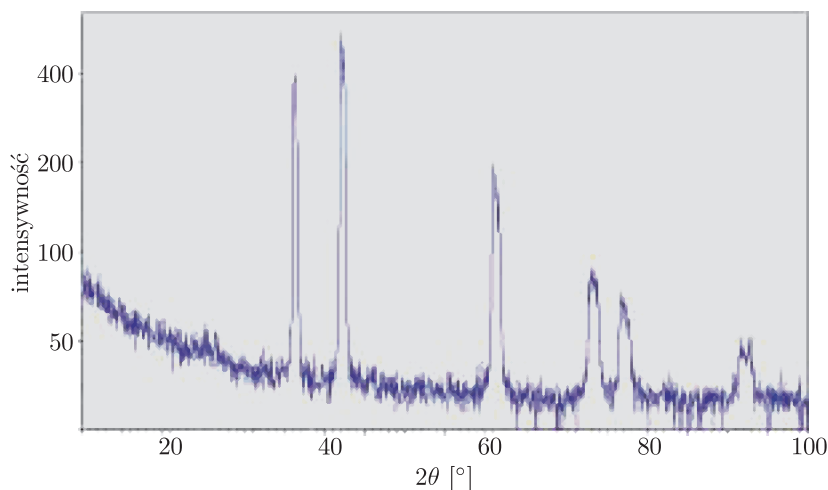
2.1. Twarde i super twarde materiały nanokompozytowe

W nanotechnologii szczególne miejsce zajmują węgliki i azotki tytanu. Dzieje się tak ze względu na ich dobre właściwości refrakcyjno-korozyjne i bardzo dużą twardość, porównywalną z twardością diamentu [93–97]. Dodatkowo posiadają one nadzwyczajne właściwości przewodzące i magnetyczne, które zależą od sposobu ich przygotowywania [47, 58, 98–100].

Węgliki tytanu TiC_y typu-B1 (struktura NaCl) to podstawowa struktura należąca do grupy silnie niestechiometrycznych materiałów, które są złożeniem regularnych i heksagonalnych węglików, azotków czy tlenków MX_y , M_2X_y (gdzie M to metal z grupy przejściowej IV lub V, a X to C, N lub O). Nieuporządkowany węgliki tytanu TiC_y może istnieć w bardzo szerokim zakresie jednorodności od $TiC_{0,48}$ do $TiC_{1,00}$ [95–97], a atomy węgla i wakanse w strukturze krystalograficznej tworzą roztwór stały w nieuporządkowanych podsieciach niemetalicznych. W zależności od jakości wyjściowych składników, sposobu syntezy i obróbki termicznej można otrzymać stany uporządkowane lub nieuporządkowane. Termodynamicznie stabilny stan nieuporządkowany TiC_y otrzymuje się w temperaturze powyżej 1100 K, podczas gdy stan uporządkowany uzyskuje się w $T < 1000$ K.

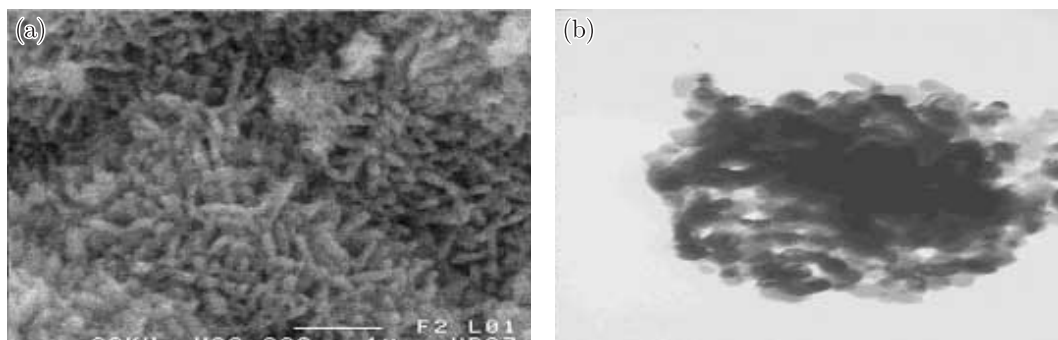
Obliczenia teoretyczne pokazały możliwość występowania, przy odpowiedniej stechiometrii, uporządkowania występującego w różnych fazach Ti_mC_n [100, 101]. Badania doświadczalne w zakresie składów od $TiC_{0,5}$ do $TiC_{0,7}$ wykazały występowanie fazy Ti_2C o strukturze regularnej (grupa przestrzenna $F\bar{3}dm$) i trygonalnej (grupa przestrzenna $P\bar{3}_121$), jak również ortorombowej (grupa przestrzenna $C222_1$) [97, 98, 101]. Węgliki tytanu ze względu na swoją twardość wykorzystywany jest jako materiał pokrywający części robocze narzędzi skrawających (jako powłoka robocza), takich jak skalpele czy żyłki, a także z powodu wysokiej temperatury topnienia (ponad 3300 K) w produkcji odpornych na wysokie temperatury stopów dla przemysłu lotniczego. W Instytucie Inżynierii Materiałowej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (ZUT) w Szczecinie realizowane są badania w zakresie niskotemperaturowych metod wytwarzania powłok z węgla i azotu tytanu [47]. Opracowana metoda syntezy, jak również technika wytwarzania powłok w układzie Ti-C-N, wchodzi w zakres metod sol-żel intensywnie rozwijanych w wielu ośrodkach badawczych (np. [54, 58]). Niska temperatura procesu syntezy i wytwarzania powłok sprzyja otrzymywaniu zdefektowanych faz węglkowych i azotkowych, co wpływa na właściwości trybologiczne powłok i ich odporność na utlenianie. Celem badań jest ocena wpływu defektów sieciowych węgla tytanu, tj. luk węglowych i obecności w sieci atomów azotu lub wolframu, na odporność wę-

glika tytanu na korozję gazową w warunkach występujących w procesie skrawania z dużymi szybkościami. Dodatkowym celem jest próba oceny wpływu defektów strukturalnych powłok Ti-C-N otrzymywanych metodą sol-żel na właściwości/zachowania powłok materiału w warunkach badań trybologicznych. W ramach tych badań wytworzono proszki i powłoki o składzie TiC/C, TiN/C i TiN metodą sol-żel, opracowaną w Instytucie Inżynierii Materiałowej ZUT. Powłoki naniesiono na płytki narzędziowe wykonane ze spieków Al_2O_3 . W badaniach korozyjnych zastosowano komercyjne proszki $\text{TiC}_{0,6}$, $\text{TiC}_{0,8}$ i $\text{TiC}_{0,97}$. Zbadano dynamikę procesu utleniania w suchym powietrzu w zakresie temperatur od 293 do 1273 K. Opracowana w ramach projektu metodyka oceny ilościowej (odpowiednie modele kinetyczne procesów) oraz jakościowej (mechanizmy utleniania) pozwalają na przewidywanie zachowania się węgla lub azotku w utleniających warunkach odpowiadającym pracy narzędzi szybko tnących, jak również porównanie odporności na utlenianie węglików i azotków różniących się morfologią i strukturą atomową. W badaniach trybologicznych powłok Ti-C-N na podłożach Al_2O_3 zastosowano pomiary mikrotwardości, nanoindentacji połączone z testem zarysowania (ang. scratch test) i pomiarem współczynnika tarcia. Dodatkowo wykonano testy skrawaniowe celem oceny walorów użytkowych płytek pokrytych nanokompozytowymi powłokami TiC/C. Wyniki badań tribologicznych są trudne w interpretacji, jednakże już na obecnym etapie ujawniają aplikacyjne walory wytwarzanych powłok i celowość rozwoju opracowywanej techniki sol-żel. Określenie ilościowych zależności wpływu defektów w nanokompozytowych powłokach Ti-C-N o złożonej strukturze na właściwości trybologiczne, tj. twardość, współczynnik tarcia, odporność na zużycie w procesie tarcia, jest zadaniem wymagającym zastosowania najnowocześniejszych technik analitycznych, w tym mikroskopów, spektrometrów o wysokiej zdolności rozdzielczej i dyfrakcji neutronowej, pozwalających na powiązanie właściwości mechanicznych ze strukturą.

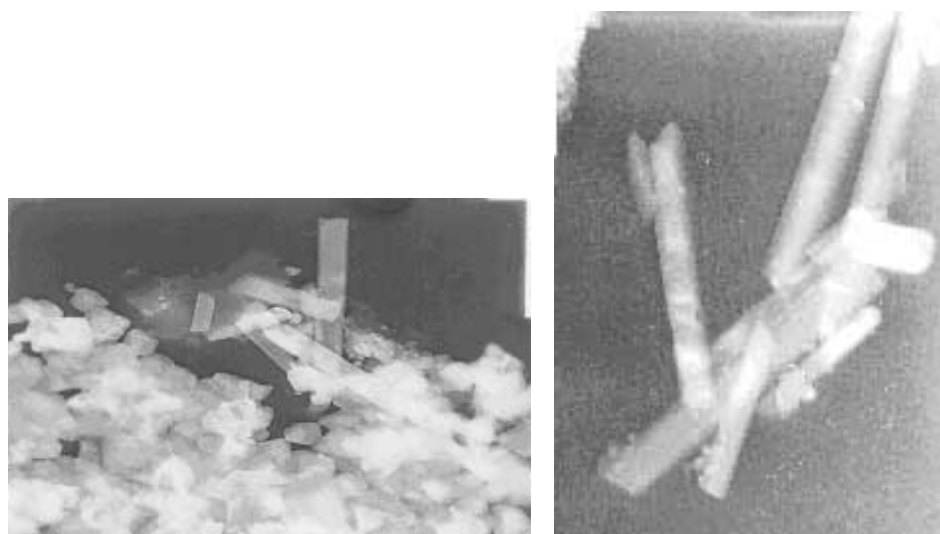


Rysunek 2.1. Proszkowe widmo XRD węgla tytanu w graficie [47]

Na Rysunku 2.1 przedstawiono proszkowe widmo XRD węgla tytanu w matrycy węglowej o regularnej symetrii otrzymanego metodą sol-żel. Jest ono charakterystyczne dla TiC [102, 103]. Rysunki 2.2 i 2.3 pokazują obrazy uzyskane z elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) kompozytu węgla tytanu w matrycy węglowej. Nanokompozyt posiada strukturę granulastą (Rysunek 2.2), o wymiarach granul (nanokrystalitów) około 20×80 nm. (Rysunek 2.3).



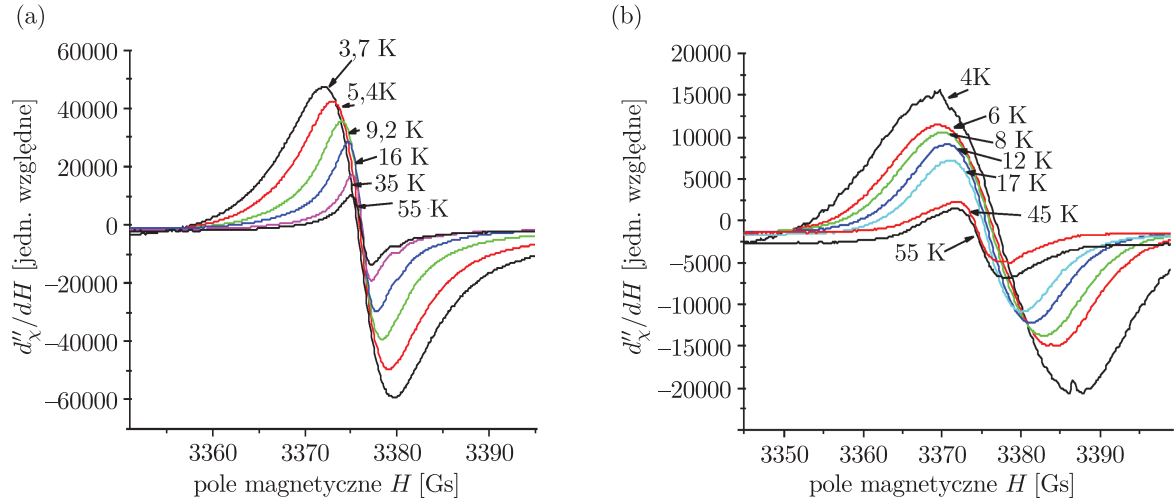
Rysunek 2.2. Zdjęcia SEM nanokompozytu węgla tytanu w graficie: w mniejszym (a) i większym powiększeniu [45]



Rysunek 2.3. Zdjęcia TEM w różnych powiększeniach nanokompozytu węgla tytanu [45, 46]

W ostatnich latach bardzo intensywnie rozwija się współpraca między Instytutami Inżynierii Materiałowej i Instytutem Fizyki ZUT w zakresie badań spektroskopowych i magnetycznych nanokompozytów węgla tytanu, azotu i krzemu w matrycach węglowych [44–47, 103–105]. Pomiar EPR wykonane na węglu i azotku tytanu w matrycach węglowych wykazały istnienie bardzo wąskiej linii rezonansowej (Rysunek 2.4), której położenie, szerokość i intensywność silnie zależy od temperatury i sposobu obróbki termicznej [45, 106, 107]. Linia powyższa w zależności od wielkości przewodnictwa elektrycznego nanokompozytów może przybierać kształt lorentzowski (słabe przewodnictwo) lub dysonowski (znaczne przewodnictwo elektryczne).

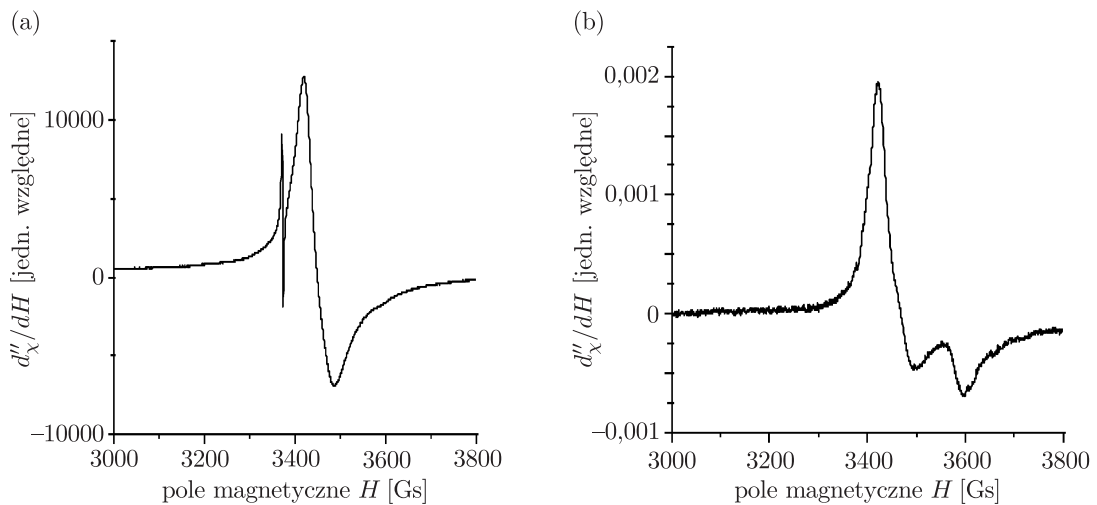
Przy pewnych sposobach obróbki termicznej nanokompozytu pojawia się dodatkowe widmo EPR, składające się z szerokiej i asymetrycznej, intensywnej linii rezonansowej (Rysunek 2.5) [46]. Można ją przypisać trójwartościowym jonom tytanu i powstającym wakansom tlenowym. Z obniżaniem temperatury linia rezonansowa silnie się przesuwają w polu magnetycznym. Związane jest to z silnym oddziaływaniem magnetycznych momentów dipolowych w procesach ich reorientacji pod wpływem zmian temperatury. Ponadto, badano metodą EPR efekt starzenia węgla tytanu (degradacji) (Rysunek 2.5) [46]. Proces utleniania może powodować powstawanie dodatkowych trójwartościowych kompleksów tytanowych. Trójwartościowe jony tytanu istotnie wpływają na właściwości fizyczne węgla tytanu. Niska koncentracja trójwartościowych jonów tytanu w nanokompozycie zauważal-



Rysunek 2.4. Widma EPR zlokalizowanych momentów magnetycznych w węglu tytanu (a) i azotku tytanu (b) rozproszonych w matrycy węglowej

nie modyfikuje jego właściwości fizyczne, jak i jego funkcjonalność, zapewniając w ten sposób pozytywne zmiany, które są korzystne w zastosowaniach tych materiałów w trybologii i metalurgii.

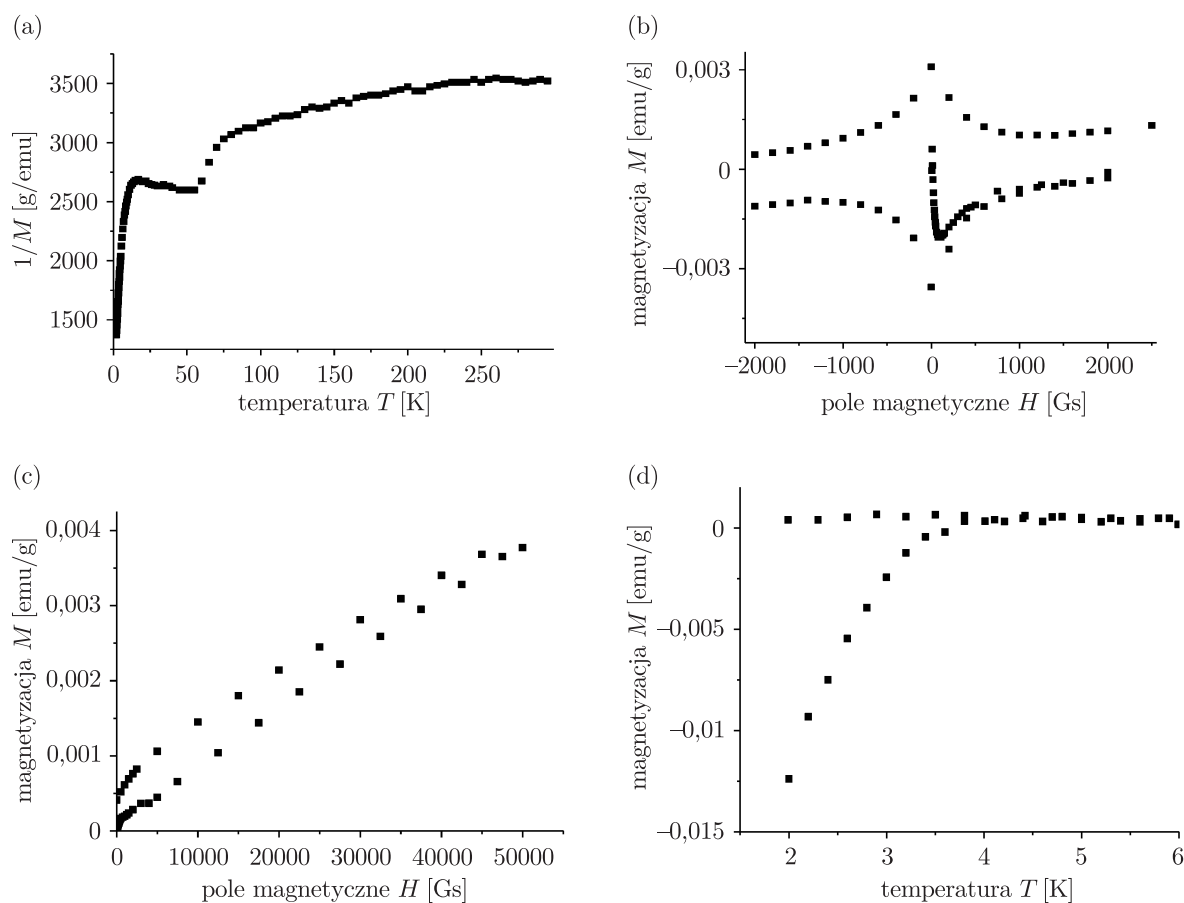
Rysunek 2.6 przedstawia zależność namagnesowania od temperatury i od natężenia pola magnetycznego dla węgla tytanu rozproszonego w matrycy węglowej. W wysokich temperaturach (powyżej 100 K) występują silne oddziaływania antyferromagnetyczne. Temperaturowa zależność odwrotności namagnesowania w modzie FC dla węgla tytanu rozproszonego w węglu TiC_x/C (Rysunek 2.6a) wykazuje bardzo interesujące zachowanie. W wyższych temperaturach magnetyzacja zachowuje się zgodnie z prawem Curie-Weissa ($M = C/(T + \Theta)$), z ujemną wartością temperatury Curie-Weissa, podczas gdy w niższych temperaturach (poniżej 60 K) obserwuje się dwie pewne zmiany (dla 76 K i 15 K). W temperaturach 76 K i 15 K otrzymujemy dodatnie wartości stałych Curie-Weissa, odpowiednio $\Theta = 3,7 \text{ K}$ i $\Theta = 1,9 \text{ K}$, co sugeruje występowanie oddziaływania ferromagnetycznego w temperaturach poniżej 76 K. Dwie wartości stałych Curie-Weissa sugerują występowanie dwóch niezależnych podsiatek magnetycznych.



Rysunek 2.5. Widma EPR nanokompozytu węgla tytanu rozproszonego w matrycy węglowej (TiC_x/C) bezpośrednio po wytworzeniu (a) i po upływie roku (b) w temperaturze $T = 4 \text{ K}$ [46]

Rysunek 2.6 b pokazuje zależność od pola magnetycznego izotermicznej magnetyzacji $M(H)$ w temperaturze 2 K. Magnetyzacja w funkcji pola magnetycznego wykazuje pętlę histerezy, a nasycenie jest osiągane powyżej 6 T. Zależność magnetyzacji od pola magnetycznego w wyższej temperaturze (6 K) wykazuje podobne zachowanie (Rysunek 2.6 c). W temperaturach poniżej 6 K występuje uporządkowanie ferromagnetyczne, co wynika z istnienia pętli histerezy.

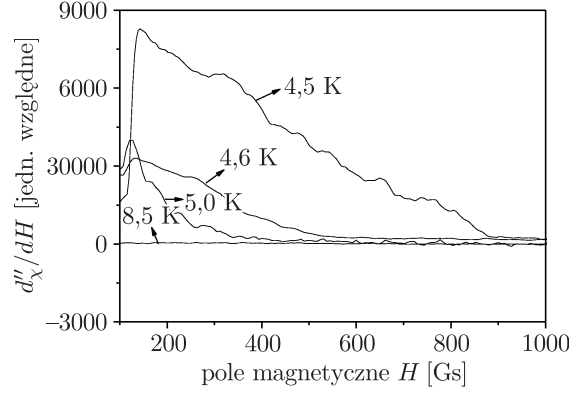
Rysunek 2.6 d przedstawia zależność temperaturową magnetyzacji chłodzonej w trybach ZFC i FC ($H = 100$ Gs). Można zaobserwować silny sygnał diamagnetyczny (poniżej 3,7 K dla trybu ZFC), co sugeruje występowanie stanu nadprzewodzącego poniżej temperatury 3,7 K, który w omawianych materiałach był wcześniej obserwowany w niższych temperaturach [108].



Rysunek 2.6. Temperaturowa zależność odwrotności magnetyzacji węgla tytanu w matrycy węglowej (a), zależność od pola magnetycznego magnetyzacji w temperaturze 2 K (b), zależność od pola magnetycznego magnetyzacji w temperaturze 6 K (c) i zależność temperaturową magnetyzacji bez pola magnetycznego (ZFC – zero field cooling) i z polem magnetycznym (FC – field cooling) (d) [47]

Pierwsze badania metodą EPR na krystalicznym przewodzącym graficie przeprowadził Wagner [109]. Powyższe badania były kontynuowane dla dobrze scharakteryzowanych materiałów grafitowych, dla których zaobserwowano wąską linię rezonansową, zwykle o kształcie opisanym funkcją Dysona [109]. Linia rezonansowa EPR była niesymetryczna, i miała dużą anizotropię czynnika g . Z obniżeniem temperatury następuje poszerzenie linii rezonansowej. W silnie zorientowanych (pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego) próbkach grafitu, bombardowanych protonami, pomiary EPR wykazały wy-

stępowanie wyższej wartości temperatury Weissa (powyżej temperatury pokojowej) i występowanie silnych oddziaływań ferromagnetycznych. W teorii McClure'a – Yareta [110], w dwuwymiarowym graficie anizotropia czynnika g powinna zniknąć ze względu na pełną wzajemną kompensację elektronów i dziur. Powyższe założenie zostało wytłumaczone poprzez udział sprzężenia spin-orbita na poziomach Landaua [111].



Rysunek 2.7. Temperaturowa zależność nierezonansowej absorpcji promieniowania mikrofalowego [45]

Widmo EPR węgliku i azotku tytanu pochodzi od zlokalizowanych, np. na defektach, momentów magnetycznych. W temperaturze pokojowej wartość efektywna parametru g_{eff} i szerokość linii rezonansowej dla azotku tytanu rozproszonego w matrycy węglowej są następujące: $g_{\text{eff}} = 2,0030(5)$, $\Delta H_{\text{pp}} = 0,00024(1) \text{ mT}$. Taka wartość parametru g_{eff} jest porównywalna z wartością dla elektronu swobodnego ($g = 2,0035$), podczas gdy w niskich temperaturach jego wartość wzrasta do $g_{\text{eff}} = 2,0045$. Dla azotku tytanu, poniżej 5 K obserwuje się silną nierezonansową absorpcję promieniowania mikrofalowego, która jest powiązana z występowaniem stanu nadprzewodzącego poniżej tej temperatury (Rysunek 2.7).

Zwykle obserwowane linie EPR mogą powstawać w różnych stanach krystalograficznych węgla. W graficie i nanorurkach węglowych często otrzymujemy widma od elektronów przewodnictwa (CESR – conductivity electron spin resonance) [112]. Zmiana w funkcji temperatury czynnika g może być opisana w modelu pasmowym quasi-dwuwymiarowego przewodzącego grafitu przez rozważenie nośników przewodnictwa z dodatkowym uwzględnieniem zlokalizowanych centrów magnetycznych. Temperaturowa zależność parametru g może zmienić się znacznie w zależności od sposobu termicznej obróbki materiałów. W wyższych temperaturach obserwuje się słabą zależność widm CESR od temperatury, co sugeruje, że dominują procesy Pauliego odnoszące się do elektronów przewodnictwa.

Na podstawie modelu dwuwymiarowego (2D) grafitu zmiany parametru Δg w wyższych temperaturach mogą być opisane przez następującą zależność [112]:

$$\begin{aligned} \Delta g &= h\nu/\mu_B H_r \\ &= [\lambda_{\text{eff}}/k_B(T+\delta)] \{ [3m_e a^2 \gamma_o^2 / 4\hbar^2 k_B(T+\delta) \cosh^2(\eta/2)] / 2\ln[2\cosh(\eta/2)] \} \end{aligned} \quad (2.1)$$

gdzie h jest stałą Plancka, ν jest częstotliwością rezonansową, μ_B jest magnetonem Bohra, H_r jest przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym, $\lambda_{\text{eff}} \approx 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ jest efektywną energią oddziaływania spinowo-orbitalnego, $\gamma_o \approx 3 \text{ eV}$ jest parametrem pasma w modelu dwuwymiarowym, $\eta = E_F/k_B(T+\delta)$ jest zredukowanym potencjałem chemicznym, określonym przez przewodnictwo zneutralizowanych ładunków, E_F jest energią Fermiego, T jest temperaturą sieci, a δ jest wprowadzonym dodatkowym parametrem [113, 114].

Widmo EPR dla nanokompozytów TiC/C można opisać równaniem (2.1). W przypadku TiN/C dobrą zgodność z (2.1) można uzyskać przy założeniu istnienia pewnej ilości zlokalizowanych niesparowanych elektronów i istnienia silnych oddziaływań wymiennych między elektronami przewodnictwa i zlokalizowanymi centrami magnetycznymi [113]. Spinowo-dynamiczne fluktuacje związane z przemianą fazową (przewodnik-nadprzewodnik) są zdominowane przez oddziaływania dążące do tworzenia par Coopera w niskich temperaturach ($T_C = 5,7\text{ K}$ dla TiN) i mogą one istotnie wpłynąć na parametry widma EPR.

2.2. Ditlenek tytanu (TiO_2)

Ditlenek tytanu występuje w przyrodzie w trzech odmianach polimorficznych. Są to rutyl i anataz o strukturze tetragonalnej oraz brukit o strukturze rombowej. Nazwa rutyl jest pochodzenia łacińskiego (*rutilus*, czyli czerwony), anataz jest pochodzenia greckiego, od *anataxis*, co oznacza wydłużenie, a nazwa bardzo rzadkiego *brukitu* pochodzi od nazwiska angielskiego mineraloga i krystalografa J.H. Brooke’a. Anataz i brukit przechodzą w najtrwalszy rutyl powyżej temperatury $800\text{--}900^\circ\text{C}$.

Ditlenek tytanu jest najpowszechniej występującym i najtrwalszym tlenkiem tytanu. Jest to biały proszek o temperaturze topnienia ok. 1830°C i temperaturze wrzenia ok. 2500°C . Ma właściwości amfoteryczne – reaguje ze stężonym kwasem siarkowym, a stapiany z wodorotlenkami, węglanami lub tlenkami innych metali przechodzi w tytaniany. Nie rozpuszcza się w wodzie. W układzie tytan-tlen istnieje szereg niższych tlenków o ogólnym wzorze $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ dla $n = 4, \dots, 10$ (fazy Magnèliego). Ditlenek tytanu posiada pasmo walencyjne utworzone przez funkcje falowe 2p jonów tlenu, ma przerwę energetyczną wynoszącą $3\text{--}3,2\text{ eV}$ i pasmo przewodnictwa utworzone przez funkcje falowe 3d tytanu. Ditlenek tytanu charakteryzuje się dobrą stabilnością chemiczną (jest materiałem całkowicie nietoksycznym, łatwo dostępnym i tanim), dużą odpornością chemiczną [115], wysoką twardością, wynoszącą około 6 w skali Mohsa, wysoką przenikalność dielektryczną ($\epsilon = 120$ dla rutylu) i wysoką rezystancją. Kryształy rutylu wykazują się wysokim współczynnikiem załamania światła oraz wykazują dwójłomność ze współczynnikami załamania wynoszącymi odpowiednio: $n_0 = 2,616$ i $n_e = 2,903$. Ditlenek tytanu charakteryzuje się wysoką absorpcją w zakresie ultrafioletu (UV) i dużo słabszą w zakresie widzialnym (Vis). Prowadzone są intensywne badania i prace modyfikacyjne nad zwiększeniem zakresu absorpcji światła w zakresie widzialnym, ponieważ ma to zasadnicze znaczenie w ogniwach słonecznych oraz w fotorozkładzie wody. Parametry komórki elementarnej rutylu i anatazu są następujące: $a = 0,459\text{ nm}$; $b = 0,459\text{ nm}$; $c = 0,295\text{ nm}$ i $a = 0,378\text{ nm}$; $b = 0,378\text{ nm}$; $c = 0,951\text{ nm}$.

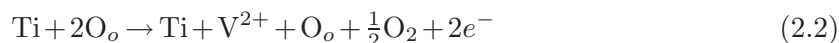
Ditlenek tytanu jest materiałem stosowanym w wielu nowych rozwiązaniach technologicznych, na przykład jako pigment (biel tytanowa) do produkcji papieru, żywności, tworzyw sztucznych, kosmetyków, farmaceutyków, porcelany, farb/emalii, jako stabilizator koloru szklivi, membran separujących gazy, do fotoanod dla fotorozkładu wody, fotoanod dla fotochemicznego rozkładu związków organicznych, fotokatalizatorów do odzysku i usuwania metali ciężkich, katalizatorów powodujących fotorozkład zanieczyszczeń środowiska (NO_x), tanich ogniw słonecznych, katalizatorów heterogenicznych, kondensatorów, powłok szkieł samoczyszczących zapobiegających parowaniu, warystorów, środków powodujących krystalizację szkła, wnętrz światłowodów, warstw do filtrów optycznych wraz interferencyjnych, luster

laserów, filtrów antybakteryjnych, filtrów do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody, sensorów kontrolujących stosunek paliwo/powietrze w silnikach samochodowych (sondy λ), sensorów wilgoci, niskotemperaturowych sensorów tlenu czy wysokotemperaturowych sensorów pH [115, 116].

Przejście fazowe anatazu w rutyl jest nieodwracalne i zachodzi w temperaturze $\sim 600^\circ\text{C}$. Temperatura tego przejścia może być jednak inna w zależności od wielu czynników, jak np. pH roztworu, z którego otrzymano materiał, ciśnienia parcjalego tlenu i od zawartości domieszek [115–123]. W czasie krystalizacji anatazu, mogą tworzyć się defekty strukturalne i wchodzić domieszki, mogące przyspieszać przemianę anataz/rutyl.

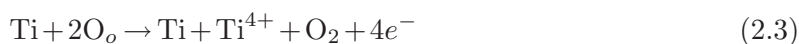
Ditlenek tytanu jest od kilku dekad przedmiotem wielkiego zainteresowania jako fotokatalizator do degradacji zanieczyszczeń lub do zastosowań w technologii baterii słonecznych. Ogromna ilość badań sprowadza się do zmian morfologicznych faz krystalicznych i struktury elektronowej ditlenku tytanu. Osiągnięcie mezo-fazy ma na celu maksymalizację porowatości i w ten sposób zwiększenie powierzchni. Kolejnym sposobem jest domieszkowanie odpowiednimi jonami dostarczające dodatkowych pośrednich poziomów elektronowych, pozwalających lepiej wykorzystać promieniowanie słoneczne (dla czystego anatazu, rutylu i brukitu przerwy energetyczne wynoszą 3,23, 3,02 i 2,96 eV, jest to zakres ultrafioletu [124]). Czysty tlenek tytanu (IV) jest półprzewodnikiem typu n . Domieszkami mogą być aniony np. azotu (N), węgla (C), fluoru (F) czy potasu (K). Również domieszkując jonami grupy przejściowej możemy istotnie zmieniać właściwości fotokatalityczne [125]. Spektroskopia EPR jest odpowiednią metodą do badań różnych centrów magnetycznych i ich wpływu na właściwości strukturalne i elektromagnetyczne [126–139].

W rutylu za przewodnictwo odpowiedzialne są defekty. Możemy napisać następujące równania:



gdzie Ti to atom tytanu w pozycji węzłowej, V^{2+} to podwójnie zjonizowany wakans tlenowy, O_o to atom tlenu w pozycji węzłowej.

Przy niestechiometrycznym składzie ditlenku tytanu (IV) występują jony tytanu w pozycjach międzywęzłowych i wówczas mamy [140]:



Wytwarzana w przemyśle biel tytanowa stanowi półprodukt, który może być wykorzystany do otrzymywania fotokatalizatorów ditlenków tytanu aktywnych w świetle widzialnym [140–143]. Podstawowymi surowcami do produkcji bieli tytanowej występującymi w przyrodzie są rutyl oraz ilmenit (FeTiO_3). Ditlenek tytanu jest obiecującym materiałem, który może być stosowany w procesach degradacji fotokatalitycznej. Powyższa metoda usuwania zanieczyszczeń jest tania. Ponadto przy jej wykorzystaniu stosunkowo łatwo zachodzi proces mineralizacji zanieczyszczeń.

Obecnie są prowadzone badania mające na celu zmniejszenie kosztów wytwarzania fotokatalizatorów. Poszukuje się zatem fotokatalizatorów, które będą stosunkowo tanie oraz w jak najszerszym zakresie czułe na promieniowanie elektromagnetyczne (widzialne i bliski ultrafiolet), fotostabilne, obojętne biologicznie, fotostabilne i odporne na wpływ środowiska, w którym będą używane.

Reakcja fotokatalityczna polega na wytwarzaniu pary elektronu (e^-) i dziury (h^+). Otrzymujemy je poprzez napromieniowanie ditlenku tytanu promieniowaniem elektromagnetycznym o odpowiedniej długości fali, danej zależnością:

$$\lambda = 1240/E_g \quad (2.4)$$

gdzie λ to długość fali promieniowania elektromagnetycznego [nm], a E_g to szerokość przerwy energetycznej między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa [eV]. Czas migracji dziury i elektronu powinien być jak najkrótszy w stosunku do czasu rekombinacji [144]. Aktywność fotokatalizatora będzie tym większa, im dłuższy będzie czas życia fotowzbudzonych dziur i elektronów.

Na powierzchni fotokatalizatora zaadsorbowane są cząsteczki wody lub grupy OH^- . Wskutek oddziaływania cząsteczki wody lub grupy OH^- z powierzchnią ditlenku tytanu, dochodzi do powstania rodników hydroksylowych OH^* . Rodniki hydroksylowe mają wysoki potencjał utleniający, co powoduje utlenienie zaadsorbowanych na fotokatalizatorze substratów. W wyniku naświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym ditlenku tytanu w obecności tlenu, w środowisku, w którym zachodzi reakcja, powstają reaktywne formy tlenu, takie jak O_2^- czy $H_2O_2^-$ [145]. W procesie fotoutleniania mogą zatem brać udział zarówno rodniki hydroksylowe, jak i aktywne formy tlenu [145–147]. Skład fazowy, wielkość krystalitów i powierzchnia właściwa ditlenku tytanu wpływają istotnie na jego aktywność fotokatalityczną [148, 149]. Powyższe różnice powstają w wyniku zmiennej ilości zaadsorbowanych na powierzchni grup OH. Następuje zmiana szerokości przerwy energetycznej i szybkości rekombinacji elektronów (e^-) i dziury (h^+). Do badań fotokatalitycznych stosuje się dwie odmiany polimorficzne ditlenku tytanu (anataz i rutil), w których bardziej aktywny jest anataz, a największą efektywność otrzymuje się w układzie mieszanym (około 70–80 % anatazu) [150–156]. Mechanizm odpowiedzialny za te różnice w procesach fotokatalitycznych między tymi dwoma odmianami polimorficznymi ditlenku tytanu nie jest dotychczas wyjaśniony. Anataz ma większy stopień hydroksylacji powierzchni niż rutil, co powoduje tworzenie się rodników hydroksylowych i położenie pasma przewodnictwa powoduje przejście większej liczby elektronów w stan wzbudzony, co wpływa istotnie na formowanie się stabilnych grup nadtlenowodorowych [157]. Zakłada się, że przyczyną mniejszej fotokatalitycznej aktywności rutylu jest szybsza rekombinacja par elektronów i dziur, co powoduje, że ilość centrów biorących udział w procesie jest znacznie mniejsza. Wielkość powierzchni właściwej, od której zależy ilość centrów aktywnych, na których zachodzi adsorpcja substratów, jest silnie powiązana z temperaturą kalcynacji. Ze wzrostem wielkość powierzchni właściwej znacząco wzrasta ilość wytwarzanych wolnych rodników $OH^\cdot$, od których zależy szybkość przebiegu procesu fotokatalizy [158]. Otrzymywane proszki ditlenku tytanu mają często strukturę polikrystaliczną i rozmiar krystalitów istotnie wpływa na właściwości fotokatalityczne. Od dawna wiadomo, że przerwa energetyczna między pasmem przewodnictwa i walencyjnym w materiałach polikrystalicznych silnie zależy od rozmiarów krystalitów [159–163]. Wraz ze zmniejszaniem rozmiarów nanokrystalitów wzrasta szerokość przerwy energetycznej, co powoduje przesunięcie długości fali promieniowania elektromagnetycznego w stronę krótszych. Istotnym mankamentem ditlenku tytanu wykorzystywanego w procesach fotokatalitycznych jest to, że przerwa energetyczna między pasmem przewodnictwa a walencyjnym jest duża i pochłaniana jest tylko niewielka część widma słonecznego ($\lambda < 380$ nm, UV). Użycie promieniowania słonecznego w zakresie widzialnym w procesach fotokatalitycznych spowodowałyby,

że te procesy byłyby bardziej efektywne. Stąd też, ogromna liczba badaczy na świecie zajmuje się obniżeniem progu energetycznego fotowzbudzeń. Badania prowadzone są w kierunku domieszkowania metalami grupy przejściowej, jak również innymi pierwiastkami niemetalicznymi [164–166].

Ze względu na dużą czułość metody EPR jest ona bardzo często stosowana w badaniach ciał stałych. W badaniach nad układami fotokatalitycznymi z ditlenku tytanu, metoda EPR jest stosowana do identyfikacji centrów paramagnetycznych i ich charakteryzacji. Badane są wolne rodniki, trójwartościowe kompleksy jonów tytanu, elektrony przewodnictwa i dziury oraz produkty powstające w trakcie reakcji fotokatalitycznej [165, 167–192]. Badane są układy domieszkowanego azotem ditlenku tytanu (N-TiO_2), które wykazują znaczącą aktywność katalityczną w różnych reakcjach pod wpływem napromieniowania światłem w zakresie widzialnym. Została wykonana elektroda z nanokrystalicznego ditlenku tytanu domieszkowanym azotem (barwnik światłoczuły ogniwa słonecznego (DSC)) [192].

W ditlenku tytanu domieszkowanym azotem zaobserwowano widmo EPR pochodzące od wolnego rodnika izotopu azotu ($^{14}\text{N}^*$) o rombowej symetrii najbliższego otoczenia, o spinie jądra $I = 1$, o następujących parametrach hamiltonianu spinowego: $g_1 = 2,0054$, $g_2 = 2,0036$, $g_3 = 2,0030$ i $A_3 = \pm 32,3 \text{ G}$ z dużo mniejszymi wartościami $A_1 = 2,3 \text{ G}$, $A_2 = 4,4 \text{ G}$ (A – stała struktury nadsubtelnej) [193]. Intensywność sygnału EPR istotnie maleje po ponownym utlenianiu w atmosferze O_2 w temperaturze 773 K . Pokazuje to na istotne zmiany struktury elektronowej materiału, tzn. ilość rodników azotowych zależy od stopnia modyfikacji struktury krystalicznej lub elektronowej. Celem wyjaśnienia roli wolnych rodników azotowych w procesach fotokatalitycznych napromieniowano światłem o długościach fali $\lambda = 437 \text{ nm}$ (światło niebieskie) i $\lambda = 500 \text{ nm}$ (światło zielone) w atmosferze zawierającej tlen [183]. Przy naświetleniu światłem niebieskim intensywność sygnału EPR wzrasta dwukrotnie. Intensywność pozostaje stała dopóki lampa jest włączona, a po wyłączeniu sygnał powraca do wartości początkowej. Proces jest odwracalny i po ponownym naświetlaniu osiąga tę samą wartość. W przypadku naświetlaniem światłem niebieskim, oprócz wzrostu intensywności sygnału EPR od rodników azotowych, pojawiają się dodatkowe widma EPR pochodzące od wolnych rodników jonów tlenowych O_2^* . Zaobserwowano sygnały EPR wolnych rodników O_2^* w dwóch położeniach, przy $g_{\text{eff}} = 2,025$ i $g_{\text{eff}} = 2,023$. Zaproponowano, że na powierzchni materiału jony Ti^{4+} tworzą się w dwóch różnych, ale bliskich położeniach koordynacyjnych. Na podstawie badań doświadczalnych i teoretycznych przedstawiono schemat reakcji w ditlenku tytanu domieszkowanego azotem. Po naświetleniu w próżni lub w atmosferze O_2 następuje wzrost intensywności sygnału EPR pochodzącego od wolnych rodników azotowych. Można to wyjaśnić przyjmując, że transfer elektronu z diamagnetycznego azotu (naświetlanie w zakresie widzialnym, 437 nm , $2,84 \text{ eV}$) selektywnie promuje przejście elektronowe z azotu do pasma przewodnictwa przez następujący proces:



W przypadku anatazu energia promieniowania w zakresie światła widzialnego nie jest wystarczająco duża dla elektronów z pasma walencyjnego, gdzie przerwa energetyczna wynosi około $3,2 \text{ eV}$. Obliczenia teoretyczne przewidują, że indukowane defekty N mogą podwyższyć położenie pasma walencyjnego, powodując przesunięcie w stronę widzialnego zakresu promieniowania elektromagnetycznego. Obecność cząsteczek tlenu modyfikuje reakcje

i część fotowzbudzonych elektronów generuje tlenowe wolne rodniki (O_2^*) zaadsorbowane na powierzchni:



Przesunięcie równowagi termodynamicznej spowodowane jest przez tworzenie się większej ilości paramagnetycznego azotu pod wpływem naświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym w próżni. Maksymalna ilość centrów paramagnetycznych azotu w układzie powiązana jest z molekułami O_2 . Wskutek reakcji (2.7) dochodzi do separacji ładunku. Jest to jeden z pierwszych proponowanych mechanizmów wyjaśniających procesy zachodzące w ditlenku tytanu w wyniku naświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym w zakresie widzialnym.

Przez naświetlanie ditlenku tytanu mogą powstawać jony nadtlenu O_2^- lub O_2^{*-} (wolny rodnik). Nadtlenek wolnorodnikowy odgrywa ważną rolę jako fotokatalityczny utleniacz redukujący organiczne zanieczyszczenia pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego w zakresie ultrafioletu [193–195]. Używając metody EPR można monitorować transfer elektronu z nadtlenu (O_2) powstającego na powierzchni rutylu do trójwartościowych jonów tytanowych, naświetlając promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali około 500 nm [196, 197]. Okazało się, że powyższy proces jest odwracalny, tzn. po ponownym naświetleniu proces fotokatalityczny przebiegał podobnie. Widmo EPR składa się z szerokiej pojedynczej anizotropowej linii o szerokości $\Delta H_{pp} = 3 \text{ mT}$ przy $g \approx 1,96$, pochodzącej od trójwartościowych jonów tytanu o konfiguracji elektronowej d^1 , powstających na powierzchni ditlenku tytanu [198, 199]. Naświetlając próbki w atmosferze tlenu (O_2) i w temperaturze pokojowej stwierdzono, że natężenie widma EPR trójwartościowych jonów tytanu zmniejszyło się około dwudziestokrotnie. Równocześnie pojawiły się sygnały EPR od dwóch rodzajów nadtlenu wolnorodnikowych znajdujących się w pozycjach o symetrii rombowej. Przy termicznej obróbce rutylu w atmosferze wodoru zauważono powstanie trójwartościowych jonów tytanu w dwóch różnych otoczeniach: w pierwszym przypadku w pięciokrotnej koordynacji, a w drugim były to dwa jony tytanu sprzężone poprzez wakans tlenowy. Biorąc pod uwagę dane doświadczalne i obliczenia teoretyczne można zaproponować następujący mechanizm reakcji powstałej w wyniku napromieniowania światłem widzialnym [200]. Molekuła tlenu (O_2) wbudowuje się w miejsce wakansów tlenowych i powstaje nadtlenek wolnorodnikowy (O_2^{*-}), który łączy dwa trójwartościowe jony tytanu. Elektron jest przenoszony z nadtlenu do czterowartościowego jonu tytanu poprzez naświetlanie światłem w zakresie widzialnym. Rozerwanie wiązania O-Ti powoduje powstawanie par O_2 i jeden z rodzajów kompleksów tytanu trójwartościowego. Z drugiej strony, za pomocą adsorpcji O_2 w pięciokoordynacyjnej podsieci może się tworzyć drugi rodzaj nadtlenu przez transfer jednego elektronu z trójwartościowego jonu tytanu do zaadsorbowanej molekuly O_2 . Wówczas paramagnetyczny nadtlenek może być aktywny pod wpływem naświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym w zakresie widzialnym. Szybkość powstawania nadtlenu wzrasta wraz ze wzrostem energii fotonów i maksymalną liczbę nośników biorących udział w procesie fotokatalitycznym otrzymujemy przy 480 nm. Inne pomiary spektroskopowe wykazały istnienie powyższych procesów również przy 460 nm, związanych z wakansami tlenowymi (centra F) na powierzchni [201–206]. Z powyższego wynika, że centra F, powstałe na powierzchni ditlenku tytanu, pochłaniając promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym mogą po-

wodować pośrednio transfer elektronu z O_2 do Ti^{4+} na powierzchni w podsieci z wakansem tlenowym.

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych ditlenków tytanu jest Degussa P-25. Jest on mieszaną anatazu i rutylu w stosunku 4:1, o nanometrycznych krystalitach, wykazujących większą aktywność fotokatalityczną niż dla krystalitów o większych rozmiarach [207, 208]. Nad mieszanymi fazami ditlenku tytanu przeprowadzono wiele badań, ale nie udało się w pełni wyjaśnić mechanizmu zachodzących procesów fotokatalitycznych. W przeprowadzonych badaniach wpływu fotoefektu na widma EPR w nanocząsteczkowym ditlenku tytanu P-25 zaobserwowano przeniesienie elektronu z jonu Ti^{3+} ($3d^1$) anatazu do jonu Ti^{4+} ($3d^0$) rutylu podczas naświetlania energią niższą od przerwy energetycznej [209]. Czysty anataz i rutil wykazują widma EPR składające się z pojedynczej lekko asymetrycznej linii rezonansowej, o kształcie niezależnym od temperatury. Szerokość linii rezonansowej jest większa dla anatazu i tym sposobem można ocenić stosunek ilości anatazu i rutylu w fazie mieszanej (np. Degussa P-25) poprzez stosunek sygnałów EPR. Parametry widma EPR są następujące: $g_{\perp} = 1,953$, $g_{\parallel} = 1,886$, $\Delta B_{pp} = 8,0$ mT dla anatazu i $g_{\perp} = 1,963$, $g_{\parallel} = 1,931$, $\Delta B_{pp} = 3,1$ mT dla rutylu [92, 94]. Doświadczalnie wykazano, że elektron zostaje przeniesiony z jonu Ti^{3+} do molekularnego tlenu (O_2) i wówczas wytwarza się anionowy rodnik nadtlenkowy ($O_2^{\bullet-}$). Widmo EPR dla próbki P-25 daje się dopasować za pomocą dwóch linii rezonansowych pochodzących od centrów paramagnetycznych trójwartościowych jonów tytanu z faz anatazu i rutylu. Stosunek koncentracji wynosi 1:1 i jak wspomniano powyżej stosunek fazy anatazu do rutylu wynosi 4:1. W próbce rutylu można łatwiej niż dla anatazu zwiększyć stężenie trójwartościowych jonów tytanu.

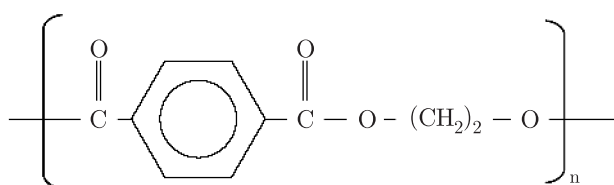
Paramagnetyczne centra z niesparowanymi elektronami na zewnętrznej powłoce odgrywają fundamentalną rolę w procesach fotokatalitycznych. Badanie widm EPR w funkcji temperatury dostarcza ważnych informacji o rodzajach paramagnetycznych centrów biorących udział w powyższym procesie, o lokalnej strukturze, o dynamice transferu elektronu na powierzchni ditlenku tytanu podczas naświetlania. Niewątpliwie metoda EPR jest jednym z ważnych narzędzi w badaniach ditlenku tytanu domieszkowanym różnymi pierwiastkami i związkami. Inne metody badawcze są mniej dokładne i często nie pozwalają na obserwację oddziaływań na poziomie lokalnym.

2.3. Nanokompozyty polimerowe – rola magnetycznych nanonapełniaczy

Jednym z obszarów zainteresowania nanotechnologii są nanokompozyty polimerowe. Nanokompozyty polimerowe są to materiały dwufazowe, w których w matrycy polimerowej rozmieszczone są cząstki o rozmiarach nanometrów. Wytwarza się je zarówno na bazie polimerów termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. Drugim składnikiem są najczęściej substancje nieorganiczne, np. krzemiany warstwowe, krzemionka, bądź fulereny, nanorurki węglowe, czy magnetyczne lub niemagnetyczne metale, tlenki żelaza oraz gazy (w tzw. nanopiankach polimerowych) [209]. Zainteresowanie tego rodzaju nowymi nanokompozytami związane jest z ich właściwościami mechanicznymi, optycznymi, elektrycznymi oraz termicznymi, które są znacznie lepsze w porównaniu do tradycyjnych kompozytów. Wprowadzenie do matrycy polimerowej nanocząstek niemagnetycznych w ilości 3–5 %, a magnetycznych w ilości

0,1–0,05 % wystarcza, aby osiągnąć wysokie parametry mechaniczne nanokompozytu [210]. Jego nowe możliwości związane są m. in. ze zwiększoną powierzchnią oddziaływania pomiędzy składnikami kompozytu (między nanocząsteczkami a fazą polimerową) oraz specyficznymi właściwościami nanocząstek. Zastosowanie nanotechnologii w formowaniu włókien chemicznych stwarza nowe możliwości uzyskania z nich wyrobów o większej funkcjonalności w porównaniu do wyrobów otrzymywanych z tradycyjnych włókien. Prowadzone obecnie w tej dziedzinie prace można podzielić na dwa rodzaje, a mianowicie: otrzymywanie nano-włókien oraz otrzymywanie nanokompozytów z magnetycznymi nanocząsteczkami, takimi jak α -Fe, γ -Fe₂O₃, Fe₃C, Fe₃O₄, czy Ni [33, 34, 39, 211–220]. Do powyższych badań zostały wykorzystane jako matryce kopolimery PTMO-blok-PET-ran-PEN, a także PEE-nb-PTT oraz PEE-nb-PEN, z udziałem nanocząsteczek magnetycznych i niemagnetycznych w niskiej koncentracji.

Poli(tereftalan etyleny) (PET) jest polimerem termoplastycznym z grupy poliestrów. Otrzymuje się go na drodze polikondensacji z teretaftalanu dimetylu (DMT) i glikolu etylenowego (GE). Po raz pierwszy PET został w ten sposób otrzymany w 1945 roku i do dziś jest jednym z najbardziej znanych polimerów z tej grupy [221]. Powyższy polimer znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle, szczególnie jest stosowany jako materiał opakowaniowy, służy również do wytwarzania sztucznych włókien oraz produkcji błon [221, 222]. PET, zależnie od obróbki termicznej może występować w fazie amorficznej (jest wtedy przezroczysty), bądź też w formie semikrystalicznej (nieprzezroczysty – biały). Monomer PET może być syntezowany za pomocą reakcji estryfikacji pomiędzy kwasem tereftalowym a glikolem etylenowym. Możliwe jest również uzyskanie go poprzez reakcję transestryfikacji pomiędzy glikolem etylenowym a dimetylenem tereftalanu. Następnym krokiem jest polikondensacja monomerów z glikolem etylowym jako produktem ubocznym.



Rysunek 2.8. Wzór strukturalny polimeru PET

PET należy do grupy termoplastów konstrukcyjnych, wykazujących zdolność do przenoszenia dużych naprężeń, stąd często zastępuje on metale [223].

Tabela 2.1. Parametry fizyczne PET'u [224]

masa cząsteczkowa	192 g/mol
gęstość	1,41 g/cm ³
T_g – temperatura zeszklenia	342–388 K
T_t – temperatura topnienia	538 K
ΔH – ciepło topnienia	24,1 kJ/mol
współczynnik rozszerzalności liniowej	$9,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
podłużny moduł Younga	1700 MPa
ciepło właściwe	$1,0 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Poli(tereftalan trimetyleny) – PTT – podobnie jak PET jest aromatycznym poliestrem. PTT łączy w sobie typową dla PET wytrzymałość i odporność na wysokie temperatury ($T_g = 324\text{ K}$). Ponadto cechuje go również łatwość przetwarzania, charakterystyczna dla poli(tereftalanu butyleny) – PBT [224]. Gęstość PTT jest nieznacznie mniejsza od PET i wynosi $1,35\text{ g/cm}^3$. Pomimo, iż PTT nie jest obecnie tak intensywnie eksploatowany jak PET, to jego wysoka elastyczność – przewyższająca parametry PET i PBT – powoduje, że jest poważnie brany pod uwagę jako materiał mogący zastąpić w wielu zastosowaniach zarówno PET, jak i PBT.

Poli(2,6-naftalan etyleny), czyli poliester kwasu 2,6-naftalano-dikarboksylowego z glikolem etylenowym jest kolejnym polimerem z grupy aromatycznych poliestrów. W wielu przypadkach posiada on lepsze właściwości użytkowe niż PET, lecz ze względu na swoją wysoką cenę jego zastosowanie jest ograniczone do dziedzin wysoce specjalistycznych (przykładowo jest wdrażany w przemyśle lotniczym oraz w produkcji specjalistycznych taśm magnetycznych) [224]. Z uwagi na wysoką temperaturę zeszklenia ($T_g = 394\text{ K}$) może on być używany również do produkcji opakowań na napoje gorące, a także do produktów wymagających sterylizacji w temperaturach powyżej 100°C . Występowanie dwóch pierścieni aromatycznych poprawia w porównaniu z PET właściwości wytrzymałościowe, odporność chemiczną, a także inne właściwości [225].

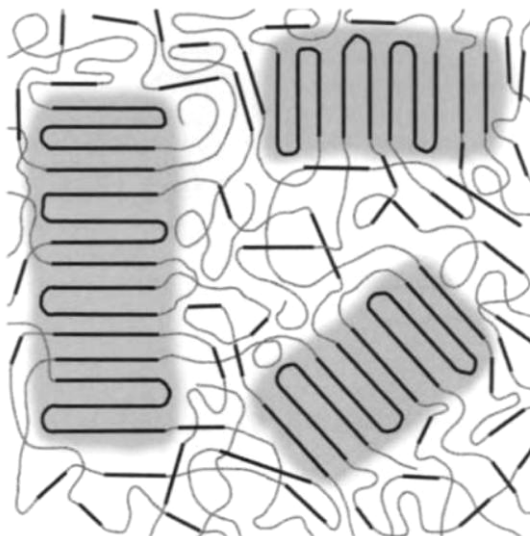
Polioksytetrametylen – PTMO [226], jest bardzo często wykorzystywany jako segment miękki przy produkcji elastomerów termoplastycznych [227]. Temperatura zeszklenia PTMO wynosi $T_g = 198\text{ K}$, natomiast temperatura topnienia 308 K .

Kopolimery (zwane również multipolimerami) tworzy się łącząc ze sobą monomery różnego rodzaju [224]. Kolejność występowania monomerów w łańcuchu bywa różna: od przypadkowej, po uporządkowany układ periodyczny. Mimo znacznej różnorodności dostępnych monomerów, do zastosowań przemysłowych została wdrożona stosunkowo niewielka ich liczba. W wielu przypadkach od materiałów wymagane są takie właściwości fizyczne, których żaden monomer nie jest w stanie zapewnić. Kopolimery znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle nie tylko ze względu na stosunkowo niski koszt wytwarzania, lecz przede wszystkim z uwagi na swoje unikalne właściwości fizyczne [228]. Kopolimery mają często dużo lepsze właściwości mechaniczne (np. lepszą odporność na złamanie) od monomerów, będących ich składnikami. Kopolimery prawie nigdy nie są prostą „sumą” monomerów wchodzących w ich skład, lecz tworzą zupełnie nową jakość w inżynierii materiałowej [226, 229]. Interesujące i często pożądane właściwości tego typu materiałów wynikają z ograniczonej mieszalności, a w rezultacie ze specyficznej struktury fazowej.

Kopolimery są to polimery zbudowanymi z długich bloków złożonych z merów różniących się budową chemiczną. Zbudowane są one z połączonych ze sobą chemicznie bloków różnego rodzaju monomerów [221, 222, 227]. W każdym bloku monomer występuje wielokrotnie – najczęściej ponad tysiąckrotnie [228]. Morfologia tego typu wielofazowych systemów wpływa bardzo znacząco na ich właściwości, które dzięki temu mogą być kontrolowane poprzez zmiany współczynnika długości bloków, rozkładu ciężaru molekularnego itp. Wśród układów polimerowych niemieszalnych, albo o słabej mieszalności, duże znaczenie uzyskały kopolimery blokowe o właściwościach elastotermoplastycznych [230].

Elastomery termoplastyczne są często wytwarzane i badane. Elastomer termoplastyczny to materiał polimerowy składający się z segmentów polimerów tworzących domeny miękkie – o wartościach temperatur przemian mniejszych od temperatury użytkowania oraz

domeny twarde – o wartościach temperatur przemian większych od temperatury użytkowania [222, 230]. Znajdują one coraz szersze zastosowanie, zastępując gumy naturalne, plastiki, a nawet metale [230]. Rysunek 2.9 przedstawia mikrostrukturę poliestrowego elastomeru termoplastycznego.



Rysunek 2.9. Mikrostruktura poliestrowego elastomeru

Polimery amorficzne charakteryzuje brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Różni się dwa stany: amorficzność stabilną – w przypadku polimerów niezdolnych do krystalizacji, oraz amorficzność metastabilną – występującą w przypadku polimerów zdolnych do krystalizacji, lecz nie będących w postaci krystalicznej ze względu na czynniki zewnętrzne (np. szybkie schładzanie) [221].

W polimerach amorficznych stabilnych można wyróżnić następujące temperatury przemian fazowych: T_{kruch} – temperatura kruchości, T_g – temperatura zeszklenia (ang. glass transition), T_t – temperatura topnienia i T_v – temperatura rozkładu. Pomiędzy powyższymi temperaturami występują następujące stany:

- **sprężysty kruchy** – podczas naprężania zachodzą jedynie odkształcenia sprężyste, wartości odkształceń są niewielkie, układ jest „zamrożony”, a przykładanie do niego dużych obciążeń powoduje pękanie,
- **sprężysty z wymuszoną elastycznością** (lepkosprężysty) – powyżej określonego poziomu naprężeń, odkształcenia sprężyste przestają rosnać, lecz ze względu na obroty merów i makrocząstek, powstają odkształcenia wymuszonej elastyczności,
- **wysokoelastyczny** – w tym zakresie zarówno mery, jak i segmenty makrocząstek nieustannie zmieniają swoje położenia,
- **plastyczny** (lepkopłynny) – nie tylko mery i segmenty makrocząstek, lecz także całe makrocząstki znajdują się w nieustannym ruchu.

Ze względu na kinematyczny charakter powyższych przemian, zależą one nie tylko od temperatury, ale również od czasu. Wartości temperatur krytycznych mają bardziej charakter rozmyty niż punktowy i w dużym stopniu zależą od metody badawczej.

Znaczna część polimerów krystalizuje, czyli tworzy trójwymiarową strukturę krystaliczną o uporządkowaniu dalekiego zasięgu. Stopień krystalizacji określa się jako stosunek ilości fazy krystalicznej do ilości fazy amorficznej. W większości przypadków faza krystaliczna

ma charakter polimorficzny. Z tego powodu temperatura topnienia T_t dotyczy części krystalicznej. Temperatura ta może również zależeć od czynników zewnętrznych – np. szybkości schładzania substancji.

Blokowe kopolimery PET z PTMO, otrzymane w latach 50-tych przez Colemana [231] nie znalazły uznania ze względu na trudności przetwórcze. Problemem było uzyskanie odpowiedniej struktury polimeru. W Zakładzie Tworzyw Polimerowych Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego podjęto ponownie prace nad otrzymaniem powyższych materiałów, wykorzystując do tego celu technikę reaktywnego mieszania oraz wymuszonej separacji fazowej układu poprzez nukleację. Otrzymano mieszaniny PET-b-PTMO o cechach elastomerów termoplastycznych [228]. Kopolimer PET-b-PTMO składa się z występujących naprzemiennie segmentów sztywnych – krystalicznych (PET) i bloku giętkiego – amorficznego (PTMO). Taki rodzaj budowy ma silny wpływ na właściwości mechaniczne kopolimeru. Specyficzna struktura fazowa tych materiałów jest odpowiedzialna za elastyczność, której składniki wyjściowe polimeru nie wykazywały przed zmieszaniem.

Polimery wypełnione rozlicznego rodzaju nanocząstkami znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle. Świadome i celowe wprowadzenie wypełniacza do polimeru pozwala znacznie polepszyć jego cechy mechaniczne [232, 233]. Ostatnio, szczególnego znaczenia nabierają nanonapełniacze magnetyczne. Stosunek powierzchni do objętości w przypadku nanocząstek jest ponad tysiąckrotnie większy niż dla konwencjonalnych napełniaczy [233]. Powoduje to znacznie silniejsze oddziaływanie napełniacza z matrycą polimerową. Wprowadzanie nanonapełniaczy może powodować korzystne zmiany w module elastyczności, stabilności termicznej, właściwości barierowych, odporności na rozpuszczalniki i inne. Ze względu na oddziaływanie pomiędzy wypełniaczem a matrycą, polimery zawierające nanocząstki magnetyczne wykazują unikalne właściwości mechaniczne, elektryczne, magnetyczne oraz optyczne.

Zjawiska krytyczne (procesy „zamrożeń” fragmentów matrycy biorących udział w relaksacji β i γ) w kopolimerach PTMO-blok-PET-ran-PEN także PEE-nb-PTT oraz PEE-nb-PEN z udziałem niskiej koncentracji nanocząsteczek magnetycznych istotnie wpływają na zachowanie się widm FMR (ferromagnetyczny rezonans). W powyższych matrycach, w temperaturach od pokojowej do temperatury ciekłego helu, zachodzą zjawiska relaksacyjne α , β , γ , γ' , δ . Dotychczasowe doświadczenie wykazało, że metoda FMR jest wyjątkowo efektywna w tego rodzaju badaniach. W ramach przeprowadzonych prac został zaobserwowany wpływ zamrażania ruchów obrotowych pierścieni benzenowych na wartość pochodnej pola rezonansowego względem temperatury (zmiana tego parametru o ponad rząd wielkości) [32, 39]. Powyższa obserwacja może mieć wielkie znaczenie dla charakteryzacji i zastosowań wymienionych materiałów. Dalsze badania pozwolą lepiej zrozumieć dynamiczne procesy odpowiedzialne za zjawiska relaksacyjne zachodzące w matrycach. Pomiar FMR i dielektryczne pokazały, że temperatura przejścia w stan szklisty zmienia się dość znacznie pod wpływem małej koncentracji nanocząsteczek magnetycznych [17]. Połączenie obydwu metod badawczych daje pełniejszy obraz procesów fizycznych odpowiedzialnych za krytyczne zjawiska zachodzące w matrycy. Istniejąca interpretacja zjawisk krytycznych w matrycach wymaga jeszcze daleko idących badań z uwzględnieniem nowych metod badawczych. Dotychczasowe badania zależności temperaturowej widma FMR kopolimerów PTMO-blok-PET-ran-PEN wypełnionych magnetycznymi nanocząstkami γ -Fe₂O₃ w stężeniach 0,1 % pokazały ogromny wpływ procesów relaksacyjnych w matrycach na wszystkie trzy parametry opisujące widmo FMR,

tzn. pola rezonansowego (wywołanego zmianą wartości wewnętrznych pól magnetycznych), intensywność (magnetyczne przejścia fazowe – uporządkowania magnetyczne) i szerokość linii (dynamiczne fluktuacje spinowe – relaksacja spin-sieć). Dlatego ta metoda okazuje się bardzo efektywna w badaniu zjawisk krytycznych w matrycach kopolimerowych.

3. Statyczne i dynamiczne oddziaływania magnetyczne

3.1. Statyczne oddziaływania magnetyczne

Właściwości magnetyczne materiałów zależą głównie od wielkości orbitalnych i spinowych momentów magnetycznych i oddziaływań pomiędzy nimi. Indukcja magnetyczna $\mathbf{B}$ składa się z następujących wielkości:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}_a + \mathbf{M}) \quad (3.1)$$

gdzie $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} [\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}]$ jest przenikalnością magnetyczną próżni, $\mathbf{H}_a$ jest natężeniem zewnętrznego pola magnetycznego, a $\mathbf{M}$ jest magnetyzacją. Magnetyzacja jest sumą momentów magnetycznych przypadających na jednostkę objętości:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_V \mathbf{m} \quad (3.2)$$

W próżni $\mathbf{M} = 0$ i $\mathbf{B} = \mathbf{B}_a = \mu_0 \mathbf{H}_a$.

Charakteryzując właściwości magnetyczne materiałów często używamy pojęcia podatności magnetycznej. Podatność magnetyczna definiujemy w następujący sposób:

$$\chi = \frac{M}{H_a} = \frac{\mu_0 \cdot M}{B_a} \quad (3.3)$$

χ określa odpowiedź materiału na przyłożone pole magnetyczne H_a .

Przyjęto, że spinowe momenty magnetyczne jonów i nanocząstek magnetycznych są wyrażone w jednostkach μ_B czyli magnetonach Bohra (moment magnetyczny atomu wodoru). Magneton Bohra jest to moment magnetyczny równy:

$$\mu_B = \frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m} = 9,27 \cdot 10^{-24} [\text{J} \cdot \text{T}^{-1}] \quad (3.4)$$

gdzie e jest ładunkiem elementarnym elektronu, h jest stałą Plancka i m jest masą elektronu. Dla jonów z grupy żelaza maksymalna wartość spinowego momentu magnetycznego dochodzi do $6\mu_B$, dla jonów ziem rzadkich do około $15\mu_B$, a w przypadku nanocząstki magnetycznej o rozmiarach 10 nm może przyjmować wartość od 10^3 do $10^4 \mu_B$. Wielkość momentu magnetycznego występującego w danym materiale odgrywa ogromną rolę w wielu jego zastosowaniach.

Podatność magnetyczna dla skorelowanych układów spinowych jest wyrażana prawem Curie-Weisa:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.5)$$

gdzie C jest stałą Curie, θ jest temperaturą Curie-Weissa, a T jest temperaturą. Dla uporządkowania paramagnetycznego $\theta = 0$, ferromagnetycznego $\theta > 0$ i antyferromagnetycznego $\theta < 0$. Stała Curie ma następującą postać:

$$C = \frac{N_a \cdot p^2 \cdot \mu_B^2}{3 \cdot k_B} \quad (3.6)$$

gdzie N_a jest liczbą Avogadro, μ_B jest magnetonem Bohra, k_B jest stałą Boltzmanna i p jest efektywną liczbą magnetonów Bohra. Magnetyzację materiałów paramagnetycznych można wyrazić tzw. prawem Curie-Brillouina:

$$M = N \cdot g \cdot J \cdot \mu_B \cdot B_J(x) \quad (3.7)$$

gdzie

$$x = \frac{g \cdot J \cdot \mu_B \cdot B}{k_B} \cdot T \quad (3.8)$$

N jest liczbą atomów w jednostce objętości, g jest czynnikiem rozczepienia spektroskopowego, $B_J(x)$ jest funkcją Brillouina i J jest całkowitą liczbą kwantowa momentu pędu. Funkcja Brillouina ($B_J(x)$) ma następującą postać:

$$B_J(x) = \frac{2 \cdot J + 1}{2 \cdot J} \cdot \operatorname{ctgh} \left(\frac{(2 \cdot J + 1) \cdot x}{2 \cdot J} \right) - \frac{1}{2 \cdot J} \operatorname{ctgh} \left(\frac{x}{2 \cdot J} \right) \quad (3.9)$$

Badany materiał może być diamagnetykiem, paramagnetykiem, ferromagnetykiem, antyferromagnetykiem czy ferrimagnetykiem. Jest diamagnetykiem ($\chi < 0$), gdy bez przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego nie wykazują uporządkowania magnetycznego. Zewnętrzne pole magnetyczne indukuje dipole magnetyczne, które są zorientowane antyrównolegle w stosunku do przyłożonego pola. Dlatego podatność magnetyczna diamagnetyku jest ujemna. Jeżeli przyłożone pole jest niejednorodne, to diamagnetyk jest wypychany z obszaru silniejszego pola magnetycznego do obszaru słabszego pola. Zjawisko to występuje we wszystkich powszechnie spotykanych materiałach, ale jest bardzo słabe i jest widoczne tylko przy braku paramagnetyzmu i kolektywnego magnetyzmu. Materiały paramagnetyczne ($\chi > 0$) posiadają trwałe momenty magnetyczne i bez przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego nie wykazują uporządkowania magnetycznego. Przyłożenie pola magnetycznego powoduje tendencję momentów magnetycznych do uporządkowania w jego kierunku. Jednym z podstawowych czynników utrudniających orientację momentów magnetycznych są fluktuacje termiczne.

Ferromagnetyzm, antyferromagnetyzm i ferrimagnetyzm (skorelowane układy spinowe – magnetyzm kolektywny) są wynikiem oddziaływań wymiennych pomiędzy stałymi dipolami magnetycznymi. Magnetyzm kolektywny może być wyjaśniony jedynie w ramach mechaniki kwantowej. Poniżej temperatury krytycznej ($T < T_C$, T_C to temperatura Curie) w materiałach magnetycznych następuje spontaniczne uporządkowanie równoległe momentów magnetycznych. Powyżej temperatury Curie materiały stają się paramagnetykami. Materiały magnetyczne w stanie ferromagnetycznym składają się z domen magnetycznych o rozmiarach nanometrycznych. W wyniku przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego następuje uporządkowanie domen magnetycznych. Charakterystyczną właściwością ferromagnetyka jest występowanie histerezy magnetycznej. W wyniku minimalizacji energii domeny magnetyczne ustawiają się w taki sposób, że wypadkowe pole magnetyczne wynosi zero (magnetyzacja równa się zero). Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego magnetyzacja wzrasta. Po wyłączeniu zewnętrznego pola magnetycznego magnetyzacja nie powraca do punktu wyjściowego. W ferrimagnetyku skorelowane układy spinowe składają się z dwóch

antyrownoległych ferromagnetycznych podsieci A i B posiadających różne magnetyzacje, $M_A \neq M_B$, gdzie $M = M_A + M_B \neq 0$ dla $T < T_C$. Materiały antyferromagnetyczne poniżej T_N (temperatury Neela) mają spiny uporządkowane antyrownolegle. Powyżej temperatury Neela przechodzą w stan paramagnetyczny. Antyferromagnetyzm jest szczególnym przypadkiem ferromagnetyzmu, gdzie magnetyzacje dwóch podsieci są równe ($M_A = M_B \neq 0$ dla $T < T_N$ i $M_A = -M_B$).

Według koncepcji Van Vlecka z 1947 roku rozmiary domen magnetycznych są rzędu nanometrów. W latach 90-tych zeszłego stulecia udało się wytwarzać nanocząstki magnetyczne o momentach magnetycznych $\mu = 10^3 - 10^4 \mu_B$. Wprowadzając nanocząstki magnetyczne w małych koncentracjach do materiałów niemagnetycznych, otrzymano nowy stan zwany superparamagnetykiem. Przy przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego powyższe materiały uzyskują dużo większą magnetyzację nasycenia (M_s).

Anizotropia magnetyczna powoduje, że energia na jednostkę objętości ma następującą postać:

$$\varepsilon = K_o + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (3.10)$$

gdzie θ jest kątem między momentem magnetycznym nanocząstki a osią główną. Zakładając symetrię osiową, wartość energii magnetycznej przybiera postać [234]:

$$E = KV \sin^2 \theta \quad (3.11)$$

Czas relaksacji superparamagnetycznej nanocząstki opisujemy klasyczną funkcją Arrheniusa [234–236]:

$$\tau = \tau_o \exp(KV/k_B T) \quad (3.12)$$

gdzie τ_o jest stałą, która zależy od magnetyzacji, anizotropii, objętości próbki i od temperatury (waha się w granicach od 10^{-9} do 10^{-13} s [237]), K jest stałą anizotropii i zależy od materiału oraz temperatury, a V jest objętością próbki.

Jednoosiowe nanocząstki magnetyczne mają dwa równoważne położenia równowagi (dla $\theta = 0^\circ$ i $\theta = 180^\circ$) [235]. Drugą charakterystyczną cechą superparamagnetyka jest temperatura blokowania (T_b – blocking temperature). Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje zmianę bariery potencjału i część momentów magnetycznych przechodzi z jednego położenia w drugie. Nawet po wyłączeniu pola magnetycznego mogą one fluktuować pod wpływem wzbudzeń termicznych. Gdy czas relaksacji jest porównywalny z czasem pomiarowym, wówczas następuje zamrożenie momentów magnetycznych i poniżej temperatury blokowania występuje stan ferromagnetyczny [235]. Powyżej tej temperatury występuje stan superparamagnetyczny. Teoretycznie relaksacja superparamagnetyczna występuje w niższych temperaturach i ponieważ ten proces jest bardzo długi, możemy go zaniedbać. W niskich temperaturach może zachodzić proces tunelowania [17, 234]. Temperatura blokowania zależy od stosowanej techniki pomiarowej i należy ją dokładnie zdefiniować [235]. Przy bardzo małych rozmiarach nanocząstek magnetycznych ważną rolę odgrywają efekty powierzchniowe, kształt czy naprężenia i stąd też czas relaksacji superparamagnetycznej może przyjmować różne wartości.

W przypadku pomiaru w stałym polu magnetycznym (magnetyzacja stałoprądowa) czas pomiaru jest rzędu kilku sekund. W przypadku pomiarów w zmiennym polu magnetycznym (magnetyzacja zmiennoprądowa) czas przejścia jest rzędu nanosekund i stąd istotną rolę odgrywa dobór odpowiedniej częstotliwości zewnętrznego pola magnetycznego. Można

również stosować metody rozpraszania neutronowego i Mössbauera badając dynamikę przeorientowywania momentów magnetycznych w stanie superparamagnetycznym [235].

Na proces relaksacji superparamagnetycznej magnetycznych nanocząstek mają głównie wpływ oddziaływania dipolowe i wymienne. Oddziaływania dipolowe momentów magnetycznych są długi zasięgowe i w matrycach niemagnetycznych o niskim stężeniu nanocząstek magnetycznych są dominujące. Energia dwóch oddziaływających dipoli o momentach magnetycznych μ_i i μ_j , znajdujących się w odległości r_{ij} wynosi:

$$E_{\text{dip}} = [\mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{ij})] / r_{ij}^3 \quad (3.13)$$

W przypadku, gdy momenty magnetyczne są ustawione równolegle, mamy:

$$E_{\text{dip}} = -\mu_i \mu_j (3 \cos^2 \theta - 1) / r_{ij}^3 \quad (3.14)$$

gdzie θ jest kątem między momentem dipolowym a wektorem $\mathbf{r}_{ij}$.

W przypadku uporządkowań ferromagnetycznych i ferrimagnetycznych nanocząstek magnetycznych energię oddziaływań dipolowych można wyrazić przez następującą zależność:

$$E_{\text{dip}} = \mu_o \mu^2 / 4\pi d \quad (3.15)$$

gdzie d jest odległością pomiędzy środkami nanocząstek magnetycznych.

Oddziaływania dipolowe mogą istotnie wpływać na czas relaksacji superparamagnetycznej [237–240]. W przypadku uporządkowań ferromagnetycznych, czy ferrimagnetycznych nanocząstek magnetycznych, temperatura krytyczna jest rzędu E_{dip}/k_B . Często przy dużym stężeniu nanocząstek dochodzi do bardziej złożonych uporządkowanych stanów magnetycznych, do tzw. szkła spinowego.

Oddziaływania wymienne są wynikiem zakazu Pauliego i oddziaływań kulombowskich. Uporządkowania magnetyczne są konsekwencją oddziaływań wymiennych i wewnątrz nanocząsteczek układy spinowe są związane oddziaływaniami wymiennymi. Oddziaływania wymienne mogą w istotny sposób wpływać na czas relaksacji superparamagnetycznej [237].

3.2. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR – electron paramagnetic resonans) został odkryty w 1944 roku przez Zawojskiego na Uniwersytecie Kazańskim. Metodą EPR można badać materiały zawierające wolne rodniki, jony z grupy metali przejściowej, jony ziem rzadkich i różne defekty w ciałach stałych posiadające niesparowane elektrony. Spektrometr na ciągłe pasmo X (częstotliwość około 10 GHz, zakres mikrofalowy) został opracowany w 1950 roku i zasada jego działania od roku 1960 pozostaje bez zmian do dzisiaj. Obecne spektrometry są skomputeryzowane i oprogramowane. Spektrometry EPR są intensywnie stosowane w różnych dziedzinie nauk jak fizyka, chemia, biochemia, medycyna [241], geologia czy biologia. Przykładowo można obserwować wolne rodniki pośredniczące w reakcjach chemicznych, można określić ich gęstość rozkładu elektronowego, koordynację najbliższego otoczenia jonów metali, badać zaawansowanie procesu rakotwórczego, zawartość domieszek paramagnetycznych w minerałach. Podstawę EPR stanowi efekt Zeemana, polegający na rozszczepieniu poziomów centrów paramagnetycznych w materiałach znajdujących się w polu magnetycznym. Po umieszczeniu próbki zawierającej momenty magnetyczne μ w polu

magnetycznym B_o następuje rozszczepienie poziomów energetycznych i otrzymujemy przejścia elektronowe, których energia rezonansowa ΔE jest następująca:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_o \quad (3.16)$$

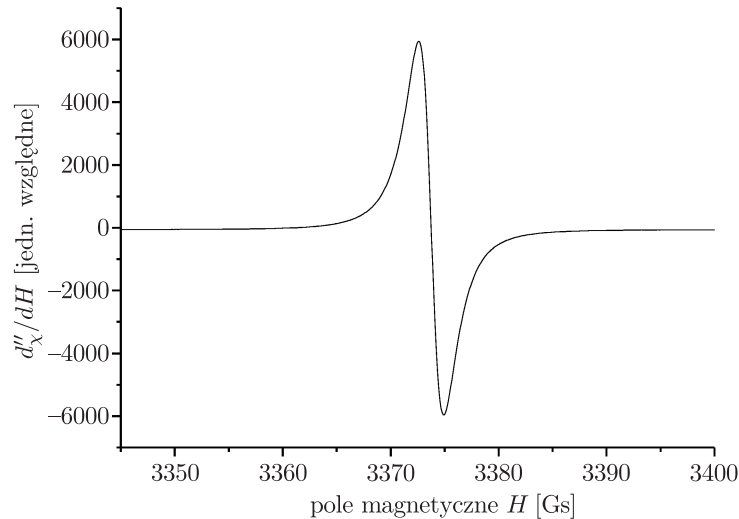
gdzie h jest stałą Plancka, ν jest częstotliwością mikrofal, μ_B jest magnetonem Bohra, B_o jest przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym, a współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g związany jest z energią oddziaływania zeemanowskiego.

Dla elektronu swobodnego w próżni $g_e = 2,00232$. $\Delta g = 0,00232$ jest poprawką relatywistyczną. Parametr g wzrasta w wyniku oddziaływań spin-orbita i jest charakterystycznym parametrem dla poszczególnych centrów paramagnetycznych. W przypadku swobodnego jonu, współczynnik g posiada właściwości izotropowe, natomiast w kryształach wartość g zależy od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego.

Na Rysunku 3.1 pokazano typowe widmo EPR wolnego rodnika składające się z symetrycznej, pojedynczej linii rezonansowej, której środek znajduje się blisko $g \sim 2$.

Drugim ważnym parametrem jest szerokość linii rezonansowej (ΔB_{pp} – peak-to-peak), która wyraża się w jednostkach indukcji magnetycznej (T – tesla) lub natężenia pola magnetycznego (Gs – gauss) i mierzona jest wzdłuż osi pola magnetycznego, pomiędzy punktami, gdzie pochodna krzywej rezonansowej osiąga ekstremalne wartości. Dla linii asymetrycznej można podawać szerokości połówkowe. Szerokość połówkowa ΔB_h jest to odległość od środka linii do punktu, w którym absorpcja wynosi połowę maksymalnej wartości w środku linii rezonansowej. Pierwsza szerokość nachyleniowa $\Delta B_{1/2}$ jest to odległość od środka linii do punktu o maksymalnym nachyleniu krzywej absorpcji. Na szerokość linii wpływa, między innymi, oddziaływanie dipolowe.

Następnym parametrem jest intensywność zintegrowana $A_{pp}\Delta B_{pp}^2$ i po unormowaniu mówi nam ona o stężeniu centrów paramagnetycznych (A_{pp} – amplituda sygnału).



Rysunek 3.1. Widmo EPR wolnego rodnika w związku molekularnym

Oddziaływanie elektrostatyczne jonów na elektrony znajdujące się na otwartej powłoce mogą rozszczepiać poziomy elektronowe, zwiększając liczbę linii rezonansowych i tworząc strukturę subtelną widma EPR. Także oddziaływanie momentu magnetycznego elektronu ze spinem jądrowym może tworzyć dodatkową strukturę w widmie ERP zwaną strukturą nadsubtelną. Każde jądro o spinie I rozszczepia się na $2I + 1$ poziomów.

FMR (ang. ferromagnetic resonance – rezonans ferromagnetyczny) jest to kolektywne przeorientowanie się układów skorelowanych spinów. Na Rysunku 3.2 przedstawiono widma FMR nanocząstek magnetycznych o niskim stężeniu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w matrycy polimerowej, w zakresie temperatur 295–90 K. Widmo FMR składa się z jednej lekko asymetrycznej linii rezonansowej i jest ona przesunięta w stronę niższych pól w stosunku do widma swobodnych elektronów. Przesunięcie linii rezonansowej jest związane ze zmianą warunku rezonansu i spowodowane jest powstaniem dodatkowych pól magnetycznych wewnątrz próbki:

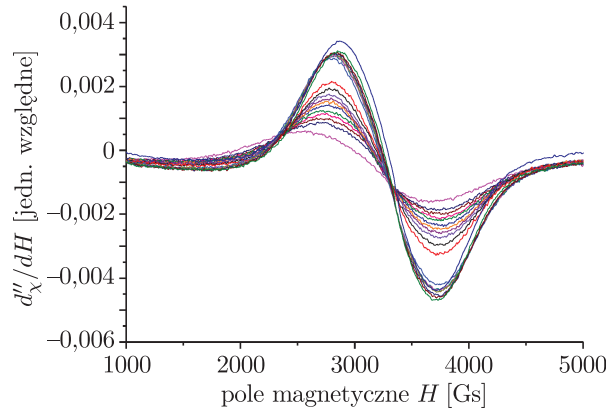
$$h\nu = g\mu_B B' \quad (3.17)$$

gdzie

$$B' = B_o + B_{dem} + B'_{dip} + B''_{dip} \quad (3.18)$$

a B_o jest zewnętrznym przyłożonym polem magnetycznym, B_{dem} jest polem demagnetyzacji, B'_{dip} jest wewnętrznym polem magnetycznym wytworzonym przez momenty magnetyczne nanocząstek w aglomeracie i B''_{dip} jest polem magnetycznym oddziaływań między aglomeratami.

Przy obniżeniu temperatury amplituda sygnału FMR zmniejsza się i osiąga minimum w temperaturze około 80 K, a potem wzrasta (dla aglomeratów magnetycznych o mniejszych rozmiarach) [242]. Powyższe zachowanie jest związane z procesami blokowania. Inną cechą charakterystyczną jest przesunięcie linii rezonansowej w stronę niższych pól i w temperaturach poniżej 100 K gradient $\Delta B_r / \Delta T$ (B_r – pole rezonansowe, T – temperatura) zwiększa się o przeszło rząd wielkości. Takie zachowania mogą powodować zarówno przejścia fazowe, np. zamrożenia (oscylacyjne lub rotacyjne) ruchów fragmentów molekuł w polimerze, jak i procesy blokowania. Przesunięcie linii rezonansowej jest związane z procesami przeorientowania momentów magnetycznych wewnątrz próbki pod wpływem zmiany temperatury. Istotny wpływ na dynamikę procesów przeorientowania momentów magnetycznych wywiera materiał, do którego wprowadzono nanocząstki magnetyczne wraz z jego różnymi zjawiskami krytycznymi zachodzącymi podczas zmian temperatury.



Rysunek 3.2. Widma FMR nanocząstek magnetycznych o niskim stężeniu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w matrycy polimerowej w zakresie temperatur 295–90 K

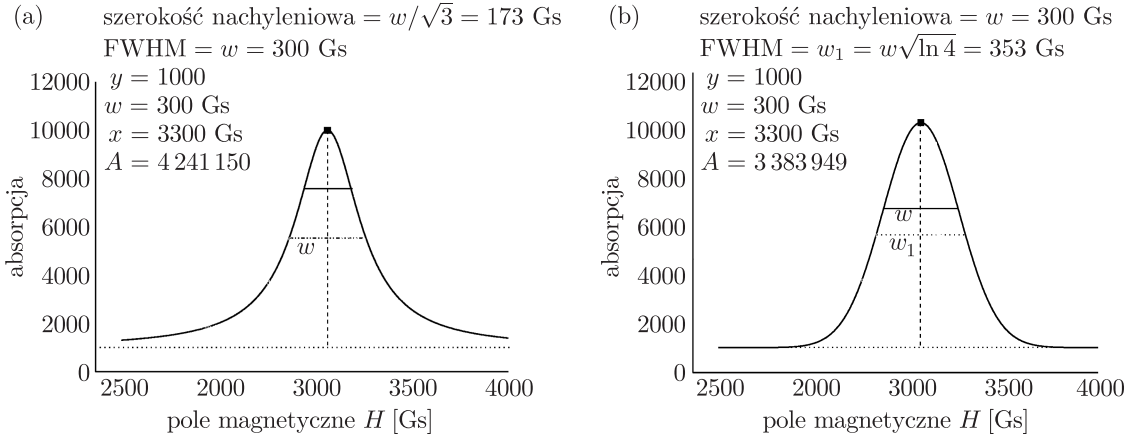
Dla izolowanych centrów magnetycznych linie rezonansowe zwykle dopasowujemy za pomocą funkcji Lorentza, Gaussa lub ich mieszaninę. Funkcja Lorentza wyraża się przez następującą zależność:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (3.19)$$

gdzie y_0 jest przesunięciem, A jest amplitudą, w jest szerokością nachyleniową, x jest wartością pola magnetycznego H , a x_c jest wartością pola rezonansowego H_r . Na Rysunku 3.3 przedstawiono przykłady dopasowywania linii rezonansowej za pomocą funkcji Lorentza i Gaussa.

Funkcje Gauss'a możemy wyrazić w następujący sposób:

$$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{(x - x_c)^2}{w^2}\right) \quad (3.20)$$



Rysunek 3.3. Absorpcja rezonansowa opisana funkcją Lorentza (a) i Gaussa (b)

Dla doskonałych miękkich ferromagnetyków kształt linii rezonansowych można opisać następującą zależnością [243]:

$$I(B) = \frac{1}{\pi} \frac{B_r^2 \Delta_B [(B_r^2 + \Delta_0^2) B^2 + B_r^4]}{[(B - B_r)^2 B_r^2 + \Delta_B^2 B^2] \cdot [(B + B_r)^2 B_r^2 + \Delta_B^2 B^2]} \quad (3.21)$$

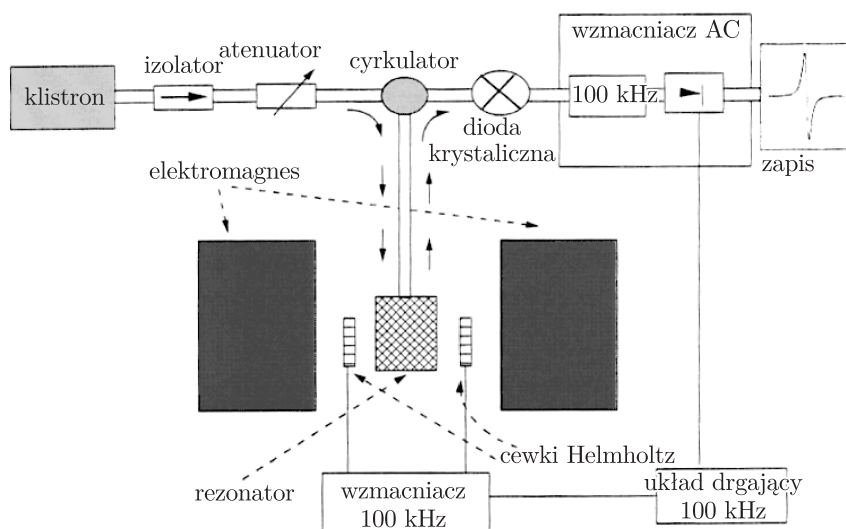
gdzie B_r jest polem rezonansowym, a Δ_B jest rzeczywistą szerokością linii rezonansowej.

Część doświadczalna

4. Metody badawcze

4.1. Metoda EPR

U podstaw metody EPR leży pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego o określonej częstotliwości mikrofalowej przez umieszczone w polu magnetycznym substancje, zawierające centra paramagnetyczne, którymi mogą być rodniki, molekuły, defekty, jony posiadające trwały moment magnetyczny (np. z grupy metali przejściowych czy ziem rzadkich). Na Rysunku 4.1 przedstawiono schemat blokowy odbiciowego spektrometru EPR. Badana próbka umieszczana jest we wnęce rezonansowej, która znajduje się w stałym polu magnetycznym. Promieniowanie mikrofalowe dochodzi do badanej próbki za pomocą falowodu. Modulator indukcji pola magnetycznego umożliwia uzyskanie wartości rezonansowej indukcji, przy której następuje absorpcja energii, rejestrowana przez detektor jako spadek mocy. Sygnał przekazany do oscylografu przyjmuje zwykle postać pierwszej pochodnej krzywej absorpcji. Sprzężenie niesparowanego elektronu z jądrami obdarzonymi momentami magnetycznymi powoduje powstanie struktury nadsubtelnej.



Rysunek 4.1. Schemat blokowy odbiciowego spektrometru EPR

Rysunek 4.2 przedstawia spektrometr EPR firmy Bruker 500E wraz z oxfordzkim układem temperaturowym, umożliwiającym prowadzenie pomiarów w zakresie od temperatury ciekłego helu do temperatury pokojowej, na którym zostały wykonane pomiary omawiane w niniejszej rozprawie.

W metodzie EPR warunki rezonansu magnetycznego można uzyskać przez regulację częstotliwości mikrofal (ν), albo przez zmianę zewnętrznego pola magnetycznego (B_o) (3.16).



Rysunek 4.2. Spektrometr EPR firmy Bruker 500 E wraz z układem temperaturowym firmy Oxford

Ponieważ taniej i prościej jest zmieniać przyłożone pole magnetyczne, stąd najczęściej są używane spektrometry tego typu. 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), czy pasmo Q (32 GHz). Niskie częstotliwości są często wykorzystywane w badaniach materiałów biologicznych, nawet *in vivo*, z dwóch powodów. Po pierwsze wnęka rezonansowa dla pasma X jest większa (wraz z maleniem częstotliwości wzrasta rozmiar rezonatora), a po drugie, współczynnik przenikalności dielektrycznej wody jest dużo większy w paśmie X ($\epsilon = 81$) niż np. dla 1 GHz), co powoduje nadmierną absorpcję promieniowania mikrofalowego. Natomiast wysokie częstotliwości są często wykorzystywane w sytuacji, gdy chcemy mieć dobrze rozszczepioną i widoczną strukturę linii rezonansowej. W niniejszej pracy wszystkie pomiary EPR były wykonane na spektrometrze pracującym w paśmie X, w zakresie od 9,4 GHz do 9,8 GHz.

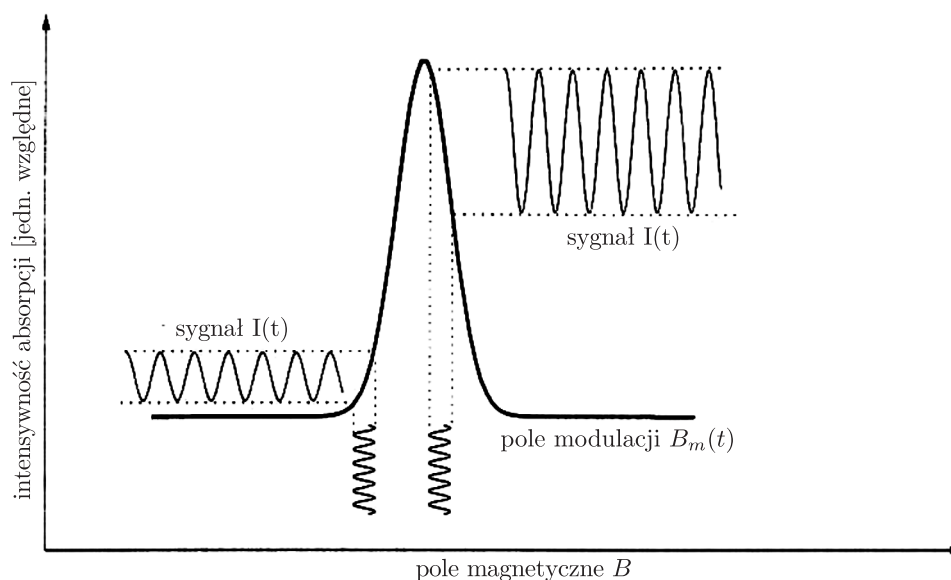
Źródłem promieniowania mikrofalowego we wcześniejszych spektrometrach był klistron, a obecnie wykorzystywana jest dioda Gunna, mogąca wytworzyć maksymalną moc rzędu 200 mW. Rolą izolatora jest, aby mikrofała rozchodziła się w jednym kierunku (Rysunek 4.1), tzn. po odbiciu w rezonatorze nie powracała do układu generującego mikrofałę. Tłumik (atenuator) służy do regulacji mocy promieniowania mikrofalowego. Mikrofałe rozchodzą się w falowodach, przechodząc przez cyrkulator, którego zadaniem jest skierowanie fali po przejściu przez badany materiał do diody krystalicznej.

Poprzez wytworzenie fal stojących w rezonatorze następuje zwiększenie mocy wytworzonych mikrofal. Ponieważ w metodzie EPR badane są przejścia magnetyczne, rezonator jest tak skonstruowany, aby otrzymać maksymalną wartość składowej B_1 pola elektromagnetycznego promieniowania mikrofalowego i minimalną wartość składowej elektrycznej mikrofały w miejscu, w którym znajduje się próbka (środek komory rezonansowej). Dla widma w zakresie widzialnym składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego odgrywa główną rolę i możemy obserwować przejścia elektronowe między termami. W zakresie widzialnym długość fali elektromagnetycznej zawiera się między 400 a 700 nm, a w przypadku mikrofały w paśmie X długość fali wynosi 3,1 cm. Kwant energii fotonu w przypadku EPR jest kilka rzędów mniejszy niż kwant fotonu w zakresie widzialnym, co powoduje, że metoda ta jest bardzo czuła i można obserwować przejścia elektronowe na rozszczepionych poziomach stanu podstawowego. Można zarejestrować centra paramagnetyczne, których masa wynosi

poniżej 10^{-9} g. Pole magnetyczne $\mathbf{B}_1$ jest prostopadłe do przyłożonego stałego zewnętrznego pola magnetycznego $\mathbf{B}_0$, minimalizując straty dielektryczne i maksymalizując ilość przejść elektronowych na centrach paramagnetycznych.

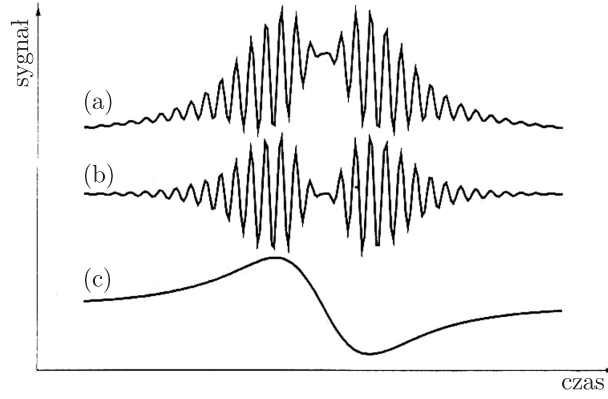
W zależności od materiałów stosowane są różne geometrie rezonatorów. Jakość rezonatora opisuje się przez dobroć Q , która to wielkość określana jest przez stosunek energii maksymalnej ($E_{\max}$) gromadzonej w rezonatorze do energii traconej (ΔE) w ciągu jednego cyklu, $Q = 2\pi E_{\max}/\Delta E$. Wówczas można dobroć rezonatora wyrazić przez $Q = v/\Delta v$, gdzie v jest częstotliwością rezonansową rezonatora, przy której zachodzi maksymalne pochłanianie energii, a Δv jest różnicą między częstotliwościami, przy których maksymalna wartość mocy mikrofali ulega zmniejszeniu o połowę. Z powyższego wzoru wynika, że najwyższą wartość dobroci uzyskuje się dla małych Δv mikrofali (w tym celu stosuje się układ automatycznej kontroli częstotliwości (AFC)).

Aby polepszyć stosunek sygnału do szumów, oprócz stałego pola magnetycznego $\mathbf{B}$ przykładają się równolegle do niego modulowane amplitudowo pole $\mathbf{B}_m$, spełniające zależność $\mathbf{B}_m(t) = \mathbf{B}_{m0} \cos(2\pi v_m t)$. Pole to wytwarzane jest przez cewki Helmholtza, które znajdują się na ścianach bocznych rezonatora. Stosując w urządzeniu detekcyjnym detektor fazoczuły, zapis odbywa się w postaci pierwszej pochodnej $d\chi''/dB$ sygnału rezonansowego. Częstotliwość modulacji v_m wynosi zwykle około 100 kHz, natomiast amplituda modulacji B_{m0} powinna być wystarczająco mała w stosunku do szerokości sygnału rezonansowego tak, aby wiernie odtworzyć pierwszą pochodną rejestrowanego sygnału (Rysunki 4.3 i 4.4). Jednorodne zewnętrzne pole magnetyczne $\mathbf{B}_0$ otrzymuje się poprzez chłodzony wodą elektromagnes o odpowiedniej średnicy (Rysunek 4.2) wytwarzającym pole do 2 T. Do pomiaru indukcji pola magnetycznego służy magnetometr NMR.



Rysunek 4.3. Amplituda sygnału odbitego od wnęki rezonansowej w zależności od pola magnetycznego B

Widma EPR są zapisywane na komputerze, na którym wykonywany jest program rejestracji i akwizycji danych (Data Acquisition Programm New, DAPNEW). W pomiarach zależności temperaturowej widm EPR wykorzystano układ temperaturowy firmy Oxford, który pozwala na ochłodzenie próbki w rezonatorze poprzez przepuszczanie strumienia gazowego helu wytworzonego w zbiorniku z ciekłym helem. Zmieniając strumień chłodnego



Rysunek 4.4. Zmodulowany sygnał w spektrometrze, (a) sygnał po wyjściu z detektora mikrofalowego, (b) sygnał po wyjściu ze wzmacniacza selektywnego i (c) sygnał po wyjściu z detektora synchronicznego

helu oraz moc elektronicznie kontrolowanej grzałki, regulować można temperaturę próbki w zakresie od temperatury ciekłego helu do temperatury pokojowej.

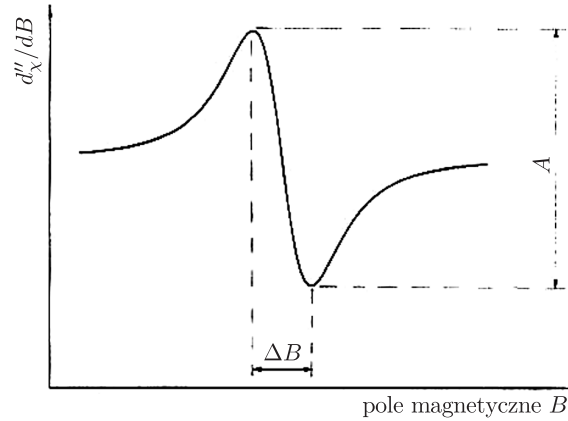
Pole rezonansowe z zależności (3.16) wynosi:

$$B_r = hv/(\mu_B g) \quad (4.1)$$

i

$$B_r = 71,44775v/g \quad (4.2)$$

gdzie v (częstotliwość mikrofal) wyraża się GHz, B_r (pole rezonansowe) w mT. Na Rysunku 4.5 przedstawiono linię rezonansową EPR i jej parametry. Oprócz pola rezonansowego, które jest powiązane z czynnikiem g (4.1), do pełnego opisu widma należy wyznaczyć amplitudę i szerokość rezonansową. W tym przypadku odległości od maksymalnej wartości $d\chi''/dB$, tzn. A_{pp} i ΔB_{pp} (pp – peak-to-peak).



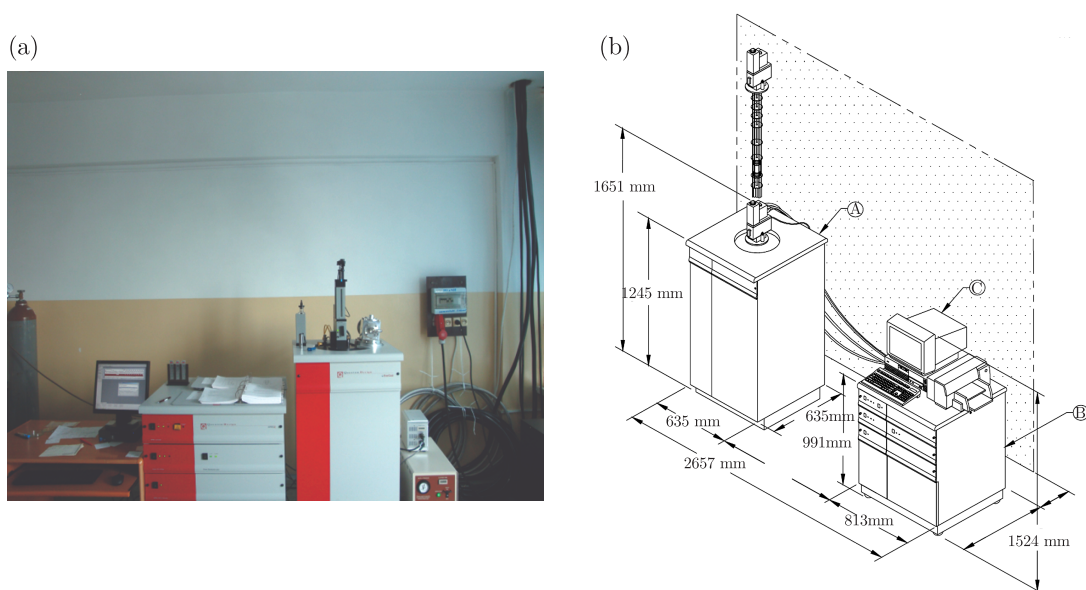
Rysunek 4.5. Szerokość i amplituda pochodnej rezonansowej linii absorpcyjnej

W materiałach krystalicznych widmo EPR zależy od symetrii pola krystalicznego. Stąd też współczynnik g jest wielkością tensorową. Badając współczynnik g w zależności kątowej można określić lokalną strukturę krystaliczną centrów paramagnetycznych [244].

4.2. Pomiary magnetyczne metoda SQUID

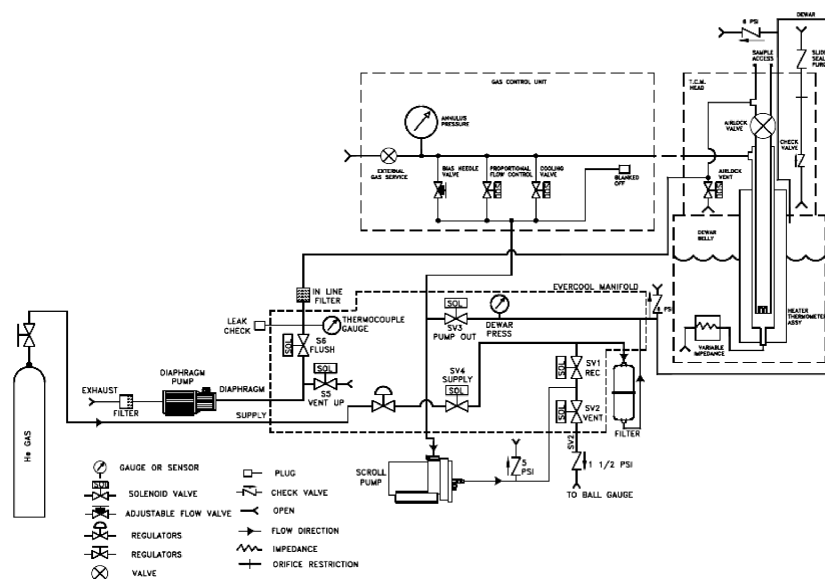
SQUID (superconducting quantum interference device) jest bardzo czułym magnetometrem do pomiarów ultrasłabych pól magnetycznych wykorzystującym efekt kwantyzacji

cji strumienia indukcji magnetycznej w pierścieniu nadprzewodzącym i efekt Josepha. Zmiana strumienia pola magnetycznego obejmowanego przez SQUID wywołuje zmianę natężenia prądu przepływającego przez to urządzenie, jak i zmianę prądu indukowanego w pierścieniu. Dokładność współczesnych przyrządów wynosi około 5 aR ($5 \cdot 10^{-18}$). Magnetometr zbudowany jest z dwóch złącz Josepha ułożonych po przeciwległych stronach nadprzewodzącego pierścienia. W obydwu ramionach płynie prąd o natężeniu równym połowie natężenia prądu na wejściu. Na całym świecie wiodące laboratoria naukowe posiadają SQUID i w Instytucie Fizyki na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego znajduje się jedyny taki przyrząd w regionie. Pomiaru mogą być prowadzone w zakresie temperatur 2 K–800 K, w polach magnetycznych do 7 Tesli. Dodatkowa opcja RSO (Reciprocating Sample Option) umożliwia pomiary najsłabszych magnetycznie materiałów poprzez zapewnienie dużej jednorodności pola magnetycznego. Możliwe są pomiary namagnesowania, podatności magnetycznej stało- (DC) i zmiennie-prądowej (AC) oraz oporu elektrycznego w zależności od pola magnetycznego i temperatury. System chłodzenia jest zabezpieczony przez QD MPMS EverCool zapewniając ciągłą pracę urządzenia. Ze względu na dużą czułość magnetometru (10^{-7} emu) może on mieć szerokie zastosowanie do badań w dziedzinie fizyki ciała stałego i nauki o materiałach, chemii, biologii, geologii itp. Pozwala np. na wykrycie faz magnetycznych i nadprzewodzących przy użyciu bardzo niewielkich próbek. Działanie urządzenia i pomiary są sterowane komputerowo. Pomiary własności magnetycznych badanych materiałów były wykonane za pomocą magnetometru SQUID firmy *Quantum Design* o sygnaturze SQUID QD-MPMS-XL-7AC. Na Rysunkach 4.6 i 4.7 przedstawiono magnetometr SQUID i jego schemat blokowy. Wewnątrz zbiornika zawierającego ciekły hel umieszczona została cewka nadprzewodząca wytwarzająca stałe pole magnetyczne w obszarze próbki. Zwojnica nadprzewodząca umożliwia wytwarzanie stałych pól magnetycznych. Wartość indukcji pola magnetycznego wyznaczana była 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.



Rysunek 4.6. Magnetometr SQUID QD-MPMS-XL-7AC, (a) zdjęcie i (b) schemat

Układ cewek detekcyjnych składa się ze zrównoważonych cewek służących do zwiększenia jednorodności pola magnetycznego do około 0,1%. Sygnał zbierany przez cewki odbiorcze transportowany był do pętli SQUID przez filtrujący przekaźnik. Sygnał otrzymywany z pętli SQUID był następnie odbierany i przetwarzany (Rysunek 4.7). Połączenie pomiędzy komputerem a kontrolerem pętli SQUID umożliwia 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.

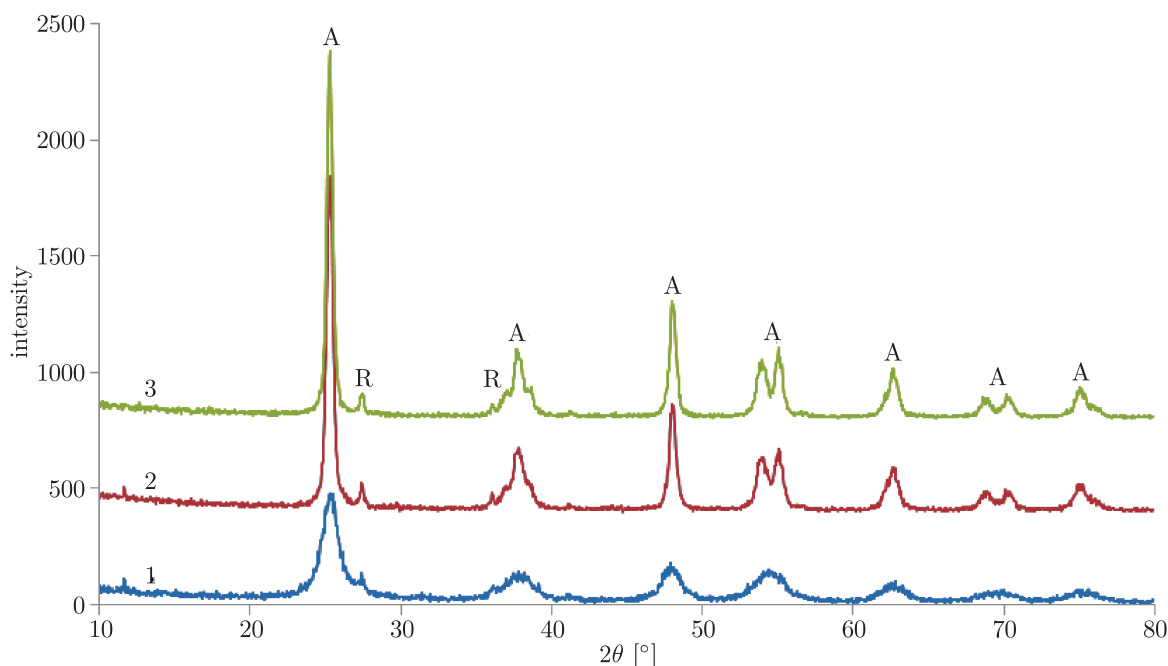


Rysunek 4.7. Schemat blokowy układu temperaturowego magnetometru SQUID QD-MPMS-XL-7AC

5. Wyniki pomiarowe i ich analiza

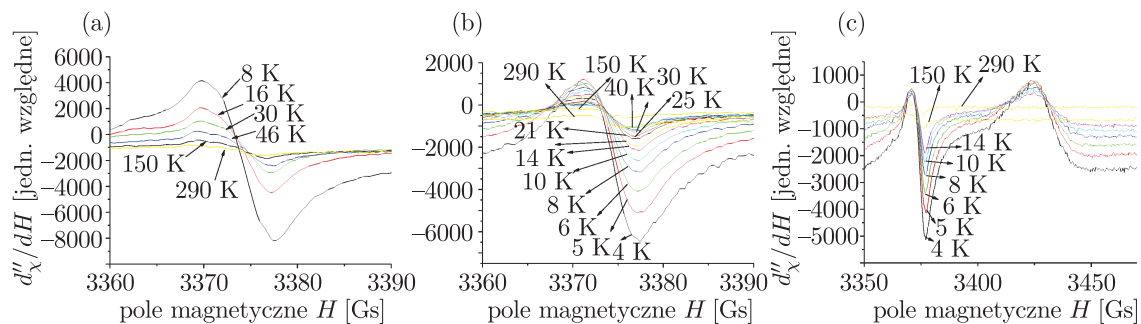
5.1. Pomiary magnetyczne ditlenku tytanu

Wykonano pomiary EPR nanokompozytu ditlenku tytanu (TiO_2) uzyskanego w różnych temperaturach wygrzewania (od 473 K do 1473 K). Badane próbki były starannie scharakteryzowane za pomocą metody XRD (dyfrakcja rentgenowska), UV-Vis/DR, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM-scanning electron microscopy) i spektroskopii fotoelektronowej (XPS-X-ray photoelectron spectroscopy) [245]. Na Rysunku 5.1 przedstawiono przykładowe widma XRD nanokompozytu ditlenku tytanu poddanego wygrzewaniu w dwóch różnych temperaturach (673 K i 723 K). Wygrzewanie w różnych temperaturach powoduje zmiany proporcji objętościowych pomiędzy fazami anatazu i rutylu. Celem nadrzędnym niniejszych badań było otrzymanie ditlenku tytanu o możliwie najlepszej wydajności fotokatalitycznej w zakresie widma widzialnego promieniowania elektromagnetycznego.

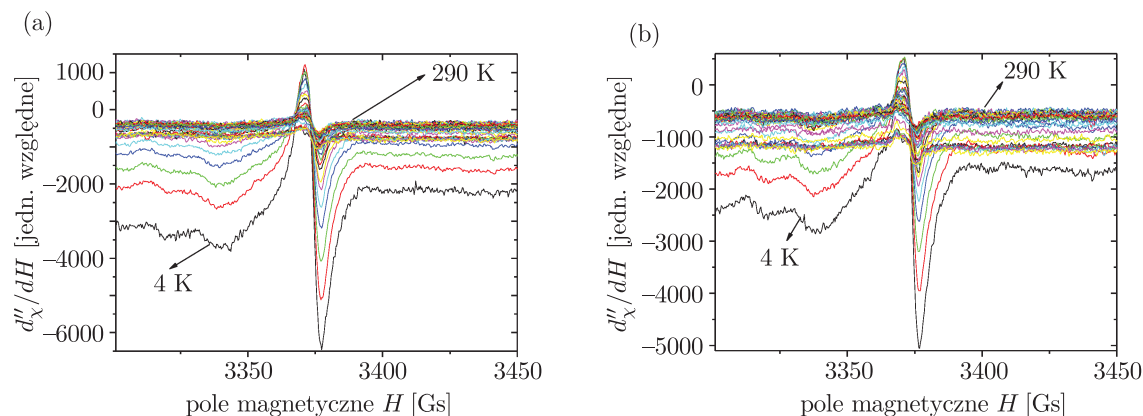


Rysunek 5.1. Widma XRD badanych nanokompozytów ditlenków tytanu wygrzewanych w różnych temperaturach, (1) wyjściowe, (2) 673 K i (3) 723 K (A – anataz, R – rutyl)

Na wydajność fotokatalityczną wielki wpływ wywiera obecność centrów magnetycznych (rozdział 1.2). Rysunki od 5.2 do 5.6 przedstawiają temperaturową zależność widm EPR ditlenku tytanu przy różnej obróbce termicznej. Widma EPR pochodzą głównie od wolnych rodników, dziur elektronowych i kompleksów związanych z trójwartościowymi jonami tytanu. Trójwartościowy jon tytanu jest odpowiedzialny za powstawanie wakansów tleno-



Rysunek 5.2. Zarejestrowane w różnych temperaturach widma EPR nanokompozytu ditlenku tytanu wygrzewanego w temperaturach: (a) 473 K, (b) 573 K i (c) 673 K

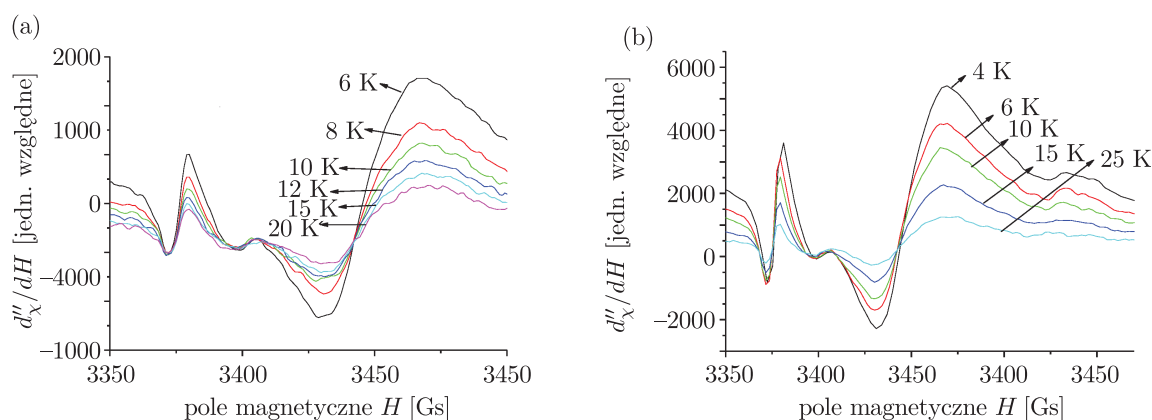


Rysunek 5.3. Zarejestrowane w różnych temperaturach widma EPR dla TiO_2 wygrzewanego w temperaturach: (a) 723 K i (b) 773 K

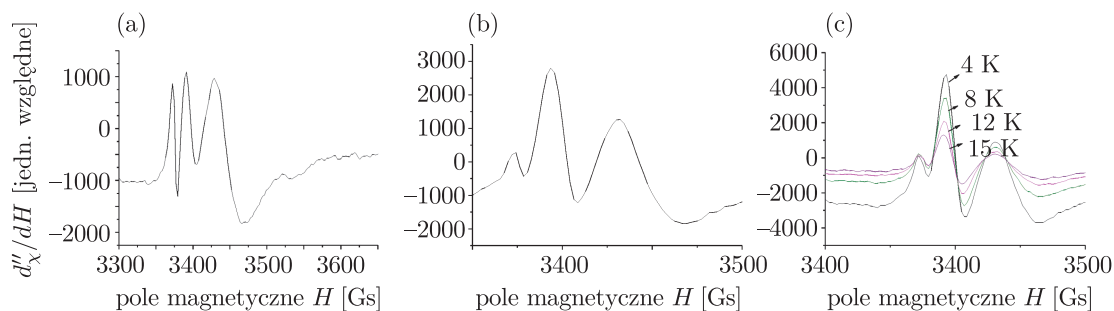
wych, które przy odpowiedniej koncentracji prowadzą do lepszej wydajności fotowoltaicznej i fotokatalicznej.

W nanokompozytach wygrzewanych w temperaturach 473 K, 573 K, 623 K, 773 K występuje wąska linia rezonansowa przy $g_{\text{eff}} = 2,003(1)$, o szerokości $\Delta H_{\text{pp}} = 7,0(3)$ G w temperaturze $T = 4$ K (Rysunki 5.2 i 5.3). Poniżej będziemy określać je jako centrum magnetyczne 1. Czynniki g_{eff} się nie zmienia, a szerokość linii rezonansowej ΔH_{pp} nieznacznie zmienia się wraz z temperaturą. Rysunek 5.7 przedstawia zależność temperaturową amplitudy linii rezonansowej A_{pp} . Zachowanie jest charakterystyczne dla układów spinowych znajdujących się w stanie paramagnetycznym. Dla nas jest interesujące jest zachowanie się intensywności zintegrowanej ($I_{\text{int}} = A_{\text{pp}} \cdot \Delta H_{\text{pp}}^2$), która jest powiązana z ilością centrów magnetycznych. Powyższa linia rezonansowa jest obserwowana w nanokompozytach ditlenku tytanu wygrzewanym w temperaturze 900°C przez 24 godziny, dzięki czemu otrzymywane jest największe stężenie wspomnianych centrów magnetycznych obserwowanych w niskich temperaturach (Rysunki 5.4–5.6). W Tabeli 5.1 zebrano otrzymane wartości względnej intensywności zintegrowanej. Jak widać z tabeli koncentracja centrów magnetycznych 1 zależy istotnie od sposobu termicznej obróbki nanokompozytów ditlenku tytanu. Zwykle po napromieniowaniu ultrafioletem (UV) pojawia się ta linia rezonansowa, która jest związana z elektronem pułapkowanym na powierzchni próbki [245, 246]. Pojedynczy sygnał EPR przy $g_{\text{eff}} = 2,003\text{--}2,004$ jest badany ostatnio bardzo intensywnie [85, 247, 248]. Wytworzony przez napromieniowanie UV sygnał EPR w monokryształach ditlenku rutyłu przy niskich temperaturach może być powiązany ze współlistnieniem wakansów tlenowych i trójwartościowych jonów tytanu [85].

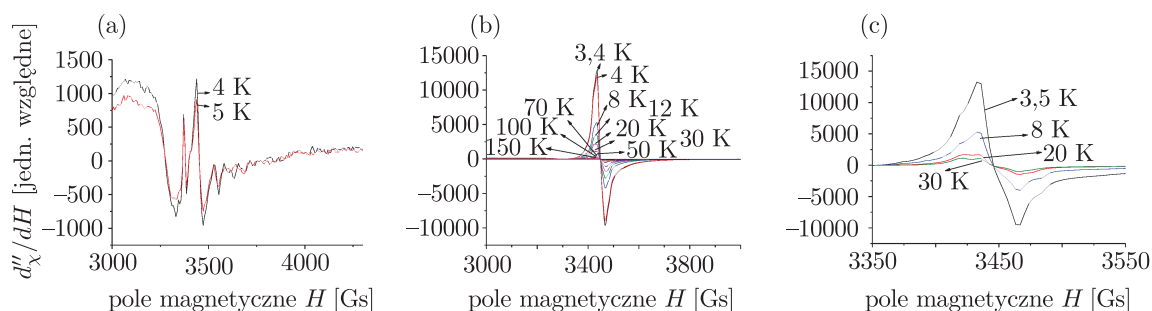
W nanokompozytach ditlenku tytanu wygrzewanego w temperaturach 400 °C i 550 °C do 1200 °C pojawia się asymetryczna linia rezonansowa przy $g_{\text{eff}} = 1,96(1)$ o szerokości $\Delta H_{\text{pp}} = 38(3)$ G (centrum magnetyczne 2). Wewnątrz nanokompozytu ditlenku tytanu, jak i na jego powierzchni tworzą się wakanse z powodu ubytku tlenu [85]. Pojawianie się tego typu wakansów tlenowych wpływa zarówno na własności elektronowe, jak i chemiczne ditlenku tytanu, a w konsekwencji na przebieg procesów fotokatalitycznych. Metodą EPR może wykryć tego typu wakanse tlenowe, ponieważ elektrony przy wakansach mogą przejść do najbliższych atomów tytanu tworząc dwa zredukowane trójwartościowe kationy tytanu zgodnie z następującą relacją $\text{Ti}^{4+}\text{-O-Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+} + 1/2\text{O}_2$. Widmo EPR przy $g_{\perp} = 1,992$ i $g_{\parallel} = 1,962$ było zaobserwowane wcześniej dla kompleksów Ti^{3+} w objętości ditlenku tytanu [249]. Wiele paramagnetycznych jonów Ti^{3+} z wolnym rodnikiem zostało opisanych w pracy [250], gdzie wartość g_{eff} zawierała się między 1,88 i 1,99.



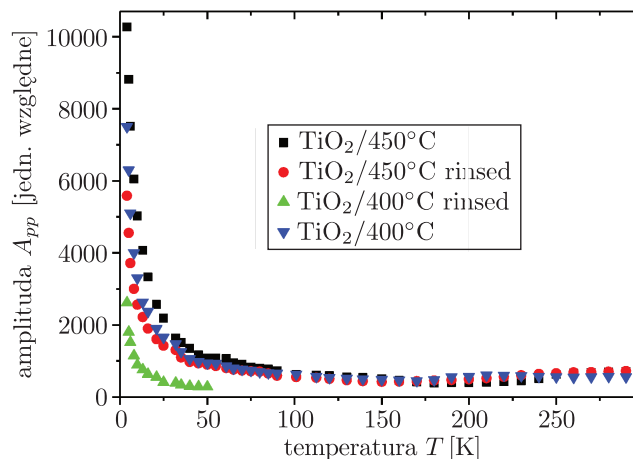
Rysunek 5.4. Temperaturowa zależność widm EPR dla TiO_2 wygrzewanych w temperaturach: (a) 823 K i (b) 873 K



Rysunek 5.5. Widmo EPR w niskich temperaturach dla TiO_2 wygrzewanych w temperaturach: (a) 923 K, (b) 1023 K i (c) 1077 K



Rysunek 5.6. Temperaturowa zależność widm EPR dla TiO_2 wygrzewanych w temperaturach: (a) 1173 K, (b) 1373 K i (c) 1473 K



Rysunek 5.7. Temperaturowa zależność zintegrowanej intensywności A_{pp} linii rezonansowej dla centrów magnetycznych

Tabela 5.1. Zależność względnej intensywności widm EPR centrów magnetycznych ((1) – wolne rodniki, (2) – pierwszy kompleks trójwartościowego jonu tytanu i (3) – drugi kompleks trójwartościowego jonu tytanu) od temperatury wygrzewania ditlenku tytanu

Temperatura T (K)	I_1	I_2	I_3
473	1		
573	0,60		
673	0,52	1	
723	0,60		
773	0,44		
823	0,19	0,80	
873	0,36	2,57	
923	0,17	0,93	1
973	0,06	1,03	2,17
1023	0,10	1,53	1,72
1173	0,10	0,70	
1373	0,00	73,33	
1473	0,00	76,67	

W nanokompozytach ditlenku tytanu wygrzewanych w temperaturach 923 K, 1023 K i 1077 K pojawiła się dodatkowa linia rezonansowa przy $g_{\text{eff}} = 1,98(1)$ (centrum magnetyczne 3), która jest również związana z występowaniem trójwartościowych jonów tytanu. W Tabeli 5.1 zostały podane względne intensywności linii rezonansowych od wolnych rodników (1), kompleksów trójwartościowych jonów tytanu (2) i (3). Dla kompleksu (3) najwyższa ich koncentracja jest przy obróbce ditlenku tytanu w temperaturze 1023 K. W przypadku kompleksu (3) w wysokich temperaturach jego intensywność wzrasta prawie o dwa rzędy, natomiast całkowicie zanika linia od centrum magnetycznego (1).

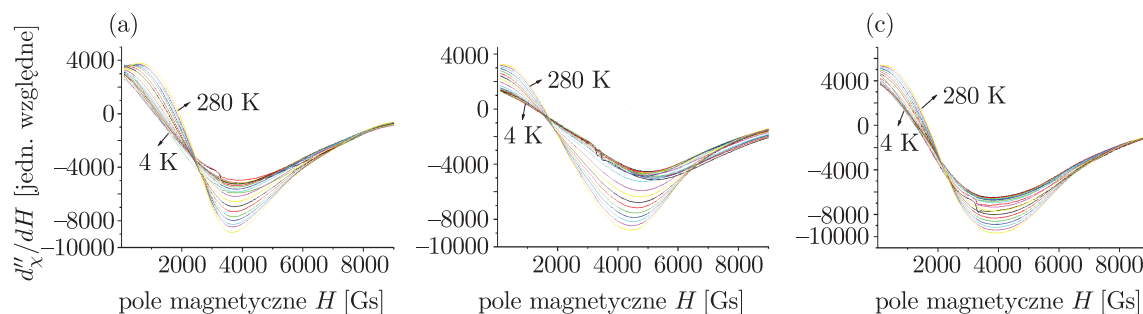
Najlepszą wydajność katalityczną [245] otrzymuje się dla nanokompozytów ditlenku tytanu wygrzewanych w temperaturach 823 K i 877 K, w których współistnieją centra magnetyczne typu 1 i 2. Pojawienie się drugiego rodzaju kompleksów trójwartościowego jonu tytanu pogarsza jego właściwości fotokatalityczne, jak również zanikanie centrów magnetycznych (1) w wysokich temperaturach czy (2) w niskich temperaturach.

Podsumowanie

W badanych ditlenkach tytanu otrzymanych przy różnych temperaturach wygrzewania obserwuje się widma EPR pochodzące od kompleksów trójwartościowych jonów tytanu i wolnych rodników. Stężenie powyższych centrów magnetycznych silnie zależy od temperatury wygrzewania. Po wygrzewaniu poniżej 573 K występuje tylko widmo EPR pochodzące od wolnych rodników. Powyżej 1073 K obserwujemy widmo EPR od trójwartościowych jonów tytanu. Najlepszą wydajność fotokatalityczną otrzymuje się dla nanokompozytowych ditlenków tytanu wygrzewanych w temperaturach 823 K i 877 K, ponieważ wtedy w odpowiednich proporcjach współistnieją wolne rodniki i kompleksy trójwartościowych jonów tytanu.

5.2. Nanokompozyty $n\text{Fe,N-TiO}_2$

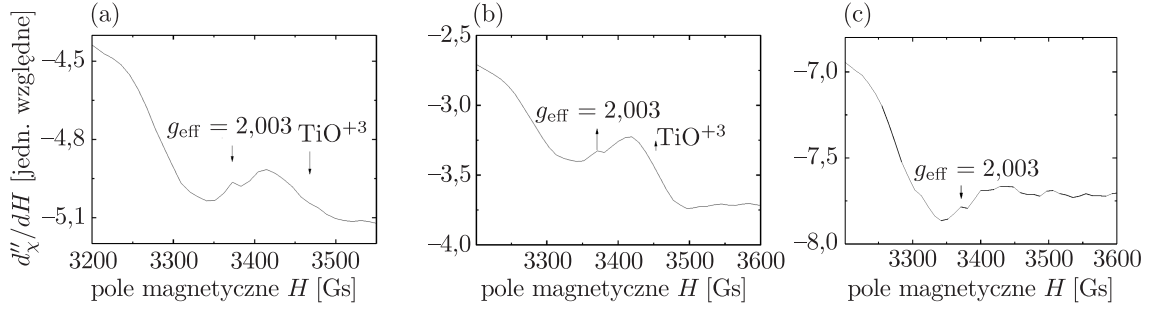
Zmodyfikowane żelazem i azotem nanokompozyty $n\text{Fe,N-TiO}_2$ ($n = 1$ wt.%, $n = 5$ wt.% i $n = 10$ wt.%) zostały przygotowane w Instytucie Inżynierii Chemicznej i Ochrony Środowiska. Zostały starannie scharakteryzowane metodami XRD, XPS, analizy składu pierwiastkowego, spektroskopii UV-Vis/DR i skaningową mikroskopią elektronową (SEM) [251]. Pomiary XRD wykazały, że we wszystkich trzech nanokompozytach główną fazą jest rutyl, ale dodatkowo występuje też faza FeTiO_3 . W nanokompozycie z $n = 10$ wt.% XRD pokazała istnienie faz Fe_3O_4 i TiN . Pomiary aktywności fotokatalitycznych wykazały duży ich wzrost względem ditlenku tytanu opisanego w poprzednim paragrafie. Obecność azotu powoduje zwięźenie przerwy energetycznej, pozwalające pochłaniać promieniowanie elektromagnetyczne o większej długości fali w zakresie widzialnym, a obecność żelaza powoduje wzrost ilości ładunków biorących udział w procesie fotokatalizy. Najlepsza wydajność fotokatalityczna (pochłanianie fal promieniowania elektromagnetycznego do długości 560 nm) występuje dla nanokompozytu $5\text{Fe,N-TiO}_2/1073\text{ K}$.



Rysunek 5.8. Temperaturowa zależność widm FMR dla nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$: (a) z $n = 1$ wt.%, (b) z $n = 5$ wt.% i (c) z $n = 10$ wt.% (krzywe co $\Delta T = 20\text{ K}$)

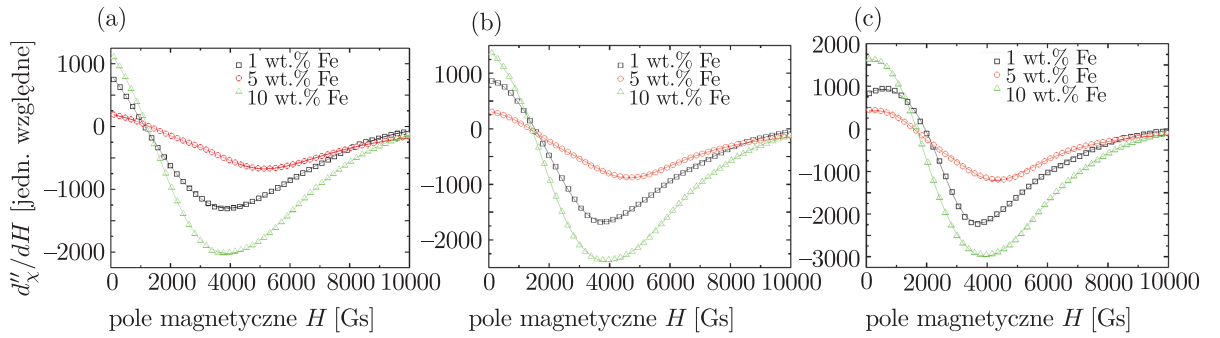
Rysunki 5.8 przedstawiają zarejestrowane w różnych temperaturach widma FMR nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$. Zaobserwowano bardzo intensywne widmo FMR składające się z bardzo szerokiej, asymetrycznej linii rezonansowej, przesuniętej istotnie w stronę niskich pól magnetycznych. Widmo takie jest charakterystyczne dla silnie skorelowanych układów spinowych o rozmiarach nanometrycznych [252–256], co powoduje zmienianę warunku rezonansowego (3.17).

Rysunek 5.9 przedstawia widma EPR dla nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ w temperaturze $T = 4\text{ K}$. Dodatkowo w niskich temperaturach zaobserwowano widma EPR od kompleksów trójwartościowych jonów tytanu, wolnych rodników i fazę FeTiO_3 (Rysunek 5.9).



Rysunek 5.9. Widma EPR dla nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ w temperaturze $T = 4\text{ K}$: (a) z $n = 1\text{ wt. \%}$, (b) z $n = 5\text{ wt. \%}$ i (c) z $n = 10\text{ wt. \%}$

Oszacowano, że najwięcej wolnych rodników i kompleksów trójwartościowego tytanu znajduje się w nanokompozycie 5Fe,N-TiO_2 , a najmniej w 10Fe,N-TiO_2 . Najsilniejszy sygnał rezonansowy FeTiO_3 jest obserwowany w nanokompozycie 10Fe,N-TiO_2 , co pokrywa się z badaniami XRD [251].



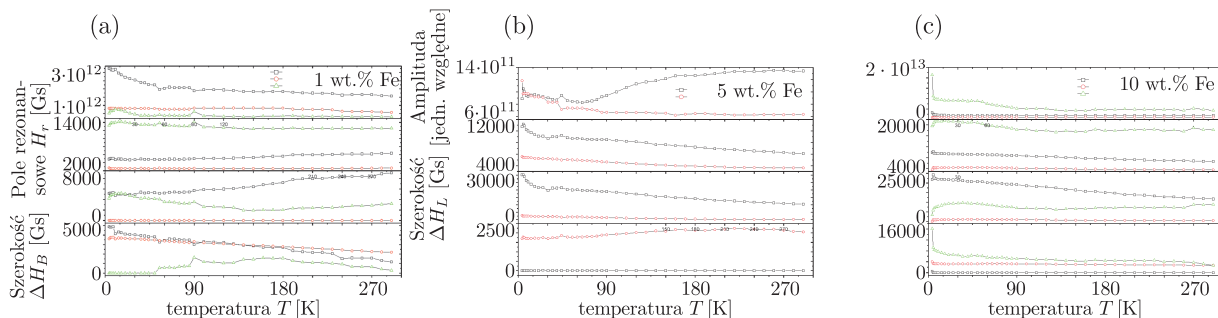
Rysunek 5.10. Doświadczalne widma FMR (symbole) i dopasowania funkcją Callen'a (linia ciągła) $n\text{Fe,N-TiO}_2$ dla temperatur: (a) $T = 20\text{ K}$, (b) $T = 150\text{ K}$ i (c) $T = 290\text{ K}$

Rysunek 5.10 przedstawia doświadczalne widma FMR $n\text{Fe,N-TiO}_2$ (symbole) i ich dopasowania funkcją Callena (linia ciągła) dla wybranych temperatur 20, 150 i 290 K. Widma FMR nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ dość dobrze udało się dopasować dwoma składnikami opisanymi funkcjami Callena. Można stwierdzić, że te składowe są konsekwencją istniejącej anizotropii badanego układu spinowego. Dla funkcji Callena, w przypadku liniowo spolaryzowanego pola mikrofalowego, otrzymujemy następujące równanie [257]:

$$I(H) \propto \frac{H_0^2 [(H_0^2 + \Delta_B^2)(H^2 \Delta_B + 2H_0|H|\delta_B) + H_0^2(H_0^2 + \delta_B^2)\Delta_B]}{[(H - H_0)^2 H_0^2 + (|H|\Delta_B + H_0\delta_B)^2][(H + H_0)^2 H_0^2 + (H\Delta_B + H_0\delta_B)^2]} \quad (5.1)$$

gdzie H_0 jest prawdziwym polem rezonansowym, Δ_B jest szerokością rezonansową związaną z relaksacją typu Landaua-Lifshitzza i δ_B jest szerokością rezonansową związaną z relaksacją Blocha-Bloembergena. W pewnych warunkach relaksacja Landaua-Lifshitzza jest podłużną (typu spin-sieć) i Blocha-Bloembergena jest relaksacją poprzeczną (typu spin-spin). Wyniki dopasowania są przedstawione na Rysunku 5.10 linią ciągłą. Wszystkie parametry silnie zależą od wyjściowej koncentracji żelaza.

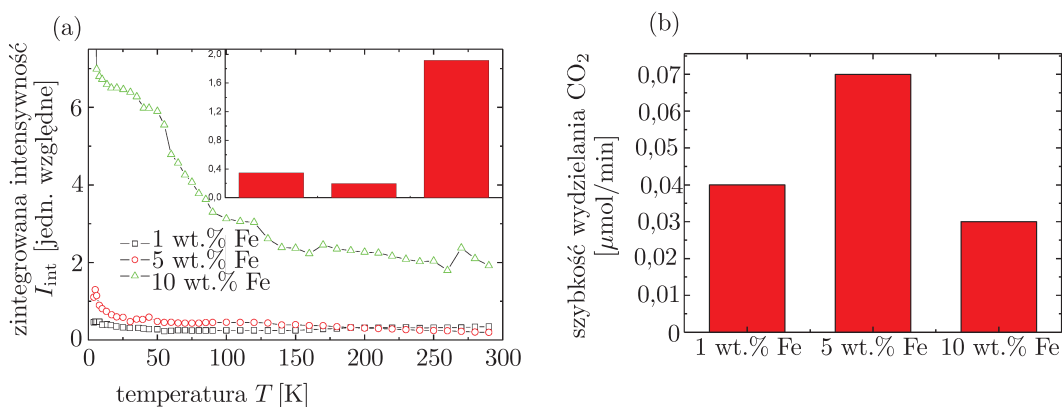
Rysunek 5.11 przedstawia temperaturową zależność parametrów FMR (amplituda, pole rezonansowe i dwa rodzaje szerokości) otrzymane przez dopasowanie funkcją Callena dla trzech badanych nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$. Pole rezonansowe słabo zależy od temperatury i w wyższych temperaturach wzrasta z maleniem temperatury. Zakładając, że pole anizotropii H_{aniz} jest różnicą pól składowych, $H_{\text{aniz}} \sim H_i - H_j$, wówczas największą wartość



Rysunek 5.11. Temperaturowa zależność parametrów FMR (amplituda, pole rezonansowe i dwa rodzaje szerokości) otrzymane przez dopasowanie funkcją Callena dla trzech badanych nanokompozytów: (a) 1Fe,N-TiO₂, (b) 5Fe,N-TiO₂ i (c) 10Fe,N-TiO₂

ta różnica osiąga w nanokompozycie z $n = 10\%$ ($H_{\text{aniz}} \sim 16\text{ kG}$), a najmniejszą dla $n = 1\text{ wt.}\%$ ($\sim 2\text{ kG}$). Z maleniem temperatury powyższa różnica słabo wzrasta we wszystkich badanych nanokompozytach.

Składowe szerokości linii rezonansowej dla nanokompozytów z $n = 1\text{ wt.}\%$ i $n = 5\text{ wt.}\%$ słabiej zależą od zmiany temperatury, lecz dla $n = 10\text{ wt.}\%$ silną zależność szerokości linii rezonansowych obserwuje się poniżej $T = 10\text{ K}$ dla obu rodzajów relaksacji (Rysunek 5.11 c). Dla najsilniejszej składowej w nanokompozycie z $n = 10\text{ wt.}\%$ (oznaczonego jako składnik 3), z dużo większą amplitudą w niskich temperaturach, szerokość Landaua-Lifshitz'a maleje, natomiast szerokość Blocha-Bloembergena wzrasta gwałtownie przy chłodzeniu poniżej 10 K . Takie zachowanie jest oznaką procesów reorientacji układu spinów, który pokazują na istotne zmiany oddziaływań dipolowych.



Rysunek 5.12. Porównanie magnetycznych i fotokatalitycznych właściwości trzech badanych nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$: (a) temperaturowa zależność zintegrowanej intensywności, (b) szybkość wydzielania się CO₂ w zależności od n

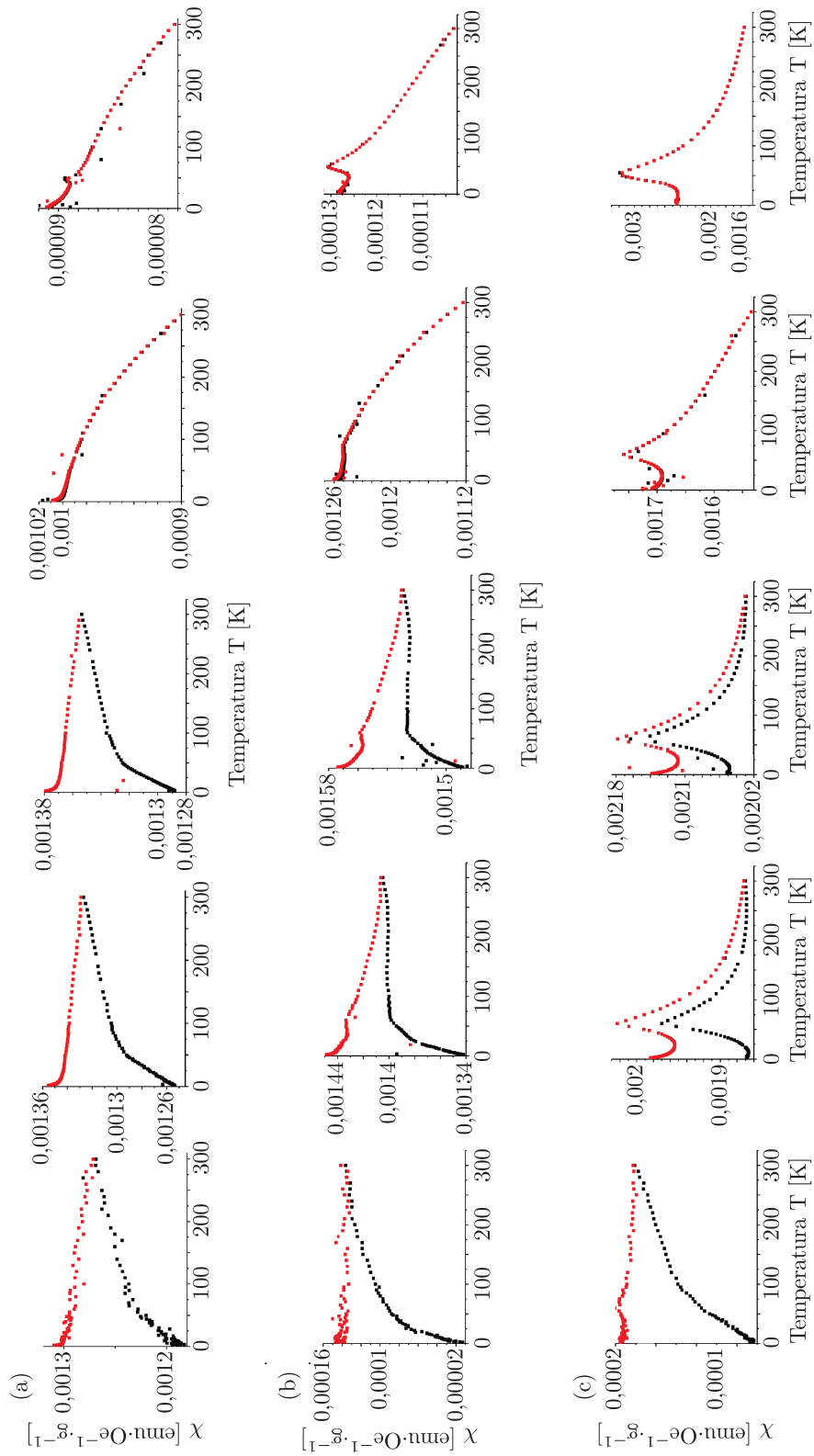
Inny ważny parametr, zintegrowana intensywność widma FMR, jest obliczany jako iloczyn amplitudy i kwadratu szerokości linii (odzwierciedla on stężenie magnetycznych nanocząstek). Zależność temperatura FMR zintegrowanej intensywności badanych nanokompozytów przedstawiono na Rysunku 5.12 a. Najbardziej intensywny sygnał FMR został zarejestrowany dla próbki z $n = 10\text{ wt.}\%$. Najmniejsza zintegrowana intensywność w temperaturze 290 K uzyskano dla nanokompozytów $n = 5\text{ wt.}\%$. Poniżej 200 K nanokompozyt $n = 1\text{ wt.}\%$ wykazuje najmniejszą zintegrowaną intensywność. Oznacza to, że efekt naskórkowy, z powodu temperaturowych zmian przewodnictwa elektrycznego próbki, odgrywa istotną rolę w wyższych temperaturach [258].

Aktywność katalityczną naszych próbek była badana i opisana w pracy [245]. Stwierdzono, że podwójnie modyfikowane fotokatalizatory wykazują znacznie większą aktywność niż nanokompozyty pojedynczo-modyfikowane i najwyższą aktywność uzyskano dla stężenie żelaza wynoszącego $n = 5$ wt. %. Na Rysunku 5.12b pokazano wydzielanie CO_2 podczas rozkładu fotokatalitycznego kwasu octowego pod lampą rtęciową, promieniującą światło widzialne (> 400 nm). Porównanie obu wykresów na Rysunku 5.12 pozwala wyciągnąć wniosek, że im większa jest zintegrowana intensywność FMR, tym mniejsza jest aktywność katalityczna nanokompozytu $n\text{Fe,N-TiO}_2$. Powszechnie przyjmuje się [251], że obecność fazy FeTiO_3 w strukturze TiO_2 poprawia skuteczność fotokatalityczną podczas naświetlania światłem widzialnym. Wyjaśnia to, dlaczego nanokompozyt $n = 5$ wt. % jest w związku z tym bardziej efektywny od nanokompozytu z $n = 1$ wt. %. Z drugiej strony wiadomo [251], że duża ilość Fe_3O_4 może być odpowiedzialna za niską fotoaktywność TiO_2 i stąd dający najintensywniejszy sygnał FMR (najwyższe stężenie tlenku żelaza) zarazem ma najniższą aktywność fotokatalityczną (nanokompozyt z $n = 10$ wt. %).

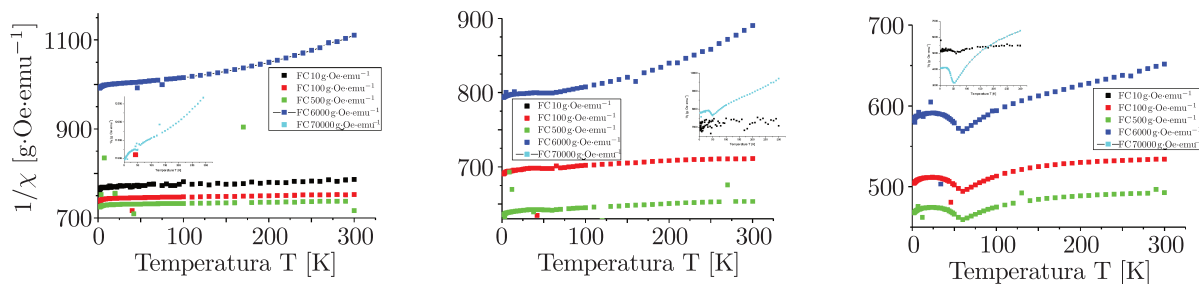
Przejdźmy teraz do omówienia stałoprądowej podatności magnetycznej omawianych kompozytów. Rysunek 5.13 przedstawia dla ko-modyfikowanych żelazem i azotem ditlenku tytanu TiO_2 , $n\text{Fe,N-TiO}_2$ ($n = 1$ wt. %, 5 wt. % i 10 wt. %) temperaturową zależność stałoprądowej (DC) podatności magnetycznej (χ), zarejestrowaną w modach ZFC i FC, dla różnych wartości zewnętrznych pól magnetycznych. We wszystkich nanokompozytach, dla modu ZFC i dla zewnętrznego pola magnetycznego $H = 50$ Oe, obserwuje się superparamagnetyczny stan pochodzący od magnetycznych aglomeratów [32, 39, 220].

Krzywe ZFC i FC wyglądają podobnie jak dla matryc niemagnetycznych zawierających niskie stężenia niejednorodnie rozłożonych aglomeratów magnetycznych $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Po przyłożeniu silnego pola magnetycznego ($H = 7$ T) pojawia się pik w podatności magnetycznej w temperaturach 49 K, 48 K i 54 K dla nanokompozytów odpowiednio z $n = 1$ wt. %, $n = 5$ wt. % i $n = 10$ wt. %. Najbardziej intensywny jest on dla nanokompozytu 10 %Fe,N-TiO₂ i występuje przy wyższej temperaturze niż dla pozostałych dwóch nanokompozytów. Intensywność piku zależy od wartości przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego (Rysunek 5.13 c). Przyłożenie pola magnetycznego powoduje powstanie w niskich temperaturach dalekozasięgowego uporządkowania antyferromagnetycznego.

Rysunek 5.14 przedstawia temperaturową zależność odwrotności stałoprądowej podatności magnetycznej ($1/\chi$) nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ w modzie FC, dla różnych przyłożonych zewnętrznych pól magnetycznych. W wysokich temperaturach obserwujemy zachowanie typu Curie-Weissa ($\chi^{-1}(T) = (T - \Theta)/C$) z ujemną wartością Θ dla $T > 200$ K. Wskazuje to na występowanie silnych oddziaływań antyferromagnetycznych. W niskich przyłożonych zewnętrznych polach magnetycznych obserwuje się istotne różnice między krzywymi ZFC i FC. Maksymalna wartość podatności magnetycznej nie wykazuje ostrego piku i zależy od wielkości przyłożonego pola magnetycznego (Rysunek 5.13). W przypadku nieoddziałujących nanocząstek magnetycznych maksymalna wartość podatności magnetycznej (osiągana w T_{max}) odpowiada średniej temperaturze blokowania w superparamagnetykach, która zależy od rozkładu wielkości nanocząstek [24, 25]. Dipolowe i wymienne oddziaływania między nanocząstkami magnetycznymi są odpowiedzialne za przesunięcie T_{max} w stronę wyższych temperatur, a także poszerzenie piku χ_{ZFC} i spłaszczaniu krzywych podatności magnetycznych ZFC/FC.



Rysunek 5.13. Temperaturowa zależność stałoprdowej podatności magnetycznej (χ) nanokompozytów $n\text{Fe}_x\text{N}_{1-x}\text{TiO}_2$ w trybach ZFC i FC dla różnych wartości zewnętrznych pól magnetycznych: (a) $n = 1$ wt. %, (b) $n = 5$ wt. % i (c) $n = 10$ wt. %



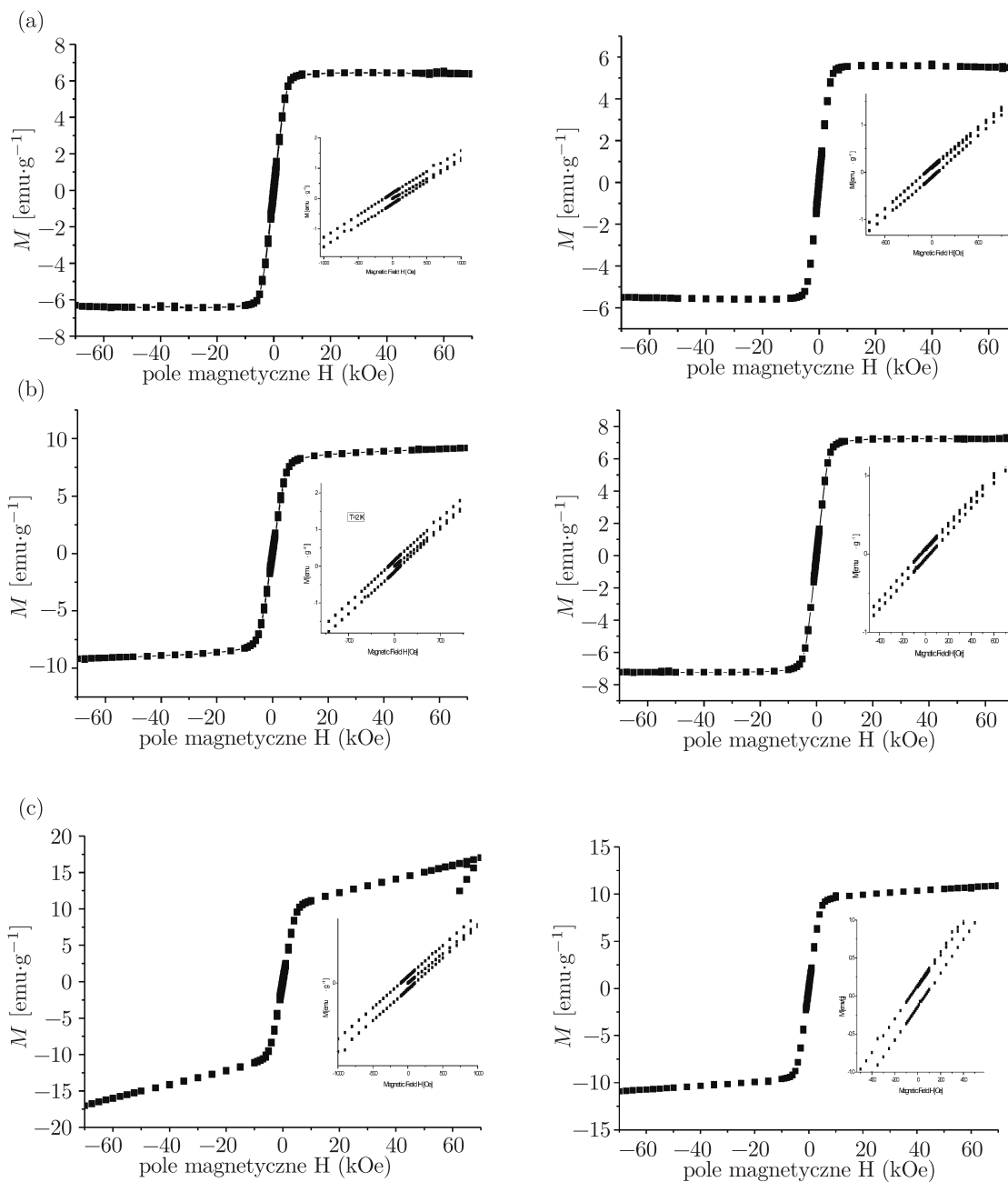
Rysunek 5.14. Temperaturowa zależność odwrotności stałoprądowej podatności magnetycznej ($1/\chi$) nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ w modzie FC dla różnych wartości przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego (a) $n = 1$ wt.%, (b) $n = 5$ wt.% i (c) $n = 10$ wt. %

Rysunki 5.15 przedstawiają zależność stałoprądowej magnetyzacji od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego dla nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ w temperaturach $T = 2\text{ K}$ i $T = 300\text{ K}$ z $n = 1$ wt.%, $n = 5$ wt.% i $n = 10$ wt.%. Wewnątrz rysunków przedstawione są histerezy magnetyczne badanych nanokompozytów w temperaturze pokojowej i dla $T = 2\text{ K}$. W zależności od nanokompozytu obserwuje się istotne różnice w parametrach histerezy. Przecięcie osi związanej z przyłożeniem zewnętrznego pola magnetycznego w pętli histerezy (H_+ i H_-) otrzymujemy pole koercji (H_c), $H_c = (H_+ + H_-)/2$. W Tabeli 5.2 podano zmierzone wartości namagnesowania nasycenia (M_s), pola koercji (H_c) i pozostałości magnetycznej (M_r) dla nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$ w $T = 2\text{ K}$ i temperaturze pokojowej. Namagnesowanie nasycenia rośnie ze zwiększeniem n i maleniem temperatury. W niskich temperaturach pole koercji H_c i pozostałość magnetyczna M_r są większe dla nanokompozytu z $n = 1$ wt.%, podczas gdy w wyższych temperaturach te różnice są mniejsze.

Tabela 5.2. Magnetyzacja nasycenia (M_s), pole koercji (H_c) i pozostałość magnetyczna (M_r) dla trzech nanokompozytów $n\text{Fe,N-TiO}_2$

n (%)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	H_c (Oe)
	$T = 2\text{ K}$		$T = 300\text{ K}$		$T = 2\text{ K}$	$T = 300\text{ K}$
1	6,4(1)	0,20(2)	5,7(1)	0,11(2)	136(2)	70(2)
5	9,3(1)	0,07(2)	7,3(1)	0,08(2)	41(2)	34(2)
10	10,9(1)	0,12(2)	10,8(1)	0,13(2)	66(2)	63(2)

Przygotowane nanokompozyty w obecności żelaza przekształcają się z amorficznego anatazu w rutyl [245]. Ilość fazy FeTiO_3 wzrasta ze wzrostem zawartości Fe. Dodatkowe fazy Fe_3O_4 (dla $n = 10$ wt.%) i TiN (dla $n = 1$ wt.%) obserwuje się w nanokompozytach, co widać z pomiarów XRD. Ilość rutylu nieznacznie maleje wraz ze wzrostem n . Wprowadzając żelazo w podsieci jonów tytanu może wytworzyć stan ferromagnetyczny [259]. Pomiar FMR wykazały, że niskie stężenie nanocząsteczek magnetycznych Fe_3O_4 daje intensywny sygnał rezonansowy [255]. Nie zaobserwowanie fazy Fe_3O_4 metodą XRD dla nanokompozytów z $n = 1$ wt.%, i z $n = 5$ wt.% może być spowodowane ograniczoną czułością tej metody. Na właściwości magnetyczne nanokompozytów wpływają trzy fazy: FeTiO_3 (stan paramagnetyczny w wysokich temperaturach), Fe_3O_4 (nanocząstki magnetyczne) i TiO_2 (uporządkowanie ferromagnetyczne). Nanocząstki magnetyczne Fe_3O_4 w wyższych temperaturach tworzą stan superparamagnetyczny, a FeTiO_3 – stan paramagnetyczny. Pętla histerezy pochodzi od rutylu TiO_2 po wprowadzeniu doń atomów żelaza, stąd też małe są wartości magnetyzacji nasycenia, pola koercji i pozostałości magnetycznej. Główny wkład do całkowitej magnetyzacji



Rysunek 5.15. Zależność stałoprądowej (DC) magnetyzacji od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego dla nanokompozytów $n\text{Fe}_3\text{N-TiO}_2$ przy $T = 2\text{ K}$ (po lewej) i $T = 300\text{ K}$ (po prawej):

(a) $n = 1\text{ wt. \%}$, (b) $n = 5\text{ wt. \%}$ i (c) $n = 10\text{ wt. \%}$

pochodzi od Fe_3O_4 i FeTiO_3 . W wyższych temperaturach w nanokompozycie współistnieją stany superparamagnetyczny i paramagnetyczny. Jony żelaza fazy FeTiO_3 poniżej 50 K i po przyłożeniu silnych pól magnetycznych są dalekozasięgowo uporządkowane antyferromagnetycznie (Rysunek 5.14) [259]. Ponieważ ilość fazy FeTiO_3 zwiększa się ze wzrostem n , stąd też podatność magnetyczna w temperaturze 58 K osiąga największą wartość dla nanokompozytu z $n = 10\text{ wt. \%}$.

Podsumowanie

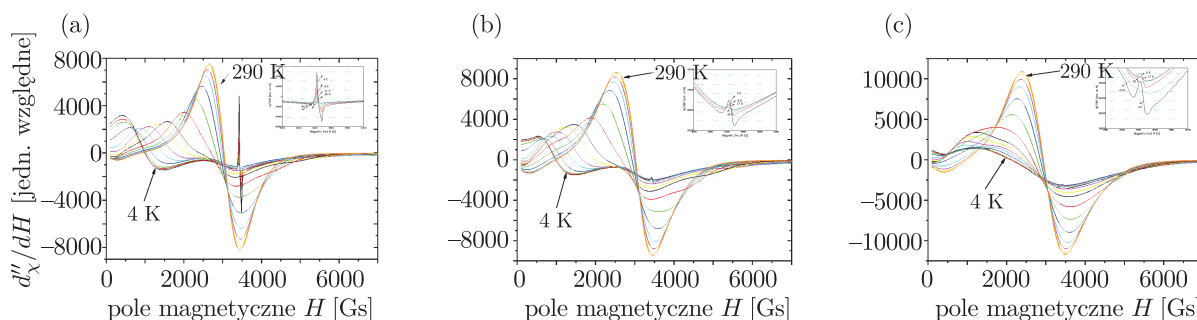
Analiza metodą FMR/EPR trzech ko-zmodyfikowanych przez obecność żelaza nanokompozytów N-TiO_2 prowadzi do wniosku, że właściwości magnetyczne tych materiałów

dostarczają cennych informacji na temat ich aktywności fotokatalitycznej. Obecność jonów Ti^{3+} , faz FeTiO_3 i Fe_3O_4 oraz wolnych rodników ma kluczowe znaczenie dla procesów fotokatalitycznych. We wszystkich trzech badanych nanokompozytach zostały zidentyfikowane fazy FeTiO_3 i wolne rodniki. W przypadku nanokompozytów z $n = 1$ wt. % oraz $n = 5$ wt. % zaobserwowano wyższe stężenie jonów Ti^{3+} . Wszystkie nanokompozyty są przewodzące. W temperaturze pokojowej najwyższe przewodnictwo elektronowe występuje w nanokompozycie $n = 5$ wt. %, a najmniejsze w nanokompozycie $n = 10$ wt. %. Obecność trójwartościowych jonów tytanu wraz z wolnymi rodnikami jest odpowiedzialna za poprawę właściwości fotokatalitycznych w świetle widzialnym z ko-modyfikowanym $(n\text{Fe,N})\text{-TiO}_2$.

W nanokompozytach $n\text{Fe,N-TiO}_2$ współistnieją trzy różne fazy magnetyczne. Po wprowadzeniu atomów żelaza w rutylu aglomeraty magnetyczne Fe_3O_4 są odpowiedzialne za stan superparamagnetyczny. W fazie FeTiO_3 zaobserwowano przejście fazowe ze stanu paramagnetycznego do dalekozasięgowego uporządkowania antyferromagnetycznego.

5.3. Nanokompozyty $n\text{Ni,N-TiO}_2$

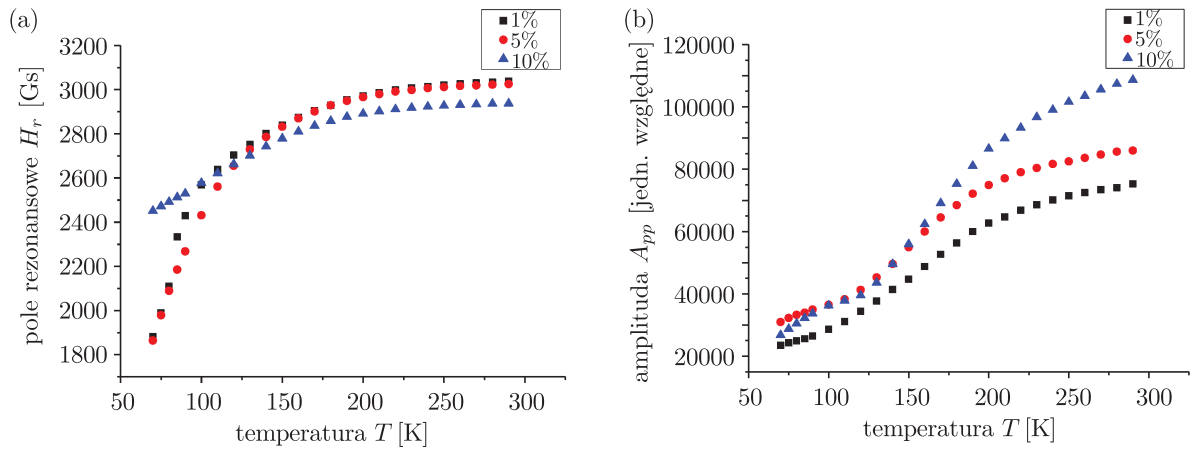
Skład fazowy nanokompozytów $n\text{Ni,N-TiO}_2$, gdzie n oznacza procentowy wagowy udział Ni, jest dość skomplikowany. W przypadku nanokompozytu 1Ni,N-TiO_2 pomiary XRD wykazały występowanie tylko rutylu [260]. Możemy więc przyjąć, że jeśli inne fazy krystaliczne są obecne w strukturze 1Ni,N-TiO_2 , to ich ilość jest nieznacząca. W nanokompozytach 5Ni,N-TiO_2 i 10Ni,N-TiO_2 występuje metaliczny nikiel. W przypadku nanokompozytu 5Ni,N-TiO_2 pojawia się także faza TiN. W powyższych nanokompozytach po naświetlaniu promieniowaniem UV/Vis nastąpił wzrost współczynnika absorpcji światła w stosunku do obserwowanego dla anatazu czy rutylu, co odpowiada za ich niemal czarny kolor [261]. Głównym powodem tego zjawiska jest obecność tlenku niklu, obecność w strukturze azotu, jak również występowanie defektów sieci krystalicznej fotokatalizatorów.



Rysunek 5.16. Temperaturowa zależność widm FMR/EPR nanokompozytów $n\text{Ni,N-TiO}_2$ (a) $n = 1$ wt. %, (b) $n = 5$ wt. %, (c) $n = 10$ wt. %

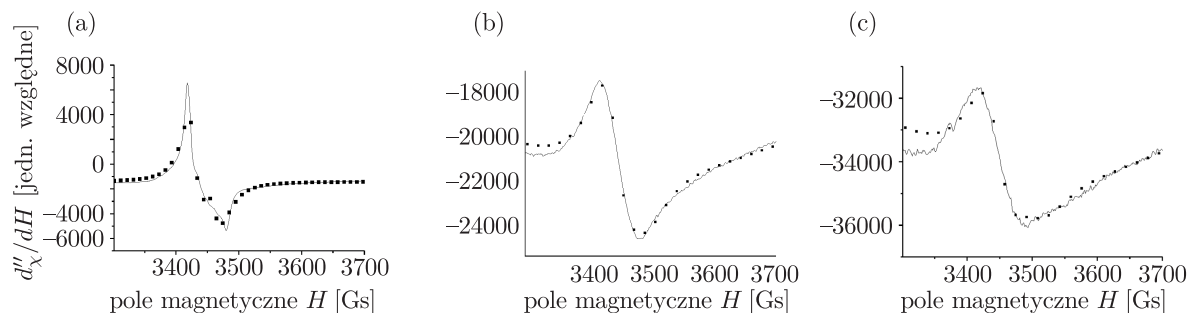
Rysunek 5.16 przedstawia temperaturową zależność widm FMR/EPR nanokompozytów $n\text{Ni,N-TiO}_2$ ($n = 1$ wt. %, $n = 5$ wt. % i $n = 10$ wt. %). Widma są zdominowane przez pojedynczą intensywną, szeroką, silnie asymetryczną linię rezonansową, która jest charakterystyczna dla widma FMR aglomerowanych nanocząstek magnetycznych [32, 39]. W temperaturze pokojowej linia rezonansowa występuje w polu magnetycznym $H_r = 304,0(1)$ mT i ma szerokość $\Delta H_{pp} = 84,0(1)$ mT (dla nanokompozytu 1Ni,N-TiO_2), w polu $H_r = 300,0(1)$ mT, i ma szerokość $\Delta H_{pp} = 98,0(1)$ mT (dla nanokompozytu 5Ni,N-TiO_2) oraz w polu $H_r =$

294,3(1) mT i ma szerokość $\Delta H_{pp} = 110,7(1)$ mT (dla nanokompozytu 10Ni,N-TiO₂). Wartości powyższych parametrów linii rezonansowej otrzymano stosując procedurę opisaną przez Koksharova i in. [1]. W temperaturze $T = 17$ K powyższe parametry są odpowiednio równe $H_r = 301,6(1)$ mT, $\Delta H_{pp} = 81,7(1)$ mT, $H_r = 301,6(1)$ mT, $\Delta H_{pp} = 81,9(1)$ mT oraz $H_r = 230,0(1)$ mT, $\Delta H_{pp} = 230,0(1)$ mT. Dla małych stężeń niklowych nanocząstek magnetycznych w nanokompozycie polimerowym otrzymano następujące wartości parametrów linii rezonansowej: $H_r = 300,3(1)$ mT, $\Delta H_{pp} = 69,3(2)$ mT w temperaturze pokojowej i $H_r = 43,0(1)$ mT, $\Delta H_{pp} = 300,0(2)$ mT w temperaturze $T = 17$ K [27]. W temperaturze pokojowej wartości pól rezonansowych i szerokości linii są porównywalne z parametrami dla 1Ni,N-TiO₂, ale tempo zmian parametrów linii rezonansowych z maleniem temperatury wykazuje dość znaczne różnice. Można więc wywnioskować, że procesy reorientacji w układach spinowych i oddziaływania dipolowe zależą w dużym stopniu od rodzaju materiału.



Rysunek 5.17. Temperaturowa zależność pola rezonansowego H_r (a) i amplitudy A_{pp} (b) dla nanokompozytów n Ni,N-TiO₂

Rysunek 5.17 przedstawia temperaturową zależność pola rezonansowego H_r i amplitudy A_{pp} dla nanokompozytów n Ni,N-TiO₂. Taka zależność pola rezonansowego i amplitudy jest charakterystyczna dla widm FMR nanocząstek magnetycznych w kompozytach, a w szczególności dla nanokompozytu 1Ni,N-TiO₂ [32, 35]. Nanokompozyty 1Ni,N-TiO₂ i 5Ni,N-TiO₂ wykazują prawie takie samo zachowanie termiczne pola rezonansowego i amplitudy, ale nanokompozyt 10Ni,N-TiO₂ wykazuje znaczną różnicę. Zwiększona koncentracja centrów magnetycznych może wpływać istotnie na dynamikę reorientacji spinowej w układzie magnetycznym. Pole rezonansowe zachowuje się inaczej niż w przypadku dotychczas badanych nanocząstek niklu pokrytych węglem rozdyspergowanych w kompozycie polimerowym [262, 263], ale podobnie jak w przypadku nanocząstek γ -Fe₂O₃ osadzonych w polimerze [32, 39]. Wartość temperaturowego gradientu pola rezonansowego $\Delta H_r / \Delta T$, w zakresie temperatur od 290 K do 210 K wynosi: $\Delta H_r / \Delta T = 0,63(3)$ G/K, a od 110 do 70 K – $\Delta H_r / \Delta T = 17,5(1)$ G/K. Wartości te są prawie takie same jak dla nanokompozytów 5Ni,N-TiO₂ i 10Ni,N-TiO₂. Zmiany pól rezonansowych pod wpływem temperatury są podobne do odpowiednich zmian uzyskanych w przypadku 0,1 wt. % do 0,3 wt. % nanocząstek γ -Fe₂O₃ w matrycy PTT [32, 39]. Procedura zaproponowana przez Koksharova i in. [1] do wyznaczania parametrów widm FMR jest prostą metodą i dość dobrze opisuje dynamiczne własności materiałów zawierających nanocząstki magnetyczne i może być stosowana w inży-



Rysunek 5.18. Widmo EPR kompleksów trójwartościowych jonów tytanu i dopasowanie dwoma funkcjami Lorentza (3.19) dla nanokompozytów $n\text{Ni,N-TiO}_2$ przy temperaturze $T = 4\text{ K}$ (a) $n = 1\text{ wt. \%}$, (b) $n = 5\text{ wt. \%}$ i (c) $n = 10\text{ wt. \%}$

nierii materiałowej jako jedna z metod charakteryzacji materiałów na poziomie oddziaływań atomowych.

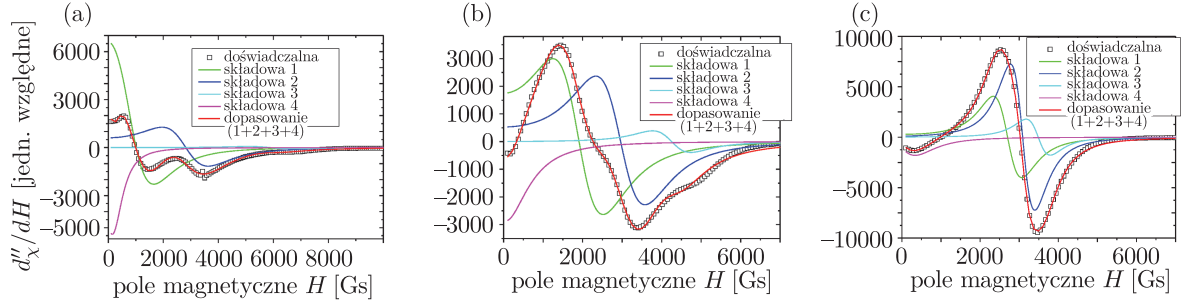
Wewnętrzne rysunki na Rysunku 5.16 przedstawiają zależność od temperatury widma EPR pochodzących od kompleksów trójwartościowych jonów tytanu w nanokompozytach $n\text{Ni,N-TiO}_2$. W wyższych temperaturach widma FMR aglomeratów magnetycznych dominują, a ich intensywność wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. W przeciwieństwie do tego, intensywność widm EPR związanych z trójwartościowymi jonami tytanu maleje ze wzrostem temperatury. Rysunek 5.18 przedstawia widma EPR kompleksów trójwartościowych jonów tytanu i dopasowania dwoma funkcjami Lorentza (3.19), uwzględniającymi składowe w dodatnim i ujemnym polu magnetycznym dla nanokompozytów $n\text{Ni,N-TiO}_2$ w temperaturze $T = 4\text{ K}$. W Tabeli 5.3 są podane otrzymane parametry widm EPR dla wszystkich trzech badanych nanokompozytów. Najbardziej intensywny sygnał EPR został zarejestrowany od nanokompozytu 1Ni,N-TiO_2 , w następnej kolejności od 10Ni,N-TiO_2 i 5Ni,N-TiO_2 . Biorąc pod uwagę wartości czynników g widm EPR jest bardzo prawdopodobne, że pochodzi on od powierzchniowych centrów magnetycznych Ti^{3+} [264]. Aktywność katalityczna TiO_2 zależy przede wszystkim od rodzaju i koncentracji defektów powierzchniowych, które są głównie powiązane z defektami Ti^{3+} i wakansami tlenowymi. Najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazuje nanokompozyt 5Ni,N-TiO_2 .

Tabela 5.3. Parametry widma EPR dla trójwartościowych jonów tytanu

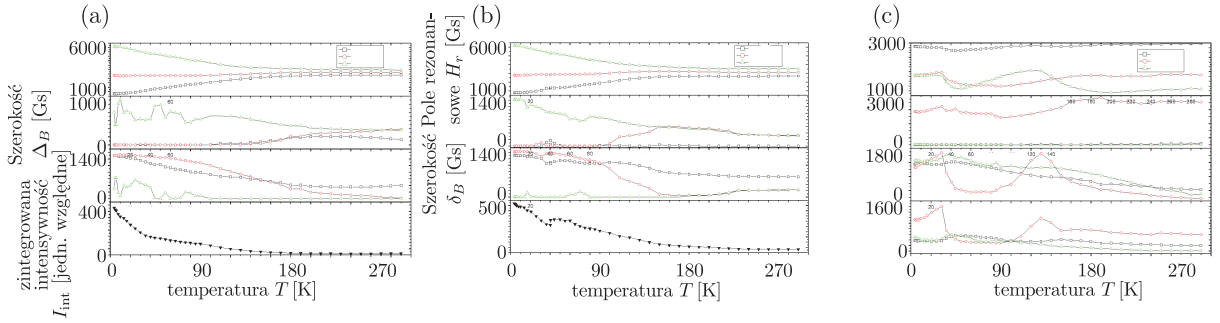
Nanokompozyt	g	$\Delta H_{pp} [\text{G}]$	$I_{\text{integr}} [\text{a. u.}]$
1 %Ni-TiO ₂	$\perp 1,966(2) \parallel 1,951(2)$	$\perp 11,7(2) \parallel 15,3(9)$	$\perp 55 \parallel 59$
5 %Ni-TiO ₂	$\perp 1,956(2) \parallel 1,936(2)$	$\perp 24,6(3) \parallel 25,8(9)$	$\perp 19 \parallel 6$
10 %Ni-TiO ₂	$\perp 1,957(2) \parallel 1,950(2)$	$\perp 26,9(7) \parallel 32,9(7)$	$\perp 14 \parallel 7$

Widma FMR trzech badanych nanokompozytów $n\text{Ni,N-TiO}_2$ dopasowano z powodzeniem za pomocą trzech składowych linii opisanych funkcjami Callena (5.1). Na Rysunku 5.19 przedstawiono przykład dopasowania dla nanokompozytu 5Ni,N-TiO_2 w trzech różnych temperaturach. Składowe mogą pochodzić od anizotropii magnetycznej lub od innych faz magnetycznych. Należy mieć na uwadze, że rozważane nanokompozyty zawierały nanocząstki o losowym rozkładzie ich osi magnetycznych w stosunku do przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego.

Na Rysunku 5.20 przedstawiono zależność temperaturą parametrów FMR, mianowicie właściwe pole rezonansowe, dwa rodzaje szerokości i zintegrowaną intensywność dla



Rysunek 5.19. Widma FMR nanokompozytów 5Ni,N-TiO₂ doświadczalne i dopasowanie funkcją Callena (5.1) w różnych temperaturach: (a) $T = 4\text{ K}$, (b) $T = 90\text{ K}$ i (c) $T = 290\text{ K}$



Rysunek 5.20. Temperaturowa zależność parametrów FMR (położenie linii rezonansowej H_r), szerokości (Δ_B i δ_B) i zintegrowanej intensywności nanokompozytów: (a) $n = 1\text{ wt. \%}$, (b) $n = 5\text{ wt. \%}$, (c) $n = 10\text{ wt. \%}$

wszystkich badanych nanokompozytów. Pola rezonansowe w nanokompozytach 1Ni,N-TiO₂ i 5Ni,N-TiO₂ są zależne od temperatury i wykazują bardzo podobne zachowanie. W przeciwieństwie do tego pola rezonansowe w nanokompozycie 10Ni,N-TiO₂ wykazuje bardzo słabą zależność od temperatury. Składowe 1 i 3 w nanokompozytach 1Ni,N-TiO₂ i 5Ni,N-TiO₂ przesuwają się z zmianą temperatury w przeciwnych kierunkach, to sugeruje występowanie oddziaływania antyferromagnetycznego i ferromagnetycznego w układach spinowych. Dekompozycja widma FMR wykazała, podobnie jak w poprzedniej analizie z wykorzystaniem parametrów w uproszczony sposób, podobieństwo zachowań magnetycznych w nanokompozytach 1Ni,N-TiO₂ i 5Ni,N-TiO₂ i odmienne zachowanie w nanokompozycie 10Ni,N-TiO₂.

Bliższe przyjrzenie się zależności temperaturowej trzech składowych pola rezonansowego w badanych nanokompozytach wskazuje, że dwie składowe (1 i 2) mogą wynikać z anizotropii magnetycznej nanocząstek Ni. Składowe te mogą odpowiadać liniom pochodzącym od równoległej (składowa 1) i prostopadłej (składowa 2) orientacji nanocząstek w stosunku do przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. Rezonansowe pole magnetyczne w tych dwóch kierunkach są określane przez dwa równania podane przez Kittela [265]:

$$h\nu = g_{\text{eff}}\mu_B(H_{\perp} - 4\pi M_{\text{eff}}) \quad (5.2)$$

$$h\nu = g_{\text{eff}}\mu_B\sqrt{H_{\parallel}(H_{\parallel} + 4\pi M_{\text{eff}})} \quad (5.3)$$

gdzie równanie (5.2) opisuje prostopadłą orientację osi łatwego namagnesowania nanocząstki, a równanie (5.3) równoległą orientację w stosunku do przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. W powyższych równaniach ν jest częstotliwość rezonansowa, μ_B jest magneton Bohra, $H_{\perp}$ i $H_{\parallel}$ są doświadczalnymi wartościami rezonansowego pola magnetycznego, g_{eff} jest efektywnym czynnikiem rozszczepienia spektroskopowego g i M_{eff} jest efektywnym namagnesowaniem nanocząstki.

Wyliczone z równań (5.2) oraz (5.3) efektywny spektroskopowy czynnik g_{eff} i efektywne namagnesowanie M_{eff} , w trzech różnych temperaturach, dla trzech badanych próbek są zebrane w Tabeli 5.4. Czynnik g_{eff} jest większy dla nanokompozytów o większym stężeniu niklu i ogólnie wzrasta ze spadkiem temperatury. Jest to zrozumiałe, ponieważ większy współczynnik g_{eff} oznacza zwiększenie wewnętrznego pola magnetycznego, i powinien on mieć większą wartość w bardziej zagęszczonych próbkach magnetycznych w niższych temperaturach. Podobne zachowanie obserwuje się dla efektywnego namagnesowania. Uzyskane wartości M_{eff} (w przedziale od 15,5 do 121 Gs) są znacznie mniejsze niż nasycenie namagnesowania metalicznego niklu $M_s = 485$ Gs [265]. Jest oczywiste, że jony niklu w naszych nanokompozytach nie są zagęszczone i współczynnik wypełnienia jest znacznie mniejszy niż jeden. Niewielki spadek namagnesowania w nanokompozycie 10Ni,N-TiO₂ w temperaturze 4 K może być wyjaśniony poprzez zamrożenie części nanocząstek niklowych powodujących, że linia rezonansowa przesuwają się w stronę mniejszych wartości w stosunku do przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego [33].

Tabela 5.4. Wartości efektywnego spektroskopowego czynnika g_{eff} i efektywnej magnetyzacji M_{eff} dla trzech różnych temperatur badanych nanokompozytów

	1Ni,N-TiO ₂			5Ni,N-TiO ₂			10Ni,N-TiO ₂		
	$T=300$ K	$T=100$ K	$T=2$ K	$T=300$ K	$T=100$ K	$T=2$ K	$T=300$ K	$T=100$ K	$T=2$ K
g_{eff}	2,26	2,69	5,17	2,37	2,52	5,10	3,27	3,76	3,34
M_{eff} [G]	15,5	30,0	121,0	23,6	43,2	117,3	71,8	86,1	67,0

Zależności temperaturowe szerokości składowych linii rezonansowych wykazują tylko słabe zmiany w zakresie wysokich temperatur we wszystkich nanokompozytach. Silniejsze zmiany szerokości obserwuje się poniżej 180 K dla szerokości Landaua-Lifshitz (zmniejsza się przy chłodzeniu) i szerokości Blocha-Bloembergena (zwiększa się przy chłodzeniu) dla składowych 1 i 2 w nanokompozytach 1Ni,N-TiO₂ i 5Ni,N-TiO₂. Szerokość Landaua-Lifshitz wzrasta, podczas gdy szerokość Blocha-Bloembergena jest prawie stała dla składowej 3. Dla nanokompozytu 10Ni,N-TiO₂ szerokość Landaua-Lifshitz zwiększa się dla wszystkich składowych, podczas gdy dla szerokości Blocha-Bloembergena obserwuje się jedynie niewielkie zmiany. Zatem proces relaksacji spinów silnie zależy od stężenia niklu.

Intensywność zintegrowana wzrasta ze spadkiem temperatury w nanokompozytach 1Ni,N-TiO₂ i 5Ni,N-TiO₂, ale dla nanokompozytu 10Ni,N-TiO₂ dodatkowe piki w przebiegu tego parametru zaobserwowano w temperaturach 130 K i 30 K. Stosując prawo Curie-Weissa, $I(t) = C/(T - T_{\text{CW}})$, można wykazać, że oddziaływanie ferromagnetyczne dominuje w całym zakresie temperatur. W temperaturze pokojowej stosunek intensywności zintegrowanych dla nanokompozytów 1Ni,N-TiO₂, 5Ni,N-TiO₂ i 10Ni,N-TiO₂ wynosi 1:2:8. Zwiększa się stężenie niklu w kolejnych nanokompozytach, lecz zależność intensywności od koncentracji niklu nie jest liniowa.

Powód pojawienia się stanu ferromagnetycznego w TiO₂ domieszkowanym niklem jest nadal kwestią otwartą. Podstawienie Ni²⁺ w miejsce Ti⁴⁺ powoduje powstanie dwóch defektów tlenowych w celu utrzymania neutralności ładunku w sieci przestrzennej. Wakanse te mogą spuląpkować polaronowe elektrony, tworząc defekty typu F. W tym defekcie orbity elektronowe spuląpkowanego elektronu nakładają się na stany d sąsiednich atomów metalu [266]. W innych badaniach wykazano, że po wyżarzeniu w próżni monokryształ rutylu

TiO₂ wykazuje ferromagnetyzm, i że źródłem pola magnetycznego były klastery niklu powstałe przez segregację zanieczyszczeń NiO [267]. W konsekwencji powodem obserwowanego ferromagnetyzmu był nikiel gromadzący się na powierzchni próbki [268]. Ostatnio Bahadur i in. [269] stwierdzili, że wraz ze wzrostem zawartości Ni moment magnetyczny mieszanych krystalicznych proszków TiO₂ zmniejsza się z powodu wakansów tlenowych, niszczących uporządkowanie spinowe. Zatem obserwowany ferromagnetyzm wynika z uporządkowania spinów wywołanego oddziaływaniem wymiennym pomiędzy orbitalami dziura-pułapka tlenu z sąsiadującymi atomami Ni umieszczonymi w sieci.

Pomiary XRD wykazały, że w nanokompozytach 5Ni,N-TiO₂ i 10Ni,N-TiO₂ zostały wykryte piki pochodzące od metalicznego niklu [260]. Stąd proponuje się, że składnik 3 w widmie FMR we wszystkich kompozytach może pochodzić od tej fazy. Chociaż XRD nie wykazuje metalicznego niklu w nanokompozycie 1Ni,N-TiO₂, to dobrze wiadomo że technika rezonansu magnetycznego jest bardzo czuła i potrafi wykryć małą ilość niklu, poniżej progu wykrywalności przez XRD.

Aktywność katalityczna badanych nanokompozytów została zmierzona i opisana w pracy [260]. Badane nanokompozyty wykazywały znacznie większą aktywność, zwłaszcza te ze stężeniem niklu poniżej 5 wt. %. Wysoka aktywność fotokatalityczną nanokompozytu 5Ni,N-TiO₂ może być spowodowana przez kilka różnych czynników: (a) przez rutyl TiO₂, który zapewnia wyższą trwałość i zdolność pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego niż fazy bezpostaciowe lub anataz TiO₂, (b) domieszkę azotu w strukturze fotokatalitycznej, głównie wewnątrz TiO₂, co umożliwia wchłanianie światła widzialnego poprzez zwężenie pasma wzbronionego, (c) modyfikację niklem, co prowadzi do znacznych ilości niklu na powierzchni fotokatalizatorów, jak również wewnątrz próbki, (d) obecność TiN na powierzchni, który może również służyć jako pułapka elektronów i zwiększać separację ładunków. Porównanie zintegrowanej intensywności FMR z aktywnością fotokatalityczną badanych nanokompozytów pokazuje, że dla małych koncentracji Ni (nanokompozyty 1Ni,N-TiO₂ i 5Ni,N-TiO₂), ze wzrostem ilości centrów magnetycznych rośnie aktywność fotokatalityczna, ale w nanokompozycie 10Ni,N-TiO₂, gdzie sygnał FMR jest najsilniejszy, jego aktywność fotokatalityczna jest zmniejszona. Należy zauważyć, że aktywność fotokatalityczna jest odwrotnie proporcjonalna do natężenia sygnału EPR pochodzącego od defektów powierzchniowych związanych z trójwartościowymi jonami tytanu. Zatem co najmniej dwa elementy magnetyczne są zaangażowane w aktywność fotokatalityczną: defekty Ti³⁺ i nanocząstki ferromagnetyczne Ni. Domieszkowany niklem TiO₂ może powodować powstawanie wakansów tlenowych w związku z wymianą jonów Ti⁴⁺ przez jony Ni²⁺, a zatem ilość wakansów może zwiększać się wraz ze wzrostem stężenia Ni.

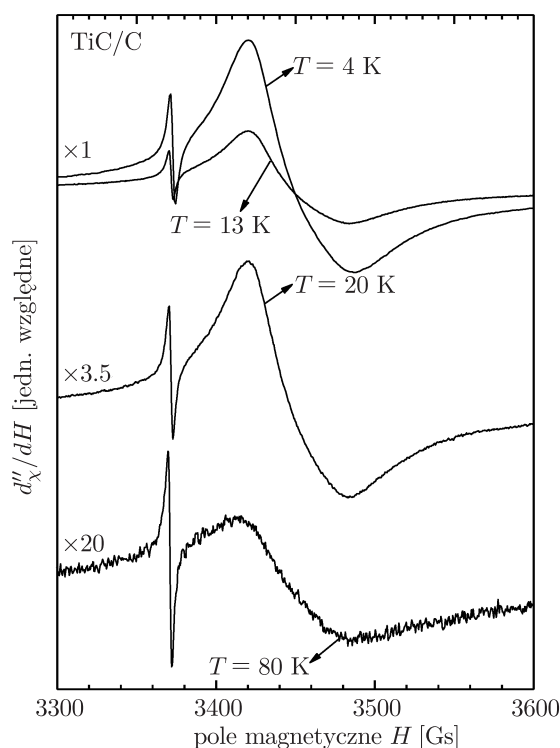
Podsumowanie

Przebadanie metodą rezonansu magnetycznego trzech nanokompozytów: 1Ni,N-TiO₂, 5Ni,N-TiO₂ i 10Ni,N-TiO₂, ujawniło obecność szerokiej linii FMR w całym badanym zakresie temperatury, 4 – 290 K, jak i wąskiej linii EPR w obszarze niskich temperatur. Linie EPR przypisano jonom Ti³⁺ powstałym na powierzchni nanoziaren, a widma FMR rozłożono na trzy składowe linie opisane funkcją Callena. Dwie z tych linii składowych przypisano równoległemu i prostopadłemu ustawieniu momentów magnetycznych względem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, a trzecią składową – klastrom metalicznego niklu. Wszystkie te centra magnetyczne odgrywają ważną rolę w aktywności fotokatalitycznej na-

nokompozytów. Większa ilość defektów Ti^{3+} wpływa ujemnie na aktywność fotokatalityczną, a dla ferromagnetycznego niklu zależność ta jest raczej skomplikowana. Wydaje się, że duża zawartość niklu (więcej niż 5 wt. % w tym przypadku) utrudnia uzyskanie dobrego fotokatalizatora.

5.4. Nanokompozyty TiN/C , TiC/C , Ti-Si-C i Ti-Si-C-N

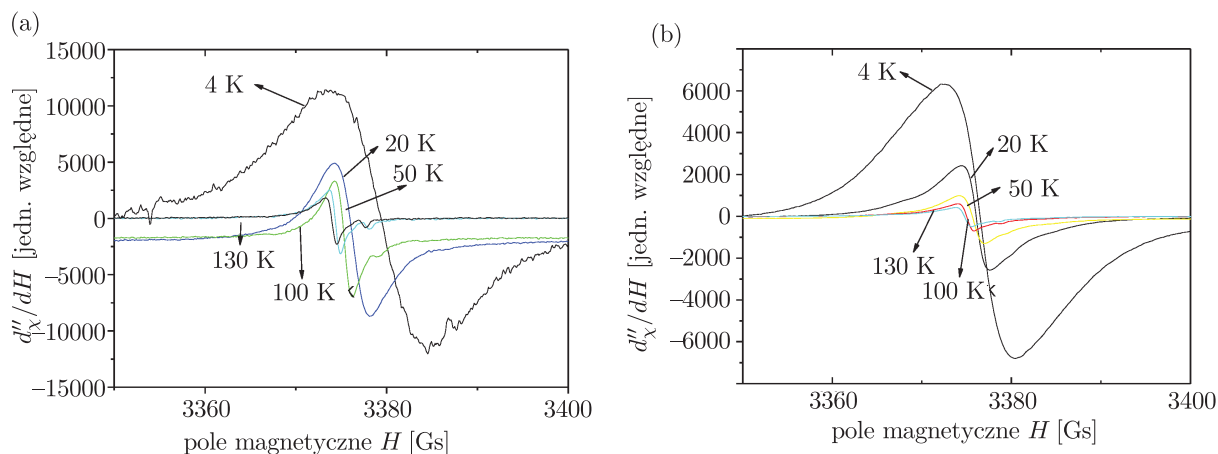
Sposób wytwarzania nanokompozytów TiC/C , TiN/N , $\text{TiC} / 20\% \text{SiC} / \text{C}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Si(C,N)} / \text{Ti(C,N)} / 1\% / \text{C}$ i ich szczegółową charakteryzację wykonaną metodami XRD i SEM przedstawiono w pracach [270, 271].



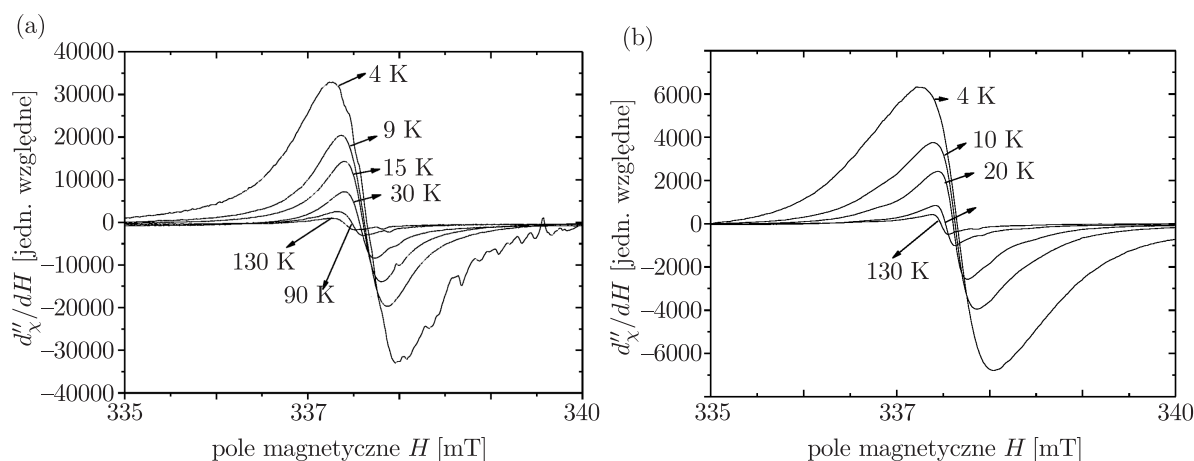
Rysunek 5.21. Widma EPR nanokompozytu TiC_x/C w różnych temperaturach

Rysunek 5.21 przedstawia przykładowe widma EPR nanokompozytu TiC_x/C w różnych temperaturach. Często w polach magnetycznych odpowiadających czynnikom $g_{\text{eff}} = 2,003(1)$ i $g_{\text{eff}} = 2,97(1)$ pojawiają się podobne linie rezonansowe, jak opisane wcześniej dla nanokompozytu TiO_2 . Dla nanokompozytu TiN/C nie zaobserwowano drugiej linii. Podobnie jak w przypadku ditlenku tytanu widmo EPR pochodzi od kompleksu trójwartościowego jonu tytanu. Nanokompozyty były wytwarzane z myślą o pokrywaniu powierzchni narzędzi czy też części ruchomych urządzeń. Taki materiał musi być odporny na korozję i wykazywać bardzo dobre właściwości trybologiczne. Okazuje się, że nanokompozyt TiC_x/C lepiej spełnia powyższe warunki.

Rysunki 5.22 i 5.23 przedstawiają widma EPR zlokalizowanych momentów magnetycznych w nanokompozytach $\text{TiC} / \text{SiC} / 20\% \text{C}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Si(C,N)} / \text{Ti(C,N)} / 1\% \text{C}$, $(\text{TiC}_x / \text{SiC})/\text{C}$ i $(\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7} / \text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiC})/\text{C}$ zarejestrowane w różnych temperaturach. W powyż-



Rysunek 5.22. Widma EPR w różnych temperaturach dla nanokompozytów: (a) TiC / SiC / 20 %C; (b) Si₃N₄ / Si(C,N) / Ti(C,N) / 1 %C



Rysunek 5.23. Widma EPR w różnych temperaturach dla nanokompozytów: (a) (TiC_x / SiC) / C; (b) (TiC_{0,3}N_{0,7} / Si₃N₄ / SiC) / C

szych próbkach można było zaobserwować bardzo wąską linię rezonansową EPR, powstającą dzięki obecności zlokalizowanych centrów magnetycznych. W temperaturze pokojowej w widmie EPR dominuje wąska linia rezonansowa przy $g_{\text{eff}} = 2,0036(1)$ o szerokości peak-to-peak $\Delta H_{\text{pp}} = 1,4(1)$ G dla nanokompozytu TiC / SiC / 20 %C; $g_{\text{eff}} = 2,0029(1)$ o szerokości peak-to-peak $\Delta H_{\text{pp}} = 1,7(1)$ G dla nanokompozytu Si₃N₄ / Si(C,N) / Ti(C,N) / 1 %C; $g_{\text{eff}} = 2,0030(1)$ o szerokości peak-to-peak $\Delta H_{\text{pp}} = 2,4(1)$ G dla nanokompozytu TiC_x / SiC) / C i $g_{\text{eff}} = 2,0033(1)$ o szerokości peak-to-peak $\Delta H_{\text{pp}} = 1,8(1)$ G dla nanokompozytu (TiC_{0,3}N_{0,7} / Si₃N₄ / SiC) / C. Parametry dopasowania widm EPR powyższych nanokompozytów są podobne. Istotna różnica występuje w zintegrowanej intensywności (ilość zlokalizowanych momentów magnetycznych). Nanokompozyty Si₃N₄ / Si(C,N) / Ti(C,N) / 1 %C i (TiC_{0,3}N_{0,7} / Si₃N₄ / SiC) / C otrzymano stosując dodatkową obróbkę termiczną. Stosunek zintegrowanej intensywności dla nanokompozytów TiC / SiC / 20 %C i Si₃N₄ / Si(C,N) / Ti(C,N) / 1 %C wynosi 3, a dla nanokompozytów (TiC_x / SiC) / C i (TiC_{0,3}N_{0,7} / Si₃N₄ / SiC) / C wynosi 2. W pierwszym przypadku mamy trzykrotny, a w drugim dwukrotny wzrost ilości zlokalizowanych momentów magnetycznych. Dodatkowa obróbka termiczna zwiększa ilość zlokalizowanych momentów magnetycznych, a zatem również ilość defektów.

We wszystkich przypadkach w wysokich temperaturach linia rezonansowa jest asymetryczna i najlepsze dopasowanie uzyskuje się stosując funkcję Dysona. Przeciwnie,

w niskich temperaturach linia rezonansowa jest prawie symetryczna i dobrze dopasowuje się funkcją Lorentza. Dopasowanie doświadczalnych widm EPR funkcjami Lorentza i Dysona przedstawiono w pracy [105].

Generalnie funkcja Dysona składa się ze składowej absorpcyjnej A i dyspersyjnej D :

$$\frac{d\chi}{dH} = A \frac{2x}{(1+x^2)^2} + D \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2} \quad (5.4)$$

gdzie $x = (H - H_r)/\Delta H_{pp}$, H_r jest polem rezonansowym i ΔH_{pp} jest szerokością peak-to-peak. Stosunek D/A jest związany z asymetrią linii rezonansowej. Asymetria zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, wskazując na rosnącą rolę w nanokompozycie przewodnictwa [105]. Dla nanokompozytu $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Si}(\text{C},\text{N}) / \text{Ti}(\text{C},\text{N}) / 1\% \text{C}$ odnotowano bardzo intensywny sygnał EPR w temperaturze pokojowej. Termiczna obróbka odgrywa istotną rolę w tworzeniu dodatkowych centrów paramagnetycznych, które zmieniają właściwości przewodzące nanokompozytów. Dysonowski kształt linii rezonansowych sugeruje istnienie znacznej przewodności elektrycznej w nanokompozytach $\text{TiC} / \text{SiC} / 20\% \text{C}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Si}(\text{C},\text{N}) / \text{Ti}(\text{C},\text{N}) / 1\% \text{C}$ (największa występuje w pierwszym z wymienionych kompozytów). Dodatkowa obróbka termiczna spowodowała wzrost liczby defektów (zlokalizowane momenty magnetyczne), co wpływa negatywnie na przewodnictwo badanych nanokompozytów.

Istotne zmiany parametrów widma EPR w funkcji temperatury opisano w [105]. Linia rezonansowa przesuwana się w stronę niskich pól magnetycznych wraz z obniżaniem temperatury. Podobne zachowanie było zarejestrowane dla badanych wcześniej nanokompozytów [39]. Może to sugerować, że w takim układzie wielofazowym procesy reorientowania się skorelowanych układów spinowych są bardziej intensywne w niskich temperaturach. Przesunięcie linii rezonansowej jest wynikiem zmiany warunku rezonansu (3.17). Wewnętrzne pole magnetyczne jest utworzone przez fluktuacje skorelowanych układów spinowych. W układzie nieuporządkowanym konkurencyjne oddziaływania magnetyczne w układach spinowych są dodatkowym czynnikiem, który może zasadniczo wpłynąć na zachowanie się linii rezonansowej w funkcji temperatury. Szerokość linii rezonansowej wzrasta z obniżaniem temperatury dla wszystkich nanokompozytów, ale tempo tych zmian jest duże tylko w przedziale niskich temperatur [105]. Krótkozasięgowe uporządkowanie magnetyczne, ograniczając się do pewnych zakresów temperatur może spowodować gwałtowną zmianę parametrów EPR i powstrzymać powstanie dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego. W różnych trójskładnikowych tlenkowych wanadach podobne zachowanie zaobserwowano dla istniejących tam centrów paramagnetycznych [272, 273].

Zintegrowana intensywność widma EPR jest proporcjonalna do urojonej składowej całkowitej podatności magnetycznej. W nanokompozytach $\text{TiC} / \text{SiC} / 20\% \text{C}$ i $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Si}(\text{C},\text{N}) / \text{Ti}(\text{C},\text{N}) / 1\% \text{C}$ zaobserwowano trzy wyraźnie różne zakresy temperatur, różniące się temperaturą Curie-Weissa Θ (3.5). Ujemna wartość temperatury Curie-Weissa wskazuje na obecność silnego oddziaływania antyferromagnetycznego, natomiast dodatnia wartość – na istnienie oddziaływań ferromagnetycznych między zlokalizowanymi momentami magnetycznymi. W badanych nanokompozytach w zakresie wysokich temperatur obserwowano silne oddziaływania antyferromagnetyczne [274]. Sprzężenie zlokalizowanych momentów magnetycznych z elektronami przewodnictwa mogą powodować dominację silnych oddziaływań antyferromagnetycznych w wysokich temperaturach. Konkurencyjne oddziaływania magnetyczne w różnych podsięciach zapobiegają powstawaniu uporządkowania magnetycznego dalekiego

zasięgu w wysokich temperaturach [275, 276]. Obecność w niskich temperaturach oddziaływania ferromagnetycznego wykryto w nanokompozycie TiC_x/C [47]. W celu wyjaśnienia wyników otrzymanych w naszych badaniach EPR można odwołać się do modelu wymiennie sprzężonych dwóch układów zlokalizowanych defektów i elektronów przewodnictwa w tzw. reżimie wąskiego gardła (the bottleneck regime) [277]. Możliwym wyjaśnieniem obserwowanego widma EPR może być występowanie elektronów w pułapkach wakansowych lub w defektach.

Podsumowanie

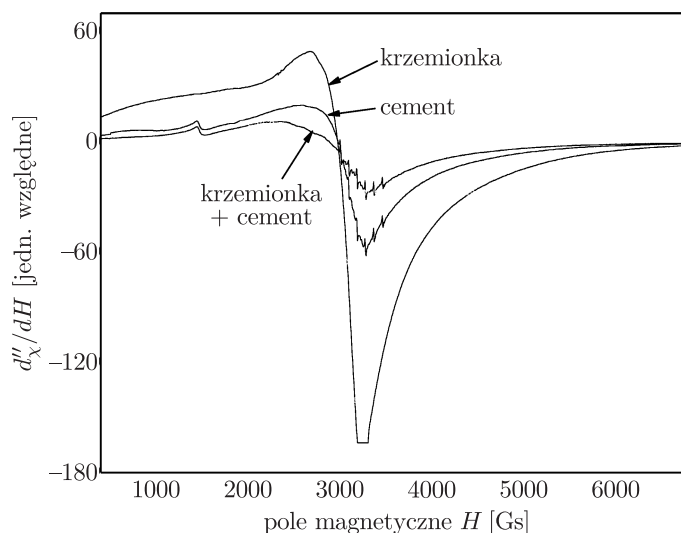
TiC i TiN w metalurgii odgrywają bardzo ważną rolę. Po diamencie są najtrwałszymi materiałami i procesy trybologiczne są głównym problemem pracy wielu urządzeń. Wielofazowe układy z dodaniem Si i N mogą polepszać te właściwości. Rola zlokalizowanych centrów magnetycznych w tych procesach i przewodnictwie nie jest w pełni wyjaśniona. Ponieważ wszystkie właściwości materiałów bazują na elektronowej strukturze materii, stąd też oddziaływania magnetyczne wpływają również na właściwości mechaniczne. Badania dynamicznych oddziaływań magnetycznych są pomocne w lepszym zrozumieniu funkcjonalności materiałów przyszłej generacji w zakresie ich aplikacji. W omawianych układach wielofazowych widać ich złożoność i badania nad nimi należy kontynuować.

5.5. Magnetyczne właściwości mikro-krzemionki/cementu z magnetycznymi nanocząsteczkami kobaltu

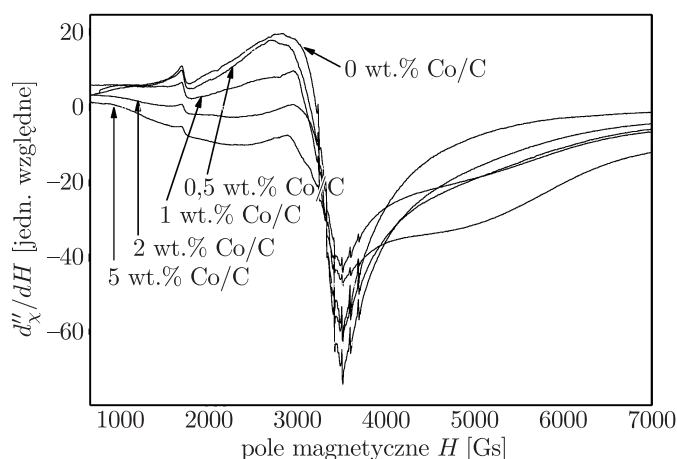
Próbki nanokrystalicznego kompozytu węgiel/kobalt (75 wt.% / 25 wt.%) zostały przygotowane za pomocą metody przedstawionej wcześniej w pracy [278]. Jako materiał do wprowadzenia nanocząstek magnetycznych została użyta standardowa mikro-krzemionka i cement produkowane przez cementownię Góraždze (Polska). Cement i mikro-krzemionkę zmieszano w stosunku 12,5:1. Do mieszanki krzemionki i cementu wprowadzono zaglomerowane nanocząstki magnetyczne kobaltu, otoczone węglem 0,5 wt.% i DPPH. Próbki te zostały oznaczone jako II. Próbki bez nanocząstek kobaltu zostały oznaczone jako I.

Przed rejestracją widm FMR próbki poddano kilkakrotnie działaniu wysokiego pola magnetycznego ($\sim 1,6$ T). W wyniku takiej obróbki otrzymane widma FMR były takie same we wszystkich seriach zapisu. Ponieważ widma FMR z różnych części materiału były takie same, nanocząsteczki magnetyczne rozdyspergowane były w matrycy jednorodnie.

Rysunek 5.24 przedstawia widma FMR/EPR cementu i krzemionki, a także ich mieszaniny. Widmo proszkowe mieszaniny składa się z trzech składników: z linii rezonansowej EPR wysokospinowego trójwartościowego jonu żelaza w polu krystalicznym o niskiej symetrii przy $g_{\text{eff}} = 4,3(1)$ i o szerokości linii $\Delta H_{\text{pp}} = 160(10)$ Gs, linii FMR magnetycznych aglomeratów o polu rezonansowym $H_r = 3100(30)$ i szerokości linii $\Delta H_{\text{pp}} = 940(30)$ Gs oraz linii rezonansowych dwuwartościowego jonu manganu przy $g_{\text{eff}} \sim 2$ ze strukturą nadsubtelną o stałej $A = 90(1)$ Gs. Podobne widma EPR/FMR zostały zarejestrowane dla budowlanych pigmentów przemysłowych [279]. Mikro-krzemionka, cement i ich mieszanina dają intensywne widmo rezonansu magnetycznego, a stosunek ich amplitud w temperaturze pokojowej wynosi 9:3:1.



Rysunek 5.24. Widma EPR/FMR krzemionki, cementu i ich mieszaniny, zmierzone w temperaturze pokojowej



Rysunek 5.25. Zarejestrowane w temperaturze pokojowej widma EPR/FMR mieszaniny krzemionki i cementu dla różnych stężeń nanocząstek kobaltu pokrytego węglem

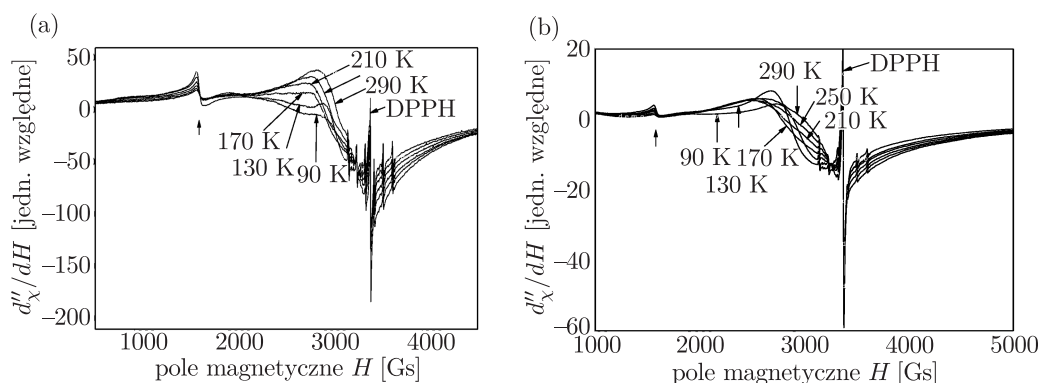
Rysunek 5.25 pokazuje widma FMR próbek II o różnym stężeniu nanocząstek kobaltu w zakresie od 0,2 wt. % do 5 wt. %. Uzyskane położenia linii rezonansowych i ich względne intensywności przedstawiono w Tabeli 5.5. Pole rezonansowa przesuwa się do niższych pól magnetycznych, a natężenie maleje ze wzrostem koncentracji nanocząsteczek magnetycznych. Efektywne wewnętrzne pole magnetyczne wytwarzane przez dipole magnetyczne zmienia warunki rezonansu.

Zależność wewnętrznego pola magnetycznego od stężenia c nanocząstek magnetycznych może być zadawalająco opisana równaniem $B_i(c)[\text{mT}] = 331 - 100c$. Zintegrowana intensywność linii rezonansowej jest proporcjonalna do ilości centrów magnetycznych i maleje silniej niż wzrost ilości nanocząstek magnetycznych. Te zjawiska (przesunięcie linii rezonansowych i zmiany intensywności sygnału) mogą być powiązane ze wzrostem oddziaływania dipol-dipol, które dla określonego optymalnego stężenia nanocząstek magnetycznych ma pozytywny wpływ na niektóre parametry mechaniczne, jak na przykład wytrzymałość na ściskanie materiałów budowlanych, np. betonu.

Rysunki 5.26 przedstawiają zależność widma magnetycznego rezonansu próbek I i II w różnych temperaturach. Intensywność EPR widma DPPH zależy silnie od temperatury,

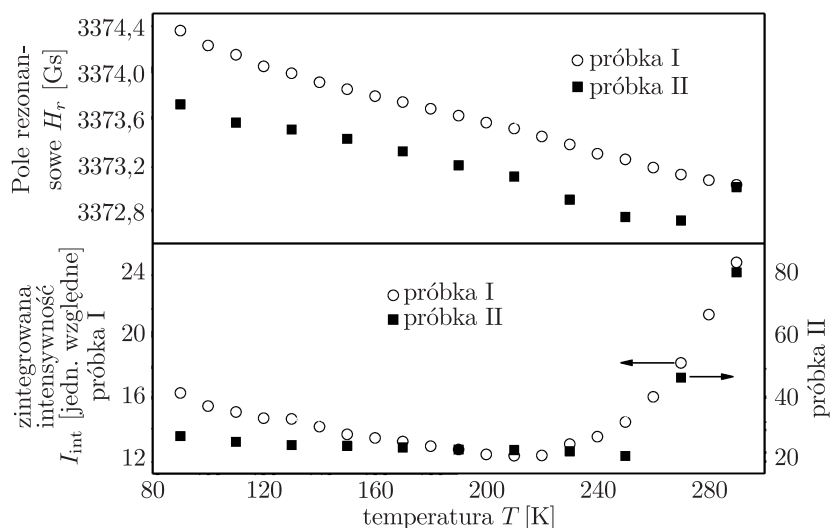
Tabela 5.5. Pole rezonansowe i względna zintegrowana intensywność (względem próbki I) w zależności od koncentracji nanocząstek magnetycznych w mieszaninie mikro-krzemionka / cement

Kobalt koncentracja c [wt. %]	Pole rezonansowe B_0 (eff) [mT]	Względne intensywności [jednostki umowne]
0,0	311(1)	1,00
0,2	310(1)	0,95
0,5	305(1)	0,87
1,0	300(1)	0,70
2,0	293(1)	0,58
5,0	< 285	0,43

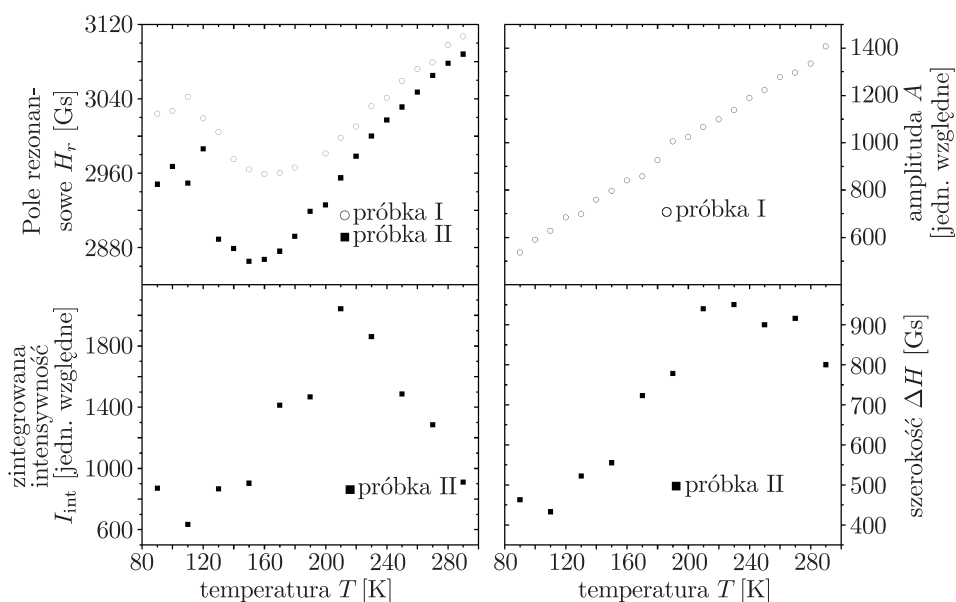
**Rysunek 5.26.** Widma EPR/FMR DPPH trójwartościowego jonu żelaza i nanocząstek magnetycznych 0,1 wt. % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (próbka I) (a) i 0,1 wt. % Co/C (próbka II) (b) w mieszaninie krzemionka-cement w wybranych temperaturach

a położenie linii rezonansowej nieznacznie zmienia się wraz z temperaturą (Rysunek 5.27). Linia rezonansowa DPPH przesuwa się ze wzrostem temperatury w kierunku niższych pól magnetycznych, a wartości gradientu przesunięcia $\Delta H/\Delta T$ poniżej 270 K wynoszą dla próbek I i II odpowiednio $-6,7(2) \cdot 10^{-3} \text{ G/K}$ i $-6,0(2) \cdot 10^{-3} \text{ G/K}$. Jest to znacząca różnica w oddziaływaniach magnetycznych pomiędzy układami zawierającymi zaglomerowane nanocząstki magnetyczne o niskim stężeniu. Wewnętrzne pole magnetyczne jest większe dla układu magnetycznie uporządkowanego niż dla izolowanych centrów magnetycznych [280]. Wynik ten jest bardzo ważny dla układów uporządkowanych momentów magnetycznych i oczywistym jest, że większe momenty magnetyczne powodują wyższą wartość uśrednionego wewnętrznego pola magnetycznego. Zintegrowana intensywność widma w temperaturach poniżej 250 K nieznacznie wzrasta wraz z obniżaniem temperatury, podczas gdy powyżej 250 K zachowanie tego parametru jest odwrotne (Rysunek 5.27). Spiny wolnych rodników DPPH wykazują tendencję do tworzenia struktur uporządkowanych magnetycznie, podobnie jak to obserwuje się dla nanocząstek magnetycznych. Może to być wynikiem zjawiska „kura i kurczaki”, w którym pole magnetyczne wytwarzane przez aglomeraty magnetyczne działa porządkująco na swobodne spiny DPPH [281].

Dla obu próbek intensywności, szerokości i położenia linii rezonansowych tlenku żelaza silnie zależą od temperatury (Rysunek 5.28). Dla próbki I, położenie linii rezonansowej przesuwa się w kierunku niższego pola magnetycznego z gradientem temperatury $\Delta H/\Delta T = 1,8(1) \text{ G/K}$ powyżej 170 K, a w kierunku wyższego pola z gradientem $\Delta H/\Delta T = -2,1(1) \text{ G/K}$ (poniżej 150 K). Dla próbki II, $\Delta H/\Delta T = 1,1(1) \text{ G/K}$ powyżej 170 K i $\Delta H/\Delta T = -2,7(1) \text{ G/K}$ poniżej 150 K. W matrycy mikro-krzemionka / cement układ ist-



Rysunek 5.27. Zależność temperaturowa parametrów EPR dla linii DPPH w próbkach I i II: pole rezonansowe – górny wykres i zintegrowana intensywność – dolny wykres



Rysunek 5.28. Zależność temperaturowa parametrów EPR dla DPPH dla próbek I i II: pole rezonansowe – górny wykres z lewej strony, amplituda – górny wykres z prawej strony, zintegrowana intensywność – dolny wykres z lewej strony i szerokość rezonansowa – dolny wykres z prawej strony

niejących porów umożliwia większą mobilność nanocząstek kobaltu, w przeciwieństwie do sytuacji z trwałymi dipolami magnetycznymi. W wyniku tego efektywne wewnętrzne pole magnetyczne zmienia znak [282]. Większe wartości gradientu $\Delta H/\Delta T$ w wysokich temperaturach sugeruje, że procesy zamrażania układów momentów magnetycznych są bardziej intensywne dla próbek o większych aglomeratach nanocząstek magnetycznych (próbka II) [32]. Jest to wynikiem dużych sił wiążących w betonie. Amplituda sygnału EPR tlenku żelaza maleje wraz z maleniem temperatury dla próbki I (Rysunek 5.28). Zintegrowana intensywność wzrasta wraz z maleniem temperatury do 200 K, a poniżej tej temperatury obserwuje się tendencję odwrotną dla próbki II. Takie zachowania widm rezonansu magnetycznego jest charakterystyczna dla aglomeratów nanocząstek magnetycznych znajdujących się w matrycach niemagnetycznych [33, 39]. Układ porowaty wytwarza inny stan dla rozproszonych nanocząstek magnetycznych i w wyższych temperaturach są one bardziej po-

datne na magnetyczne oddziaływania dipol-dipol. W niskich temperaturach matryca mikro-krzemionka/cement tworzy bardziej sztywną sieć, co ma duży wpływ na jej właściwości magnetyczne.

Podsumowanie

Obecność małej koncentracji nanocząstek tlenku żelaza lub kobaltu w matrycy mikro-krzemionka/cement ma silny wpływ na widmo rezonansu magnetycznego tego materiału. Wewnętrzne pole magnetyczne jest większe w uporządkowanym układzie magnetycznym niż w przypadku układu składającego się z izolowanych momentów magnetycznych. Porowaty stan materiału zawierającej niskie stężenie nanocząsteczek magnetycznych jest odpowiedzialny za zachowanie ich oddziaływań magnetycznych, a szczególnie jest to widoczne w zachowaniu się widm FMR w wyższych temperaturach (inaczej niż w matrycach polimerowych). Tego rodzaju badania mogą przyczynić się do zwiększenia wiedzy na temat zjawisk fizycznych związanych z oddziaływaniami długiego i krótkiego zasięgu w układzie nanocząstek magnetycznych. Procesy przeorientowania skorelowanych układów magnetycznych zachodzą w materiałach porowatych inaczej niż w kopolimerach. Występowanie jednocześnie nanocząstek magnetycznych i zlokalizowanych centrów spinowych prowadzi do ich uporządkowania magnetycznego, które w zastosowaniach w inżynierii materiałowej może mieć kluczowe znaczenie.

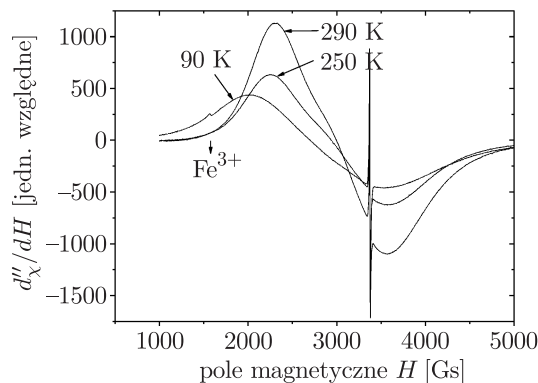
5.6. Aglomeraty magnetyczne tlenku żelaza pokryte wolnymi rodnikami w kryształach molekularnym

Chlorek cyjanurowy rekrytalizowano z heksanu. Warstwową sieć wytworzono przez kondensację chlorku cyjanurowego z pomostową fenylenodiaminą. Sposób przygotowania został dokładnie opisany w pracy [283].

Rysunki 5.29 i 5.30 przedstawiają widma FMR/EPR otrzymane w różnych temperaturach dla rozległej sieci wolnorodnikowej, pochodzącej z kondensacji chlorku cyjanurowego z p-fenylenodiaminą dla różnych koncentracji wolnych rodników. Najbardziej intensywna szeroka linia rezonansowa w temperaturze pokojowej jest przedstawiona na Rysunku 5.30 d (próbka 2). Na Rysunku 5.30 a przedstawiono widmo najbardziej intensywne dla wąskiej linii rezonansowej (próbka 1). Pomiary wskazały na współistnienie trzech rodzajów centrów magnetycznych (dwóch w temperaturze pokojowej). Wąska linia pochodzi od wolnych rodników, bardzo szeroka i intensywna linia przypisana została aglomeratom tlenku żelaza. W Tabeli 5.6 podano wartości parametrów g_{eff} i szerokość linii ΔB_{pp} dla widma od wolnych rodników (linia wąska) oraz od tlenku żelaza (linia szeroka). Dodatkowo w temperaturze ciekłego azotu (77 K) może pojawić się linia rezonansowa przy $g_{\text{eff}} = 4,3$ pochodząca od trójwartościowego jonu żelaza w niskosymetrycznym polu krystalicznym. Wartości parametrów dla szerokiej linii rezonansowej otrzymano stosując procedurę opisaną przez Koksharova i in. [1]. W przypadku szerokiej i intensywnej linii rezonansowej wartości g_{eff} i szerokości linii są bardzo podobne do tych zmierzonych dla nanocząstek magnetytu znajdujących się w matrycy niemagnetycznej [32, 39]. Szeroka linia rezonansowa FMR jest najbardziej intensywna w wysokich temperaturach, podczas gdy wąska linia rezonansowa jest bardziej intensywna w niskich

Tabela 5.6. W tabeli podano wartości parametrów g_{eff} i ΔB_{pp} dla trzech badanych próbek w temperaturze pokojowej

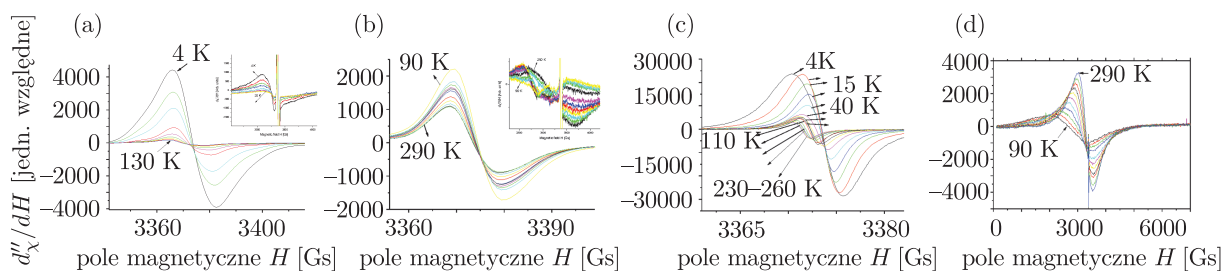
	g_{eff}	ΔB_{pp} (mT)	g_{eff}	ΔB_{pp} (mT)
Próbka 0	2,0038(1)	0,0074(1)	2,254(1)	130(1)
Próbka 1	2,0036(1)	0,0144(1)	2,250(1)	130(1)
Próbka 2	2,0034(1)	0,0064(1)	2,204(1)	161(1)



Rysunek 5.29. Widma EPR/FMR magnetycznego aglomeratu i wolnych rodników w sieci pochodzącej z kondensacji chlorku cyjanurowego z p-fenylenodiaminą w różnych temperaturach (próbka 0)

temperaturach. Celem pracy FMR/EPR było zbadanie oddziaływania aglomeratów magnetycznych z wolnymi rodnikami.

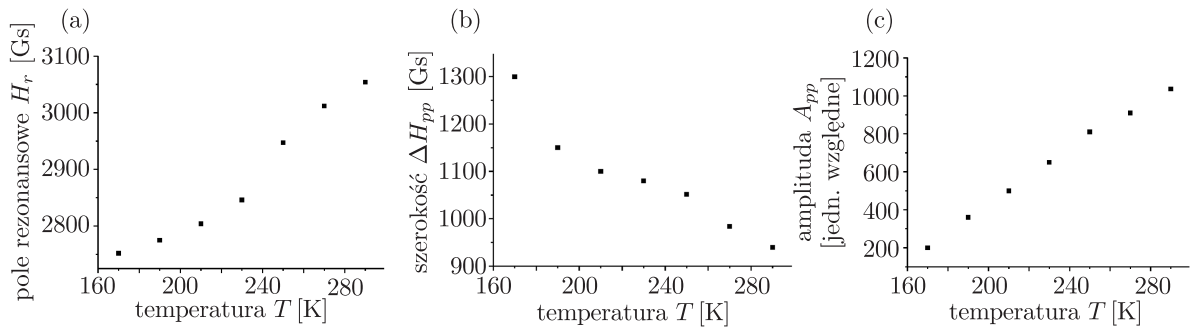
Stosunek amplitud wąskiej i szerokiej linii dla trzech badanych próbek jest następujący: $A_0(\text{szer})/A_0(\text{wąs}) = 1,9$, $A_1(\text{szer})/A_1(\text{wąs}) = 0,1$ i $A_2(\text{szer})/A_2(\text{wąs}) = 7$. Stąd w próbce 1 jest przeszło o rząd wyższe stężenie wolnych rodników niż w pozostałych dwóch próbkach, natomiast próbka 2 ma czterokrotnie wyższe stężenie niż próbka 0. Stosunki zintegrowanej intensywności dla szerokiej linii rezonansowej są następujące: $I_0 : I_1 : I_2 = 1,0 : 1,4 : 0,2$. Dla próbki 2 występuje największe stężenie aglomeratów magnetycznych. Stosunki zintegrowanej intensywności dla szerokiej linii rezonansowej są następujące: $I_0 : I_1 : I_2 = 1,0 : 21,5 : 0,3$. W próbce 2 stężenie wolnych rodników jest najwyższe.



Rysunek 5.30. Widma rezonansu magnetycznego zarejestrowane w różnych temperaturach dla dwóch badanych próbek o różnej koncentracji wolnych rodników: (a) próbka 1, wąska linia w niskim zakresie temperatur, (b) próbka 1, wąska linia w wysokim zakresie temperatur, (c) próbka 2 wąska linia, (d) próbka 2, szeroka linia; rysunki wewnętrzne w panelach (a) i (b) pokazują widma w rozszerzonym zakresie pola magnetycznego

Szeroka linia rezonansowa przesuwana się w stronę niższych pól magnetycznych przy obniżeniu temperatury; temperaturowe gradienty pola rezonansowego $\Delta H_r/\Delta T$ również zależą od temperatury (Rysunek 5.31 a) [281]. Układy z niższym stężeniem wolnych rodników zostały przedstawione w pracy [284]. Zależność od temperatury pola rezonansowego H_r i sze-

rokość ΔH_{pp} szerokiej linii są bardzo podobne do tych w innych systemach nanocząstek magnetycznych, w których wraz ze spadkiem temperatury zmniejsza się H_r oraz zwiększa się ΔH_{pp} . Pole rezonansowe przesuwa się w kierunku niskich pól magnetycznych z gradientem $\Delta H_r/\Delta T = 2,3(2) \cdot 10^{-3} \text{ mT/K}$. Powyższy gradient jest nieco większy, niż obserwowany dla próbek o większej koncentracji nanocząstek magnetycznych [284, 285]. Poszerzenie wąskich linii rezonansowych jest bardziej widoczne w wyższych temperaturach dla próbek zawierających aglomeraty magnetyczne i zależy przede wszystkim od ich stężenia (Rysunek 5.32 b). Zintegrowana intensywność wąskich linii rezonansowych wzrasta wraz z obniżaniem temperatury (Rysunek 5.32 c). Zintegrowane natężenie wąskiej linii również istotnie zależy od stężenia aglomeratów magnetycznych. Odwrotność zintegrowanego natężenia dla wąskich linii rezonansowych zachowuje się zgodnie z prawem Curie-Weissa w zakresie niskich temperatur. Dodatnia temperatura Curie-Weissa wskazuje na istnienie oddziaływań ferromagnetycznych. Wartość tego parametru maleje wraz ze spadkiem stężenia aglomeratów magnetycznych [284]. Bardzo nietypowe zachowanie intensywności zaobserwowano w zakresie wysokich temperatur. W temperaturze $T \sim 200 \text{ K}$ obserwuje się zmianę rodzaju oddziaływań magnetycznych (ferromagnetyczne/antyferromagnetyczne). Są one prawdopodobnie związane z efektami konkurencji różnych oddziaływań magnetycznych.

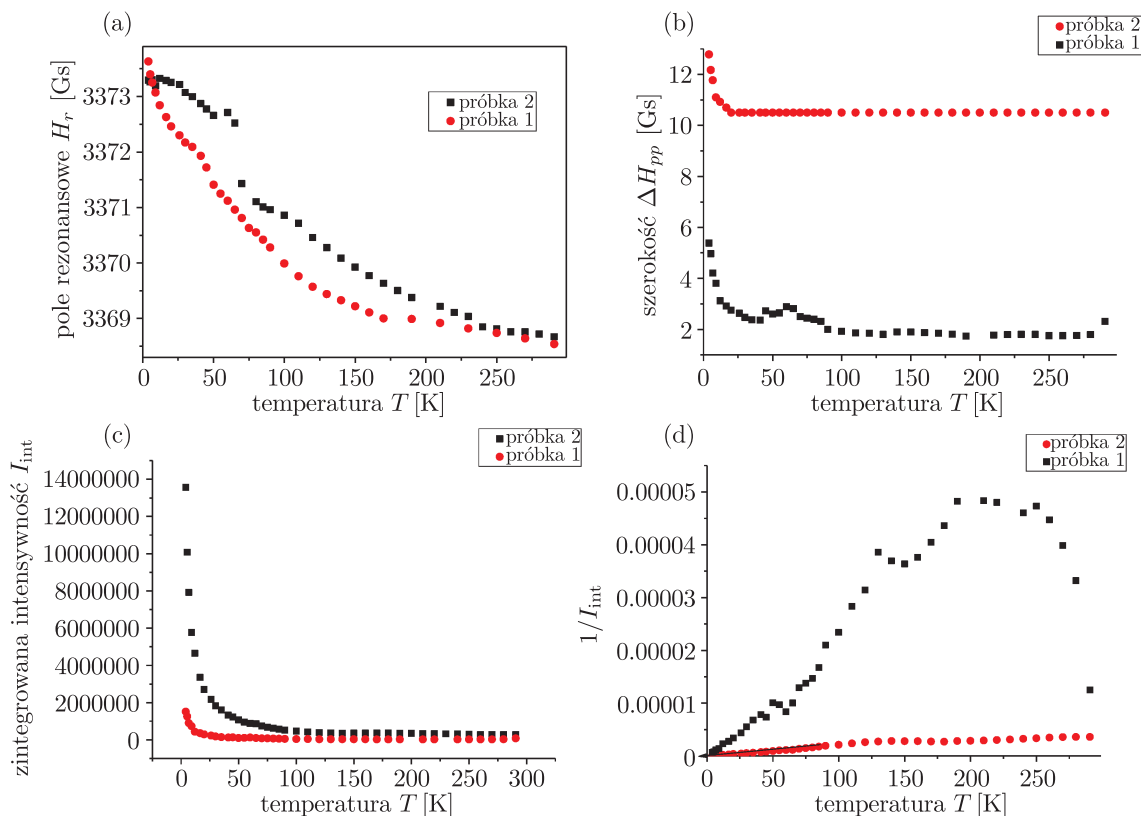


Rysunek 5.31. Zależność temperatura parametrów FMR dla szerokiej linii (próbka 1): (a) pola rezonansowego (H_r), (b) szerokości (ΔH_{pp}) i (c) amplitudy (A_{pp})

Niskie stężenie nanocząsteczek magnetycznych, osadzonych w matrycy niemagnetycznej generuje wewnętrzne pola magnetyczne, które może zmieniać warunki rezonansu. Oddziaływania magnetyczne dipol-dipol pomiędzy aglomeratami magnetycznymi i zlokalizowanymi momentami magnetycznymi wpływają na procesy reorientacji układów spinowych. Duża liczba spinów uśrednia wewnętrzne pole magnetyczne do małych wartości. To zachowanie jest bardzo ważne dla zrozumienia niektórych właściwości grafitu, a zwłaszcza wielowarstwowych nanorurek węglowych i związany z tym problem ich przewodnictwa [112, 286].

Podsumowanie

Z powyższych badań wynika, że niska koncentracja aglomeratów o dużych rozmiarach ma istotny wpływ na wszystkie parametry widm FMR/EPR. Poszerzenie linii rezonansowej sugeruje silne oddziaływania magnetyczne typu dipol-dipol, które mają wpływ na intensywność widm rezonansu magnetycznego. Zaobserwowana zmiana temperatury Curie-Weissa wraz ze zmniejszaniem stężenia dodatkowych centrów magnetycznych jest ważnym parametrem charakteryzującym materiały zawierających zlokalizowane centra magnetyczne.

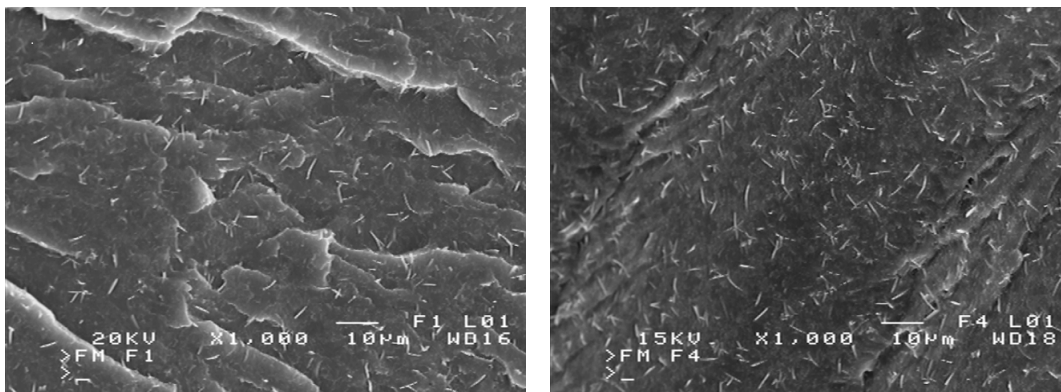


Rysunek 5.32. Zależność temperaturowa parametrów EPR obliczonych dla próbek 1 i 2 z linii rezonansowej widma wolnych rodników: (a) pole rezonansowe (H_r), (b) szerokość (ΔH_{pp}), (c) zintegrowana intensywność (I_{integr}) i (d) odwrotność zintegrowanej intensywności ($1/I_{integr}$)

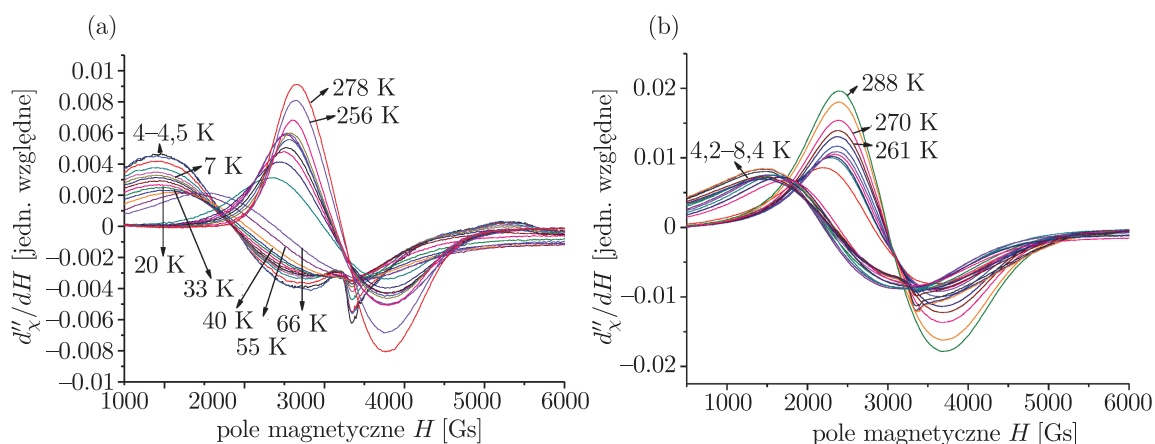
5.7. Magnetyczne nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w poli(eter-ester)

Procedura otrzymywania i charakteryzacja nanokompozytu z magnetycznymi nanocząstkami o zawartości wagowej 0,1 wt.% (próbka 1) i 0,3 wt.% (próbka 2) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w kopolimerze multiblokowym poli(eter-ester) przedstawiono w pracy [33, 39]. Rysunek 5.33 przedstawia obraz SEM powierzchni próbek 1 i 2. Oba obrazy wskazują, że średni rozmiar aglomeratów nanocząstek magnetycznych jest mniejszy niż 100 nm, i że są one równomiernie rozproszone w osnowie. Zarejestrowane widma FMR z różnych części próbek były takie same, co wskazuje, że rozkład aglomeratów magnetycznych w obu próbkach jest jednorodny. Średnia wielkość nanocząstek magnetycznych wynosiła około 10 nm.

Rysunek 5.34 przedstawia widma FMR dla obu próbek w różnych temperaturach. Zarejestrowano intensywną i nieznacznie asymetryczną linię FMR. Do wyznaczania wartości parametrów FMR dla szerokiej linii rezonansowej zastosowano procedurę opisaną przez Koksharova i in. [1]. W temperaturze pokojowej linii rezonansowe występują dla próbki 1 w polu $H_r = 329,6(1)$ mT (szerokość $\Delta H_{pp} = 85,9(3)$ mT), a dla próbki 2 w polu $H_r = 324,3(1)$ mT (szerokość $\Delta H_{pp} = 98,8(3)$ mT). Wartości pól rezonansowych są wyższe i szerokości linii są mniejsze niż w przypadku próbek zawierających większe aglomeraty [287]. Magnetyczne oddziaływania pomiędzy większymi aglomeratami są silniejsze, co świadczy o powstawaniu większych wewnętrznych pól magnetycznych i poszerzeniu się linii rezonansowych. Zintegrowana intensywność widma FMR dla próbki 2 jest większa niż próbki 1 o około 1,5 raza.



Rysunek 5.33. Obrazy SEM powierzchni nanokompozytów z magnetycznymi nanocząstkami $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w ilości 0,1 wt.% (a) i 0,3 wt.% (b) w kopolimerze multiblokowym poli(eter-ester) [278]

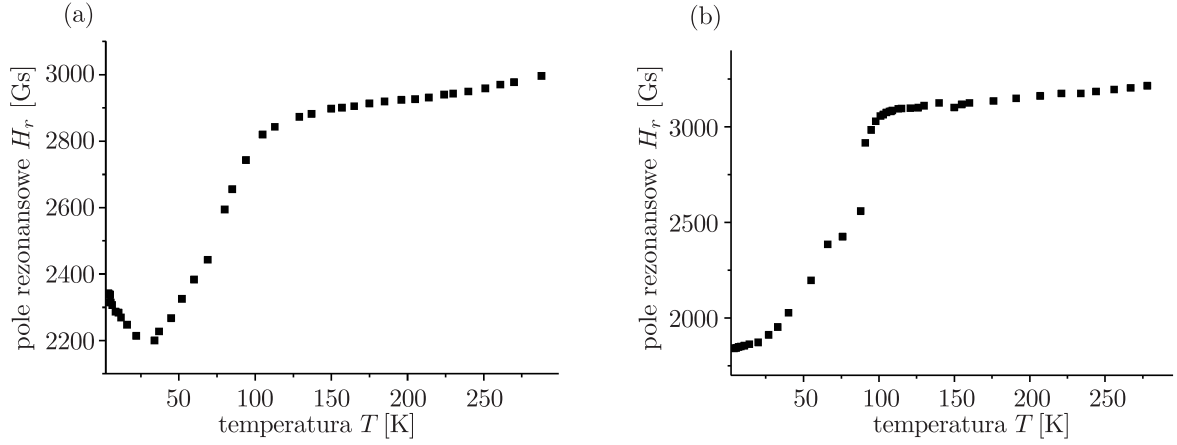


Rysunek 5.34. Widma FMR próbki 1 (a) i próbki 2 (b) zarejestrowane w różnych temperaturach

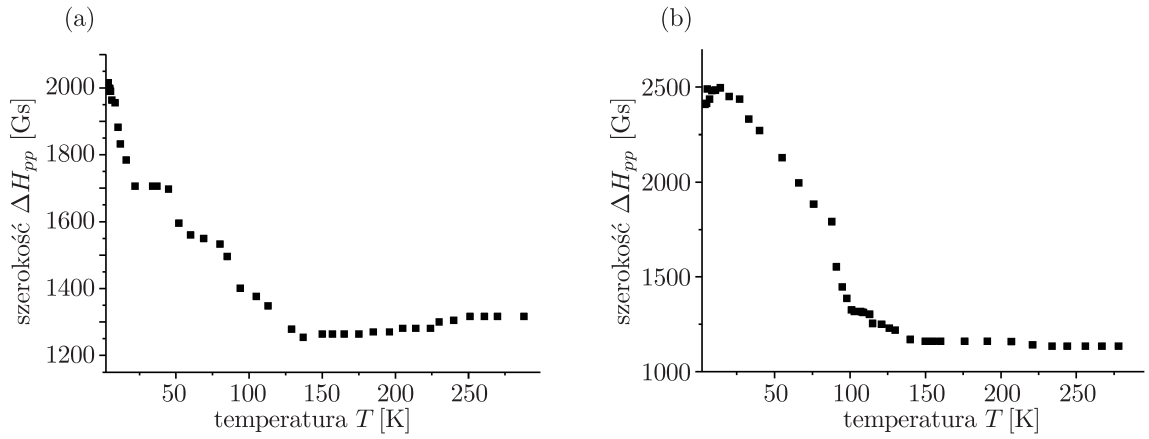
W obszarze niskich temperatur w obu próbkach obserwuje się dodatkowe widma EPR, które mogą być przypisane wysoko-spinowym trójwartościowym jonom żelaza(III). Pierwsze widmo jest obserwowane przy $g_{\text{eff}} = 4,3$, a drugie przy $g_{\text{eff}} = 2,03$. W pierwszym przypadku kompleks żelaza znajduje się niskosymetrycznym polu krystalicznym, a w drugim w polu krystalicznym o wysokiej symetrii (stan podstawowy $^6S_{5/2}$). Te dwa widma sygnalizują pojawienie się niepożądanej fazy w badanych próbkach.

Widma FMR mogą być dopasowane dwoma funkcjami Gaussa (3.20) zawierającymi absorpcje rezonansową w dodatnim i ujemnym polu magnetycznym. Otrzymano następujące wartości parametrów FMR w temperaturze pokojowej: $H_{r1}(1) = 343,7(2)$ mT, $H_{r2}(1) = 333,8(2)$ mT; $H_{r1}(2) = 298,6(2)$ mT, $H_{r2}(2) = 286,5(2)$ mT z szerokościami odpowiednio $\Delta H_1(1) = 37,5(1)$ mT, $\Delta H_2(1) = 37,1(1)$ mT; $\Delta H_1(2) = 30,1(1)$ mT, $\Delta H_2(2) = 259(1)$ mT dla próbek 1 i 2. Występuje słaba anizotropia magnetyczna w aglomeratach, tzn. mamy dwa kierunki ustawiania się momentów magnetycznych. Stąd też z dobrym przybliżeniem do opisu widm FMR można stosować procedurę zaproponowaną przez Koksharova i in. [1].

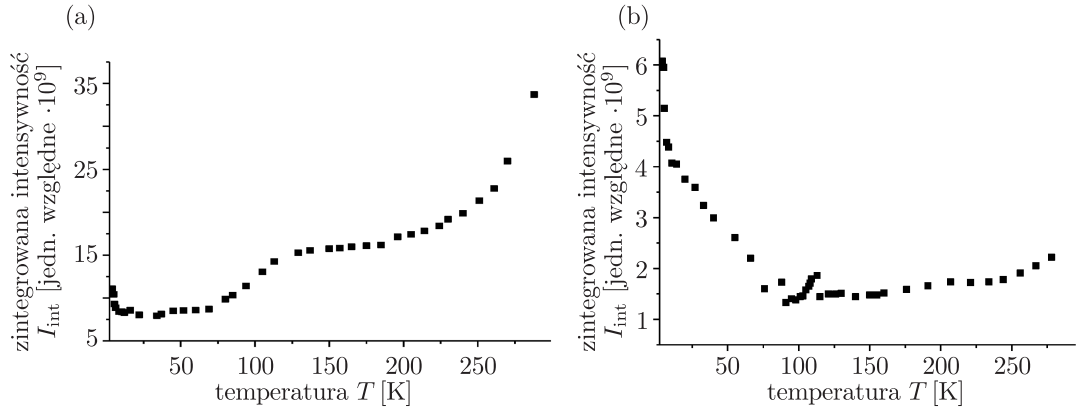
Rysunki 5.35–5.37 przedstawiają zależność temperaturową wszystkich istotnych parametrów (pole rezonansowe, zintegrowana intensywność i szerokości linii) widm FMR dla próbek 1 i 2. Zaobserwowano znaczące różnice zachowania się tych parametrów w zależności od temperatury dla obu badanych próbek. Wartości gradientu temperaturowego pola rezonansowego w różnych zakresach temperatur są następujące: $\Delta H_r/\Delta T = 6,8(3) \cdot 10^{-5}$ mT/K (295–110 K), $\Delta H_r/\Delta T = 5,50(3) \cdot 10^{-3}$ mT/K (70–20 K) dla próbki 1 i $\Delta H_r/\Delta T = 7,8(3) \cdot$



Rysunek 5.35. Zależność temperaturowa pola rezonansowego H_r dla próbki 1 (a) i dla próbki 2 (b)



Rysunek 5.36. Zależność temperaturowa szerokości linii rezonansowej ΔH_{pp} dla próbki 1 (a) i dla próbki 2 (b)

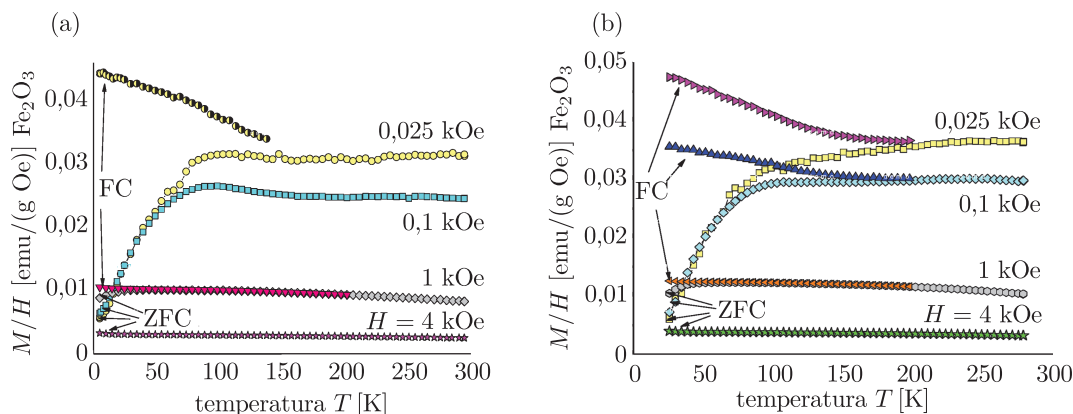


Rysunek 5.37. Zależność temperaturowa zintegrowanej intensywności linii rezonansowej I_{int} dla próbki 1 (a) i dla próbki 2 (b)

10^{-5} mT/K (295–110 K), $\Delta H_r/\Delta T = 2,33(4) \cdot 10^{-2} \text{ mT/K}$ dla próbki 2. Obserwuje się gwałtowną zmianę gradientu $\Delta H_r/\Delta T$ w temperaturze 110 K–100 K. Może ona pochodzić od relaksacji γ [288], tzn. być wynikiem zamrożeń rotacyjnych ruchów pierścieni benzenowych. Niewątpliwie procesy dynamiczne zachodzące podczas zmiany temperatury (relaksacja, jak i reorientacja skorelowanych układów spinowych) zasadniczo zależą od tzw. „lepkości” matrycy w danej temperaturze [289, 290]. Również gwałtowne zmiany (przejścia fazowe) stanu matrycy wpływają istotnie na szerokość linii rezonansowej ΔH_{pp} , jak i na zintegrowaną inten-

sywność I_{int} (Rysunki 5.36 i 5.37). Szerokość linii rezonansach są związane z magnetycznymi oddziaływaniami dipolowymi, a zintegrowana intensywność z uporządkowaniami momentów magnetycznych.

Przejdźmy teraz do zagadnień związanych ze stałoprądową magnetyzacją nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w kopolimerze multiblokowym poly(ether-ester) (PTT-block-PTMO).

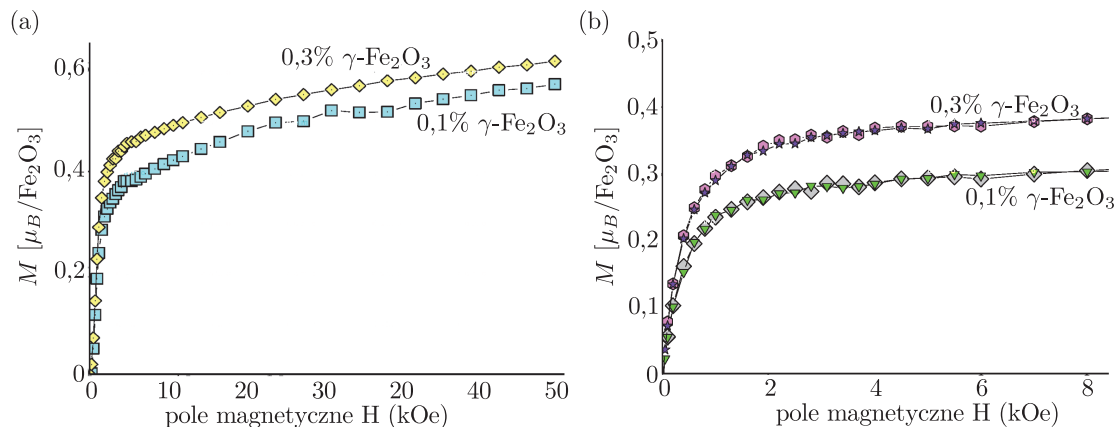


Rysunek 5.38. Temperaturowa zależność magnetyzacji od temperatury dla modów ZFC i FC dla różnych przyłożonych zewnętrznych pól magnetycznych dla koncentracji 0,1 wt. % (a) i 0,3 wt. % nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w kopolimerze multiblokowym poly(ether-ester) (PTT-block-PTMO)

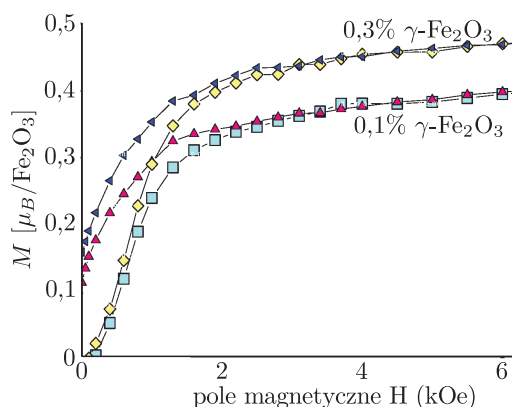
Rysunek 5.38 przedstawia zależność magnetyzacji $M(T)$ od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego w modach ZFC i FC dla nanokompozytów zawierających nanomagnetyczne nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o koncentracji 0,1 wt. % (a) i 0,3 wt. % znajdujące się w kopolimerze multiblokowym poly(ether-ester) (PTT-block-PTMO). W obu przypadkach zachowanie krzywych namagnesowania w modach ZFC (M_{ZFC}) i FC (M_{FC}) wykazują znaczne różnice dla niskich wartości przyłożonych pól magnetycznych. Część krzywej namagnesowania ZFC wskazuje na występowanie superparamagnetycznego stanu z uśrednioną temperaturą blokowania T_b dla nie oddziaływujących wzajemnie nanocząstek magnetycznych [35]. Krzywa namagnesowania ZFC dla niższej koncentracji nanocząstek magnetycznych jest bardziej wyraźna i temperatura blokowania przesunęta się przy zwiększaniu natężenia pola magnetycznego w kierunku niższych temperatur. Temperatura blokowania dla nanokompozytów PET PTMO o małych rozmiarach nanocząstek magnetycznych osiąga dużo większą wartość [33, 39]. W naszym przypadku jest to spowodowane prawdopodobnie większymi rozmiarami aglomeratów magnetycznych. Szczególnie jest to widoczne dla większych stężeń aglomeratów magnetycznych. Wewnętrzne magnetyczne oddziaływania dipolowe między aglomeratami są odpowiedzialne za przejście ze stanu superparamagnetycznego do stanu normalnego. Obserwowane zachowanie magnetyzacji zależy od wielkości aglomeratów i od rodzaju nanokompozytu. W obu nanokompozytach na krzywych magnetyzacji ZFC i FC w wysokich temperaturach obserwuje się spłaszczenia, podczas gdy w idealnym superparamagnetycznym nanokompozycie krzywa magnetyzacji powinna podlegać prawu Curie [291–293]. Badania morfologiczne SEM potwierdziły powstawanie w kopolimerze aglomeratów o większych rozmiarach, nawet powyżej 100 nm.

Rysunek 5.39 przedstawia zależność magnetyzacji od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturach $T = 5\text{ K}$ i $T = 300\text{ K}$. W temperaturze $T = 5\text{ K}$ nie obserwuje się nasycenia magnetyzacji. W temperaturze $T = 300\text{ K}$, w wysokich polach magnetycznych, w obu nanokompozytach otrzymuje się nasycenie magnetyzacji. W niskich tempe-

raturach wartości magnetyzacji obu próbek różnią się mniej niż w wysokich temperaturach. W obu nanokompozytach obserwuje się pętlę histerezy magnetycznej i zachowują się one podobnie w obu przypadkach (Rysunek 5.40). Powyższe zachowanie sugeruje, że histereza powstaje wewnątrz aglomeratów.



Rysunek 5.39. Zależność magnetyzacji od przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T = 5\text{ K}$ (a) i $T = 300\text{ K}$ (b) dla koncentracji nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wynoszących 0,1 wt. % i 0,3 wt. %, umieszczonych w kopolimerze multiblokowym poly(ether-ester) (PTT-block-PTMO)



Rysunek 5.40. Pętla histerezy dla dodatnich pól magnetycznych w temperaturze $T = 5\text{ K}$

Podsumowanie

W obu nanokompozytach rozważanych w niniejszym podpunkcie obserwuje się stan superparamagnetyczny z wysoką temperaturą blokowania. Temperatura blokowania zależy od rozmiarów nanocząstek, ich stężenia i od rodzaju nanokompozytu. W temperaturach niższych niż temperatura blokowania następuje gwałtowny spadek magnetyzacji, co prowadzi do antyrównoległego uporządkowania momentów magnetycznych. Stąd dąży się do wytwarzania kopolimerów z możliwie wysoką temperaturą blokowania. Wówczas temperatura topnienia się podwyższa. Wprowadzony gradient temperaturowy pola rezonansowego linii $\Delta H_r/\Delta T$ charakteryzuje stan procesów reorientacyjnych w skorelowanych układach spinowych i jego zmiany mogą odzwierciedlać przemiany fazowe w kopolimerze multiblokowym.

6. Wnioski

Przedstawione w pracy badania wielu różnorodnych matryc niemagnetycznych zdają się być silnym argumentem na potwierdzenie postawionej tezy, że ich domieszkowanie nawet niewielką ilością nanocząstek magnetycznych otwiera nowe możliwości ich fizycznej charakterystyki a także zwiększa ich potencjał aplikacyjny. W szczególności, w pracy pokazano, że:

1. Koncentracja zlokalizowanych momentów magnetycznych w ditlenku tytanu i węgliku tytanu wpływa istotnie na ich właściwości fizyczne takie jak przewodnictwo elektryczne, zdolność fotokatalityczna i także właściwości mechaniczne.
2. Długozasięgowe uporządkowanie magnetyczne trójwartościowego jonu tytanu z wakan-
sami tlenowymi (ferromagnetyczne) wewnątrz ditlenku tytanu wpływa negatywnie na
jego właściwości fotokatalityczne.
3. W nanokompozytach $n\text{M,N-TiO}_2$ ($n = 1\%$, 5% i 10% ; $\text{M}=\text{Fe}$ i Ni) powstaje stan
superparamagnetyczny.
4. W nanokompozytach $n\text{Fe,N-TiO}_2$ współistnieje kilka faz magnetycznych z dominującym
stanem paramagnetycznym i superparamagnetycznym w wysokich temperaturach, nato-
miast poniżej 50 K występuje przejście fazowe paramagnetyk-antyferromagnetyk.
5. W węgliku i azotku tytanu ilość zlokalizowanych centrów magnetycznych zależy od
sposobu termicznej obróbki i od rodzaju domieszki.
6. Aglomeraty magnetyczne istotnie wpływają na zachowanie zlokalizowanych centrów
magnetycznych w rozległej sieci ze swobodnymi rodnikami w materiale molekularnym.
7. Wprowadzenie nanocząstek magnetycznych o niskim stężeniu do nanokompozytów po-
limerowych może poprawić ich właściwości mechaniczne, a ich dynamiczne właściwości
można monitorować metodą EPR w zakresie różnych temperatur.
8. Widmo FMR nanocząstek magnetycznych zależy od rodzaju nanokompozytu i od roz-
miarów nanocząstek.
9. Wprowadzony temperaturowy gradient pola rezonansowego $\Delta H_r/\Delta T$ może być uży-
teczną charakterystyką dla poszczególnych materiałów.
10. Wprowadzenie niskiej koncentracji nanocząstek magnetycznych do krzemionki/cement
wykazało, że gradient $\Delta H_r/\Delta T$ wykazuje istotne różnice w porównaniu do nanokompo-
zytów polimerowych, ditlenku tytanu i materiału molekularnego.

Metoda EPR/FMR może być bardzo przydatna w inżynierii materiałowej, ponie-
waż pozwala badać właściwości fizyczne materiałów na poziomie atomowych. Z powyższej
pracy wynika, że należy kontynuować tego typu prace na różnych materiałach, a w szczegól-
ności materiałach funkcjonalnych. Po zebraniu dużej ilości danych doświadczalnych można
stworzyć ich bazę, która pozwoli szybko scharakteryzować badaną substancję. Dotyczy to

w szczególności nanokompozytów funkcjonalnych. Przedstawiona propozycja zmierza do uzyskania pełniejszej charakterystyki ważnych aplikacyjnie materiałów, ponieważ oddziaływania magnetyczne odgrywają ważną rolę w określeniu ich funkcjonalności.

Literatura

- [1] A. Cavalerto i J. T. De Hodsson, „Nanostructured Coatings”, Springer, New York 2006
- [2] J. M. D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria i M. Venkatesan, „Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles”, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 134012
- [3] M. Guemmaz, G. Moraitis, A. Mosser, M. A. Khan i J. C. Parlebas, „Electronic structure of stoichiometric titanium carbide, nitrides and carbonitrides: comparison of TB-LMTO calculations and valence XPS spectra”, Journal Alloys Compounds 262–263 (1997) 397
- [4] R. A. Andrievski i A. M. Glezer, „Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure” Fizika Metallov i Metallovedenie 89 (2000) 91
- [5] H. Gleiter, „Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure”, Acta Materialia 48 (2000) 1
- [6] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, i H. Clemens, „Microstructural design of hard coatings”, Progress in Materials Science 51 (2006) 1032
- [7] Y. A. Koksharov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, G. Y. Yurkov, D. A. Pankratov, L. A. Ponomarenko, M. G. Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky i A. M. Tishin, „Electron paramagnetic resonance spectra near the spin-glass transitions in iron oxide nanoparticles”, Phys. Rev. B 63 (2000) 012407
- [8] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Yong Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord i J. Nogues, „Beating the superparamagnetic limit with exchange bias”, Nature 423 (2003) 850
- [9] C. C. Berry i A. S. G. Curtis, „Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine”, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) R198
- [10] P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, N. Shah i G. P. Huffman, „Magnetic properties of nearly defect-free maghemite nanocrystals”, Phys. Rev. B 70 (2004) 174428
- [11] W. S. Seo, J. H. Shim, S. Jun Oh, E. K. Lee, N. H. Hur i J. T. Park, „Phase- and Size-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic CoO Nanocrystals”, J. Am. Chem. Soc., 127, 6188 (2005)
- [12] B. D. Terris i T. Thomson, „Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media”, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2005) R199
- [13] B. Lu, X. L. Dong, H. Huang, X. F. Zhang, X. G. Zhu, J. P. Lei i J. P. Sun, „Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles”, J. Mag. Mat. 320, 1106 (2008)
- [14] D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya i J. Y. Ying, „Silica-Coated Nanocomposites of Magnetic Nanoparticles and Quantum Dots”, J. Am. Chem. Soc., 127, 4990 (2005)
- [15] D. L. Leslie-Pelecky i R. D. Rieke, „Magnetic properties of nanostructured materials”, Chem. Mater. 8 (1996) 1770

-
- [16] R.H.Kodama, „Magnetic nanoparticles”, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 359
- [17] X.Batle i A.Labarta, „Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) R15
- [18] J.Tucek, R.Zboril i D.Petridis, „Maghemite nanoparticles by view of Mössbauer spectroscopy”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 926
- [19] Z.Guo, L.L.Henry, V.Palshin i E.J.Podlaha, „Synthesis of poly(methyl methacrylate) stabilized colloidal zero-valence metallic nanoparticles”, *J. Mat. Chem.* 16, 1772 (2006)
- [20] J.L.Wilson, P.Poddar, N.A.Frey, H.Srikanth, K.Mohomed, J.P.Harmon, S.Kotha i J.Wachsmuth, „Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles”, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 1439
- [21] M.Vázquez, C.Luna, M.P.Morales, R.Sanz, C.J.Serna, C.Mijangos, „Magnetic nanoparticles: synthesis, ordering and properties”, *Physica B* 354 (2004) 71
- [22] J.Gass, P.Poddar, J.Almand, S.Srinath i H.Srikanth, „Superparamagnetic polymer nanocomposites with uniform Fe_3O_4 nanoparticle dispersions”, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 71
- [23] J.Majszczyk, N.Guskos, J.Typek, M.Maryniak, Z.Roslaniec, M.Kwiatkowska i D.Petridis, „Low concentration of magnetic nanoparticle ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) effect on the interfacial polarization (MWS) and glass transition in poly(ether-b-ester) copolymer”, *J. Non-Cryst. Solid* 352 (2006) 4279
- [24] J.M.Vargas, L.M.Socolovsky, M.Knobel i D.Zanchet, „Dipolar interaction and size effects in powder samples of colloidal iron oxide nanoparticles”, *Nanotechnology* 16, S285 (2005)
- [25] J.Kliava i R.Berger, „Nanoparticles in oxide glasses: magnetic resonance studies”, *Smart Materials for Ranging Systems, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry* 226 (2006) 27
- [26] J.Cao, Y.Wang, J.Yu, J.Xia, C.Zhang, D.Yin i U.O.Häfel, „Preparation and radiolabeling of surface-modified magnetic nanoparticles with rhenium-188 for magnetic targeted radiotherapy”, *J. Mag. Mag. Mat.* 277 (2004) 165
- [27] Y.Zhang, N.Kohler i M.Zhang, „Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake”, *Biomaterials* 23 (2002) 1553
- [28] Jyongsik Jang, „Conducting Polymer Nanomaterials and Their Applications”, *Emissive Materials Nanomaterials, Advances in Polymer Science Volume 199*, 2006, pp 189–260
- [29] M.Crego-Calama, David N.Reinhoudt i S.Kinge, „Self-Assembling Nanoparticles at Surfaces and Interfaces”, *Chem. Phys. Chem.* 9 (2008) 20
- [30] M.A.Morales, P.V.Finotelli, J.A.H.Coaquira, M.H.M.Rocha-Leão, C.Diaz-Aguila, E.M.Baggio-Saitovitch i A.M.Rossi, „In situ synthesis and magnetic studies of iron oxide nanoparticles in calcium-alginate matrix for biomedical applications”, *Mat. Sci. Engineering C* 28 (2008) 253
- [31] E.Tronc, D.Fiorani, M.Nogues, A.M.Testa, F.Lucari, F.D’Orazio, J.M.Greneche, W.Wernsdorfer, N.Galvez, C.Chaneac, D.Mailly, J.P.Jolivet, „Surface effects in noninteracting and interacting $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles”, *J. Magn. Magn. Mater.* 262 (2003) 6

- [32] „Matrix freezing effect on the magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in multiblock copolymer”, N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, J. Typek, M. Maryniak, Z. Roslaniec, M. Baran, R. Szymczak, D. Petridis i M. Kwiatkowska, *J. Appl. Phys.* 99, 084307 (2006)
- [33] T. Bodziony, N. Guskos, J. Typek, Z. Roslaniec, U. Narkiewicz, M. Kwiatkowska i M. Maryniak, „Temperature dependence of the FMR spectra of Fe₃O₄ and Fe₃C nanoparticle magnetic systems in copolymer matrixes”, *Mat. Scie. (Poland)* 23 (2005) 1055
- [34] B. H. Sohn, R. E. Cohen i G. C. Papaefthymiou, „Magnetic properties of iron oxide nanoclusters within microdomains of block copolymers”, *J. Magn. Magn. Mater.* 182 (1998) 216
- [35] C. Antoniuk, N. Friedenberger, A. Trunova, R. Meckenstock, F. Kronast, K. Fauth, M. Farle, H. Wende, „Intrinsic Magnetism and Collective Magnetic Properties of Size-Selected Nanoparticles”, *Nanoparticles from the Gasphase, NanoScience and Technology 2012*, Chap. 11, pp 273–302
- [36] R. Skomski, „Nanomagnetics”, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) R841
- [37] D. Fiorani, J. L. Dormann, R. Cherkoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D’Orazio, L. Spinu, M. Nogues, A. Garcia i A. M. Testa, „Collective magnetic state in nanoparticles systems”, 196–197 (1999) 143
- [38] D. Predoi, V. Kuncser, E. Tronc, M. Nogues, U. Russo, G. Principi i G. Filoti, „Magnetic relaxation phenomena and inter-particle interactions in nanosized γ -Fe₂O₃ systems”, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 1797
- [39] N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, M. Maryniak, M. Baran, R. Szymczak, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska i D. Petridis, „Magnetic properties of γ -Fe₂O₃/poly(ester-ester) copolymer nanocomposites”, *J. Nansci. Nanotech.* 8 (2008) 1
- [40] N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, Z. Roslaniec, D. Petridis i M. Kwiatkowska, „FMR study of γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles in a multiblock poly(ether-ester) copolymer matrix”, *Mat. Scie. (Poland)* 23 (2005) 972
- [41] N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, A. Guskos, Z. Roslaniec, D. Petridis, E. Sanderek, „FMR study of γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles in a poly(ether-ester) multiblock copolymer ((PEN or PTT)-block-PTMO)”, *Rev. Adv. Mat. Sci. (Russia)* 14 (2007) 157
- [42] Y. S. Choi, H. T. Ham i I. J. Chung, „Polymer/silicate nanocomposites synthesized with potassium persulfate at room temperature: polymerization mechanism, characterization, and mechanical properties”, *Polymer* 44 (2003) 8147
- [43] Z. Shen, G. P. Simon i Y-B. Cheng, „Nanocomposites of poly (methyl methacrylate) and organically modified layered silicates by melt intercalation”, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 2101
- [44] T. Bodziony, N. Guskos, A. Biedunkiewicz, J. Typek, R. Wrobel i M. Maryniak, „Characterization and EPR studies of TiC and TiN ceramics at room temperature”, T. Bodziony N. Guskos, A. Biedunkiewicz, J. Typek, R. Wrobel i M. Maryniak, *Mat. Scie. (Poland)* 23 (2005) 899
- [45] N. Guskos, T. Bodziony, A. Biedunkiewicz i K. Aidinis, „Temperature dependence of the EPR spectra of the nanocrystalline TiN and TiC dispersed in a carbon matrix”, *Acta Physica Pol. A* 108 (2005) 311

-
- [46] N. Guskos, T. Bodziony, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, M. Maryniak i A. Biedunkiewicz. „Ageing effect in nanocrystalline TiC/C studied by EPR”, „Ageing effect in nanocrystalline TiC/C studied by EPR”, J. All. Comp. 455 (2009) 52–54
- [47] N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, C.L. Lin i A. Biedunkiewicz, „Magnetic properties of TiC_x/C nanocomposites”, J. non Cryst. Solids. 354 (2008) 4330
- [48] W. Orellana i G. Gutiérrez, „First-principles calculations of the thermal stability of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2(0001)$ surfaces”, Surface Science 43 (2011) 2087
- [49] E.I. Isaev, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, R. Ahuja, Yu. Kh. Vekilov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein i B. Johansson, „Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study”, J. Appl. Phys. 101 (2007) 123519
- [50] M. Ali, M. Ürgen, M.A. Atta, A. Kawashima i M. Nishijima, „Surface morphology, nano-indentation and TEM analysis of tantalum carbide–graphite composite film synthesized by hot-filament chemical vapor deposition”, Materials Chemistry and Physics 138 (2013) 944
- [51] W.P. Leroy, C. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe i C. Lavoie, „Thin film solid-state reactions forming carbides as contact materials for carbon-containing semiconductors”, J. Appl. Phys. 101 (2007) 053714
- [52] J.M. Cordoba, M.J. Sayagues, M.D. Alcala i F.J. Gotor, „Synthesis of Ti_3SiC_2 powders: reaction mechanism”, J. Am. Cer. Soc. 90 (2007) 825
- [53] L.E. Toth, Transition Metal Carbide and Nitrides, Academic Press, New York 1971
- [54] A.I. Gusev, A.A. Rempel i A.J. Magerl, Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides, Springer 2001
- [55] J. Izquierdo, A. Vega, S. Bouarab i M.A. Khan, „Optical conductivity in substoichiometric titanium carbides”, Phys. Rev. B 58 (1998) 3507
- [56] C. Acha, M. Monteverde, M. Nunez-Requeiro, A. Kuhn i M.A.A. Franco, „Electrical resistivity of the Ti_4O_7 Magneli phase under high pressure”, Eur. Phys. J. B 34 (2003) 421
- [57] N. Guskos, A. Biedunkiewicz, J. Typek, S. Patapis, M. Maryniak i K.A. Karkas, „Electrical conductivity of TiC and (Ti, W) C ceramic samples”, Rev. Adv. Mater. Sci. 8 (2004) 49
- [58] A.L. Ivanovskii, „Titanium nanocarbides: Synthesis and modeling”, Theoretical and Experimental Chemistry 43 (2007) 1
- [59] E.I. Isaev, R. Ahuja, S.I. Simak, A.I. Lichtenstein, Yu. Kh. Vekilov, B. Johansson i I.A. Abrikosov, „Anomalously enhanced superconductivity and ab initio lattice dynamics in transition metal carbides and nitrides”, Phys. Rev. B 72 (2005) 064515
- [60] A.I. Ivanovskii, „Platinum group metal nitrides and carbides: synthesis, properties and simulation”, Theor. Exper. Chem. 43 (2007) 1
- [61] G.S. Girolami, J.A. Jensen, D.M. Pollina, C.M. Allocca, A.E. Kaloyeros i W.S. Williams, „Organometallic route to the chemical vapor deposition of titanium carbide films at exceptionally low temperatures”, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 1579

-
- [62] N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Guskos i Z. Czech, „FMR study of magnetic nanoparticles γ -Fe₂O₃ of agglomerates state in glue”, *Rev. Adv. Mat. Sci.* 14 (2007) 57
- [63] A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, „Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications”, *Materials Science and Engineering: C* 19 (2002) 105
- [64] K. D. Schierbaum, U. K. Kirner, J. F. Geiger i W. Göpel, „SnO₂ sensors: current status and future prospects”, *Sensor. Actuator. B* 4 (1991) 87
- [65] A. L. Linsebigler, G. Lu, John i T. Yates Jr., „Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results”, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735
- [66] M. D. Pickett, D. B. Strukov, J. L. Borghetti i J. J. Yang, „Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices”, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 074508
- [67] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov i K. Szot, „Redox-Based Resistive Switching Memories—Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges”, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2632
- [68] U. Stafford, K. A. Gray, P. V. Kamat i V. Arvind, „Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO₂ Concentration and Light Wavelength”, *Chem. Phys. Lett.* 205 (1993) 55
- [69] G. Riegel i J. R. Bolton, „Photocatalytic efficiency variability in TiO₂ particles”, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4215
- [70] R. R. Bacsa i J. Kiwi, „Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid?”, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 19
- [71] G. Colon, M. C. Hidalgo i J. A. Navio, *J. Photochem. Photobiol. A* 138 (2001) 79
- [72] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li i R. Abe, „What Are Titania Photocatalysts? An Exploratory Correlation of Photocatalytic Activity with Structural and Physical Properties”, *J. Photochem. Photobiol. A* 216 (2010)
- [73] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara i H. Koinuma, „Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide”, *Science* 291, 854 (2001)
- [74] S. D. Yoon, Y. Chen, A. Yang, T. L. Goodrich, X. Zuo, D. A. Arena, K. Ziemer, C. Vittoria i V. G. Harris, „Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase TiO_{2- δ} films”, *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) L355
- [75] J. M. D. Coey, „Dilute magnetic oxides”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10 (2006) 83
- [76] X. Wei, R. Skomski, B. Balamurugan, Z. G. Sun, S. Ducharme i D. J. Sellmyer, „Magnetism of TiO=TiO₂ nanoclusters”, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07C517
- [77] D. A. Tryk, A. Fujishima i K. Honda, „Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects”, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2363
- [78] M. Aono i R. R. Hasiguti, „Interaction and ordering of lattice defects in oxygen-deficient rutile TiO_{2-x}”, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 12406
- [79] G. Pacchioni, *ChemPhysChem* 4 (2003) 1041

-
- [80] N. Serpone, „Is the band gap of pristine TiO_2 narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?”, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24287
- [81] V.N. Kuznetsov i N. Serpone, „On the origin of the spectral bands in the visible absorption spectra of visible-light-active TiO_2 specimens analysis and assignments”, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25203
- [82] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini i E. Giamello, „N-doped TiO_2 : Theory and experiment”, *Chem. Phys.* 339 (2007) 44
- [83] M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, T. Bak i J. Nowotny, „Defect chemistry of titanium dioxide. application of defect engineering in processing of TiO_2 -based photocatalysts”, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5275
- [84] J. M. Coronado, A. J. Maira, J. C. Conesa, K. L. Yeung, V. Augugliaro i J. Soria, „EPR study of the surface characteristics of nanostructured TiO_2 under UV irradiation”, *Langmuir* 17 (2001) 5368
- [85] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, G. Marci, E. G. Lopez, L. Palmisano, J. M. Coronado i M. D. H. Alonso, C. Malitesta i M. R. Guascito, „TRMC, XPS and EPR Characterizations of Polycrystalline TiO_2 Porphyrin Impregnated Powders and Their Catalytic Activity for 4-Nitrophenol Photodegradation in Aqueous Suspension”, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12347
- [86] S. Yang, L. E. Halliburton, A. Manivannan, P. H. Bunton, D. B. Baker, M. Klemm, S. Horn i A. Fujishima, „Photoinduced electron paramagnetic resonance study of electron traps in TiO_2 crystals: Oxygen vacancies and Ti^{3+} ions”, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 162114
- [87] B. Tian, C. Li, F. Gao, H. Jianga, Y. Hua i J. Zhang, „Flame sprayed V-doped TiO_2 nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation”, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 220
- [88] F. D. Brandão, M. V. B. Pinheiro, G. M. Ribeiro, G. Medeiros-Ribeiro i K. Krambrock, „Identification of two light-induced charge states of the oxygen vacancy in single-crystalline rutile TiO_2 ”, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 235204
- [89] S. Yang, A. T. Brant i L. E. Halliburton, „Photoinduced self-trapped hole center in TiO_2 crystals”, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 035209
- [90] I. A. Shkrob, T. W. Marin, S. D. Chemerisov i M. D. Sewilla, „Photoredox Reactions and the Catalytic Cycle for Carbon Dioxide Fixation and Methanogenesis on Metal Oxides”, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 4642
- [91] N. Guskos, A. Guskos, J. Typek, P. Berczynski, D. Dolat, B. Grzmil i A. Morawski, „Influence of annealing and rinsing on magnetic and photocatalytic properties of TiO_2 ”, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 223
- [92] A. D. Pogrebnjak, A. P. Shpak, N. A. Azarenkov i V. M. Beresnev, „Structure and properties of hard and superhard nanocomposite coatings”, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 179 (2009) 35
- [93] M. Ohring, „The materials science of thin films”, Academic Press, San Diego 1992
- [94] L. I. Johansson, *Surface Science Report* 21 (1995) 117
- [95] A. A. Rempel, „The effects of atomic and vacancy ordering in nonstoichiometric carbides”, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* (Russia) 166 (1996) 33

-
- [96] V.N.Lipatnikov i A.V.Gusev, „Effect of ordering on the structure and specific heat of nonstoichiometric titanium carbide”, JETP Letters 69 (1999) 669
- [97] A.I.Gusev i S.Z.Nazarova, „Magnetic susceptibility of nonstoichiometric compounds of transition d-metals”, Uspekhi Fizicheskikh Nauk 175 (2005) 682–736
- [98] V.N.Lipatnikov, L.V.Zueva i A.I.Gusev, „Disorder-order phase transformations and electrical resistivity of non-stoichiometric titanium carbide”, Physics of the Solid State 40 (1998) 12–18
- [99] N.Guskos, E.A.Anagnostakis, K.A.Karkas, A.Guskos, A.Biedunkiewicz i P.Figiel, „Magnetic and transport properties of nanocrystalline titanium carbide in carbon matrix”, Electron transport in nanosystems, NATO Science for Peace and Security Series – B: Physics and Biophysics, Ed. J.Bonca i S.Kruchinin, Springer 2008. (pp. 315–327)
- [100] A.I.Gusev, „Disorder and long-range order in nonstoichiometric interstitial compound-transition-metal carbides, nitrides and oxides”, physica status solidi (b) 163 (1991) 17–54
- [101] C.H. de Novion, B.Beuneu, T.Priem, N.Lorenzelli i A.Finel, „The physics, chemistry and borides”, edited by R.Freer, Kluwer Acad. Publ., Amsterdam 1990, p. 329
- [102] A.Biedunkiewicz, „[PDF] Crystallization of TiC and TiN from colloidal system”, Mat. Scie. (Poland) 21 (2003) 445
- [103] A.Biedunkiewicz i R.Wróbel, „The XRD study of the nanostructured TiC/C and TiN/C composites”, Review Advanced Materials Science 8 (2004) 69–72
- [104] N.Guskos, E.A.Anagnostakis, G.Zolnierkiewicz, V.Likodimos, J.Typek, A.Guskos i A.Biedunkiewicz, „Magnetic agglomerates in the ternary nanomaterial system Ti-Si-C”, Elektronika (Poland) 5 (2008) 18
- [105] N.Guskos, E.A.Anagnostakis, G.Zolnierkiewicz, J.Typek, A.Biedunkiewicz, P.Figiel, A.Guskos i K.A.Karkas, „EPR Study of Ti-Si-C-N System”, Rev. Adv. Mat. Scie. 23 (2010) 189
- [106] N.Guskos, E.A.Anagnostakis, G.Zolnierkiewicz, J.Typek, A.Biedunkiewicz, A.Guskos i P.Berczynski, „Effect of annealing on EPR spectra of Ti-Si-C-N samples”, Mat. Scie. (Poland) 30 (2012) 23
- [107] W.Spengler, R.Kaiser, A.N. Christensen i G.Müller-Vogt, „Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN”, Phys. Rev. B 17 (1978) 1095
- [108] G.Wagoner, „Spin resonance of charge carriers in graphite”, Phys. Rev. 118 (1960) 647
- [109] K.Matsubara, T.Tsuzuku i K.Sugihara. „Electron spin resonance in graphite”, Phys. Rev. B 44 (1991) 11 845
- [110] J.W.McClure i Y.Yafet, Proceedings of the Fifth Conference on Carbon, (edited by S.Mirozowsky and P.L.Walker, Pergamon, New York, 1962), 1, 22
- [111] M.C.G.Lim i Z.W.Zhong, „The effect of carbon nanotube chirality on the spiral flow of copper atoms in their cores”, Materials Chemistry and Physics 137 (2012) 519
- [112] V.Likodimos, S.Glenis, N.Guskos i C.L.Lin, „Antiferromagnetic behavior in single-wall carbon nanotubes”, Phys. Rev. B 76 (2007) 075420

-
- [113] M. Kosaka, T.W. Ebbesen, H. Hiura i K. Tanigaki, „Annealing effect on carbon nanotubes. An ESR study”, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1995) 47
- [114] S.M. O’Flaherty, R. Murphy, S.V. Hold, M. Cadek, J.N. Coleman i W.J. Blau, „Material Investigation and Optical Limiting Properties of Carbon Nanotube and Nanoparticle Dispersions”, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 958
- [115] A. Bielanski, *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, 1987 Warszawa
- [116] A. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipé, J.M. Herrmann, H. Tahiri i Y. Ait-Ichou, „Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification”, *Appl. Catal. B: Environ.*, 7 (1995) 49
- [117] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg i A. Heller, „Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass”, *J. Mat. Res.* 10 (1995) 2842
- [118] Y. Paz i A. Heller, „Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: the deleterious effect of sodium contamination and its prevention”, *J. Mat. Res.* 12 (1997) 2759
- [119] D.G. Sayarif, A. Miyashita, T. Yamaki, T. Sumita, Y. Choi i H. Itoh, „Preparation of anatase and rutile thin films by controlling oxygen partial pressure”, *Applied Surface Science* 193 (2002) 287
- [120] Y. Hu, H.-L. Tsai i C.-L. Huang, „Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles”, *J. Europ. Cer. Soc.* 23 (2003) 691
- [121] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano i M. Schiavello, „Preparation, characterization, and photo-activity of polycrystalline nanostructured TiO₂ catalysts”, *J. Phys. Chem. B*: 108 (2004) 3303
- [122] R. Asahi i T. Morikawa, „Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis”, *Chem. Phys.* 339 (2007) 57
- [123] A. Rampaul, I.P. Parkin, S.A. O’Neill, J. DeSouza, A. Mills, N. Elliott, „Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts”, *Polyhedron* 22 (2003) 35
- [124] W. Choi, A. Termin i M.R. Hoffmann, „The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics”, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669
- [125] S. Sato, „Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region”, *Chemical Physics Letters* 123 (1986) 126
- [126] A. Kassiba, B. Pattier, M. Henderson, M. Makowska-Janusik, P. Mei, A. Gibaud, „Titanium oxide based mesoporous powders and gels: Doping effects and photogenerated charge transfer”, *Materials Science and Engineering: B* 177 (2012) 1446
- [127] A. Hagfeldt i M. Gratzel, „Molecular photovoltaics” *Chem. Rev.* 95 (1995) 45
- [128] J.M. Coronado i J. Soria, „SR study of the initial stages of the photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ powders”, *Catalysis Today* 123 (2007) 37
- [129] J.M. Coronado, A.J. Maira, J.C. Conesa, K.L. Yeung, V. Augugliaro, J. Soria, „EPR study of the surface characteristics of nanostructured TiO₂ under UV irradiation”, *Langmuir* 17 (2001) 5368

-
- [130] C.Di Valentin, G.Pacchioni, H.Onishi, A.Kudo, „Cr/Sb co-doped TiO₂ from first principles calculations”, Chemical Physics Letters 469 (2009) 166
- [131] G.Mele, R.Del Sole, G.Vasapollo, G.Marci, E.G.Lopez, L.Palmisano, J.M.Coronado, M.D.H.Alonso, C.Malitestà, M.R.Guascito, „TRMC, XPS, and EPR Characterizations of Polycrystalline TiO₂ Porphyrin Impregnated Powders and Their Catalytic Activity for 4-Nitrophenol Photodegradation in Aqueous Suspension”, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 12347
- [132] A.Kassiba, W.Bednarski, A.Pud, N.Errien, M.Makowska-Janusik, L.Laskowski, M.Tabellout, S.Kodjikian, K.Fatyeyeva, N.Ogurtsov i Y.Noskov, „Hybrid Core-Shell Nanocomposites Based on Silicon Carbide Nanoparticles Functionalized by Conducting Polyaniline:Paramagnetic Resonance Investigations”, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 11544
- [133] S.Yang, L.E.Halliburton, A.Manivannan, P.H.Bunton, D.B.Baker, M.Klemm, S.Horn i A.Fujishima, „Photoinduced electron paramagnetic resonance study of electron traps in TiO₂ crystals: Oxygen vacancies and Ti³⁺ ions”, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 162114
- [134] B.Tiana, C.Li, F.Gua, H.Jianga, Y.Hua i J.Zhang, „Flame sprayed V-doped TiO₂nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation”, Chem. Eng. J. 151 (2009) 220
- [135] F.D.Brandão, M.V.B.Pinheiro, G.M.Ribeiro, G.Medeiros-Ribeiro i K.Krambrock, „Identification of two light-induced charge states of the oxygen vacancy in single-crystalline rutile TiO₂”, Phys. Rev. B 80 (2009) 235204
- [136] „EPR study of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ powders”, P.Me, M.Henderson, A.Kassiba i A.Gibaud, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 1
- [137] Shan Yang, A.T.Brant, N.C.Giles i L.E.Halliburton, „Intrinsic small polarons in rutile TiO₂”, Phys. Rev. B 87 (2013) 125201
- [138] I.R.Macdonalda, R.F.Howea, X.Zhang i W.Zhou, „In situ EPR studies of electron trapping in a nanocrystalline rutile”, J. Photochem. Photobiol. A 216 (2010) 238
- [139] I.A.Shkrob, T.W.Marin, S.D.Chemerisov i M.D.Sewilla, „Mechanistic Aspects of Photooxidation of Polyhydroxylated Molecules on Metal Oxides”, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 4642
- [140] T.Bak, J.Nowotny, M.Rekas i C.C.Sorrell, „Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: II.Defect diagrams”,J.Phys. Chem. of Solids, 64 (2003) 1057
- [141] G.Balasubramanian, D.D.Dionysiou, M.T.Sudian, V.Subramanian, I.Baudin i J.-M.Laine, „Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications”, J. Mater. Sci. 38 (2003) 832
- [142] B.Wawrzyniak i A.W.Morawski, „Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO₂photocatalyst containing nitrogen”, Appl. Catal. B: Environ. 62 (2006) 150
- [143] Y.Chen i D.D.Dionysiou, „TiO₂photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods”, Appl. Catal. B: Environ. 62 (2006) 255
- [144] L.E.J.Brus, „Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory”, J. Phys. Chem. 90 (1986) 2555

-
- [145] S. Banerjee, J. Gopal, P. Muraleedharan, A. K. Tygai i B. Raj, „Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy”, *Current Sci.* 90 (2006) 1378
- [146] J. M. Herrmann, J. Disdier, M. N. Mozzanega i P. Pichat, „Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Cat. Tod.* 54 (1999) 191
- [147] A. Mills i P. Sawunyama, „Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol mediated by TiO_2 : a comparative study of the activity of laboratory made and commercial TiO_2 samples”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 84 (1994) 305
- [148] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi i D. W. Bahnemann, „Environmental applications of semiconductor photocatalysis”, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69
- [149] N. Serpone, G. Sauve, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hidaka, „Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 94 (1996) 91
- [150] K. Tanaka, M. F. V. Capule i T. Hasinaga, „Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action”, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1991) 187
- [151] C. Di Valentin, G. Pacchioni i A. Selloni, „Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO_2 ”, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 085116
- [152] A. Mills, S. Hodgen i S. K. Lee, „Self-cleaning titania films: an overview of direct, lateral and remote photo-oxidation processes”, *Research on Chemical Intermediates* 31 (2005) 295
- [153] S. S. Watson, D. Beydoun, J. A. Scott i R. Amal, „The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles”, *Chem. Eng. Journal*, 95 (2003) 213
- [154] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marcì i L. Palmi, „Preparation and photoactivity of nanostructured TiO_2 particles obtained by hydrolysis of TiCl_4 ”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265 (2005) 23
- [155] H. P. Maruska i A. K. Ghosh, „Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes”, *Solar Energy*, 20 (1978) 443
- [156] J. Zhao i X. Yang, *Building and Environment* 38 (2003) 645
- [157] C. H. Ao, S. C. Lee i J. C. Yu, „Photocatalyst TiO_2 supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO_2 ”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 156 (2003) 171
- [158] D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz i J. V. Weber, „Photocatalytic detoxification with TiO_2 supported on glass-fibre by using artificial and natural light”, *Catalysis Today* 54 (1999) 291
- [159] J. K. Inmanu, A. M. Mraz i W. A. Weyl, *Solid Luminescent Materials*; Wiley: New York, 1948 s.182
- [160] C. R. Berry, „Structure and optical absorption of AgI microcrystals”, *Phys. Rev.* 161 (1967) 848
- [161] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard i R. Ludeki, „Structures grown by molecular beam epitaxy”, *J. Vac. Sci. Technol.* 10 (1973) 11

-
- [162] R. Ranganathan i K. Edmondson, „Enhanced radiative decay in disordered GaAs/ $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ superlattices”, *J. Appl. Phys.* 28 (1995) 6181
- [163] Irie, Y. Watanabe i K. Hashimoto, Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ powders”, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5483
- [164] S. Sakthivel, M. Janczarek i H. Kisch, „Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO_2 ”, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19384
- [165] O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, E. G. Goralski, S. D. Walck i J. T. Yates Jr., Photochemical activity of nitrogen-doped rutile $\text{TiO}_2(110)$ in visible light”, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6004
- [166] M. Miyauchi, A. Ikezawa, H. Tobimatsu, H. Irie i K. Hashimoto, „Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO_2 thin films”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 865
- [167] J. L. Gole, J. D. Stout, C. Burda, Y. Lou i X. Chen, „Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale”, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1230
- [168] Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nasino i A. Y. Nosaka, „Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 143
- [169] Z. Lin, A. Orlov, R. M. Lambert i M. C. Payne, „New insights into the origin of visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped and oxygen-deficient anatase TiO_2 ”, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 20948
- [170] S. Sato, R. Nakamura i S. Abe, „Visible-light sensitization of TiO_2 photocatalysts by wet-method N doping”, *Appl. Catal. B* 284 (2005) 131
- [171] M. Sathish, B. Viswanathan, R. P. Viswanath i C. S. Gopinath, „Synthesis, Characterization, Electronic Structure, and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO_2 Nanocatalyst”, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6349
- [172] S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. D. Valentin i G. Pacchioni, „Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light”, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15666
- [173] M. Alvaro, E. Carbonell, V. Fornés i H. Garcia, „Enhanced Photocatalytic Activity of Zeolite-Encapsulated TiO_2 Clusters by Complexation with Organic Additives and N-Doping”, *Chem. Phys. Chem.* 7 (2006) 200
- [174] C. D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini i E. Giamello: *Chem. Phys.* 339 (2007) 44
- [175] T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Suzuki, S. Moribe i S. Tero-Kubota, „Visible-light-induced photocatalytic oxidation of carboxylic acids and aldehydes over N-doped TiO_2 loaded with Fe, Cu or Pt”, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 56
- [176] Y. Nakaoka i Y. Nosaka, „ESR investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO_2 powder”, *J. Photochem. Photobiol. A* 110 (1997) 299
- [177] S. W. Ahn i L. Kevan, „Photoionization of titanium dioxide particles incorporated into silica gels of different pore sizes”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 3147
- [178] S. Livraghi, A. Votta, M. C. Paganini i E. Giamello, „Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light”, *Chem. Commun.* 4 (2005) 498

-
- [179] D.C. Huruma, A.G. Agrios, S.E. Crist, K.A. Gray, T. Rajh i M.C. Thurnauer: *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 150 (2006) 155
- [180] N. Serpone, „Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?”, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24287
- [181] V.N. Kuznetsov i N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25203
- [182] M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, T. Bak i J. Nowotny, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5275
- [183] J.M. Coronado, A.J. Maira, J.C. Conesa, K.L. Yeung, V. Augugliaro i J. Soria, *Langmuir* 17 (2001) 5368
- [184] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, G. Marci, E. G. Lopez, L. Palmisano, J.M. Coronado, M.D.H. Alonso, C. Malitesta i M.R. Guascito, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12347
- [185] S. Yang, L.E. Halliburton, A. Manivannan, P.H. Bunton, D.B. Baker, M. Klemm, S. Horn i A. Fujishima, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 162114
- [186] B. Tiana, C. Li, F. Gua, H. Jianga, Y. Hua i J. Zhang, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 220
- [187] J. Rodrigues, M. Peres, A. J. S. Fernandes, M. P. F. Graça, N. A. Sobolev, F. M. Costa, T. Monteiro, „Structural, optical and magnetic resonance properties of TiO₂ fibres grown by laser floating zone technique”, *Applied Surface Science* 258 (2012) 9143
- [188] J.B. Varley, A. Janotti, C. Franchini i C.G. Van de Walle, „Role of self-trapping in luminescence and p-type conductivity of wide-band-gap oxides”, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 081109(R)
- [189] J. Rabani i S. Goldstein, „Mechanisms of Reactions Induced by Photocatalysis of Titanium Dioxide Nanoparticles”, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer 2013
- [190] N. Guskos, J. Typek, A. Guskos, P. Berczynski, D. Dolat, B. Grzmil, A. Morawski, „Magnetic resonance study of annealed and rinsed N-doped TiO₂ nanoparticles”, *Central Eur. J. Chem.* 11 (2013) 1994
- [191] T.L. Ma, M. Akiyama, E. Abe i I. Imai, „High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode”, *Nano Lett.* 5 (2005) 2543
- [192] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki i Y. Taga, „Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides”, *Science* 293 (2001) 5528
- [193] A. Heller, „Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films”, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 503
- [194] A. Lund, M. Shiotani, S. Shimada – *Principles and Applications of ESR*, „Applications to Catalysis and Environmental Science Applications to Catalysis and Environmental Science”, Springer 2011
- [195] M. Senna, V. Šepelák, J. Shi, B. Bauer, A. Feldhoff, V. Laporte, K.D. Becker, „Introduction of oxygen vacancies and fluorine into TiO₂ nanoparticles by co-milling with PTFE”, *Journal of Solid State Chemistry* 187, 51 (2012)
- [196] K. Komaguchi, T. Maruoka, H. Nakano, I. Imae, Y. Ooyama i Y. Harima, „Electron-transfer reaction of oxygen species on TiO₂ nanoparticles induced by sub-band-gap illumination”, *J. Phys. Chem. C* 114, 1240 (2010)

-
- [197] D.-R. Park, J. Zhang, K. Ikeue, H. Yamashita i M. Anpo, „Photocatalytic Oxidation of Ethylene to CO₂ and H₂O on Ultrafine Powdered TiO₂ Photocatalysts in the Presence of O₂ and H₂O”, *J. Catal.* **185**, 114 (1999)
- [198] M. Pelaez, P. Falaras, V. Likodimos, A. G. Kontos, A. A. de la Cruz, K. O’shea i D. D. Dionysiou, „Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin-LR”, *Applied Catalysis B: Environmental* **99**, 378 (2010)
- [199] T. L. Thompson i J. T. Yates, „TiO₂-based Photocatalysis: Surface Defects, Oxygen and Charge Transfer”, *Topics in Catalysis* **35**, 197 (2005)
- [200] X. Chen, X. Wang, Y. Hou, J. Huang, L. Wu i X. Fu, „The effect of postnitridation annealing on the surface property and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ under visible light irradiation”, *J. Cat.* **255** (2008) 59
- [201] A. N. Banerjee, „The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures”, *Nanotechnology, Science and Applications* **4** (2011) 35
- [202] V. N. Kuznetsov i N. Serpone, „Visible Light Absorption by Various Titanium Dioxide Specimens”, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 25203
- [203] J. C. Colmenares, A. Magdziarz i A. Bielejewska, „High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts”, *Bioresource Technology* **102** (2011) 11254
- [204] A. A. Lisachenko, V. N. Kuznetsov, M. N. Zakharov i R. V. Mikhailov, „The Interaction of O₂, NO, and N₂O with Surface Defects of Dispersed Titanium Dioxide”, *Kinet. Catal.* **45** (2004) 189
- [205] T. Berger, J. A. Anta i V. Morales-Flórez, „Electrons in the Band Gap: Spectroscopic Characterization of Anatase TiO₂ Nanocrystal Electrodes under Fermi Level Control”, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 11444
- [206] S. W. Ahn i L. Kevan, „Photoionization of titanium dioxide particles incorporated into silica gels of different pore sizes”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94* (1998) 3147
- [207] J. Jia, T. Ohno i M. Matsumura, „Efficient Dihydroxylation of Naphthalene on Photoirradiated Rutile TiO₂ Powder in Solution Containing Hydrogen Peroxide”, *Chem. Lett.* **908** (2000)
- [208] T. Hirakawa, H. Kominami, B. Ohtani i Y. Nosaka, „Mechanism of Photocatalytic Production of Active Oxygens on Highly Crystalline TiO₂ Particles by Means of Chemiluminescent Probing and ESR Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 6993
- [209] Y. Nakaoka i Y. Nosaka, „ESR investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder”, *J. Photochem. Photobiol. A* **110** (1997) 299
- [210] C. P. Pool i F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey 2003
- [211] A. Heilmann, *Polymer films with embedded metal nanoparticles*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 2003
- [212] A. D. Pomogailo i V. N. Kestelman, *Metallopolymer nanocomposites*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 2005

-
- [213] M. Maryniak, N. Guskos, J. Typek, A. Guskos, K. Goracy, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, „DSC and TGA Measurements at high temperatures of polymer composites with nanocrystalline $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ”, *Polimery* 54 (2009) 546–551
- [214] N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, Z. Roslaniec, D. Petridis i M. Kwiatkowska, „FMR study of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanoparticles in a multiblock poly(ether-ester) copolymer matrix”, *Mat. Scie. (Poland)* 23 (2005) 972
- [215] N. Guskos, J. Typek, T. Bodziony, Z. Roslaniec, U. Narkiewicz, M. Kwiatkowska i M. Maryniak, „Temperature dependence of the FMR resonance field of magnetic nanoparticles/polymer composite”, *Rev. Adv. Mat. Scie.* 12 (2006) 133
- [216] M. Maryniak, N. Guskos, J. Typek, I. Kucharewicz, U. Narkiewicz, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, W. Arabczyk i K. Adinis, „FMR study of polymer composites with nanocrystalline iron-carbon fillers”, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 12 (2006) 200
- [217] J. Majszczyk, N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska i D. Petridis, „Low concentration of magnetic nanoparticle ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) effect on the interfacial polarization (MWS) and glass transition in poly(ether-b-ester) copolymer”, *J. Non-Cryst. Solid* 352 (2006) 4279
- [218] N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, A. Guskos, Z. Roslaniec, D. Petridis, E. Senderek, „FMR study of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanoparticles in a poly(ether-ester) multiblock copolymer ((PEN or PTT)- block- PTMO)”, *Rev. Adv. Mat. Sci. (Russia)* 14 (2007) 157
- [219] N. Guskos, M. Maryniak, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Guskos, E. Senderek, Z. Roslaniec i D. Petridis, „Matrix effect in magnetic resonance spectra of maghemite nanoparticles embedded in PTT-b-PTMO and PEN-b-PTMO matrixes”, *Appl. Mag. Res.* 34 (2008) 175
- [220] N. Guskos, M. Maryniak, J. Typek, A. Guskos, R. Szymczak, E. Senderek, Z. Roslaniec, D. Petridis i K. Aidinis, „Influence of maghemite concentration on magnetic interactions in maghemite/PTT-block-PTMO nanocomposite”, *J. non Cryst. Solids* 354 (2008) 4401
- [221] N. Guskos, J. Typek, U. Narkiewicz, M. Maryniak i K. Aidinis, „Temperature dependence of the FMR spectrum of magnetic nanoparticles agglomerates in a nonmagnetic matrix”, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 8 (2004) 10
- [222] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook Fourth Edition*, John Wiley & Sons, Inc. 1999
- [223] P. C. Painter i M. M. Coleman, „Fundamentals of Polymer Science”, CRC Press (1997) p. 14
- [224] N. Hadjichristidis, S. Pispas, and G. Floudas, „Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications”, Wiley, 2003
- [225] M. E. Rogers, T. E. Long, *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*, Wiley-IEEE 2003
- [226] J. Scheirs, T. E. Long, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons, Inc. 2003
- [227] A. Schmidt, V. M. Litvinov, „NMR Investigations of In-Situ Stretched Block Copolymers of Poly(butylene terephthalate) and Poly(tetramethylene oxide)”, *Macromolecules* 31 (1998) 1652

-
- [228] V. Bellas i M. Rehahn, „Universal Methodology for Block Copolymer Synthesis”, *Macromolecular Rapid Communications* 28 (2007) 1415–1421
- [229] Z. Rosłaniec, *Układy polimerowe o właściwościach elastomeroplastycznych*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej 1993
- [230] F. J. B. Calleja, Z. Rosłaniec, *Block Copolymers*, Marcek Dekker 2000
- [231] K. H. J. Buschow, R. Cahn, M. Flemings, B. Ilshner, E. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssiere, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd. 2001
- [232] D. Coleman, „Block copolymers: Copolymerization of ethylene terephthalate and polyoxyethylene glycols”, *J. Polym. Sci.* 14 (1954) 15
- [233] L. Piecyk, „Nanokompozyty termoplastyczne”, *Tworzywa sztuczne i Chemia* 2 (2006) 20
- [234] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Oxford 2008
- [235] F. J. Owens i C. P. Poole, *Introduction to nanotechnology*, Wiley Interscience 2003
- [236] P. Prene, E. Troc, J. P. Jolivat, J. Livage, R. Cherkauer, M. Nogues i J. Dorman, „Mössbauer investigation of non-aggregated γ -Fe₂O₃ particles”, *Hyperfine Interaction* 93 (1994) 1409
- [237] D. Gatteschi, R. Sessoli i J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press 2006
- [238] S. A. McEnroe, P. Robinson, F. Langenhorst, C. Frandsen, M. P. Terry, T. B. Ballaran, „Magnetization of exsolution intergrowths of hematite and ilmenite: Mineral chemistry, phase relations, and magnetic properties of hemo-ilmenite ores with micron- to nanometer-scale lamellae from Allard Lake, Quebec”, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 112 (2007) B10
- [239] C. Frandsen, C. W. Ostefeld, M. Hu, C. S. Jacobsen, L. Keller, K. Lefman i S. Morup, „Interparticle interactions in composites of nanoparticles of ferrimagnetic (γ -Fe₂O₃) and antiferromagnetic (CoO, NiO) materials”, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 134416
- [240] O. Iglesias i A. Laborta, „Magnetic relaxation in terms of microscopic energy barriers in a model of dipolar interacting nanoparticles”, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 144401
- [241] M. Zasacka, A. Kamiński, W. Stachowicz i Hubert Wanyura, „Biomedical use of Electron Paramagnetic Resonance technique and radiation-induced hydroxyapatite defects”, *Czas. Stomatol.*, 61 (2008) 711
- [242] N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, J. Typek, M. Maryniak, Z. Rosłaniec, M. Baran, R. Szymczak, D. Petridis i M. Kwiatkowska, „Matrix freezing effect on the magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in multiblock copolymer”, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 084307
- [243] S. Sun i H. Zeng, „Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 8204
- [244] C. Rudowicz, Z. Y. Yang, Y. Yeung i J. Qin, „Crystal field and microscopic spin Hamiltonians approach including spin–spin and spin–other-orbit interactions for d² and d⁸ ions at low symmetry C₃ symmetry sites: V³⁺ in Al₂O₃”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1419–1428
- [245] M. Wojtoniszak, D. Dolat, M. Morawski i E. Mijowska, „Carbon-modified TiO₂ for photocatalysis”, *Nanoscale Res Lett.* 7 (2012) 235

- [246] Y. Nakaoka i Y. Nosaka, J. Photochem. „ESR investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder”, Photobiol A 110 (1997) 299
- [247] R. Scotti, M. D'Arienzo, A. Testino i F. Morazzoni, „Photocatalytic mineralization of phenol catalyzed by pure and mixed phase hydrothermal titanium dioxide”, Applied Catalysis B: Environmental 88 (2009) 497
- [248] E. Carter, A. F. Carley i D. M. Murphy, „Free-Radical Pathways in the Decomposition of Ketones over Polycrystalline TiO₂: The Role of Organoperoxy Radicals”, ChemPhysChem. 8 (2007) 113
- [249] S. Dwivedi, S. Biswas, „Effects of annealing on pulsed laser deposited TiO₂ thin films”, Applied Mechanics and Materials, 446–447 (2014) 306
- [250] R. F. Howe i M. Gratzel, „EPR study of hydrated anatase under UV irradiation”, J. Phys. Chem. 91 3906 (1987)
- [251] D. Dolat, S. Mozia, B. Ohtani i A. W. Morawski, „Nitrogen, iron–single modified (N-TiO₂, Fe-TiO₂) and co-modified (Fe, N-TiO₂) rutile titanium dioxide as visible-light active”, Chem. Eng. J. 225 (2013) 358
- [252] U. Narkiewicz, N. Guskos, W. Arabczyk, J. Typek, T. Bodziony, W. Konicki, G. Gasiorek, I. Kucharewicz i E. Anagnostakis, „Concentration dependence of iron carbide nanoparticles agglomerates in carbon matrix”, Carbon 42 (2004) 1127–1132
- [253] N. Guskos, E. A. Anagnostakis, G. Gasiorek, J. Typek, T. Bodziony, U. Narkiewicz, W. Arabczyk i W. Konicki, „Magnetic resonance study of α -Fe and Fe₃C nanoparticle agglomerates in a nonmagnetic matrix”, Mol. Phys. Rep. 39 (2004) 58
- [254] T. Bodziony, N. Guskos, J. Typek, Z. Roslaniec, U. Narkiewicz i M. Maryniak, „Temperature dependence of the FMR spectra of Fe₃O₄ and Fe₃C nanoparticle magnetic systems in copolymer matrixes”, Mat. Scie. (Poland) 23 (2005) 1055
- [255] N. Guskos, E. A. Anagnostakis, V. Likodimos, J. Typek, M. Maryniak, U. Narkiewicz, „Ferromagnetic resonance and AC conductivity of a polymer composite of Fe₃O₄”, J. Appl. Phys. 97 (2005) 0204304
- [256] N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, U. Narkiewicz, W. Arabczyk i I. Kucharewicz, „Temperature dependence of FMR spectrum of Fe₃C magnetic agglomerates”, J. Phys.: Conference Series 10 (2005) 151
- [257] J. Kliava, Electron Magnetic Resonance of Nanoparticles: Superparamagnetic Resonance, in Magnetic nanoparticles (Ed. Sergey P. Gubin), Wiley-VCH, 2009, p. 255
- [258] N. Guskos, V. Likodimos, J. Kuriata, M. Calamiotou, S. M. Paraskevas, W. Windsch, H. Metz, A. Koufoudakis, C. Mitros, H. Gamari-Seale, V. Psycharis i D. Niarchos, „Magnetic and EPR Studies of Oxygenated and non-Oxygenated LaBaSrCu₃O_{6+x} Compounds in the Tetragonal Phase”, phys. stat. sol. (b) 180 (1993) 491
- [259] P. P. Vaishnava, U. Senaratne, E. C. Buc, R. Naik, V. M. Naik, G. M. Tsoi i L. E. Wenger, „Magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles incorporated in a polystyrene resin matrix”, Phys. Rev. B 76 (2007) 024413
- [260] D. D. Dolat, B. Ohtani, S. Mozia, D. Moszynski, N. Guskos, Z. Lendzion-Bielun i A. W. Morawski, „Preparation, characterization and charge transfer studies of nickel – modified and nickel, nitrogenco-modified rutile titanium dioxide for photocatalytic application”, Chem. Eng. J., 239 (2014) 149

- [261] P.H.C. Camargo, G.G. Nunes, E.L. de Sá, G. Tremiliosi-Filho, D.J. Evans, A.J.G. Zarbin i J.F. Soares, „Synthesis of Fe/Ti Oxides from a Single Source Alkoxide Precursor under Inert Atmosphere”, *J. Braz. Chem. Soc.* **19** (2008) 1501–1512
- [262] N. Guskos, M. Maryniak, J. Typek, P. Podsiadly, U. Narkiewicz, E. Senderek i Z. Rosłaniec, „Carbon Covered Magnetic Nickel Nanoparticles Embedded in PBT-PTMO Polymer: Preparation and Magnetic Properties”, *J. Non-Cryst. Solids* **355**, (2009) 1400
- [263] N. Guskos, J. Typek, B. V. Padlyak, Yu. K. Gorelenko, I. Pelech, U. Narkiewicz, E. Senderek, A. Guskos i Z. Rosłaniec, „In situ synthesis, morphology and magnetic properties poly(ether-ester) multiblock copolymer / carbon-covered nickel nanosystem”, *J. Non-Cryst. Solids* **356** (2010) 37
- [264] L.-B. Xiong, J.-L. Li, B. Yang i Y. Yu, „Ti³⁺ in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application”, *J. Nanomater.* **2012** (2012) 831524/1–13
- [265] Ch. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, New York, 1967
- [266] W. Gong, H. Li, Z. Zhao i J. Chen, „Ultrafine particles of Fe, Co, and Ni ferromagnetic metals”, *J. Appl. Phys.* **69**, 5119–5121 (1991)
- [267] J. Tian, H. Gao, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang i J. Chu, „Structural, magnetic and optical properties of Ni-doped TiO₂ thin films deposited on silicon(1 0 0) substrates by sol-gel process”, *J. Alloy. Compd.* **581**, 318–323 (2013)
- [268] Y. L. Zhao, M. Motapothula, N. L. Yakovlev, Z. Q. Liu, S. Dhar, A. Rusydi, Ariando, M. B. H. Breese, Q. Wang i T. Venkatesan, „Reversible ferromagnetism in rutile TiO₂ single crystals induced by nickel impurities”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 142105/1–4 (2012)
- [269] N. Bahadur, R. Pasricha, Govind, S. Chand i R. K. Kotnala, „Effect of Ni doping on the microstructure and high Curie temperature ferromagnetism in sol-gel derived titania powders”, *Mater. Chem. Phys.* **133**, 471–479 (2012)
- [270] A. Biedunkiewicz, „Crystallization of TiC and TiN from a colloidal system”, *Mater. Sci.* **21** (2003) 445
- [271] A. Biedunkiewicz, A. Strzelczak, G. Mozdzen i J. Lelatko, „Non-isothermal oxidation of ceramic nanocomposites using the example of Ti-Si-C-N powder: Kinetic analysis method”, *Acta Mater.*, **56** (2008) 3132
- [272] N. Guskos, V. Likodimos, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, R. Szymczak i A. Blonska-Tabero, „Magnetic properties of the Mg₂FeV₃O_{11-x} site-disordered vanadate”, *J. non-Cryst. Solids* **352** (2006) 4179
- [273] N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, R. Szymczak i A. Blonska-Tabero, „Magnetic frustration in the site ordered Mg₃Fe₄(VO₆)₄ vanadate”, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 103922
- [274] N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, C. L. Lin i A. Biedunkiewicz, „Magnetic properties of TiC_x/C nanocomposites”, *J. non Cryst. Solids.* **354** (2008) 4330
- [275] L. V. Bershov, *Zhurn. Strukt. Khimii* **10** (1969) 141
- [276] M. Sterrer, E. Fischbach, T. Risse i H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 1861101 (2005)

- [277] S. Yhou, E. Čížmár, K. Potzger, M. Krause, G. Talut, M. Helm, J. Fassbender, S. A. Zvyagin, J. Wosnitzer i H. Schmidt, „Origin of magnetic moments in defective TiO₂ single crystals, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 113201
- [278] Z. Lendzion-Bieluń, M. Podsiadły, U. Narkiewicz, W. Arabczyk, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 12 (2006) 145
- [279] N. Guskos, G. P. Papadopoulos, V. Likodimos, S. Patapis, D. Yarmis, A. Przepiera, K. Przepiera, J. Majszczyk, J. Typek, M. Wabia, K. Aidinis i Z. Drazek, „Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite”, *Mat. Research Bull.* 37 (2002) 1051–1061
- [280] N. Guskos, M. Sobon, A. Guskos, J. Typek, I. E. Lipinski, K. Aidinis, J. Blyszko, W. Kiernożycki, U. Narkiewicz i M. Podsiadły, „Old effect of carbon coated cobalt nanoparticles dispersed in cement”, *Rev. Adv. Mat. Sci.* 14, 130 (2007)
- [281] N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Guskos i D. Petridis, „Extended Free Radical Network Derived From Condensation of Cyanuric Chloride With p-Phenylenediamine: EPR/FMR study”, *J. Non Cryst. Solids.* 354 (2008) 4211
- [282] J. Blyszko, W. Kiernożycki, N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, U. Narkiewicz i M. Podsiadły, „Mechanical properties of concrete with low concentration of magnetic nanoparticles”, *J. Non Cryst. Solids.* 354, 4515–4518 (2008)
- [283] A. B. Bourlinos, E. P. Giannelis, Y. Sanakis, A. Bakandritsos, M. Karakassides, M. Gjoka i P. Petridis, „A graphite oxide-like carbogenic material derived from a molecular precursor”, *Carbon* 44 (2006) 1906
- [284] N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Guskos i D. Petridis, „Influence of Concentration of Free Radicals/Magnetic Agglomerates on Magnetic Resonance Spectrum in Organic Matrix”, *Rev. Adv. Mat. Scie.* 23 (2010) 164
- [285] N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Guskos, P. Berczynski i D. Petridis, „Interaction between magnetic agglomerates and extended free radicals network studied by magnetic resonance”, *Centr. Eur. J. Phys.* 90 (2012) 83
- [286] S. Glenis, V. Likodimos, N. Guskos i C. L. Lin, „Magnetic properties of multiwall carbon nanotubes”, *J. Magn. Magn. Mat.* 272–276 (2004) 1660
- [287] N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, Z. Roslaniec, D. Petridis i M. Kwiatkowska, „FMR study of γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles in a multiblock poly(ether-ester) copolymer matrix”, *Mat. Scie. (Poland)* 23 (2005) 972–6
- [288] X. Chen, W. Kleemann, O. Petravic, O. Sichel Schmidt, S. Cardoso i P. P. Freitas, „Relaxation and aging of a superferromagnetic domain state”, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 054433
- [289] M. R. Dudek, N. Guskos, E. Senderek i Z. Roslaniec, „Temperature dependence of the FMR absorption lines in viscoelastic magnetic materials”, *J. All. Comp.* 504 (2010) 289–295
- [290] „Thermal Effects on the Ferromagnetic Resonance in Polymer Composites with Magnetic Nanoparticles Fillers in Nanoparticles”, M. R. Dudek, N. Guskos i M. Kosmider, Book 1, ISBN 979-953-307-305-6-1 Edited by Dr. Abbass Hashim, Research Fellow & Associate Lecturer; Material and Engineering Research Institute, Faculty of Arts, Computing, Engineering and Sciences, Sheffield Hallam University, UK (2012). Pp. 373–386

-
- [291] R. W. Chantrell, N. S. Walmsley, J. Gore i M. Maylin, „Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles”, *Phys. Rev. B* 63 (2000) 024410
 - [292] J. Garcia-Otero, M. Porto, J. Rivas i A. Bunde, „Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles”, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 167
 - [293] C. Binns, M. J. Mahen, Q. A. Pankhurst, D. Kechrakos i K. N. Trohidou, „Magnetic behavior of nanostructured films assembled from preformed Fe clusters embedded in Ag”, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 184413

Streszczenie w języku angielskim

Physical and chemical properties of different materials containing low concentration of magnetic nanoparticles and localized spin magnetic moments were investigated by using the FMR/EPR (ferromagnetic resonance/electron paramagnetic resonance) methods and dc magnetization measurements. FMR/EPR spectroscopy allows observing correlated spin systems and localized magnetic moments that interact with each other. These interactions vary significantly depending on the types of materials used and are the subject of significant change after the occurrence of phase transitions. The proposed investigation method may play an important role in the characterization of materials with localized magnetic moments or magnetic nanoparticles. It may be particularly useful in the study of physical processes at the atomic level in material sciences.

Oryginalne publikacje autora

w recenzowanych czasopismach międzynarodowych

- [1] „FMR study of γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles in a poly(ether-ester) multiblock copolymer ((PEN or PTT)- block- PTMO)”, N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, **A. Guskos**, Z. Roslaniec, D. Petridis, E. Sanderek, Rev. Adv. Mat. Sci. (Russia) **14**, 157 (2007)
- [2] „Temperature dependence of FMR spectra of carbon coated cobalt nanoparticles dispersed in paraffin”, M. Sobon, I. E. Lipinski, **A. Guskos**, J. Typek, K. Aidinis, N. Guskos, U. Narkiewicz, M. Podsiadly, Rev. Adv. Mat. Sci. **14**, 11 (2007)
- [3] „Old effect of carbon coated cobalt nanoparticles dispersed in cement”, N. Guskos, M. Sobon, **A. Guskos**, J. Typek, I. E. Lipinski, K. Aidinis, J. Blyszko, W. Kiernozycki, U. Narkiewicz, Marcin Podsiadly, Rev. Adv. Mat. Sci. **14**, 130 (2007)
- [4] „FMR study of magnetic nanoparticles embedded in non-magnetic matrix”, N. Guskos, E. A. Anagnostakis, **A. Guskos**, J. Achiev. Mat. Manuf. Eng. **24**, 26 (2007)
- [5] „FMR Study of Carbon Coated Cobalt Nanoparticles Dispersed in a Paraffin Matrix”, M. Soboń, I. E. Lipiński, J. Typek, **A. Guskos**, U. Narkiewicz and M. Podsiadły, Solid State Phenomena **128**, 193 (2007)
- [6] „Extended Free Radical Network Derived From Condensation of Cyanuric Chloride With p-Phenylenediamine: EPR/FMR study”, N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. J. Typek, **A. Guskos**, D. Petridis, J. non Cryst. Solids. **354**, 4211 (2008)
- [7] „Magnetic properties of micro-silica/cement matrix with carbon coated cobalt nanoparticles and free radical DPPH”, N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, **A. Guskos**, J. Typek, J. Blyszko, W. Kiernozycki, U. Narkiewicz, M. Podsiadly, J. non Cryst Solids. **354**, 4510 (2008)
- [8] „Influence of maghemite concentration on magnetic interactions in maghemite/PTT-block-PTMO nanocomposite”, N. Guskos, M. Maryniak, J. Typek, **A. Guskos**, R. Szymczak, E. Senderek, Z. Roslaniec, D. Petridis, K. Aidinis, J. non Cryst. Solids. **354**, 4401 (2008)
- [9] „*Matrix effect in magnetic resonance spectra of maghemite nanoparticles embedded in PTT-b-PTMO and PEN-b-PTMO matrixes*”, N. Guskos, M. Maryniak, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, **A. Guskos**, E. Senderek, Z. Roslaniec, D. Petridis, Appl. Mag. Res. **34**, 175 (2008)
- [10] „Magnetic agglomerates in the ternary nanomaterial system Ti-Si-C”, N. Guskos, E. A. Anagnostakis, G. Zolnierkiewicz, V. Likodimos, J. Typek, **A. Guskos**, A. Biedunkiewicz, Elektronika (Poland) **5**, 18 (2008)

-
- [11] „Magnetic and transport properties of nanocrystalline titanium carbide in carbon matrix”, N. Guskos, E. A. Anagnostakis, K. A. Karkas, **A. Guskos**, A. Biedunkiewicz, Figiel, *Electron transport in nanosystems, NATO Science for Peace and Security Series – B: Physics and Biophysics*, Ed. J. Bonca and S. Kruchinin, Springer 2008. (pp. 315–327)
- [12] „DSC and TGA Measurements at high temperatures of polymer composites with nanocrystalline γ -Fe₂O₃”, M. Maryniak, N. Guskos, J. Typek, **A. Guskos**, K. Goracy, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, *Polimery* **54**, 546 (2009)
- [13] „Temperature Dependence of FMR Spectra of Fe₂O₃ Magnetic Nanoparticles Forming Different Agglomerates in Glue” (Temperaturowa zależność widm FMR Fe₂O₃ magnetycznych nanocząstek tworzących różne aglomeraty w kleju), N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, M. Orłowski, **A. Guskos**, Z. Czech, A. Mickiewicz, *Rev. Adv. Mat. Sci.* **23**, 70(2010)
- [14] „Influence of Concentration of Free Radicals/Magnetic Agglomerates on Magnetic Resonance Spectrum in Organic Matrix”, N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, **A. Guskos**, D. Petridis, *Rev. Adv. Mat. Scie.* **23**, 164 (2010)
- [15] „EPR Study of Ti-Si-C-N System”, N. Guskos, E. A. Anagnostakis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Biedunkiewicz, P. Figiel, **A. Guskos**, K. A. Karkas, *Rev. Adv. Mat. Scie.* **23**, 189 (2010)
- [16] „Interaction between magnetic agglomerates and extended free radicals network studied by magnetic resonance”, N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, **A. Guskos**, P. Berczynski, D. Petridis, *Centr. Eur. J. Phys.* **90**, 166–171 (2012)
- [17] „Influence of annealing and rinsing on magnetic and photocatalytic properties of TiO₂”, N. Guskos, **A. Guskos**, J. Typek, P. Berczynski, D. Dolat, B. Grzmil, A. Morawski, *Materials Science and Engineering B* **177**, 223–228 (2012)
- [18] „Magnetic properties of ZnFe₂O₄ ferrite nanoparticles embedded in ZnO Matrix”, N. Guskos, S. Glenis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, P. Berczynski, **A. Guskos**, D. Sibera, U. Narkiewicz, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122403 (2012)
- [19] „Magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles”, N. Guskos, S. Glenis, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, P. Berczynski, K. Wardal, **A. Guskos**, D. Sibera, D. Moszynski, W. Lojkowski, U. Narkiewicz, *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 470–477 (2012)
- [20] „Effect of annealing on EPR spectra of Ti-Si-C-N samples”, N. Guskos, E. A. Anagnostakis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Biedunkiewicz, **A. Guskos**, P. Berczynski, *Mat. Scie. (Poland)* **30**, 23–31 (2012)
- [21] „EPR, spectroscopic and photocatalytic properties of N-modified TiO₂ prepared by different annealing and water-rinsing processes”, N. Guskos, **A. Guskos**, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, P. Berczynski, D. Dolat, Barbara Grzmil, B. Ohtani, A. W. Morawski, *Materials Chemistry and Physics* **136**, 889–896 (2012)
- [22] „Magnetic resonance study of annealed and rinsed N-doped TiO₂ nanoparticles”, N. Guskos, J. Typek, **A. Guskos**, P. Berczynski, D. Dolat, B. Grzmil, A. Morawski, *Central Eur. J. Chem.* **11**, 1994–2004 (2013)
- [23] „Magnetic resonance study of g-Fe₂O₃ nanoparticles dressed in oxygen based free radicals”, N. Guskos, J. Typek, G. Zolnierkiewicz, K. Wardal, **A. Guskos**, P. Berczynski, D. Petridis, *Mat. Scie. (Poland)* **31**, 587–594 (2013)

-
- [24] „Study of Magnetic Properties of Two Samples from $\text{FeVO}_4\text{-Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ System”, N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, R. Szymczak, **A. Guskos**, P. Berczynski, A. Blonska-Tabero, *Mat. Scie. (Poland)* **31**, 601–610 (2013)
- [25] „Magnetic resonance study of co-modified (Fe,N)- TiO_2 ”, N. Guskos, S. Glenis, G. Zolnierkiewicz, **A. Guskos**, J. Typek, P. Berczynski, D. Dolat, B. Grzmil, B. Ohtani, A. W. Morawski, *J. All. Comp.* **606**, 32–36 (2014)
- [26] „Ferromagnetic and spin wave resonances in thin layer of expanded austenite phase”, J. Typek, N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, P. Berczynski, **A. Guskos**, J. Baranowska, S. Fryska, *Mat. Scie. (Poland)* **32**, 198–205 (2014)

Prace konferencyjne autora

- [1] N. Guskos, M. Maryniak, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, **A. Guskos**, E. Senderek, Z. Roslaniec, D. Petridis, „Temperature FMR study of maghemite nanoparticles embedded in PTT-b-PTMO and PEN-b-PTMO matrices”, RAMIS 2007 XXII International Meeting on Radio and Microwave Spectroscopy, 20–23 April, 2007, Bedlewo, Poland (P 30)
- [2] N. Guskos, E. A. Anagnostakis, **A. Guskos**, AMME Achievements in Mechanical and Materials Engineering, „FMR study of magnetic nanoparticles embedded in non-magnetic matrix”, 27–30 May, 2007, Gliwica-Krakow-Zakopana, Poland
- [3] N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, E. A. Anagnostakis, **A. Guskos**, „Study of magnetic resonance of magnetic nanoparticles in a polimer matrix”, The 4th International Workshop on Functional and Nanostuctured Materials; The 9th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter, 1–6 September 2007, Gdansk, Poland (L-22)
- [4] N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, **A. Guskos**, D. Petridis, „Extender free radical network derived from the condensation of cyanuric chloride with p-phenylenediamine”, The 4th International Workshop on Functional and Nanostuctured Materials; The 9th Conference on Intermolecular and Magneic Interactions in Matter, 1–6 September 2007, Gdansk, Poland (L-24)
- [5] N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, M. Orłowski, **A. Guskos**, Z. Czech, A. Mickiewicz, „Temperature dependence of FMR spectra of γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles forming different agglomerates in Glue”, 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials, 31 August – 6 September 2008, L’viv, Ukraine. (P06)
- [6] N. Guskos, E. A. Anagnostakis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Biedunkiewicz, P. Figiel, **A. Guskos**, K. A. Karkas, 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials, 31 August – 6 September 2008, L’viv, Ukraine. (P14)
- [7] N. Guskos, J. Majszczyk, J. Typek, J. Rybicki, **A. Guskos**, I. Kruk, C. Aidinis, G. Zolnierkiewicz, „Photoacoustic response of Sea Urchin tissue”, 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials, 31 August – 6 September 2008, L’viv, Ukraine. (L08)
- [8] „Temperature Dependence of FMR Spectra of Fe₂O₃ Magnetic Nanoparticles Forming Different Agglomerates in Glue”, N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, M. Orłowski, **A. Guskos**, Z. Czech, A. Mickiewicz, Joint Conference on Advanced Materials FNMA09 & IMIN09, 27–30 September 2009, Sulemona-L’Aquila, Italy
- [9] „Spin Reorientation Processes in (TiC_xN_{1-x})-Si-(C-N)/C System” , N. Guskos, E. A. Anagnostakis, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Biedunkiewicz, P. Figiel, **A. Guskos**, K. A. Karkas, Joint Conference on Advanced Materials FNMA09 & IMIN09, 27–30 September 2009, Sulemona-L’Aquila, Italy
- [10] N. Guskos, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, **A. Guskos**, D. Petridis, temperature dependence of FMR spectra of Fe₂O₃ agglomerates in organic matrix, MULTI-CONFERENCE ON

- MATERIALS SCIENCE 7th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'10, 16–20 July 2010, Malta; The International Symposium on Trends in Continuum Physics TRECOP 2010 16–20 July 2010, Malta; 3rd International Conference and 7th International Workshop on Auxetics and Related Systems 20–23 July 2010, Gozo@Malta. (p. 118)
- [11] N.Guskos, J.Majszczyk, J.Typek, J.Rybicki, **A. Guskos**, „Photoacoustic Response of Green and Red Leaves of Ficus Benjamina Plant”, MULTI-CONFERENCE ON MATERIALS SCIENCE 7th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'10, 16–20 July 2010, Malta; The International Symposium on Trends in Continuum Physics TRECOP 2010 16–20 July 2010, Malta; 3rd International Conference and 7th International Workshop on Auxetics and Related Systems 20–23 July 2010, Gozo@Malta. (p. 56)
- [12] N.Guskos, J.Typek, K.Karkas, **A. Guskos**, A.Błońska-Tabero, M.Bosacka Transport Properties of $\text{Ni}_2\text{MV}_3\text{O}_{11}$ ($M = \text{Cr}$ and Fe) and $M_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$ ($M = \text{Mg}$ and Mn) Compounds”, MULTI-CONFERENCE ON MATERIALS SCIENCE 7th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials FNMA'10, 16–20 July 2010, Malta; The International Symposium on Trends in Continuum Physics TRECOP 210 16–20 July 2010, Malta; 3rd International Conference and 7th International Workshop on Auxetics and Related Systems 20–23 July 2010, Gozo@Malta. (p. 58)
- [13] N.Guskos, M.Dudek, G.Zolnierkiewicz, J.Typek, **A. Guskos**, D.Sibera, U.Narkiewicz, „Spin reorientation processes in 0,95MnO/0,05ZnO nanocrystalline system studied by FMR”, Joint Conference on Advanced Materials, FNMA'11, IMIN'11, Auxetics'11, 6–9 September 2011, Szczecin, Poland P28 (p. 128)
- [14] N.Guskos, **A. Guskos**, G.Zolnierkiewicz, J.Typek, P.Berczynski, D.Dolat, B.Grzmil, A.Morawski, „EPR study of annealing and rising of TiO_2 ”, The 9th Conference on Functional and Nanostructured Materials, FNMA'12, 23–27 September 2012, Aegina Island, Greece. L23
- [15] N.Guskos, G.Zolnierkiewicz, **A. Guskos**, J.Typek, J.Borucka-Lipska, W.Kiernozycski, „EPR FMR studies of cement slurry with different magnetic concentration”, The 9th Conference on Functional and Nanostructured Materials, FNMA'12, 23–27 September 2012, Aegina Island, Greece. L24
- [16] N.Guskos, S.Glenis, G.Zolnierkiewicz, J.Typek, P.Berczynski, **A. Guskos**, K.Wardal, D.Sibera, U.Narkiewicz, Z.Lendzion-Bielun, W.Lojkowski, „Study of magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles at different concentrations of FeO In ZnO matrix”, The 9th Conference on Functional and Nanostructured Materials, FNMA'12, 23–27 September 2012, Aegina Island, Greece. P10
- [17] N.Guskos, J.Majszczyk, J.Typek, **A. Guskos**, J.Rybicki, „Photoacoustic response of red fruid *Pyraacantha Coccinea*”, The 9th Conference on Functional and Nanostructured Materials, FNMA'12, 23–27 September 2012, Aegina Island, Greece. P12
- [18] N.Guskos, D.Petridis, S.Glenis, **A. Guskos**, P.Berczynski, „Magnetic properties of composites of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles covered by $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me(II)} = \text{Co(II)}$ and Ni(II))”, The 9th Conference on Functional and Nanostructured Materials, FNMA'12, 23–27 September 2012, Aegina Island, Greece. P13
- [19] N.Guskos, G.Zolnierkiewicz, J.Typek, **A. Guskos**, K.Wardal, P.Berczynski, D.Sibera, U.Narkiewicz, FMR/EPR study of nanocrystalline $n\text{MnO}/(1-n)\text{ZnO}$ ($n = 0,6, 0,7$ and

- 0,8), JOINT CONFERENCES ON ADVANCED MATERIALS; The 10th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'13; The 12th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter IMIM'13 8–12 September 2013, Poros Island, Greece (ABS37, p. 64–5)
- [20] D. Moszynski, N. Guskos, **A. Guskos**, U. Narkiewicz, „Magnetic properties of system $\text{Co}_x\text{Mo}_3\text{N} + \text{Cr}$ ”, JOINT CONFERENCES ON ADVANCED MATERIALS; The 10th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'13; The 12th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter IMIM'13 8–12 September 2013, Poros Island, Greece (ABS57, p. 88)
- [21] J. Borucka-Lipska, N. Guskos, G. Żolnierkiewicz, J. Typek, **A. Guskos**, W. Kiernożycki, JOINT CONFERENCES ON ADVANCED MATERIALS; The 10th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'13; The 12th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter IMIM'13 8–12 September 2013, Poros Island, Greece (ABS57, p. 30–32)
- [22] N. Guskos, **A. Guskos**, S. Glenis, G. Żolnierkiewicz, J. Typek, P. Berczyński, D. Dolat, B. Grzmil, B. Ohtani, A. W. Morawski, „FMR and photocatalytic investigations of $n\text{Fe-TiO}_2$ ($n = 1\%$, 5% and 10%) compounds”, VI Polish Conference on Nanotechnology, NANO2013, 9–12 July 2013 Szczecin, Poland (106) ISBN 978-83-7518-571-3
- [23] N. Guskos, G. Żolnierkiewicz, P. Berczyński, J. Typek, **A. Guskos**, J. Baranowska, S. Fryska, „Spin waves excitations in thin film of expanded austenite phase $S(\gamma\text{N})$ ”, VI Polish Conference on Nanotechnology, NANO2013, 9–12 July 2013 Szczecin, Poland (107)
- [24] G. Żolnierkiewicz, J. Typek, N. Guskos, **A. Guskos**, U. Narkiewicz, „DC magnetization study of nanocrystalline $(\text{MnO})_i/(\text{ZnO})_{(1-i)}$ ($i = 0, 2, 0,3$ and $0,4$)”, VI Polish Conference on Nanotechnology, NANO2013, 9–12 July 2013, Szczecin, Poland (181)
- [25] N. Guskos, S. Glenis, G. Żolnierkiewicz, **A. Guskos**, J. Typek, P. Berczyński, D. Dolat, B. Grzmil, B. Ohtani, A. W. Morawski, Magnetic resonance study of co-modified $(\text{Ni,N})\text{-TiO}_2$ ”, NATO ARW, International Conference, 29 September – 6 October, 2013, Yalta, Ukraine
- [26] N. Guskos, S. Glenis, G. Żolnierkiewicz, **A. Guskos**, J. Typek, P. Berczyński, D. Dolat, S. Mozia, A. W. Morawski, „Magnetic resonance study of co-modified $(M,N)\text{-TiO}_2$ ($M = \text{Fe(III)}$, Ni(II) and Co(II))”, III Forum EPR-PL, 23–25 czerwca 2014, Kraków, Poland (p. 22) (Lecture)
- [27] N. Guskos, S. Glenis, G. Żolnierkiewicz, **A. Guskos**, J. Typek, P. Berczyński, D. Dolat, B. Grzmil, B. Ohtani, A. W. Morawski, „DC magnetization and magnetic resonance study of co modified $(M,N)\text{-TiO}_2$ ($M = \text{Fe}$, Ni and Co)”, II Sympozjum nt. „Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu (TiO_2)”, 8–9 lipca, 2014, Szczecin, Poland (p. 67)