



Instytut Fizyki
Politechniki Szczecińskiej



Rozprawa doktorska

**BADANIE METODĄ EPR/FMR
NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH
W MATRYCACH NIEMAGNETYCZNYCH**

Michał Maryniak

przygotowana pod kierunkiem
prof. dr hab. Niko Guskosa

Praca współfinansowana w ramach projektu promotorskiego MNiSW nr N507 172 32/1576
oraz grantu badawczego w ramach projektu

"Stypendia na prace doktorskie na Politechnice Szczecińskiej kreujące innowacyjność regionu"
dofinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Unii Europejskiej oraz Budżetu Państwa
w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego

Szczecin 2008

podziękowania

prof. dr hab. N. Guskosowi

za ogromne wsparcie, cierpliwość oraz wiele życzliwości,

prof. dr hab. Z. Rośląncowi, dr inż. E. Senderek oraz mgr inż. M. Kwiatkowskiej

z Politechniki Szczecińskiej

za przygotowanie próbek polimerowych oraz fachowe konsultacje,

prof. dr hab. U. Narkiewicz oraz dr inż. I. Pelech z Politechniki Szczecińskiej

za przygotowanie magnetycznych nanokrystalitów i wieloletnią współpracę nad charakteryzacją materiałów,

prof. dr hab. R. Szymczak z Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk

za wykonanie pomiarów magnetycznych,

dr hab. M. Dudkowi oraz dr B. Grabcowi z Uniwersytetu Zielonogórskiego

za miłą a zarazem produktywną współpracę nad zastosowaniem modelu LGG do modelowania widm FMR,

dr D. Petridisowi z NCSR „Demokritos” Ateny

za syntezę magnetycznych nanocząstek,

dr V. Likodimosowi z Uniwersytetu Ateńskiego

za pomoc przy analizie otrzymanych wyników,

dr J. Typkowi z Politechniki Szczecińskiej

za ciekawe i owocne dyskusje,

mgr inż. G. Żołnierkiewiczowi oraz A. Szubertowi z Politechniki Szczecińskiej

za pomoc przy realizacji pomiarów EPR/FMR oraz wiele cennych wskazówek technicznych.

Spis treści

Spis treści.....	3
Spis rysunków i tabel.....	6
Wstęp.....	9
1 Matryca polimerowa.....	12
1.1 Polimery.....	12
1.1.1 Poli(tereftalan etylenu) – PET.....	13
1.1.2 Poli(tereftalan trimetylenu) – PTT.....	14
1.1.3 Poli(2,6 naftalan etylenu) – PEN.....	14
1.1.4 Polioksytetrametylen – PTMO.....	15
1.2 Kopolimery.....	16
1.3 Kopolimery blokowe.....	16
1.4 Elastomery termoplastyczne.....	17
1.5 Struktura polimerów.....	17
1.5.1 Postać amorficzna.....	17
1.5.2 Postać krystaliczna.....	18
1.6 Kopolimer blokowy PET–b–PTMO.....	19
1.7 Nanokompozyty polimerowe.....	19
2 Magnetyczne nanocząstki.....	21
2.1 Superparamagnetyzm.....	25
2.1.1 Anizotropia magnetyczna.....	26
2.1.2 Monodomenowe nanocząstki.....	27
2.1.3 Relaksacja superparamagnetyczna.....	29
2.1.4 Charakteryzacja nanocząstek.....	32
2.1.5 Pomiary statycznej podatności magnetycznej.....	33

2.1.6	Pomiary dynamicznej podatności magnetycznej.....	36
2.2	Oddziaływania pomiędzy nanocząstkami.....	38
2.2.1	Oddziaływania dipolowe.....	38
2.2.2	Oddziaływania wymienne.....	40
2.3	Frustracje magnetyczne.....	41
2.4	Szklą spinowe.....	42
3	Model dynamiczny oddziaływań magnetycznych.....	43
3.1	Mikromagnetyzm.....	43
3.2	Model dynamiczny.....	44
3.3	Równanie Landau'a – Lifszycy – Gilberta.....	45
3.4	Modelowanie widm FMR.....	47
4	Opis metod badawczych	53
4.1	Pomiary magnetyczne.....	53
4.2	Metody do charakteryzacji materiałów.....	55
4.3	Aparatura do syntezy polimerów.....	57
5	Badane materiały.....	59
5.1	Magnetyczne nanocząstki.....	59
5.1.1	Tlenek żelaza γ -Fe ₂ O ₃	59
5.1.2	Przygotowywanie nanonapełniaczy na bazie węgla i żelaza.....	62
5.2	Nanocząstki w polimerach.....	63
6	Wyniki pomiarów magnetycznych.....	66
6.1	Nanocząstki γ -Fe ₂ O ₃ w PET-b-PTMO.....	66
6.1.1	Pomiary DSC nanocząstek γ -Fe ₂ O ₃ w PET-b-PTMO.....	67
6.1.2	Pomiary podatności magnetycznej nanocząstek γ -Fe ₂ O ₃ w PET-b-PTMO.....	70
6.1.3	Temperaturowa zależność widm FMR nanocząstek γ -Fe ₂ O ₃ w PET-b-PTMO	74
6.2	Nanocząstki γ -Fe ₂ O ₃ w PTT-b-PTMO.....	81
6.2.1	Pomiary podatności magnetycznej: γ -Fe ₂ O ₃ w PTT-b-PTMO.....	81
6.2.2	Temperaturowa zależność widm FMR nanocząstek γ -Fe ₂ O ₃ w PTT-b-PTMO	83
6.3	Temperaturowa zależność widm FMR nanocząstek γ -Fe ₂ O ₃ w PEN-b-PTMO	87
6.3.1	Zestawienie wartości gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ dla nanocząstek γ -Fe ₂ O ₃ w matrycach ... polimerowych.....	90
6.4	Widma FMR nanocząstek Fe ₃ C.....	92

6.5	Widma FMR nanocząstek α -Fe/C, Fe ₃ C/C, α -Fe/Fe ₃ C	95
6.6	Widma FMR nanocząstek α -Fe/C, Fe ₃ C/C, α -Fe/Fe ₃ C w PEN-b-PTMO..	96
6.7	Temperaturowa zależność widm FMR nanocząstek α -Fe/C w PEN-b-PTMO.....	98
6.8	Dyskusja i podsumowanie.....	100
7	Wnioski.....	101
	Literatura.....	103

Spis rysunków i tabel

Rys. 1.1: Wzór strukturalny PET	13
Rys. 1.2: Wzór strukturalny PTT.....	14
Rys. 1.3: Wzór strukturalny PEN.....	15
Rys. 1.4: Wzór strukturalny PTMO.....	15
Rys. 1.5: Mikrostruktura poliestrowego elastomeru termoplastycznego	17
Rys. 1.6: Struktura blokowa PET–b–PTMO.....	19
Rys. 2.1: Zależność magnetyzacji nasycenia od temperatury dla maghemitu i hematytu	25
Rys. 2.2: Magnetyzacja M monodomenowej cząstki o jednoosiowej anizotropii w polu magnetycznym H ..	28
Rys. 2.3: Schemat dwóch możliwych ustawień wektora magnetyzacji oraz podwójna studnia potencjału przy obecności, a także bez zewnętrznego pola magnetycznego	30
Rys. 2.4: Zależność podatności magnetycznej nanocząstek γ -Fe ₂ O ₃ w matrycy polimerowej.....	35
Rys. 2.5: Graficzna ilustracja podatności statycznej oraz dynamicznej.....	37
Rys. 2.6: Stan frustracji magnetycznej w przypadku sieci dwuwymiarowej	41
Rys. 3.1: Precesja magnetyzacji bez tłumienia (a) oraz po wprowadzeniu tłumienia (b).....	46
Rys. 3.2: Kąty pomiędzy osią łatwą a osiami układu współrzędnych.....	49
Rys. 3.3: Pochodna linii absorpcyjnej $(d\chi''/dH_{dc})$ przy założeniu równoległego oraz prostopadłego początkowego kierunku osi łatwej względem pola B_{dc}	51
Rys. 3.4: Linie absorpcyjne dla dwóch różnych wartości współczynnika tarcia	52
Rys. 4.1: Zdjęcie spektrometru EPR.....	54
Rys. 4.2: Schemat pomiaru EPR/FMR.....	55
Rys. 4.3: Zdjęcie mikroskopu SEM.....	56
Rys. 4.4: Zdjęcie aparatury TGA.....	56
Rys. 4.5: Zdjęcie mieszadła mechanicznego (a) oraz ultradźwiękowego (b).....	57
Rys. 4.6: Zdjęcie reaktora do syntezy polimerów.....	58
Rys. 5.1: Widmo dyfrakcyjne (XRD) nanokrystalicznych próbek żelaza	63
Rys. 5.2: Mikrofotografie SEM nanokrystalicznych Fe/Fe ₃ C, Fe/C, Fe ₃ C/C oraz polimerów PET–b–PTMO z nanocząstkami: Fe ₃ C/C, Fe/Fe ₃ C	64
Rys. 6.1: Fotografie nanocząstek γ -Fe ₂ O ₃ w PET–b–PTMO: a)AFM – próbka PET I i b)SEM – próbka PET I' ..	67
Rys. 6.2: Wyniki pomiarów DSC podczas ogrzewania (a) oraz ochładzania (b) próbek	67
Rys. 6.3: Pomiary TGA w atmosferze powietrza próbek: PET I, PET I', PET II, PET II'	69

Rys. 6.4: Pomiar TGA w atmosferze argonu próbek: PET I, PET I', PET II, PET II'	69
Rys. 6.5: Temperaturowa zależność podatności magnetycznej (MFC(T) i MZFC(T)) przy różnych wartości pól dla próbek: PET I, PET II, PET I', PET II'	70
Rys. 6.6: Znormalizowana pętla histerezy magnetycznej dla próbek: PET II, PET II'	71
Rys. 6.7: Nasycenie magnetyzacji dla próbek PET I, PET I' w temperaturze 5 K oraz 300 K.....	72
Rys. 6.8: Temperaturowa zależność $M_{FC}(T)$ dla H=100 Oe w porównaniu z zależnością $\epsilon''(T)$ dla $\nu = 10 \text{ kHz}$ dla próbek PET I, PET I', PET II, PET II'	73
Rys. 6.9: Temperaturowa zależność widm FMR a) PET I b) PET I'.....	75
Rys. 6.10: Temperaturowa zależność widm FMR a) PET II b) PET II'.....	74
Rys. 6.11: Parametry widma FMR	75
Rys. 6.12: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR a) PET I b) PET I'.....	75
Rys. 6.13: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR a) PET II b) PET II'.....	76
Rys. 6.14: Mikrofotografie SEM struktury przełamów próbek: a) PTT I b) PTT II	81
Rys. 6.15: Wyniki pomiarów magnetycznych dla próbek PTT I (0,1%) oraz PTT II (0,3%)	82
Rys. 6.16: Temperaturowa zależność widm FMR dla próbki PTT I.....	83
Rys. 6.17: Temperaturowa zależność widm FMR dla próbki PTT II.....	84
Rys. 6.18: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR dla próbki PTT I.....	84
Rys. 6.19: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR dla próbki PTT II.....	85
Rys. 6.20: Porównanie parametrów widm FMR dla próbek: PTT I, PTT II.....	87
Rys. 6.21: Temperaturowa zależność widm FMR a) PEN I b) PEN II.....	88
Rys. 6.22: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR a) PEN I b) PEN II.....	88
Rys. 6.23: Obliczone oraz eksperymentalne widmo FMR	92
Rys. 6.24: Temperaturowa zależność widm FMR Fe ₃ C	93
Rys. 6.25: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR Fe ₃ C	93
Rys. 6.26: Widma FMR w temperaturze pokojowej	94
Rys. 6.27: Widma FMR nanocząstek α -Fe/C, Fe ₃ C/C, α -Fe/Fe ₃ C	95
Rys. 6.28: Zdjęcie SEM nanowypełniacza α -Fe/C	96
Rys. 6.29: Widma FMR nanocząstek α -Fe/Fe ₃ C w PEN-b-PTMO 0,1% oraz 0,3%	97
Rys. 6.30: Widma FMR nanocząstek α -Fe/C w PEN-b-PTMO 0,1% oraz 0,3%	97
Rys. 6.31: Widma FMR nanocząstek Fe ₃ C/C w PEN-b-PTMO 0,1% oraz 0,3%	98
Rys. 6.32: Temperaturowa zależność widm FMR α -Fe/C w PEN-b-PTMO a) 0,1% b) 0,3%	99
Rys. 6.33: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR α -Fe/C w PEN-b-PTMO a) 0,1% b) 0,3%	99

Tabela 1: Wybrane właściwości PET	14
Tabela 2: Parametry przygotowania nanocząstek na bazie węgla i żelaza	62
Tabela 3: Parametry DSC odczytane z krzywych dla próbek PET I, PET I', PET II, PET II'	68
Tabela 4: Parametry widm FMR dla próbek: PET I, PET II, PET I', PET II'.....	77
Tabela 5: Wartości gradientu dla próbek: PET I, PET II, PET I', PET II'.....	78
Tabela 6: Wartości parametrów widm FMR dla próbek PTT I oraz PTT II.....	85
Tabela 7: Wartości gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ dla próbek PTT I oraz PTT II.....	85
Tabela 8: Wartości parametrów widm FMR dla próbek PEN I oraz PEN II.....	89
Tabela 9: Wartości gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ dla próbek PEN I oraz PEN II.....	89
Tabela 10: Wartości gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ dla γ -Fe ₂ O ₃ we wszystkich badanych matrycach.....	90
Tabela 11: Stosunki wartości gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ w różnych zakresach temperaturowych.....	91
Tabela 12: Parametry dopasowania widm FMR dwoma krzywymi Lorentza.....	95

Wstęp

Nanotechnologia jest obecnie jedną z najbardziej intensywnie rozwijających się dziedzin nauki oraz techniki. Aby stworzyć technologię umożliwiającą tworzenie struktur o rozmiarach nanometrów konieczne było połączenie wiedzy wielu różnych specjalności. Nanotechnologia obejmuje szeroką tematykę badawczą zawierającą w sobie takie samodzielne dyscypliny, jak nanoelektronika (spintronika), nanolitografia, nanorobotyka, nanobiologia, a także nanomedycyna. Początki nanotechnologii sięgają wykładu Feynmana wygłoszonego w 29 grudnia 1959 pt. „*There's plenty of room at the bottom*” („*Tam na dole jest mnóstwo miejsca*”), w którym autor zawarł wizjonerski opis miniaturyzacji oraz nanotechnologii [1, 2]. Według Feynmana nanotechnologia powinna polegać na tworzeniu nanostruktur za pomocą nanorobotów poprzez konstruowanie ich atom po atomie. Współcześnie pojęcie nanotechnologii zostało znacznie rozszerzone i w praktyce dotyczy wytwarzania struktur, które choć jeden wymiar mają z zakresu 1–100 nm. Poza możliwością wytwarzania materiałów o zupełnie nowych właściwościach w nanoskali pojawiają się również nieznanne w przypadku obiektów o większych rozmiarach zjawiska (np. superparamagnetyzm). Właściwości nanocząstek są odmienne od właściwości tego samego materiału w skali makro czy mikro, a także inne niż właściwości pojedynczego atomu danego pierwiastka [3–5]. Panuje przekonanie, że po rewolucji przemysłowej oraz informatycznej, kolejną znaczącą rewolucją technologiczną będzie dynamiczny rozwój nanotechnologii [2]. Naukowcy spodziewają się, że wraz z rozwojem nanotechnologii, nanomateriały będą znajdowały coraz szersze zastosowania, np. jako nanoczuJNIKI, katalizatory, materiały do produkcji napędów magnetycznych, a także w diagnostyce oraz terapii medycznej. Szczególnie duże nadzieje wiąże się z zastosowaniami nanocząstek w biomedycynie. Ze względu na fakt, że żelazo jest

naturalnym składnikiem organizmów żywych największe zainteresowanie budzą materiały na bazie żelaza.

Materiały niemagnetyczne zawierające niską koncentrację magnetycznych nanocząstek są bardzo intensywnie badane ze względu na możliwości ich zastosowania w nowej generacji materiałów, a szczególnie w tzw. materiałach funkcjonalnych [6–12]. Przy odpowiednio małych rozmiarach magnetycznych nanocząstek, energetycznie najkorzystniejsze jest utworzenie struktury monodomenowej [13]. W niemagnetycznych matrycach (szczególnie w polimerowych) wraz z niską koncentracją magnetycznych nanocząstek pojawia się stan superparamagnetyczny. Oddziaływania magnetyczne bardzo istotnie zależą nie tylko od rodzaju nanonapełniaczy, lecz także od krytycznych zjawisk występujących w niemagnetycznych matrycach [14–19]. Stan superparamagnetyczny obserwuje się najczęściej dla cząstek o rozmiarach w zakresie 2–30 nm.

Ze względu na szczególne własności magnetyczne, duże znaczenie przykłada się badaniom nanocząstek tlenków magnetycznych [15–28]. W niskich temperaturach w nanocząstkach tlenków ferrimagnetycznych, takich jak ferryt niklowy (NiFe_2O_4) i maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), następuje redukcja momentu magnetycznego, brak nasycenia magnetyzacji oraz przesunięcie pętli histerezy po zamrożeniu w polu magnetycznym [29, 30]. Dla ferrimagnetycznego tlenku żelaza przy temperaturze $T_f \sim 50$ K zaobserwowano przejście do stanu szkła spinowego [31]. Ostatnie badania doświadczalne pokazały, że można otrzymać dobrej jakości kryształ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (bez istotnych nieuporządkowań strukturalnych) – o zaniedbywalnie małym polu koercji, przy zachowaniu magnetyzacji nasycenia [7]. Szczególnie ważne okazują się badania nad nanocząstkami umieszczonymi w matrycach polimerowych, ponieważ modyfikacja ich właściwości fizycznych prowadzi do poszerzenia możliwości aplikacyjnych otrzymanych materiałów [15, 32].

Dla nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ umieszczonych w matrycach polimerowych zaobserwowano przejście z superparamagnetyzmu do stanu przypominającego stan szkła spinowego [33, 34]. Ostatnie badania nad metalicznymi nanocząstkami pokazały, że można je opisać jako monodomenowe cząstki powiązane ze sobą poprzez dipolowe oraz krótkozasięgowe oddziaływania wymienne [35–37]. Ponadto prace doświadczalne nad nanocząstkami $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w polimerach wykazały, że mikrostruktura cząstek, jak i matryca, istotnie modyfikują oddziaływania magnetyczne [38, 39]. Polimery są doskonałymi matrycami dla

magnetycznych cząstek do tworzenia nanokompozytowych materiałów [11, 21, 40–41]. Szczególnie ciekawe są badania polimerów z grupy elastomerów termoplastycznych ze względu na ich specyficzne własności mechaniczne [42–45].

Celem niniejszej pracy jest przebadanie oddziaływań magnetycznych niskiej koncentracji nanocząstek magnetycznych $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w matrycach kopolimerowych (PET–b–PTMO, PTT–b–PTMO i PEN–b–PTMO) za pomocą temperaturowej zależności magnetyzacji dc i widm FMR. Analiza teoretyczna jest realizowana w modelu dynamicznym opisanym równaniem Landaua–Lifszycy–Gilberta (LLG) [46, 47]. Matryce polimerowe (kopolimerowe) są szczególnie interesujące z dwóch powodów: po pierwsze posiadają bardzo ciekawe własności fizyczne (wiele procesów krytycznych) a po drugie wprowadzanie do nich niskiej koncentracji nanocząstek magnetycznych rokuję polepszenie właściwości fizycznych materiałów, dając tym samym szersze możliwości aplikacyjne. Zastosowanie metody FMR do badań niskiej zawartości magnetycznych nanocząstek może pozwolić na otrzymanie tańszej metody do częściowej charakteryzacji matryc polimerowych.

CZEŚĆ LITERATUROWA

1 Matryca polimerowa

1.1 Polimery

Polimery oraz kopolimery znajdują bardzo różnorodne zastosowanie w wielu dziedzinach najnowszych technologii. Posiadają unikalne własności fizyczne, między innymi wiele przejść krytycznych dlatego też są bardzo interesującymi materiałami stosowanymi jako matryce dla niskiej koncentracji magnetycznych nanocząstek. Wprowadzając do polimerów nanocząstki magnetyczne można istotnie wpływać na własności fizyczne, a w szczególności na przesunięcie punktów przejść krytycznych. W konsekwencji może to spowodować istotne polepszenie właściwości funkcjonalnych danego polimeru, zwiększając tym samym możliwości zastosowania w różnych gałęziach najnowszej technologii.

Polimerami (gr. *polys* – wiele (dużo), *meros* – części (miejsce)) nazywane są molekuly, składające się z wielokrotnie powtórzonych jednostek, nazywanych merami [48]. Masa cząsteczkowa pojedynczego meru jest znacznie mniejsza od masy cząsteczkowej polimeru, tak więc odłączenie, czy też przyłączenie do cząstki pojedynczego meru nie zmienia w zauważalny sposób ogólnych fizycznych właściwości związku. Pojedyncze mery łączą się w polimer podczas reakcji chemicznej zwanej polimeryzacją [49]. Najlepsze rozdyspergowanie nanonapełniaczy uzyskuje się wprowadzając je do polimeru w fazie polimeryzacji.

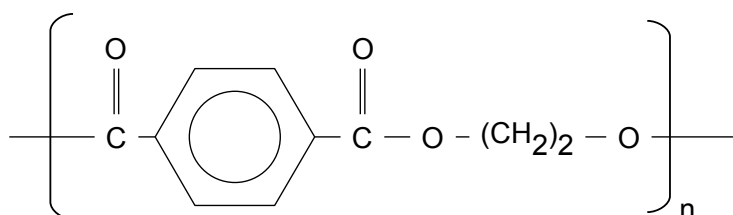
Terminem polimer określa się dużą i mocno zróżnicowaną grupę związków począwszy od złożonych związków organicznych, bardzo istotnych w przebiegu procesów biologicznych

(np. proteiny), do materiałów typu nitki kevlarowe, które to cechują się bardzo dużą odpornością mechaniczną. Z wielu dostępnych polimerów do badań zostały wybrane te najbardziej popularne, a więc znajdujące bardzo szerokie zastosowanie [50–51].

1.1.1 Poli(tereftalan etylenu) – PET

Poli(tereftalan etylenu) (ang. *poly(ethylene terephthalate)* – PET) jest polimerem termoplastycznym z grupy poliestrów. Otrzymuje się go na drodze polikondensacji z teretaftalanu dimetylu (ang. *dimethyl terephthalate* – DMT) i glikolu etylenowego (ang. *ethylene glycol* – 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 [52]. Związek ten szeroko stosuje się w przemyśle, najczęściej jako materiał opakowaniowy. Jest jednym z ważniejszych materiałów służących do wytwarzania sztucznych włókien oraz produkcji błon [53, 54].

PET zależnie od swojej historii termicznej może występować w fazie amorficznej (jest wtedy przezroczysty), bądź też w formie semikrystalicznej (nieprzezroczysty – biały). Monomer PET może być syntezowany poprzez reakcję estryfikacji, pomiędzy kwasem tereftalowym (ang. *terephthalic acid*) a glikolem etylenowym (ang. *ethylene glycol*). Możliwe jest również uzyskanie go poprzez reakcję transestryfikacji pomiędzy glikolem etylenowym a dimetylenem tereftalanu (ang. *dimethyl terephthalate*). Następnym krokiem jest polikondensacja monomerów z glikolem etylenowym jako produktem ubocznym.



Rys. 1.1: Wzór strukturalny PET

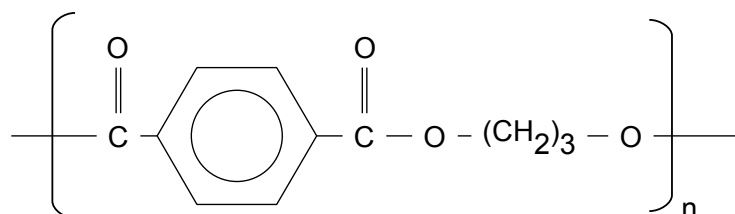
O ile w przemyśle tekstylnym bardzo często o polimerze PET mówi się potocznie „poliester”, to w innych zastosowaniach PET występuje pod różnymi nazwami handlowymi: *Arnite, Impet, Rynite, Ertalye, Hostaphan, Melinex, Mylar, Dacron, Terylene* oraz *Trevira*. PET zaliczany jest do grupy termoplastów konstrukcyjnych, co oznacza, że jest zdolny do przenoszenia dużych naprężeń i w związku z tym jest często stosowany w zastępstwie metali [55].

Tabela 1: Wybrane właściwości PET [53]

masa cząsteczkowa	192 g/mol
gęstość	1,41 g/cm ³
T _g – temperatura zeszklenia	342 – 388 K
T _i – temperatura topnienia	538 K
ΔH – ciepło topnienia	24,1 kJ/mol
współczynnik rozszerzalności liniowej	9,1 · 10 ⁻⁵ K ⁻¹
podłużny moduł Younga	1700 MPa
ciepło właściwe	1,0 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹

1.1.2 Poli(tereftalan trimetylenu) – PTT

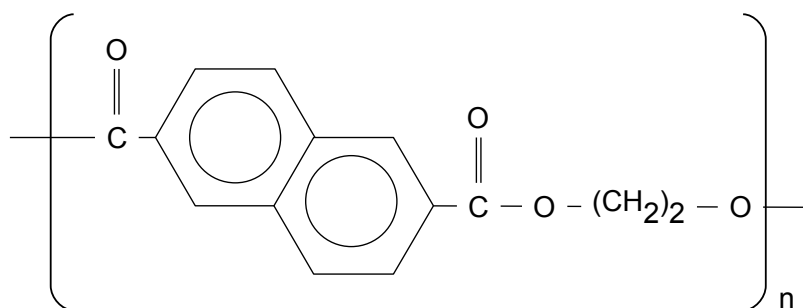
Poli(tereftalan trimetylenu) (ang. *poly(trimethylene terephthalate)* – PTT) jest podobnie jak PET aromatycznym poliestere. PTT łączy w sobie typową dla PET wytrzymałość i odporność na wysokie temperatury ($T_g=324\text{ K}$). Ponadto cechuje go również łatwość przetwarzania, charakterystyczna dla poli(tereftalanu butylenu) (ang. *poly(butylene terephthalate)* – PBT) [56]. Gęstość PTT jest nieznacznie mniejsza od PET i wynosi 1,35 g/cm³. 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 [56].



Rys. 1.2: Wzór strukturalny PTT

1.1.3 Poli(2,6 naftalan etylenu) – PEN

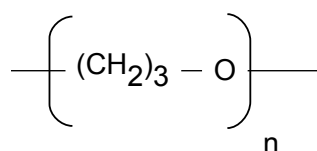
Poli(2,6 naftalan etylenu) (ang. *poly(ethylene 2,6 naphthalate)* – *PEN*) czyli poliester kwasu 2,6-naftalano-dikarboksylowego z glikolem etylenowym jest kolejnym polimerem z grupy aromatycznych poliestrów. W wielu aspektach posiada on lepsze właściwości użytkowe niż PET, lecz ze względu na swoją wysoką cenę jego zastosowanie jest ograniczone do dziedzin wysoce specjalistycznych (przykładowo jest wdrażany w przemyśle lotniczym oraz w produkcji specjalistycznych taśm magnetycznych) [57]. Z uwagi na wysoką temperaturę zeszklenia ($T_g = 394 \text{ K} = 121^\circ \text{C}$) może być używany również do produkcji opakowań na napoje gorące, a także do produktów wymagających sterylizacji w temperaturach powyżej 100°C . Występowanie dwóch pierścieni aromatycznych zwiększa w porównaniu z PET właściwości wytrzymałościowe, odporność chemiczną, a także inne właściwości [58].



Rys. 1.3: Wzór strukturalny PEN

1.1.4 Polioksyttetrametylen – PTMO

Polioksyttetrametylen (ang. *poly(trimethylene oxide)* – *PTMO*) [59] jest bardzo często wykorzystywany jako segment miękki przy produkcji elastomerów termoplastycznych [60]. Wzór strukturalny PTMO został przedstawiony na rysunku 1.4. Temperatura zeszklenia PTMO wynosi 198 K, natomiast temperatura topnienia to 308 K [53].



Rys. 1.4: Wzór strukturalny PTMO

1.2 Kopolimery

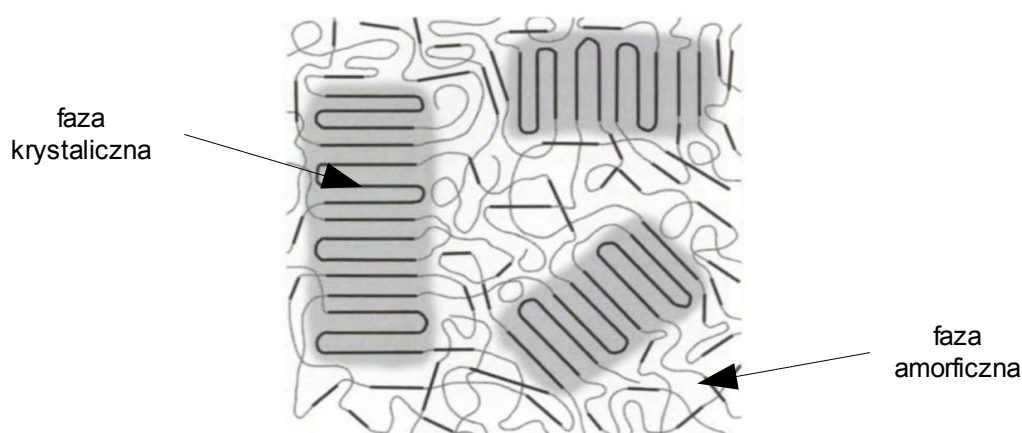
W przeciwieństwie do polimerów (monomerów) kopolimery nie są tworami jednolitymi. Kopolimery (zwane również multipolimerami) tworzy się łącząc ze sobą monomery różnego rodzaju [55]. Kolejność występowania monomerów w łańcuchu bywa różna: od przypadkowej, po uporządkowany układ periodyczny. Mimo znacznej różnorodności dostępnych monomerów, do zastosowań przemysłowych została wdrożona stosunkowo niewielka ich liczba [48]. W wielu przypadkach od materiałów wymagane są takie własności 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 [61]. Kopolimery mają często dużo lepsze właściwości mechaniczne (np. lepszą odporność na złamanie) od monomerów, będących ich składnikami. Ponadto cechy kopolimerów prawie nigdy nie są prostą „sumą” monomerów wchodzących w ich skład, lecz tworzą zupełnie nową jakość w inżynierii materiałowej [48, 55, 61]. Interesujące i często pożądane właściwości tego typu materiałów wynikają z ograniczonej mieszalności, a w rezultacie ze specyficznej struktury fazowej [61].

1.3 Kopolimery blokowe

Szczególnym rodzajem kopolimerów są kopolimery blokowe. Zbudowane są one z połączonych ze sobą chemicznie bloków różnego rodzaju monomerów [48, 55, 62]. W każdym bloku monomer występuje wielokrotnie – najczęściej ponad tysiąckrotnie [63]. 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 [61].

1.4 Elastomery termoplastyczne

Elastomery termoplastyczne zdobywają coraz to większą uwagę rynku oraz uznanie naukowców. 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 [55, 61]. Znajdują one coraz szersze zastosowanie i zajmują miejsca w obszarach zarezerwowanych do tej pory dla gum, plastików, czy nawet metali [60]. Rysunek 1.5 przedstawia strukturę poliestrowego elastomeru termoplastycznego.



Rys. 1.5: Mikrostruktura poliestrowego elastomeru termoplastycznego [57]

1.5 Struktura polimerów

1.5.1 Postać amorficzna

Polimery amorficzne charakteryzuje brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Rozróżnia 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) [55].

W polimerach amorficznych stabilnych można wyróżnić następujące temperatury przemian między stanami:

- T_{kruch} – temperatura kruchości,
- T_g – temperatura zeszklenia (ang. *glass transition*),
- T_p – temperatura płynięcia,
- T_r – temperatura rozkładu.

Pomiędzy wymienionymi temperaturami występują następujące stany:

- **sprężysty kruchy** ($T < T_{kruch}$) – 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) ($T_{kruch} < T < T_g$) – powyżej określonego poziomu naprężeń, odkształcenia sprężyste przestają rosnać, lecz ze względu na obroty merów i makrocząstek, powstają odkształcenia wymuszonej elastyczności,
- **wysokoelastyczny** ($T_g < T < T_p$) – w tym zakresie zarówno mery, jak i segmenty makrocząstek nieustannie zmieniają swoje położenia,
- **plastyczny** (lepkopłynny) ($T_p < T$) – nie tylko mery i segmenty makrocząstek, lecz także całe makrocząstki znajdują się w nieustannym ruchu.

Ze względu na kinematyczny charakter powyższych przemian, zachodzą one nie tylko w funkcji temperatury, lecz występuje również silna zależność czasowa. Wartości temperatur krytycznych mają bardziej charakter uśredniony niż punktowy i w dużym stopniu zależą od metody badawczej [55].

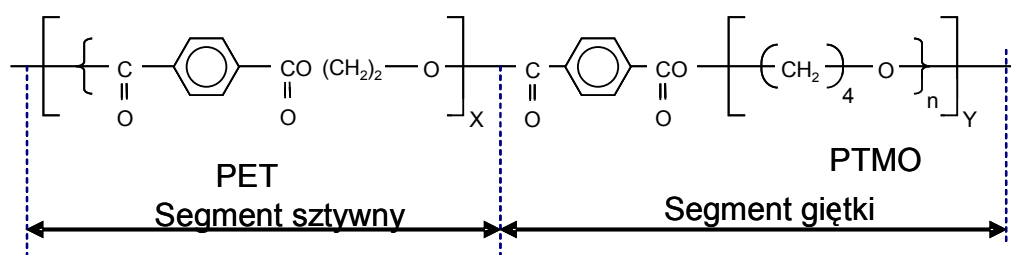
1.5.2 Postać krystaliczna

Znaczna część polimerów potrafi krystalizować, czyli tworzyć trójwymiarową strukturę o uporządkowaniu dalekiego zasięgu. Stopień krystaliczności określa, jaki jest stosunek ilości fazy krystalicznej do ilości fazy amorficznej. W większości przypadków faza krystaliczna ma charakter polimorficzny. Z tego powodu temperatura topnienia T_i (ang. *melting point* – T_m)

dotyczy temperatury topnienia końcowej części kryształów. Temperatura ta może również zależeć od czynników zewnętrznych – np. szybkości schładzania substancji [55].

1.6 Kopolimer blokowy PET–b–PTMO

Blokowe kopolimery PET z PTMO, otrzymane w latach 50-tych przez Colemana [64] nie znalazły uznania ze względu na trudności przetwórcze. Problemem było uzyskanie odpowiedniej struktury polimeru. W Zakładzie Tworzyw Polimerowych Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Mechanicznego Politechniki Szczecińskiej podjęto ponownie prace nad otrzymaniem tych materiałów, wykorzystując do tego celu technikę reaktywnego mieszania oraz wymuszonej separacji fazowej układu poprzez nukleację. Otrzymano mieszaniny PET–b–PTMO o cechach elastomerów termoplastycznych [61].



Rys. 1.6: Struktura blokowa PET–b–PTMO

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 [59– 60]. Specyficzna struktura fazowa tych materiałów jest odpowiedzialna za elastyczność, której składowe polimery nie wykazują przed zmieszaniem. Na rysunku 1.6 przedstawiono strukturę blokową PET–b–PTMO.

1.7 Nanokompozyty polimerowe

Polimery wypełnione różnego rodzaju cząstkami znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle. Świadome i celowe wprowadzenie wypełniacza do polimeru pozwala znacznie polepszyć jego cechy mechaniczne [63, 65]. Ostatnio, szczególnego znaczenia nabierają nanonapełniacze magnetyczne. Stosunek powierzchni do objętości w przypadku nanocząstek jest ponad tysiącrotnie większy niż dla konwencjonalnych napełniaczy [65]. 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 [65]. Ze względu na oddziaływanie pomiędzy wypełniaczem a matrycą, polimery zawierające nanocząstki magnetyczne wykazują unikalne właściwości mechaniczne, elektryczne, magnetyczne oraz optyczne [66].

2 Magnetyczne nanocząstki

W materiałach o rozmiarach makroskopowych bardzo często suma orbitalnych oraz spinowych momentów magnetycznych wszystkich elektronów danego materiału decyduje o jego właściwościach magnetycznych. Jednakże, ze względu na pojawienie się nowej generacji materiałów magnetycznych takich jak np. superparamagnetyki, tradycyjny podział materiałów na diamagnetyczne, paramagnetyczne, ferromagnetyczne, antyferromagnetyczne oraz ferrimagnetyczne okazuje się być już dziś niewystarczający[67].

Mimo, że diamagnetyzm wykazują wszystkie spotykane materiały, to w praktyce termin ten dotyczy tych materiałów, w których ze względu na kompensację orbitalnych i spinowych momentów magnetycznych samoistna magnetyzacja jest zanedbywalnie mała. W przypadku paramagnetyzmu, spinowy oraz orbitalny moment magnetyczny nie są skompensowane. Poszczególne momenty magnetyczne są zorientowane losowo, a ich wzajemna kompensacja powoduje, że przy braku zewnętrznego pola magnetycznego wypadkowy moment magnetyczny jest równy zero [68]. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego momenty magnetyczne atomów i cząstek orientują się zgodnie z kierunkiem przyłożonego pola. Materiał jako całość zyskuje wypadkowy moment magnetyczny różny od zera. Uporządkowanie dipoli wzdłuż linii zewnętrznego pola magnetycznego nie jest całkowite i silnie zależy od temperatury.

Przy założeniu losowego rozkładu momentów magnetycznych i po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego, składowe momentów magnetycznych prostopadłe do przyłożonego pola uśredniają się całkowicie. Magnetyzacja całego układu jest wówczas równa sumie składowych momentów równoległych do zewnętrznego pola (H).

Wkład pojedynczego momentu magnetycznego do wypadkowej magnetyzacji wynosi:

$$dM = \mu \cos \theta \quad (1)$$

gdzie:

dM – rzut wektora momentu magnetycznego na oś równoległą do \mathbf{H} ,

μ – moment magnetyczny pojedynczego dipola,

θ – kąt pomiędzy μ a \mathbf{H} .

Energia pojedynczego dipola w zewnętrznym polu magnetycznym jest równa:

$$E = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 \mu |H| \cos \theta \quad (2)$$

gdzie:

μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni.

Prawdopodobieństwo, że losowo wybrany moment magnetyczny ($\boldsymbol{\mu}$) znajdujący się pod kątem θ do wektora \mathbf{H} posiada energię o wartości E jest zgodnie z rozkładem Boltzmana proporcjonalne do [3]:

$$p(E) \propto \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \quad (3)$$

gdzie:

E – wartość energii pojedynczego dipola w polu magnetycznym,

$k_B T$ – energia termiczna cząstki,

k_B – stała Boltzmana,

T – temperatura.

Tak więc wartość wypadkowej magnetyzacji można zapisać w formie sumy momentów magnetycznych przypadających na jednostkę objętości [69]:

$$M = \frac{\int_{E_{min}}^{E_{max}} N \mu \cos \theta p(E) dE}{\int_{E_{min}}^{E_{max}} p(E) dE} = \frac{\int_{E_{min}}^{E_{max}} N \mu \cos \theta \exp\left(\frac{\mu_0 \mu |H| \cos \theta}{k_B T}\right) d(-\mu_0 \mu |H| \cos \theta)}{\int_{E_{min}}^{E_{max}} \exp\left(\frac{\mu_0 \mu |H| \cos \theta}{k_B T}\right) d(-\mu_0 \mu |H| \cos \theta)} \quad (4)$$

gdzie:

N – ilość dipoli na jednostkę objętości.

Uśredniając wartość magnetyzacji po wszystkich kierunkach, otrzymuje się zależność magnetyzacji od zewnętrznego pola magnetycznego oraz temperatury następującej postaci:

$$M(x) = M_s \left(\coth x - \frac{1}{x} \right) = M_s \mathcal{L}(x) \quad (5)$$

gdzie:

$M_s = N \mu$ – magnetyzacja nasycenia,

$\mathcal{L}(x)$ – funkcja Langevina: $\mathcal{L}(x) = \left(\coth x - \frac{1}{x} \right)$,

$x = \frac{\mu}{k_B T} \mu_0 H$ – argument funkcji Langevina.

Przy założeniu, że wartości argumentu funkcji Langevina są dużo mniejsze od jedności ($x \ll 1$) po rozwinięciu w szereg Taylora magnetyzację można zapisać w następującej formie:

$$M = \frac{M_s \mu}{3 k_B T} \mu_0 H = \chi H \quad (6)$$

uzyskując klasyczną zależność empiryczną, podaną przez Piotra Curie w 1895:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (7)$$

gdzie:

$C = \frac{M_s \mu}{3 k_B} \mu_0$ – stała Curie.

W materiałach ferromagnetycznych, na skutek znacznego obniżenia energii wymiany, równoległe ustawienie momentów magnetycznych jest najbardziej korzystne energetycznie. W ferromagnetyku, na skutek namagnesowania spontanicznego, powstają domeny magnetyczne równoległe ułożonych spinów. Pomimo iż moment magnetyczny pojedynczej domeny jest różny od zera, to ze względu na to, że są one zorientowane różnorodnie względem siebie, wypadkowy moment magnetyczny nienamagnesowanego materiału ferromagnetycznego jest bliski zera. Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego, następuje uporządkowanie domen magnetycznych i w rezultacie namagnesowanie materiału. Po wyłączeniu zewnętrznego pola, domeny pozostają uporządkowane, dając wypadkowy moment magnetyczny różny od zera. Kiedy jednak temperatura przekroczy pewną określoną

dla danego materiału wartość (temperatura Curie), wówczas procesy fononowe stają się dominujące i nie pozwalają na powstanie uporządkowanego stanu magnetycznego, lecz powodują przejście materiału w stan paramagnetyczny [70]. W uporządkowaniu ferromagnetycznym bada się zarówno zachowanie momentów magnetycznych w ramach pojedynczej domeny, jak i oddziaływania międzydomenowe. Jednym z najprostszych opisów ferromagnetyzmu jest fenomenologiczna teoria pola średniego Weissa [69, 71]. Weiss postulował dodanie dodatkowego składnika, zwanego polem molekularnym (ang. *molecular field*), do zewnętrznego pola magnetycznego. Wówczas magnetyzację można przedstawić jako następującą relację:

$$M = M_s \mathcal{L} \left(\frac{\mu_0 \mu (H + H_w)}{k_B T} \right) \quad (8)$$

gdzie:

$H_w = N_w M$ – molekularne pole Weissa,

N_w – stała materiałowa.

Dla małych wartości argumentu funkcji Langevina relację 8 można sprowadzić do prawa Curie – Weissa, które to opisuje zależność podatności magnetycznej od temperatury w następujący sposób:

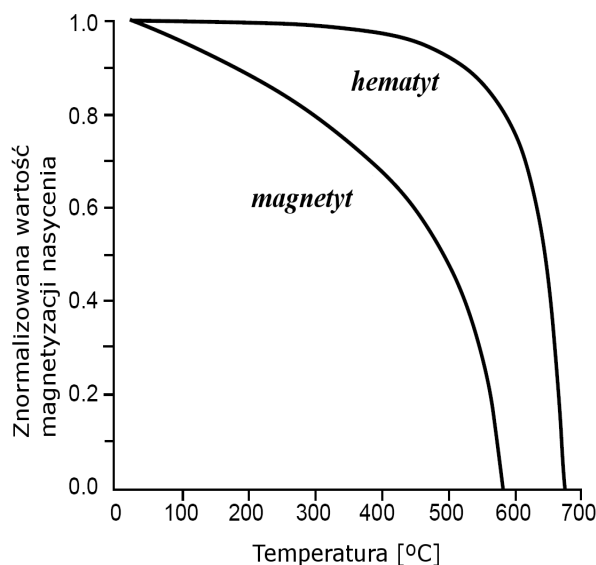
$$\chi \propto \frac{1}{T - T_c} \quad (9)$$

gdzie:

χ – podatność magnetyczna,

$T_c = \frac{\mu_0 M_s \mu N_w}{3 k_B}$ – temperatura Curie-Weissa.

Dość często teoria Curie – Weissa nie jest zgodna z doświadczeniem, lecz ma wciąż bardzo duże znaczenie w przewidywaniu przejść fazowych, jak i do jakościowego opisu zjawisk występujących w większości materiałów magnetycznych. Pomimo iż pole molekularne było przez Weissa traktowane w sposób czysto fenomenologiczny i rozumiane „jako siła” dążąca do równoległego ułożenia spinów, w rzeczywistości pole to związane jest z kwantowym charakterem oddziaływań wymiennych. Rysunek 2.1 przedstawia zależność magnetyzacji nasycenia w funkcji temperatury dla maghemitu i hematytu.



Rys. 2.1: Zależność magnetyzacji nasycenia od temperatury dla maghemitu i hematytu [72]

2.1 Superparamagnetyzm

W monodomenowej nanocząstce, o zanedbywalnych efektach powierzchniowych przy temperaturach o wiele niższych niż temperatura Curie (T_c) wszystkie momenty magnetyczne są ułożone w tym samym kierunku. Powoduje to, że wartość wypadkowego momentu magnetycznego (μ) jest o kilka rzędów wielkości większa od momentu magnetycznego pojedynczego atomu. Statyczne magnetyczne własności dużej ilości nieoddziaływających ze sobą, jednoosiowych (ang. *uniaxial*) monodomenowych nanocząstek (o objętości V każda) są w znacznej mierze określone przez następujące charakterystyczne energie:

- termiczną: $E_T = k_B \cdot T$, gdzie k_B – stała Boltzmana, T – temperatura,
- anizotropii: $E_A = C \cdot V$, gdzie C – całkowita energia anizotropii na jednostkę objętości, V – objętość nanocząstki,
- magnetyczną: $E_M = \mu \cdot B$, gdzie B – zewnętrzne pole magnetyczne, μ – moment magnetyczny pojedynczej nanocząstki.

Przy braku zewnętrznego pola magnetycznego w zakresie temperaturowym, dla którego $E_T \gg E_A$ kierunek momentu magnetycznego μ gwałtownie fluktuuje w czasie i układ jako

całość nie posiada namagnesowania. Natomiast w obecności zewnętrznego, pola magnetyzacja nasycenia osiąga bardzo duże wartości, lecz niezależnie od temperatury nie obserwuje się histerezy magnetycznej [3]. W efekcie osiągany jest stan zbliżony do paramagnetycznego, z tą różnicą, że momenty poszczególnych atomów zastąpione są dużo większymi momentami nanocząstek [73].

2.1.1 Anizotropia magnetyczna

Przy rozmiarach cząstek rzędu nanometrów, często należy uwzględnić anizotropię magnetyczną [13]. Monodomenowe nanocząstki mogą posiadać kilka łatwych kierunków magnetyzacji. Jeżeli magnetokrystaliczna (ang. *magnetocrystalline*) anizotropia jest dominująca, to oś łatwą określa symetria kryształu. Anizotropia magnetyczna jest zależna od kształtu nanocząstki, efektów powierzchniowych (szczególnie przy małych rozmiarach) oraz naprężeń mechanicznych [74, 75].

Najbardziej typowymi przykładami anizotropii są [76]:

- anizotropia **magnetokrystaliczna** – jej źródłem jest sprzężenie między spinem a orbitą – a także anizotropowy rozkład gęstości elektronowej – w przypadku jednoosiowym można ją przedstawić następująco:

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (10)$$

gdzie:

K_0, K_1, K_2, \dots – stałe anizotropii,

- anizotropia **kształtu** – związana z polem demagnetyzacji próbki – dla cząstki elipsoidalnej o osi łatwej leżącej wzdłuż dłuższej osi elipsoidy energię można wyliczyć z następującej zależności:

$$E = \frac{1}{2} M^2 (N_x \alpha_x^2 + N_y \alpha_y^2 + N_z \alpha_z^2) \quad (11)$$

gdzie:

M – magnetyzacja nanocząstki,

N_x, N_y, N_z – współczynniki demagnetyzacji dla każdej z osi,

- anizotropia **magnetoelastyczna** – wynikająca z naprężeń, związana ze zjawiskiem magnetostrykcji,

- anizotropia **indukowana** – wzbudzona zewnątrz, np. za pomocą wygrzewania materiału w polu magnetycznym,
- anizotropia **wymiary** – jej źródłem jest konkurencja oddziaływań wymiennych,
- anizotropia **powierzchniowa** – powiązana z nieciągłością oddziaływań magnetycznych.

Pomimo iż anizotropia magnetyczna ma niejednokrotnie złożony charakter, to dość często zakłada się dominację tylko jednej osi [76] i opisuje energię następującym wyrażeniem:

$$E = KV \sin^2(\theta) \quad (12)$$

gdzie:

θ – kąt pomiędzy osią łatwą a kierunkiem magnetyzacji,

V – objętość nanocząstki,

K – stała anizotropii – zależy przede wszystkim od właściwości materiału oraz temperatury.

Mamy wówczas tylko dwa stabilne położenia momentu magnetycznego dla $\theta=0^\circ$ i $\theta=180^\circ$ oddzielone barierą energetyczną o wartości KV . Dla dostatecznie małych nanocząstek nawet w niskich temperaturach energia cieplna może być porównywalnej wielkości co energia anizotropii. W takiej sytuacji energia cieplna może prowadzić do samoistnych fluktuacji wektora momentu magnetycznego pomiędzy kątem $\theta=0^\circ$ a $\theta=180^\circ$ [74]. Zjawisko to jest charakterystyczne dla superparamagnetyzmu.

2.1.2 Monodomenowe nanocząstki

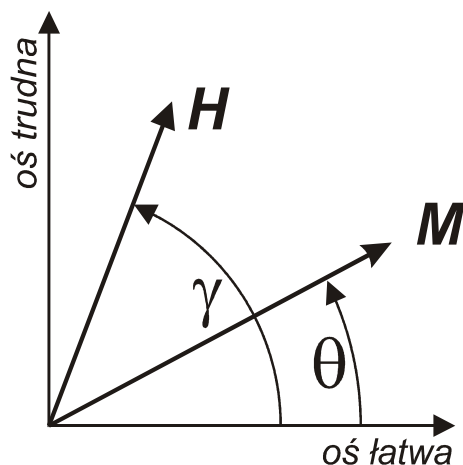
Oscylacje magnetyzacji cząstki (\mathbf{M}) w zewnętrznym polu magnetycznym zależą od anizotropii nanocząstki, określonej przez stałą K oraz objętość V . W przypadku braku anizotropii, magnetyzacja \mathbf{M} jest równoległa do zewnętrznego pola \mathbf{H} [77]. Przy założeniu najprostszego modelu anizotropii jednoosiowej, oraz przy przyjęciu osi łatwej jako równoległej do osi \mathbf{x} , wartość energii anizotropii przyjmuje następującą postać:

$$E = KV \sin^2(\theta) - \mu_0 \mathbf{H} \mathbf{M} = KV \sin^2(\theta) - \mu_0 H M \cos(\gamma - \theta) \quad (13)$$

gdzie:

θ – kąt pomiędzy \mathbf{M}_s i łatwą osią magnetyzacji (równoległą do osi \mathbf{x}),

γ – kąt pomiędzy \mathbf{H} i łatwą osią magnetyzacji (równoległą do osi \mathbf{x}).



Rys. 2.2: Magnetyzacja M monodomenowej cząstki o jednoosiowej anizotropii w polu magnetycznym H co prowadzi do:

$$E = KV \sin^2(\theta) - \mu_0 M H_x \cos(\theta) - \mu_0 M H_y \sin(\theta) \quad (14)$$

minimalną energię można obliczyć porównując pierwszą pochodną powyższego wyrażenia do zera:

$$0 = \frac{dE}{d\theta} = 2KV \sin(\theta) \cos(\theta) + \mu_0 M H_x \sin(\theta) - \mu_0 M H_y \cos(\theta) \quad (15)$$

przy:

$$\alpha = \frac{2KV}{\mu_0 M} \quad (16)$$

otrzymuje się:

$$\alpha \sin(\theta) \cos(\theta) + H_x \sin(\theta) - H_y \cos(\theta) = 0 \quad (17)$$

co można zapisać jako:

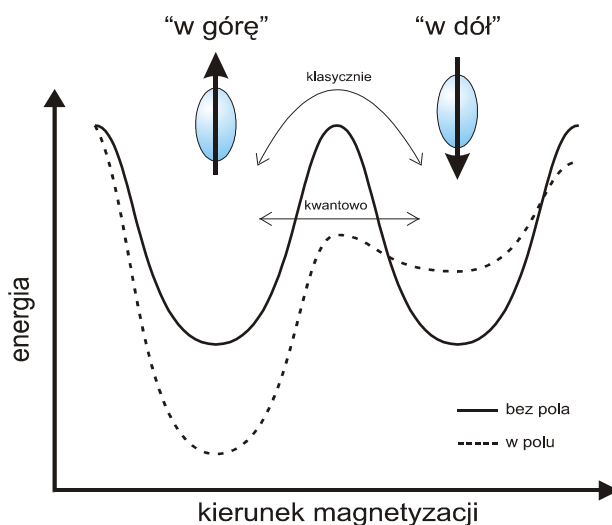
$$\frac{H_y}{\sin(\theta)} - \frac{H_x}{\cos(\theta)} = \alpha \quad (18)$$

Model *Stonera – Wohlfartha* z powodzeniem używany jest do opisu dynamicznych właściwości małych podłużnych magnetycznych ziaren. Cząstki magnetyczne są bardzo często używane jako nośnik informacji w dyskach twardych [3]. Jednakże, aby umożliwić gęstość zapisu rzędu 10 gigabajtów na cal kwadratowy, przy grubości warstwy 30 nm, pojedynczy bit powinien mieć mniej więcej 10 μm szerokości i 70 nm długości [3]. Jedną z trudności pojawiających się przy konstrukcji tego rodzaju dysków są właśnie małe rozmiary nanocząstek. Jeżeli rozmiar cząstek jest mniejszy niż 10 nm, zdarza się, że pod wpływem temperatury cząstka przeorientuje się i w efekcie bit zmieni swoją wartość na przeciwną.

Model *Stonera – Wohlfartha* w miarę prosty sposób wyjaśnia wiele magnetycznych właściwości nanocząstek (np. kształt pętli histerezy). Posiada jednak pewne dość poważne ograniczenia. Po pierwsze przeszacowuje siłę pola koercji, a po drugie zakłada, że energia magnetyczna cząstek jest funkcją zależną wyłącznie od kolektywnego ułożenia spinów atomów oraz zewnętrznego pola magnetycznego. Takie założenie skutkuje tym, że energia magnetyczna cząstki zależy wprost od jej objętości. Nie jest to jednak prawdą, ponieważ dla cząstek o rozmiarach rzędu 6 nm większość ich atomów znajduje się na powierzchni, co powoduje, że małe nanocząstki mają zupełnie inne właściwości magnetyczne niż większe od nich ziarna. Ponadto dynamiczne właściwości nanocząstek są w istocie o wiele bardziej złożone niż to wynika z modelu *Stonera – Wohlfartha* [3]. Wciąż brakuje modelu, który by w satysfakcjonujący, a zarazem dokładny sposób, odpowiadał na postawione problemy. Dlatego też wciąż trwają intensywne badania nad jego opracowaniem [3].

2.1.3 Relaksacja superparamagnetyczna

Jak wspomniano w podrozdziale 2.1.1 nanocząstka ma tylko dwa (dla $\theta=0^\circ$ oraz dla $\theta=180^\circ$) stabilne położenia momentu magnetycznego oddzielone barierą potencjału. Przy braku zewnętrznego pola stany te są energetycznie równoważne i po odpowiednio długim czasie wartość θ dla połowy momentów magnetycznych będzie równa 0° , a dla drugiej połowy 180° . W takiej sytuacji, wypadkowy moment magnetyczny całego układu będzie równy zero, a więc tak jak w przypadku klasycznego materiału paramagnetycznego. Jeżeli zostanie przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne, to potencjał jednego położenia momentu magnetycznego wzrośnie, natomiast drugiego zmaleje. Oczywiście w efekcie zmieni się liczba momentów skierowanych ułożonych pod kątem 0° („w górę”) oraz 180° („w dół”) [13]. Na rysunku 2.3 widać dwa stabilne ułożenia nanocząstki, bez pola magnetycznego oraz w polu magnetycznym. W przypadku małych cząstek i przy określonej temperaturze, nawet przy braku zewnętrznego pola magnetycznego energia bariery potencjału (KV) może być porównywalnej wartości co energia termiczna cząstek [74]. Moment magnetyczny ferromagnetycznej, monodomenowej, jednoosiowej nanocząstki fluktuuje pomiędzy dwoma energetycznie zdegenerowanymi stanami.



Rys. 2.3: Schemat dwóch możliwych ustawień wektora magnetyzacji oraz podwójna studnia potencjału przy obecności, a także bez zewnętrznego pola magnetycznego [3]

Czas relaksacji magnetyzacji można policzyć, zakładając, że proces ten jest aktywowany termicznie. Wówczas zgodnie z prawem Arrheniusa zależność na czas relaksacji przyjmuje następującą postać [3, 13, 73–74]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (19)$$

gdzie:

τ_0 – stała zależna od takich właściwości materiału jak magnetyzacja, anizotropia, objętość cząstki oraz od temperatury, wartość tej stałej mieści się zazwyczaj w granicach od 10^{-13} do 10^{-9} s [74],

k_B – stała Boltzmana,

T – temperatura,

KV – całkowita energia anizotropii cząstki (wysokość bariery potencjału).

Powyższe wyrażenie jest słuszne dla dobrze odseparowanych cząstek o zanedbywalnych wzajemnych oddziaływaniach [74]. Z równania 19 wynika również, że czas relaksacji τ zależy od rozmiaru nanocząstki, to znaczy ma wyższą wartość dla większych cząstek.

Cząstka może też zostać przeorientowana pod wpływem temperatury przy wartościach energii termicznej zbliżonych do wartości wysokości studni potencjału. Może się to odbyć również na zasadzie zjawiska tunelowego. Proces ten zachodzi nawet wtedy, gdy energia cząstki ($k_B \cdot T$) jest o wiele mniejsza od wartości wysokości studni potencjału [3]. Efekt ten jest szczególnie widoczny w niskich temperaturach [13].

Efekt relaksacji superparamagnetycznej można obserwować za pomocą różnych technik badawczych. Decydujące znaczenie ma skala czasowa eksperymentu. Jeżeli czas relaksacji jest dłuższy niż trwa eksperyment – wydaje się, że magnetyzacja jest stała. Natomiast jeżeli jest krótszy – można zaobserwować średnią wartość magnetyzacji. Temperatura, przy której obydwa czasy są sobie równe, nazywa się temperaturą blokowania (ang. *blocking temperature*) i oznacza jako T_B . Poniżej temperatury blokowania, wzbudzone temperaturowo przejścia pomiędzy różnymi kierunkami momentu magnetycznego nanocząstek zostają zamrożone i układy wykazują właściwości ferromagnetyczne [3]. Co prawda, teoretycznie, również w temperaturach niższych od temperatury blokowania zachodzi superparamagnetyczna relaksacja, jednak jest tak powolna, że praktycznie można ten efekt zaniedbać. Natomiast dla temperatur wyższych od T_B obserwuje się zachowanie paramagnetyczne [73].

Temperatura blokowania nie jest ściśle określona dla danej próbki, lecz zależy od techniki pomiaru i dla każdego rodzaju eksperymentu należy ją niezależnie zdefiniować [74]. Ponadto, ze względu na efekty powierzchniowe, niejednakową wielkość nanocząstek, różnorodny kształt oraz różne wartości naprężeń w poszczególnych obszarach, czasy relaksacji poszczególnych cząstek mogą się różnić [74].

W przypadku pomiarów magnetyzacji stałej (dc), skala czasowa eksperymentu jest rzędu sekund, bądź nawet dłuższa. Natomiast w przypadku pomiarów w zmiennym polu magnetycznym (AC) skala czasowa zależy od częstotliwości pola magnetycznego. Do badania nanocząstek o krótkim czasie relaksacji stosuje się metodę Mössbauera, przy której czasy pomiaru są rzędu nanosekund. Jeszcze krótsze czasy można uzyskać przy rozpraszaniu neutronowym (ang. *neutron scattering*) [74].

2.1.4 Charakteryzacja nanocząstek

Przy badaniu nanocząstek bardzo ważne jest dokładne określenie ich rozmiaru, kształtu itp. Przykładowo nawet bardzo małe ilości silnych pod względem magnetycznym zanieczyszczeń mogą spowodować zmianę własności magnetycznych całego układu [74].

Standardową techniką służącą do badania nanocząstek jest *dyfrakcja rentgenowska* (ang. *X-ray diffraction* – XRD). Pozwala ona na oszacowanie rozmiaru nanocząstek. Należy

jednak mieć na uwadze, że technika ta jest mało użyteczna w przypadku badania materiałów amorficznych [74].

Średni rozmiar cząstek można wyliczyć, korzystając z równania wyprowadzonego przez Scherrera w 1918 roku:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (20)$$

gdzie:

D – średnia wielkość cząstek,

k – stała Scherrera,

λ – długość fali,

β – połowkowa szerokość linii (po uwzględnieniu poprawki aparaturowej),

θ – kąt dyfrakcji.

Wartość stałej k została wyznaczona przez Scherrera i wynosi $2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \sim 0,94$ [78]. Bardzo często przyjmuje się jednak inne wartości, zależnie od założonych przybliżeń, dokładnej definicji D , a także rozkładu rozmiarów cząstek. Stała k potrafi przyjmować wartości z zakresu od 0,5 do 1,1. Mimo iż w praktyce metoda ta nie jest uznawana za dokładną (przy sprzyjających warunkach można osiągnąć niepewności rzędu kilkunastu procent) to jest często stosowana, ponieważ pozwala na szybkie oraz proste oszacowanie rozmiaru badanych cząstek.

Elektronowy mikroskop transmisyjny (ang. *transmission electron microscope* – TEM) pozwala uzyskać informacje zarówno o rozmiarach, jak i morfologii cząstek. Bardzo często jednak nanocząstki łączą się w aglomeraty i wówczas bardzo trudno jest uzyskać informację o poszczególnych nanocząstkach. Ponieważ najlepiej badać dobrze odseparowane nanocząstki – bardzo korzystne jest, gdy nanocząstki znajdują się w różnego rodzaju otoczkach, zapobiegających „sklejaniu”. Przy analizie dużej ilości nanocząstek – jeżeli tylko jest to możliwe – warto określić rozkład ich rozmiarów [79]. Do innych szczególnie przydatnych w badaniu nanocząstek technik można zaliczyć neutronową dyfrakcją niskokątową (ang. *small-angle neutron scattering* – SANS) oraz rentgenowską dyfrakcją niskokątową (ang. *small-angle X-ray scattering* – SAXS) [74].

Eksponencjalna zależność czasu relaksacji od wartości bariery energetycznej (19) powoduje, że nawet dla stosunkowo jednorodnych nanocząstek rozkład ich rozmiaru może mieć bardzo duży wpływ na właściwości magnetyczne. Dlatego też przy badaniach eksperymentalnych bardzo ważne jest poznanie rozkładu rozmiaru nanocząstek w próbce. Przy założeniu, że ilość cząstek o rozmiarach od V do $V+dV$ wynosi $f_N(V)dV$ i jeżeli sygnał od cząstki o objętości V jest postaci $g(V, x)$ gdzie x to parametr eksperymentu (zmienny podczas pomiarów), to wynikowy sygnał ma postać:

$$G(x) = \int_0^{\infty} g(V, x) f_N(V) dV \quad (21)$$

Bardzo często rozkład cząstek może być opisany za pomocą rozkładu logarytmiczno – normalnego:

$$f_{LN}(V) dV = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma V} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{V}{V_M}\right)}{2\sigma^2}\right) dV \quad (22)$$

gdzie:

V_M – mediana objętości cząstek,

σ – logarytmiczne odchylenie standardowe.

2.1.5 Pomiary statycznej podatności magnetycznej

Właściwości superparamagnetycznego materiału w zewnętrznym polu magnetycznym (dla $T > T_B$), mimo pozornego podobieństwa, są istotnie różne od właściwości paramagnetyków. Należy pamiętać, że wartości momentów magnetycznych pojedynczych nanocząstek są rzędu setek albo tysięcy magnetonów Bohra, a nie jak w przypadku materiałów paramagnetycznych rzędu co najwyżej kilku/kilkunastu magnetonów Bohra. Z tego powodu superparamagnetyki nasycają się bardzo szybko. Ponieważ często energia anizotropii może być uznana za zaniedbywalnie małą w stosunku do energii Zeemanowskiej, energię magnetyczną można opisać równaniem:

$$E = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} + KV \sin^2(\theta) \approx -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (23)$$

gdzie:

$\boldsymbol{\mu}$ – magnetyczny moment nanocząstki,

\mathbf{H} – wartość natężenia zewnętrznego pola magnetycznego.

Średnia magnetyzacja wzdłuż przyłożonego pola jest, tak jak w przypadku paramagnetyków, proporcjonalna do funkcji Langevina. Jak wynika z zależności 5 krzywe magnetyzacji wykreślone w funkcji $M(H/T)$ w zakresach temperaturowych, dla których można założyć, że magnetyzacja nasycenia (M_s) oraz moment dipola (μ) będą stałe, nie powinny zależeć od temperatury. Potwierdzenie czy istotnie tak jest w konkretnym przypadku, można traktować jako swoisty test na superparamagnetyczne właściwości próbki [74].

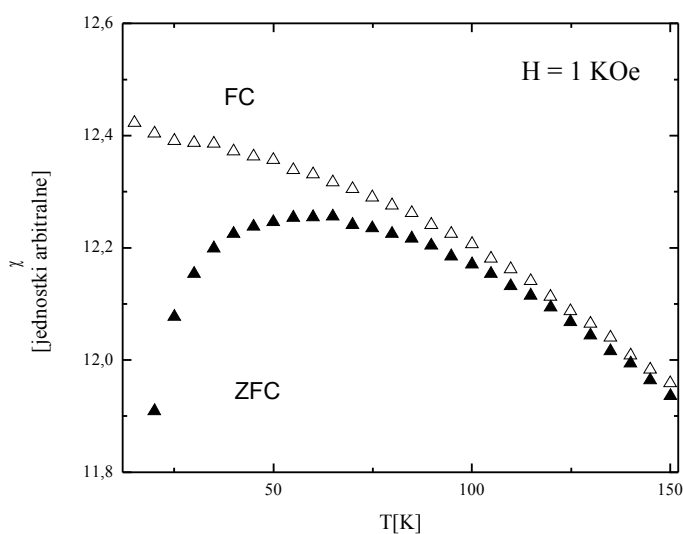
Wartość statycznej podatności magnetycznej definiuje się następująco:

$$\chi_{dc} = \frac{M}{H} \quad (24)$$

Przy pomiarach statycznej podatności magnetycznej bardzo często relaksację superparamagnetyczną bada się analizując kształt linii podatności magnetycznej. Można rozróżnić dwie metody badania temperaturowych zależności podatności magnetycznej [74]:

- ZFC (ang. *zero-field-cooled*) – pomiary wykonuje się ochładzając próbkę, przy wyłączonym polu magnetycznym, a następnie ogrzewa się ją, przykładając pole o małej wartości. Pole o małej wartości jest potrzebne jedynie w celu wykonania pomiaru magnetyzacji.
- FC (ang. *field-cooled*) – już podczas chłodzenia przyłożone jest zewnętrzne pole magnetyczne, tak więc próbka jest „zamrażana” w obecności zewnętrznego pola magnetycznego.

Dla temperatur o wiele niższych od T_B magnetyzacja ZFC jest mała, ponieważ wektory magnetyzacji poszczególnych nanocząstek przy słabym zewnętrznym polu mają przypadkowe kierunki (zgodne z kierunkami osi łatwych poszczególnych nanocząstek). Przy zwiększaniu temperatury początkowo nanocząstki zaczynają zachowywać się jak superparamagnetyki i wzrasta prawdopodobieństwo, że kierunek magnetyzacji nanocząstek będzie zgodny z zewnętrznym polem. Powoduje to wzrost magnetyzacji widoczny na rysunku 2.4.



Rys. 2.4: Zależność podatności magnetycznej nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w matrycy polimerowej

Przy dalszym zwiększaniu temperatury coraz więcej nanocząstek staje się superparamagnetyczna, co zwiększa magnetyzację. Dzieje się tak do momentu, aż efekty sieciowe energii termicznej zaczną zmniejszać magnetyzację. W przypadku pomiarów FC, magnetyzacja nanocząstek jest zablokowana w kierunkach zbliżonych do przyłożonego pola. Dlatego też ma znacznie większą wartość (dla $T < T_B$) niż w przypadku ZFC [74]. Poniżej T_B momenty magnetyczne nanocząstek są zamrożone w losowych kierunkach i zewnętrzne pole w nieznacznym stopniu zmienia kierunki uprzywilejowane energetycznie. Dla cząstek o jednoosiowej anizotropii i losowo zorientowanych osiach łatwych, minimalizacja energii przy słabym polu zewnętrznym prowadzi do relacji [74]:

$$\chi_0 = \frac{\mu_0 M_s^2}{3K} \quad (25)$$

gdzie:

K – stała anizotropii,

M_s – magnetyzacja nasycenia.

Jednakże dla temperatur większych od T_B dominują efekty termiczne. Podatność można więc obliczyć zauważając, że funkcja Langevina dla $x < 1$ przyjmuje w przybliżeniu wartość $\mathcal{L}(x) \approx x/3$.

Otrzymujemy wówczas następującą relację [74]:

$$\chi_{\infty} = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3 k_B T} \quad (26)$$

Oczywiście w rzeczywistych warunkach przejście pomiędzy powyższymi dwoma zależnościami jest stosunkowo płynne, choćby ze względu na faktyczne „rozmycie” (bardzo dobrze widocznego na rysunku 2.4.) wartości temperatury blokowania. Należy pamiętać również, że pik na wykresie ZFC odpowiada wartości temperatury blokowania przy założeniu, że wszystkie nanocząstki mają taki sam rozmiar. [74]

2.1.6 Pomiary dynamicznej podatności magnetycznej

Przy mierzeniu dynamicznej podatności magnetycznej pomiary wykonuje się dla określonej częstotliwości przyłożonego pola magnetycznego:

$$H(t) = H_0 \cos(\omega t) \quad (27)$$

gdzie:

$$\omega = 2\pi f,$$

f – częstotliwość przyłożonego pola magnetycznego.

Dlatego też podatność dynamiczną definiuje się jako pochodną w konkretnym punkcie pracy – czyli dla określonej wartości H :

$$\chi_{ac} = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (28)$$

Różnicę pomiędzy podatnością dynamiczną, a statyczną przedstawiono na rysunku 2.5.

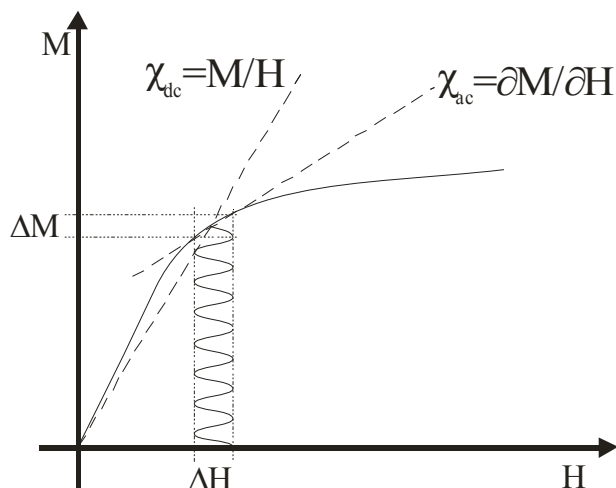
W przypadku pomiaru podatności dynamicznej odpowiedź momentów magnetycznych może być przesunięta w fazie, w stosunku do przyłożonego pola. Konieczne zatem jest zapisanie podatności magnetycznej w postaci zespolonej:

$$\chi_{ac}(\omega, T) = \chi'(\omega, T) + i\chi''(\omega, T) \quad (29)$$

gdzie:

χ' – składnik podatności zgodny w fazie z zewnętrznym polem magnetycznym – składowa dyspersyjna,

χ'' – składnik podatności w fazie przeciwnej do zewnętrznego pola magnetycznego – składowa absorpcyjna.



Rys. 2.5: Graficzna ilustracja podatności statycznej oraz dynamicznej

Wyrażenie 29 można również przedstawić w odmiennej formie:

$$\chi_{ac}(t, T) = \chi_0 + (\chi_\infty - \chi_0) \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (30)$$

gdzie:

χ_0 – podatność przy braku fluktuacji termicznych,

χ_∞ – podatność w stanie równowagi,

τ – czas relaksacji superparamagnetycznej.

Wyrażenie 30 jest dość dobrym przybliżeniem bardziej dokładnego, lecz i bardziej złożonego wzoru uzyskanego po zastosowaniu transformaty Fouriera dla losowego rozkładu osi łatwych [74]:

$$\chi_{ac}(\omega, T) = \frac{\chi_\infty + i\omega\chi_0}{1 + i\omega\tau} = \frac{\chi_\infty + \chi_0(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\omega\tau(\chi_0 - \chi_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (31)$$

Pomiary podatności dynamicznej mają tę zaletę, że skala czasowa eksperymentu jest dokładnie zdefiniowana i można ją zmieniać praktycznie w zakresie od $\sim 10^{-2}$ do $\sim 10^5$ Hz. Zależność części podatności, będącej „w fazie” (ang. „*in phase*”) od temperatury ($\chi'(T)$) wykazuje zbliżone zachowanie do podatności ZFC ($\chi_{ZFC}(T)$). Natomiast część podatności ($\chi''(T)$) będąca „w przeciwfazie” (ang: „*out of phase*” – czyli opóźniona o $\pi/2$) jest różna od zera, kiedy czas relaksacji znaczącej ilość nanocząstek jest rzędu $1/\omega$ [74]. Składnik podatności opóźniony o $\pi/2$ ($\chi''(T)$) jest odpowiedzialny za straty związane z absorpcją

energii przez próbkę. W wyjątkowo złożonych sytuacjach w obliczaniu podatności konieczne może okazać się uwzględnienie składników nieliniowych [67]:

$$M = M_0 + \chi_1 H + \chi_2 H^2 + \chi_3 H^3 + \dots \quad (32)$$

gdzie:

χ_1 – podatność liniowa,

χ_2 – podatność pierwszego rzędu,

χ_3 – podatność drugiego rzędu.

Mimo to w większości przypadków dla niewielkich wartości szybkozmiennego pola (ΔH) można z dobrym przybliżeniem założyć zależność liniową.

2.2 Oddziaływania pomiędzy nanocząstkami

Magnetyczne właściwości układu nanocząstek są bardzo często powiązane z oddziaływaniami pomiędzy samymi nanocząstkami. Takie oddziaływania mogą mieć w szczególności znaczny wpływ na proces relaksacji superparamagnetycznej. W zależności od konkretnego przypadku, zarówno oddziaływania dipolowe, jak i wymienne, mogą mieć swój znaczący udział w zjawiskach magnetycznych zachodzących w próbce [74].

2.2.1 Oddziaływania dipolowe

Oddziaływania dipolowe mają charakter dalekozasięgowy i występują w większości układów zawierających nanocząstki magnetyczne. W wielu przypadkach są to oddziaływania dominujące. Przykładowo ma to miejsce w sytuacjach, gdy nanocząstki nie stykają się ze sobą bezpośrednio – czyli w przypadku pokrycia nanocząstek niemagnetyczną warstwą zapobiegającą aglomeracji lub w przypadku ferrocieczy. Wartości oddziaływań dipolowych bardzo trudno jest policzyć analitycznie ze względu na losowe: rozmieszczenie, rozmiar cząstek oraz kierunki momentów magnetycznych. Co więcej, kąty pomiędzy dowolnymi nanocząstkami są zmienne w czasie. Ponadto oddziaływanie dipolowe jest silnie anizotropowe, natomiast wynik sumowania energii w układzie par dipoli jest zależny od warunków brzegowych, a więc od kształtu obiektu [67]. Dlatego też analiza tych oddziaływań

jest bardzo skomplikowanym zagadnieniem i nawet przy wykorzystaniu zaawansowanych metod komputerowych (np. Monte Carlo, modelowanie mikromagnetyczne) poprawne określenie właściwości magnetycznych układu często bywa trudnym zadaniem. Oddziaływania dipolowe mogą przy tym bardzo silnie wpływać na dynamikę układu nanocząstek, a także modyfikować barierę energetyczną – a więc pośrednio czas relaksacji superparamagnetycznej. W niektórych sytuacjach prowadzą również do powstawania w niskich temperaturach stanów kolektywnych, zbliżonych do magnetycznego szkła spinowego oraz do frustracji magnetycznej. W układach o losowym rozmieszczeniu położenia cząstek i losowych kierunkach ich momentów magnetycznych, prowadzą do sprzężeń o charakterze ferromagnetycznym, a także antyferromagnetycznym. Energia oddziaływań dwóch dipoli magnetycznych μ_i oraz μ_j znajdujących się w odległości r_{ij} od siebie wyrażona jest przez równanie:

$$E_{dip} = \frac{\mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot r_{ij})(\mu_j \cdot r_{ij})}{|r_{ij}|^3} \quad (33)$$

dla momentów równoległych względem siebie powyższą zależność można uprościć do postaci:

$$E_{dip} = -\frac{\mu_i \mu_j (3 \cos^2 \theta - 1)}{r_{ij}^3} \quad (34)$$

gdzie:

θ – kąt między kierunkiem momentów a wektorem je łączącym (r_{ij}).

W próbkach ferromagnetycznych oraz ferrimagnetycznych energia oddziaływań dipolowych pomiędzy nanocząstkami jest rzędu:

$$E_{dd} = \frac{\mu_0 \mu^2}{4 \pi d^3} \quad (35)$$

gdzie :

d – średnia odległość pomiędzy sąsiadującymi cząstkami.

W przypadku dużej koncentracji nanocząstek wartość tej energii może być porównywalna z wartościami energii anizotropii a także energii termicznej (dla $T > 100$ K). W przypadku względnie słabych oddziaływań, pole dipolowe zmienia barierę energetyczną, oddzielając łatwe kierunki magnetyzacji. Jednak kierunek tych zmian nie jest do końca jasny. Z jednej

strony zaproponowano model teoretyczny [80], według którego bariery energetyczne zwiększają się na skutek oddziaływań dipolowych, lecz z drugiej strony badania Mössbauerowskie pokazały zupełnie co innego [81, 82]. Obliczenia analityczne wykonane przez Hansena i Mørupa [83] pokazują, że słabe oddziaływania dipolowe zmniejszają średnią wartość barier energetycznych, co tłumaczy zwiększanie się częstotliwości relaksacji wraz ze zwiększającą się siłą oddziaływań. Potwierdziły to również późniejsze prace teoretyczne [84, 85]. W przypadku ferromagnetycznych i ferrimagnetycznych nanocząstek stwierdzono, że przy określonych temperaturach silne oddziaływania dipolowe mogą powodować zmiany czasu relaksacji superparamagnetycznej. Badania doświadczalne i teoretyczne dowodzą, że temperatura krytyczna jest rzędu E_{dd}/k_B . Ponadto poniżej temperatury krytycznej próbkę może cechować stan złożonej nierównowagi – podobny do tego obserwowanego w szklach spinowych. W pomiarach ZFC z kolei silne oddziaływania dipolowe mogą skutkować przesunięciem pików krzywych w stronę wyższych temperatur. Przy pomiarach dynamicznej magnetyzacji zarówno piki χ' , jak i χ'' przesuwają się również w stronę wyższych temperatur, a ponadto dla silnych oddziaływań kształt krzywych podatności może zmieniać się w znaczący sposób wraz ze zmianami częstotliwości. Można więc stwierdzić, że w przypadku słabych oddziaływań dipolowych czas superparamagnetycznej relaksacji zmniejsza się wraz ze zwiększaniem się siły oddziaływań, lecz dla silnych oddziaływań czas ten się zwiększa przy osiągnięciu stanu zbliżonego do szkieł spinowych [74].

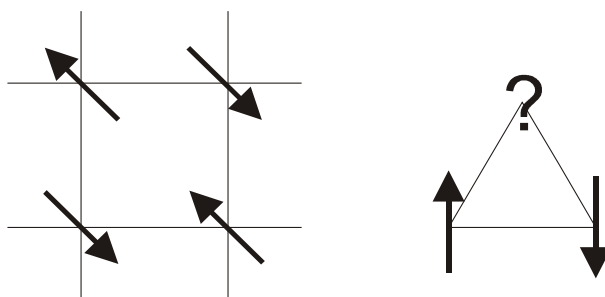
2.2.2 Oddziaływania wymienne

U podstaw oddziaływania wymiennego leży zakaz Pauliego oraz tendencja do obniżania energii za pomocą odsuwania od siebie ładunków o tym samym znaku [67]. Atomy znajdujące się wewnątrz jednej nanocząstki są ze sobą związane oddziaływaniami wymiennymi. W przypadku bardzo małych cząstek, będących ze sobą w bliskim kontakcie, również w zakresie oddziaływań pomiędzy sąsiadującymi nanocząstkami, krótkozasięgowe oddziaływania wymienne mogą zdominować oddziaływania dipolowe. Ostatnie badania wykazały, że oddziaływania wymienne między nanocząstkami w różnorodnych materiałach magnetycznych potrafią w nietypowy sposób wpływać na czas superparamagnetycznej relaksacji [86]. Przykładowo, relaksacja dla nanocząstek tlenku żelaza została stłumiona po wymieszaniu z nanocząstkami CoO, natomiast po wymieszaniu z nanocząstkami NiO efekt był przeciwny. Badania wskazują, że może to być efektem silnych oddziaływań wymiennych

między nanocząstkami tlenku żelaza a CoO oraz NiO. Obserwowane różnice w zachowaniu można wyjaśnić różnicami w magnetycznej anizotropii nanocząstek tych dwóch materiałów [74, 86, 87].

2.3 Frustracje magnetyczne

Frustracja geometryczna (ang. *geometric frustration*) ma miejsce, gdy z powodu kształtu sieci krystalicznej oraz konkretnego ułożenia atomów w sieci, nie jest możliwe uzyskanie stanu podstawowego dla wszystkich występujących w układzie oddziaływań magnetycznych. Zdarza się, że zamiast jednego stanu podstawowego układ ma całe mnóstwo stanów o podobnej wartości energetycznej. Właśnie z powodu istnienia wielu, równoważnych pod względem energetycznym, konfiguracji układu – materiały cechujące się frustracją wykazują zależność swoich właściwości od termicznej oraz magnetycznej historii próbki [88]. Modelową ilustrację tej sytuacji przedstawiono na rysunku 2.6. W przypadku dwuwymiarowej sieci prostokątnej łatwo można znaleźć taką konfigurację spinów, aby najbliższe spiny były względem siebie antyrównoległe. Jednak w przypadku sieci trójkątnej nie jest to już możliwe. Jeżeli dwa spiny ustawi się antyrównoległe względem siebie, powstaje pytanie, w jakim stanie powinien znajdować się trzeci z nich. Jednak jakkolwiek by go nie ustawić – jeden z jego sąsiadów nie będzie znajdować się w stanie o minimalnej energii. W takiej sytuacji układ nie ma jednego stanu podstawowego – o minimalnej energii całkowitej – lecz wiele stanów równoważnych [88].



Rys. 2.6: Stan frustracji magnetycznej w przypadku sieci dwuwymiarowej [88]

Frustracja geometryczna występująca w przytoczonej powyżej dwuwymiarowej sieci trójkątnej, sieci Kagomé, jak również w niektórych trójwymiarowych sieciach prowadzi do fluktuacji momentów magnetycznych, co może prowadzić do powstania stanu szkła

spinowego [67]. Frustracja przypadkowa jest zjawiskiem dość podobnym do frustracji geometrycznej, lecz o ile frustracja geometryczna bierze się bezpośrednio ze struktury sieci, to frustracja przypadkowa związana jest z nieuporządkowanym obsadzeniem punktów w sieci. Frustracja przypadkowa również prowadzi do pojawienia się stanu szkła spinowego [67].

2.4 Szkła spinowe

Szkła spinowe to systemy, które cechuje losowy charakter oddziaływań pomiędzy momentami magnetycznymi najbliższych sąsiadów (konkurencja oddziaływań magnetycznych). Konkurencja ta powoduje, że konkretny spin nie ma swojego uprzywilejowanego kierunku, a układ jako całość nie potrafi zminimalizować energii w całej swojej objętości jednocześnie [67, 88].

Szkła spinowe cechuje charakterystyczna temperatura T_f (temperatura zamarzania – ang. *freezing point*), poniżej której momenty magnetyczne są „pozamrażane” w losowych kierunkach. Powstaje w ten sposób stan metastabilny, który cechuje występowanie dużej liczby zarówno płytszych, jak i głębszych lokalnych minimów energetycznych. Zjawisko szkła spinowego powstaje w rozcieńczonych stopach metali magnetycznych w niemagnetycznych matrycach, gdzie koncentracje momentów magnetycznych jest za niska do pojawienia się dalekozasięgowych oddziaływań – występuje jednak oddziaływanie krótkozasięgowe poprzez elektrony przewodnictwa [67, 88].

Ponieważ monodomenowe nanocząstki magnetyczne mają bardzo duże wartości momentów magnetycznych, oddziaływanie dipolowe w takich układach może odgrywać znaczącą rolę. W przypadku odległych od siebie dipoli może powodować reorientację dipoli, lecz dla wystarczająco silnych oddziaływań (albo też dla specyficznej matrycy) przy obniżaniu temperatury może dojść do powstania stanu kolektywnego. Ponieważ w przypadku chaotycznie rozmieszczonych nanocząstek układ ten cechuje frustracja i nieporządek, bardzo prawdopodobne jest, że dipolowo sprzężone superparamagnetyczne nanocząstki osiągną stan szkła spinowego [67].

3 Model dynamiczny oddziaływań magnetycznych

3.1 Mikromagnetyzm

Teoria mikromagnetyzmu powstała w latach 30 tych i 40 tych ubiegłego stulecia, i stanowiła swoisty pomost pomiędzy fenomenologiczną teorią Maxwella, a teorią kwantową. Z jednej strony równania Maxwella opierają się na pojęciach ze świata makroskopowego (podatność magnetyczna, przenikalność magnetyczna), lecz z drugiej strony teoria kwantowa pozwalała na opis zjawisk magnetycznych na poziomie atomowym. Pomostem łączącym te dwie dziedziny wiedzy był mikromagnetyzm. O ile w wieku dwudziestym mikromagnetyzm stosowano głównie do rozwiązywania klasycznych problemów materiałów ferromagnetycznych, to już w dwudziestym pierwszym stuleciu, bardziej znaczące oraz interesujące okazały się zastosowania związane ze spintroniką oraz magnetoelektroniką. W rozwoju zastosowań teorii mikromagnetyzmu bardzo ważną rolę odegrał postęp w możliwościach obliczeniowych komputerów. Techniki te pozwalają między innymi na znajdowanie rozwiązań nieliniowych równań magnetycznych oraz na określenie konfiguracji układów monodomenowych [74].

3.2 Model dynamiczny

O ile metody minimalizacji energii (np. Monte Carlo) pozwalają na znalezienie stanu spełniającego warunek minimum energii, to za pomocą tych metod nie jest możliwe zaobserwowanie w jaki sposób układ osiągnął ten stan. Między innymi z tego powodu często konieczne jest również modelowanie właściwości dynamicznych układu. Badania dynamicznych właściwości układów magnetycznych są zwłaszcza ostatnio szczególnie ważne ze względu na intensywne prace, mające na celu zwiększanie szybkości dysków magnetycznych. Dokładny opis dynamicznych właściwości nanocząstek magnetycznych może pozwolić na projektowanie mniejszych, bardziej pojemnych i szybszych napędów magnetycznych. Bardzo wiele prac z tej dziedziny opiera się na modelu dynamicznym zaproponowanym przez Landaua i Lifszycyca oraz na modyfikacjach wprowadzonych przez Gilberta.

Bezpośrednią zależność pomiędzy momentem magnetycznym, a orbitalnym momentem pędu elektronu opisuje zależność [69, 88]:

$$\boldsymbol{\mu} = -\gamma' \mathbf{L} \quad (36)$$

gdzie:

$\boldsymbol{\mu}$ – moment magnetyczny elektronu, \mathbf{L} – orbitalny moment pędu elektronu,

$\gamma' = -\frac{g e}{2 m_e} = 1,76 \cdot 10^{11} \frac{\text{rad}}{\text{sT}}$ wartość współczynnika giromagnetyczny dla elektronu,

$\gamma = \gamma' \mu_0 = 2,21 \cdot 10^5 \text{ m A}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wartość współczynnika giromagnetyczny przemnożona przez μ_0 ,

$\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$ – przenikalność magnetyczna próżni,

$g \approx 2$ – współczynnik rozszczepienia Landego dla elektronu,

$e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ – ładunek elektronu, $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ – masa elektronu.

Moment pędu cząstki \mathbf{L} o momencie magnetycznym $\boldsymbol{\mu}$ w polu \mathbf{H} zmienia się według relacji:

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B} = \boldsymbol{\mu} \times \mu_0 \mathbf{H} \quad (37)$$

po podstawieniu \mathbf{L} z równania 36 do równania 37 otrzymuje się:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = -\gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (38)$$

przy czym częstość precesji wektora $\boldsymbol{\mu}$ wokół wektora \boldsymbol{H} została nazwana częstością Larmora i wynosi:

$$\omega_L = \gamma \boldsymbol{H} \quad (39)$$

Definiując magnetyzację jako sumę momentów magnetycznych na jednostkę objętości w następujący sposób:

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) = \frac{\sum_i \boldsymbol{\mu}_i}{dV_r} \quad (40)$$

oraz zapisując równanie 38 oddzielnie dla każdego momentu magnetycznego:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}_i}{dt} = -\gamma \boldsymbol{\mu}_i \times \boldsymbol{H} \quad (41)$$

przy założeniu stałej wartości \boldsymbol{H} po zsumowaniu wszystkich momentów magnetycznych i podzieleniu przez dV_r :

$$\frac{1}{dV_r} \frac{d \sum_i \boldsymbol{\mu}_i}{dt} = -\gamma \frac{\sum_i \boldsymbol{\mu}_i}{dV_r} \times \boldsymbol{H} \quad (42)$$

oraz przyjęciu definicji magnetyzacji jako sumy momentów na jednostkę objętości, otrzymuje się następującą zależność [69]:

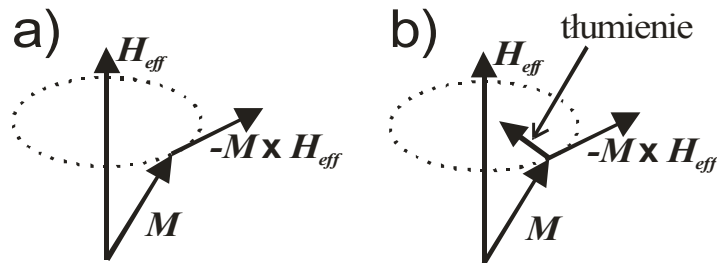
$$\frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t} = -\gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H} \quad (43)$$

3.3 Równanie Landau'a – Lifszycy – Gilberta

Pierwszy dynamiczny model precesji magnetyzacji został przedstawiony przez Landau'a i Lifszycy w 1935. Autorzy zaproponowali, aby klasyczne równanie 43 zmodyfikować, wprowadzając \boldsymbol{H} zamiast \boldsymbol{H}_{eff} i uwzględniając przez to efekty kwantowo – mechaniczne oraz anizotropię:

$$\frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t} = -\gamma \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H}_{eff} \quad (44)$$

Kolejnym krokiem było wprowadzenie tłumienia poprzez dodanie momentu siły, która ukierunkowuje magnetyzację w stronę pola efektywnego (\mathbf{H}_{eff}). Zostało to przedstawione na rysunku 3.1.



Rys. 3.1: Precesja magnetyzacji bez tłumienia (a) oraz po wprowadzeniu tłumienia (b)

Po wprowadzeniu tłumienia relacja 44 przybiera następującą postać:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) - \frac{\alpha_L}{M} [\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff})] \quad (45)$$

gdzie:

$\alpha_L > 0$ – fenomenologiczna stała tłumienia zależna od właściwości materiału.

Ujemny znak oznacza, że przy dodatniej wartości H_{eff} ruch odbywa się przeciwnie do ruchu wskazówek zegara. Drugi ze składników jest odpowiedzialny za obrót \mathbf{M} w kierunku przeciwnym niż pole efektywne – tak więc po pewnym czasie ruch wektora \mathbf{M} ulega zatrzymaniu.

Gilbert wykazał, że równanie 45 może być stosowane jedynie dla małych wartości tłumienia, a następnie wprowadził własny wariant tłumienia i zaproponował alternatywną postać zależności:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) - \frac{\alpha_G}{M} \left[\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right] \quad (46)$$

Postać ta jest powszechnie stosowana i nosi nazwę równania Landau'a–Lifszyca–Gilberta (LLG). Mimo modyfikacji Gilberta obydwa warianty równania są z matematycznego punktu widzenia bardzo podobne, należą bowiem do tej samej klasy równań i co więcej, można łatwo uzyskać równanie 45 z równania 46. Jednakże obydwie postacie równania te nie są całkowicie równoważne, ponieważ przy dążeniu odpowiednich współczynników tłumienia do nieskończoności (α_L oraz α_G), zmiana magnetyzacji w wersji Landaua–Lifszyca dąży do nieskończoności, natomiast w wariacie Landaua–Lifszyca–Gilberta do zera [89].

3.4 Modelowanie widm FMR

Ferromagnetyczny rezonans (ang. *ferromagnetic resonance* – FMR) jest bardzo użyteczną metodą służącą do określania dynamicznych właściwości materiałów magnetycznych [46, 90]. Skomplikowane oddziaływania dynamiczne momentów magnetycznych nanocząstek w niemagnetycznych matrycach powoduje powstanie złożonego widma FMR. Dość często głównej linii rezonansowej mogą towarzyszyć dodatkowe dodatkowe linie, mające swoje źródło w złożonych oddziaływaniach dipolowych pomiędzy nanocząstkami. Na postać widma FMR duży wpływ może mieć zarówno anizotropia magnetyczna badanych nanocząstek, jak i własności niemagnetycznej matrycy [46]. Zwykle przy rozpisywaniu równań ruchu, zakłada się pomijalny wpływ momentów bezwładności nanocząstek, a także – dla przypadków, w których elastyczne właściwości matrycy niewiele wpływają na rotacyjny ruch magnetycznych nanocząstek – pomija się wpływ matrycy. Udaną próbę zastosowania równania LLG do modelowania nanocząstek magnetycznych w matrycach niemagnetycznych podjęto w pracach Dudka et. al. [46, 47]. Zastosowanie modelu LLG do ferrimagnetycznych nanocząstek γ -Fe₂O₃ w matrycach polimerowych sugeruje, że magnetoelastyczne sprzężenie tlenków żelaza z otaczającym polimerem istotnie zmienia dynamiczne właściwości polimeru [46]. Ponadto przewiduje się, że na widmo FMR w niższych temperaturach mogą wpływać przejścia krytyczne związane z „zamrażaniem” fragmentów ruchów molekularnych w polimerach.

Nasze ostatnie badania nad ferrimagnetycznymi nanocząstkami γ -Fe₂O₃ w matrycach polimerowych sugerują, że magnetoelastyczne sprzężenie tlenków żelaza z otaczającym polimerem istotnie zmienia dynamiczne właściwości polimeru [19, 91–96]. Dodatkowo widma FMR pokazują, pochodzące od „zamrażania” fragmentów polimerów, nietypowe zachowanie w zakresie niskich temperatur.

Magnetyzacji pojedynczej nanocząstki można zdefiniować następująco:

$$\mathbf{M} = m \mathbf{s} \quad (47)$$

gdzie:

$m = M_s V$ – magnetyzacja nasycenia przemnożona przez objętość cząstki,

\mathbf{s} – wektor jednostkowy w kierunku magnetyzacji \mathbf{M} .

Przy założeniu anizotropii jednoosiowej, zgodnej z relacją 12 oraz po zdefiniowaniu pola anizotropii (B_{K_a}) w następujący sposób:

$$B_{K_a} = \frac{2K}{\mu_0 m} \quad (48)$$

model matematyczny składa się z trzech równań i przedstawia się następująco [46]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times [\mathbf{B}_{eff} + \mathbf{B}] - \alpha \frac{\gamma}{m} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times [\mathbf{B}_{eff} + \mathbf{B}]) \quad (49)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{1}{R\xi} |M_s B_{K_a} \sin(2\xi)| \sin(\varphi - \varphi') - \frac{K_{el}}{\xi} \sin(\varphi - \varphi_0) + \frac{1}{\xi} \lambda \quad (50)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{1}{R\xi} |M_s B_{K_a} \sin(2\xi)| \sin(\theta - \theta') - \frac{K_{el}}{\xi} \sin(\theta - \theta_0) + \frac{1}{\xi} \lambda \quad (51)$$

gdzie:

γ – współczynnik gyromagnetyczny, α – stała tłumienia w równaniu Landaua – Lifszycy,

φ , θ – kąty pomiędzy osią łatwą (\mathbf{n}) a osiami \mathbf{z} oraz \mathbf{x} ,

φ_0 , θ_0 – początkowe kąty pomiędzy osią łatwą (\mathbf{n}) a osiami \mathbf{z} oraz \mathbf{x} ,

Równanie (49) odpowiada równaniu Landaua–Lifszycy dla magnetycznego momentu \mathbf{M} ferromagnetycznej monodomenowej nanocząstki w efektywnym polu \mathbf{B}_{eff} i w polu \mathbf{B} , reprezentującym fluktuacje termiczne. Wartość pola efektywnego można wyrazić zależnością:

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B}_{dc} + \mathbf{B}_{ac} + \mathbf{B}_{dipole} + \frac{B_{K_a}}{m} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \quad (52)$$

dla \mathbf{n} oznaczającego kierunek osi łatwej:

$$n_x = \sin(\varphi) \sin(\theta) \quad (53)$$

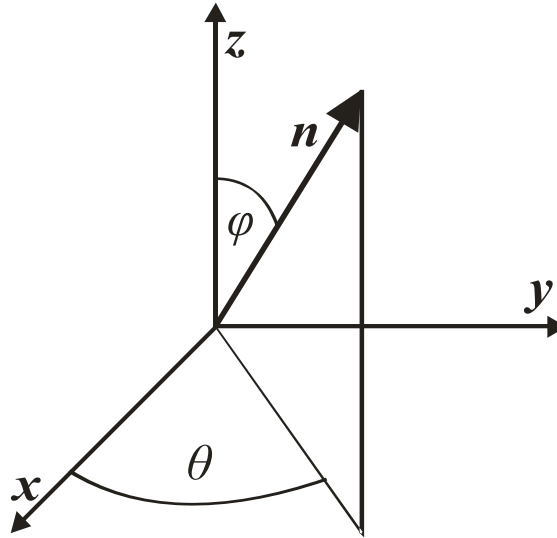
$$n_y = \sin(\varphi) \cos(\theta) \quad (54)$$

$$n_z = \cos(\varphi) \quad (55)$$

gdzie:

φ – kąt pomiędzy osią łatwą (\mathbf{n}) a osią \mathbf{z} ,

θ – kąt pomiędzy osią łatwą (\mathbf{n}) a osią \mathbf{x} .



Rys. 3.2: Kąty pomiędzy osią łatwą a osiami układu współrzędnych

Założono, że pole zmienne (\mathbf{B}_{ac}) jest prostopadłe do pola stałego (\mathbf{B}_{dc}). Przyjęto, że pole zmienne będzie skierowane wzdłuż osi z , a stałe wzdłuż osi x . W przypadku znacznej gęstości magnetycznych nanocząstek, oddziaływania dipolowe pomiędzy nanocząstkami nie mogą zostać zaniedbane i przy wyliczaniu pola efektywnego (\mathbf{B}_{eff}) należy również wziąć pod uwagę składnik pochodzący od oddziaływań dipolowych (\mathbf{B}_{dipol}). Jednakże, ze względu na znikomą koncentrację nanocząstek, w niniejszych rozważaniach zaniedbano wpływ oddziaływań dipolowych ($\mathbf{B}_{dipol}=0$) [46].

Założono, że magnetyczne nanocząstki są zanurzone w polimerze w ten sposób, że wokół każdej nanocząstki tworzy się warstwa polimeru, do której jest ona niejako „przyczepiona”. Częstka ta oscyluje w niemagnetycznej matrycy ze stałą sprężystości K_{el} . Ruch wyrażony jest za pomocą kątów φ oraz θ . Założono, iż współczynnik tarcia na tyle duży, że efekt inercji można zaniedbać [46].

Fluktuacje termiczne zostały również zamodelowane za pomocą funkcji λ określonej następująco:

$$\langle \lambda(t) \rangle = 0 \quad (56)$$

$$\langle \lambda(t) \lambda(t') \rangle = 2 k_B T \xi \delta(t-t') \quad (57)$$

gdzie:

ξ – współczynnik tarcia oscylującego sferycznego otoczenia magnetycznej nanocząstki w elastycznej niemagnetycznej matrycy polimerowej.

Pierwsze składniki prawej strony równań 50 i 51 $(-(1/(R\xi)) \cdot |M_s B_K \sin(2\xi)| \sin(\varphi - \varphi'))$ oraz $(-(1/(R\xi)) \cdot |M_s B_K \sin(2\xi)| \sin(\theta - \theta'))$ odpowiadają sile magnetycznej powodującej oscylacje. Bierze się ona z momentu obrotowego reprezentującego oddziaływanie pomiędzy magnetyzacją M , a polem anizotropii B_{K_a} . Kąty φ' oraz θ' to kąty, które magnetyzacja M tworzy z osiami z oraz x .

Drugie składniki prawej strony równań 50 i 51 $(-(K_{el}/\xi) \cdot \sin(\varphi - \varphi_0))$ oraz $(-(K_{el}/\xi) \cdot \sin(\theta - \theta_0))$ opisują elastyczne właściwości niemagnetycznej (polimerowej) matrycy, w której znajduje się nanocząstka. Kąty φ_0 oraz θ_0 oznaczają początkowe zorientowanie osi łatwej względem układu współrzędnych. Innymi słowy jest to stan równowagi – odpowiadający sytuacji początkowej – czyli momentowi, w którym cząstka została „wbudowana” w polimer.

Procesy relaksacji można opisać za pomocą zespolonej podatności magnetycznej:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (58)$$

Składnik χ' odpowiada za podatność „w fazie” natomiast χ'' dotyczy składnika „w przeciwfazie” (równanie 29).

Aby uniknąć powstania dodatkowych efektów związanych z nagłym włączeniem pola magnetycznego przyjęto adiabaticzne włączenie pola AC według poniższego wzoru [46]:

$$B_x = B_{ac} = (1 - e^{-\lambda t}) B_{ac}^0 \cos(\omega t) \quad (59)$$

gdzie:

$$\lambda = f = 9,37 \text{ GHz} \text{ – częstotliwość mikrofali przy pomiarach FMR, } \omega = 2\pi f$$

Wartość zespolonej podatności dynamicznej została wyliczona z zależności:

$$\chi = \frac{1}{\tau H_{ac}^0} \int_0^\tau dt M_x(t) e^{-\omega t} \quad (60)$$

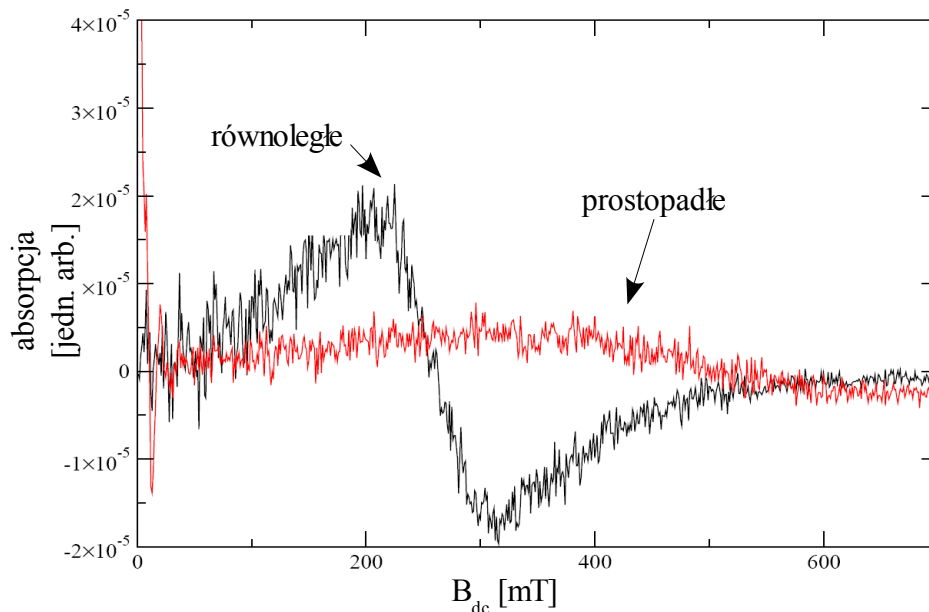
gdzie:

$$\tau = \frac{1}{f}$$

W jednej z naszych prac [19] zostało zasugerowane, że ze względu na oddziaływania magnetoelastyczne linia absorpcyjna w niskiej temperaturze może charakteryzować się wielokrotnymi pikami. Sugestia ta znajduje odzwierciedlenie w wynikach symulacji

komputerowych. Różnice pomiędzy widmami wygenerowanymi za pomocą modelu, a wynikami eksperymentu biorą się przede wszystkim z nieuwzględnienia w modelu oddziaływań „*dipol – dipol*” pomiędzy magnetycznymi nanocząstkami [46].

Na rysunku 3.3 pokazano różnice pomiędzy widmami w przypadku, gdy oś łatwa jest równoległa do pola \mathbf{B}_{dc} oraz przy osi łatwej prostopadłej do pola \mathbf{B}_{dc} . Sugeruje to niejednolite rozłożenie nanocząstek w polimerze (osie łatwe nanocząstek są zablokowane pod różnymi kątami – φ_0, θ_0) oraz może powodować różne odpowiedzi układu na przyłożone pole (zależnie od zorientowania osi łatwej nanocząstek). W rezultacie daje to całą różnorodność pików występujących w wyjściowym widmie FMR [46].



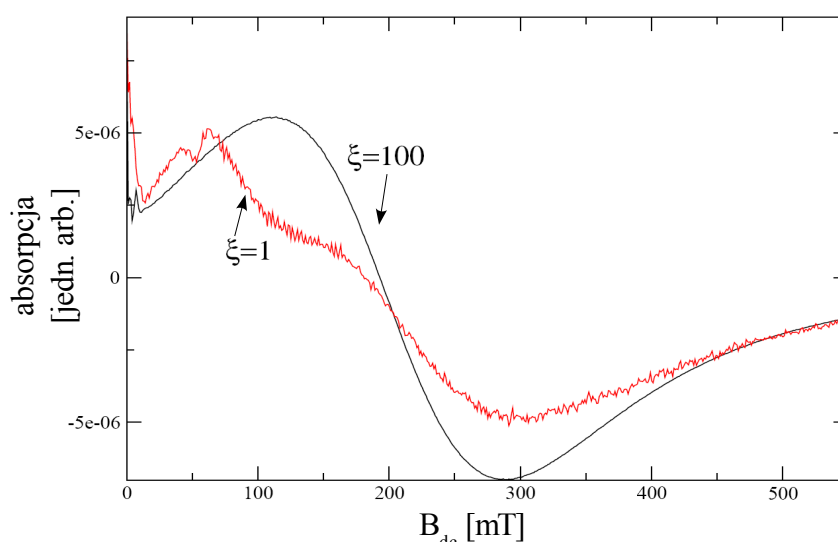
Rys. 3.3: Pochodna linii absorpcyjnej ($d\chi''/dH_{dc}$) przy założeniu równoległego oraz prostopadłego początkowego kierunku osi łatwej względem pola \mathbf{B}_{dc} [46]

Jeżeli nanocząstka jest zupełnie zablokowana, lub jej możliwość obrotu jest znacznie ograniczona, wtedy dominującym mechanizmem relaksacji jest relaksacja Neela. W przypadku gdy oś łatwa jest prostopadła do pola \mathbf{B}_{dc} , mogą zaistnieć dwa odmienne przypadki [46]:

- dla małych wartości \mathbf{B}_{dc} i dominującego pola anizotropii \mathbf{B}_k ,
- oraz dla dużych wartości \mathbf{B}_{dc} , gdzie różnice pomiędzy dwiema studniami potencjału mogą być zaniedbane.

Może okazać się, że możliwości obrotów części nanocząstek są bardzo mocno ograniczone przez matrycę i część z nich nie bierze udziału w rezonansie. Co więcej intensywność blokowania obrotów nanocząstek przez polimer może silnie zależeć od temperatury. Innym zjawiskiem występującym w eksperymencie jest tendencja nanocząstek do sklejanania się i tworzenia aglomeratów. W dalszych badaniach konieczne będzie uwzględnienie oddziaływań „*dipol – dipol*” pomiędzy nanocząstkami magnetycznymi [46]. Niniejsze rozważania są jednak ograniczone do prostszego przypadku, gdy przy małej ilości nanocząstek zjawisko blokowania pochodzi wyłącznie od cech niemagnetycznej matrycy.

Wyniki symulacji dla dwóch różnych wartości parametru ξ , lecz przy tych samych wartościach pozostałych parametrów, przedstawione są na rysunku 3.4. Rezultaty wskazują że magnetoelastyczne oddziaływanie jest istotnym czynnikiem wpływającym na kształt linii rezonansowych [46].



Rys. 3.4: Linie absorpcyjne dla dwóch różnych wartości współczynnika tarcia [46]

Niskotemperaturowe widma FMR magnetycznych nanocząstek o jednoosiowej anizotropii, rozdyspergowanych w niejednorodnej matrycy polimerowej, mogą wykazywać dodatkowe piki na widmie, pochodzące od magnetoelastycznych oddziaływań. Im silniejsza magnetyzacja i anizotropia nanocząstek, tym silniejsza tendencja do pojawiania się dodatkowych pików, pochodzących od anizotropii niemagnetycznej matrycy. W symulacji nie uwzględniono oddziaływań „*dipol – dipol*”, ale rozważania teoretyczne [97] sugerują, że ich uwzględnienie może zaowocować pojawieniem się jeszcze bardziej złożonych widm FMR.

4 Opis metod badawczych

4.1 Pomiary magnetyczne

Metoda EPR/FMR jest jedną z najbardziej czułych metod badawczych stosowanych do badania właściwości materiałów magnetycznych [98–99]. Powyższa metoda pozwala badać oddziaływania na poziomie atomowym i określić ilość momentów magnetycznych biorących udział w rezonansie magnetycznym. Statyczna podatność magnetyczna jest wprost proporcjonalna do całki z zarejestrowanego za pomocą spektrometru widma absorpcji. Metodą tą można wykryć bardzo słabe, niedostrzegalne dla innych metod oddziaływania magnetyczne. Analiza parametrów widma FMR (szerokość połówkowa, położenie pola rezonansowego i zintegrowana intensywność) umożliwia uzyskanie informacji o warunku rezonansowym (obecności dodatkowego, wewnętrznego pola), o naturze oddziaływań magnetycznych, o ilości momentów magnetycznych biorących udział w rezonansie magnetycznym, a także o zjawiskach krytycznych zachodzących w matrycy [98–104].

Do przeprowadzenia pomiarów użyto pracującego w paśmie X ($\nu=9,3\text{--}9,6$ GHz) spektrometru firmy Bruker (model E 500) ze 100 kHz modulacją pola (rys. 4.1). Pomiarów dokonywano od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego helu (4,2 K). W badaniach temperaturowych wykorzystano oprzyrządowanie firmy Oxford.



Rys. 4.1: Zdjęcie spektrometru EPR

Sygnal FMR pochodzi od absorpcji pola elektromagnetycznego o częstotliwości mikrofalowej przez próbkę magnetyczną znajdującą się w komorze rezonansowej w zewnętrznym polu magnetycznym. Przy pomiarze FMR próbka znajduje się pomiędzy elektromagnesami, w dostrojonej do częstotliwości mikrofalowej komorze rezonansowej. Rejestrowana jest absorpcja mikrofalowej w funkcji statycznego pola magnetycznego. Przy wystąpieniu warunków rezonansu:

$$h\nu = g\mu B \quad (61)$$

gdzie:

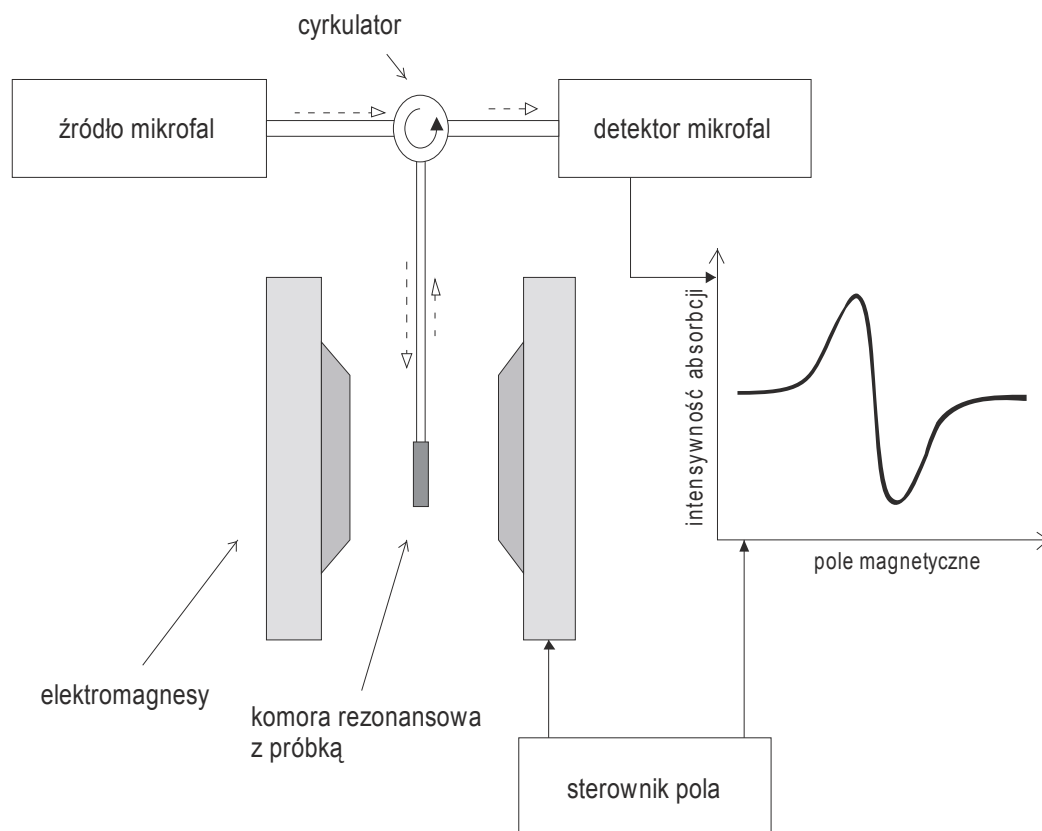
h – stała Plancka,

ν – częstota mikrofalowa,

μ – magneton Bohra,

B – zewnętrzne statyczne pole magnetyczne,

intensywność mikrofalowej docierającej do odbiornika (diody krystalicznej) gwałtownie maleje (rys. 4.2). Pomimo iż technika FMR jest wyjątkowo czułą metodą, umożliwiającą badanie magnetycznych właściwości nanocząstek, dotychczas nie była zbyt często używana w tym zakresie [105]. Jak wykazał Charles Kittel [106], ze względu na duży wpływ demagnetyzacji, warunki rezonansu ferromagnetycznego bardzo silnie zależą od kształtu próbki. Jednakże dla sferycznych nanocząstek warunek rezonansu pokrywa się z częstotliwością Larmora.



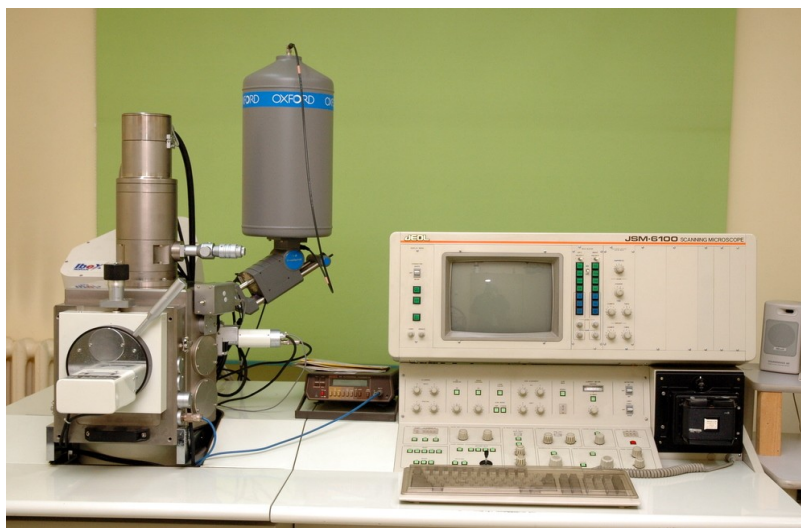
Rys. 4.2: Schemat pomiaru EPR/FMR

Pomiarów magnetyzacji dokonano na magnetometrze typu SQUID (Quantum Design MPMS) w zakresie temperatur 5–300K. Przeprowadzono zarówno pomiary ZFC, jak i FC dla różnych wartości przyłożonego pola magnetycznego (w zakresie od 5 mT do 5 T).

4.2 Metody do charakteryzacji materiałów

Do charakteryzowania badanych nanocząstek magnetycznych i matryc polimerowych wykorzystano opisaną poniżej aparaturę.

Elektronowy mikroskop skaningowy (ang. *Scanning Electron Microscope* – SEM) jest przyrządem o dużej rozdzielczości (poniżej 20 nm), dzięki któremu można uzyskać obraz próbki poprzez kierowanie na nią strumienia elektronów i rejestrację elektronów odbitych oraz przechodzących przez próbkę. W pracy użyto urządzenie JEOL typu JSM–6100 (rys. 4.3).



Rys. 4.3: Zdjęcie mikroskopu SEM

Metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (ang. *Differential Scanning Calorimetry – DSC*) wykorzystuje się do pomiaru efektów cieplnych, przemian egzotermicznych i endotermicznych, reakcji chemicznych, a także przejść fazowych (np. rekrytalizacji, topnienia). Metoda ta polega na mierzeniu szybkości przepływu ciepła do próbki w funkcji czasu lub temperatury. Zmiana temperatury próbki jest z góry ustalona [107]. Do pomiarów DSC wykorzystano różnicowy kalorymetr skaningowy DSC-7 (Perkin–Elmer). Szczególnie przydatne jest zastosowanie wraz z badaniami DSC metody analizy termogravimetrycznej (ang. *Thermogravimetric Analysis – TGA*).



Rys. 4.4: Zdjęcie aparatury TGA

Analiza termogravimetryczna (TGA) polega na określeniu zmiany masy próbki w funkcji temperatury. Pomiary można wykonywać w różnych atmosferach, np. tlenowej, argonowej, azotowej, helowej. Bardzo często analizuje się szybkość ubytku masy, gdyż w ten sposób łatwiej określić temperaturę, w której proces straty masy rozpoczął się bądź zakończył. Metoda ta jest szczególnie użyteczna do charakteryzowania materiałów polimerowych, ponieważ pozwala na obserwację procesu ich degradacji, absorpcję wody itp. W pracy zastosowano urządzenie Setaram TG 92–16.18 (rys. 4.4).

4.3 Aparatura do syntezy polimerów

Do rozdyspergowania nanocząstek w polimerach/kopolimerach wykorzystano wysokoobrotowe (o częstotliwości rzędu 20 kHz) mieszadło Ultra-Turrax T25 (rys.4.5 a) oraz ultradźwiękowe Homogenizator HD 2200 – Sonoplus (rys. 4.5 b).



Rys. 4.5: Zdjęcie mieszadła mechanicznego (a) oraz ultradźwiękowego (b)

Syntezę polimerów przeprowadzono w reaktorze polikondensacyjnym firmy Autoclave Engineers, wyposażonym w mieszadło kotwicowe z możliwością regulacji obrotów, nanometr, oraz układy do programowego obniżania ciśnienia i regulacji temperatury (rys. 4.6). Polimer opuszczał reaktor w postaci stopionego strumienia i został ukształtowany w formie żyłki.



Rys. 4.6: Zdjęcie reaktora do syntezy polimerów

5 Badane materiały

5.1 Magnetyczne nanocząstki

5.1.1 Tlenek żelaza $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – ang. *maghemite*) zawdzięcza swoją nazwę zarówno magnetytowi (Fe_3O_4 – ang. *magnetite*), jak i hematytowi ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – ang. *hematite*). Maghemit ma skład chemiczny taki jak hematyt, lecz strukturę krystaliczną bardzo podobną do magnetytu. Powoduje to pewne trudności w rozróżnieniu tychże tlenków przy użyciu techniki XRD [108]. Maghemit powstaje na skutek utleniania magnetytu. Wzór strukturalny maghemitu jest następujący:



gdzie:

\square – wakans,

A – podsieć o symetrii tetraedrycznej,

B – podsieć o symetrii oktaedrycznej.

Wartość rozmiaru komórki elementarnej zawiera się w zakresie: 0,8330 – 0,8338 nm, a jej objętość wynosi 0,57989 nm³. Przestrzenna grupa symetrii maghemitu to P 2₁3. Gęstość maghemitu wynosi 4,9 g/cm³, a twardość w skali Mohsa jest równa 6 [108, 109]

Strukturę maghemitu można opisać za pomocą dwóch podsieci A i B. Wszystkie atomy żelaza (Fe^{3+}) będące w symetrii tetraedrycznej (A) mają taką samą orientację momentów

magnetycznych. Orientacja ta jest antyrównoległa do orientacji momentów wykazujących symetrię oktaedryczną (B). Atomy żelaza, zajmujące 8 tetraedrycznych pozycji (podsieć A), mają momenty magnetyczne o wartości $4,18 \mu_B$, podczas gdy atomy żelaza zajmujące 13,5 miejsc w komórce elementarnej posiadają momenty wynoszące $4,41 \mu_B$ (magneton Bohra $\mu_b = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$) [108].

Maghemit jest więc ferrimagnetykiem z nieskompensowanym antyrównoległym ułożeniem momentów z podsieci A i B. Taka konfiguracja atomów powoduje antyferromagnetyczne oddziaływania nadwymienne (ang. *superexchange*) pomiędzy podsieciami A i B oraz słabe wewnątrz podsieci A–A i B–B. Oddziaływania nadwymienne odbywają się poprzez atomy tlenu [108].

Temperatury Curie maghemitu nie można wyznaczyć w sposób bezpośredni, ponieważ jej wartość mieści się w przedziale 780–980 K, natomiast w temperaturze od 600 K maghemit przechodzi nieodwracalnie w inną stabilną fazę – hematyt [108]. Dokładna temperatura przejścia maghemitu w hematyt zależy od rozkładu rozmiarów nanocząstek, zanieczyszczeń a także morfologii pojedynczej cząstki itp.

Nanocząstki maghemitu wykazują istotne różnice we właściwościach optycznych, elektrycznych, chemicznych i magnetycznych w stosunku do materiałów o rozmiarach powyżej mikrometra. O ile duże ziarna maghemitu mają typową domenową strukturę, to w przypadku nanocząstek bardziej korzystne energetycznie jest wytworzenie struktury monodomenowej. Krytyczny promień w przypadku sferycznych nanocząstek wynosi około 83 nm. Jednakowy kierunek wszystkich spinów takiej nanocząstki powoduje duże wartości momentu magnetycznego (o 3–4 rzędy wielkości więcej niż magneton Bohra). Wpływ efektów powierzchniowych na właściwości nanocząstki zwiększa się znacznie przy zmniejszaniu rozmiarów nanocząstki i przy cząstkach o rozmiarach poniżej 6 nm najczęściej nie można go już zaniedbać. Wynika to między innymi z tego, że przy zmniejszaniu rozmiarów zwiększa się stosunek powierzchni do objętości, a ponadto symetria krystaliczna załamuje się na granicach nanocząstki. Powoduje to zwiększanie się anizotropii powierzchniowej, nieuporządkowanie spinów oraz osłabienie sprzężenia wymiennego. Ważną rolę zaczyna też odgrywać rozmieszczenie wakansów. Ponadto coraz bardziej znaczące stają się oddziaływania pomiędzy nanocząstkami. Nanocząstki maghemitu cechują takie zjawiska

magnetyczne, jak: duża wartość nasycenia magnetyzacji, występowanie temperatury blokowania, a także powstawanie stanu superparamagnetycznego [108].

Ze względu na względną łatwość otrzymywania małych rozmiarów cząstek (poniżej 10 nm) maghemit jest jednym z najintensywniej badanych materiałów, pod kątem zastosowań w nanotechnologii [19, 108]. Ponieważ maghemit jest materiałem dość silnie magnetycznym, a także dość łatwym do przemagnesowania, znalazł on zastosowanie w magnetycznych nośnikach pamięci [109, 110]. Z uwagi na stabilność chemiczną, kompatybilność biologiczną oraz względną łatwość produkcji maghemitu używa się go również w przemyśle medycznym. Nanocząstki maghemitu wykazują właściwości superparamagnetyczne w temperaturze pokojowej. Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego zostają silnie namagnesowane, lecz po jego wyłączeniu ich wypadkowy moment magnetyczny spada do zera [111]. Takie właściwości nanocząstek pozwalają na zastosowanie ich przy precyzyjnym dostarczaniu leków do konkretnych miejsc w organizmie. Możliwe jest dokładne sterowanie ruchem nanocząstek poprzez zewnętrzne pole, natomiast po wyłączeniu pola – nanocząstki w łatwy sposób zostają rozdyspergowane w ciele pacjenta. Cząstki maghemitu służą również jako kontrast w metodzie obrazowania rezonansu magnetycznego (ang. *magnetic resonance imaging* – *MRI*) [111]. Przez stosowanie różnych warunków syntezy otrzymuje się różne rozkłady rozmiarów, kształtów oraz stopnia agregacji nanocząstek, uzyskując w efekcie zupełnie odmienne właściwości finalnego produktu.

Znane są cztery tlenki żelaza (III):

- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*hematyt*) – antyferromagnetyk o symetrii romboedrycznej, najbardziej popularny, występujący w przyrodzie,
- $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – układ regularny ściennie centrowany, metastabilny, w wysokich temperaturach (powyżej 700 K) przechodzi w fazę α ,
- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*maghemit*) – układ regularny – występujący naturalnie w przyrodzie,
- $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – układ trygonalny, metastabilny, wykazuje pośrednie właściwości pomiędzy fazami α i γ , występuje zawsze łącznie z jedną z nich.

5.1.2 Przygotowywanie nanonapelaniaczy na bazie węgla i żelaza

W celu izolacji cząstek żelaza od czynników utleniających oraz zwiększenia ich stabilności bardzo często pokrywa się je warstwą węgla. Nanokrystaliczne żelazo zostało nawęglone w mieszance etylenowo – wodorowej (ang. *ethylene – hydrogen*) albo w czystym etylenie.

Przygotowano trzy rodzaje próbek:

- żelazo/węgiel (Fe/C – ang. *iron/carbon*),
- cementyt/węgiel (Fe₃C/C – ang. *cementite/carbon*),
- żelazo/cementyt (Fe/Fe₃C – ang. *iron/cementite*).

Po nawęglaniu próbki zostały scharakteryzowane metodami XRD oraz SEM. Obliczony za pomocą równania Scherrera szacunkowy rozmiar nanokrystalitów wynosi 17 nm [66].

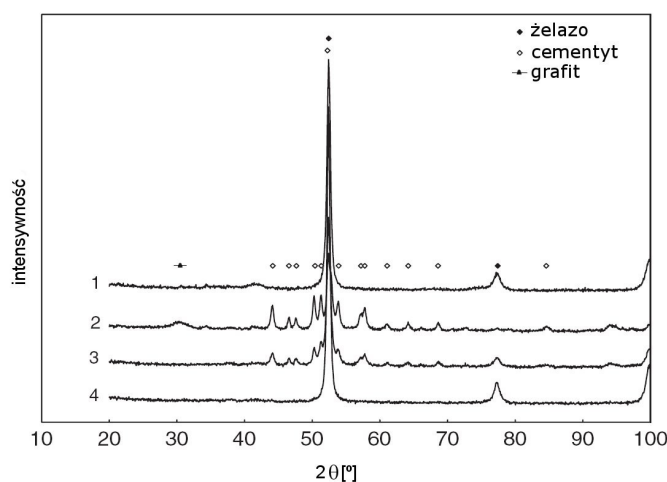
W pierwszym etapie próbka Fe/C była nawęglana w temperaturze 673 K mieszaniną etylen – wodór, natomiast w drugim etapie była redukowana w atmosferze wodoru w temperaturze 723 K. Analiza XRD wykazała obecność α -Fe i brak cementytu. Wynika z tego, że cementyt został zredukowany do żelaza, natomiast węgiel występuje nie w formie cementytu, lecz jako depozyt węglowy [66].

Tabela 2: Parametry przygotowania nanocząstek na bazie węgla i żelaza [66]

próbka	nawęglanie			redukcja	
	mieszanina	temperatura [K]	masa próbki [gC/gFe]	temperatura [K]	masa próbki
Fe/Fe ₃ C	etylen – wodór (1:19)	643	0,04	–	–
Fe ₃ C/C	etylen	723	0,4	–	–
Fe/C	etylen – wodór (1:19)	673	0,07	723	0,02

Badania XRD próbki Fe₃C/C pokazały piki pochodzące od cementytu oraz grafitu. Stwierdzono brak pików od α -Fe. Próbkę Fe/Fe₃C otrzymano w wyniku nawęglania

mieszaniną etylen – wodór w temperaturze 643 K. W pomiarach XRD stwierdzono wyłącznie piki pochodzące od Fe_3C i $\alpha\text{-Fe}$ (rys. 5.1).



- 1 – przed nawęglaniem
 2 – po nawęglaniu w atmosferze etylenu w 823 K ($\text{Fe}_3\text{C}/\text{C}$)
 3 – po nawęglaniu w mieszaninie etylen – wodór (1:19) w 643 K ($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$)
 4 – po nawęglaniu w mieszaninie etylen – wodór (1:19) w 673 K oraz redukcji w wodorze przy 823 K (Fe/C)

Rys. 5.1: Widmo dyfrakcyjne (XRD) nanokrystalicznych próbek żelaza [66]

5.2 Nanocząstki w polimerach

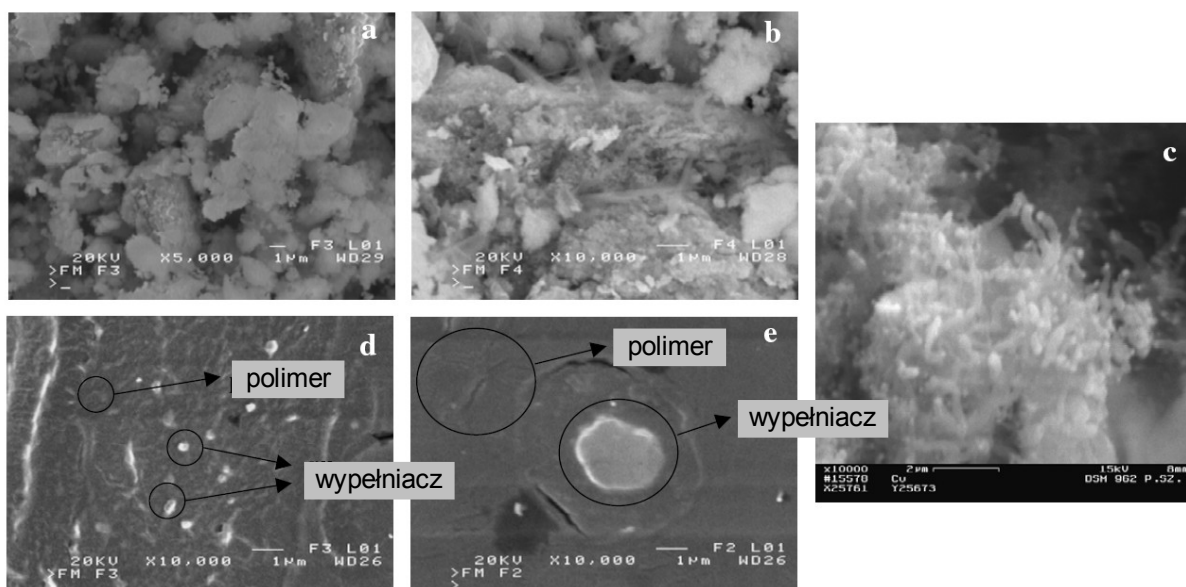
Ze względu na łatwą obróbkę oraz dobre właściwości fizyczne elastomery termoplastyczne są bardzo często wybierane jako matryce polimerowe dla nanocząstek [66]. Jedną z najefektywniejszych metod wprowadzania nanocząstek do matrycy jest metoda *in situ*. Zapewnia ona bardzo równomierny rozkład nanocząstek w polimerze [66]. Metoda *in situ* polega na wprowadzaniu nanocząstek do matrycy w trakcie jej syntezy (w tym przypadku polikondensacji). Wszystkie nanokompozyty badane w ramach niniejszej pracy zostały uzyskane tą metodą.

W przypadku kopolimerów blokowych PET–b–PTMO synteza przebiegała dwuetapowo. Przed pierwszym etapem nanocząstki zostały rozdyspergowane w glikolu etylenowym za pomocą mieszadeł (ultradźwiękowego oraz wysokoobrotowego) [66]. Mieszadło ultradźwiękowe miało za zadanie rozbić ewentualne aglomeraty, natomiast wysokoobrotowe

rozdystrybuować nanocząstki równomiernie w całej matrycy. Podczas procedury mieszania następował wzrost temperatury, co ułatwiło rozkład nanocząstek.

Otrzymana zawiesina została wprowadzona do reaktora, gdzie była w dalszym ciągu mieszana za pomocą wbudowanego w reaktor mieszadła kotwicowego. Pierwszy etap syntezy nanokompozytów to transestryfikacja. Do rozdyspergowanych nanocząstek dodano dimetylotereftalan (DMT) oraz katalizator. Proces przeprowadzono w temperaturze 433–453 K, pod ciśnieniem atmosferycznym. W wyniku transestryfikacji uzyskano bis(2–hydroksyetyleno) teraftalan (octan cynku) oraz produkt uboczny – metalon. Drugi etap to polikondensacja bis(2–hydroksyetyleno) teraftalanu oraz glikolu polioksobutylenowego (PTMEG). Polikondensacja przebiegała w temperaturze 513–533 K dając w efekcie kopolimer blokowy PET–b–PTMO.

Wprowadzenie nanocząstek do polimeru w procesie jego syntezy nie zakłóciło tego procesu i przebiegał on identycznie jak w przypadku czystego polimeru [42, 112].



Nanokrystaliczne: a) Fe/Fe₃C, b) Fe/C, c) Fe₃C/C

Polimery PET–PTMO z nanocząstkami: d) Fe₃C/C, e) Fe/Fe₃C

Rys. 5.2: Mikrofotografie SEM nanokrystalicznych Fe/Fe₃C, Fe/C, Fe₃C/C oraz polimerów PET–b–PTMO z nanocząstkami: Fe₃C/C, Fe/Fe₃C [66]

Nanokompozyty PEN–b–PTMO zostały uzyskane według takiej samej procedury jak PET–b–PTMO. Różnice pomiędzy syntezą PEN–b–PTMO a PET–b–PTMO przedstawiają się następująco:

- pierwszy etap przebiegał w temperaturze 423–463 K,
- w pierwszym etapie użyto 2,6-naftalenodwukarboksylanu (ang. *2,6-naphthalenedicarboxylate* – DMN) (naftalan dimetylu),
- użyto innego katalizatora,
- po pierwszym etapie uzyskano di(2–hydroksytetrametyleno) naftalan (ang. *di(2-hydroxytetramethylene) naphthalate*),
- drugi etap przeprowadzono w temperaturze 473–553 K.

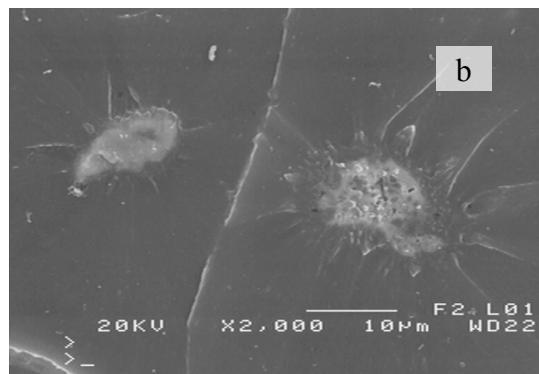
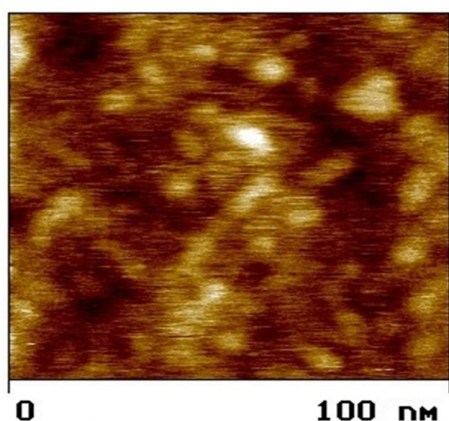
Nanokompozyty PTT–b–PTMO zostały uzyskane według takiej samej procedury jak PET–b–PTMO. Różnice pomiędzy syntezą PTT–b–PTMO a PET–b–PTMO przedstawiają się następująco:

- w pierwszym etapie użyto dimetylotereftalanu (ang. *dimethyl terephthalate* – DMT),
- użyto glikolu propylenowego, a nie etylenowego,
- użyto innego katalizatora,
- po pierwszym etapie uzyskano di(2–hydroksytrimetyleno) tereftalan (ang. *di(2-hydroxytrimethylene) terephthalate*),
- drugi etap przeprowadzono w temperaturze 473–553 K.

6 Wyniki pomiarów magnetycznych

6.1 Nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w PET–b–PTMO

Wykonano pomiary FMR nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w matrycy polimerowej PET–b–PTMO w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego helu (4,2 K). Widma FMR otrzymano dla dwóch różnych koncentracji 0,1% i 0,3% (wagowo) oraz dwóch stanów aglomeracji magnetycznych nanocząstek. W pierwszym przypadku nanocząstki wprowadzono do polimeru w formie zawiesiny metodą *in situ* (podrozdział 5.2). Uzyskane próbki oznaczono jako **PET I** (wagowy udział nanocząstek w stosunku do matrycy: 0,1%) oraz **PET II** (wagowy udział nanocząstek w stosunku do matrycy: 0,3%). Wprowadzenie nanocząstek w formie zawiesiny pozwoliło uzyskać rozmiary rzędu 10–20 nm i bardzo dobre rozdyspergowanie wypełniacza w całej objętości polimeru. Ilustruje to zdjęcie AFM przedstawione na rysunku 6.1a. W drugim przypadku nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zostały wprowadzone w matrycę polimerową w postaci proszkowej i powstały aglomeraty o rozmiarach powyżej 1 μm [19]. Próbki te oznaczono jako **PET I'** (0,1%) oraz **PET II'** (0,3%). Mikrofotografia SEM struktury przełamów zamieszczona na rysunku 6.1b przedstawia aglomeraty wewnątrz próbek. Dokładny opis preparatyki badanych materiałów został przedstawiony w pracy Bourlinosa et al. [27]. Pomiary FMR różnych fragmentów tych samych polimerów dawały podobne widmo, co świadczy o równomiernym rozłożeniu nanocząstek w matrycy.

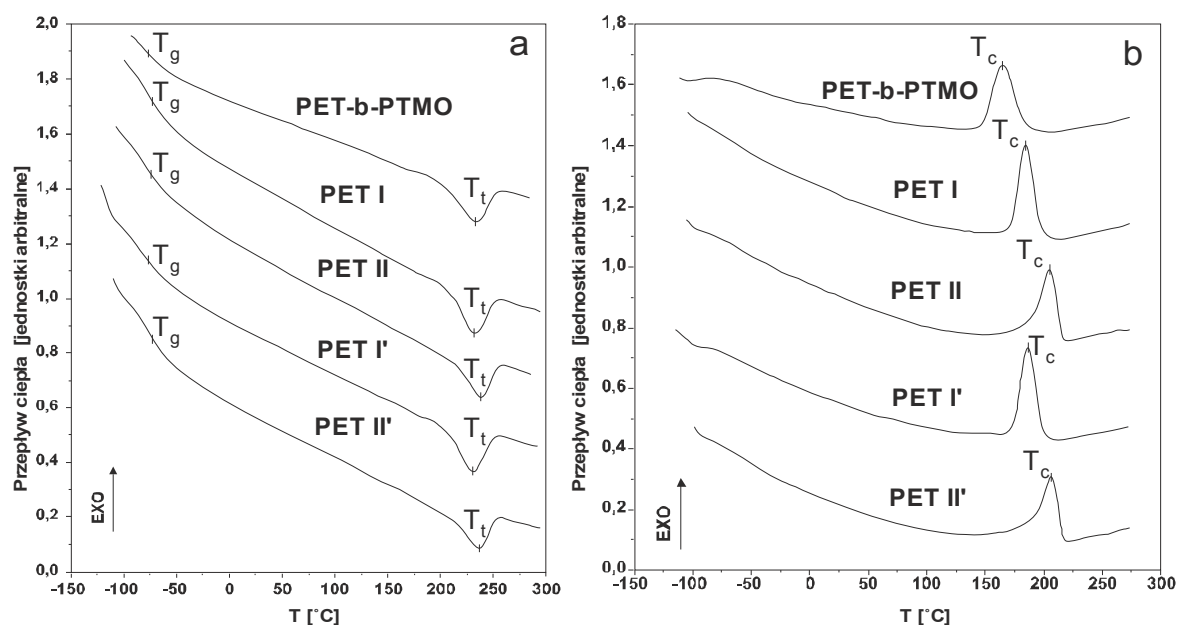


Rys. 6.1: Fotografie nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w **PET-b-PTMO**:

a) AFM – próbka **PET I** b) SEM – próbka **PET I'** [19]

6.1.1 Pomiary DSC nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w **PET-b-PTMO**

Rysunek 6.2 przedstawia wyniki pomiarów DSC dla próbek: **PET I**, **PET I'**, **PET II**, **PET II'**. Można zaobserwować temperaturę zeszklenia ($T_g \approx -75^\circ\text{C}$ (198 K)) segmentów giętkich (PTMO) oraz temperaturę topnienia ($T_t \approx 230^\circ\text{C}$ (503 K)) segmentów sztywnych (PET), a także temperaturę krystalizacji (165°C (438 K) $< T_c < 205^\circ\text{C}$ (478 K)) fazy krystalicznej (PET). Temperatury krystalizacji (T_c) oraz topnienia (T_t) zmieniają się pod wpływem obecności niskiej koncentracji nanocząstek [113].



Rys. 6.2: Wyniki pomiarów DSC podczas ogrzewania (a) oraz ochładzania (b) próbek [113]

W opisie badań DSC i TGA zastosowano powszechnie przyjętą dla badań temperatur krytycznych polimerów skalę w stopniach Celsjusza. Otrzymane parametry DSC zamieszczono w tabeli 3. Stopień krystalizacji obliczono za pomocą następującego wyrażenia:

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot w_h} \cdot 100\% \quad (63)$$

gdzie:

ΔH_m^0 – entalpia krystalizacji czystego polimeru PET ($\Delta H_m^0 = 140 \text{ J/g}$)

w_h – wagowy udział PET w PET-b-PTMO ($w_h = 0,5$).

Tabela 3: Parametry DSC odczytane z krzywych dla próbek **PET I**, **PET I'**, **PET II**, **PET II'** [113]

próbka	T_g [°C]	ΔC_p [J/g °C]	T_t [°C]	ΔH_m [J/g]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	x_c [%]
PET-b-PTMO	-78,1	0,23	232,1	28,0	165,2	26,6	40,0
PET I	-74,9	0,33	230,7	28,3	184,8	26,9	40,1
PET II	-76,5	0,29	230,5	29,1	184,9	26,1	41,6
PET I'	-73,6	0,30	238,1	27,1	203,6	24,1	38,7
PET II'	-72,7	0,34	235,9	27,7	204,6	24,4	39,6

gdzie:

T_g - temperatura zeszklenia segmentów giętkich, ΔC_p – pojemność cieplna segmentów giętkich,

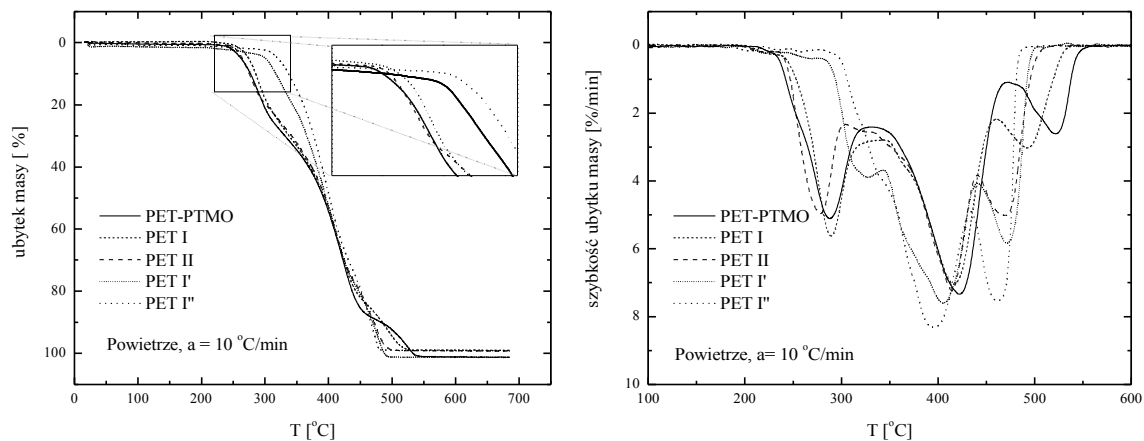
T_t – temperatura topnienia, ΔH_m – entalpia topnienia,

T_c – temperatura krystalizacji, ΔH_c – entalpia krystalizacji,

x_c – stopień krystalizacji.

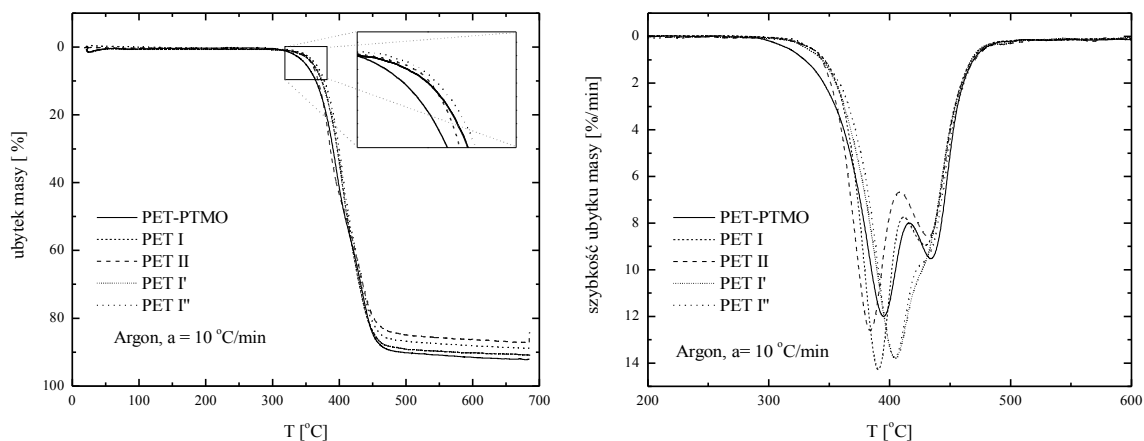
Kształt krzywych DSC wskazuje, że topnienie segmentów krystalicznych ma miejsce w zakresie temperatur 165–205 °C. Z analizy krzywych wynika, że nie można zaobserwować istotnych przesunięć temperatury topnienia w przypadku próbek zawierających zawiesinę (dla **PET I** $\Delta T_t = 1,4^\circ \text{C}$ oraz dla **PET II** $\Delta T_t = 1,6^\circ \text{C}$). Jednak dla materiałów zawierających ciało stałe przesunięcia mają już znacznie większe wartości (dla **PET I'** $\Delta T_t = 3,8^\circ \text{C}$ oraz dla **PET II'** $\Delta T_t = 6,0^\circ \text{C}$). Obecność nanocząstek wpływa ponadto na stopień krystalizacji.

Temperatura zeszklenia fazy miękkiej przesunęła się w stronę wyższych wartości o $5,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*PET II'*). Zostało to również potwierdzone przez pomiary dielektryczne [114].



Rys. 6.3: Pomiary TGA w atmosferze powietrza próbek: *PET I, PET I', PET II, PET II'* [113]

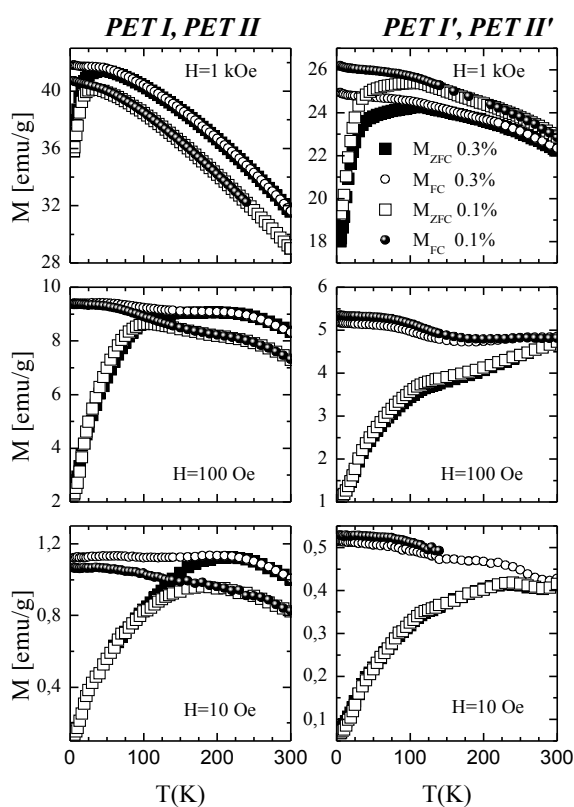
Wyniki pomiarów termograwimetrycznych przedstawiają rysunki 6.3 (w atmosferze powietrza) oraz 6.4 (w atmosferze argonu). Degradacja próbek przebiega zupełnie inaczej w środowisku powietrza i argonu. W obecności powietrza widać trzy wyraźne etapy degradacji badanych materiałów. Próbkki wykazują większą stabilność w atmosferze argonu niż tlenu. Jak widać na wykresach, dodanie nanocząstek w formie zawiesiny pozwoliło na zwiększenie odporności na utlenianie o około $40\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Rys. 6.4: Pomiary TGA w atmosferze argonu próbek: *PET I, PET I', PET II, PET II'* [113]

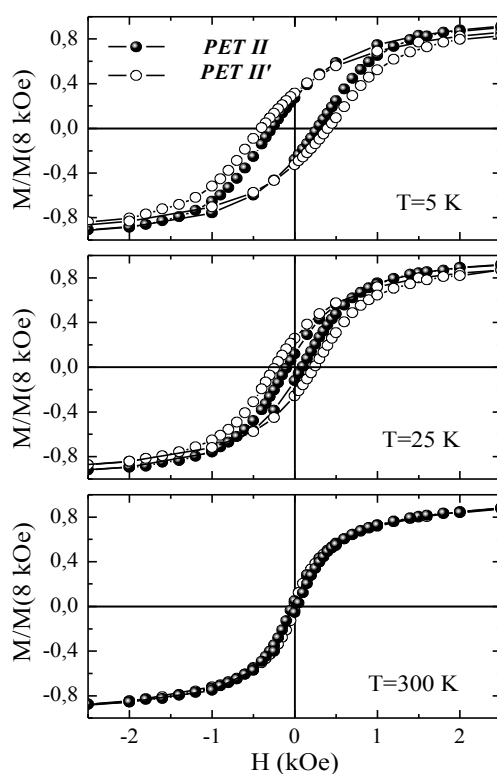
6.1.2 Pomiary podatności magnetycznej nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w PET–b–PTMO

Dla wszystkich czterech próbek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w PET–b–PTMO wykonano temperaturowe pomiary statycznej magnetyzacji. Rysunek 6.5 przedstawia temperaturową zależność magnetyzacji FC oraz ZFC. Magnetyzacje FC oraz ZFC różnią się od siebie istotnie w przypadku niższych wartości pól magnetycznych. Na zależności ZFC wyraźnie widać charakterystyczny szeroki pik. Pik ten jest powiązany ze średnią wartością temperatury blokowania (T_b) dla danej skali czasowej eksperymentu. Przy zwiększeniu koncentracji nanocząstek wyraźnie rośnie wartość temperatury blokowania, a także wartość temperatury punktu, poniżej którego krzywe FC i ZFC przestają się pokrywać. Jest to zgodne z przewidywaniami, ponieważ oddziaływania dipolowe powodują wzrost T_b oraz poszerzenie się piku ZFC [96].



Rys. 6.5: Temperaturowa zależność podatności magnetycznej ($M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$) przy różnych wartości pól dla próbek: **PET I, PET II, PET I', PET II'** [96]

Dla materiału proszkowego przy małych wartościach pola magnetycznego (10–100 Oe) zależności $M_{ZFC}(T)$ oraz $M_{FC}(T)$ różnią się od siebie już dla temperatur około 300 K. Sugeruje to zwiększenie siły oddziaływań magnetycznych, co jest związane z obecnością aglomeratów o rozmiarach rzędu mikrometrów. W przypadku próbek proszkowych lokalne maksimum zależności ZFC jest niedostrzegalne aż do momentu, gdy zostanie przyłożone pole przekraczające wartość 100 Oe. Ponadto zależności ZFC/FC w obydwu przypadkach są w wyższych temperaturach bardzo „spłaszczone” i odbiegają od zachowania typowego dla superparamagnetyków. Fakt ten wytłumaczyć można za pomocą fotografii SEM oraz AFM (rys. 6.1) na których widać wytworzone grupy aglomeratów o rozmiarach rzędu nano (dla zawiesiny) oraz mikro (dla proszku). Wynika z tego, że badany układ nie jest czystym superparamagnetykiem, lecz wykazuje częściowo superparamagnetyczne właściwości, które są bardziej widoczne dla próbek zawierających cząstki o mniejszych rozmiarach[19].



Rys. 6.6: Znormalizowana pętla histerezy magnetycznej dla próbek: **PET II**, **PET II'** [96]

Rysunek 6.6 przedstawia pętle histerezy dla próbek **PET II** oraz **PET II'**. Pętle histerezy dla zawiesiny oraz proszku mają podobny kształt. Pozostałość magnetyczna dla obydwu nanokompozytów w temperaturze 5 K wynosi 1/4, czyli dwa razy mniej niż wartość 1/2,

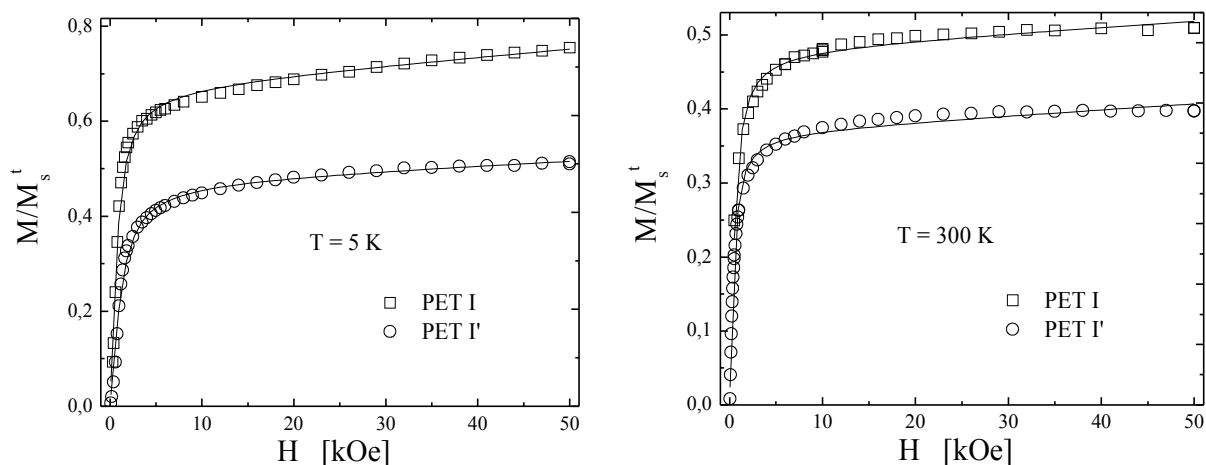
której się można spodziewać dla zbioru nieoddziałujących jednoosiowych monodomenowych cząstek z losowo zorientowanymi osiami anizotropii [96]. Ponadto w przypadku próbki proszkowej w niskich temperaturach widać znaczące zmniejszenie wartości podatności magnetycznej ($\chi = dM/dH$) dla małych pól. Sugeruje to obecność silniejszych oddziaływań między cząstkami dla próbki zawierającej aglomeraty o większych rozmiarach [96]. Na rysunku 6.7 widać wyniki pomiarów magnetyzacji nasycenia. Wykresy przedstawiają magnetyzację w odniesieniu do wartości teoretycznej magnetyzacji nasycenia makroskopowego $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($M_s^t \approx 87,4 \text{ emu/g}$) [19]. Nasycenie dla nanocząstek magnetycznych o większych rozmiarach przyjmuje wartości znacznie mniejsze niż dla mniejszych nanocząstek (rys. 6.7). Zależność magnetyzacji od pola magnetycznego ($M(H)$) dopasowano funkcją Langevina (5) z dodatkowym liniowym składnikiem wysokopolowym [7]:

$$M = M_s \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B \cdot T}\right) + \chi_a \cdot H \quad (64)$$

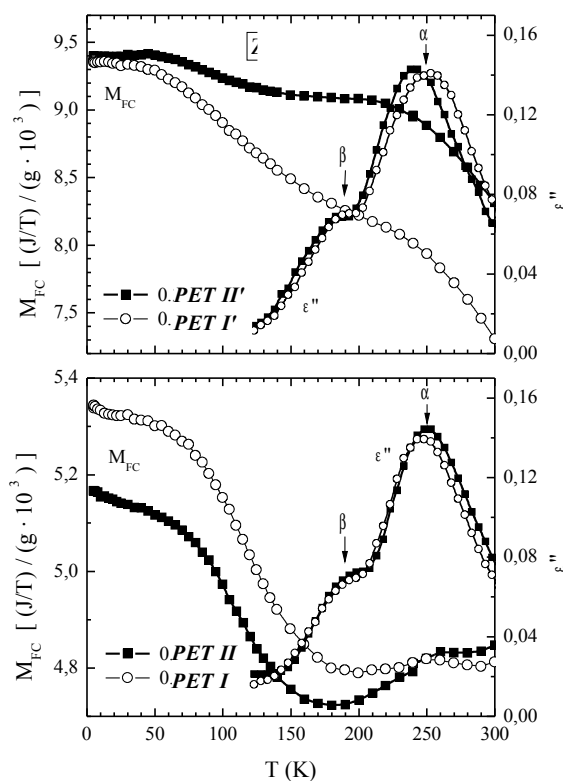
gdzie:

μ – moment magnetyczny pojedynczej nanocząstki,

χ_a – wysokopolowa podatność magnetyczna.



Rys. 6.7: Nasycenie magnetyzacji dla próbek: **PET I**, **PET I'** w temperaturze 5 K oraz 300 K



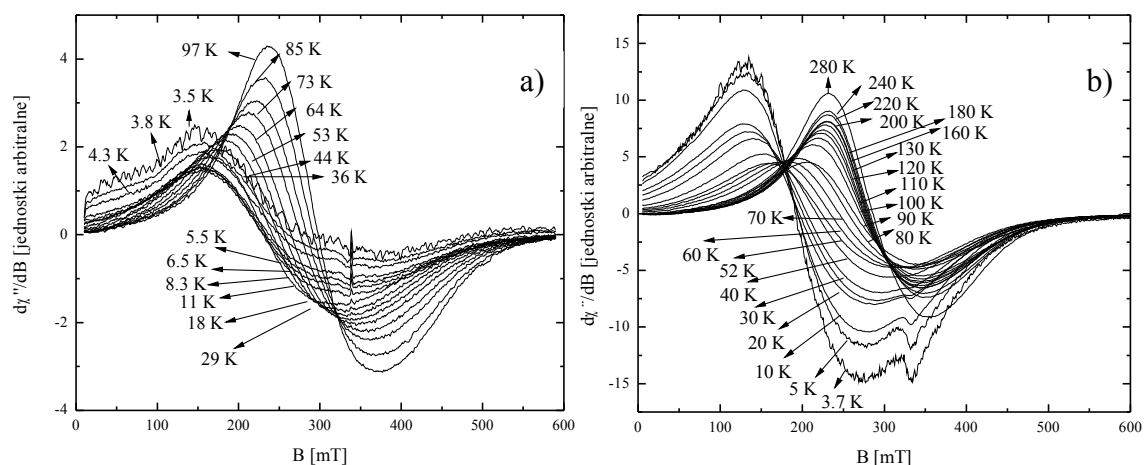
Rys. 6.8: Temperaturowa zależność $M_{FC}(T)$ dla $H=100$ Oe w porównaniu z zależnością $\epsilon''(T)$ dla $\nu=10$ kHz dla próbek: **PET I**, **PET I'**, **PET II**, **PET II'** [96, 114]

Na rysunku 6.8 przedstawiono zależność magnetyzacji FC w funkcji temperatury dla $H=100$ Oe i porównano ją z pomiarami dielektrycznymi wykonanymi dla częstotliwości $\nu=10$ kHz. Szeroki pik przy temperaturze 250 K odpowiada α -relaksacji, która jest powiązana z przeorientowaniem segmentów w głównym łańcuchu polimerowym (powyżej przejścia w stan szklisty). Słabszy pik, widoczny w temperaturze 190 K odpowiada β -relaksacji, która jest powiązana z lokalnym ruchem polarnych grup eterowych. Wymienione relaksacje polimeru są powiązane z anomaliami w zależnościach magnetyzacji, co może oznaczać sprzężenie magnetycznej odpowiedzi układu z elastycznymi deformacjami diamagnetycznej matrycy polimerowej.

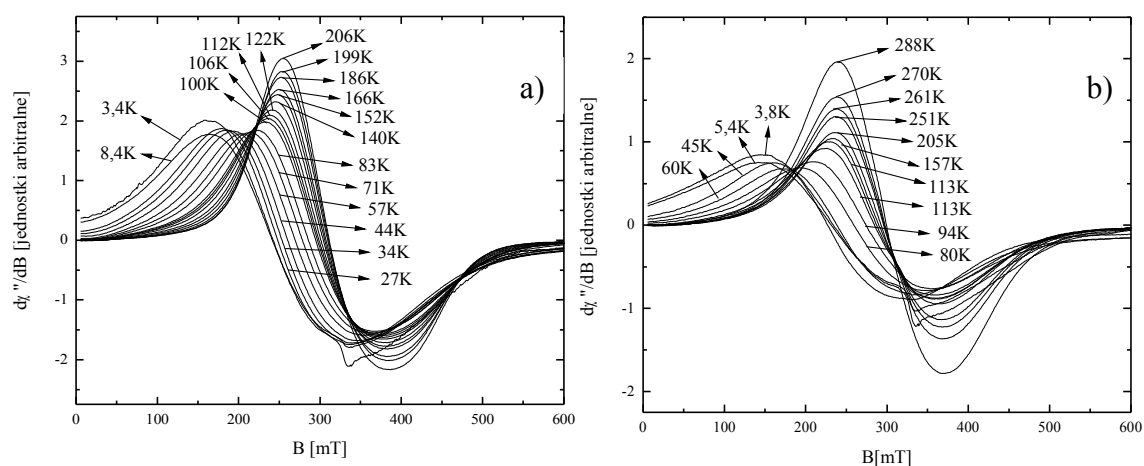
6.1.3 Temperaturowa zależność widm FMR nanocząstek

γ -Fe₂O₃ w PET-b-PTMO

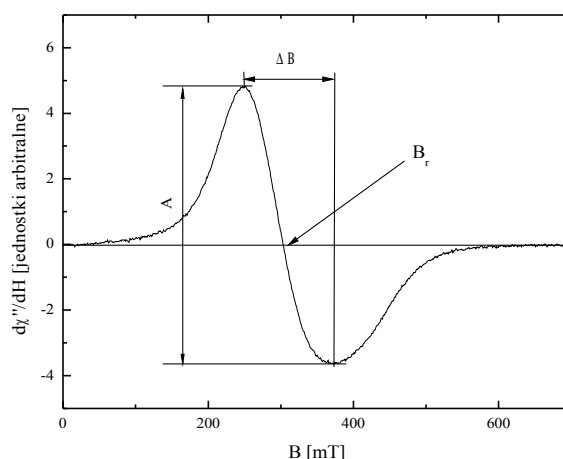
Na rysunkach 6.9 i 6.10 są przedstawione zależności temperaturowe widm FMR nanocząstek magnetycznych γ -Fe₂O₃ dla czterech badanych próbek. Widmo FMR każdej próbki składa się z asymetrycznej bardzo szerokiej linii. Intensywność, szerokość i położenie linii rezonansowej zależą od rodzaju próbki. Zaobserwowano silną zależność od temperatury wszystkich parametrów opisujących widmo FMR (intensywność, szerokość oraz położenie linii rezonansowej).



Rys. 6.9: Temperaturowa zależność widm FMR a) *PET I* b) *PET I'*



Rys. 6.10: Temperaturowa zależność widm FMR a) *PET II* b) *PET II'*



Rys. 6.11: Parametry widma FMR

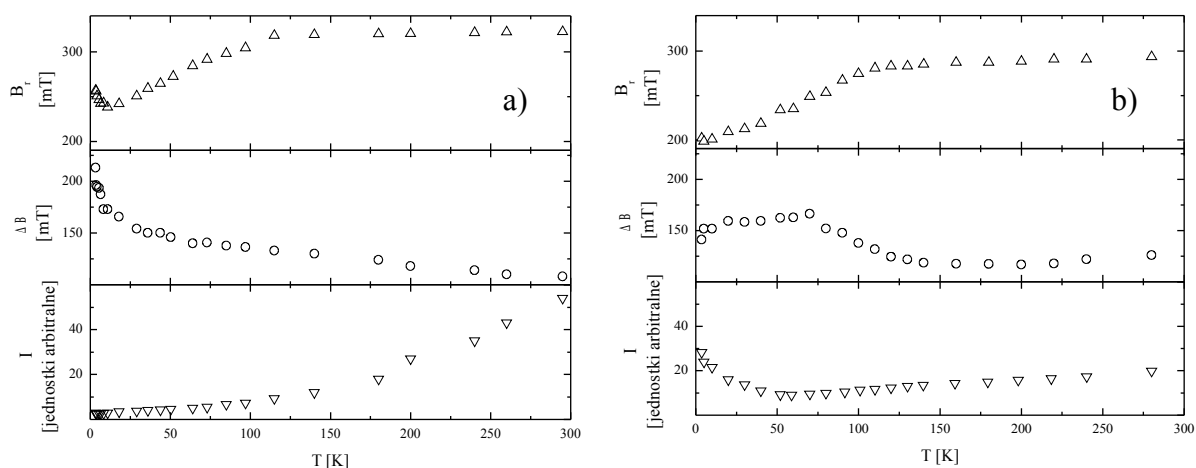
Widma FMR są otrzymywane w formie pierwszej pochodnej widma absorpcyjnego. Do opisu widm FMR zostały wprowadzone następujące parametry (rys. 6.11) [14]:

A – amplituda widma,

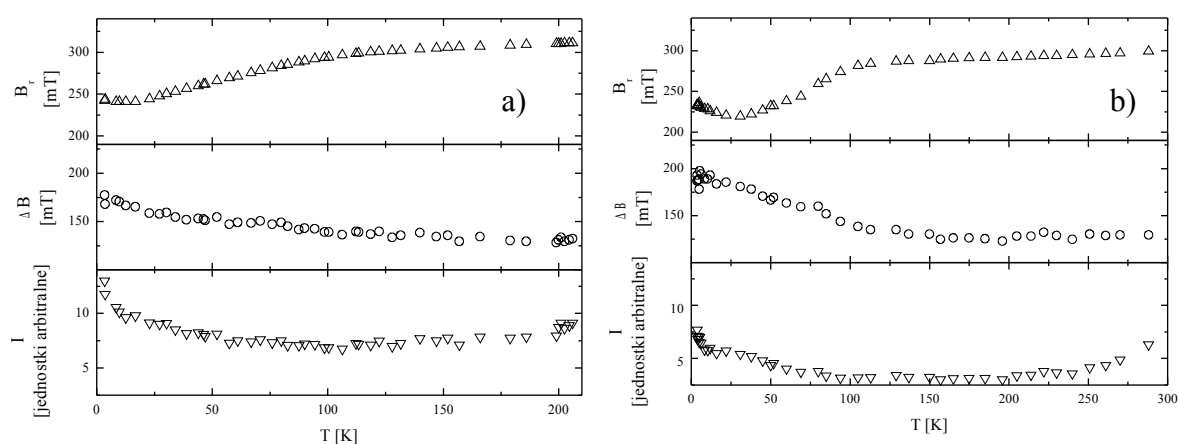
ΔB – połówkowa szerokość widma absorpcyjnego – liczona od pików do pików (ang. *peak to peak*),

B_r – wartość rezonansowa indukcji pola magnetycznego,

$I = A \cdot \Delta B^2$ – zintegrowana intensywność widma.



Rys. 6.12: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR a) PET I b) PET I'



Rys. 6.13: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR a) **PET II** b) **PET II'**

W tabeli 4 podano otrzymane parametry opisujące widmo FMR dla wszystkich próbek w temperaturze pokojowej. Najmniejszą wartość pola rezonansowego wykazała próbka **PET I'**, w której znajdują się aglomeraty magnetyczne w koncentracji 0,1 %. Dla obydwu koncentracji występują znaczne przesunięcia pól rezonansowych dla próbek zawierających aglomeraty w stosunku do próbek w formie zawiesiny. Przesunięcia te wynoszą: $\Delta B_r^I = 23 \text{ mT}$ ($B_r^{PET I} - B_r^{PET I'}$) i $\Delta B_r^{II} = 20 \text{ mT}$ ($B_r^{PET II} - B_r^{PET II'}$) odpowiednio dla koncentracji 0,1 % oraz 0,3 %. Przy wzroście koncentracji (tabela 4) magnetycznych nanocząstek, niezależnie od rozmiarów aglomeratów następuje wzrost przesunięcia pól rezonansowych: $\Delta B_r = 5 \text{ mT}$ ($B_r^{PET II} - B_r^{PET I}$) i $\Delta B'_r = 8 \text{ mT}$ ($B_r^{PET II'} - B_r^{PET I'}$) odpowiednio dla próbek o mniejszych i o większych rozmiarach aglomeratów. W obu przypadkach przy wzroście koncentracji następuje istotny wzrost szerokości linii rezonansowych, lecz dla próbek zawierających aglomeraty o mniejszych rozmiarach wzrost ten jest znacznie wyraźniejszy. Poszerzanie linii rezonansowych związane jest z oddziaływaniami dipolowymi. Wraz ze wzrostem koncentracji magnetycznych nanocząstek wzrasta zintegrowana intensywność. Dla próbek z aglomeratami o dużo mniejszych rozmiarach wzrost zintegrowanej intensywności jest proporcjonalny do wzrostu koncentracji (tabela 4).

Tabela 4: Parametry widm FMR dla próbek: *PET I*, *PET II*, *PET I'*, *PET II'*

próbka	B_r [mT]	ΔB [mT]	I [j. a.]
<i>PET I</i>	322	108	1
<i>PET II</i>	327	138	3,0
<i>PET I'</i>	299	121	6,3
<i>PET II'</i>	307	127	13,6

Szerokość asymetrycznej linii FMR jest o wiele większa niż można by się spodziewać po zbiorze losowo ułożonych i zorientowanych, sferycznych, nieoddziałujących nanocząstek [19, 115, 116]. Przy założeniu wartości współczynnika $K_1 = -4,7 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ (anizotropia kubiczna), szerokość linii dla maghemitu można oszacować przez relację $\Delta B \approx 5/3(2K_1/M_s) \approx 40 \text{ mT}$ (gdzie magnetyzacja nasycenia wynosi $M_s = 390 \text{ emu/cm}^3$) [19]. Fluktuacje termiczne układu superparamagnetycznego powinny powodować – często obserwowane w przypadku zawiesin nanocząstek tlenków żelaza – jeszcze silniejsze zmniejszenie szerokości linii FMR w wyższych temperaturach [14, 19, 117]. Jest to kolejny argument potwierdzający obserwację, że badane materiały nie są w pełni superparamagnetykami, lecz mogą zawierać pewną ilość aglomeratów – pozlepianych nanocząstek o większych rozmiarach. Znaczne poszerzenie linii FMR może mieć również związek z różnorodnością rozmiarów i kształtów nanocząstek, a także ze zwiększoną efektywną anizotropią oraz obecnością oddziaływań dipolowych [19, 117].

Wraz z obniżaniem temperatury następuje przesunięcie linii rezonansowych w kierunku niższych wartości pola magnetycznego (rys. 6.12 I 6.13). W tabeli 5 umieszczono wyliczone parametry gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ dla trzech przedziałów temperaturowych. Dla pola rezonansowego ($B_r(T)$) obserwuje się względnie słabe przesunięcie dla temperatur powyżej 120 K oraz bardzo silny (o ponad rząd wielkości) wzrost wartości gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ dla temperatur poniżej 120 K (tab. 5). Poniżej temperatury 25 K występuje kolejna wyraźna zmiana wartości gradientu (tab. 5). Wprowadzenie niskiej koncentracji magnetycznych

nanocząstek do matryc niemagnetycznych powoduje powstawanie wewnętrznych pól magnetycznych, które zmieniają warunki rezonansu.

Tabela 5: Wartości gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ dla próbek: **PET I**, **PET II**, **PET I'**, **PET II'**

próbka	$\Delta B_r / \Delta T$ [mT/K]		
	< 25 K	25 – 100 K	> 100 K
PET I	-0,21	0,08	0,0023
PET II	0,031	0,65	0,131
PET I'	0,052	0,09	0,007
PET II'	-0,74	0,79	0,074

Wielkość wewnętrznego pola magnetycznego silnie zależy od rodzaju nanocząstek magnetycznych, jak i od ich koncentracji. Warunek rezonansowy może być zapisany w następujący sposób [93]:

$$h\nu = g\mu_B(B_0 - B_{int}) \quad (65)$$

gdzie:

μ_B – magneton Bohra,

B_0 – zewnętrzne pole magnetyczne,

$B_{int} = B_{dem} + B_{dip} + B'_{dip}$ – całkowite wewnętrzne pole magnetyczne,

B_{dem} – pole demagnetyzacji,

B_{dip} – pole dipolowe pomiędzy nanocząstkami,

B'_{dip} – pole dipolowe pomiędzy aglomeratami.

Zakładając, że wewnętrzne pole magnetyczne pochodzi jedynie od oddziaływań dipolowych pomiędzy nanocząstkami w aglomeratach można zastosować następującą relację [93]:

$$B_{int} = \sum_j \left[\frac{\cos^2 \theta_j - 1}{r_{ij}^3} \right] \cdot \mu_j \quad (66)$$

gdzie:

θ_j – kąt pomiędzy wektorami r_{ij} a osią z ,

μ_j – moment magnetyczny nanocząstki nr. j ,

r_{ij} – odległość pomiędzy momentami magnetycznymi.

Dla nanocząstek o rozmiarach w granicach 10 nm momenty magnetyczne przyjmują wartości w granicach $10^3 - 10^4 \mu_B$ [7]. W jednej z naszych ostatnich prac [94] przedstawiono wyniki uzyskane dla zamrożonych pojedynczych aglomeratów o rozmiarach powyżej 10 μm . Miało to na celu ocenienie wielkości wewnętrznego pola magnetycznego wytworzonego przez oddziaływania dipolowe między nanocząstkami. Wyniki pokazały znacznie mniejszą wartość wewnętrznego pola magnetycznego niż otrzymana dla oddziaływań dipolowych pomiędzy aglomeratami.

Obserwowana gwałtowna zmiana gradientu $\Delta B / \Delta T$ (o przeszło rząd wielkości) może być powiązana z krytycznym procesem zachodzącym wewnątrz matrycy. Poniżej 110 K zachodzi proces „zamrażania” ruchów rotacyjnych pierścieni benzenowych. Jak widać na rysunku 6.12 wartość szerokości linii w zależności od temperatury ($\Delta B(T)$) ulega silnemu zwiększeniu dla temperatur poniżej 150 K, a następnemu kolejnemu zwiększeniu dla temperatur poniżej 25 K, co jest powiązane z gwałtownym zwiększeniem wartości $B_r(T)$. Obserwowane poniżej temperatury 25 K zmiany szerokości widma oraz wartości B_r można powiązać z „zamrażaniem” typu szkła spinowego (ang. *spin – glass*) momentów magnetycznych nanocząstek.

Zależność temperaturowa widm FMR dla próbki drugiego rodzaju (o większych rozmiarach aglomeratów) została zaprezentowana na rysunkach 6.12b i 6.13b. Wraz z obniżaniem temperatury, widma przesuwają się w stronę mniejszych wartości pól magnetycznych, natomiast intensywność początkowo się obniża, by poniżej 50 K gwałtownie wzrosnąć. Jak widać na rysunku 6.12 położenie linii ma podobny charakter jak w przypadku materiałów w formie zawiesiny. Poniżej 120 K obserwuje się bardzo duży wzrost gradientu $\Delta B_r / \Delta T$,

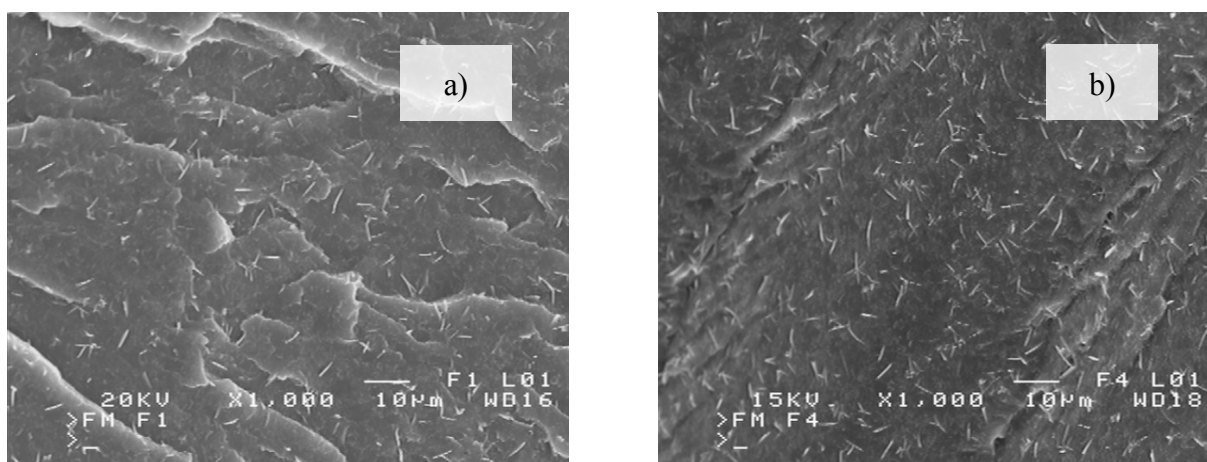
lecz w tym wypadku nie występuje już anomalia dla temperatur mniejszych niż 20 K, a położenie linii rezonansowej jest w tym zakresie temperaturowym prawie stałe. Zależności szerokości ($\Delta B(T)$) oraz intensywności ($I(T)$) widm mają o wiele bardziej złożony przebieg niż w przypadku zawiesiny (rys. 6.12 i rys 6.13). Poniżej 70 K dla **PET I'** szerokość linii rezonansowej jest prawie stała, natomiast dla próbki **PET II'** ma charakter podobny jak dla próbek o mniejszych rozmiarach magnetycznych aglomeratów. Z kolei dla $T < 20$ K obserwuje się silne zwięźnienie linii rezonansowych pochodzących od obu próbek. Dla trzech z czterech próbek (z wyjątkiem próbki **PET I**) zaobserwowano wyraźne zwiększenie zintegrowanej intensywności dla temperatur poniżej 50 K. Na rysunku 6.13 przedstawiono razem zależność temperaturową parametrów widma FMR dla próbek **PET II** i **PET III'**. Wszystkie parametry widm FMR silnie zależą od koncentracji, jak i również od wielkości aglomeratów.

Wyniki dla koncentracji 0,3% są w pewnym stopniu zbliżone do próbek 0,1%. Uzyskano również silną pojedynczą asymetryczną linię [96]. Podobnie jak w przypadku próbek o koncentracji 0,1%, szerokość linii jest znacznie większa niż wynikałoby to z wyliczeń teoretycznych [96]. Warto odnotować, że mimo iż amplituda widm (A) maleje wraz z obniżaniem temperatury, to intensywność (obliczona ze wzoru $I = A \cdot \Delta B^2$) rośnie ze względu na znaczący wzrost szerokości widm. Dla zależności $B_r(T)$ można wyróżnić trzy zakresy temperaturowe: powyżej 100K – przy obniżaniu temperatury widmo przesuwa się powoli w stronę niższych wartości pól magnetycznych, pomiędzy 40 K a 100 K – szybkość przesuwania się widma jest znacznie większa, natomiast poniżej 40 K – pozostaje praktycznie stała z niewielkim wzrostem dla zawiesiny oraz dużo wyraźniejszym dla proszku. Również przejście między zakresami dla zawiesiny jest znacznie bardziej płynne niż dla próbki proszkowej. Zachowanie to jest bardzo podobne do próbki **PET I** z tą różnicą, że wzrost poniżej 40 K nie jest tak widoczny. Wraz z obniżaniem temperatury szerokość widma rośnie niemalże równomiernie w całym zakresie i można to uznać za typowe zachowanie dla tego rodzaju próbek. Dla próbki proszkowej zaobserwowano bardzo płytkie minimum dla temperatury wynoszącej około 190 K.

6.2 Nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w PTT-b-PTMO

Przebadano oddziaływania magnetyczne nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w kopolimerze blokowym PTT-b-PTMO dla koncentracji 0,1% (próbka *PTT I*) oraz dla koncentracji 0,3% (próbka *PTT II*). Po włączeniu do matrycy materiału w formie proszku wytworzyły się aglomeraty 2–3 μm długości oraz o grubości rzędu 100 nm [118, 119]. Na rysunku 6.14 przedstawiono mikrofotografie SEM struktury przełomów próbek *PTT I* i *PTT II*, na których widać, że aglomeraty magnetyczne w obu przypadkach rozłożyły się jednorodnie w całej objętości próbki.

Wszystkie zarejestrowane widma są zdominowane przez intensywną, asymetryczną linię. W przypadku próbki proszkowej duża ilość nanocząstek, znajdująca się w jednym aglomeracie o rozmiarach rzędu 1 mm, wytwarza pole magnetyczne w różnych kierunkach, którego wartość po uśrednieniu jest w efekcie bliska zera [118]. Z tego powodu oddziaływania pomiędzy aglomeratami mogą powodować przesunięcie wartości pola rezonansowego obserwowanego w widmach FMR [118].

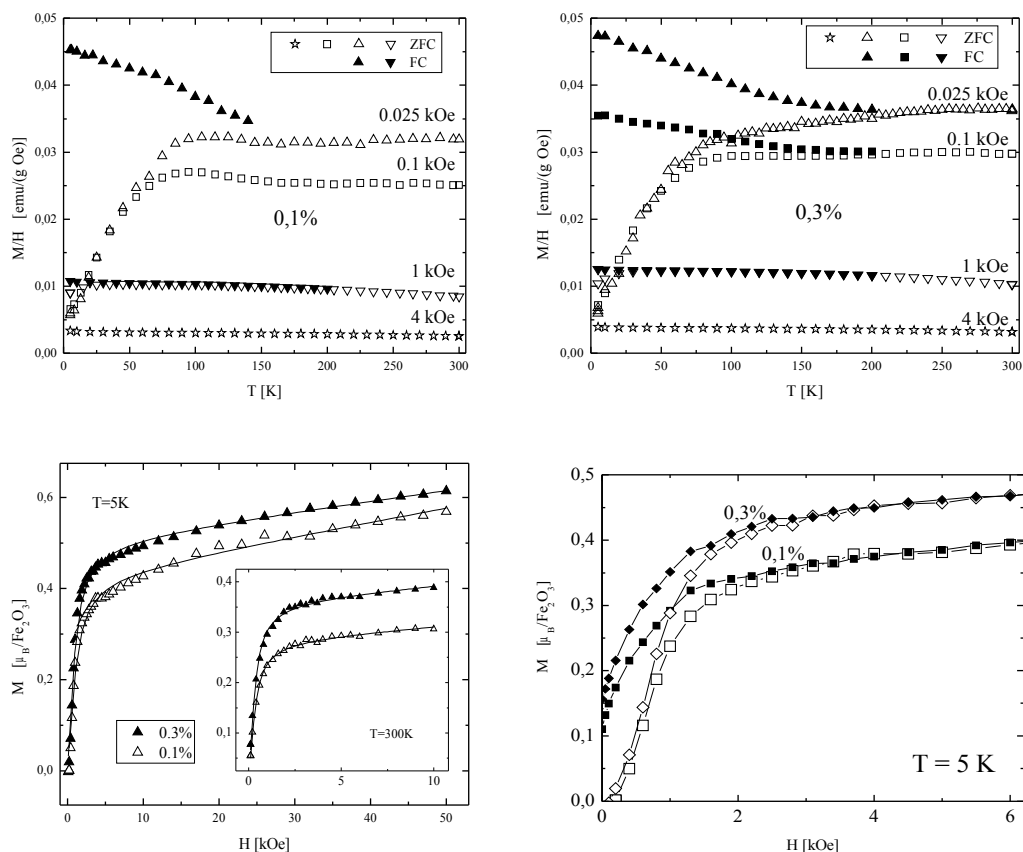


Rys. 6.14: Mikrofotografie SEM struktury przełomów próbek: a) *PTT I* b) *PTT II* [118]

6.2.1 Pomiary podatności magnetycznej: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w PTT-b-PTMO

Rysunek 6.15 przedstawia zależność temperaturową magnetyzacji dla wszystkich badanych próbek przy włączonym polu (FC) oraz bez zewnętrznego pola magnetycznego (ZFC). Im mniejsze wartości pól tym większe różnice pomiędzy zależnościami FC oraz ZFC. Zależności temperaturowe magnetyzacji wskazują na złożony charakter oddziaływań magnetycznych.

Fragmenty próbki wykazują zachowanie superparamagnetyczne nieoddziałujących ze sobą nanocząstek w matrycy polimerowej o średniej temperaturze blokowania powyżej 100 K (rys. 6.15).



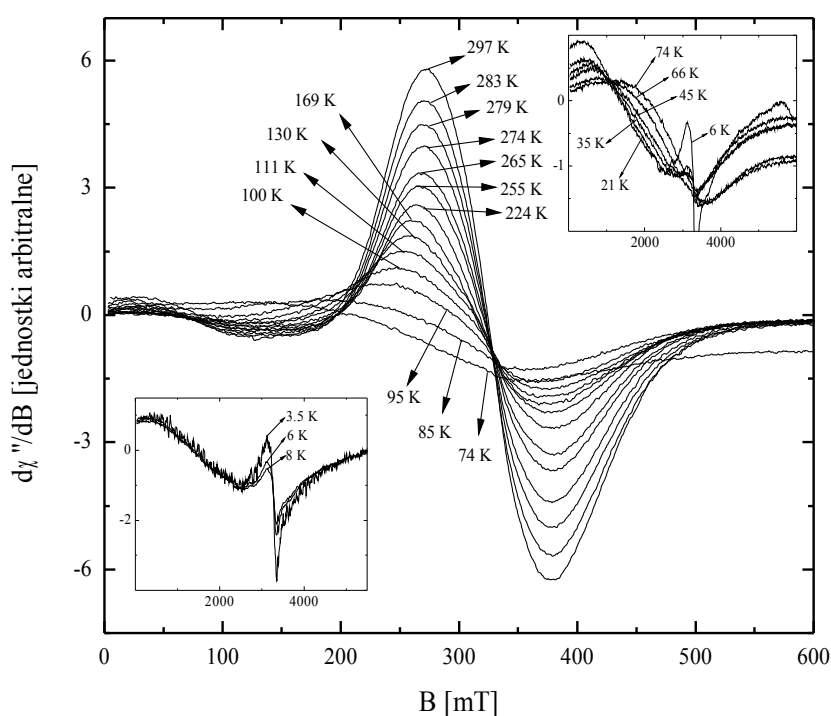
Rys. 6.15: Wyniki pomiarów magnetycznych dla próbek **PTT I** (0,1%) oraz **PTT II** (0,3%) [119]

Zależność magnetyzacji ZFC w obydwu próbkach dąży do nasycenia w wyższych temperaturach, lecz ich kształt znacznie odbiega od zachowania typu Curie obserwowanego w przypadku idealnych układów superparamagnetycznych. Widać również, że mimo bardzo silnego pola magnetycznego wynoszącego 50 kOe, nie uzyskano całkowitego nasycenia magnetyzacji i w zakresie dużych wartości pola magnetycznego zależność $M(H)$ ma charakter liniowy. Krzywe te zostały dopasowane za pomocą funkcji Langevina z uwzględnieniem dodatkowego składnika wysokopolowej podatności magnetycznej (64) [7]. Podobny charakter mają krzywe histerezy dla wysokich wartości pól magnetycznych.

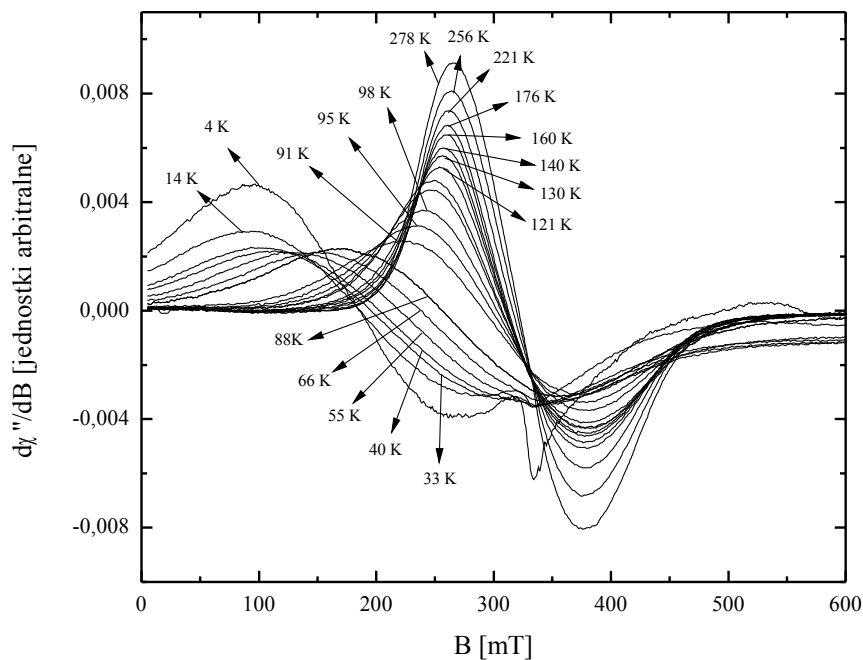
6.2.2 Temperaturowa zależność widm FMR nanocząstek

γ -Fe₂O₃ w PTT-b-PTMO

Wszystkie zarejestrowane widma FMR są – podobnie jak w przypadku magnetycznych nanocząstek w matrycy PET-b-PTMO (*podrozdział 6.1*) – zdominowane przez intensywną, asymetryczną linię rezonansową. Rysunki 6.16 i 6.17 przedstawiają zależność temperaturową widm FMR dla próbek *PTT I* oraz *PTT II*. Występuje silna zależność od temperatury wszystkich parametrów opisujących widmo FMR.

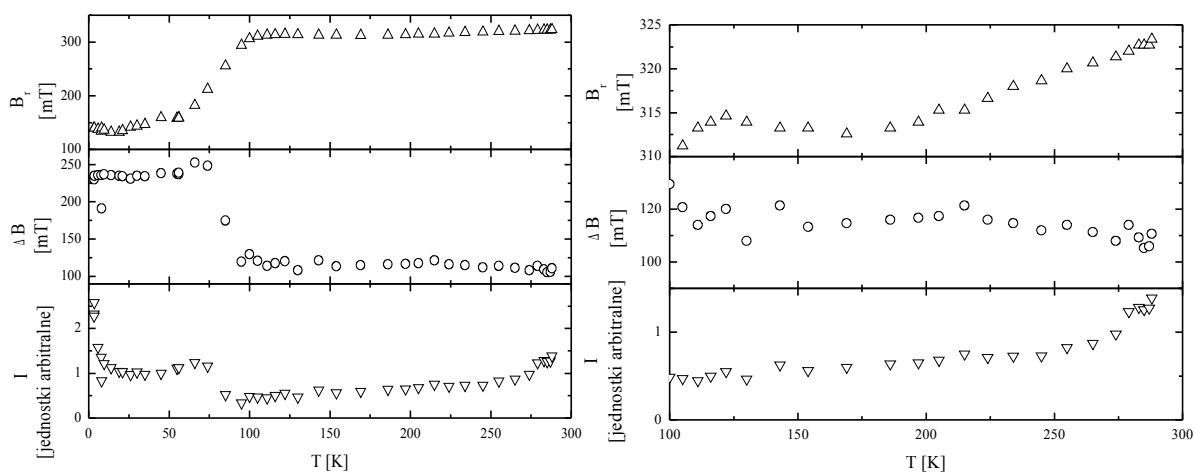


Rys. 6.16: Temperaturowa zależność widm FMR dla próbki *PTT I*

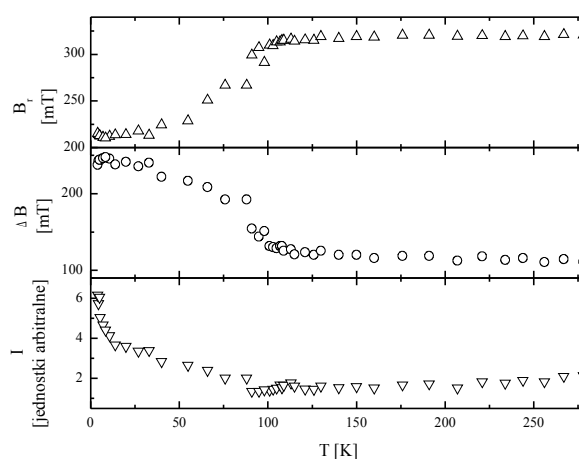


Rys. 6.17: Temperaturowa zależność widm FMR dla próbki **PTT II**

Rysunki 6.18 oraz 6.19 pokazują temperaturową zależność parametrów widm FMR próbek **PTT I** oraz **PTT II** od temperatury. Położenie pola rezonansowego, szerokość i zintegrowana intensywność silnie zależą od temperatury. Pole rezonansowe wraz z obniżaniem temperatury przesuwa się w stronę niższych pól magnetycznych.



Rys. 6.18: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR dla próbki **PTT I**

Rys. 6.19: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR dla próbki **PTT II**

W tabeli 6 podano parametry opisujące widmo FMR w temperaturze pokojowej.

Tabela 6: Wartości parametrów widm FMR dla próbek **PTT I** oraz **PTT II**

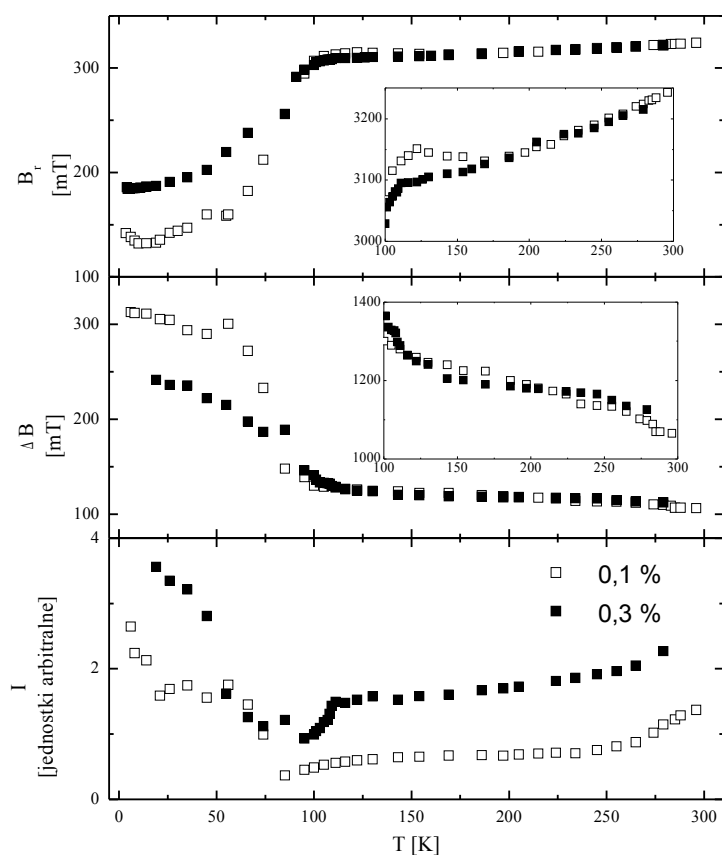
próbka	B_r [mT]	ΔB [mT]	I [j. a.]
PTT I	323	110	1
PTT II	321	111	1,5

W tabeli 7 znajdują się otrzymane parametry gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ dla trzech przedziałów temperaturowych.

Tabela 7: Wartości gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ dla próbek **PTT I** oraz **PTT II**

próbka	$\Delta B_r / \Delta T$ [mT/K]		
	< 50 K	50 – 100 K	> 100 K
PTT I	0,39	3,4	0,056
PTT II	0,22	2,0	0,035

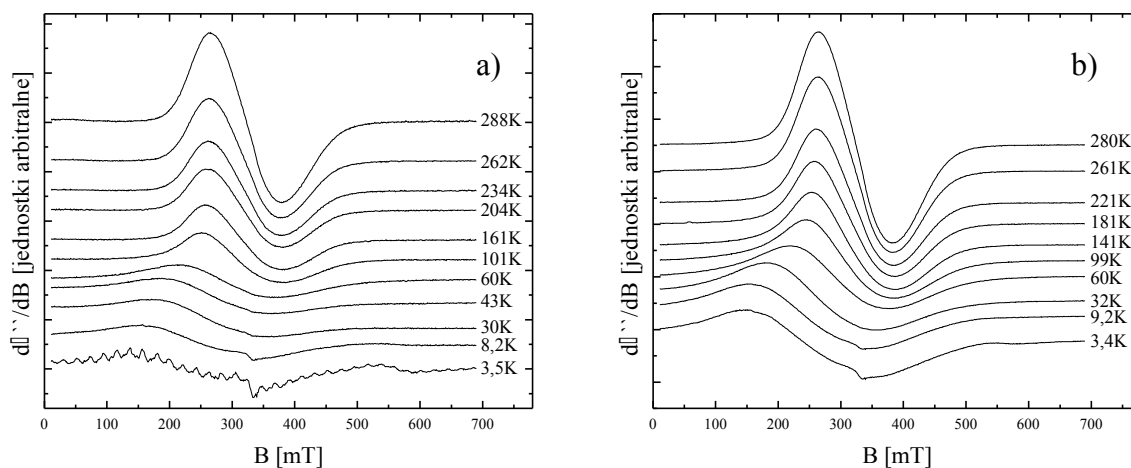
Dla temperatur większych od 100 K wartość gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ jest znacznie większa (1,6 razy) dla próbki z wyższą koncentracją magnetycznych nanocząstek niż dla próbki z mniejszą koncentracją. W niższych temperaturach występuje odwrotne zjawisko. W zakresie temperatur 100–50 K stosunek gradientu dla próbki **PTT I** do **PTT II** wynosi 1,7 tzn. nastąpił wzrost 2,7 razy. Dla obu próbek nastąpił znaczny wzrost gradientu poniżej 100 K i wynosi: 60,7 (dla **PTT I**) oraz 57 (dla **PTT II**) razy. Poniżej 50 K ponownie następuje zmniejszenie odpowiednio 8,7 i 9,1 razy. Zmiana krytyczna szybkości położenia pola rezonansowego w różnych przedziałach temperatur, świadczy o gwałtownej reorientacji układu momentów magnetycznych wytwarzających wewnętrzne pole magnetyczne. Szerokość linii rezonansowej w wyższych temperaturach wykazuje mniejszą zmienność, natomiast w niższych temperaturach następuje jej gwałtowny wzrost. Intensywne poszerzenie obserwowane w niższych temperaturach jest większe dla próbki o niższej koncentracji magnetycznych nanocząstek. Intensywność zintegrowana w niższych temperaturach wzrasta istotnie, przy czym dla próbki o większej koncentracji magnetycznych nanocząstek odbywa się bardziej intensywnie. Na rysunku 6.20 przedstawiono zbiorczo parametry widm FMR dla próbek **PTT I** i **PTT II**, co pozwala zaobserwować różnice wpływu koncentracji magnetycznych nanocząstek. Szczególnie istotne różnice obserwuje się w niższych temperaturach, gdzie procesy „zamrażania” matrycy silnie wpływają na oddziaływania magnetyczne. Procesy reorientacyjne momentów magnetycznych silnie zależą od stężenia magnetycznych nanocząstek i w przypadku niższej koncentracji położenie pola rezonansowego znacznie przesuwa się w stronę pól niższych.

Rys. 6.20: Porównanie parametrów widm FMR dla próbek: *PTT I*, *PTT II*

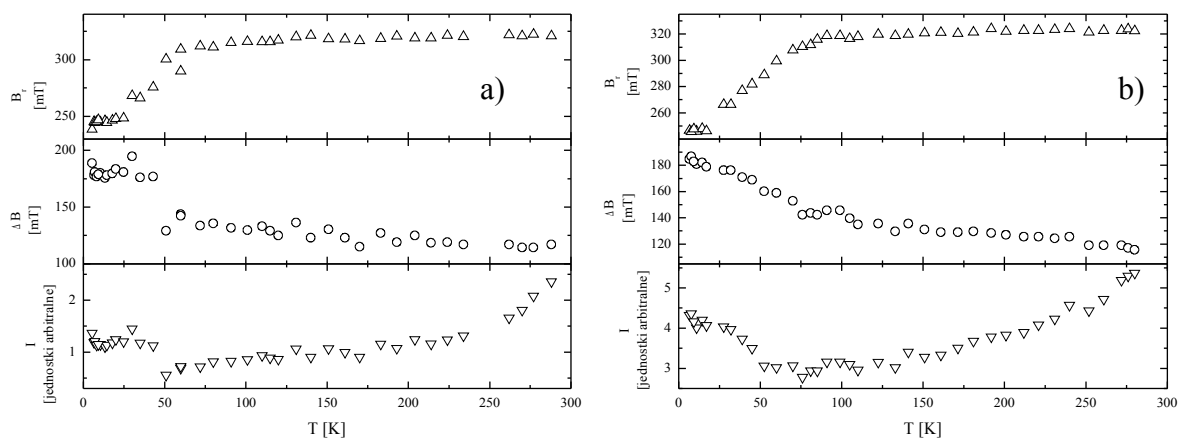
6.3 Temperaturowa zależność widm FMR nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w PEN-b-PTMO

Przygotowano nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w kopolimerze blokowym PEN-b-PTMO dla koncentracji 0,1% (próbka *PEN I*) oraz dla koncentracji 0,3% (próbka *PEN II*) [119]. Na rysunkach 6.21 przedstawiono temperaturową zależność widm FMR dla próbek *PEN I* oraz *PEN II*. Tak jak w przypadku magnetycznych nanocząstek w PET-b-PTMO (podrozdział 6.1) widmo FMR jest zdominowane przez intensywną, szeroką i asymetryczną linię rezonansową. Zależność temperaturowa widm FMR *PEN I* i *PEN II* – podobnie jak w przypadku poprzednich matryc polimerowych – wykazuje bardzo interesujące zachowanie.

W tabeli 8 zamieszczono otrzymane parametry opisujące widma FMR dla próbek **PEN I** i **PEN II** w temperaturze pokojowej. Położenie pola rezonansowego, jak i szerokość linii rezonansowej, różnią się nieznacznie, pomimo innej koncentracji magnetycznych nanocząstek. Stosunek wartości zintegrowanej intensywności dla próbki **PEN II** do **PEN I** (tabela 8) wynosi 2,3, co jest wartością porównywalną z proporcją ilości wprowadzonych do syntezy nanocząstek magnetycznych. Wzrost zintegrowanej intensywności związany jest głównie ze zwiększeniem amplitudy sygnału FMR, podczas gdy w poprzednich materiałach polimerowych następował znaczny wzrost szerokości linii rezonansowej tłumaczony istotnym wzrostem oddziaływań dipolowych. Zwiększenie koncentracji cząstek magnetycznych w matrycy PEN-b-PTMO nie wpływa znacząco na zmianę oddziaływań magnetycznych.



Rys. 6.21: Temperaturowa zależność widm FMR a) **PEN I** b) **PEN II**



Rys. 6.22: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR a) **PEN I** b) **PEN II**

Tabela 8: Wartości parametrów widm FMR dla próbek *PEN I* oraz *PEN II*

próbka	B_r [mT]	ΔB [mT]	I [j. a.]
<i>PEN I</i>	321	117	1
<i>PEN II</i>	322	116	2,3

W tabeli 9 podano otrzymane parametry gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ dla czterech przedziałów temperaturowych. W odróżnieniu od poprzednich matryc polimerowych zaobserwowano cztery zakresy temperatur o odmiennych wartościach gradientu pola rezonansowego. Powyżej 100 K dla obydwu próbek zarejestrowano bardzo małe przesunięcie pola rezonansowego. Dla próbki *PEN I* obserwuje się nieznaczny wzrost wartości gradientu poniżej 100 K oraz dużą wartość gradientu w zakresie 25–50 K (tabela 9). W temperaturach 50–100 K stosunek wartości gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ dla próbki o wyższej koncentracji w stosunku do próbki o niższej koncentracji wynosi 4,3. Wartości gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ istotnie zależą od rodzaju matrycy, do której wprowadzono magnetyczne nanocząstki. Analiza oddziaływań magnetycznych pomiędzy wprowadzonymi do matrycy magnetycznych nanocząstkami magnetycznymi może być pomocna w charakteryzowaniu tych materiałów.

Tabela 9: Wartości gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ dla próbek *PEN I* oraz *PEN II*

próbka	$\Delta B_r/\Delta T$ [mT/K]			
	< 25 K	25 – 50 K	50 – 100 K	> 100 K
<i>PEN I</i>	0,18	1,94	0,17	0,028
<i>PEN II</i>	0,05	0,97	0,73	0,03

6.3.1 Zestawienie wartości gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ dla nanocząstek $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w matrycach polimerowych

W tabeli 10 przedstawiono wartości gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ dla wszystkich zmierzonych próbek zawierających nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. W wysokich temperaturach największą wartość uzyskano dla próbki **PEN II**, tzn. dla koncentracji magnetycznych nanocząstek wynoszącej 0,3 %, a najmniejszą dla próbki **PET I**, gdzie rozmiary aglomeratów są najmniejsze (10–20 nm). W temperaturach poniżej 100 K największą wartość uzyskano dla **PTT I**, natomiast najmniejszą dla **PTT II**. Na wartość gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ istotnie wpływają procesy reorientacji dipoli magnetycznych. Im mniejsze rozmiary magnetycznych nanocząstek, tym procesy reorientacji w funkcji temperatury są istotniejsze. Jednakże niezależnie od rozmiarów cząstek magnetycznych bardzo ważną rolę odgrywa również rodzaj samej matrycy.

Tabela 10: Wartości gradientu $\Delta B_r/\Delta T$ dla $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ we wszystkich badanych matrycach

próbka	$\Delta B_r/\Delta T$ [mT/K]			
	< 25 K	25 – 50 K	50 – 100 K	> 100 K
PET I	-0,21	0,08		0,0023
PET II	0,031	0,65		0,131
PET I'	0,052	0,09		0,007
PET II'	-0,74	0,79		0,074
PTT I	0,39		3,4	0,056
PTT II	0,22		2,0	0,035
PEN I	0,18	1,94	0,17	0,028
PEN II	0,05	0,97	0,73	0,03

W tabeli 11 podano stosunki wartości gradientów $\Delta B_r/\Delta T$ z różnych przedziałów temperaturowych. W wysokich temperaturach, przejście krytyczne wartości przesunięcia położenia pola rezonansowego jest największe dla mniejszej koncentracji magnetycznych

nanocząstek o mniejszych rozmiarach. W niższych temperaturach, większą wartość otrzymano dla wyższej koncentracji i mniejszych rozmiarów magnetycznych nanocząstek (tabela 11).

Tabela 11: Stosunki wartości gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ w różnych zakresach temperaturowych

próbka	$\Delta B_r / \Delta T$ [mT/K]	
	$\frac{(\Delta B_r / \Delta T)_{max}}{(\Delta B_r / \Delta T)_{low}}$	$\frac{(\Delta B_r / \Delta T)_{max}}{(\Delta B_r / \Delta T)_{high}}$
PET I	-0,38	34,78
PET II	20,97	4,96
PET I'	1,73	12,86
PET II'	-1,07	10,68
PTT I	8,72	60,71
PTT II	9,09	57,14
PEN I	10,78	69,29
PEN II	19,4	32,33

gdzie:

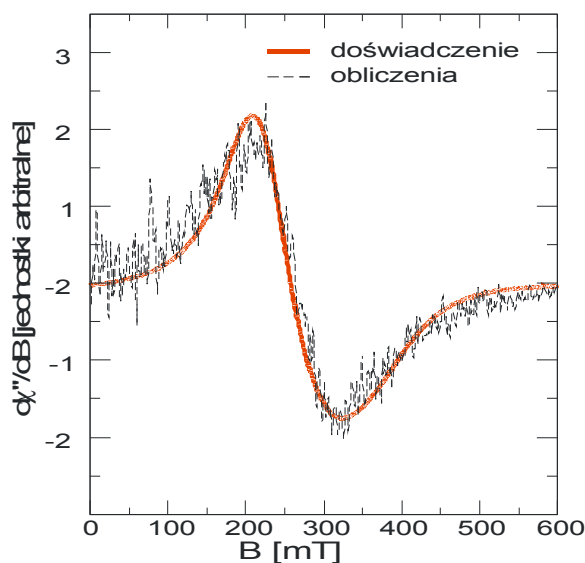
$(\Delta B_r / \Delta T)_{low}$ – wartość gradientu w zakresie niskich temperatur,

$(\Delta B_r / \Delta T)_{max}$ – maksymalna wartość gradientu (w zakresie pomiędzy *low* a *high*),

$(\Delta B_r / \Delta T)_{high}$ – wartość gradientu w zakresie wysokich temperatur.

Model dynamiki molekularnej (ang. *molecular dynamics* – MD) zaproponowany w pracy Dudka et. al. [46] pozwala wygenerować widmo FMR dla układów niskiej koncentracji nanocząstek γ -Fe₂O₃ w matrycy polimerowej. Stosując przybliżenie pomijające oddziaływania dipolowe, można uzyskać symulację widma FMR bardzo dobrze dopasowaną do widma doświadczalnego γ -Fe₂O₃ w matrycach polimerowych. Wygenerowane na podstawie równania LLG widmo oraz dopasowanie go do widma doświadczalnego

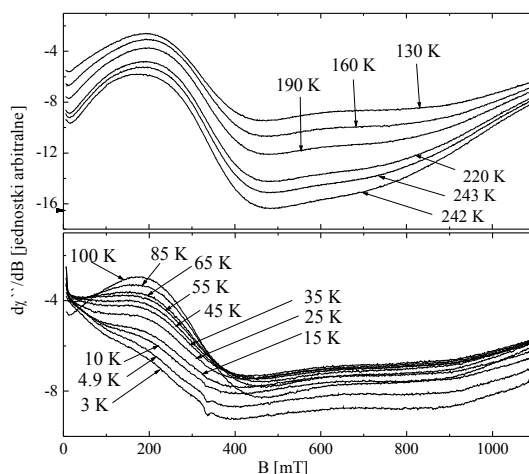
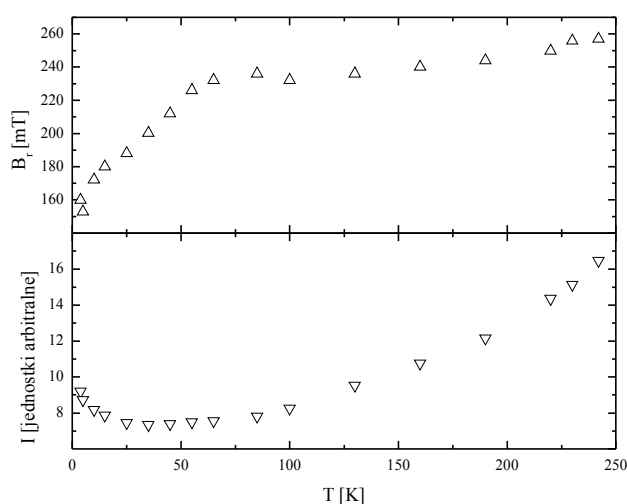
przedstawione jest na rysunku 6.23. W przyszłości powyższy model zostanie rozbudowany zarówno o oddziaływania dipolowe, jak i o zależność temperaturową.



Rys. 6.23: Obliczone oraz eksperymentalne widmo FMR [46]

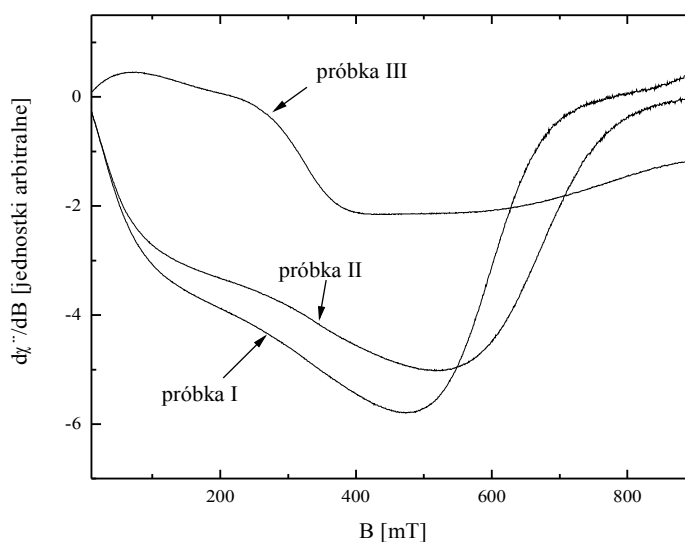
6.4 Widma FMR nanocząstek Fe_3C

Przygotowano próbki nanokrystalicznego nawęglonego węgliku żelaza. Rysunek 6.24 przedstawia widma FMR próbki w zakresie temperaturowym od 3 do 243 K. Zarejestrowano intensywne, bardzo szerokie i asymetryczne linie FMR (rys. 6.24). W miarę obniżania temperatury, widma przesuwają się w stronę mniejszych wartości pola magnetycznego. Dopasowania widm FMR uzyskano za pomocą dwóch linii Lorentza, uwzględniając zarówno składową dyspersyjną, jak i absorpcyjną. Wartość pola rezonansowego jednej z linii przybiera wartości bliskie zera (składnik niskopolowy), natomiast drugiej w zakresie 150–300 mT (składnik wysokopolowy). Na rysunku 6.25 przedstawiono temperaturową zależność parametrów widm FMR. W wysokich temperaturach pole rezonansowe przesuwa się nieznacznie, natomiast poniżej 75 K następuje jego gwałtowna zmiana (rys. 6.25). Intensywność sygnału FMR maleje wraz z obniżaniem temperatury, lecz w temperaturze poniżej 30 K zaczyna rosnąć. Prawdopodobnie poniżej temperatury 30 K wewnątrz próbki powstaje stan typu szkła spinowego [16]. Wartość gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ jest dla temperatur większych od 75 K o rząd wielkości mniejsza niż dla temperatur niższych.

Rys. 6.24: Temperaturowa zależność widm FMR Fe_3C [16]Rys. 6.25: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR Fe_3C [16]

Kolejnym badaniom poddano trzy próbki otrzymane po nawęglaniu nanokrystalicznego żelaza etylenem w temperaturze 823 K do przyrostu masy 1,2 gC/gFe (próbka III), a także poddano procesowi uwodornienia w temperaturze 773 K (próbka I) oraz 726 K (próbka II). Po procesie redukcji zawartość węgla zmniejszyła się o 0,2 gC/gFe (próbka I) oraz o 0,4 gC/gFe (próbka II). Na rysunku 6.26 przedstawiono zarejestrowane w temperaturze pokojowej widma trzech próbek. Wszystkie widma cechują się silnym przesunięciem linii FMR w stronę mniejszych wartości pola magnetycznego. Widma próbek I i II pochodzą głównie od α -żelaza. Widmo próbki I jest bardziej intensywne niż II, a linia rezonansowa przesunięta w stronę mniejszych wartości pola magnetycznego. Dla widma próbki III

dominuje, dający charakterystyczną bardzo szeroką linię, sygnał pochodzący od węgla żelaza. Wyniki dopasowań dwoma liniami Lorentza przedstawiono w tabeli 12. Położenie jednej linii Lorentza jest blisko zera (składnik niskopolowy), natomiast w przypadku drugiej (składnik wysokopolowy) wynosi około 200 mT.



próbka I – nawęglana w 823 K i zredukowana w 773 K
próbka II – nawęglana w 823 K i zredukowana w 726 K
próbka III – nawęglana w 823 K

Rys. 6.26: Widma FMR w temperaturze pokojowej [120]

Zmiana stężenia nanocząstek magnetycznych silnie wpływa nie tylko na intensywność, ale i na kształt widma FMR. Położenie linii rezonansowej silnie zależy od stężenia aglomeratów magnetycznych, co sugeruje, że oddziaływania dipolowe odgrywają tu istotną rolę.

Tabela 12: Parametry dopasowania widm FMR dwoma krzywymi Lorentza [120]

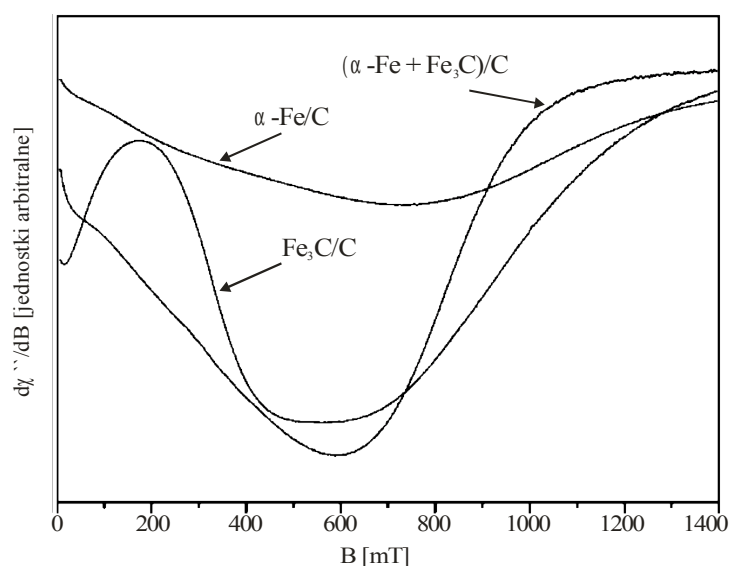
Próbka	Zawartość węgla [gC/gFe]	I_1 [j. a.]	B_{r1} [mT]	ΔB_1 [mT]	I_2 [j. a.]	B_{r2} [mT]	ΔB_2 [mT]
I Fe+C (zredukowana w 773 K)	0,2	5,8	190(1)	410(1)	2,7	62(20)	184(30)
II Fe+C (zredukowana w 450°C)	0,4	5,0	210(1)	310(1)	1,5	~0	180(10)
III Fe ₃ C+C (nawęglona)	1,2	0,5	250(3)	140(4)	3	35(10)	789(10)

gdzie:

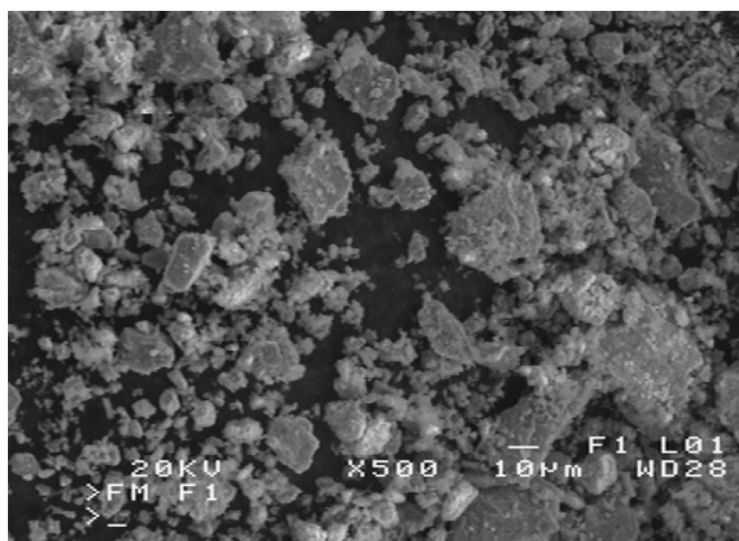
 I_1, I_2 – intensywności niskopolowej i wysokopolowej linii rezonansowej, B_{r1}, B_{r2} – położenia niskopolowej i wysokopolowej linii rezonansowej, $\Delta B_1, \Delta B_2$ – szerokości niskopolowej i wysokopolowej linii rezonansowej.

6.5 Widma FMR nanocząstek α -Fe/C, Fe₃C/C, α -Fe/Fe₃C

Przygotowano nanokompozyty polimerowe zawierające trzy rodzaje nanocząstek: α -Fe/C, Fe₃C/C oraz α -Fe/Fe₃C.

Rys. 6.27: Widma FMR nanocząstek α -Fe/C, Fe₃C/C, α -Fe/Fe₃C [26]

Rysunek 6.27 przedstawia widma FMR nanocząstek zarejestrowane w temperaturze pokojowej. Kształty widm zbliżone są do kształtów otrzymanych dla magnetycznych nanocząstek o wysokiej temperaturze Curie. Widmo α -Fe/Fe₃C jest superpozycją linii pochodzących od α -żelaza oraz od węgla żelaza (Fe₃C), dając w efekcie intensywną oraz szeroką linię rezonansową przesuniętą w stronę niskich wartości pola magnetycznego. Widmo pochodzące od α -żelaza jest najszersze i położone w zakresie najmniejszych wartości pola magnetycznego, co oznacza występowanie bardzo silnych oddziaływań dipolowych.

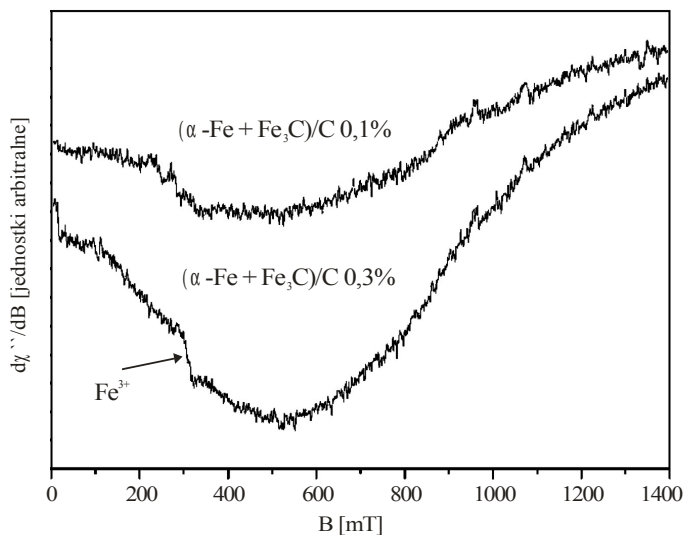


Rys. 6.28: Mikrofotografia SEM nanowypełniacza α -Fe/C [95]

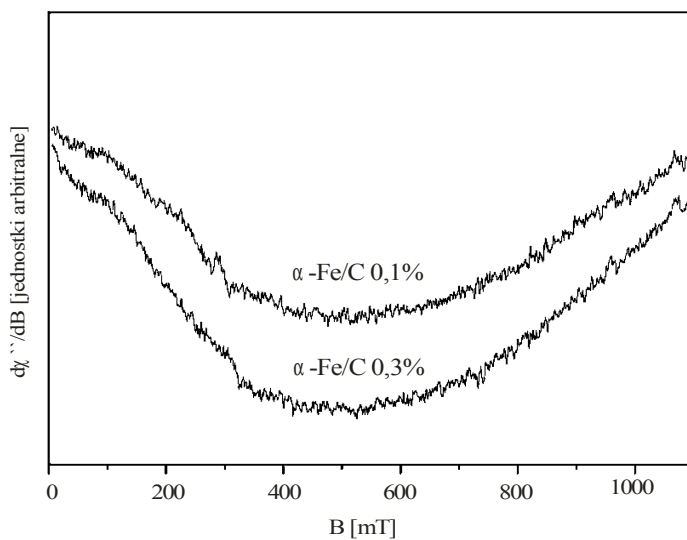
6.6 Widma FMR nanocząstek α -Fe/C, Fe₃C/C, α -Fe/Fe₃C w PEN-b-PTMO

Na rysunkach 6.29, 6.30 oraz 6.31 przedstawiono widma nanocząstek α -Fe/Fe₃C, α -Fe/C, Fe₃C/C zatopionych w matrycy polimerowej PEN-b-PTMO w temperaturze pokojowej. Nanocząstki zostały wprowadzone do polimeru w stężeniach 0,1% oraz 0,3% (wagowo). Widma FMR nanocząstek w polimerze są intensywne, szerokie i o małych wartościach pola rezonansowego. Widma są zbliżone kształtem do widm FMR otrzymanych dla nanocząstek składających się z silnych magnetycznych atomów. Zarówno intensywność widm, jak ich położenie zależy silnie od koncentracji nanocząstek magnetycznych. Zmiana położenia linii rezonansowej, w zależności od stężenia magnetycznych nanocząstek, wykazuje, że

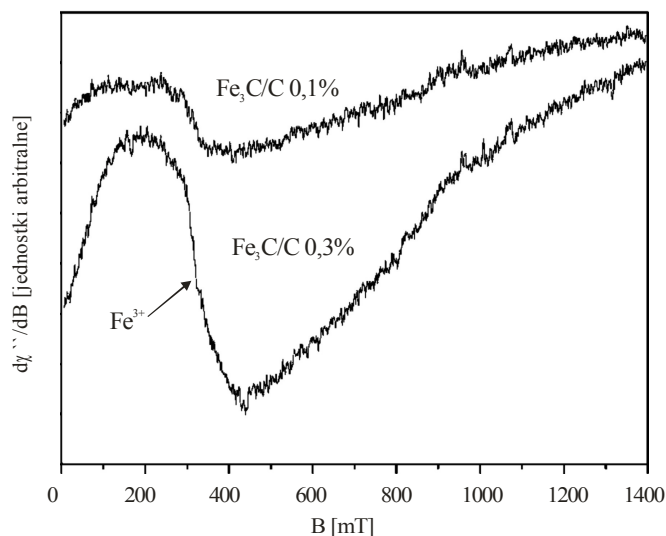
oddziaływania dipolowe pomiędzy aglomeratami mają znaczny wpływ na wytworzone pole magnetyczne wewnątrz materiałów. Następuje silne poszerzenie linii rezonansowych FMR dla próbek o większym stężeniu nanonapełniaczy.



Rys. 6.29: Widma FMR nanocząstek α -Fe/Fe₃C w PEN-b-PTMO 0,1% oraz 0,3% [26]



Rys. 6.30: Widma FMR nanocząstek α -Fe/C w PEN-b-PTMO 0,1% oraz 0,3% [26]

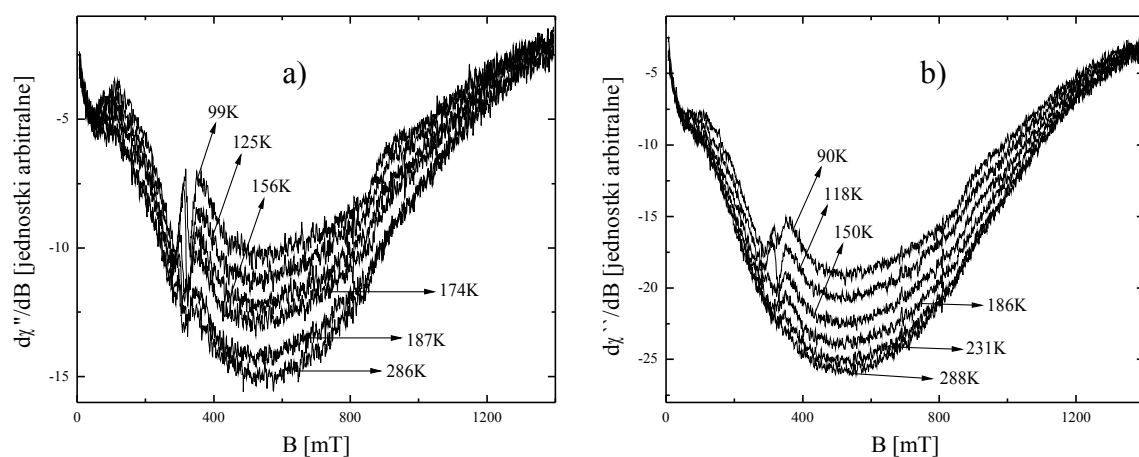


Rys. 6.31: Widma FMR nanocząstek Fe_3C/C w $PEN-b-PTMO$ 0,1% oraz 0,3% [26]

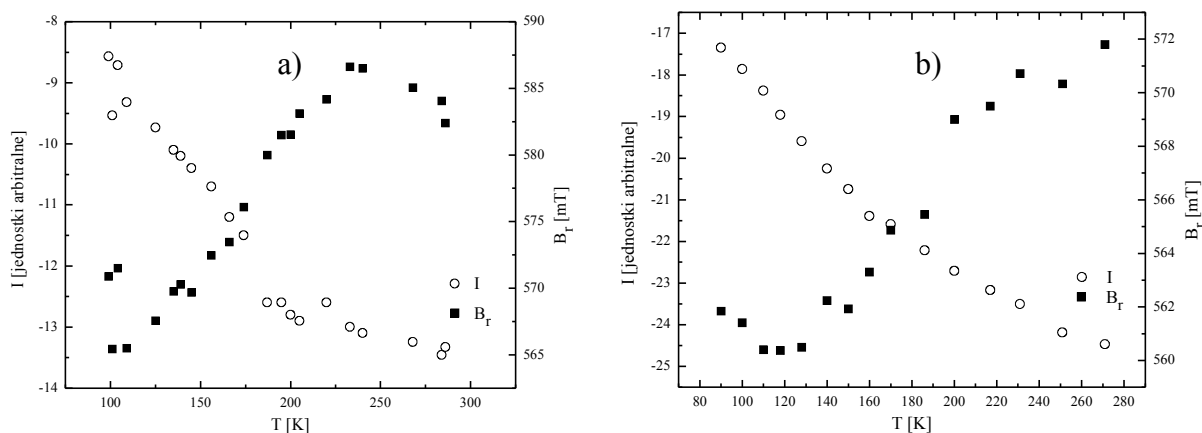
Widma samych nanocząstek oraz tych samych nanocząstek w matrycy polimerowej różnią się dość istotnie. Sama matryca nie jest źródłem sygnału FMR (jest diamagnetyczna), lecz wpływa ona istotnie na widmo poprzez oddziaływania nanocząstki – matryca i w efekcie zmieniają się magnetyczne właściwości materiału jako całości.

6.7 Temperaturowa zależność widm FMR nanocząstek α -Fe/C w $PEN-b-PTMO$

Wykonano temperaturowe zależności widm FMR nanocząstek magnetycznych α -Fe/C wprowadzonych do kopolimeru $PEN-b-PTMO$ w stężeniach 0,1% oraz 0,3%. Rysunki 6.32 oraz 6.33 przedstawiają zarejestrowane widma FMR w różnych temperaturach. Otrzymane widma są charakterystyczne dla nanonapełniaczy o silnych właściwościach magnetycznych. Widma te wykazują pewne podobieństwo do widma samego nanonapełniacza. Na rysunkach 6.32 oraz 6.33 zaprezentowano silną zależność parametrów I (intensywność linii) oraz B_r (pole rezonansowe) od temperatury. W obydwu przypadkach intensywność widm maleje wraz z obniżaniem temperatury – jest to typowe zachowanie obserwowane w przypadku układu nanocząstek w matrycach niemagnetycznych. Położenie linii rezonansowej wykazuje bardzo ciekawą zależność od temperatury. Gradient $\Delta B_r / \Delta T$ silnie zależy od zakresu temperaturowego i w różnych przedziałach temperaturowych przybiera odmienne wartości.



Rys. 6.32: Temperaturowa zależność widm FMR α -Fe/C w PEN-b-PTMO a) 0,1% b) 0,3% [95]



Rys. 6.33: Temperaturowa zależność parametrów widm FMR α -Fe/C w PEN-b-PTMO a) 0,1% b) 0,3% [95]

Wprowadzenie do matrycy polimerowej różnych koncentracji silnych magnetycznie nanocząstek istotnie zmienia widmo FMR oraz charakter zależności temperaturowej. Niezależnie od rodzaju nanocząstek magnetycznych, obserwuje się zmniejszanie intensywności oraz przesuwanie położenia pola rezonansowego w stronę mniejszych wartości pola magnetycznego.

6.8 Dyskusja i podsumowanie

Porównując otrzymane wyniki z pomiarów magnetyzacji dc i FMR, można zauważyć istotne różnice między różnymi nanokompozytami polimerowymi zawierającymi niską koncentrację magnetycznych nanocząstek. Różnice spowodowane są odmienną morfologią próbek, zmiennymi rozmiarami aglomeratów magnetycznych (inna wartość oddziaływań pomiędzy nanocząstkami) oraz różnymi rodzajami matrycy polimerowej. Jednakże dla wszystkich próbek nanokompozytowych z magnetycznymi nanocząstkami γ -Fe₂O₃ zaobserwowano gwałtowne zmiany wartości gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ w temperaturze około 120 K. Kopolimery blokowe (PET-b-PTMO, PTT-b-PTMO, PEE-PTMO) posiadają odmienne własności mechaniczne w różnych zakresach temperatur. Zakresy te zawierają się pomiędzy temperaturami krytycznymi związanymi z następującymi procesami relaksacyjnymi: α -relaksacja (przejście ze stanu szklistego), β -relaksacja (lokalne drganie polarnych grup eterowych w segmencie miękkim) oraz γ -relaksacja powiązana z zamrożeniem pewnych ruchów molekuł. Wzrost o przeszło rząd wielkości gradientu $\Delta B_r / \Delta T$ w temperaturach poniżej 120 K można częściowo powiązać z procesem γ -relaksacji, czyli z mechanicznym zamrożeniem matrycy. Przy założeniu niewystępowania reakcji chemicznej między matrycą a ferrimagnetycznymi cząstkami, efekt magnetoelastyczny może być wywołany poprzez spowodowane zamrożeniem nanokompozytu, działające na nanocząstki ciśnienie. Procesy mechaniczne zachodzące w nanokompozytach istotnie wpływają na oddziaływania dipolowe pomiędzy aglomeratami. Poprzez wytwarzanie potężnych ciśnień wewnątrz matrycy mogą również modyfikować oddziaływania wymienne wewnątrz aglomeratów, jak i wewnątrz pojedynczej nanocząstki. Wprowadzenie aglomeratów z wysoką temperaturą Curie może znacznie zmodyfikować morfologię matrycy i poprzez silniejsze oddziaływanie dipolowe może dojść do przesunięcia wartości punktów krytycznych. Z pomiarów DSC i relaksacji dielektrycznej wynika, że obecność niskiej koncentracji ferrimagnetycznych nanocząstek γ -Fe₂O₃ zmienia istotnie tak temperaturę topnienia, jak i temperaturę przejścia w stan szklisty. W zaproponowanym dynamicznym modelu opartym na równaniu LLG, pomimo nieuwzględnienia oddziaływań dipolowych i wpływu temperatury, można bardzo dobrze dopasować otrzymane widmo FMR do widm doświadczalnych. W bliskiej przyszłości dokonane zostaną próby dopasowania widm FMR uwzględniających oddziaływania dipolowe oraz wpływ temperatury.

7 Wnioski

- I. Aglomeraty i nanocząstki magnetyczne zostały prawie jednorodnie rozdyspergowane w matrycach polimerowych.
- II. Wprowadzenie magnetycznych nanocząstek istotnie zmienia temperaturę zeszklenia (T_g).
- III. Występuje zależność temperatury zeszklenia (T_g) od koncentracji magnetycznych nanocząstek.
- IV. Wprowadzenie niskiej koncentracji magnetycznych nanocząstek powoduje powstawanie dodatkowych sił, powodujących przesunięcie wartości temperatury topnienia (T_t).
- V. Temperatura topnienia (T_t) istotnie zależy od koncentracji magnetycznych nanocząstek.
- VI. Temperatura blokowania (T_b) silnie zależy od rozmiarów aglomeratów, jak i od ich koncentracji.
- VII. Zależność magnetyzacji od pola magnetycznego bardzo dobrze można opisać funkcją Langevina z uwzględnieniem liniowego składnika wysokopoleowego.
- VIII. Nanocząstki magnetyczne posiadające wysoką temperaturę Neela (T_N) znacznie przesuwają linię rezonansową FMR w stronę mniejszych wartości pól magnetycznych (powstawanie większych wewnętrznych pól magnetycznych), co powoduje zmianę warunków rezonansu.

- IX. W wysokich temperaturach obserwuje się nieznaczną zmianę szerokości linii rezonansowej FMR nanocząstek magnetycznych, podczas gdy w niskich temperaturach następuje jej znaczny wzrost.
- X. Intensywność widma FMR – w zakresie wysokich temperatur – maleje wraz z obniżaniem temperatury.
- XI. Największe przesunięcie pól rezonansowych w funkcji temperatury jest obserwowane dla magnetycznych nanocząstek o mniejszych rozmiarach.
- XII. Największa zmiana gradientu przesunięcia pól rezonansowych w temperaturach krytycznych jest obserwowana dla magnetycznych nanocząstek o mniejszych rozmiarach i niższej koncentracji.
- XIII. Parametry opisujące widmo FMR nanocząstek magnetycznych istotnie zależą od rodzaju matrycy i koncentracji nanocząstek magnetycznych.
- XIV. Przy założeniu dominacji dipolowych oddziaływań magnetycznych zaproponowano, że przesunięcie pola rezonansowego może być spowodowane wytworzeniem się, pod wpływem temperatury, silnych hydrostatycznych ciśnień, działających na nanocząstki magnetyczne.

Literatura

1. B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer 2004
2. R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*, *Engineering and Science* **23**, 22 (1960)
3. F. J. Owens, C.P. Poole, *Introduction to Nanotechnology*, Wiley – Interscience 2003
4. V. Rotello, *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology*, Springer 2004
5. N. Guskos, A. Biedunkiewicz J. Typek S. Patapis M. Maryniak and K. A. Karkas, *Electrical conductivity of TiC and (Ti,W)C ceramic samples*, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **8**, 49 (2004)
6. D. E. Speliotis, *Magnetic recording beyond the first 100 Years*, *J. Magn. Magn. Mat.* **193**, 29 (1999)
7. P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, N. Shah and G. P. Huffman, *Magnetic properties of nearly defect-free maghemite nanocrystals*, *Phys. Rev. B* **70**, 174428 (2004)
8. E. Troc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chaneac, M. Nogues, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Greneche, J. P. Jolivet, *Surface-related properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles*, *J. Magn. Magn. Mat.* **221**, 63 (2000)
9. X. Chen, W. Kleemann, O. Petravic, O. Sichelschmidt, S. Cardoso, P. P. Freitas, *Relaxation and aging of a superferromagnetic domain state*, *Phys. Rev. B* **68**, 054433 (2003)
10. Y. Xiaotun, X. Lingge, N. S. Choon, C. S. O. Hardy, *Magnetic and electrical properties of polypyrrole-coated γ -Fe₂O₃ nanocomposite particles*, *Nanotechnology* **14**, 624 (2003)

11. J. L. Wilson, P. Poddar, N. A. Frey, H. Srikanth, K. Mohamed, J. P. Harmon, S. Kotha, J. Wachsmuth, *Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles*, *J. Appl. Phys.* **95**, 1439 (2004)
12. D. D. L. Chung, *Composite Materials: Functional Materials for Modern Technologies*, Springer 2003
13. D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press 2006
14. Yu. A. Koksharov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, G. Yu. Yurkov, D. A. Pankratov, L. A. Ponomarenko, M. G. Mikheev, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, A. M. Tishin, *Electron paramagnetic resonance spectra near the spin-glass transition in iron oxide nanoparticles*, *Phys. Rev. B* **63**, 012407 (2000)
15. T. Bodziony, N. Guskos, Z. Rosłaniec, U. Narkiewicz, M. Kwiatkowska, M. Maryniak, *Low Concentration Effect of Fe_3O_4 and Fe_3C Magnetic Nanoparticles in Non-Magnetic Matrix on the FMR Spectra*, *Act. Phys. Pol. A* **108**, 297 (2005)
16. N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, U. Narkiewicz, W. Arabczyk, I. Kucharewicz, *Temperature dependence of FMR spectrum of Fe_3C magnetic agglomerates*, *J. App. Phys.* **10**, 151 (2005)
17. Yu. A. Koksharov, D. A. Pankratov, S. P. Gubin, I. D. Kosobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky, A. M. Tishin, *Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles*, *J. Appl. Phys.* **89**, 2293 (2001)
18. N. Guskos, E. A. Anagnostakis, V. Likodimos, T. Bodziony, J. Typek, M. Maryniak, U. Narkiewicz, I. Kucharewicz, S. Waplak, *Ferromagnetic resonance and ac conductivity of a polymer composite of Fe_3O_4 and Fe_3C nanoparticles dispersed in a graphite matrix*, *J. Appl. Phys.* **97**, 024304 (2005)
19. N. Guskos, S. Glenis, V. Likodimos, J. Typek, M. Maryniak, Z. Rosłaniec, M. Kwiatkowska, M. Baran, R. Szymczak, D. Petridis, *Matrix effects on the magnetic properties of $\gamma-Fe_2O_3$ nanoparticles dispersed in a multiblock copolymer*, *J. App. Phys.* **99**, 084307 (2006)
20. R. H. Kodama, *Magnetic nanoparticles*, *J. Magn. Magn. Mater* **200**, 359 (1999)
21. D. L. Leslie-Pelecky, X. Q. Zhang, and R. D. Rieke, *Self-stabilized magnetic colloids: Ultrafine Co particles in polymers*, *J. Appl. Phys.* **79**, 5312 (1996)

22. J. R. Jeong, S. C. Shin, S. J. Lee, J. D. Kim, *Magnetic properties of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by coprecipitation technique*, *J. Magn. Magn. Mat.* **286**, 5 (2005)
23. J. R. Jeong, S. C. Lee, J. D. Kim, S. C. Shin, *Magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles made by coprecipitation method*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 1593 (2004)
24. M. Vasquez–Mansilla, R. D. Zysler, C. Arciprete, M. Dimitrijewits, D. Rodriguez–Sierra, C. Saragovi, *Annealing effects on structural and magnetic properties of α -Fe₂O₃*” *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 1907 (2001)
25. T. Bodziony, N. Guskos, J. Typek, Z. Roslaniec, U. Narkiewicz, M. Kwiatkowska, M. Maryniak, *Ferromagnetic resonance study of Fe₃O₄ and Fe₃C magnetic nanoparticle mixture filling the PTMO–block–PET polymer*, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **8**, 86 (2004)
26. M. Maryniak, N. Guskos, J. Typek, I. Kucharewicz, U. Narkiewicz, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, W. Arabczyk and K. Aidinis, *FMR study of polymer composites with nanocrystalline iron–carbon fillers*, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **12**, 200 (2006)
27. A. B. Bourlinos, A. Simopoulos, D. Petridis, *Synthesis of Capped Ultrafine γ -Fe₂O₃ Particles from Iron(III) Hydroxide Caprylate: A Novel Starting Material for Readily Attainable Organosols*, *Chem. Matter.* **14**, 899 (2002)
28. A. B. Bourlinos, A. Bakandritsos, V. Georgakilas, D. Petridis, *Surface Modification of Ultrafine Magnetic Iron Oxide Particles*, *Chem. Matter.* **14**, 3226 (2002)
29. R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr., S. Foner, *Surface spin disorder in ferrite nanoparticles*, *J. Appl. Phys.* **81**, 5552 (1997)
30. R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Atomic–scale magnetic modeling of oxide nanoparticles*, *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999)
31. B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Low Temperature Surface Spin–Glass Transition in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998)
32. L. M. Clayton, T. G. Gerasimov, M. Cinke, M. Meyyappan, J. P. Harmon, *Dispersion of Single–Walled Carbon Nanotubes in a Non–Polar Polymer, Poly(4–methyl–1–pentene)*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 2520 (2006)
33. S. Mørup, F. Bødker, P. V. Hendriksen, S. Linderorth, *Spin–glass–like ordering of the magnetic moments of interacting nanosized maghemite particles*, *Phys. Rev. V* **52**, 287 (1995)

34. T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, P. Svedlindh, *Aging in a Magnetic Particle System*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138 (1995)
35. R. W. Chantrell, N. S. Walmsley, J. Gore, M. Maylin, *Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles*, *Phys. Rev. B* **63**, 024410 (2000)
36. C. Verdes, B. Ruiz–Diaz, S. M. Thompson, R. W. Chantrell, Al. Stancu, *Computational model of the magnetic and transport properties of interacting fine particles*, *Phys. Rev. B* **65**, 174417 (2002)
37. C. Binns, M. J. Maher, Q. A. Pankhurst, D. Kechrakos, K. N. Trohidou, *Magnetic behavior of nanostructured films assembled from preformed Fe clusters embedded in Ag*, *Phys. Rev. B* **66**, 184413 (2002)
38. J. K. Vassiliou, V. Mehrotra, M. W. Russel, R. D. Michael, R. D. Shull, R. F. Ziolo, *Magnetic and optical properties of γ -Fe₂O₃ nanocrystals*, *J. Appl. Phys.* **73**, 5109 (1993)
39. B. H. Sohn, R. E. Cohen, G. C. Papaefthymiou,, *Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoclusters within Microdomains of Block Copolymers*, *J. Magn. Magn. Mater.* **182**, 216 (1998)
40. J. Tejada, X. X. Zhang, E. Kroll, X. Bohigas, R. F. Ziolo, *Solid containing rotationally free nanocrystalline γ -Fe₂O₃: Material for a nanoscale magnetic compass?*, *J. Appl. Phys.* **87**, 8008 (2000)
41. H. Srikanth, R. Hajndl, C. Chirinos, J. Sanders, A. Sampath, T. S. Sudarshan, *Magnetic studies of polymer–coated Fe nanoparticles synthesized by microwave plasma polymerization*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3503 (2001)
42. A. Szymczyk, T. A. Ezqurra, Z. Roslaniec, *Poly(ether–block–sulfonated ester) copolymers*, *J. Macromol. Sci., Phys. B* **40**, 685 (2001)
43. Z. Roslaniec *Polyester Thermoplastic Elastomers: Synthesis, Properties, and Some Applications* rozdział 3 w: S. Fakirov, *Handbook of Condensation Elastomers* Wiley–VCH **2005**
44. G. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk *Thermoplastic Elastomers* Carl Hanser Verlag **2004**
45. A. Szymczyk, Z. Roslaniec, *Degradation and stabilization of thermoplastic ether–ester elastomers (TPE–E)*, *Polimery* **51**, 627 (2006)

46. G. Bassani, G. Liedl, P. Wyder, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier 2005
47. W. Przygocki, A. Włochowicz, *Fizyka polimerów*, Wydawnictwo Naukowe PWN 2001
48. L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, Wiley–Interscience 2006
49. W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer 2005
50. A. Ram, *Fundamentals of Polymer Engineering*, Plenum Press 1997
51. J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press 1999
52. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook Fourth Edition*, John Wiley & Sons, Inc. 1999
53. I. Gruin, *Materialy Polimerowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN 2003
54. Y–C Shu, K–J Hsiao, *Preparation and physical properties of poly(trimethylene terephthalate)/metallocene isotactic polypropylene conjugated fibers*, *Eur. Polym. J.* **42**, 2773 (2006)
55. M. E. Rogers, T. E. Long, *Synthetic Methods in Step–Growth Polymers*, Wiley–IEEE 2003
56. J. Scheirs, T. E. Long, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons, Inc. 2003
57. A. Schmidt, V. M. Litvinov, *NMR Investigations of In–Situ Stretched Block Copolymers of Poly(butylene terephthalate) and Poly(tetramethylene oxide)*, *Macromolecules* **31**, 1652 (1998)
58. S. Fakirov, *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*, Wiley–VCH 2006
59. Z. Rosłaniec, *Układy polimerowe o właściwościach elastomeroplastycznych*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej 1993
60. F. J. B. Calleja, Z. Rosłaniec, *Block Copolymers*, Marcek Dekker 2000
61. 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
62. D. Coleman, *Block copolymers: Copolymerization of ethylene terephthalate and polyoxyethylene glycols*, *J. Polym. Sci.* **14**, 15 (1954)
63. L. Piecyk, *Nanokompozyty termoplastyczne*, *Tworzywa sztuczne i Chemia* **2**, 20 (2006)

64. U. Narkiewicz, I. Pelech, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, W. Arabczyk, *Preparation of nanocrystalline iron–carbon materials as fillers for polymers*, *Nanotechnology* **18**, 405601 (2007)
65. M. Balanda *Własności relaksacyjne i fazy magnetyczne niskowymiarowych magnetyków molekularnych*, wydanie elektroniczne 2006
66. A. D. Pomogailo, V. N. Kestelman, *Metallopolymer Nanocomposites*, Springer 2005
67. M. Aquino *Nonlinear Magnetization Dynamics in Thin–films and Nanoparticles*, wydanie elektroniczne 2004
68. A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press 2000
69. A. Moliton, *Basic Electromagnetism and Materials*, Springer 2006
70. F. Butler, *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes*, wydanie elektroniczne 1998
71. S. A. Edelstein R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Iop Institute of Physics 1996
72. H. Kronmüller, S. Parkin, *The Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Wiley 2007
73. D. Fiorani, *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Springer 2005
74. D. L. Leslie–Pelecky, R. D. Rieke, *Magnetic Properties of Nanostructured Materials*, *Chem. Mater.* **8**, 1770 (1996)
75. M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer 2008
76. A. L. Patterson, *The Scherrer Formula for X–Ray Particle Size Determination*, *Phys. Rev.* **56**, 978 (1939)
77. A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Springer 2003
78. J. L. Dormann, L. Bessai, L. Fiorani, *A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin–glass laws*, *J. Phys. C* **21**, 2015 (1988)
79. P. Prené, E. Tronc, J. P. Jolivet, J. Livage, R. Cherkaoui, M. Nogues, J. L. Dormann, *Mössbauer investigation of non–aggregated γ -Fe₂O₃ particles*, *Hyperfine Interactions* **93**, 1409 (1994)
80. E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, D. Fiorani, A. M. Testa, R. Cherkaoui, M. Nogues, J. L. Dormann, *Magnetic dynamics of γ -Fe₂O₃ nanoparticles*, *Nanostructured Materials* **6**, 945 (1995)

81. M. F. Hansen, S. Mørup, *Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles*, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 262 (1998)
82. D. V. Berkov, *Numerical calculation of the energy barrier distribution in disordered many-particle systems: the path integral method*, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 199 (1998)
83. O. Iglesias, A. Labarta, *Magnetic relaxation in terms of microscopic energy barriers in a model of dipolar interacting nanoparticles*, *Phys. Rev. B* **70**, 144401 (2004)
84. C. Frandsen, S. Mørup, *Inter-particle interactions in composites of antiferromagnetic nanoparticles*, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 36 (2003)
85. C. Frandsen, C. W. Ostefeld, M. Xu, C. S. Jacobsen, L. Keller, K. Lefmann, S. Mørup, *Interparticle interactions in composites of nanoparticles of ferrimagnetic (γ - Fe_2O_3) and antiferromagnetic (CoO, NiO) materials*, *Phys. Rev. B* **70**, 134416 (2004)
86. S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press 2001
87. R. Kikuchi, *On the Minimum of Magnetization Reversal Time*, *J. Appl. Phys.* **27**, 1352 (1956)
88. M. R. Dudek, N. Guskos, B. Grabiec, M. Maryniak, *Magnetization dynamics in Landau-Lifshitz-Gilbert formulation. Modelling the FMR experiment*, *J. Non-Cryst. Solids* (2008)
89. H. K. Lachowicz, A. Sienkiewicz, P. Gierlowski, A. Slawska-Waniewska, *Temperature dependence of ferromagnetic resonance in granular Cu-Co alloy*, *J. Appl. Phys.* **88**, 365 (2000)
90. M. R. Dudek, B. Grabiec, K. Wojciechowski, *Molecular dynamics simulations of auentic ferrogel*, *Rev. Adv. Mat. Sci.* **14**, 167 (2007)
91. N. Guskos, J. Typek, U. Narkiewicz, M. Maryniak, K. Aidinis, *Temperature dependence of the FMR spectrum of magnetic nanoparticle agglomerates in a nonmagnetic matrix*, *Rev. Adv. Mater. Sci* **8**, 10 (2004)
92. N. Guskos, J. Typek, T. Bodziony, Z. Roslaniec, U. Narkiewicz, M. Kwiatkowska, M. Maryniak, *Temperature Dependence of FMR Field of Magnetic Nanoparticles/Polymer Composite*, *Rev. Adv. Mater. Sci* **12**, 133 (2006)
93. N. Guskos, J. Typek and M. Maryniak, *FMR line shift for γ - Fe_2O_3 magnetic nanoparticles embedded in a nonmagnetic matrix*, *Phys. Stat.Sol. (B)* **244**, 859 (2007)

94. N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, Z. Roslaniec, D. Petridis, E. Senderek, *FMR study of γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles embedded in a poly(ether-ester) multiblock copolymers (PEN-block-PTMO) and (PTT-block-PTMO)*, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **14**, 157 (2007)
95. N. Guskos, M. Maryniak, J. Typek, I. Pełech, U. Narkiewicz, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, *Temperature Dependence of the FMR Spectra of Polymer Composites with Nanocrystalline α -Fe/C filler*, *Solid State Phenomena* **128**, 213 (2007)
96. N. Guskos, V. Likodimos, S. Glenis, M. Maryniak, M. Baran, R. Szmczak, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, D. Petridis, *Magnetic Properties of γ -Fe₂O₃/Poly(Ether-Ester) Nanocomposites*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 1 (2007)
97. S. Jung, J. B. Ketterson, V. Chandrasekhar, *Micromagnetic calculations of ferromagnetic resonance in submicron ferromagnetic particles*, *Phys. Rev. B* **66**, 132405 (2002)
98. J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials II*, Wiley 2001
99. N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, G. Żołnierkiewicz, M. Podsiadły, W. Arabczyk, Z. Ledzion-Bieluń, U. Narkiewicz, *Effect of calcination ad structural additives on the EPR spectra of nanocrystalline cobalt oxides*, *Materials Science – Poland* **24**, 1095 (2006)
100. A. Oleś, *Współczesne metody eksperymentalne fizyki fazy skondensowanej*, wydanie elektroniczne 2005
101. L. A. Blumenfeld, W. W. Wojewodski, A. G. Siemionow, *Zastosowanie elektronowego rezonansu paramagnetycznego w chemii*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe 1967
102. J. Stankowski, W. Hilczer, *Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN 2005
103. J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons 2007
104. C. T. Hsieh, W. L. Huang, J.T. Lue, *The change from paramagnetic resonance to ferromagnetic resonance for iron nanoparticles made by the sol-gel method*, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 733 (2002)
105. S. Jung, B. Watkins, L. DeLong, J. B. Ketterson, V. Chandrasekhar, *Ferromagnetic resonance in periodic particle arrays*, *Phys. Rev. B* **66**, 132401 (2002)

106. C. Kittel, *On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption*, *Physical Review* **73**, 155 (1948)
107. D. Cambell, R. A. Pethrick, J. R. White, *Polymer Characterization: Physical Techniques*, Stanley Thornes (Publishers) 2000
108. J. Tuček, R. Zboril, *Zero-field and in-field Mossbauer spectroscopy as a tool for structural and magnetic characterization of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles*, *Czech. J. Phys.* **55**, 893 (2005)
109. H. Friedrich, M. E. Evans, *Environmental Magnetism Principles and Applications of Enviromagnetism*, Elsevier 2003
110. G. S. Brady, H. R. Clauser, J. A. Vaccari, *Materials Handbook*, McGraw-Hill 2002
111. P. Gould, *Nanomagnetism shows in vivo potential*, *nanotoday* **1**, 34 (2006)
112. Z. Rosłaniec, G. Broza, and K. Schulte, *Nanocomposites based on multiblock polyester elastomers (PEE) and carbon nanotubes (CNT)*, *Composite Interfaces* **10**, 95 (2003)
113. M. Maryniak, N. Guskos, J. Typek, D. Petridis, A. Szymczyk, A. Guskos, K. Goracy, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, *Thermal characterization of polymer composites with nanocrystalline maghemite*, wysłana do publikacji w *Polimery* (2008)
114. J. Majszczyk, N. Guskos, J. Typek, V. Likodimos, M. Maryniak, Z. Roslaniec, M. Kwiatkowska, D. Petridis, *The influence of low-concentration γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticles in a poly(ether-b-ester) copolymer matrix on interfacial polarization and glass transition*, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4279 (2006)
115. D. L. Griscom, E. J. Friebele, D. B. Shinn, *Ferromagnetic resonance of spherical particles of alpha-iron precipitated in fused silica*, *J. Appl. Phys.* **50**, 2402 (1979)
116. E. Schlömann, J. R. Zeender, *Ferromagnetic Resonance in Polycrystalline Nickel Ferrite Aluminate*, *J. Appl. Phys.* **29**, 341 (1958)
117. E. de Biasi, C. A. Ramos, R. D. Zysler, *Size and anisotropy determination by ferromagnetic resonance in dispersed magnetic nanoparticle systems*, *J. Magn. Magn. Mat.* **262**, 235 (2003)
118. N. Guskos, M. Maryniak, J. Typek, A. Guskos, R. Szymczak, E. Senderek, Z. Roslaniec, D. Petridis, K. Aidinis, *Influence of maghemite concentration on magnetic interactions in maghemite/PTT-block-PTMO nanocomposite*, *J. Non-Cryst. Solids* (2008)

119. N. Guskos, M. Maryniak, G. Zolnierkiewicz, J. Typek, A. Guskos, E. Senderek, Z. Roslaniec, and D. Petridis, *Matrix effects in magnetic resonance spectra of maghemite nanoparticles embedded in PTT-b-PTMO and PEN-b-PTMO matrices*, *Appl. Mag. Res.* (2008)
120. U. Narkiewicz, W. Arabczyk, I. Pelech, N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, M. J. Woźniak, H. Matysiak, K. J. Kurzydłowski, *FMR study of nanocarbon materials obtained by carburisation of nanocrystalline iron*, *Materials Science – Poland* **24**, 1067 (2006)