



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Właściwości fizykochemiczne spinelu ZnCr_2Se_4 domieszkowanego wybranymi pierwiastkami d- i f-elektronowymi

Author: Zoia Barsova

Citation style: Barsova Zoia. (2020). Właściwości fizykochemiczne spinelu ZnCr_2Se_4 domieszkowanego wybranymi pierwiastkami d- i f-elektronowymi. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Właściwości fizykochemiczne spinelu $ZnCr_2Se_4$
domieszkowanego wybranymi pierwiastkami
d – i f – elektronowymi**

Zoia Barsova

Promotor:

dr hab. prof. UŚ Izabela Jendrzejewska

Promotor pomocniczy:

dr inż. Ewa Pietrasik

KATOWICE 2020

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować

*Pani dr hab. prof. UŚ Izabeli Jendrzejewskiej
za życzliwość i opiekę promotorską.*

Bardzo dziękuję także:

Panu prof. dr hab. Tadeuszowi Groniowi

Panu prof. dr hab. Joachimowi Kuszowi

Panu dr hab. prof. UŚ Tomaszowi Goryczce

Pani dr inż. Ewie Pietrasik

za wszechstronną pomoc podczas przygotowania tej rozprawy.

*Dziękuję również wszystkim koleżankom i kolegom z Instytutu
Chemii Uniwersytetu Śląskiego za wsparcie i pomoc.*

SPIS TREŚCI

I.	Wstęp	5
II.	Cel i zakres pracy	6
III.	Część literaturowa	7
1.	Struktura spinelowa	7
1.1.	Czynniki wpływające na strukturę spinelową	10
2.	Właściwości magnetyczne i elektryczne substancji chemicznych	20
2.1.	Właściwości magnetyczne	20
2.2.	Oddziaływania magnetyczne w związkach chemicznych	25
2.3.	Właściwości elektryczne	27
3.	Charakterystyka spinelu $ZnCr_2Se_4$	29
4.	Domieszkowane chromity selenowe na bazie $ZnCr_2Se_4$ krystalizujące w strukturze spinelowej	29
5.	Zastosowanie chromitów selenowych	32
6.	Metody otrzymywania chromitów selenowych	32
6.1.	Metoda ceramiczna	32
6.2.	Metoda gazowego transportu chemicznego	36
IV.	Zastosowane metody badawcze	40
1.	Dyfrakcja rentgenowska	40
1.1.	Metoda Rietvelda	42
2.	Skaningowa mikroskopia elektronowa	45
3.	Pomiary magnetyczne	47
4.	Pomiary elektryczne	48
5.	Analiza termiczna	49
6.	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	50
V.	Część eksperymentalna	52
1.	Wybór pierwiastków domieszkujących	52
2.	Synteza binarnych selenków	53
3.	Synteza i charakterystyka spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego manganem	53
3.1.	Synteza związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$	53
3.2.	Wyznaczenia składów chemicznych i parametrów strukturalnych	54
3.3.	Wyznaczenie właściwości magnetycznych związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$	60
3.4.	Analiza termiczna związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$	64
3.5.	Pomiary XPS	65
3.6.	Pomiar wielkości ziarna	68

4.	Synteza i charakterystyka spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego holmem	69
4.1.	Obliczenia parametrów termodynamicznych dla reakcji transportowych w układzie $ZnSe - HoSe - CrCl_3$	70
4.2.	Synteza i skład chemiczny monokryształów spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego holmem	74
4.3.	Struktura monokryształów spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego holmem	75
4.4.	Właściwości magnetyczne monokryształów układu $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$	78
4.5.	Analiza termiczna monokryształów układu $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$	83
5.	Synteza i charakterystyka spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego neodymem	83
5.1.	Obliczenia parametrów termodynamicznych dla reakcji transportowych w układzie $ZnSe - NdSe - CrCl_3$	84
5.2.	Synteza i skład chemiczny monokryształów spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych neodymem	87
5.3.	Struktura monokryształów spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych neodymem	88
5.4.	Analiza termiczna monokryształów układu $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$	91
5.5.	Właściwości magnetyczne i elektryczne monokryształów układu $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$	92
VI.	Podsumowanie i wnioski	96
VII.	Streszczenie w języku polskim	100
VIII.	Streszczenie w języku angielskim	102
IX.	Literatura	104
X.	Spis publikacji autorki rozprawy	108

I. Wstęp.

Związki chemiczne o strukturze spinelowej i wzorze ogólnym AB_2X_4 ($A = Cu, Zn, Cd$; $B = Al, Cr$; $X = O, S, Se, Te$) charakteryzują się różnorodnymi właściwościami fizykochemicznymi. Ze względu na właściwości magnetyczne spinele mogą być ferromagnetykami, antyferromagnetykami, ferrimagnetykami lub wykazywać właściwości szkieł spinowych. Natomiast pod względem elektrycznym wyróżnić można izolatory, półprzewodniki, przewodniki typu metalicznego i nadprzewodniki. Te zróżnicowane właściwości powodują duże zainteresowanie tego typu związkami w takich dziedzinach nauki jak: chemia, fizyka, elektronika i elektrotechnika. Duża wartość parametrów sieciowych spineli oraz obecność dwóch podsieci: tetraedrycznej i oktaedrycznej, pozwala na podstawienie jednego z pierwiastków innym, w szerokim zakresie stężeń. Dużym zainteresowaniem cieszą się czteroskładnikowe związki zawierające chrom i selen. Domieszkowane chromity selenowe, które można zaliczyć do grupy półprzewodników magnetycznych, mogą mieć zastosowanie w nowych dziedzinach nauki np. w spintronice, ponieważ domieszka pierwiastka przejściowego może zakłócić w istotny sposób porządek magnetyczny materiału i zmieniać w istotny sposób jego właściwości. Dobrymi przykładami są: układ $Cu_xZn_yCr_zSe_4$, w którym obserwuje się, w zależności od ilości domieszki, właściwości ferromagnetyczne i ferrimagnetyczne, czy układ $Zn_xSn_yCr_zSe_4$ w którym zaobserwowano stan szkła spinowego i zmiany typu przewodnictwa elektrycznego z typu p właściwego dla czystego związku $ZnCr_2Se_4$ na typ n , zaobserwowany w $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanym jonami cyny na IV stopniu utlenienia.

Na reakcjach w fazie stałej oparta jest synteza nowych i lepszych materiałów mających zastosowanie w nauce i w przemyśle np. metalurgicznym czy ceramicznym. Postęp nauk przyrodniczych, związanych z otrzymywaniem i badaniem nowych materiałów, dąży do uzyskania związków chemicznych o jak największej czystości i doskonałości strukturalnej oraz o żądanych właściwościach fizykochemicznych. Dlatego też, dużym zainteresowaniem cieszą się czteroskładnikowe monokryształy o strukturze spinelowej. Hodowla monokryształów o strukturze spinelowej wymaga zastosowania metody, która pozwoli na otrzymanie monokryształów o wysokim stopniu czystości i monokrystaliczności. Jedną z takich metod jest metoda gazowego transportu chemicznego, mająca zastosowanie w układach wieloskładnikowych i oparta na przemianach typu ciecz – ciało stałe lub faza pary – ciało stałe.

II. Cel i zakres pracy.

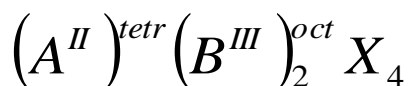
Celem niniejszej pracy były badania prowadzące do opracowania warunków syntezy czteroskładnikowych związków o strukturze spinelowej w postaci poli – i monokrystalicznej oraz określenie ich właściwości fizykochemicznych. Biorąc pod uwagę nietypowe właściwości fizykochemiczne i strukturę magnetyczną, jako związek bazowy wybrano $ZnCr_2Se_4$. Jest on półprzewodnikiem typu p ze spiralną strukturą magnetyczną. Jako domieszki wybrano pierwiastki d – i f – elektronowe: mangan, holm i neodym. Kierowano się różnymi wartościami efektywnego momentu magnetycznego i momentu magnetycznego w stanie nasycenia, w porównaniu do jonów chromu na III stopniu utlenienia. Wybór takiego kryterium związany jest z modyfikacją właściwości magnetycznych i możliwością zaprojektowania syntezy w taki sposób, aby uzyskać związki chemiczne o żądanych właściwościach fizykochemicznych. Te interesujące właściwości magnetyczne i elektryczne są ściśle związane z obecnością trzeciego kationu, w tym przypadku z grupy *3d* i *4f*.

Synteza związków poli – i monokrystalicznych oparta była na reakcjach w fazie stałej. Do opracowania charakterystyki otrzymanych związków zastosowano metody rentgenowskie (dyfrakcja, SEM, XPS), pomiary magnetyczne (SQUID, silne pola), elektryczne (metoda czteropunktowa) oraz analizę termiczną (DSC/TG).

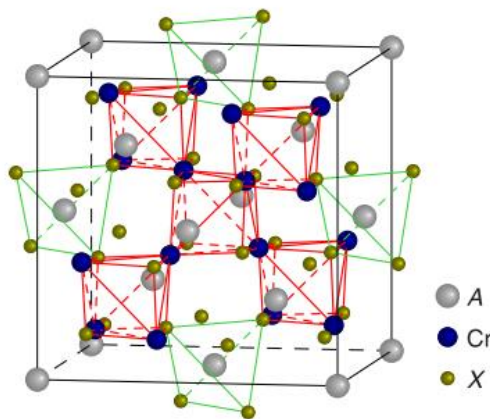
III. Część literaturowa.

1. Struktura spinelowa.

Spinele stanowią liczną grupę związków chemicznych o ogólnym wzorze AB_2X_4 . Jony A są zwykle na II stopniu utlenienia (A = Zn, Cd, Cu, Fe, Mn), zaś jony B są na III stopniu utlenienia (B = Cr, Fe, Al, Mn), X opisuje jon tlenowca (O, S, Se, Te). Wzór ogólny dla struktury spinelowej można zapisać w następujący sposób:

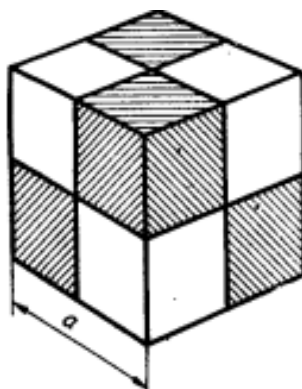


Powyższy wzór opisuje spinel o strukturze normalnej. W komórce elementarnej spinelu znajdują się 32 jony tlenowca $8(AB_2X_4)$. Jony tlenowca tworzą komórkę regularną, ściennie centrowaną o sekwencji zwartych warstw heksagonalnych ABCABC.. i grupie punktowej $m\bar{3}m$ (SG $Fd\bar{3}m$). Kation A^{2+} zajmuje pozycje Wyckoffa $8a$ (symetria $\bar{4}3m$) i jest otoczony 4 anionami, znajdującymi w odległości $a\sqrt{3}/4$ (gdzie a – parametr sieciowy komórki elementarnej). Kation B^{3+} zajmuje pozycje Wyckoffa $16d$, symetria $\bar{3}m$ – antypryzmat trygonalny, współrzędne $(1/8, 1/8, 1/8)$. Każdy kation B^{3+} jest otoczony 6 anionami w odległości $a/4$. Jony tlenowca (O, S, Se lub Te) obsadzają pozycje węzłowe $32e$, symetria $3m$. Położenia anionów definiuje iloczyn $a \cdot u$, gdzie u to parametr anionowy (Rysunek 1). Parametr ten jest definiowany, jako stosunek odległości między anionem a krawędzią komórki elementarnej do długości tej krawędzi. W idealnym przypadku struktury spinelowej $u = 3/8$ (dla symetrii $\bar{4}3m$) lub $u = 1/4$ (dla symetrii $3m$).



Rys. 1. Struktura spinelowa [1].

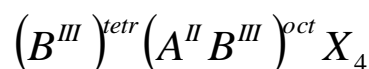
Dla spinelu normalnego, komórka elementarna układu regularnego składa się z 8 oktantów (sześciątów) (Rysunek 2). W każdym z oktantów jest 56 jonów: 8 jonów A^{2+} , 16 jonów Cr^{3+} i 32 jony X^{2-} . W każdej komórce znajduje się 64 luki tetraedryczne, po 8 w każdej komórce (po 2 luki na każdej przekątnej przestrzennej) (Rysunek 3), oraz 32 luki oktaedryczne, po 4 na każdą komórkę elementarna. 1/8 luk tetraedrycznych jest obsadzona przez kation na II stopniu utlenienia, a połowa luk oktaedrycznych obsadzona jest przez kationy na III stopniu utlenienia. Wielkość luki tetraedrycznej wynosi $0.227R$, a luki oktaedrycznej – $0.410R$ (gdzie R – promień anionu) [2].



Rys. 2. Podział komórki elementarnej spinelu na oktanty z taką samą liczbą jonów [2].

Każdy jon A^{2+} jest otoczony przez 12 najbliższych sąsiadów typu B^{3+} , natomiast każdy jon B^{3+} otoczony jest przez 6 najbliższych sąsiadów typu A^{2+} . Odległości między jonami A^{2+} , B^{3+} i X^{2-} w komórce elementarnej spinelu w funkcji parametru sieciowego i anionowego, opisane w symetrii tetraedrycznej i oktaedrycznej, przedstawione są w tabeli 1.

Możliwe są też inne sposoby rozmieszczania jonów obu metali w dwóch rodzajach luk. 8 jonów B^{3+} może ulokować się w lukach tetraedrycznych, zaś pozostałe jony B^{3+} oraz wszystkie jony A^{2+} obsadzają dostępne luki oktaedryczne. Wtedy powstaje spinel odwrócony o wzorze:



Możliwe jest też powstanie spineli, w których jony A^{2+} i B^{3+} są rozdzielone pomiędzy luki tetraedryczne i oktaedryczne w sposób statystyczny. Różne rodzaje rozmieszczenia opisywane są za pomocą parametru λ . Parametr ten wyraża, jaki ułamek jonów dwuwartościowych zajmuje położenie oktaedryczne. Dla spinelu normalnego $\lambda = 0$, dla spinelu odwróconego $\lambda = 1$, zaś w przypadku rozmieszczenia całkowicie przypadkowego $\lambda = 0.67$. O rozmieszczeniu jonów w sieci krystalicznej decyduje suma ładunków kationów oraz ich wielkość. W spinelu AB_2X_4 należy zrównoważyć 8 ujemnych ładunków, co może zostać osiągnięte przez następujące kombinacje: $(A^{2+} + 2B^{3+})$, $(A^{4+} + 2B^{2+})$, $(A^{6+} + 2B^{1+})$. Kombinacje te określa się, jako typ struktury spinelowej (2, 3), (4, 2), (6, 1).

Tabela 1. Odległości między jonami A^{2+} , B^{3+} i X^{2-} oraz wielkości u , r_t i r_o w spinelu AB_2X_4 opisane w symetrii tetraedrycznej $\bar{4}3m$ i oktaedrycznej $\bar{3}m$ [3].

Pary jonów	Odległość		Uwagi
	Symetria $\bar{4}3m$	Symetria $\bar{3}m$	
A – A	$a\sqrt{3}/4$	$a\sqrt{3}/4$	Odległości kationów w pozycji tetraedrycznej
A – B	$a\sqrt{11}/8$	$a\sqrt{11}/8$	Odległości kationów w pozycji tetra- i oktaedrycznej
B – B	$a\sqrt{2}/4$	$a\sqrt{2}/4$	Odległości kationów w pozycji oktaedrycznej
A – X	$a\sqrt{3}(u - 1/4)$	$a\sqrt{3}(u - 1/8)$	Długość wiązania tetraedrycznego
B – X	$a\sqrt{(u^2 - 11u/4 + 43/64)}$	$a\sqrt{(3u^2 - 2 + 0.375)}$	Długość wiązania oktaedrycznego
X – X	$a\sqrt{2}(2u - 1/2)$	$a\sqrt{2}(2u - 1/4)$	Krawędź tetraedru
X – X	$a\sqrt{2}(1 - 2u)$	$a\sqrt{2}(3/4 - 2u)$	Krawędź oktaedru dzielona (wspólna)
X – X	$a\sqrt{(4u^2 - 3u + 9/16)}$	$a\sqrt{(4u^2 - 2u + 3/8)}$	Krawędź oktaedru nie dzielona (wolna)
u	3/8	1/4	Idealna wartość parametru anionowego
r_t	$a\sqrt{3}(u - 1/4) - R_x$	$a\sqrt{3}(u - 1/8) - R_x$	Promień luki tetraedrycznej
r_o	$a(5/8 - u) - R_x$	$a(1/2 - u) - R_x$	Promień luki oktaedrycznej

W typie (2, 3) krystalizuje około 80% związków. Mogą być zbudowane z następujących jonów:

X^{2-} : O, S, Se, Te

A^{2+} : Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg

B^{3+} : Al, In, Ga, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh

Promień jonowy kationów A^{2+} zawarty jest w przedziale $0.65 - 1.00\text{\AA}$, natomiast kationów B^{3+} w przedziale $0.60 - 0.76\text{\AA}$. Znane są również spinele, w których występuje Al^{3+} , In^{3+} oraz Hg^{2+} o promieniach jonowych odpowiednio 0.50\AA , 0.81\AA i 1.10\AA . Około 15% związków krystalizuje w typie (4, 2), gdzie:

X^{2-} : *O lub S*

A^{4+} : *Ti, V, Mo, Ge, Sn, Pb*

B_{2+} : *Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn*

np. $TiMg_2O_4$, $PbFe_2O_4$.

Do typu (6, 1) należy tylko kilka układów tlenkowych, przypuszczalnie z powodu silnej polaryzacji kationu A^{6+} i przeważającej tendencji do wiązań kowalencyjnych. Spinelami tego typu są $MoGa_2O_4$, $MoNa_2O_4$, WNa_2O_4 .

Kationy w strukturze spinelowej są mniejsze od anionów. Stosunek ich wielkości można wyrazić za pomocą ilorazu promieni jonowych r_k/r_a , gdzie r_k promień kationu, r_a - promień anionu. Dla koordynacji oktaedrycznej iloraz ten zawarty jest w przedziale od 0.41 do 0.73, a dla koordynacji tetraedrycznej w przedziale od 0.23 do 0.41 [4 – 10].

1.2. Czynniki wpływające na strukturę spineli.

- ***Energia sieciowa kryształu***

Energia sieciowa kryształu lub inaczej energia spójności (kohezji) to energia, która wyzwala się w czasie tworzenia wiązań łączących elementy strukturalne w sieć krystaliczną. Energia ta zależy od składu chemicznego i rodzaju wiązań, typu sieci, parametrów sieciowych, oraz współrzędnych określających położenie poszczególnych atomów w komórce. Jako poziom zerowy wybierany jest stan, w którym elementy strukturalne są nieskończenie oddalone od siebie i nie oddziałują na siebie. W miarę zmniejszania odległości pomiędzy nimi rosną siły przyciągania i układ przekazuje energię do otoczenia. Energia sieciowa ma więc znak ujemny. Jest ona miarą sił spójności kryształu [4, 10].

Pierwsze obliczenia energii sieciowej kryształów jonowych zostały przeprowadzone przez Madelunga i Borna [4]. Teoria ta dotyczy tylko kryształów jonowych o prostej budowie, np. typu B1 ($NaCl$). Założono, że rozkład ładunków jonów ma symetrię sferyczną. Siła przyciągania między jonami jest wówczas równa sile przyciągania między ładunkami punktowymi. Dany jon Na^+ jest otoczony przez 6 jonów Cl^- rozmieszczonych w odległości r , przez 12 jonów Na^+ odległych o $r\sqrt{2}$, 8 jonów Cl^- położonych w odległości $r\sqrt{3}$, itd.

Kulombowska energia potencjalna (ε_k) rozpatrywanego jonu w polu elektrostatycznym wywołanym obecnością pozostałych jonów jest opisana wzorem:

$$\varepsilon_k = -6 \frac{e^2}{r} + 12 \frac{e^2}{r\sqrt{2}} - 8 \frac{e^2}{r\sqrt{3}} + 6 \frac{e^2}{2r} \dots \quad (1)$$

czyli

$$\varepsilon_k = -\frac{e^2}{r} \left[\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right] \quad (2)$$

gdzie r – najmniejsza odległość pomiędzy różnoimiennymi jonami.

Oznaczając wyrażenie w nawiasie przez A :

$$A = \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \quad (3)$$

Otrzymujemy:

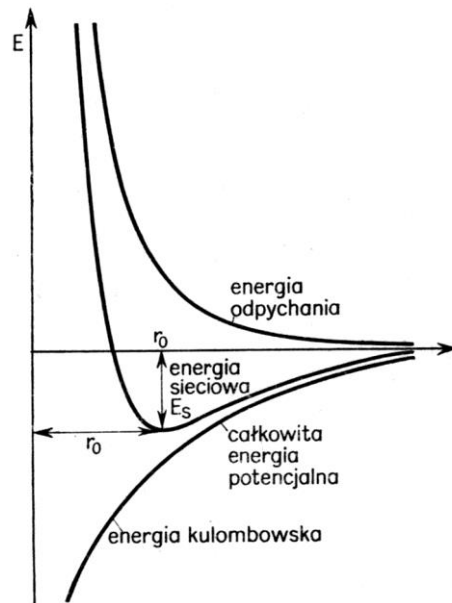
$$\varepsilon_k = -A \frac{e^2}{r}. \quad (4)$$

Współczynnik liczbowy A nosi nazwę stałej Madelunga, zależy on od wzajemnego rozmieszczenia jonów w sieci krystalicznej i jest charakterystyczny dla danej struktury krystalicznej. Tabela 2 przedstawia wartości stałej Madelunga dla różnych struktur.

Tabela 2. Wartości stałej Madelunga [4].

Typ sieci	A
Chlorek sodu - B1	1.7476
Sfaleryt - B4	1.6381
Fluoryt - C1	5.0388
Korund	25.0312

Znak minus we wzorze oznacza, że wypadkowe kulombowskie oddziaływanie wszystkich jonów sieci na rozpatrywany jon, ma charakter przyciągania. Obok sił przyciągania występują siły odpychania. Ich działanie ujawnia się przy bliskim kontakcie między jonami. Wynikają one z odpychania pomiędzy chmurami elektronowymi sąsiednich jonów. Występuje ono wówczas, gdy chmury te zaczynają się nakładać bez wytwarzania wiązania kowalencyjnego. Siły odpychania związane z nakładaniem się chmur elektronowych mają bardzo krótki zasięg, rosną za to bardzo szybko przy zmniejszaniu odległości w obrębie ich zasięgu. Zależność sił przyciągania i odpychania od odległości międzyjonowej przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Energia potencjalna jako funkcja odległości międzyjonowej [4].

Odległość, przy której siły kulombowskiego przyciągania są równe siłom odpychania jest równowagową odległością międzyjonową w kryształach (r_0) [4].

Energia potencjalna rozpatrywanego jonu, związana z siłami odpychania tego jonu przez wszystkie pozostałe jony w kryształach (ϵ_{odp}) jest równa:

$$\epsilon_{odp} = \frac{B}{r^n} \quad (5)$$

Ponieważ siły odpychania mają bardzo mały zasięg, energia odpychania jest określana głównie przez oddziaływanie rozpatrywanego jonu z najbliższymi sąsiadami. Całkowitą energię potencjalną danego jonu przedstawia poniższy wzór:

$$\epsilon = -A \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (6)$$

a całkowita energia potencjalna kryształu, składającego się z N jonów dodatnich i z N jonów ujemnych, jako funkcja odległości międzyjonowej dana jest równaniem:

$$E(r) = N\epsilon = N \left[-\frac{Ae^2}{r} + \frac{B}{r^n} \right] \quad (7)$$

Wykres energii potencjalnej jako funkcji odległości międzyjonowej przedstawia rysunek 4. Krzywa energii potencjalnej przechodzi przez minimum, które jest stanem równowagi układu w temperaturze zera bezwzględnego.

Wartość r , dla której energia potencjalna osiąga minimum, jest równowagową odległością międzyjonową r_0 w temperaturze $T = 0$ K, a wartość energii potencjalnej w punkcie minimum jest energią sieciową kryształu E_s . Energię tą można obliczyć z warunku równowagi:

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 \quad (8)$$

Energię sieciową można byłoby obliczyć, gdyby znany był wykładnik potęgowy n charakteryzujący siły odpychania, czyli tzw. wykładnik Borna. Wykładnik ten obliczyć można na podstawie pomiarów ściśliwości [4, 8].

W późniejszych pracach Born i Mayer wprowadzili do wzoru na całkowitą energię potencjalną kryształu wyrażenie typu $be^{-r/\rho}$ zamiast B/r^n . Równanie energii sieciowej przyjmuje wówczas postać:

$$E_s = -N \frac{Ae^2}{r_0} \left[1 - \frac{\rho}{r_0} \right] \quad (9)$$

Stała ρ jest związana ze współczynnikiem ściśliwości wzorem:

$$\frac{r_0}{\rho} = 1 + \frac{9Cr_0^4}{Ae^2\beta} \quad (10)$$

Stała ρ przyjmuje dla wszystkich jonów wartości, których średnia wynosi 0.345 \AA .

Prócz oddziaływań kulombowskich pomiędzy jonami oraz odpychania wynikającego z nakładania się powłok elektronowych przy obliczeniach energii sieciowej należy uwzględnić:

- energię oddziaływań van der Waalsa,
- energię zerową układu.

Energia oddziaływań van der Waalsa pomiędzy dwoma cząsteczkami opisana jest wzorem:

$$\varepsilon_d = - \frac{a}{r^6} \quad (11)$$

Całkowitą energię oddziaływań van der Waalsa w jonowej strukturze krystalicznej znaleźć można podsumowując wyrażenia we wzorze:

$$\varepsilon_d = - \frac{3}{2} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{r^6} \quad (12)$$

Dla oddziaływań kation – anion, kation – kation, anion – anion. I_1 i I_2 oznaczają potencjały jonizacyjne jonów, α_1 i α_2 ich podatności polaryzacyjne.

Przykładem rozpatrywanym może być struktura NaCl, w której każdy kation jest otoczony 6 anionami w odległości r_0 , 8 anionami w odległości $r_0 \sqrt{3}$, 6 anionami w odległości $2r_0$ itd.

Biorąc pod uwagę energie oddziaływań kation – anion, kation – kation i anion – anion wzór na całkowitą energię van der Waalsa dla kryształu złożonego z N kationów i N anionów przyjmuje postać:

$$E_d = - \frac{N}{r_o^6} \left[S_w a_{k-a} + S'_w \left(\frac{a_{k-k} + a_{a-a}}{2} \right) \right] \quad (13)$$

Stała sumowania S_w przyjmuje największą wartość dla struktur typu CsCl o liczbie koordynacyjnej 8. Dlatego też oddziaływania van der Waalsa odgrywają większą rolę w przypadku tej struktury, niż struktury NaCl. Jednak siły van der Waalsa będą tym większe, im większa będzie podatność polaryzacyjna jonów, a zatem im większe będą ich rozmiary i większa liczba elektronów.

Energia zerowa jest związana z drganiami jonów sieci krystalicznej wokół swoich położenia równowagi w temperaturze zera bezwzględnego. Dla kryształu złożonego z N kationów i N anionów energia ta wyraża się wzorem:

$$E_{hv} = \frac{9}{4} N h \nu_{\max} \quad (14)$$

w którym ν_{\max} oznacza maksymalną częstość drgań traktowanych jako drgania atomowych oscylatorów harmonicznym [4, 8, 11].

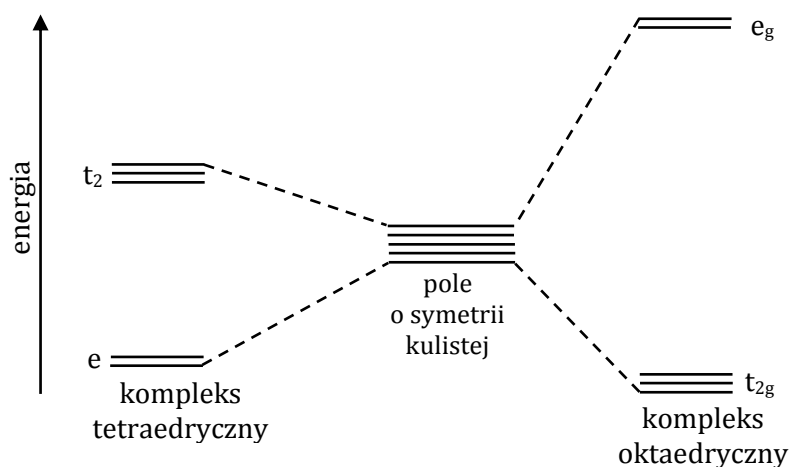
Przyjęto jako energię sieciową sumę energii kulombowskiej, energii odpychania, energii oddziaływań van der Waalsa oraz energii zerowej [4]. Ostatecznie energia sieciowa wynosi:

$$E_s = -N \frac{Ae^2}{r_o} \left(1 - \frac{\rho}{r_o} \right) - \frac{N}{r_o^6} \left[S_w a_{k-a} + S'_w \left(\frac{a_{k-k} + a_{a-a}}{2} \right) \right] + \frac{9}{4} N h \nu_{\max} \quad (15)$$

- **Energia stabilizacji pola krystalicznego**

W wyniku działania pola krystalicznego orbitale d metalu przejściowego, znajdującego się w otoczeniu oktaedrycznym, rozszczepiają się na grupę orbitali t_{2g} o energii $-0,4\Delta_{\text{okt}}$ względem średniej energii elektronu, oraz grupę orbitali e_g o energii $0,6\Delta_{\text{okt}}$ (Rysunek 5). Jeżeli jon metalu ma tylko jeden elektron d , elektron ten zajmuje orbital t_{2g} i energia układu obniża się o $-0,4\Delta_{\text{okt}}$ w stosunku do energii, jaką wykazywałby ten układ przy całkowicie wypełnionych powłokach elektronowych. Różnica ta nazywana jest energią stabilizacji w polu krystalicznym. W przypadku obecności dwóch elektronów d energia stabilizacji wynosi $0,8\Delta_{\text{okt}}$ itd. Jeżeli stan podstawowy odpowiada konfiguracji $(t_{2g})^m(e_g)^n$, to energia stabilizacji w oktaedrycznym polu ligandów wynosi $(-0,4m + 0,6n)\Delta_{\text{okt}}$. W tetraedrycznym polu ligandów kolejność poziomów

energetycznych obu tych grup orbitali jest odwrotna. Orbitale e_g mają w tym przypadku energię $-0,6\Delta_{\text{tetr}}$, a orbitale t_{2g} – energię $0,4\Delta_{\text{tetr}}$. Energia stabilizacji w takim polu dla konfiguracji $(e_g)^p(t_{2g})^q$ wynosi $(-0,6p + 0,4q)\Delta_{\text{tetr}}$ [4].



Rys. 5. Porównanie poziomów energetycznych w kompleksach tetraedrycznych i oktaedrycznych.

W tabeli 3 zestawione zostały energie stabilizacji w polu krystalicznym o symetrii oktaedrycznej i tetraedrycznej obliczone dla konfiguracji elektronów d występujących w słabym polu.

Tabela 3. Energie stabilizacji w polu krystalicznym [4].

Jon	Liczba elektronów	Energia stabilizacji		
		Układ oktaedryczny		Układ tetraedryczny
		Jednostki Δ_{okt}	Jednostki Δ_{tetr}	Jednostki Δ_{okt}
$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{4+}$	2	0.8	1.2	0.533
$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	3	1.2	0.8	0.355
$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{4+}$	4	0.6	0.4	0.177
$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{4+}$	5	0.0	0.0	0.0
$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{4+}$	6	0.4	0.6	0.266
$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	7	0.8	1.2	0.533
$\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{3+}$	8	1.2	0.8	0.355
Cu^{2+}	9	0.6	0.4	0.177
$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$	10	0.0	0.0	0.0

Im większa jest różnica między oktaedryczną i tetraedryczną energią stabilizacji, tym większą tendencję wykazuje dany jon do zajęcia pozycji oktaedrycznej, spośród dwóch rodzajów pozycji które ma do wyboru. Największą tendencję do obsadzania pozycji oktaedrycznej wykazują jony Cr^{3+} i Mn^{3+} . Jon Fe^{3+} nie podlega żadnej stabilizacji w polu krystalicznym. Podobnie jon Zn^{2+} . W związku z tym ferryt cynkowy jest spinelem normalnym. W przypadku jonów Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} i Fe^{2+} nadmiar energii stabilizacji w polu oktaedrycznym, w porównaniu z otoczeniem tetraedrycznym, kompensuje stratę energii kulombowskiej i dlatego ferryty tych metali są spinelami odwróconymi. W spinelach glinowych, spośród jonów dwuwartościowych, tylko jon Ni^{2+} ma dostateczny nadmiar oktaedrycznej energii stabilizacji dla skompensowania straty energii kulombowskiej [4, 11, 12].

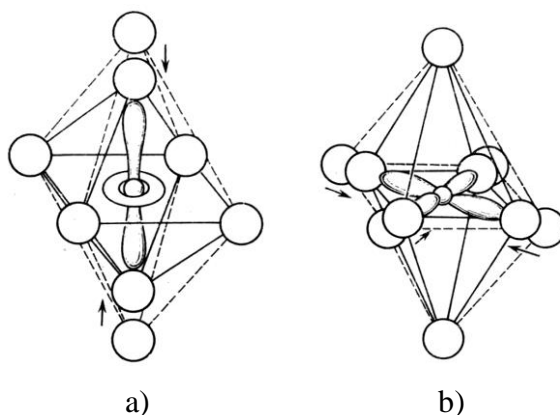
Zakładając, że w kompleksie oktaedrycznym i tetraedrycznym, jon centralny charakteryzuje się takimi samymi radialnymi funkcjami orbitali d oraz, że odległość metal – ligand w obu tych kompleksach jest taka sama, wykazano, że $\Delta_{\text{tet}} = 4/9\Delta_{\text{okt}}$ [4,11].

Posługując się tą zależnością można wyrazić energię stabilizacji w oktaedrycznym i tetraedrycznym polu ligandów w tych samych jednostkach. Przeliczoną w ten sposób energię stabilizacji w polu tetraedrycznym przedstawiono w ostatniej kolumnie tabeli 2. Na podstawie danych zawartych w tabeli można rozważyć względną trwałość konfiguracji oktaedrycznej i tetraedrycznej w wysokospinowych związkach metali pierwszego szeregu przejściowego. Ze względu na malejący monotonicznie promień jonowy, trwałość koordynacji tetraedrycznej, w nieobecności pola krystalicznego, powinna rosnąć monotonicznie. Istotnie, jon Zn^{2+} wykazuje tendencję do występowania w otoczeniach tetraedrycznych. Większość kompleksów zawierających Ni^{2+} jako jon centralny wykazuje koordynację oktaedryczną, znane są natomiast kompleksy tetraedryczne jony Co^{2+} .

Wykazano, że energia stabilizacji w polu ligandów pozostaje w bezpośrednim związku z wieloma właściwościami związków metali przejściowych, co powoduje, że zależności tych właściwości od liczby elektronów d jonu centralnego wyrażają się charakterystycznymi krzywymi o dwóch ekstremach. Odpowiadają one dla związków o koordynacji oktaedrycznej jonom $\text{V}^{2+}(d^3)$ oraz $\text{Ni}^{2+}(d^8)$. Krzywe o takim kształcie są otrzymywane podczas badania właściwości zarówno izolowanych kompleksów w roztworach, jak i związków w stanie krystalicznym [4, 6].

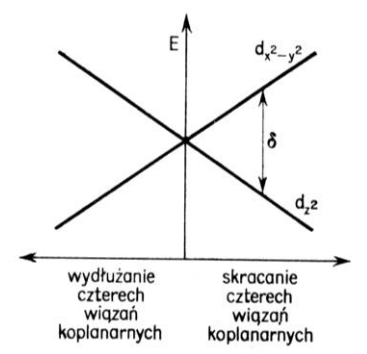
W wielu strukturach spinelowych luki oktaedryczne lub tetraedryczne ulegają spłaszczeniu lub wydłużeniu. Wówczas symetria struktury przechodzi z regularnej w tetragonalną. Zjawisko to nosi nazwę efektu Jahna – Tellera. Efekt ten występuje w kompleksach o liczbie koordynacyjnej 6 w przypadku, gdy na orbitalach zdegenerowanych pojawia się niejednakowa liczba elektronów, zaś nie występuje, gdy obsadzenie orbitali na poszczególnych poziomach jest jednakowe.

Efekt ten można omówić na przykładzie jonów miedzi Cu^{2+} , które mają 9 elektronów d . Jon Cu^{2+} w oktaedrycznym polu ligandów wykazuje strukturę elektronową $(t_{2g})^6(e_g)^3$. Jeden z orbitali e_g jest całkowicie zapełniony przez elektrony, zaś na drugim (d_z^2) znajduje się tylko jeden elektron. Ładunek jądra będzie słabiej ekranowany przez elektrony wzdłuż osi z , co związane jest z rozciąganiem się chmury gęstości orbitalu d_z^2 wzdłuż osi z . Jon centralny mocniej przyciąga ligandy, które leżą wzdłuż osi z , a słabiej inne ligandy, czego efektem jest spłaszczenie regularnego na początku oktaedru. W takich kompleksach występują cztery wiązania dłuższe, które leżą w jednej płaszczyźnie, oraz dwa przeciwległe krótsze wiązania. Poniższy rysunek przedstawia wydłużenie oktaedru [11].



Rys. 6. Wydłużenie (a) i spłaszczenie (b) oktaedru [4].

Jeżeli zaś orbital $d_{x^2-y^2}$ jest niecałkowicie zapełniony, wówczas wiązania leżące w jednej płaszczyźnie ulegają skróceniu i ligandy tworzą oktaedr wydłużony, który obrazuje rysunek 6. Efekt Jahn-Tellera wiąże się również ze zmianami energetycznymi. W chwili zmniejszania odległości międzyjądrowej pomiędzy jonem centralnym a ligandami, które leżą wzdłuż osi z i zwiększania odległości między jonem centralnym a ligandami, które leżą w płaszczyźnie xy , wówczas energia orbitalu $d_{x^2-y^2}$ maleje. Wydłużenie oktaedru powoduje podwyższenie energii orbitalu $d_{x^2-y^2}$ i obniżenie jej dla orbitalu d_z^2 . Rysunek 7 obrazuje zmiany energii orbitali d_x^2 i $d_{x^2-y^2}$ wskutek wydłużania i spłaszczania oktaedru [4].



Rys. 7. Zmiany energii orbitali d_x^2 i $d_{x^2-y^2}$ wskutek wydłużania i spłaszczania oktaedru [4].

W przypadku kompleksów o koordynacji tetraedrycznej odkształcenia spowodowane są asymetrycznym rozmieszczeniem elektronów na orbitalach d . W spinelach, w których jony metalu dwu – i trójwartościowego zajmują odpowiednie pozycje w lukach oktaedrycznych i tetraedrycznych między jonami tlenu, które są rozmieszczone w układzie regularnym o najgęstszym ułożeniu, również obserwowane są odkształcenia regularnych wielościanów koordynacyjnych. Przykładami mogą być spinele CdMn_2O_4 , ZnMn_2O_4 i MgMn_2O_4 , w których następuje odkształcenie oktaedrycznego otoczenia jonów tlenkowych. Efektem tego jest wydłużenie komórki elementarnej spinelu wzdłuż jednej osi.

Odształcenie regularnych wielościanów koordynacyjnych występuje u wszystkich związków miedzi, co spowodowane jest silnym działaniem odkształcającym jonu Cu^{2+} . Jako ilustracje mogą służyć spinele CuFe_2O_4 i CuCr_2O_4 . Pierwszy jest spinelem odwróconym, w którym jony miedzi występują w lukach oktaedrycznych. Cztery jony tlenu leżące w jednej płaszczyźnie znajdują się w mniejszej odległości od jonu miedzi, a dwa pozostałe są bardziej odległe, co wiąże się z tym, że komórka ma symetrię tetragonalną przy stosunku $c/a = 1.06$. Tetraedryczne otoczenie jonu Fe^{3+} zachowuje postać regularną. Odwrotna sytuacja występuje w spinelu normalnym CuCr_2O_4 . W spinelu tym jony miedzi zajmują luki tetraedryczne. Następuje odkształcenie tetraedrów, które ulegają spłaszczeniu a stosunek $c/a = 0.91$ [4, 11, 13, 14].

- ***Czynniki geometryczne, czyli wielkość promienia jonowego i atomowego***

Promień atomowy

Promień atomu zależy od jego stanu, tzn. od stopnia utlenienia i charakteru wiązań. Pomiar promieni atomowych sprowadza się do pomiaru długości wiązań, które liczone są wprost z pomiarów rentgenograficznych odległości międzyatomowych. Przyjęte zostało, iż promień atomu metalicznego jest równy połowie najkrótszej odległości pomiędzy jednakowymi atomami. Podobnie obliczone zostały promienie kowalencyjne dla wiązań pojedynczych. Taka procedura nie może być stosowana w przypadku związków jonowych, co wynika z tego, że najbliższymi sąsiadami kationów są aniony i pomiar rentgenograficzny umożliwia wyznaczenie odległości kation – anion, równej sumie promieni [11].

Promień jonowy

Promienie jonowe są addytywne co wynika ze stałości różnic Δ_{An} i Δ_{Kat} . Promień jonu zależy od liczby elektronów, od siły, z jaką te elektrony są przyciągane przez jądro oraz od otoczenia, w jakim dany jon się znajduje. Promieni jonowych nie można obliczyć teoretycznie. Eksperymentalnie są wyznaczane odległości międzyjonowe.

Na ich podstawie liczy się promienie jonowe, jednak konieczna jest znajomość wielkości promienia co najmniej jednego jonu. Wartość ta została wyznaczona przez Landego [11].

Ponieważ:

$$2(R_{k-a})^2 = (2R_a)^2 \quad (16)$$

gdzie: R_{k-a} - odległość między kationem i anionem, więc

$$R_a = \frac{R_{k-a}}{\sqrt{2}} \quad (17)$$

- ***Efekt polaryzacji***

Teoria jonowa dotyczy jonów, które zachowują się jak sztywne nie polaryzowalne kule. W rzeczywistości założenie to jest słuszne, gdy jon centralny jest kationem wytwarzającym stosunkowo słabe pole elektryczne, a ligandami są aniony o małym promieniu jonowym. W przeciwnym przypadku dochodzi do przesunięcia elektronów anionów pod wpływem pola elektrycznego kationu, czyli ich polaryzacja. Im wyższa jest wartościowość i mniejszy promień jonowy kationów, tym wywierają silniejsze działanie polaryzujące, zaś aniony tym łatwiej ulegają polaryzacji im większy jest ich promień jonowy.

Polaryzacja ligandów przez jon centralny wiąże się ze zmniejszeniem odległości między jonami. Dochodzi do utworzenia wiązania kowalencyjnego. Im większe jest odkształcenie anionu pod wpływem pola elektrycznego kationu, tym większy jest udział wiązania kowalencyjnego w wiązaniu łączącym oba jony. Wytworzenie wiązania kowalencyjnego związane jest ze zwiększeniem siły oddziaływania pomiędzy jonami oraz z jednoczesnym usztywnieniem wiązania.

Silna polaryzacja prowadzi do powstania sieci mniej symetrycznych - sieci warstwowych typu CdCl_2 , CdI_2 , MoS_2 . Istnieją w nich warstwy potrójne złożone z dwóch warstw utworzonych przez spolaryzowane aniony, oraz warstwy silnie polaryzujących kationów znajdujących się między nimi. Pomiedzy warstwami potrójnymi działają słabe siły van der Waalsa. Jeszcze silniejsza polaryzacja powoduje powstanie struktury typu pirytu z utworzeniem wiązań metalicznych, czy też struktur molekularnych [4].

- ***Energia preferencji do zajmowania pozycji oktaedrycznych***

Uwzględniając energię kulombowską, energię odpychania, efekt wiązań kowalencyjnych i energię pola krystalicznego (dla średniego parametru sieciowego 0.840Å) oraz średni parametr anionowy $u = 0.382$ wyznaczono, dla jonów na II i na III stopniu, utlenienia energię preferencji do zajmowania pozycji oktaedrycznych E_V (kJ/mol). Kationy z wyższą energią preferencji mają tendencję do zajmowania luk oktaedrycznych.

Z różnicy energii preferencji ΔE_V ($\Delta E_V = E_{V,B} - E_{V,A}$, gdzie $E_{V,B}$ - wartość energii preferencji dla kationu w położeniu oktaedrycznym, $E_{V,A}$ - wartość energii preferencji dla kationu w położeniu tetraedrycznym) można wnioskować czy dany związek chemiczny będzie spinelem normalnym czy też odwróconym. Przy dodatniej wartości ΔE_V powinna być stabilna konfiguracja normalna, w przeciwnym przypadku stabilna będzie konfiguracja odwrócona [15].

2. Właściwości magnetyczne i elektryczne substancji chemicznych.

2.1. Właściwości magnetyczne.

Właściwości magnetyczne substancji wynikają z właściwości elektronów znajdujących się w atomach tworzących molekuły substancji. Najważniejszymi właściwościami elektronów wpływającymi na magnetyzm substancji są:

- moment magnetyczny elektronu, związany z ruchem elektronu wokół jądra lub jąder tworzących molekułę,
- własny moment pędu elektronu zwany spinem.

Elektron krążący w odległości r wokół jądra w atomie posiada magnetyczny moment dipolowy związany z orbitalnym momentem pędu L :

$$\mu_e = \frac{e}{2m} L \quad (18)$$

gdzie: L – orbitalny moment pędu, e – ładunek elektronu, m – masa elektronu.

Podobnie jak z orbitalnym momentem pędu elektronu, również z jego spinem związany jest moment magnetyczny tzw. spinowy moment magnetyczny.

Właściwości magnetyczne ciał są określone przez zachowanie się tych elementarnych momentów (dipoli) magnetycznych w polu magnetycznym. Do opisu właściwości magnetycznych substancji stosuje się pojęcie wektora polaryzacji magnetycznej M nazywanej też namagnesowaniem lub magnetyzacją. Wektor ten określa sumę wszystkich momentów magnetycznych, czyli wypadkowy moment magnetyczny jednostki objętości.

Jeżeli próbkę zawierającą elementarne dipole magnetyczne umieszczona jest w jednorodnym polu magnetycznym o indukcji B_0 to pole to dąży do ustawienia dipoli w kierunku pola i w efekcie powstaje w próbce wypadkowe pole o indukcji:

$$B = B_0 + \mu_0 M = \mu_r B_0 \quad (19)$$

Względną przenikalność magnetyczną ośrodka μ_r można, na podstawie wzoru (20), przedstawić jako:

$$\mu_r = 1 + \mu_0 \frac{M}{B_0} = 1 + \chi \quad (20)$$

gdzie wielkość χ nazywana jest podatnością magnetyczną [16, 17].

W zależności od wielkości i znaku podatności magnetycznej χ , substancje dzielimy na następujące trzy grupy:

- $\chi < 0$, substancje diamagnetyczne,
- $\chi > 0$, substancje paramagnetyczne,
- $\chi \gg 0$, substancje ferromagnetyczne.

Paramagnetyzm – jest to zjawisko magnesowania się ciała w zewnętrznym polu magnetycznym w kierunku zgodnym z kierunkiem pola zewnętrznego. Substancja, która wykazuje takie właściwości to paramagnetyk. Jest on przyciągany przez magnes, jednak znacznie słabiej niż ferromagnetyk.

W niezbyt niskich temperaturach oraz dla niezbyt silnych pól magnetycznych paramagnetyki wykazują liniową wielkość namagnesowania od pola zewnętrznego, wyrażającą się wzorem:

$$M = \chi \cdot H \quad (21)$$

gdzie: M – namagnesowanie (moment magnetyczny jednostki dla danej objętości substancji), χ – objętościowa podatność magnetyczna, H – natężenie pola magnetycznego.

Podatność magnetyczna jest zależna od temperatury – zjawisko to opisuje prawo Curie. Prawo to podaje zależność molowej podatności magnetycznej substancji o właściwościach paramagnetycznych od temperatury:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (22)$$

gdzie: C – stała zależna od rodzaju substancji (stała Curie), T – temperatura bezwzględna.

Niektóre paramagnetyki, w temperaturach niższych od pewnej charakterystycznej dla danej substancji wartości nazywanej punktem Curie, stają się ferromagnetykami.

Podatność paramagnetyków opisuje wówczas prawo Curie-Weissa:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (23)$$

gdzie: C - stała, T - temperatura, T_C - temperatura Curie.

Przyczyną paramagnetyzmu jest porządkowanie się spinów elektronów ciała zgodnie z liniami zewnętrznego pola magnetycznego. Uporządkowaniu takiemu przeciwdziałają drgania cieplne cząstek. W niskich temperaturach, lub w bardzo silnych polach magnetycznych, dochodzi do uporządkowania niemal wszystkich dipoli magnetycznych elektronów. Zdolność danej substancji do zmiany indukcji magnetycznej, pod wpływem natężenia pola magnetycznego, określa wielkość zwana przenikalnością magnetyczną μ . Paramagnetyki mają przenikalność magnetyczną μ niewiele większą od 1. Właściwości paramagnetyczne posiadają substancje o niesparowanych elektronach [17, 18]. Przykłady paramagnetyków: tlen, platyna, tlenek azotu (II).

Diamagnetyzm – jest zjawiskiem polegającym na indukcji w ciele znajdującym się w zewnętrznym polu magnetycznym pola przeciwnego, osłabiającego działanie zewnętrznego pola. Jest to więc zjawisko odwrotne do paramagnetyzmu. Diamagnetyzm występuje we wszystkich substancjach, ale zwykle jest on maskowany przez silniejszy paramagnetyzm. Wyjątkiem są związki chemiczne, które posiadają wiązania wielokrotne lub układ aromatyczny.

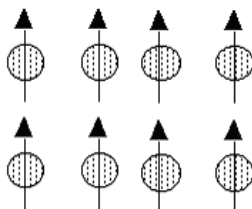
Umieszczenie diamagnetyka w zewnętrznym polu magnetycznym, powoduje powstanie w tym materiale pola magnetycznego skierowanego przeciwnie. Dla tych ciał względna przenikalność magnetyczna μ jest nieco mniejsza niż 1. Diamagnetyki nieznacznie osłabiają pole magnetyczne. Do diamagnetyków zaliczamy: gazy szlachetne, prawie wszystkie metale, które nie wykazują właściwości para – lub ferromagnetycznych (Bi, Si, Zn, Mg, Au, Cu) a także fosfor, grafit, woda oraz wiele związków chemicznych. Diamagnetyczne są też DNA i wiele białek [17, 18].

Ferromagnetyzm – zjawisko, w którym materia wykazuje własne, spontaniczne namagnesowanie. Jest to jedna z najsilniejszych postaci magnetyzmu, która jest odpowiedzialna za większość magnetycznych właściwości spotykanych w życiu codziennym.

Ferromagnetyki mają wielu przedstawicieli w postaci krystalicznej: żelazo, kobalt, w niższych temperaturach również gazolin, terb, dysproz, holm oraz wiele innych stopów i związków chemicznych. Ferromagnetyczne stopy metali, których składniki w czystej formie nie wykazują ferromagnetyzmu, nazywane są stopami Heuslera.

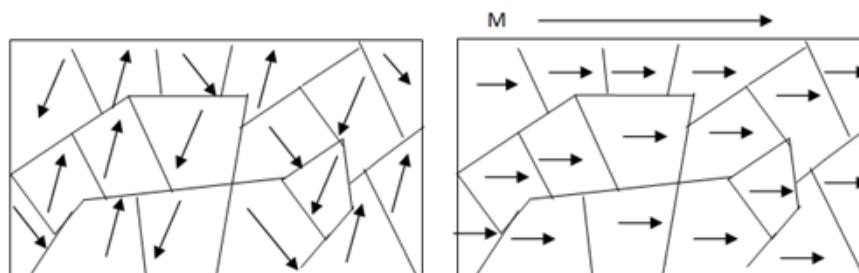
W nawiązaniu do klasycznej teorii elektromagnetyzmu dwa dipole magnetyczne najbliżej siebie powinny ustawić się w przeciwległych (antyrownoległych) kierunkach. Jednak w ferromagnetyku, gdzie między elektronami zachodzi oddziaływanie elektrostatyczne, stan

układu może być bardziej stabilny i energetycznie korzystniejszy wówczas, gdy spinowe elementy magnetyczne elektronów ustawiają się w tym samym kierunku (równolegle). Wtedy ich energia elektrostatyczna zostaje obniżona, a jej różnica nazywana jest energią wymiany, zaś całe zjawisko wymiennym oddziaływaniem wzajemnym.



Rys. 8. *Równoległe ułożenie spinów w ferromagnetyku [17].*

Takie właśnie grupy dipoli ukierunkowanych równolegle (Rysunek 8) tworzą obszary spontanicznego namagnesowania zwane domenami magnetycznymi (obszarami Weissa). Materia w domenie jest, więc całkowicie namagnesowana w jednym kierunku, zwykle wzdłuż jednej z osi głównych krystalograficznych. Na rysunku 9 pokazano fragment ferromagnetyka przed i po namagnesowaniu. Linie pokazują granice domen, a strzałki oznaczają kierunek momentu magnetycznego w domenie.



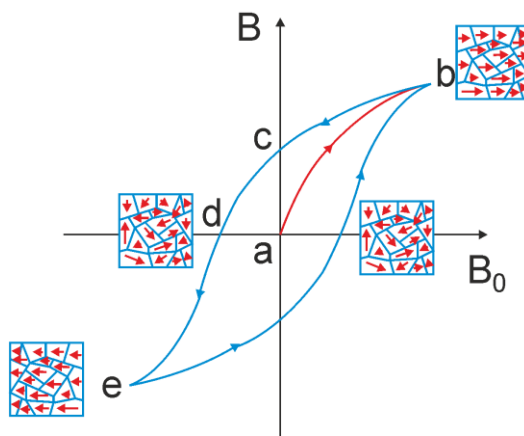
Rys. 9. *Domeny magnetyczne w ferromagnetyku [17].*

- ***Ferromagnetyk w polu magnetycznym.***

Zwykły kawałek materiału ferromagnetycznego (np. żelaza) nie posiada wypadkowego momentu magnetycznego. Jeżeli jednak zostanie on umieszczony w zewnętrznym polu magnetycznym, następuje namagnesowanie, czyli uporządkowanie domen. Próbką uzyskuje duże namagnesowanie w relatywnie niskim polu magnetycznym. Dzieje się tak dlatego, że momenty magnetyczne atomów wewnątrz domen dążą do ustawienia się zgodnie z polem oraz,

że przesuują się ściany domen: domeny zorientowane zgodnie z polem rosną kosztem domen o innej orientacji.

Ten proces nie jest całkowicie odwracalny. Po usunięciu pola granice domen nie wracają do położenia początkowych i materiał pozostaje namagnesowany trwale. Zjawisko to nazywamy histerezą magnetyczną. Na rysunku 10 pokazana jest krzywa (*ab*) namagnesowania ferromagnetyka (początkowo nienamagnesowanego) i towarzysząca jej pętla histerezy (*bcdeb*).



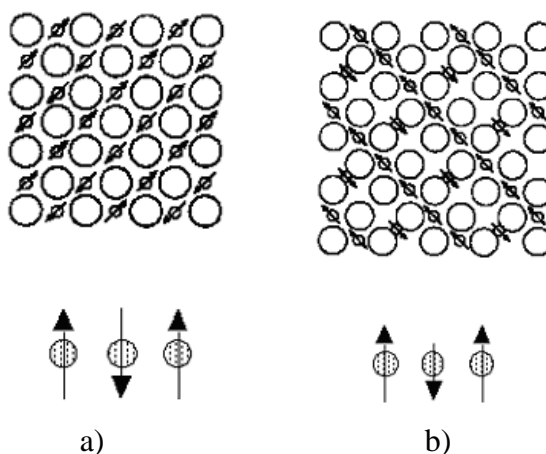
Rys. 10. Krzywa namagnesowania (*ab*) i pętla histerezy (*bcdeb*) [18].

Namagnesowanie w punkcie *c* nosi nazwę pozostałości magnetycznej. Trwale namagnesowanie ferromagnetyka, zostaje usunięte dopiero po osiągnięciu wartości pola magnetycznego, nazywanego polem koercji (punkt *d*). Dalsze zwiększanie pola magnesującego pozwala ponownie namagnesować materiał, ale w nowym kierunku (punkt *e*). Pozostałość magnetyczna i pole koercji są parametrami, które decydują o przydatności danego materiału jako magnesu trwałego. Duża pozostałość magnetyczna gwarantuje, że będziemy mieli *silny magnes*, a duże pole koercji, że będzie on *trwały* (nie zostanie łatwo rozmagnesowany).

Stopień samorzutnego namagnesowania (istnienia domen) w miarę wzrostu temperatury maleje – zwiększają się termiczne oscylacje atomów, które rywalizują z ich ferromagnetyczną tendencją do odpowiedniego ustawienia się. Kiedy temperatura przekroczy punkt Curie – czyli pewną granicę ściśle określoną dla danego materiału, następuje przejście fazowe drugiego rodzaju i ciało traci swoje właściwości ferromagnetyczne stając się paramagnetykiem [17, 18]. Z punktu widzenia zastosowań istotne jest, aby materiał ferromagnetyczny miał możliwie wysoką temperaturę przejścia w stan paramagnetyczny.

Antyferromagnetyzm – struktura magnetyczna materiału polegająca na antyrównoległym uporządkowaniu elementarnych momentów magnetycznych w podsięciach sieci krystalicznej (Rysunek 11).

Typowym antyferromagnetykiem jest np. mangan. Antyferromagnetyzm to szczególny przypadek ferromagnetyzmu. Sieć antyferromagnetyku może być rozpatrywana jako wiele podsieci, w których momenty magnetyczne mają identyczny kierunek, ale przeciwne zwroty. Moment magnetyczny całej sieci jest przy tym zerowy. Zjawisko antyferromagnetyzmu jest zależne od temperatury. Powyżej temperatury Néela uporządkowanie antyferromagnetyczne ulega zniszczeniu, a substancja staje się paramagnetykiem. Temperatura Néela jest analogią do temperatury Curie dla ferromagnetyków.



Rys. 11. Ułożenie spinów w antyferromagnetyku (a) i ferrimagnetyku (b)[17].

Ferrimagnetyzm – własność magnetyczna polegająca na tym, że w temperaturze poniżej temperatura Néela pojawia się spontaniczne antyrównoległe uporządkowanie elementarnych momentów magnetycznych, a w odróżnieniu od antyferromagnetyzmu, momenty te nie kompensują się wzajemnie do zera (Rysunek 11), [16, 17].

2.2. Oddziaływania magnetyczne w związkach chemicznych.

Rozkład kationów w sieci krystalicznej spinelu ma istotny wpływ na jego właściwości magnetyczne. Znając liczbę niesparowanych elektronów kationu (jonu paramagnetycznego) w polu krystalicznym oraz uwzględniając wpływ tego pola na momenty orbitalne można przewidzieć temperaturową zmianę podatności magnetycznej kryształu czy odchylenia wartości efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} od prawa Curie.

Dla konfiguracji d^1 , d^2 i d^3 elektrony zajmują niżej energetyczne orbitale t_{2g} zgodnie z regułą Hunda, bez względu na natężenie pola krystalicznego, natomiast dla konfiguracji d^4 , d^5 , d^6 i d^7 są możliwe dwa sposoby obsadzenia w zależności od tego, czy wartość $(\Delta - \pi)$ jest większa

lub mniejsza od zera (π – przeciętna energia sparowania elektronów d , Δ oznacza pełne rozszczepienie poziomów energetycznych w polu krystalicznym dla pojedynczego elektronu d). W silnym polu krystalicznym różnica ($\Delta - \pi$) jest większa od zera, elektrony zajmują bardziej trwale orbitale t_{2g} , a konfiguracja wykazuje minimalną ilość elektronów niesparowanych i jest nazywana konfiguracją niskospinową (lub konfiguracją ze sparowanymi spinami). W słabych polach krystalicznych występują konfiguracje z możliwie maksymalną liczbą niesparowanych elektronów, zwane konfiguracjami wysokospinowymi. Analogicznie można rozpatrywać obsadzenie elektronów w symetrii tetraedrycznej. Dla konfiguracji d^1 , d^2 , d^7 , d^8 i d^9 możliwe są tylko stany wysokospinowe, a dla pozostałych nisko – i wysokospinowe [16].

- **Oddziaływania wymienne.**

Energia oddziaływań wymiennych między dwoma atomami i i j o momentach spinowych S_i i S_j wyraża się wzorem [16]:

$$W = -2A_{ij}S_iS_j \quad (24)$$

W kryształach jonowych występują dwa typy oddziaływań [16, 17]:

1. oddziaływania bezpośrednie (wymienne) kation – kation,
2. oddziaływania pośrednie (nadwymienne) kation – anion – kation lub kation – anion – anion – kation.

Nadwymiana odgrywa decydującą rolę w kryształach zawierających atomy metali przejściowych. Oddziaływanie nadwymienne, zakłada częściowo kowalencyjny charakter wiązania kation – anion i związane jest z częściowym nakładaniem się orbitali p anionów z orbitalami d kationów otoczonych oktaedrycznie sześcioma anionami. Jest to jednak możliwe tylko wtedy, kiedy orbital e_g kationu nakłada się z orbitalem $p\sigma$ anionu (wiązanie σ) lub orbital t_{2g} z orbitalem $p\pi$ anionu (wiązanie π), przy czym wiązanie σ jest silniejsze.

Wyróżnia się cztery rodzaje oddziaływań nadwymiernych kationów:

1. oddziaływanie kationów o orbitalach e_g zapełnionych w połowie i skierowanych do anionu (kąt między wiązaniami wynosi 180°) – oddziałują tak m.in. Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Istnieje tu silne sprzężenie antyferromagnetyczne między obu oddziaływującymi kationami, wzmocnione słabym wiązaniem π .
2. oddziaływanie kationów o orbitalach t_{2g} zapełnionych w połowie i pustych orbitalach e_g skierowanych do anionu (kąt między wiązaniami = 180°); wg tego modelu oddziałują kationy Ti^{3+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} . Nakładanie się nieobsadzonych orbitali e_g z orbitalem p i słabe wiązanie kowalencyjne powodują słabe sprzężenie antyferromagnetyczne kationów.

3. oddziaływanie kationów o orbitalu e_g zapełnionym w połowie, nakładającym się na orbital p anionu z jednej jego strony i z kationem o pustym orbitalu e_g z drugiej jego strony (kąt między wiązaniami = 180°). Wypadkowy spin kationu jest tu równoległy do spinu elektronu p co prowadzi do umiarkowanego sprzężenia ferromagnetycznego spinów oddziałujących kationów.
4. oddziaływanie kation – anion – kation; kąt między wiązaniami jest mniejszy niż 180° , trudno więc jednoznacznie określić, jakie będzie oddziaływanie, gdyż zależy ono zarówno od struktury elektronowej oddziałujących kationów oraz od kąta między wiązaniami kation – anion – kation. Zakłada się, że istnieje pewna wartość krytyczna, taka, że jeżeli $\alpha > \alpha_{kryt}$, sprzężenie będzie ferromagnetyczne, a dla $\alpha < \alpha_{kryt}$ – antyferromagnetyczne. W związkach ze strukturą spinelową dominujące jest oddziaływanie nadwymienne między kationami A i B, przy czym kąt α wynosi około 125° .

Jeśli kationy znajdują się wewnątrz oktaedrów utworzonych przez aniony, możliwe jest bezpośrednie oddziaływanie kationów przez orbitale t_{2g} – jest to tzw. oddziaływanie 90° – stopniowe, które w zależności od struktury elektronowej kationu i rodzaju anionu może być ferro – lub antyferromagnetyczne. Podobnie można rozważyć i przewidzieć znak oddziaływań wymiennych dla kationów w pozycjach tetraedrycznych [16, 17].

2.3. Właściwości elektryczne.

Ze względu na właściwości elektryczne, substancje można podzielić na przewodniki (przewodniki I rodzaju i przewodniki II rodzaju), dielektryki, półprzewodniki, nadprzewodniki.

- **Przewodniki** to substancje, które zdolne są do przewodzenia prądu elektrycznego.
 - Przewodniki I rodzaju – substancje charakteryzujące przewodnictwem elektronowym. Podczas przepływu prądu elektrycznego nie ulegają zmianom chemicznym (miedź, glin, metale szlachetne, cyna, ołów, wolfram, nikiel, grafit).
 - Przewodniki II rodzaju – to substancje, w których przepływ prądu elektrycznego polega na ruchu jonów (przewodnictwo jonowe). Zachodzi w nich ruch jonów dodatnich i ujemnych poruszających się w przeciwnych kierunkach. Podczas przepływu prądu ulegają one zmianom chemicznym (elektrolity, np. roztwory soli, kwasy, zasady).
- **Dielektryki** to substancje wykazujące właściwości izolacyjne. Nie przewodzą prądu elektrycznego (porcelana, szkło, bakielit, mika, marmur, gumę, powietrze, olej mineralny, woda destylowana, próżnia).

- **Półprzewodniki** wykazują właściwości pośrednie między przewodnikami a dielektrykami (krzem i german).

Właściwości elektryczne zależą od:

- przewodności elektrycznej

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (25)$$

gdzie ρ – rezystywność.

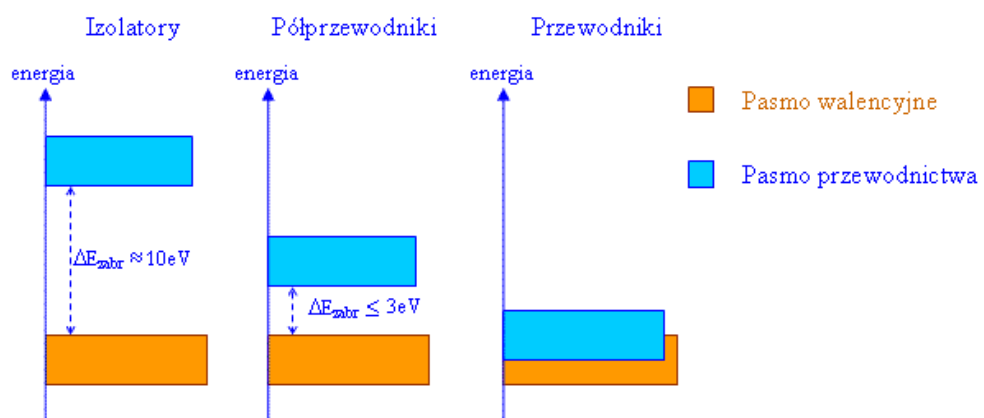
Przewodność elektryczna zależy od:

- rodzaju i stężenia ładunku elektrycznego,
- ruchliwości ładunku w polu elektrycznym,
- stałej dielektrycznej (przenikalności względnej) ϵ .

Stała dielektryczna zależy od:

- przestrzennej konfiguracji ładunku elektrycznego
- możliwości poruszania się ładunku elektrycznego.

Właściwości zależą od struktury elektronowej substancji, to jest od obecności lub braku oraz konfiguracji przerw energetycznych. W przewodnikach nie występują przerwy energetyczne między pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa. W półprzewodnikach przerwa energetyczna jest niewielka, poniżej 2eV, natomiast w izolatorach przerwa energetyczna przekracza 2eV (Rysunek 12) [17,18].



Rys. 12. Schemat modelu pasmowego ciała stałego [17].

3. Charakterystyka spinelu $ZnCr_2Se_4$.

Związek chemiczny o wzorze $ZnCr_2Se_4$ jest półprzewodnikiem typu p ze spiralną strukturą magnetyczną. Wartość momentu magnetycznego w stanie nasycenia wynosi $\mu_{sat} = 6.1\mu_B$, moment efektywny $\mu_{eff} = 5.90 \mu_B$. Parametr sieciowy a wynosi 10.4891 \AA , zaś parametr anionowy u ma wartość 0.253 . Pojawia się tu obszar ujemnej rozszerzalności termicznej w zakresie temperatur od T_N do $100K$. Właściwości magnetyczne $ZnCr_2Se_4$ można wyjaśnić rozważając oddziaływania pomiędzy najbliższymi i dalszymi sąsiadami jonów Cr^{3+} , które zajmują pozycje wyłącznie oktaedryczne, ze względu na dużą energię preferencji do zajmowania tych pozycji. W $ZnCr_2Se_4$ dominują dwa typy oddziaływań: oddziaływania ferromagnetyczne ($Cr - Se - Cr$) i oddziaływania antyferromagnetyczne ($Cr - Se - Se - Cr$). W wyniku tego momenty magnetyczne jonów Cr^{3+} tworzą poniżej temperatury Néela płaską spiralę antyferromagnetyczną, a w płaszczyźnie (001) są uporządkowane ferromagnetycznie, o czym świadczy wysoka i dodatnia wartość paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa. Te zróżnicowane właściwości można modyfikować za pomocą domieszek wprowadzanych do ich sieci krystalicznej. Stwarza to możliwości do projektowania i otrzymywania nowych materiałów niezbędnych we współczesnej technice, takich jak materiały termoelektryczne czy termomagnetyczne [19 – 23].

3.1. Domieszkowane związki na bazie $ZnCr_2Se_4$.

W poniższych tabelach przedstawiono domieszkowane chromity selenowe otrzymane na bazie spinelu $ZnCr_2Se_4$, opisane w literaturze naukowej. W tabelach 4 i 5 uwzględniono związki poli – i monokrystaliczne, opisano położenie domieszki: w pozycji tetraedrycznej lub w oktaedrycznej, oraz scharakteryzowano wpływ domieszki na właściwości magnetyczne związku bazowego.

Tabela 4. Domieszkowane związki polikrystaliczne o strukturze spinelowej otrzymane na bazie związku $ZnCr_2Se_4$.

Jon domieszkowany (pozycja jonu domieszkowanego)	Struktura/Właściwości	Literatura
Al (O)**	Ze wzrostem ilości glinu obserwuje się obniżenie wartości parametrów magnetycznych, istnieje silne oddziaływanie antyferromagnetyczne.	24

Cd (T)*	Ze wzrostem ilości kadmu rosną oddziaływania ferromagnetyczne, co jest potwierdzone przez wzrost paramagnetycznej temperatury Curie – Weissa.	25, 26
Cu (T)	Ze wzrostem ilości miedzi zachodzi zmiana struktury z helikoidalnej na ferromagnetyczną oraz zmiana typu przewodnictwa elektrycznego z półprzewodnikowego na metaliczne.	27
Fe (T)	Domieszka żelaza wywołuje pojawienia się stanu klastrowego szkła spinowego, możliwość przejścia w stan idealnego szkła spinowego potwierdza obniżenie wartości momentu magnetycznego.	28
Ga	Ze wzrostem ilości galu wzrosły oddziaływania antyferromagnetyczne, co jest potwierdzone przez obniżenie wartości paramagnetycznego punktu Curie –Weissa.	29
Gd (O)	Wartość paramagnetycznej temperatury Curie – Weissa maleje ze wzrostem ilości gadolinu co może świadczyć o osłabieniu ferromagnetycznych oddziaływań bliskiego zasięgu. Poniżej temperatury 7.3 K pojawia się stan szkła spinowego.	30
Hg (T)	Ze wzrostem ilości rtęci właściwości zmieniają się z antyferromagnetycznych na ferromagnetyczne. Przy zawartości cynku około 30% pojawia się stan szkła spinowego.	26
Mn (T)	Ze wzrostem ilości manganu rosną wartości parametrów magnetycznych (θ_{cw} , efektywny moment magnetyczny), co świadczy o wzroście oddziaływań ferromagnetycznych.	31
Ni (T)	Przy domieszkowaniu niklem zachodzi zmiana struktury z regularnej na jednoskośną, o bniżenie wartości paramagnetycznego punktu Curie – Weissa wraz ze wzrostem ilości niklu wskazuje na wzrost oddziaływań antyferromagnetycznych.	32, 33
Ni (O)	Ze wzrostem ilości niklu obniżają się wartości efektywnego momentu magnetycznego oraz momentu magnetycznego w stanie nasycenia, co świadczy o obniżeniu parametrów magnetycznych. Wartości paramagnetycznego punktu Curie – Weissa prawie nie zależą od ilości domieszki, co potwierdza oddziaływania ferromagnetyczne pomiędzy najbliższymi sąsiednimi atomami.	34
Sn (T, O)	Przewodnictwo elektryczne zmienia się z typu <i>p</i> na typ <i>n</i> .	35

*T – jon domieszkowany znajduje się w pozycji tetraedrycznej;

**O – jon domieszkowany znajduje się w pozycji oktaedrycznej.

Tabela 5. Domieszkowane związki w postaci monokrystalicznej o strukturze spinelowej otrzymane na bazie związku $ZnCr_2Se_4$.

Jon domieszkowany (pozycja jonu domieszkowanego)	Struktura/Właściwości	Literatura
Al (T)*	Ze wzrostem ilości glinu, zmniejszają się parametry magnetyczne, co wskazuje na wzrost oddziaływań ferromagnetycznych.	36
Al (O)*	Charakter uporządkowania pozostaje antyferromagnetyczny i prawie nie zależy od ilości glinu. Tylko moment magnetyczny w stanie nasycenia obniża się ze wzrostem ilości glinu.	37
Cd (T)	Ze wzrostem ilości kadmu do 0.6% wzrasta oporność elektryczna, co może być spowodowane niedoborem jonów selenu w strukturze.	38
Cu (T)	Ze wzrostem ilości miedzi do 24% oporność elektryczna obniża się, co jest spowodowane tym, że miedź występuje jako akceptor. Ze wzrostem ilości miedzi wzrasta moment magnetyczny oraz wartość paramagnetycznej temperatury Curie – Weissa, co potwierdza wzrost oddziaływań ferromagnetycznych.	38, 39, 40
Dy (T, O)	Ze wzrostem ilości dysprozu obniża się paramagnetyczny punkt Curie – Weissa, co potwierdza wzrost oddziaływań antyferromagnetycznych.	41
Ga (T)	Ze wzrostem ilości galu, rosną parametry magnetyczne, obniża się paramagnetyczny punkt Curie – Weissa, charakter związku pozostaje antyferromagnetyczny.	29, 36, 42
In (T)	Ze wzrostem ilości indu, obniżają się parametry magnetyczne, co świadczy o wzroście oddziaływań antyferromagnetycznych.	36, 38
In (O)	Ze wzrostem ilości indu obniża się paramagnetyczny punkt Curie – Weissa, co potwierdza wzrost oddziaływań antyferromagnetycznych.	43
Mn (T)	Ze wzrostem ilości manganu rosną parametry magnetyczne. Wzrost paramagnetycznego punktu Curie -Weissa wraz z ilością manganu wskazuje na wzrost oddziaływań ferromagnetycznych.	44
Ni (O)	Ze wzrostem ilości niklu obniżają się parametry magnetyczne. Kształt krzywej namagnesowania świadczy o tym, że związek staje się magnetycznie twardy. Pojawia się przewodnictwo polaronowe.	45
Sb (T)	Ze wzrostem ilości antymonu obniża się paramagnetyczny punkt Curie – Weissa, co potwierdza wzrost oddziaływań antyferromagnetycznych.	46
Sn (O)	Ze wzrostem ilości cyny obniża się paramagnetyczny punkt Curie – Weissa, co potwierdza wzrost oddziaływań antyferromagnetycznych. Pojawia się stan szkła spinowego.	47

V (O)	Ze wzrostem ilości wanadu zmniejsza się temperatura Néela. Uporządkowanie magnetyczne odbywa się w 2 etapach: najpierw przy obniżeniu temperatury rosną dwuwymiarowe oddziaływania ferromagnetyczne bliskiego zasięgu w płaszczyźnie, następnie przy temperaturze Néela pojawia się uporządkowanie antyferromagnetyczne między płaszczyznami.	48
-------	---	----

*T – jon domieszkowany znajduje się w pozycji tetraedrycznej;

**O – jon domieszkowany znajduje się w pozycji oktaedrycznej.

4. Zastosowanie chromitów selenowych.

Związki o strukturze spinelowej są materiałami o wielu potencjalnych możliwościach. Ze względu na swoje właściwości termoelektryczne mogą być zastosowane jak wysokoczułe urządzenia wąskopasmowe, dostrajane przez pole magnetyczne [49]: w odbiornikach, w tym odbiornikach kwantowych, fotodetektorach, detektorach podczerwieni, konwerterach częstotliwości, urządzeniach nad wysokiej częstotliwości; w chłodziarkach i generatorach mocy: do elektronicznych lodówek, jako materiały do baterii słonecznej (CuCr_2Se_4); w kondensatorach o dużej pojemności ($\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$). Oprócz tego mogą być stosowane w elektronice jako np. modulatory światła IR (FeCr_2S_4 , CoCr_2S_4 , HgCr_2Se_4 domieszkowane miedzią), w diodach laserowych (CdCr_2Se_4), jako magneto-optyczne urządzenia przełączające, urządzenia magnetoelektroniczne ze wzajemną kontrolą właściwości magnetycznych i elektrycznych (kontrolujące polaryzację elektroniczną za pomocą wirującego pola magnetycznego - ZnCr_2Se_4), jako czujniki, w tym czujniki ciśnienia, fotoczuJNIKI (CdCr_2Se_4) [50 – 54].

5. Metody otrzymywania chromitów selenowych.

5.1. Metoda ceramiczna.

Spośród wielu reakcji przebiegających w ciele stałym, jednym z ważniejszych jest proces spiekania. Spiekanie jest procesem samorzutnym wraz z podniesieniem temperatury, oraz zjawiskiem nieodwracalnym polegającym na przejściu sypkiego lub słabo związanego proszku w lity polikryształ. Spiekanie obejmuje przebudowę krystalitów ciała stałego [4, 6].

Podczas spiekania następuje wiązanie się stykających się ziaren. Warunkiem prawidłowego zajścia procesu jest odpowiednia temperatura, która nie może być zbyt wysoka ze względu na

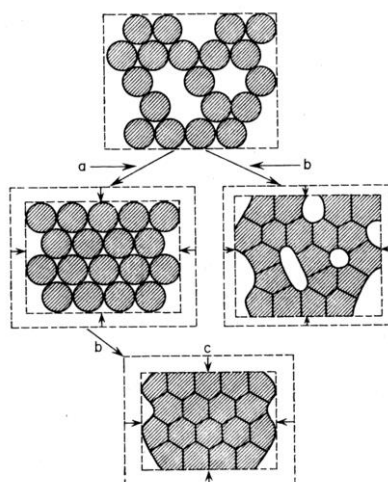
możliwość stopienia ziaren. Podczas procesu spiekania zachodzi ciągła zmiana energii i gęstości źródeł i pułapek defektów. Źródłami lub pułapkami defektów są granice ziaren.

W czasie spiekania wyróżnić można dwa stadia:

- przyjęcie przez ziarna proszku bardziej gęstego ułożenia na skutek ich przegrupowania;
- zwiększenie się powierzchni kontaktów między ziarnami, co spowodowane jest przenoszeniem masy z miejsca styku ziaren do porów.

W początkowym stadium procesu może zachodzić dyfuzja powierzchniowa. W dalszym etapie może zachodzić dyfuzja objętościowa, dyfuzja po granicach ziaren, dyfuzja wzdłuż dyslokacji- związane to jest z tym, że pory ulegają zamknięciu. W ostatnim etapie procesu następuje zapełnienie porów związane z przepływem masy do wnętrza porów (Rysunek 13).

Istotne znaczenie dla procesu spiekania ma geometria układu ziaren, ich wymiary, kształt, zależne od sposobu przygotowywania wyjściowych proszków. Poniższy rysunek obrazuje etapy spiekania.

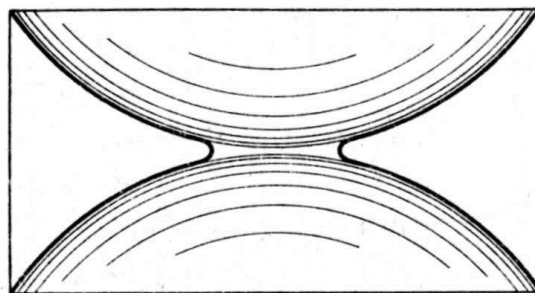


Rys. 13. *Etapy spiekania*[4].

Bodźcem procesu spiekania jest spadek swobodnej energii powierzchniowej, zachodzący równocześnie z wzrostem poszczególnych krystalitów, co wiąże się ze zmniejszeniem energii międzyfazowej granic ziaren [4, 6]. Proces spiekania oparty jest na przenoszeniu masy, które to może odbywać się różnymi sposobami. Siłą napędową procesów przenoszenia masy w czasie spiekania są naprężenia występujące w miejscach styku ziaren gdzie tworzy się „szyjka” (Rysunek 14).

W „szyjce” podczas spiekania zachodzi:

- zmniejszanie udziału porów przez zmianę ułożenia ziaren z luźniejszego na gęstsze,
- eliminacja porów na skutek zbliżania się centrów ziaren do siebie.



Rys. 14. „Szyjka”[4].

Szybkość procesu spiekania może ulec drastycznej zmianie na skutek występowania domieszki obcych jonów, które mają inną wartościowość niż jony wchodzące w skład sieci macierzystej. Następuje wtedy dyfuzja sieciowa jednego z jonów. Stężenia defektów warunkujących transport jonów są wzajemnie sprzężone za pośrednictwem równowag defektowych, tak że wzrost stężenia jednego rodzaju defektów jonowych powoduje spadek stężenia defektów drugiego rodzaju i na odwrót. W przypadku związków trójskładnikowych (np. podczas spiekania spineli) sytuacja jest podobna.

W końcowych stadiach spiekania następuje rozrost ziaren. Proces ten może być zahamowany przez obecność wtrąceń obcych faz – stałej, ciekłej i gazowej, które mogą spowodować nieciągły rozrost ziaren. Wprowadzenie fazy ciekłej może hamować lub przyspieszać rozrost ziaren, w zależności od właściwości i udziału objętościowego.

W polikryształach złożonych z ziaren o różnej wielkości może pojawić się zahamowanie procesu rozrostu ziaren przez wtrącenia obcych faz. Jeżeli w polikryształe znajdzie się choć jedno ziarno, którego przekrój jest wielobokiem o dużej liczbie boków, to te boki mają większą krzywiznę niż w pozostałych ziarnach. Ziarna te mogą rozrastać się kosztem pozostałych ziaren, których rozrost został zahamowany przez wytrącenia. Wraz ze wzrostem wymiarów ziaren zwiększa się siła napędowa rozrostu ziaren. W konsekwencji następuje rozrost części ziaren do bardzo dużych rozmiarów. Taki nieciągły rozrost ziaren ma też wpływ na właściwości spieku [4, 6].

- **Reakcje tworzenia się spineli**

Dzięki znajomości kinetyki i mechanizmu powstawania związków o strukturze spinelowej, można znaleźć optymalne warunki ich otrzymywania.

Wyznaczenie teoretyczne szybkości reakcji tworzenia się spinelu wymaga kilku założeń:

1. Reagujące między sobą związki są całkowicie zwarte, a kontakt między nimi jest idealny.
2. W układzie *quasi*-binarnym $\mathbf{AX} - \mathbf{B}_2\mathbf{X}_3$ powstaje tylko jeden związek – spinel.

3. Reakcja zachodzi izotermicznie.

4. W warstwie reakcyjnej i na granicach faz istnieje równowaga termodynamiczna.

Znając standardową energię swobodną i współczynniki dyfuzji chemicznej jonów można dzięki tym założeniom obliczyć szybkość reakcji [4, 6].

Reakcja tworzenia się spinelu: $\text{AX} + \text{B}_2\text{X}_3 = \text{AB}_2\text{X}_4$ jest heterogeniczna. Transport masy zachodzi przez granice faz oraz produkt reakcji. Wzrost grubości warstwy reakcyjnej spowalnia dyfuzję zachodzącą przez produkt reakcji, w porównaniu z dyfuzją na granicy faz. Gdy grubość warstwy spinelu osiągnie $1\mu\text{m}$, ustalają się lokalne równowagi termodynamiczne na granicach faz. Reakcję tworzenia się spineli w sposób ilościowy można opisać za pomocą parabolicznego prawa wzrostu warstwy spinelu AB_2X_4 [6]:

$$\Delta x^2 = 2\bar{k}t \quad (26)$$

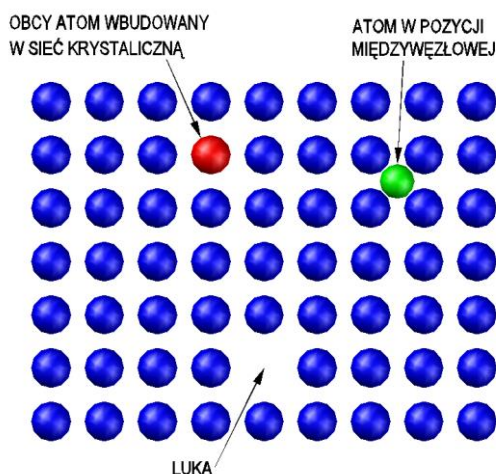
gdzie: Δx – grubość warstwy spinelu po czasie t , \bar{k} – racjonalna stała szybkości, zawierająca w sobie stężenie, wartościowość, współczynniki dyfuzji i potencjał chemiczny.

W substancjach polikrystalicznych lub porowatych szybkość reakcji zależy od dyfuzji po granicach ziaren lub po powierzchniach wewnętrznych. Takie efekty pojawiają się podczas tworzenia się ferrytów lub chromitów [6].

- **Wpływ domieszek na zdefektowanie kryształów**

Wprowadzenie do sieci przestrzennej kryształu obcych atomów lub jonów wpływa znacząco na właściwości fizyczne i chemiczne tych kryształów. Na przykład wbudowanie litu do związku ZnO w warunkach utleniających, powoduje zmniejszenie przewodnictwa elektronowego tego tlenku, który po przekroczeniu pewnej określonej ilości jonów litu, zmienia charakter przewodnictwa i staje się półprzewodnikiem dziurowym.

Obcy atom może zostać wbudowany w pozycje węzłowe lub w pozycje międzywęzłowe.



Rys. 15. Defekty punktowe występujące w sieci krystalicznej.

Jak widać na rysunku 15, struktura kryształu zostaje przy takim wbudowaniu zaburzona tylko w określonych, nielicznych obszarach sieci przestrzennej. O sposobie, w jaki obcy atom wbudowuje się do sieci decydują warunki energetyczne, czyli charakter i energia wiązań chemicznych, siły van der Waalsa i siły odpychania Borna.

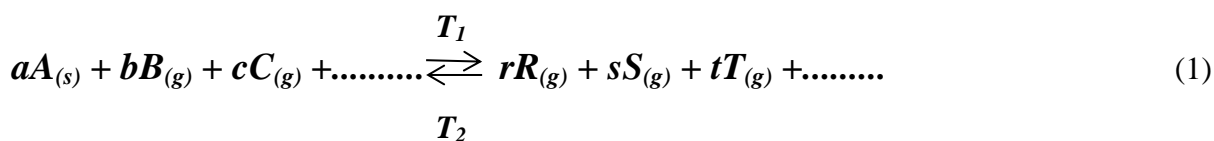
Drugi, istotny czynnik określający charakter wpływu obcego atomu na właściwości kryształu macierzystego jest różnica między jego wartościowością a wartościowością atomu, który został przez niego zastąpiony. Większość właściwości fizycznych zmienia się monotonicznie ze zmianą składu chemicznego kryształu. Gęstość i parametr sieciowy zmieniają się liniowo od wartości charakterystycznej dla jednego czystego związku do wartości charakterystycznej dla drugiego związku – jest to prawo Vegarda [4].

5.2. Metoda gazowego transportu chemicznego.

W metodzie gazowego transportu chemicznego, w układach wieloskładnikowych monokryształy rosną w niższych temperaturach, dzięki temu można otrzymać odmianę polimorficzną o niskiej temperaturze topnienia [55].

- **Chemiczna reakcja transportująca**

Proces transportu chemicznego polega na przenoszeniu ciała stałego za pośrednictwem fazy gazowej z obszaru o temperaturze T_1 do obszaru o innej temperaturze T_2 za pomocą substancji transportującej. Substancja ta spełni swoje zadanie tylko wtedy, gdy pomiędzy nią a ciałem stałym zachodzi heterogeniczna reakcja odwracalna, w wyniku której powstają tylko gazowe produkty zgodnie z równaniem [56, 57]:



gdzie:

$A_{(s)}$ – substancja stała podlegająca przenoszeniu,

$B_{(g)}, C_{(g)}, \dots$ – substancje transportujące,

$R_{(g)}, S_{(g)}, tT_{(g)}, \dots$ – gazowe produkty reakcji,

$a, b, c, \dots, r, s, t, \dots$ – ilość moli substratów i produktów,

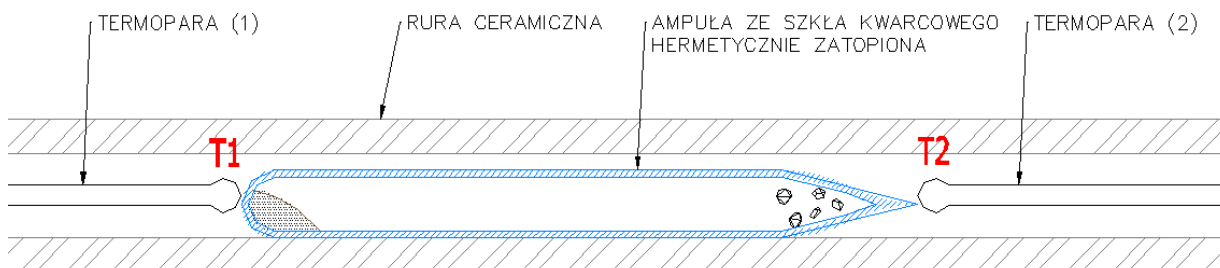
T_1 – temperatura strefy rozpuszczania, T_2 – temperatura strefy krystalizacji.

Temperatury T_1 i T_2 są tak dobrane, że w temperaturze T_1 reakcja biegnie w prawo, a w temperaturze T_2 – w lewo. Reakcja opisana równaniem (1) nazywana jest **chemiczną reakcją transportującą**. W procesie transportu chemicznego można wyróżnić trzy zasadnicze etapy:

1. przechodzenie substancji $A_{(s)}$ do fazy gazowej w temperaturze T_1 (strefa rozpuszczania); ciało $A_{(s)}$ reaguje z substancjami $B_{(g)}, C_{(g)}, \dots$ i przechodzi do fazy gazowej w formie związków $R_{(g)}, S_{(g)}, \dots$. W rezultacie powstaje mieszanina gazów B, C, \dots, R, S, \dots będąca w stanie równowagi chemicznej, co oznacza, że mieszanina ta jest gazowym roztworem nasyconym (substancję transportującą często nazywa się rozpuszczalnikiem gazowym).
2. Przenoszenie produktów reakcji (1) z obszaru o temperaturze T_1 do obszaru o temperaturze T_2 ; mieszanina ta jest przenoszona do obszaru o temperaturze T_2 przez dyfuzję, konwekcję lub wymuszony przepływ gazów.
3. Krystalizacja substancji $A_{(s)}$ w temperaturze T_2 ; w temperaturze T_2 zachodzi krystalizacja substancji $A_{(s)}$, w wyniku czego roztwór nasycony staje się nienasyconym.

Roztwór gazowy wraca do strefy rozpuszczania, uzupełnia ubytek substancji $A_{(s)}$ i znów jako roztwór przesycony wędruje do strefy krystalizacji.

Reakcje transportu chemicznego można prowadzić w układzie otwartym ($p = \text{const}$) lub zamkniętym ($V = \text{const}$) – rysunek 16. W układzie otwartym, aby całkowicie przenieść substancję $A_{(s)}$ ze strefy rozpuszczania do strefy krystalizacji, należy przepuścić taką ilość substancji transportującej, jaka byłaby potrzebna do jednorazowego rozpuszczenia substratów biorących udział w reakcji. W układzie zamkniętym wymagane jest o wiele mniej substancji transportującej, tylko tyle ile potrzeba do wypełnienia całej objętości układu. Substancja transportująca znajduje się w ciągłym obiegu zamkniętym między strefami, dzięki czemu może przenieść dużą ilość ciała stałego [55 – 57].



Rys. 16. Schemat układu technologicznego do wzrostu kryształów metodą gazowego transportu chemicznego w układzie zamkniętym.

- **Termodynamika procesu transportu chemicznego**

Warunkiem koniecznym transportu chemicznego jest różnica potencjałów chemicznych $\Delta\mu_i$ między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji, dzięki której możliwy jest transport masy i substancje mogą przejść z jednej strefy do drugiej. Różnicę tę osiąga się przez wytworzenie odpowiedniej różnicy temperatur ΔT pomiędzy strefami. Różnicę potencjałów chemicznych można opisać za pomocą różnicy ciśnień cząstkowych Δp_i ($\Delta\mu_i = RT\Delta p_i$) jednego ze składników roztworu gazowego (rozpuszczalnika lub produktu reakcji), która powstaje między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji, przy założeniu, że między strefami nie ma wymiany gazów i w strefie krystalizacji jest już faza stała. Równowagowe ciśnienia cząstkowe składników p_i zależą od wartości stałej równowagi K_p reakcji (1) w danej temperaturze. W układzie zamkniętym należy jeszcze uwzględnić ilość moli rozpuszczalnika gazowego N_i i całkowitą objętość układu V . Największe zmiany zachodzą wówczas, gdy $\log K_p$ ma wartość zbliżoną do zera. Największe wartości Δp_i przy małych zmianach stałej równowagi K_p są możliwe wówczas, gdy wartość K_p jest bliska jedności, wtedy nawet przy małej różnicy temperatur ΔT reakcja może osiągnąć dużą zdolność transportującą.

Do oceny zdolności transportującej reakcji można stosować zmiany energii swobodnej ΔG° zamiast stałej równowagi K_p , gdyż wielkości te związane są wzorem [55, 57, 58]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (27)$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura bezwzględna, K_p – stała równowagi
 ΔG° , ΔH° , ΔS° – odpowiednio zmiany energii swobodnej, entalpii i entropii reakcji.

Znak entalpii reakcji ΔH° informuje o kierunku reakcji. Z równania izobary van't Hoffa:

$$\frac{d \ln K_p}{dt} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (28)$$

wynika, że dla reakcji endotermicznych ($\Delta H^\circ > 0$) stała równowagi K_p rośnie ze wzrostem temperatury, czyli rozpuszczanie substancji $A_{(s)}$ zachodzi w wyższej, a krystalizacja w niższej temperaturze. Transport biegnie w kierunku od temperatury wyższej do niższej ($T_1 > T_2$).

Dla reakcji egzotermicznych ($\Delta H^\circ < 0$) rozpuszczanie ciała $A_{(s)}$ zachodzi w niższej, a krystalizacja w wyższej temperaturze, czyli transport przebiega w kierunku od temperatury niższej do wyższej ($T_1 < T_2$) [56, 57].

- **Wybór środka transportującego**

Jako środka transportującego powinno się używać takiej substancji, za pomocą której można osiągnąć duże różnice Δp_i przy pomocy małej różnicy ΔT , czyli należy znaleźć taką reakcję transportującą, dla której stała równowagi K_p lub zmiana energii swobodnej ΔG° , nie są skrajnie przesunięte ani w prawo, ani w lewo, dla danego zakresu temperatur. Najczęściej stosuje się chlorowce (F_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2) i chlorowcowodory (np. HCl) oraz lotne halogenki niektórych metali np. $NbCl_5$, $AsCl_3$, $CrCl_3$, $TeCl_4$. Obowiązuje tu reguła, że przenoszenie substancji w postaci jej halogenku może być skuteczne, gdy trwałość przenoszonego związku, wyznaczona z entalpii tworzenia ΔH°_p , jest porównywalna z trwałością tego halogenku [55 – 57].

Jeżeli założyć, że dla pewnego niewielkiego zakresu temperatur ciepło reakcji ΔH° nie zależy od temperatury, to równanie (28) można scałkować, w wyniku czego otrzymuje się wyrażenie:

$$\log K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + const \quad (29)$$

W rzeczywistości ciepło reakcji jest na ogół funkcją temperatury, określoną przez prawo Kirchoffa, zgodnie z którym znając standardową entalpię reakcji oraz różnicę sum średnich ciepł molowych produktów i substratów (pomnożonych przez odpowiednie współczynniki stechiometryczne) można obliczyć zmianę entalpii reakcji w temperaturze T [58, 59].

Często się zdarza, że równocześnie z podstawową reakcją transportującą mogą zachodzić reakcje towarzyszące, które mogą wpłynąć na skład ilościowy i jakościowy roztworu gazowego, a nawet zmienić kierunek transportu. Najczęściej są to reakcje dysocjacji rozpuszczalnika lub produktów reakcji [57, 58].

- **Dynamika gazów**

W układzie zamkniętym samorzutne przemieszczanie się gazów między strefą rozpuszczania i krystalizacji odbywa się na różnej drodze w zależności od temperatury, ciśnienia i geometrii układu. Przy małych ciśnieniach cząstkowych ($10^{-3} < p < 3$ atm) transport gazów zachodzi przez dyfuzję, a przy wysokich ciśnieniach ($p > 3$ atm) przez konwekcję. W reakcjach, które przebiegają ze zmianą ilości moli, procesom tym towarzyszy strumień gazów. Zwykle jednak w procesie transportu biorą udział wszystkie te procesy, które można opisać za pomocą funkcji R (parametrami opisującymi tę funkcję są T_1 , T_2 , współczynniki dyfuzji gazów D_i i lepkości mieszaniny gazów oraz geometria układu – długość i przekrój ampuley).

Szybkość transportu m_t , czyli masę ciała przeniesionego w jednostce czasu można opisać wzorem [57]:

$$m_t = \frac{\Delta p_i}{R} \quad (30)$$

- ***Kinetyka reakcji***

Rozważając szybkość transportu chemicznego w układach zamkniętych, stwierdzono, że dla danego p_i szybkość ta jest ograniczona przez szybkość przepływu gazów pomiędzy strefami, a nie przez szybkość reakcji w strefach rozpuszczania i krystalizacji. Równowaga przepływu gazów między strefami ustala się bardzo szybko, szczególnie dla reakcji zachodzących w temperaturach powyżej 500°C. Mogą się zdarzyć reakcje, których szybkość jest bardzo mała i chociaż pod względem termodynamicznym są one możliwe, to transport nie zachodzi.

Przypadki takie zdarzają się w układach zamkniętych, gdzie transport gazów zachodzi przez dyfuzję i mieszanina gazów znajduje się w każdej strefie wystarczająco długo [57].

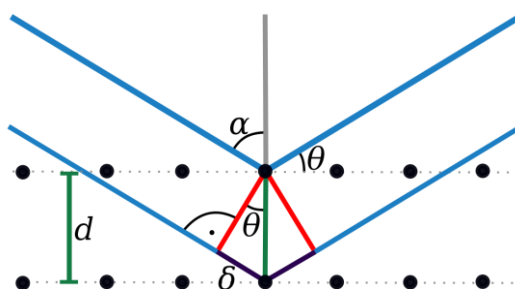
IV. Zastosowane metody badawcze.

1. Dyfrakcja rentgenowska.

Dyfrakcja rentgenowska to pośrednia metoda pozwalająca na opisanie struktury ciała stałego; pozwala stwierdzić, jakie fazy krystaliczne występują w materiale badanym. Określa układ krystalograficzny i klasę dyfrakcyjną kryształu, wyznacza długość krawędzi komórki elementarnej, jej objętość, oraz liczbę atomów czy cząsteczek znajdujących się w niej, określa grupę przestrzenną kryształu. Promienie rentgenowskie są falami elektromagnetycznymi o długości fali 0.001 – 500Å, zaś w rentgenowskiej analizie strukturalnej wykorzystuje się promienie o długości fali 0.2 – 2.5Å. Po zetknięciu promieni rentgenowskich z materią można zaobserwować zjawisko emisji rentgenowskiego promieniowania, zjawisko powstania niekoherentnego promieniowania i koherentnego promieniowania rozproszonego. Zjawisko emisji rentgenowskiego promieniowania zachodzi wtedy, gdy foton padającego promieniowania ma na tyle dużą energię, aby móc wybić elektron z wewnętrznych powłok atomu, co prowadzi do emisji charakterystycznego promieniowania. Powstanie niekoherentnego promieniowania następuje wówczas, gdy foton promieniowania rentgenowskiego zderza się sprężysto z elektronem materii, nadając mu pewną energię kinetyczną, równocześnie obniżając swoją

energię i zmieniając kierunek (efekt Comptona) – uzyskuje w ten sposób promieniowanie ma większą długość fali niż promieniowanie padające. Promieniowanie to nie może brać udziału w dyfrakcji, gdyż jego faza nie jest związana z fazą promieniowania padającego – nie daje efektów interferencyjnych, efekty niepożądane w postaci zaciemnionego tła na dyfraktogramie. Koherentne promieniowanie rozproszone powstaje wówczas, gdy foton promieniowania zderza się z elektronami materii powodując to, że każdy elektron staje się samodzielnym źródłem promieniowania o takiej długości fali jak wiązka padająca – promieniowanie to na wszystkich atomach ulega w pewnych kierunkach wzmocnieniu, a w innych osłabieniu [60, 61].

Podstawą rentgenowskiej analizy strukturalnej jest koherentne promieniowanie rozproszone, które rozchodzi się we wszystkich kierunkach i ulega interferencji (Rysunek 17).



Rys. 17. Dyfrakcja promieni rentgenowskich na równoległych płaszczyznach o odległości międzyplaszczynowej d_{hkl} [54].

Równaniem opisującym geometryczny warunek dyfrakcji promieni rentgenowskich na płaszczyznach o odległościach międzyplaszczynowych d_{hkl} jest równanie Bragga wyrażające się wzorem [60, 61]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (31)$$

gdzie: n – rząd odbicia (lub ugięcia), λ – długość fali promieniowania, d_{hkl} – odległość międzyplaszczynowa, θ – kąt odbicia.

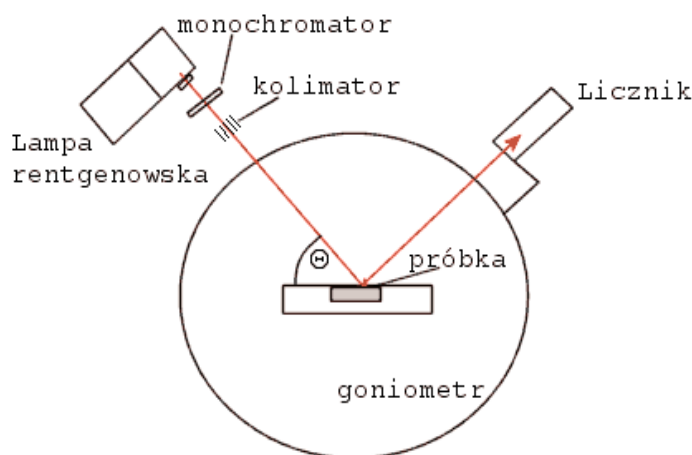
- **Budowa dyfraktometru**

Dyfraktometr jest to przyrząd pomiarowy służący do analizy struktury substancji krystalicznych, na podstawie ich obrazów dyfrakcyjnych. Dyfraktometr rejestruje kierunki (kąty odbłyску) oraz natężenia ugiętych wiązek promieniowania. W zależności od użytego promieniowania dyfraktometry dzieli się na rentgenowskie (stosowane najczęściej), neutronów i elektronów [60].

Rozróżnia się dwa podstawowe rodzaje dyfraktometrów rentgenowskich:

- służące do badania monokryształów (jest to podstawowe narzędzie w rentgenografii strukturalnej),
- służące do badania ciał polikrystalicznych (proszków).

Współczesne dyfraktometry wyposaża się w komputer sterujący jego pracą oraz zbierający i przetwarzający uzyskane dane. Schemat budowy dyfraktometru przedstawiono na rysunku 18.



Rys.18. Schematyczny rysunek dyfraktometru rentgenowskiego [60].

Zasada działania dyfraktometru pokazanego na rysunku 18 polega na jednoczesnym zsynchronizowanym obrocie próbki o kąt θ i układu rejestrującego o kąt 2θ . Dla każdego położenia kąтового rejestrowany jest kąt 2θ oraz odpowiadające mu natężenie odbitego od próbki promieniowania [60].

1.1. Metoda Rietvelda [60].

Metoda Rietvelda jest metodą polegającą na rejestracji dyfraktogramów w możliwie szerokim przedziale kątowym 2θ , a następnie obliczenie parametrów strukturalnych poprzez metodę najmniejszych kwadratów. Ma ona zastosowanie w udokładnianiu znanych danych strukturalnych ciał krystalicznych, w ocenie wielkości kryształitów, zniekształceń sieciowych i ilościowej analizy fazowej – te informacje można uzyskać na podstawie materiału polikrystalicznego. Dane strukturalne dla tej techniki otrzymuje się poprzez metodę najmniejszych kwadratów – kolejno punkt po punkcie porównuje się dyfraktogram eksperymentalny z teoretycznym (obliczonym na podstawie założonego modelu struktury).

Zastosowanie metody najmniejszych kwadratów wymaga utworzenia takiej funkcji, która ma postać ważonej sumy kwadratów różnic między wartościami natężeń eksperymentalnych (I_e) i teoretycznych (I_t) – sumowania dokonuje się po wszystkich punktach (kątach 2θ) dyfraktogramów. Funkcja ta ma postać:

$$R(\alpha) = \sum_i W_i [I_e - I_t(\alpha)]^2 \quad (32)$$

gdzie: α – zbiór wszystkich szukanych parametrów struktury dopasowanych w procesie

iteracyjnym, W_i – waga statystyczna wyrażona wzorem $W_i \frac{1}{I_e}$,

I_e – wartość natężenia eksperymentalnego, I_t – wartość natężenia teoretycznego.

W metodzie Rietvelda bierze się pod uwagę cały dyfraktogram, gdzie wyrażenie na natężenie teoretyczne (I_t) musi opisywać właściwy kształt refleksów oraz zawierać poprawny model tła (modeluje się je za pomocą wielomianu stopnia piątego zmiennej 2θ).

Natężenie teoretyczne (I_t) w dowolnym punkcie wyrażone jest wzorem:

$$I_t = s \sum_{hkl} (L \cdot P) \cdot F_{hkl}^2 \cdot P_{hkl} \cdot G(2\theta_{i,hkl}) \cdot P' \cdot A + I_b \quad (33)$$

gdzie: s – czynnik skali, $(L \cdot P)$ – czynniki Lorentza i polaryzacji,

F_{hkl} – czynnik struktury (powierzchnia pod refleksem jest proporcjonalna do natężenia i do kwadratu czynnika struktury), P_{hkl} – czynnik krotności,

$G(2\theta_{i,hkl})$ – funkcja analityczna opisująca kształt refleksu dyfrakcyjnego o położeniu maksimum w punkcie $2\theta_{i,hkl}$ o postaci:

$$G(2\Theta_{i,hkl}) = G(2\Theta_i - 2\Theta_{hkl}) \quad (34)$$

gdzie: P' – poprawka na teksturę w próbce, A – czynnik absorpcji próbki,

I_b – natężenie tła liczone jako $\sum_{n=1}^5 B_n (2\Theta_i)^n$,

\sum_{hkl} - suma po wszystkich refleksach hkl dających wkład do natężenia w i-tym punkcie.

Funkcje analityczne $G(2\theta_{i,hkl})$ stosowane do opisu profilu refleksu dyfrakcyjnego mogą przybierać różne postacie:

- funkcji Gaussa;
- funkcji Lorentza (oraz jego zmodyfikowanych wersji);
- funkcji pseudo-Voigta;
- funkcji Persona VII.

Wyrażenie na natężenie teoretyczne (I_t) w i-tym punkcie dyfraktogramu zawiera parametry, które można podzielić na 4 grupy:

- do parametrów struktury wchodzących w skład czynnika F_{hkl} należą: stałe sieciowe (a_0, b_0, c_0), współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej (x, y, z), czynniki temperatury, kierunki i wartości wektorów magnetycznych.
- Do parametrów profilu refleksu dyfrakcyjnego należą: parametry funkcji analitycznych, szerokości połówkowej i asymetrii refleksu oraz współczynniki wielomianu tła.
- Parametry aparaturowe to poprawka na położenie zerowe licznika, odchylenie powierzchni próbki od osi goniometru.
- Parametry próbki to informacje o obecności tekstury, wielkości kryształitów, zniekształceń oraz dla próbek wielofazowych udziały masowe poszczególnych faz.

Dopasowanie modelu teoretycznego do rzeczywistego opiera się na podstawie czynników R, z których największe zastosowanie mają:

Czynnik ważony $R_{w,p}$:

$$R_{w,p} = \left[\frac{\sum_i W_i (I_e - I_t)^2}{\sum_i W_i (I_e)^2} \right]^{1/2} \quad (35)$$

na jego wartość mają wpływ:

- statystyka zliczeń,
- niedopasowanie profilu refleksu właściwą funkcją analityczną.

Współczynnik jakości dopasowania GoF (*Goodness of Fit*):

$$GoF = \frac{\sum_i W_i (I_e - I_t)^2}{N - P} \quad (36)$$

Współczynnik jakości dopasowania parametrów struktury R_B (czynnik Bragga):

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{k(eks)} - I_{k(teor)}|}{\sum_k I_{k(eks)}} \quad (37)$$

Jest on dobrym wskaźnikiem dopasowania, gdyż ma na niego niewielki wpływ statystyka zliczeń tła.

Oznaczenia powyższych wzorów: N – liczba punktów pomiarowych, P – liczba dopasowanych parametrów, W_i – waga statystyczna, $I_e, I_{(eks)}$ – natężenie eksperymentalne, $I_t, I_{(teor)}$ – natężenie teoretyczne (obliczone), I_k – natężenie k-tego refleksu w maksimum, \sum_i – sumowanie po wszystkich punktach pomiarowych, \sum_k – sumowanie po wszystkich refleksach hkl.

Metoda Rietvelda ma szerokie zastosowanie, między innymi do [60]:

- zgłębienia budowy komórek elementarnych ciał o znanej strukturze;
- określenia budowy komórek elementarnych ciał znając wstępne dane takie jak: układ krystalograficzny, stałe sieciowe, grupa przestrzenna itp.;
- określenia położenia w komórce elementarnej atomów pierwiastków lekkich (np. tlenu);
- ilościowej analizy fazowej;
- uzyskiwania informacji o stopniu teksturowania materiału, wielkości kryształitów i mikroznieszczeń.

2. Skaningowa mikroskopia elektronowa [62].

Mikroskopia elektronowa to przydatna i coraz bardziej powszechna technika służąca do charakterystyki powierzchni, obszarów przypowierzchniowych, składu chemicznego oraz struktur materiałów o budowie nanostrukturalnej. Zastosowanie znalazły różne metody mikroskopowe i spektroskopowe, takie jak:

- Transmisyjna mikroskopia elektronowa – TEM (*Transmission Electron Microscopy*),
- Skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM (*Scanning Electron Microscopy*),
- Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa – STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*),

- Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*),
- Spektroskopia strat energii elektronów – EELS (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*).

Metody te wykorzystują wiązkę elektronów oraz ich oddziaływanie z materia, co pozwala uzyskać wiele ważnych informacji dotyczących analizowanych próbek.

Podstawowym elementem mikroskopu elektronowego jest kolumna zawierająca źródło elektronów (z którego emitowane są elektrony). Wstępnie ukształtowana wiązka elektronów w obszarze między katodą a anodą, zostaje rozpędzona uzyskując energię:

$$E = eU \quad (38)$$

gdzie: e – ładunek elektronu, U – napięcie między katodą a anodą.

Wzrost napięcia zwiększa pęd elektronów, a to wywołuje zmniejszenie długości fali. Dzięki wysokiej próżni w kolumnie elektrony poruszają się swobodnie od działa do ekranu. Wiązka rozpędzonych elektronów padająca na próbkę, wywołuje szereg efektów wykorzystywanych w różnych aparaturach badawczych. Część z elektronów przechodzi przez preparat, a następnie skupiana jest przez układ trzech soczewek: obiektywową, pośrednią i projekcyjną.

- ***Oddziaływanie elektronów z próbką***

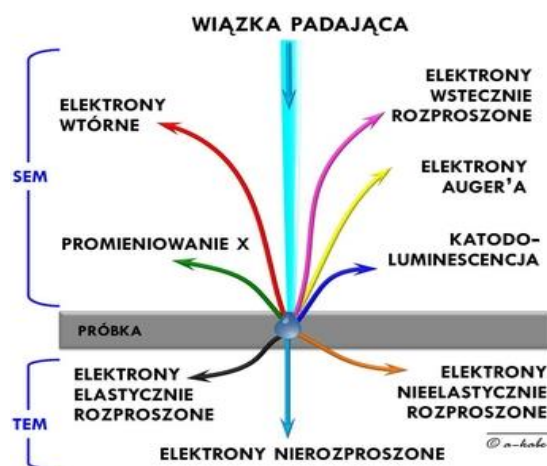
Elektrony padając na próbkę, zderzają się z jej atomami, w wyniku czego:

- tracą energię kinetyczną,
- ulegają całkowitemu pochłonięciu lub odbiciu od próbki,
- powodują emisję promieniowania bądź mogą przeniknąć przez preparat, z którym oddziałują.

Pochłonięta energia przekształcana jest przede wszystkim w ciepło. Grubość próbki oraz jej skład chemiczny, to dwa czynniki wpływające na stosunek liczby elektronów odbitych, przechodzących i pochłoniętych. Wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastków obecnych w próbce, maleje liczba elektronów pochłoniętych, a rośnie odbitych.

W każdym punkcie analizowanego obszaru wiązka elektronów pierwotnych oddziałuje z atomami badanego preparatu powodując emisję energii pod różnymi postaciami (Rysunek 19):

- elektronów odbitych (SE),
- elektronów wtórnych lub inaczej nazywanych wstecznie rozproszonych (BSE),
- elektronów Augera,
- promieniowania rentgenowskiego,
- promieniowania fluorescencyjnego.



Rys. 19. *Odziaływanie wiązki elektronów z materią [62].*

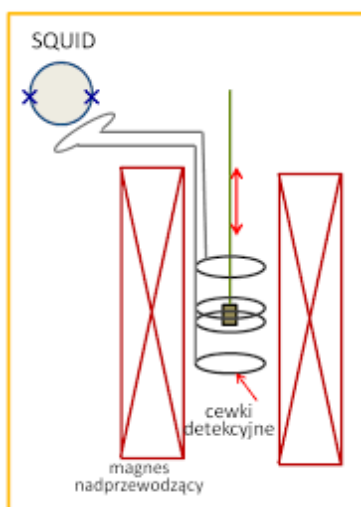
Skaningowy mikroskop elektronowy, z detektorem EDS (*Energy Dispersive X – Ray Spectroscopy*), pozwala na identyfikację składu pierwiastkowego badanego materiału dla wszystkich pierwiastków, o liczbie atomowej większej niż bor. Większość pierwiastków jest wykrywana przy stężeniach rzędu 0.1%. Metoda EDS pozwala na uzyskanie widma (zbioru linii promieniowania charakterystycznego z tłem promieniowania ciągłego) z wybranego obszaru lub punktu próbki. Widmo jest wyskalowane w kiloelektronowoltach (keV) na osi odciętych i liczbą impulsów na osi rzędnych. Linie przewyższające tło tworzą tzw. piki. Analiza jakościowa polega na identyfikacji występujących linii spektralnych i przypisaniu ich poszczególnym pierwiastkom.

3. Pomiary magnetyczne [63].

Najczulszym detektorem momentów magnetycznych jest magnetometr bazujący na pomiarze zmian strumienia magnetycznego przy pomocy nadprzewodzącego interferometru kwantowego – elementu SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). SQUID działa jako konwerter strumień-napięcie, umożliwiając badania słabych magnetyków oraz bardzo małych próbek, włącznie z materiałami biologicznymi i układami w skali nano. Ważnym podkreślenia jest fakt, że pomiary przy użyciu magnetometru nadprzewodzącego SQUID są jedyną techniką pozwalającą na wyznaczenie magnetycznego momentu próbki w jednostkach absolutnych. Schemat magnetometru przedstawiony jest na rysunku 20. Oprócz elementu SQUID w magnetometrze znajduje się magnes nadprzewodzący wytwarzający jednorodne pole

magnetyczne o natężeniu kilku tesli oraz nadprzewodząca cewka ekranująca, która izoluje SQUID od fluktuacji pól zewnętrznych.

Wszystkie elementy nadprzewodzące znajdują się w temperaturze ciekłego helu równej 4.2 K. Podczas pomiaru próbka przesuwa się lub drga w nadprzewodzących cewkach detekcyjnych, w jednorodnym polu magnetycznym. Moment magnetyczny poruszającej się próbki indukuje w cewkach prąd. Cewki detekcyjne sprzężone są indukcyjnie ze SQUIDem, który mierzy indukowany moment działając jako konwerter strumień – napięcie. Sygnał ze SQUIDA jest wzmacniany i mierzony przy pomocy elektroniki pracującej w temperaturze pokojowej.



Rys. 20. Schemat magnetometru SQUID [63].

4. Pomiary elektryczne [64].

Do pomiaru przewodnictwa elektrycznego stosuje się metodę stałoprądową czteropunktową. W tej metodzie rejestrowana jest wartość rezystancji próbki, z pominięciem oporów przewodów i kontaktów. Dzięki temu uzyskuje się dokładny pomiar właściwości elektrycznych próbek o wysokich przewodnościach właściwych. Pomiar metodą czteropunktową polega na przyłączeniu do próbki dwóch par elektrod: prądowych, przez które przepływa prąd elektryczny o znanym natężeniu oraz napięciowych, na których to następuje pomiar różnicy potencjałów. Znając prąd i napięcie możliwe jest obliczenie rezystancji R próbki na podstawie prawa Ohma. Przewodność właściwa σ wyznaczana jest z wzoru:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (39)$$

gdzie: L – odległość między elektrodami napięciowymi, a S – przekrój poprzeczny próbki.

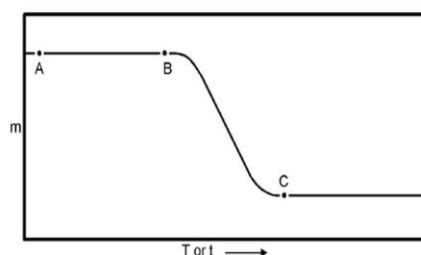
5. Analiza termiczna.

Analiza termiczna to zespół określonych właściwości fizycznych danej próbki w funkcji temperatury, w warunkach kontrolowanego programu temperatury [65].

W praktyce najbardziej popularne techniki takie jak:

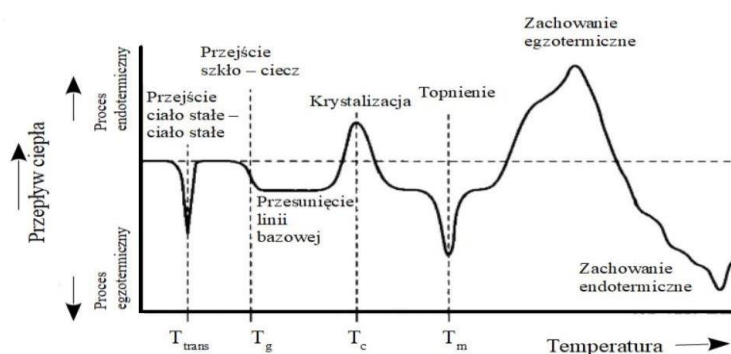
- Termogravimetria (*TG - Thermogravimetry*), w której rejestruje się zmiany masy próbki substancji analizowanej (Δm) przy liniowym wzroście lub obniżeniu temperatury (Rysunek 21) [66].

Schemat krzywej TG



Rys. 21. Przykładowy kształt krzywej TG [65].

- Różnicowa kalorymetria skaningowa (*DSC - Differential Scanning Calorimetry*), w której mierzona jest zmiana różnicy strumieni ciepłych do próbki i do próbki odniesienia (Rysunek 22) [66].



Rys. 22. Krzywa różnicowej kalorymetrii skaningowej [65].

Analiza termiczna może być stosowana w następującym obszarze badań:

- analiza fazowa,
- oznaczanie składu chemicznego,
- oznaczanie czystości substancji,
- wyznaczanie parametrów kinetycznych reakcji,
- temperatura zeszklenia,

- wyznaczanie temperatury i ciepła topnienia nowo zsyntezowanych związków,
- obserwowanie zmian polimorficznych substancji,
- opisanie czynności optycznych substancji,
- badanie polimerów.

6. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS (*X – ray Photoelectron Spectroscopy*).

W spektroskopii fotoelektronów mierzymy rozkłady energetyczne elektronów emitowanych z materiału naświetlanego fotonowym promieniowaniem jonizującym, takim jak: promieniowanie rentgenowskie, nadfioletowe lub synchrotronowe.

XPS jest metodą badawczą opartą na zjawisku efektu fotoelektrycznego. Polega ono na wybijaniu elektronów z powierzchni substancji przez kwanty promieniowania elektromagnetycznego. W przestrzeni pojawiają się swobodne elektrony zwane fotoelektronami, które charakteryzują się energią kinetyczną zależną z jednej strony od energii kwantu z drugiej od poziomu, z którego zostały wybite (Rysunek 23). Największą energią kinetyczną posiadają fotoelektrony wybite z powierzchni Fermiego (mniejszą od energii kwantu jedynie o pracę wyjścia). Liczba wybitych fotoelektronów jest zależna między innymi od natężenia promieniowania [67].

W metodzie XPS fotony promieniowania X wybijają elektrony począwszy od pasma walencyjnego do poziomów, których energia wiązania jest jeszcze mniejsza od użytego promieniowania, czyli dla lekkich pierwiastków również z najgłębszych powłok *K* lub *L*. Energię kinetyczną fotoelektronu można wyliczyć z zasady zachowania energii. Korzysta się wzoru podanego przez Einsteina. Energia kwantu $h\nu$ zostaje zużyta na energię wiązania E_B , a także energię kinetyczną fotoelektronu E_k [67]:

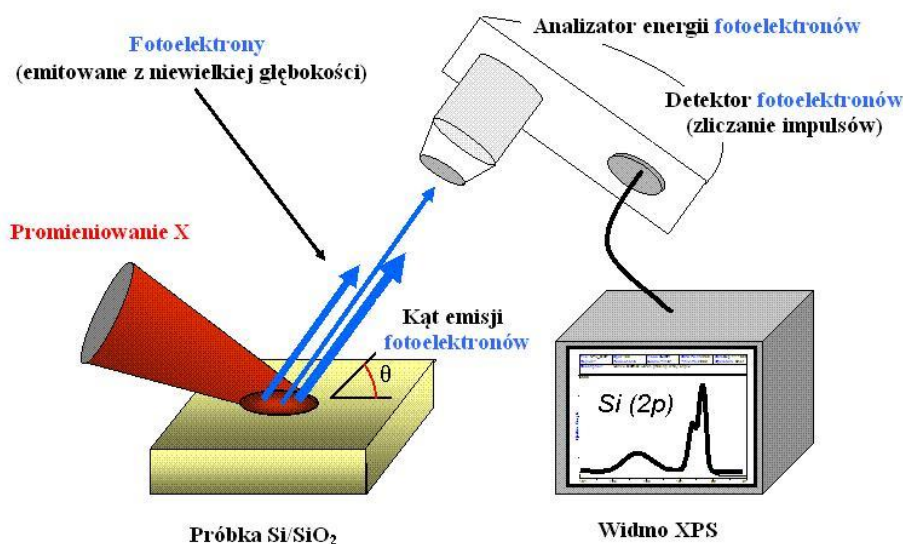
$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (40)$$

gdzie: E_k – energia kinetyczna fotoelektronu, h – stała Plancka, ν - częstotliwość promieniowania X, E_B – energia wiązania elektronu w atomie, Φ – praca wyjścia.

Wielkość E_k wyznaczana jest w metodzie XPS doświadczalnie. Badania XPS odnoszą się do najbardziej zewnętrznych warstw próbki, ponieważ fotoelektrony przechodząc przez ciało stałe są rozpraszane na elektronach wiążących i tracą część swojej energii. Elektrony, które utraciły znaczną część swojej energii kinetycznej, są rejestrowane w spektrometrze na

poziomie tła. Grubość warstwy poddawanej analizie różni się z zależności od materiału: dla próbek organicznych jest to 3 – 10 nm, dla nieorganicznych 1 – 3 nm, w przypadku metali 0.5 – 2 nm.

Spektrometria fotoelektronów pozwala określić skład chemiczny powierzchni ciała stałego lub też jego pierwszych, najbardziej zewnętrznych warstw. Ograniczenie to jest związane z tym, że fotoelektrony przechodząc przez ciało stałe ulegają rozproszeniu na elektronach wiążących, przez co tracą część swojej energii i wybite przez nie fotoelektrony stanowią tło. Jedynie elektrony wyzwalone w warstwach atomowych najbliższej powierzchni mają znaczące prawdopodobieństwo opuszczenia próbki z energią $E_k = h\nu - E_b$. Poza danymi o składzie chemicznym warstw powierzchniowych, XPS pozwala uzyskać także informacje dotyczące stanu utlenienia danego pierwiastka oraz jego otoczenia chemicznego [68].



Rys. 23. Schematyczny rysunek przedstawiający wzbudzenie próbki promieniowaniem rentgenowskim i emisja fotoelektronów [68].

V. Część eksperymentalna.

1. Wybór pierwiastków domieszkujących.

Jako kryterium doboru domieszek przyjęto wartość efektywnego momentu magnetycznego oraz przyjęto następujące założenia w projektowaniu syntezy:

- podstawienie niemagnetycznych jonów cynku Zn^{2+} magnetycznymi jonami Mn^{2+} w podsięci tetraedrycznej,
- podstawienie magnetycznych jonów chromu Cr^{3+} jonami niżej magnetycznymi, (jony Nd^{3+}) oraz jonami wyżej magnetycznymi (jony Ho^{3+}), w porównaniu do jonów Cr^{3+} , w podsięci oktaedrycznej.

Dane dotyczące konfiguracji elektronowych, promieni jonowych oraz wartości momentów magnetycznych efektywnych i w stanie nasycenia dla jonów wchodzących w skład badanych układów są przedstawione w tabeli 6.

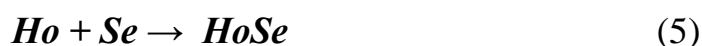
Tabela 6. Konfiguracje elektronowe, promienie jonowe, energie preferencji do zajmowania pozycji oktaedrycznych E_V oraz momenty magnetyczne dla wybranych kationów [15, 69].

Jon	Konfiguracja elektronowa	Promień jonowy (Å)	E_V (kJ/mol·K)	Efektywny moment magnetyczny (μ_B)
Zn^{2+}	[Ar] $3d^{10}$	0.60	-132.3	0
Cr^{3+}	[Ar] $3d^3$	0.62	69.5	3.87
Mn^{2+}	[Ar] $3d^5$	0.66	-61.5	5.92
Mn^{3+}	[Ar] $3d^4$	0.65 HS* 0.58 LS*	13.0	4.90 HS 2.83 LS
Ho^{3+}	[Xe] $4f^{10}$	0.90	--	10.60
Nd^{3+}	[Xe] $4f^3$	0.98	--	3.62

*HS – stan wysokospinowy, LS – stan niskospinowy

2. Synteza binarnych selenków.

Binarne selenki: ZnSe, MnSe, HoSe, NdSe i Cr₂Se₃ otrzymano za pomocą metody ceramicznej, w oparciu o reakcję w fazie stałej:



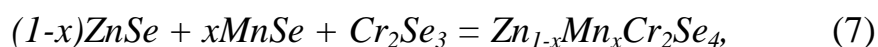
Całkowita masa naważki wynosiła 5 g. Tok postępowania:

- 1) stechiometryczne naważki pierwiastków Zn, Mn, Cr, Se, Ho i Nd (5N, Sigma Aldrich) zostały umieszczone w ampułach ze szkła kwarcowego.
- 2) Ampuły zostały przytopione do turbomolekularnego układu próżniowego, a następnie przy osiągniętej przez układ próżni 4·10⁻⁵ mbarr ampuły zatopiono przy użyciu palnika gazowego.
- 3) Ampuły zostały umieszczone w piecu komorowym i wygrzewane były w piecu w temperaturze 800°C przez 240 godzin.
- 4) Ampuły po ostygnięciu zostały rozbite, a powstałe produkty roztarte zostały na proszek, a następnie zbadane przy użyciu promieniowania rentgenowskiego.

3. Synteza i charakterystyka polikrystalicznego spinelu ZnCr₂Se₄ domieszkowanego manganem.

3.1. Synteza związków Zn_{1-x}Mn_xCr₂Se₄.

Czteroskładnikowe związki na bazie ZnCr₂Se₄ domieszkowane manganem otrzymano w oparciu o reakcję:



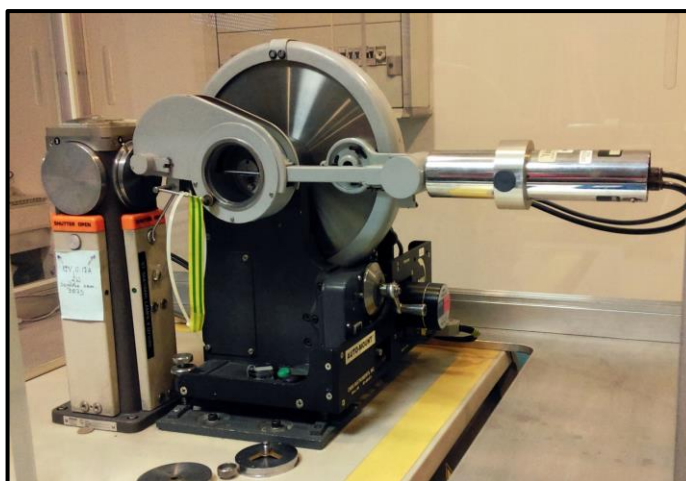
$$\text{dla } x = 0.1. - 0.5$$

Masa całkowita naważki wynosiła 5 g. Stechiometryczne naważki selenków ZnSe, MnSe i Cr₂Se₃ zostały wprowadzone do ampuł ze szkła kwarcowego, a następnie zatopione i umieszczone w piecu komorowym. Tak przygotowane ampuły wygrzewano w temperaturze 900°C przez 240 godzin. Ampuły po ostygnięciu zostały rozbite, a powstałe produkty zostały roztarte w moździerzu agatowym na proszek i przygotowane do ponownego wygrzewania. Następnie, tak otrzymane preparaty ponownie roztarto na proszek i przygotowano do dalszych badań.

3.2. Wyznaczenie składu chemicznego i parametrów strukturalnych.

Wszystkie badania przeprowadzono korzystając z dyfraktometru polikrystalicznego PW1050 z generatorem PW1729 firmy Philips przedstawionego na rysunku 24. Badania wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, przy zastosowaniu następujących parametrów pracy urządzenia:

- **Goniometr:** w układzie $\theta - 2\theta$
- **Ogniskowanie promieniowania dyfrakcyjnego:** typu Bragga – Brentana
- **Zakres kątowy goniometru:** 10° – 135°
- **Krok kątowy:** 0,02°
- **Anoda:** Cu
- **Długość fali:** $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$
- **Filtr:** Ni
- **Napięcie:** 30 kV
- **Natężenie:** 30 mA



Rys. 24. Dyfraktometr polikrystaliczny Philips PW1050.

Dla każdego preparatu ($x = 0.1 - 0.5$) wykonano dyfraktogram polikrystaliczny.

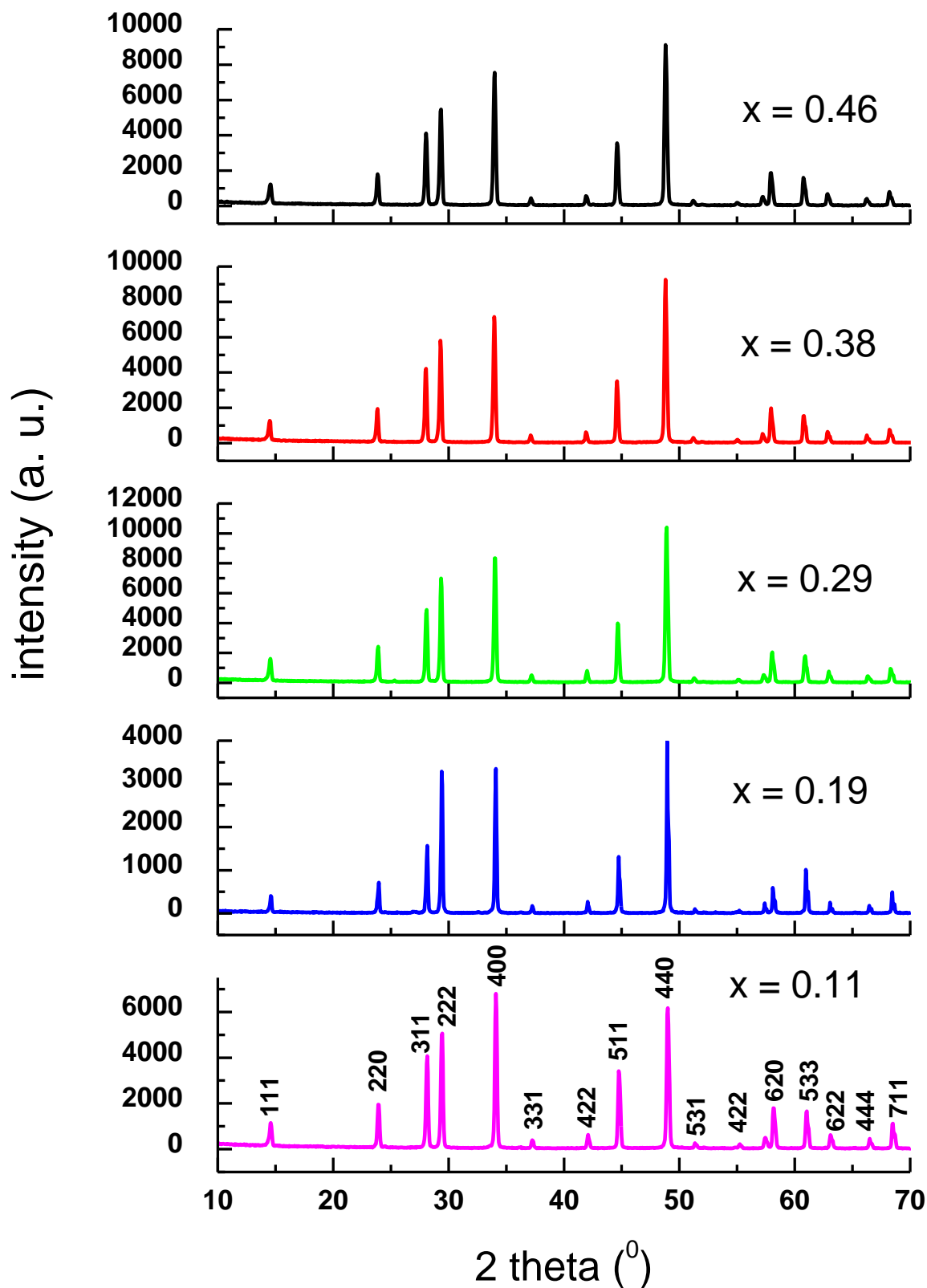
Do identyfikacji otrzymanych produktów zastosowano rentgenowską analizę strukturalną [60, 61, 70]. W układzie tym otrzymano jednofazowe związki polikrystaliczne dla $x = 0.1 - 0.5$ (co 0.1), w których jony manganu wbudowały się w luki tetraedryczne (Rysunek 25). Podjęte próby otrzymania związków z większą ilością manganu $x > 0.5$ wykazały obecność, obok fazy spinelowej, linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy jednoskośnej. Powodem takiego zjawiska jest tworzenie się $MnCr_2Se_4$, który krystalizuje w układzie jednoskośnym [71].

Metoda ta pozwala stwierdzić, jakie fazy krystaliczne występują w badanym materiale, ponieważ każda faza polikrystaliczna ma właściwy sobie rentgenogram, charakteryzujący się położeniem i natężeniem linii dyfrakcyjnych, pojawiający się na dyfraktogramie niezależnie od innych faz współwystępujących. Na wykonanych dyfraktogramach zidentyfikowano linie pochodzące tylko od fazy spinelowej. Do identyfikacji fazy spinelowej zastosowano wzorzec polikrystalicznego spinelu $ZnCr_2Se_4$ zamieszczony w katalogu ICDD PDF2 [72].

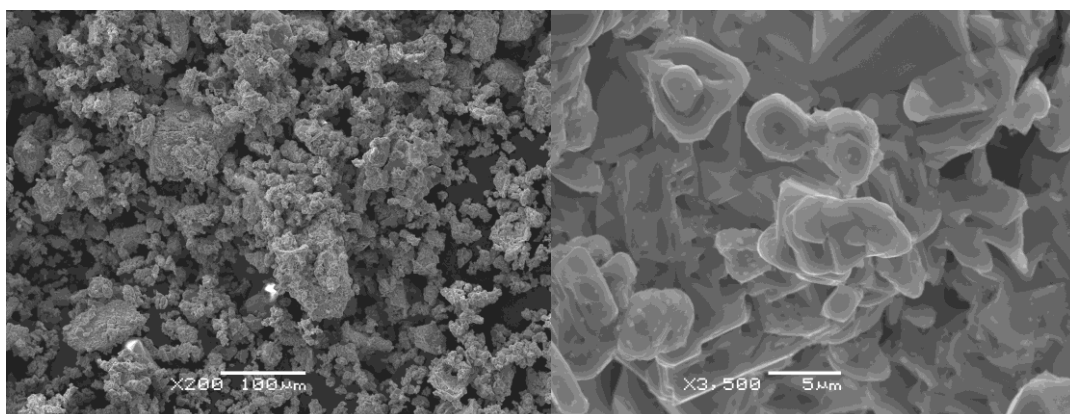
Dla otrzymanych jednofazowych związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ wyznaczono składy chemiczne za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz układ krystalograficzny, grupę punktową i grupę przestrzenną.

Obliczone parametry strukturalne (parametry anionowe i sieciowe) w oparciu o metodę Ritvelda oraz przy zastosowaniu programu FullProf zebrano w tabeli 7 [73].

Obrazy dla elektronów rozproszonych (SEI) i dla elektronów rozproszonych wstecznie (BEI) wykonano w temperaturze pokojowej. Mikrofotografie SEM o dużym powiększeniu wykazały ziarna o strukturze pojedynczych mikrokryształów (Rysunki 26 i 27). Analiza mikrostruktury skaningowej wykazała porowatość próbek i regularny rozkład pierwiastków (Rysunek 28).



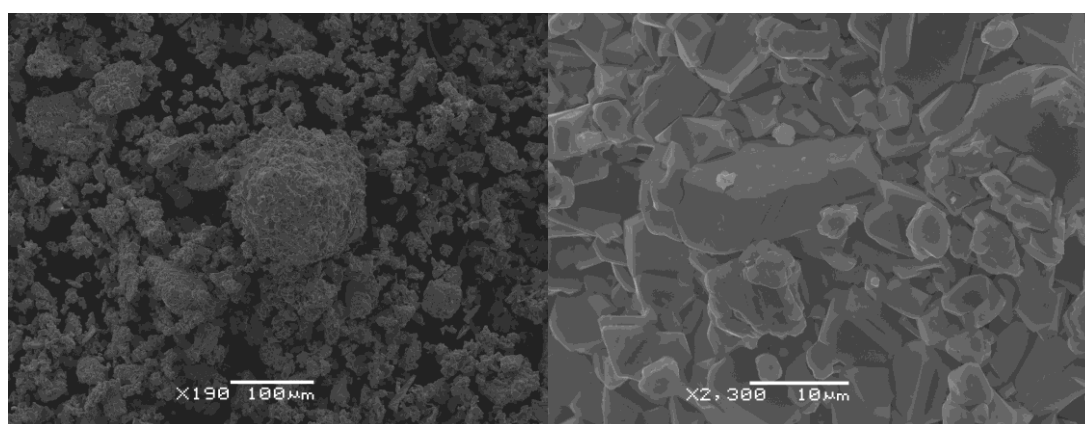
Rys. 25. Dyfraktogramy związków otrzymanych w układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$.



a)

b)

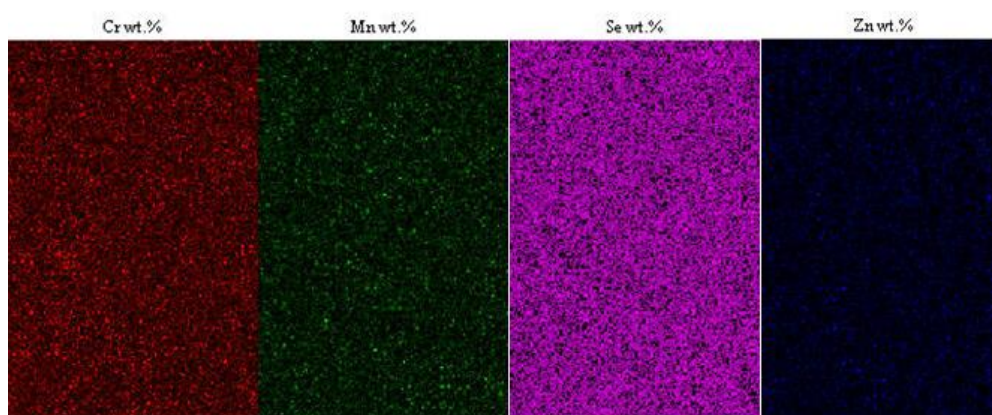
Rys. 26. Powierzchnia związku (SEI) $Zn_{0.92}Mn_{0.11}Cr_{1.93}Se_{4.00}$: a) skala = 100 μm ,
b) skala = 5 μm .



b)

b)

Rys. 27. Powierzchnia związku (SEI) $Zn_{0.48}Mn_{0.46}Cr_{1.99}Se_{4.00}$: a) skala = 100 μm ,
b) skala = 10 μm .



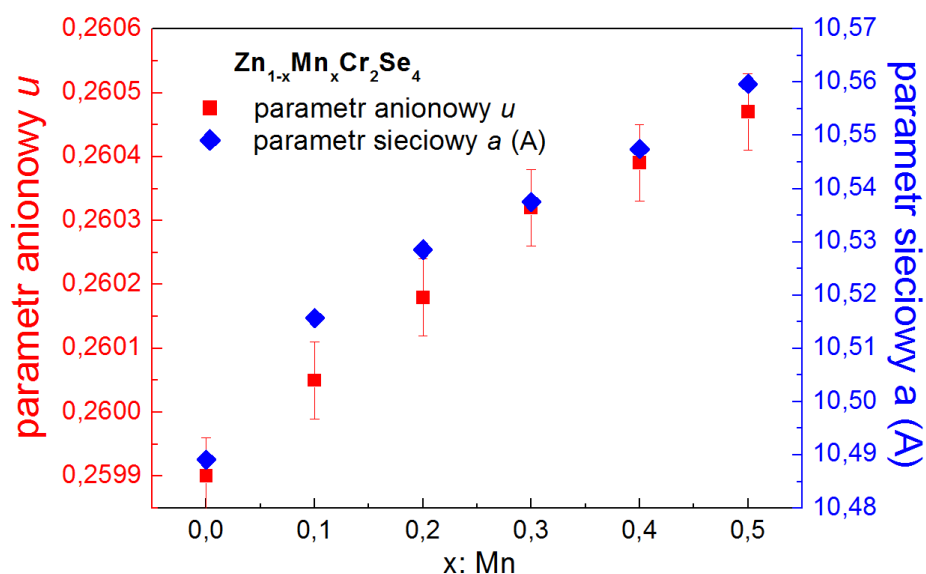
Rys. 28. Rozkład pierwiastków w związku (BEI COMPO) $Zn_{0.48}Mn_{0.46}Cr_{1.99}Se_{4.00}$.

Tabela 7. Składy chemiczne i parametry strukturalne wyznaczone metodą Rietvelda dla układu $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$.

x	Skład chemiczny	R_F (%)	R_{Bragg} (%)	R_{wp} (%)	χ^2	$Zn_xMn_yCr_2Se_4$	
						A (Å)	u
0.1	$Zn_{0.92}Mn_{0.11}Cr_{1.93}Se_4$	5.47	9.47	13.5	3.21	10.51568(1)	0.26005(1)
0.2	$Zn_{0.81}Mn_{0.19}Cr_{1.86}Se_4$	3.87	6.97	10.3	2.86	10.52507(2)	0.26018(2)
0.3	$Zn_{0.67}Mn_{0.29}Cr_{1.95}Se_4$	3.81	6.87	10.9	2.77	10.53753(1)	0.26032(2)
0.4	$Zn_{0.57}Mn_{0.38}Cr_{1.98}Se_4$	3.68	6.38	11.2	2.58	10.54743(3)	0.26039(1)
0.5	$Zn_{0.48}Mn_{0.46}Cr_{1.99}Se_4$	3.24	6.08	10.4	2.28	10.55967(2)	0.26047(1)

Na podstawie badań rentgenowskich stwierdzono, że otrzymane związki w układzie $Zn_xMn_yCr_2Se_4$ krystalizują w układzie regularnym (grupa punktowa: $m\bar{3}m$, grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$).

Parametry sieciowe otrzymanych związków rosną wraz z ilością wbudowanego do sieci manganu, od wartości 10.5156(8) Å dla $x = 0.1$ do 10.5596(7) Å dla $x = 0.5$, co jest zgodne z różnicą pomiędzy promieniami jonowymi Mn^{2+} i Zn^{2+} . Obserwuje się również wzrost parametru anionowego u (Tabela 8). Obydwa te parametry wykazują zależność liniową od składu, co potwierdza, że prawo Vegarda jest spełnione [4] (Rysunek 29).



Rys.29. Zależność parametru sieciowego a i parametru anionowego u od ilości manganu dla układu $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ ($x = 0.01 - 0.05$).

Długości wiązań i kąty między wiązaniami, wynikające z wyznaczonych doświadczalnie parametrów sieciowych a oraz parametrów anionowych u obliczone z zależności podanych w tabeli 1, zostały zestawione w tabeli 8.

Tabela 8. Międzyatomowe odległości (\AA) i kąty między wiązaniami (deg) dla związków szeregu $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($\langle R_A \rangle$, $\langle R_B \rangle$ – średnie wartości promieni jonów odpowiednio w pozycjach tetraedrycznych i oktaedrycznych).

	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$					
	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
AX_4 (tetraedr)*						
$d(\text{A} - \text{X})$	2.44(1)	2.46(2)	2.46(3)	2.47(3)	2.47(2)	2.48(1)
$\text{X} - \text{A} - \text{X}$	109.47	109.47	109.47	109.47(1)	109.47	109.47(1)
$d(\text{X} - \text{X})_1$	3.98(2)	4.02(3)	4.02(4)	4.03(2)	4.04(1)	4.05(4)
BX_6 (oktaedr)						
$d(\text{B} - \text{X})$	2.52(2)	2.53(1)	2.53(2)	2.53(2)	2.53(1)	2.53(2)
$d(\text{X} - \text{X})_2$	3.42(1)	3.42(2)	3.42(4)	3.42(4)	3.42(2)	3.42(3)
$d(\text{X} - \text{X})_3$	3.71(3)	3.72(1)	3.73(1)	3.73(1)	3.74(2)	3.74(1)
$\text{X} - \text{B} - \text{X}_1$	85.49	86.25	86.43	86.85	87.12	87.53
$\text{X} - \text{B} - \text{X}_2$	94.51	93.75	93.57	93.15	92.88	92.47
XAB_3 (poliedr)						
$d(\text{A} - \text{X})$	2.44(2)	2.46(1)	2.46(2)	2.47(1)	2.47(2)	2.48(2)
$d(\text{B} - \text{X})$	2.53(1)	2.53(2)	2.53(1)	2.53(3)	2.53(1)	2.53(3)
$d(\text{A} - \text{B})$	4.58(2)	4.36(2)	4.36(1)	4.37(2)	4.37(1)	4.38(3)
$d(\text{B} - \text{B})$	3.70(1)	3.72(2)	3.72(2)	3.73(2)	3.73(2)	3.73(2)
$d(\text{A} - \text{A})$	4.54(2)	4.55(2)	4.56(2)	4.56(1)	4.57(1)	4.57(4)
$\text{A} - \text{X} - \text{A}$	120.32	120.54	120.74	121.06	121.35	121.86
$\text{B} - \text{X} - \text{B}$						
r_t^*	0.459	0.480	0.484	0.490	0.493	0.498
r_o^*	0.544	0.543	0.544	0.546	0.547	0.549
$\langle R_A \rangle$ (\AA)	0.600	0.606	0.612	0.618	0.624	0.630
$\langle R_B \rangle$ (\AA)	0.620	0.620	0.620	0.620	0.620	0.620

* r_t , r_o – promienie luk tetraedrycznych i oktaedrycznych

Z tabeli tej wynika, że wzrost ilości jonów manganu w sieci krystalicznej ZnCr_2Se_4 powoduje zwiększenie średniego promienia kationu w podsieci tetraedrycznej $\langle R_A \rangle$. Taka zmiana wartości średniego promienia kationu w podsieci tetraedrycznej jest przyczyną zwiększenia deformacji oktaedru anionowego i odległości $\text{A} - \text{X}$. Tendencja ta prowadzi do destabilizacji wiązania

jonowego w podsięci oktaedrycznej (jony Cr^{3+}) oraz zmniejszenia udziału wiązania kowalencyjnego w podsięci tetraedrycznej (wzrost udziału wiązania jonowego) [74].

3.3. Wyznaczenie właściwości magnetycznych związków $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$.

Badania właściwości magnetycznych polikrystalicznych związków $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.1 - 0.5$) przeprowadzono za pomocą:

- silnych stacjonarnych pól magnetycznych do 140 kOe w przedziale temperatur $4.2 \div 300$ K z wykorzystaniem magnetometru indukcyjnego,
- stacjonarnych pól magnetycznych do 1000 Oe w przedziale temperatur $2 \div 300$ K z zastosowaniem metody magnetometru nadprzewodzącego SQUID.

Pomiary w silnych polach magnetycznych zostały wykonane w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu, na elektromagnesie typu Bittera E – 150, przy pomocy którego uzyskuje się maksymalne stałe pole $H = 145$ kOe w pracy ciągłej, w otworze pomiarowym 3.4 cm. Do badań w przedziale temperatur $2 \div 300$ K zastosowano magnetometr indukcyjny wraz z kriostatem z regulowanym ciśnieniem par helu. Każdą próbkę umieszczano w pojemniku wykonanym ze spektralnie czystego aluminium. Magnetometr indukcyjny wraz z próbką i kriostatem umieszczano w elektromagnesie, wytwarzającym silne pole magnetyczne, tak, aby środek cewek pomiarowych znajdował się w centrum pola magnetycznego.

Dla każdej próbki wykonano izotermy ($T = 4.2$ K) namagnesowania, zwiększając natężenia pola magnetycznego od 2 kOe do 140 kOe, co 2kOe.

Na podstawie badań magnetycznych z wykorzystaniem SQUID, przeprowadzonych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, uzyskano zależności podatności magnetycznej i odwrotności podatności magnetycznej od temperatury, wyznaczono temperaturę Curie i paramagnetyczny punkt Curie oraz zbadano, czy otrzymane związki polikrystaliczne spełniają prawo Curie-Weissa. Badania przeprowadzono w przedziale temperatur $2 \div 300$ K, w polu o natężeniu do 1000 Oe.

Temperaturę Néela i pola krytyczne określono jako temperaturę odpowiadającą ekstremum odpowiednio $d\chi/dT$ względem temperatury T oraz dM/dH względem pola magnetycznego H . Obliczenia efektywnych momentów magnetycznych wykonano według wzoru:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_{\text{B}}C}{N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}^2}} \cong 2.828\sqrt{C} \quad (41)$$

gdzie: k_B – stała Boltzmanna, N_A – liczba Avogadro, μ_B – magneton Bohra, C – molowa stała Curie [82, 83]. Magnetyzację mierzono przy 5 K w polu magnetycznym do 70 kOe. Efektywną liczbę magnetonów Bohra obliczono ze wzoru:

$$p_{eff} = \sqrt{y \cdot p_{Cr}^2 + z \cdot p_{Ho}^2} \quad (42)$$

gdzie: $p = g\sqrt{J(J+1)}$ dla jonów Cr^{3+} ($J = S = 3/2$, $g = 2$) z konfiguracją elektronową $3d^3$ i dla jonów Mn^{2+} ($S = 5/2$) z konfiguracją elektronową $3d^5$.

Równania Holland i Browna wykorzystano do obliczenia całek nadwymiany dla dwóch pierwszych sfer koordynacyjnych J_1 i J_2 [84]:

$$T_N = -5J_1 + 10J_2 \quad (43)$$

$$\theta_{CW} = 15J_1 + 90J_2 \quad (44)$$

Wyznaczone parametry magnetyczne przedstawiono w tabeli 10. Efektywny moment magnetyczny μ_{eff} rośnie wraz ze wzrostem ilości jonów Mn^{2+} , podobnie jak efektywna liczba magnetonów Bohra (p_{eff}). Może to świadczyć o silnej konkurencji między oddziaływaniami antyferro – i ferromagnetycznymi pochodzącymi zarówno z jonów manganu, jak i chromu, widocznymi w wartościach temperatur Néela i Curie-Weissa, które osiągają minimum dla $x = 0.19$. Defekty strukturalne i spinowe, a także niestechiometria, mogą być kolejnym wyjaśnieniem tego zachowania. Całki nadwymiany dla dwóch pierwszych sfer koordynacyjnych (J_1 i J_2) są odpowiednio ujemne i dodatnie i dobrze korelują z temperaturą Néela (T_N) wraz ze wzrostem zawartości manganu, co potwierdza powyższe zachowanie (Tabela 10). Porównywalne wartości efektywnej liczby magnetonów Bohra (p_{eff}) i efektywnego momentu magnetycznego (μ_{eff}) sugerują, że jony manganu i chromu znajdują się, odpowiednio, na II i na III stopniu utlenienia.

Wzrost temperatury paramagnetycznej Curie – Weissa (θ_{CW}) wskazuje na wzrost oddziaływań ferromagnetycznych w wyniku wbudowania jonów manganu do sieci spinelu $ZnCr_2Se_4$.

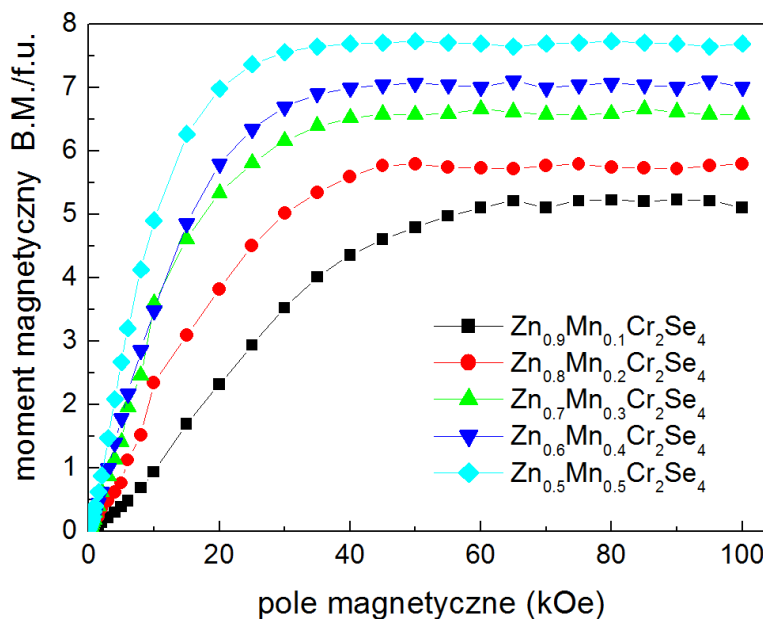
Poniżej temperatury Néela (T_N) zależność magnetyzacji od pola magnetycznego (Rysunek 30) pokazuje dwie osobliwości w polach krytycznych H_{c1} (związanych z progiem metamagnetycznym, którym towarzyszy przejście od fazy spiralnej do stożkowej) i H_{c2} (gdzie stożkowa struktura magnetyczna przekształca się w fazę ferromagnetyczną – Tabela 9).

Wartości H_{c1} zmniejszają się monotonicznie, podczas gdy wartości H_{c2} pokazują minimum dla

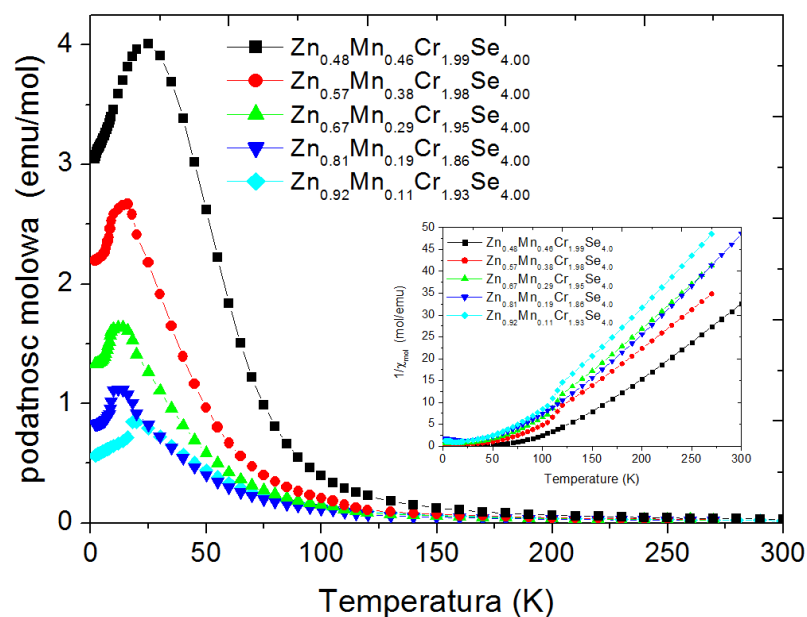
$x = 0.3$ wraz ze wzrostem ilości jonów Mn^{2+} . Ponadto, magnetyzacja M w zależności od natężenia pola magnetycznego H , w izotermach magnetycznych, osiąga pełne nasycenie powyżej 60 kOe i przesuwa się w niższe pola magnetyczne wraz ze wzrostem ilości jonów Mn^{2+} , co sugeruje całkowicie równoległe spiny i oddziaływania ferromagnetyczne między centrami metali.

Molowa podatność magnetyczna χ i odwrotność podatności magnetycznej $1/\chi$ w funkcji temperatury T wykazują zachowanie antyferromagnetyczne poniżej temperatury Néela ($T_N = 12 \div 25K$) dla próbek o ilości jonów manganu od $x = 0.11$ do $x = 0.46$, i stan paramagnetyczny powyżej T_N . Jak widać na rysunku 31, magnetyczne przejście fazowe jest charakterystyczne dla przejść fazowych pierwszego rzędu. Ogólnie związki $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ wykazują liniową zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury ($1/\chi = f(T)$) w zakresie 100 ÷ 300 K (Rysunek 31).

Podsumowując, w badanym układzie spinelowym $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ z maksymalną zawartością jonów manganu do $x = 0.46$, nie ma zmiany w uporządkowaniu magnetycznym w porównaniu z czystym $ZnCr_2Se_4$, ale raczej obserwuje się wzrost oddziaływań magnetycznych dalekiego i bliskiego zasięgu ze wzrostem ilości jonów manganu w badanym układzie (Tabela 10) [74].



Rys. 30. Izotermy namagnesowania w układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$.



Rys. 31. Molowa podatność magnetyczna χ i odwrotność podatności magnetycznej $1/\chi$ w funkcji temperatury T dla układu $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$.

Tabela 9. Wyznaczone parametry magnetyczne w układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$: C – stała Curie, T_N – temperatura Néela, θ – temperatura Curie-Weissa, μ_{eff} – efektywny moment magnetyczny, p_{eff} – efektywna liczba magnetonów Bohra, M_s – nasycenie magnetyczne 4.2 K, H_{c1} i H_{c2} – pola krytyczne związane z metamagnetycznym przejściem ze spiralnej struktury magnetycznej do stożkowej i z przejściem ze struktury stożkowej do fazy ferromagnetycznej, J_1 i J_2 – całki wymiany dla I i II sfery koordynacyjnej.

Spinel	C (emu·K/mol)	T_N (K)	θ_{CW} (K)	μ_{eff} ($\mu_B/f.u.$)	p_{eff}	$M_s(4.2K)$ ($\mu_B/f.u.$)	H_{c1} (kOe)	H_{c2} (kOe)	J_1 (K)	J_2 (K)
$ZnCr_2Se_4$ [75]	4.082	21	90	5.714	5.477	6.00	10	75	-1.65	1.28
$Zn_{0.92}Mn_{0.11}Cr_{1.93}Se_{4.00}$	4.395	18	87	5.929	5.727	5.21	10	75	-1.25	1.18
$Zn_{0.81}Mn_{0.19}Cr_{1.86}Se_{4.00}$	4.193	12	67	5.791	5.878	5.78	8	70	-0.68	0.86
$Zn_{0.67}Mn_{0.29}Cr_{1.95}Se_{4.00}$	4.882	14	69	6.248	6.277	6.62	5	55	-0.95	0.93
$Zn_{0.57}Mn_{0.38}Cr_{1.98}Se_{4.00}$	5.620	16	74	6.704	6.557	7.08	4	60	-1.17	1.07
$Zn_{0.48}Mn_{0.46}Cr_{1.99}Se_{4.00}$	5.866	25	110	6.849	6.779	7.69	3	70	-1.92	1.54

3.4. Analiza termiczna związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$.

Analizy TG/DSC dla czystego związku $ZnCr_2Se_4$ i $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ ($x = 0.29; 0.46$) przeprowadzono za pomocą systemu Labsys Evo. Próbkę o masie 8.1 mg dla $ZnCr_2Se_4$, 6.4 mg dla $Zn_{0.67}Mn_{0.29}Cr_{1.95}Se_{4.00}$ i 5.8 mg dla $Zn_{0.48}Mn_{0.46}Cr_{1.99}Se_{4.00}$ umieszczono w małych tyglach korundowych i ogrzewano w przepływającej atmosferze argonu przy szybkości $10^\circ C/min$.

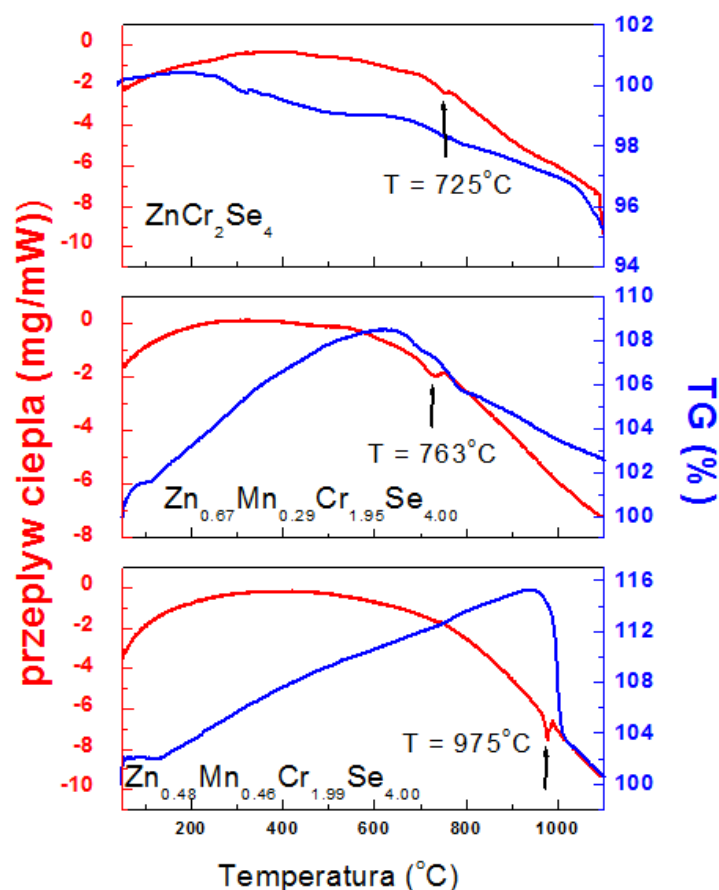
Otrzymane krzywe termogravimetryczne (TG) i profile różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), w których mierzy się endotermiczny przepływ ciepła w zależności od temperatury, przedstawiono na rysunku 32. Na podstawie krzywych TG określono utratę masy od 5 do 16% dla $x = 0.0, 0.29$ i 0.46 w zakresie temperatur $40 \div 1100^\circ C$. Obserwowanej utracie masy towarzyszą odpowiednie piki endotermiczne: około $720 \pm 10^\circ C$ (dla $x = 0.0$), $763 \pm 10^\circ C$ (dla $x = 0.29$) i $975 \pm 10^\circ C$ (dla $x = 0.46$) obecne na krzywych DSC. Endotermiczne piki wskazują, że w badanych związkach efekt topnienia występuje w wyższych temperaturach.

Przesunięcie piku w kierunku wyższych temperatur jest spowodowane obecnością dodatkowego kationu (Mn^{2+}) o większym promieniu jonowym, co powoduje usztywnienie sieci krystalicznej i wzrost udziału wiązania jonowego [74].

Jak pokazano w tabeli 10, parametry termiczne wskazują, że wzrost ilości jonów Mn^{2+} wpływa na stabilność termiczną i odporność domieszkowanych związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ w porównaniu z czystym $ZnCr_2Se_4$.

Tabela 10. Parametry otrzymane z analizy krzywych TG i DSC dla czystego związku $ZnCr_2Se_4$ i dla $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ ($x = 0.29, 0.46$).

Ilość manganu	Ubytek masy (%)	Powierzchnia piku (mJ)	Wysokość piku (mW)	Temperatura minimum piku ($^\circ$)	Entalpia (J/g)
0.0	5	130	1.658	725.3	20.2
0.29	8	292	2.601	763.1	32.4
0.46	16	480	6.015	975.7	60.0

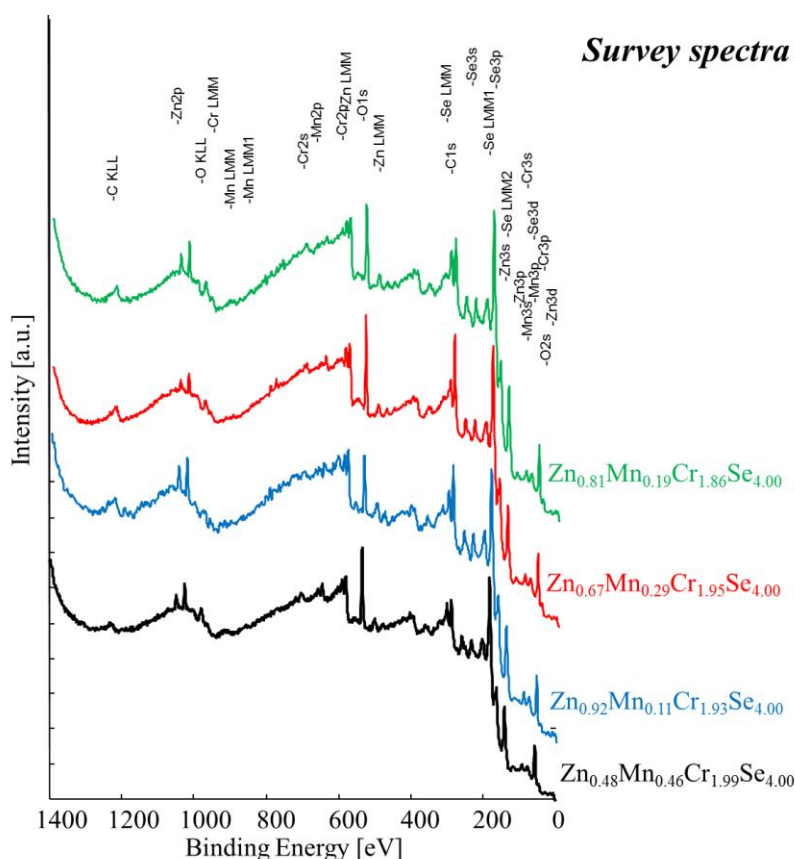


Rys. 32. Krzywe DSC/TG dla związków układu $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ (dla $x = 0.0, 0.29, 0.46$).

3.5. Pomiary XPS.

Badanie związków z układu $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$, z zastosowaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), przeprowadzono przy użyciu Physical Electronics Spectrometer PHI 5600, wyposażonego w instrumenty Perkin Elmer, z użyciem monochromatycznego źródła promieniowania rentgenowskiego $Al_{K\alpha}$ o energii 1486.6 eV, rozdzielczości energetycznej 0.1 eV, w warunkach ultrawysokiej próżni (5×10^{-10} mbar), dla obszaru o średnicy 0.8 mm. Pomiary wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego. Widma fotoelektronowe skalibrowano odpowiednio do energii wiązania Au $4f_{7/2}$ przy 83.98 eV, Ag $3d_{5/2}$ przy 368.27 eV i Cu $2p_{3/2}$ przy 932.67 eV. Analizę powierzchni próbek związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ przeprowadzono przy kącie startu 45° . Do kompensacji dodatniego ładunku powierzchniowego, który może pojawić się na powierzchni materiałów izolacyjnych, zastosowano pistolet elektronowy. Pomiary XPS analizowano dla linii rdzeniowych Zn2p, Cr2p, Mn2p, Se3d, a także dla pasma walencyjnego.

Widmo przeglądowe XPS, mierzone w zakresie od 0 do 1400eV, wykazuje linie pochodzące od cynku, chromu, manganu i selenu (Rysunek 33).

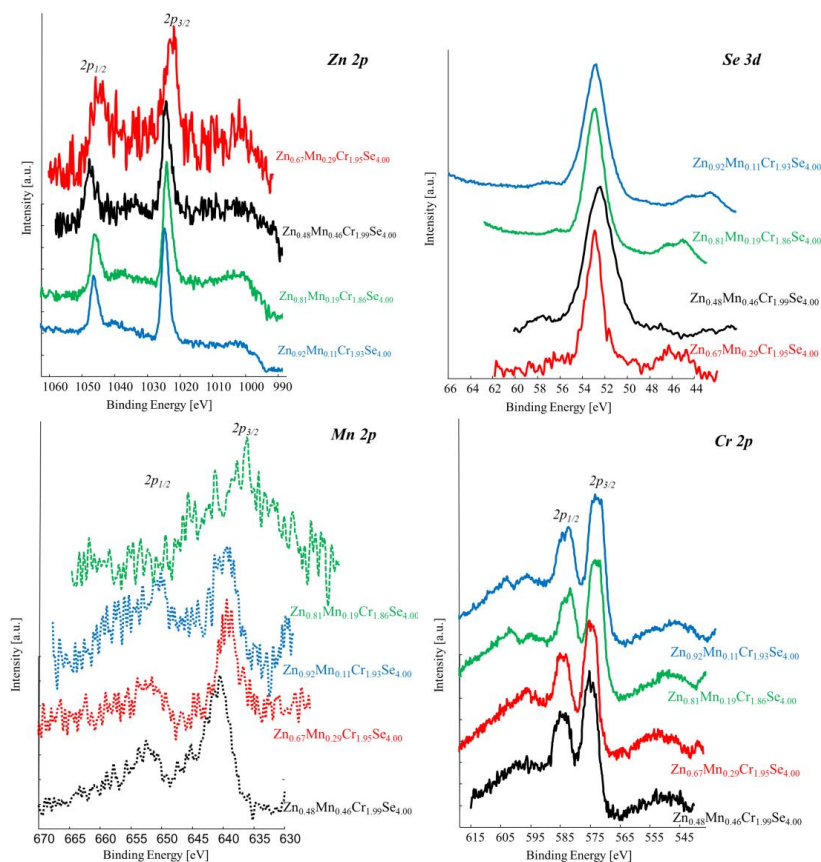


Rys. 33. Widmo przeglądowe dla związków z układu $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$.

Oprócz stanów walencyjnych związanych z nominalnym składem $Zn_{1-x}^{2+}Mn_x^{3+}Cr_2^{3+}Se_4$, zaobserwowano inne wkłady Mn^{2+} poprzez rozszerzenie linii XPS [76]. Linia dubletu Zn 2p pokazuje więcej niż jeden wkład. Położenie pików dla Zn 2p_{3/2} jest równa 1022.1eV dla $Zn_{0.48}Mn_{0.46}Cr_{1.99}Se_{4.00}$ i $Zn_{0.81}Mn_{0.19}Cr_{1.86}Se_{4.00}$ oraz 1021.1eV dla $Zn_{0.67}Mn_{0.29}Cr_{1.95}Se_{4.00}$ i 1022.3 eV dla $Zn_{0.92}Mn_{0.11}Cr_{1.93}Se_{4.00}$.

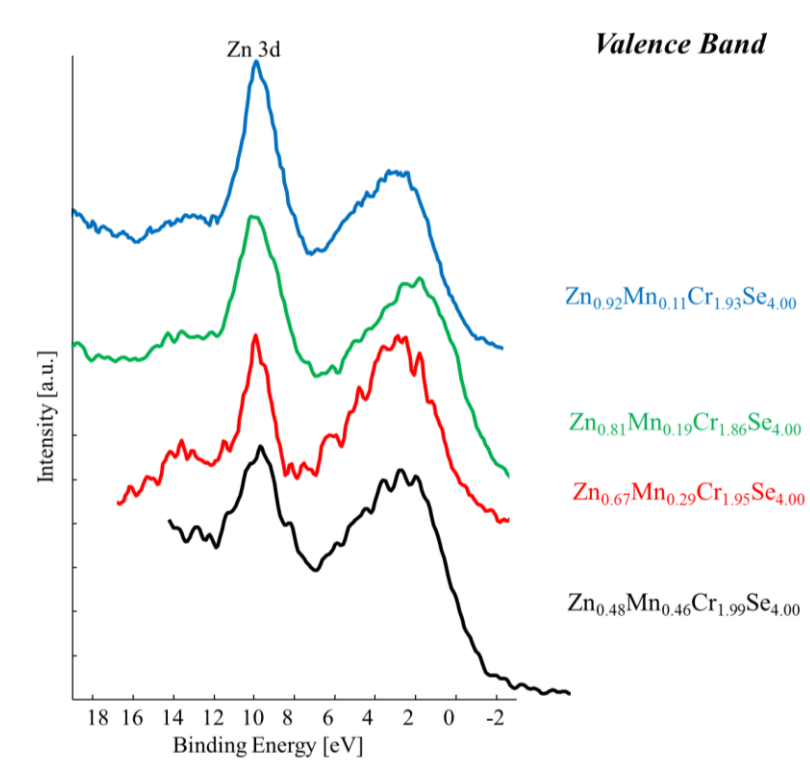
Te niewielkie zmiany energii i kształtu linii Zn 2p_{3/2} i 2p_{1/2} odpowiadają zmiennemu stężeniu jonów cynku Zn^{2+} . Energia wiązania Mn 2p_{3/2} jest silnie skorelowana z koncentracją jonów Mn^{2+} i wynosi: 641.7eV dla $Zn_{0.48}Mn_{0.46}Cr_{1.99}Se_{4.00}$, 640.3eV dla $Zn_{0.67}Mn_{0.29}Cr_{1.95}Se_{4.00}$, 641.2eV dla $Zn_{0.81}Mn_{0.19}Cr_{1.86}Se_{4.00}$ i 641.5eV dla $Zn_{0.92}Mn_{0.11}Cr_{1.93}Se_{4.00}$. Linia Mn 2p wykazuje zdeformowany kształt, który maleje wraz ze spadkiem stężenia jonów Mn^{2+} w badanych próbkach. Wysokie parametry dotyczące szerokości połówkowej (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) zależne są od wpływu domieszki Mn^{2+} (Rysunek 33). Położenie pików Cr 2p_{3/2} jest taka sama dla każdej próbki (576,1 eV). Poszerzenie linii Cr 2p_{3/2} i 2p_{1/2} można przypisać bliskiemu sąsiedztwu linii Augera (Zn LMM).

Energia wiązania szerokiej linii Se 3d wynosi 53.5eV dla $Zn_{0.48}Mn_{0.46}Cr_{1.99}Se_{4.00}$ i jest chemicznie przesunięta do 53.8eV dla $Zn_{0.67}Mn_{0.29}Cr_{1.95}Se_{4.00}$ lub do 53.9eV dla $Zn_{0.81}Mn_{0.19}Cr_{1.86}Se_{4.00}$ i $Zn_{0.92}Mn_{0.11}Cr_{1.93}Se_{4.00}$ (Rysunek 34).



Rys. 34. Widma XPS linii rdzeniowych dla związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$: Zn 2p, Cr 2p, Mn 2p.

Stany pasma walencyjnego skalibrowano do pozycji Zn 3d. Energia wiązania Zn 3d jest przesunięta do 9.4eV dla $Zn_{0.48}Mn_{0.46}Cr_{1.99}Se_{4.00}$, 9.6eV dla $Zn_{0.67}Mn_{0.29}Cr_{1.95}Se_{4.00}$ i 9.8eV dla $Zn_{0.81}Mn_{0.19}Cr_{1.86}Se_{4.00}$ i $Zn_{0.92}Mn_{0.11}Cr_{1.93}Se_{4.00}$. Stany pasma walencyjnego rozciągają się do ~ 1 eV poniżej energii Fermiego. Wartość ta jest typowa dla metali przejściowych 3d w stanie elektronowym $3d^3$ i odpowiada właściwościom półprzewodnikowym [77]. Warto zauważyć, że pasmo walencyjne w układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ składa się ze stanów Zn 3d zhybrydyzowanych ze stanami Mn 3d i stanami Cr 3d (Rysunek 35).



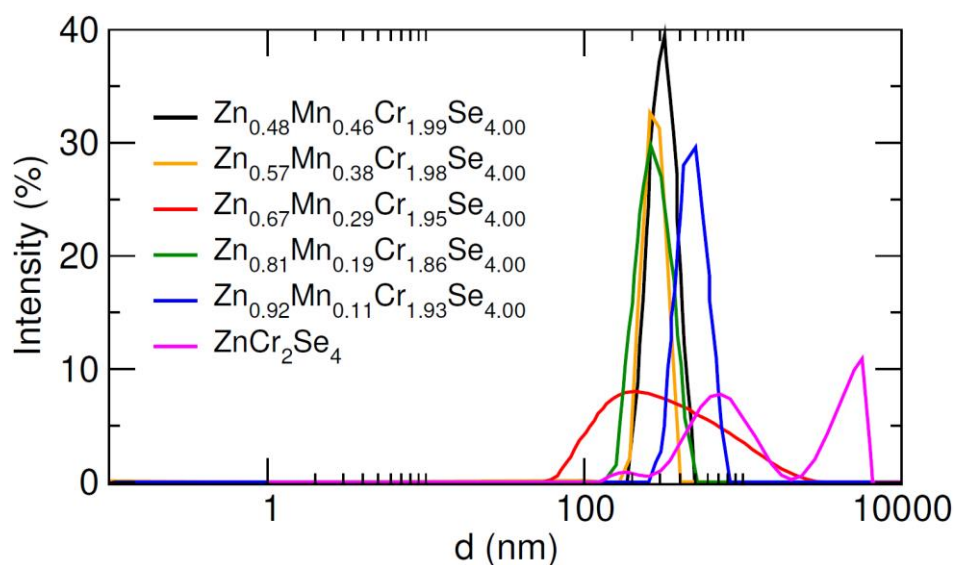
Rys. 35. Linie XPS pasm walencyjnych dla związków $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$.

3.6. Pomiar wielkości ziarna.

Dla czystego spinelu $ZnCr_2Se_4$ oraz dla związków układu $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$, które otrzymano jako materiał polikrystaliczny, określono rozmiary ziaren techniką dynamicznego rozpraszania światła (*DLS - Dynamic Light Scattering*) przy użyciu systemu Malvern Zetasizer Nano. Badania wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

Próbkę substancji polikrystalicznej zdyspergowano w wodzie destylowanej i natychmiast mierzono przez 40 sekund. Zaobserwowano, że badane, w postaci proszku, próbki mają tendencję do aglomeracji w wodzie, a w ciągu piętnastu minut rosną 1.5 – krotnie.

Próbka $Zn_{0.67}Mn_{0.29}Cr_{1.95}Se_{4.00}$ ma najszerszy rozkład wielkości ziaren, podobnie jak czysty $ZnCr_2Se_4$ (Rysunek 36) podczas gdy pozostałe próbki domieszkowane manganem mają bardziej określony rozmiar ziaren. Większość ziaren była w zakresie 300 – 500 nm. Możliwe jest, że próbki dla $x = 0.29$ i $x = 0.0$ są zbudowane z ziaren o bardziej nieregularnych kształtach niż inne próbki. Mogą tworzyć aglomeraty i duże skupiska. Jak widać z przeprowadzonych badań fizykochemicznych z wykorzystaniem różnych technik (XRD, XPS, SQUID, DSC/TG), wielkość ziarna dla związków w układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ nie wpływa znacząco na właściwości fizykochemiczne [74].



Rys. 36. Wielkość ziarna dla związków układu $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ otrzymana techniką DLS.

4. Synteza i charakterystyka monokryształów spinelu ZnCr_2Se_4 domieszkowanych holmem.

Synteza monokryształów ZnCr_2Se_4 domieszkowanych holmem nie była do tej pory opisana oraz zastosowana. Dlatego też podjęte w tej pracy doświadczenia miały na celu dobranie warunków hodowli monokryształów (wybór środka transportującego, ustalenie temperatury strefy rozpuszczania i strefy krystalizacji) oraz otrzymanie dobrej jakości monokryształów o zróżnicowanej zawartości jonów cynku i holmu. W celu odpowiedniego doboru warunków reakcji, opracowano termodynamiczny model transportu chemicznego dla układu $\text{ZnSe} - \text{HoSe} - \text{CrCl}_3$, zakładając, że CrCl_3 będzie zastosowany jako środek transportujący. Model taki pozwala przewidywać rezultaty doświadczeń oraz sprawdzać zgodność obliczeń termodynamicznych z eksperymentem.

Przeprowadzona analiza składu chemicznego, badania strukturalne, magnetyczne, termiczne oraz ciepła właściwego pozwoliły podać charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych monokryształów.

4.1. Obliczanie parametrów termodynamicznych reakcji transportu chemicznego w układzie ZnSe – HoSe – CrCl₃.

Szczególnie ważne jest opisanie chemicznych reakcji transportowych z odpowiednio dobranym środkiem transportującym i określenie warunków, w których transport chemiczny będzie realizowany. Najbardziej wydajny transport chemiczny będzie zachodził dla tych reakcji transportowych, dla których wartość stałych równowagi K_p powinna być bliska 1 (tj. $\log K_p \approx 0$), odpowiednio dla energii Gibbsa ΔG^0 około od -100 do $+100$ kJ/mol.

Poniżej wartości $\Delta G^0 < -100$ kJ/mol substancje stałe łatwo przechodzą do fazy gazowej, dla wartości $\Delta G^0 > 100$ kJ/mol substancje stałe prawie nie przechodzą do fazy gazowej, dlatego transport nie może zachodzić. Wykorzystując dane termodynamiczne substancji biorących udział w reakcjach transportu, możemy obliczyć wartości energii Gibbsa ΔG^0 , entalpii ΔH^0 , entropii ΔS^0 i stałych równowagi K_p możliwych reakcji transportu. Gradient ciśnienia cząstkowego Δp jest siłą napędową transportu materiału między strefą rozpuszczania, a strefą krystalizacji i osiągany jest przez gradient temperatury. Nasz model termodynamiczny został oparty na reakcjach chemicznych w układzie ZnSe-HoSe-CrCl₃. Kierunek reakcji transportu chemicznego zależy od znaku ciepła reakcji ΔH^0 .

Stan równowagi układu można opisać następującą zależnością:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p \quad (45)$$

gdzie: ΔG^0 – zmiana energii Gibbsa, ΔH^0 – zmiana entalpii, ΔS^0 – zmiana entropii, K_p – stała równowagi.

Do obliczenia warunków równowagi można zastosować trzy modele:

- 1) metoda niezależnej strefy izotermicznej,
- 2) metoda strefy izotermicznej sprzężonej,
- 3) reprezentatywna metoda strefy izotermicznej [78].

Obliczenia przeprowadzono zgodnie z modelem 3. Ponieważ wybrany środek transportujący (bezwodny CrCl₃) dysocjuje na CrCl₄ i Cl₂ powyżej 773 K, konieczne jest również uwzględnienie reakcji chemicznych z CrCl₄ i Cl₂ [79]. Na tej podstawie można zapisać zbiór heterogenicznych reakcji chemicznych „n”, które mogą zachodzić w badanym układzie:

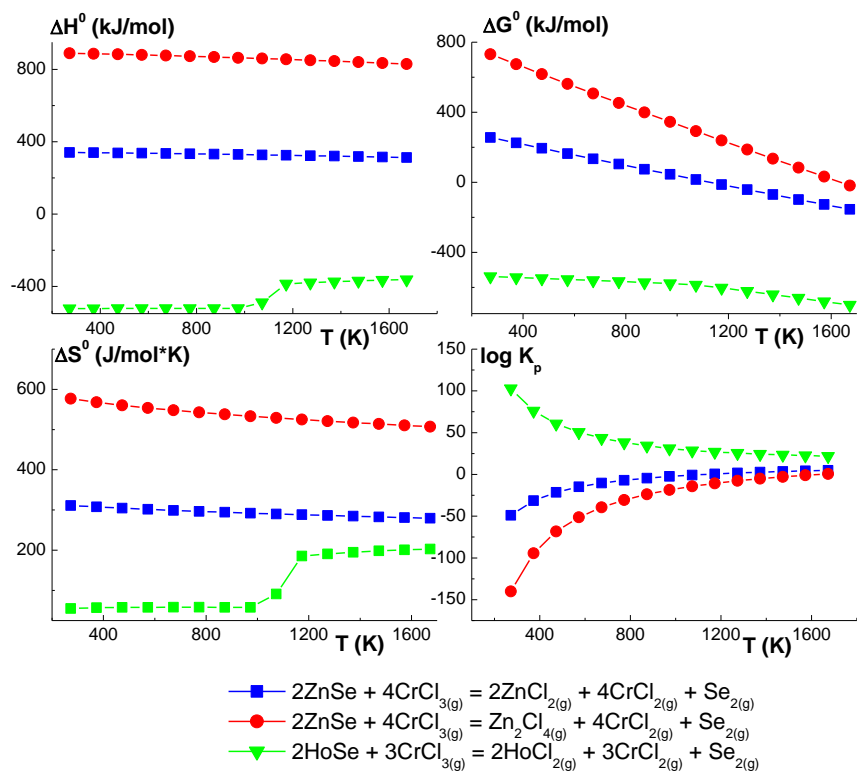
1. $2\text{ZnSe} + 4\text{CrCl}_{3(\text{g})} = 2\text{ZnCl}_{2(\text{g})} + 4\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
2. $2\text{ZnSe} + 4\text{CrCl}_{3(\text{g})} = \text{Zn}_2\text{Cl}_{4(\text{g})} + 4\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
3. $2\text{HoSe} + 3\text{CrCl}_{3(\text{g})} = 2\text{HoCl}_{3(\text{g})} + 3\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
4. $2\text{ZnSe} + 2\text{CrCl}_{4(\text{g})} = 2\text{ZnCl}_{2(\text{g})} + 2\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
5. $2\text{ZnSe} + 2\text{CrCl}_{4(\text{g})} = \text{Zn}_2\text{Cl}_{4(\text{g})} + 2\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
6. $\text{HoSe} + 3\text{CrCl}_{4(\text{g})} = 2\text{HoCl}_{3(\text{g})} + 3\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
7. $2\text{ZnSe} + 2\text{Cl}_{2(\text{g})} = 2\text{ZnCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
8. $2\text{ZnSe} + 2\text{Cl}_{2(\text{g})} = \text{Zn}_2\text{Cl}_{4(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
9. $\text{HoSe} + 3\text{Cl}_{2(\text{g})} = 2\text{HoCl}_{3(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$

Te hipotetyczne reakcje wykorzystano do obliczenia zależności temperaturowej parametrów termodynamicznych (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 i $\ln K_p$). Obliczenia przeprowadzono przy programie komputerowego H.S.C. Chemistry 6. Zależności parametrów termodynamicznych od temperatury dla reakcji transportu pokazano na rysunkach 37 – 39.

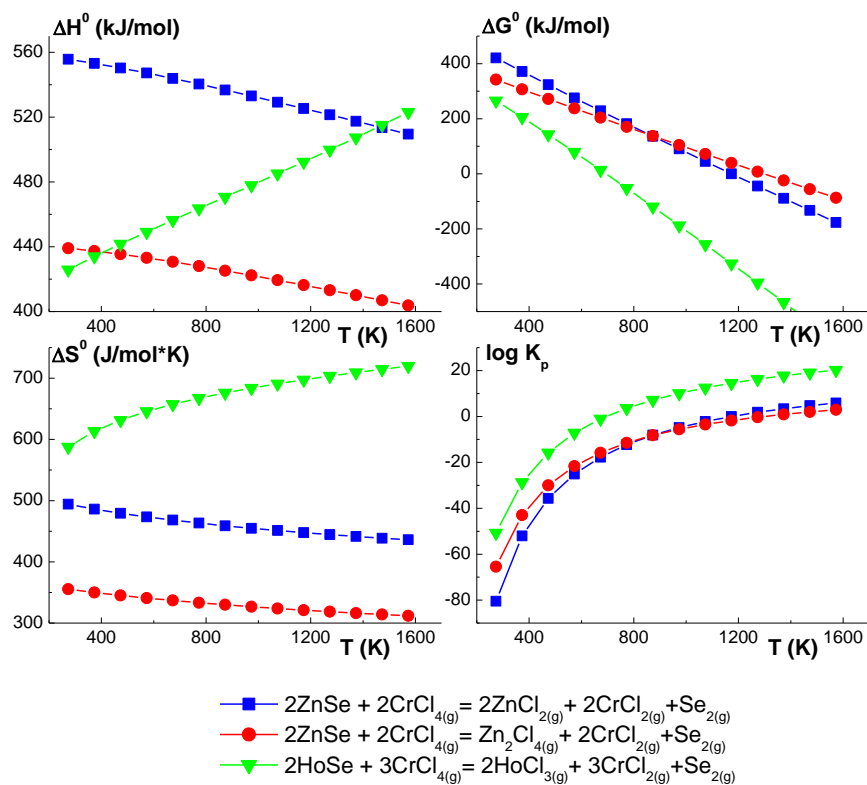
Stosując równanie van'ta Hoffa:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (46)$$

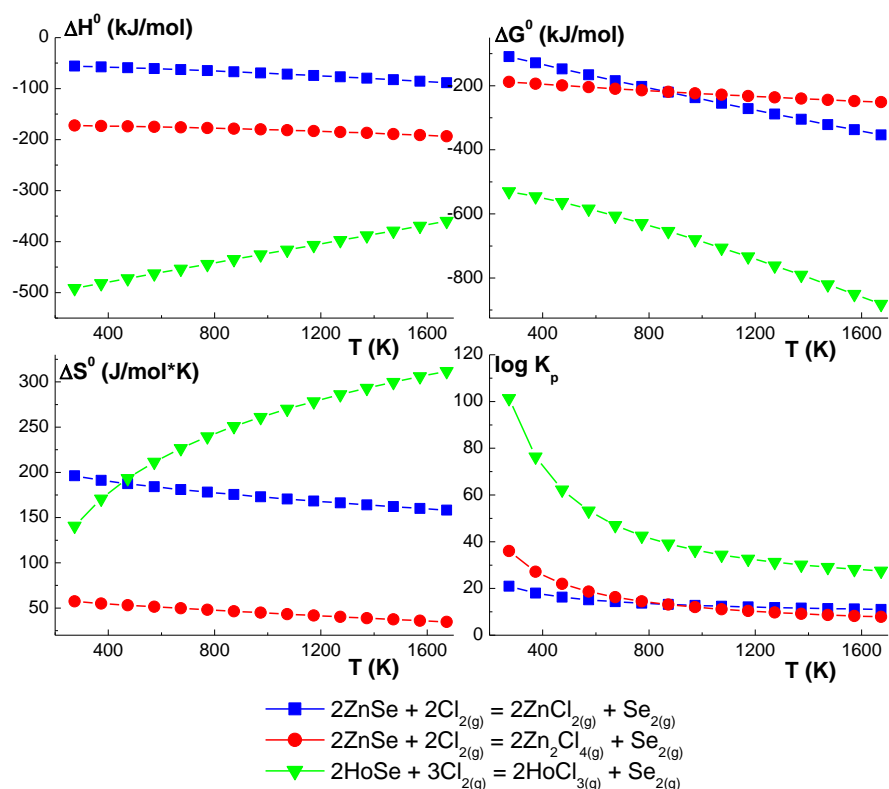
można dokonać pierwszej oceny optymalnej temperatury transportu. Wyniki tych obliczeń są pomocne w znalezieniu zakresu ± 100 K odpowiedniego dla transportu [78].



Rys. 37. Zależność parametrów termodynamicznych ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 i $\ln K_p$ od temperatury dla reakcji transportowych (1 – 3) z CrCl_3 .



Rys. 38. Zależność parametrów termodynamicznych ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 i $\ln K_p$ od temperatury dla reakcji transportowych (4 – 6) z CrCl_4 .



Rys. 39. Zależność parametrów termodynamicznych ΔH° , ΔG° , ΔS° i $\ln K_p$ od temperatury dla reakcji transportowych (7 – 9) z Cl_2 .

Obliczenia termodynamiczne wskazują, że dla układu $\text{ZnSe} - \text{HoSe} - \text{CrCl}_3$ warunki jednoczesnego transportu ZnSe i HoSe zostaną zrealizowane za pomocą gazowych CrCl_3 i CrCl_4 (wartości $\log K_a$ i ΔG° są bliskie zeru w wybranym zakresie temperatur: $1000 \div 1300$ K). Pokazano to na rysunkach 37 – 39, że dla większości reakcji chemicznych z CrCl_3 i CrCl_4 wartości entalpii są dodatnie ($\Delta H^{\circ} > 0$) (z wyjątkiem reakcji HoSe z CrCl_3), co wskazuje, że transport zachodzi z wyższej temperatury do niższej, w kierunku powstawania produktów. Natomiast wartości entalpii dla transportu reakcji z chlorem (Cl_2) są ujemne ($\Delta H^{\circ} < 0$), co wskazuje, że równowaga reakcji jest przesunięta w kierunku substratów [80].

Na podstawie tych obliczeń wybrano warunki reakcji (temperatury stref rozpuszczania i krystalizacji oraz ich różnicę (Tabela 11), co pozwoliło na uzyskanie kryształów dobrej jakości (Rysunek 40).

4.2. Synteza i skład chemiczny monokryształów $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych holmem.

Syntezę monokryształów $ZnCr_2Se_4$: Ho przeprowadzono stosując binarne selenki ZnSe i HoSe jako materiały wyjściowe i bezwodny $CrCl_3$ jako środek transportowy zgodnie z reakcją:

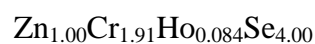
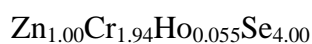
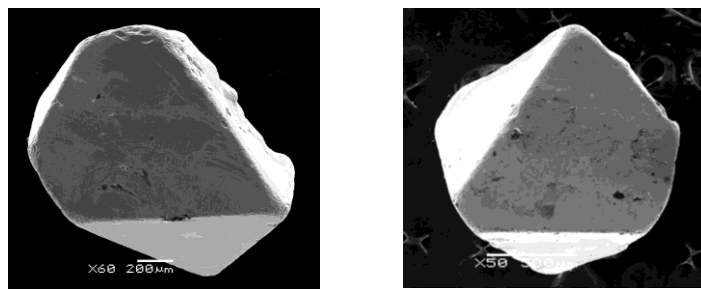


$$dla \quad x = 0.1, 0.2, 0.3.$$

Binarne selenki otrzymano z czystych pierwiastków (Zn, Ho i Se) metodą ceramiczną. Wszystkie reagenty miały czystość 5N. Stechiometryczne ilości selenków cynku (ZnSe) i holmu (HoSe) umieszczono w ampule ze szkła kwarcowego, a następnie dodano odpowiednio dobraną ilość środka transportującego (bezwodny $CrCl_3$). Następnie ampulę podłączono do turbomolekularnego układu odpompowującego i zatopiono przy próżni 10^{-5} mbar. Tak przygotowaną ampulę umieszczono w dwustrefowym rurowym piecu wyposażonym w termopary RhPtRh, jako czujniki temperatury. Na podstawie obliczeń termodynamicznych określono temperatury strefy rozpuszczania ($1203 \div 1223$ K) i strefy krystalizacji ($1143 \div 1153$ K). Piec ochłodzono w ciągu jednego dnia po 14 dniach ogrzewania. Skład chemiczny monokryształów analizowano chemicznie za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (JEM 6480) w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego. Czyste pierwiastki (Zn, Ho, Cr, Se) zastosowano jako wzorce do określenia ilości poszczególnych pierwiastków w próbce (% wag). Warunki syntezy i skład chemiczny przedstawiono w tabeli 11, a otrzymane monokryształy $ZnCr_2Se_4$: Ho przedstawiono na rysunku 40.

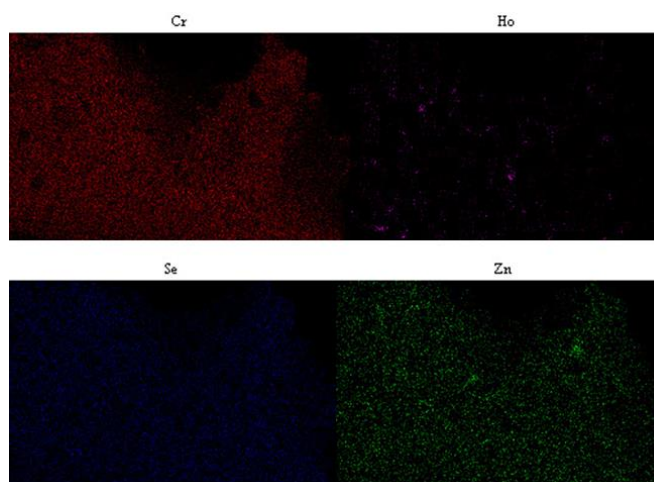
Tabela 11. Warunki wzrostu i skład chemiczny monokryształów $ZnCr_2Se_4$:Ho:
 T_v – temperatura strefy rozpuszczania, T_c – temperatura strefy krystalizacji,
 ΔT – różnica temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji.

N ^o	Ilości substratów (mmol)		T _v (K)	T _c (K)	ΔT (K)	% wag				Wzór chemiczny
	n _{ZnS}	n _{HoS}				Zn	Cr	Ho	Se	
(1)	14.4	1.6	1223	1153	70	13.24(1)	21.08(1)	1.08(2)	64.60(2)	Zn _{0.99} Cr _{1.97} Ho _{0.032} Se _{4.00}
(2)	12.8	3.2	1203	1143	60	13.27(2)	20.56(3)	1.86(1)	63.31(3)	Zn _{1.00} Cr _{1.94} Ho _{0.055} Se _{4.00}
(3)	11.2	4.8	1203	1143	60	13.26(2)	20.11(2)	2.81(2)	63.82(2)	Zn _{1.00} Cr _{1.91} Ho _{0.084} Se _{4.00}



Rys. 40. Monokryształy otrzymane w układzie $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4:\text{Ho}$.

Analiza mikrostruktury skaningowej dla kryształu $\text{Zn}_{1.00}\text{Cr}_{1.94}\text{Ho}_{0.055}\text{Se}_{4.00}$ wykazała regularny rozkład pierwiastków (Rysunek 41).



Rys. 41. Rozkład pierwiastków w monokryształe (BEI COMPO) $\text{Zn}_{1.00}\text{Cr}_{1.94}\text{Ho}_{0.055}\text{Se}_{4.00}$.

4.3. Struktura monokryształów ZnCr_2Se_4 domieszkowanych holmem.

Aby dokładnie wyznaczyć parametry strukturalne i rozkład kationów w otrzymanych monokryształach $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4:\text{Ho}$, do badań rentgenowskich wybrano monokryształy dobrej jakości, różniące się zawartością jonów holmu. Badanie rentgenowskie przeprowadzono w temperaturze 100.0 (1) K, przy zastosowaniu dyfraktometru czterokołowego Xcalibur KM – 4 z detektorem CCD Sapphire 3. Pomiary wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego. Małe kryształy (o średnicy poniżej 0,1 mm) zamontowano na szklanej kapilarze. Dokładne parametry komórek elementarnych zostały określone i udokładnione w oparciu o najsilniejsze

odbicia w programie CrysAlis. Do udokładnienia struktury wykorzystano program SHELXL – 2013 [81].

W normalnym spinelu jony Zn^{2+} znajdują się w pozycji tetraedrycznej 8a: 1/8, 1/8, 1/8 (pozycja A), a jony Cr^{3+} w pozycji oktaedrycznej 16d: 1/2, 1/2, 1/2 (pozycja B).

Aby określić położenie jonów holmu w sieci krystalicznej, rozważono dwa modele:

1) jony holmu podstawiają jony cynku, 2) jony holmu podstawiają jony chromu. W pierwszym modelu dopasowania struktury ze względu na silną korelację współczynnika SOF (Site Occupation Factor) dla jonów cynku i holmu, ich położenia zostały dopasowane w oddzielnych obliczeniach. Konwergencja spowodowała odrzucenie modelu zakładającego obecność jonów holmu w pozycjach tetraedrycznych. Podobna procedura została zastosowana w modelu drugim. W tym modelu uzyskano poprawne wartości współczynnika SOF, potwierdzające obecność jonów holmu w pozycjach oktaedrycznych.

Na tej podstawie wzór ogólny dla otrzymanych monokryształów można zapisać jako:



Monokryształy układu $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$ krystalizują w układzie regularnym, w grupie punktowej $m\bar{3}m$ (grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$). Parametry strukturalne oraz parametry udokładnienia struktury dla układu $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$ przedstawiono w tabelach 12 i 13.

Tabela 12. Parametry sieciowe i wybrane parametry udokładnienia struktury dla monokryształów $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$.

Wzór chemiczny	Parametr sieciowy a (Å)	R ₁	wR ₂	GoF
Zn _{0.99} Cr _{1.97} Ho _{0.032} Se _{4.00}	10.5646(8)	0.0129	0.0307	1.223
Zn _{1.00} Cr _{1.94} Ho _{0.055} Se _{4.00}	10.5666(1)	0.0134	0.0312	1.160
Zn _{1.00} Cr _{1.91} Ho _{0.084} Se _{4.00}	10.5691(8)	0.0131	0.0296	1.230

Tabela 13. Współrzędne atomowe i równowagowe parametry przesunięcia izotropowego dla monokryształów $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$. Pozycje Wyckoffa atomów w strukturze spinelu: Zn w 8 b (3/8, 3/8, 3/8); Cr/Ho w 16c (1/2, 1/2, 1/2) and Se w 32 e (x, x, x).

Wzór chemiczny (z pomiaru XRD)	Parametr anionowy u	Obsadzenie pozycji (A) [B]		U _{iso} (Å x 10 ³)		
				Zn	Cr/Ho	Se
(Zn)[Cr _{1.97} Ho _{0.03}]Se ₄	0.25945(2)	1.0	1.971 : 0.029(9)	8.73(15)	5.77(15)	6.13(12)
(Zn)[Cr _{1.94} Ho _{0.06}]Se ₄	0.25943(2)	1.0	1.939 : 0.061(1)	10.24(18)	7.14(17)	7.57(12)
(Zn)[Cr _{1.91} Ho _{0.08}]Se ₄	0.25945(2)	1.0	1.919 : 0.081(2)	8.80(17)	6.15(16)	6.27(12)

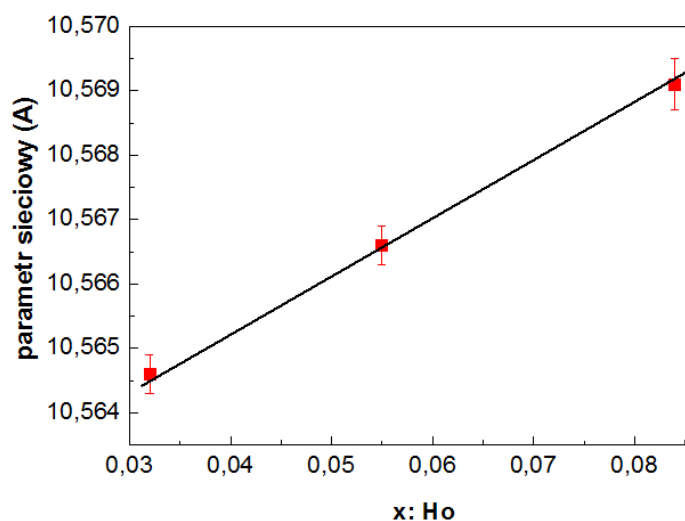
Zaobserwowano, że parametr anionowy dla selenu (u), który jest miarą zniekształcenia podsieci anionowej, nie odbiega znacznie od idealnej wartości $x = 0.250$. Stężenie jonów holmu nie ma istotnego wpływu na parametr anionowy u , ponieważ niewielkie różnice między badanymi monokryształami mieszczą się w zakresie odchylenia standardowego (Tabela 13). To samo obserwuje się dla wartości odległości metal – metal i metal – selen (Tabela 14), gdzie różnice są nieznaczne [80].

Tabela 14. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty między wiązaniami (deg) dla monokryształów $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$. Dane dla czystego $ZnCr_2Se_4$ obliczono na podstawie wzorów przedstawionych w tabeli 1.

Wzór chemiczny	Długości wiązań		Kąty między wiązaniami	
	Zn – Se	Cr/Ho – Se	Se – Zn – Se	Se – Cr/Ho – Se
$ZnCr_2Se_4$	2.4467(2)	2.5205(1)	109.5(0)×6	180.0(0)×3 92.112(5)×6 87.888(5)×6
$Zn_{0.99}Cr_{1.97}Ho_{0.032}Se_4$	2.4463(3)	2.5307(2)	109.47(3)	180.0(0) ×3 94.58(3) ×6 85.42(1) ×6
$Zn_{1.00}Cr_{1.94}Ho_{0.055}Se_4$	2.4433(3)	2.5284(2)	109.47(2)	180.0(0) ×3 94.57(1) ×6 85.43(1) ×6
$Zn_{1.00}Cr_{1.91}Ho_{0.084}Se_4$	2.4438(3)	2.5282(2)	109.47(1)	180.0(0) ×3 94.58(1) ×6 85.42(1) ×6

Parametry komórki elementarnej badanych monokryształów są większe niż dla czystego $ZnCr_2Se_4$ ($a = 10.4891$ Å) i rosną wraz ze wzrostem ilości jonów holmu (Tabela 13). Jest to zgodne z różnicami między wartościami promieni jonowych Zn^{2+} , Ho^{3+} i Cr^{3+} , wynoszącymi odpowiednio 0,0 Å, 0.90 Å i 0.62 Å [69].

Wzrost wartości parametrów sieciowych jest liniowy (Rysunek 42) i wskazuje, że jony holmu Ho^{3+} mogą obsadzać pozycje tetraedryczne, podstawiając jony cynku Zn^{2+} lub pozycje oktaedryczne, podstawiając jony chromu Cr^{3+} . Jednakże, parametry udokładnienia struktury dla monokryształów wskazują na obecność jonów Ho^{3+} w pozycjach oktaedrycznych.



Rys. 42. Zależność parametru sieciowego a od ilości jonów holmu w monokryształach $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$.

4.4. Właściwości magnetyczne monokryształów układu $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$.

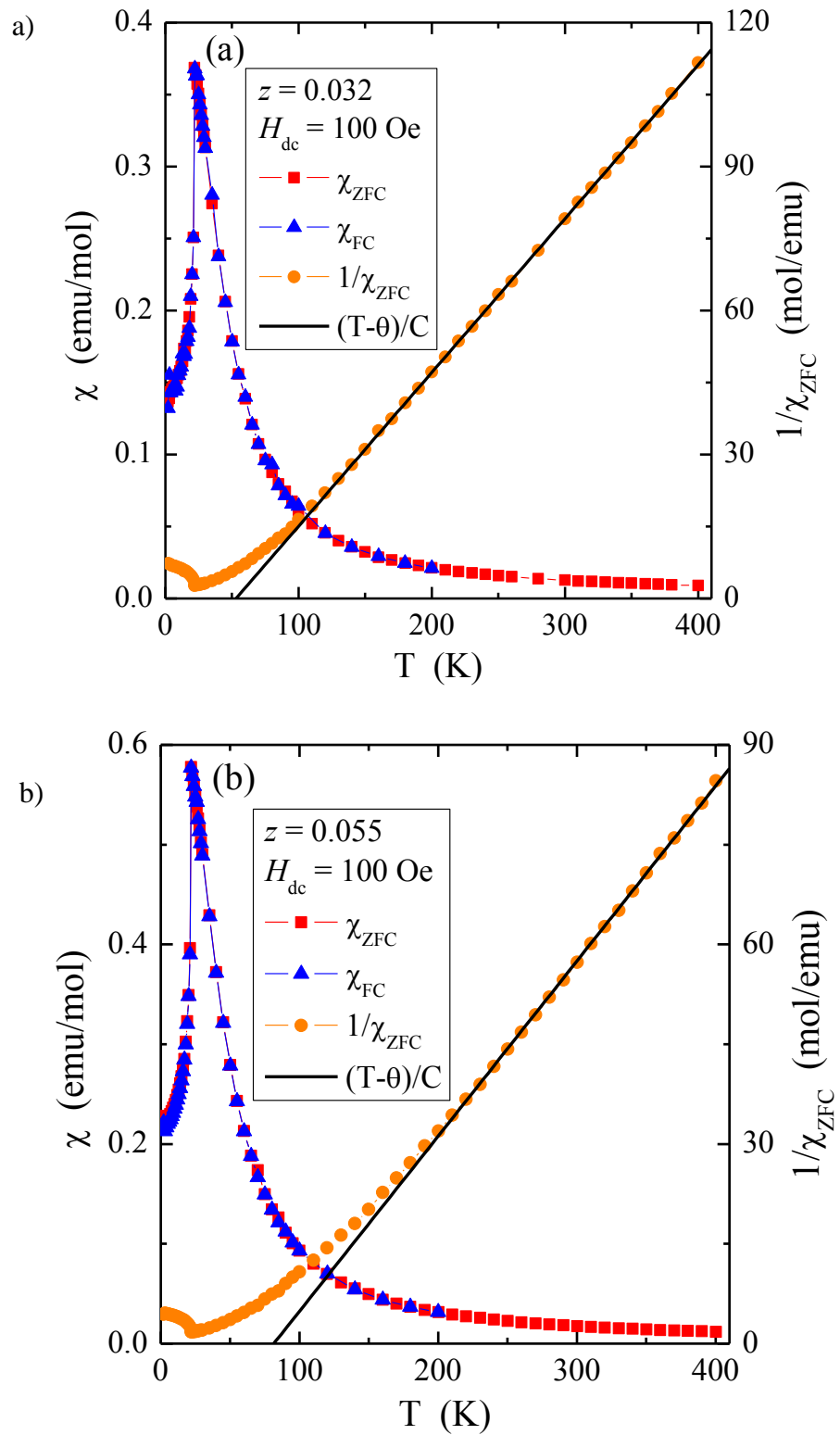
W celu wyznaczenia właściwości magnetycznych otrzymanych monokryształów $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$ wykorzystano pomiary statycznej podatności magnetycznej (dc). Po pierwsze, przy braku pola zewnętrznego, w trybie ZFC (chłodzenie w polu zerowym) próbkę ochłodzono. Następnie próbka została przetestowana podczas ogrzewania w polu magnetycznym, $H_{dc} = 100$ Oe. Tryb FC (chłodzenie pola) został wykonany po trybie ZFC, dla tego samego pola magnetycznego w wysokich temperaturach. Pomiary przeprowadzono przy obniżaniu temperatury. Proces chłodzenia (ZFC i FC) zawsze rozpoczynał się od stanu paramagnetycznego. Pomiary wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

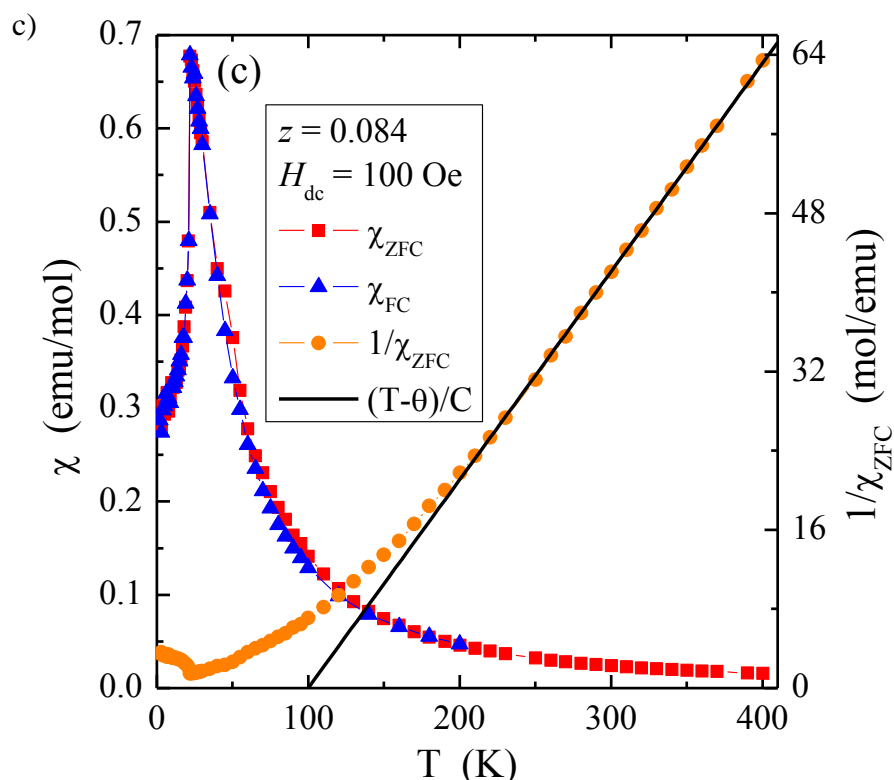
Wszystkie pomiary magnetyczne wykonano użyciu magnetometru nadprzewodzącego SQUID.

Pomiary i obliczenia wykonano zgodnie z metodą opisaną w punkcie 3.3. części eksperymentalnej i w oparciu o wzory 41 – 44, przyjmując dla jonów holmu Ho^{3+} ($4f^{10}$) wartości $J = 8$, $g = 5/4$. Wyniki pomiarów magnetycznych monokryształów $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$ przedstawiono na rysunkach 43 i 44 oraz w Tabeli 15. Zależności podatności magnetycznej od temperatury T wskazuje na antyferromagnetyczne uporządkowanie poniżej temperatury Néela $T_N = 22$ K i silne oddziaływania ferromagnetyczne krótkiego zasięgu, jest to potwierdzone przez dodatnią wartość temperatury Curie – Weissa wzrastającą z $\theta_{CW} = 53$ K dla $x = 0.032$ do $\theta_{CW} = 100$ K dla $x = 0.084$.

Zjawisko to jest również potwierdzone przez ujemne wartości całki nadwymiany dla pierwszej sfery koordynacyjnej (J_1) i dodatnie wartości całki nadwymiany, dla drugiej sfery koordynacyjnej (J_2) (Tabela 15).

Efektywny moment magnetyczny, obliczony z obszaru paramagnetycznego podatności magnetycznej, jest zbliżony do efektywnej liczby magnetonów Bohr dla monokryształów zawierających większą ilość jonów holmu, (Tabela 16), co sugeruje, że jony Ho^{3+} wnoszą pewien wkład do momentu efektywnego.





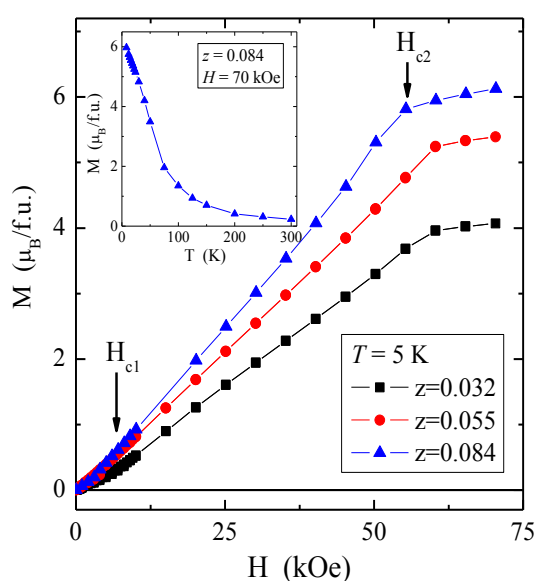
Rys. 43. Zależność podatności magnetycznej od temperatury (ZFC i FC) w polu magnetycznym $H_{dc} = 100$ Oe dla monokryształów $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$, gdzie a) $x = 0.032$, b) $x = 0.055$, c) $x = 0.084$. Linia ciągła (czarna) - $(T-\theta)/C$, wskazuje prawo Curie-Weissa.

Tabela 15. Parametry magnetyczne wyznaczone dla monokryształów w układzie $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$: C – stała Curie, T_N – temperatura Néela, θ – temperatura Curie-Weissa, μ_{eff} – efektywny moment magnetyczny, p_{eff} – efektywna liczba magnetonów Bohra, M_s – nasycenie magnetyczne 4.2 K, H_{c1} i H_{c2} – pola krytyczne związane z metamagnetycznym przejściem ze spiralnej struktury magnetycznej do stożkowej i z przejściem ze struktury stożkowej do fazy ferromagnetycznej, J_1 i J_2 – całki wymiany dla I i II sfery koordynacyjnej.

Wzór chemiczny	C (emu·K/mol)	T_N (K)	θ (K)	μ_{eff} ($\mu_B/f.u.$)	$M_{(5K)}$ ($\mu_B/f.u.$)	p_{eff}	J_1 (K)	J_2 (K)	H_{c1} (kOe)	H_{c2} (kOe)
$ZnCr_2Se_4$ [69]	4.082	21	90	5.714	6.0 _(2K)	5.477	-1.65	1.28	10.0	65.0
$Zn_{0.99}Cr_{1.97}Ho_{0.032}Se_{4.00}$	3.121	22	53	4.996	4.068	5.758	-2.417	0.992	7.01	60.3
$Zn_{1.00}Cr_{1.94}Ho_{0.055}Se_{4.00}$	3.800	22	81.5	5.513	5.390	5.940	-1.942	1.229	7.05	60.3
$Zn_{1.00}Cr_{1.91}Ho_{0.084}Se_{4.00}$	4.752	22	100	6.165	6.123	6.173	-1.635	1.383	3.05	55.3

Izotermie namagnesowania przedstawione na rysunku 42 pokazują przemianę metamagnetyczną dla pierwszego pola krytycznego H_{c1} oraz rozpad spiralnej struktury magnetycznej w drugim polu krytycznym H_{c2} . Podobne zjawisko zaobserwowano w czystym ZnCr_2Se_4 [85] i w ZnCr_2Se_4 domieszkowanym glinem, w obu postaciach: polikrystalicznej [24] i dla monokryształów [86].

Wartości obu pól krytycznych H_{c1} i H_{c2} , maleją wraz ze wzrostem zawartości jonów holmu. Należy sądzić, że obecność jonów holmu przesuwają oba pola krytyczne w kierunku niższych pól magnetycznych, ułatwiając reorientację spinu. Kształty izoterm namagnesowania (Rysunek 42) oraz izotermie temperatury (rysunek wewnątrz) są charakterystyczne dla uporządkowania antyferromagnetycznego.



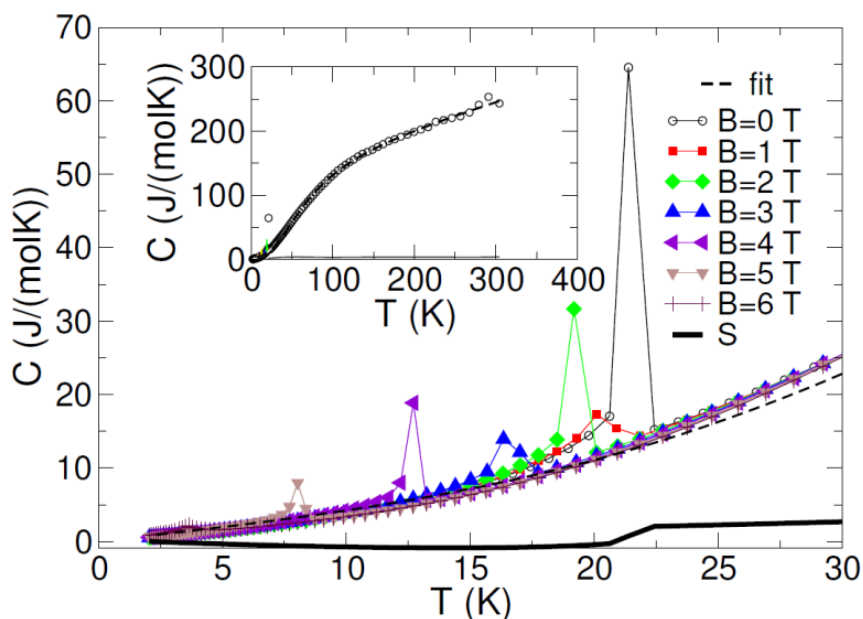
Rys. 44. Izotermie namagnesowania dla monokryształów $\text{Zn}[\text{Cr}_{2-x}\text{Ho}_x]\text{Se}_4$.

– Ciepło właściwe

Ciepło właściwe zostało zmierzone przy zastosowaniu Wielofunkcyjnego Systemu Pomiarowego parametrów fizycznych materiałów (ang. QD PPMS), który wykorzystuje technikę pulsacyjną z dopasowaniem modelu dwufazowego. Ciepło właściwe było mierzone co 2 K poniżej 150 K. Pomiary wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

Rysunek 45 przedstawia ciepło właściwe zmierzone z i bez zewnętrznego pola magnetycznego dla monokryształu $\text{Zn}_{0.99}\text{Cr}_{1.97}\text{Ho}_{0.032}\text{Se}_{4.00}$. Zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego stopniowo i monotonicznie przesuwają pik przemiany ze stanu antyferromagnetycznego do stanu paramagnetycznego w kierunku niższych temperatur, co sugeruje uporządkowanie antyferromagnetyczne potwierdzone badaniami magnetycznymi. Wielkość pik jest jednak

znacznie mniejsza w polu magnetycznym 1T i 3T niż przy wartości 2T i 4T, co sugeruje bardziej skomplikowaną strukturę magnetyczną z możliwością uporządkowania metamagnetycznego.



Rys. 45. Ciepło właściwe C w funkcji temperatury T dla monokryształu $Zn_{0.99}Cr_{1.97}Ho_{0.032}Se_{4.00}$ zmierzone przy różnych polach magnetycznych i temperaturze do 30 K.

Linie przerywane i ciągłe oznaczają odpowiednio dopasowanie Debye i obliczoną entropię. Wewnątrz: ciepło właściwe mierzone w zerowym polu magnetycznym w zakresie temperatur 2 – 400 K. Linia przerywana oznacza dopasowanie Debye.

Zgodność między dopasowaniem a danymi eksperymentalnymi jest bardzo dobra dla parametrów dopasowania $n_D = 5.52$ (liczba atomów w jednostce wzoru chemicznego), $\theta_D = 290.4$ K i współczynnika Sommerfelda $\gamma = 0.378$ J/mol · K². Liczba atomów n_D , która jest niższa niż oczekiwana wartość 7.044 (na podstawie wzoru związku) wskazuje na obecność wakansji w badanym monokryształe. Współczynnik Sommerfelda jest dość znaczny, co może sugerować właściwości fermionu ciężkiego związku domieszkowanego holmem. Entropia (S) układu została obliczona z następującego wzoru:

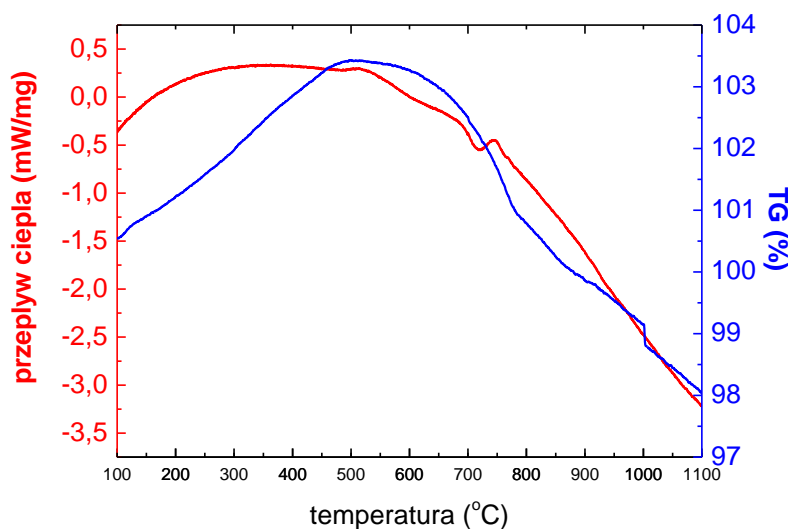
$$S(T) = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT \quad (47)$$

co jest równe ok. 3J/mol · K w temperaturze przemiany magnetycznej T_N . Ta wartość jest znacznie niższa niż wartość oczekiwana $2R\ln 4 \sim 23$ J/mol · K na dwa jony Cr^{3+} we wzorze, co również potwierdza obecność wakansji w sieci krystalicznej monokryształu $Zn_{0.99}Cr_{1.97}Ho_{0.032}Se_{4.00}$ [80].

4.5. Analiza termiczna monokryształów układu $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$.

W celu określenia stabilności termicznej otrzymanych monokryształów przeprowadzono analizę TG – DSC dla monokryształu $Zn_{1.00}Cr_{1.95}Ho_{0.084}Se_{4.00}$ ($m = 1.6$ mg) przy użyciu systemu Labsys Evo. Pomiar przeprowadzono w atmosferze Ar o wysokiej czystości, z szybkością ogrzewania $10^\circ C/min$.

Analiza krzywych DSC/TG badanego kryształu wykazała stabilność termiczną otrzymanych monokryształów do $1000^\circ C$ (nie obserwuje się piku endotermicznego – rysunek 46). Tylko na krzywej TG w wysokiej temperaturze (powyżej $1000^\circ C$) obserwuje się niewielki spadek masy o $\sim 4\%$ [87].



Rys. 46. Krzywe DSC/TG dla monokryształu $Zn_{1.00}Cr_{1.95}Ho_{0.084}Se_{4.00}$.

5. Synteza i charakterystyka monokryształów spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych neodymem.

Synteza monokryształów $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych neodymem, podobnie jak dla monokryształów domieszkowanych holmem, nie była do tej pory opisana oraz zastosowana. W celu otrzymania monokryształów $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych neodymem zastosowano taką samą procedurę jak dla monokryształów domieszkowanych holmem. W celu dobrania warunków reakcji, opracowano termodynamiczny model transportu chemicznego dla układu $ZnSe - NdSe - CrCl_3$, zakładając, że $CrCl_3$ będzie zastosowany jako środek transportujący.

Otrzymane monokryształy charakteryzowano przy użyciu metod rentgenowskich, magnetycznych i termicznych oraz określono typ przewodnictwa elektrycznego.

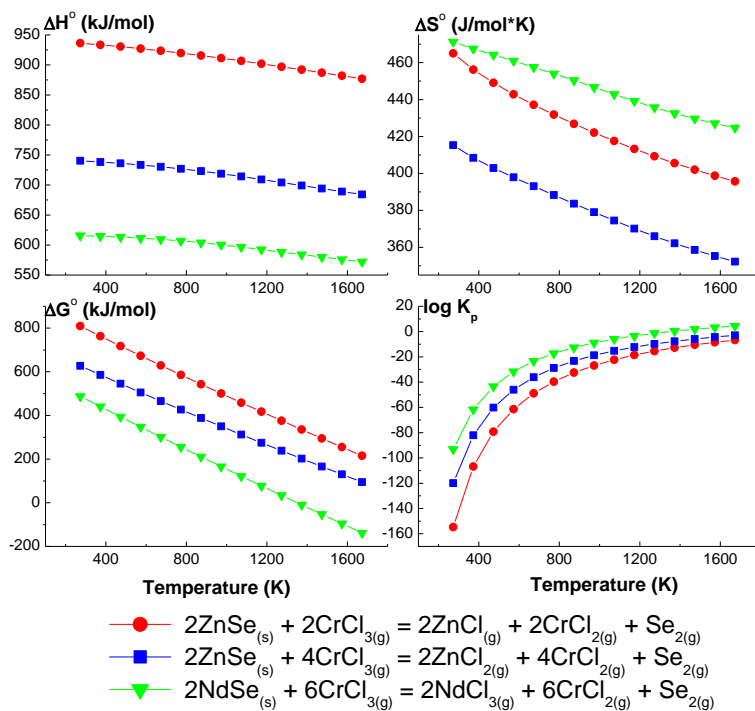
5.1. Obliczanie parametrów termodynamicznych reakcji transportu chemicznego w układzie ZnSe – NdSe – CrCl₃.

Dla układu ZnSe – NdSe – CrCl₃ opracowano model termodynamiczny za pomocą programu HSC Chemistry 6. Reguły tworzenia modelu termodynamicznego opisano w punkcie 4.1. części doświadczalnej.

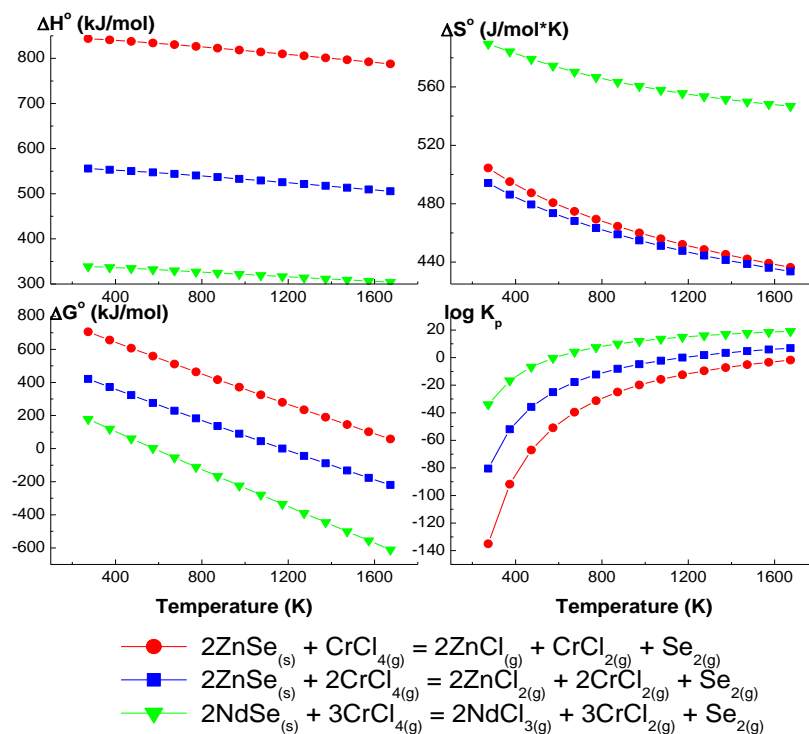
Dla badanego układu zapisano zbiór hipotetycznych reakcji transportowych mogących zachodzić w tym układzie.

1. $2\text{ZnSe} + 2\text{CrCl}_{3(\text{g})} = 2\text{ZnCl}_{(\text{g})} + 2\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
2. $2\text{ZnSe} + 4\text{CrCl}_{3(\text{g})} = 2\text{ZnCl}_{2(\text{g})} + 4\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
3. $2\text{NdSe} + 6\text{CrCl}_{3(\text{g})} = 2\text{NdCl}_{3(\text{g})} + 6\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
4. $2\text{ZnSe} + \text{CrCl}_{4(\text{g})} = 2\text{ZnCl}_{(\text{g})} + \text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
5. $2\text{ZnSe} + 2\text{CrCl}_{4(\text{g})} = 2\text{ZnCl}_{2(\text{g})} + 2\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
6. $2\text{NdSe} + 3\text{CrCl}_{4(\text{g})} = 2\text{NdCl}_{3(\text{g})} + 3\text{CrCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
7. $2\text{ZnSe} + \text{Cl}_{2(\text{g})} = 2\text{ZnCl}_{(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
8. $2\text{ZnSe} + 2\text{Cl}_{2(\text{g})} = 2\text{ZnCl}_{2(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$
9. $2\text{NdSe} + 3\text{Cl}_{2(\text{g})} = 2\text{NdCl}_{3(\text{g})} + \text{Se}_{2(\text{g})}$

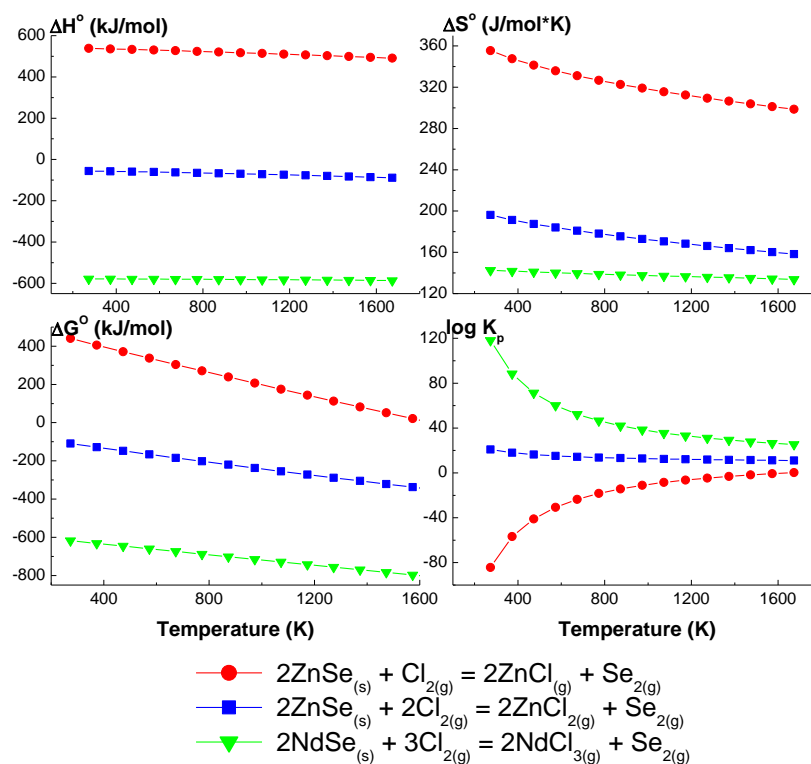
Te hipotetyczne reakcje wykorzystano do obliczenia zależności temperaturowej parametrów termodynamicznych (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 i $\log K_p$). Zależności parametrów termodynamicznych od temperatury dla reakcji transportowych pokazano na rysunkach 47 – 49.



Rys. 47. Zależność parametrów termodynamicznych ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 i $\log K_p$ od temperatury dla reakcji transportowych (1 – 3) z CrCl_3 .



Rys. 48. Zależność parametrów termodynamicznych ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 i $\log K_p$ od temperatury dla reakcji transportowych (4 – 6) z CrCl_4 .



Rys. 49. Zależność parametrów termodynamicznych ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 i $\log K_p$ od temperatury dla reakcji transportowych (7 – 9) z Cl_2 .

Obliczenia termodynamiczne wskazują, że dla układu $\text{ZnSe} - \text{NdSe} - \text{CrCl}_3$ warunki do jednoczesnego transportu selenków ZnSe i NdSe są realizowane za pomocą gazowych chlorków chromu CrCl_3 i CrCl_4 (wartości $\log K_p$ i ΔG^0 są zbliżone do zera dla wybranego zakresu temperatur $1000 \div 1300$ K). Rysunki 47 – 49 pokazują, że dla większości reakcji chemicznych z CrCl_3 i CrCl_4 wartości entalpii są dodatnie ($\Delta H^0 > 0$), z wyjątkiem reakcji NdSe z CrCl_3 , co wskazuje, że transport zachodzi z wyższej temperatury do niższej, w kierunku tworzenia się produktów. Natomiast wartości entalpii dla reakcji transportowych z chlorem (Cl_2) są ujemne ($\Delta H^0 < 0$), co wskazuje, że równowaga reakcji jest przesunięta w kierunku niższych temperatur, czyli w kierunku tworzenia się substratów. Na podstawie tych obliczeń wybrano warunki reakcji (temperatury stref rozpuszczania i krystalizacji, Tabela 16), które pozwoliły na uzyskanie dobrej jakości monokryształów (Rysunek 50).

5.2. Synteza i skład chemiczny monokryształów $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych neodymem.

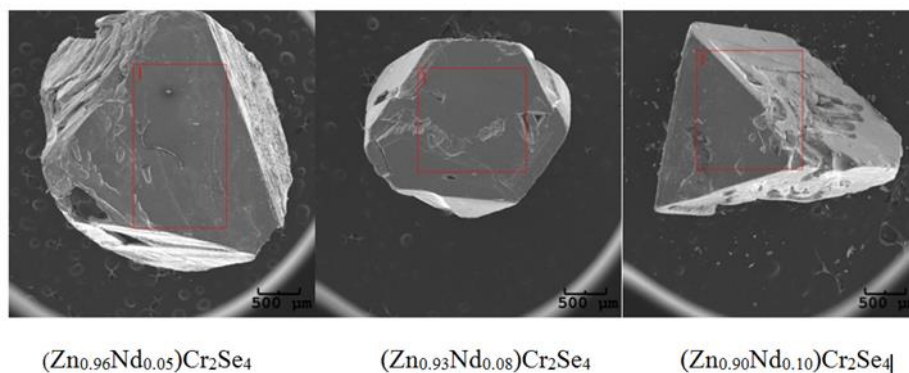
Synteza monokryształów $ZnCr_2Se_4:Nd$ prowadzona była metodą gazowego transportu chemicznego, przy użyciu stechiometrycznych ilości binarnych selenków $ZnSe$ i $NdSe$ oraz środka transportującego $CrCl_3$, w oparciu o reakcję:



dla $x = 0.1, 0.2, 0.3$.

Metoda ta została opisana w punkcie 4.2 części eksperymentalnej. Skład chemiczny monokryształów analizowano chemicznie za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (JEM 6480) w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego. Czyste pierwiastki (Zn , Nd , Cr , Se) zastosowano jako wzorce do określenia ilości poszczególnych pierwiastków w próbce (% wag).

Warunki syntezy i skład chemiczny przedstawiono w tabeli 16, a otrzymane monokryształy $ZnCr_2Se_4:Nd$ przedstawiono na Rysunku 50.



Rys. 50. Monokryształy otrzymane w układzie $ZnCr_2Se_4:Nd$.

Tabela 16. Warunki wzrostu i skład chemiczny monokryształów $ZnCr_2Se_4:Nd$:
 T_v – temperatura strefy rozpuszczania, T_c – temperatura strefy krystalizacji,
 ΔT – różnica temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji.

N ^o	Ilości substratów (mmol)		T_v (K)	T_c (K)	ΔT (K)	% wag				Wzór chemiczny
	n_{ZnSe}	n_{NdSe}				Zn	Cr	Nd	Se	
(1)	14.4	1.6	1223	1173	50	12.75(1)	21.60(1)	1.24(2)	64.41(2)	$Zn_{0.96}Nd_{0.05}Cr_{2.01}Se_{4.00}$
(2)	12.8	3.2	1203	1143	60	12.37(2)	21.55(3)	1.95(1)	64.13(3)	$Zn_{0.93}Nd_{0.08}Cr_{2.03}Se_{4.00}$
(3)	11.2	4.8	1203	1143	60	11.86(2)	21.31(2)	2.31(2)	64.52(2)	$Zn_{0.90}Nd_{0.10}Cr_{2.04}Se_{4.00}$

5.3. Struktura monokryształów $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych neodymem.

Struktura monokryształów $ZnCr_2Se_4:Nd$ wyznaczona została w oparciu o modele opisane w punkcie 4.3 części doświadczalnej. Badanie rentgenowskie przeprowadzono w temperaturze 100.0 (1) K, przy zastosowaniu dyfraktometru czterokołowego Xcalibur KM – 4 z detektorem CCD Sapphire 3. Aby określić położenie jonów holmu w sieci krystalicznej, rozważono dwa modele:

1) jony neodymu podstawiają się w miejsce jonów chromu, 2) jony neodymu podstawiają się w miejsce jonów cynku. W pierwszym modelu dopasowania struktury zaobserwowano silną korelację współczynników SOF (Site Occupation Factor) i ograniczonych przesunięć atomowych dla jonów chromu i neodymu. Ta konwergencja spowodowała odrzucenie modelu zakładającego obecność jonów neodymu w pozycjach oktaedrycznych.

Podobna procedura została zastosowana w modelu drugim. W tym modelu uzyskano poprawne wartości współczynnika SOF, potwierdzające obecność jonów neodymu w pozycjach tetraedrycznych. Na tej podstawie wzór ogólny dla otrzymanych monokryształów można zapisać jako: $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$.

Monokryształy układu $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$ krystalizują w układzie regularnym, w grupie punktowej $m\bar{3}m$ (grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$).

Parametry strukturalne oraz parametry udokładnienia struktury dla układu $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$ przedstawiono w tabelach 17 i 18.

Tabela 17. Parametry sieciowe i wybrane parametry udokładnienia dla monokryształów $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$.

Wzór chemiczny	Parametr sieciowy a (Å)	R ₁	wR ₂	GoF
$(Zn_{0.96}Nd_{0.05})Cr_2Se_4$	10.49911(8)	0.010	0.025	1.21
$(Zn_{0.93}Nd_{0.08})Cr_2Se_4$	10.49937(16)	0.015	0.035	1.09
$(Zn_{0.90}Nd_{0.10})Cr_2Se_4$	10.50071 (13)	0.013	0.038	1.26

Tabela 18. Współrzędne atomowe i równowagowe parametry przesunięcia izotropowego dla monokryształów $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$.

Pozycje Wyckoffa atomów w strukturze spinelu:

Zn/Nd w 8 b (3/8, 3/8, 3/8); Cr w 16c (1/2, 1/2, 1/2) and Se w 32 e (x, x, x).

Wzór chemiczny	Parametr anionowy u	Obsadzenie pozycji		U _{iso} (Å×10 ³)		
		(A)	[B]	Zn/Nd	Cr	Se
$(Zn_{0.96}Nd_{0.05})Cr_2Se_4$	0.26418(2)	0.96(1): 0.052(1)	1.0	9.0(1)	4.6(1)	6.6(1)
$(Zn_{0.93}Nd_{0.08})Cr_2Se_4$	0.26419(2)	0.93(2): 0.079 (2)	1.0	8.9(1)	4.9(1)	7.0(1)
$(Zn_{0.90}Nd_{0.10})Cr_2Se_4$	0.26416(2)	0.91(2): 0.099(1)	1.0	9.1(1)	5.4(1)	7.6(1)

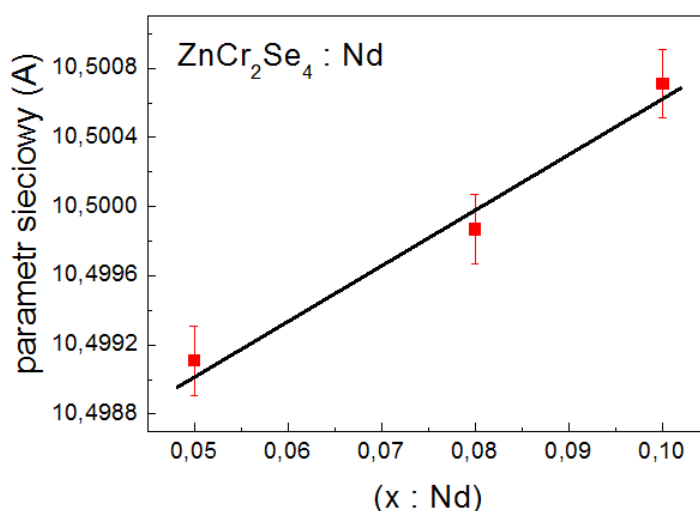
Wartość parametru anionowego u , opisującego położenie jonu Se^{2-} i będącego miarą zniekształcenia podsieci anionowej rośnie nieznacznie w obecności neodymu. Ponieważ ten parametr jest wyższy niż 0.250 (Tabela 18), aniony uległy przesunięciu w kierunku najbliższych kationów w pozycjach tetraedrycznych w kierunku [111], zwiększając w ten sposób wielkość tetraedru w porównaniu do tetraedru w czystym $ZnCr_2Se_4$, lecz bez zmiany symetrii 43m. Jednocześnie oktaedry stają się mniejsze i przyjmują symetrię 3m (zamiast m3m). Długość sześciu krawędzi dzielonych z sąsiednimi oktaedrami staje się krótsza w stosunku do krawędzi wolnej (nie dzielonej), które pozostają niezmiennione [3].

Wartość parametru u określa kąty Cr – Se – Cr, które są istotne dla zrozumienia oddziaływań magnetycznych. Wybrane długości wiązań odległości i kąty między wiązaniami przedstawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Wybrane długości wiązań (Å) i kąty między wiązaniami (deg) dla monokryształów $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$. Dane dla czystego $ZnCr_2Se_4$ obliczono na podstawie wzorów przedstawionych w tabeli 1.

Wzór chemiczny	Długości wiązań		Kąty między wiązaniami	
	Zn/Nd – Se	Cr – Se	Se – Zn/Nd – Se	Se – Cr – Se
$ZnCr_2Se_4$	2.4467(2)	2.5205(1)	109.5(0)×6	180.0(0)×3 92.112(5)×6 87.888(5)×6
$(Zn_{0.96}Nd_{0.05})Cr_2Se_4$	2.4450(3)	2.5295(2)	109.5(0)×6	180.0(0)×3 94.552(9)×6 85.448(9)×6
$(Zn_{0.93}Nd_{0.08})Cr_2Se_4$	2.4446(3)	2.5297(2)	109.5(0)×6	180.0(0)×3 94.569(8)×6 85.431(8)×6
$(Zn_{0.90}Nd_{0.10})Cr_2Se_4$	2.4443(2)	2.5304(1)	109.5(0)×6	180.0(0)×3 94.581(5)×6 85.419(5)×6

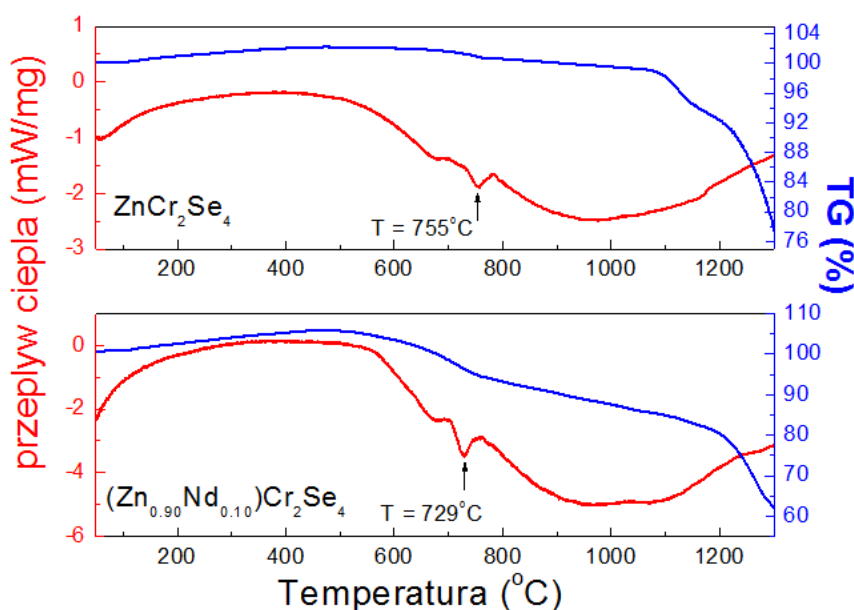
Wbudowanie jonów neodymu do podsieci tetraedrycznej (jony neodymu obsadzają pozycje tetraedryczne razem z jonami cynku) powoduje powiększenie komórki elementarnej, co wynika z różnicy promieni jonowych Zn^{2+} (0.60 Å) i Nd^{3+} (0.98 Å) [69]. Ze wzrostem ilości neodymu obserwuje się wzrost parametrów sieciowych domieszkowanych monokryształów w porównaniu z czystym związkiem $ZnCr_2Se_4$ (Rysunek 51), zmniejszenie długości wiązań Zn/Nd – Se i zwiększenie długości wiązań Cr – Se (Tabela 19).



Rys. 51. Zależność parametru sieciowego a od ilości jonów neodymu w monokryształach $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$.

5.4. Analiza termiczna monokryształów układu $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$.

W celu wyznaczenia stabilności termicznej monokryształów $(\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Cr}_2\text{Se}_4$ wykonano analizę TG – DSC dla monokryształu ZnCr_2Se_4 niedomieszkowanego i dla monokryształu ZnCr_2Se_4 domieszkowanego neodymem ($\text{Zn}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{Cr}_2\text{Se}_4$) przy użyciu systemu Labsys Evo. Pomiar przeprowadzono w atmosferze Ar o wysokiej czystości, z szybkością ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Krzywe DSC/TG prezentujące ubytek masy i przepływ ciepła w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 52.



Rys. 52. Krzywe DSC/TG monokryształu ZnCr_2Se_4 niedomieszkowanego i dla monokryształu ZnCr_2Se_4 domieszkowanego neodymem ($\text{Zn}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{Cr}_2\text{Se}_4$).

Krzywe TG wskazują utratę masy około 35% dla ZnCr_2Se_4 i około 32% dla ZnCr_2Se_4 domieszkowanego neodymem ($\text{Zn}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{Cr}_2\text{Se}_4$), w zakresie temperatur $50 \div 1300^\circ\text{C}$.

Na krzywych różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) obserwuje się piki endotermiczne przy 755°C dla ZnCr_2Se_4 i przy 729°C dla $\text{Zn}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{Cr}_2\text{Se}_4$. Te piki wskazują, że dla badanych kryształów zjawisko topnienia pojawia się w wysokich temperaturach. Przesunięcie piku w kierunku niższych temperatur jest spowodowane obecnością dodatkowego kationu (Nd^{3+}), który powoduje usztywnienie sieci krystalicznej i wskazuje na wzrost wiązania kowalencyjnego z jednej strony. Z drugiej strony obecność jonów Nd^{3+} może być traktowana jako „zanieczyszczenie”, które powoduje przesunięcie położenia piku endotermicznego. Jak pokazano w tabeli 20, parametry termiczne wskazują, że obecność jonów Nd^{3+} w sieci krystalicznej ZnCr_2Se_4 nieznacznie osłabia stabilność termiczną i odporność w porównaniu z czystym ZnCr_2Se_4 .

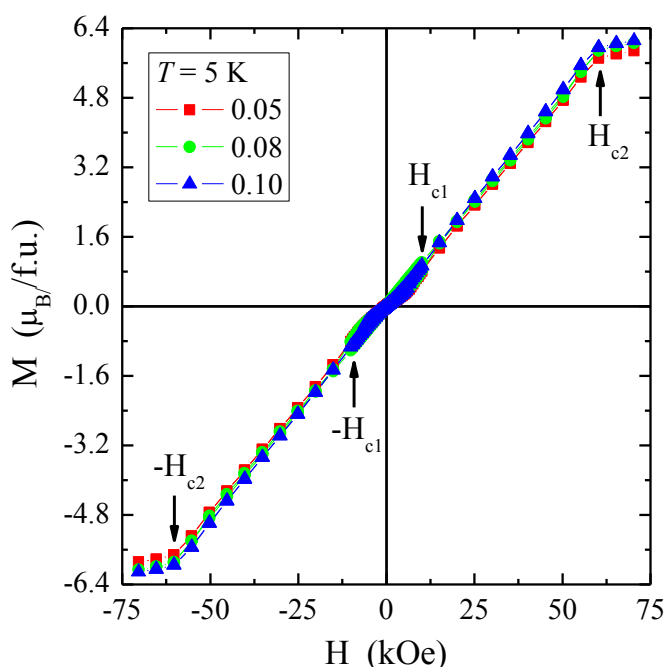
Tabela 20. Parametry wyznaczone z analizy termicznej dla monokryształu ZnCr_2Se_4

niedomieszkowanego i dla monokryształu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego neodymem ($Zn_{0.90}Nd_{0.10}Cr_2Se_4$).

Ilość neodymu	Ubytek masy (%)	Onset (°)	Offset (°)	Temperatura minimum piku (°)	Wysokość piku (mW)	Powierzchnia piku (J)	Entalpia (J/g)
0.0	35	735	771	755	6.47	1.09	51.9
0.10	32	712	743	729	6.24	1.86	115.3

5.5. Właściwości magnetyczne i elektryczne monokryształów układu $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$.

Badania właściwości magnetycznych monokryształów $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$ przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.3. oraz w oparciu o wzory 41 – 44, przyjmując dla jonów neodymu Nd^{3+} ($4f^3$) $J = 9/2$, $S = 3/2$ $g = 8/11$. Pomiary wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego. Zależność podatności magnetycznej i odwrotności podatności magnetycznej od temperatury oraz izotermy namagnesowania przedstawiono w tabeli 21 i na rysunkach 53 i 54.

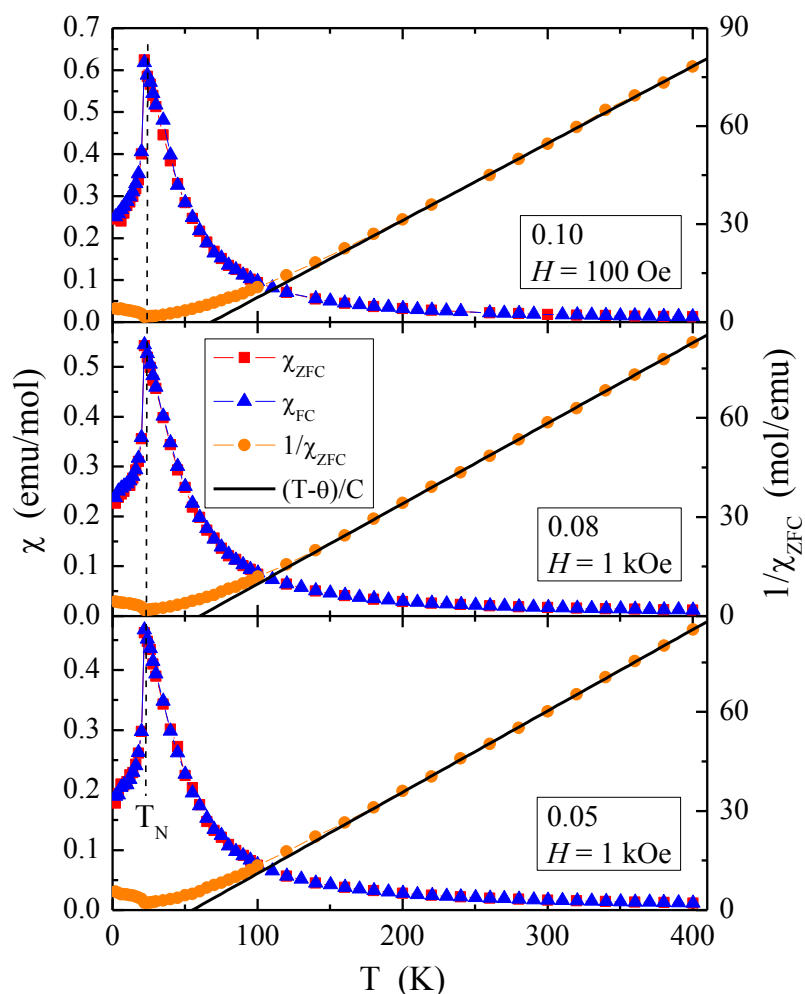


Rys. 53. Izotermy namagnesowania dla monokryształów $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$.

Na izotermach namagnesowania (Rysunek 53) widoczne jest przejście metamagnetyczne wraz z przejściem z fazy spiralnej struktury magnetycznej do struktury stożkowej, przy pierwszym polu krytycznym H_{c1} oraz zniszczenie spiralnej struktury magnetycznej i przejście do fazy ferromagnetycznej, w drugim polu krytycznym H_{c2} , podobnie, jak to zaobserwowano dla czystego związku $ZnCr_2Se_4$ [75, 85]. Zarówno pierwsze pole krytyczne H_{c1} , jak i drugie H_{c2} nie zależą od ilości jonów neodymu Nd^{3+} , co oznacza, że tylko jony chromu Cr^{3+} są odpowiedzialne za te pola. Na izotermach namagnesowania (Rysunek 53) nie obserwuje się pętli histerezy, co oznacza, że oddziaływania ferromagnetyczne (FM) są bliskiego zasięgu.

Tabela 21. Parametry magnetyczne wyznaczone dla monokryształów w układzie $(Zn_{1-x}Nd_x)Cr_2Se_4$: C – stała Curie, T_N – temperatura Néela, θ – temperatura Curie-Weissa, μ_{eff} – efektywny moment magnetyczny, p_{eff} – efektywna liczba magnetonów Bohra, M_s – nasycenie magnetyczne 4.2 K, H_{c1} i H_{c2} – pola krytyczne związane z metamagnetycznym przejściem ze spiralnej struktury magnetycznej do stożkowej i z przejściem ze struktury stożkowej do fazy ferromagnetycznej, J_1 i J_2 – całki wymiany dla I i II sfery koordynacyjnej.

Wzór chemiczny	C (emu·K/mol)	T_N (K)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B /f.u.)	$M_{(5K)}$ (μ_B /f.u.)	p_{eff}	J_1 (K)	J_2 (K)	H_{c1} (kOe)	H_{c2} (kOe)
$ZnCr_2Se_4$ [75]	4.08	21	90	5.710	6.0	5.477	-1.65	1.28	10.0	65.0
$(Zn_{0.96}Nd_{0.05})Cr_2Se_4$	4.064	21.5	55	5.701	5.88	5.537	-3.31	1.00	10	60
$(Zn_{0.93}Nd_{0.08})Cr_2Se_4$	4.112	21.5	60	5.735	6.06	5.572	-2.23	1.04	10	60
$(Zn_{0.90}Nd_{0.10})Cr_2Se_4$	4.240	21.5	68	5.823	6.11	5.594	-2.09	1.10	10	60

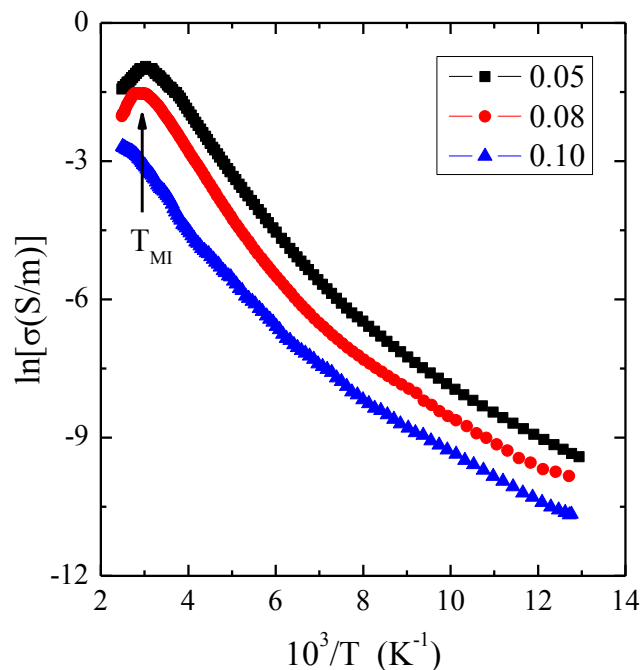


Rys. 54. Zależność podatności magnetycznej od temperatury (ZFC i FC) w polu magnetycznym $H_{dc} = 100$ Oe dla monokryształów $(\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Cr}_2\text{Se}_4$. Linia ciągła (czarna) - $(T-\theta)/C$, wskazuje prawo Curie-Weissa.

Zależność podatności magnetycznej i odwrotności podatności magnetycznej od temperatury wskazują na stan antyferromagnetyczny (AFM) poniżej temperatury Néela $T_N = 21.5$ K dla wszystkich monokryształów $(\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Cr}_2\text{Se}_4$ (Rysunek 54) oraz oddziaływania ferromagnetyczne (FM) bliskiego zasięgu. Zjawisko to potwierdza dodatnia wartość temperatury Curie – Weissa (θ_{CW}), której wartość zmienia się z 55 K dla $x = 0.05$, do 60 K dla $x = 0.08$, do 68 K dla $x = 0.10$. Wartości te stanowią prawie połowę wartości θ_{CW} dla czystego ZnCr_2Se_4 [2]. Jest to spowodowane dłuższymi wiązaniami Cr – Se w próbkach zawierających neodym w porównaniu do długości wiązań w czystym ZnCr_2Se_4 (Tabela 19). Jony $4f$, takie jak Nd^{3+} [88], Gd^{3+} [30], Dy^{3+} [41] i Ho^{3+} [80], silnie stabilizują oddziaływania magnetyczne dalekiego zasięgu. Temperatura T_N praktycznie nie zależy od ilości tego jonu w sieci krystalicznej ZnCr_2Se_4 . Natomiast jony te silnie wpływają na oddziaływania magnetyczne bliskiego zasięgu widoczne w wartości θ_{CW} (Tabela 21).

Gdy promień jonowy zmniejsza się w sekwencji jonów Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} i Ho^{3+} [69], obserwuje się stabilizację, tłumienie i silny wzrost tych oddziaływań. Jony $4f$, w szczególności Nd^{3+} , nie powodują naprężeń w spiralnej strukturze magnetycznej, ponieważ nie zaobserwowano podziału podatności magnetycznej ZFC (Zero Field Cooling) i FC (Field Cooling) (Rysunek 54). Odwrotne zachowanie zaobserwowano dla jonów $4p$ i $3d$, tj. Sn^{4+} [47] i Mn^{2+} [74]. Powyższe rozważania potwierdzają również obliczenia (na podstawie równań Hollanda i Browna [84]) całek nadwymiany dla pierwszych dwóch sfer koordynacyjnych, J_1 i J_2 , ponieważ wartości bezwzględne J_1 są dwa razy większe niż J_2 , co wyklucza konkurencję AFM i FM prowadzącą do naprężeń spinowych. Wartości efektywnego momentu magnetycznego przedstawione w tabeli 22 są nieco wyższe niż efektywna wartość magnetonów Bohra, co może sugerować istnienie wielu jonów chromu o stopniu utlenienia poniżej +3. Z kolei nieco niższe wartości magnetyzacji, (zmierzonej w temperaturze 5 K) w porównaniu do ich wartości teoretycznych, mogą wskazywać na istnienie defektów spinowych.

Pomiary przewodności elektrycznej (Rysunek 55) wykazały właściwości półprzewodnikowe w zakresie temperatur $77 \div 400$ K dla monokryształu z największą ilością jonów Nd^{3+} ($x = 0.10$) oraz przejście metal-izolator dla monokryształów z niższą ilością jonów Nd^{3+} , przy temperaturze $T_{MI} = 330$ K dla $x = 0.08$ i 360 K dla $x = 0.05$. W literaturze nie zaobserwowano przejścia metal – izolator (T_{MI}) dla czystego związku ZnCr_2Se_4 [88 – 90]. Wraz ze wzrostem ilości jonów neodymu przewodnictwo elektryczne nieznacznie maleje.



Rys. 55. Przewodnictwo elektryczne ($\ln\sigma$) zależności od odwrotności ($10^3/T$) dla monokryształów $(\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Cr}_2\text{Se}_4$. T_{MI} – temperatura przejścia metal-izolator.

VI. Podsumowanie i wnioski.

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania potwierdziły możliwość projektowania syntezy nowych związków chemicznych, o interesujących i funkcjonalnych właściwościach magnetycznych i elektrycznych, na bazie domieszkowanych chromitów selenowych.

Stwarza to możliwości modelowania nowych materiałów i modyfikacji warunków syntezy w celu otrzymania związków o określonych właściwościach. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano jednofazowe związki w postaci polikrystalicznej oraz monokryształy wybranych chromitów selenowych domieszkowanych jonami manganu, holmu i neodymu. Określono wpływ rodzaju i ilości domieszki na ich strukturę i właściwości fizykochemiczne oraz wskazano korelację pomiędzy rozmieszczeniem domieszki w podsieciach (tetraedrycznej lub oktaedrycznej) a właściwościami fizykochemicznymi.

Układ $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$

W układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ prowadzono badania nad reakcjami w fazie stałej. Badania te miały na celu otrzymanie w całym zakresie stężeń jednofazowych związków z wbudowanymi w pozycje tetraedryczne jonami manganu oraz określenie wpływu tych jonów na strukturalne i fizykochemiczne właściwości spinelu $ZnCr_2Se_4$.

W układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ założono, że jony manganu są na II stopniu utlenienia. Dzięki zastosowaniu odpowiedniej metody syntezy, w tym kilkukrotnego spiekania próbek, otrzymano jednofazowe związki w zakresie stężeń od $x = 0.1$ do $x = 0.5$ (co 0.1). Dla $x > 0.5$ na dyfraktogramach obserwowano dwie fazy: spinelową (regularną) i jednoskośną. Obecność fazy jednoskośnej świadczy o tym, że w obecności dużej ilości jonów Mn^{2+} w układzie tworzył się związek $MnCr_2Se_4$, krystalizujący w układzie jednoskośnym. Otrzymane dyfraktogramy i składy chemiczne potwierdziły obecność jonów manganu Mn^{2+} w sieci spinelu $ZnCr_2Se_4$. Wartości parametrów sieciowych i anionowych, wyznaczone metodą Rietvela, rosły liniowo wraz ze wzrostem stężenia jonów Mn^{2+} , zgodnie z różnicą między promieniami jonowymi jonów Zn^{2+} i Mn^{2+} , spełnione jest prawo Vegarda [63]. Badania wielkości ziaren i mikrostruktury wykazały, że ziarna są dobrze ukształtowane i potwierdziły, że obecność jonów Mn^{2+} nie wpływa na kształt i wielkość ziaren.

Pomiary magnetyczne i wyznaczone parametry magnetyczne wykazały porządek antyferromagnetyczny dla wszystkich otrzymanych związków polikrystalicznych w układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ oraz oddziaływania nadwymiany zachodzące pomiędzy jonami manganu

i chromu. Badania XPS potwierdziły że jony manganu są na II stopniu utlenienia, zgodnie z założeniem, natomiast jony chromu są na III stopniu utlenienia. Uzyskane parametry termiczne wskazują, że ze wzrostem ilości jonów manganu rośnie stabilność i odporność temperaturowa związków domieszkowanych w porównaniu z czystym związkiem $ZnCr_2Se_4$.

Układ $ZnCr_2Se_4$: Ho

W układzie, w którym do spinelu $ZnCr_2Se_4$ wbudowano jony holmu, otrzymano dobrej jakości monokryształy, o dobrze wykształconych ścianach i krawędziach. Zastosowano, jako metodę syntezy, gazowy transport chemiczny i bezwodny $CrCl_3$ jako środek transportu w reakcjach transportowych zachodzących w tym układzie. Do określenia warunków reakcji wykorzystano obliczenia termodynamiczne. Obliczenia wykonano dla układu $ZnSe - HoSe - CrCl_3$. Ponieważ $CrCl_3$ dysocjuje powyżej 773 K na $CrCl_4$ i Cl_2 , do obliczeń przyjęto, że reakcje transportowe mogą zachodzić za pośrednictwem trzech substancji: $CrCl_3$, $CrCl_4$ i Cl_2 . Wyznaczono zależność parametrów termodynamicznych takich jak entalpia, entropia, potencjał termodynamiczny (energia Gibbsa) i stała równowagi od temperatury.

Na podstawie tych obliczeń stwierdzono, że transport chemiczny zachodzi za pomocą $CrCl_3$ i $CrCl_4$ (wartości $\log K_a$ są zbliżone do zera w przedziale temperatur 1000÷1300 K, w którym prowadzony był proces hodowli monokryształów). Obliczone wartości $\log K_a$ dla reakcji transportowych z chlorem, przyjmują wartości odległe od zera, co wskazuje na to, że chlor nie bierze udziału w procesie transportu. Dla obecnego w ampule $CrCl_4$, $\log K_a$ osiąga wartości bliskie zeru w niższych temperaturach niż dla $CrCl_3$. Można więc założyć, że transport chemiczny powyżej tej temperatury biegnie głównie za pomocą $CrCl_4$.

Analiza tych monokryształów za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wskazuje, że są one chemicznie czyste i krystalizują w układzie regularnym (w grupie punktowej $m\bar{3}m$, grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$), a jony holmu wbudowują się w pozycje oktaedryczne.

Na tej podstawie wzór ogólny dla otrzymanych monokryształów można zapisać jako:



Parametry sieciowe rosną liniowo wraz ze wzrostem ilości jonów holmu w sieci krystalicznej $ZnCr_2Se_4$, spełnione jest prawo Vegarda.

Pomiary magnetyczne wykazały, że otrzymane monokryształy wykazują uporządkowanie antyferromagnetyczne (AFM) poniżej temperatury Néela wynoszącej 22 K. Stan ten został potwierdzony badaniami ciepła właściwego, które wykazały przesunięcie piku przemiany ze

stanu antyferromagnetycznego do stanu paramagnetycznego w kierunku niższych temperatur, co sugeruje uporządkowanie antyferromagnetyczne.

Pola krytyczne związane z przejściem metamagnetycznym (H_{c1}) i załamaniem spiralnego układu spinowego (H_{c2}) przesunęły się w kierunku niższych pól magnetycznych wraz ze wzrostem zawartości jonów holmu, ułatwiając reorientację spinu.

Pomimo niewielkich różnic w ilości wbudowanych jonów holmu, zaobserwowano ich znaczący wpływ na oddziaływania ferromagnetyczne (FM) bliskiego zasięgu, efektywne momenty magnetyczne i całki wymiany dla pierwszej i drugiej strefy koordynacji.

Analiza termiczna (DSC/TG) potwierdziła stabilność termiczną otrzymanych monokryształów.

Układ $ZnCr_2Se_4$: Nd

W układzie, w którym do sieci krystalicznej $ZnCr_2Se_4$ wbudowano jony neodymu, otrzymano monokryształy o dobrze wykształconych ścianach i krawędziach. Wzrost monokryształów zachodził za pomocą gazowego transportu chemicznego, a środkiem transportu był bezwodny $CrCl_3$. Obliczenia termodynamiczne, przeprowadzone dla układu $ZnSe - NdSe - CrCl_3$, wskazują, że warunki do jednoczesnego transportu selenków $ZnSe$ i $NdSe$ są realizowane za pomocą gazowych chlorków chromu $CrCl_3$ i $CrCl_4$ (wartości $\log K_p$ i ΔG^0 są zbliżone do zera dla wybranego zakresu temperatur $1000 \div 1300$ K), natomiast obecny w ampule chlor (Cl_2) nie bierze udziału w procesie transportu chemicznego.

Analiza otrzymanych monokryształów $ZnCr_2Se_4:Nd$, wykonana za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wskazuje, że są one chemicznie czyste i krystalizują w układzie regularnym (w grupie punktowej $m\bar{3}m$, grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$), a jony neodymu wbudowują się w pozycje tetraedryczne.

Na tej podstawie wzór ogólny dla otrzymanych monokryształów można zapisać jako:



Parametry sieciowe rosną liniowo wraz ze wzrostem ilości neodymu w sieci krystalicznej $ZnCr_2Se_4$ i spełnione jest prawo Vegarda.

Badania elektryczne i magnetyczne monokryształów $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych neodymem wykazały zachowanie półprzewodnikowe, uporządkowanie antyferromagnetyczne (AFM) oraz oddziaływania ferromagnetyczne (FM) bliskiego zasięgu. Obecność jonów neodymu Nd^{3+} wpływa stabilizująco na oddziaływania antyferromagnetyczne (AFM) dalekiego zasięgu, jak i ferromagnetyczne (FM) bliskiego zasięgu, bez frustracji spinowej. Jednak obecność jonów neodymowych o dużym promieniu spowodowała wzrost długości wiązań Cr – Se, co prowadzi do znacznego zmniejszenia oddziaływań bliskiego zasięgu w porównaniu do długości wiązań dla

matrycy ZnCr_2Se_4 . Zaobserwowano również przejście metamagnetyczne wraz z przejściem z fazy spiralnej struktury magnetycznej do struktury stożkowej przy pierwszym polu krytycznym H_{c1} oraz zniszczenie spiralnej struktury magnetycznej i przejście do fazy ferromagnetycznej w drugim polu krytycznym H_{c2} . Zarówno pierwsze pole krytyczne H_{c1} , jak i drugie H_{c2} nie zależą od ilości jonów neodymu Nd^{3+} , co oznacza, że tylko jony chromu Cr^{3+} są odpowiedzialne za te pola. Pomiary przewodnictwa elektrycznego wykazały właściwości półprzewodnikowe w zakresie temperatur $77 \div 400$ K dla monokryształu z największą ilością jonów Nd^{3+} ($x = 0.10$) oraz przejście metal – izolator dla monokryształów z niższą ilością jonów Nd^{3+} , przy temperaturze $T_{MI} = 330$ K dla $x = 0.08$ i 360 K dla $x = 0.05$. Pomiary termiczne potwierdziły stabilność termiczną monokryształów $(\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Cr}_2\text{Se}_4$ do temperatury około 700°C .

Otrzymane wyniki są zgodne z założeniami i oczekiwaniami. Otrzymane domieszkowane związki na bazie ZnCr_2Se_4 , zarówno w postaci polikrystalicznej, jak i jako monokryształy są odpowiednimi materiałami do wielu zastosowań technologicznych, np. jako materiały magnetyczne do kondensatorów, transformatorów lub elementów w produktach elektronicznych oraz jako magnetoptyczne urządzenia przełączające.

VII. Streszczenie w języku polskim.

W ramach niniejszej pracy zaprojektowano i przeprowadzono syntezę domieszkowanych związków poli - i monokrystalicznych na bazie $ZnCr_2Se_4$, a następnie opracowano ich charakterystykę fizykochemiczną. Inspiracją do badań były jego nietypowe właściwości fizykochemiczne. Związek ten posiada strukturę spinelu i jest półprzewodnikiem typu p ze spiralną strukturą magnetyczną. Jako domieszki wybrano pierwiastki d – i f – elektronowe: mangan, holm i neodym, kierując się różnymi wartościami efektywnego momentu magnetycznego w porównaniu do jonów chromu na III stopniu utlenienia. Synteza związków poli – i monokrystalicznych oparta była na reakcjach w fazie stałej (metoda ceramiczna – związki polikrystaliczne i gazowy transport chemiczny – wzrost monokryształów). Do opracowania charakterystyki otrzymanych związków zastosowano metody rentgenowskie (dyfrakcja, SEM, XPS), pomiary magnetyczne (SQUID, silne pola), elektryczne (metoda czteropunktowa) oraz analizę termiczną (DSC/TG).

W układzie $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ – polikrystalicznym otrzymano jednofazowe związki w zakresie $x = 0.1 - 0.5$, co potwierdzono badaniami rentgenowskimi. Parametry sieciowe i anionowe rosną liniowo wraz ze wzrostem ilości jonów Mn^{2+} , co jest zgodne z różnicą wartości promieni jonowych Zn^{2+} i Mn^{2+} . Pomiary magnetyczne wykazały uporządkowanie antyferromagnetyczne w otrzymanych związkach oraz oddziaływania nadwymiany pomiędzy jonami chromu i manganu. Badania XPS potwierdziły obecność jonów manganu na II stopniu utlenienia oraz jonów chromu na III stopniu utlenienia. Analiza termiczna wykazała, że wzrost ilości jonów Mn^{2+} wpływa na stabilność i odporność domieszkowanych związków w porównaniu z czystym $ZnCr_2Se_4$.

W układzie $ZnCr_2Se_4 : Ho$ otrzymano monokryształy o dobrze wykształconych ścianach i krawędziach. Za pomocą badań rentgenowskich wyznaczono skład chemiczny otrzymanych monokryształów oraz jego parametry strukturalne. Na podstawie tych badań stwierdzono, że jony holmu obsadzają pozycje oktaedryczne, razem z jonami chromu, a ogólny wzór dla monokryształów można zapisać jako: $Zn[Cr_{2-x}Ho_x]Se_4$. Parametry sieciowe rosną liniowo wraz ze wzrostem ilości holmu, co jest zgodne z różnicą wartości promieni jonowych Cr^{3+} i Ho^{3+} . Pomiary magnetyczne wykazały, że otrzymane monokryształy wykazują uporządkowanie antyferromagnetyczne oraz przejście metamagnetyczne. Zaobserwowano znaczący wpływ jonów holmu na oddziaływania ferromagnetyczne bliskiego zasięgu, efektywne momenty magnetyczne i całki wymiany dla pierwszej i drugiej strefy koordynacji. Analiza termiczna potwierdziła stabilność termiczną otrzymanych monokryształów do około $800^{\circ}C$.

W układzie $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4 : \text{Nd}$ otrzymano dobrej jakości monokryształy, które poddano badaniom rentgenowskim w celu określenia struktury i składu chemicznego. Na podstawie tych badań stwierdzono, że jony neodymu obsadzają pozycje tetraedryczne, razem z jonami cynku, a ogólny wzór dla monokryształów można zapisać jako: $(\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Cr}_2\text{Se}_4$.

Parametry sieciowe rosną liniowo wraz ze wzrostem ilości neodymu, co jest zgodne z różnicą wartości promieni jonowych Zn^{2+} i Nd^{3+} . Na podstawie badań magnetycznych stwierdzono, że otrzymane monokryształy są antyferromagnetykami oraz wykazują oddziaływania ferromagnetyczne bliskiego zasięgu. Pomiarzy przewodnictwa elektrycznego wykazały właściwości półprzewodnikowe oraz przejście metal-izolator dla monokryształów z niższą ilością jonów Nd^{3+} , przy temperaturze $T_{\text{MI}} = 330 \text{ K}$ dla $x = 0.08$ i 360 K dla $x = 0.05$. Pomiarzy termiczne potwierdziły stabilność termiczną monokryształów $(\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Cr}_2\text{Se}_4$ do temperatury około 700°C .

VIII. Streszczenie w języku angielskim.

As part of this work, the synthesis of doped poly- and monocrystalline compounds based on ZnCr_2Se_4 was planned and carried out, and then their physicochemical characteristic was determined. The inspiration for the research consisted in its unusual physicochemical properties. This compound has a spinel structure and is a p-type semiconductor with a spiral magnetic structure. The d- and f-electron elements manganese, holmium and neodymium were chosen as admixtures, guided by different values of effective magnetic moment compared to chromium ions on III oxidation state. The synthesis of poly- and monocrystalline compounds was based on solid phase reactions (ceramic method for polycrystalline compounds and chemical vapour transport for growth of single crystals). X-ray methods (diffraction, SEM, XPS), magnetic measurements (SQUID, strong fields), electric measurements (four-point method), and thermal analysis (DSC/TG) were used to develop the characteristics of the compounds obtained.

In the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ polycrystalline system, single-phase compounds in the $x = 0.1 \div 0.5$ range were obtained, which was confirmed by an X-ray study. The lattice and anion parameters increase linearly with an increase in the Mn^{2+} amount, which is consistent with the difference in the radii values between Zn^{2+} and Mn^{2+} ions. Magnetic measurements showed an antiferromagnetic ordering in the obtained compounds as well as a superexchange interaction between chromium and manganese ions. XPS studies confirmed the presence of manganese ions on the II oxidation state and chromium ions on the III oxidation state. Thermal analysis showed that the increase in the amount of Mn^{2+} ions affects the stability and resistance of doped compounds compared to pure ZnCr_2Se_4 .

In the $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4:\text{Ho}$ system, single crystals with well-formed walls and edges were obtained. The chemical composition of the obtained single crystals and their structural parameters were determined using an X-ray study. Based on these studies, it was found that holmium ions occupy octahedral positions, together with chromium ions, and the general formula for single crystals can be written as $\text{Zn}[\text{Cr}_{2-x}\text{Ho}_x]\text{Se}_4$. The network parameters increase linearly with the increase in the holmium amount, which is consistent with the difference in the radii values between Cr^{3+} and Ho^{3+} ions. Magnetic measurements have shown that the obtained single crystals exhibit an antiferromagnetic order and a metamagnetic transition. A significant influence of holmium ions on short-range ferromagnetic interactions, effective magnetic moments, and exchange integrals for the first and second coordination zones was observed. Thermal analysis confirmed the thermal stability of the obtained single crystals to about 800°C .

In the $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4:\text{Nd}$ system, good quality single crystals were obtained, which were examined using X-ray in order to determine their structure and chemical composition. Based on these studies, it was found that neodymium ions occupy tetrahedral positions, together with zinc ions, and the general formula for single crystals can be written as $(\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Cr}_2\text{Se}_4$.

The lattice parameters increase linearly with the increasing amount of neodymium, which is consistent with the difference in cation radii of Zn^{2+} and Nd^{3+} ions. Based on magnetic measurements, it was found that the obtained single crystals are antiferromagnetics and exhibit short-range ferromagnetic interactions. Measurements of electrical conductivity showed semiconductor properties and a metal-insulator transition for single crystals with a lower amount of Nd^{3+} ions, at TMI = 330 K for $x = 0.08$ and 360 K for $x = 0.05$. Thermal measurements confirmed the thermal stability of single crystals $(\text{Zn}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Cr}_2\text{Se}_4$ to a temperature of about 700°C.

IX. Literatura.

1. A. N. Yaresko, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 115106 .
2. N. N. Greenwood, "Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen", Verlag Chemie Weinheim 1973.
3. R. J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals* 4 (1979) 317
4. J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch, „Chemia ciała stałego”, PWN Warszawa 1977.
5. W. M. Tałanow, *Nieorg. Mater.* 25 (1989) 867.
6. H. Schmalzried, „Reakcje w fazie stałej”, PWN Warszawa 1973.
7. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, „Krystalografia”, PWN Warszawa 2001.
8. J. Chojnacki, „Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej”, PWN Warszawa 1973.
9. T. Penkala, „Zarys krystalografii”, PWN Warszawa 1977.
10. Z. Bojarski, H. Habla, M. Surowiec, „Materiały do nauki krystalografii”, Uniwersytet Śl., Katowice 1993.
11. A. Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej”, PWN Warszawa 1998.
12. A. Baroni, *Z. Krist.* 99 (1938) 336.
13. L. Kolditz, „Chemia nieorganiczna cz. 1”, PWN Warszawa 1994.
14. L. Kolditz, „Chemia nieorganiczna cz. 2”, PWN Warszawa 1994.
15. A. Weiss, H. Witte, "Kristallstruktur und chemische Bindung", Verlag Chemie Weinheim, 1983.
16. B. Staliński, "Magnetochemia", PWN Warszawa 1966.
17. F. Kittel, „Fizyka ciała stałego”, PWN Warszawa 1974.
18. W. W. Curkan, S. J. Radaucan, "Magnitnyje poluprowodniki na osnovie selenochromita miedi", Sztinica, Kisziniew 1984.
19. S. Suga, S. Shin, M. Taniguchi, K. Inoue, M. Seki, I. Nakada, S. Shibuya, T. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 5486–5491.
20. A. N. Yaresko, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 115106.
21. T. Rudolf, Ch. Kant, F. Mayr, M. Schmidt, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl, *Eur. Journal of Phys. B* 68 (2009) 153–160.
22. S.-H. Lee, C. Broholm, W. Ratcliff, G. Gasparovic, Q. Huang, T.H. Kim, *Nature* 418 (2002) 856–858.
23. P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz, M. Robbins, E. Lopatin, *Phys. Rev.* 151 (1966) 367–377.
24. E. Malicka, T. Groń, A. W. Pacyna, E. Maciążek, H. Duda, M. Pawełczyk, B. Zawisza, R. Sitko, *J. Alloys Compd.* 480 (2009) 67.

25. X. Chen, Z. Yang, *AIP ADVANCES* 6 (2016) 056212.
26. R. A. Sadykov, A. V. Filatov, P. L. Gruzin, V. M. Novotorcev, I. S. Kovalev, V. A. Levshyn, *Listy do ZhETF* 31 (1980) 681.
27. N. B. Ivanova, N. V. Kazak, S. G. Ovchinnikov, and E. P. Popel, *Physics of the Solid State* 44 (2002) 1720.
28. R.A. Sadykov, V. N. Zarickij, V. A. Fradkov, *Listy do ZhETF* 43 (1986) 299.
29. S. Juszczak, J. Krok, I. Okonska-Kozłowska, T. Mydlarz, A. Gilewski, *J. Magn. Magn. Mater.* 46 (1984) 105.
30. E. Maciążek, M. Karolus, M. Kubisztal, I. Jendrzewska, R. Sitko, T. Groń, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, *Mater. Chem. Phys.* 168 (2015) 187.
31. I. Jendrzewska, T. Groń, H. Duda, P. Zajdel, A.W. Pacyna, E. Maciążek, *Acta Phys. Polonica A* 116 (2009) 913.
32. P. Zajdel, I. Jendrzewska, J. Goraus, T. Goryczka, T. Mydlarz, *Synchrotron Radiation in Natural Science* 11 (2012) 162.
33. I. Jendrzewska, H. Duda, A. Waśkowska, A. Kita, T. Mydlarz, K. Krajewski, Zjazd Naukowy PTCh i SITPCh, Wrocław, Polska, 12–17 września 2004, (S-9, W-37).
34. I. Jendrzewska, P. Zajdel, T. Goryczka, J. Goraus, A. Kita, T. Mydlarz, *J. Alloys Compd.* 520 (2012) 153.
35. T. Groń, I. Jendrzewska, E. Maciążek, A.W. Pacyna, H. Duda, P. Zajdel, J. Krok-Kowalski, *Acta Phys. Polonica A* 116 (2009) 971.
36. T. Mydlarz, I. Jendrzewska, E. Malicka, *Czech. J. Phys.* 54 (2004) D51.
37. E. Malicka, A. Waskowska, T. Mydlarz, D. Kaczorowski, *J. Alloys Compd.* 440 (2007) 1.
38. T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan.* 37 (1974) 140.
39. A. Menth, A. R. Von Neida, L. K. Shick, D. L. Malm, *Technical Notes* (1971) 1338.
40. I. Jendrzewska, T. Mydlarz, I. Okońska-Kozłowska, J. Heimann, *J. Magn. Magn. Mater.* 186 (1998) 381.
41. I. Jendrzewska, P. Zajdel, E. Maciążek, M. Sozańska, *J. Cryst. Growth* 401 (2014) 697.
42. I. Okonska-Kozłowska, E. Malicka, R. Nagel, H.D. Lutz, *J. Alloys Compd.* 292 (1999) 90.
43. J. Krok – Kowalski, J. Warczewski, T. Mydlarz, A. Pacyna, I. Okońska – Kozłowska, *J. Magn. Magn. Mater.* 166 (1997) 172.
44. I. Jendrzewska, P. Zajdel, J. Heimann, J. Krok-Kowalski, T. Mydlarz J. Mrzigod, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1881.
45. I. Jendrzewska, A. Waśkowska, T. Mydlarz, *J. Alloys Compd.* 327 (2001) 73.
46. E. Malicka, A. Waśkowska, J. Heimann, T. Mydlarz, R. Sitko, D. Kaczorowski, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1970.

47. I. Jendrzewska, T. Groń, J. Kusz, M. Żelechower, E. Maciążek, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, *J. Alloys Compd.* 635 (2015) 238.
48. D. Skrzypek, E. Malicka, A. Cichoń, *J. Solid State Chem.* 72 (2011) 730.
49. G. J. Snyder, T. Caillat, J.P. Fleurial, *Mater. Res. Innov.* 5 (2001) 67.
50. Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, *Nature* 402 (1999) 790.
51. G. I. Vinogradova, R. R. Gareev, All-Union Conf. "Ternary Semiconductors and their Application", Kishinev, 1983.
52. V. V. Osipov, N. A. Viglin, A. A. Samokhvalov, *Physics Letters A* 247 (1998) 353.
53. V. Felea, S. Yasin, A. Günther, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, S. Zherlitsyn, V. Tsurkan, P. Lemmens, J. Wosnitza, A. Loid, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 104420
54. Y. D. Park, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, B. T. Jonker, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 1471.
55. J. Żmija, "Otrzymywanie monokryształów", PWN Warszawa 1988.
56. H. Schäfer, "Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie, Weinheim 1962.
57. J. Piekarczyk, "Materiały I Ogólnopolskiego Seminarium Technologii Monokryształów, część I (referaty), PWN Warszawa 1974.
58. J. Demichowicz – Pigiłoniowa, "Obliczenia fizykochemiczne", część I, PWN Warszawa 1980.
59. L. Sobczyk, A. Kisza, "Chemia fizyczna dla przyrodników", PWN Warszawa 1981.
60. Z. Bojarski, E. Łągiewka, „Rentgenowska analiza strukturalna”, PWN Warszawa 1988.
61. Z. Trzaska – Durski, H. Trzaska – Durska, "Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej", PWN Warszawa 1994.
62. http://www.ztch.umcs.lublin.pl/materialy/rozdzial_12.pdf (dostęp: 22.03.2020).
63. https://popul.ifj.edu.pl/uploads/file/MB_SQUIDo1.pdf (dostęp: 12.04.2020).
64. http://www.w12.pwr.wroc.pl/metrologia/instrukcje/Met_2014_5.pdf (dostęp 15.04.2020).
65. M. Szumera, *LAB* rok 17, nr 6, str. 28.
66. M. Nowak, B. Cichy, *Chemik* 2014, 68, 3, 2016 – 223.
67. http://www.ztch.umcs.lublin.pl/materialy/rozdzial_11.pdf (dostęp 4.04.2020).
68. https://pl.qwe.wiki/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy (dostęp 4.04.2020).
69. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751 – 767.
70. G. A. Jacobson, *Encyclopedia of chemical reactions*, II, IV, Reinhold Publishing Corporation, London 1984.
71. P. Gibart, M. Robbins, V. G. Lambrecht, *J. Phys. Chem. Sol.* 34 (1973) 1363 – 1368.
72. ICDD PDF2, Release 2008.
73. R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.* 20 (1987) 467 – 474.

74. I. Jendrzejewska, T. Groń, J. Goraus, M. Pilch, E. Pietrasik, Z. Barsova, J. Czerniewski, T. Goryczka, B. Witkowska-Kita, A. Bienko, M. Weselski, *Materials Chemistry and Physics*, 238 (2019) 121901.
75. J. Hemberger, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 147203(4).
76. L. Jia, S. Yu, Y. Jiang, Ch. Wang, *J. Alloys Compd.* 609 (2014) 233 – 238.
77. S. Plogmann, T. Schlathölter, J. Braun, M. Neumann, Yu.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, E.I. Shreder, E.Z. Kumarev, A. Wrona, A. Ślebarski, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 6428 – 6438.
78. P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt *Advanced Topics on Crystal Growth* (Chapter 9), 2013, 227 – 305.
79. V. Plies, *Z. anorg. allg. Chem.* 556 (1988) 120 – 125.
80. I. Jendrzejewska, T. Groń, J. Kusz, J. Goraus, Z. Barsova, E. Pietrasik, J. Czerniewski, T. Goryczka, M. Kubisztal, *J. Solid State Chemistry* 281 (2020) 121024.
81. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.* 64 (2008) 112 – 122.
82. T. Groń, J. Krok-Kowalski, H. Duda, T. Mydlarz, A. Gilewski, J. Walczak, E. Filipek, K. Bärner, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 16021 – 16024.
83. T. Groń, J. Krok-Kowalski, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, *J. Phys. Chem. Sol.* 70 (2009) 900 – 905.
84. W. E. Holland, H. A. Brown, *Phys. Status Solidi A* 10 (1972) 249 – 253.
85. T. Groń, E. Malicka, A.W. Pacyna, *Physica B* 404 (2009) 3554 – 3558.
86. E. Malicka, T. Groń, A. Ślebarski, A.W. Pacyna, J. Goraus, M. Fijałkowski, J. Heimann, *J. Phys. Chem. Sol.* 72 (2011) 974 – 979.
87. F. Conrad, M. Bauer, D. Sheptyakov, S. Weyeneth, D. Jaeger, K. Hametner, P.-E. Car, J. Patscheider, D. Günther, R. Patzke Greta, *RSC Adv.* 2 (2012) 3076–3082.
88. J. Krok, J. Spałek, S. Juszczak, J. Warczewski, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 6499–6509.
89. T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan.* 37 (1974) 140 – 144.
90. T. Watanabe, S. Endo, A. Kasai, *Japan. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 279, Suppl. 19 – 3.

X. Spis publikacji autorki rozprawy.

1. I. Jendrzejewska, T. Groń, J. Kusz, J. Goraus, A. Kita, **Z. Barsova**, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, E. Pietrasik, P. Zajdel, H. Duda, "Growth, structure and characterization of physico-chemical and magnetic properties of CdCr₂Se₄:Mn single crystals", *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018), 480-488 (IF = 3.78).
2. I. Jendrzejewska, P. Zajdel, E. Pietrasik, **Z. Barsova**, T. Goryczka, "Application of X-ray powder diffraction and differential scanning calorimetry for identification of counterfeit drugs", *Monatshefte für Chemie* 2018, 149 (5), 977-985, (IF = 1.285).
3. I. Jendrzejewska, T. Gron, J. Goraus, M. Pilch, E. Pietrasik, **Z. Barsova**, J. Czerniewski, T. Goryczka, B. Witkowska-Kita, A. Bienko, M. Weselski, "Synthesis and structural, magnetic, thermal and electronic properties of Mn-doped ZnCr₂Se₄", *Materials Chemistry and Physics* 238 (2019) 121901, (IF = 2.78)
4. I. Jendrzejewska, T. Groń, J. Kusz, J. Goraus, **Z. Barsova**, E. Pietrasik, J. Czerniewski, T. Goryczka, M. Kubisztal, "Growth, structure and physico-chemical properties of monocrystalline ZnCr₂Se₄:Ho prepared by chemical vapour transport", *Journal of Solid State Chemistry* 2020, 281, 121024 (IF = 2.29)