



**AGH**

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

---

## Streszczenie pracy

*Ewolucja struktury i magnetyzmu nanocząstek ferrytów  
badana podczas wzrostu z wykorzystaniem  
wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej*

Juliusz Kuciakowski

Promotor: dr hab. inż. Marcin Sikora, prof. AGH  
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii,  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Drugi promotor: prof. dr hab. Szczepan Zapotoczny  
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński  
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii,  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Kraków, 2023

Z początkiem XXI wieku ludzkość osiągnęła spektakularne sukcesy związane z wykorzystaniem nanotechnologii, głównie w dziedzinach elektroniki i biotechnologii. Niestety, dokładność i kontrola procesów z tych dziedzin dotychczas nie przekłada się na dowolne gałęzie nanotechnologii. Rozwój ograniczają m. in. odbieganie cech nanomateriałów od tych rozpoznanych dla skali makro, duży koszt i zaawansowanie technik badawczych, lub niepożądane efekty na granicy faz. Część z tych zjawisk może zostać wykorzystana i stać się główną zaletą technologii w nanoskali. Przykładem są nanocząstki magnetyczne, które, przy odpowiednio małych rozmiarach, mogą zostać aktywowane termicznie i wykazywać zerową koercję, tj. zyskać dużą, izotropową podatność magnetyczną bez strat na przemagnesowywanie (superparamagnetyzm). Podobnie jak w przypadku innych nanocząstek, ich powierzchnia może zostać sfunkcjonalizowana i mogą zostać wykorzystane np. jako katalizatory lub do przenoszenia innych substancji, ale jednocześnie nanocząstkami magnetycznymi można także stosunkowo łatwo sterować za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Dodatkowo, cząstki takie można rozgrzewać zewnętrznym polem, co stosuje się w terapii hipertermią magnetyczną, lub mogą służyć jako środek kontrastujący w obrazowaniu magnetycznym, a więc mają one potencjał w namierzaniu i niszczeniu nowotworów. W wielu zastosowaniach korzystne jest wykorzystanie nanocząstek o jak najmniejszych rozmiarach, co jednak często wiąże się z pogorszeniem ich magnetycznych właściwości. W cząstkach o rozmiarach poniżej kilku nanometrów uporządkowanie momentów magnetycznych może całkowicie zaniknąć.

W niniejszej pracy podjęto zagadnienie określenia granicznego rozmiaru dla zaniku superparamagnetyzmu w nanocząstkach oraz poznanie jego przyczyn poprzez badanie produktu syntezy nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego. Badania odnosiły się także do problematyki kinetyki reakcji, zmian w czasie przechowywania, pomiaru rozmiarów nanocząstek oraz pomiarów magnetometrycznych.

W pracy zaproponowane jest zastosowanie rezonansowego, nieelastycznego rozpraszania promieniowania X, połączonego z badaniem magnetycznego dichroizmu kołowego (RIXS-MCD) do kompleksowego badania struktury i magnetyzmu nanocząstek magnetycznych. W metodzie 1s2p RIXS-MCD dla metali przejściowych bada się emisję w okolicach linii emisyjnej  $K\alpha$  po absorpcji wiązki fotonów na krawędzi K. Wykorzystanie wysokoenergetycznych fotonów pozwala na badanie wybranego metalu w objętości całych nanocząstek, które mogą znajdować się w jakiegokolwiek strukturze transparentnej dla promieniowania X. Silny efekt MCD pozwala na studiowanie magnetyzmu jonów wybranego metalu. Technika ta okazała się być skuteczna dla małej ilości materiałów magnetycznych, odpowiednia dla roztworów, układów nanostrukturalnych i kompozytów. W pracy jako przykład zastosowania do nanocząstek magnetycznych wybrano wymagające badania przebiegu syntezy nanocząstek magnetycznych *in-situ*, podczas reakcji.

Badanie cząstek podczas syntezy ma tę przewagę, że nie ulegają one modyfikacji w czasie pomiędzy syntezą a badaniem z uwagi na możliwe starzenie, kontakt ze środowiskiem lub przygotowanie pod wymagania związane z wykorzystaniem technik *ex-situ*. Badania zostały uzupełnione metodami laboratoryjnymi, w szczególności pozwalającymi na określenie rozmiaru (TEM, SAXS) oraz magnetyzmu (VSM, spektroskopia Mössbauera), a także analityczną metodą rozkładu widm na składowe (MCR-ALS).

Wykonane eksperymenty synchrotronowe z wykorzystaniem techniki RIXS-MCD oraz badania *ex-situ* pozwoliły na kompleksową analizę zmian strukturalnych i rozwoju magnetyzmu w rosnących nanocząstkach. Synteza magnetytu rozpoczyna się od formowania klastrów o zaburzonej strukturze w stosunku do spinelu, z nadmiarem jonów w lukach oktaedrycznych. Uzyskane w syntezie nanocząstki z początku wykazują braki w lokalnym uporządkowaniu, przede wszystkim w lukach tetraedrycznych, przy jednoczesnym wysokim uporządkowaniu dalekiego zasięgu charakterystycznym dla spinelu. Zaproponowany model wzrostu magnetyzmu pokazuje, że magnetyzm w nanocząstkach magnetytu pojawia się w sposób skokowy w cząstkach o rozmiarach powyżej ok. 4.5 nm i jest związany z przyjmowaniem przez jony żelaza właściwych dla magnetytu pozycji w lukach tetraedrycznych. Cząstki magnetytu nie wykazywały koercji nawet w temperaturze ciekłego azotu.

Otrzymany ferryt kobaltowy nie był stechiometryczny i posiadał zaburzoną strukturę atomową, ale zanik magnetyzmu w cząstkach większych niż ułamki nanometra został wykluczony. Produkt syntezy posiadał wysoką

koercję, w temperaturze 80 K przekraczającą 0.25 T. Wzrost magnetyzmu jest ograniczony przede wszystkim przez tempo formowania struktury spinelu, które jest około dwukrotnie szybsze, mimo zastosowania tego samego prekursora żelaza. Dodatek kobaltu przyspiesza zarówno formowanie klastrów jak i całej dalekozasięgowej struktury, do której jony obu pierwiastków dołączają w tym samym tempie. Mimo zachodzącej redukcji żelaza, cząstki są stabilne w czasie. Szybka transformacja od molekularnego prekursora do struktury spinelu skutkuje szybszą formacją nanocząstek i osiągnięciem mniejszego rozmiaru.

Prezentowane wyniki wykazują, że wysokorozdzielcza spektroskopia promieniowania X stanowi użyteczne narzędzie dla badań podstawowych dotyczących syntez i rozwoju struktury i magnetyzmu, które może być użyteczne w projektowaniu nanocząstek o pożądanym właściwościach i minimalizacji ich rozmiaru przy zachowaniu właściwości superparamagnetycznych.