



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

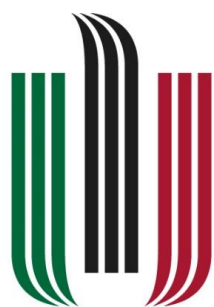
*Ewolucja struktury i magnetyzmu nanocząstek ferrytów
badana podczas wzrostu z wykorzystaniem
wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej*

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



AGH

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**



**WYDZIAŁ FIZYKI I
INFORMATYKI STOSOWANEJ**



**AKADEMICKIE CENTRUM
MATERIAŁÓW
i NANOTECHNOLOGII AGH**

NCBR 

Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

SPIS TREŚCI

1	Wstęp	- 9 -
2	Koncept badań	- 11 -
3	Podstawy teoretyczne	- 14 -
3.1	Absorpcja i emisja.....	- 14 -
3.2	Elastyczne oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią, dyfrakcja	- 15 -
3.3	Absorpcja promieniowania rentgenowskiego.....	- 19 -
3.4	Absorpcja na krawędziach	- 21 -
3.5	Emisja fotonów i elektronów w zakresie energii promieniowania rentgenowskiego	- 25 -
3.6	RIXS.....	- 28 -
3.7	Dichroizm.....	- 30 -
3.8	Magnetyzm nanocząstek.....	- 35 -
3.9	Magnetyt i ferryt kobaltowy.....	- 44 -
4	Techniki badawcze	- 50 -
4.1	Otrzymywanie nanocząstek.....	- 50 -
4.2	Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	- 59 -
4.3	Dyfraktometria rentgenowska rozpraszania pod małymi kątami	- 61 -
4.4	Magnetometr wibracyjny	- 63 -
4.5	Spektroskopia Mössbauera	- 65 -
4.6	Ośrodki synchrotronowe	- 69 -
4.7	RIXS-MCD.....	- 75 -
4.8	MCR-ALS	- 83 -
4.9	Wykorzystana aparatura i materiały	- 86 -
5	Wyniki badań	- 89 -
5.1	TEM i SAXS.....	- 89 -
5.2	VSM	- 97 -
5.3	Spektroskopia Mössbauera	- 108 -
5.4	RIXS-MCD.....	- 111 -
5.5	MCR-ALS	- 134 -
5.6	Model magnetyzmu dla rosnących cząstek.....	- 148 -
5.7	Wnioski z wyników pomiarowych	- 153 -

6	Zakończenie	- 156 -
7	Referencje	- 157 -

STRESZCZENIE

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.

*Ze względu na kompatybilność ze stosowanym oprogramowaniem, do zapisu liczb w pracy przyjęto amerykańską konwencję.

ABSTRACT

At the beginning of the 21st century, humanity achieved spectacular successes associated with the use of nanotechnology, especially in the fields of electronics and biotechnology. Unfortunately, the precision and control over procedures in these fields have not yet translated into all branches of nanotechnology. The development of techniques is limited due to, among other things, alterations of the characteristics of materials known for a macro scale, high costs and demands for advanced research techniques, and undesirable effects at the borders between phases. Some of these phenomena can be harnessed to provide the main advantages of nanoscale technology. Magnetic particles are a fitting example, as their magnetic moments can be thermally agitated by thermal fluctuations that occur frequently below a particular size, leading to the disappearance of coercivity and high susceptibility, without losses during magnetization reorientation (superparamagnetism). Similarly to non-magnetic nanoparticles, their surface can be functionalized to serve as a catalyst or for the transport of other substances, however they can also be steered with the use of an external magnetic field with relative ease. Additionally, such particles can be heated by interaction with an external field, which is used in magnetic hyperthermia therapy, or act as a contrast agent in magnetic resonance imaging, thus increasing their potential in targeting and destroying cancer tissue. In some applications it is important to reduce the size as much as possible, but this also worsens the magnetic properties of the particles. Below a size of a few nanometers, the ordering of internal magnetic moments can completely disappear.

The presented thesis addresses the issue of limiting size for the disappearance of superparamagnetism in nanoparticles and discovering its causes through research conducted on the products of the synthesis of magnetite and cobalt ferrite nanoparticles. The study also related to the problems of reaction kinetics, changes during storage of the samples, measurements of particles size and measurements of magnetic properties.

In this work, resonant inelastic X-ray spectroscopy in conjunction with magnetic circular dichroism (RIXS-MCD) is proposed for a comprehensive study of the structure and magnetism of magnetic nanoparticles. In 1s2p RIXS-MCD technique for transition metals, emission in the vicinity of $K\alpha$ emission lines upon excitation on the K edge is studied. The use of high-energy photons allows for the examination of the selected metal in the volume of the entire nanoparticle, which may be suspended in any system transparent to X-rays. The strong MCD effect allows to study the magnetism of the selected metal. This technique has proven effective for research performed on small amounts of materials, solutions, nanostructures, and composites. In this work, as a challenging example of RIXS-MCD application for magnetic nanoparticles, the in-situ study of ongoing synthesis of magnetic nanoparticles was chosen.

Studying particles has the advantage that they do not undergo modification over time between the synthesis and examination through processes such as aging, contact with the environment, or due to sample preparation in accordance with requirements of ex-situ examination techniques. The synchrotron research was paired with laboratory techniques, mainly allowing for the determination of particles size distribution (TEM, SAXS), magnetic properties (VSM, Mössbauer spectroscopy) and an analytical method allowing for deconvolution of spectra into main components and their concentrations (MCR-ALS).

The conducted RIXS-MCD synchrotron experiments and ex-situ studies allowed for a comprehensive analysis of the development of structure and magnetism in growing nanoparticles. The synthesis begins with the formation of clusters with impaired structure compared to perfect magnetite, with an overabundance of iron ions in the octahedral sites. The produced nanoparticles initially exhibit deficiency in local ordering, mainly in tetrahedral sites, with developed long-range ordering characteristic for the

spinel. With the proposed model of magnetism growth, it was assessed that within magnetite nanoparticles the magnetic ordering appears abruptly upon crossing limiting size of about 4.5 nm. It was associated with the increasing occupation of tetrahedral sites characteristic of magnetite by iron ions. Magnetite nanoparticles do not display coercivity, even at cryogenic temperatures.

The produced ferrite cobalt was proven to be non-stoichiometric and has a disrupted atomic structure, but the disappearance of magnetism in particles larger than fractions of nanometer has been ruled out. The nanoparticles have high coercivity, exceeding 0.25 T at a temperature of 80 K. The growth of magnetism is limited mainly by the rate of spinel structure formation, which is twice as fast as in magnetite synthesis, despite the use of the same iron precursor. The addition of cobalt causes acceleration of both cluster and entire long-range structure formation. Both cobalt and iron incorporate into the structure at the same rate. Iron is partially reduced, but the particles are stable over time. The rapid transformation from the molecular precursor to the spinel structure results in faster nanoparticle formation, leading to smaller sizes of individual particles.

The presented results prove that high-resolution X-ray spectroscopy is a valuable and efficient tool for fundamental study of synthesis and structure and magnetism development, which can be useful in designing of nanoparticles with desired properties and minimizing their size while maintaining strong superparamagnetism.

1 WSTĘP

Skrót pracy

Badania naukowe będące podstawą tej pracy można podzielić na trzy części:

- synteza nanocząstek w laboratorium i zbadanie ich różnymi metodami laboratoryjnymi *ex-situ*,
- przygotowanie i przeprowadzenie eksperymentów synchrotronowych na rosnących nanocząstkach *in-situ*,
- analiza danych i przygotowanie opisu procesów zachodzących podczas wzrostu, w szczególności dotyczących wykształcenia się struktury i magnetyzmu.

Niniejsza praca rozpoczyna się od konceptu badań (rozdz. 2). Następnie zaprezentowane są podstawy teoretyczne dla wyjaśnienia i opisu metod eksperymentalnych, oraz wykonanej analizy wyników (rozdz. 3). Kolejno opisane są techniczno-instrumentalne aspekty pracy, użyte materiały i aparatura (rozdz. 4). W dalszym rozdziale zawarta jest prezentacja i analiza wyników oraz wnioski (rozdz. 5). Na końcu znajduje się krótkie podsumowanie wniosków z całości badań (rozdz. 5.7) i zakończenie (rozdz. 6).

Wkład w badania oraz podziękowania

Wykonanie pracy było możliwe dzięki współpracy naukowej i finansowaniu. Przeprowadzenie badań za pomocą metod opisanych w dalszej części było możliwe dzięki współpracy z osobami odpowiedzialnymi za dane instrumenty badawcze. Za wykonanie zdjęć z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego dziękuję Pani dr Marcie Gajewskiej. Za zmierzenie próbek na dyfraktometrze SAXS, wytłumaczenie pomiaru i procedury analizy danych eksperymentalnych dziękuję Panu dr Wojciechowi Szczerbie. Za pomiar na spektrometrze Mössbauera i pomoc w interpretacji wyników dziękuję Panu dr Janowi Żukrowskiemu. Za pomoc w laboratorium chemicznym dziękuję Paniom: dr Magdalenie Wytrwał oraz dr Dorocie Lachowicz. Wybór odpowiedniej metody syntezy i sama synteza nanocząstek w specjalnej celi eksperymentalnej oraz przeprowadzenie eksperymentów synchrotronowych były możliwe dzięki pomocy Pani prof. Doroty Koziej, za co również serdecznie dziękuję. Przygotowywanie synchrotronowej linii badawczej pod wymagające badania jest dziełem Pani dr Sary Lafuerzy, a do samych pomiarów podczas eksperymentów istotnie przyczynił się także Pan Krzysztof Pitala. Za te prace bardzo dziękuję szczególnie im, ale także pozostałym uczestnikom eksperymentów.

Ze względu na mnogość podjętych w pracy działań, pomocna okazała się cała ekipa ACMiN AGH, która pomagała w przeróżnych aspektach badań, wdrożeniu w tajniki pracy naukowo-badawczej oraz przysposobieniu do życia w społeczności akademickiej. Dziękuję za współudział w wielu działalnościach badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych prowadzonych we wspólnocie ACMiN, które niewątpliwie pozytywnie wpłynęły na moje umiejętności i jakość niniejszej pracy.

Największe podziękowania kieruję do promotorów, w szczególności Pana prof. Marcina Sikory, który ukierunkował badania, brał udział w każdej części pracy, oraz poświęcił wiele czasu i środków zarówno na badania, przygotowanie tej pracy doktorskiej, jak i moją pozostałą działalność naukową. Pani dr Angelice Kmicie dziękuję za pomoc i współpracę, oraz za włączenie do badań nad ferrytami cynkowymi, a prof. Szczepanowi Zapotocznemu za rady dotyczące rozprawy. Pani Angelika faktycznie pełniła funkcję promotora pomocniczego, ale ze względu na zmiany prawne w aktualnej ustawie o szkolnictwie wyższym, niestety nie może zostać formalnie ujęta na liście promotorów. Za powyżej spisane, ale także wszelkie inne gesty i wsparcie, pomocne i życzliwe, wszystkim promotorom bardzo mocno dziękuję. Bez nich moja praca i rozwój nie byłyby możliwe.

Podziękowania należą się także instytucjom finansującym oraz odpowiedzialnym za kształcenie i rozwój kadry naukowej, które stanowią fundament dla budowy gmachu nauki w Polsce, w której brałem udział:

-Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego i Nauki (w tym także udział w finansowaniu działalności ESRF, nr DIR/WK/2016/19),

-kadrze Akademii Górniczo-Hutniczej, w szczególności Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej oraz Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii,

-Narodowemu Centrum Nauki (grant NCN SONATA BIS na badania RIXS, nr 2014/14/E/ST3/00026),

-Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju (projekt na interdyscyplinarne studia doktoranckie FCB, nr POWR.03.02.00-00-I004/16),

-Polskiej Agencji Wymiany Akademickiej NAWA (finansowanie wyjazdów na konferencję ICFPM 2019 oraz na wymianę akademicką do Hamburga, nr PPN/BDE/2020/1/00008/U/00001).

Wszystkim osobom i instytucjom, dzięki którym zdobywałem środki, wiedzę, umiejętności i doświadczenie, serdecznie dziękuję!

Dziękuję także żonie, za opiekowanie się dziećmi, kiedy ja byłem zajęty i nie spędzałem czasu z nimi. Gdyby kiedyś czytały ten tekst, przepraszam, że tego czasu nie było więcej.

Prezentacja wyników

Wyniki badań prezentowane były w postaci referatów na następujących konferencjach międzynarodowych:

- 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (2018),
- The Joint European Magnetic Symposia 2018,
- International Conference on Fine Particle Magnetism 2019,
- Joint Meeting of Polish Synchrotron Radiation Society and SOLARIS Users (2020),
- INTERMAG Conference 2020/2021,
- International Conference on Fine Particle Magnetism 2022,
- 67th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (2022).

Część wyników - badanie dyspersji nanocząstek magnetycznych w eksperymencie synchrotronowym - została opublikowana w artykule:

Selective magnetometry of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in liquids, Juliusz Kuciakowski, Angelika Kmita, Dorota Lachowicz, Magdalena Wytrwal-Sarna, Krzysztof Pitala, Sara Lafuerza, Dorota Koziej, Amélie Juhin, Marcin Sikora, *Nanoscale*, 2020, **12**, 16420, DOI: 10.1039/d0nr02866e

2 KONCEPT BADAŃ

Początek XXI wieku to okres, w którym ludzie zaczęli korzystać w spektakularny sposób z nanotechnologii na masową skalę. W latach 2003-2005 produkcja mikroprocesorów przeszła z technologii 130 nm do 90 nm, czyli przekroczyła barierę 100 nm umownie oddzielającą mikro- i nano-świat. Szybki rozwój i miniaturyzacja sprawiły, że w ciągu następnych 10 lat na rynek szeroko weszły, i aktualnie wysyciły, smartfony, w których od 2020 roku znajdują się procesory wykonywane w technologii 5 nm. Jest to bezprecedensowy przykład wielkoskalowej produkcji skomplikowanych nanostruktur, ale taka dokładność i kontrola nie przekłada się na dowolne gałęzie nanotechnologii. Dobrym przykładem ograniczeń jest zastosowanie w wyświetlaczach kropek kwantowych, czyli nanocząstek półprzewodnika emitujących światło o kolorze zdeterminowanym przez ich wielkość¹. Dopiero w roku 2013 został zaprezentowany telewizor, w którym kropki kwantowe są wzbudzane światłem produkowanym przez diody elektroluminescencyjne w celu uzyskania jaśniejszego podświetlenia i szerszej palety barw². Analogiczne wyświetlacze, w których kropki kwantowe emitowałyby światło po wzbudzeniu impulsem elektrycznym, są do teraz w fazie eksperymentalnej, mimo pozornie prostej idei stojącej za konstrukcją i działaniem takiego wyświetlacza. Świat w skali nano jest wciąż w dużym stopniu niezbadany, ze względu m. in. na: szeroką obecność zjawisk kwantowych, znaczne odbieganie cech materiałów od tych rozpoznanych dla skali makro, mnogość i ważkość efektów przy powierzchni i na granicy faz, które nie są zaniedbywalne w stosunku do objętościowych, oraz duży koszt i stopień zaawansowania technik badawczych używanych dla tej skali. Obserwacja zjawisk w nanoskali jest często pośrednia i może być dokonana tylko przy specyficznych warunkach, a co za tym idzie ciężko jest połączyć odrębne wyniki szerokich badań naukowych w spójną całość. Zarówno techniki badawcze jak i wiedza o materiałach w nanoskali są na etapie prężnego rozwoju, który trzeba koniecznie przejść, aby móc korzystać na szerokość skalę i w sposób kontrolowany z możliwości jakie kryją się w świecie nano.

Niniejsza praca poświęcona jest badaniom nanocząstek magnetycznych z wykorzystaniem synchrotronowych technik badawczych. Badanie cząstek w nanoskali jest wymagające ze względu na różnice występujące pomiędzy pojedynczymi cząstkami w próbkach: kształcie, wymiarach, ale także w budowie wewnętrznej i składzie, co ogranicza powtarzalność wyników i utrudnia wyciąganie jednoznacznych wniosków. Kolejnym problemem jest różna forma całych próbek: roztwory o różnych stężeniach i z różnymi dodatkami, proszki, cienkie warstwy, itp. W przypadku proszków, cząstki mogą być bardzo wrażliwe na zewnętrzne warunki, a w przypadku układów zdyspergowanych lub warstw mogą mocno oddziaływać z otoczeniem lub nie być dostępne dla części technik badawczych (np. powierzchniowo-czułych). W przypadku nanocząstek magnetycznych dodatkowym problemem może być międzycząsteczkowe oddziaływanie dipol-dipol. Natomiast niezależnie od tego oddziaływania, do zbioru cech badanego materiału dochodzą właściwości magnetyczne, z reguły wymagające dołączenia jeszcze kolejnych technik badawczych.

Mimo tych trudności, kompleksowe badania nanocząstek są stale i wytrwale prowadzone ze względu na wielki potencjał jaki jest przypisywany nanocząstkom magnetycznym. Ze względu na rozmiary nanometryczne cząstki mają bardzo rozwinięte pole powierzchni w stosunku do objętości, co pozwala na ich sfunkcjonalizowanie, czyli poddanie modyfikacjom lub przyłączeniu np. surfaktantów, przez co cząstki mogą pełnić dodatkowe funkcje, takie jak katalizowanie reakcji po wprowadzeniu zmodyfikowanych nanocząstek do porowatej struktury³. Cząstki puste w środku mogą przenosić zamknięte w nich leki^{4,5}. Samoorganizacja pozwala na wyprodukowanie monowarstwy cząstek i m. in. potencjalnie znaczny wzrost gęstości zapisu na dyskach twardej (za pomocą magnetyzmu albo światła w odwracalnych reakcjach

fotocemicznych)⁶. Właściwości magnetyczne mogą też zostać wykorzystane do zwiększenia kontrastu w obrazowaniu rezonansowo magnetycznym lub w terapii nowotworów z zastosowaniem hipertermii magnetycznej, ale przede wszystkim do kontroli pozycji cząstek na odległość⁷. Być może najlepiej rozpoznawalnym zastosowaniem jest produkcja ferrofluidów, czyli cieczy podatnych na wpływ pola magnetycznego znajdujących zastosowanie np. w uszczelnianiu i chłodzeniu ruchomych połączeń, w których ciecz jest utrzymywana za pomocą pola magnetycznego⁸⁻¹⁰. Praktycznym zastosowaniem w warunkach domowych jest druk 3D z wykorzystaniem kompozytów polimerów połączonych z cząstkami magnetycznymi, który służy m. in do produkcji rdzeni magnetycznych o dowolnych kształtach¹¹. Tu w szczególności przydatna jest właściwość najmniejszych cząstek magnetycznych, czyli superparamagnetyzm. Pętla histerezy takich cząstek jest całkowicie zamknięta, a więc podczas przemagnesowywania rdzenia nie ma strat na reorganizację domen magnetycznych, a po wyłączeniu zewnętrznego pola rdzeń się całkowicie rozmagnesowuje. Nanocząstki są więc szerokim i obiecującym tematem dla badań, który jest jednak wymagający pod względem technik badawczych i podstaw teoretycznych.

W pracy zaproponowane jest zastosowanie wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej: rezonansowego, nieelastycznego rozpraszania promieniowania X połączonego z badaniem magnetycznego dichroizmu kołowego (ang. *Magnetic Circular Dichroism in Resonant Inelastic X-ray Scattering*, RIXS-MCD) do kompleksowego badania struktury i magnetyzmu nanocząstek magnetycznych. Konkretnie, została użyta metoda 1s2p RIXS-MCD dla krawędzi K metali przejściowych. Podczas eksperymentu wiązka promieniowania X naświetla próbkę i wybija elektrony z poziomów 1s, natomiast badana jest intensywność promieniowania wyemitowanego po obsadzeniu dziury na poziomie 1s przez elektron z orbitalu 2p. W przypadku metali przejściowych 3d oba fotony (absorbowany i emitowany) mają wysoką energię, ok. 5-10 keV, co pozwala na badanie atomów zanurzonych głęboko w strukturze, podobnie jak w badaniach transmisyjnych. Energia fotonów wzbudzających jest wybierana za pomocą monochromatora wiązki padającej, a emisja jest filtrowana przy użyciu spektrometru typu Johanna. Ze względu na wybór energii konkretnych poziomów z wysoką rozdzielczością, analizuje się tylko sygnał jonów wybranego rodzaju. Wykorzystując taki układ bada się więc metal przejściowy w całej objętości nanocząstek z pominięciem sygnału tła od rozprożeń oraz sygnału pochodzącego od innych oddziałujących z promieniowaniem atomów. Silny efekt MCD pozwala na studiowanie magnetyzmu w próbce. Technika ta okazała się być czuła na małe ilości badanych materiałów magnetycznych i odpowiednia dla roztworów zestalonych i w fazie ciekłej, nanostruktur i kompozytów.¹²⁻¹⁶

Wyniki omawiane w pracy dotyczą spektroskopii rosnących cząstek ferrytowych wykonywanej podczas syntezy nanocząstek magnetytu Fe_3O_4 i ferrytu kobaltowego CoFe_2O_4 po termicznej dekompozycji acetyloacetonianów żelaza i kobaltu, zdyspergowanych w alkoholu benzylovym. Reakcja była badana podczas jej trwania, na bieżąco, za pomocą spektroskopii RIXS-MCD. Tego typu pomiar pozwala na obserwację w pojedynczym eksperymencie złożonych zmian strukturalnych i magnetycznych jakim podlega otoczenie jonów żelaza i kobaltu.

W większości eksperymentów opisywanych w literaturze naukowej produkty syntezy badane są po dojściu reakcji do nasycenia. Badania pośrednich etapów odbywają się głównie poprzez przerwanie reakcji i późniejszą analizę produktu. Metoda RIXS-MCD zastosowana do bieżącej reakcji ma tę przewagę, że produkty są badane bez opóźnienia i bez zmiany środowiska. Oba te czynniki mogą mieć znaczący wpływ na badany produkt albo poprzez wolno postępujące zmiany chemiczne postępujące w mieszaninie nawet po zatrzymaniu reakcji, albo gwałtowne zmiany morfologii i/lub składu chemicznego cząstek przy zmianie środowiska, w szczególności po oczyszczeniu mieszaniny preakcyjnej z jonów i wysuszeniu na potrzeby

niektórych metod badawczych. Cząstki badane bezpośrednio w roztworze są w większym stopniu oddalone od siebie, co ogranicza międzycząsteczkowe oddziaływania. Zalety metody RIXS-MCD są szczególnie uwypuklone przy próbach badania nanocząstek magnetycznych o bardzo małym momencie magnetycznym, jak to ma miejsce podczas syntezy. Takie cząstki dają słaby sygnał magnetyczny, prawie liniowy w zakresie natężenia pola jaki uzyskuje się przy użyciu magnesów trwałych i w komercyjnych elektromagnesach, rzędu 1 T. Jest to sygnał, który trudno odróżnić od sygnału pozostałych części badanego układu: cieczy nośnej, pojemnika, powstających niemagnetycznych związków chemicznych. Ze względu na powyższe cechy opisana technika jest bardzo dobrym kandydatem do badań magnetyzmu w nanocząstkach w sposób „czysty”, w oderwaniu od zmian spowodowanych przez środowisko, oddziaływań międzycząsteczkowych i stosunkowo dużego wpływu sygnału otoczenia, szczególnie dla najmniejszych nanocząstek.

Magnetyzacja nasycenia nanocząstek zazwyczaj jest mniejsza od obserwowanej w materiałach makroskopowych o tej samej strukturze i spada z malejącym rozmiarem, a niektóre materiały poniżej pewnego rozmiaru całkowicie tracą istotne właściwości magnetyczne, jak np. w wybranym do badań magnetycie¹⁷⁻²⁰. Badanie metodą RIXS-MCD rosnących cząstek może pomóc w wyjaśnieniu, co odpowiada za pojawienie się dalekozasięgowego oddziaływania magnetycznego w wystarczająco dużych cząstkach i za jego brak w zbyt małych. Magnetyt to najstarszy znany ludzkości i bardzo popularny wśród badaczy materiał magnetyczny, w którym wiele aspektów magnetyzmu jest wciąż wyjaśniane. Nanocząstki tego materiału wykazują zanik uporządkowania magnetycznego poniżej średnicy rzędu kilku nanometrów. Natomiast nanocząstki ferrytu kobaltowego wykazują się stosunkowo szeroką pętlą histerezy i wysoką magnetyzacją przy zbliżonych rozmiarach^{20,21}. Przeprowadzenie eksperymentów dla tych dwóch materiałów niesie za sobą potencjał rozróżnienia, co ma wpływ na to odmienne zachowanie i odpowiada za mocne lub słabe sprzężenie momentów magnetycznych wewnątrz nanocząstek.

W celu opisu wspomnianych zmian i różnic w nanocząstkach, metoda RIXS-MCD została uzupełniona badaniami laboratoryjnymi przeprowadzonymi na produktach uzyskanych z syntezy zatrzymanej po ustalonym czasie. W pracy zostały wykorzystane przede wszystkim metody pozwalające na ocenę wielkości cząstek: transmisyjna mikroskopia elektronowa i rozpraszanie pod małymi kątami, które zostały uzupełnione o techniki pozwalające na zbadanie namagnesowania, struktury i składu chemicznego cząstek, czyli magnetometrię wibracyjną i spektroskopię efektu Mössbauera.

3 PODSTAWY TEORETYCZNE

3.1 ABSORPCJA I EMISJA

W opisie procesu absorpcji badacze często skupiają się na pojedynczym rodzaju cząstek lub promieniowania, jakie są wytwarzane w dużej ilości i absorbowane w zamierzeniu przez próbkę. Natomiast zarówno absorpcja jak i emisja są w ogólności szerokimi pojęciami, dotyczącymi w jakiś sposób wszelkiego rodzaju oddziaływań i wszystkich skali – od nośników oddziaływań do fal grawitacyjnych. W dalszych rozdziałach zostaną opisane główne rodzaje absorpcji i emisji dotyczące fotonów i elektronów, istotne w prowadzonych badaniach i używanych technikach badawczych, ale warte wspomnienia jest także eksperymentalne rozpraszanie neutronów, często wykonywane komplementarnie do badań synchrotronowych, a także absorpcja i emisja w zakresie niskich energii. Zostaną one pokrótce opisane w celu zakreślenia różnorodności zachodzących zjawisk.

Neutrony emitowane w przemianach jądrowych są bardzo przenikliwe ze względu na brak ładunku elektrycznego. Ich absorpcja zależy w bardzo mocny i charakterystyczny sposób od masy absorbującego jądra. W przeciwieństwie do przenikliwych, wysokoenergetycznych fotonów, jest znacząca także dla lekkich pierwiastków, co pomaga w szczególności w badaniu materii organicznej. Natomiast niezerowy spin oznacza, że neutrony mają moment magnetyczny. Jego wielkość jest rzędu jądrowego magnetonu Bohra, ze względu na dużą masę, o trzy rzędy wielkości mniejszego od elektronowego magnetonu. Z powodu braku ładunku elektrycznego i związanymi z nim oddziaływań, oddziaływanie neutronów jest najsilniejsze ze spinami elektronów i pozwala na szczegółowe badania struktury magnetycznej.

W przypadku fotonów i elektronów absorpcja dotyczy głównie oddziaływań z chmurami elektronów w atomach. W procesach nieelastycznych fotony i elektrony przekazują część lub całość swojej energii kinetycznej do ośrodka absorbującego. Konkurencją dla tych procesów jest rozpraszanie elastyczne, w którym zmienia się kierunek ruchu (i wektorowo pęd) padającej cząstki, ale nie jej energia. Fotony po przekazaniu całej swojej energii znikają, natomiast elektrony pozostają w próbce i powodując jej ładowanie. Głębokość wnikania zależy od energii cząstki i jej ładunku. Elektrony jako cząstki naładowane są szybko absorbowane przez wszelką materię i są absorbowane/emitowane tylko przez powierzchniową warstwę materiałów o głębokości rzędu nanometrów. Fotony, ze względu na brak ładunku wnikają znacznie głębiej, nawet na kilka mikronów w przypadku promieniowania X.

Emisja fotonów zachodzi m.in. podczas przejść elektronów pomiędzy dyskretnymi poziomami energetycznymi i podczas przyspieszania ładunków. Emisja elektronów zachodzi m.in. w procesie fotoabsorpcji, termoemisji i emisji polowej oraz w zjawisku Augera.

Dobrymi przykładami zjawiska emisji fotonów podczas przyspieszania ładunków (do czego należy wliczyć oscylacje dipoli) jest emisja fal radiowych przez anteny, emisja szerokiego spektrum promieniowania przez materię o temperaturze wyższej od 0 K, w której ładunki są przyspieszane lub oscylują ze względu na drgania termiczne, oraz promieniowanie hamowania wiązki elektronów. Są to przykłady emisji ciągłego widma fotonów. Wraz z odkryciem mechaniki kwantowej nabrały znaczenia widma dyskretne. Widma dyskretne są wynikiem przejścia układu z wyższego stanu energetycznego na niższy (lub odwrotnie w przypadku widm absorpcyjnych) i zawierają w sobie wartości różnic energii pomiędzy uczestniczącymi stanami. Najniższe energie przejść obserwowane są (w kolejności od najmniejszych) dla: poziomów rotacyjnych, oscylacyjnych oraz elektronowych i często są wyrażane poprzez długość fali. Z reguły są to widma absorpcyjne lub widma rozpraszania nieelastycznego (absorpcji części energii fotonów). Pozycja i intensywność pików w widmach

pozwała na ocenę składu chemicznego i rodzaju wiązań występujących w próbkach, a ich szerokość i przemieszczenie na uporządkowanie i naprężenia struktury (analogicznie do dyfraktometrii rentgenowskiej).

Przejścia elektronów pomiędzy poziomami energetycznymi o niskich energiach dotyczą w znacznym stopniu przejść pomiędzy pasmami poziomów w półprzewodnikach, co jest wykorzystywane w urządzeniach produkujących fotony o długości fali bliskiej pasma światła widzialnego, jak np. w laserach półprzewodnikowych, diodach elektroluminescencyjnych albo kropkach kwantowych.

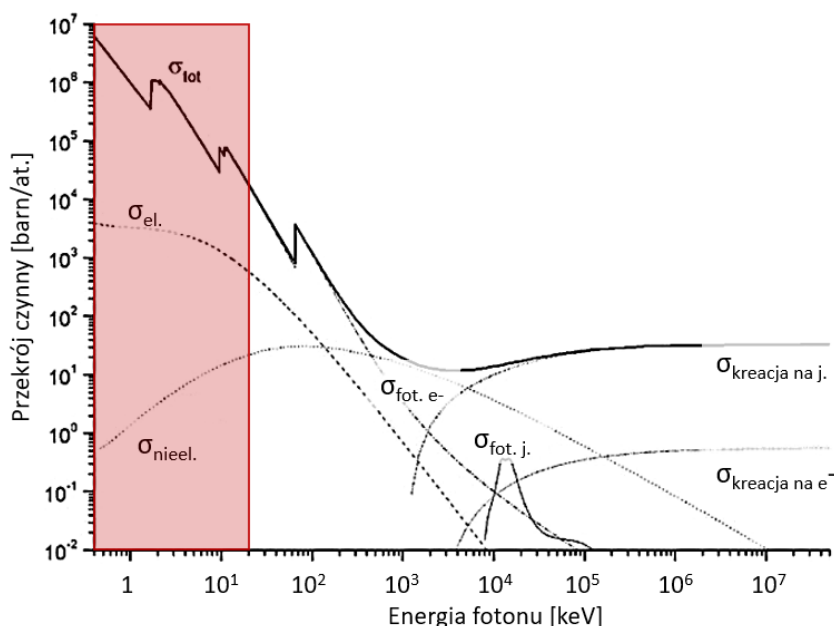
W kontekście badań nanocząstek, istotne są zjawiska absorpcji i emisji związanych z kolektywnymi drganiami swobodnych elektronów, plazmonów, które zależą od kształtu i wielkości nanocząstek (kropek kwantowych), determinujących możliwe mody drgań.

Wyższe energie emitowanych fotonów dotyczą głównie przejść pomiędzy poziomami rdzenia atomu i zostaną szerzej opisane w dalszych rozdziałach.

Emisja elektronów jest najczęściej stowarzyszona z pokonaniem bariery energetycznej pozwalającej na oderwanie elektronu od ośrodka, co obniża energię emitowanego elektronu, która w przeciwieństwie do fotonów, najczęściej nie jest równa różnicy poziomów energetycznych. Najniższa energia wymagana do emisji elektronu z danego materiału jest zwana pracą wyjścia. Wspomniane rodzaje emisji również zostaną opisane w dalszych rozdziałach.

3.2 ELASTYCZNE ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO Z MATERIAŁEM, DYFRAKCJA

Badania opisane w pracy odnoszą się głównie do promieniowania elektromagnetycznego o energii kwantu rzędu 10 keV. Długość fali odpowiadająca tej energii to ok. 1.2 Å, a więc jest bliska odległościom międzyatomowym w cząsteczkach i kryształach. Wysoka energia oznacza, że oddziaływania takich fotonów z materią znajdują się na granicy rozpraszania i absorpcji, zjawisk falowych i korpuskularnych, a zatem zawierają szeroki wachlarz przypadków i modeli fizycznych. Na rysunku 3.1 (na podst. ²²) czerwonym polem jest zaznaczony obszar obejmujący istotny zakres energii (<20 keV) i główne rodzaje oddziaływania fotonów z materią w tym zakresie. W oddziaływaniu z atomami metali w ciałach stałych promieniowanie



Rys. 3.1 Przekroje czynne na różne oddziaływania fotonów z atomem Hafnu. σ_{tot} to przekrój całkowity na zajście oddziaływania. Podpis el. oznacza rozpraszanie elastyczne, nieel. - nieelastyczne, fot. e⁻ - wybitego elektronu, fot. j. - wzbudzenie jądra, a pozostałe odpowiednio kreację par z udziałem jądra i z udziałem elektronów.

rentgenowskie oddziałuje głównie z chmurą elektronową. Warto zauważyć, że skala pionowa jest logarytmiczna, a więc rozpraszanie elastyczne jest o wiele istotniejsze niż nieelastyczne, a najistotniejszy jest efekt fotoelektryczny.

Elastyczne rozpraszanie fotonów jest podstawą badań dyfrakcyjnych i manipulowania energią wiązki fotonów. W kontekście dyfrakcji, energia fotonów jest bliska energii wiązania elektronów rdzenia i o wiele większa niż energie wiązania elektronów powłokach, a więc promieniowanie

takie oddziałuje z elektronami z najbardziej zewnętrznych powłok, jakby były one swobodne. W takim przypadku oddziaływanie zwane jest rozpraszaniem Thomsona i opisywane jest jako wtórna emisja fali elektromagnetycznej po przyśpieszeniu naładowanej cząstki przez pole elektryczne fali nadchodzącej.

Ilościowa miara rozpraszania to przekrój czynny σ , który wyraża prawdopodobieństwo P zdarzenia dla jednego fotonu przelatującego przez materiał posiadający n centrów rozpraszania i pole przekroju poprzecznego S :

$$P = \sigma \frac{n}{S}. \quad 4.1$$

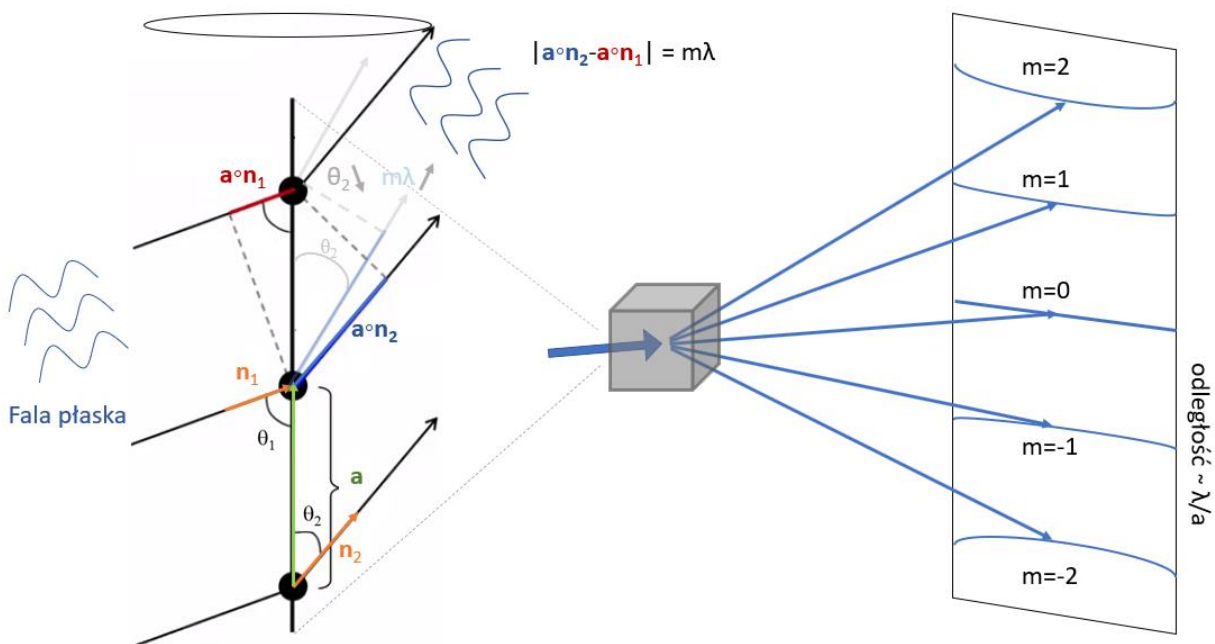
Rozpraszanie Thomsona zależy od kąta φ pomiędzy wiązkami przed i po rozpraszaniu, dlatego przekrój podaje się w formie różniczkowej względem kąta bryłowego Ω zawierającego kierunku rozproszenia:

$$\frac{d\sigma_{\text{Thomson}}}{d\Omega} = A \frac{1 + \cos^2(\varphi)}{2m^2}, \quad 4.2$$

gdzie A to wielkość łącząca stałe fizyczne, a m to masa cząstki na której zachodzi rozproszenie. Dla elektronu A/m^2 jest równe jego klasycznemu promieniowi. Wyrażenie po scałkowaniu po pełnym kącie sferycznym daje całkowity przekrój na zdarzenie danego rodzaju. Wzór wskazuje, że duża masa jądra nie sprzyja zajściu oddziaływania, a rozpraszanie zachodzi głównie wzdłuż początkowego kierunku, a najslabiej pod kątem prostym, niezależnie od energii. Jest to odzwierciedlenie faktu, że gdy spolaryzowana fala poruszająca się w kierunku X przyśpiesza elektron w kierunku Y , emisja wtórna przez elektron zachodząca w kierunku Y musiałaby skutkować wytworzeniem fali podłużnej. Pomniejszenie amplitudy jest wyrażane przez $\cos(\varphi)$, a więc intensywności przez $\cos^2(\varphi)$.

Rozproszone elastycznie promienie interferują ze sobą na warunkach zależnych od struktury rozpraszającego ośrodka, co jest opisane poniżej. Badając interferencję można określić rozpraszającą strukturę, lub też wykorzystać te warunki i konkretną strukturę do pozytywnej interferencji dla jednej, wybranej energii i odfiltrowania wiązki o szerokim spektrum energetycznym.

Interferencja fal po dyfrakcji może być zobrazowana w najprostszym przypadku na łańcuchu atomów (rys. 3.2). Fala nadchodząca z lewej pod kątem θ_1 jest rozpraszana pod kątem θ_2 . Przy interferencji



Rys. 3.2. Dyfrakcja fali płaskiej na łańcuchu atomów (po lewej). Linie zaznaczone słabymi kolorami pomagają zauważyć, że mniejszy kąt oznacza większą drogę (niebieski odcinek), czyli konstruktywną interferencję dla wyższej wielokrotności długości fali m . Po prawej widać przejście fali przez próbkę krystaliczną i rzut stożków rozpraszania na ekran.

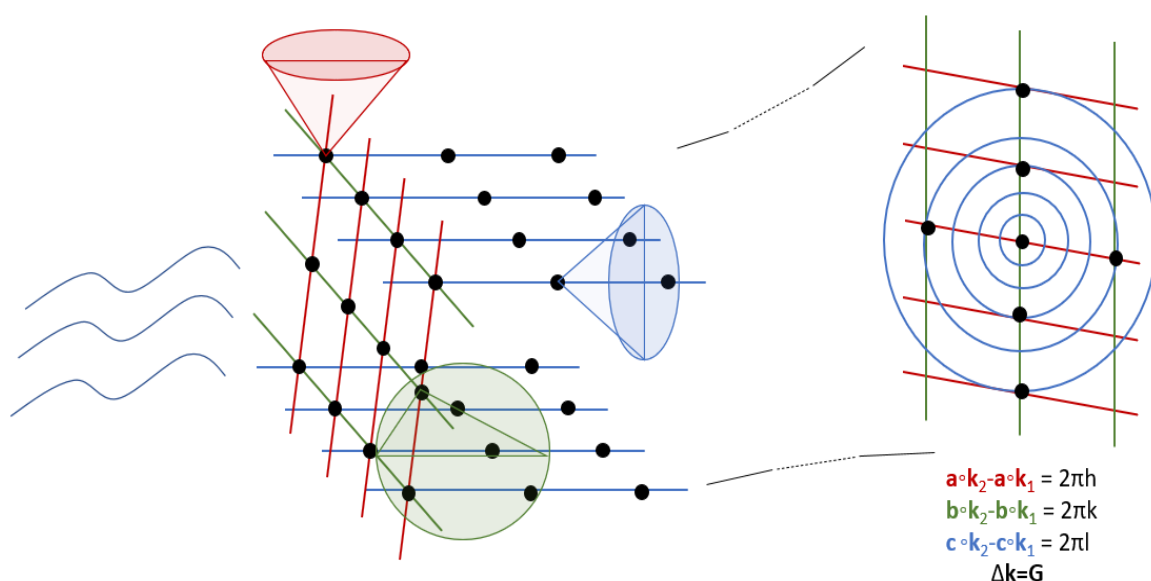
konstruktywnej po prawej stronie można znaleźć czoło nowej fali. Drogi przebyte przez promienie padające na sąsiadujące atomy można wyliczyć jako iloczyn skalarny wektora łączącego atomy a , oraz wektorów normalnych do kierunków fal. Różnica dróg musi wynosić zero lub wielokrotność długości fali λ w celu uzyskania konstruktywnej interferencji. Obrót kierunku fali rozproszonej dookoła łańcucha nie ma znaczenia, a więc spełnienie warunku oznacza dużą intensywność dla całego stożka o jednakowym kącie rozproszenia. Na dwuwymiarowym płaskim detektorze rozproszonego promieniowania obraz będzie miał postać lekko wygiętych linii. Podobnie jak w interferencji światła na dwóch szczelinach, odległość linii będzie duża dla długich fal i małych odległości między atomami (szczelinami). Co ciekawe, przedstawione wyjaśnienie może sugerować, że źródło wiązki promieniowania musi być koherentne i dawać falę płaską, ale nie musi tak być. Fala płaska polepsza rozdzielczość, a źródło koherentne mogą zostać wykorzystane do określenia fazy i obrazowania za pomocą dyfrakcji^{23,24}.

Na rysunku 3.3 przedstawiona została dyfrakcja na trójwymiarowym kryształ. Dyfrakcja na każdym z łańcuchów pionowych budujących kryształ daje stożki, których obraz na ekranie łączy się w poziomą linię (lekko wygiętą, a także w tej analogii ściśle wiele linii w bardzo bliskich odległościach). Jeden z pozostałych kierunków (zielony, poziomy prostopadły do powierzchni rysunku 3.3) w analogiczny sposób daje linie pionowe na ekranie, natomiast ostatni daje rzut stożków w postaci okręgów. Najmocniejsze punkty na ekranie, piki dyfrakcyjne, będą widoczne w miejscu przecięcia się wszystkich trzech linii, czyli po spełnieniu zestawu warunków:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{ka} &= 2\pi h, \\ \Delta \mathbf{kb} &= 2\pi k, \\ \Delta \mathbf{kc} &= 2\pi l, \end{aligned} \tag{4.3}$$

gdzie \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} oznaczają wektory sieci, $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ zmianę wektora falowego albo inaczej wektor rozpraszania, a h , k , l indeksy Millera. Zestaw ten nazywa się równaniami Lauego i pozwala także analizować wzór uzyskiwany po przejściu strumienia elektronów przez próbkę w mikroskopie transmisyjnym (rozdział 4.1).

W przypadku badania kryształitów zorientowanych w różnych kierunkach, obraz na ekranie składa się z okręgów złożonych z wielu takich pików obróconych dookoła punktu 0,0 (rozpraszania do przodu), o



Rys. 3.3. Dyfrakcja na kryształ. Atomy ułożone są na liniach pod różnymi kątami i w odległościach a , b , c . Po pomnożeniu warunku z rysunku 3.2 przez 2π i podzieleniu przez λ otrzymujemy zależność na konstruktywną interferencję z wektorem falowym k . Dzielnąc trzy wymiary przez odpowiednie stałe sieci i składając w wektor otrzymujemy warunek na rozpraszanie z wektorem \mathbf{G} z przestrzeni odwrotnej.

promieniach odpowiadających odległościom od piky do środka wzoru dyfrakcyjnego. Wzór ten można radialnie scałkować i otrzymać dyfraktogram analogiczny jak w badaniu rozpraszania na proszkach.

Analiza znacznie upraszcza się przy założeniu, że długość fali jest większa niż odległości pomiędzy atomami i analizowaniu tylko promieni wstecznie rozproszonych. W przypadku zaprezentowanym na rysunku 3.4 różnica dróg rozproszonych promieni (odcinki zielony i pomarańczowy) może wynosić najwyżej a . Dla fali dłuższej od a tylko różnica równa 0, czyli odbicie pod kątem padania, spełni warunek pozytywnej interferencji od sąsiadów w tej samej linii (płaszczyźnie). Dodając odbicie od dalszej płaszczyzny na głębokości d możemy wyliczyć, że warunek na konstruktywną interferencję to:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda, \quad 4.4$$

który nazywa się równaniem Braggów. Zależność tę wykorzystuje się do wybierania z wiązki fotonów o ciągłym widmie tylko tych o potrzebnej energii, czyli monochromatyzacji.

W celu lepszego opisu wykorzystania zjawiska dyfrakcji rentgenowskiej do monochromatyzacji fotonów powyższy opis należy uzupełnić o co najmniej wpływ rodzajów atomów i struktury na intensywność rozpraszania. Wpływ rozkładu ładunku w atomie uwzględnia się obliczając transformatę Fouriera z przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej i otrzymując czynnik atomowy f_{at} , zależny od przekazu pędu $\mathbf{Q}=\Delta\mathbf{k}$:

$$f_{at}(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}d^3\mathbf{r}. \quad 4.5$$

Czynnik f_{at} i amplituda rozpraszania rośnie z liczbą elektronów na powłokach. Udział ciężkich pierwiastków w rozpraszaniu znacznie przeważa nad udziałem lekkich. Czynnik atomowy przelicza się na czynnik strukturalny dla całego zespołu atomów:

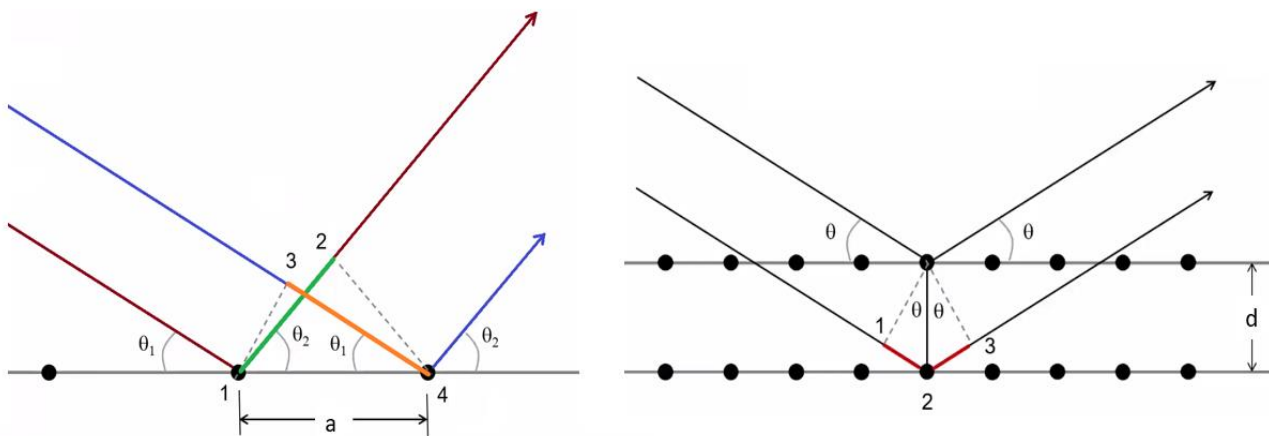
$$F_{str} = \sum_j f_{at}^j e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j}. \quad 4.6$$

Ze względu na sumowanie liczb zespolonych, czynnik F_{str} uwzględnia różnicę nie tylko w amplitudach rozpraszania wyrażanych czynnikiem atomowym, ale także różnicę faz wynikającą z rozpraszania na atomach w różnych położeniach. Dla układów krystalograficznych można wyliczyć czynnik strukturalny $F_{str}=F_{hkl}$, w którym sumuje się wkłady od wszystkich atomów w komórce kryształu przy odbijaniu promieniowania od płaszczyzn o wskaźnikach hkl :

$$F_{hkl} = \sum_j f_{at}^j e^{-2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)}. \quad 4.7$$

Podobnie jak w innych zjawiskach intensywność strumienia fotonów jest proporcjonalna do kwadratu amplitudy:

$$|F|^2=F\cdot F^*. \quad 4.8$$



Rys. 3.4. Dyfrakcja na płaszczyznach atomowych w odbiciu. Po lewej: różnica dróg od punktu 1 do 2 i od 3 do 4 może wynosić najwyżej a . Po prawej: droga od punktu 1 do 3 ma długość $2d\sin(\theta)$.

Intensywność rozpraszania zależy także od szansy natrafienia na atomy, innej pod różnymi kątami, zwanej czynnikiem Lorentza. Dla próbek monokrystalicznych i z krystalitami ułożonymi pod dowolnymi kątami, wynosi ona odpowiednio:

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta)}, \text{ lub} \quad 4.9$$

$$L = \frac{1}{4\sin^2(\theta)\cos(\theta)}. \quad 4.10$$

Intensywność od rozpraszania dla całej struktury mnoży się jeszcze przez liczbę komórek i dodatkowo przez krotność refleksów m_{hkl} o indeksach Millera równoważnych ze względu na symetrię kryształu. Uwzględniając opisane efekty można wyrazić całkowitą intensywność rozpraszania fotonów na kryształach przez iloczyn:

$$I_{hkl} \propto \sigma_{\text{Thomson}} |F_{hkl}|^2 m_{hkl} L. \quad 4.11$$

Niestety, aby oddać rzeczywistość należy uwzględnić więcej efektów, np. mocniejszą absorpcję promieniowania na dłuższej drodze przy małych kątach. Z drugiej strony, transmisja promieniowania padającego na kryształ pod kątem Bragga znacząco rośnie, co nazywane jest efektem Borrmanna.²⁵ Jest to wykorzystywane np. przy transmisji przez płytki pół- lub ćwierćfalowe wpływające na polaryzację światła.²⁶ Absorpcja zostanie szerzej omówiona w osobnym rozdziale, jako kolejne zjawisko pozwalające na analizę struktury lub modyfikację wiązki promieniowania, kluczowe dla przedstawionych w tej rozprawie badań.

Powyższe wzory służą analizie dyfraktogramów, czyli widm intensywności rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w zależności od kąta rozproszenia. W kontekście badań w nanoskali istotnym zjawiskiem jest to, że piki znajdujące się na dyfraktogramie są szersze dla małych krystalitów. Wąskie piki pochodzące od dużych krystalitów są także poszerzone przez rozdzielczość aparatury, w praktyce decydującą o szerokości pików. Po usunięciu poszerzenia aparaturowego szerokość pików w połowie jego wysokości (ang. *Full Width at Half Maximum*, FWHM) wynosi:

$$\text{FWHM}_{hkl} = \frac{K\lambda}{D_{hkl}\cos(\theta)}, \quad 4.12$$

gdzie D_{hkl} to średni rozmiar krystalitów rozpraszających na płaszczyznach o indeksach hkl, a K , zwany czynnikiem kształtu. W ogólności czynnik D_{hkl} zależy nie tylko od kształtu krystalitów, ale też od wyboru miary średniego rozmiaru krystalitów i ewentualnie wyboru innego rodzaju miary szerokości pików niż FWHM²⁷. Zależność 4.12 wyprowadził Paul Scherrer dla krystalitów o kształcie sześciątów i dla wyidealizowanych parametrów eksperymentalnych. Współcześnie przyjmuje się, że wartość K bliska 0.9 jest optymalna w przypadku braku informacji o kształcie krystalitów. Warto podkreślić, że D_{hkl} to rozmiar krystalitów, których w nanocząstce może być kilka, a ponadto struktura w pobliżu powierzchni może nie być krystaliczna. Zatem D_{hkl} może być znacznie mniejsze niż rozmiary cząstki. Jednak dyfraktometria jest popularną metodą analizy, a formuła Scherrera jest koncepcyjnie prosta i często uzasadniona, dlatego jest szeroko stosowana do przybliżania wielkości nanocząstek.

3.3 ABSORPCJA PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO

W ogólności absorpcja podlega prawu wykładniczemu, tzn. każda kolejna warstwa o jednakowej grubości, przez którą przechodzi promieniowanie, pochłania taką samą część pozostałej ilości fotonów, lub inaczej, w tym samym stopniu zmniejsza intensywność. Przechodząca przez absorbent o grubości x liczba fotonów zależy od początkowej intensywności I_0 a także od energii fotonów E i rodzaju materiału:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x}, \quad 4.13$$

gdzie $\mu(E)$ to współczynnik absorpcji masowej materiału. Jest on bardzo skomplikowaną funkcją E ze względu na mnogość zjawisk występujących podczas absorpcji, które składają się na wartość μ . Współczynnik absorpcji wylicza się jako logarytm ($\mu \sim \ln(I_0/I)$), a więc wszystkie małe błędy w pomiarze I i I_0 mogą zostać wyołbrzymione i konieczne jest dokładne dobranie grubości, ilości materiału i wypełniacza. Za optymalną jest uznawana taka transmisja, aby I było e razy mniejsze niż I_0 , a więc iloczyn $\mu(E)x$ był blisko jednośc. Absorpcję można mierzyć wykorzystując detekcję fluorescencji lub fotoelektronów i wyznaczać wprost współczynnik μ (opis w rozdz. 3.4).

Jednym z rzadszych oddziaływań w zakresie istotnym dla przeprowadzonych badań, ale koncepcyjnie podstawowych, jest rozpraszanie Comptona. Ten typ rozpraszania bezpośrednio powoduje tylko absorpcję energii promieniowania, ale pośrednio zwiększa szansę na ostateczne zaabsorbowanie fotonu i ma znaczący wkład do całkowitego przekroju czynnego twardego promieniowania rentgenowskiego (por. rys. 3.1). Podobnie jak podczas elastycznego rozpraszania, w nieelastycznym rozpraszaniu elektrony na zewnętrznych powłokach atomów można traktować jako swobodne, a fotony rozpraszają się na nich z przekazem energii. W tym przypadku zjawiska tłumaczy się traktując światło raczej jako korpuskuły, a nie fale. W zderzeniu z elektronem część energii fotonu jest przekazywana elektronowi. Wzrost długości fali po zderzeniu zależy tylko od kąta, pod którym zachodzi rozproszenie:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos(\theta)) \quad 4.14$$

(h - stała Plancka, m_e - masa elektronu, c - prędkość światła). Spadek energii rośnie z kątem rozpraszania, od zera dla małych kątów, do energii odpowiadającej dwóm masom elektronu (1.02 MeV) dla wstecznego rozpraszania. Dla rozważanych energii przy stosunkowo niewielkich kątach fotony mogą wytracić prawie całą energię i zostać zaabsorbowane bez dalszej penetracji ze względu na pozostałą niską energię. Przy spadku energii fotonów do wartości niższej niż kwantów światła ultrafioletowego, foton zostanie zaabsorbowany np. na wzbudzenia cząsteczek lub struktury, lub przez elektrony związane ze strukturą (całkowicie wolny elektron nie może zaabsorbować fotonu ze względu na prawa zachowania energii i pędu – część musi przejść trzeci obiekt jak atom lub struktura). Dla wyższych energii, aż do blisko 100 keV, najczęstszym rodzajem absorpcji i oddziaływania jest efekt fotoelektryczny.

W zjawisku fotoelektrycznym cała energia i pęd fotonu są przejmowane przez atom i jeden z jego elektronów, przy czym najczęściej to elektron przejmuje właściwie całość energii pochłoniętego fotonu, która dzieli się na energię uwolnienia elektronu z atomu (energię wiązania), pracę wyjścia z materiału i energię kinetyczną uwolnionego elektronu jako swobodnej cząstki, zwanej fotoelektronem. Spektroskopia fotoelektronów jest ważnym narzędziem analizy materiałów. Absorpcja nasila się przy zwiększaniu energii powyżej kolejnych „krawędzi absorpcji”, czyli progów energetycznych odpowiadających poziomom energetycznym elektronów związanych w atomach (por. rys. 3.1). Dla energii blisko krawędzi absorpcji, gdy układ przechodzi ze stanu początkowego i o energii E_i do końcowego f o energii E_f , prawdopodobieństwo przejścia można wyliczyć przy użyciu mechaniki kwantowej. Energia blisko krawędzi absorpcji oznacza, że wzbudzony elektron trafia w pobliże kontinuum stanów w pasmach energetycznych. Prawdopodobieństwo absorpcji jest proporcjonalne do gęstości dostępnych stanów o końcowej energii i kwadratu amplitudy przejścia pomiędzy stanami, ale obliczonego po wprowadzeniu perturbacji stanu układu niezaburzonego:

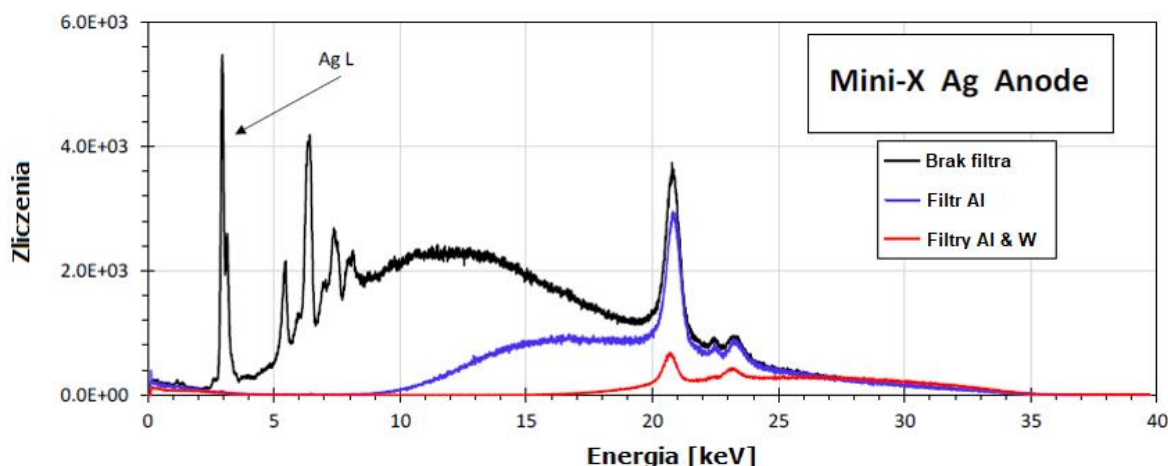
$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(E_f), \quad 4.15$$

gdzie H' jest hamiltonianem układu po dodaniu perturbacji związanej ze wzbudzeniem, a $\rho(E_f)$ gęstością stanów blisko poziomu E_f (tj. w zakresie o szerokości dE). Równanie 4.15 nazywa się złotą regułą Fermiego. Absorpcja blisko krawędzi jest opisana w kolejnym rozdziale. Przekrój czynny na efekt fotoelektryczny zależy

od energii fotonu i liczby atomowej Z absorbujących pierwiastków. Półempiryczna zależność w rozważanym zakresie energii to:^{28,29}

$$\sigma \propto \frac{Z^4}{E^{3.5}} \quad 4.16$$

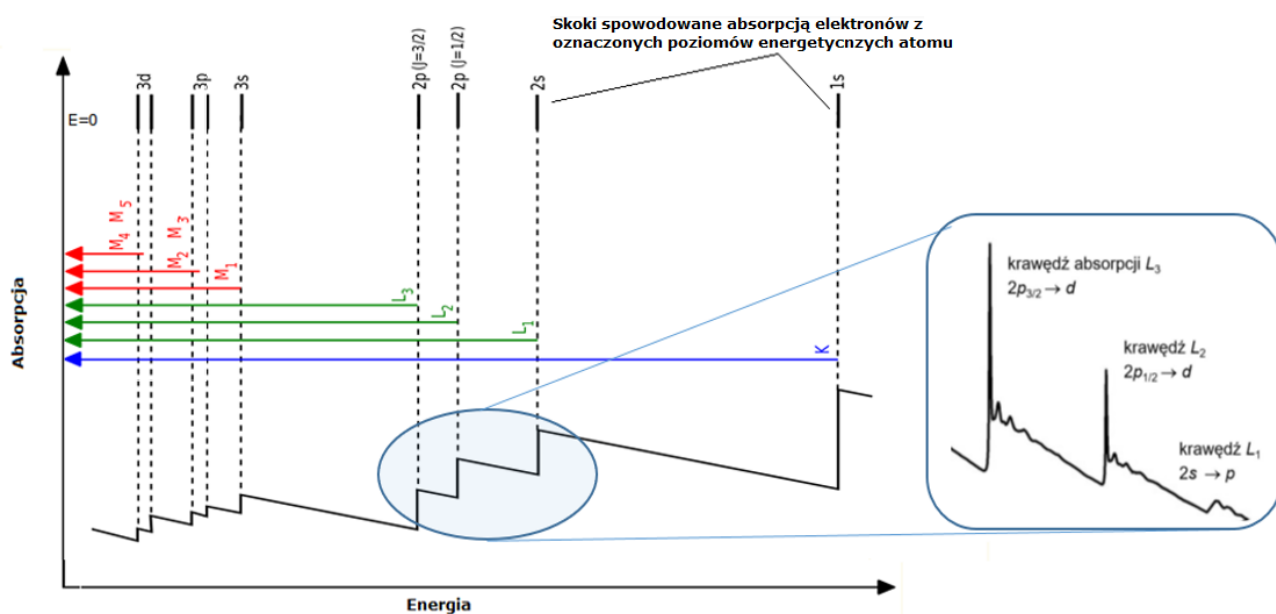
Absorpcja mocno zależy od rodzaju absorbentu i energii promieniowania, dlatego można ograniczać spektrum energetyczne wiązki stosując przesłony z materiałów o odpowiednio dobranym Z , np. w celu wyeliminowania charakterystycznych linii pierwiastka tarczy lampy rentgenowskiej i pozostawienia promieniowania emitowanego przy hamowaniu elektronów (niem. *Bremsstrahlung*, rys. 3.5, tłum. z ³⁰)³¹.



Rys. 3.5. Emisja promieniowania z lampy rentgenowskiej ze srebrną tarczą z użyciem filtrów. Na widmo promieniowania hamowania nakładają się piki wynikające z fluorescencji promieniowania charakterystycznego materiałów konstrukcyjnych lampy. Piki mogą wynikać z niepożądanego dodatkowego rozpraszania w układzie badawczym, wzbudzenie emisji z obudowy, przesłony itp. Promieniowanie to ostatecznie trafia do detektora i zwiększa tło w sposób niejednoznaczny, a także może powodować silne wzbudzenie pierwiastków w próbce, których sygnał lepiej jest w badaniu ograniczyć (np. srebra obecnego w próbce). Intensywne piki dla niskich energii widoczne na czarnej krzywej mogą zostać odfiltrowane np. za pomocą przesłony wykonanej z glinu lub wolframu.

3.4 ABSORPCJA NA KRAWĘDZIACH

Krawędzie absorpcji można schematycznie przedstawić jak na rysunku 3.6. Fotony o coraz większej energii są słabiej absorbowane przez próbkę, zgodnie z wyrażeniem 4.16, ale przy osiągnięciu kolejnych

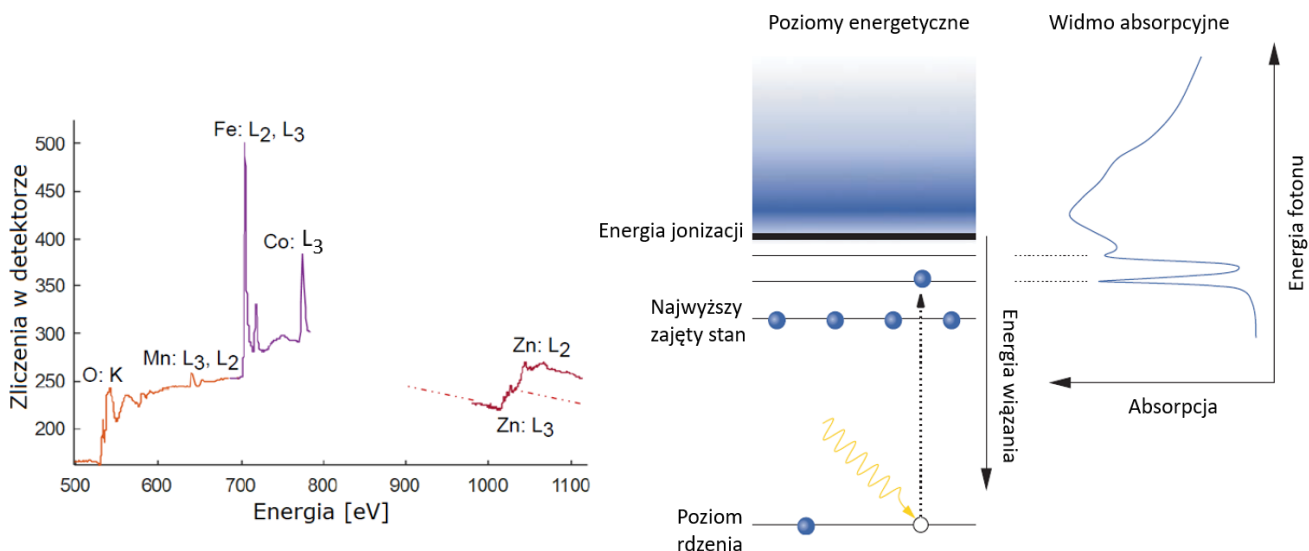


Rys. 3.6. Szkic krawędzi absorpcji z powiększeniem serii L, na którym widać oscylacje spowodowane wielokrotnym rozpraszaniem wzbudzonego elektronu na otaczającej strukturze.

energii, pozwalających na wybite elektronów z coraz głębszych poziomów energetycznych, absorpcja skokowo rośnie ze względu na pojawiającą się kolejną możliwość zajścia zjawiska fotoelektrycznego. Za każdą krawędzią absorpcja spada z rosnącą energią, ale każda krawędź o energii niższej niż energia padającej wiązki dodaje się do całkowitej absorpcji. Na rysunku 3.7 znajduje się przykład pomiaru próbki zawierającej kilka pierwiastków, zmierzonej w badaniu niestechiometrycznych ferrytów cynkowych na polskim synchrotronie SOLARIS³². Do pomiaru absorpcji użyto detekcji prądu napływającego do próbki, spowodowanego głównie emisją elektronów Augera, które mogą być emitowane zamiast fotonu z atomu po relaksacji. Przy takim pomiarze nie jest potrzebne przygotowanie próbki o odpowiedniej grubości. Z drugiej strony jest to metoda badająca tylko powierzchnię próbki ze względu na silną absorpcję elektronów w badanym materiale. Dodatkowo należy zadbać o neutralizację ładunku, aby zminimalizować niszczenie próbki. Przy użyciu standardowych uchwytów próbek stosowanych na liniach badawczych synchrotronów nie jest w ten sposób możliwy pomiar nanocząstek w cieczech.

Zgodnie z opisem w rozdziale 3.3, prawdopodobieństwo absorpcji jest proporcjonalne do gęstości stanów, co zostało przedstawione na prawej części rysunku (na podst. ³³). W praktyce krawędzie mają skomplikowany kształt, który analizuje się wykorzystując inne narzędzia dla krawędzi K, L, ... , i na który wpływa samoabsorpcja emisji w próbce, zależność od kąta i polaryzacji, wielokrotne rozpraszanie na otaczającej strukturze atomowej itp. W szczególności krawędzie różnią się między sobą ze względu na różny stopień nakładania się orbitali absorbujących elektronów i ich sąsiadów i na kwantowe reguły wyboru pozwalające na przejścia z różnych poziomów rdzeniowych na stany końcowe innego typu (s, p, d...). Najważniejszym wkładem do krawędzi są przejścia dipolowe, w których zmiana orbitalnego momentu pędu podlega regule $\Delta l = \pm 1$, a całkowitego $\Delta j = 0, \pm 1$.^{34,35}

Ogólna nazwa spektroskopii absorpcyjnej promieniowania X to z języka angielskiego XAS (X-ray absorption spectroscopy). Niniejsza rozprawa koncentruje się na badaniach krawędzi K metali przejściowych. Energie fotonów w takich pomiarach mieszczą się w przedziale 5-10 keV. Całe widmo absorpcyjne dzieli się z reguły na dwa zakresy: o szerokości kilkadziesiąt eV i blisko krawędzi - XANES (ang.



Rys. 3.7. Po lewej: widmo absorpcji rentgenowskiej przedstawiające krawędź K tlenu oraz krawędzie L manganu, żelaza, kobaltu i cynku zmierzone za pomocą detekcji fotoelektronów. Kropkowana czerwona linia po prawej to dopasowany skok krawędziowy razem ze spadkiem intensywności dopasowany w przybliżeniu liniowej zależności od energii. Krawędzie L żelaza i kobaltu charakteryzują się mocnymi pikami na początku krawędzi, których nie odzwierciedlają obliczenia na podstawie DFT (ang. Density Functional Theory) ze względu na silne nakładanie się orbitali 2p i 3d i oddziaływania pomiędzy nimi, m. in. spin-orbita. Pomiar absorpcji zachodzi poprzez pomiar elektronów Augera emitowanych po relaksacji atomu. W spektroskopii XAS mierzone widmo oddaje kształt gęstości stanów już po zajściu absorpcji promieniowania, a więc z dziurą na poziomach rdzeniowych. Po prawej: schemat wzbudzenia elektronu przez foton padającej wiązki i przekładania się poziomów energetycznych na dane pomiarowe.

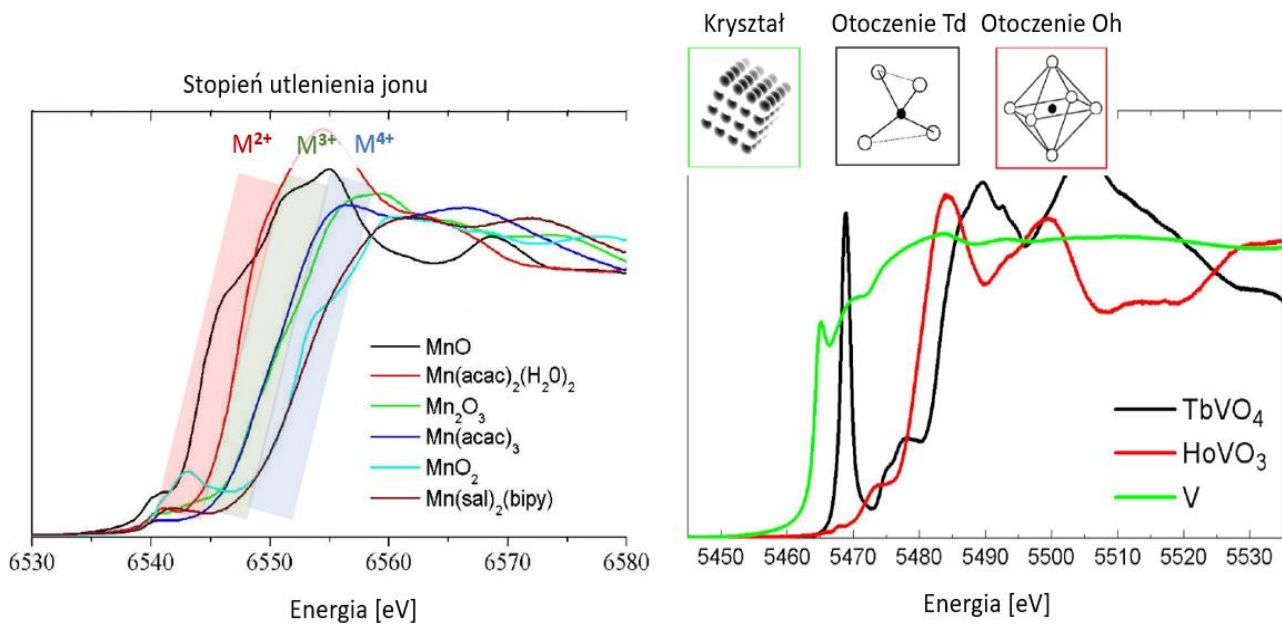
X-ray Absorption Near Edge Structure) i rozciągający się do kilkuset eV za krawędzią EXAFS (ang. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*).³⁵

Zakres EXAFS obejmuje wzbudzenia do kontinuum stanów niezwiązanych. Fala materii powiązana z uwolnionym elektronem ulega rozproszeniom na sąsiadujących atomach, a nakładanie się i interferencja tych zaburzeń objawia się w formie oscylacyjnych zmian absorpcji, zwanych strukturą subtelną. Dane EXAFS poddaje się transformacie Fouriera po odjęciu skoku krawędziowego i małych zmian absorpcji z rosnącą energią, wynikających ze zmiany przekroju czynnego na pozostałe zjawiska. Ostatecznie transformacie Fouriera poddawane są same oscylacje wyodrębnione z krawędzi. Transformacja z przestrzeni energii, czyli częstotliwości, powoduje przejście do przestrzeni odległości, w której pozycje pików odpowiadają odległościom centrów rozpraszających od atomów absorbujących. Moduł transformaty podaje jaki jest promień stref koordynacyjnych, jakie jest ich rozmycie (odejście struktury od idealnego kryształu i fluktuacji termicznych) oraz stopień wypełnienia atomami. Struktura subtelna pozwala na określenie tych wielkości na odległościach do kilku Å, a więc pozwala na analizę lokalnej struktury nie tylko w kryształach, ale także molekułach i strukturach bez uporządkowania dalekiego zasięgu^{36,37}. Nowoczesne metody komputerowe i oprogramowanie, jak np. FEFF, służący do obliczeń wielokrotnych rozprożeń fotoelektronu *ab initio*, pozwalają na symulację eksperymentu i określenie otoczenia z danych pomiarowych^{38,39}.

Kształt krawędzi w zakresie XANES odzwierciedla skomplikowaną kwantową naturę poziomów energetycznych atomów w strukturach. W spektroskopii absorpcyjnej widmo opisuje strukturę poziomów energetycznych z dziurą na poziomach rdzeniowych po wybiciu elektronu, natomiast w spektroskopii emisyjnej bez dziury³⁴. Struktura energetyczna nie może zostać obliczona w łatwy albo całkowicie dokładny sposób. Można ją przybliżać za pomocą przyjmowania różnego rodzaju uproszczeń i modeli, które wymagają kwantowych obliczeń dla oddziaływań wielu elektronów, w pola krystalicznym, z przesunięciem ładunku pomiędzy badanym jonom i ligandami. W spektroskopii stanów związanych strukturę poziomów nazywa się multipletową, a widmo składa się częściowo nakładających się pików rezonansowych dla poziomów energetycznych, w odróżnieniu od kwazi-ciągłego rozkładu stanów i ich gęstości za krawędzią. Na obliczenia takie pozwala np. pakiet Quanta i stworzony na jego podstawie program Crispy⁴⁰, program CTM4XAS⁴¹, albo wspomniany FEFF, wykorzystujący eksperymentalne przekroje czynne do obliczeń dla klastrów atomów. Niestety, wyniki obliczeń często znacznie odbiegają od eksperymentu. Dlatego częstą praktyką w przypadku badań XANES jest analizowanie widm względem próbek referencyjnych albo pod kątem zmian w serii próbek.

Widmo krawędzi K tlenków metali składa się przede wszystkim z pre-piku (dla pierwszej serii metali przejściowych przejścia $1s^23d^n4p^0 \rightarrow 1s^13d^{n+1}4p^0$) i właściwej krawędzi (przejścia $1s^23d^n4p^0 \rightarrow 1s^13d^n4p^1$ i do kontinuum stanów p).

Wysokość skoku na krawędzi jest proporcjonalna do ilości absorbujących atomów. W przypadku występowania w próbce wielu pierwiastków może być stosowana do określania składu. Krawędzie są z reguły normalizowane do wysokości skoku i reszta parametrów jest podawana względem tej wysokości, a zatem na uśredniony atom badanego pierwiastka. Najważniejszym parametrem krawędzi jest jej pozycja. W ogólności rośnie ona liniowo z wartościowością badanych jonów (rys. 3.8), ale krawędź często posiada wiele cech utrudniających jednoznaczne wyznaczenie jej pozycji. Nie ma normy odnoszącej się do wyznaczania pozycji, ale z reguły jest to energia w okolicach połowy wysokości skoku. Cechy krawędzi za skokiem odpowiadają gęstości stanów powyżej energii Fermiego poszerzonej przez naturalną szerokość linii i rozdzielczość aparatury pomiarowej. Poszerzenie ze względu na czas relaksacji wzbudzenia jest rzędu 0.5 eV dla krawędzi K metali przejściowych. Natomiast aparatura wykorzystująca monochromatory krystaliczne



Rys. 3.8. Przykład zależności krawędzi od stopnia utlenienia (po lewej) i otoczenia (po prawej). Zwykle krawędź pierwiastków w czystej postaci metalicznej jest pozbawiona wyraźnych cech, a pre-pik zlewa się z krawędzią. Pre-pik pochodzący od atomów w otoczeniu tetraedrycznym jest większy niż dla otoczenia oktaedrycznego. Mniejsza symetria otoczenia sprzyja miksowaniu stanów p i d i zwiększa intensywność pre-piku.

(selekcję wybranej długości fali, technikę WDX, ang. *Wavelength Dispersive X-ray spectrometry*) osiąga rozdzielczość $0.1-1 \text{ eV}^{42}$. Dla krawędzi L, ze względu na tę samą zdolność rozdzielczą przy mniejszej energii, rozdzielczość osiąga rząd nawet kilkudziesięciu meV. Z drugiej strony, mniejsza energia wpływa na dłuższy czas życia dziury $2p$ i, zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga, poszerzenie naturalne rzędu kilku eV.

Podobnie jak w zakresie EXAFS, mocne oscylacje oznaczają dobrze zdefiniowane, odrębne pozycje krystaliczne. Początek krawędzi za pre-pikiem odpowiada przejściom dipolowym $1s \rightarrow 4p$.

Pik przed skokiem na krawędzi K pochodzi od stanów d , tj. odpowiada przejściu $1s \rightarrow 3d$, a więc $\Delta l=2$ i nie jest zgodna z regułami wyboru dla przejść dipolowych ($\Delta l=1$), a kwadrupolowych, które są znacznie mniej prawdopodobne. Uznaje się, że ich prawdopodobieństwo jest mniejsze o α , gdzie $\alpha \approx 1/137$ jest stałą struktury subtelnej. Mimo to pre-pik jest często intensywny (por. rys. 3.8, czarna krzywa po prawej stronie), ze względu na nakładanie się stanów typu d i p (np. p absorbującego atomu i d sąsiadującego metalu, poprzez tlen^{43,44}, przy czym najczęściej wspomina się w tym kontekście o stanach $3d$ (*gerade*) i $4p$ (*ungerade*) absorbującego atomu, które podlegają tym samym operacjom symetrii wynikającym z otoczenia i pozwalających na mieszanie się tych stanów, w szczególności gdy złamana jest symetria inwersji). Mieszanie się stanów d i p pozwala na zachodzenie przejść dipolowych ($s \rightarrow p$, $\Delta l=1$) w regionie pre-piku i zwiększenie jego intensywności. Pre-pik w widmie przede wszystkim oddaje lokalną symetrię w otoczeniu absorbującego jonu. Intensywność pre-piku rośnie wraz z ilością wolnych stanów $3d$, co jest często intuicyjnie rozumiane jako większe prawdopodobieństwo przejścia powiązane z większą gęstością akceptujących stanów, ale przede wszystkim mniejsze wypełnienie pozwala na większe mieszanie stanów d i p . Jakościowe przybliżenie mówi, że pre-pik jest bardziej intensywny, gdy otoczenie jonu jest mniej symetryczne. Pre-pik może znajdować się w różnej odległości od krawędzi, co również jest istotną cechą pozwalającą na określenie składu próbki. Oddalenie pre-piku od krawędzi rośnie z liczbą atomową badanego pierwiastka i stopniem utlenienia absorbujących jonów.^{45,46}

Pre-pik krawędzi K metali w badanych tlenkach pochodzi od stanów $3d$ częściowo zdelokalizowanych przez udział w wiązaniach kowalencyjnych. Wiąże się to z oddziaływaniem z polem ligandów i magnetyzmem, co jest widoczne w kształcie pre-piku i efekcie MCD w jego regionie. W odróżnieniu od

krawędzi, pre-pik analizuje się jako sumę poszerzonych dyskretnych linii absorpcyjnych, odpowiadających poziomom energetycznym rozszczepionym przez oddziaływanie krótkiego zasięgu, ograniczonych do najbliższych sąsiadów. W analizie całej krawędzi, zaczynając od pre-piku, a kończąc na cechach EXAFS, śledzi się zatem uporządkowanie o coraz dalszym zasięgu.

Dokładne wyliczenie kształtu pre-piku wymaga skomplikowanych obliczeń. Teoria pola krystalicznego, w której jony są traktowane punktowo, a wiązania jako jonowe, nie daje zadowalających rezultatów. Uwzględnienie kształtu orbitali, hybrydyzacji i wiązań kowalencyjnych z ligandami pozwala w lepszym stopniu określić kształt widma. Dobrze oddanie kształtu wymaga także uwzględnienia oddziaływań pomiędzy elektronami w atomie po zaburzeniu systemu i wybiciu elektronu z jednej z powłok, wszystkich mikrostanów wynikających z możliwych kombinacji zajmowania stanów 3d i wzajemnego oddziaływania orbitali (oraz oddziaływania z otoczeniem, w tym z zewnętrznym polem magnetycznym przy pomiarach magnetycznych), czyli obliczeń multipletowych. Są to obliczenia półempiryczne, w których wartości wielu parametrów są uzyskiwane z eksperymentów. Same obliczenia *ab initio*, np. za pomocą teorii funkcjonalów gęstości (DFT), nie są w stanie uwzględnić w wystarczającym stopniu oddziaływań obecnych w strukturze elektronowej materiałów.^{46,47}

Kształt pre-piku można przybliżyć ograniczając się do podstawowego rozszczepienia stanów 3d w polu ligandów.⁴⁸ Obecność ligandów dookoła jonu wiąże się z oddziaływaniem orbitali 3d jonu i ligandów (najczęściej 2p tlenu). W otoczeniu oktaedrycznym (Oh) lub tetraedrycznym (Td) poziomy oznaczane $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (dwa, typ 'e', orbitale ustawione wzdłuż osi XYZ) i d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} (trzy, typ 't', odchylone o 45° od osi) rozszczepiają się na dwie grupy w odległości $\Delta = 10 Dq$ (rys. 3.9, B). W polu Oh poziomy niższe są na wysokości -0.4Δ , a wyższe na $+0.6 \Delta$, w polu Td odwrotnie. W otoczeniu Oh orbitale typu 'e' są skierowane w stronę ligandów, dlatego są wyżej w strukturze energetycznej, natomiast w otoczeniu Td niżej.

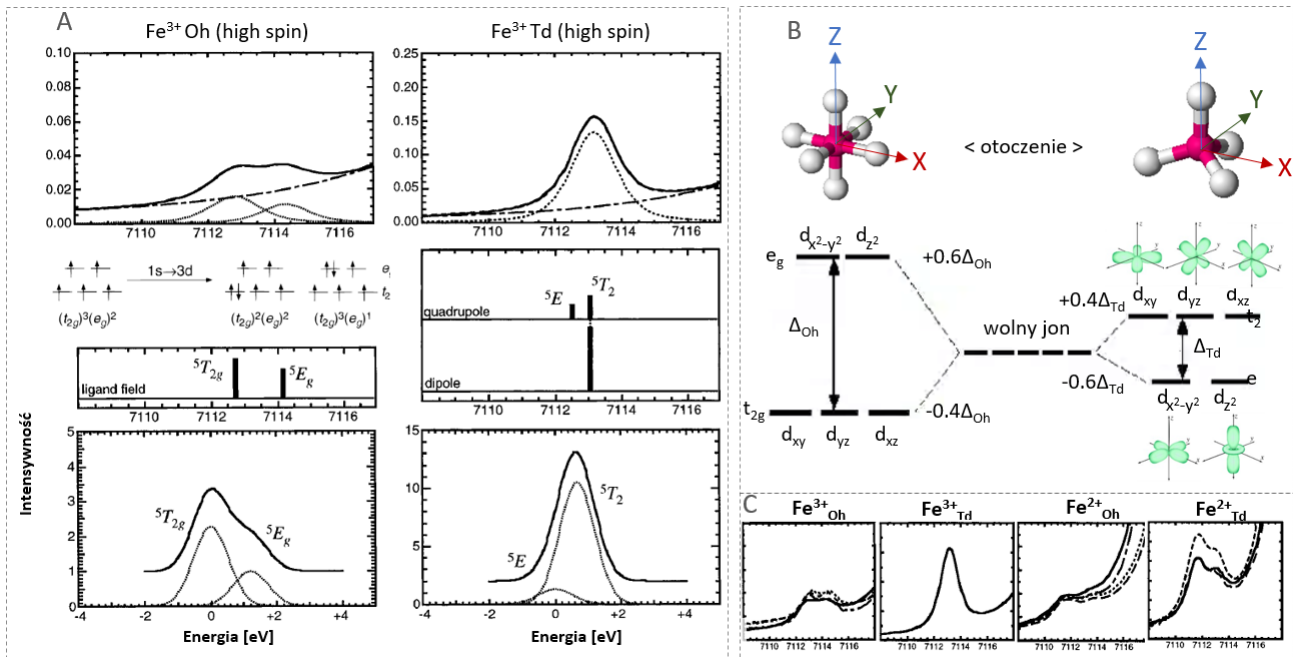
Elektrony na orbitalach metalu mogą parować się na pojedynczych orbitalach mimo podniesienia energii o energię parowania, ze względu na przestrzenne ustawienie się poziomów z niższej grupy, części orbitali 3d jonu, daleko od chmury elektronowej ligandów. Parowanie ze spinami góra/dół w pierwszej kolejności, przed objęciem wszystkich orbitali, nazywa się konfiguracją niskospinową i wynika z rozszczepienia spowodowanego polem ligandów większego niż energia parowania. Jeśli energia parowania jest większa niż oddziaływania kulombowskiego z chmurą ligandów, elektrony zajmują wyższe poziomy, a jon przyjmuje konfigurację wysokospinową. W badanych związkach występuje właśnie ta konfiguracja spinowa.

Energia rozszczepienia w polu tetraedrycznym jest mniejsza: $\Delta_{Td}=4/9 \Delta_{Oh}$, dlatego pre-pik składający się z dwóch naturalnie poszerzonych linii jest pojedynczy. W otoczeniu Oh, w przypadku wysokiej rozdzielczości energetycznej aparatury, można zaobserwować podwójny pik (rys. 3.9, A, na podst. ⁴⁸). W koordynacji Oh występuje symetria inwersji, co ogranicza przejścia dipolowe. Piki pochodzące od jonów w tych pozycjach są znacznie niższe. Złamanie tej symetrii, np. poprzez wprowadzenie naprężeń lub w efekcie Jahna-Tellera, znacząco zwiększa intensywność pików Oh. W tlenkach żelaza piki te są co najmniej dwukrotnie mniejsze, niż dla pozycji Td.^{45,48}

3.5 EMISJA FOTONÓW I ELEKTRONÓW W ZAKRESIE ENERGII PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO

W technikach badawczych wykorzystuje się głównie trzy rodzaje emisji elektronów oraz fotonów w zakresie energii promieniowania X:

1. Emisja fotonów przy spadku elektronów na niższe poziomy we wzbudzonych atomach.
2. Emisja elektronów przy relaksacji wzbudzonego atomu w zjawisku zwanym efektem Augera.
3. Emisja fotonów podczas przyśpieszania i hamowania elektronów.



Rys. 3.9. A: Od góry: widma pre-pików związków posiadających jon Fe^{3+} w otoczeniu Oh lub Td, poziomy energetyczne odpowiadające liniom absorpcyjnym i suma linii absorpcyjnych dająca pre-pik bez tła. W obu kolumnach występują dwa poziomy energetyczne oznaczane termami w polu ligandów (dużymi literami dla stanów wieloelektronowych, małymi dla jednoelektronowych). Kolejność jest odwrotna, ze względu na odwrotne ułożenie poziomów (zob. część B). Oznaczenia są inne niż terminy Russela-Sandersa dla wolnych atomów i nazywają się symbolami Mullikena. Przykładowo, w polu Oh nie rozszczepiają się stany S (ze względu na sferyczną symetrię) i P (pokrycie kierunków xyz z osiami oktaedru) ale S to stan singletowy oznaczany 'A', natomiast P trypletowy oznaczany 'T'. 'E' oznacza dublet. F (7-krotny) rozszczepia się na jeden singlet i dwa tryplety: $A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$. Indeksy '1' i '2' oznaczają symetrię i antysymetrię ze względu na odbicie względem płaszczyzny prostopadłej do osi głównej. Stany w polu Oh są symetryczne ze względu na inwersję, parzyste, a więc są oznaczane indeksem 'g' (niem. gerade). W otoczeniu Td rozszczepienie jest mniejsze, a linie absorpcyjne bliżej siebie. Ze względu na obniżoną symetrię względem Oh (stany bez 'g') pojawia się niezerowe przekrywanie stanów d i p i możliwość przejść dipolowych o większej intensywności niż kwadropolowe. W wyniku tych dwóch efektów cały pre-pik jest wysoki i pojedynczy. Jon Fe^{2+} ze względu na inną liczbę elektronów jest opisywany większą ilością termów niż dwa i w obu sąsiedztwach daje podwójny pik, ale wciąż otoczenie Td pozwala na przejścia dipolowe i pre-pik jest wyższy. B: Wpływ otoczenia oktaedrycznego i tetraedrycznego na rozszczepienie poziomów d. W otoczeniu Td orbitale $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} mniej się pokrywają z orbitalami sąsiadów i energia odpychania kulombowskiego jest niższa, niż dla d_{xy} , d_{yz} i d_{xz} . Rozszczepienie stanowi 4/9 rozszczepienia dla Oh. C: Pre-piki krawędzi K żelaza dla różnych związków posiadających jony żelaza 2+ lub 3+ w otoczeniu Td lub Oh. Jon Fe^{2+}_{Td} charakteryzuje się podwójnym pikiem. W mieszanych spinelach jon 2+, większy od 3+, częściej wypełnia większe, oktaedryczne luki.

Ad 1. Przy spadku elektronów na niższe poziomy we wzbudzonych atomach energia fotonu jest równa różnicy energii stanów, pomiędzy którymi zachodzi przejście. Energia ta jest ściśle określona dla konkretnych atomów, dlatego emisja zwana jest promieniowaniem charakterystycznym. Odnosi się to także do poziomów energetycznych w jądrze. Promieniowanie charakterystyczne zawiera w sobie ogrom informacji o strukturze, która może być uzyskana w zależności od tego, na ile rozdzielczość aparaturowa pozwala na rozróżnienie linii i jak szerokie pasmo energii może zostać zbadane. W szerokim zakresie i niskiej rozdzielczości badana emisja pozwala na identyfikację atomów obecnych w próbkach. Technologicznie uzyskanie wysokiej rozdzielczości najczęściej oznacza znaczne zawężenie pasma energii, ale pozwala to na dokładne badanie struktury poziomów. Jest on ograniczone głównie przez naturalną szerokość linii wynikającą z zasady nieoznaczoności Heisenberga i czasu życia stanu wzbudzonego. Stany opisywane różnymi wartościami liczb kwantowych niestety występują często tak blisko siebie, że naturalne poszerzenie poziomów nie pozwala na ich rozróżnienie z dowolnie wysoką rozdzielczością aparaturową⁴⁷.

Ad 2. Emisja elektronów ze wzbudzonego atomu zachodzi w zjawisku zwanym efektem Augera. Z atomu w stanie wzbudzonym, przy przejściu elektronu na niższy poziom energetyczny, emitowany jest elektron Augera unoszący energię równą różnicy poziomów biorących udział w relaksacji minus energie wiązania elektronu Augera w atomie i uwolnienia z materiału. Wszystkie te energie zależą od rodzaju atomów,

struktury i otoczenia, z którego ulatuje elektron, dlatego spektroskopia elektronów Augera może pomóc w szczegółowej analizie badanych substancji. Emisja elektronów Augera powoduje odejście od równowagi ładunkowej, co może zostać wykorzystane do pomiaru absorpcji fotonów poprzez pomiar prądu wyrównującego ładunek w próbce.

W procesie relaksacji elektronowej prawdopodobieństwo zajścia emisji fotonu jest proporcjonalne do trzeciej potęgi różnicy energii pomiędzy poziomami, natomiast prawdopodobieństwo emisji elektronu Augera maleje z tą różnicą. Z tego powodu elektrony emitowane są częściej dla lżejszych pierwiastków i wyższych powłok elektronowych. W przypadku emisji cząstki po opadnięciu elektronu na powłokę K, emisja fotonu przeważa nad emisją elektronu Augera dla atomów o liczbie atomowej wyższej niż ok. 30.³³

Ad 3. Emisja fotonów podczas przyspieszania i hamowania cząstek naładowanych, tzw. *Bremsstrahlung*, zależy przede wszystkim od masy cząstki m , energii całkowitej E i przyspieszenia a . Dla tego samego kierunku ruchu i przyspieszenia moc P emitowanego promieniowania podlega zależności:⁴⁹

$$P \propto (E/m)^6 a^2 \quad 4.17$$

W przypadku ruchu po okręgu o promieniu R emitowana moc podlega zależności:

$$P \propto (E/m)^4 / R^2 \quad 4.18$$

Elektrony i protony przyspieszane tym samym napięciem otrzymują tę samą energię kinetyczną, natomiast ich masa różni się o trzy rzędy wielkości. Biorąc pod uwagę wykładniki przy m w powyższych wzorach, moc emitowanego promieniowania jest przytłaczająco większa w przypadku elektronów niż protonów. Z tego powodu w akceleratorach mających na celu nadanie maksymalnej energii cząstkom korzysta się z protonów. Natomiast dla maksymalizacji ilości fotonów przyspieszaniu poddaje się elektrony. Tabela cząstek elementarnych wyklucza stosowanie innych cząstek zamiast elektronów, natomiast można przyspieszać ciężkie leptony, hadrony i jony zamiast protonów. Emisja podczas przyspieszania w ruchu po okręgu jest głównie wykorzystywana w źródłach synchrotronowych, co zostało opisane w rozdziale o technikach badawczych (rozd. 4.6).

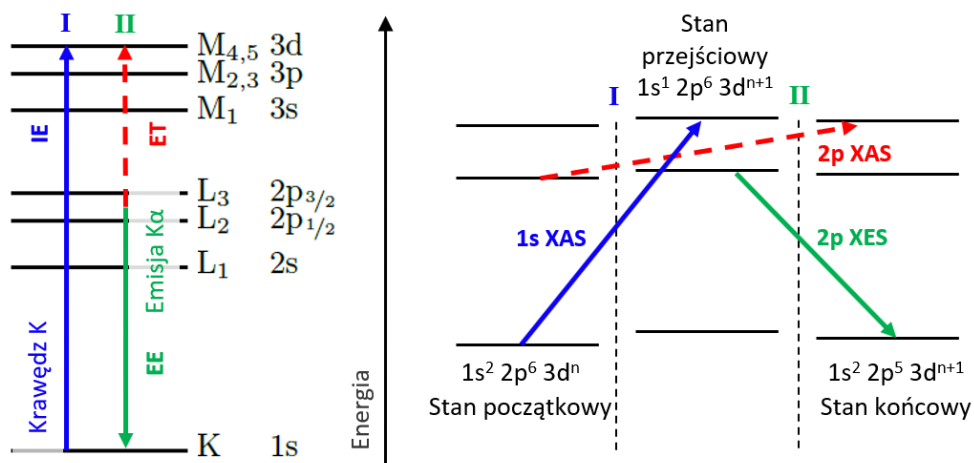
Podczas hamowania rozprędkowanej cząstki moc emisji zwiększa się poprzez zwiększanie a . Elektrony szybciej wytracają energię w tarczach wykonanych z ciężkich atomów, co daje większą moc promieniowania. Energia tracona jest na wzbudzenie sieci, wzbudzenie atomów tarczy (co powoduje także powstawanie intensywnego promieniowania charakterystycznego) i wybijanie z nich elektronów. Warto dodać, że w typowych lampach rentgenowskich większość energii wiązki elektronów rozpraszanej na strukturze jest absorbowana i tylko znikoma część energii kinetycznej elektronów jest wypromieniowywana. Jest to mocno zależne od sytuacji, ale w typowych lampach ułamek wypromieniowanej energii nie przekracza $1/10^5$ całości⁴⁹. Przy energiach elektronów rzędu 1 MeV dla ciężkich pierwiastków i 10 MeV dla lekkich ułamek energii kinetycznej unoszonej przez wypromieniowane fotony sięga 1%⁵⁰. Powyżej tych progów energia wypromieniowywana przez hamowanie jest większa od energii traconej na jonizację. Produkcja lamp o dużej mocy wymaga wydajnego chłodzenia, dlatego tarcze są obracane, chłodzone przepływającą cieczą, albo nawet nie są wykonane ze stałego materiału, ale przyjmują postać strumienia ciekłego metalu (np. MetalJet firmy Excillum). Ostatnie rozwiązanie dodatkowo dobrze przybliża punktowe źródło w przypadku zastosowania wąskiego strumienia metalu.

Energia emitowanych fotonów pokrywa szeroki zakres ograniczony od góry energią kinetyczną hamującego elektronu. Emisja promieniowania zachodzi w kierunku ruchu cząstki, ale elektrony z wiązki padającej na tarczę rozpraszają się wielokrotnie we wszystkich kierunkach. W związku z tym emisja przez elektrony o energiach niższych niż 100 keV ma podobną moc dla dowolnego kierunku.

Nadlatujące elektrony wybijają elektrony z powłok atomów tarczy, dlatego lampa generuje piki promieniowania charakterystycznego dla pierwiastka, z jakiego zbudowana jest tarcza. Piki te są znacznie wyższe niż pozostała część widma emisyjnego. W wielu zastosowaniach, np. dyfraktometrii rentgenowskiej, są one głównym produktem lampy jako intensywne promieniowanie o dobrze określonej długości fali. Pozostałą część widma emisyjnego można ograniczać stosując filtry (rys. 3.5).

3.6 RIXS

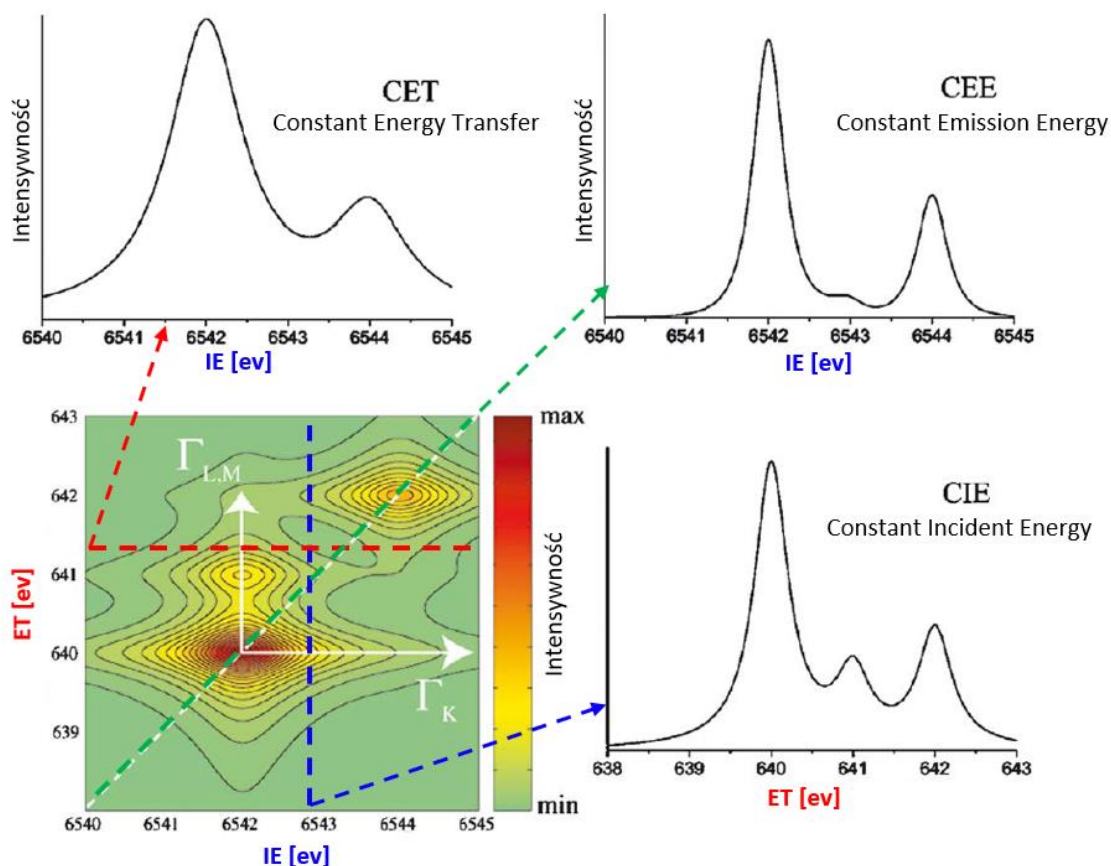
Opisane w rozprawie badania i konkluzje opierają się głównie na eksperymentach wykonanych techniką wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej, dokładniej rezonansowego nieelastycznego rozpraszania promieniowania X, w skrócie RIXS (ang. *Resonant Inelastic X-ray Spectroscopy*), z wykorzystaniem efektu magnetycznego dichroizmu kołowego (MCD, ang. *Magnetic Circular Dichroism*). Nazewnictwo sugeruje rozpraszanie fotonów o energii dopasowanej do energii poziomów w próbce, ale chodzi o dwuetapowy proces, tzw. proces optyczny drugiego rzędu. Rzeczywiście energia fotonów padających na próbkę jest dopasowana do energii krawędzi absorpcji, ale foton zostaje pochłonięty przez badany układ, który następnie emituje fotony promieniowania charakterystycznego. Z serii relaksacji zachodzących po wzbudzeniu na krawędzi K obserwuje się intensywność jednej, wybranej linii fluorescencji. Badania opierały się na metodzie „1s2p” RIXS, co oznacza kolejne dziury w drabince poziomów: absorpcja fotonu i wybite elektronu z poziomu 1s (na krawędzi K), obserwacja emisji po spadku elektronu z poziomu 2p (linie emisyjne $K\alpha_{1,2}$, rys. 3.10).



Rys. 3.10. Schemat przejść dla 1s2p RIXS.

Efekt końcowy jest taki sam, jak przy pomiarze krawędzi L (2p XAS), tzn. brak elektronu na poziomie 2p i dodatkowy elektron blisko E_F . W prezentowaniu danych RIXS korzysta się z wielkości zwanej przekazem energii (ang. *energy transfer*, ET). ET jest równe różnicy energii padającej wiązki promieniowania (ang. *incident energy*, IE) i energii emisji (EE): $ET=IE-EE$. Przekaz energii ET w pomiarze 1s2p RIXS jest taki sam, jak energia IE w badaniach XAS na krawędzi L.

W eksperymencie RIXS mierzy się intensywność emisji dla różnych wartości IE i EE blisko wybranej linii emisyjnej. IE jest najczęściej ustalane za pomocą zmotoryzowanego monochromatora, a EE wyodrębniane za pomocą spektrometru. Energie są rozdzielane z mocą rzędu 1 eV dla energii krawędzi K metali przejściowych, tj. dla energii absorpcji i emisji ok. 5-10 keV. Pomiar daje dwuwymiarowe widmo absorpcyjno-emisyjne zwane mapą albo płaszczyzną RIXS (rys. 3.11, na podst. ⁴⁶). Mapa RIXS jest z reguły



Rys. 3.11. Obliczona intensywność RIXS dla obszaru pre-piku dla krawędzi K manganu z przekrojami dla stałej energii padającej (CIE, niebieski), stałego transferu energii (CET, czerwony) i stałej energii emisji (CEE, zielony). Γ_K oznacza poszerzenie stanu pośredniego, a $\Gamma_{L,M}$ poszerzenie stanu końcowego.

prezentowana względem IE i ET. Typowy skan krawędzi to skan o stałej energii emisji (ang. *constant emission energy*, CEE). Jest to przekrój płaszczyzny RIXS pod kątem 45° . Pomiar taki jest nazywany skanem HERFD (ang. *High Energy Resolution Fluorescence Detected*). Ze względu na ograniczenia czasowe podczas eksperymentu jest to najczęściej wykonywany skan, nawet przy zmianie próbki, z założeniem, że pozycje i kształt pików na płaszczyźnie RIXS nie ulegają znaczącym zmianom. Względem standardowych pomiarów XAS zachowuje się brak tła, dużą czułość i rozdzielczość, i możliwość pomiaru silnego efektu MCD w obszarze pre-piku⁴⁷ (opis dalej).

Przekrój czynny σ na proces przejścia ze stanu początkowego i o energii E_i , poprzez stan pośredni p o energii E_p , do końcowego stanu f o energii E_f , jest funkcją energii IE i EE. Oprócz prawdopodobieństw przejść pomiędzy poziomami, funkcja ta zależy od naturalnego poszerzenia stanów Γ (szerokości połówek). Zależność na $\sigma(IE,EE)$ jest dana równaniem Kramersa-Heisenberga:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial IE \partial EE} = \sum_{|f\rangle} \left| \sum_{|p\rangle} \frac{\langle f | \hat{T}_{em} | p \rangle \langle p | \hat{T}_{abs} | i \rangle}{(E_i - E_p + IE - j\Gamma_p/2)} \right|^2 \times \frac{\Gamma_f}{2\pi\hbar^2((E_i - E_f + ET)^2 + (\Gamma_f/2)^2)}, \quad 4.19$$

gdzie \hat{T} to operatory przejść podczas emisji i absorpcji, a j to jednostka urojona. Warto zwrócić uwagę, że dla jednego stanu końcowego sumowane są wkłady od wszystkich stanów pośrednich, a więc sumuje się amplitudy dla wszystkich możliwych ścieżek od stanu i do f na diagramie poziomów. Ścieżki te podlegają innym regułom wyboru niż absorpcja w badaniu 2p XAS. Co więcej, amplitudy pod drugim znakiem sumy są sumowane najpierw, a dopiero potem cała suma jest podnoszona do kwadratu, przez co część amplitud o przeciwnych znakach wzajemnie się niweluje. W konsekwencji intensywność pików w 1s2p RIXS jest inna niż w badaniu 2p XAS. Natomiast pozycja i oddalenie pików wynikają z położenia poziomów energetycznych

układu, a zatem są zasadniczo takie same dla obu technik (w przybliżeniu, ponieważ są multiplety na mapie RIXS są rozdzielone, a wybór EE może przesuwac piki w widmie HERFD). W mianownikach ułamków we wzorze 4.19 występują sumy bliskie zeru w pobliżu pików (zaznaczone kolorem). Są one powiększone o szerokość połówkową stanu pośredniego (wzdłuż osi IE, z reguły większa Γ) i końcowego (wzdłuż osi ET, mniejsza Γ). W związku z taką postacią zależności na σ , piki na płaszczyźnie RIXS(IE,ET) są poszerzone głównie w kierunku poziomym i pionowym. Powoduje to, że skan HERFD (wykonywany pod kątem 45° do tych kierunków) posiada cechy o zmniejszonej szerokości połówkowej:⁵¹

$$\frac{1}{\Gamma_{CEE}^2} = \frac{1}{\Gamma_p^2} + \frac{1}{\Gamma_f^2}. \quad 4.20$$

Podobnie jak dla równania na opór zastępczy w połączeniu szeregowym, Γ_{CEE}^2 jest mniejsze od obu pozostałych kwadratów. W praktyce Γ_{CEE} jest bliskie mniejszemu Γ_f . Poszerzenie linii $K\alpha$ (Γ_f) rośnie z efektywnym spinem poziomów 3d.⁴⁶

Z drugiej strony, w skanie HERFD mogą pojawić się piki, które mogą mylnie wskazywać na obecność osobnych poziomów energetycznych. W szczególności przekrój CEE może przeciąć pik poszerzony wyraźnie w krzyżowy sposób na obu ramionach, co będzie wyglądało na skanie HERFD jak dwa osobne piki.

Dla badanych ferrytów nie występuje wyraźnie krzyżowe poszerzenie. Dla jonów żelaza w Fe_3O_4 naturalne szerokości wynoszą: $\Gamma_f \approx 0.15$ eV, $\Gamma_p \approx 0.75$ eV (jest to szerokość samego piku lorentzowskiego, który podlega konwolucji z pikiem gaussowskim odpowiadającym poszerzeniu aparaturowemu).⁴⁷

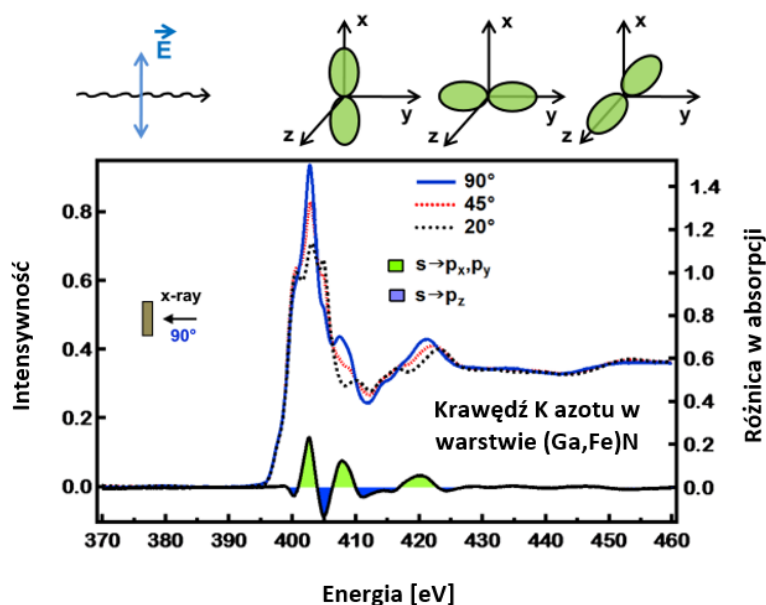
Oprócz wysokiej rozdzielczości, niewątpliwą zaletą metody 1s2p RIXS jest wysoka energia fotonów absorpcji i emisji w porównaniu do 2p XAS. Pozwala to na penetrację różnego rodzaju barier i materiałów pomiędzy powierzchnią próbki a badanym pierwiastkiem (ciecz, pojemnik, pokrycie cienką warstwą innego materiału, o grubości szybko malejącej z rosnącą liczbą atomową materiałów do prześwietlenia). Większa energia oznacza zwiększenie przekroju czynnego na wybitcie elektronu, a zmniejszenie przekroju na rozpraszanie, co ostatecznie może ograniczyć zniszczenia w próbce powodowane przez padające promieniowanie, tj. większa część promieniowania daje użyteczny sygnał, co jest istotne w przypadku wartościowych próbek. Wykorzystanie metody RIXS do badania delikatnych materiałów jest ograniczone przez zbieranie małej części ze wszystkich fotonów wyemitowanych w pełen kąt bryłowy w porównaniu do innych metod. Aktualnie używane spektrometry mają najczęściej kryształy o łącznej powierzchni rzędu 500 cm^2 przy odległości od próbki 1 m, co daje stosunek powierzchni jednego analizatora krystalicznego do pełnej sfery ok. 0.004.

Badanie emisji fotonów o wyższych energiach, czyli linii $K\beta$ (dziura na poziomie 3p) pozwala na analizę struktury blisko E_F i określenie typu ligandów. Jest mocniej związane z rozszczepieniem przez oddziaływanie wymienne i stanem spinowym metalu, w kontraście do emisji $K\alpha$ (dziura na poziomie 2p), zależnej mocniej od oddziaływania spin-orbita. Oddziaływania elektronów na poziomie 3d ze stanami 1s są słabsze od wspomnianych ok. 50-100 krotnie, dlatego nie mają znaczącego wpływu na kształt widm. Generalnie linie emisyjne $K\alpha$ są mniej czułe na otoczenie jonu niż $K\beta$, ze względu na głębsze położenie poziomów, ale są ok. 10-krotnie bardziej intensywne.⁴⁶ W przypadku badań na biegnącej syntezie *in-situ* jest to kluczowa zaleta pozwalająca na krótszy pomiar widma i zwiększenie rozdzielczości czasowej.

3.7 DICHROIZM

Dichroizm liniowy

W przypadku, gdy wiązka promieniowania i materiał absorbujący posiadają w jakiś sposób wyróżnione kierunki (np. polaryzacja światła i anizotropia krystaliczna), przekrój czynny zależy od wzajemnego ułożenia tych kierunków. W szczególności dotyczy to kierunku pola elektrycznego i magnetycznego względem orbitali atomowych absorbującego materiału. Jeśli wiązka promieniowania jest spolaryzowana liniowo, tzn. pole elektryczne zmienia się w jednej płaszczyźnie (a magnetyczne siłą rzeczy w kierunku prostopadłym), to efekt oddziaływania pola E na ładunki jest największy, jeśli ładunki mają swobodę



Rys. 3.12. Dichroizm liniowy w absorpcji promieniowania X na przykładzie krawędzi K azotu w strukturze krystalicznej.

poruszania się w tej samej płaszczyźnie. Spolaryzowane promieniowanie będzie głównie oddziaływało na elektrony na orbitalach leżących na tej samej płaszczyźnie, jony, cząsteczki ułożone na tej samej płaszczyźnie itp. (rys. 3.12, na podst. ⁵²). W kontekście nanocząstek o nieregularnym kształcie, absorpcja spolaryzowanego promieniowania pod względem samego kształtu będzie największa dla cząstek ułożonych większymi wymiarami zgodnie z kierunkiem polaryzacji.⁵³ Różnica w absorpcji dla kierunków polaryzacji prostopadłych do siebie jest nazywana liniowym dichroizmem. Dichroizm może mieć podstawy w oddziaływaniu elektrycznym lub magnetycznym. Dla oddziaływania pola elektrycznego i ładunków w próbce, kierunek może zostać wyróżniony w szczególności za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego, ale także np. poprzez rozciąganie polimeru zawierającego badany materiał.⁵⁴ W materiałach, w których występuje silne sprzężenie spin-orbita, orientacja spinu i orbitali są ze sobą powiązane, a organizację w próbce i dichroizm można indukować zewnętrznym polem magnetycznym.³³ Magnetyczny dichroizm liniowy w takim wypadku jest proporcjonalny do średniego kwadratu magnetyzacji.⁵⁵ Wyróżnienie kierunku może też występować naturalnie, np. ze względu na samoistne uporządkowanie magnetyczne materiału w domenach. Pozwala to np. na obrazowanie domen w antyferromagnetykach.⁵⁶

Emisja przez wzbudzone atomy w sieci monokrystalicznej także jest spolaryzowana odpowiednio do ułożenia orbitali w kryształach. Jej intensywność i zależność od kąta jest różna dla przejść dipolowych i kwadrupolowych, co pozwala na oddzielenie ich od siebie i osobną analizę.⁴⁶

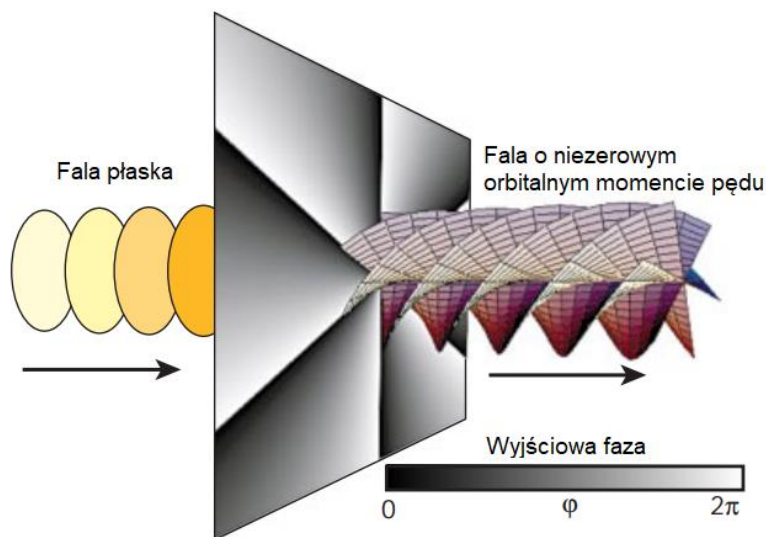
Dichroizm kołowy

Promieniowanie spolaryzowane kołowo jest silniej absorbowane przez cząsteczki chiralne o tej samej skrętności, gdy są ustawione osią wzdłuż kierunku wiązki. W tym przypadku różnica będzie widoczna nawet, jeśli cząsteczki nie będą uporządkowane w objętości próbki, ponieważ skrętność nie zmienia się po obrocie o 180°, a dla cząstek ustawionych osią skrętności w poprzek wiązki chiralność w pierwszym przybliżeniu nie ma znaczenia. Efekt można jednak znacznie wzmocnić orientując cząstki.^{53,54}

Fotony posiadają spinowy i orbitalny moment pędu, zależne od właściwości wiązki promieniowania. Moment taki eksperymentalnie przekazano mikrocząstkom dielektrycznym (np. polistyrenu, szkła),

spuławkopowanym w silnie skupionej, intensywnej wiązce światła laserowego. W ognisku wiązki występuje silny gradient pola elektrycznego, który przyciąga dielektryki, podobnie jak gradient pola magnetycznego wciąga materiały magnetyczne w kierunku silniejszego pola. Dla mikrocząstek siła pochodząca od skupionej wiązki przeważa nad grawitacją. Oba składniki momentu pędu fotonów są w stanie spowodować obrót spuławkopowanych mikrocząstek.^{57,58}

Orbitalny moment pędu nie jest związany z polaryzacją fali, ale zmienną fazą fali dookoła osi wiązki (rys. 3.13, na podst. ⁵⁹). Fali płaskiej można nadać orbitalny moment pędu np. za pomocą elementu, w którym zmienia się prędkość lub faza fali, o zmiennej grubości, rosnącej z kątem dookoła osi elementu. Fala po przejściu przez taki obiekt posiada różną fazę dookoła jego wyróżnionej osi i powierzchnię falową nie płaską, ale spiralną. Takie wygięcie powoduje, że wektor Poyntinga, prostopadły do powierzchni falowej, nie jest skierowany wzdłuż kierunku



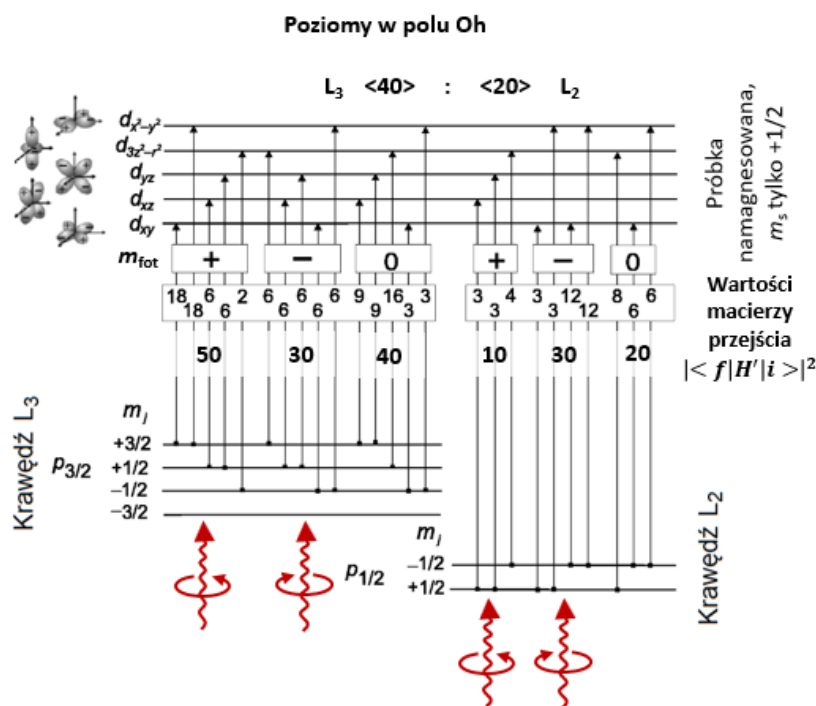
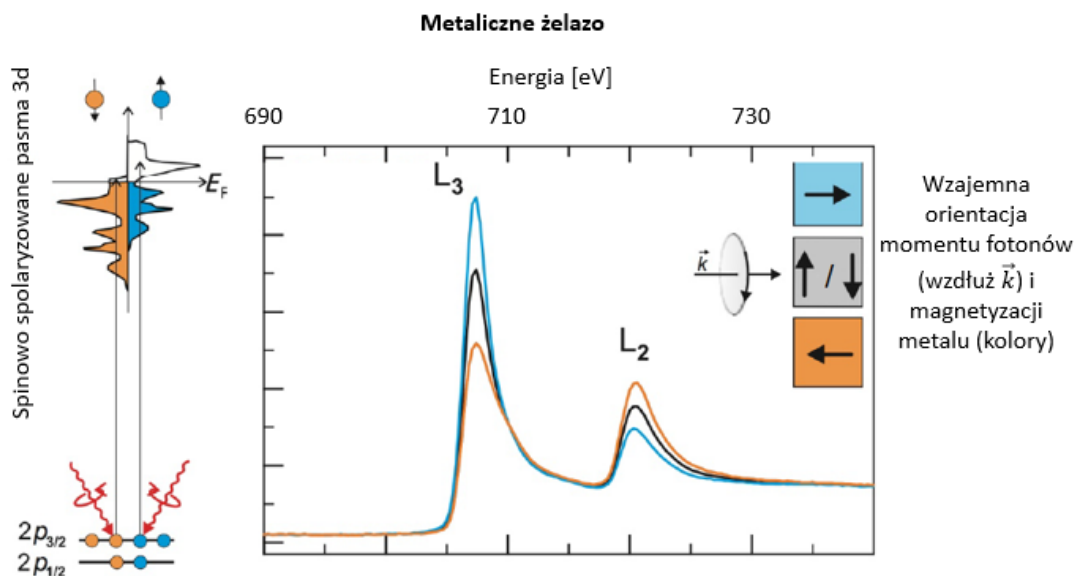
Rys. 3.13. Zmiana fazy czoła fali płaskiej na falę o orbitalnym momencie pędu fotonu równym $6\hbar$.

propagacji fali, a pole elektromagnetyczne działa momentem siły na obiekty przecinające oś. W podejściu kwantowym, każdy foton niesie ze sobą orbitalny moment pędu równy $\pm l\hbar$, gdzie l oznacza liczbę pojedynczych spirali w wiązce. Znak jest dodatni dla prawoskrętnej helisy, ujemny dla lewoskrętnej.

Natomiast spinowy moment pędu odpowiada polaryzacji kołowej fali elektromagnetycznej. Jest to równoważne posiadaniu przez każdy foton wiązki jednej z dwóch możliwych wartości spinowego momentu, $+\hbar$ dla polaryzacji prawoskrętnej (moment ustawiony zgodnie z kierunkiem propagacji) i $-\hbar$ dla polaryzacji lewoskrętnej (moment przeciwnie do kierunku propagacji). Polaryzacja kołowa jest standardowym sposobem nadawania fotonom momentu pędu.

Po zaabsorbowaniu fotonu przez elektron zmienia się orbitalny moment pędu elektronu: $\Delta m_l = m_{\text{fot}}$. Zgodnie z regułami wyboru spin pozostaje bez zmian, chociaż w ogólności przejścia ze zmianami spinu się zdarzają. Fotony o przeciwnych momentach pędu, $m_{\text{fot}} = \pm 1$, są różnie absorbowane na różnych poziomach energetycznych atomów, tj. w zależności od energii i momentu fotonu mogą zachodzić inne przejścia elektronów, pomiędzy stanami o liczbach kwantowych pozwalających na przejście o różnym zapełnieniu (rys. 3.14, na podst. ⁶⁰). Będzie to widoczne w szczególności w próbkach namagnesowanych wzdłuż kierunku biegu fotonów, ponieważ w takim przypadku najmocniej rozdzielają się populacje elektronów o różnych liczbach kwantowych, a orientacje momentu fotonów i momentów elektronów są dobrze zdefiniowane względem jednego kierunku. W przypadku próbki rozmagnesowanej widmo będzie odpowiadało przejściom: dla dowolnej wartości m_{fot} , wiązki niespolaryzowanej, spolaryzowanej liniowo ($\langle m_{\text{fot}} \rangle = 0$) lub średniej z widm dla $m_{\text{fot}} = +1$ i -1 . Odwrócenie namagnesowania jest równoważne ze zmianą znaku m_{fot} . Różnica w widmach dla przeciwnych polaryzacji jest nazywana magnetycznym dichroizmem kołowym (ang. *Magnetic Circular Dichroism*, MCD).

Amplituda sygnału MCD, tj. różnica pomiędzy maksimum i minimum MCD, jest proporcjonalna do namagnesowania próbki \mathbf{M} i zależy od kąta pomiędzy kierunkiem wiązki \mathbf{k} , a magnetyzacją materiału:



Rys. 3.14. Wyżej: efekt MCD na krawędziach L₃ i L₂ dla metalicznego żelaza. Niżej: schemat dozwolonych przejść w procesie absorpcji fotonu, z rozróżnieniem na obie możliwe wartości spinowego momentu pędu fotonu i polaryzację liniową ($m_{\text{fot}}=0$), w modelu jednoelektronowym, co pozwala na pominięcie oddziaływań międzyelektronowych. Schemat jest wykonany dla jonu w otoczeniu Oh, dla spinów na poziomie d w górę. Krawędź L₃ jest dwa razy bardziej intensywna niż L₂ ze względu na większą liczbę stanów p_{3/2} i dostępnych przejść, a amplituda MCD jest taka sama na obu krawędziach (co nie obowiązuje dla wielu elektronów na poziomach 3d). Jon znajduje się w polu magnetycznym, a więc rozszczepione poziomy 2p mają odwrotną kolejność (p₊=p_{1+1/2} lub p_{-1/2}). Sygnał MCD ma odwrotny znak na krawędziach L₃ i L₂ (większa wartość dla $m_{\text{fot}}=+1$ lub $m_{\text{fot}}=-1$).

MCD $\propto \mathbf{k} \cdot \mathbf{M}$. Efekt MCD jest proporcjonalny do średniego namagnesowania całego oświetlonego elementu wzdłuż kierunku wiązki fotonów, a więc nie może być używany do badań materiałów o zerowej wypadkowej magnetyzacji, np. antyferromagnetyków. Efekt MCD jest silniejszy niż dichroizm liniowy, a jednocześnie nie wymaga wysokich nakładów sprzętowych. Zarówno wysoki stopień polaryzacji kołowej wiązki, jak i magnetyzacja materiału, są stosunkowo łatwo osiągalne. Dla stuprocentowej polaryzacji kołowej wiązki fotonów i materiału w nasyceniu magnetycznym amplituda MCD może sięgać dziesiątek procent.⁵⁵ Z tych powodów efekt zyskał dużą popularność i jest szeroko stosowany w badaniach magnetyzmu, ogólnie określanych mianem XMCD (ang. *X-ray magnetic circular dichroism*).

Pomiar amplitudy MCD względem natężenia zewnętrznego pola pozwala na pomiar pętli histerezy pochodzącej od tylko jednego skanowanego pierwiastka w próbce. Przy użyciu metody 1s2p RIXS, ze względu na wysoką energię promieniowania, możliwy jest pomiar pętli objętościowo dla próbki, a także z przekroczeniem warstw ochronnych, np. dla materiałów przykrytych cienkimi warstwami innych substancji (z uwzględnieniem oddziaływania pomiędzy warstwami)⁶¹, albo cieczy w pojemnikach, w kontraście np. do znacząco bardziej wymagających i ograniczających pomiarów cieczy w strumieniu⁶².

Podstawowymi parametrami, które wpływają na kształt i wielkość sygnału MCD są:

- Prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy konkretnymi poziomami. Jakie przejścia są dozwolone, wynika z kwantowych reguł wyboru i uwzględnienia konkretnego skierowania momentu pędu fotonu względem momentów atomowych. Niezgodność z regułami wyboru nie eliminuje całkowicie przejść, ale oznacza prawdopodobieństwo mniejsze najczęściej o rzędy wielkości.
- Liczba zajętych stanów mogących brać udział w absorpcji fotonu o różnej polaryzacji (z reguły w pełni wypełnione stany rdzeniowe) i liczba wolnych stanów pozwalających na przyjęcie nowego elektronu zgodnie z przekazem momentu fotonu i nowymi liczbami kwantowymi elektronu.

Zasadniczo najistotniejsze dla metali przejściowych są przejścia dipolowe. Przejścia wyższego rzędu są bardziej prawdopodobne dla ciężkich pierwiastków i jonów o wysokim ładunku, a w szczegółowej analizie i szczególnych przypadkach mogą być one nie do pominięcia.⁶³

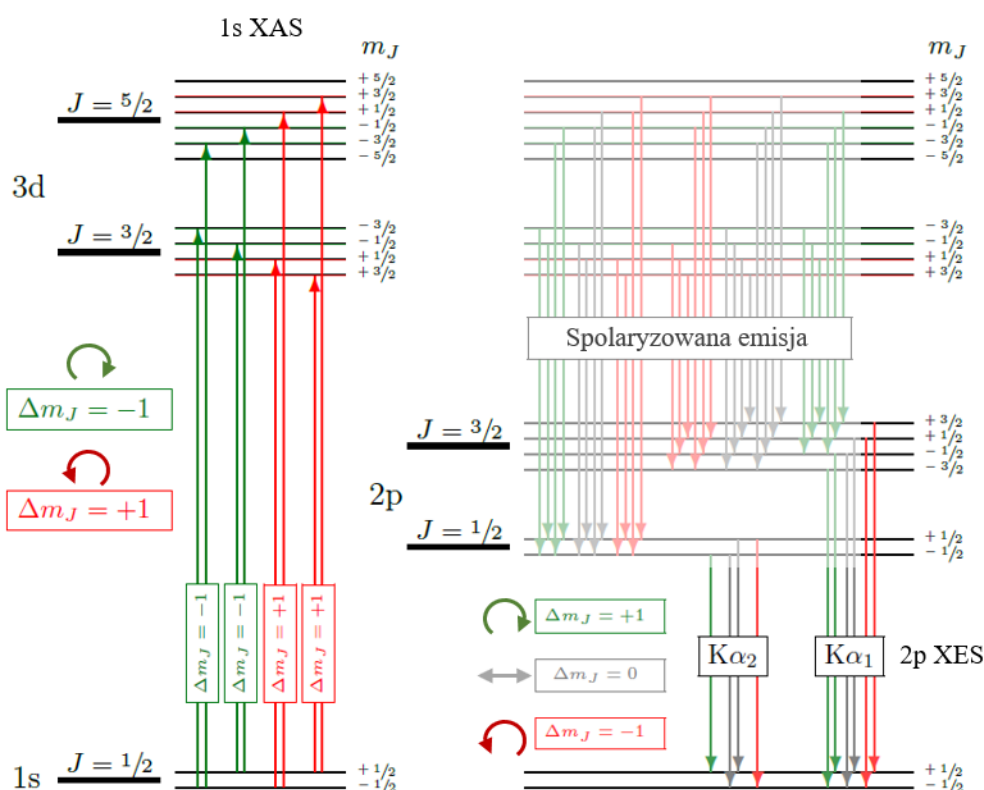
Reguły wyboru dla przejść dipolowych mówią, że spin elektronu podczas przejścia nie ulega zmianie. Elektrony wzbudzone z krawędzi o jednym kierunku spinu są spinowo spolaryzowane, jak np. z krawędzi L_3 (poziomu $2p_{3/2}$, $l=1$, $m_s=+1/2$) i krawędzi L_2 (poziomu $2p_{1/2}$, $l=1$, $m_s=-1/2$), w przeciwieństwie do krawędzi K, gdzie elektrony typu s są sparowane na jednym poziomie i wzbudzone elektrony zasadniczo nie są spolaryzowane. Jeśli jednak absorpcja zachodzi na poziomach podlegających silnemu sprzężeniu L-S, moment fotonu może spowodować obrót spinu podczas przejścia: $m_{\text{tot}}=\pm 1=\Delta m_s$. Dla absorpcji na krawędzi L_3 spin zostałby obrócony w dół, dla krawędzi L_2 w górę. Podobnie może zachodzić przejście z odwróceniem spinu z poziomów typu d, w szczególności dla jonów w stanie wysokospinowym, o wysokich momentach magnetycznych i z niesparowanymi elektronami, tj. w sytuacji, w której większość stanów ze spinem w jedną stronę jest zajęta, a ze spinem w drugą - wolna.

Liczba stanów z jakich wzbudzone są elektrony jest z reguły dobrze określona, ponieważ są to najczęściej zajęte stany rdzeniowe. Natomiast liczba stanów akceptujących wolne elektrony różni się znacząco dla różnego rodzaju jonów i struktur i w ogólności wpływa bezpośrednio także na kształt krawędzi (rozdz. 3.4). Zgodnie z zasadą spektroskopii kształt widma zależy od ułożenia poziomów po zajściu absorpcji. W przypadku sygnału MCD jego kształt oraz separacja dodatnich i ujemnych pików zależy od rozszczepienia poziomów akceptujących po zajściu absorpcji fotonu, tj. z dodatkowym elektronem zaakceptowanym przez te poziomy.

Dla wspomnianych badań XAS na krawędziach L cechy te wynikają ze struktury poziomów 3d, natomiast dla badań 1s2p RIXS efekt jest o wiele bardziej skomplikowany. Efekt MCD dla 1s2p RIXS również dotyczy stanów 3d, czyli pre-piku przed krawędzią K, ale całkowita intensywność jest sumą wszystkich możliwych ścieżek od stanu początkowego do końcowego, a zatem różnych stanów przejściowych, po absorpcji padającego fotonu, ale przed emisją fluorescencji.^{46,64} Obliczenia prawdopodobieństwa przejść z uwzględnieniem wszystkich możliwych opcji są niezwykle trudne, ale postęp w tej dziedzinie prowadzi do coraz doskonalszych wyników. Duży sukces osiągnęły obliczenia multipletowe dla krawędzi L metali przejściowych, dla których można poczynić wiele uzasadnionych uproszczeń. Obliczenia prowadzą do tzw.

reguł sum, czyli równań łączących sumę prawdopodobieństw wszystkich przejść (całkę widma absorpcyjnego) z prostymi parametrami układu. Są stosowane głównie dla krawędzi L metali przejściowych i pozwalają m.in. na przeliczenie całek intensywności absorpcji dla obu polaryzacji na średni spinowy i orbitalny moment pędu elektronów mierzonego pierwiastka, albo wypełnienie stanów. Dla przykładu, całka z sygnału MCD jest proporcjonalna do momentu orbitalnego. Ponieważ moment orbitalny dla metali przejściowych pierwszej serii w związkach często jest wygaszony, całka taka dla pomiarów XMCD na krawędziach L jest zazwyczaj bliska zera.^{60,65,66}

W metodzie RIXS-MCD możliwe jest również badanie polaryzacji emisji, która jest zależna od kąta.⁶⁴ Drabinka poziomów z możliwymi przejściami jest przedstawiona na rysunku 3.15 (na podst. ⁶⁴). Ze względu na uwarunkowania techniczne łatwiej mierzy się dichroizm z wykorzystaniem polaryzacji promieniowania padającego na próbkę niż emitowanego. Aspekty eksperymentalne metody RIXS-MCD są szerzej opisane w rozdziale o technikach badawczych (rozd. 4.7).



Rys. 3.15. Przejścia z udziałem spolaryzowanych fotonów (prawoskrętnie - zielony, lewoskrętnie - czerwony, liniowo - szary) w procesach absorpcji przez elektrony w stanie 1s i następujących procesów emisji. Dla absorpcji uwzględnione są tylko przejścia kwadrupolowe. Reguły wyboru podczas emisji to $\Delta l = -1, \Delta l = 0, \pm 1, \Delta s = 0, \Delta m_J$ odpowiednio do polaryzacji fotonu. Wybór energii emisji w połączeniu z aplikacją filtrów polaryzacyjnych pozwala na badanie wybranych stanów końcowych (pokazane rozszczępienie poziomów nie oddaje rzeczywistej skali, filtry pozwoliłyby na rozróżnienie stanów bardzo bliskich energetycznie).

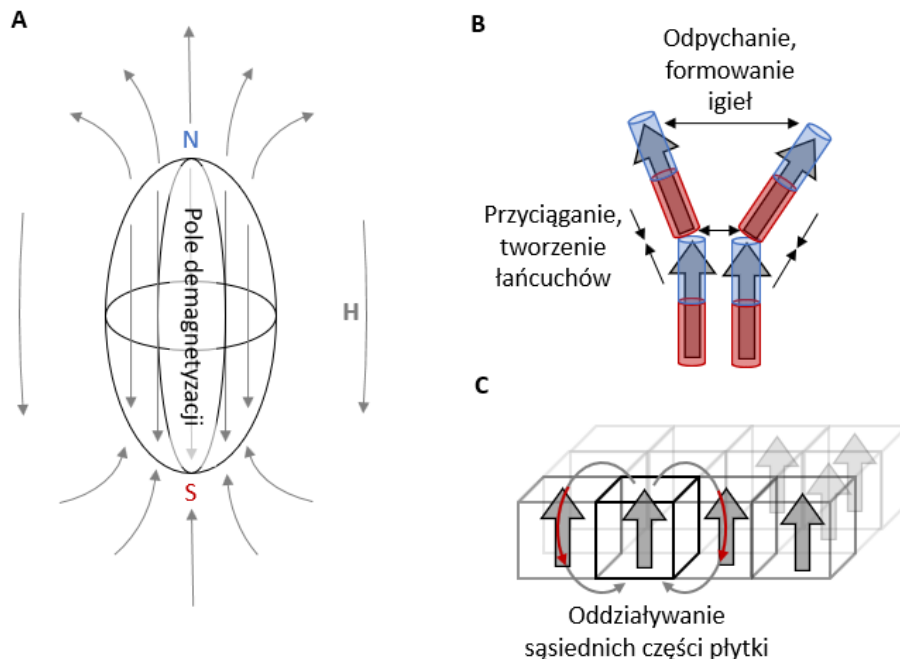
3.8 MAGNETYZM NANOCZĄSTEK

Umowna granica rozmiaru, poniżej której cząstki nazywa się nanocząstkami, to 100 nm. Wystarczy jeden wymiar w którym cząstki mają taki rozmiar, a więc mogą to być płátky o grubości mniejszej niż 100 nm, walce o mniejszej szerokości, albo kule o mniejszej średnicy. Nanocząstki najczęściej są otrzymywane metodami rozdrabniania mechanicznego albo mokrymi metodami syntezy chemicznej. Bez podejmowania szczególnych, wyrafinowanych akcji, wytworzone cząstki mają z reguły kształt w przybliżeniu kulisty. Cząstki

takiego kształtu są tematem pracy. Wysoka symetria pozwala na prostszą analizę i m. in. pominięcie anizotropii kształtu, tj. łatwiejszego magnesowania się cząstek wzdłuż określonych kierunków.

Magnesowanie cząstek

Podczas magnesowania materiału na jego przeciwległych końcach pojawiają się bieguny magnetyczne (rys. 3.16). Są one źródłem pola magnetycznego wewnątrz materiału zwanego polem demagnetyzacji H_D . Pole to oczywiście nie może być większe niż powodująca je magnetyzacja M . O ile mniejsze od M jest H_D , mówi współczynnik demagnetyzacji N_D : $H_D = -N_D M$. Dla kierunków X, Y, Z (wzdłuż osi głównych) współczynnik przyjmuje różne wartości, których suma wynosi 1. W kierunkach, w których bieguny są daleko od siebie pole demagnetyzacji jest małe (śrubokręty wzdłuż pręta magnesują się łatwo), a w których bieguny są blisko, pole jest bardzo duże (trudno jest namagnesować płytkę prostopadle do powierzchni). W celu zobrazowania takich zależności można mentalnie podzielić analizowany namagnesowany obiekt na równe części o wielkości bliskiej najniższemu wymiarowi obiektu (rys. 3.16, C). Każda jest w przybliżeniu źródłem pola jak dipol, a więc pole części wzdłuż kierunku M jest w tym samym kierunku co M , a po bokach części przeciwnie do M . W długim przedmiocie każda z części znajduje się w polu od sąsiadów skierowanym w tą samą stronę, co jej M – sąsiedzi utrzymują swoje wzajemne ułożenie i układ jest stabilny. Dodatkowo, siły działające pomiędzy częściami przyciągają je do siebie. Natomiast w płytce, pole jednej części próbuje rozmagnesować sąsiednie, a siła oddziaływania próbuje oddzielić części. Sąsiednie części negatywnie wpływają na utrzymanie orientacji namagnesowania, a zatem płytkę można odmagnesować używając mniejszego pola zewnętrznego. Płytki magnesują się łatwo równoległe do powierzchni. Dobrą prezentacją tego zachowania są folie do obrazowania pola magnetycznego. Zawierają one płytki niklowe zawieszane w ośrodku lepkim uniemożliwiającym większe ruchy w objętości folii. Płytki ustawiają się wzdłuż linii pola, a więc odbijają światło, gdy linie pola są równoległe do powierzchni folii. Gdy pole jest prostopadłe do folii, staje się ona ciemniejsza.

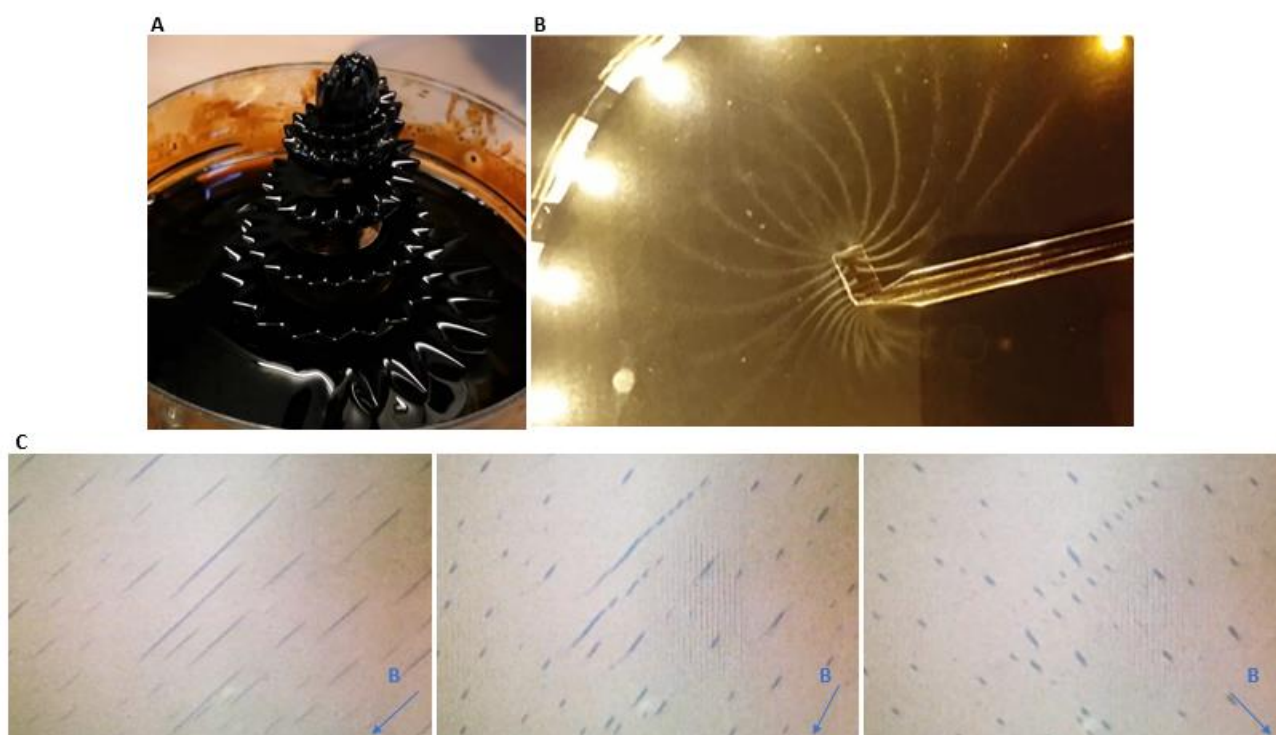


Rys. 3.16. A: Namagnesowana cząstka w kształcie elipsoidy i jej pole demagnetyzacji. B: Schemat rozdzielania się i rekonfigurowania zbioru cząstek na podłużne, odpychające się elementy. C: Podział płytki namagnesowanej prostopadle do powierzchni prezentujący oddziaływanie skutkujące dużym odmagnesowaniem w kierunku, w którym powstające na skraju obiektu bieguny są blisko siebie.

Zbiór swobodnych namagnesowanych części układu się przede wszystkim w łańcuchy (rys. 3.17). Przykładowo, magnetyczne kulki do zabawy łatwo ułożyć w łańcuch, który można połączyć końcami albo spleść, ale ułożenie ich w równą powierzchnię wymaga przemyślanych operacji. Opiłki żelazne obrazują linie pola poprzez łączenie się w spiczaste struktury, w których pojedyncze igły łączą się w łańcuchy, a łańcuchy odpychają się wzajemnie. Podobny efekt można zaobserwować dla ferrofluidów, czyli stabilnych zawiesin cząstek magnetycznych. Ferrofluidy reagują na pole magnetyczne jako całość, ciecz, dopóki siła magnetyczna działająca na cząstki zawieszane w cieczy nie przekroczy sił stabilizujących zawiesinę. W zewnętrznym polu powierzchnia ferrofluidu układa się w regularną, szpiczastą strukturę. Efekt optyczny anizotropowego rozpraszania światła można uzyskać stosując cienką warstwę ferrofluidu. Nanocząstki w ustawiającym je zewnętrznym polu magnetycznym tworzą makroskopowe łańcuchy wpływające na rozpraszanie światła, ale uzyskiwany wzór nie obrazuje w bezpośredni sposób pola magnetycznego.^{67,68}

Dla jednorodnie namagnesowanych elipsoid pole demagnetyzacji jest jednorodne (rys. 3.16, A). Dla kul pole demagnetyzacji również jest jednorodne, a ze względu na symetrię współczynnik N_b dla dowolnego kierunku wynosi $1/3$. Dla kulistych nanocząstek można więc pominąć anizotropię kształtu, chociaż nie można zaniedbać istnienia pola demagnetyzacji.

Dla sześcianu i cylindra o tej samej średnicy i wysokości współczynnik różni się o kilka-kilkanaście procent, ale warto zauważyć, że zwarty zbiór nanocząstek zachowuje się w przybliżeniu jak lity materiał i w takim przypadku należy wziąć pod uwagę kształt całej próbki. Natomiast w przypadku cząstek rozproszonych, ze względnymi odległościami rzędu ich rozmiarów, sytuacja robi się bardzo skomplikowana. Każda cząstka znajduje się w polu magnetycznym pochodzącym od sąsiadów i na zachowanie całej próbki duży wpływ



Rys. 3.17. A: Ferrofluid w polu magnetycznym na rdzeniu wyrzeźbionym z miękkiego magnetycznie żelaza. Pod rdzeniem znajduje się magnes trwały umieszczony na liniowym silniku. B: Rozpraszanie światła po przejściu przez cienką warstwę ferrofluidu poddaną wpływowi pola magnesów. C: Makroskopowe łańcuchy utworzone z nanocząstek po przekroczeniu natężenia pola pozwalającego na pokonanie sił stabilizujących w roztworze. Łańcuchy mają długość rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Łańcuchy powoli przesuwały się w gradiencie pola i łączą w dłuższe struktury. Zmiana kierunku pola powoduje rozerwanie łańcuchów. Podobnie działa użycie pola o dużym gradiencie, przez co strona bliżej źródła odrywa się od reszty i szybciej podąża w kierunku źródła pola. Bez zewnętrznego pola łańcuchy z powrotem roztwarzają się, tj. nanocząstki ulegają separacji pod wpływem sił stabilizujących je w roztworze. Urządzenia zostały przygotowane do pokazów popularnonaukowych.

mają międzycząsteczkowe oddziaływania dipol-dipol. Oddziaływania te można minimalizować poprzez otaczanie cząstek warstwami niemagnetycznymi albo umieszczenie ich w stabilnym układzie zdyspergowanym, tj. takim, w którym cząstki nie zbliżają się do siebie i nie łączą w aglomeraty, aby w tej postaci opadać na dno pojemnika.⁶⁹

Granica pomiędzy wieloma domenami i pojedynczą domeną

Przechodząc do magnetyzmu cząstek w skali nano należy skupić się na zachowaniu domen magnetycznych. Energię magnetyczną w materiale ferromagnetycznym minimalizuje powstawanie domen, czyli obszarów o jednorodnym ułożeniu wewnętrznych momentów magnetycznych. Dwie domeny skierowane w tą samą stronę można w klasycznym przybliżeniu zobrazować za pomocą dwóch dipoli zorientowanych z takimi samymi zwrotami. Jeśli dipole są swobodne, to jednoimiennie monopole na końcach dipoli odpychają się, po dowolnie małej zmianie kąta dipole obracają się w polu magnetycznym sąsiada, a następnie przyciągają z powrotem różnoimiennymi końcami dipola. Podobnie, domeny magnetyczne dzielą się na przeciwnie namagnesowane obszary. Strumień magnetyczny jest dzięki temu w znacznym stopniu ograniczony do wnętrza materiału i minimalizuje się energia potencjalna pola magnetycznego $\frac{1}{2} \int \mathbf{B} \circ \mathbf{H} dV$. Obrót domen ograniczają przede wszystkim wysoka anizotropia magnetokrystaliczna, czyli związaną momentu magnetycznego ze strukturą atomową, a także anizotropia kształtu, natomiast ułatwia energia termiczna.

Utworzenie się przeciwnie skierowanych domen powoduje jednak powstanie między nimi granicy, przy której przeciwnie ustawienie momentów atomowych zwiększa energię układu ze względu na oddziaływanie wymienne. Powstanie dużej ilości granic domenowych zwiększyłoby energię tego oddziaływania ponad spadek energii związany z utworzeniem domen. W całej próbce ustala się zatem równowaga pomiędzy kosztem energii na oddziaływania wymienne na granicach oraz zyskiem z utworzenia domen o różnych kierunkach namagnesowania. Stosunek wielkości granicy (dwuwymiarowej powierzchni) do wielkości domen (trójwymiarowych obszarów) zmienia się jak D^2/D^3 . Z malejącą wielkością D całego układu stosunek ten rośnie jak $1/D$, tj. energia granicy zyskuje na znaczeniu. Widać więc, że przy zmniejszaniu próbki dochodzimy do wielkości, przy której w cząstce niekorzystne jest utworzenie domen magnetycznych. Zmniejszając rozmiar ferromagnetycznej, kulistej próbki o dwóch przeciwnie skierowanych domenach do rozmiarów nano doszlibyśmy do stanu, w którym granica pomiędzy domenami oznaczałaby dwa momenty atomowe skierowane przeciwnie, czyli niezgodnie z ferromagnetycznym oddziaływaniem wymiennym.

Granica pomiędzy domenami może przyjąć jeden z trzech podstawowych typów:

- Isinga, momenty przy granicy są skierowane przeciwnie lub ewentualnie momenty blisko granicy zmniejszają się do zera na samej granicy (ściany domenowej),
- Blocha, momenty obracają się wokół osi od \uparrow do \downarrow , w płaszczyźnie równoległej do granicy,
- Néela, momenty obracają się prostopadłe do osi łączącej zwroty \uparrow i \downarrow , w płaszczyźnie prostopadłej do granicy.

Momenty mogą wychylać się od optymalnego kąta pomiędzy nimi równego 0° tylko o kilka stopni, a obrót o 180° może zajść wzdłuż granicy obejmującej wiele atomów. Ze względu na oddziaływanie wymienne, granica taka powinna być jak najszersza. Ściany domenowe mogą rozciągać się na setki atomów, stąd ich występowanie w nanoskali jest ograniczone. Szerokość granicy jest zbliżona do tzw. odległości oddziaływania wymiennego⁷⁰:

$$L_{\text{ex}} = \sqrt{2A/(\mu_0 M_S^2)}, \quad 4.21$$

gdzie A to stała oddziaływania wymiennego, a M_s to magnetyzacja nasycenia materiału. Ta wielkość pozwala na oszacowanie poniżej jakiego rozmiaru cząstka będzie miała jedną domenę.

Podsumowując, im większy układ, tym łatwiej wytworzyć dużo domen w celu minimalizacji energii magnetostatycznej. W praktyce oznacza to, że koercja maleje z rosnącą ilością domen/rozmiarem. Natomiast coraz mniejsze cząstki, o coraz mniejszej ilości potencjalnie mogących się wytworzyć domen, wykazują coraz większą koercję. Maksimum koercji osiągnęte jest dla rozmiaru granicznego pomiędzy jedną i dwoma domenami.^{71,72} Orientację jednej domeny utrzymuje anizotropia, głównie magnetokrystaliczna oraz kształtu. Domeny dalekie od siebie mają mały wpływ na swoją wzajemną orientację ze względu na szybki spadek natężenia pola z odległością (w przybliżeniu daleko od dipola jak d^{-3}). Z tego powodu można się spodziewać wysycania efektu powyżej ilości kilkunastu domen. Energia potencjalna jest wielkością ekstensywną, a więc dla dużych obiektów domeny nadal będą się wytwarzały, ale w ten sam sposób, co dla np. dwukrotnie mniejszego obiektu, a koercja całości pozostanie bez zmian.

W małych cząstkach jednodomenowych obserwuje się spadek koercji wynikający ze wzrostu prawdopodobieństwa spontanicznego przemagnesowania spowodowanego przez fluktuacje termiczne. Dla wystarczająco małego rozmiaru częstotliwość fluktuacji może być tak duża, że przy braku zewnętrznego pola wypadkowy moment próbki badany metodami konwencjonalnej magnetometrii będzie zerowy. Mimo całkowitego braku koercji, cząstki jednodomenowe mogą zachować dużą podatność magnetyczną, co spowodowało że nazywa się je superparamagnetycznymi (opis niżej).

Granica rozmiaru pomiędzy jedną i wieloma domenami nie jest wyraźna. Powstawaniu wielu domen sprzyja nierównomierny kształt cząstki. Nierównomierny kształt pozwala na utworzenie granicy między domenami o mniejszej powierzchni i zwiększenie odległości pomiędzy domenami, a zatem zmniejszenie energii magnetostatycznej pomiędzy nimi. Na przykład w podłużnej cząstce domeny utworzone na przeciwległych końcach cząstki będą dalej od siebie i będą miały mniejszą powierzchnię styku, niż dwie przeciwnie namagnesowane połówki w sferycznej cząstce. Z drugiej strony, podłużna cząstka będzie miała większą anizotropię kształtu.

Na rozmycie granicy pomiędzy jedno i wielodomenowością wpływa także wymóg zaistnienia zaburzenia układu i zarodka nukleacji dla powstawania ściany domenowej. Domeny mogą nie utworzyć się w stosunkowo dużej cząstce lub nie zniknąć w stosunkowo małej. Dodatkowo, cząstka może nie posiadać wewnątrz ścian domenowych, a zarazem nie być jednorodnie namagnesowana np. ze względu na stabilne rotacje w ustawieniu momentów^{73,74}. Zakres przejścia pomiędzy jedną i wieloma domenami dla niektórych materiałów jest stosunkowo szeroki, a cząstki w tym zakresie nazywa się pseudojednodomenowymi (PSD, ang. *pseudo-single domain*). Może to oznaczać np. że momenty w cząstce dzielą się na domeny, ale domeny nie ustawiają się w ten sposób, żeby zamknąć strumień pola magnetycznego. Zaproponowane zostało przejście z nazewnictwa PSD na rzecz zaznaczenia występowania w cząstce wirowości pola magnetycznego⁷⁵, co powinno przysłużyć się odkrywaniu i propagowaniu faktycznych podstaw zjawisk. Efekt jest szczególnie istotny dla magnetytu, ponieważ zakres wielkości w jakim występuje wynosi ok. 25-70 nm (do kilkuset nanometrów dla cząstek podłużnych). Zakres ten pokrywa się z wielkością naturalnie występujących ziaren w minerałach, które służą jako naturalny bank pamięci dla ewolucji ziemskiego pola magnetycznego poprzez epoki geologiczne planety. Ziarna w minerałach zachowane w temperaturze poniżej aktywacji termicznej mogą zachować kierunek namagnesowania z okresu formowania i ostygnięcia skał nawet od okresu wczesnej Ziemi⁷⁶.

Magnetyzm pojedynczych domen

W podstawowym ujęciu cząstka jednodomenowa posiada stosunkowo wysoką koercję ze względu na anizotropię magnetokrystaliczną i ewentualnie anizotropię kształtu (tj. pomijając szczególne przypadki np. cząstek z dużym naprężeniem wewnętrznym, domieszkami, defektami). Każdy rodzaj anizotropii wprowadza łatwe osie magnetyzacji. Ustawienie momentu cząstki wzdłuż osi łatwej skutkuje minimalizacją jednej składowej energii opisującej daną anizotropię (przy czym energia całkowita jest minimalizowana także poprzez np. zmniejszenie energii oddziaływania z zewnętrznym polem).

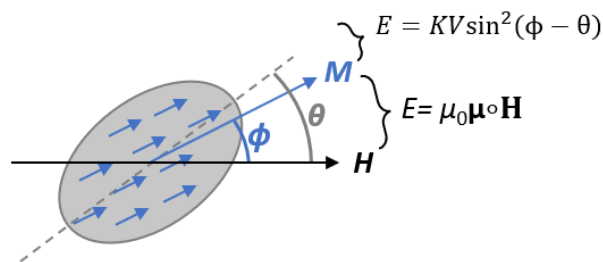
Zachowanie momentu w zewnętrznym polu można opisać dla cząstki jednodomenowej o jednej wyszczególnionej osi wykorzystując model Stonera-Wohlfartha⁷⁷ (rys. 3.18). Zewnętrzne pole magnetyczne odchyła moment cząstki od osi łatwej w różnym stopniu, w zależności od natężenia. Energia układu jest sumą energii wynikającej z anizotropii określonej wartością stałej K i energii potencjalnej momentu cząstki μ (stałego, niezależnego od pola zewnętrznego) w polu zewnętrznym o natężeniu H :

$$E = KV\sin^2(\phi - \theta) + M_s V \cdot \mu_0 H \cdot \cos(\phi), \quad 4.22$$

gdzie $M_s \cdot V = \mu$ dla cząstki o objętości V i magnetyzacji nasycenia materiału M_s . Po podzieleniu przez $2KV$ równanie można przekształcić korzystając z tożsamości trygonometrycznych do:

$$\eta = \frac{E}{2KV} = \frac{1}{4}(1 - \cos(2(\phi - \theta))) - h \cdot \cos(\phi), \quad 4.23$$

gdzie η i $h = \mu_0 M_s H / 2K$ zwane są znormalizowaną energią i polem (nie mają jednostki, ale osiągają wartości powyżej 1). Minimum energii można osiągnąć zerując argumenty kosinusów, tj. ustawiając oś łatwą cząstki i jej magnetyzację wzdłuż kierunku zewnętrznego pola.

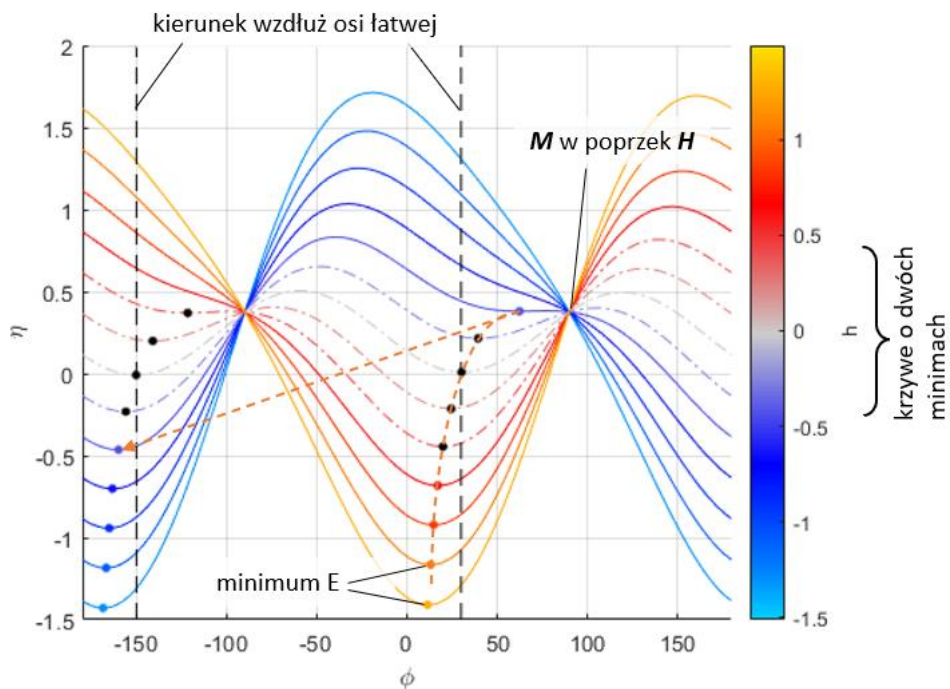


Rys. 3.18. Oznaczenia dla opisu modelu Stonera-Wohlfartha. Cząstka ma kształt podłużny dla zobrazowania łatwego kierunku namagnesowania. Ustawienie magnetyzacji zależy od balansu pomiędzy energią wynikającą z odchylenia od osi łatwego magnesowania i odchylenia od kierunku zewnętrznego pola. Pole H jest ustawione poziomo i jego natężenie ma wartość dodatnią dla zwrotu w prawo i ujemną dla zwrotu w lewo.

Ruchome cząstki osiągają minimum energii obracając się osią łatwą w kierunku zewnętrznego pola, co nazywane jest relaksacją Browna. Obrót samej magnetyzacji nazywany jest relaksacją Néela.

Podczas relaksacji Néela kąt θ jest stały. Bez zewnętrznego pola układ osiągnie minimum energii ustawiając się wzdłuż osi łatwej z jednym z dwóch możliwych zwrotów, ponieważ oś łatwa najczęściej wynika z symetrii układu, dla których zwrot nie ma znaczenia. Podczas pomiaru pętli histerezy (rys. 3.19), mierzy się najczęściej magnetyzację wzdłuż kierunku pomiaru (czyli z reguły kierunku \mathbf{H}), a wspomniane dwie możliwe orientacje \mathbf{M} odpowiadają wartości remanencji, $\pm M_r$. Dla unieruchomionej cząstki jednodomenowej remanencja jest maksymalna przy pomiarze wzdłuż kierunku łatwego i jest wtedy równa $\pm M_s$. Zwiększając pole przeciwnie do tak zorientowanej magnetyzacji nie dzieje się nic, dopóki energia potencjalna $\mu_0 M_s H V$ nie przekroczy $2KV$ ($|h| > 1$). Wtedy magnetyzacja obraca się o 180° . Łącząc to zachowanie w jeden profil magnetyzacji, ma on wysokość $\pm M_s$ w zakresie $|h| < 1$, $+M_s$ dla $h > 1$ i $-M_s$ dla $h < -1$, czyli pętla histerezy jest kwadratowa.

Przy pomiarze cząstki ustawionej osią łatwą prostopadle do osi pomiaru, tj. pomiarze w kierunku trudnym, bez zewnętrznego pola magnetyzacja ustawia się prostopadle do osi pomiaru i jej rzut wynosi 0.



Rys. 3.20. Wykres energii cząstki jednodomenowej w zależności od kąta pomiędzy \mathbf{M} i \mathbf{H} , ustawionej na stałe osi łatwą magnetyzacji pod kątem 30° do kierunku \mathbf{H} . Energia została wyliczona wg modelu Stonera-Wohlfartha dla różnych wartości parametru h . Pojedyncze minima energii są zaznaczone kropkami kolorowymi, podwójne czarnymi. Energia potencjalna momentu magnetycznego w polu jest wyliczana jako iloczyn skalarny, a więc energia całkowita jest niezależna od natężenia H dla kąta prostego pomiędzy \mathbf{M} i \mathbf{H} . Powoduje to wystąpienie dwóch węzłów na wykresie dla $\pm 90^\circ$. Przerywana pomarańczowa strzałka pokazuje zmianę kąta przy zmniejszaniu pola H (por. rys. 3.19). Odpowiada ona drodze od dodatniej magnetyzacji nasycenia (czerwone kropki), przez pozycję na górnej gałęzi w reżimie posiadającym drugie możliwe minimum (przerywane linie, czarne kropki), do nagłego przeskoku na nowe, jedyne minimum 180° dalej (niebieskie kropki).

Energia termiczna pozwala na samorzutną zmianę kierunku magnetyzacji pomiędzy minimami energii w modelu Stonera-Wohlfartha. Średni czas potrzebny na zmianę, τ , zwany także czasem relaksacji, dany jest formułą Néela-Arrheniusa:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/kT), \quad 4.24$$

gdzie τ_0 jest charakterystycznym czasem układu i dla często badanych w tym kontekście materiałów jest rzędu 10^{-9} s, k to stała Boltzmanna, a E_B jest barierą energetyczną do przejścia pomiędzy stanami. Bariera to energia potrzebna na przejście z minimum do maksimum pomiędzy minimami, a więc może być różna dla przejść w różnych kierunkach. E_B jest rzędu kV. Na rysunku 3.20 widać, że bez pola H ($h=0$, szara przerywana linia) bariera jest równa dla przejść w obie strony, a przy zwiększaniu H bariera zmniejsza się dla przejść w kierunku ustawienia zgodnie z polem i zwiększa w kierunku ustawienia przeciwnie do pola. Dlatego podczas pomiaru próbki o momentach zamrożonych w zerowym polu, po włączeniu pola, podgrzanie może zwiększyć namagnesowanie (pomiar temperatury blokowania, opis niżej).

Warto także zwrócić uwagę, że trzykrotne zwiększenie średnicy cząstki zmienia wykładnik 27-krotnie ($E_B \propto V$), a tym samym τ aż o 12 rzędów wielkości. Dla danego materiału średnica cząstki jest kluczowym czynnikiem przejścia do stanu superparamagnetycznego podczas przechodzenia do rozmiarów nano.

Temperatura ma równie duże znaczenie jak objętość cząstki. Dla zadanej objętości V powyżej granicznej temperatury, zwanej temperaturą blokowania T_B , występują odpowiednio duże fluktuacje termiczne powodujące zanik koercji. Jest to taka temperatura, przy której czas relaksacji jest zbliżony do czasu charakterystycznego dla metody pomiarowej. Dla magnetometrii wibracyjnej jest to czas uśredniania sygnału w cewkach detekcyjnych rzędu sekund (podobnie jak w innych tego typu pomiarach, np. SQUID lub

MFM), dla spektroskopii Mössbauera czas życia stanu wzbudzonego jądra, rzędu 10^{-7} s dla ^{57}Fe , dla spektroskopii rentgenowskiej operującej na liniach o poszerzeniu naturalnym rzędu 1 eV, czas charakterystyczny jest rzędu 10^{-15} s. Dla takiego czasu charakterystycznego relaksacji magnetometr wibracyjny zmierzy zerowe namagnesowanie dla próbki bez zewnętrznego pola, czyli pętla histerezy będzie całkowicie zamknięta. Warto zwrócić uwagę, że granica dla tego typu wyniku jest bardzo ostra względem temperatury i objętości cząstek (a tym bardziej średnicy). Efekt taki jest bardzo istotny w przypadku badań metodą spektroskopii Mössbauera, ponieważ czas relaksacji dla cząstek ferrytowych o rozmiarach pojedynczych nanometrów odpowiada czasowi charakterystycznemu metody, a w pomiarach zwykle nie używa się zewnętrznego pola magnetycznego. Małe cząstki w niskiej temperaturze utrzymają moment w jednym kierunku podczas wzbudzenia i relaksacji jądra, a wynikiem pomiaru jest sekstet (rozdz. 4.5). W wyższej temperaturze, przy szybszej relaksacji momentu, pole nadsubtelne w miejscu jądra ulega zaburzeniu, a piki sekstetu zaczynają się rozmywać i zbliżać do środka wykresu. Ze względu na rozkład wielkości i niejednorodności pola magnetycznego w próbce zmiana taka nie jest skokowa. Do widma można dopasować zestaw sekstetów o różnej wartości pola nadsubtelnego i próbować oszacować na tej podstawie np. rozkład wielkości cząstek.⁸¹ Dla spektroskopii rentgenowskiej poziomów energetycznych rdzenia atomu, której czas charakterystyczny jest o kilka rzędów wielkości krótszy, relaksacja magnetyczna nie wpływa na kształt widm.

W przypadku gdy czas relaksacji τ jest zbliżony do czasu pomiaru obserwuje się opóźnienie mierzonej magnetyzacji względem zmian natężenia pola, tzw. lepkość magnetyczną. Jest ona widoczna np. w pomiarach podatności magnetycznej w przemiennym polu (ang. *AC susceptibility*), gdzie lepkość jest składową części urojonej. Z rosnącą częstotliwością część rzeczywista (zgodna w fazie) zaczyna maleć przy dochodzeniu do częstotliwości odpowiadającej τ , a opóźnienie staje się widoczne i część urojona (przesunięta w fazie) zaczyna rosnąć i osiąga maksimum w $1/\tau$. Po przekroczeniu tej częstotliwości odpowiedź zanika, ponieważ moment cząstek nie nadąża za zewnętrznym polem. Niestety krótki czas τ wynikający z relaksacji Néela najczęściej wykracza poza możliwości dotychczas produkowanych magnetometrów AC, ale pomiar może być wykonany w celu określenia relaksacji Browna, czyli obrotu całych cząstek w lepkim ośrodku.⁸²

Typowym sposobem wyznaczenia temperatury blokowania przy użyciu magnetometru jest pomiar namagnesowania w funkcji temperatury. Dla nanocząstek przechodzących pomiędzy stanami ferromagnetycznym i superparamagnetycznym pomiar $M(T)$ podlega histerezie. Probka rozmagnesowana w temperaturze powyżej temperatury blokowania jest ochładzana. Po zakończeniu ochładzania włączane jest pole magnetyczne i wykonywany jest pomiar $M(T)$ podczas grzania (krzywa ZFC, ang. *zero field cooled* lub FW, *field warming*). Kiedy nanocząstki stopniowo uzyskują energię termiczną pozwalającą na przeskoczenie bariery energetycznej na przemagnesowanie, mierzone $M(T)$ początkowo rośnie z temperaturą. Pozycja maksimum krzywej ZFC odpowiada temperaturze blokowania. Alternatywnie stosuje się pozycję punktu przegięcia krzywej. Obie te pozycje zmieniają się jednak np. z szerokością rozkładu nanocząstek (pozycja maksimum rośnie z szerokością rozkładu, przegięcia maleje). Podczas pomiarów najczęściej mierzy się także krzywą FC (ang. *field cooled*), czyli $M(T)$ podczas ochładzania w polu po poprzednim pomiarze ZFC. Krzywa FC przypomina typowe materiałowe pomiary temperaturowe. Rozkład temperatur blokowania dla cząstek w próbce jest analogiczny do kształtu pochodnej $d(M_{\text{ZFC}} - M_{\text{FC}})/dT$.^{83,84}

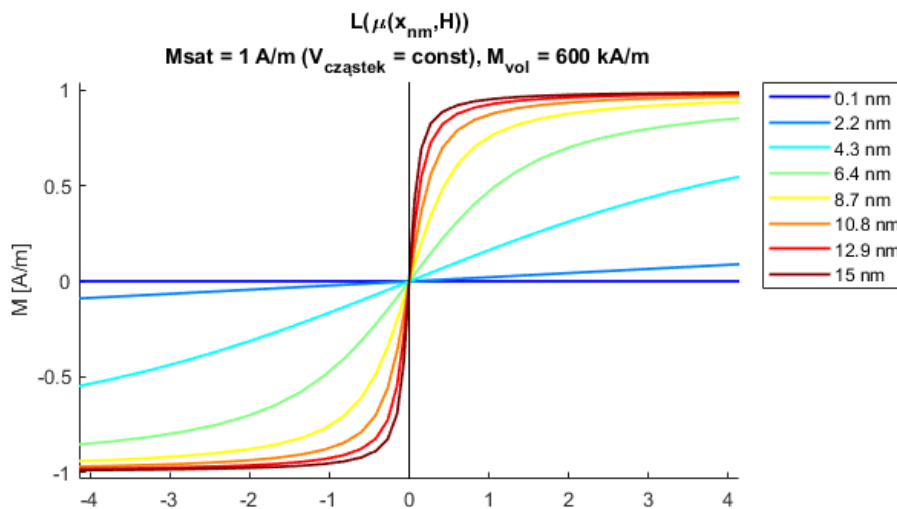
W zewnętrznym polu magnetycznym moment cząstki bardzo łatwo ustawić zgodnie z polem, o ile nie jest tak mała, że energia oddziaływania z polem staje się mała w porównaniu z energią termiczną. Najmniejsze nanocząstki wykazują odpowiedź magnetyczną podobną do paramagnetyka. Dla większych

cząstek magnetyzacja w stanie całkowicie superparamagnetycznym, tj. znacząco powyżej temperatury blokowania i poniżej krytycznej średnicy, jest opisywana uproszczoną postacią funkcji specjalnej Brillouina, która jest kwantowo-mechanicznym rozwiązaniem dla magnesowania paramagnetyków. Moment cząstki superparamagnetycznej jest bardzo duży w porównaniu do atomu, a funkcję Brillouina można uprościć do funkcji Langevina:

$$L = \operatorname{ctgh}(x) - 1/x, \quad 4.25$$

gdzie $x = \mu_0 \mu H / kT$. Funkcja osiąga w granicach wartości ± 1 , a więc do opisu magnetyzacji cząstki wzdłuż osi pomiaru L należy pomnożyć przez moment cząstki μ . Odpowiedź cząstek o różnej wielkości na pole o natężeniu H jest zaprezentowana na rysunku 3.21. Jest to magnetyzacja zbiorów cząstek o tej samej całkowitej objętości i magnetyzacji objętościowej materiału M_{vol} zbliżonej do magnetytu, a co za tym idzie, tym samym maksymalnym namagnesowaniu.

Najważniejszym aspektem dotyczącym kształtu profilu magnetyzacji względem rozkładu wielkości jest to, że obecność dużych cząstek ma kluczowy wpływ na podatność w małych polach, natomiast małych na brak wysycania pętli.



Rys. 3.21. Porównanie funkcji Langevina cząstek o parametrach magnetytu o różnych rozmiarach w temperaturze pokojowej.

3.9 MAGNETYT I FERRYT KOBALTOWY

Ferryty i struktura spinelu

Magnetyt, Fe_3O_4 , i ferryt kobaltowy, CoFe_2O_4 , to związki o strukturze spinelu. Nazwa pochodzi od minerału o wzorze MgAl_2O_4 (spinel właściwy). Ogólny zapis dla tego typu związków to $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$, gdzie A to najczęściej magnez albo metal przejściowy o liczbie atomowej od 25 do 30, tj. Mn, Fe, Co, Ni, Cu i Zn, a B to Al, V, Cr lub Fe. Rzadko występują też spinele o dwóch jonach dwuwartościowych i jednym czterowartościowym. Związki $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$ krystalizują w układzie regularnym, w grupie przestrzennej nr 227, tj. $Fd\bar{3}m$ (rys. 3.22, utworzony za pomocą programu VESTA⁸⁵). Komórka elementarna zawiera 32 aniony tlenu w pozycjach Wyckoffa 32e i 24 kationy metali podzielone 16 do 8 na pozycje 16d (luki oktaedryczne, Oh) i 8a (luki tetraedryczne, Td).

Wspomniane związki należą do grupy ferrytów, czyli ferrimagnetycznych tlenków metali, które w większości przyjmują strukturę spinelu. Poza czystymi tlenkami żelaza w ferrytach występują przeważnie dwa atomy żelaza na jeden atom innego metalu, podobnie jak to zostało opisane dla spinelu. Wyjątkami

odnośnie struktury w grupie ferrytów są np. ferryty baru i strontu, o strukturze heksagonalnej, które są szeroko stosowane w produkcji magnesów trwałych.

W strukturze spinelu kationy dwuwartościowych metali mogą w różnym stopniu zajmować pozycje tetraedryczne i oktaedryczne. Spinel zwanym normalnym posiada całość kationów 2+ w pozycjach Td a kationów 3+ w Oh. Natomiast w spinelu całkowicie odwróconym wszystkie kationy 2+ znajdują się w pozycjach Oh, a kationy 3+ są w połowie rozdzielone na pozycje Td i Oh. Stopień odwrócenia 0.1 oznacza, że 10% jonów dwuwartościowych jest ulokowanych w pozycjach Oh. Magnetyt i ferryt kobaltowy to ferryty odwrócone, tj. Fe^{2+} i Co^{2+} trafiają do luk Oh, co jest regułą dla dużych kryształów, a dla nanocząstek jest tym częściej i wyraźniej łamane, im mniejsze są ich rozmiary.⁸⁶⁻⁸⁸ Luka Td jest mniejsza i jest zajmowana przez mniejszy jon, w szczególności o większym stopniu utlenienia, ale zależy to też od ilości elektronów i ich rozmieszczenia na orbitalach typu 3d.⁸⁹ Porównanie energii jonów w badanych ferrytach znajduje się w tabeli nr 1.

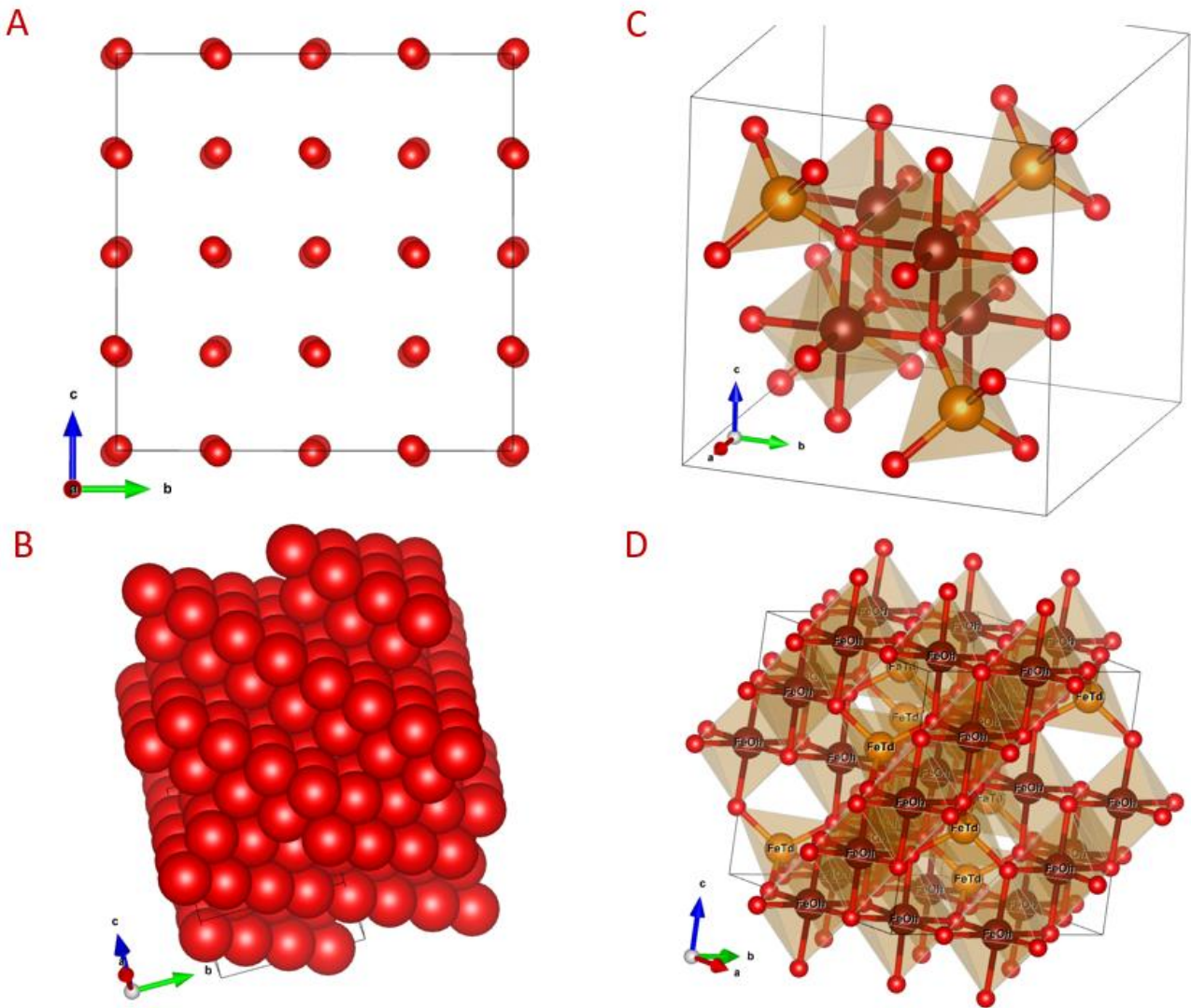
Ze względu na pole ligandów jon Fe^{3+} nie preferuje żadnej z pozycji. Jony Fe^{2+} i Co^{2+} mają niższą energię będąc w otoczeniu Oh niż Td. Z tego powodu magnetyt i ferryt kobaltowy mają strukturę spinelu odwróconego, tzn. jony Fe^{2+} lub Co^{2+} znajdują się w pozycjach Oh, natomiast jony Fe^{3+} dzielą się po połowie na luki Oh i Td. Istnieją jednak wyjątki, m. in. ferryt cynku. Jon Zn^{2+} posiada 10 elektronów typu d, a co za tym idzie nie jest mocniej stabilizowany przez oktaedryczne albo tetraedryczne pole ligandów (w pierwszej kolumnie powyższej tabeli należy pomnożyć energie wszystkich konfiguracji przez 2, aby uzyskać wynik dla konfiguracji d^{10}). Natomiast, ze względu na długość wiązań powstających poprzez nakładanie się orbitali s i p, stosunkowo duży jon Zn^{2+} zajmuje lukę Td i tworzy spinel normalny⁸⁹. Niestety, zależności zbadane dla materiałów w skali makro nie sprawdzają się w skali nano. W nanocząstkach wypełnienie luk Td i Oh może się znacznie różnić, lub nawet odwrócić.^{18,86,87,90}

Tabela 1. Porównanie energii jonów o różnej koordynacji i wypełnieniu poziomów 3d. W otoczeniu Oh poziomy niższe są na wysokości -0.4Δ , a wyższe na $+0.6 \Delta$, w otoczeniu Td odwrotnie. $\Delta_{Td}=4/9 \Delta_{Oh}$. Dla wszystkich jonów energia łączenia w pary elektronów o przeciwnych spinach jest większa niż rozszczepienie w polu ligandów, dlatego rozpatrywane są konfiguracje wysokospinowe.

Energia poziomów	$d^5 (Fe^{3+})$	$d^6 (Fe^{2+})$	$d^7 (Co^{2+})$
Oh			
$e_g: +0.6 \Delta_{Oh}$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$
$t_{2g}: -0.4 \Delta_{Oh}$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$
Suma	$+1.2-1.2=0$	$+1.2-1.6=-0.4$	$+1.2-2.0=-0.8$
Td			
$t: +0.178 \Delta_{Oh}$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$
$e: -0.267 \Delta_{Oh}$	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
Suma	$+0.534-.534=0$	$+0.534-.801=-0.267$	$+0.534-1.068=-0.534$
Koordynacja o niższej energii			
	--	Oh	Oh

Magnetyzm ferrytów o strukturze spinelu

Ferryty są materiałami magnetycznymi o uporządkowaniu ferrimagnetycznym, tzn. część kationów ma spiny zwrócone w jedną stronę, a część w przeciwną, a dodatkowo posiadają one różną wartość momentu magnetycznego. Ferryty wykazują silne właściwości magnetyczne, ale nie są zbyt dobrymi przewodnikami elektrycznymi, przy czym magnetyt wybija się w tej grupie stosunkowo wysoką przewodnością⁹¹. Magnetycznie miękkie ferryty są wszechobecne w małych transformatorach i w cewkach stosowanych w



Rys. 3.22. Przedstawienie grupy przestrzennej nr 227, $Fd\bar{3}m$, na przykładzie magnetytu. **A:** Atomy tlenu nie są ustawione na całkowicie regularnej podsięci w komórce elementarnej. 32 atomy tlenu znajdują się w pozycjach 32e. Współrzędnie ułamkowe $[x, x, x]$ pozycji zależą od składu związku. Przy przyjęciu punktu odniesienia $[0, 0, 0]$ w pozycji Wyckoffa 16c wynoszą dla magnetytu ok. $[0.255, 0.255, 0.255]$, a dla ferrytu kobaltowego ok. $[0.259, 0.259, 0.259]$. Oznacza to, że dystorsje podsięci tlenu w ferrycie kobaltowym są większe, niż w magnetycie. **B:** Atomy tlenu tworzą w przybliżeniu podsięć regularną powierzchniowo centrowaną. Promienie kul zostały zwiększone, aby uwypuklić nałożone na siebie warstwy heksagonalne. **C, D:** Udekorowanie struktury atomami żelaza. 16 jonów metali znajduje się w pozycjach 16d, $[0.5, 0.5, 0.5]$. Zajmują one $1/2$ z 32 utworzonych przez tleny luk oktaedrycznych (Oh), otoczonych przez 6 atomów tlenu. Pozostałe 8 jonów metali znajduje się w pozycjach 8a, $[0.125, 0.125, 0.125]$, zajmując $1/8$ z 64 utworzonych przez tleny luk tetraedrycznych (Td). Panel C eksponuje wiązania dla pozycji Td i Oh. Panel D pokazuje, że większość atomów żelaza w pozycjach Oh tworzy płaszczyzny, pomiędzy którymi stosunkowo rzadko rozłożone są atomy żelaza, głównie w pozycjach Td.

układach elektronicznych oraz radiowych, w celu zwiększania ich indukcyjności. Słabe przewodnictwo zmniejsza straty energii na opór dla prądów wirowych. Magnesy trwałe na bazie ferrytów są bardzo popularne i obecne m. in. w głośnikach i prostych silnikach zasilanych stałym prądem, mimo że w ostatnich latach są często zastępowane magnesami na bazie pierwiastków ziem rzadkich, w szczególności neodymu i samaru. Magnesy na bazie pierwiastków ziem rzadkich są stosowane przede wszystkim w wydajnych energetycznie silnikach bezszczotkowych zasilanych stałym napięciem, stosowanych w większości sprzętów konsumenckich zasilanych akumulatorowo, jak odkurzacze, hulajnogi, drony itp., oraz w sprzętach wymagających długotrwałej pracy silników, jak klimatyzacja. Magnesy ferrytowe są jednak o wiele tańsze, odporniejsze na korozję i bazują na łatwo dostępnych materiałach, a dodatkowo posiadają znacznie wyższą temperaturę Curie. Dla magnetytu i ferrytu kobaltowego wynosi ona ponad $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, natomiast dla magnesów neodymowych ok. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Należy jednak zwrócić uwagę, że dla obu typów materiałów

magnetyczna energia zawarta w magnezie zaczyna maleć już w temperaturach ok. 200 °C niższych od temperatury Curie.

Nanocząstki są badane pod kątem wykorzystania ich zarówno jako magnesów trwałych jak i miękkich: do zwiększenia energii magnetycznej zawartej w magnesach trwałych m. in. na zasadzie sprężenia materiałów o wysokiej magnetyzacji nasycenia i wysokiej anizotropii⁹², oraz wykorzystania właściwości superparamagnetycznych do łatwego nasycania w małym polu, przy jednoczesnym braku strat na przemagnesowanie domen.

Oddziaływanie wymienne w ferrytach zachodzi za pośrednictwem anionów tlenu. Oddziaływania tego typu są dwojakiego rodzaju:

- Nadwymiany (ang. *superexchange*), wynikającej z uwspólniania przez elektrony orbitali sąsiednich atomów zgodnie z regułą zakazu Pauliego. Elektrony biorące udział w wiązaniu czołowym typu σ pomiędzy jonami ustawionymi w jednej linii poruszają się w tym samym obszarze pomiędzy jonami, a zatem ich spiny powinny być ustawione przeciwnie. Jeśli spin elektronu z jonu metalu jest ustawiony w górę, to spin anionu tlenu w dół. Drugi elektron na orbitalu tlenu będzie miał spin w górę (wszystkie orbitale p tlenu są pełne, a elektrony sparowane) i będzie brał udział w wiązaniu z jonem po drugiej stronie tlenu, a zatem ten drugi jon będzie miał spin w dół. Oddziaływanie nadwymiany prowadzi do uporządkowania antyferromagnetycznego. Jest to typowa sytuacja dla takich samych jonów, o niepełnych orbitalach, ustawionych razem z anionem w linii prostej, pod kątem 180°. Natomiast jeśli drugi jon będzie znajdował się pod kątem 90° do pierwszego (elektrony uczestniczące w wiązaniu będą na różnych orbitalach) lub orbitale są w pełni wypełnione, powyższe wyjaśnienie się załamuje. Najczęściej zakłada się spełnienie reguł Hunda, maksymalizację całkowitego momentu pędu elektronów i wynikowe uporządkowanie ferromagnetyczne.⁹³
- Podwójnej wymiany (ang. *double exchange*), wynikające z przeskoku elektronu pomiędzy jonami o różnym wypełnieniu poziomów d. Nadmiarowy elektron przenosi spin pomiędzy jonami – polaryzuje je ferromagnetycznie. W układach o dwóch przeskakujących elektronach, lub sfrustrowanych, oddziaływanie może prowadzić do antyferromagnetycznego uporządkowania.⁹⁴

W spinelach nie można jednoznacznie wskazać dominującego oddziaływania wymiany, ponieważ sąsiadujące jony znajdują się wobec siebie pod kątami różnymi od 90° i 180° stopni, a elektrony są częściowo zdelokalizowane, a więc ciężko uznać ładunek jonu za stały i całkowity. W spektroskopii Mössbauera jony żelaza w magnetycie, w pozycjach Oh, powyżej temperatury przejścia Verweya (opis poniżej) są standardowo traktowane jako jony o średniej wartościowości +2.5.⁹⁵ Oddziaływania wymienne prowadzące do porządkowania magnetycznego pomiędzy jonami w spinelu są wyznaczone m. in. z pomiaru zależności dyspersyjnej fal spinowych za pomocą rozpraszania neutronów, pomiaru magnetyzmu próbki względem temperatury, modelu Isinga i kwantowych obliczeń ab-initio^{91,96-99}. Całka wymiany J pomiędzy pozycjami w sieci krystalicznej jest rzędu 0-20 meV (z minusem dla oddziaływań antyferromagnetycznych, silniejszych). Pary w kolejności od najsilniej oddziałujących to: Td-Oh, Td-Td, Oh-Oh, przy czym Td-Oh jest silnie antyferromagnetyczne, Td-Td również, ale znacznie słabsze, a Oh-Oh oscyluje w badaniach wokół wartości bliskich zera, ale najczęściej jest wyznaczone jako minimalnie ferromagnetyczne. W obu badanych ferrytach jony Fe^{3+} mają przeciwie ustawione momenty, a pozostały jon dwuwartościowy jest źródłem wypadkowego momentu magnetycznego. W przypadku Fe_3O_4 jonem tym jest Fe^{2+} z czterema niesparowanymi elektronami, a dla $CoFe_2O_4$ jest to Co^{2+} z trzema niesparowanymi elektronami, co

powoduje, że ferryt kobaltowy ma niższe namagnesowanie nasycenia (około 420 kA/m³ względem 620 kA/m³).

Oddziaływania magnetyczne ferrytów przedstawione powyżej jakościowo, są zgodne z wyznaczonymi z teoretycznych obliczeń gęstości stanów z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Dla ferrytu kobaltowego całka gęstości stanów poniżej energii Fermiego ma podobną wartość dla atomów żelaza o polaryzacji w górę i w dół, a dla kobaltu znaczną przewagę dla jednej z polaryzacji.¹⁰⁰

Struktura i właściwości magnetytu i ferrytu kobaltowego

W ferrycie kobaltowym występuje silne sprzężenie spin-orbita, o wiele silniejsze niż w magnetycie²⁰. Moment magnetyczny jest silnie związany ze strukturą, stała anizotropii jest duża, pętla histerezy szeroka nawet dla nanocząstek o średnicy kilku nanometrów. Ponadto CoFe₂O₄ cechuje się występowaniem silnej magnetostrykcji, tzn. zmiany wymiarów sieci krystalicznej przy zmianie kierunku namagnesowania, także w skali nano^{20,101,102}. Właściwość ta czyni go dobrym materiałem do produkcji kompozytów mogących zastąpić Terfenol-D (Tb_{~0.3}Dy_{~0.7}Fe₂), stop wykazujący bardzo silną magnetostrykcję. Wadą Terfenolu-D jest duża zawartość pierwiastków ziem rzadkich - terbu i dysprozu – z powodu ich wysokiej ceny i małej dostępności.

Magnetyzm magnetytu jest natomiast nie do końca poznany, mimo że jest on wykorzystywany jako materiał magnetyczny od starożytności. W magnetycie występuje tzw. przejście Verweya, w temperaturze ok. 120 K.¹⁰³ Temperatura ta jest zazwyczaj niższa dla nanocząstek, malejąca z mniejszymi rozmiarami i czuła na zmiany stopnia utlenienia jonów^{19,104}. Poniżej tej temperatury magnetyt ma układ krystaliczny jednoskośny o grupie przestrzennej nr 9, *C1c1*, i małą przewodność. Powyżej temperatury Verweya przewodność wzrasta o dwa rzędy wielkości, przy czym dokładna wartość przewodności silnie zależy od temperatury i czystości próbki. Dobra przewodność wynika z przemieszczania elektronu z jonu Fe²⁺, nadmiarowego względem Fe³⁺, pomiędzy jonami w pozycjach Oh. Verwey zaproponował, że odkryte przez niego przejście wiąże się z uporządkowaniem ładunkowym poniżej temperatury przejścia, stałym związaniem elektronów z jonami dla niskich temperatur i uwolnieniem dla wysokich.

W ostatnich latach zaproponowano model wyjaśniający przejście Verweya za pomocą trymeronów^{105,106}. Panel A na rysunku 3.22 pokazuje, że tleny nie są całkowicie równomiernie rozmieszczone w komórce elementarnej, ale położenie jest ściśle uzależnione od operacjach symetrii na pozycji $[x, x, x]$, gdzie x wynosi ok. 0.255. W rzeczywistości rozłożenie zarówno atomów tlenu jak i żelaza jest mniej regularne. Lokalne dystorsje struktury pozwalają na wyróżnienie spośród wszystkich jonów w komórce podobnych do siebie trójek Fe³⁺_{Oh} - Fe²⁺_{Oh} - Fe³⁺_{Oh} o zmniejszonych odległościach pomiędzy tymi atomami żelaza, czyli trymeronów. Poniżej temperatury przejścia Verwey'a trójki te są stabilne, występuje uporządkowanie ładunkowe dalekiego zasięgu i kryształ nie jest dobrym przewodnikiem. Jony w pozycjach Td nie biorą udziału w tworzeniu trymeronów. Środkowy jon Fe²⁺ znajduje się w oktaedrze o zwiększonych odległościach do czterech sąsiednich tlenów i zmniejszonych odległościach do pozostałych atomów żelaza w trymeronie. Atomy żelaza w trymeronie (w pozycjach Oh) mają moment magnetyczny zwrócony w tą samą stronę, pozostałe (w pozycjach Td) w przeciwną, co jest zgodne z wcześniejszym opisem oddziaływań wymiennych. Powyżej temperatury Verweya dalekozasięgowe uporządkowanie ładunkowe znika, ale konkretne dystorsje sieci wskazujące na obecność trymeronów pozostają. Ich ilość znika z rosnącą temperaturą, aż do temperatury Curie¹⁸. Opisane uporządkowanie może zostać zaburzone przez dodatkowe zmiany odległości międzyatomowych wynikające z zewnętrznych warunków, np. poprzez poddanie kryształu zwiększonemu ciśnieniu¹⁰⁷, ale także zanika w nanocząstkach poniżej ok. 6 nm (a już dla rozmiaru poniżej ok. 20 nm temperatura Verweya silnie maleje)¹⁹.

Magnetyt w normalnych warunkach ulega utlenieniu do maghemitu, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, przyjmującego bardzo podobną strukturę z mniejszą ilością jonów w pozycjach Oh¹⁰⁸. Oba materiały w postaci minerałów mają zbliżony wygląd i właściwości magnetyczne, chociaż w czystej postaci maghemit jest wyraźnie brązowy, a magnetyt czarny. Utlenianie magnetytu prowadzi do problemów z identyfikacją obu tlenków i jest szczególnie istotne dla nanocząstek, które mają bardzo rozwiniętą powierzchnię ułatwiającą utlenianie¹⁰⁹.

Maghemit, czyli tlenek Fe_2O_3 oznaczony przedrostkiem 'γ-' ma strukturę o gęstym upakowaniu powierzchniowo centrowanym (fcc, ang. *face centred cubic*, jak tleny w strukturze $Fd\bar{3}m$). Natomiast przedrostek α jest używany do oznaczenia struktury gęstego upakowania heksagonalnego (hcp, ang. *hexagonal closed packed*). Przedrostek α jest używany dla tlenku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, czyli hematytu. Jest to tlenek o tej samej stechiometrii co maghemit, krystalizujący w układzie heksagonalnym (trygonalnym). Hematyt jest antyferromagnetykiem w niskich temperaturach, poniżej temperatury Morina, a powyżej tej temperatury słabo magnetycznym ferrimagnetykiem o nie kolinearnych momentach¹¹⁰. Brak magnetyzacji, czerwony kolor oraz inna struktura krystaliczna pozwalają łatwo odróżnić hematyt od maghemitu i magnetytu.

Magnetyt można utlenić do maghemitu w atmosferze zawierającej tlen w temperaturze ok. 300 °C, a maghemit do hematytu w temperaturze ok. 500 °C. Poddawanie hematytu wysokiej temperaturze w atmosferze redukującej, np. wodoru, powoduje jego transformację do magnetytu.

4 TECHNIKI BADAWCZE

4.1 OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK

Nanocząstki znajdują się w środowisku w różnych postaciach w efekcie działania zjawisk, z którymi ludzie są powszechnie zaznajomieni. W efekcie mechanicznego ścierania w piasku znajdują się nanocząstki kwarcu. Podczas niecałkowitego spalania substancji organicznych powstają nanocząstki sadzy (węgiel), które łatwo zbierają się na powierzchni ustawionej blisko żółtego płomienia. Wytrącanie fazy stałej z roztworu siłą rzeczy zaczyna się od powstania nanocząstek, natomiast dalsze wytrącanie może powodować powstanie większej ilości ziaren lub wzrost ziaren do skali mikro i makro. Mechaniczna obróbka oraz wytwarzanie nanocząstek z gazu i w cieczach to również jedne z podstawowych metod wytwarzania cząstek w laboratorium. Z postępowaniem technik mikroskopii elektronowej i litografii powstały także metody nanofabrykacji. Metod wytwarzania nanocząstek jest bardzo dużo, a ich usystematyzowany opis nie jest łatwy, ponieważ techniki przenikają się, łącząc podobny zestaw zjawisk fizycznych i chemicznych w jednym sposobie wytwarzania nanocząstek - jednoetapowym lub wieloetapowym. Granice pomiędzy metodami nie są jasno określone. Podział często opiera się na rodzaju otrzymywanych materiałów, a nie zastosowanej metodologii. Dodatkowo dynamiczne procesy zachodzące w skali nano trudno jest jednoznacznie zidentyfikować. W szczególności dotyczy to syntez opartych na reakcjach chemicznych w fazie ciekłej, kluczowych dla wykonanych w tej pracy badań. Reakcje w fazie ciekłej są szerokim i wciąż słabo zgłębnym tematem, ze względu na dużą liczbę wykorzystywanych prekursorów i mnogość transformacji cząstek biorących udział w reakcji pomiędzy jej początkowym i końcowym stanem.

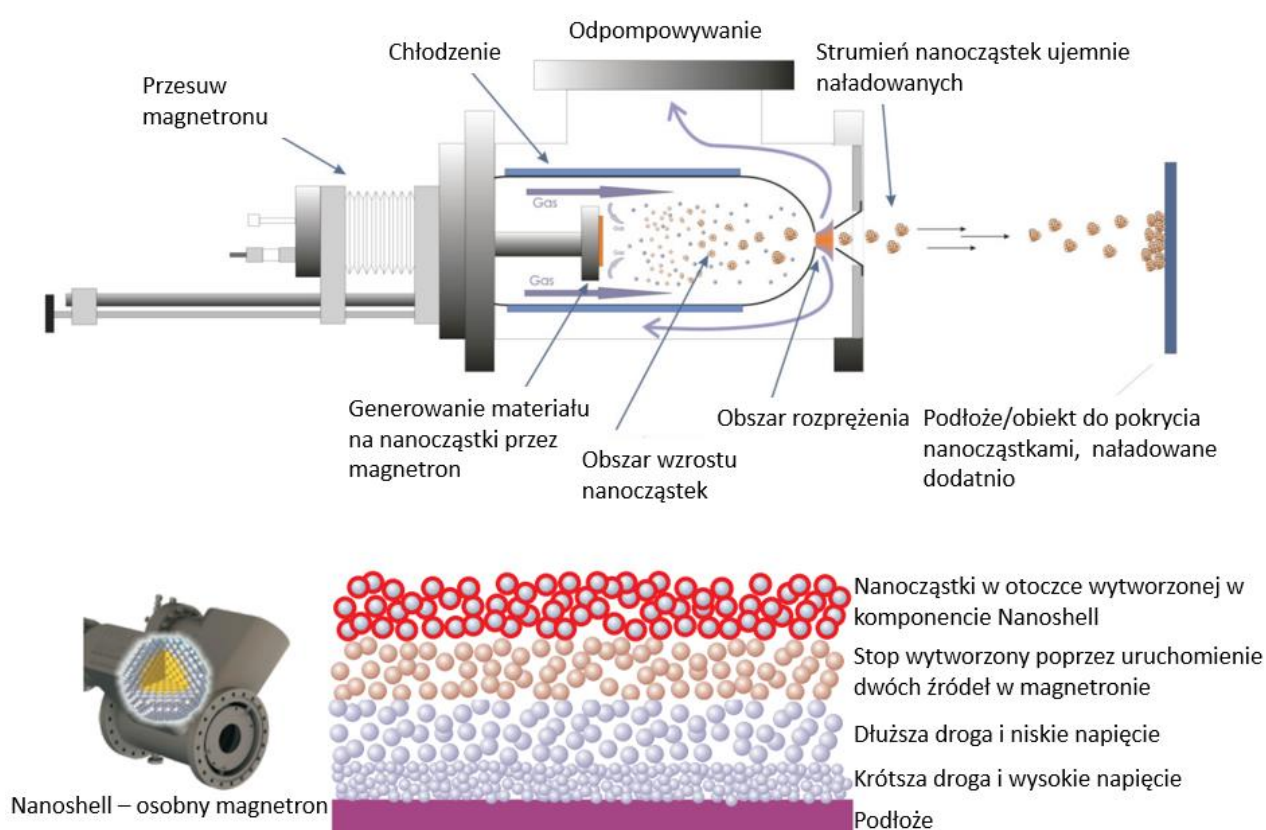
Otrzymywanie poprzez mechaniczną obróbkę i w fazie gazowej

Mechaniczna obróbka może się sprowadzać do rozdrabniania dużych części, ale może także prowadzić do połączenia się różnych materiałów, które po rozdrobnieniu do odpowiednio małych rozmiarów zaczynają wchodzić w reakcję. Mechaniczna synteza polega na połączeniu materiałów podczas wielogodzinnego mieszania np. w młynie kulowym, tj. w obecności stosunkowo twardych i wytrzymałych kul (przeważnie stalowych lub ceramicznych). Z reguły masa kul kilkukrotnie przewyższa masę substratów. Masa substratów odpowiada stechiometrii pożądanego materiału, np. w celu uzyskania ferrytu kobaltu CoFe_2O_4 można wymieszać Co_3O_4 i Fe_3O_4 w stosunku molowym 1:2 (łącznie $\text{Co}_3\text{Fe}_6\text{O}_{12}$). Mielenie odbywać się może w różnych atmosferach, np. utleniającej w celu uzyskania nanocząstek maghemitu, lub obojętnej, aby ograniczyć utlenianie, jak dla powyższego przykładu syntezy CoFe_2O_4 . Produkt mielenia często jest poddawany działaniu podwyższonej temperatury, aby polepszyć krystalizację uzyskanego materiału.¹¹¹ Ze względu na szybkie i mocne zmiany parametrów w mikroskali metoda ta ogranicza powstawanie niestabilnych faz.^{112,113}

Mielenie jest sposobem wytwarzania nanocząstek „od góry do dołu” (ang. *top-down*), przez rozdrabnianie makro materiałów. Z reguły nanocząstki są jednak wytwarzane „od dołu do góry” (ang. *bottom-up*), tzn. przez łączenie atomów/molekuł do cząstek, nukleację i wzrost. W tym celu potrzebny jest ośrodek, w którym cząstki będą rosły i który będzie dostarczał załączki nukleacji i materiał do wzrostu. Warunki takie nie muszą być realizowane w bezpośredni sposób. Załączki nukleacji mogą być zastąpione przez nukleację na zaburzeniach ośrodka (homogeniczną) lub granicę faz (heterogeniczną), w szczególności powierzchnię, na której zachodzi deponowanie materiału i wzrost. Ośrodkiem może być próżnia, ale wyróżnia się ten element ze względu na energię jaka może być powiązana z granicą pomiędzy wytwarzanym

materiałem i ośrodkiem, co może znacząco zmieniać przebieg wzrostu przy zmianie ośrodka. Jako przykład można podać napylenie w próżni materiału na podłoże pokryte rozpuszczalną siatką – szablonem przygotowanym np. za pomocą litografii. Po rozpuszczeniu siatki pozostaje materiał w miejscu oczek siatki. Może on zostać oderwany od podłoża w cieczy lub samo podłoże może zostać rozpuszczone. Otrzymane w ten sposób cząstki mają regularny kształt i wąski rozkład wielkości. Cząstki mogą mieć przeróżne kształty w zależności od wolnych przestrzeni w szablonie. Metoda ma bardzo duże możliwości, ale jest wymagająca ze względu na zaawansowany technologicznie sprzęt i konieczność zastosowania metod nanofabrykacji.¹¹⁴

Otrzymywanie nanocząstek poprzez rozrost załączków nukleacji prowadzi się przede wszystkim w cieczech, ale proces może zostać także przeprowadzony w fazie gazowej, np. poprzez kondensację w obojętnym gazie, najczęściej wykorzystywaną do produkcji nanocząstek metalu. Atomy metalu doprowadzone do formy pary (np. poprzez rozgrzewanie albo bombardowanie materiału źródłowego) są ochładzane, spowalniane w gazie obojętnym, po czym łączą się w klastry i w końcu większe nanocząstki. Przykładem obrazującym tego typu syntezę są „źródła nanocząstek” (rys. 4.1).^{115,116} Wadą takich metod jest mała wydajność, zaawansowany sprzęt potrzebny do przeprowadzenia procesu i duża liczba parametrów, które należy optymalizować i kontrolować, aby uzyskać pożądany efekt. Z drugiej strony wielość parametrów pozwala na zmianę końcowego efektu podług wymagań.



Rys. 4.1. System wytwarzania nanocząstek firmy MANTIS deposition Ltd. Materiał na nanocząstki jest wytwarzany w magnetronie. Wlatuje w gaz nośny i szybko spowalnia, co powoduje powstawanie klastrów i wzrost nanocząstek. Po procesie wzrostu w gazie cząstki są ujemnie naładowane i przyspieszane w kierunku podłoża. Wysokie napięcie może spowodować wytworzenie litej struktury, niższe porowatej, a jeszcze niższe luźne upakowanie nanocząstek bez zmiany ich kształtu. Magnetron posiada kilka targetów, dlatego możliwe jest wytwarzanie nanocząstek z kilku rodzajów metali. Większa odległość magnetronu od wylotu oznacza więcej czasu na wzrost i większe nanocząstki. Do systemu można dołączyć masowy filtr kwadrupolowy i wychwytywać ze strumienia cząstki o niepożądanym rozmiarze. Przystawka Nanoshell zawiera dodatkowy magnetron, dzięki któremu można otaczać cząstki warstwą innego materiału.

Innymi przykładami metod otrzymywania nanocząstek z fazy gazowej są piroliza spreju, rozpylenie elektrostatyczne i różnego rodzaju chemiczne i fizyczne depozycje, przy czym dwie ostatnie są wykorzystywane głównie do produkcji nanocząstek metali.^{117–120}

Synteza w środowisku ciekłym

Wzrost w fazie ciekłej jest często wykorzystywaną metodą laboratoryjną do produkcji nanocząstek, głównie ze względu na brak wysokich wymagań w zakresie sprzętu i bazowanie na standardowym wyposażeniu mokrych laboratoriów chemicznych. Synteza nanocząstek polega na doprowadzeniu do tzw. przesylenia budulca w roztworze, tzn. otrzymania pożądanego związku w ilości przekraczającej możliwości rozpuszczania w danym ośrodku ciekłym. Częsteczki związku łączą się sobą i wytrącają, podobnie jak kropelki, micelle, bąbelki w emulsji mogą łączyć się ze sobą aż osiągną wielkość zbyt dużą do utrzymania się w objętości zawiesiny i przesuwać się na dno lub na wierzch. Nowy związek zaczyna się wytrącać w postaci stałej, przy czym przy odpowiednim doborze substancji chemicznych obecnych w roztworze wzrost może się zatrzymać przy wielkości cząstek wystarczająco małych, aby pozostały stabilnie zdyspergowane. Prowadzi do tego np. dodanie surfaktantów, które zamykają w micelach nowo powstałe cząstki i blokują dopływ większej ilości budulca. Może też dojść do innego rodzaju enkapsulacji tworzących się cząstek, powstania warstwowych heterostruktur, pokrywania wcześniej dodanych nanocząstek/ziaren (pełniących rolę zalążków nukleacji) nowym materiałem itp. Cząstki mogą rosnąć poprzez zorganizowane dołączanie się molekuł do powierzchni i/lub łączenie się większych cząstek. Wraz ze wzrostem nanocząstek następuje zwiększanie energii powierzchniowej, proporcjonalnie do powierzchni, i odbieranie energii związanej z układaniem atomów w zorganizowaną strukturę, proporcjonalnie do objętości. Bardzo małe cząstki mają szansę na ponowne rozpuszczenie, ponieważ zysk energetyczny z utworzenia zorganizowanej struktury będzie mniejszy niż energia wymagana na utworzenie powierzchni między fazami. W zależności od parametrów faz i granicy międzyfazowej można wyliczyć teoretyczny promień rozgraniczający energetyczną opłacalność rozpuszczenia cząstki. Dla cząstek o rozmiarach bliskich tego promienia zachodzi powodowane fluktuacjami rozpuszczanie i budowanie struktury. Biorąc to pod uwagę, na wstępnym etapie wzrostu najczęściej duże cząstki rosną kosztem mniejszych, ale możliwe jest też łączenie dużych cząstek czasami pozostawiające wyraźne granice bliźniakowania.¹²¹

Szybkość wzrostu zarodków w praktyce jest bardzo trudna do określenia, ponieważ zależy od parametrów stale zmieniających się w czasie reakcji, jak stężenie reagentów. Wyobrażenie wzrostu tego typu wprowadził Wilhelm Ostwald¹²² ok. 1897 roku i najczęściej ten opis wzrostu określa się jego nazwiskiem. Dla wyidealizowanych warunków, kiedy do rosnących cząstek napływa stały strumień materiału (molekuł albo małych rozpuszczalnych cząstek), a dołączanie materiału jest bardzo szybkie, można przedstawić zależność średniego sześcianu promienia R od czasu:¹²³

$$\langle R \rangle^3 - \langle R_0 \rangle^3 \propto \frac{\gamma v_{\text{mol}}^2 K_s D}{T} t, \quad 5.1$$

gdzie parametry w liczniku dotyczą fazy stałej w danym ośrodku i oznaczają: γ - naprężenie powierzchni, v_{mol} - objętość molową, K_s - rozpuszczalność, a D - stałą dyfuzji. Ze względu na sześcian średniego promienia, a nie średnią sześcianu (średnią objętości), pierwszy czynnik nie przekłada się w prosty sposób na objętość. Mimo wszystko równanie 5.1 w przybliżeniu oznacza, że objętość cząstek rośnie liniowo z czasem, co kryje się w założeniu o stałym dopływie materiału (stały wzrost masy = stały wzrost objętości). Gdy cząstki mają w pobliżu powierzchni dużą ilość materiału do wzrostu, ale reakcja dołączania budulca jest stosunkowo wolna i określona stałą kinetyczną k_d , to:

$$\langle R \rangle^2 \propto \frac{\gamma v_{\text{mol}}^2 k_d}{T} t. \quad 5.2$$

W obu rozważanych przypadkach szybkość wzrostu maleje z temperaturą, ale zależność ta jest złożona, ponieważ od temperatury zależą też pośrednio inne parametry. Na przykład szybkość reakcji dostarczających materiał dla fazy stałej często rośnie z temperaturą w reakcjach syntezy opartych na termicznej dekompozycji (jak synteza badana w pracy). Na przebieg wzrostu mogą mieć wpływ także inne wkłady do energii procesu poza wyżej wspomnianymi, np. związane z preferowanym wzrostem wzdłuż konkretnych kierunków krystalograficznych albo zmianami entropii przy dołączaniu i odłączaniu surfaktantów.

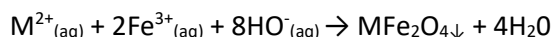
Jedną z ciekawszych metod syntezy w cieczach jest synteza w emulsji. Emulsja zawierająca jeden reagent w fazie zawieszonyj jest mieszana z zawiesiną drugiego reagenta lub dwa rodzaje emulsji są ze sobą mieszane. Nanocząstki tworzą się np. poprzez strącanie, po połączeniu się reagentów z miceli różnego rodzaju albo po wnikięciu reagenta z fazy nośnej do miceli fazy zawieszonyj. Przy odpowiednim doborze substancji nanocząstki pozostają dobrze ustabilizowane w zawiesinie po syntezie, a jeśli używane surfaktanty mają większe powinowactwo do wybranych kierunków w tworzącym się ciele stałym, ich koncentracja pozwala na kontrolowanie kształtu cząstek. Wadą metody jest trudność w usunięciu surfaktantów, jeśli końcowym produktem ma być proszek. Ta metoda w bezpośredni sposób pokazuje, w jaki sposób cząstki o konkretnym rozmiarze pojawiają się w całej objętości roztworu w skali nano.^{124,125}

Synteza w całej objętości roztworu może także zostać zapoczątkowana za pomocą podgrzewania mikrofalami albo pod wpływem ultradźwięków wysokiej mocy. Częstotliwość mikrofal może zostać dopasowana do częstotliwości rotacji konkretnych molekuł, co pozwala na dokładną depozycję energii potrzebnej do zajścia reakcji bezpośrednio w objętości roztworu, w przeciwieństwie do przepływu ciepła od ścian naczyńia podczas konwencjonalnego grzania.¹²⁶

Zastosowanie ultradźwięków jest domeną fonochemii. Fale mechaniczne mieszają i podgrzewają roztwór, ale przede wszystkim powodują powstawanie pęcherzyków kawitacyjnych. Lokalne zagęszczenia i rozrzedzenia ośrodka powodują nagłe zmiany ciśnienia, najpierw poniżej pręężności pary nasyconej ośrodka, a następnie powyżej, co powoduje powstanie i implozję pęcherzyka gazu i generację fali uderzeniowej. W pobliżu pęcherzyków kawitacyjnych temperatura sięga wielu tysięcy stopni a ciśnienie setek atmosfer. Oprócz samej syntezy ultradźwięki mogą zostać wykorzystane do zmiany morfologii cząstek. Wytwarzająca się fala uderzeniowa może powodować pękanie cząstek kruchych materiałów, łączenie się plastycznych, albo eksfoliację z materiałów warstwowych.¹²⁷

Przykładami reakcji, w których w fazie ciekłej tworzą się zarodki nukleacji, które rosną zgodnie z warunkami panującymi w roztworze są: strącanie, metoda zol-żel, oraz termiczna dekompozycja. Reakcja może być hydrotermalna/solwotermalna w przypadku, gdy synteza odbywa się pod zwiększonym ciśnieniem, w zależności czy ośrodkiem jest woda czy rozpuszczalnik organiczny. Każda z nich może stanowić chemiczną podstawę syntezy we wcześniej opisanych technikach i może być wspomagana np. wspomnianymi ultradźwiękami lub mikrofalami, które bezpośrednio wpływają na warunki w roztworze, dekompozycję, nukleację itd. Te reakcje mogą zostać uznane za podstawową bazę zjawisk prowadzących do uzyskania nanocząstek w cieczach.

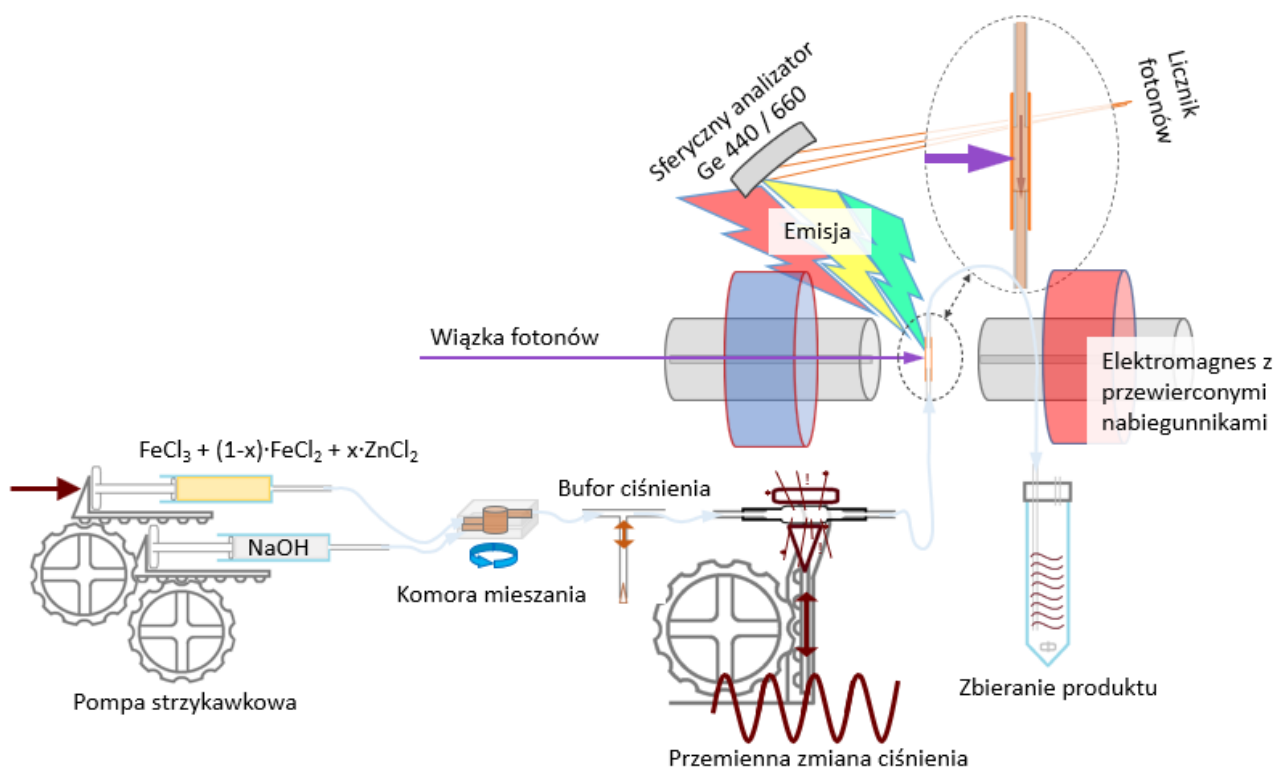
Reakcja współstrącania jest aktualnie najczęściej wykorzystywaną metodą produkcji superparamagnetycznych cząstek tlenków metali minimalnie wyprzedzając metodę hydrotermalną.¹²⁸ Główną techniką tego typu jest synteza w środowisku zasadowym z pochodzących z soli kationów i anionów, które łączą się w nierozpuszczalny tlenek wg reakcji:¹²⁹



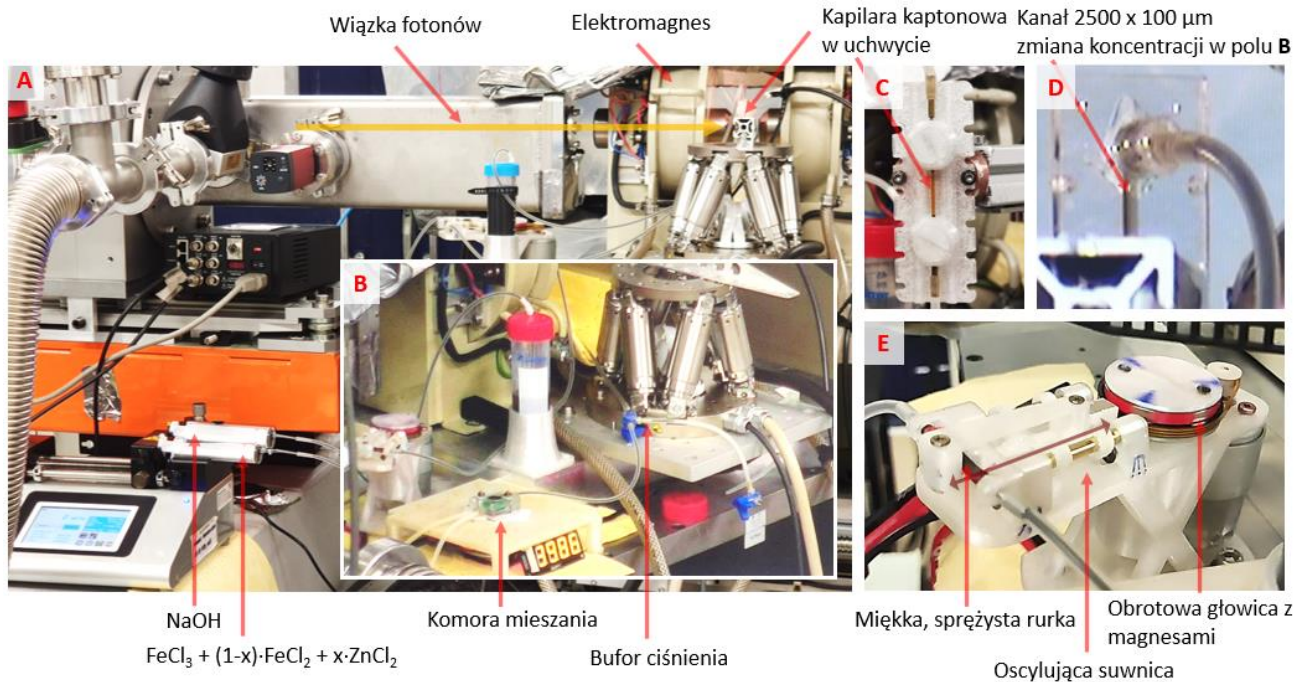
5.3

Do mieszanki soli wprowadza się stopniowo zasadę, co powoduje sukcesywne wytrącanie tlenku i wzrost nanocząstek. Reakcje tego typu są łatwe do skalowania, szybkie, proste do przeprowadzenia i nie wymagają używania niebezpiecznych substancji, ale bez użycia dobrze dobranych surfaktantów cząstki najczęściej nie mają perfekcyjnie krystalicznej struktury i wąskiego rozkładu wielkości. Rozkład wielkości można poprawić poprzez wprowadzenie załączków o dobrze zdefiniowanym rozmiarze i etapowe dodawanie reagentów, a stopień krystalizacji poprzez wygrzewanie odfiltrowanych nanocząstek. Rodzaj i stężenie zasady użytej do obniżenia pH i wywołania reakcji decyduje o wielkości nanocząstek.¹³⁰ W przeciwieństwie do wyżej opisanych metod, zachodzenie reakcji nie jest inicjowane w całym roztworze naraz, a więc w szczególności podczas ręcznego wkrapiania zasady do mieszanego roztworu soli ciężko uzyskać powtarzalne efekty. Z użyciem tego rodzaju syntezy został przeprowadzony eksperyment synchrotronowy na nanocząstkach niestechiometrycznych ferrytów cynkowych, w celu określenia struktury i magnetyzmu w zależności od dodatku cynku oraz czasu, który upłynął od momentu strącenia (rys. 4.2, rys. 4.3).

Metoda zol-żel polega na doprowadzeniu do powstania w roztworze zawieszonych cząstek fazy stałej, tj. przetworzenie roztworu do zolu np. poprzez hydrolizę prekursorów. Następnym krokiem jest spowodowanie jakiegoś rodzaju agregacji, koagulacji, polimeryzacji tych cząstek w większe struktury, np.



Rys. 4.2. Schemat układu pomiarowego wykorzystanego w eksperymencie RIXS-MCD dla cieczy zawierającej produkty syntezy niestechiometrycznych ferrytów cynkowych $Zn_xFe_{3-x}O_4$. Roztwór chlorków $Fe(II)$, $Fe(III)$ i $Zn(II)$ jest podawany za pomocą pompy strzykawkowej do małej, szczelnej komory z mieszadłem magnetycznym. Drugim wlotem podawany jest roztwór $NaOH$. Podczas ręcznego wkrapiania zasady do kolby laboratoryjnej występuje szereg niepożądanych zjawisk. Bardzo wolne wkrapianie lub szybkie mieszanie może spowodować silne utlenianie reagentów i powstanie innego tlenku od zamierzonego, w tym całkowicie niemagnetycznego. Stała szybkość pompowania i mieszania bez udziału człowieka w zaprezentowanym układzie ma zapewnić powtarzalny wzrost cząstek, a odcięcie od dostępu powietrza - brak utleniania. Produkt uzyskany w komorze mieszania jest magnetyczny niezależnie od szybkości obrotów. W celu przeprowadzenia eksperymentu został zaprojektowany także system zapobiegający szybkiemu opadaniu aglomerujących cząstek. Jego praca polega na naprzemiennym ściskaniu i rozluźnianiu wężyka, co powoduje zmianę prędkości przepływu roztworu i jednorodnie wymieszanie cząstek w cieczy. Pozwala to na zachowanie stałej koncentracji na całej długości wężyka podczas pomiaru. Pomiędzy komorą mieszania i elementem ściskającym wężyk umieszczony jest trójnik ze ślepyim kanałem wypełnionym powietrzem. Zmiany ciśnienia po prawej stronie powodują mieszanie roztworu, a po lewej sprężanie powietrza w dodatkowym kanale, co skutecznie powstrzymuje wpompowywanie produktu syntezy z powrotem do komory.



Rys. 4.3. Zdjęcia z eksperymentu synchrotronowego na nanocząstkach $Zn_xFe_{3-x}O_4$. **A:** Zdjęcie układu obejmujące pompę strzykawkową z reagentami, tor wiązki promieniowania, elektromagnes oraz hexapod CNC z uchwytem na kapilarę służący do centrowania próbki. **B:** Komora mieszania na mieszadle magnetycznym zaprojektowanym pod kątem dokładnej kontroli prędkości (ustawione $4000(\pm 15)$ RPM) i prędkości obrotowej do 12k RPM. Po lewej widoczny jest mechanizm wytwarzający zmianę ciśnienia, po prawej bufor wyrównujący ciśnienie przed komorą. **C:** Kapilara w uchwycie. Kapilara montowana jest na stalowe rurki wyszlifowane z zewnątrz w powierzchnię fragmentu stożka o kącie rozwarcia bliskim zero. **D:** Alternatywny sposób ekspozycji roztworu na promieniowanie poprzez zastosowanie mikrokanalu (firmy microfluidic-ChipShop). Ścianki kanału są grubsze i mocniej blokują promieniowanie, ale przepływ przez kanał jest szybszy ze względu na mniejszy przekrój. Na zdjęciu widoczna jest zmiana koncentracji w poprzek kanału w zewnętrznym polu magnetycznym, uniemożliwiająca pomiar pętli histerezy w kapilarze. Poza wnętrzem nabiegunków elektromagnesu pole nie jest jednorodne. Największy gradient występuje przy ich brzegach, zbyt blisko osi pomiaru, aby dało się wyrównać koncentrację cząstek przepływających w pobliżu ogniska spektrometru. Wstępne wyniki pokazują, że jest możliwe znalezienie pozycji w poprzek kanału, w której koncentracja cząstek jest stała niezależnie od wartości przyłożonego pola. **E:** Mechanizm powodujący zmianę ciśnienia w wężyku. Na obrotowej głowicy znajdują się magnesy ustawione biegunem na zewnątrz, naprzemiennie, co powoduje naprzemiennie popychanie i przyciąganie magnesu zamontowanego w suwnicy. W odległości odpowiednio dużej, aby zapewnić brak wpływu pola magnetycznego na roztwór znajduje się sprężysta rurka, które jest ściskana z częstotliwością 30 Hz. Użycie magnesów skutkuje wywieraniem na układ określonego nacisku, a nie odkształcenia, co w przypadku zatkania mikrokanalu (co w przypadku magnetycznych, niestabilizowanych cząstek zdarza się w szczególności na wąskim wlocie) nie powoduje nadmiernego wzrostu ciśnienia i rozszczelnienia układu. Użycie magnesów zmniejsza także liczbę ruchomych elementów i ogranicza zmęczenie materiału, co jest istotne przy ciągłej pracy podczas eksperymentów. Szybkość przepływu wywołanego przez pompę wynosi ok. 2 mm/s, natomiast amplituda przepływu wywołanego przez ściskanie ok. 70 cm/s. Amplituda przesunięcia w kanale wynosi ok. 12 mm. Amplituda może zostać zwiększona przez zastosowanie większych elementów i magnesów, natomiast częstotliwość przez szybsze obroty głowicy. Praca z dużą częstotliwością również wymaga silniejszych magnesów, aby utrzymać amplitudę przesunięcia przy krótszym czasie działania siły pomiędzy magnesami. Mechanizm jest potrzebny, aby mierzyć *in-situ* strącany produkt syntezy. Bez niego aglomerujący i osiadający produkt przepływa do miejsca pomiaru po bardzo zmiennym czasie i w zmiennym stężeniu, zatrzymując się w szczególności na zagięciach kanałów na nieokreślony czas. Układ może także zostać użyty do zasysania gotowych roztworów, które przed zasysaniem wymagają tylko mieszania. Użyte chlorki osobno połączone z zasadą tworzą wodorotlenki w galaretowej postaci, które po czasie opadają na dno kolby w postaci proszku. Wymieszane ze sobą wodorotlenki także przechodzą reakcję prowadzącą do powstania magnetycznych tlenków żelaza. Czas reakcji zależy od zwłoki pomiędzy strąceniem wodorotlenków a ich wymieszaniem i jest rzędu kilku godzin lub dni. Zasysanie mieszaniny przechodzącej przez taką reakcję pozwala na pomiar krawędzi absorpcji z dużą rozdzielczością czasową względem prędkości reakcji.

poprzez odparowanie rozpuszczalnika. Z reguły struktury takie są usieciowane w trzech wymiarach i wymagają osuszenia, wygrzania oraz zmielenia w celu uzyskania końcowego produktu. Żel można także wysuszyć i otrzymać kserożel, strukturę o dużej ilości porów o rozmiarach nanometrycznych i bardzo rozwiniętej powierzchni, albo wysuszyć w warunkach nadkrytycznych, bez jakiegokolwiek zapadania się trójwymiarowej struktury żelu i otrzymać aerożel, o gęstości całej otrzymanej bryły niewiele większej niż gęstość powietrza. Metoda zol-żel wymaga wielu kroków i jest czasochłonna, ale jej wynikiem są cząstki o dobrze zdefiniowanym składzie chemicznym i kształcie, a także opcjonalnie przewodności. W pośrednich

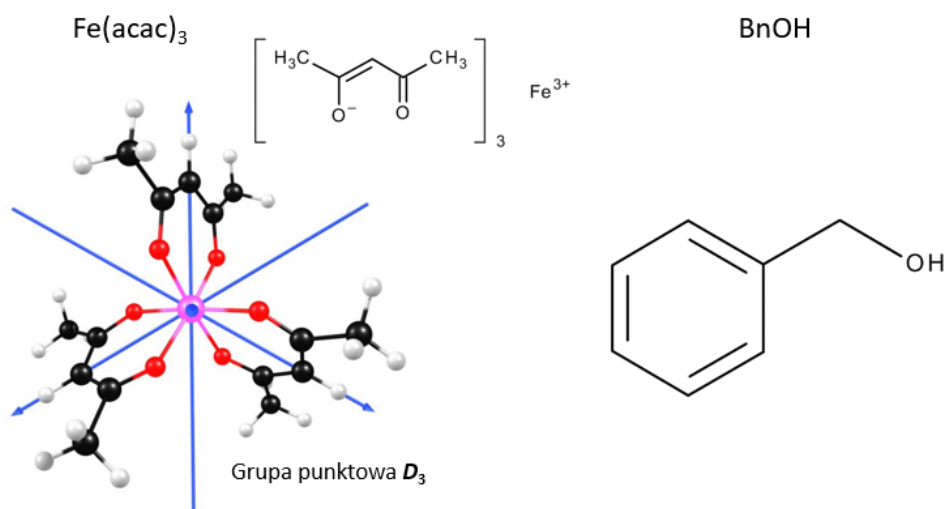
krokach, np. do zolu, można wprowadzić dodatki do formowanej struktury finalnie otrzymując kompozyty, np. domieszkowane zeolity.^{128,130,131}

W metodzie hydrotermalnej prekursor ulega przemianom pod wpływem wysokiej temperatury, np. w reakcji hydrolizy soli do kwasu i wodorotlenku i następującej dehydratacji wodorotlenku do tlenku. Reakcje najczęściej są prowadzone w temperaturach znacznie przekraczających 100 °C, a więc istotnym parametrem jest zwielowokrotnione ciśnienie sięgające kilkudziesięciu atmosfer. W związku z tym synteza taka jest z reguły przeprowadzana w autoklawach i w podstawowej wersji ogranicza się do zamknięcia roztworu z prekursorami i ogrzewania przez wymagany czas. Poza domeną nanotechnologii metoda ta jest używana do produkcji monokryształów hodowanych przy gradiencie temperatury. Gradient jest też wprowadzany przy produkcji nanocząstek do zwiększenia rozmiarów cząstek. Wyższa temperatura wystarczy do utrzymania fazy rozpuszczonej, a w obszarze niskiej temperatury zachodzi powolne osadzanie i wzrost monokryształu. Metoda pozwala na dużą kontrolę nad końcowym kształtem i wielkością nanocząstek. Wielkość cząstek generalnie rośnie z koncentracją prekursorów i czasem reakcji.^{128,131,132}

Użycie rozpuszczalników organicznych pozwala na osiągnięcie znacznie wyższych temperatur bez wrzenia roztworu. Dzięki temu nie jest wymagane użycie szczelnych naczyń odpornych na wysokie ciśnienia, a reakcje mogą być prowadzone z użyciem standardowego szkła laboratoryjnego. Rozpuszczalniki organiczne mogą pełnić wiele funkcji w reakcji, m. in. z powodu rozpadu na różne związki w zależności od temperatury. Przykładowo, związki te mogą promować albo utlenianie albo redukcję metali (najczęściej pochodzących z prekursorów organicznych zawierających metale z wiązaniem M-O lub M-C) albo promować wzrost w różnych kierunkach krystalicznych.^{112,133} Do mieszaniny może także zostać dodana woda jako jeden z kluczowych reagentów, np. dla zajścia hydrolizy. Niektóre ścieżki reakcji powodują powstanie cząsteczek wody, które natychmiast biorą udział w dalszych przemianach. Procesy wymagające cząsteczek wody mogą zachodzić nawet w obecności wilgoci z powietrza, dlatego ważna jest kontrola wilgotności prekursorów organicznych.¹³⁴ Wadą takich syntez dla większej skali jest użycie niezdrowych i drogich reagentów, szczególnie przy wymogu wysokiej czystości.

Badana reakcja

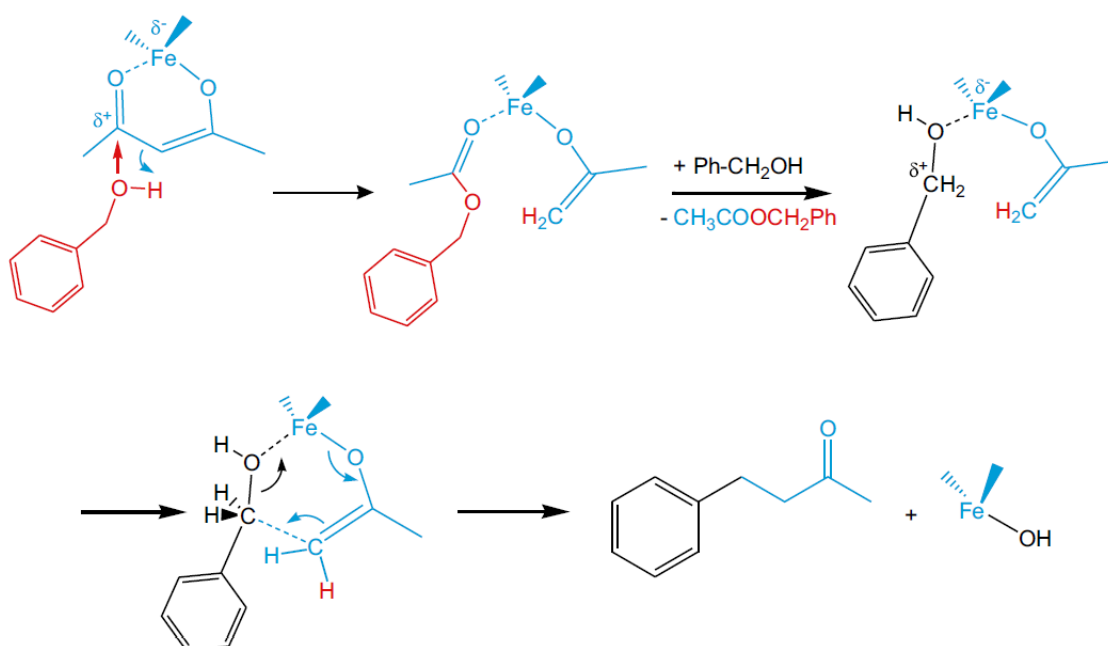
Reakcja wybrana do eksperymentów to termiczna dekompozycja acetyloacetonianów żelaza $\text{Fe}(\text{acac})_3$ i kobaltu $\text{Co}(\text{acac})_2$ w alkoholu benzylovym ($\text{Bn}(\text{OH})$, rys. 4.4).



Rys. 4.4. Budowa cząsteczek $\text{Fe}(\text{acac})_3$ i BnOH . W cząsteczce acetyloacetonianu żelaza (III) jon żelaza jest otoczony przez sześć atomów tlenu, podobnie jak w spinelu, ale ze względu na kształt ligandów dokładna symetria otoczenia jest zgodna z grupą punktową D_3 , a nie O_h .

Alkohol pełni funkcję ośrodka ciekłego o wysokiej temperaturze wrzenia ok. 205 °C i samozapłonu ok. 435 °C. Tworzy redukujące środowisko i w pewnym stopniu stabilizuje nanocząstki przeciwdziałając łączeniu w aglomeraty i opadaniu. Reakcja ma szereg zalet o dużym znaczeniu w eksperymencie synchrotronowym mającym na celu określenie struktury i magnetyzmu rosnących nanocząstek:^{112,113,133,135}

- Synteza nie wymaga żadnych dodatków, przez co liczba potencjalnych składników w mieszaninie jest ograniczona, co ułatwia analizę zmierzonych widm. Alkohol benzylový ulega częściowemu rozkładowi na inne substancje organiczne, w tym m. in. konieczne do rozkładu acetyloacetonianów (rys. 4.5, na podst. ¹¹²) i redukcji żelaza, ale występują one w znikomej ilości, co odpowiada za wolne tempo reakcji i trudność w identyfikacji ścieżek chemicznych prowadzących do powstania klastrów tlenku żelaza i większych nanocząstek.
- Reakcja trwa kilka godzin w temperaturach 180-200 °C, co daje wystarczająco długi czas dla zebrania widm.
- Cząstki otrzymywane tą metodą mają wysoce krystaliczną strukturę bez widocznych defektów i otoczki (najprawdopodobniej z powodu długiego czasu trwania reakcji i wysokiej temperatury), co pozwala ograniczyć hipotezy związane z defektami struktury. W przypadku syntezy Fe₃O₄ końcowy produkt posiada magnetyzację nasycenia taką, jak wysokiej jakości kryształy magnetytu w makro skali, sięgającą 120 Am²/kg. Cząstki osiągają też stosunkowo małe rozmiary bliskie 10 nm, co jest korzystne dla analizy zmian w najmniejszych nanocząstkach, w których wytwarza się porządkowanie magnetyczne.
- Alkohol benzylový wytwarza dla metali redukujące środowisko, co zapobiega ewentualnemu utlenianiu magnetytu do maghemitu. Co ciekawe, alkohol ten może także utleniać metale, w niskich temperaturach (poniżej 80 °C), co prawdopodobnie wynika z rozkładu na inne związki organiczne.

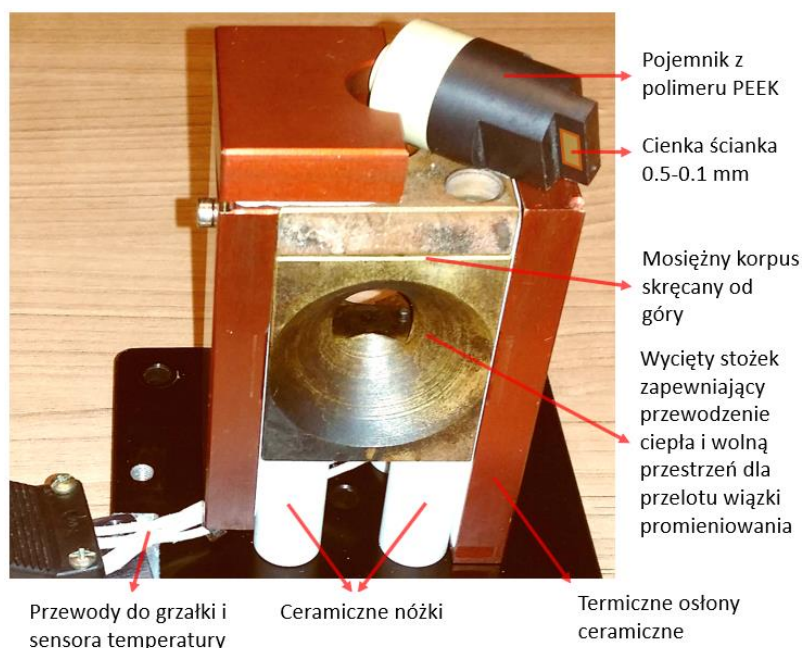


Rys. 4.5. Schemat reakcji chemicznych prowadzących do oderwania ogonów organicznych od acetyloacetonianu żelaza i powstania cząstek z grupą OH. Dalsze przemiany obejmują zastąpienie atomu wodoru metalem z innej cząsteczki, utworzenie wiązania -M-O-M- i ostatecznie powstanie tlenku żelaza.

- Ograniczona aglomeracja pozwala na minimalizację oddziaływań dipol-dipol pomiędzy cząsteczkami, które mogą mieć znaczny wpływ na odpowiedź magnetyczną całego układu.

Wadą wybranej metody jest szeroki rozkład wielkości cząstek w przypadku pominięcia pomocniczych surfaktantów (dla tej reakcji mogą to być: kwas oleinowy, eter fenylowy, oleiloamina (cis-1-amino-9-oktadeken - ang. *oleyamine*)), co jest niestety istotnym utrudnieniem w analizie korelacji w zmianach struktury i magnetyzmu. Dodatek surfaktantów powoduje także, że otrzymywane cząstki są mniejsze.¹³⁶

Reakcja była przeprowadzana w specjalnej celi reakcyjnej zaplanowanej do użycia w eksperymentach synchrotronowych, przygotowanej w ETH Zurich w grupie badawczej prof. Doroty Koziej i prof. Marcusa Niederbergera (rys. 4.6)¹³⁵. Acetyloacetoniany rozpuszczone w alkoholu benzylovym umieszczane są w cylindrycznym pojemniku zamykanym korkiem z uszczelką. Pojemnik wykonany jest z polimeru PEEK (z domieszkami zwiększającymi przewodność cieplną) i posiada przy dnie dodatkową komorę prostopadłościenną o cienkiej ściance o wymiarach ok. 2 x 3 mm (lub dwóch cienkich ściankach, jeśli cewa jest wykorzystywana w eksperymentach transmisyjnych) dla łatwej penetracji przez wiązkę promieniowania. W pomiarach synchrotronowych wykorzystano pojemniki o ściance grubości 100 μm , która po kilku syntezach ulegała silnemu wybrzuszeniu. W syntezie w laboratorium były używane pojemniki z grubą ścianką. Kontrola temperatury odbywa się za pomocą regulacji PID, która jest szeroko stosowana we wszelkiego rodzaju systemach wymagających kontroli parametrów. Kontrola taka została zaimplementowana także m. in. w mieszadło magnetyczne wykonane pod badania niestechiometrycznych ferrytów cynkowych (rys. 4.3) i w układzie do prowadzenia syntez w kolbie okrągłodennej na bazie standardowego płaszcza grzewczego.



Rys. 4.6. Cewa reakcyjna wykorzystywana do prowadzenia syntezy nanocząstek z udziałem termicznej dekompozycji acetyloacetonianów metali.

Użycie kontrolerów pozwala m. in. na zaprogramowanie wieloetapowego procesu i przeprowadzanie kolejnych reakcji przy małym udziale badacza. Reakcje kontrolowane automatycznie są prowadzone przede wszystkim w sposób powtarzalny, co jest krytycznym aspektem przy badaniach serii próbek z różnych etapów syntezy. Kontroler używany z celą reakcyjną posiada możliwość połączenia z komputerem, co pozwala na rozpoczęcie i sterowanie reakcją podczas eksperymentu synchrotronowego, kiedy cewa znajduje

się w odseparowanej, zamkniętej części linii badawczej, w której podczas pomiarów synchrotronowych nie jest możliwa obecność badaczy ze względu na ochronę przed promieniowaniem jonizującym.

4.2 TRANSMISYJNA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

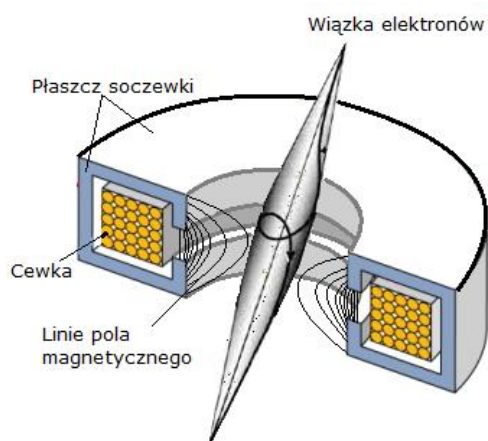
W mikroskopie elektronowym próbkę obrazuje się za pomocą strumienia elektronów. Pomiar oddziaływania wiązki elektronów z mierzoną próbką pozwala na analizę o wiele szerszą niż samo obrazowanie próbki. Podstawowymi sposobami otrzymywania strumienia elektronów są:

- o emisja termoelektronowa z włókna (np. wolframowego) uzyskiwana za pomocą rezystywnego rozgrzewania metalu,
- o wzbudzenie emisji elektronów z włókna za pomocą dużego natężenia pola elektrycznego, która również może być wzmacniana poprzez rozgrzewanie włókna.

Dругa z metod daje mniejsze źródło o większej intensywności i stabilniejszym strumieniu, natomiast jest bardziej wymagająca technologicznie.

Wyemitowane elektrony są następnie przyśpieszane polem elektrycznym o napięciu rzędu kilku-kilkunastu kilowoltów w trybie skaningowym i kilkuset w trybie transmisyjnym. Duży pęd elektronów oznacza małą długość fali de Broglie'a, która w przypadku mikroskopii jest wielokrotnie mniejsza niż rozmiary obserwowanych elementów, co pozwala na obserwację z rozdzielczością o rzędy wielkości przekraczającą możliwości mikroskopów optycznych. Długość fali de Broglie'a jest przy tym o wiele mniejsza niż rozdzielczość mikroskopów, która jest ograniczona przez możliwości skupiania wiązki. Energia kinetyczna elektronów pozwala na wzbudzenie stanów elektronowych próbki i emisję charakterystycznego promieniowania z pierwiastków występujących w próbce oraz wnikanie elektronów na odległość rzędu kilku do kilkuset nanometrów.

Formowanie strumienia realizowane jest za pomocą serii soczewek magnetycznych składających się z cewki i otaczającego ją płaszcz ferromagnetycznego formującego pole magnetyczne (rys. 4.7). Wiązka elektronów jest wprowadzana w ruch spiralny i odchylana siłą Lorentza, największą przy brzegu soczewki i malejącą do zera wzdłuż osi. W mikroskopii skaningowej wiązka jest skupiana na możliwie najmniejszym



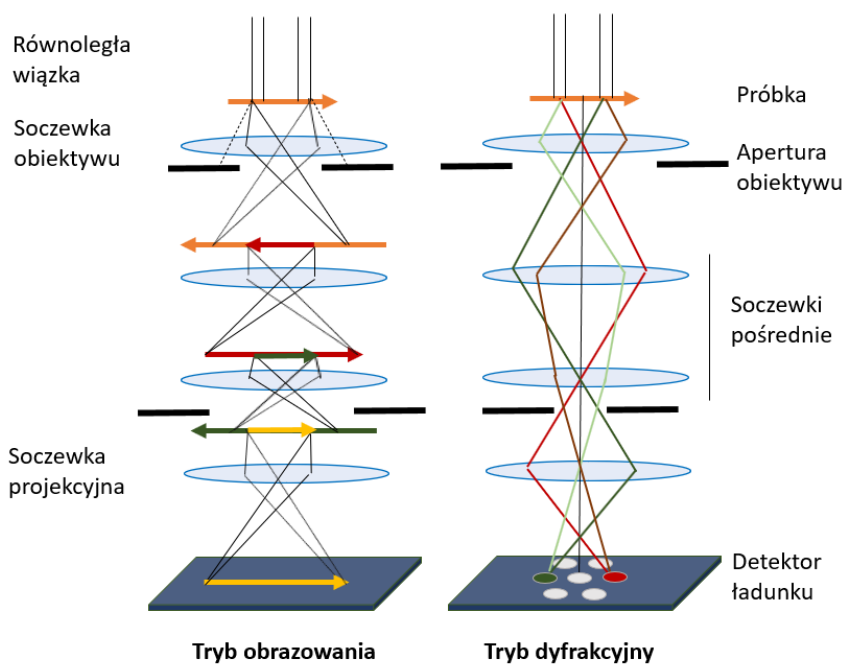
Rys. 4.7 Schemat soczewki magnetycznej i skupianej wiązki elektronów.

punkcie i przesuwana po powierzchni próbki. W mikroskopii transmisyjnej próbka o małej grubości, pozwalającej na transmisję elektronów (zwykle do ok. 100 nm), jest oświetlana wiązką równoległą, a następnie strumień przechodzący jest formowany w zależności od wybranej metody pomiaru. Przyśpieszone elektrony rozpraszają się na powierzchni próbki, ale także wzbudzają materię na jaką padają, co stwarza możliwości pomiaru elektronów i fotonów wyemitowanych wtórnie z próbki i poskutkowało opracowaniem wielu technik badawczych. Rozdzielczość mikroskopów jest ostatecznie zdeterminowana przez ograniczenia soczewek, przy czym jest lepsza dla mikroskopów transmisyjnych i aktualnie wynosi poniżej 0.1 nm. Skupiona wiązka elektronów może być także

używana do wpływania na strukturę materiałów w próbce (np. naświetlanie fotorezystów, co pozwala na wytwarzanie układów scalonych) i substancji dodawanych do komory mikroskopu (np. do katalizowania reakcji chemicznej i osadzania produktu w wybranym miejscu próbki, co pozwala na wykonywanie trójwymiarowego druku w skali nano).

W mikroskopie transmisyjnym (ang. *transmission electron microscopy*, TEM) droga wytworzonej wiązki prowadzi kolejno przez: soczewki i aperturę kondensora wytwarzające wiązkę równoległą, próbkę o grubości pozwalającej na przejście elektronów, soczewki i aperturę obiektywu, soczewki pośrednie i projekcyjne, a na końcu dwuwymiarowy detektor - najczęściej matrycę CCD (rys. 4.8). Lista ta jest znacząco modyfikowana i rozszerzana w toku rozwoju mikroskopów. Dobór siły skupiającej soczewek oraz ustawienia apertur pozwala w szczególności na obrazowanie w następujących trybach (rys. 4.9, na podstawie ¹³⁷):

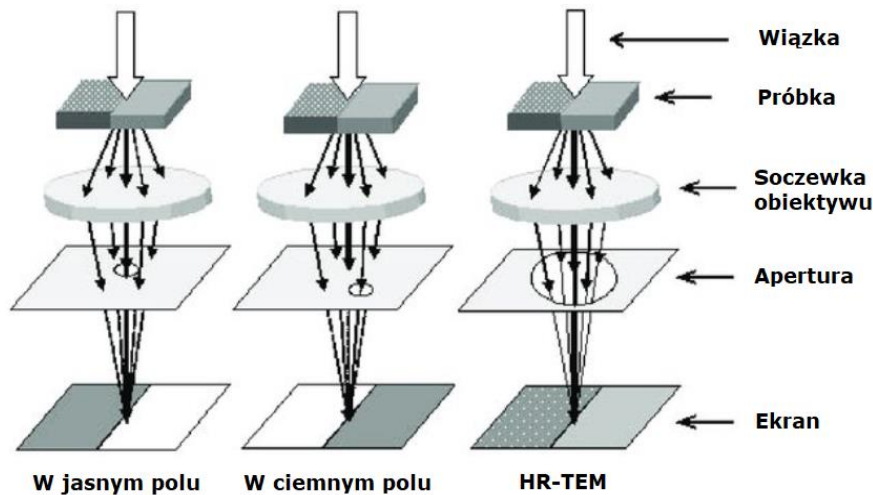
- W jasnym polu, czyli w pomiarze wiązki bezpośrednio przechodzącej przez próbkę. Część rozproszona jest blokowana przez aperturę obiektywu. Ten tryb daje intuicyjnie zrozumiały obraz transmisyjny próbki, jest standardowo uzyskiwany podczas badania i polega na detekcji kontrastu amplitudy wiązki. Dla nanocząstek jest to jedna z najbardziej pożądaných metod badawczych, pozwalająca na bezpośrednią obserwację morfologii.
- W ciemnym polu, czyli w pomiarze kontrastu amplitudy tylko elektronów rozproszonych, przy jednoczesnej blokadzie wiązki transmisyjnej za pomocą odpowiedniego doboru apertury obiektywu. Rozpraszanie jest mocno zależne od liczby atomowej pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki, a więc ten tryb pozwala na jakościową analizę rozkładu lekkich i ciężkich pierwiastków w próbce.
- W dyfrakcji Lauego na strukturze krystalicznej, na obszarze próbki wybranym poprzez dobór apertury (ang. *selected area electron diffraction*, SAED). W tym trybie uzyskuje się kontrast fazowy. Apertura za próbką jest szeroko otwarta, a soczewki odchylają równoległą wiązkę padającą na próbkę w małym stopniu, na tyle aby pokryć nią powierzchnię detektora, a detekcji jest poddawany kontrast fazowy, który uwidacznia się przede wszystkim w postaci jasnych prążków w pozycjach konstruktywnej interferencji. W przypadku ograniczenia badanego obszaru do jednego monokryształu wzór dyfrakcyjny jest dyskretny, natomiast w pomiarze nanocząstek wystarczającą intensywność można uzyskać oświetlając naraz wiele cząstek, co skutkuje wymieszanym dyskretnych widm o różnych orientacjach i wzorze w formie pierścieni. Obraz może zostać



Rys. 4.8. Schemat podstawowych trybów pracy transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

przetransformowany za pomocą transformaty Fouriera do przestrzeni odległości międzyatomowych i pomóc w analizie struktury krystalicznej.

- W trybie wysokorozdzielczym (ang. *high resolution TEM*, HR-TEM, rys. 4.9, tłum. rys. z ¹³⁸) wykorzystuje się podobny układ, jak do obrazowania w jasnym polu, ale dopuszcza się fale rozproszone pod małymi kątami. Ten tryb wymaga skomplikowanej konfiguracji w okolicach parametrów najdokładniejszego skupienia wiązki. Pozwala na zobrazowanie w skali lokalnej struktury atomowej w próbce, defektów, granic między fazami, wyznaczanie odległości międzypłaszczyznowych itp. W badaniu nanocząstek pozwala ocenić stopień w jakim cząstki składają się z faz krystalicznej i amorficznej i na ile faza krystaliczna jest wolna od defektów.



Rys. 4.9 Schemat podstawowych trybów obrazowania TEM.

Istotną cechą elektronowej mikroskopii transmisyjnej jest oddziaływanie wiązki elektronów z polem magnetycznym wewnątrz materiałów magnetycznych, co pozwala na uzyskanie kontrastu magnetycznego. Pole magnetyczne domen ustawionych w różnych kierunkach skutkuje odchyleniem się przechodzących przez nie wiązek i zbliżanie lub oddalanie się granic obrazu domen. Sąsiadujące domeny o kierunkach $\uparrow\downarrow$ odchylają wiązkę w prawo/lewo, co powoduje nałożenie się obrazów z granic domen i powstanie jasnych linii na granicach (lub oddalenie od siebie obrazów i powstanie ciemnych granic dla odwrotnej polaryzacji). Technika wykorzystująca to zjawisko nazywa się mikroskopią lorentzowską. Nawet w przypadku jednodomenowych nanocząstek magnetycznych może być przydatna w obserwacji magnetycznej orientacji cząstek w aglomeratach i ocenie oddziaływań dipol-dipol pomiędzy cząstkami¹³⁹.

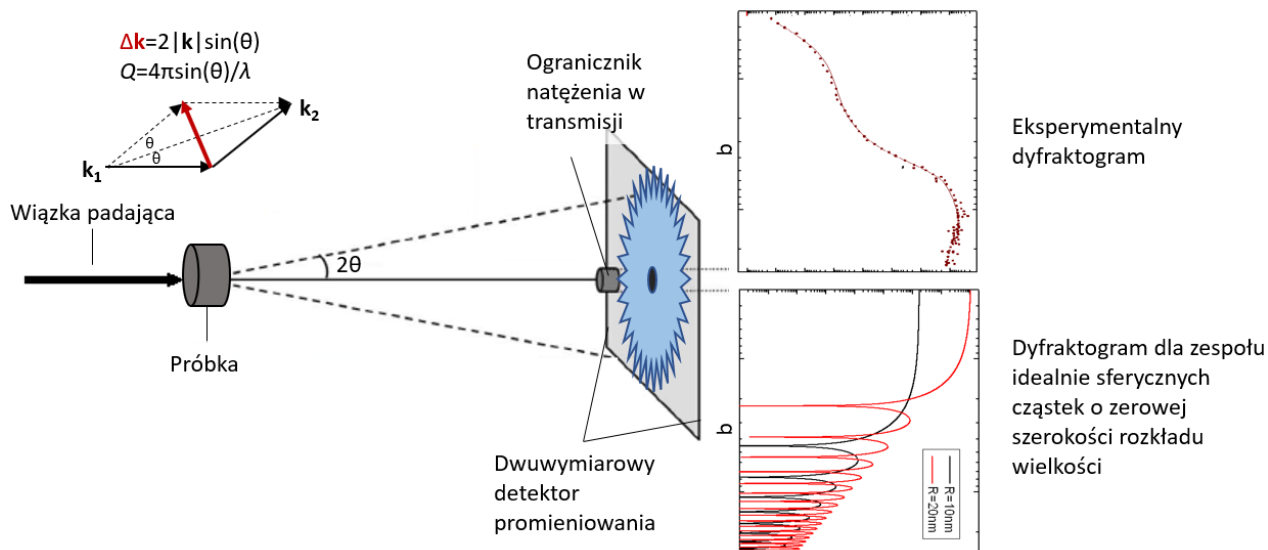
4.3 DYFRAKTOMETRIA RENTGENOWSKA ROZPRASZANIA POD MAŁYMI KĄTAMI

W badaniach rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami (ang. *Small Angle X-ray Scattering*, SAXS) mierzy się rozpraszanie elastyczne w celu badania morfologii próbek (rys. 4.10). Intensywność rozpraszania jest proporcjonalna do kwadratu amplitudy, czyli (połączenie wzorów 4.6 i 4.8):

$$I(\mathbf{Q}) \propto \sum_j \sum_k f_j f_k e^{-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)}. \quad 5.4$$

Powyższą sumę można uprościć dla struktury izotropowej do tzw. formuły Debye'a:

$$\sum_j \sum_k f_j f_k \frac{\sin(Q|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)}{Q|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}. \quad 5.5$$



Rys. 4.10 Schemat badania SAXS.

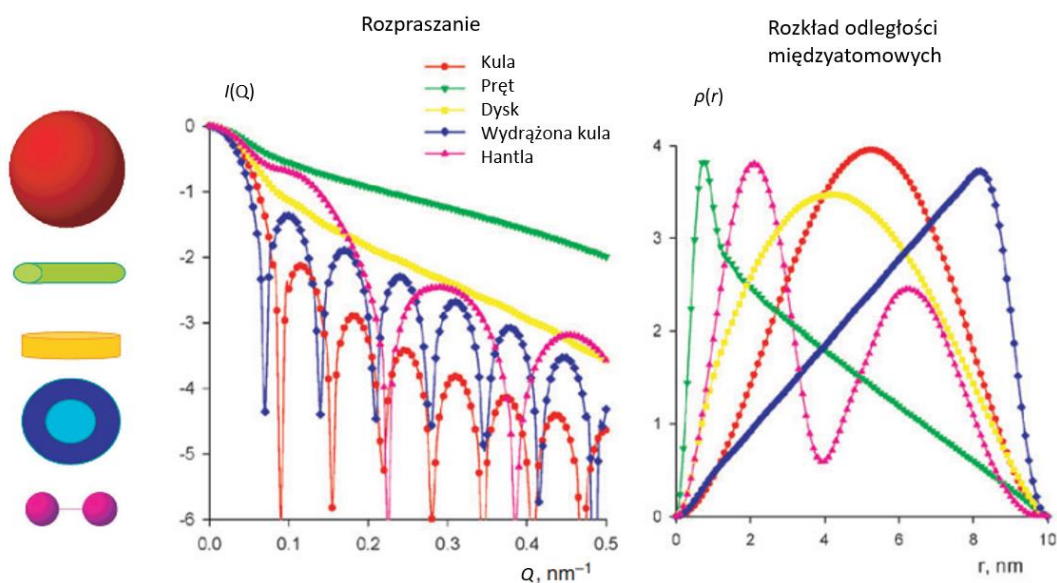
Ułamek w wyrażeniu 5.5 to funkcja $\text{sinc}(Q)$, której kształt można odnaleźć w wielu dyfraktogramach. Duże odległości międzyatomowe ($|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$) matematycznie oznaczają mnożenie argumentu funkcji $\text{sinc}(Q)$ przez większy czynnik, a więc zacieśnienie wykresu funkcji. W technice SAXS oznacza to zbliżenie prążków i zwiększenie intensywności w pobliżu $Q=0$. W ogólności im większe struktury, tym istotniejsze jest rozpraszanie pod małymi kątami. Długość fali promieniowania λ i wynikająca z niej wartość Q dla rozpraszania pod kątem rzędu pojedynczych stopni (rys. 4.10) odpowiada rozpraszaniu na odległościach odpowiadającym średnicy nanocząstek. Dla większych struktur, zamiast pomiaru dla jeszcze mniejszych kątów, można wykorzystać dłuższą falę. Ma to jednak wadę w postaci słabszej transmisji.

Zależność intensywności rozpraszania od wektora rozpraszania Q pozwala wyliczyć rozkład odległości $\rho(r)$ (rys. 4.11, na podst. ¹⁴⁰):

$$\rho(r) = \frac{r^2}{2\pi^2} \int_0^\infty Q^2 I(Q) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr, \quad 5.6$$

gdzie r oznacza odległość pomiędzy centrami rozpraszania.

Dla bardzo małych kątów obserwuje się głównie transmisję pierwotnej wiązki i stosunkowo słabe rozpraszanie. Z tego powodu dużym problemem technicznym jest ograniczenie padania na ekran wiązki

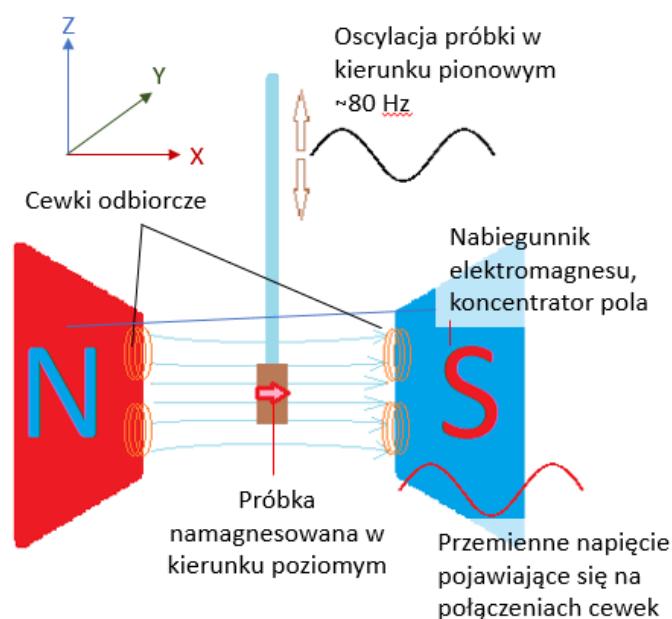


Rys. 4.11. Przykład wyników badania SAXS dla różnych kształtów.

pierwotnej. Wymaga to silnej kolimacji, co ogranicza wielkość intensywnej plamki transmisji na ekranie. W innym wypadku na rozpraszanie pod małymi kątami nałoży się nieskolimowana wiązka, również emitowana pod małymi kątami. Dodatkowym problemem jest dokładny pomiar tła (układu, ośrodka nośnego dla badanego materiału), który dla poprawnej analizy musi być odjęty od całkowitego sygnału. W badaniach SAXS zazwyczaj stosuje się fotony o energii 5-20 keV (długość fali w zakresie ok. 0.25-0.06 nm) i ogranicza do kątów ok. $0.1^\circ - 10^\circ$, co daje mniej więcej stały przekrój czynny na elastyczne rozpraszanie Thomsona na elektronach oraz umożliwia badanie struktur o rozmiarach w zakresie 1-100 nm. SAXS jest często używany do badań zwiniętych białek, ale także jest jedną z podstawowych metod badania morfologii nanocząstek.

4.4 MAGNETOMETR WIBRACYJNY

Badania magnetometryczne zostały wykonane za pomocą magnetometru z wibrującą próbką (ang. *vibrating sample magnetometer*, VSM). W tej metodzie próbka jest wprowadzana w ruch oscylacyjny (najczęściej w kierunku pionowym, 'Z', rys. 4.12). Zewnętrzne pole magnetyczne wytwarzane przez elektromagnes indukuje lub modyfikuje wypadkowy moment magnetyczny próbki. Oscylacja próbki sprawia, że dookoła niej występuje zmienny strumień pola magnetycznego, który zgodnie z prawem Faradaya może wygenerować w cewce siłę elektromotoryczną proporcjonalną do częstotliwości drgań i wartości momentu magnetycznego próbki. Po dwóch stronach wibrującej próbki umieszcza się po parze cewek odbiorczych. Cewki w parze są nawinięte w przeciwnych kierunkach, a sama próbka w pozycji spoczynkowej znajduje się na wysokości pomiędzy cewkami i w równej odległości od obu par.



Rys. 4.12 Schemat magnetometru wibracyjnego.

Zastosowanie par cewek pozwala zniwelować wpływ drgań poprzecznych na pomiar. Moment skierowany do środka cewek (wzdłuż X) i poruszający się w kierunku do cewek lub w poprzek (X lub Y) powoduje wzrost (lub spadek) strumienia w obu cewkach z pary, a więc wzrost napięcia w jednej z cewek i spadek w drugiej (z powodu odwrotnego kierunku nawinięcia). Ostatecznie na połączeniach wyjściowych cewek nie pojawi się dodatkowe napięcie. Ruch wzdłuż pary (w kierunku Z) powoduje wzrost strumienia w jednej z cewek i spadek w drugiej, a więc dwukrotnie większe napięcie na wyjściu. Moment próbki w kierunku Y daje zerowy strumień przez cewki, ale może zostać zmierzony przy zastosowaniu dodatkowego

zestawu cewek zamontowanego w tym kierunku (z przodu i tyłu na rysunku), co pozwala mierzyć osobno moment w kierunkach X i Y i wyznaczyć tensor podatności magnetycznej.

Za pomiar napięcia odpowiada często spotykana detekcja fazoczuła (z ang. wzmacniaczem *lock-in*), w której mierzona i wzmacniana jest amplituda sygnału sinusoidalnego o zadanej częstotliwości (w tym przypadku pobieranej z głowicy wprawiającej próbkę w drganie). Mierzone napięcie jest przeliczane na moment magnetyczny za pomocą pomiaru certyfikowanej próbki kalibracyjnej. Przy określonym dla niej natężeniu pola magnetycznego próbka posiada określony moment magnetyczny. Napięcie generowane przez próbkę na cewkach detekcyjnych przy dowolnym ustawieniu nabiegunników pozwala obliczyć współczynnik kalibracyjny moment/napięcie. Czynnikiem ten jest stały dla dowolnej próbki, dopóki zachowana jest geometria układu i przybliżenie dipolowe dla próbki.

Metoda VSM jest więc koncepcyjnie stosunkowo prosta. Problemem jest pomiar próbek o bardzo małych momentach, jak cienkie warstwy albo rozcieńczone dyspersje nanocząstek, kiedy to wibrujący obiekt składa się w większości z materiałów, których podatność wytwarza silny sygnał tła. W obu przypadkach pojawia się problem oddzielenia słabego sygnału próbki od sygnału pochodzącego np. od uchwytu, pojemnika, podłoża, cieczy nośnej, a zwiększenie koncentracji nanocząstek pociąga za sobą zwiększenie oddziaływania dipol-dipol i zmianę kształtu pętli. Problem sygnału tła jest szczególnie istotny dla małych cząstek, dla których zależność $M(H)$ w dostępnych polach tylko nieznacznie odbiega od linii prostej, czyli typowej zależności para- lub dia-magnetycznego tła.

Do magnetometrów VSM można dołączyć wiele przystawek poszerzających zdolności pomiarowe, np. przystawkę do pomiaru magnetooporu, pomiarów podatności AC i pomiarów temperaturowych. Te ostatnie były w szczególności wykorzystywane podczas wykonanych prac badawczych.

Kriostat zbudowany jest w ten sposób, że próbkę z uchwytem otacza się próżniowym płaszczem, przez który przechodzą pary powstające po odparowaniu wprowadzanego na dno ciekłego azotu lub helu. Ponad ujściem cieczy znajduje się grzałka ogrzewająca pary przemywające resztę kriostatu i termometr. Moc grzałki jest ustalana algorytmem PID na podstawie temperatury zmierzonej w okolicach próbki, a zatem osiągnięcie wymaganej temperatury samej próbki jest opóźnione względem wskazania. Dokładny pomiar wymaga osiągnięcia równowagi w obszarze dookoła próbki, co wydłuża pomiary magnetyzacji względem temperatury i jest źródłem różnic w wynikach otrzymanych przy różnej szybkości pomiaru (dotyczy to np. pomiarów krzywych ZFC-FC i temperatury blokowania).

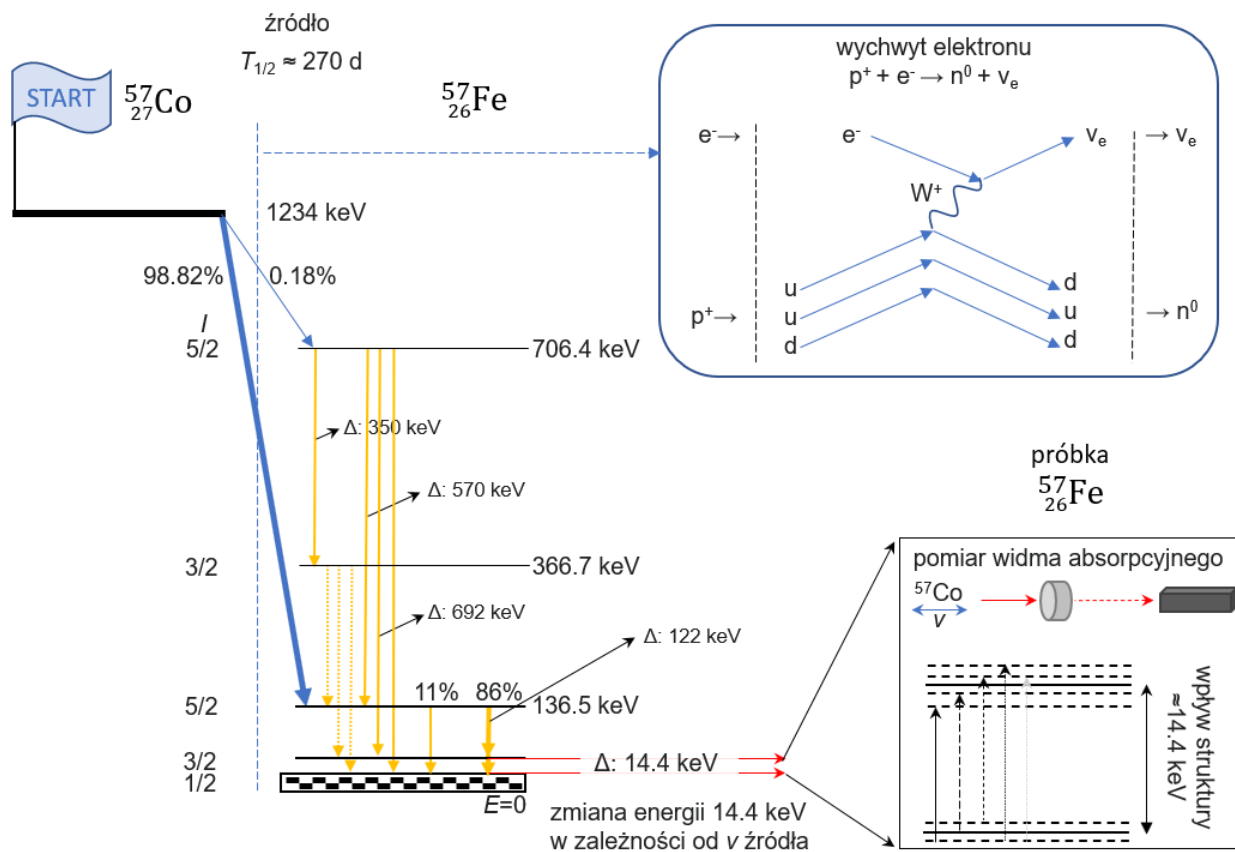
Piecyk ma podobną konstrukcję jak kriostat, ale w pracy z nim wykorzystuje się gaz szlachetny, najczęściej argon, jako środek roboczy. Piecyki pozwalają osiągać temperatury powyżej 1000 °C przy jednoczesnej ochronie próbki przed utlenianiem.

Granice pomiaru w zakresie dostępnego natężenia pola wyznacza elektromagnes i jego konfiguracja: zasilacz zdolny do wytworzenia prądu w cewkach o natężeniu wystarczającym do uzyskania magnetycznej saturacji rdzenia, koncentrator pola o jak najmniejszej powierzchni przy próbce, ale wystarczająco dużej, aby pole w obszarze ruchu próbki było jednorodne i minimalna odległość nabiegunników od próbki, przy której traktowanie próbki jako dipola jest uzasadnione. Aparatura zastosowana w badaniach pozwala na osiągnięcie indukcji magnetycznej ok. 2.5 T dla małych próbek i małych odległości pomiędzy nabiegunnikami, a przy użyciu przystawek do pomiarów temperaturowych, które ograniczają przysuwanie do siebie nabiegunników, do 1.7 T. Warto zwrócić uwagę, że zwiększanie natężenia pola magnetycznego odbywa się dużym kosztem. Aktualnie najsilniejszy elektromagnes przeznaczony do pomiarów w stałym polu składa się ze słabszego, zewnętrznego elektromagnesu nadprzewodzącego (ponieważ duże pola niszczą stan nadprzewodnictwa) i mniejszego, silniejszego elektromagnesu Bittera, którego chłodzenie

wymaga użycia 15000 litrów wody na minutę, a jego zasilacz generuje prąd o natężeniu do 47000 amperów i ma moc 33 megawatów, przez co może pracować tylko w okresach małego zużycia prądu w sieci elektroenergetycznej. Wszystko to pozwala na osiągnięcie indukcji 45 T w otworze o średnicy 32 mm.¹⁴¹

4.5 SPEKTROSKOPIA MÖSSBAUERA

Spektroskopia Mössbauera polega na pomiarze absorpcji fotonów przez jądra atomowe. Widmo mierzy się dla wybranego izotopu względem energii padających fotonów w bardzo wąskim zakresie energii i z wysoką rozdzielczością. Źródłem wiązki padającej jest izotop promieniotwórczy, który w swoim naturalnym szeregu promieniotwórczym posiada stan wzbudzony takich samych jąder atomów, jakie chcemy badać w próbce (rys. 4.13, na podst. ^{142,143}). Wzbudzone jądro uzyskane po rozpadzie emituje foton, który jest następnie absorbowany przez próbkę. Czas życia poziomów w jądrze jest dłuższy niż dla przejść elektronowych o wiele rzędów wielkości, a więc linie emisyjne są odpowiednio węższe, mają szerokości połówkowe rzędu neV. Energia fotonów jest modyfikowana w wąskim zakresie za pomocą efektu Dopplera, co pozwala na pomiar analogicznej różnicy w jądrowych poziomach energetycznych w próbce względem źródła.



Rys. 4.13. Schemat rozpadu ^{57}Co . Po około 270 dniach połowa jąder ulega rozpadowi poprzez wychwyt elektronu z najniższych powłok elektronowych. Kwark u w jądrze za pośrednictwem bozonu W^+ zamieniany jest na kwark d. Proton zamienia się w neutron, przez co liczba atomowa Co maleje o 1, do Fe. Część nadmiarowej energii po rozpadzie jest unoszona przez emitowane neutrino elektronowe, a reszta pozostaje w jądrze Fe w postaci wzbudzenia do wyższych stanów energetycznych jądra. Ok. 99% przypadków rozpadu skutkuje przejściem ^{57}Co w stan wzbudzony ^{57}Fe o energii o 136.5 keV wyższej od stanu podstawowego. 86% procesów relaksacji powoduje emisję fotonu o energii 122 keV, a następnie drugiego fotonu o energii 14.4 keV. Czas życia poziomu 14.4 keV jest rzędu 10^{-7} s. Fotony o energii 14.4 keV mogą zostać zaabsorbowane przez jądra izotopu ^{57}Fe w stanie podstawowym w próbce (ok. 2% naturalnych izotopów na powierzchni Ziemi) powodując przejście ze stanu o spinie $I=1/2$ do wzbudzonego o spinie $I=3/2$. Energia emitowanego fotonu jest modyfikowana poprzez wymuszony ruch próbki i efekt Dopplera, co pozwala na obserwację zmiennej absorpcji zależnej od stanów energetycznych jąder w próbce.

Ważnym aspektem ograniczającym spektroskopię Mössbauera jest problem ubytku energii emitowanego i absorbowanego fotonu na odrzut jądra, powodujący niedopasowanie poziomów energetycznych w jądrach w próbce i źródle. Foton o obniżonej energii nie jest absorbowany rezonansowo przez inne jądra tego samego typu. Aby był zachowany pęd podczas emisji, jądro uzyskuje pęd przeciwny do pędu fotonu, z pędem związane jest także ujęcie części energii emisji. Zwiększenie masy jądra we wzorze mv k -krotnie spowoduje k -krotny spadek prędkości, a także k -krotny spadek energii kinetycznej $mv^2/2$ uzyskiwanej przez jądro. Masy pojedynczego jądra nie można zwiększyć, ale pęd odrzutu może przejąć struktura krystaliczna, w jakiej znajduje się jądro. Struktura nie może być mała, bo w efekcie Mössbauera mierzy się względne zmiany energii rzędu 10^{-10} , a więc co najmniej tyle razy należy zwiększyć masę obiektu przejmującego pęd odrzutu. Dla kryształów masa rośnie o rząd liczby Avogadro, a więc energia odrzutu staje się zanedbywalnie mała, a emitowane fotony będą absorbowane przez próbkę.

Aby zaszła bezodrzutowa emisja/absorpcja, energia odrzutu powinna być mniejsza niż najmniejsza możliwa energia drgań atomowych. Wobec tego jest bardziej prawdopodobna dla niskiej energii emitowanego fotonu, w niskiej temperaturze i dla materiałów o wysokiej temperaturze Debye'a, tj. takich, w których fonony posiadają wysoką energię wynikającą z gęstego upakowania i wysokiej stałej sprężystości sieci. Prawdopodobieństwo zajścia takiego zdarzenia wyraża czynnik Debye-Wellera:

$$f_{DW} = \langle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}) \rangle^2, \quad 5.7$$

gdzie \mathbf{d} oznacza wychylenie atomu z położenia równowagi, a \mathbf{k} wektor falowy, co wprowadza zależność od energii fotonów $|\mathbf{k}| = E/\hbar c$. Aktywne źródło, tj. zawierające dużo promieniotwórczych jąder, o wysokim czynniku f_{DW} , jest istotnym praktycznym czynnikiem, który zmniejsza czas trwania pomiarów. Dla źródeł o niskim czynniku f_{DW} (np. $^{155}\text{Eu} \rightarrow ^{155}\text{Gd}$, $^{99}\text{Rh} \rightarrow ^{99}\text{Ru}$) do pomiaru widma o zadowalającym stosunku sygnału do szumu wymagane są pomiary w kriogenicznej temperaturze, co zwiększa sztywność sieci i obniża prawdopodobieństwo odrzutu pojedynczego jądra. Do badań często wykorzystuje się izotop ^{57}Co , stosowany także w innych dziedzinach. Jego czas połowicznego rozpadu, ok. 270 dni, jest zbyt krótki, aby można go było uzyskać z naturalnych źródeł. Tworzy się go m. in. w akceleratorach zgodnie z reakcją: $^{56}\text{Fe} + ^2\text{H} \rightarrow n + ^{57}\text{Co}$. Izotop ulega rozpadowi do wzbudzonego jądra żelaza ^{57}Fe . ^{57}Fe jest stabilnym izotopem żelaza występującym w źródłach naturalnych w ilości ok. 2%. Czynniki f_{DW} posiada wysokie wartości dla ^{57}Fe w szerokim zakresie temperatur (od blisko 0.9 dla 0 K do 0.5 dla 500 K).¹⁴⁴ Spośród stabilnych izotopów żelaza tylko ten posiada niezerowy spin, co powoduje rozszczepienie stanu podstawowego w polu magnetycznym.

Za próbką ustawiony jest detektor promieniowania, a energia wiązki padającej jest zmieniana dzięki zmianie prędkości źródła względem badanej próbki i zjawisku Dopplera. Foton uzyskując energię dopasowaną do różnicy poziomów energetycznych jąder w próbce jest przez nie rezonansowo absorbowany, a widmo pokazuje zmiany absorpcji w zależności od zmian energii. Energia w efekcie Dopplera z uwzględnieniem poprawki relatywistycznej drugiego rzędu zmienia się wg wzoru:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{v}{c} - \frac{v^2}{c^2}. \quad 5.8$$

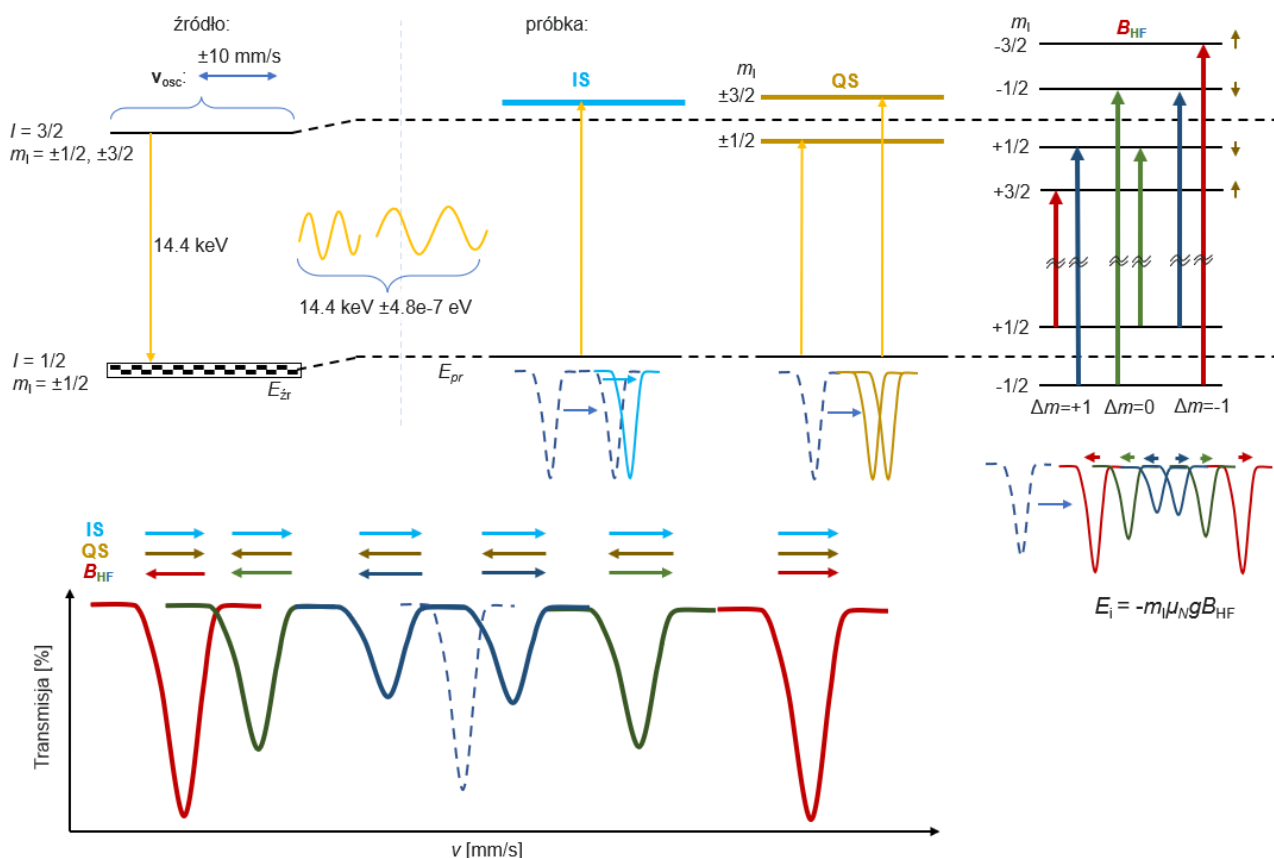
Wyraz drugiego rzędu nie jest istotny ze względu na prędkość źródła, ale ze względu na prędkość jonów (por. przesunięcie izomeryczne). Dla prędkości światła c i prędkości źródła ok. 10 mm/s, względna zmiana jest rzędu 10^{-10} , ale na osi X zwykło się przedstawiać wartość prędkości, a nie energii. Prędkość zmienia się w trybie stałego przyspieszenia (pitokształtnie) albo sinusoidalnie. Elektronika dzieli zakres uzyskiwanych prędkości na kanały (np. -10, -9.98, -9.96, ..., 0, ..., +10 mm/s odpowiadające ok. -500, -499, -498, ..., 0, ..., +500 neV), do których dodaje zliczenia detektora. W ten sposób powstaje histogram: prędkość/energia -

ilość zliczeń, z dołkami na pozycji pików absorpcyjnych. Widoczność dołków rośnie z czasem pomiaru i ilością zdarzeń emisji/absorpcji bezdrzutowych w stosunku do wszystkich rozpadów. Piki absorpcyjne występują w różnej ilości, w różnej pozycji i wysokości w zależności od opisanych niżej efektów. Czas pomiaru można skrócić zawężając zakres prędkości, jeśli dla próbki występuje mała liczba pików absorpcyjnych lub rozszczępienia pików są niewielkie.

Poziomy energetyczne jąder w próbce ulegają modyfikacji przede wszystkim poprzez oddziaływanie z chmurami elektronów, która je otaczają. Istnieją głównie trzy przyczyny zmiany układu poziomów jądrowych wpływające na strukturę energetyczną (rys. 4.14):

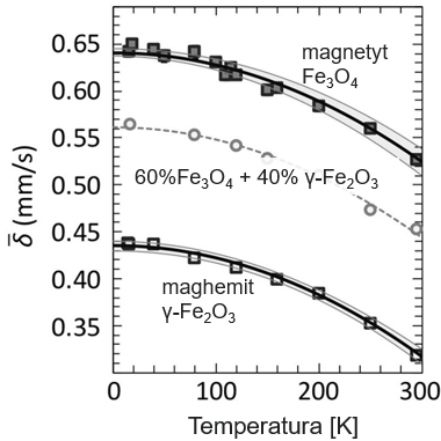
- **Przesunięcie izomeryczne** całego widma o wartość IS (ang. *Isomer Shift*). Przesunięcie poziomów jądra wynika z oddziaływania z elektronami w pobliżu jądra (elektronami na orbitalach typu s wszystkich obsadzonych powłok). Całkę przekrywania zwiększa zarówno gęstość elektronów jak i objętość jądra. Wysokie przekrywanie, zbliżenie dodatniego ładunku jądra i ujemnego elektronu, obniża energię oddziaływania kulombowskiego. Dla izotopu ^{57}Fe jądro w stanie wzbudzone jest mniejsze, a więc obniżenie energii jest mniejsze dla stanu wzbudzonego. Taki stan wzbudzony ma wyższą energię i przesunięcie izomeryczne jest dodatnie.

Jednak w praktyce zmiany przesunięcia (dotyczące zarówno źródła jak i próbki) wynikają ze zmiany funkcji falowej elektronów typu s ze względu na inne otoczenie jąder jonów w próbce niż w źródle (rys. 4.15, na podst. ¹⁴⁵). Istotne są spin jonu, tworzenie wiązań i wypełnienie poziomów, co wpływa na rozkład gęstości ładunkowej całego atomu, a w szczególności amplitudy funkcji falowych typu s w pobliżu jądra. Przykładowo, większa liczba elektronów 3d w jonie oznacza większe ekranowanie elektronów 4s i mniejsze przekrywanie ich funkcji falowej z objętością jądra.¹⁴⁶

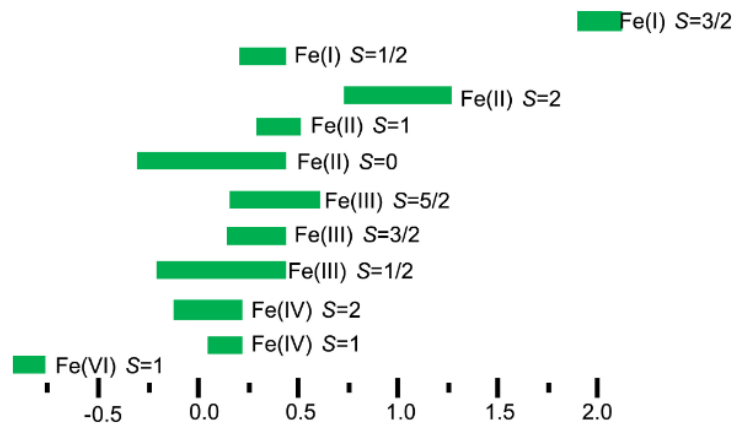


Rys. 4.14. Efekty widoczne w widmie Mössbauera izotopu ^{57}Fe .

W analizie przesunięcia izomerycznego konieczne jest uwzględnienie efektu Dopplera drugiego rzędu. Częstotliwość drgań jonów jest rzędu 10^{12} Hz, a więc w czasie przejścia pomiędzy poziomami o czasie charakterystycznym rzędu 10^{-7} s średnia



Rys. 4.16. Przesunięcie izomeryczne magnetytu, maghemitu i mieszaniny tych dwóch substancji w zależności od temperatury.



Rys. 4.15. Zakres wartości przesunięcia izomerycznego dla różnego rodzaju jonów żelaza.

prędkość jest równa 0, ale kwadrat prędkości jest niezerowy. Zmiana energii wynikająca z poprawki na prędkość jonów to: $\Delta E/E = -v^2/2c^2$. Z rosnącą temperaturą prędkość rośnie, a więc widmo przesuwa się ku niższym wartościom prędkości. Rysunek 4.16 (tłum. z ⁹⁵) pokazuje przesunięcie dla tlenków żelaza o różnym stopniu utlenienia i w różnej temperaturze. Przesunięcie dla mieszaniny odpowiada proporcji zmieszania składników.

• **Rozszczenie kwadrupolowe QS.** Oddziaływanie kwadrupolowe zależy od asymetrii jądra, jego ładunku i gradientu zewnętrznego pola elektrycznego. Rozszcza stany o różnej wartości rzutu spinu jądrowego $|m_i|$ na oś główną. Liczba stanów jest równa $l+1/2$ dla spinów półokowych i $l+1$ dla spinów całkowitych. Rozszczenie jest widoczne dla stanów o wartości $l=1/2$ i większej. Stany o $|m_i|=1/2$ i $3/2$ zmieniają położenie o tą samą wartość. Przesunięcie poziomu dla $l=3/2$ wynosi:

$$QS = \frac{eQ_j V_{zz}}{4} \sqrt{1 + \frac{1}{3} \left(\frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right)^2}, \quad 5.9$$

gdzie Q_j to moment kwadrupolowy jądra, a V_{ii} jest drugą pochodną potencjału pola elektrycznego wzdłuż wybranego kierunku. Wg konwencji kierunki wybiera się w ten sposób, aby $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ (wartość pierwiastka mieści się w stosunkowo wąskim przedziale [1;1.155], co pomaga w określeniu pozostałych parametrów ze wzoru). Jądra ustawione są osią wzdłuż kierunku Z, a moment kwadrupolowy Q_j jest dodatni dla jąder podłużnych i ujemny dla jąder spłaszczonych. Dla konkretnego jądra znak QS zależy od gradientu pola elektrycznego V_{zz} w pozycji jądra, który jest też głównym czynnikiem dla wartości rozszczenia. V_{zz} rośnie dla mniej symetrycznego otoczenia wprowadzającego mały lub duży gradient pola elektrycznego, a więc z reguły jest większe dla związków molekularnych, a mniejsze dla krystalicznych. Jest duże dla jonów o niezerowym momencie orbitalnym oraz w obecności ligandów. Całkowicie wypełnione powłoki ze względu na wysoką symetrię nie powiększają rozszczenia, w przeciwieństwie do niepełnych powłok i jonów obecnych w sąsiedztwie. Niestety, otoczenie nie może być określone za pomocą pomiaru jednego tylko parametru QS.¹⁴⁶

• **Rozszczenie w polu magnetycznym B_{HF} ,** tj. w polu w jakim znajduje się jądro, ze względu na tzw. jądrowy efekt Zeemana. B_{HF} jest nazywane efektywnym polem nadsubtelnym i jest sumą pól: magnetyzacji i demagnetyzacji całego materiału, pola zewnętrznego, szybko malejącego pola od momentów magnetycznych elektronów w najbliższym sąsiedztwie jądra, tj. atomu i jego sąsiadów, oraz przede

wszystkim wartości pola odpowiadającemu energii tzw. oddziaływania kontaktowego Fermiego (ang. *Fermi contact interaction*) wynikającego ze sprzężenia spinów elektronów typu s i spinu jądra. Polaryzacja spinów elektronów s wynika z oddziaływania z elektronami powłok częściowo wypełnionych, odpowiedzialnych za magnetyzację próbki (3d w przypadku Fe) i ewentualnie polaryzację elektronów przewodnictwa.^{144,147} Ten ostatni ze składników B_{HF} jest największy i sięga dziesiątek Tesli, podczas gdy pozostałe posiadają typowe wartości raczej nieprzekraczające 2 T. Znak przesunięcia poziomów wynika z obliczeń kwantowych dla operatorów spinu jądra i elektronu s i dla izotopu ^{57}Fe jest przeciwny dla stanów podstawowego i wzbudzonego.

Stan o spinie I rozszczepia się na $2I+1$ stanów o różnej liczbie m_I i różnej energii w polu magnetycznym najczęściej opisywanym za pomocą wzoru:

$$|\Delta E| = m_I \mu_N g B_{HF}, \quad 5.10$$

gdzie μ_N to magneton jądrowy, a g to czynnik Landégo, różny dla stanu podstawowego i wzbudzonego. Dla izotopu ^{57}Fe stan podstawowy o spinie $1/2$ rozszczepia się na dwa o $m_I = -1/2, +1/2$, a wzbudzony o spinie $3/2$ na cztery o $m_I = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$. Zachodzą głównie przejścia dipolowe o regule wyboru $\Delta m_I = 0, \pm 1$, a więc z 8 możliwości przejść pozostaje 6. Skrajne linie sekstetu, numerowane 1. i 6., oddalone są o: $(3 \cdot g_{wzb} + g_{podst}) \cdot \mu_N B_{HF}$. Sekstet jest tym szerszy, im większe jest B_{HF} . Pomiar rozszczepienia i wewnętrznych oddziaływań magnetycznych nie wymaga zewnętrznego pola magnetycznego, a jego dodatek wpływa tylko na wartość B_{HF} . W przypadku pomiarów ferrimagnetyków w zewnętrznym polu, gdy da się przyporządkować dwa sekstety do jonów o przeciwnie skierowanych momentach, pola B_{HF} tych sekstetów będą odpowiednio maleć albo rosnąć. Sekstet jest mierzony zarówno dla ferromagnetyków jak i antyferromagnetyków. Stosunek wysokości sześciu linii absorpcyjnych dla jąder o tym samym otoczeniu to w kolejności od lewej: $3:x:1:1:x:3$, gdzie $x = 4 \cdot \sin^2\theta / (1 + \cos^2\theta)$ (θ -kąt pomiędzy osią pomiarową, kierunkiem wiązki, a kierunkiem magnetyzacji próbki). Dla próbki izotropowej $x=2$, a dla namagnesowanej wzdłuż osi pomiarowej $x=0$.

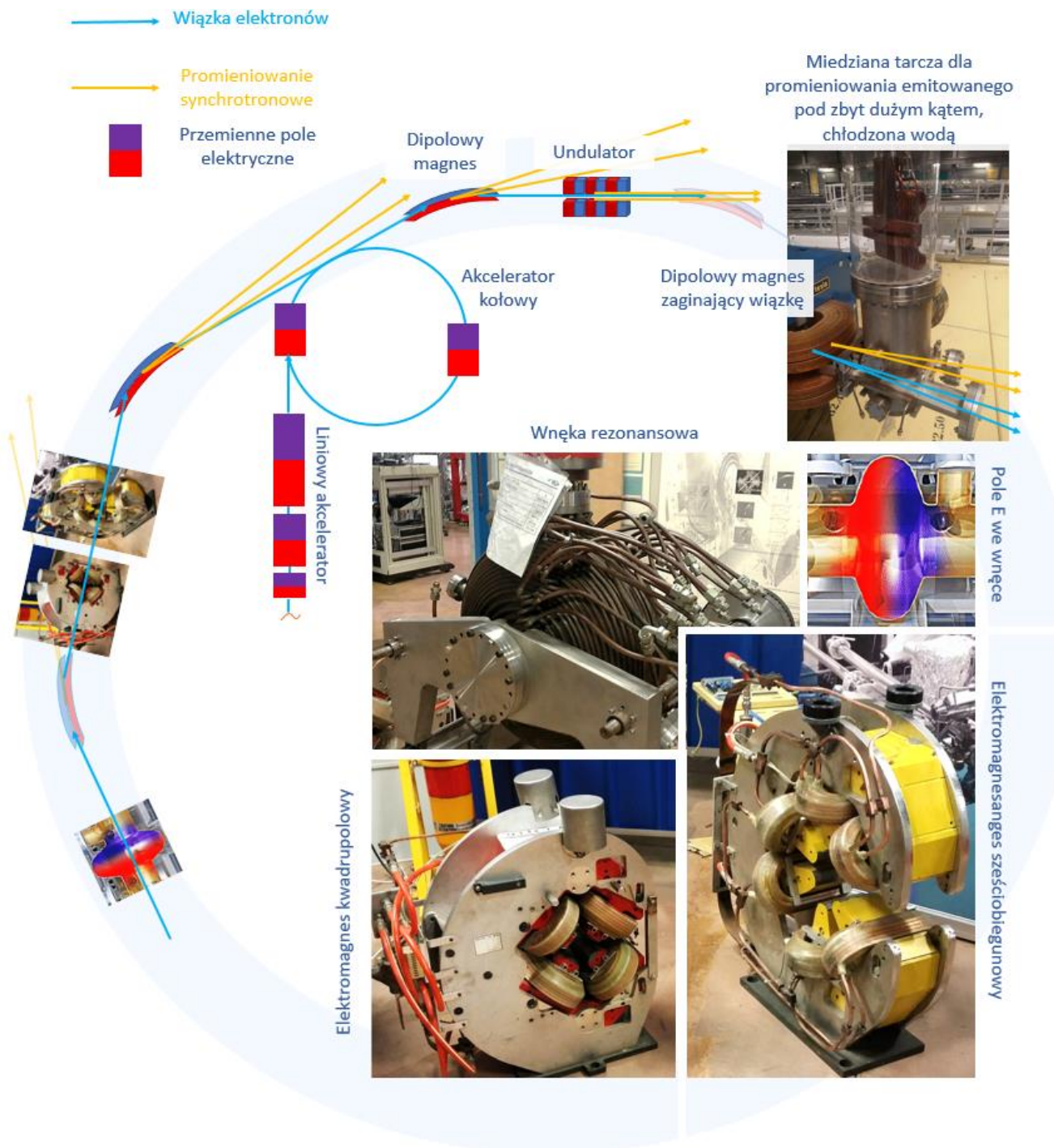
W przypadku wystąpienia wszystkich oddziaływań przesunięcie izomeryczne przesuwa całe widmo, sekstet, w równym stopniu. Jest wyznaczane jako środek ciężkości widma. Stany o $m_I = \pm 3/2$ są przesuwane przez oddziaływanie kwadrupolowe w prawo, a o $m_I = \pm 1/2$ w lewo.

W kontekście badania nanocząstek magnetycznych istotne stają się relaksacje ich momentów, które zachodzą w czasie zbliżonym do czasu życia poziomów wzbudzonych jąder. Jeśli czas relaksacji jest krótszy od czasu życia stanów biorących udział w przejściu, tj. ok. 10^{-7} s, to moment magnetyczny może zdążyć ulec wielokrotnym zmianom orientacji, a pole B_{HF} zanika z perspektywy jądra. Dla próbek zawierających cząstki o różnych wielkościach pomiarowy sekstet składa się z serii składowych sekstetów o różnej szerokości, przy czym mniejsze cząstki mają najczęściej osłabione właściwości magnetyczne, a odpowiadający im sekstet jest węższy. Całe mierzone widmo ulega rozmyciu, głównie w kierunku $\nu=0$.

4.6 OŚRODKI SYNCHROTRONOWE

Budowa synchrotronu

Do produkcji promieniowania synchrotronowego w ośrodkach badawczych wykorzystuje się zaginanie wiązki elektronów. Elektrony są np. emitowane z rozgrzanego metalu i przyspieszane w akceleratorze liniowym, a następnie wstrzykiwane do pośredniego pierścienia przyspieszającego, lub bezpośrednio do pierścienia akumulacyjnego (rys. 4.17). Elektrony są przyspieszane odpowiednio załączanym polem elektrycznym, tak aby za pakietem elektronów napięcie było ujemne, a przed nimi dodatnie. W akceleratorze liniowym obszary z polem wydłuża się odpowiednio z coraz większą drogą pokonywaną przez



Rys. 4.17. Schemat synchrotronu.

przyśpieszane elektrony w jednakowym czasie. Do następnych elementów, kołowych, trafia jeden lub więcej pakietów elektronów. Ostatecznie pakiety trafiają do pierścienia akumulacyjnego, gdzie tracą energię na elementach zginających tor ruchu, a odzyskują we wnękach rezonansowych. Emisja produkowanego promieniowania synchrotronowego zachodzi impulsowo zgodnie z okresem obiegu pierścienia przez pakiety. Pełny obieg pojedynczego pakietu w pierścieniu akumulacyjnym w ESRF trwa ok. 3 μ s.

W krótkich akceleratorach liniowych w synchrotronach elektrony przyśpiesza się do energii rzędu 10^1 - 10^2 MeV. W pierścieniach przyśpieszających zwiększa się częstotliwość zmian pola, a w pierścieniach akumulacyjnych stosuje się wnęki rezonansowe o częstotliwości pracy dopasowanej do okresu obiegu

pierścienia wynikającej z końcowej energii elektronów. Ostatecznie w pierścieniach akumulacyjnych mają one energię rzędu 1-10 GeV.

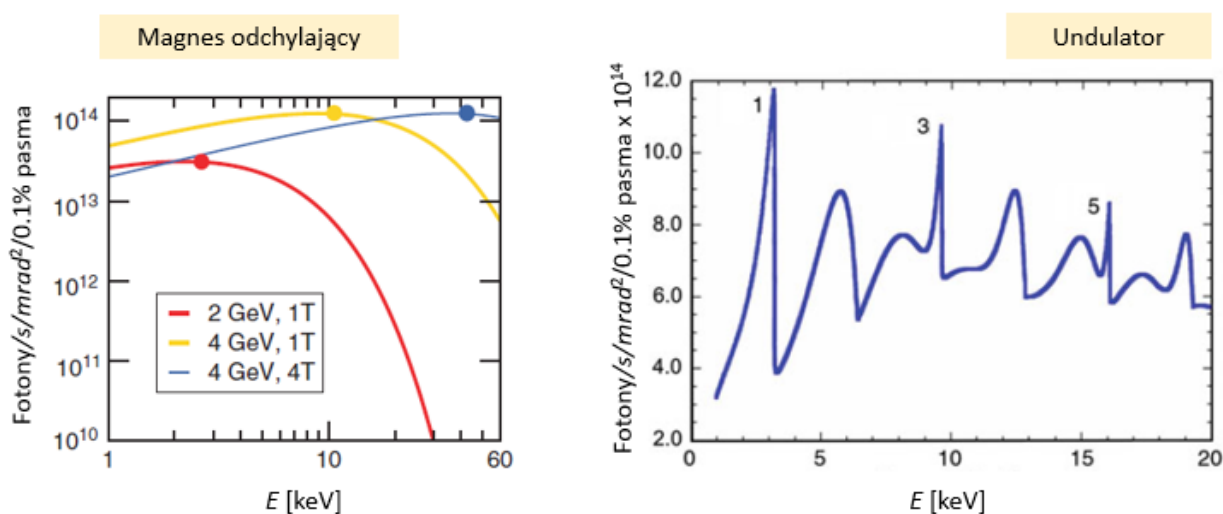
We wszystkich elementach przyspieszających elektrony tracą energię na emisję promieniowania elektromagnetycznego, ale zasadniczym elementem produkującym promieniowanie użyteczne dla badań jest pierścień akumulacyjny. Pierścień jest w ogólności nieregularnym wielokątem, który w wierzchołkach i na bokach posiada elementy zginające ruch elektronów polem magnetycznym. W źródłach synchrotronowych są to magnesy dipolowe (źródła I generacji), wiggler (II generacji) i undulatory (III generacji). Wiązka elektronów po przejściu takiego elementu ulega lekkiemu rozproszeniu i musi być skupiana przez wielopolowe magnesy. Magnesy kwadropolowe zwięzają wiązkę w pionie lub w poziomie (wiązka rozprasza się o wiele mocniej w poziomie, ze względu na zakręty w płaszczyźnie pierścienia), a magnesy o większej ilości biegunów skracają wydłużający się pakiet elektronów.¹⁴⁸

Z każdym obiegiem część elektronów nie wraca do skupionej wiązki i intensywność wytwarzanego promieniowania maleje z czasem, co wpływa na intensywność wiązki fotonów mierzoną na liniach badawczych. W zależności od konstrukcji synchrotronu elektrony są dostrzykiwane na bieżąco, z okresem od kilku sekund do kilkudziesięciu minut, albo wiązka w pierścieniu akumulacyjnym jest okresowo (do kilku razy w ciągu dnia) zatrzymywana i wstrzykiwana od nowa.

Emisja promieniowania synchrotronowego

Przyspieszane po okręgu elektrony dla niskich prędkości emitują promieniowanie głównie w płaszczyźnie stycznej do okręgu. Intensywność tego promieniowania maleje od kierunku równoległego do prostopadłego do ruchu, wzdłuż promienia okręgu. Dla elektronów relatywistycznych emisja z płaszczyzny „związa się” w wąski stożek skierowany stycznie do toru ruchu elektronów. Elektrony o energii γ razy wyższej od energii spoczynkowej mc^2 emitują fotony w stożek o kącie rozwarcia 2α , gdzie $\alpha \approx 1/\gamma \approx 1/(2 \cdot E_{\text{[GeV]}})$ [mrad].

Tor ruchu elektronów w pierścieniu akumulacyjnym jest zginany przez działanie siły Lorentza. W magnesie dipolowym obszar pola o zbliżonym natężeniu ma długość rzędu metrów, co powoduje, że promieniowanie jest emitowane w szeroki i płaski stożek za magnesem. Jest on sumą stożków o kącie 2α , o wierzchołkach na zagiętym torze ruchu. Energia emisji zawiera się w szerokim zakresie (rys. 4.18, na podst. ³³). Połowa mocy emisji znajduje się poniżej parametru zwanego energią krytyczną E_c . Powyżej E_c



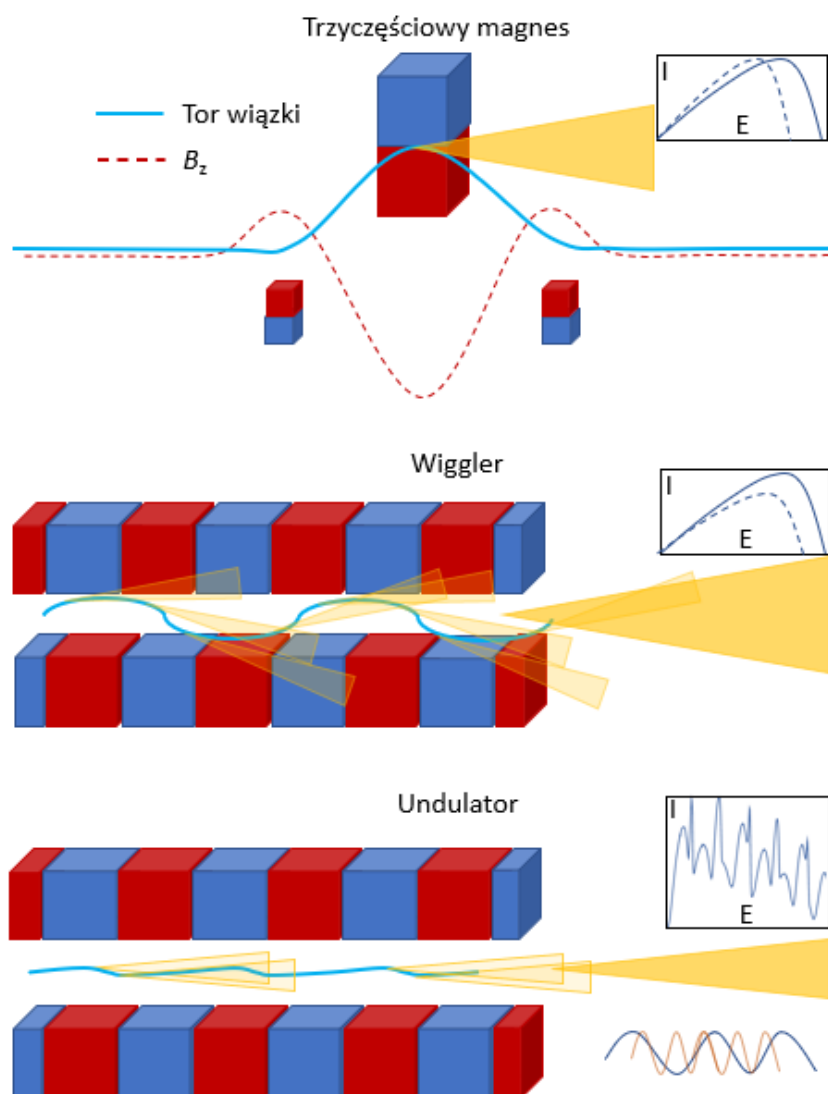
Rys. 4.18. Widma energii promieniowania emitowane przez dipolowy magnes odchylający i undulator (dwóch różnych synchrotronów). Różnica w intensywności na obu wykresach wynika z parametrów wiązki w pierścieniach akumulacyjnych. Liczby nie oddają różnicy w emitowanej intensywności przez oba przyrządy działające w jednym pierścieniu. Kropki na krzywych dla magnesu odchylającego odpowiadają energii krytycznej magnesu.

intensywność szybko maleje z energią. Dla promienia krzywizny toru R energią tą można przybliżyć ze wzoru $E_{c[\text{keV}]} \approx 2.2 \cdot E_{[\text{GeV}]}^3 / R_{[\text{m}]}$ lub $E_{c[\text{keV}]} \approx 0.67 \cdot E_{[\text{GeV}]}^2 \cdot B_{[\text{T}]}$.^{33,148,149}

Elektrony w wiązce krążącej w pierścieniu wykonują ruchy poprzeczne do toru wiązki, głównie w kierunku wzdłuż płaszczyzny synchrotronu, dlatego wiązka jest znacznie szersza niż wyższa. Ruchy te są w szczególności potęgowane podczas zaginania toru w magnesie odchylającym. Promieniowanie emitowane w płaszczyźnie pierścienia akumulacyjnego jest częściowo spolaryzowane liniowo ze względu na te ruchy, przy czym polaryzacja liniowa zachodzi przede wszystkim równoległe do płaszczyzny synchrotronu. Emisja odchylna od płaszczyzny w górę lub w dół jest spolaryzowana eliptycznie. Z perspektywy korpuskularnej jest to wiązka fotonów o częściowo zunifikowanym spinowym momencie pędu fotonów. Użycie odpowiednich przesłon dla promieniowania emitowanego w górę lub w dół pozwala na uzyskanie do 80% polaryzacji kołowej przy zaledwie 2.5-krotnym spadku intensywności względem intensywności w płaszczyźnie synchrotronu¹⁵⁰. Dla prędkości wiązki v i promienia synchrotronu r , promieniowanie emitowane w kierunku odchylonym wzdłuż rxv jest spolaryzowane prawoskrętnie, a w kierunku $-rxv$ lewoskrętnie. Moment pędu fotonów jest zwrócony wzdłuż kierunku emisji k (prawoskrętnie), lub przeciwnie (lewoskrętnie).

Oprócz magnesów odchylających emisję uzyskuje się także w innych urządzeniach umieszczanych na prostych odcinkach synchrotronu. Do uzyskania silnej emisji skierowanej w wąski stożek stosowane są w szczególności trzy urządzenia (rys. 4.19):

- Potrójny elektromagnes składający się z dwóch słabych magnesów na końcach i silnego magnesu, często nadprzewodzącego, pomiędzy nimi. Prosty tor wiązki zamieniany jest na trajektorię w kształcie piku o minimalnej krzywiznie, znacznie mniejszej od typowego magnesu odchylającego. Promieniowanie emitowane jest wzdłuż wiązki, a energia krytyczna E_c rośnie nawet o rząd wielkości.
- Wiggler, w którym wiązka elektronów jest wielokrotnie zakrzywiana przez dwa szeregi magnesów ustawionych naprzemiennie. Promieniowanie jest sumą emisji uzyskiwanej podczas wszystkich zakrętów. Natężenie pola magnetycznego w wigglerach jest większe niż w magnesach odchylających, dlatego uzyskuje się wyższe przyśpieszenia elektronów, a E_c rośnie kilkukrotnie. Emisja zachodzi wzdłuż wigglera, w kąt znacznie większy niż dla emisji punktowej $1/\gamma$, ale ze względu na brak zaginania toru jak w magnesie odchylającym, nie rozłożonym tak szeroko w przestrzeni.
- Undulator, o tak uformowanym polu, że tor wiązki jest w przybliżeniu trójkątny. Emisja zachodzi w 'wierzchołkach' toru, a kąt stożka emisji na zakrętach jest bliski $1/\gamma$, emisji z punktu. Powoduje to, że dochodzi do interferencji fal emitowanych z kolejnych zakrętów toru wiązki. Dodatkowo, emitowane fale oddziałują z elektronami i powodują zbliżanie się elektronów w fazie i grupowe, zgodne, przemieszczanie się elektronów w wiązce. Emitowane fale są koherentne. Ponieważ amplitudy fal zgodnych w fazie się sumują, amplituda emisji rośnie z ilością zakrętów N , a intensywność z N^2 . Dla wigglerów zachodzi sumowanie niekoherentnych wiązek, co daje intensywność rosnącą z N . Natomiast składanie amplitud fal koherentnych zachodzi tylko dla określonej częstotliwości, zgodnej z odległością pomiędzy magnesami. W wyniku wzrostu intensywności dla charakterystycznej częstotliwości w widmie energetycznym undulatora wybijają się piki dla tej częstotliwości podstawowej i jej wyższych harmonicznym. Tor jest zbliżony do funkcji trójkątnej, a transformacja Fouriera takiej funkcji zawiera nieparzyste harmoniczne o wysokiej amplitudzie. Jest to obrazowe wyjaśnienie, dlaczego takie nieparzyste



Rys. 4.19. Schemat toru wiązki i wytwarzania promieniowania synchrotronowego w przyrządach stosowanych w synchrotronach generacji od II wzwyż.

harmoniczne są dobrze widoczne w widmie energii undulatora. Dodatkowo, kąt emisji jest mniejszy niż dla undulatora (mniej emisji na zboczach funkcji trójkątnej) i więcej emitowanego promieniowania może zostać wykorzystane na linii badawczej. Intensywność rośnie o 3-5 rzędów wielkości względem magnesu odchylającego. Pozycje pików harmonicznycy i ogólną charakterystykę emisji undulatora można zmieniać poprzez odległość pomiędzy magnesami w jednym szeregu i pomiędzy oboma szeregami magnesów (co jest technicznie łatwiejsze, ponieważ nie wymaga przesuwania każdego z magnesów z osobna). Przesuwając szereg magnesów w kierunku prostopadłym do wiązki, tak aby jeden szereg posiadał bieguny magnetyczne pomiędzy biegunami drugiego szeregu, powoduje się ruch elektronów po helisie. Tor jest gładki, elektrony poruszają się ze stałym przyśpieszeniem i szybkością – widmo posiada pik dla jednej częstotliwości. Najważniejszym wynikiem ruchu elektronów po helisie jest to, że emitowane promieniowanie jest spolaryzowane kołowo, ponieważ promieniowanie biegnące w kierunku wzdłuż undulatora pochodzi z emisji w kierunku odchylonym od płaszczyzny wyznaczonej przez wektory prędkości elektronów i promienia krzywizny ich toru (podobnie jak w przypadku emisji ponad i pod pierścieniem akumulacyjnym).

Uzyskana wiązka promieniowania trafia na tor linii badawczej, gdzie ulega formowaniu i innym dodatkowym procesom, jak np. filtrowaniu, monochromatyzacji, polaryzacji.

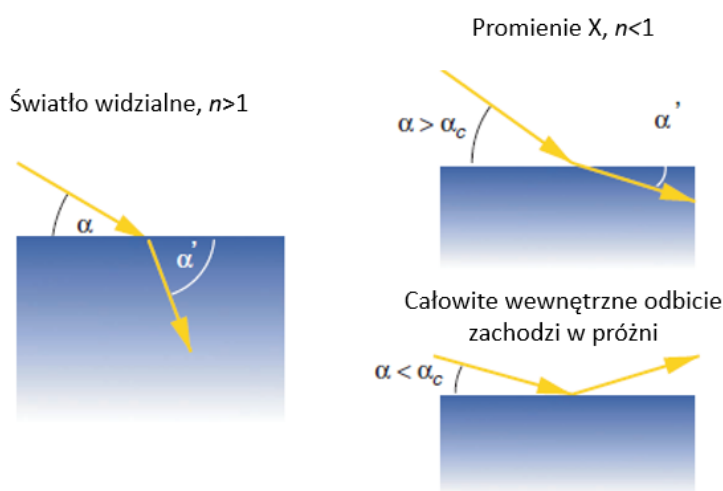
Wiązka promieniowania niesie ze sobą dużą energię i większość elementów linii musi być aktywnie chłodzona. Ze względu na ograniczenie degeneracji elementów linii po oddziaływaniu z intensywnym promieniowaniem z wiązki pierwotnej filtruje się fotony o niskich energiach. Do tego celu używa się filtrów grafitowych lub diamentowych, ze względu na to, że węgiel jest lekkim pierwiastkiem o wysokiej odporności na temperaturę, dobrej przewodności cieplnej i dość dobrym stopniu krystalizacji.

Do formowania wiązki używa się lusterek krzemowych, polerowanych lub pokrytych cienką warstwą metalu. Promieniowanie X na granicy powietrze (próżnia) – ciało stałe może ulec całkowitemu wewnętrznemu odbiciu. Wynika to z faktu, że współczynnik załamania n względem próżni jest minimalnie mniejszy od 1, $n \approx 1 - \langle \chi_E \rangle / 2$ (χ_E to średnia przenikalność elektryczna, ujemna dla promieniowania X). Ogólnie współczynnik załamania dla wybranej energii promieniowania można wyliczyć z relacji Kramersa–Kroniga, całkując współczynnik absorpcji dla dowolnej energii (w przedziale od 0 do $+\infty$).¹⁵¹ Są to skomplikowane całki liczb zespolonych z biegunami. W praktyce korzysta się z przybliżeń opartych na przekrojach czynnych na absorpcję w zakresie energii promieniowania X. Dla krzemu n jest mniejsze od 1 o ok. 10^{-6} , a dla cięższych pierwiastków o ok. 10^{-5} .^{26,33} Kąty odbicia dla promieniowania X mierzone są od powierzchni międzyfazowej, a nie od normalnej do granicy ośrodków. Prawo Snelliusa (rys. 4.20, na podst.³³) przyjmuje w tym przypadku postać:

$$n = \frac{\cos(\alpha)}{\cos(\alpha')}, \quad 5.11$$

gdzie α i α' oznaczają kąt padania i kąt odbicia. Podobnie jak dla światła widzialnego, dla promieniowania X może zajść całkowite wewnętrzne odbicie poniżej kąta padania $\alpha = \alpha_k$, ale ze względu na to, że wartość n jest mniejsza od 1, zachodzi ono w ośrodku, który w typowych optycznych zastosowaniach (np. dla światła widzialnego) jest optycznie rzadszy, a nie gęstszy.

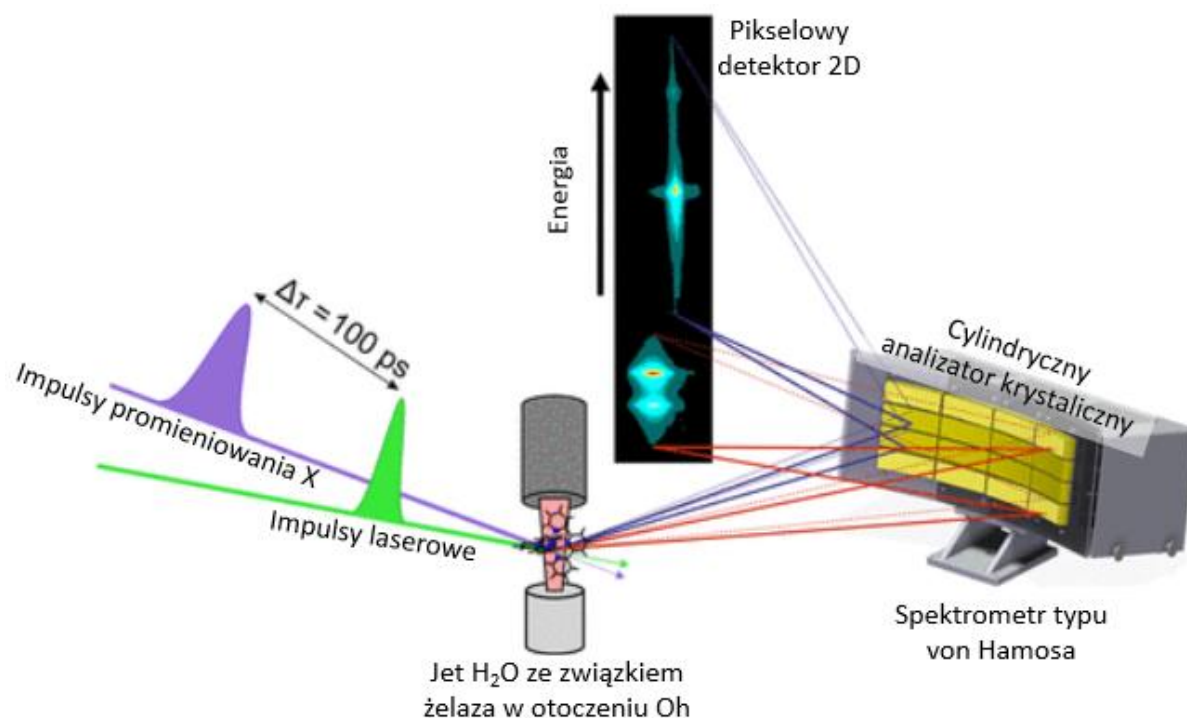
Dla lusterek krzemowych kąt α_k jest rzędu 0.1° . Ze względu na małą wartość kąta krytycznego (i wysoką energię wiązki degradującą powierzchnię) lustra formujące wiązkę są z reguły bardzo duże. Podobnie jak w klasycznej optyce geometrycznej, odpowiedni kształt lustra może skupiać wiązkę albo ją kolimować. Same lustra muszą być bardzo gładkie, ponieważ wszelkie nierówności mogą zadziałać jak siatka dyfrakcyjna.



Rys. 4.20. Odbicie promieniowania X.

Monochromatyzacja

Do wielu badań wiązka promieniowania jest monochromatyzowana albo rozdzielana pod względem energii. Odbywa się to na periodycznej strukturze, zgodnie z prawem Bragga, tzn. przy określonym kącie odbicia tylko jedna długość fali będzie odpowiadała warunkom interferencji i fala o takiej długości nie zostanie rozproszona na strukturze. Przy odbiciu na płaskiej powierzchni skolimowana wiązka będzie monochromatyzowana. Po dyfrakcji na zagiętej powierzchni energie zawarte w wiązce mogą zostać rozdzielone (co wykorzystuje się częściej przy detekcji promieniowania, niż w celu monochromatyzacji, rys. 4.21, na podst. ¹⁵²).

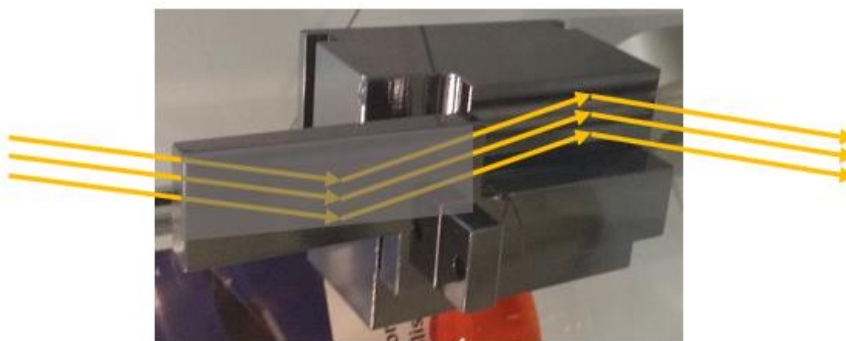


Rys. 4.21. Rozdzielanie wiązki rozproszonej pod względem energii promieniowania na cylindrycznej powierzchni. Przedstawiony jest schemat eksperymentu mającego na celu zbadanie emisji ze związku $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ wzbudzanego impulsami promieniowania o różnej energii do określenia molekularnej struktury energetycznej i jej zmian podczas wzbudzenia. Kąt pomiędzy emitowanym promieniowaniem a płaszczyznami krystalicznymi analizatora definiuje energię i jest jednoznacznie ustalony dla konkretnego punktu detektora.

Do monochromatyzacji promieniowania o niskiej energii (fali dłuższej niż odległości między atomami w kryształach) wykorzystuje się dyfrakcję na ustrukturyzowanej powierzchni, np. nacinanej w odległościach rzędu $10 \mu\text{m}$ - 10 nm . Warunek interferencji będzie spełniony dla periodycznych nacięć na powierzchni w odległościach d rzędu długości fali. Dla większych energii, krótszych fal (0.05 - 6 \AA), korzysta się z dyfrakcji na płaszczyznach krystalicznych³³. W obu przypadkach można połączyć formowanie wiązki i monochromatyzację używając tylko jednego lustro o odpowiednich nacięciach, albo odpowiednio ułożonych płaszczyznach atomowych (patrz rozdz. RIXS-MCD). Dla wysokiej rozdzielczości stosuje się podwójną lub wielokrotną dyfrakcję (rys. 4.22).

4.7 RIXS-MCD

Schemat eksperymentu RIXS-MCD i otrzymywanych widm jest przedstawiony na rysunku 4.23. W eksperymencie mierzy się intensywność względem dwóch energii: padającej i emitowanej z próbki. Energia wiązki synchrotronowej (ang. *incident energy*, IE) zmienia się za pomocą monochromatora z podwójną dyfrakcją. Intensywność jest mierzona względem energii emisji (EE), zmienianej za pomocą doboru kąta



Rys. 4.22. Podwójna dyfrakcja na monochromatorze wykonanym w całości z monokryształu krzemu.

dyfrakcji na kryształach w spektrometrze typu Johanna (szczegółowy opis niżej). Każdy punkt $I(IE,EE)$ jest mierzony dwukrotnie, dla przeciwnych zwrotów pola magnetycznego lub momentu fotonów (zwrotów polaryzacji kołowej). Różnica intensywności całych dwóch płaszczyzn dla przeciwnych polaryzacji to sygnał RIXS-MCD.

Wiązka padająca

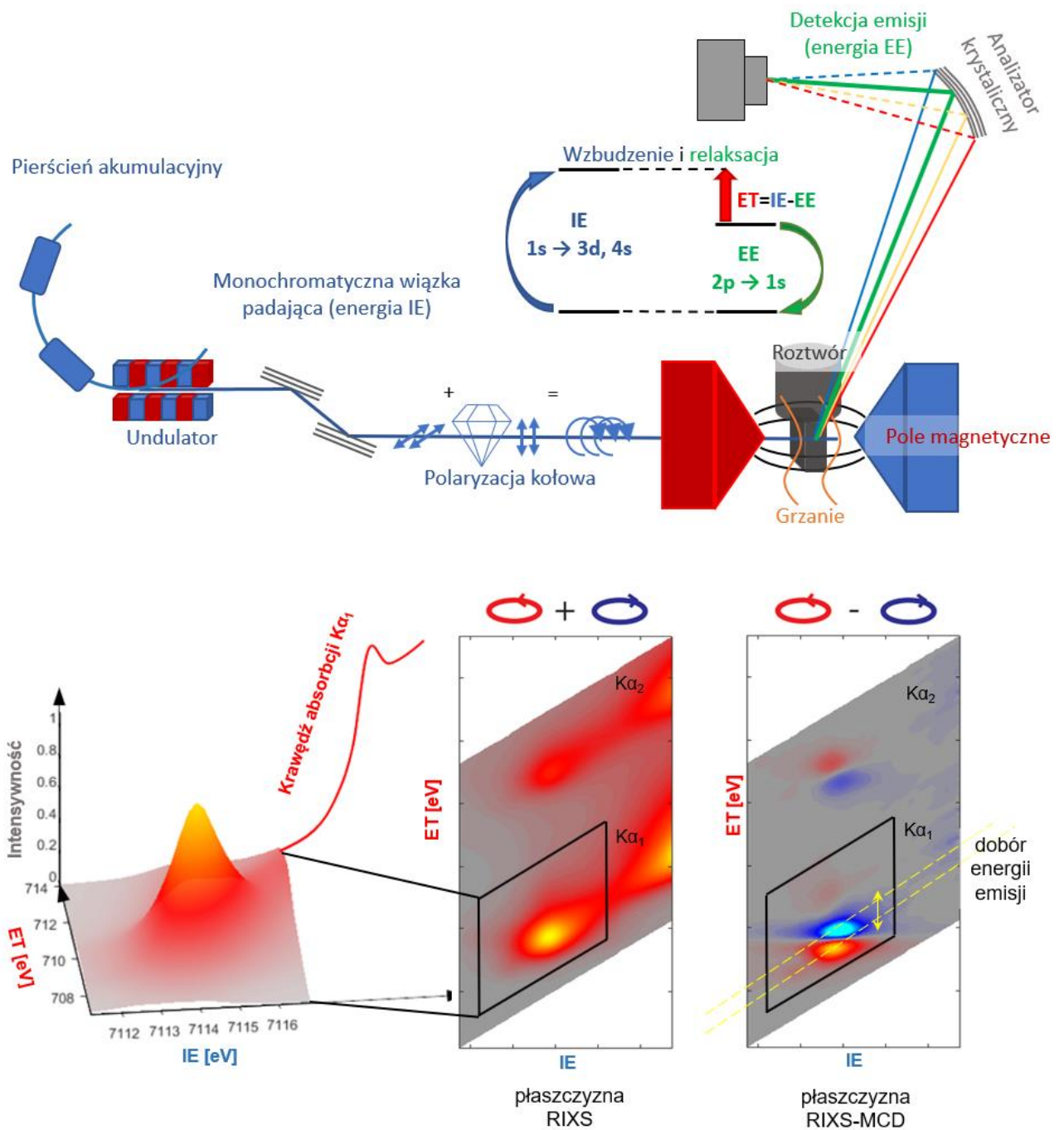
Eksperymenty zostały przeprowadzone w Europejskim Ośrodku Badań Synchrotronowych (ang. *European Synchrotron Radiation Facility*, ESRF), na linii badawczej ID26¹⁵³ (ID - *insertion device*, oznacza linię z undulatorem, wigglerem itp., w przeciwieństwie do linii BM - *bending magnet*). Schemat układu został przedstawiony na rysunku 4.23. Na linii ID26 wiązka promieniowania może być produkowana przez trzy undulatory i jest filtrowana za pomocą podwójnego monochromatora (o dwukrotnej dyfrakcji, podobnie jak na rysunku 4.22) o specjalnej konstrukcji i sterowaniu pozwalającym na pomiar widma XAS w czasie krótszym od 1 sekundy. Monochromator korzysta z odbicia na płaszczyznach Si(111) lub Si(311) pod kątem w zakresie 5-60° i jest chłodzony ciekłym azotem, aby maksymalnie ograniczyć termiczne wibracje atomów i deformacje płaszczyzn atomowych monokryształów krzemu. Przy korzystaniu z odbicia na płaszczyznach Si(311), co było wykorzystywane podczas eksperymentów przeprowadzonych podczas prac badawczych, moc rozdzielcza monochromatora wynosi $\Delta E/E \approx 0.3 \cdot 10^{-4}$. Odbicia od płaszczyzn (111) dają kilkukrotnie większą intensywność, ale mniejszą zdolność rozdzielczą.^{154,155}

Polaryzacja

Polaryzację kołową w wielu aplikacjach synchrotronowych uzyskuje się przez transmisję promieniowania spolaryzowanego liniowo, np. z undulatora, przez płytkę ćwierćfalową.^{26,156,157}

Zmiana dokonywana w czasie pomiarów w parametrach wigglerów i undulatorów mogących wytworzyć polaryzację kołową, np. zmiana kierunku polaryzacji, powoduje zaburzenie w ruchu wiązki elektronów (być może dobrze określone, ale inne dla obu polaryzacji). Konsekwencją tego jest wpływ na tor elektronów w pierścieniu akumulującym i co za tym idzie wiązki i emisji na pozostałych liniach badawczych. Częsta zmiana polaryzacji byłaby więc problematyczna. Wykorzystanie undulatora w typowej konfiguracji (emitującego promieniowanie spolaryzowane liniowo) oznacza większą intensywność, a korzystanie z płytki ćwierćfalowej nie wpływa na pracę pierścienia akumulacyjnego. Taka konfiguracja jest też wydajniejsza niż korzystanie z polaryzacji powyżej lub poniżej płaszczyzny synchrotronu. Linia może korzystać z wysokiej jasności undulatora, a stopień polaryzacji osiąga poziom 90%.

Proces uzyskiwania polaryzacji kołowej dla promieniowania X jest bardziej skomplikowany niż zmiana fazy światła widzialnego poprzez transmisję przez płytkę ćwierćfalową wykonaną np. z kryształu



Rys. 4.23. Podstawowe elementy eksperymentu synchrotronowego 1s2p RIXS-MCD wraz z badanymi przejściami energetycznymi. Ze względu na długi czas pomiaru zakres energii ogranicza się do pre-piku krawędzi K. Płaszczyzna jest mierzona dla dwóch przeciwnych polaryzacji pola magnetycznego lub promieniowania padającego. Różnica intensywności dla dwóch polaryzacji daje płaszczyznę RIXS-MCD. Duży sygnał MCD widoczny jest tylko w zakresie przedkrawędziowym blisko emisji $K\alpha_1$. Emisja ta oznacza relaksację z poziomu $2p_{3/2}$, a zatem cały proces kończy się tym samym stanem, co wzbudzenie na krawędzi L_3 (dziura na poziomie $2p_{3/2}$ i dodatkowy elektron blisko E_F). Pomiar całej płaszczyzny pozwala na wybór optymalnej energii emisji do pomiarów widm HERFD i HERFD-MCD, pozwalającej zmierzyć interesujące aspekty płaszczyzny (maksimum pre-piku, maksymalna amplituda MCD, szczególnie cechy i piki) za pomocą skanu liniowego. W przedstawieniu na rysunku, względem przekazu energii ET, skan dla stałej energii emisji (CEE) to skan diagonalny na płaszczyźnie (IE,ET). Przedstawione płaszczyzny zostały zmierzone za pomocą kolejnych skanów CEE o rosnącej EE, tj. serii szybkich skanów wykorzystujących możliwości monochromatora ze zmianami kąta spektrometru pomiędzy tymi skanami. W przestrzeni $I(IE, ET=IE-EE)$ każdy skan CEE jest linią o kącie nachylenia względem obu osi równym 45° , a zmierzona płaszczyzna jest równoległobokiem, a nie prostokątem.

dwójtómego. Podczas rozpraszania promieniowania X na kryształach uzyskuje się fale o lekko zmienionym wektorze falowym (innej długości fali) w zależności od kierunku rozpraszania, a dodatkowo pojawiają się fale o wektorze \mathbf{k} zmienionym o wektor sieci odwrotnej ($\Delta\mathbf{k}=\mathbf{G}$). Proces polaryzacji polega na odpowiednim doborze kryształu i kątów padania, zgodnie z następującym opisem.

Najczęściej korzysta się z dyfrakcji do przodu (Lauego), w której płaszczyzny krystaliczne są nachylone pod kątem 45° do płaszczyzny synchrotronu, po obrocie wokół osi wiązki (rys. 4.24). Następnie kryształ obraca się dookoła kierunku krystalograficznego poprzecznego do wiązki padającego promieniowania o kącie bliskim kątom dyfrakcji Bragga θ . Inaczej mówiąc jest to obrót dookoła normalnej do płaszczyzny odbicia, która jest pod kątem 45° do płaszczyzny synchrotronu. Powoduje to powstanie po cztery rodzaje fal dla dyfrakcji i transmisji, z czego, we wspomnianym przy opisie dyfrakcji efekcie Borrmanna, dwa są mocno absorbowane przez kryształ, a dwa znacznie słabiej. Składowe te są spolaryzowane liniowo i ulegają przesunięciu w fazie zależnemu od kąta odchylenia kryształu. Teoretycznie zarówno wiązka po dyfrakcji jak i po transmisji może zostać wykorzystana jako wiązka spolaryzowana.

W transmisji wytwarza się dwie nowe fale, σ i π , prostopadłą i równoległą do płaszczyzny odbicia, o polaryzacji liniowej zorientowanej pod kątem 45° i -45° do płaszczyzny synchrotronu (rys. 4.24 A, podobnie jak w transmisji liniowo spolaryzowanej fali przez polaryzator drutowy, w którym wzbudza się ruch elektronów i wytwarza nową falę spolaryzowaną wzdłuż drutu). Kąt 45° służy wyrównaniu intensywności składowych σ i π . Różnica w fazie tych składowych zależy od tego, jakie jest przesunięcie kąta dyfrakcji od kąta Bragga $\Delta\theta$ wg wzoru:

$$\Delta\varphi = A\lambda^3 t \frac{\sin(2\theta)}{\Delta\theta}, \quad 5.12$$

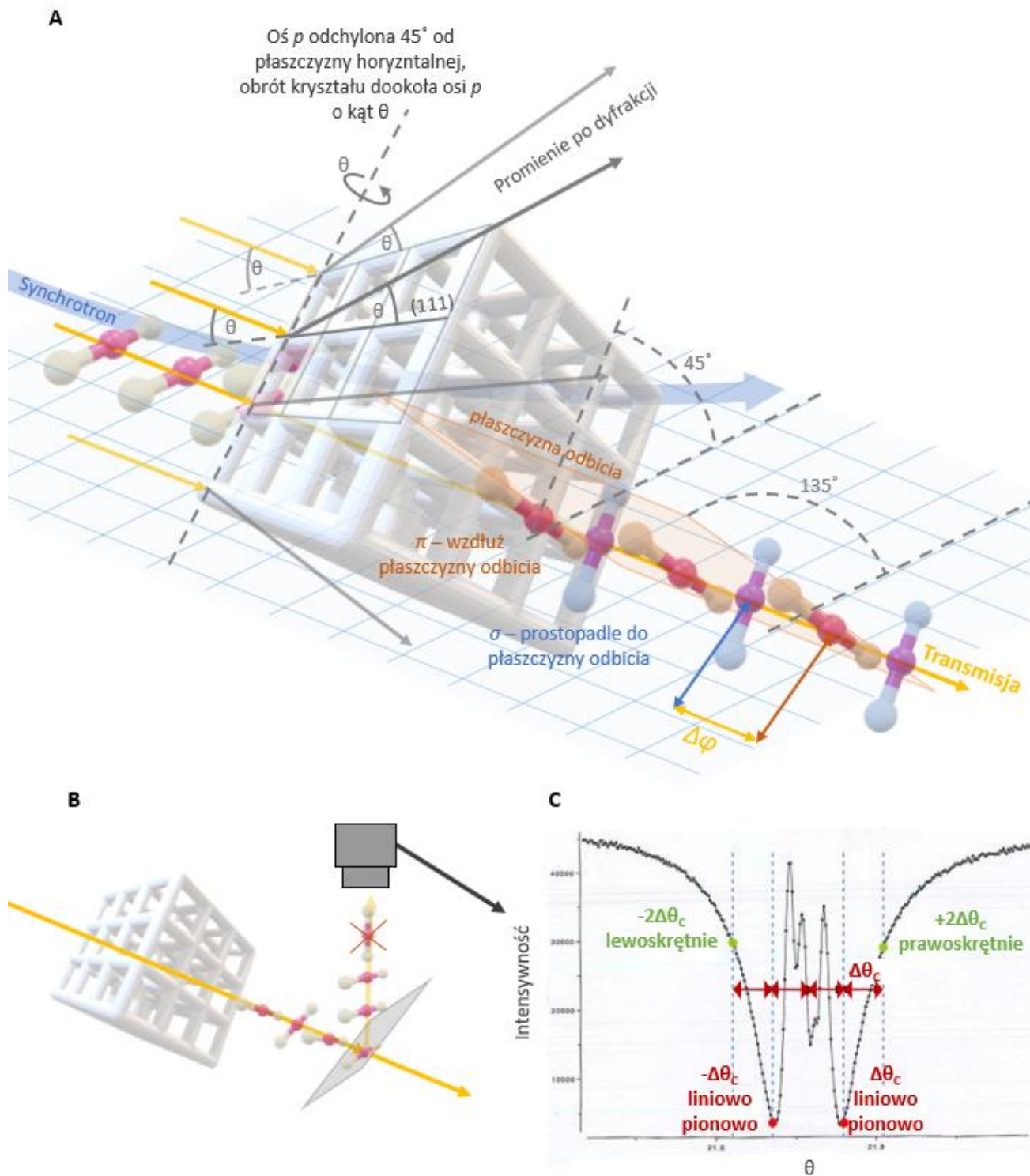
gdzie t to grubość płytki, a A jest stałą materiału, rosnącą z czynnikiem strukturalnym na objętość komórki elementarnej. Wartość tych parametrów jest taka, że przesunięcie fazowe rzędu 90° osiąga się dla bardzo małych kątów, rzędu sekund kątowych. Dla przesunięcia $\Delta\theta_c$ względem kąta Bragga osiąga się różnicę faz $\Delta\varphi=180^\circ$. Oznacza to osiągnięcie efektu płytki półfalowej i wytworzenie promieniowania spolaryzowanego pionowo, co można stosunkowo łatwo zmierzyć. Dla dwa razy większego kąta różnica faz wynosi $\Delta\varphi=90^\circ$, co daje polaryzację kołową (prawoskrętną lub lewoskrętną dla $2\Delta\theta_c$ i $-2\Delta\theta_c$).

Aby zmierzyć polaryzację, za kryształem umieszcza się analizator polaryzacji albo półprzezroczystą płytkę pod kątem 45° , która ma za zadanie odbić część promieniowania ku górze. W drugim przypadku odbija się promieniowanie spolaryzowanego poziomo, ponieważ spolaryzowane pionowo stałoby się falą podłużną. Dla kąta $\Delta\theta_c$, $\Delta\varphi$ równej 180° i polaryzacji pionowej, intensywność odbitej części jest najmniejsza.

Intensywność odbitego promieniowania jest mierzona za pomocą detektora w funkcji $\Delta\theta$ (rys. 4.24 B, C). Wynikiem pomiaru jest tzw. krzywa Draculi. Posiada ona dwa minima, dla polaryzacji pionowej, tj. dla $\Delta\varphi=180^\circ$. Umożliwia to pomiar $\Delta\theta_c$ i przesunięcie się do $\pm 2\Delta\theta_c$. Pomiar krzywej Draculi i $\Delta\theta_c$ należy wykonać niezależnie dla różnych energii wiązki, ponieważ $\Delta\varphi$ zależy od λ^3 . Wartość $\Delta\theta_c$ można następnie interpolować dla dowolnej energii.

Zmiana polaryzacji za pomocą płytki jest na tyle szybka (kąt $\Delta\theta$ jest ustawiany elementem piezoelektrycznym), że można ją wykonywać dla każdego punktu płaszczyzny RIXS. W badaniach RIXS-MCD jest to kluczowy atut, ponieważ podczas długotrwałego pomiaru dwuwymiarowej mapy RIXS-MCD, ze względu na możliwą słabą stabilność układu lub próbki, lepiej mierzyć widmo różnicowe punkt po punkcie dla dwóch polaryzacji, niż płaszczyznę po płaszczyźnie (co mogłoby wnieść różnice wynikające np. z degradacji próbki, a nie efektu MCD).

Płytkę powinna być możliwie przezroczysta dla promieniowania przy jednoczesnym wysokim czynnikiem strukturalnym na objętość komórki, być odporna na promieniowanie X i posiadać wysoką krystaliczność i dobrze określone odległości międzypłaszczyznowe. Im bardziej $\Delta\theta_c$ zbliża się do kąta Bragga, tym bardziej zachodzi się na ogony piku dyfrakcyjnego i odchodzi się od dobrych warunków na wytwarzanie składowych σ i π o tej samej intensywności, wysokiej transmisji i dobrze określonej różnicy faz. Dlatego parametry materiału i grubość płytki należy dobrać tak, aby zwiększyć $\Delta\theta_c$ (co zmniejsza też wymagania na dokładność



Rys. 4.24. **A:** Wytwarzanie dwóch składowych o polaryzacji liniowej pod kątem prostym i różnicy faz $\Delta\varphi$, która zależy od kąta θ . **B:** Detekcja polaryzacji po przejściu przez kryształ. **C:** Pomiar krzywej Draculi. Pozycja na środku oznacza brak zmiany polaryzacji, ale silną dyfrakcję pod kątem Bragga. Silne zmiany sygnału z kątem nie są artefaktem, ale można je wyliczyć z teorii dynamicznego rozpraszania promieniowania X. Odsunięcie się od kąta Bragga o $\pm\Delta\theta_c$ daje efekt płytki półfalowej, a o $\pm 2\Delta\theta_c$ płytki ćwierćfalowej.

sterowania kątem). Warunki te spełniają wysokiej jakości kryształy diamentu. Zazwyczaj używa się dyfrakcji na płaszczyznach (111), dzięki czemu transmisja i dyfrakcja są niezienne po obrocie (symetryczna geometria Lauego), diament przycina się wzdłuż płaszczyzn (1-10).

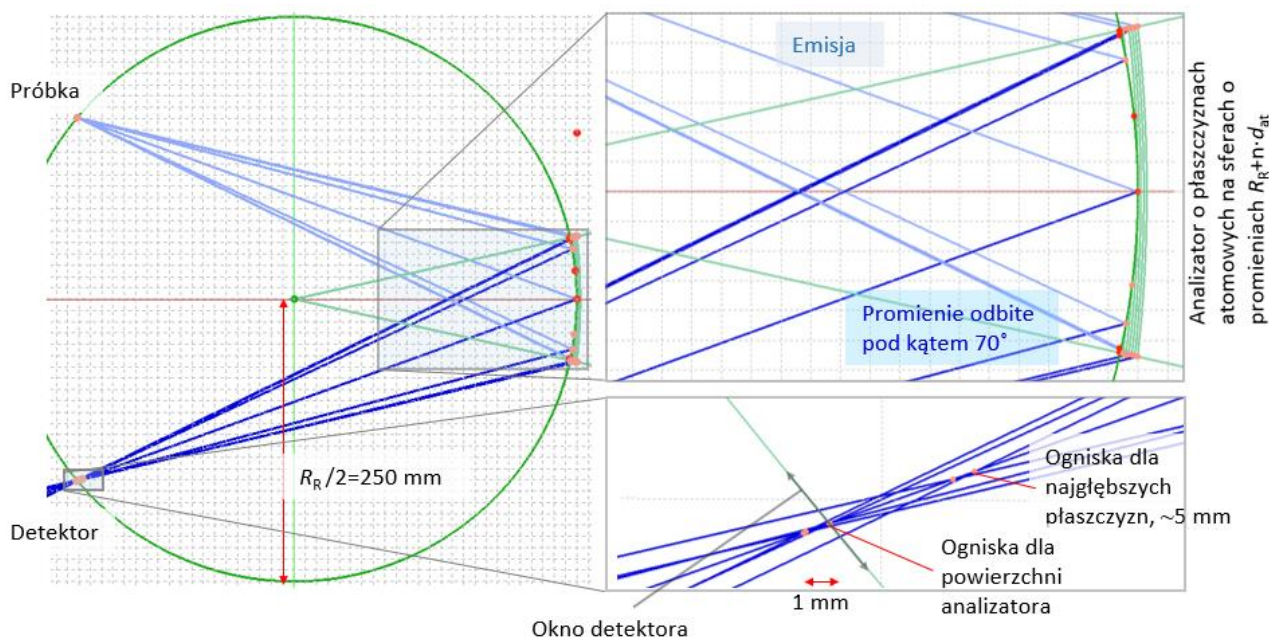
Spektrometr

W badaniach mających na celu określenie chemicznych zmian w otoczeniu badanych jonów potrzebna jest zdolność rozdzielcza na poziomie $\Delta E/E < 10^{-4}$. Taką zdolność dotychczas uzyskuje się tylko za pomocą

dyfrakcji na wysokiej jakości monokryształach. Pozwalają one na uzyskanie rozdzielczości na lepszym poziomie, niż naturalne poszerzenie linii.⁴⁶

Fluorescencja z próbki emitowana jest w pełen kąt bryłowy. Odbicie od płaskiego kryształu zachodzi pod różnymi kątami, co można wykorzystać w celu rozdzielenia energii emisji względem kąta/położenia na monochromatorze/detektorze (np. w spektrometrze von Hamosa, rys. 4.21). Odbicie każdej części emisji pod tym samym kątem można zrealizować na wygiętym monokryształe zwanym analizatorem. W szczególności wykorzystuje się w tym celu spektrometry typu Johanna (rys. 4.25). W takim spektrometrze próbka, detektor oraz analizator znajdują się na jednym kole o promieniu $R_R/2$, zwanym kołem Rowlanda.¹⁵⁸ Płaszczyzny krystaliczne analizatora są wygięte tak, aby znajdowały się na sferze o promieniu R_R , stycznej do koła w punkcie odpowiadającym pozycji analizatora (głębsze płaszczyzny ze względu na odległość między płaszczyznami d_{at} siłą rzeczy muszą się znajdować na sferach o promieniu $R_R + nd_{at}$). Promieniowanie emitowane z próbki, ulegające dyfrakcji na płaszczyznach atomowych zgodnie z prawem Bragga, jest skupiane na kole Rowlanda. Każdy promień odbija się pod tym samym kątem, ustalonym przez położenie próbki, detektora i analizatora (punktu stycznego powierzchni analizatora i koła Rowlanda).

Odbicie od głębszych płaszczyzn, niedopasowanie kryształu do okręgu Rowlanda, naprężenia w kryształach wyginanych do odpowiednich promieni krzywizny, są źródłem pogorszenia rozdzielczości. Technologicznie łatwiej wytworzyć analizatory dobrze spełniające opisane wymagania dla geometrii o większym promieniu. Większy promień pozwala też na lepsze określenie kątów, pozycji ogniska spektrometru itp. W praktyce stosuje się promienie 0.5 m i 1 m¹⁵⁹, przy czym aktualnie wykonywane kryształy dla geometrii o promieniu 0.5 m nie są stosowane w pomiarach MCD ze względu na zbyt słabą

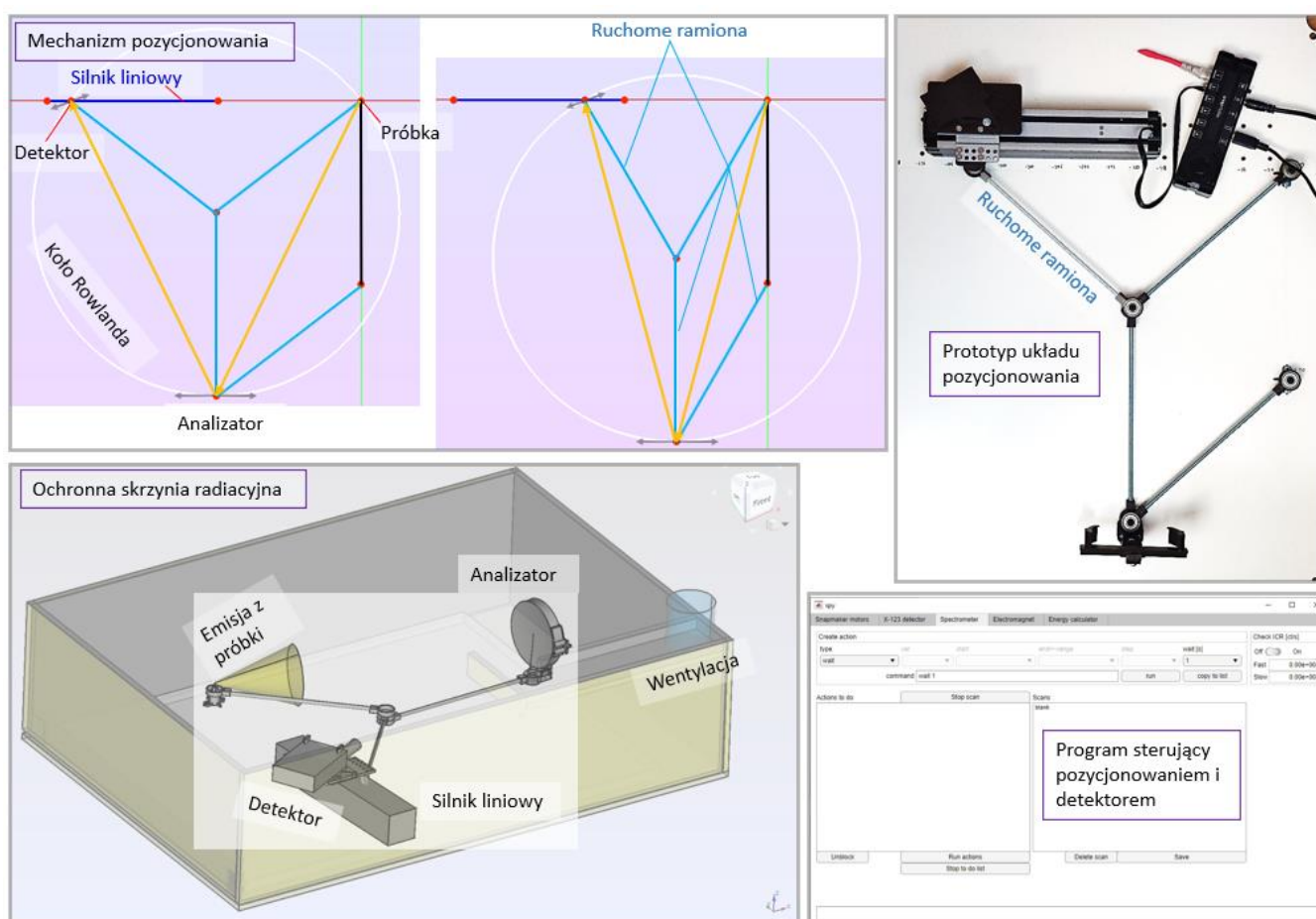


Rys. 4.25. Geometria koła Rowlanda (K_R , zielony okrąg o promieniu $R_R/2$). Zaznaczona jest część ścieżek emisji od próbki, z odbiciem od płaszczyzn atomowych analizatora, do detektora (pod kątem 70° od osi Y do promienia). Kąty mają tę samą miarę, ponieważ są kątami wpisanymi w okrąg, opartymi na tym samym łuku. Natomiast warunek odbicia na brzegu K_R będzie spełniony, kiedy powierzchnia odbijająca będzie miała promień krzywizny dwa razy większy niż promień K_R (tj. równy R_R). Jest to taka sytuacja, jakby w układzie umieszczono wklęsłe lustro na okręgu o promieniu R_R i środku na przecięciu K_R i osi X po lewej stronie rysunku. Lustro takie ma ognisko w środku K_R ($f=R/2$, przybliżenie dobre dla dużych kątów). Promień poziomy pomiędzy próbką i lustrem przejdzie przez środek K_R i trafi w pozycję detektora. Całkowita zgodność (trafienie w ognisko dla dowolnych kątów) wymaga, aby powierzchnia lustro o promieniu R_R znalazła się dokładnie na okręgu Rowlanda, co jest także prawdą w optyce dla lusterek. Przybliżenie $f=R/2$ jest tym lepsze, im większy kąt, tj. im bliżej osi X znajdują się próbka i detektor. W praktyce kryształy wygina się w podwyższonej temperaturze do kształtu podłoża wyszlifowanego właśnie tak, jak opisane lustro wklęsłe, a powierzchnia samego kryształu nie jest następnie szlifowana do promienia $R_R/2$. Jest to źródłem niedokładności razem z wytworzonymi naprężeniami w sieci krystalicznej. Alternatywnie można wykonać kryształ z małych płaskich płytek umieszczonych na podłożu wyszlifowanym do promienia $R_R/2$.

zdolność rozdzielczą. Ogólnie większa odległość od próbki do analizatora oznacza lepszą rozdzielczość, ale też wymaga zwiększenia powierzchni analizatorów. Intensywność zwiększa się zbierając emisję za pomocą większej liczby analizatorów, z których każdy definiuje własny okrąg Rowlanda.

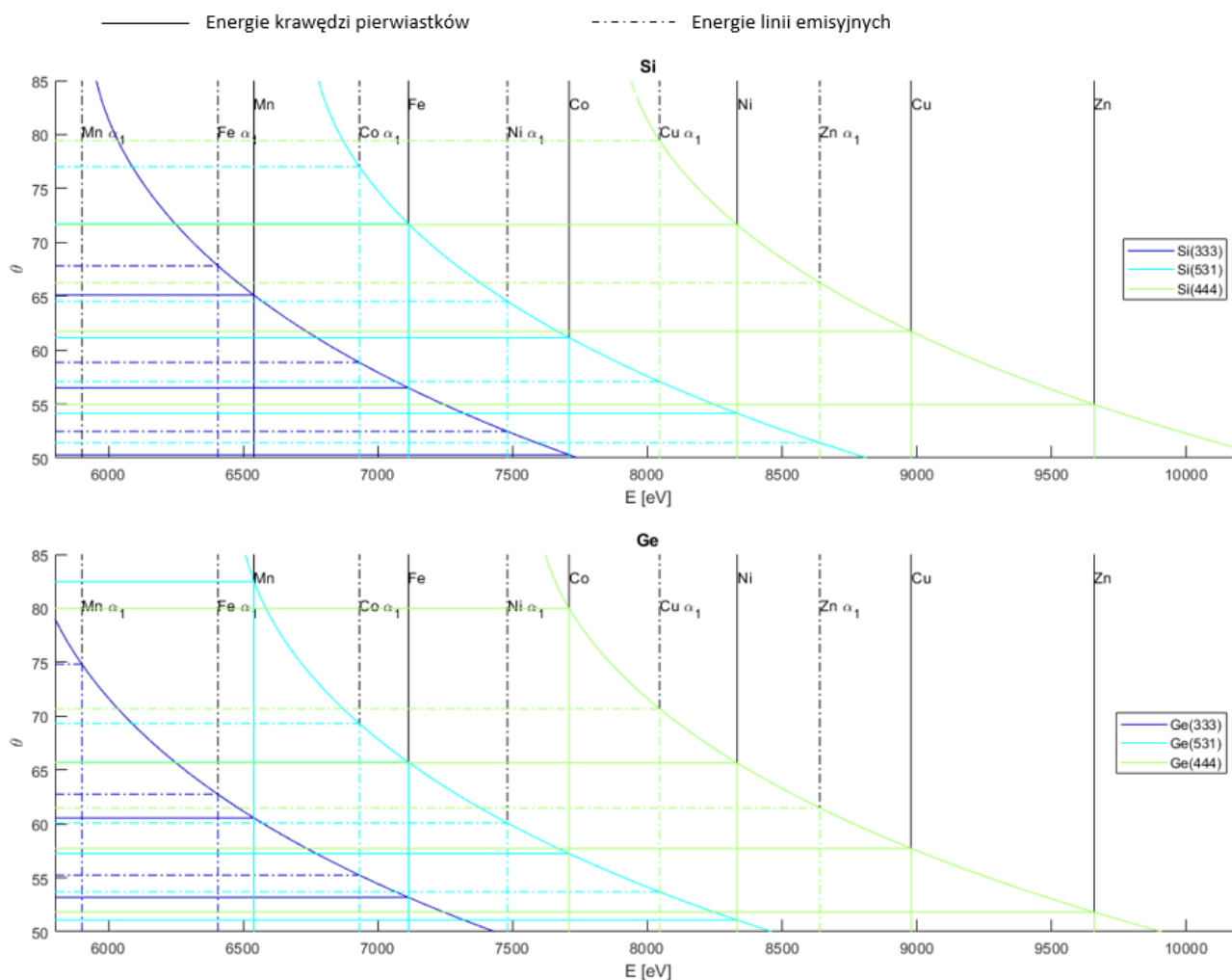
Zmiana kąta dyfrakcji koncepcyjnie polega na przemieszczeniu próbki i detektora w przeciwnych kierunkach po kole Rowlanda, ale w praktyce wymaga poruszania analizatorem i detektorem, ponieważ próbka znajduje się w jednym miejscu, na drodze wiązki synchrotronowej. Każdy dodatkowy analizator wymaga osobnych silników i kalibracji położenia.

Spektrometry typu Johanna o prostszej konstrukcji, z pojedynczym analizatorem, są używane także w połączeniu z lampami rentgenowskimi w laboratoriach (np. produkty firmy easyXAFS LLC.). Budowa spektrometru została zaprezentowana na przykładzie prototypu spektrometru wykonanego w czasie realizacji doktoratu, opartego na własnej konstrukcji z pojedynczym silnikiem (rys. 4.26) Zestawienie



Rys. 4.26. Części prototypu spektrometru laboratoryjnego. Mechanizm pozycjonowania składa się z czterech ramion długości $R_R/2 = 250$ mm i silnika liniowego. Ruch silnika powoduje przesuwanie detektora, a poprzez ramiona także analizatora. Punkt styku trzech ramion jest środkiem koła Rowlanda, które przesuwa się razem z pozostałymi elementami. Analizator i detektor są umieszczone na wydrukowanych elementach dających wszystkie potrzebne stopnie swobody. W przypadku analizatora, który z reguły nie jest wycięty idealnie wzdłuż pożądanego płaszczyzny krystalicznej, są to pozycje XYZ i dwa kąty. Na rysunku pokazane są pozycje silnika dające różne kąty odbicia, czyli spełniające warunek dyfrakcji Bragga dla promieniowania o innej energii. Wadą prostej konstrukcji jest większa liczba stopni swobody do ręcznej kalibracji, ale dotyczy to właściwie tylko dokładnej pozycji analizatora. W spektrometrach laboratoryjnych konieczne jest żmudne, ręczne ustawianie najlepszych kątów dla detektora i analizatora, aby uzyskać optymalną rozdzielczość. Natomiast w przeciwieństwie do linii badawczych synchrotronu, w laboratorium nie ma potrzeby częstej zmiany analizatorów. Prototyp oparty jest na zestawie XRF Experimenter's Kit firmy Amptek, zawierającym lampę rentgenowską i szybki detektor SDD, oraz na analizatorze wyprodukowanym przez laboratorium ESRF. Został do niego stworzony program dający pełną kontrolę nad ustawieniami detektora i silnika, ze zautomatyzowanymi funkcjami wykonania typowych skanów używanych podczas badań. Badania ze spektrometrem w połączeniu z lampą rentgenowską mogą być wykonane oświetlając próbkę i zmieniając kąt w celu wykonania skanu XES, lub oświetlając analizator i wybierając energię padającą na ognisko spektrometru z próbką do badań XAS. Spektrometr może być też umieszczony na wiązce synchrotronowej do badań RIXS. Do prowadzenia badań laboratoryjnych została wykonana dedykowana, ochronna skrzynia antyradiacyjna z drewna i blachy ołowianej.

charakterystycznych energii dotyczących pierwiastków metali przejściowych 3d i odpowiadających im kątów dla najczęściej stosowanych analizatorów zostało umieszczone na rysunku 4.27.



Rys. 4.27. Zestawienie energii krawędzi K i linii emisyjnych metali przejściowych oraz kątów osiągalnych przy użyciu typowych analizatorów krystalicznych. Przecięcia energii krawędzi i linii emisyjnych z krzywymi odpowiadającymi różnym analizatorom zostały rzutowane na oś Y.

Wykonywanie pomiarów

W zależności od stabilności wiązki i próbki, interesującego obszaru energetycznego płaszczyzny RIXS, uwarunkowań sprzętowych itp. optymalne mogą być różne tryby skanowania: szybki skan względem IE dla ustalonego kąta spektrometru (skany CEE), przebieganie po wielu kątach dla ustalonej energii wiązki (skany CIE), albo pomiar dwóch polaryzacji dla każdego punktu $I(IE, EE)$ z osobna. W przypadku, gdy intensywność ulega dryftowi w czasie, np. w przypadku kolejnych skanów CEE (jak na rysunku 4.23, linie pod kątem 45°) dobrze jest wykonać dodatkowe skany CIE (pionowe) dla wartości IE blisko maksimum pre-piku i brzegu mierzonego obszaru, a następnie widmo każdego skanu CEE wyrównać do intensywności poprzecznego skanu CIE. W przypadku procedury mającej na celu wyrównanie płaszczyzny MCD, muszą to być skany blisko centrum mierzonego obszaru, ponieważ intensywność na brzegach jest bliska zeru. Dokładne pomiary efektu MCD wymagają pomiarów dwóch polaryzacji dla każdego kolejnego punktu skanu.

Pomiar płaszczyzny RIXS trwa stosunkowo długo (na linii ID26, o wysokiej jasności wiązki, ok. 2 h dla obszaru pojedynczego pre-piku $K\alpha_1$, w porównaniu do sekund dla skanu krawędzi). Płaszczyznę mierzy się głównie w obszarze pre-piku, w celu wybrania energii emisji dla dalszych skanów liniowych typu CEE

(HERFD). Pomiar pętli histerezy dla pierwiastka polega na wybraniu IE i EE na globalnym maksimum płaszczyzny RIXS-MCD (lub minimum, jeśli jego amplituda jest większa) i rejestracji intensywności podczas zmiany natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Pozwala to na bardzo czuły pomiar, dla minimalnej ilości materiału magnetycznego, bez udziału sygnału otoczenia, ale wymaga stabilności mierzonego układu przy zmianie pola.

W porównaniu do badań XAS, dla których intensywność mierzy się za pomocą detekcji całkowitej fluorescencji albo jako spadek transmisji, w metodzie RIXS widmo mierzone jest tylko dla części emisji z próbki, zarówno pod względem odrzucenia większości linii emisyjnych, jak ograniczenia się do małego wycinka z pełnego kąta bryłowego. Z drugiej strony nie jest mierzone rozpraszanie elastyczne i nierezonansowe, przez co zliczenia przed krawędzią dla większości punktów pomiarowych są bardzo bliskie zera. Nie jest też wymagany pomiar intensywności bez próbki, jak w pomiarach XAS w transmisji (gdzie współczynnik absorpcji zależy od stosunku $I_{\text{próbki}}$ i I_0 , wzór 4.13).

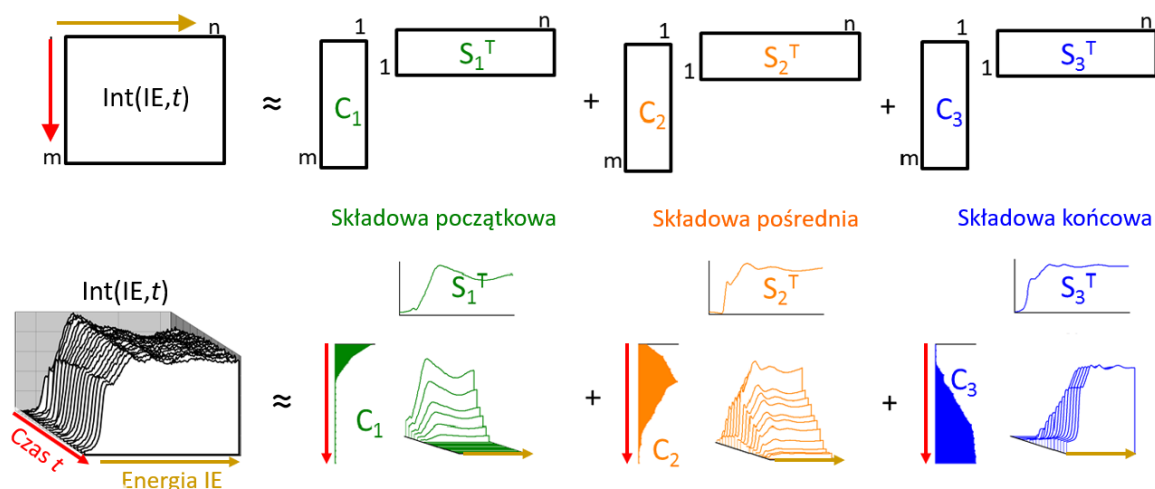
4.8 MCR-ALS

Metoda MCR-ALS (ang. Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares) polega na rozkładzie eksperymentalnego zestawu danych \mathbf{D} na prostsze składowe. W analizie reakcji chemicznych \mathbf{D} to macierz zawierająca zestaw widm zmierzonych w kolejnych momentach reakcji $\text{Int}(E,t)$ (przykładowo, dla skanów krawędzi K mierzonych podczas syntezy \mathbf{D} ma wymiar rzędu 500 pkt x 50 skanów). Jest ona rozkładana na z góry zadaną ilość niezmiennych widm $s_i(E)$ (widm czystych związków w mieszaninie reakcyjnej) i ich zawartości/koncentracji w całym widmie względem czasu $c_i(t)$. Schemat rozkładu jest zaprezentowany na rysunku 4.28 (na podst. ^{133,160}). Rozkład opisuje wzór: ^{161,162}

$$\text{Int}(E,t) = \mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T + \mathbf{E} = \mathbf{C}\mathbf{R}^{-1}\mathbf{R}\mathbf{S}^T + \mathbf{E} = \mathbf{C}_2\mathbf{S}_2^T + \mathbf{E} = \mathbf{D}^* + \mathbf{E}, \quad 5.13$$

gdzie \mathbf{C} i \mathbf{S} to macierze ułożone ze skanów $s_i(E)$ i koncentracji $s_i(E)$, a \mathbf{E} to macierz różnic pomiędzy danymi eksperymentalnymi i kombinacją liniową $\mathbf{C}\mathbf{S}^T$. \mathbf{R} oznacza macierz transformacji, a \mathbf{D}^* to przybliżone dane pomiarowe z pominięciem szumu. \mathbf{C} i \mathbf{S} (i w konsekwencji \mathbf{E}) są iteracyjnie zmieniane, aż zminimalizuje się wyrażenie zwane brakiem dopasowania (ang. *lack of fit*):

$$\sqrt{\frac{\sum_{ij} e_{ij}^2}{\sum_{ij} d_{ij}^2}} = \text{lof} \rightarrow \min. \quad 5.14$$



Rys. 4.28. Rozkład widm eksperymentalnych na trzy stałe składowe i ich koncentrację zmienną w czasie. Pierwszym wymiarem Int jest energia, wzdłuż osi X , ale skan jest wierszem, a więc to skan jest numerowany pierwszym indeksem macierzy.

\mathbf{C} i \mathbf{S} są zmieniane za pomocą macierzy transformacji \mathbf{R} , zwanej też macierzą rotacji. W przypadku idealnego dopasowania, \mathbf{E} będzie odpowiadało szumowi pomiarowemu, a \mathbf{C} i \mathbf{S} faktycznym koncentracjom składowych i ich widmom. Ilość jest podawane w procentach i jako dobre dopasowanie uznaje się wartość rzędu ułamka procenta, o ile szum jest wystarczająco mały aby można było osiągnąć taką wartość ilo. Macierz \mathbf{R} może zostać dowolnie zmieniona za pomocą transformacji obrotu, zmieniając wartości \mathbf{C} i \mathbf{S} do \mathbf{C}_2 i \mathbf{S}_2 , ale nie cały iloczyn $\mathbf{C}\mathbf{S}^T$. Na wiersze \mathbf{S}_2 i kolumny \mathbf{C}_2 są nakładane więzy ograniczające niejednoznaczność macierzy \mathbf{R} i sprawiające, że uzyskany wynik ma sens fizyczny. Zasadniczo występują dwa sposoby wyliczenia \mathbf{C}_2 i \mathbf{S}_2 .¹⁶²⁻¹⁶⁵

Pierwszy polega na naprzemiennym wyliczaniu \mathbf{C}_2 i \mathbf{S}_2 z użyciem danych \mathbf{D}^* (brak szumu pozytywnie wpływa na szybkość zbiegania do ostatecznego wyniku i stabilność obliczeń): $\mathbf{S}_2^T = \mathbf{C}^+ \mathbf{D}^*$, a kolejno $\mathbf{C}_2 = \mathbf{D}^* \mathbf{S}_2^{T+}$, gdzie $+$ oznacza uogólnioną macierz odwrotną (pseudoinwersję macierzy prostokątnej). W każdym kroku \mathbf{S}_2 i \mathbf{C}_2 są modyfikowane w celu zachowania nałożonych więzów, a następnie stają się nowymi \mathbf{S} i \mathbf{C} dla kolejnej iteracji.

Druga opcja to wyliczenie pierwszej macierzy transformacji wg wzoru $\mathbf{R} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T / \|\mathbf{C}\mathbf{S}^T\|$ (nawiasy oznaczają normę Frobeniusa, czyli sumę kwadratów elementów macierzy) i kolejno naprzemiennie rozwiązywanie problemu $\min \|\mathbf{D} - \mathbf{R}\mathbf{C}\mathbf{S}\|^2$ względem \mathbf{C} i \mathbf{S} . Jest to naprzemiennie rozwiązywanie problemu minimalizacji sumy kwadratów, stąd część ALS w nazwie metody. Rozwiązaniem tego problemu względem \mathbf{S} jest $\mathbf{S}_2 = (\mathbf{C}\mathbf{T})^+ \mathbf{D}$. Kolejnym krokiem jest rozwiązanie względem \mathbf{C} : $\mathbf{C}_2 = \mathbf{D}(\mathbf{T}\mathbf{S}_2)^+$. W każdym kroku na \mathbf{S}_2 i \mathbf{C}_2 są nakładane więzy. W kolejnej iteracji \mathbf{S}_2 i \mathbf{C}_2 stają się nowymi \mathbf{S} i \mathbf{C} , wyliczane jest nowe \mathbf{E} i obliczenia są powtarzane aż do pożądanej minimalizacji zmiennej ilo.

Grupa badawcza z IDAEA-CSIC (hiszp. Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Barcelona) udostępniła toolbox z interfejsem graficznym działający w środowisku MATLAB implementujący algorytm MCR-ALS.^{161,162} Dodatek umożliwia szybką i łatwo zrozumiałą procedurę rozkładu w następujących krokach:

1. Wczytywane są dane eksperymentalne przygotowane w formie macierzy.
2. Wybierana jest ilość składowych. Można ją podać arbitralnie albo użyć dekompozycji na główne składowe (ang. *singular value decomposition*, SVD), która polega na rozkładzie (faktoryzacji) macierzy na czynniki: $\mathbf{D} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^*$, zawierające tzw. wartości osobliwe (w macierzy $\mathbf{\Sigma}$) i wektory osobliwe (\mathbf{U} , \mathbf{V}). Geometrycznie wartości osobliwe oznaczają skalowanie osi odpowiadające transformacji za pomocą macierzy, a wektory tworzą macierze rotacji odpowiadające transformacji: $\mathbf{D}\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^*\mathbf{A}$ – obrót \mathbf{A} przez \mathbf{V}^* , skalowanie $\mathbf{\Sigma}$, obrót przez \mathbf{U} . Dekompozycja zwraca wartości i wektory własne macierzy $\mathbf{D}^T\mathbf{D}$ (wartości na przekątnej $\mathbf{\Sigma}$ i kolumny \mathbf{V} , lub \mathbf{U} dla $\mathbf{D}\mathbf{D}^T$). Jeśli posegregowane wartości własne wykazują taki trend, że po n wartościach własnych ich wartość skokowo maleje, to dobrym wyborem dla rzeczywistości obecnej ilości składowych powinno być n . Wektory własne są dobrym kandydatem dla początkowych koncentracji, ale dobór początkowych wartości jest wykonywany w kolejnym kroku.
3. Wskazywane są początkowe wartości \mathbf{C} i \mathbf{S} . Mogą one zostać podane, ale także automatycznie dobrane z danych eksperymentalnych (np. pierwszy i ostatni skan jako początkowe składowe i intensywność dla energii, gdzie jedna składowa maleje, a druga rośnie jako \mathbf{C}). Automatyczna procedura jest oparta na analizie głównych składowych (ang. *principal component analysis*, PCA). Analiza PCA polega na odnalezieniu takiej transformacji bazy, aby największa zmienność macierzy wejściowej (odległość wartości macierzy od średniej – wariancja - lub od zera, w zależności od celów analizy) odpowiadała pierwszemu kierunkowi z bazy, następnie drugiemu

itd. Przykładowe obliczenia mogą polegać na obliczeniu następującej macierzy kowariancji $\mathbf{C}=\text{cov}(\mathbf{D}-\langle\mathbf{D}\rangle)$ i wyliczeniu jej wartości własnych σ i wektorów własnych \mathbf{v} . Wybierane jest k wektorów \mathbf{v} o największych wartościach σ , stanowiących nową bazę, i odpowiadające im wartości własne, mówiące, ile wariacji całego sygnału odpowiada wybranym wektorom. Można wyliczyć jaki jest wkład każdego z wektorów w każdym z punktów danych. Są one zawarte w macierzy współczynników $\mathbf{M}_{\text{coeff}}$ wyliczanej poprzez rzutowanie macierzy \mathbf{D} na wybrane $[\mathbf{v}_1 \dots \mathbf{v}_k]$: $\mathbf{M}_{\text{coeff}}=\mathbf{D}[\mathbf{v}_1 \dots \mathbf{v}_k]$. Analiza PCA sama w sobie działa podobnie jak MCR-ALS, tzn. redukuje liczbę danych poprzez ograniczenie się do ortogonalnych wektorów nowej bazy $\mathbf{v}_1 \dots \mathbf{v}_k$ (w przypadku spektroskopii widma odzwierciedlające występujące składowe) i ich współczynników $\mathbf{M}_{\text{coeff}}$ (przedstawiająca koncentracje), a pominięcie pozostałych, o stosunkowo małych wartościach własnych (czyli wyjaśniających małą część wariacji danych, efektywnie odpowiadającym macierzy \mathbf{E}). Wektory $\mathbf{v}_{1\dots k}$ pomnożone przez $\sqrt{\sigma_{1\dots k}}$ (tworzące tzw. macierz ładunków) są wybierane jako początkowe widma, a współczynniki $\mathbf{M}_{\text{coeff}}$ jako początkowe koncentracje. W toolboxie użytkownik ma do wyboru także procedurę EFA (ang. *exploratory factor analysis*). Analiza MCR-ALS różni się od metod opartych na faktoryzacji macierzy tym, że wybrane \mathbf{C} i \mathbf{S} są następnie iteracyjnie optymalizowane.

4. Wybierane są więzy nakładane na \mathbf{C} i \mathbf{S} . W procedurze MCR-ALS macierze \mathbf{C} i \mathbf{S} są naprzemiennie transformowane za pomocą macierzy \mathbf{R} , a po każdej takiej operacji dodatkowo transformowane zgodnie z więzami. Więzy te to np. w przypadku spektroskopii nieujemność widm (dotyczy krawędzi, ale nie sygnału MCD), nieujemność koncentracji, unimodalność, czyli obecność tylko jednego maksimum (zarówno do stosowania w widmach jak i koncentracjach), albo sumowanie wszystkich koncentracji do 1. Więzy można nakładać na każdą z kolumn \mathbf{C} i wierszy \mathbf{S} osobno.
5. W przypadku braku normalizacji koncentracji możliwy jest wybór normalizacji widm do różnego rodzaju miar – wysokości, całki lub normy euklidesowej. Dotyczy to prowadzonych badań, ponieważ to krawędzie są normalizowane. Normalizacja generalnie prowadzi do łatwiej przyswajalnych wartości \mathbf{C} i \mathbf{S} , ale także ogranicza procedurę MCR-ALS. Mnożenie składowych przez dowolną liczbę x i dzielenie ich koncentracji przez x nie zmienia iloczynu \mathbf{CS}^T . Bez normalizacji procedura mogłaby wpaść w nieskończoną pętlę zmiany \mathbf{C} i \mathbf{S} poprzez zmianę x .
6. Uruchamiana jest iteracyjna modyfikacja widm i koncentracji \mathbf{C} i \mathbf{S} do \mathbf{C}_2 i \mathbf{S}_2 , zaczynając od wskazanych początkowych \mathbf{C} i \mathbf{S} , w celu minimalizacji lof i przy utrzymaniu więzów i normalizacji. Osiągnięcie zadanej wartości lof lub przekroczenie nałożonego limitu iteracji przerywa procedurę.

Aby metoda MCR-ALS mogła zwrócić występujące w mieszaninie składowe i ich koncentracje w sposób jednoznaczny, występowanie składowych musi być rozdzielone w czasie i jedne nie mogą się całkowicie zawierać w okresie występowania innych. Oznacza to, że w zakresie w którym koncentracja c_i jest niezerowa, nie zawiera się w całości żadna inna składowa, tzn. c_j jest niezerowa poza tym zakresem dla każdego $j \neq i$, a także nie ma c_j , która była by niezerowa w całym zakresie występowania c_i (co oznaczałoby, że to c_i w całości występuje w zakresie występowania innej składowej). W takich warunkach c_i i s_i mogą zostać wyznaczone jednoznacznie dla każdego i .¹⁶⁶

Metoda MCR-ALS była wielokrotnie stosowana z powodzeniem w analizie danych spektroskopowych, w tym dla pomiarów XAS na krawędzi K.^{135,165,167,168} Rozkład \mathbf{D} może zostać także przeprowadzony dla innego rodzaju zmian w mieszaninie niż zmiana w czasie, np. w badaniu diagramu fazowego i zmian względem temperatury albo dla reakcji elektrochemicznych i zmian względem napięcia. Można także łączyć różnego

rodzaju wyniki w jednej procedurze dopasowania. Macierze **D** i **C** mogą zostać rozszerzone k -krotnie dla k eksperymentów, w których uczestniczą te same substancje (macierz **S**, te same widma), ale występują w różnych koncentracjach. Macierze **D** i **C** składa się wtedy z k bloków ułożonych w pionie (powiększenie w pionie macierzy **D** i kolumn **C** z 4.28). Podobnie można rozszerzyć w poziomie macierze **D** i **S**, jeśli bada się kilkoma metodami tą samą reakcję, w której koncentracje składników zmieniają się tak samo, ale metody zwracają innego rodzaju widma.

4.9 WYKORZYSTANA APARATURA I MATERIAŁY

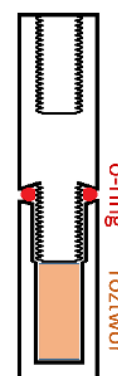
Synteza w laboratorium

Próbki nanocząstek do badań były wytworzone w celi reakcyjnej (rys. 4.6). Roztwór przygotowany do reakcji składał się z alkoholu benzylowego, BnOH (99.8%, bezwodny, dostawca Sigma-Aldrich), i acetyloacetonianów żelaza i kobaltu, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$ i $\text{Co}(\text{acac})_2$ (czystość >99.9%, dostawca Sigma-Aldrich). Stężenie wynosiło 0.2 mmol acetyloacetonianu na 1 ml alkoholu. W syntezie Fe_3O_4 używano tylko $\text{Fe}(\text{acac})_2$, w syntezie CoFe_2O_4 stosunek molowy Fe:Co wynosił 2:1.

Przed użyciem roztworu był on umieszczany w kąpeli ultradźwiękowej na ok. 0.5 h, w celu rozbicia trudno rozpuszczalnych kryształków acetyloacetonianu. Pojemność pojemników PEEK używanych z całą wynosiła 1 ml. Do pojemnika wprowadzano 0.75 ml roztworu. Naciśnięcie nad roztworem podczas syntezy było rzędu 10 mbar. Grzanie celi i pojemnika rozpoczynano przed startem syntezy. Po wyciągnięciu wniosków z testów najczęściej syntezę prowadzono w 180 °C, ale przeprowadzano ją także w 160 °C i 200 °C. Rozgrzany i rozszerzony termicznie pojemnik blokował się w celi, aby zmaksymalizować wymianę ciepła z mosiężnym korpusem. Po ustabilizowaniu się temperatury do pojemnika wprowadzano roztwór i zamykano korkiem z uszczelką z gumy fluorowej. Od tego momentu rozpoczynano pomiar czasu trwania reakcji ($t=0$). Po upływie zaplanowanego czasu osłona korka była odkręcana, korek zdejmowany, a mieszanina reakcyjna odsysana do szklanej pipety. Chwilę po odessaniu, ze względu na małą objętość próbki, była ona już chłodna. Zaplanowany czas zakończenia reakcji pokrywał się z momentem odessania próbki.

Synteza w piecyku VSM

Synteza była także przeprowadzana w magnetometrze w piecyku. Zarówno do pomiaru bieżącej syntezy jak i standardowej magnetometrii wykorzystano magnetometr firmy Lakeshore, model serii 7407, z piecykiem model 74034 wykorzystującym argon jako gaz roboczy. Synteza była prowadzona w polach o indukcji 0.1, 0.2 i 0.4 T. Roztwór był umieszczony w specjalnie wykonanym pojemniku z dodatkowymi rantami ściskającymi o-ring w ten sposób, aby nie wyslizgiwał się z połączenia przy mocnym skręcaniu (rys. 4.29). Było to konieczne, ze względu na uchodzenie rozpuszczalnika z roztworu. Pojemnik został wykonany z polimeru PEEK, a jego pojemność to ok. 140 μl . Podłączenie holdera z pojemnikiem do głowicy wibrującej i jej włączenie było liczone jako $t=0$. Włączenie wibracji i szybkie ruchy w ośrodku (rozgrzanym argonie) znacząco przyśpieszają wymianę energii cieplnej. Roztwór był przygotowany analogicznie jak do syntez w laboratorium.



Rys. 4.29. Pojemnik do syntezy w magnetometrze.

Synteza podczas eksperymentu synchrotronowego

Podczas eksperymentu synchrotronowego była wykorzystywana ta sama cewa i takie same roztwory, ale synteza była rozpoczynana zdalnie. Cewa umieszczona na linii wiązki promieniowania synchrotronowego

znajdowała się w zamkniętym pomieszczeniu eksperymentalnym, do którego nie ma bezpośredniego dostępu w czasie pomiarów. Roztwór był umieszczany w wychłodzonej celi i zamykany. Grzanie było uruchamiane zdalnie. Parametry PID celi były wyregulowane pod tę okoliczność. Osiągnięcie temperatury 180 °C zajmowało mniej niż 4 minuty i było uznawane jako $t=0$. Jako że cela jak najszybciej dochodziła do zadanej temperatury, występowało przeregulowanie, jednak mniejsze niż 3 °C.

TEM

Obrazy TEM prezentowane w pracy wykonane były za pomocą mikroskopu Tecnai D2211 XTwin 200 kV, wyposażonego w źródło z emisją polową, z punktową rozdzielczością nie mniejszą niż 0.25 nm. Próbki nakładane były na siatkę miedzianą pokrytą ultra cienką membraną węglową (firmy Ted Pella Inc.). Grubość membrany 3-4 nm pozwala na transmisję elektronów bez znacznych zakłóceń, a dobór miedzi i węgla na odprowadzanie ładunku, co sprawia, że jest to standardowy rodzaj podłoża do badań nanocząstek. Próbki bez dodatkowego przygotowania po syntezie były zbyt mocno skoncentrowane, aby można było łatwo odróżnić cząstki od tła, zwłaszcza po kilku-kilkunastu minutach syntezy. Dobry ogląd nanocząstek uzyskany był po rozcieńczeniu próbek czystym alkoholem benzylovym, lub lepiej etanolem ze względu na lepszy kontrast, w proporcji 1:50.

SAXS

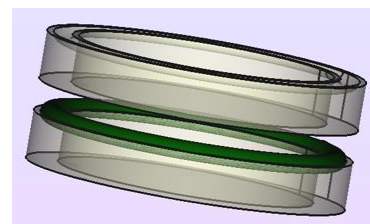
Pomiary SAXS zostały wykonane w Federalnym Instytucie Badań i Testowania Materiałów w Berlinie (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) na urządzeniu SAXSess firmy Anton Paar w przepływie w kapilarze. Do opracowania wyników pomiarowych wykorzystano program SASfit 0.94.8.

TGA-DSC

W badaniach została także wykorzystana termograwimetria na urządzeniu Q600 firmy TA Instruments. Zbadany został rozkład termiczny proszków $\text{Fe}(\text{acac})_3$ i $\text{Co}(\text{acac})_2$ w stałym przepływie argonu w tempie grzania wynoszącym 10 °C/min.

Spektroskopia Mössbauera

Próbki zostały zbadane spektrometrem Renon MS-4 z wykorzystaniem trybu stałego przyspieszenia źródła. Źródło to kobalt ^{57}Co w osnowie rodu utrzymywany w temperaturze pokojowej. Do wykonania pomiarów został wykonany pojemnik z polimeru PEEK złożony z dwóch części o cylindrycznym kształcie (rys. 4.30). Wymiary części to 14 mm średnicy, 3 mm grubości bocznej ścianki i 0.25 mm grubości ścianki na dnie. Dolna część posiada wgłębienie na uszczelkę i była wypełniania dyspersją nanocząstek. Po złożeniu części, umieszczeniu w holderze i skręceniu, całość była zanurzana w ciekłym azocie. Po ustabilizowaniu temperatury holder był przenoszony do kriostatu spektrometru. Pomiary były wykonane dla próbek Fe_3O_4 w temperaturach 80 i 180 K.



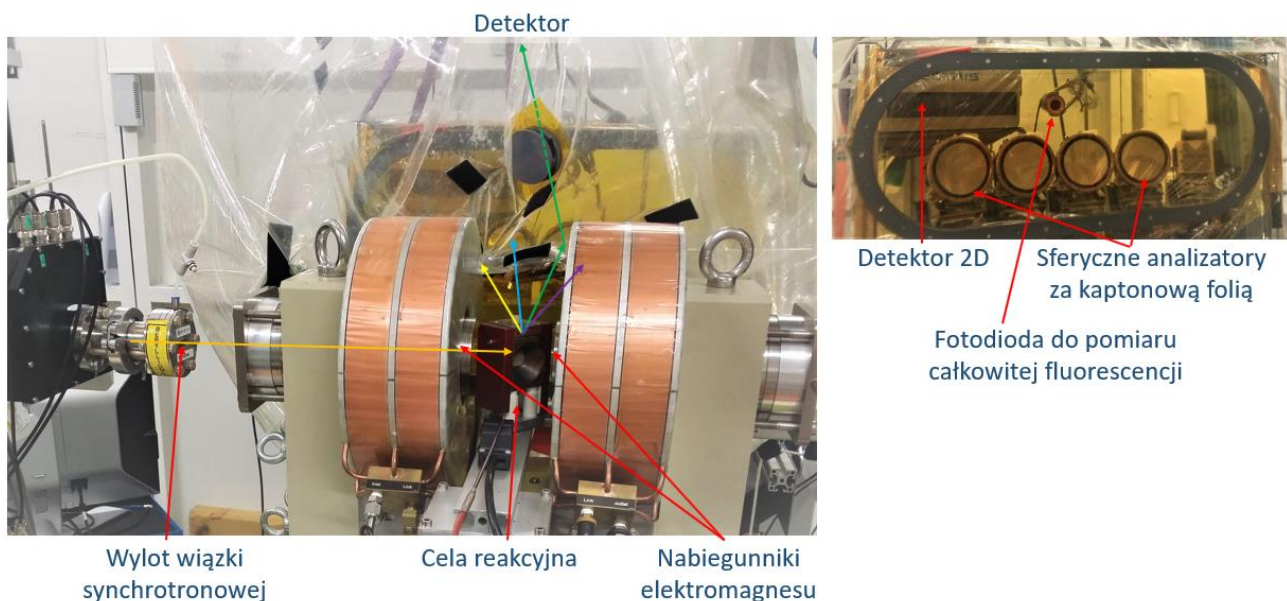
Rys. 4.30. Pojemnik do pomiarów w spektrometrze Mössbauera.

RIXS-MCD

Pomiary były wykonane na linii ID26 synchrotronu ESRF podczas eksperymentów o numerach MA3311 i MA3850. Energia padająca była ustalana za pomocą dyfrakcji na kryształach Si na płaszczyznach (311). Do polaryzacji kołowej promieniowania wykorzystano diamentową płytkę ćwierćfalową, płaszczyzny (111), o grubości 0.5 mm. Do wyboru energii emisji wykorzystano spektrometr typu Johanna o promieniu koła Rowlanda wynoszącym 1 m. W pomiarach krawędzi Fe wykorzystano sferyczne analizatory Si(531), a w

pomiarach krawędzi kobaltu Ge(444). Szerokość energetyczna piku elastycznego Fe wynosiła 0.60 eV, a piku Co 0.85 eV (wartość FWHM zawierająca każdego rodzaju poszerzenie, naturalne i aparaturowe). Jako detektor intensywności służyła fotodioda lawinowa. Pomiedzy analizatorami, celą i detektorem znajdował się balon wypełniony helem, aby zminimalizować absorpcję fotonów emisji rentgenowskiej.

Pole magnetyczne było wytwarzane przez elektromagnes firmy GMW o wydrążonych nabiegunnikach (rys. 4.31). Reakcje były badane w polu o indukcji 0.2 lub 0.4 T, przy czym okazało się, że silniejsze pole nie powodowało nadmiernej akumulacji materiału w jednym miejscu celi reakcyjnej, a skutkowało mniejszym szumem w sygnale MCD, mimo, że poziomy sygnały były bardzo zbliżone. Cella umieszczona pomiędzy nabiegunnikami była odchylona pod kątem 45° do wiązki padającej i do analizatorów. Kąt stożka celi reakcyjnej pozwalał na wykorzystanie trzech analizatorów naraz. Podczas syntezy CoFe_2O_4 analizatory różnego rodzaju, Si(531) lub Ge(444), były skierowane ku ognisku spektrometru naprzemiennie, w celu pomiaru, odpowiednio, widm Fe lub Co.



Rys. 4.31. Zdjęcia układu pomiarowego. Po lewej wyeksponowany jest elektromagnes i cella reakcyjna, a po prawej sferyczne analizatory i pomocnicze detektory. Detektor pikselowy 2D był wykorzystany w próbie pomiaru piku dyfrakcyjnego zwężającego się wraz ze wzrostem nanocząstek (w innym położeniu).

Parametry skanów były dopasowywane podczas eksperymentu i na podstawie mierzonych płaszczyzn RIXS. Podczas syntezy na przemian były mierzone skany HERFD krawędzi i zestaw skanów HERFD pre-piku dla różnych polaryzacji. Skan HERFD pre-piku był najczęściej mierzony w około 40 punktach IE, każdy po 0.5 s. Wykonywane były kolejno cztery skany trwające najczęściej ok. 4 min, dla każdej kombinacji kierunków polaryzacji i pola magnetycznego. Skan krawędzi zajmował ok. 1-2 minut i składał się z ok. 1000 punktów.

W pierwszym eksperymencie energia IE została skalibrowana za pomocą widma referencyjnej folii żelaza. Wyniki drugiego eksperymentu zostały dopasowane do pierwszego w ten sposób, aby zminimalizować różnicę średnich pozycji maksimum RIXS pre-piku i ekstremów RIXS-MCD (podczas drugiego eksperymentu IE było wyższe o 0.071 eV, EE o 0.63 eV).

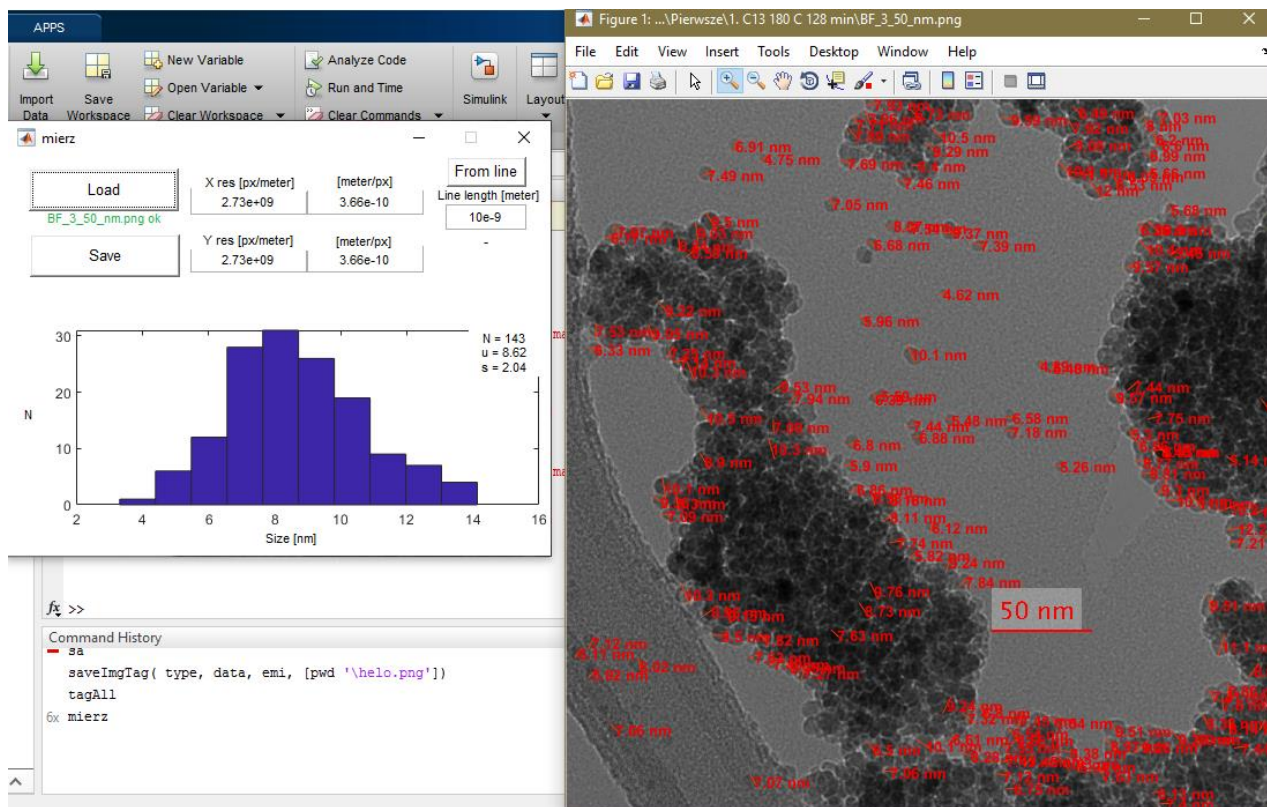
5 WYNIKI BADAŃ

5.1 TEM I SAXS

Metodologia pomiaru wielkości cząstek

Do pomiaru wielkości cząstek został przygotowany program z interfejsem graficznym (GUI, ang. *graphical user interface*) w środowisku MATLAB (rys. 5.1). W programie można wczytywać obrazy ze skalą wpisaną w metadane, lub wykorzystać skalę dodaną do rastra. Obrazy zebrane przez mikroskop transmisyjny zostały przetworzone na potrzeby pomiaru nanocząstek za pomocą przygotowanych skryptów. Wczytywanie surowych plików w formatach .ser i .emi bazowało na skryptach dostępnych w bazie MathWorks, których autorem jest Peter Ercius, a poprawki wprowadził i udostępnił Ligu Wang.¹⁶⁹ Pozostałe przetwarzanie polegało na utworzeniu plików obrazów zawierających mikrogram, skalę i parametry pomiaru w metadanych oraz pliki .txt z wszystkimi informacjami dotyczącymi pomiaru. W metadanych znajdowały się m.in. informacje o powiększeniu i kalibracji (skali), podawane w długości rzeczywistej w metrach na piksel obrazu. Dane te były uzupełniane o zmierzone wielkości cząstek, a następnie automatycznie przeszukiwane przez skrypty używane podczas analizy, w celu zbierania i porównywania wyników i informacji dotyczących próbek.

Program pozwala na swobodne skalowanie i wybór obszaru na obrazie, w którym użytkownik może zaznaczać linie wg uznania. Na podstawie długości zaznaczonych linii na bieżąco jest budowany histogram, a same długości można zapisać w pliku. Działanie GUI nie jest skomplikowane i pozwala na szybki pomiar wielkości cząstek na wielu zdjęciach. Do dowolnej linii można przypisać długość, a więc skala długość/piksel może zostać zdeterminowana na podstawie skali automatycznie nakładanej na obraz. Opcja ta była



Rys. 5.1. GUI stworzone do pomiaru wielkości nanocząstek. Okno po lewej pozwala na wczytywanie obrazu, podgląd histogramu długości rysowanych linii i eksport wyników. W oknie po prawej zaznaczane są średnice cząstek (dokonane w przybliżeniu), a obraz pokazany jest w maksymalnym oddaleniu).

wykorzystywana w analizie obrazów przetworzonych przez oprogramowanie używane z mikroskopem, aby potwierdzić zauważone nieprawidłowości. Skala obrazkowa nadawana automatycznie przez wspomniane skrypty, w przeciwieństwie do fabrycznego oprogramowania, nie miała pionowych zakończeń, które nie pozwalają na jednoznaczne określenie długości. W odniesieniu do własnoręcznie przetworzonych plików zawsze wykorzystywane były dane wpisane w metadane pliku graficznego.

Wykonanie prób pomiaru rozmiaru na sztucznie wytworzonych obrazach

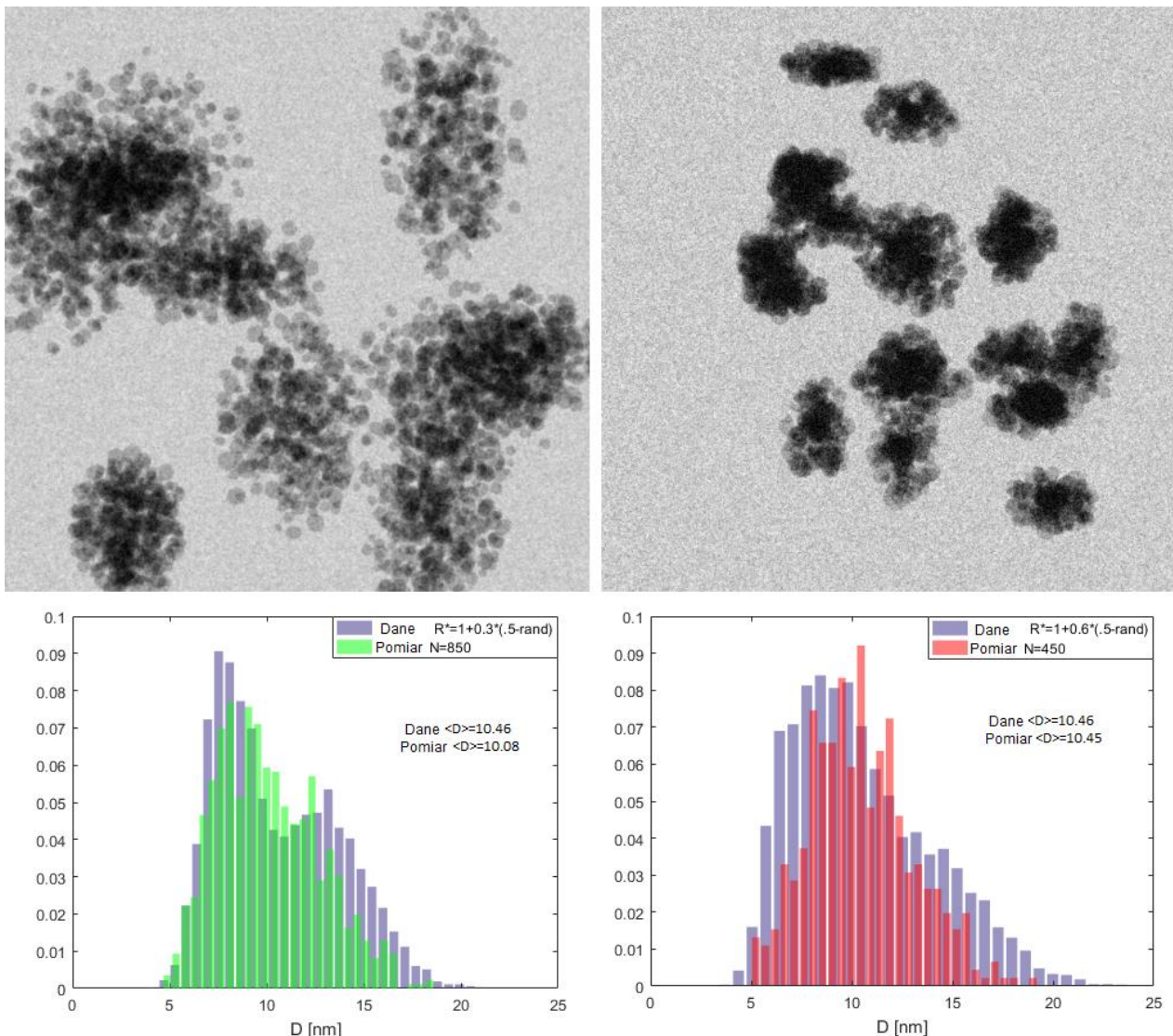
Pomiar wielkości nanocząstek jest kluczowym aspektem badań, dlatego wykonano dodatkowe testy na skuteczność ręcznego pomiaru rozmiarów na podstawie zdjęć mikroskopowych. W tym celu przygotowano program tworzący sztuczne obrazy imitujące rzeczywisty obraz uzyskany z mikroskopu. Jako dane wejściowe programu podawane były m. im. średnia wielkość cząstek, asymetria, stopień aglomeracji, ilość szumu, kontrast pomiędzy cząstkami i tłem, różnice w absorpcji cząstek mające imitować różne ułożenie krystaliczne itp. Cząstki na obrazach miały kształty elips, których wielka i mała półoś różniły się o losowo dobrany czynnik od zadanego promienia. Promienie te były generowane na podstawie zadanego rozkładu, który opierał się na złożeniu rozkładów logarytmicznych normalnych. Rozkład taki jest typowy dla nanocząstek i opisuje także cząstki syntezowane podczas prac badawczych. Cząstki we wszystkich pomiarach były mierzone liniami poziomymi, chyba, że cząstka była w większości widoczna, ale nie w ten sposób, aby można ją było zmierzyć linią poziomą (np. któraś strona z lewej/prawej była przykryta inną cząstką).

Rysunek 5.2 zawiera wytworzone obrazy i histogramy na podstawie danych wprowadzonych do programu, oraz histogramy uzyskane w ręcznym pomiarze za pomocą opisanego powyżej GUI. Pomiar nie wykazuje systematycznego błędu. Co ciekawe, analiza obrazu skutkuje węższym rozkładem wielkości cząstek niż podany w danych wejściowych, a więc cząstki o skrajnych wielkościach były stosunkowo rzadko mierzone.

Największym problemem w odniesieniu do rzeczywistych pomiarów jest brak wiedzy, na ile aglomeraty cząstek na obrazach mają jednorodny rozkład cząstek w swojej objętości. Być może większe, bardziej magnetyczne cząstki aglomerują szybciej i częściej, a potem dołączają się do nich mniejsze, a co za tym idzie na brzegach aglomeratów występuje nadreprezentacja mniejszych cząstek. Na ile dało się to stwierdzić ze zdjęć próbek, nie występuje taki efekt, że w centrum aglomeratu można odnaleźć cząstki wyraźnie większe, niż występujące poza aglomeratami albo na ich brzegach. Największe cząstki, sięgające rozmiarami kilkunastu nanometrów, występują w dowolnych obszarach siateczki służącej jako podłoże.

Przygotowanie próbek i pomiar wielkości nanocząstek

Próbki były mierzone w seriach. Przygotowanie polegało na kąpieli dyspersji nanocząstek w alkoholu benzylowym uzyskanej z przerwanej reakcji w wannie ultradźwiękowej, mającej rozbić ewentualne aglomeraty tworzące się w czasie przechowywania przed pomiarem, a następnie nakropieniu dyspersji na siateczkę pomiarową. Pierwsze próbki były kilkakrotnie testowane pod mikroskopem i okazały się mieć za dużą koncentrację cząstek, aby dobrze ocenić rozkład wielkości. Wypróbowano rozcieńczanie alkoholem benzylowym lub etylowym. Proporcja próbka/alkohol, jaka okazała się optymalna do określenia rozmiarów dużej liczby cząstek z jednej siateczki, to 1:50. Rozcieńczanie i rodzaj alkoholu nie miały widocznego wpływu na wynik pomiaru wielkości (poza dobrze rozróżnialną liczbą cząstek), ale alkohol etylowy zarówno poprawiał kontrast (rozzaśniał tło) jak i powodował silniejszą aglomerację. Wskazuje to na rolę alkoholu

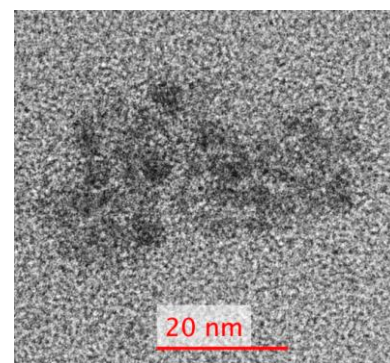


Rys. 5.2. Rysunki przygotowane do testów ręcznego pomiaru wielkości i wyniki testów w postaci histogramów na bazie danych wejściowych i pomiarowych. Histogramy z danych są uzyskane po nałożeniu na rozkład uzyskany analitycznie wszystkich zaplanowanych zmiennych losowych, modyfikujących wielkość cząstek, orientację, asymetrię, rozmycie granicy itp. Pomiar został wykonany wielu zasymulowanych obrazach. Zadany rozkład po lewej zawiera wyraźnie oddzielone szczyty, których nie udało się zreplikować w pomiarze w zadowalający sposób. Mimo większej aglomeracji i ogólnie gorszej jakości obrazu dla rozkładu prezentowanego na prawym panelu, błąd pomiaru szerokości rozkładu względem zadanych danych jest niewielki.

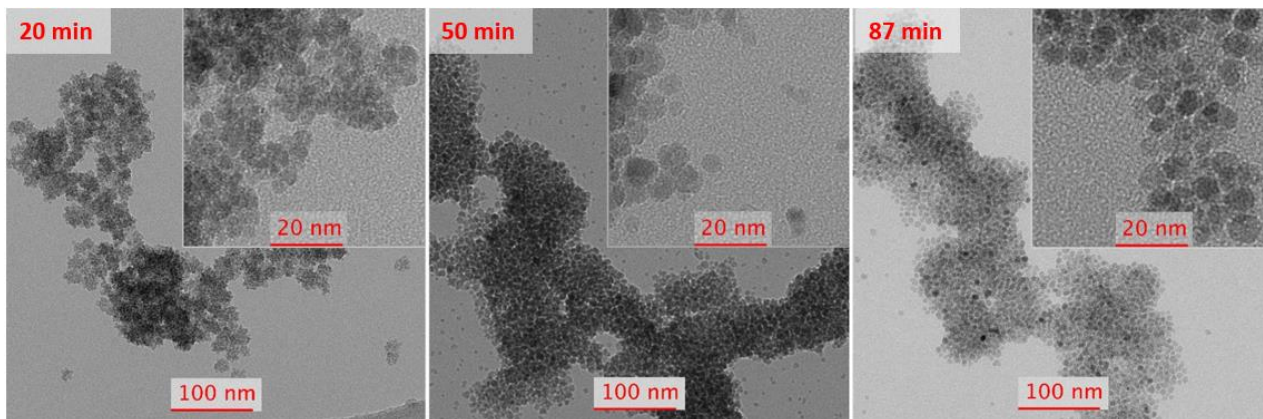
benzylowego jako środka ograniczającego aglomerację, ale także na brak formacji wybiórczej ze względu na wielkość cząstek (ta sama średnia wielkość zmierzona dla mniej i bardziej zaglomerowanych cząstek po rozcieńczeniu w obu alkoholach). Najmniejsze cząstki dało się zdecydowanie lepiej rozróżnić po użyciu alkoholu etylowego.

Wyniki pomiarów wielkości za pomocą TEM

Na rysunkach 5.3 i 5.4 widoczne są zdjęcia cząstek magnetytu po 9, 20, 50 i 87 minutach od rozpoczęcia syntezy w 180 °C, w mniejszym i większym powiększeniu, obrazujące podobnie ułożone cząstki na siateczkach pomiarowych. Czas ok. 50 minut odpowiada pojawieniu się superparamagnetyzmu (por. rozdz. 5.2 VSM i rozdz. 5.4 RIXS-MCD). Podczas wysychania rozpuszczalnika cząstki były ściągane do większych skupisk, ale granice pomiędzy wieloma cząstkami są rozróżnialne i

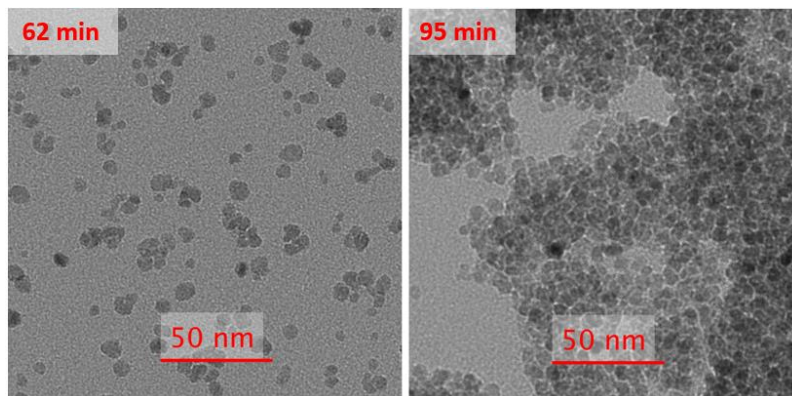


Rys. 5.3. Nanocząstki magnetytu po 9 minutach syntezy w 180 °C.



Rys. 5.4. Zdjęcia nanocząstek magnezytu po czasie przed pojawieniem się magnetyzmu (po lewej stronie), w okolicach tego momentu (na środku) i po rozwinięciu się magnetyzmu (po prawej stronie) dla syntezy w 180 °C.

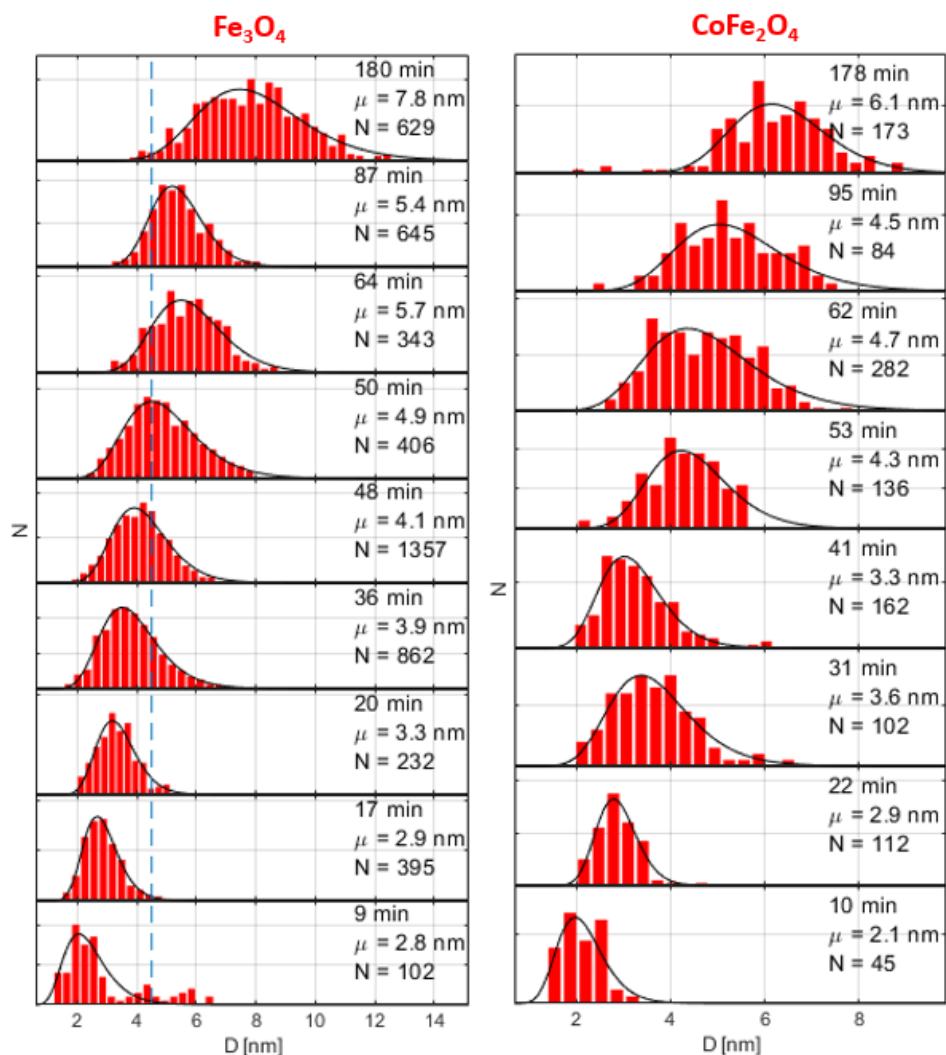
pozwalają na pomiar średnicy D . Rozmiar cząstek zwiększa się wraz z czasem reakcji, ale morfologia nie ulega wyraźnym zmianom. Cząstki otrzymane dla czasów reakcji krótszych od 50 minut tworzą mniej jednorodne skupiska, tzn. małe grupki w całym skupisku są oddzielone wyraźnymi przerwami. Być może pojawiający się magnetyzm pomaga w zbliżaniu się tych grupki do siebie, ale na pewno jest to efekt związany ze zwiększającymi się rozmiarami i ilością nanocząstek, co można stwierdzić po pomiarze nanocząstek ferrytu kobaltowego. Słabo widoczne nanocząstki magnezytu na początku syntezy są rozłożone na siateczce rzadko, ale w równych odstępach. Natomiast rysunek 5.5 pokazuje zdjęcia dla nanocząstek ferrytu kobaltowego, które po 62 minutach reakcji nie są blisko siebie, mimo że ich właściwości magnetyczne rozwijają się szybko od samego początku formacji (por. rozdz. 5.2, 5.4 i 5.6). Efekt wydaje się zgodny z prostymi przewidywaniami teoretycznymi - cząstki mają mniejszą powierzchnię w stosunku do objętości, a więc stosunkowo małe są siły stabilizujące cząstki w cieczy, a duże siły destabilizujące, m. in. magnetyczne i grawitacji. Histogramy wielkości dla wszystkich zmierzonych cząstek znajdują się na rysunku 5.6. Cząstki CoFe_2O_4 są wyraźnie mniejsze i, mimo różniącego się czasu syntezy, przestają być luźno rozłożone na powierzchni siateczki dla podobnej wielkości. Stąd wniosek, że magnetyzm ma mniejszy wpływ na aglomerację, niż rozmiar.



Rys. 5.5. Zdjęcia nanocząstek ferrytu kobaltowego po 62 i 95 minutach syntezy w 180 °C.

Do uzyskanych histogramów dobrze pasuje rozkład logarytmiczny normalny. Niestety, mimo dużej ilości danych pozwalającej na pewne określenie kształtu rozkładu, widać, że dla pojedynczych próbek rozkłady odstają od trendu. Dotyczy to szczególnie histogramów dla 87 minut dla magnezytu i dla 41 minut dla ferrytu kobaltowego. Najprawdopodobniej jest to spowodowane brakiem całkowitej powtarzalności w parametrach przeprowadzanych syntez. Niemniej zdecydowana większość danych układa się w gładki trend.

Szerokość rozkładu rośnie proporcjonalnie do średniej wielkości cząstek. Stosunek odchylenia σ do średniej μ wynosi ok. 0.2. Zgodnie z wcześniejszymi doniesieniami¹⁷⁰ zwiększanie szerokości rozkładu świadczy o tym, że szybkość reakcji jest ograniczona przez szybkość dołączania się nowych monomerów do rosnących cząstek, przy stosunkowo dużej koncentracji monomerów, a nie przez długi czas dyfuzji materiału

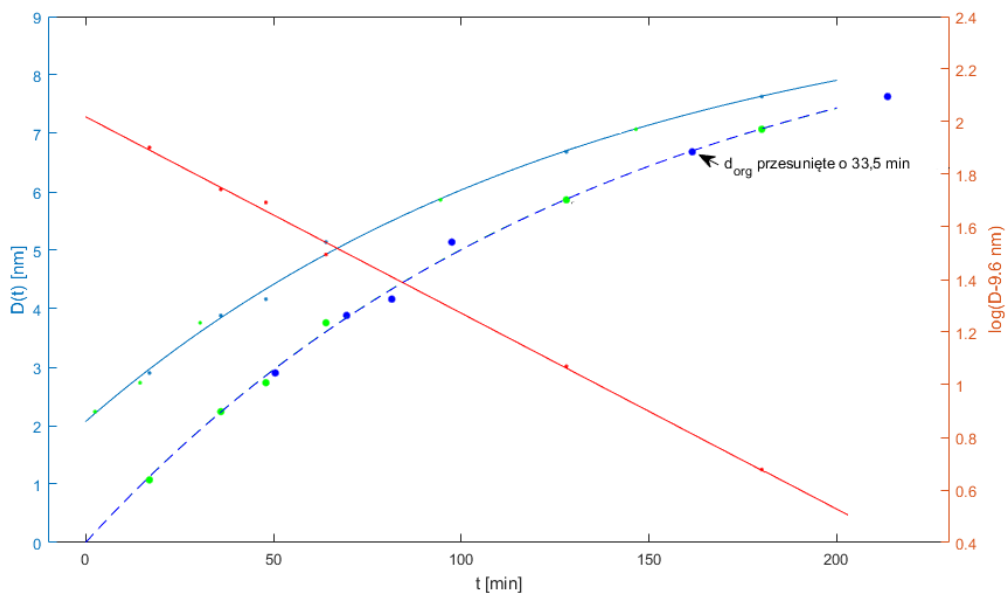


Rys. 5.6. Histogramy wielkości nanocząstek magnetytu i ferrytu kobaltowego po syntezie w 180 °C na podstawie zdjęć TEM. Niebieska przerywana linia oznacza rozmiar, poniżej którego cząstki magnetytu nie są magnetyczne (rozd. 5.6). Histogram dla Fe_3O_4 dla 9 minut posiada długi ogon z prawej strony. Na nielicznych zdjęciach rzeczywiście widoczne są duże nanocząstki, ale ich liczba jest najprawdopodobniej przeszacowana ze względu na lepszą widoczność. Wpływa to na fakt, że żadna ciągła funkcja dobrze dopasowana do rozmiaru cząstek w zależności od czasu nie przechodzi przez punkt (0 min, 0 nm).

do cząstek. Tzw. monomery to podstawowe elementy nadbudowujące strukturę, którymi mogą być, w zależności od przebiegających reakcji, atomy, cząsteczki, klastry itp. W tym przypadku są to najprawdopodobniej klastry atomów tlenu i żelaza, ewentualnie z dołączonymi organicznymi ogonami acetyloacetonianów, czekające na działanie alkoholu benzylowego i dodatkowo wytwarzających się związków organicznych, które powodują oderwanie ogonów i redukcję żelaza. Z analizy wyników z badań RIXS i MCR-ALS wynika, że redukcja żelaza i budowa struktury spinelu zachodzą zaraz po sobie, a więc tempo redukcji ogranicza reakcję przy powierzchni cząstki. Koncentracja wspomnianych klastrów w pobliżu powierzchni cząstek jest wystarczająca, ale połączenie zachodzi dopiero po oderwaniu ogonów i redukcji (por. rozdz. 5.5). Podsumowując, najprawdopodobniej to szybkość reakcji przy powierzchni, a nie dyfuzja budulca do otoczenia cząstek, ogranicza tempo wzrostu nanocząstek w badanych reakcjach.

Większa temperatura reakcji daje ok. trzykrotny wzrost szybkości przy zmianie o 20 °C (por. rozdz. VSM 5.2, rys. 5.19). Rozkład średniej wielkości cząstek na skali logarytmicznej układa się w linię prostą, co sugeruje wykładniczy wzrost typu $A(1-\exp(-Bt))$. Wg takiego dopasowania średnia wielkość osiąga ostatecznie $A = 9.6$ nm. Warto odnotować, że zależność wielkości cząstek od czasu reakcji nie przechodzi przez punkt (0, 0).

Wybrane próbki były zbadane po 5 miesiącach przechowywania, a reakcja teoretycznie może zachodzić w niskich temperaturach z małą szybkością. Temperaturę przechowywania w stosunku do temperatury podczas reakcji można przeliczyć na spadek szybkości reakcji. Wg testów syntezy prowadzonych za pomocą magnetometrii VSM w piecyku, 5 miesięcy przechowywania cząstek w temperaturze pokojowej odpowiada ok. 30 minutom dłuższej reakcji w 180 °C. Rzeczywiście rozmiar cząstek można przesunąć wzdłuż osi czasu o ok. 30 min i trend $D(t)$ przejdzie wówczas bardzo blisko punktu (0, 0) (rys. 5.7). Jest to ciekawy zbieg okoliczności, ale na TEM zostały także zbadane cząstki z serii syntez przeprowadzonych w krótkim czasie przed badaniem i ich rozmiar dobrze pokrywa się z wcześniejszymi pomiarami, bez dodatkowych przeliczeń. Prawdopodobnie najmniejsze nanocząstki są niedoreprezentowane w pomiarach ze względu na zbyt małą czułość mikroskopu, co w efekcie powoduje wzrost wyznaczonego średniego rozmiaru dla cząstek otrzymanych z reakcji zatrzymanych po krótkim czasie.

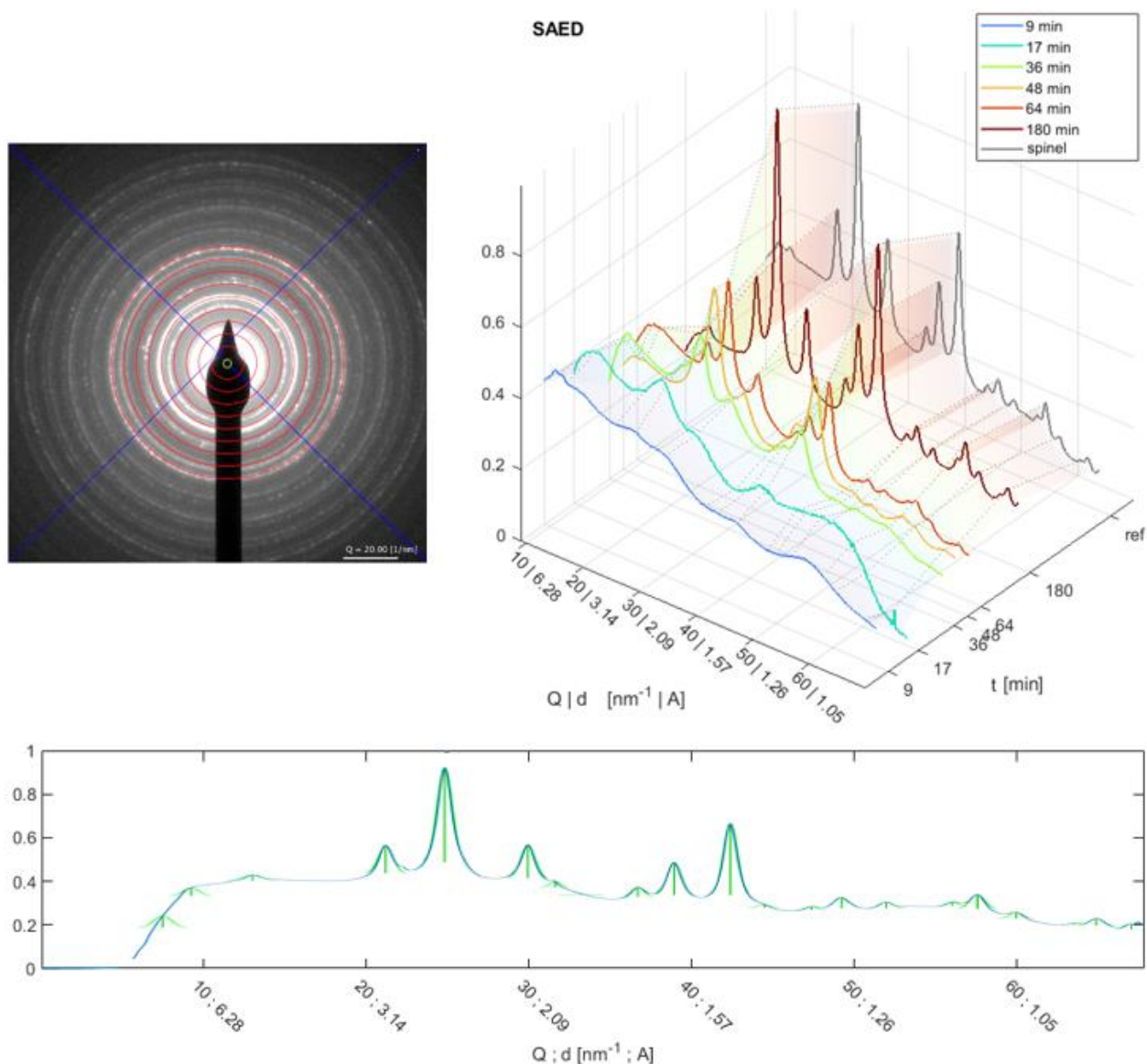


Rys. 5.7. Analiza rozkładu wielkości pod kątem zależności wykładniczej. Czerwona linia to logarytm po odjęciu wartości w nasyceniu. Przerywana linia to dopasowanie funkcji (nieprzechodzącej koniecznie przez punkt (0,0)) do danych pomiarowych przesuniętych wzdłuż osi D lub t .

Wykonano także program do analizy dyfrakcji SAED. Program wyszukiwał środek dyfraktogramu i całkował intensywność dyfrakcji po kącie dookoła kierunku transmisji (rys. 5.8). Dyfraktogramy dla próbek po różnym czasie od syntezy nie ulegają zmianom poza wzrostem i wyostreniem pików. Zostały wprowadzone do programu Match!¹⁷¹ automatycznie przeszukującego bazy krystalograficzne. Analiza wskazuje na pozycje i intensywności pików najlepiej odpowiadające magnezytowi, ale dyfraktogramy są niskiej jakości, a widma magnezytu są za pomocą dyfrakcji trudno rozróżnialne od widm maghemitu^{172,173} (w podanych referencjach maghemit i magnezyt są od siebie odróżnione za pomocą innych zestawów obecnych i nieobecnych pików). Niestety, nanocząstki magnezytu i maghemitu są trudne do rozróżnienia i różnią się przede wszystkim stopniem utlenienia żelaza. Stała sieci tych związków wynosi ok. 0.84 nm, a więc nanocząstki mogą mieć szerokość zaledwie paru komórek elementarnych, a ich struktura istotnie odbiega od periodycznego, dalekozasięgowego uprządkowania krystalicznego. Wartości pozostałych parametrów odbiegają w obu kierunkach dla obu materiałów.^{174–180}

SAXS

Analiza krzywych SAXS została wykonana za pomocą programu SASFit¹⁸¹. Dla każdej próbki zostało zmierzonych kilka krzywych, które mogą zostać łatwo zintegrowane w jedną krzywą za pomocą odpowiednich

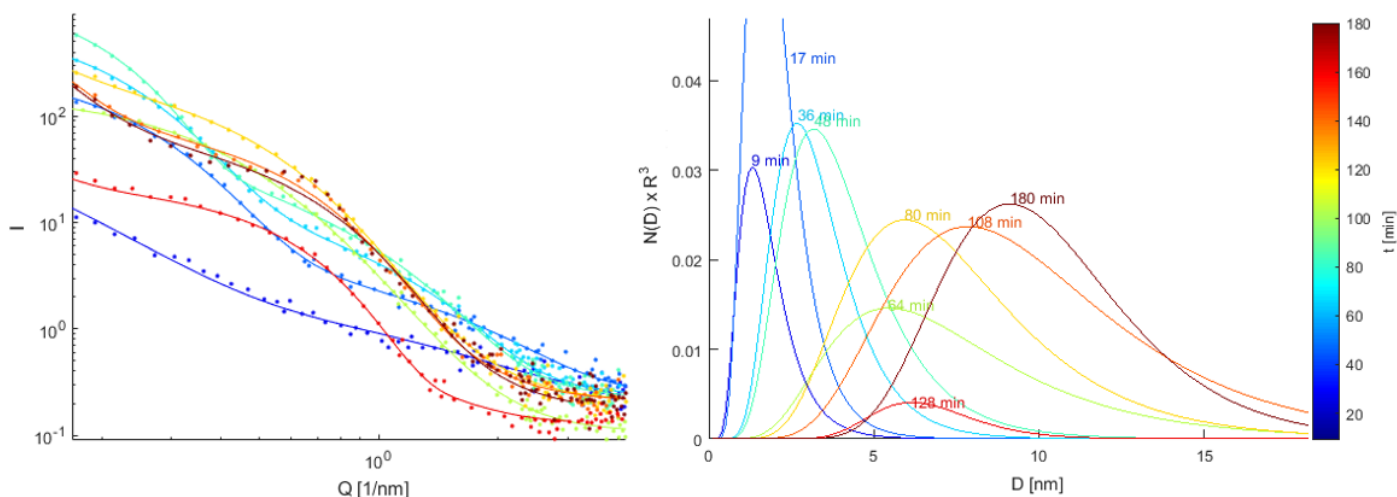


Rys. 5.8. Analiza SAED. Intensywność obrazu dyfrakcyjnego jest całkowana po kącie bliskim 300° , ponieważ część jest nie dostępna przez obecność przesłony wiązki przetransmitowanej. Największą trudnością jest znalezienie środka obrazu, od czego zależy szerokość pików dyfrakcyjnych. Po zgrubnym wyszukiwaniu środka utworzona procedura poszukiwała punktu, który minimalizuje szerokość pików otrzymywanych przez całkowanie intensywności po kącie. Odnajdywane były także piki występujące w krzywej. Dyfraktogramy zostały poddane analizie w programie Match! pakietu firmy Crystal Impact, który automatycznie przeszukuje bazy krystalograficzne i zwraca najlepsze dopasowania. Dobre dopasowanie zostało wyszukane dla dyfraktogramu próbki po 180 minutach syntezy. Na szczycie listy znajdował się w znacznie przeważającej ilości magnetyt, z kilkoma pozycjami maghemitu.

funkcji w oprogramowaniu. Krzywe zostały obcięte dla dużych wartości Q , gdzie intensywność mocno zależy od tła, a dopasowanie prowadzi do wielomodalnych rozkładów wielkości. Po pominięciu tego obszaru dobre dopasowanie zostało uzyskane za pomocą dwóch faz: fraktali, mających odpowiadać za aglomeraty oraz sferycznych cząstek o logarytmicznym normalnym rozkładzie wielkości. Mimo kilkukrotnych pomiarów dopasowane rozkłady wielkości cząstek (rys. 5.9) mają różne wysokości, za co odpowiada różna ilość aglomeratów i osiadanie materiału w kapilarze. Podobnie jak w wynikach TEM, szerokość rozkładu rośnie z czasem reakcji, ale rozrzut stosunku σ/μ jest większy.

Zależność wielkości nanocząstek od czasu

Wg obu metod, TEM i SAXS, cząstki mają logarytmiczny normalny rozkład wielkości, ale średnie wielkości wg metody SAXS są mniejsze dla każdego momentu reakcji (rys. 5.10). To co wiadomo o pomiarze TEM, to że mniejsze cząstki są mniej widoczne, a w granicach 1-2 nm nawet osobne, pojedyncze cząstki są trudno

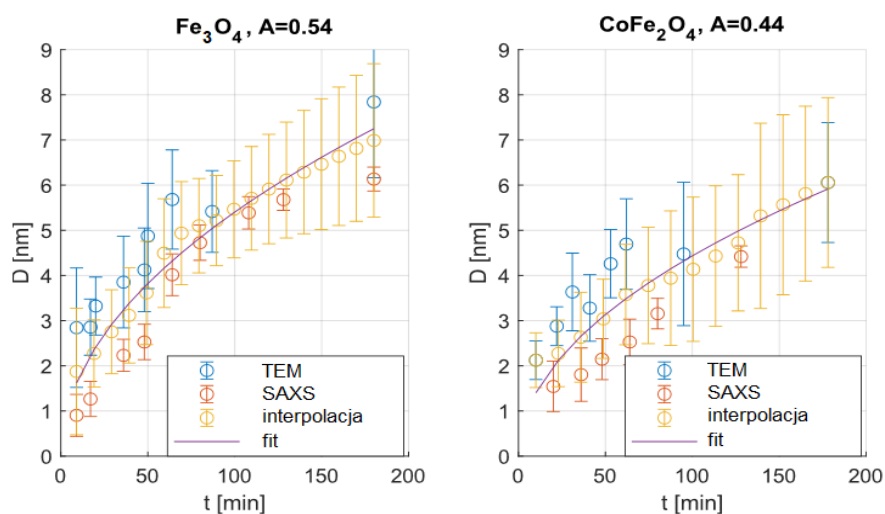


Rys. 5.9. Krzywe SAXS i rozkłady wielkości cząstek uzyskane z dopasowania do krzywych za pomocą programu SASFit.

odróżnialne od tła. Średnia wielkość względem czasu nie spada do zera dla początku reakcji. Z drugiej strony TEM pozwala na dokładny pomiar wielkości po kilkudziesięciu minutach reakcji, kiedy znika organiczne tło, a cząstki są rozwinięte i dobrze widoczne. Natomiast do krzywych SAXS zostały dopasowane dwa elementy, sferyczne cząstki oraz fraktale, odpowiadające za aglomeraty. Po dłuższym czasie reakcji duże cząstki łatwiej łączyły się w aglomeraty i wchodziły we frakcję opisaną za pomocą fraktali (potrzebną dla dopasowania, ale pominiętą w analizie rozmiaru), a więc najprawdopodobniej nie były odpowiednio reprezentowane. Z drugiej strony na pomiarową krzywą SAXS mają wpływ wszystkie cząstki w mierzonej objętości zgodnie z ich ilością, także te najmniejsze niewidoczne pod mikroskopem transmisyjnym.

Ze względu na wady i zalety obu metod i prawdopodobną nadreprezentację w jednej metodzie małych cząstek, a w drugiej dużych, do analizy wielkości względem czasu zostały użyte wyniki z obu metod. W badanym czasie reakcji w 180 °C do ok. 3h nie widać nasycenia, tj. zmiany wielkości nie są zakończone. Zależność $D(t)$ najlepiej oddaje funkcja potęgowa. Dopasowanie funkcji z dowolnym wykładnikiem zwraca wartość tego parametru bliską 0.45 lub 0.36 odpowiednio dla syntezy Fe_3O_4 lub CoFe_2O_4 . Łatwo zauważyć, że w pierwszym przypadku wykładnik jest bliski 1/2, a w drugim 1/3. Zarówno postać potęgowa jak i wartość wykładników pasują do wyników modelu Ostwalda, odpowiednio dla reakcji ograniczonej poprzez tempo

$$D(t) = A \cdot t^{1/2}$$



Rys. 5.10. Wielkość nanocząstek w zależności od czasu syntezy w 180 °C. Żółte dane obrazują trend i są wynikiem interpolacji σ i μ z obu metod na regularną siatkę i uśrednienia tych dwóch zestawów. Dopasowanie funkcji analitycznej zostało wykonane tylko dla chmury danych pomiarowych.

procesów przy powierzchni rosnących cząstek albo w objętości mieszaniny reakcyjnej (dostarczania budulca do cząstek, por. rozdz. 4.1). Analiza widm krawędzi K pierwiastków (rozd. 5.5) pokazuje, że podczas syntezy Fe_3O_4 najpierw tworzą się klastry o strukturze podobnej do spinelu i następuje redukcja żelaza, a dopiero po tym powstaje struktura spinelu. Natomiast podczas syntezy CoFe_2O_4 tworzenie się struktury spinelu jest szybsze i zachodzi od początku syntezy. Jest to ciekawa zgodność, ale niezwykle trudno jest stwierdzić, czy dostarczanie budulca do powierzchni rosnących cząstek jest w jakikolwiek sposób istotnie ograniczone. W obu przypadkach reakcja jest przede wszystkim ograniczona poprzez tempo dekompozycji prekursorów, a model Ostwalda powinien być dalej przetestowany z uwzględnieniem trudnych do otrzymania parametrów, takich jak promień i ilość zarodków, stałe dyfuzji, energia powierzchniowa, aby sprawdzić tego typu hipotezy. W obu przypadkach szerokość rozkładu rośnie razem ze średnim rozmiarem, a koncentracja cząstek wydaje się być daleko od możliwych problemów z szybkością dyfuzji budulca do cząstek, a więc pierwszy przypadek, wykładnika równego $1/2$, jest bardziej uzasadniony na podstawie otrzymanych wyników. Przede wszystkim dopasowanie do otrzymanych danych pomiarowych funkcji $A \cdot t^{1/2}$ nie różni się znacząco pod względem wartości $D(t)$ od przypadku dopasowanych wykładników o dowolnej wartości (dla Fe_3O_4 o średnio 3% dla CoFe_2O_4 o średnio 7%). Tego typu dopasowanie (rys. 5.10) zostało użyte w dalszej analizie, ale zostały także sprawdzone inne postacie dopasowania i nie mają one większego wpływu na konkluzje prac badawczych.

5.2 VSM

Przy pomocy metody VSM zostały zbadane trzy aspekty syntezy:

- Magnetyzacja cząstek otrzymanych po określonym czasie syntezy.
- Wzrost namagnesowania roztworu/dispersji podczas syntezy przeprowadzonej w piecyku.
- Wpływ pola magnetycznego, temperatury i koncentracji na przebieg syntezy.

Magnetyzm próbek po określonym czasie syntezy

Na rysunku 5.11 przedstawione są profile magnetyzacji dla dyspersji nanocząstek otrzymanych po różnym czasie syntezy. Cząstki nie zostały odzyskane z dyspersji ze względu na małe ilości próbek i możliwość utraty w szczególności mniejszych frakcji podczas oczyszczania. Wszystkie pomiary magnetyczne zostały poprawione ze względu na podatność pojemnika i alkoholu benzylowego, a więc oddają magnetyzację prekursorów i produktu. Acetyloacetoniany mają silny paramagnetyczny sygnał, a cząstki, w zależności od wielkości, mogą dawać sygnał prawie liniowy w dostępnym zakresie B lub superparamagnetyczny (por. rozdz. 3.8). Na wykresach widać przejście od prawie prostej, paramagnetycznej linii do stromych profili. Wyniki dla obu materiałów można porównać po znormalizowaniu pętli. Pozwala to stwierdzić, że profile nanocząstek CoFe_2O_4 są wygięte już dla dyspersji uzyskanych na samym początku syntezy (małych cząstek), i dochodzą do ostatecznego kształtu szybciej niż w przypadku profili zbadanych na cząstkach Fe_3O_4 . Te ostatnie nie tylko zyskują podatność magnetyczną wolniej z czasem syntezy, ale wykazują wyraźnie większy wzrost podatności w czasie ok. 50 min od początku reakcji.

Magnetyzacja nasycenia w przypadku tego typu próbek nie jest dobrze określonym pojęciem ze względu na rozkład wielkości cząstek. Typowa analiza polega na dopasowaniu do danych w dużych polach prostej, która zawiera różnego rodzaju składowe dia- i paramagnetyczne. W przypadku mieszaniny cząstek o różnych wielkościach, z których mniejsze nasycają się na tyle wolniej, że ich podatność w dostępnych polach jest właściwie liniowa, nie jest możliwe tego typu podejście i potraktowanie namagnesowania po odjęciu

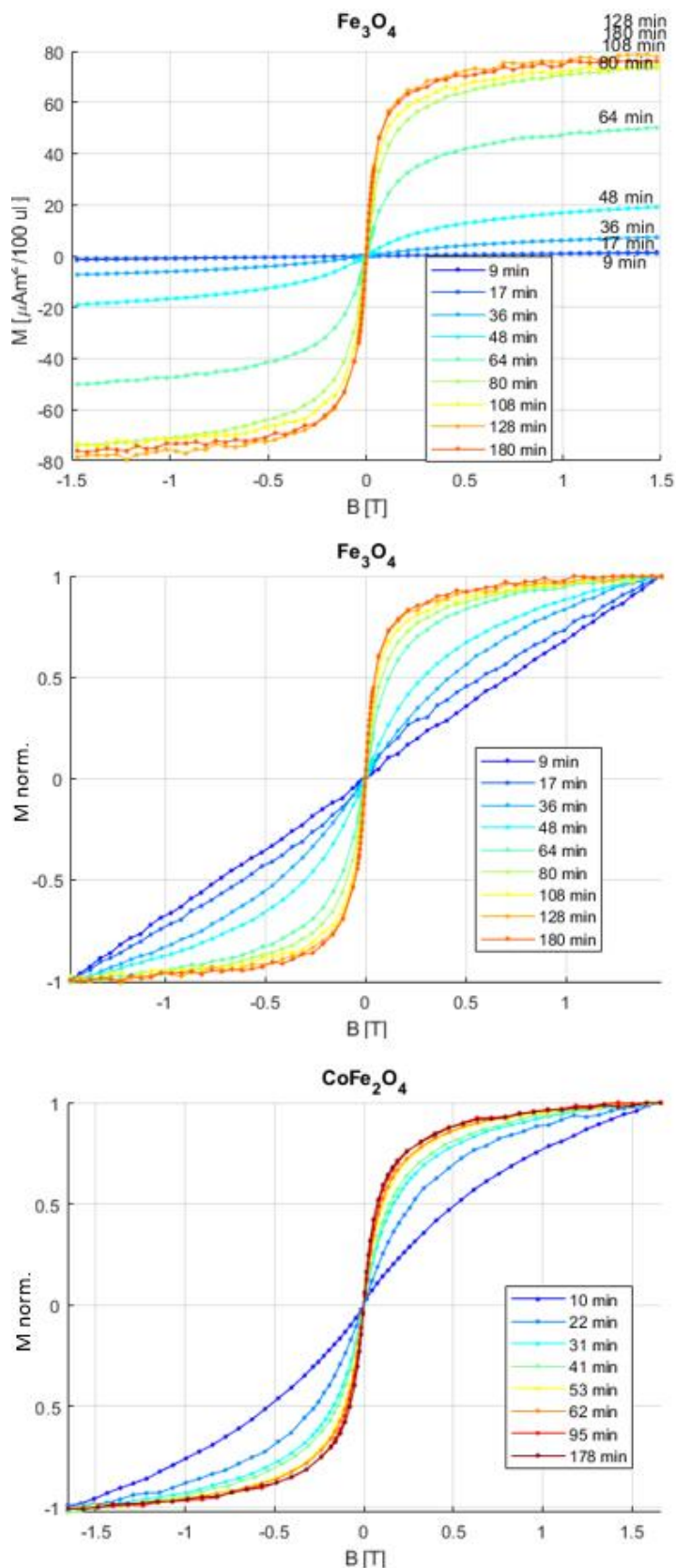
liniowej zależności jako namagnesowania nasycenia. Dodatkowo, brak wysycenia jest częściowo powodowany przez interakcje pomiędzy cząstkami.^{12,182}

Wartości maksymalnej osiągniętej magnetyzacji (w zewnętrznym polu o indukcji 1.7 T) dla próbek z różnych syntez są zestawione na rysunku 5.12. Dwie serie $M(t)$ dla syntezy Fe_3O_4 zostały uzyskane po różnym czasie od syntezy, pierwsza po ok. 1.5 miesiąca, a druga po około tygodniu. Nałożenie się krzywych pokazuje, że syntez były prowadzone w sposób powtarzalny, a magnetyzm nie ulega istotnym zmianom we wspomnianym czasie. Synteza wykonana dla trzykrotnie zmniejszonej koncentracji prekursorów pokazuje, że może ona zachodzić nieznacznie inaczej. Być może zachodzi szybszy wzrost cząstek, ale może sam magnetyzm cząstek się inaczej rozwija, np. ze względu na szybszą redukcję żelaza spowodowaną większą ilością redukujących związków organicznych w stosunku do żelaza. Kilka próbek zmierzonych za pomocą TEM istotnie pokazało, że wielkość cząstek uzyskanych z trzykrotnie mniejszej koncentracji nanocząstek jest średnio o 5% procent większa w zmierzonych momentach reakcji. Testy w piecyku, z pomiarem M bez przerwy od syntezy, sugerują raczej wolniejszą niż szybszą reakcję (opis poniżej).

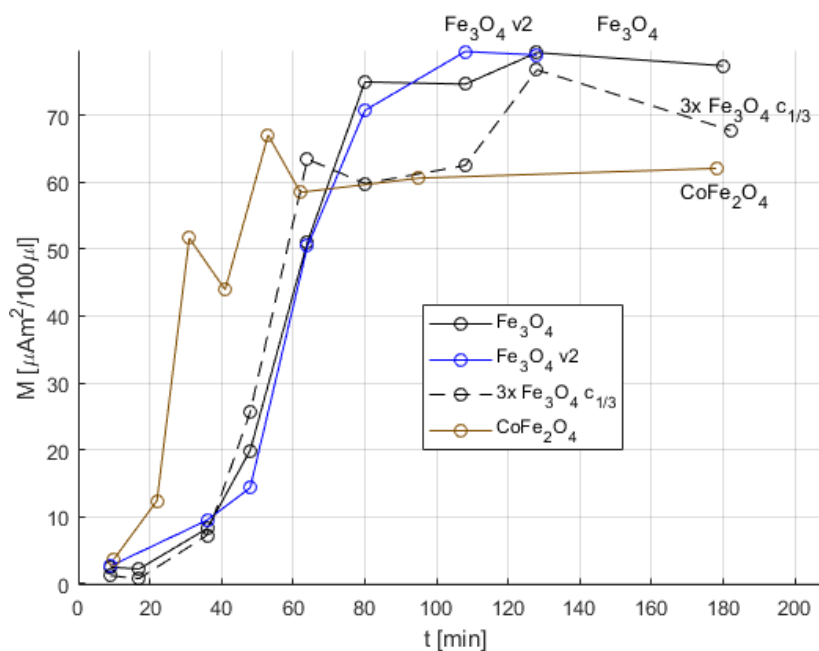
Krzywa $M(t)$ dla nanocząstek CoFe_2O_4 pokazuje, że magnetyzm w tego rodzaju syntezie pojawia się znacznie szybciej. Jest to tym bardziej szczególny wynik, że cząstki te są mniejsze.

Oszacowanie momentu magnetycznego próbek w nasyceniu

Do profili namagnesowania zespołów nanocząstek magnetycznych można dopasować zestaw funkcji Langevina odpowiadających wielkościom cząstek w próbce. Znając profil i magnetyzację materiału, z



Rys. 5.11. Profile magnetyzacji dla nanocząstek magnetytu, oraz znormalizowane profile dla magnetytu i ferrytu kobaltowego.



Rys. 5.12. Porównanie magnetyzacji próbek z różnych syntez w polu o najwyższej dostępnej indukcji 1.7 T.

którego zbudowane są cząstki, można odnaleźć zestaw takich funkcji najlepiej oddających kształt pętli i wtórnie rozkład wielkości. Do publicznego użytku został udostępniony program MINORIM wykonujący taką analizę.¹⁸³ Wyniki pomiarów magnetometrycznych uzyskane dla obu serii próbek zostały poddane analizie, która zakłada spełnienie dwóch warunków: że cząstki nie oddziałują ze sobą, oraz znana jest wartość magnetyzacji objętościowej materiału M_{vol} , od której zależy nachylenie funkcji Langevina. Szczególnie drugi warunek jest problematyczny, ponieważ M_{vol} nanocząstek jest różne od znanego dla materiałów makroskopowych, a ponadto jest zależne od średniej wielkości cząstek i trudne do określenia z powodu znacznej niepewności w wyznaczeniu koncentracji cząstek w dyspersji.

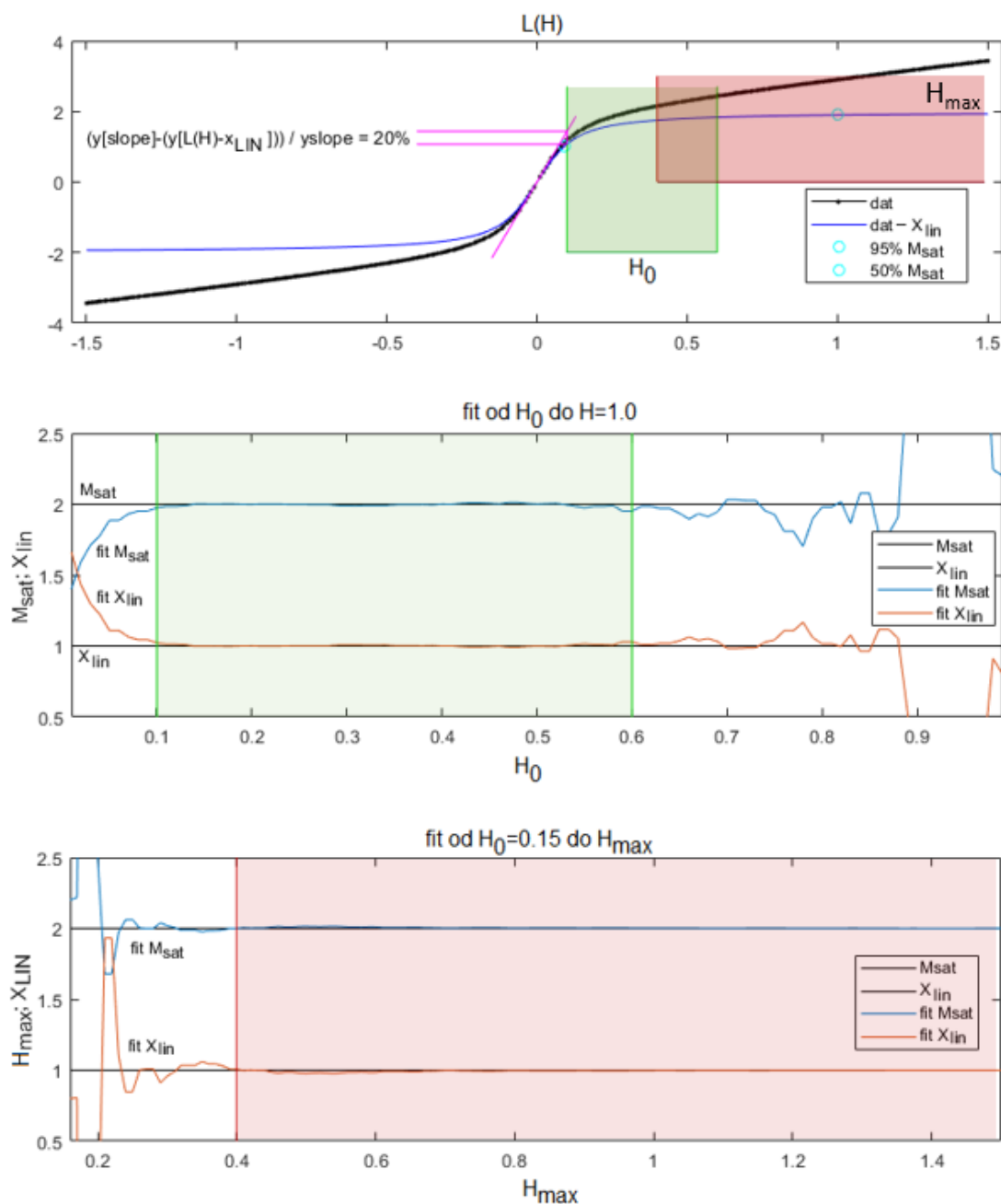
Wartość magnetyzacji nasycenia można spróbować odnaleźć za pomocą następującego przybliżenia wartości $M(H)$ w dużych polach:

$$M(H) = M_{sat} \left(1 - \frac{k_B T}{\mu_0 \langle \mu \rangle H}\right) + \chi_{LIN} H, \quad 6.1$$

gdzie $\langle \mu \rangle$ to średni moment cząstek w próbce, a χ_{LIN} to łączna podatność elementów o liniowej odpowiedzi. Zależność ta nie zależy od rozkładu wielkości, a tylko od średniej wartości momentu $\langle \mu \rangle$, ale pozostaje problem jakie pole jest wystarczająco duże, aby zależność ta była słuszna? Zagadnienie można sprowadzić do pytania o dwa parametry:

- początek zakresu dopasowania,
- minimalną wartość natężenia pola na końcu zakresu.

W celu sprawdzenia jaki błąd jest popełniany podczas dopasowania, oraz jak go zminimalizować, został wygenerowany szereg profili na podstawie sumy funkcji Langevina $L(H)$ dla rozkładu o zadanych średniej i odchyleniu rozkładu, oraz losowym szumie i arbitralnie wybranej składowej liniowej (która może zostać wybrana dowolnie bez zmiany wyników, jak to zostało sprawdzone). Wyniki zostały zaprezentowane na znormalizowanej skali (rys. 5.13). Rozkład został przygotowany w ten sposób, aby suma momentów wszystkich cząstek osiągała 95% M_{sat} w polu $H'=1$. Dopasowanie do rozkładu jednej funkcji Langevina (dla pojedynczej wartości momentu) zawsze zwraca za niską wartość M_{sat} , tym niższą, im szerszy jest rozkład. Generalnie im szerszy jest rozkład, tym bardziej rośnie podatność w małych polach ze względu na zwiększanie zawartości dużych cząstek, ale jeszcze bardziej oddalają się wartości bliskie nasycenia (pozycja



Rys. 5.13. Wyniki symulacji profili magnesowania dla zespołów nanocząstek o rozmyciu rozkładu zgodnym z wynikami pomiarów. Wartości M_{sat} i χ_{LIN} nie mają wpływu na procedurę dopasowania, tj. są odnajdywane z taką samą dokładnością niezależnie od ich wartości.

$H(95\% M_{sat})$), tj. duże cząstki mają mniejszy wpływ na podatność niż małe na brak nasycenia w dostępnych polach. Opracowanie polegało na znalezieniu optymalnego początku zakresu dopasowania H_0 , od którego można uznawać zakres „dużych pól” i końca zakresu H_{max} - minimalnego wymaganego pola, aby dopasowanie miało sens. Jako optymalny wybrano zakres dający błąd dopasowania mniejszy niż 5%. Dla parametrów (szumu, rozkładu) adekwatnych do wyników otrzymanych dla próbek z syntezy, dla $H_{max}=1$, optymalne H_0 wynosi od 0.1 do 0.6 (rys. 5.13, środkowa część). Mniejsze H_0 daje złe dopasowanie w zakresie stromej części pętli, która zależy od kształtu rozkładu, a większe błąd ze względu na dużą ilość szumu w stosunku do danych. Od $H_0=0.15$ błąd jest parokrotnie mniejszy niż założone 5%. Wartość $M(H_0=0.15)$ ogólnie odpowiada zakresowi ok. 65-85% M_{sat} dla zakresu względnej szerokości rozkładu σ/μ od 0 do 0.4.

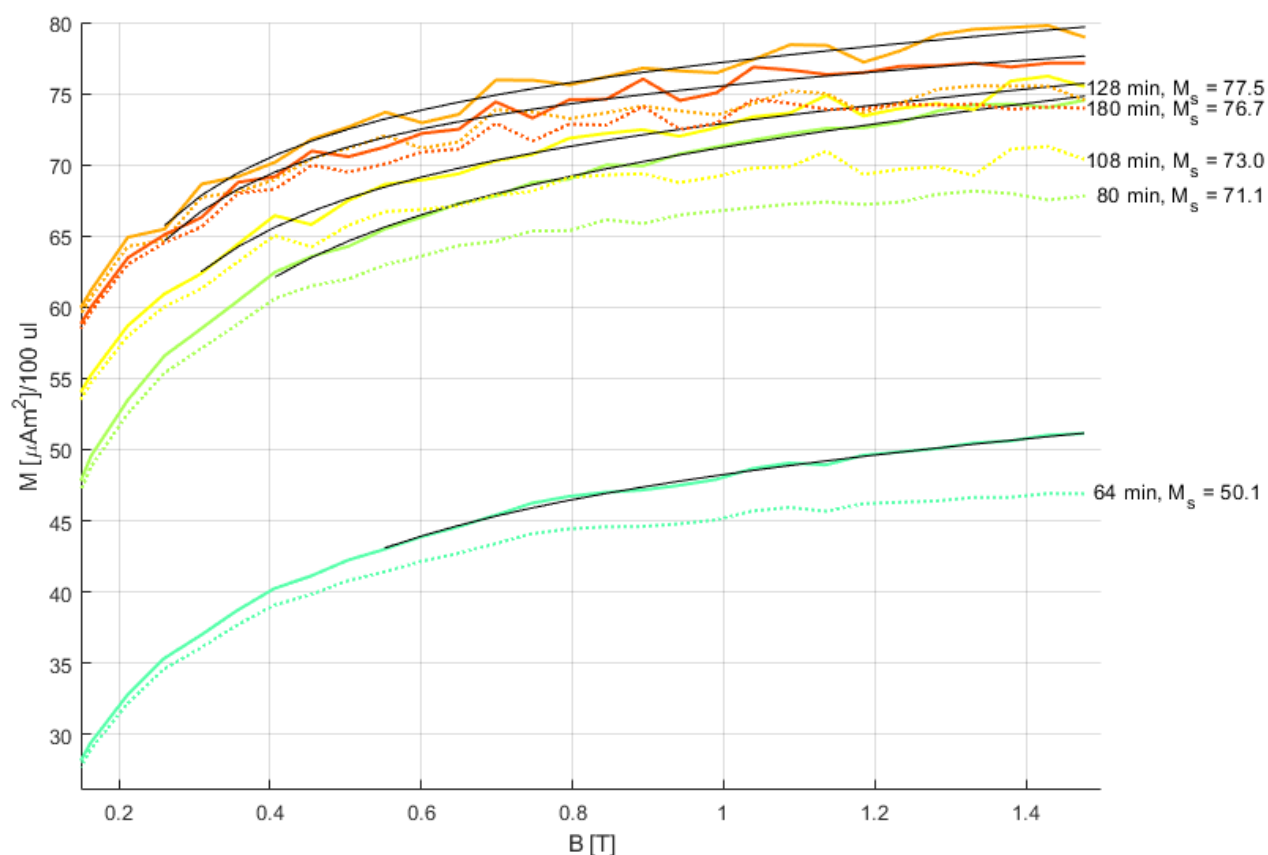
H_{max} musi wynosić co najmniej 0.4, aby osiągnąć poziom błędów $<5\%$. Podsumowując, w warunkach odpowiadającym przeprowadzonym badaniom nanocząstek, dobre dopasowanie wzoru 6.1 otrzymuje od

$H_0=0.10$, przy czym wybór $H_0>0.15$ skutkuje znacząco mniejszym błędem, a najoptymalniejsze jest $H_0=0.3$ (gdzie $H=1$ oznacza $H(95\%M_{sat})$).

M_{sat} jest poszukiwanym parametrem, a więc wartości H_0 i H_{max} nie są znane przed jego wyznaczeniem. Początkowo można założyć, że jest to maksymalna zmierzona wartość, a dla próbek będących daleko od nasycenia przybliżyć wartość M_{sat} za pomocą dopasowania wg wzoru 6.1. W przygotowanym programie na podstawie tej wartości wybierane jest pierwsze H_{max} odpowiadające poziomowi 95% wyznaczonego namagnesowania, a następnie wykonywane dopasowanie od $H_0=0.10$ tej wartości w celu znalezienia M_{sat} i χ_{LIN} bliższych poprawnym wartościom. Następnie iteracyjnie poszukiwane są nowe M_{sat} i H_0 . Iteracyjnie jest wykonywana procedura samouzgodnienia aż do zbieżności poszukiwanych parametrów lub dojścia do zbyt małej ilości punktów pomiarowych.

Zastosowanie powyższej procedury do próbek z badanych syntez wykazuje zbyt duże wartości χ_{LIN} (rys. 5.14), znacznie większe niż można przypisać ewentualnemu niedoszacowaniu paramagnetycznych elementów układu, takich jak pojemnik i ciecz nośna. Wskazuje to na oddziaływanie między cząstkami obniżające M w badanym zakresie.¹⁸² Występowanie silnego oddziaływania jest możliwe, ponieważ nanocząstki w dyspersji po syntezie z czasem opadają i tworzą aglomeraty trudne do rozbicia za pomocą np. ultradźwięków. Dla próbek magnetytu syntetyzowanych w czasie krótszym od 50 minut profile magnesowania badane w polu indukcji magnetycznej do 1.7 T są bardzo dalekie od magnetyzacji nasycenia. Jest to zgodne z dalszymi wynikami (rozdz. 5.6), które potwierdzają, że większość cząstek w tych próbkach nie wykazuje superparamagnetyzmu (rys. 5.6).

Profile magnesowania po odjęciu składowej liniowej (rys. 5.14) są znacznie obniżone, ale ich nasycenie M_{sat} różni się tylko o kilka procent od nasycenia zmierzonych profili bez poprawek. Biorąc pod uwagę

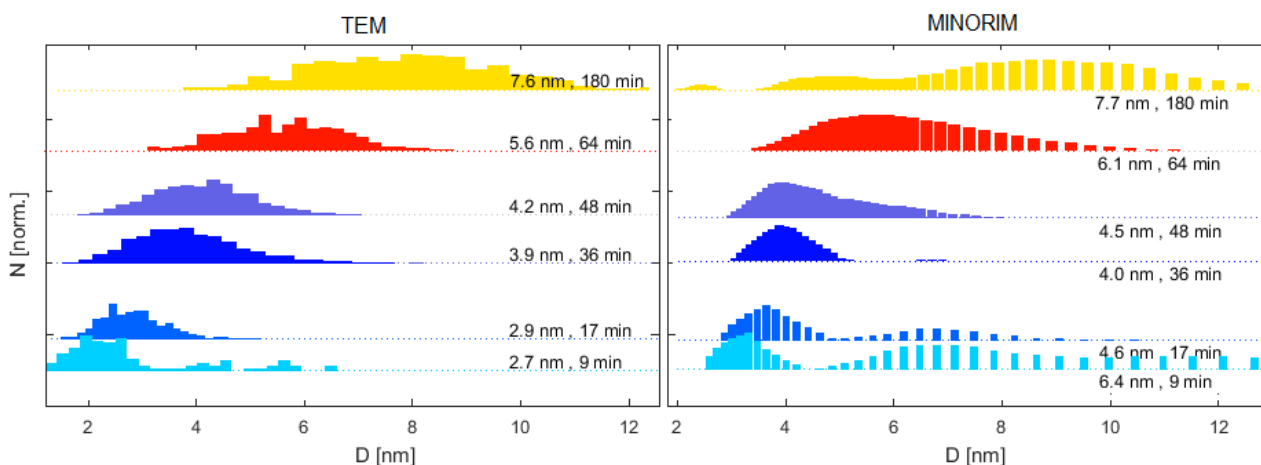


Rys. 5.14. Dopasowanie formuły dla dużych pól do badanych profili próbek po syntezie magnetytu. Linie kropkowane to profile po odjęciu składowej liniowej. Wartości podane obok krzywych odpowiadają wartościom z dopasowania, po odjęciu wkładu liniowego. Mimo że profile są znacząco obniżone, ich namagnesowanie nasycenia jest bliskie wartościom z pomiaru zmierzonym w 1.5 T.

możliwe oddziaływania między cząstkami i duży wkład χ_{LIN} , można przypuszczać, że maksymalny moment dla mierzonych próbek w polu silniejszym niż dostępne byłby wyższy o ok. 10-15%.

Uzyskane wartości momentów w nasyceniu dla próbek zostały przeliczone na M_{vol} z założeniem, że maksymalny uzyskany moment odpowiada wartości 120 Am²/kg wyznaczonej dla badanej syntezy¹¹³, a mniejsze odpowiadają proporcjonalnie mniejszym M_{vol} . Została użyta gęstość magnetytu równa 5.2 g/cm³. Wartości zostały wprowadzone razem z profilami magnetyzacji do programu MINORIM. Histogramy wielkości z programu zostały zestawione z wynikami pomiarów TEM na rysunku 5.15. Średnie wielkości cząstek uzyskane z krzywych magnesowania za pomocą programu MINORIM są nieznacznie większe od wartości oszacowanych na podstawie badań mikroskopowych, co może wynikać m.in. z faktu, że program wymusza wykonanie dopasowania do dużych pól i usunięcie zależności liniowej, a w szczególności dla małych cząstek zakres pomiarowy nie pozwala na poprawne wykonanie tego dopasowania. Dodatkowo, jak opisano powyżej, wkład χ_{LIN} jest stosunkowo duży i może wynikać z oddziaływań międzycząsteczkowych, które nie występują w założeniach programu MINORIM. Błąd jest największy dla najmniejszych cząstek, których profile są najmniej podatne magnetycznie. Moment μ determinujący podatność magnetyczną pętli jest równy $M_{vol} \cdot V$, czyli opisane wyżej zniżenie odpowiedzi ze względu m.in. na oddziaływania międzycząsteczkowe mogło zostać wyrównane za pomocą większego D .

Poza systematycznym zawyżeniem wielkości zgodność histogramów jest dość dobra, pomimo że niektóre z histogramów otrzymanych z danych magnetometrycznych są bimodalne, co również najprawdopodobniej wynika z oddziaływań międzycząsteczkowych. Co ciekawe, dla próbki magnetytu po 9 minutach syntezy oba histogramy (MINORIM i TEM) posiadają znaczny ogon w zakresie powyżej 5 nm. Użycie programu z pewnością jest prostym krokiem w celu oszacowania wielkości nanocząstek bez wymogu dostępu do mikroskopów elektronowych i żmudnego mierzenia wielkości nanocząstek (szczególnie w przypadku, gdy nie kontrastują mocno z tłem i nakładają się na siebie, co uniemożliwia użycie automatycznych procedur komputerowych). W pracy dołożono starań, aby dokładnie wyznaczyć spadek momentu dla próbek z wczesnych etapów reakcji, ale uzyskana na ich podstawie magnetyzacja nie ma szczególnie dużego wpływu na wyniki, ponieważ moment cząstki zależy od sześciangu średnicy, a więc kształt krzywej magnesowania zależy w zdecydowanie większym stopniu od rozmiarów nanocząstek niż magnetyzacji nasycenia materiału. Użycie programu MINORIM nie dostarczyło istotnych dodatkowych wniosków, ale było inspiracją do stworzenia własnej procedury, która na podstawie znanego rozmiar i namagnesowania pozwala oszacować $M_{vol}(D)$ cząstek (rozdz. 5.6).

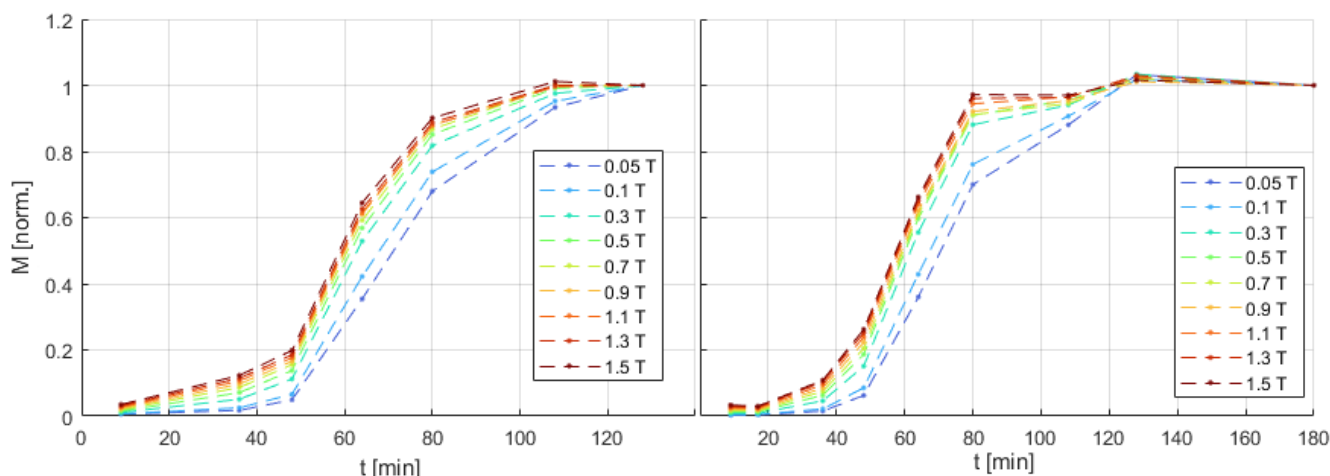


Rys. 5.15. Histogramy wielkości nanocząstek magnetytu Fe₃O₄ z pomiarów TEM i programu MINORIM. Obok histogramów podane są średnie wielkości.

Przedstawione pomiary profili magnesowania pozwalają na ocenę wpływu zewnętrznego pola na mierzony przebieg wzrostu M z czasem reakcji (rys. 5.16). W dużych polach $M(t)$ zależy od całkowitej ilości materiału magnetycznego w dyspersji, natomiast w małych od rozkładu wielkości cząstek. Na mierzony moment magnetyczny próbki największy wpływ ma sygnał od dużych cząstek.

Najważniejsze wyniki pomiarów i powyższej analizy to:

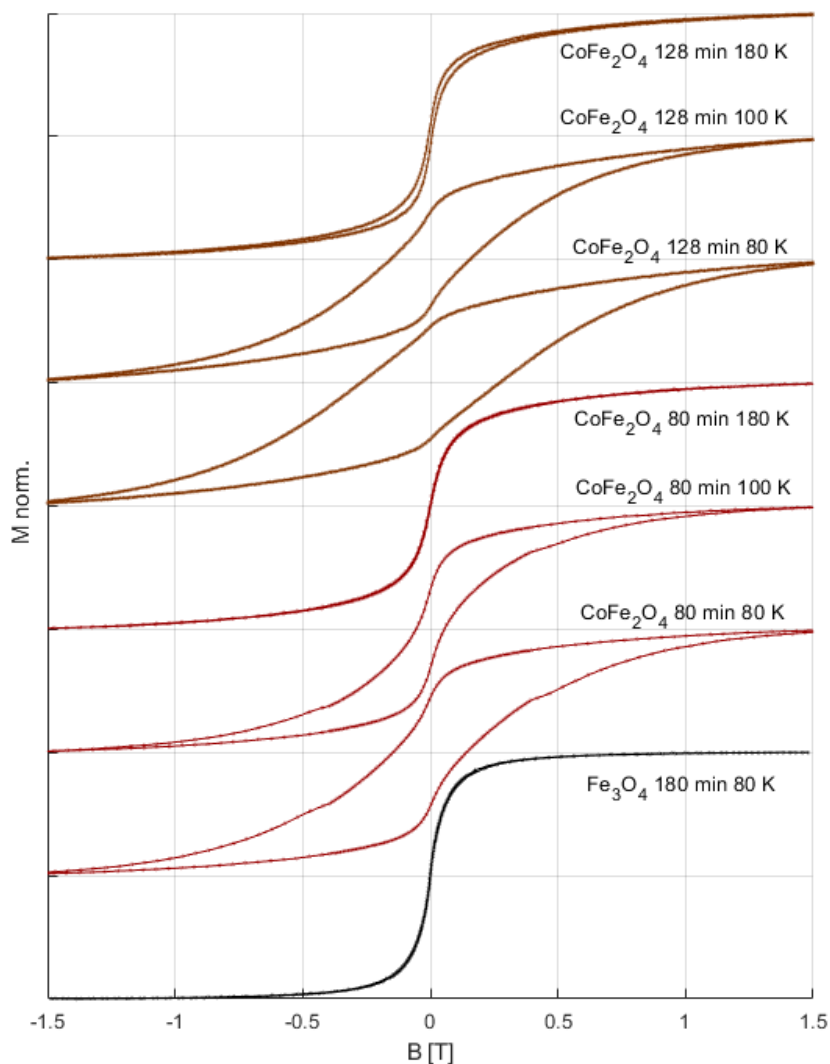
- o w badanych próbkach najprawdopodobniej zachodzą oddziaływania pomiędzy cząstkami,
- o nanocząstki z początkowych stadiów syntezy są paramagnetyczne,
- o CoFe_2O_4 staje się superparamagnetyczne (lub ferrimagnetyczne) dla znacznie mniejszych rozmiarów cząstek niż Fe_3O_4 ,
- o dla Fe_3O_4 widoczna jest zmiana trendu w przyroście namagnesowania dla czasu reakcji bliskiego 50 minut.



Rys. 5.16. Zależność $M(t)$ wyznaczona z profili magnesowania dla różnych B dla drugiej (po lewej, gładsza) i pierwszej (po prawej) serii próbek. Przedstawione krzywe są znormalizowane względem ostatniej zmierzonej wartości. Krzywe dla drugiej serii próbek, wykonanej do 128 minut reakcji przy indukcji poniżej 0.3 T wyglądają, jakby były daleko od nasycenia, ale pomiar próbki po 180 minutach z pierwszej serii pokazuje, że synteza się prawie całkiem nasycza po ok. 128 minutach. Jest to zgodne z wynikami pomiarów MCD.

Pomiar magnetyzacji w funkcji temperatury

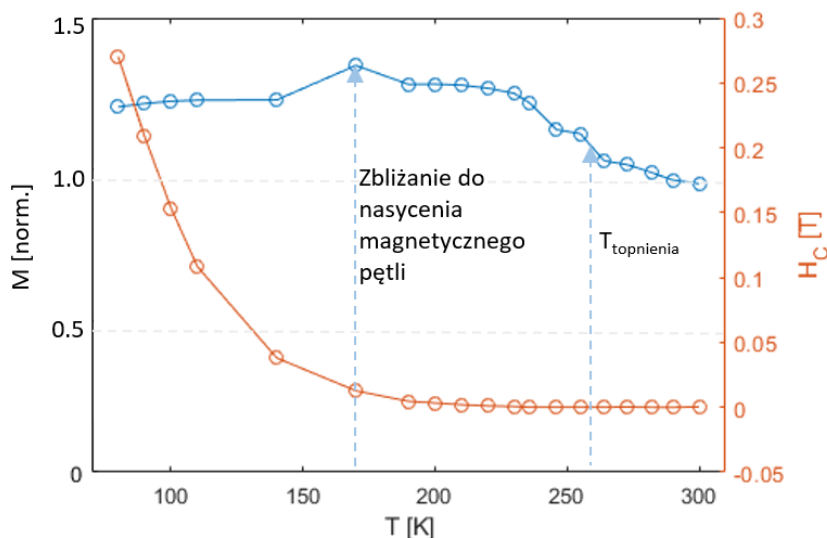
Wszystkie wytworzone nanocząstki Fe_3O_4 posiadają zamkniętą pętlę aż do najniższej temperatury w jakiej wykonano pomiar, tj. 80 K (rys. 5.17), niezależnie od czasu trwania reakcji. Natomiast cząstki CoFe_2O_4 wykazują niezerowe pole koercji w 80 K już po około 20 minutach od rozpoczęcia reakcji. Wynosi ono ok. 0.015 T. Dla największych wytworzonych cząstek ferrytu kobaltowego, czyli po 128 minutach reakcji, koercja znika w temperaturze powyżej 200 K, a w 80 K osiąga pole bliskie 0.27 T. Koercja zależy najprawdopodobniej od największych cząstek w rozkładzie dla jednej próbki, a jej wartość zależy silniej od wielkości niż proporcjonalnie do $\langle D \rangle^3$. Warto jednak zaznaczyć, że pomiary wykonano tylko dla trzech próbek CoFe_2O_4 , po 20, 80 i 128 minutach czasu trwania syntezy. Ponadto w próbce CoFe_2O_4 po 128 minutach kształt pętli histerezy wskazuje na jej charakter typu „minor loop”, a więc wyznaczone pole koercji jest najprawdopodobniej zaniżone, a zależność $H_c(D)$ rośnie jeszcze szybciej, niż wynika z uzyskanych profili. Uzyskany wynik wskazuje z jakiego rodzaju wzrostem koercji z wielkością (od końca zakresu superparamagnetycznego) można mieć do czynienia i jak niespotykane wartości koercji potencjalnie mogą osiągać nanocząstki ferrytu kobaltowego. W badaniu¹⁸⁴ cząstki o średnicy powyżej 20 nm wykazały maksymalną koercję ok. 0.95 T, przy czym wyniki wskazywały, że nie jest to maksymalna możliwa wartość. Duża koercja cząstek CoFe_2O_4 wskazuje na silne oddziaływania pomiędzy atomowymi momentami i dużą anizotropię magnetyczną.



Rys. 5.17. Pętle wybranych próbek zmierzone w niskich temperaturach.

Ogólnie wiadomo, że ze zmniejszającymi się rozmiarami nanocząstek zależność $M(T)$ silniej zależy od temperatury. Dla materiałów w skali makro krzywa $M(T)$ posiada *plateau*, a dla nanocząstek jest nachylona, dlatego można spodziewać się wzrostu magnetyzacji nasycenia mierzonych cząstek ze spadkiem temperatury bez osiągnięcia nasycenia. Oba rodzaje cząstek wykazują inną zależność $M(T)$. Dla największych zmierzonych cząstek Fe_3O_4 (po 180 minutach reakcji), w temperaturze 80 K i w polu o indukcji 1.5 T, M zwiększyło się o ok. 20% względem temperatury pokojowej. Dla mniejszych cząstek wzrost ten jest znacznie większy, ponieważ pętle w niskich temperaturach stają się stromsze i w osiągniętych polach M bardziej zbliża się do nasycenia. Dla próbki Fe_3O_4 po 180 minutach wzrost może odpowiadać rzeczywistej zmianie M_{sat} z temperaturą, ponieważ pętle w temperaturze pokojowej i 80 K są blisko nasycenia.

Natomiast dla cząstek CoFe_2O_4 o dużej koercji widoczny jest brak zbliżania się do nasycenia, a pętle zamykają się tylko z powodu dojścia do maksymalnego osiągalnego natężenia zewnętrznego pola i odwrócenia kierunku zmian. Zarówno namagnesowanie nasycenia jak i podatność rosną w niskich temperaturach, dlatego trudno określić jaki wzrost namagnesowania wynika ze wzrostu M_{sat} , a jaki z większego namagnesowania osiąganego w najsilniejszym polu pomiaru. Dla nanocząstek CoFe_2O_4 uzyskanych po 128 minutach syntezy, które są mniejsze od Fe_3O_4 ($\langle D \rangle \approx 5 \text{ nm vs } 7 \text{ nm}$), zmiana $M(T)$ jest znacznie większa niż dla Fe_3O_4 po 180 minutach syntezy. Zmiana pomiędzy temperaturą pokojową a 80 K wynosi ok. 35% (rys. 5.18), ale cząstki w niskiej temperaturze zyskują koercję i jest oczywiste, że maksymalne dostępne w badaniach pole magnetyczne nie jest wystarczające do magnetycznego nasycenia tych cząstek.



Rys. 5.18. Maksymalny moment magnetyczny próbki i pole koercji w zależności od temperatury dla nanocząstek CoFe_2O_4 po 128 minutach syntezy. Na wykresie widać dwa szczególne punkty, maksimum odpowiadające znacznemu spadkowi koercji i wysycaniu pętli w dostępnych polach, oraz schodek w pobliżu temperatury topnienia alkoholu benzylowego (lekko obniżonej względem czystego alkoholu najprawdopodobniej przez dodatek fazy rozproszonej).

Na wykresie $M(T)$ widoczne jest charakterystyczne maksimum w okolicach 170 K, zamiast dla najniższej temperatury pomiaru. Poniżej 170 K cząstki mają wysoką koercję i są dalekie od nasycenia, a powyżej zaczynają się nasycać w zastosowanym polu.

Pole koercji maleje z temperaturą szybciej, niż wskazuje na to model Néela-Arrheniusa $H_c = H_{c0} \exp(E_A/k_B T)$. Najprawdopodobniej wynika to ze stosunkowo szerokiego rozkładu cząstek, spośród których część traci koercję w niższych temperaturach. Efekt szybkiego spadku H_c jest jeszcze szybszy niż wynika to z rysunku 5.18, ponieważ zmierzone pole koercji jest zaniżone, podobnie do M_{sat} (zgodnie z przeprowadzona wyżej dyskusją).

Główne wnioski z pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury są następujące:

- maksymalne dostępne w pomiarach pole magnetyczne jest niewystarczające, aby osiągnąć nasycenie najmniejszych nanocząstek (próbek po krótkim czasie syntezy), dla próbek CoFe_2O_4 dotyczy to także dużych cząstek w temperaturze 80 K,
- wszystkie wytworzone nanocząstki Fe_3O_4 są superparamagnetyczne w całym badanym zakresie temperatur,
- pole koercji nanocząstek CoFe_2O_4 rośnie bardzo silnie z rozmiarem cząstek i dla próbek po ok. 2 godzinach syntezy osiąga wartość wyższą niż 0.25 T w temperaturze 80 K,
- nanocząstki CoFe_2O_4 w temperaturze 80 K wykazują koercję już po 20 minutach syntezy.

Synteza w piecyku

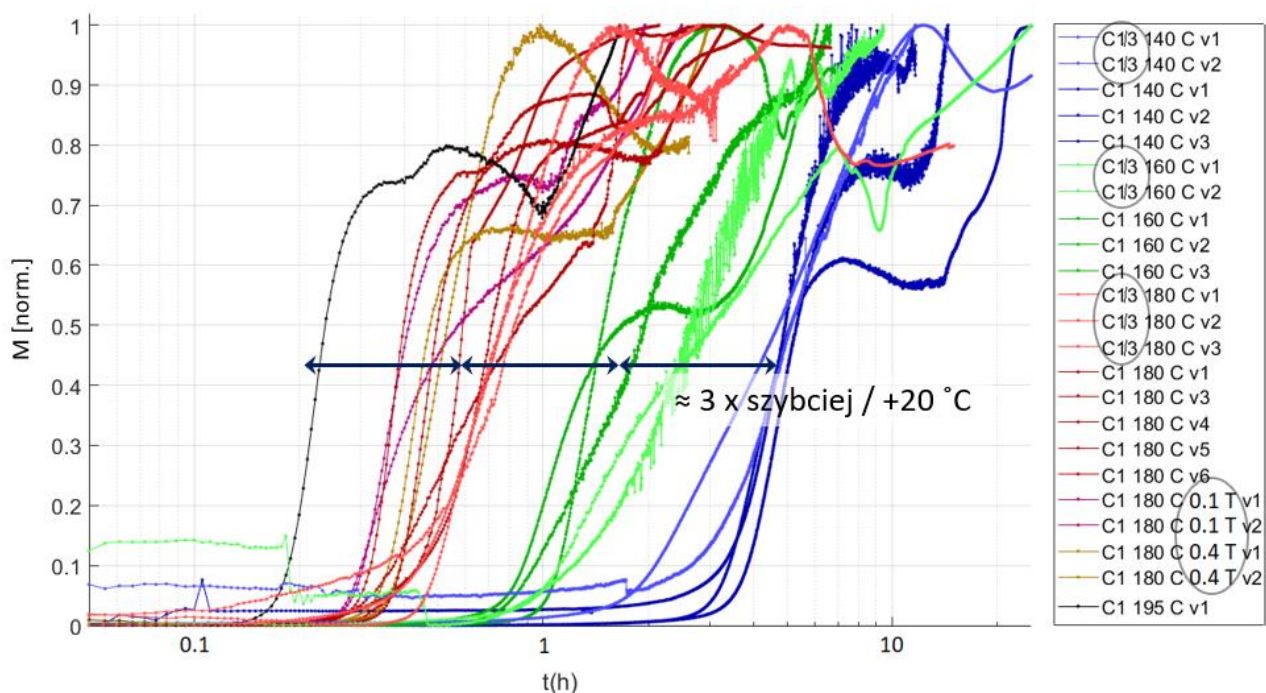
Pomiar wzrostu magnetyzacji podczas syntezy można monitorować poprzez umieszczenie roztworu prekursorów w pojemniku pomiarowym i wykonaniu pomiaru $M(t)$ w wysokiej temperaturze. Wykonano w tym celu specjalne pojemniki z polimeru PEEK (rys. 4.29). Polimer ten jest odporny na wysokie temperatury, odporny chemicznie, wytrzymały i dobrze skrawalny, co czyni go dobrym materiałem do wykorzystania w prowadzeniu badań magnetometrycznych podczas reakcji termicznej dekompozycji.

Polimerowe pojemniki były rozgrzewane z rozpuszczalnikiem pod podwyższonym ciśnieniem, aby uściślić strukturę polimeru i nie pozwolić na przenikanie rozpuszczalnika. Niestety małe wymiary komory piecyka pozwoliły jedynie na wykonanie pojemnika o cienkich ściankach, zbyt cienkich, aby utrzymać rozpuszczalnik

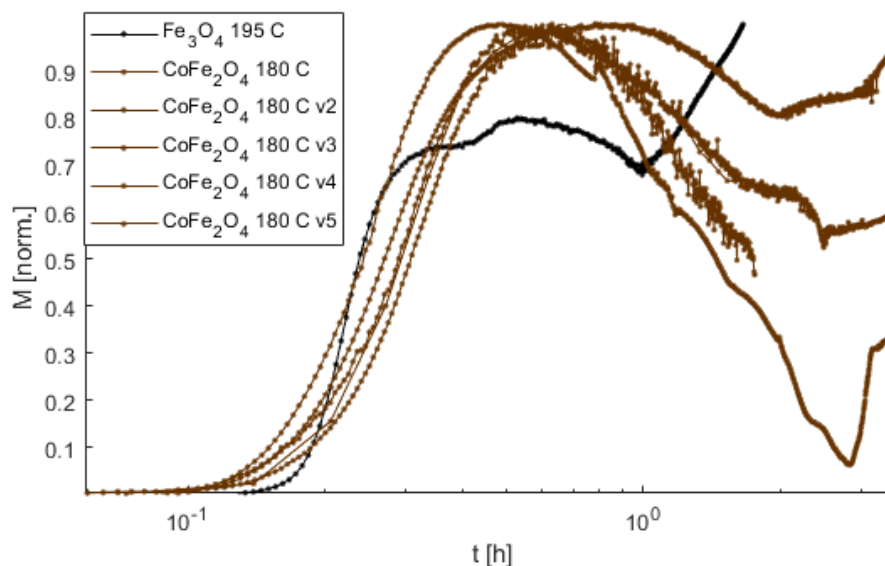
przez czas potrzebny na przeprowadzenie pełnej syntezy. Wyniki prób mimo wszystko pozwoliły na oszacowanie wpływu pola magnetycznego, koncentracji i temperatury na przebieg syntezy (rys. 5.19). Najważniejsze wnioski to:

- o czas w którym cząstki stają się magnetyczne maleje około trzykrotnie ze wzrostem temperatury o 20 °C,
- o dekompozycja prekursorów w 180 °C trwa ok. 20-30 minut (spadek sygnału paramagnetycznego przed pojawieniem się znaczącej magnetyzacji),
- o pole magnetyczne i koncentracja nie mają istotnego wpływu na przebieg reakcji.

Synteza CoFe_2O_4 także została przetestowana w piecyku (rys. 5.20). Wzrost $M(t)$ w 180 °C przebiega podobnie jak dla Fe_3O_4 w 195 °C, ale wzrost $M(t)$ ma mniejsze nachylenie, a krzywe mają nieznacznie inny charakter. Po szybkim początkowym wzroście i osiągnięciu maksimum, podobnie jak w przypadku Fe_3O_4 , sygnał zaczyna opadać a następnie z powrotem rosnać. Niemniej spadek ten jest w przypadku CoFe_2O_4 mocniejszy i trwa dłużej. Przyczyny występowania spadku i drugiego etapu wzrostu nie zostały określone, ale nie widać takich zmian M na krzywych magnesowania zmierzonych dla wcześniej przygotowanych próbek ani w przypadku badań RIXS-MCD, więc są one prawdopodobnie związane ze specyfiką pomiaru syntezy w piecyku VSM i efektem ulatniania się rozpuszczalnika z roztworu. Zmniejszenie temperatury syntezy CoFe_2O_4 poniżej 180 °C poskutkowało niepowtarzalnymi zmianami $M(t)$ pomiędzy przeprowadzonymi próbami, ale wydaje się, że spadek szybkości z niższą temperaturą jest w tym przypadku mniejszy niż dla Fe_3O_4 .



Rys. 5.19. Profile namagnesowania od czasu syntezy Fe_3O_4 prowadzonej w piecyku VSM. Po dłuższym czasie syntezy (w zależności od temperatury) rozpuszczalnik ulatnia się z pojemnika i synteza zaczyna zachodzić w nieoczekiwany sposób. Początkowy wzrost namagnesowania w grupach krzywych dla 140, 160, 180 i 195 °C jest oddalony pomiędzy grupami proporcjonalnie do różnicy temperatur (dla 195 °C, różnica 15 °C, odległość jest nieznacznie mniejsza). Oznacza to stały mnożnik tempa syntezy na 20 °C, który wynosi ok. 3. Zmniejszenie koncentracji (jaśniejsze linie) nie ma wyraźnego wpływu na moment pojawienia się superparamagnetyzmu, ale wszystkie krzywe są nieznacznie słabiej nachylone. Indukcja 0.1, 0.2 lub 0.4 T nie ma wyraźnego wpływu na moment pojawienia się superparamagnetyzmu. Analiza początkowego sygnału, odpowiadającemu paramagnetyzmowi prekursorów pozwala oszacować, że rozkład prekursorów trwa do ok. 20-30 minut reakcji w 180 °C (krzywe podniesione względem zera wynikają z wycentrowania próbki względem sygnału pojemnika). Czas dekompozycji został potwierdzony przez badania RIXS-MCD.



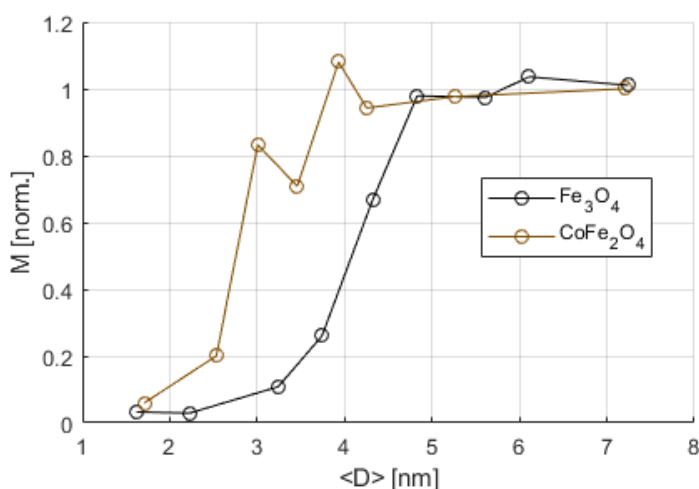
Rys. 5.20. Syntezy CoFe_2O_4 w piecyku VSM.

Magnetyzm względem wielkości

Kluczowym aspektem badań jest odpowiedź na pytanie jak zmienia się magnetyzm ze zmianą wielkości rosnących cząstek. Rysunek 5.21 pokazuje wartości maksymalnego zmierzonego namagnesowania dla próbek Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 po wybranym czasie syntezy, po przeliczeniu czasu na średnią wielkość cząstek $\langle D \rangle$. Należy przy tym pamiętać, że w maksymalnym dostępnym polu pomiaru próbki są w różnej odległości od namagnesowania nasycenia ze względu na różny rozkład wielkości i ilość małych i dużych cząstek. Widać, że magnetyzm cząstek CoFe_2O_4 zaczyna się w zakresie $\langle D \rangle \approx 2\text{-}3$ nm, a cząstek Fe_3O_4 w zakresie 3-4 nm. 50% namagnesowania osiąganego na końcu reakcji pojawia się, gdy średnia wielkość cząstek Fe_3O_4 to ok. 4.1 nm, a CoFe_2O_4 ok. 2.2 nm.

Z jednej strony cząstki większe niż $\langle D \rangle$ mają zdecydowany wpływ na namagnesowanie, co skłania do stwierdzenia, że średnica większa niż $\langle D \rangle$ jest wymagana do rozwinięcia się magnetyzmu. Z drugiej strony, na początku syntezy prekursorzy ulegają dekompozycji i tylko część dostępnego żelaza wchodzi w strukturę spinelu, a więc M może być przez to zaniżone, a do pojawienia się superparamagnetyzmu może być wymagane mniejsze D . Wiele wątpliwości związanych z pomiarem $M(t)$ dla rosnących cząstek może wyjaśnić badanie RIXS-MCD, w którym nanocząstki nie są jeszcze w postaci zaglomerowanej, nie ulegają ewentualnym wtórnym reakcjom w dyspersji od czasu syntezy do pomiaru, a ich ilość może zostać oszacowana z kształtu krawędzi, który jest liniową kombinacją krawędzi form przejściowych i spinelu.

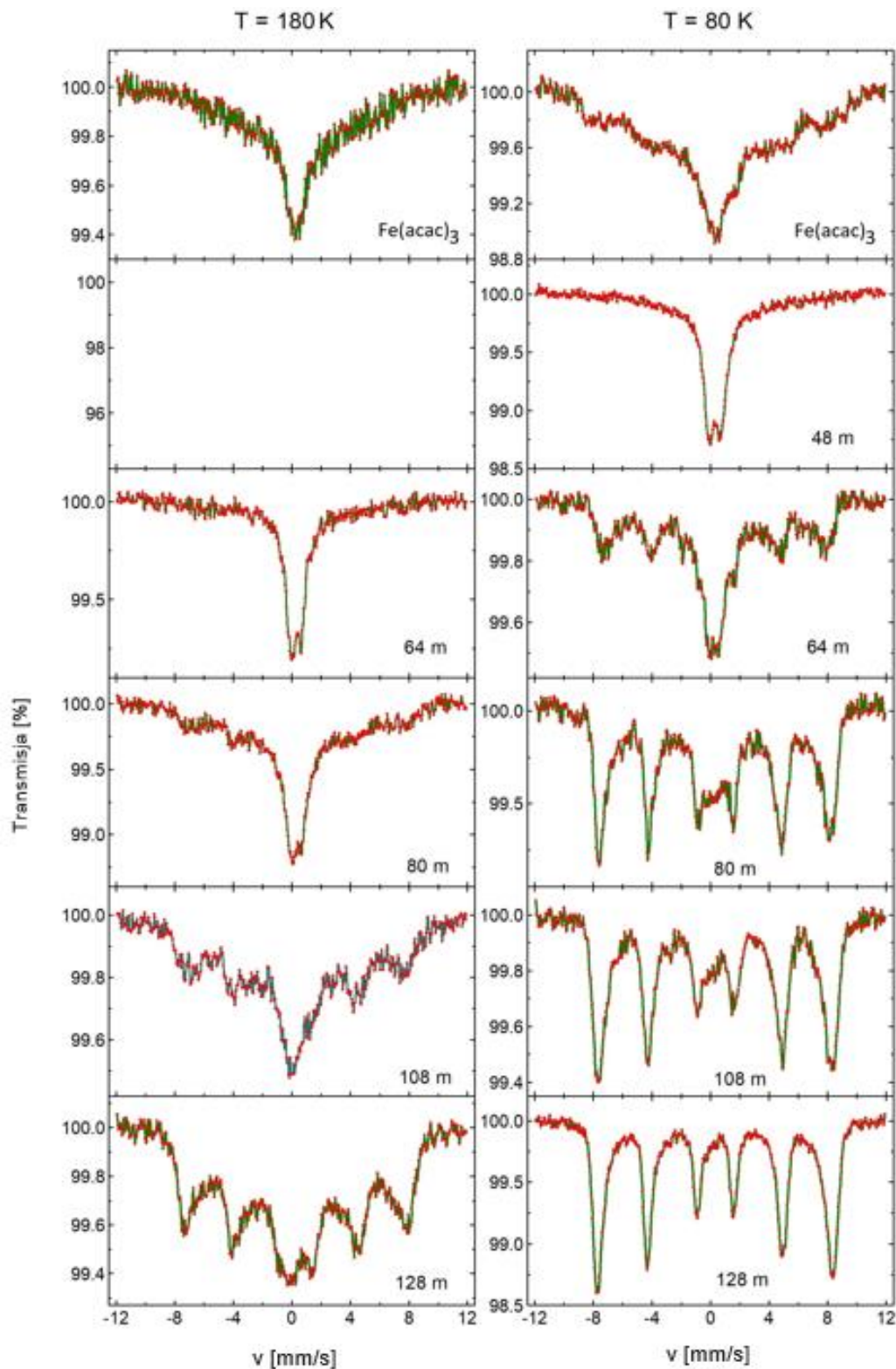
W maksymalnym polu próbki są w różnej odległości od namagnesowania nasycenia ze względu na różny rozkład wielkości i ilość małych i dużych cząstek. 50% namagnesowania osiąganego na końcu reakcji pojawia się, gdy średnia wielkość cząstek Fe_3O_4 to 4.1 nm, a CoFe_2O_4 to 2.2 nm.



Rys. 5.21. Wykres $M(\langle D \rangle)$ wykonany na podstawie profili magnesowania oraz zależności $D(t)$ uzyskanej z badań TEM i SAXS.

5.3 SPEKTROSKOPIA MÖSSBAUERA

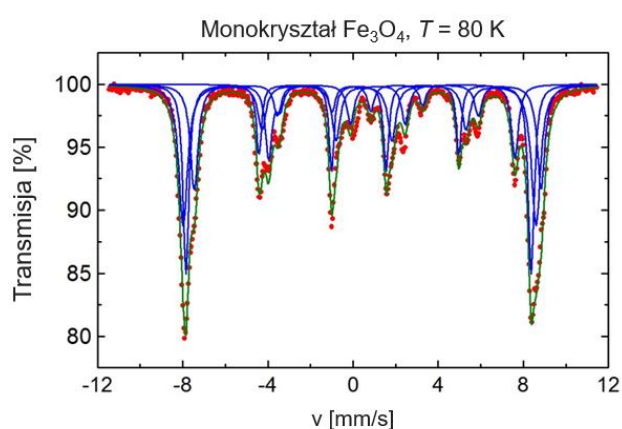
Widma Mössbauera zostały zmierzone dla wybranych próbek Fe_3O_4 w temperaturach 180 K i 80 K (rys. 5.22). Widma zmierzone w 180 K niewątpliwie odpowiadają cząstkom o czasie relaksacji momentu magnetycznego bliskim lub krótszym od czasu życia stanu wzbudzonego jądra ^{57}Fe . Tylko pomiar w 80 K dla cząstek syntezowanych przez 128 minut przedstawia sekstet bez wyraźnych dodatków składowych innego typu. Dla próbki po 64 minutach syntezy widmo zmierzone w temperaturze 80 K zawiera sekstet, natomiast



Rys. 5.22. Widma Mössbauera wybranych próbek Fe_3O_4 zmierzone w 180 i 80 K.

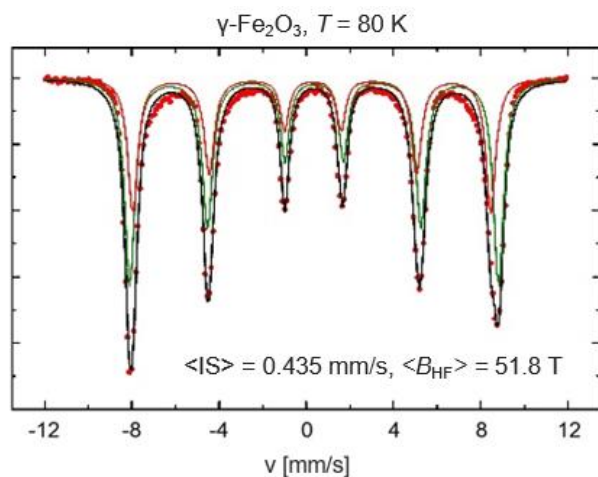
w 180 K widoczny jest dublet, co pozwala stwierdzić, że obecność magnetyzmu nie musi być widoczna w widmie ze względu na silne efekty relaksacyjne. Ważnym podkreśleniem jest także fakt, że sekstet pojawiający się w 80 K jest stosunkowo szeroko rozłożony, tj. nie jest to np. suma sekstetów o wąskim rozłożeniu na osi v , blisko dubletu na środku. Można z tego wnioskować, że cząstki po 64 minutach syntezy zawierają już komponent o wysokim parametrze B_{HF} i rozwiniętym magnetyzmie.

Do widm można dopasować składowe odpowiadające pojedynczym liniom absorpcyjnym, dubletom i sekstetom. Dla magnetytu w temperaturach powyżej przejścia Verweya widma można dopasować za pomocą dwóch sekstetów. W magnetycie występują jony Fe o wartościowościach +2 i +3 w pozycjach Td (Fe^{3+}) i Oh (Fe^{3+} i Fe^{2+}), wszystkie magnetycznie zorientowane, a więc w widmie występują tylko składowe sekstety. W przypadku dwóch sekstetów dzieli się je na jony w pozycjach Td i Oh. Mimo, że maghemit (γ - Fe_2O_3) także posiada jony w obu tych pozycjach, to w jego widmie nie są widoczne dwa sekstety przesunięte względem siebie. Sugeruje to, że przesunięcie sekstetów wynika przede wszystkim z innej wartościowości jonów, a nie pozycji w sieci, a dla magnetytu stwierdza się obecność wartościowości 3+ i 2.5+.^{95,185}



Składowa	Udział	IS [mm/s]	B_{HF} [T]
1	8	0.38	50.3
2	8	0.52	51.4
3	5	1.04	50.5
4	3	0.98	35.8

Rys. 5.23. Widmo Mössbauera magnetytu wraz z dopasowaniem czterech sekstetów i zestawieniem parametrów dopasowania. Składowe 3 i 4 stanowią 1/3 udziału i mają wysokie IS, a więc odpowiadają jonom Fe^{2+} . Średnie przesunięcie izomeryczne wynosi 0.638 mm/s, a pole B_{HF} 48.9 T.



Rys. 5.24. Widmo Mössbauera kryształu maghemitu.

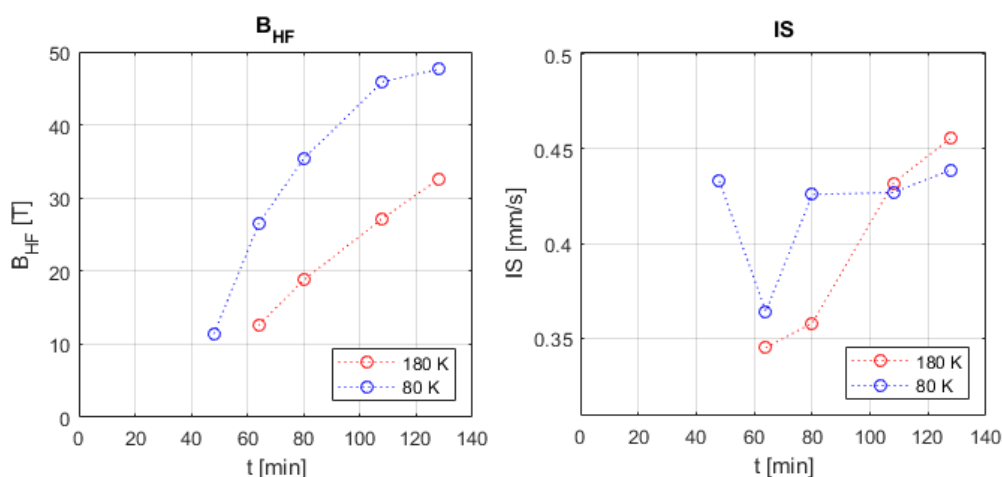
Dokładniejsze dopasowanie, zwłaszcza w niskich temperaturach i nanocząstkach, wymaga zastosowania większej liczby składowych.¹⁸⁶ Dla materiałów o obniżonej symetrii, braku małego zestawu wyraźnie określonych pozycji jonów z ustalonymi parametrami, albo zespołu nanocząstek o różnych rozmiarach wykonuje się także dopasowania ciągłych rozkładów parametrów.¹⁸⁷⁻¹⁸⁹

Wykresy widm uzyskanych próbek nanocząstek oraz dopasowanie funkcji analitycznych odpowiadających poszczególnym składowym było wykonane przez dra Jana Żukrowskiego. Przykład dopasowania do referencyjnego kryształu magnetytu jest przedstawiony na rysunku 5.23. Wartości IS są podane względem metalicznego żelaza. Widmo maghemitu, γ - Fe_2O_3 , utlenionej formy magnetytu, o jonach jednej wartościowości +3, jest zaprezentowane na rysunku 5.24.

Najważniejszym wynikiem porównania widm i parametrów referencji i uzyskanych w syntezie próbek jest to, że wartość IS i kształt widm właściwie jednoznacznie wskazują, że nanocząstki po pewnym czasie od zakończenia reakcji mają widma charakterystyczne dla maghemitu, utlenionej formy magnetytu. Przykładowo, przesunięcie izomeryczne jest łatwym do wyznaczenia parametrem, który może zostać wyznaczony jako środek ciężkości widma i nie zależy mocno od dokładnego kształtu i rozmycia linii absorpcyjnych.⁹⁵ Nawet uznając, że

widma nanocząstek są lekko rozmyte i obecność kilku sekstetów jest niewidoczna, intensywność i szerokość linii lepiej pasują do maghemitu.

Rysunek 5.25 pokazuje wartości przesunięcia izomerycznego IS i pola nadsubtelnego B_{HF} dla próbek po wybranym czasie syntezy. IS, malejące ze stopniem utlenienia (tj. mniejsze dla jonów Fe^{3+}) osiąga wartość jak dla maghemitu dopiero dla próbek uzyskanych po ok. 2 godzinach reakcji, a wcześniej jest jeszcze niższe. Trend rosnący może wynikać z mocniejszego utlenienia dla mniejszych cząstek. Przesunięcie mierzone w 180 K rośnie od wartości niższych, niż spodziewane dla maghemitu tej temperaturze, ale też w widmach nie widać spodziewanego sekstetu.⁹⁵ Należy zwrócić uwagę, że podobne widmo i wartości B_{HF} i IS w 80 K ma również antyferromagnetyczny hematyt, a więc nie jest wykluczona jego obecność w próbkach. Widmo w 180 K ma niewątpliwie tego typu składową, a badanie produktu syntezy opisane w referencji¹¹³ wskazywało na obecność małej ilości hematytu.



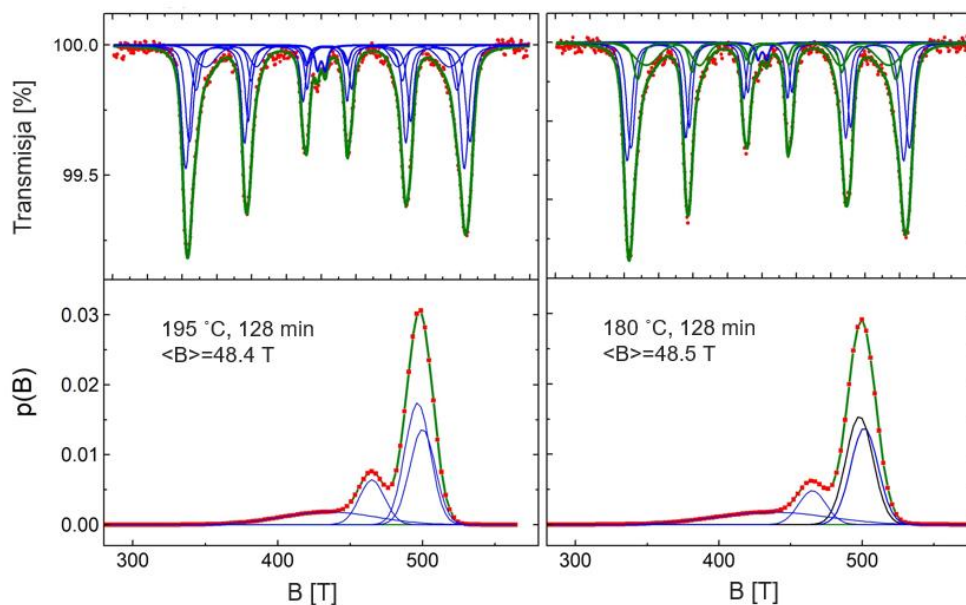
Rys. 5.25. Pole nadsubtelne B_{HF} i przesunięcie izomeryczne IS badanych próbek. Wraz z temperaturą przesunięcie izomeryczne maleje, a dokładne zmiany z czasem reakcji wynikają najprawdopodobniej z postępującego utlenienia próbek (mierzonych w kolejności wynikającej z uzyskiwanych kształtów widm, nie zgodnie z czasem syntezy - opis niżej).

Próbki po syntezie widocznie ulegają utlenieniu w czasie. Spektroskopia Mössbauera była wykonana na próbkach po ok. 1-2 miesiące od syntezy. Pomiary Mössbauera dla jednej próbki zajmowały do tygodnia. Kolejność pomiarów to 48, 128, 108, 80, 64 minuty syntezy. Ostatnia została zmierzona próbka po 64 minutach reakcji, dla której widać wyraźny spadek IS w obu temperaturach pomiaru, ale spadek jest większy niż wynika z obu trendów, co może się wiązać z mniejszymi rozmiarami cząstek. Można więc założyć, że utlenianie postępuje z czasem, dla mniejszych cząstek zachodzi szybciej, w mniej niż 2 miesiące, i w większym stopniu.

Wyniki spektroskopii Mössbauera, TEM i VSM, wskazują łącznie na to, że próbki ulegają utlenieniu po syntezie, ale ani rozmiar, ani magnetyzacja nie ulegają większym zmianom po syntezie (przy czym magnetyzacja najmniejszych cząstek jest trudna do zmierzenia i może ulegać stosunkowo dużym zmianom).

Mimo, że widma Mössbauera wykazują silne efekty relaksacyjne, widać wyraźny trend w magnetyzmie dla pomiarów w obu temperaturach. Ekstrapolacja danych $B_{HF}(t)$ dla obu temperatur prowadzi do przecięcia z osią X w okolicach 40 minut, a więc rezultat pokrywa się z wynikami uzyskanymi za pomocą VSM (por. rys. 5.12), w których przejście pomiędzy stanami paramagnetycznym a superparamagnetycznym było obserwowane w czasie ok. 40-50 minut syntezy. Pole B_{HF} próbki po 128 minutach syntezy w 80 K sięga 48.5 T, czyli blisko wartości obserwowanych dla kryształów magnetytu i maghemitu.

Dodatkowo zostały porównane próbki otrzymane w syntezie w 180 °C i 195 °C, po 128 minutach reakcji, dla których wykonano dopasowanie zwracające rozkład pola B_{HF} (rys. 5.26). Mimo że reakcja w 195 °C



Rys. 5.26. Widma Mössbauera próbek Fe_3O_4 po 128 minutach reakcji zmierzone w temperaturze 80 K wraz rozkładem pola B_{HF} . Niebieskie piki na dolnych wykresach odpowiadają rozkładom B_{HF} dla poszczególnych składowych widma.

niewątpliwie zachodzi szybciej i zbadane cząstki są większe, zarówno widma jak i rozkład pól są właściwie identyczne. Jest to bardzo ciekawy wynik świadczący o tym, że cząstki mimo stosunkowo szerokiego rozkładu wielkości nie posiadają szerokiego rozkładu pola B_{HF} i nie zależy on od wielkości. Co więcej, pole jest prawie tak silne, jak w monokryształach magnetytu. Ponieważ cząstki uzyskane po krótkim czasie syntezy są paramagnetyczne, można wnioskować, że uporządkowanie magnetyczne (a z nim superparamagnetyzm) pojawia się nagle, we frakcji przekraczającej graniczną wielkość, od razu z wartością M_{vol} bliską maghemitowi/magnetytowi.

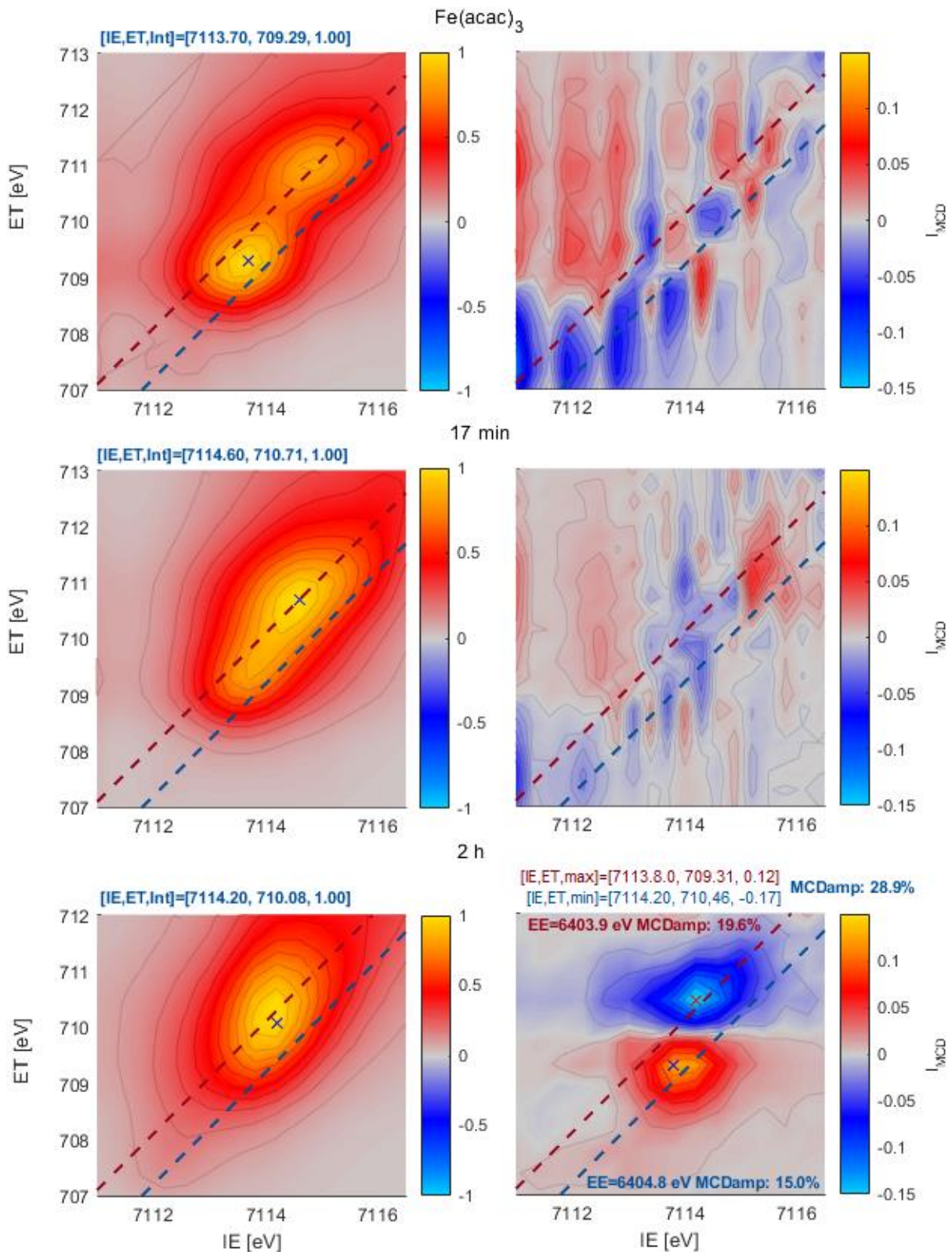
Wyniki spektroskopii Mössbauera i częściowo VSM dotyczą utlenionego magnetytu, ale zmiany $M(t)$ po niewielkim przybliżeniu pokrywają się ze sobą i z wynikami RIXS-MCD (rys. 5.38). Niezależnie od stopnia utlenienia atomów żelaza w strukturze spinelu, we wszystkich tych metodach zaobserwowano podobny dolny limit wielkości cząstki dla występowania superparamagnetyzmu.

5.4 RIXS-MCD

Płaszczyzny RIXS

Podczas eksperymentu zmierzono płaszczyzny RIXS-MCD na próbkach syntezowanych tuż przed pomiarem w ośrodku synchrotronowym, na próbkach uzyskanych w laboratorium w syntezie przerywanej po wybranym czasie, oraz, przede wszystkim, wykonano badania na bieżących reakcjach syntezy.

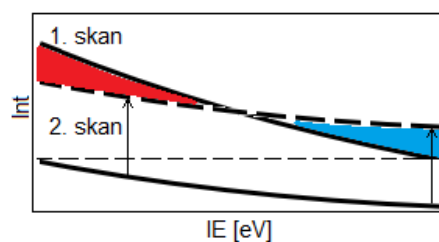
Płaszczyzny zmierzone dla próbek z syntezy Fe_3O_4 przedstawione są na rysunku 5.27. Do przedstawienia wyników RIXS została przygotowana specjalna mapa kolorystyczna. W szczególności mapa nie zmienia kolorów w sposób liniowy z prezentowanymi wartościami, ale o wiele szybciej blisko zera. Na rysunku przedstawione są też widma $\text{Fe}(\text{acac})_3$, na których widać, że ten acetyloacetonian posiada podwójny pre-pik i szybko ulega uszkodzeniom radiacyjnym podczas skanowania. Każda pionowa linia jest różnicą dwóch skanów, a skany wykonywane były od lewej do prawej, po dwa dla jednej energii padającej IE. Widać, że



Rys. 5.27. Płaszczyzny RIXS (lewa strona) i RIXS-MCD (prawa strona) dla $\text{Fe}(\text{acac})_3$ i próbek uzyskanych po wybranym czasie syntezy Fe_3O_4 . Ukośne kreskowane linie oznaczają energie emisji $EE=6403.9$ eV (górna, czerwona) i $EE=6404.8$ eV (dolna, niebieska).

zmiana intensywności jest coraz mniejsza z czasem, a zatem można przypuszczać, że intensywność zmienia się jak na rysunku 5.28. Skany są osobno normalizowane, a w przypadku małych zmian intensywności w różnych kierunkach wyrównywane w ten sposób, aby efekt MCD na krawędziach obszaru był równy 0. Są również filtrowane w obu kierunkach dwuwymiarowym filtrem Gaussa lub Savitzkyego-Golaya. W przypadku $\text{Fe}(\text{acac})_3$ zmiany są mocne i zachodzą sukcesywnie w jednym kierunku (coraz wolniejszy spadek),

więc po poprawce pierwszy skan jest wyżej niż drugi do pewnej energii IE, a następnie niżej. Łącznie płaszczyzna RIXS-MCD wygląda w ten sposób, że intensywność dla wyższych ET jest dodatnia, dla niższych ujemna i maleje w kierunku rosnących wartości IE. Bez wyrównywania skanów pre-pik posiada artefakty w postaci pionowych uskoków, a MCD jest w większości jednego znaku i posiada bardzo duże wartości. Operacja wyzerowania intensywności na brzegu mapy MCD wnosi błąd bliżej środka obszaru, a jakość mapy MCD staje się akceptowalna.



Rys. 5.28. Schemat przybliżonej zmiany intensywności w pomiarze $\text{Fe}(\text{acac})_3$ w czasie.

W kontekście badań biegnącej syntezy warto zwrócić uwagę, że pomiar płaszczyzny RIXS trwa znacznie dłużej, niż wykonanie pojedynczych skanów pre-piku dla syntezy, tj. do ok. 4 h, w zależności od ograniczenia skanowanego obszaru, a więc należy się spodziewać o wiele mniejszych uszkodzeń spowodowanych promieniowaniem w trakcie syntezy.

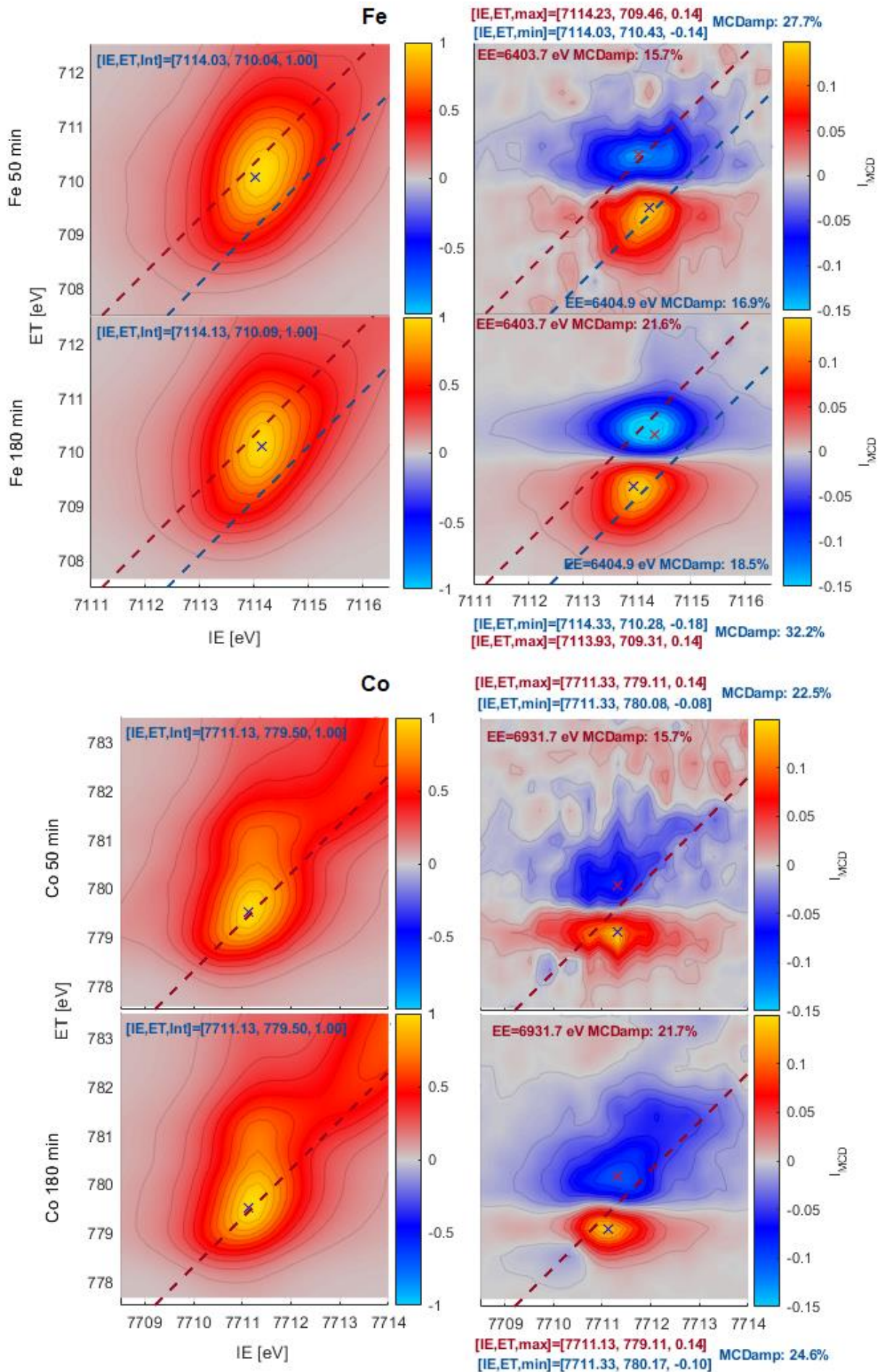
Na płaszczyznach RIXS są zaznaczone przerywane linie dla skanów o stałej energii emisji (CEE albo inaczej HERFD). Zaznaczone linie odpowiadają energiom wybranym do badania biegnącej syntezy: $EE=6403.9$ eV dla skanów CEE przechodzących przez maksimum pre-piku i $EE=6404.8$ eV dla skanów CEE przechodzących przez pik odpowiadający Fe^{2+} leżący w lewym dolnym rogu mapy MCD.

Na wszystkich wykresach pre-piku widać, że maksima leżą na linii $EE=6403.9$ eV, ale dla różnej energii padającej IE. Pozycja maksimum zmienia się i przesuwa w stronę niższych energii IE, co typowo odpowiada przesuwaniu się także krawędzi absorpcji i redukcji stopnia utlenienia jonów żelaza. Próbka po 17 minutach od rozpoczęcia reakcji ma już tylko jeden widoczny szczyt. Dalej widoczny jest wkład $\text{Fe}(\text{acac})_3$, ale łamanie symetrii D_3 żelaza w $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (rys. 4.4) w nowo powstającej fazie powoduje wzrost intensywności i przykrywanie podwójnego piku przez pojedynczy, szybko przekształcający się w pik odpowiadający koordynacji Td (opis niżej). Powstająca faza nie jest tak łatwo uszkodzana przez nadlatujące fotony.

Ostatni wiersz wykresu (rys. 5.28) zawiera mapy dla końcowego produktu syntezy w 195°C . Produkty otrzymane po krótkim czasie syntezy, oraz w przypadku reakcji w 180°C , nie dały widm odpowiednich do stworzenia mapy RIXS-MCD o dobrze zdefiniowanych cechach. Pomiar takiej mapy był konieczny do sprawdzenia intensywności i wyboru najlepszych energii emisji niezależnie od temperatury pomiaru. Produkt po dwóch godzinach syntezy w 195°C okazał się wystarczająco stabilny do wykonania wiarygodnych pomiarów. Otrzymane mapy RIXS-MCD są analogiczne do prezentowanych w literaturze map magnetytu.^{47,61}

Amplituda MCD pojedynczych skanów o stałej energii emisji (HERFD-MCD) jest największa dla energii emisji odpowiadającej maksimum pre-piku. Jednak w ogólności wyniki pomiarów próbek referencyjnych kryształów magnetytu z innych eksperymentów pokazują, że nie da się jednoznacznie stwierdzić, gdzie amplituda skanów HERFD-MCD jest maksymalna. Dla badań biegnącej syntezy Fe_3O_4 wyznaczona amplituda MCD jest większa dla wyższej energii emisji (około 16% vs 20%), ponieważ jest normalizowana względem maksymalnej intensywności pre-piku dla danej EE, a intensywność ta jest niższa dla $EE = 6404.8$ eV.

Widma z syntezy CoFe_2O_4 (rys. 5.29) zostały zmierzone zarówno dla żelaza jak i kobaltu, dla próbek otrzymanych po 50 i 180 minutach syntezy w 180°C . Widma są dobrej jakości, nawet dla próbek po 50 minutach reakcji, ale intensywność ulega zmianom podczas skanowania, co objawia się jako pionowe wzory na mapach MCD. Amplituda efektu po 50 minutach jest niewiele mniejsza niż po 180 minutach, zarówno na krawędzi Fe jak i Co. Magnetyzm pojawia się więc szybciej, niż w przypadku syntezy magnetytu (por. rozdz. VSM 5.2, Mössbauer 5.3).



Rys. 5.29. Płaszczyzny RIXS-MCD na krawędziach Fe i Co dla próbek uzyskanych po wybranym czasie syntezy CoFe_2O_4 .

Na mapie MCD żelaza nie ma wyraźnego pików od jonu Fe^{2+} , ale obszar skanowania został zawężony. Jak pokazują dalsze wyniki, żelazo ulega częściowej redukcji w czasie reakcji, a cząstki są stabilne po zakończeniu reakcji w dowolnym momencie (rys. 5.46). Co ciekawe, końcowy produkt ma większą amplitudę MCD na pre-piku żelaza dla niższej EE (czerwone linie), tak samo jak w syntezie Fe_3O_4 , ale po 50 minutach amplituda jest większa dla wyższej EE (niebieska linia). Dla magnetytu została zebrana wystarczająca ilość danych, aby stwierdzić, że kształt sygnału MCD nie ulega istotnym zmianom podczas syntezy i pochodzi od stałej konfiguracji poziomów. Niestety dla pomiarów CoFe_2O_4 statystyka jest zbyt uboga, aby jednoznacznie brak takich zmian potwierdzić.

W przypadku syntezy nanocząstek ferrytu kobaltowego pre-piki obserwowane w mapach uzyskanych po 50 i 180 minutach syntezy są bardzo zbliżone kształtem, ale po krótszym czasie syntezy pre-pik jest bardziej rozmyty.

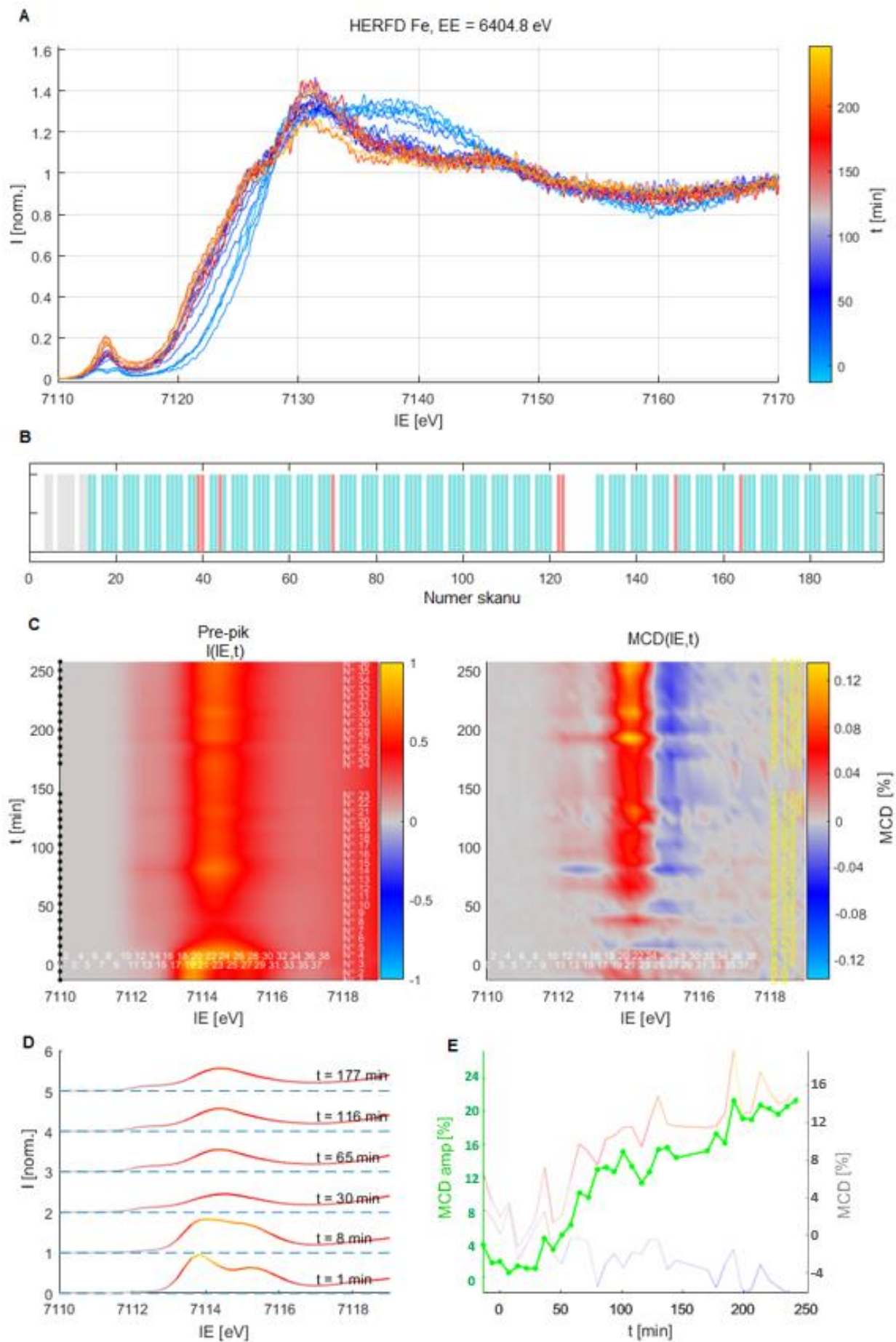
Zdecydowana większość syntez CoFe_2O_4 została wykonana i zbadana podczas drugiego eksperymentu synchrotronowego, który różnił się kalibracją energii. Podczas drugiego eksperymentu IE było wyższe o 0.071 eV, a EE o 0.63 eV (rozd. 4.9). Rzutowało to na wybrane energie emisji, w związku z czym okazały się lekko przesunięte w stosunku do wcześniejszego eksperymentu, a skany CEE mające przechodzić przez maksimum pre-piku okazały się być o ok. 0.2 eV za wysoko (w kierunku niższych energii emisji).

Podsumowując najważniejsze wyniki uzyskane w oparciu o analizę map RIXS i RIXS-MCD, substancje uczestniczące w syntezie Fe_3O_4 są mniej odporne na działanie promieniowania niż CoFe_2O_4 . W mapie MCD Fe_3O_4 widać cechy charakterystyczne dla występowania żelaza dwuwartościowego w nanocząstkach. Produkt syntezy CoFe_2O_4 nie zmienia się znacząco po czasie dłuższym niż 50 minut reakcji w 180 °C. Ponadto mapy pozwoliły na wyznaczenie optymalnych energii emisji do badań: dla maksimum pre-piku żelaza ok. 6403.9 eV (6403.7 eV podczas drugiego eksperymentu), dla maksimum MCD i jonu Fe^{2+} ok. 6404.8 eV (6404.9 eV podczas drugiego eksperymentu), dla kobaltu 6931.7 eV. Podczas syntezy CoFe_2O_4 pomiary dla żelaza była wykonywane głównie dla energii emisji równej 6404.9 eV.

Techniczny aspekt analizy pomiarów wykonanych w czasie syntezy

Widma zmierzone podczas syntezy są przedstawione na rysunku 5.30, mającym na celu zaprezentować techniczny aspekt pomiarów. Pomiędzy widmami krawędzi (panel A) i pre-piku (panel C) znajduje się wykres słupkowy wizualizujący rodzaj i kolejność skanów. Pierwsze szare słupki oznaczają skany przed rozpoczęciem grzania. Słupki zgrupowane po 4 odpowiadają skanom pre-piku z każdą kombinacją kierunku zewnętrznego pola i polaryzacji kołowej wiązki ($\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$). Przerwa pomiędzy grupami to skan w szerokim zakresie energii w obszarze krawędzi absorpcji. Zatem po każdym 4 skanach pre-piku (trwających ok. 4 minut) mierzona była krawędź absorpcji (skan trwający ok. 1.5 min).

Zarówno skan krawędzi jak i pre-piku mógł zostać automatycznie przerwany ze względu na problemy techniczne z aparaturą linii badawczej. Dla przedstawionej reakcji jedna z zaplanowanych krawędzi, dla ok. 120 minut reakcji nie została zmierzona. Na rysunku 5.30 pokazana jest około połowa zmierzonych krawędzi, wszystkie początkowe i co trzecia po czasie ok. 50 minut, po uśrednieniu filtrem Savitzkego-Golaya 2. rzędu wykonanym na 5 sąsiadujących punktach (cała krawędź to ok. 1000 punktów). Krawędzie mierzone były w trybie szybkiego skanu i nie posiadają stałej, regularnej siatki punktów pomiarowych. Mogą być ze sobą uśredniane tylko po interpolacji na wspólną siatkę (w przeciwieństwie do dokładnych skanów w obszarze pre-piku).



Rys. 5.30. Dane pomiarowe zebrane podczas syntezy Fe_3O_4 w temperaturze $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Wybrane skany pre-piku zostały przedstawione na panelu D. Skany zostały także zebrane w jedną powierzchnię $I(E,t)$ (macierz intensywności) z opisami numerów skanów i punktów pomiarowych na panelu C. Po ok. 150 minutach reakcji pojawiły się problemy techniczne dla kilku następujących po sobie skanów pre-piku (numery ok. 125-130 na panelu B), co jest widoczne jako brak czarnych kropek po lewej oraz białych numerów po prawej. Jeden wiersz na wykresie odpowiada 4 skanom w grupie (polaryzacja kołowa $\uparrow_1, \downarrow_1, \downarrow_2, \uparrow_2$). Jedna reakcja była mierzona w stałym polu magnetycznym, ale pole było odwracane dla kolejnych reakcji. MCD to różnica skanów dla przeciwnych polaryzacji, w ogólności dowolnie spośród konfiguracji $\uparrow\uparrow-\downarrow\downarrow, -(\uparrow\uparrow-\downarrow\downarrow), -(\downarrow\downarrow-\uparrow\uparrow), \downarrow\downarrow-\uparrow\uparrow$.

Cztery kolejne skany wykonywane w zakresie pre-piku można wykorzystać na dwa sposoby. Głównym powodem wykonania czterech skanów było sprawdzenie, czy ewentualny sygnał MCD nie wynika ze stałych zmian intensywności niezwiązanych z efektem MCD (ciągły spadek I , rozkład substancji, osadzanie materiału, ruch w gradiencie pola magnetycznego). Jeśli różnice $\uparrow_1-\downarrow_1$ i $\downarrow_2-\uparrow_2$ dają ten sam efekt, a różnice $\uparrow_1-\uparrow_2$ i $\downarrow_1-\downarrow_2$ są zerowe, wówczas sygnał różnicowy to czysty sygnał MCD. Sygnał MCD był obliczany jako $(\uparrow_1-\downarrow_1-(\downarrow_2-\uparrow_2))$, a więc w pierwszej różnicy odejmowany był skan wcześniejszy od następnego, a w ostatniej odwrotnie. Ewentualna zmiana intensywności jest zawarta w każdej z różnic, ale ich odejmowanie ją niweluje, o ile zmiany postępują liniowo w kolejnych skanach. Dla żadnej z mierzonych syntez nie pojawił się istotny sygnał wynikający z innego powodu niż antyrównoległa polaryzacja, poza początkowym etapem szybkiego rozpadu prekursora. Losowo pojawiał się gruby błąd pomiarowy, a odpowiadające mu skany były usuwane z analizy. Czerwone słupki na panelu B oznaczają skany usunięte ze względu na stosunkowo dużą zmianę intensywności, która wprowadzała znaczną nieciągłość w sygnale MCD. Usunięcie jednego skanu zawsze pozostawia cały wiersz, ponieważ można uśrednić skany \uparrow_1 i \uparrow_2 lub \downarrow_1 i \downarrow_2 , i odjąć od średniej jeden skan o przeciwnej polaryzacji. Natomiast usunięcie dwóch skanów pozwala na obliczenie MCD w przypadku, gdy pozostawione skany posiadają antyrównoległe polaryzacje (\uparrow_i i \downarrow_j). Na panelu C widać tylko jedną lukę, w miejscu, gdzie po ok. 150 minut skany nie zostały w ogóle zmierzone, mimo że dodatkowe 6 skanów zostało pominięte.

Mierzony sygnał MCD jest znacznie silniejszy niż ewentualny dryft i dobrze pasuje do zmierzonych płaszczyzn RIXS-MCD. Wpływ szybkiej zmiany intensywności jest widoczny tylko na początku syntezy, kiedy prekursor ulega rozkładowi w krótkim czasie (ok. 20-30 minut), a intensywność pre-piku rośnie w tym czasie parokrotnie (por. krawędzie na panelu A). Zmiany te są widoczne w szerokim zakresie IE i nie zmieniają znaku w zależności od IE, w przeciwieństwie do rzeczywistego sygnału MCD (panel C, po prawej).

Wykorzystując wspomniane cztery skany można także zwiększyć rozdzielczość czasową, ponieważ do obliczenia MCD wystarczy dwa skany o antyrównoległych polaryzacjach. Uśredniony czas wykonania skanów był brany pod uwagę jako czas wykonania jednego pełnego skanu MCD i odpowiadającemu mu skanowi pre-piku $((\uparrow_i+\downarrow_i)/2)$ lub $(\uparrow_1+\downarrow_1+\downarrow_2+\uparrow_2)/4$. Obliczenia dla par zamiast czwórek skanów były wykonywane przede wszystkim dla reakcji, które były przeprowadzone tylko raz, w celu lepszego oszacowania szybkości i charakteru zmian.

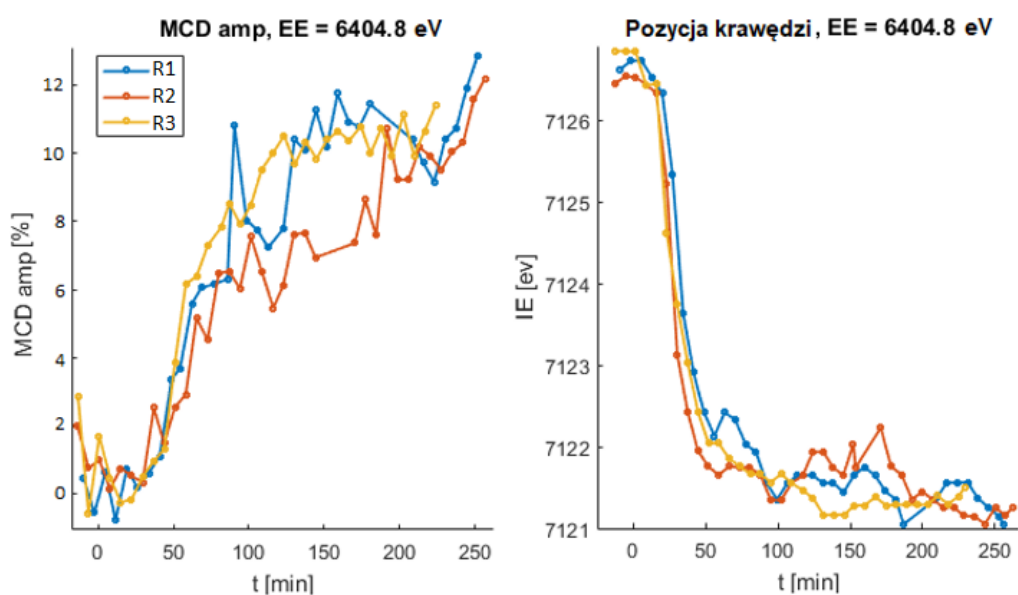
Skany w obszarze pre-piku były normalizowane względem maksimum. Intensywność pre-piku można jednak wyekstrahować ze skanów krawędzi znormalizowanych do wysokości skoku krawędziowego. Krawędzie były normalizowane w zakresie ok. 7150 do 7200 eV (dalsza część krawędzi nie zawiera cech szczególnych i nie jest prezentowana na wykresach, aby wyeksponować pre-pik, zboczne i początkowe oscylacje). Kolejne skany pre-piku można pomnożyć przez współczynniki uzyskane z interpolacji zależności od czasu intensywności pre-piku zmierzonego razem z krawędzią. Wymaga to wygładzenia krawędzi i

uśrednienia zależności intensywności od czasu, ponieważ krawędzie były mierzone szybciej i miały znacząco gorszy stosunek sygnału do szumu niż skany pre-piku.

Skany pre-piku są normalizowane względem średniej intensywności sumowanych pików. Normalizacja każdego skanu przed sumowaniem powodowałaby zafałszowanie MCD. Zarówno skany znormalizowane jak i przeliczone wg intensywności interpolowanej ze skanów krawędzi były używane w dalszej analizie. Intensywność MCD jest dzielona przez ten sam współczynnik co pre-pik, a więc MCD jest zawsze wyrażone jako część intensywności odpowiadającego pre-piku (tzn. dla pre-piku o jednostkowej wysokości i wysokości względem skoku krawędziowego ma tę samą wartość). W literaturze naukowej MCD jest raportowane zarówno jako różnica widm dla różnej polaryzacji, jak i różnica po podzieleniu przez dwa $(I_{\uparrow}-I_{\downarrow})/2$ (w analogii do średniej arytmetycznej liczonej dla pre-piku). W wynikach prezentowanych w niniejszej pracy wybrano prezentację MCD jako prostą różnicę skanów dla przeciwnych polaryzacji.

Amplituda MCD nie może zostać w prosty sposób wyliczona jako różnica intensywności w maksimum i minimum MCD. Jak pokazała późniejsza analiza, pozycje ekstremów MCD nie zmieniają się w czasie reakcji, ale sygnał MCD jest zaszumiony. Do każdej reakcji dobierano zakresy energii IE, w których uśredniano sygnał dodatni i ujemny (np. kolumny od 18 do 22 i 25 do 29 na panelu C), które od siebie odejmowano. Zakresy były dobierane w ten sposób, aby zminimalizować szum amplitudy MCD od czasu $MCD_{amp}(t)$. Sygnał dodatni, ujemny oraz ich różnicę (amplitudę MCD) pokazano na panelu E (rys. 5.30). Jak widać, duża część artefaktów ma ten sam charakter dla dodatniej i ujemnej gałęzi i niweluje się wzajemnie. Taka procedura zmniejsza otrzymywane wartości MCD (do średniej wliczane są kolumny o małej intensywności na zboczach ekstremów), ale cała krzywa jest o wiele gładzsza i może zostać wtórnie przeliczona na podstawie amplitudy oszacowanej z ostatnich skanów albo płaszczyzny RIXS-MCD. Krzywa $MCD_{amp}(t)$ dobrze pokrywa się z zależnością uzyskaną z widm na podstawie dopasowania z pomocą metody MCR-ALS (rys. 5.50, rys. 5.52). Wynika to z faktu, że sygnał MCD może zostać całkowicie odzwierciedlony przy użyciu tylko jednej składowej, co świadczy o niezmienności MCD w czasie reakcji i związku magnetyzmu z tylko jedną konfiguracją stanów energetycznych.

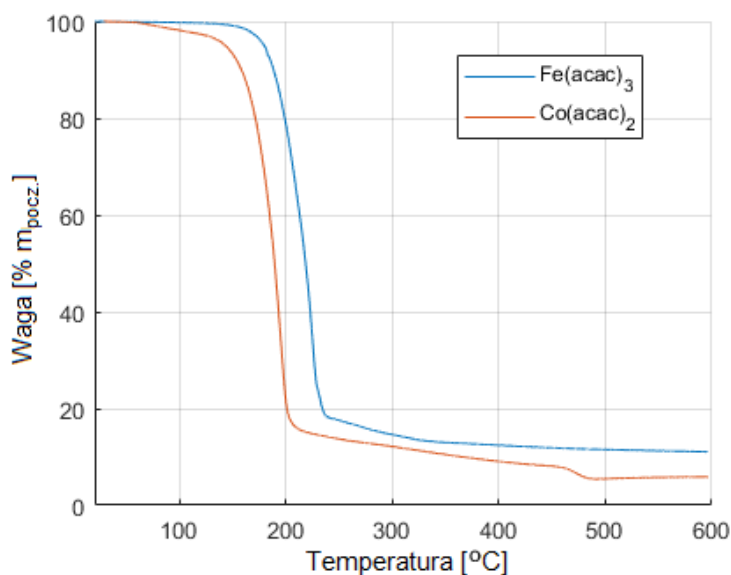
Podczas eksperymentów zostało zmierzone 35 reakcji. Dane z wszystkich reakcji zostały sprawdzone pod kątem artefaktów pomiarowych, poprawności skanowania, zmian w intensywności, kierunku pola



Rys. 5.31. Amplituda MCD i pozycja krawędzi dla trzech reakcji przeprowadzonych w prawie identycznych warunkach. Synteza 'R1' została przeprowadzona w zewnętrznym polu magnetycznym zwróconym przeciwnie niż dla pozostałych reakcji. Sygnał MCD został odpowiednio odwrócony.

magnetycznego itd. Parametry uzyskane w pojedynczych syntezach wykonanych w tych samych warunkach okazały się być powtarzalne (przykładowe parametry zostały przedstawione na rysunku 5.31) i zostały interpolowane na regularną, w przybliżeniu dwukrotnie zagęszczoną siatkę punktów, a następnie uśrednione. Podobnie do parametrów uzyskanych z widm zostały przetworzone całe widma (rys. 5.33), które zostały wykorzystane w analizie MCR-ALS. Dane zostały sprowadzone do 7 zestawów: syntezy Fe_3O_4 zmierzonej dla dwóch energii emisji i w temperaturze 200 °C, oraz syntezy CoFe_2O_4 zmierzonej dla dwóch energii emisji, w temperaturze 160 °C i z użyciem prekursora zawierającego Co(III) zamiast Co(II). Reakcje były najczęściej prowadzone w 180 °C, czyli ma skraju temperatury rozkładu $\text{Fe}(\text{acac})_3$ oraz poniżej maksymalnej temperatury dopuszczalnej dla rozpuszczalnika. Temperatura taka została dobrana wcześniej, już po początkowych testach laboratoryjnych. Na podstawie doświadczeń na linii ID26 czas reakcji został uznany za zbyt krótki, aby wykonać konieczne skanowanie w czasie, w którym produkty nie ulegają zbyt dużym zmianom. Pomiar syntezy prowadzonej w temperaturze 200 °C rzeczywiście okazały się stosunkowo niedokładne z powodu zbyt szybkiego przebiegu reakcji dla badań przy dostępnej rozdzielczości czasowej.

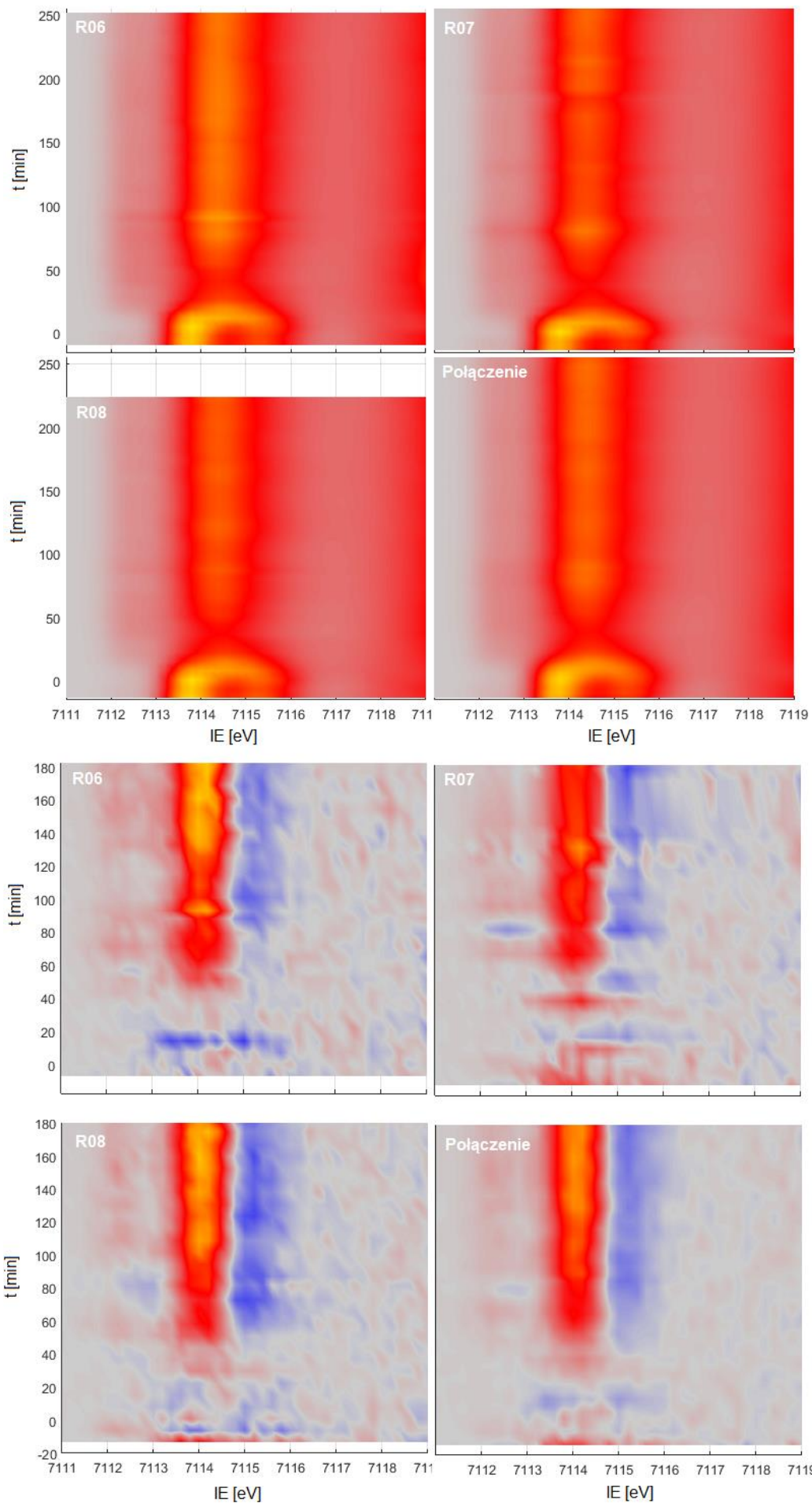
Natomiast zmiany w syntezie CoFe_2O_4 okazały się na tyle szybkie, że ewolucję widm trudno było zaobserwować nawet dla reakcji w 180 °C. W konsekwencji dodatkowe reakcje przeprowadzono w temperaturze 160 °C. Przetwarzanie danych eksperymentalnych i widm przebiegało analogicznie do syntezy Fe_3O_4 , ale odstęp czasowy pomiędzy pomiarami krawędzi i pre-pików był większy, rozdzielczość czasowa mniejsza z powodu szybszych zmian i sekwencyjnego pomiaru w pobliżu krawędzi dwóch pierwiastków, a połączenie wyników z kilku syntez poskutkowało mniejszą redukcją szumu. Większa szybkość syntezy CoFe_2O_4 najprawdopodobniej wynika z niższej temperatury rozkładu $\text{Co}(\text{acac})_2$ (rys. 5.32). Krzywe TGA obu związków nakładają się na siebie po przesunięciu o 27 °C, ale spadek dla $\text{Co}(\text{acac})_2$ jest minimalnie stromszy. Różnice w kinetyce reakcji zostaną dokładnie opisane przy analizie widm metodą MCR-ALS.



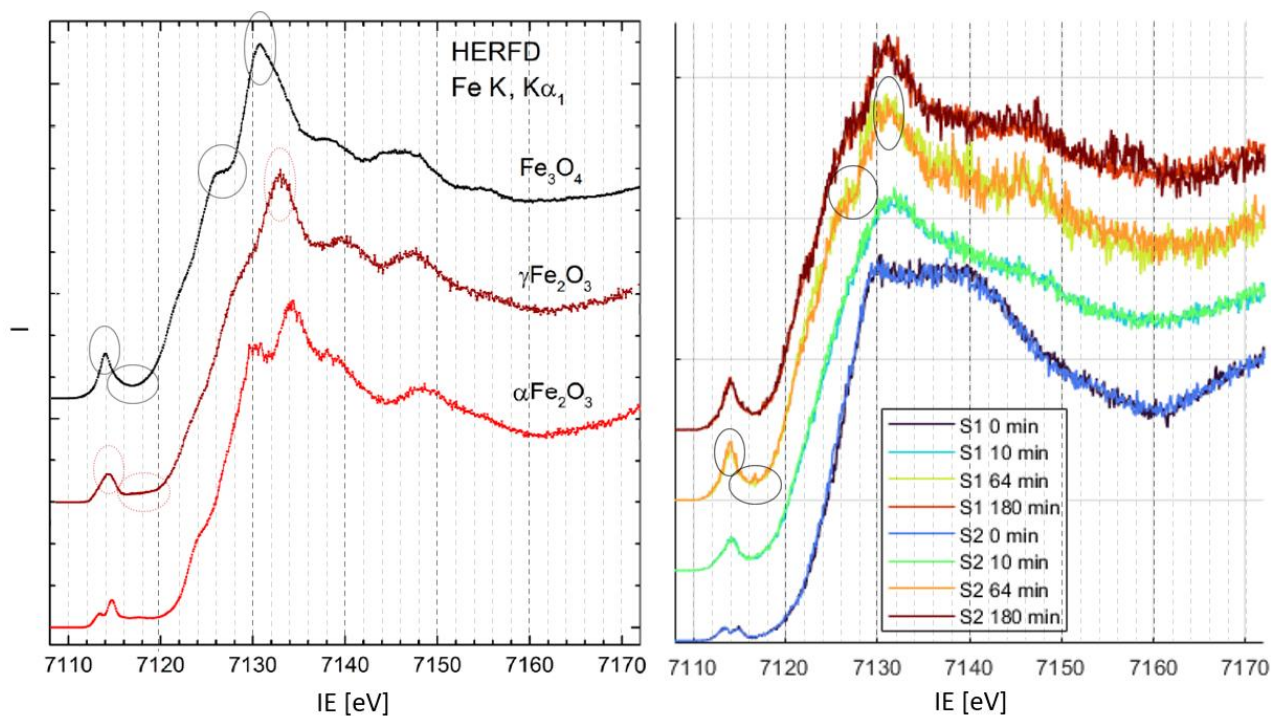
Rys. 5.32. Pomiar termograwimetryczny proszków $\text{Fe}(\text{acac})_3$ i $\text{Co}(\text{acac})_2$. Pomiar wykonano analizatorem TGA-DSC model Q600 firmy TA Instruments, w stałym przepływie argonu, z ustalonym tempem grzania 10 °C/min.

Wstępna analiza widm mierzonych podczas syntezy

Na rysunku 5.34 zostały zestawione krawędzie referencyjnych tlenków żelaza i krawędzie z dwóch reakcji. Zostały przedstawione wyniki z dwóch reakcji przeprowadzonych i zmierzonych z tym samym zestawem parametrów eksperymentalnych poza zwrotem pola magnetycznego.



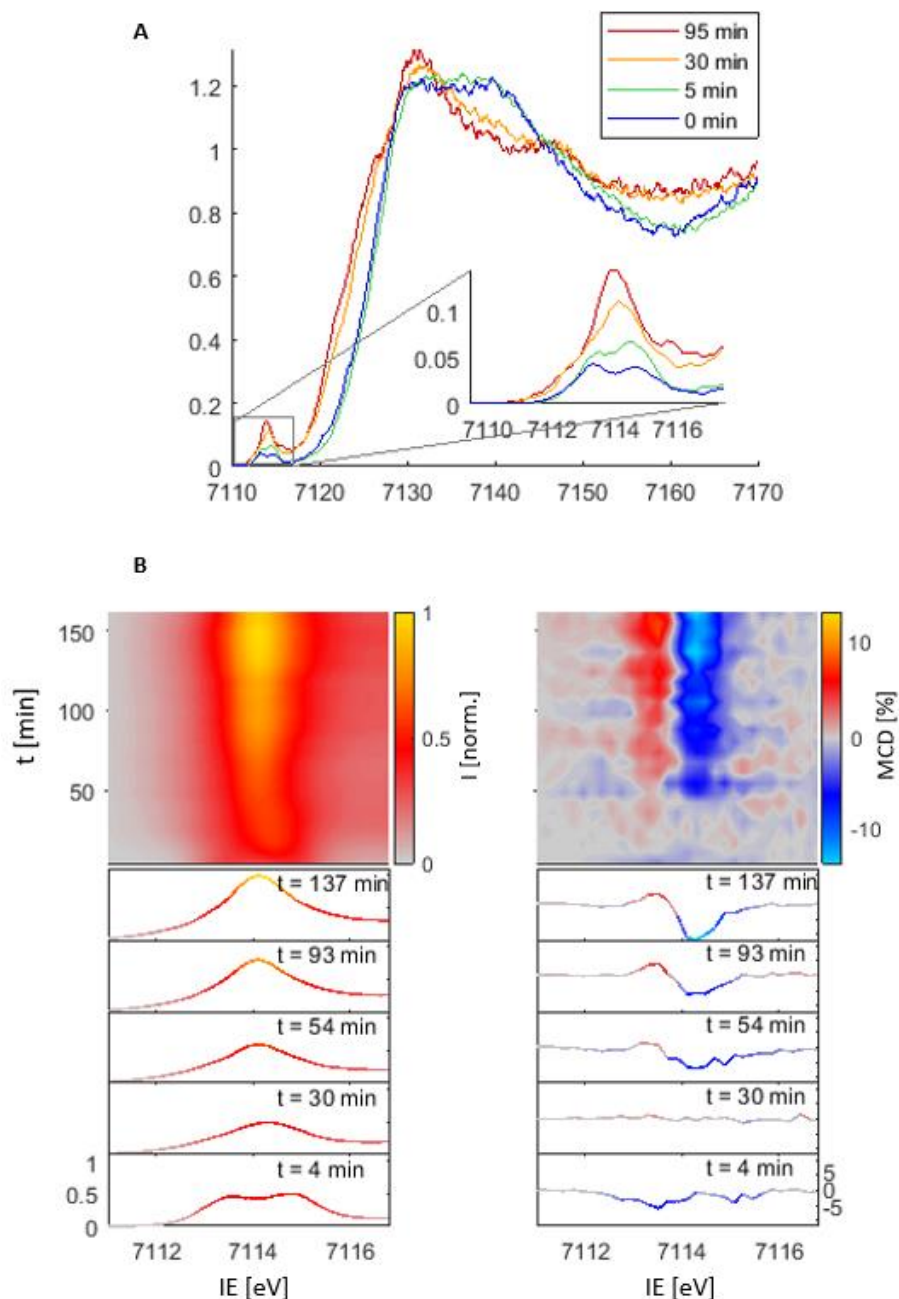
Rys. 5.33. Widma pre-piku i MCD dla trzech syntez oraz powierzchnia uzyskana z uśrednienia danych pomiarowych po interpolacji. Widma są zaprezentowane w tej samej skali kolorystycznej, tj. wartości np. 0.1 na każdym wykresie odpowiada ten sam kolor.



Rys. 5.34. Krawędzie K żelaza próbek referencyjnych (lewa strona) i krawędzie zmierzone podczas syntez (prawa strona). Przedstawione są krawędzie z dwóch syntez przeprowadzonych w identyczny sposób poza zwrotem pola magnetycznego. Charakterystyczne cechy magnetytu i maghemitu są zaznaczone elipsami na krawędziach próbek referencyjnych. Elipsy przy krawędziach po prawej przystają do tych dla magnetytu. Cała krawędź zmierzona podczas syntezy względem referencyjnego magnetytu jest lekko przesunięta w lewo, a maksimum w prawo.

W ogólności pomiary próbek referencyjnych wskazują, że krawędzie różnych tlenków mają zbliżony kształt, a dokładny kształt krawędzi dla któregośkolwiek z tlenków nie jest łatwy do określenia ze względu m. in. na różnice w aparaturze pomiarowej, technice pomiaru, samoabsorpcji w próbkach, możliwe zanieczyszczenia oraz niedoskonałości struktury, co warto mieć na uwadze przy porównywaniu krawędzi. Widma referencyjnych tlenków, w szczególności te zaprezentowane na rysunku, różnią się przede wszystkim pozycją zbrocza krawędzi oraz kształtem pre-piku. Ich specyficzne cechy wskazują, że krawędzie dyspersji mierzonych podczas syntezy najlepiej odpowiadają magnetytowi. Zestawione widma z dwóch reakcji wskazują, że pomiar krawędzi jest powtarzalny, nawet przy zmianie zwrotu pola magnetycznego. Jest to istotny wynik, ponieważ nawet mały gradient pola mógłby powodować akumulowanie materiału podczas wzrostu i lokalną zmianę intensywności widm niezwiązaną ze zmianami struktury, a np. z samoabsorpcją.

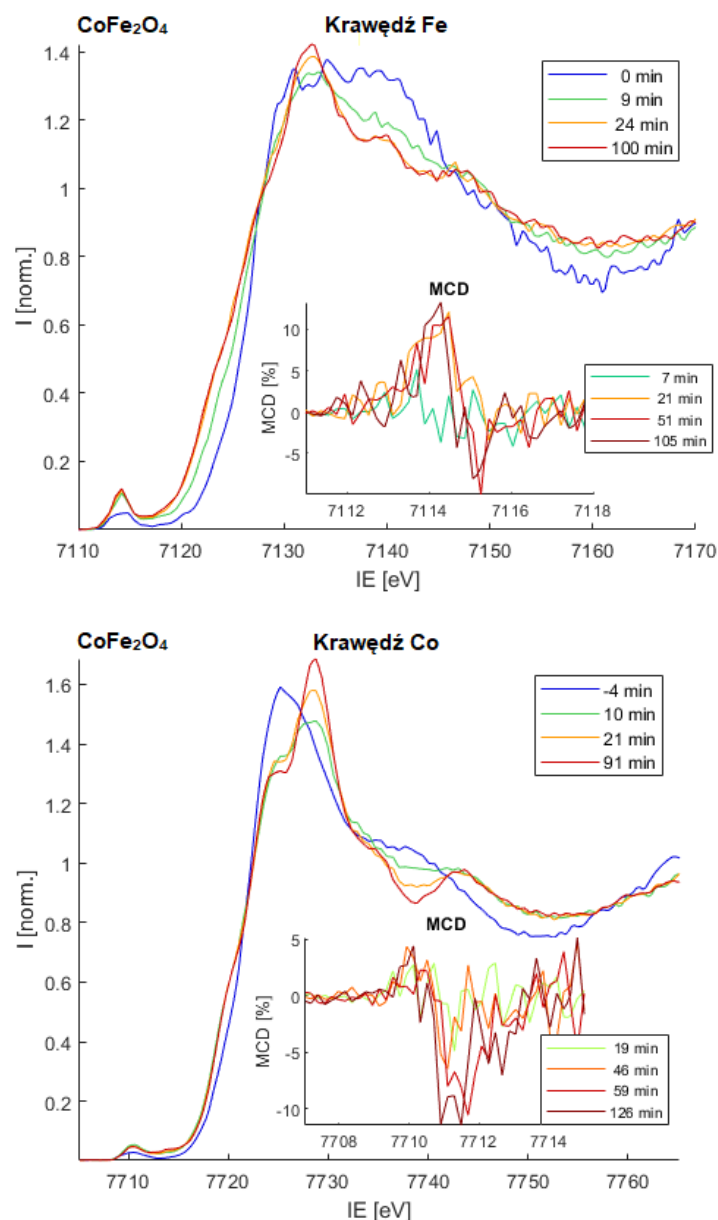
Na rysunku 5.35 przedstawione są wybrane skany HERFD wykonane podczas syntezy Fe_3O_4 . Pre-pik szybciej ulega zmianie niż reszta krawędzi (linie niebieska i zielona), ale ewoluuje dłużej niż krawędź (linie pomarańczowa i czerwona). Po ok. 30 minutach krawędź ma już kształt bardzo podobny do obserwowanego blisko końca syntezy, po 95 minutach, ale pre-pik nie osiąga jeszcze ani końcowej intensywności, ani kształtu. Zmiana intensywności i kształtu w bezpośredni sposób odpowiada przejściu części jonów od koordynacji Oh do Td. Po ok. 30 minutach reakcji krawędź absorpcji jest już prawie całkowicie przesunięta w kierunku niższych energii. Ostateczna pozycja krawędzi jest nieznacznie niższa niż dla wszystkich dostępnych próbek referencyjnych. Oznacza to, że żelazo w strukturze magnetytu nie jest utlenione w żadnym stopniu względem idealnej struktury (co jest możliwe dla próbek referencyjnych), albo ilość jonów Fe^{2+} jest nawet wyższa w badanych *in-situ* nanocząstkach, niż wynika to z idealnej stechiometrii dla magnetytu. W tym samym czasie w obszarze przed krawędziowym nie pozostaje wizualny ślad po podwójnym pre-piku, ale pre-pik nie osiąga ostatecznej intensywności i jest przesunięty lekko w prawo, w



Rys. 5.35. **A:** Porównanie wybranych krawędzi z syntezy Fe_3O_4 . **B:** Powierzchnie obrazujące intensywność pre-piku i sygnał MCD w zależności od czasu, wraz z wybranymi przekrojami. Pre-pik, w odróżnieniu do wcześniejszych wykresów, jest przedstawiony z intensywnością interpolowaną ze znormalizowanych skanów krawędzi. Wartości MCD nie są zmienione, ponieważ zawsze są wyrażone w stosunku do wysokości odpowiadającego pre-piku.

kierunku wyższej energii IE niż ma to miejsce w referencji magnetytu. Można zauważyć, że podwójny pre-pik $\text{Fe}(\text{acac})_3$ początkowo rośnie z prawej strony, przypominając kształt pre-piku hematytu. Otoczenie żelaza w hematycie ma kształt zdeformowanego oktaedru, co w analizowanej reakcji może odpowiadać częściowej dekompozycji acetyloacetonianu i oderwaniu części organicznych ogonów. Dopiero po przesunięciu maksimum pre-piku w lewo i zwiększeniu jego wysokości pojawia się sygnał magnetyczny. Wraz z dalszym wzrostem pre-piku amplituda MCD rośnie do wartości kilkunastu procent, czyli obserwowanej dla monokryształów magnetytu.

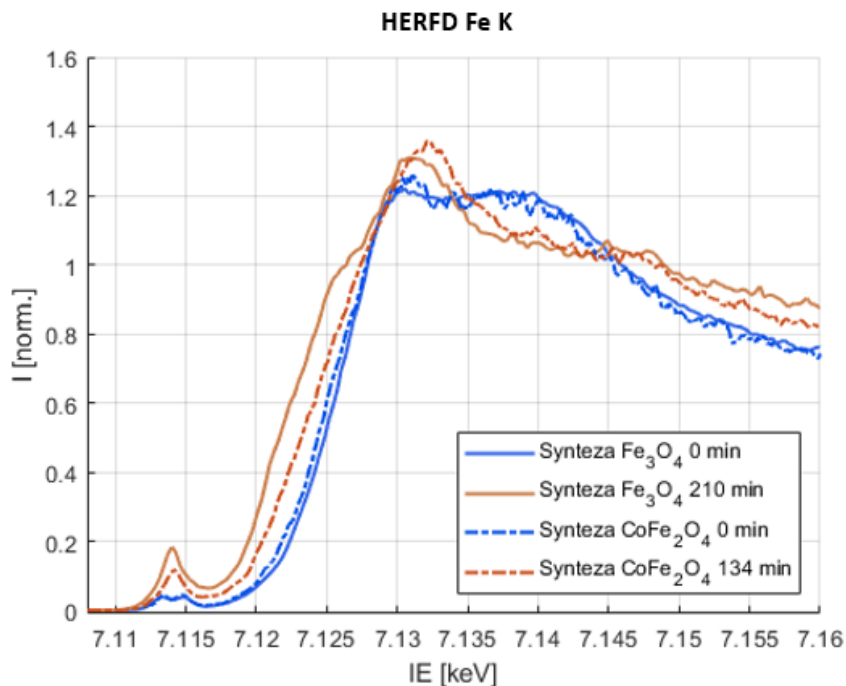
Krawędzie dla syntezy CoFe_2O_4 po połączeniu wyników z kilku syntez zostały naniesione na rysunek 5.36 wraz ze zmierzonym sygnałem MCD. Sygnał jest niestety mocno zaszumiony, ponieważ czas pomiarów trzeba było podzielić pomiędzy oba pierwiastki. Zarówno pre-piki jak i całe krawędzie zmieniają się



Rys. 5.36. Skany HERFD próbek CoFe_2O_4 na krawędzi K żelaza ($EE = 6403.7 \text{ eV}$) i kobaltu ($EE = 6931.7 \text{ eV}$) zmierzone podczas syntezy. Krawędzie pochodzą z danych uśrednionych z kilku reakcji. Skany zostały wybrane tak, aby pokazać stopniowe zmiany, ale warto zwrócić uwagę na czas reakcji w jakich zostały wykonane. Wszystkie mocne zmiany są bardzo szybkie na początku reakcji. Większość zachodzi w ok. 25 minut, a po 50 minutach dalsze zmiany są minimalne.

stosunkowo szybko i nie jest widoczne rozdzielanie ewolucji pre-piku i krawędzi. Krawędź kobaltu nie ulega przesunięciu, natomiast żelaza tak, a więc ulega ono częściowej redukcji. Sygnał MCD dla obu pierwiastków pojawia się już po 20 minutach reakcji, a po około 50-60 minutach jest bliski nasycenia. Ze względu na duży szum trudno jest ocenić zmianę kształtu sygnału MCD, ale amplituda obliczana ze średniej punktów w wybranych zakresach energii wyznacza wyraźny trend zmian (rys. 5.38).

Krawędzie żelaza dla obu badanych związków są zestawione na rysunku 5.37. Synteza obu ferrytów zachodzi w różnym tempie, dlatego porównanie krawędzi z jednego czasu reakcji nie pozwala na określenie generalnych różnic w tworzących się strukturach. Dlatego zestawione razem zostały krawędzie z pomiarów wykonanych w różnych czasach, bliskich końca zachodzenia obu reakcji. Krawędź żelaza produktu syntezy CoFe_2O_4 jest lekko przesunięta w kierunku niższych energii, a pre-pik jest zaskakująco niski. Kryształy ferrytu kobaltowego przyjmują strukturę spinelu odwróconego, tj. jony Co trafiają do pozycji Oh, a w stosunku do magnetytu dużo żelaza znajduje się w pozycjach Td (w idealnym przypadku dokładnie 1/2, a w magnetycie

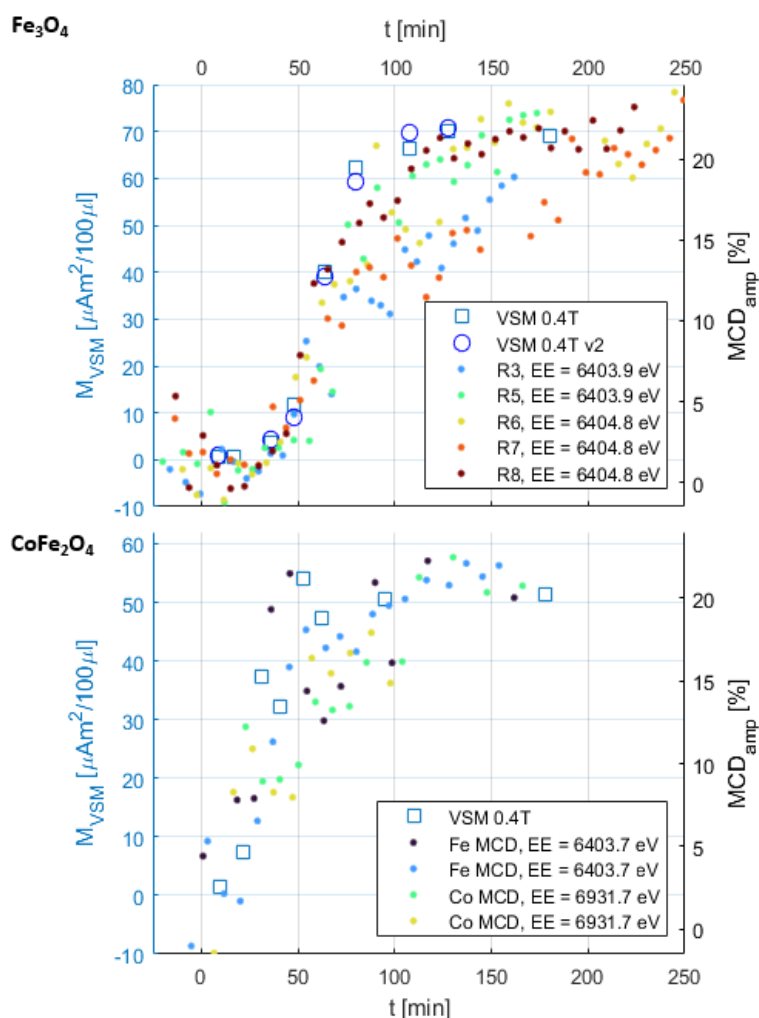


Rys. 5.37. Skany na krawędzi żelaza dla roztworów Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 z początku i końca syntez.

1/3), a zatem pre-pik jest wysoki.¹² Zmierzone dla syntezy przesunięcie krawędzi i niski pre-pik wskazują, że w reakcji termicznej dekompozycji acetyloacetonianów w środowisku redukującym nie otrzymuje się stechiometrycznego ferrytu kobaltu. Zredukowane jony żelaza jako większe łatwiej mieszczą się w większej luce Oh, ale także energia jonu Fe^{2+} od pola ligandów jest mniejsza w luce Oh (por. Tabela 1). Zajmowanie pozycji Oh przez jony żelaza powoduje wejście jonów Co w luki Td, co wyjaśnia niższy pre-pik żelaza. Obie zmiany na krawędzi żelaza w CoFe_2O_4 są względem siebie kompatybilne. Wynikają najprawdopodobniej z zachodzenia w mieszaninie reakcyjnej tych samych procesów, które powodują redukcję żelaza w przypadku syntezy Fe_3O_4 . Synteza cząstek jest szybsza, dlatego mniej jonów żelaza może zdążyć ulec redukcji.

Na rysunku 5.38 porównane są namagnesowanie próbek zmierzonych *ex-situ* metodą VSM i amplituda MCD uzyskana z widm zmierzonych podczas syntez dla obu syntezowanych substancji. Na podstawie rysunku można wyciągnąć następujące wnioski:

- Amplituda MCD żelaza nie jest zależna od wyboru energii emisji. Zgadza się to z dokładną analizą kształtu sygnału MCD dla obu energii, który jest niezmienny podczas syntezy, a zmienia się tylko jego amplituda. Pozwala to stwierdzić, że kształt płaszczyzny RIXS-MCD żelaza nie ulega zmianie. Płaszczyznę dla pośredniego etapu syntezy udało się zmierzyć tylko raz, dla ferrytu kobaltu, i widać na niej zmianę położenia ujemnego pik. W czasie syntezy pik ten nieznacznie się poszerza, co można zaobserwować na rysunku 5.36. Podczas eksperymentów parokrotnie została zmierzona synteza CoFe_2O_4 także dla wyższej energii emisji. Zła jakość widm nie pozwala na ocenę ewentualnych zmian w kształcie sygnału MCD. Kształt pre-piku nie ulega zmianie po czasie dłuższym niż 20-30 minut, ale wygląda na to, że płaszczyzna RIXS-MCD kobaltu zmienia się w czasie syntezy.
- Zarówno VSM jak i MCD pokazują, że magnetyzm w magnetycie pojawia się z opóźnieniem, natomiast w ferrycie kobaltowym szybko rośnie od początku syntezy.
- Amplituda MCD i moment magnetyczny zmierzony w magnetometrze mają nieznacznie inny przebieg w zależności od czasu syntezy. Próbkę mierzone w VSM mogły ulec modyfikacji w krótkim czasie od syntezy (zmiany w czasie rzędu tygodni są zgodnie z opisanym wcześniej



Rys. 5.38. Porównanie namagnesowania próbek zmierzonych *ex-situ* metodą VSM i sygnału MCD mierzonego bezpośrednio podczas syntezy podczas reakcji. Amplituda MCD kobaltu została pomnożona przez czynnik 1,25, aby wyrównać wartości z amplitudą MCD żelaza. Warto zwrócić uwagę, że skale po obu stronach wykresów zostały arbitralnie wybrane, aby wyrównać wartości uznane za bliskie nasycenia. Wartości amplitudy wynikają z uśredniania kilku punktów dookoła ekstremów MCD i są z tego powodu obniżone względem amplitudy odczytywanej z płaszczyzn RIXS-MCD.

wynikami nieprawdopodobne z powodów efektów starzenia i utleniania nanocząstek). O ile na podstawie badań *ex-situ* nie można stwierdzić zmian w magnetyzmie po dłuższym czasie od syntezy, to cząstki aglomerują, co wpływa na kształt mierzonej pętli histerezy. Zmiana ta powinna przede wszystkim obniżyć odpowiedź w pomiarach VSM dla dużych cząstek, aglomerujących i o większych momentach, czyli niegodnie z danymi na wykresie. Obie zależności zostały zmierzone w innych temperaturach (pokoijowej dla VSM i 180 °C dla RIXS-MCD). Wpływ wyższej temperatury podczas reakcji powinien przede wszystkim obniżyć moment mierzony dla najmniejszych cząstek, na wczesnych etapach syntezy. Zmiana taka byłaby nieznaczna, ale też po podniesieniu wartości MCD na początku syntezy dane odbiegałyby jeszcze bardziej. Różnica może być wyjaśniona zmianami w magnetyzmie niedługo po syntezie, w czasie rzędu najwyżej kilku dni.

- Zarówno dla magnetytu jak i ferrytu kobaltowego wzrost magnetyzmu mierzony *in-situ* na bieżącej syntezie jest wolniejszy niż wynika z pomiarów VSM, tj. wolniej osiąga nasycenie.

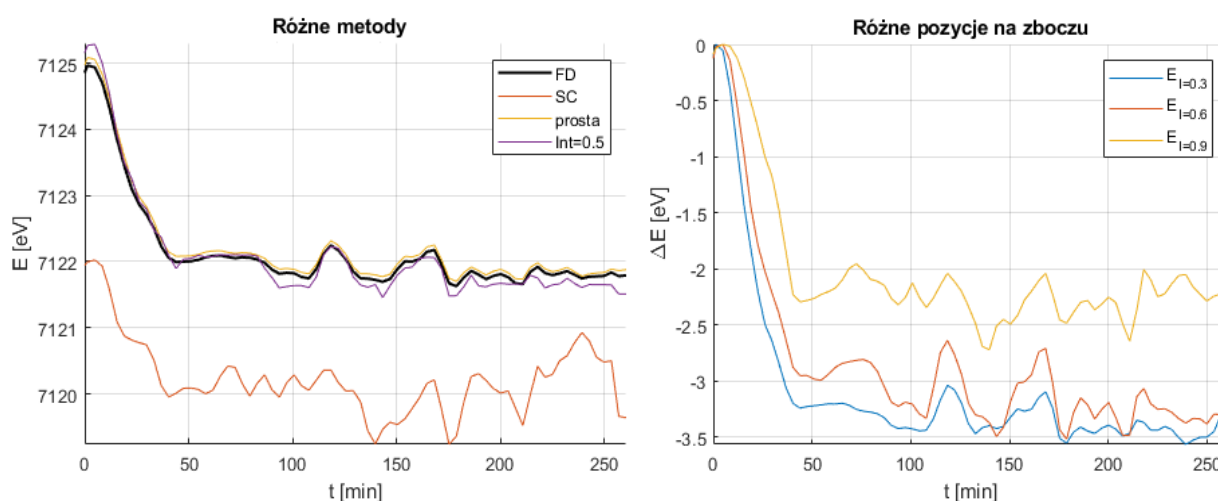
Wśród parametrów dotyczących krawędzi powiązane ze sobą i istotne okazały się:

- **Pozycja krawędzi.** Niestety nie istnieje jeden powszechnie uznany standard wyznaczenia pozycji krawędzi. Na zboczu krawędzi tlenków żelaza i związków o strukturze spinelu często jest widoczny udział różnego rodzaju jonów (w postaci zafalowań, które są analogiczne do sumy kilku skoków na krawędzi lekko przesuniętych względem siebie). Pozycja została wyznaczona na kilka sposobów:

- jako pozycja dla połowy intensywności znormalizowanej krawędzi, $I_{0.5}$, wyznaczona zarówno z pojedynczego punktu jak i z dopasowania prostej linii w zakresie od 0.2 do 0.95 intensywności,
- metodą „pierwszego momentu” krzywej, środka ciężkości, SC,¹¹¹
- jako parametr E_{FD} z dopasowania rozkładu analogicznego do rozkładu Fermiego-Diraca, ale o wartościach rosnących z energią.

Aby uniknąć błędów numerycznych wynikających z dużych wartości energii i czułości dopasowywanych funkcji na parametry wszystkie dopasowania wymagają przesunięcia krawędzi na skali energii, tak aby skok krawędzi znajdował się blisko $E=0$.

Pozycje wyznaczone wg wszystkich metod zależą od czasu reakcji i mają identyczny przebieg dla każdej z metod, a różnią się tylko wartością (rys. 5.39). Dopasowanie linii prostej i rozkładu FD pozwala na oszacowanie zmiany nachylenia zbocza. Krawędź acetyloacetonianu jest mocniej nachylona niż powstającego spinelu (ze względu na zawartość jonów w otoczeniu jednego rodzaju), ale dalsze zmiany nie są widoczne. Została także sprawdzona inne pozycje, np. dla 0.3, 0.6 i 0.9 wysokości skoku na krawędzi absorpcji, ponieważ różne tempo zmian mogłoby być dowodem na różne tempo tworzenia się/zajmowania pozycji w spinelu. Zbocze zmienia nachylenie, a więc krawędź na różnej wysokości zmienia pozycję w różnym stopniu, ale po pominięciu wartości całkowitej zmiany, nie widać różnic dla różnych wysokości. Natomiast pre-pik zmienia kształt i wysokość po ok. 50 minutach syntezy, kiedy krawędź jest już ustabilizowana (zarówno zbocze jak i dalsza część). Pre-pik po pierwszych 50 minutach reakcji rośnie od ok. 0.10 do 0.18 wysokości skoku krawędzi. Zasadniczo w pomiarach krawędzi wysokość pre-piku może się mocno zmienić ze względu na samoabsorpcję promieniowania w próbce. Samoabsorpcja obniża krawędź i rozmywa jej cechy widmowe, co po znormalizowaniu krawędzi do skoku oznacza wzrost pre-piku. W badanej reakcji powstawanie dużych, magnetycznych cząstek mogłoby prowadzić do aglomeracji, ale aglomeraty unoszące się w mieszaninie reakcyjnej (o ile by nie opadały, np. ze względu na mieszanie konwekcyjne w celi reakcyjnej) miałyby



Rys. 5.39. Pozycja krawędzi żelaza podczas syntezy magnetytu wyznaczona różnymi metodami. Pozycja wyznaczona jest dla danych uśrednionych dla kilku reakcji. W analizie wyników korzystano z parametru FD.

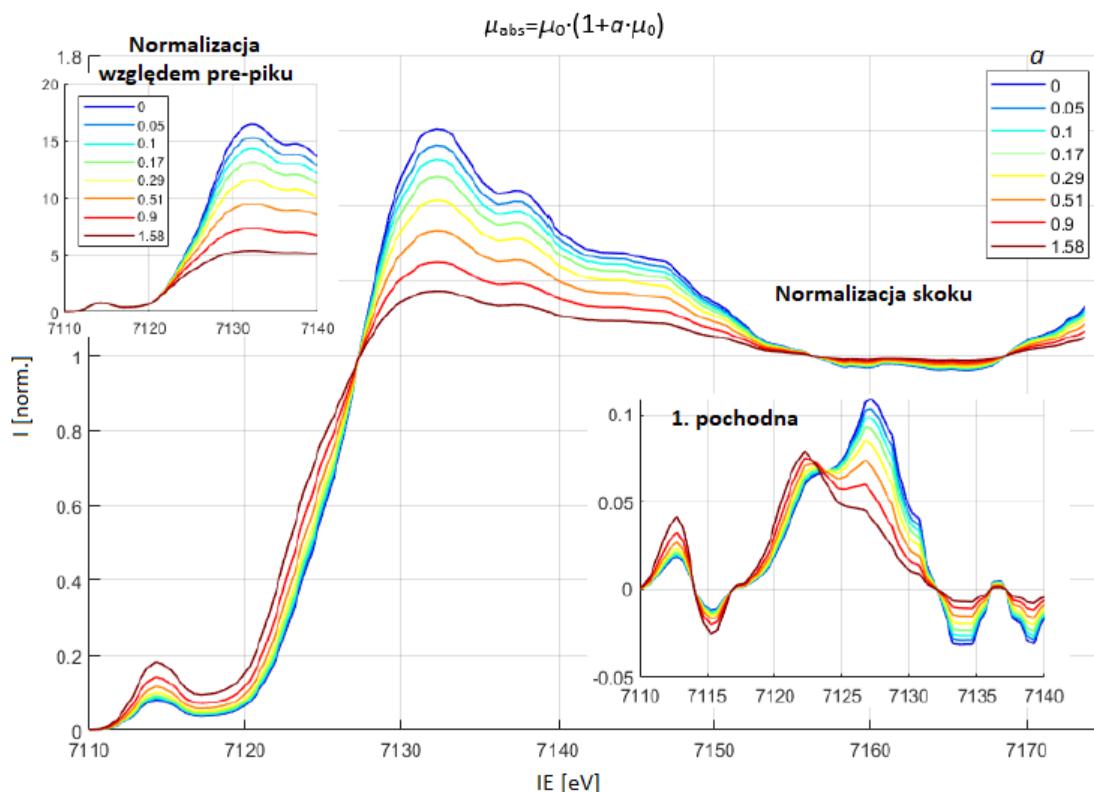
najprawdopodobniej zbyt mały rozmiar, aby spowodować istotną samoabsorpcję. Faktycznie, samoabsorpcji, którą łatwo zauważyć np. po zmianie intensywności białej linii, nie widać w najmniejszym stopniu w krawędziach mierzonych *in-situ* w czasie syntezy. Dodatkowo, pre-pik zmienia się w dużym stopniu, a krawędź w znikomym, a samoabsorpcja powodująca prawie dwukrotny wzrost pre-piku powinna być bardzo widoczna (rys. 5.40).

Pozostają zatem dwa aspekty zmian: rosnący i zwężający się pre-pik (opis niżej), oraz krawędź nie ulegająca zmianom po 30-50 minutach reakcji. Pre-pik wynika z przejść do silnie związanych stanów 3d i mocno zależy od najbliższego otoczenia jonów, natomiast krawędź odzwierciedla przejścia do kontinuum stanów począwszy od stanów 4p. Brak zmian na krawędzi świadczy o wczesnym ustabilizowaniu cech struktury wynikających z rozmytych stanów energetycznych i uporządkowania dalszego zasięgu, poza najbliższym otoczeniem jonów.

- **Intensywność pre-piku.** Intensywność została wyznaczona poprzez dopasowanie do ok. 10 punktów blisko maksimum pre-piku wielomianu 4 stopnia. Pozycja pre-piku została wstępnie odnaleziona z dopasowania w szerszym zakresie. Jest to konieczne, ponieważ punkt pomiarowy w oczekiwanej pozycji maksimum często ma znacznie niższą intensywność niż sąsiadujące punkty. Dopasowanie wielomianów niższego stopnia zwraca większe odchylenia pozycji maksimum w czasie syntezy. Maksimum funkcji zostało użyte jako intensywność pre-piku, a odpowiadająca mu energia na osi X jako pozycja. Dopasowanie zostało wykonane do pre-piku mierzonego w skanie HERFD całej krawędzi, po jej znormalizowaniu.
- **Stosunek wysokości do powierzchni pre-piku.** Symulacja kształtu pre-piku wymaga zaangażowania skomplikowanego aparatu matematycznego i obliczeń multipletowych. Wymaga także wielu założeń dotyczących struktury, która w badaniu syntezy ulega ciągłej ewolucji. Natomiast same wyniki (por. rys. 5.33, rys. 5.35 B), a także literatura naukowa pokazują, że pre-pik jonów żelaza w otoczeniu Td jest pojedynczy i leży pomiędzy maksimami pre-piku jonów w pozycjach Oh.^{45,48} Wzrost intensywności pre-piku może wynikać m. in. z obsadzania pozycji w strukturze spinelu (jony swobodne, w cząsteczkach, w formie metalicznej mają niski albo znikomy pre-pik), tworzenia się hybrydowych stanów d-p pozwalających na przejścia kwadrupolowe, łamania symetrii dookoła jonów (co powodowało by w szczególności szybki wzrost intensywności od jonów w pozycjach Oh) albo zmiany obsadzenia.

Jako parametr pozwalający na określenie zmian został wybrany stosunek wysokości do powierzchni pre-piku. Obsadzanie pozycji Oh powinno bardziej zwiększać powierzchnię niż wysokość pre-piku, ponieważ maksimum eksperymentalne znajduje się pomiędzy dwoma pikami charakterystycznymi dla tej pozycji i wynika przede wszystkim z pojedynczego pików pozycji Td. Natomiast obsadzanie pozycji Td przeciwnie, powinno powodować głównie zmianę wysokości. Okazuje się, że stosunek ten dobrze pasuje do zmian innych parametrów zachodzących podczas syntezy (opis niżej, rys. 5.42).

Na powierzchnię ma wpływ początek krawędzi nakładający się na pre-pik z prawej strony (dla wyższych energii), który w pomiarze pre-piku stanowi tło deformujące sumę pików pochodzących od multipletowych stanów. Cała krawędź przesuwa się w lewo podczas redukcji, co powoduje, że tło rośnie. Pomiar w całym obszarze pre-piku może zostać dopasowany z użyciem 3-4 krzywych dzwonowych w obszarze pre-piku i dodatkową funkcją odpowiedzialną za intensywność tła (rys. 5.41). Do aproksymacji tła dla widm XANES często używany jest profil typu $\arctg(E)^{190}$, ale dla skanów HERFD kolejna krzywa Gaussa lepiej sprawdza się dla zarówno

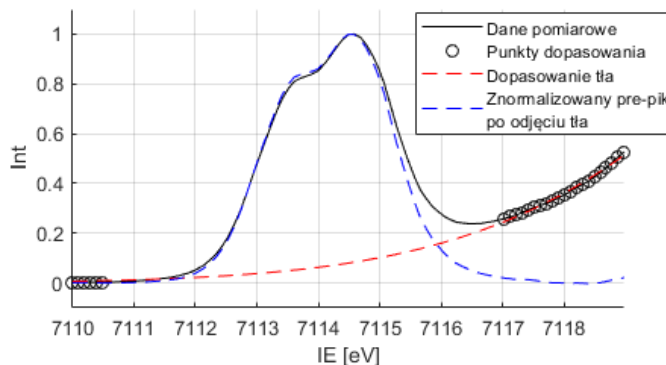


Rys. 5.41. Uproszczony model samoabsorpcji na przykładzie krawędzi K żelaza w ferrycie cynku. Przybliżenie obrazuje najważniejsze zmiany na krawędzi podczas samoabsorpcji, w szczególności zmianę wysokości pre-piku, ekstremów za skokiem krawędziowym i zmianę położenia krawędzi na różnych wysokościach. Model pomija w szczególności intensywność tła, które nie jest mierzone w skanach HERFD. Pominięte jest także wyraźne rozróżnienie na różnego rodzaju współczynniki absorpcji oraz spadek intensywności z energią, dlatego nie należy przywiązywać dużej wagi do nakładania się na wysokości równej 1 i konkretnych zmian intensywności. Model ten w przybliżeniu oddaje zmiany na krawędzi dla aglomerujących cząstek ferrytu cynku.

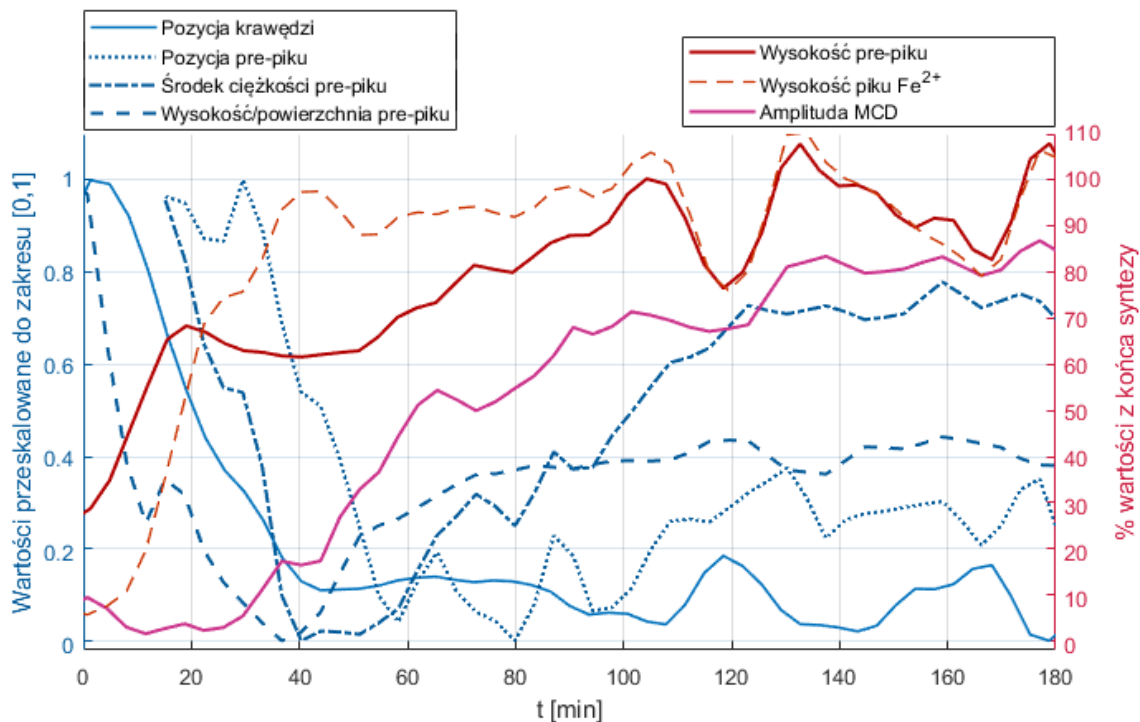
magnetytu jak i ferrytu kobaltowego, ponieważ dopasowanie schodzi do zera dla punktów przed pre-pikiem, natomiast funkcja arctg nie. W skanach HERFD intensywność przed pre-pikiem jest bliska zera ze względu na zastosowanie wysokorozdzielczego spektrometru.

Usunięcie tła powoduje lekki spadek intensywności, do ok. 10%. Spadek względem znormalizowanego pre-piku można przenieść na intensywność względem skoku na krawędzi uzyskaną ze skanów krawędzi, tj. zmniejszyć o taki czynnik, o jaki zmniejsza się pre-pik po odjęciu tła. Spadek jest prawie identyczny dla wszystkich pre-pików zmierzonych poprzez reakcję. W szczególności omawiane tło nie zmienia się po ok. 40-50 minutach reakcji, po których nie zmienia i nie przesuwają się krawędź. Skany po odjęciu tła zostały wykorzystane do obliczenia stosunku wysokości do powierzchni i w analizie MCR-ALS. Omawiany stosunek nie zmienia się w reakcji w podobny sposób przy obliczaniu dla pre-piku z tłem lub bez.

Część parametrów uzyskanych dla syntezy magnetytu dla energii emisji 6404.8 eV została przedstawiona na rysunku 5.42 (EE odpowiada na płaszczyźnie RIXS-MCD pozycji pików pochodzącego od jonu Fe^{2+} , która, zgodnie z opisem pomiarów,



Rys. 5.40. Przykład dopasowania intensywności z początku skoku krawędziowego do pre-piku.



Rys. 5.42. Parametry widm dla syntezy magnetytu. Spadkowi intensywności pre-piku w okolicach 120 minut towarzyszy przesunięcie krawędzi w prawo, co może być związane z chwilową akumulacją materiału w ognisku spektrometru i pasuje do zmian widocznych na rysunku 5.41. Pozycja pre-piku pokazana jest od ok. 20 minut, ponieważ wcześniej zmiana wynika z szybkiej zmiany z podwójnego pre-piku (wyższego z prawej) na pojedynczy pre-pik. Następująca zmiana jest subtelna i w skali całkowitej zmiany nie byłaby dobrze widoczna.

była zmieniana tylko dla skanów pre-piku). Wykres można podzielić na dwa obszary w okolicach 40. minuty. Do tego czasu jednocześnie i w tym samym tempie przesuwa się krawędź i rośnie do finalnego maksimum pik jonu Fe^{2+} . Pre-pik zmienia się z podwójnego na pojedynczy i rośnie, ale wzrost się zatrzymuje. Jest to najprawdopodobniej związane z redukcją żelaza (większe obsadzenie stanów d). Co ciekawe, następuje wtedy przesunięcie maksimum pre-piku, a pozycja pre-piku jest często utożsamiana ze stopniem utlenienia, podobnie jak pozycja krawędzi, ponieważ lewa część pre-piku zawiera stany związane przede wszystkim z jonem Fe^{2+} .^{18,45,190} Co więcej, razem ze wzrostem pre-piku i amplitudy MCD środek ciężkości pre-piku (wyliczony po usunięciu intensywności od narastającego zbocza krawędzi) przesuwa się ku wyższym energiom. Ze względu na ten wynik można spekulować, że redukcja zachodzi najpierw, a kolejno następuje reorganizacja jonów w sieci. Po 40 minutach następuje kolejny wzrost pre-piku związany przede wszystkim ze wzrostem wysokości, a nie powierzchni - rosnącym udziałem jonów w pozycji Td. W tym momencie zaczyna pojawiać się sygnał MCD (superparamagnetyzm). Jest to silne wskazanie na powiązanie magnetyzmu z obsadzaniem przez jony pozycji Td. Zależności zostaną dokładnie omówione po uzupełnieniu o dane z analizy MCR-ALS.

Zostały sprawdzone także korelacje pomiędzy tymi parametrami uzupełnionymi o parametry krawędzi. Poza zaprezentowanymi zależnościami istnieje tylko jedna, całkowicie liniowa zależność – pozycja krawędzi i intensywność drugiego maksimum krawędzi. Jest to najprawdopodobniej wynik całkowitej transformacji od krawędzi prekursora do krawędzi produktu, przy czym koncentracja produktu zmienia się liniowo z pozycją krawędzi (por. rozdz. 5.5 MCR-ALS). Maksimum to występuje na tej samej pozycji dla obu związków i jak widać jego intensywność zmienia się zgodnie z zawartością głównych składników mieszaniny reakcyjnej, tj. prekursora i spinelu.

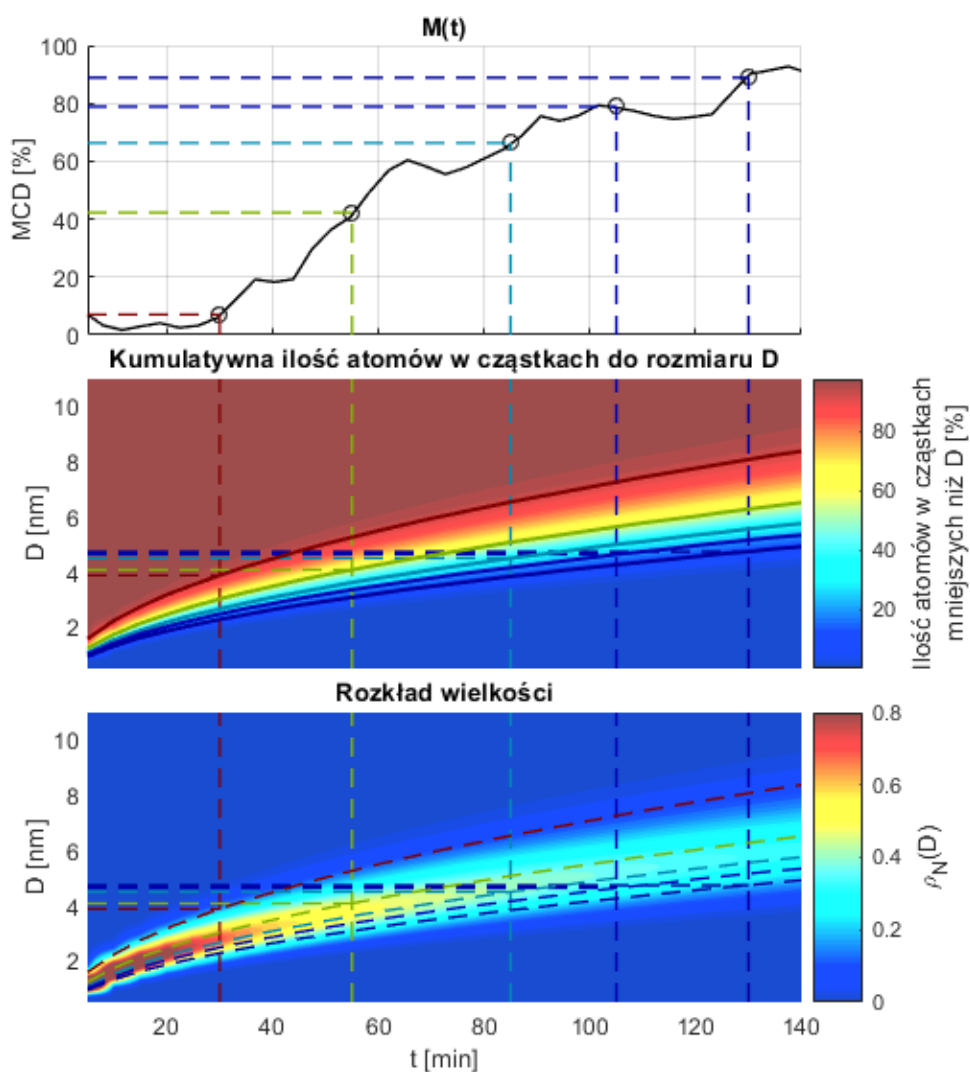
Podsumowując ten podrozdział można przede wszystkim stwierdzić, że produktem syntezy bazującej na termicznej dekompozycji $Fe(acac)_3$ w alkoholu benzylovym jest magnetyt, a ferryt kobaltowy otrzymywany

w analogicznej reakcji jest niestechiometryczny ze względu na redukcję jonów Fe^{3+} . Ponadto, synteza Fe_3O_4 zachodzi wolniej i w sposób bardziej skomplikowany, tj. po szybkim rozkładzie prekursora wykształca się bliskie otoczenie jonów żelaza i następuje budowa struktury spinelu, a dopiero kolejnym etapem jest wzrost magnetyzmu, powiązany z jonami w pozycjach tetraedrycznych.

Oszacowanie dolnego limitu superparamagnetyzmu na podstawie pomiaru namagnesowania cząstek

Uzyskane wyniki pozwalają w pewien sposób oszacować wielkość nanocząstek, które nie są magnetyczne. Podejmując następujące założenia:

- o istnieje jeden rozmiar (średnica) cząstek D_{kr} , poniżej którego są one niemagnetyczne,
- o amplituda MCD jest proporcjonalna do ułamka zawartości dostępnych atomów w nanocząstkach magnetycznych (na końcu syntezy odpowiada sytuacji, w której 100% atomów znajduje się w nanocząstkach magnetycznych, a dla $x\%$ odpowiada sytuacji, w której $x\%$ atomów znajduje się w cząstkach magnetycznych, a $(100-x)\%$ w cząstkach niemagnetycznych, poniżej średnicy D_{kr}),



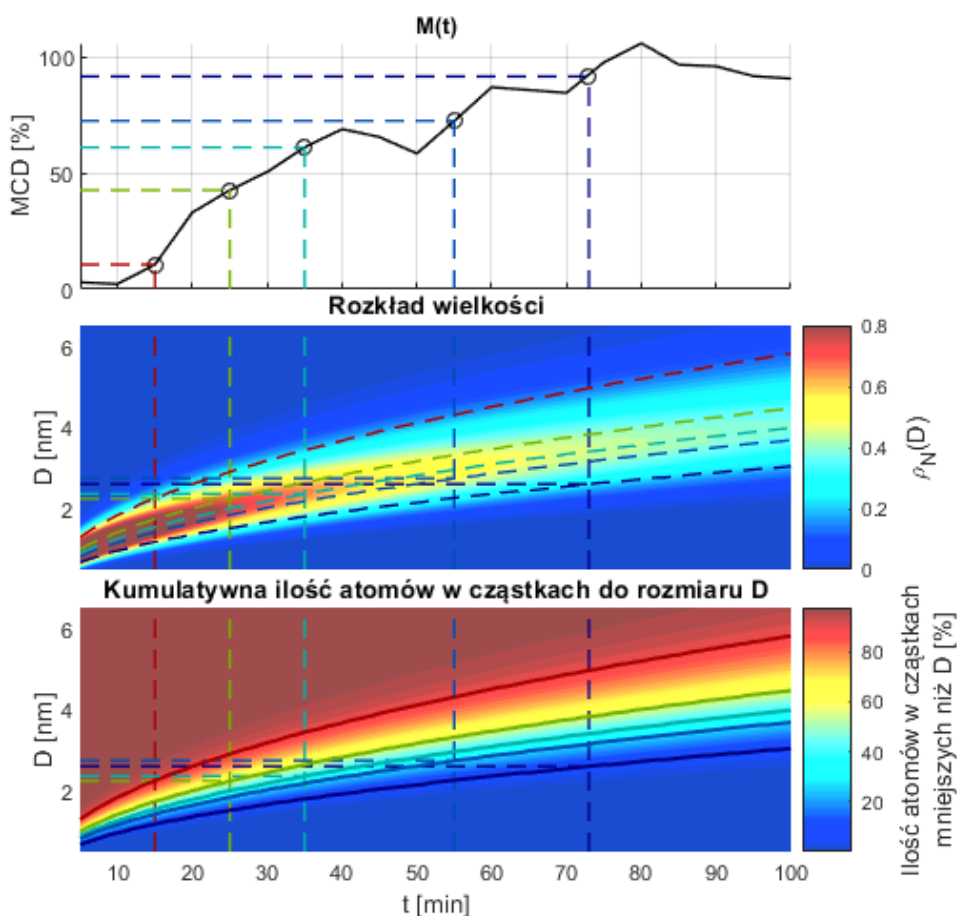
Rys. 5.43. Analiza sygnału magnetycznego względem ilości atomów w cząstkach przy założeniu, że cząstki o średnicy poniżej D_{kr} są niemagnetyczne. Pierwszy wykres przedstawia amplitudę MCD uzyskaną jako średnią z reakcji zaprezentowanych na rysunku 5.38. Dla wybranych czasów reakcji zaznaczono odpowiadający procent sygnału z końca reakcji. Poniżej znajduje się wykres kumulatywnej ilości atomów w cząstkach do rozmiaru D w zależności od czasu. Wykres został uzyskany na podstawie rozkładu wielkości umieszczonego najniżej, na podstawie danych TEM i SAXS (Rys. 5.10). Ciągłe linie na środkowym wykresie leżą na procentowej wartości (ilości atomów) odpowiadającej procentowemu namagnesowaniu. Położenie ciągłej linii dla wybranego czasu (odpowiadająca wartość D) to D_{kr} wynikające z namagnesowania w danym czasie. Kolejne wartości D_{kr} to: 3.9, 4.1, 4.5, 4.6, 4.7 nm (średnia ok. 4.4 nm).

można wykonać analizę przedstawioną na rysunku 5.43.

Wartości D_{kr} uzyskane dla wybranych czasów rosną. Możliwym wyjaśnieniem tego faktu jest brak uwzględnienia warstwy niemagnetycznej. W takim przypadku ilość atomów odpowiadająca namagnesowaniu przypada na rdzeń magnetyczny, czyli nieznacznie większą graniczną wielkość całej cząstki. Przy uwzględnieniu warstwy niemagnetycznej różnice w rozmiarach powiększają się z ilością atomów w cząstkach niemagnetycznych, a więc wartości D_{kr} uzyskane z analizy należy powiększyć o większą wartość dla mniejszych cząstek. Względem rysunku 5.43 oznacza to przesunięcie poziomych linii określających D_{kr} w górę, tym bardziej, im mniejsze jest D_{kr} . Przy uwzględnieniu warstwy niemagnetycznej należałoby także dopasować wartość magnetyzacji nasycenia, tj. końcowa wartość M odpowiadałaby mniej niż 100% dostępnych atomów żelaza w cząstkach magnetycznych.

Analogiczna analiza, bazująca na sygnale $M(t)$ i rozkładzie wielkości, została wykonana dla cząstek CoFe_2O_4 zwracając średnią wartość $D_{kr} \approx 2.4$ nm (rys. 5.44). Jako sygnału magnetycznego użyto wyników z obu krawędzi, Fe i Co, ponieważ zarówno kształt obu krawędzi jak i sygnał magnetyczny zmieniają się w czasie w bardzo zbliżonym tempie. Sygnały MCD żelaza i kobaltu zostały użyte z wagami zgodnymi z wysokością względem maksimum pre-piku.

Oprócz problemu z uwzględnieniem innej normalizacji magnetyzacji ze względu na warstwę niemagnetyczną, powyższa analiza typu posiada także taką wadę, że nie uwzględnia natężenia zewnętrznego pola magnetycznego ani temperatury, w jakich wykonywane jest badanie, a profil $M(t)$ w ogólności zależy od obu tych parametrów. Temperatura nie tylko zmienia $M(t)$ (poprzez zmianę podatności), ale wartość samego D_{kr} może być funkcją temperatury (wg wyników z rozdz. 5.6 zależność ta jest bardzo



Rys. 5.44 Analiza sygnału magnetycznego pod kątem ilości atomów w cząstkach niemagnetycznych dla ferrytu kobaltowego. Amplituda MCD to średnia z reakcji zaprezentowanych na rysunku 5.38, zarówno sygnału na krawędzi Fe jak i Co. Kolejne wartości D_{kr} to: 2.2, 2.2, 2.4, 2.7, 2.6 nm (średnia ok. 2.4 nm).

słaba). Natomiast zewnętrzne pole wg badań VSM w zakresie od ok. $B = 0.3$ T nie wpływa znacząco na kształt zależności $M(t)$ (w szczególności szybkość narastania z czasem, rys. 5.16). Jednak w ogólności kształt $M(t)$ zależy od B , a zatem wyniki powyższej analizy zwracają wartość D_{kr} zależną od B (przykład na podstawie wyników VSM poniżej). Dodatkowo, nie jest uwzględniona początkowa ilość atomów nie znajdująca się w cząstkach, ale w cząsteczkach acetyloacetonianu. Dotyczy to jednak tylko początku reakcji, do ok. 30 min, co pokazały badania *ex-situ* i wyniki MCR-ALS.

Zastosowana koncepcja jest powiązana z charakterem pomiaru krawędzi, który opiera się na normalizacji danych do wysokości krawędzi, tj. do całkowitej ilości żelaza w mierzonej objętości. Mimo to, taką samą analizę można wykonać dla danych uzyskanych z pomiarów VSM przy tym dodatkowym założeniu, że mierzony sygnał pochodzi tylko od nanocząstek magnetycznych i nie ulega modyfikacji np. poprzez oddziaływanie między cząsteczkami (co jest prawdopodobne z powodu aglomeracji cząstek podczas przechowywania dyspersji). Korzystając z namagnesowania dyspersji w polu o indukcji 0.4 T (zamiast amplitud MCD, rys. 5.16) uzyskuje się nieco niższe wartości \underline{D}_{kr} : dla Fe_3O_4 4 nm (vs 4.4 nm z MCD), Wynik jest jeszcze niższy o ok. 0.2 nm korzystając z wyznaczonego namagnesowania nasycenia, a o ok. 0.4 nm wyższy dla $M(t)$ zmierzonego w 0.1 T. Niezależnie od wad analizy i danych pomiarowych, widać, że dolny limit superparamagnetyzmu dla magnetytu jest blisko zakresu 4-4.5 nm.

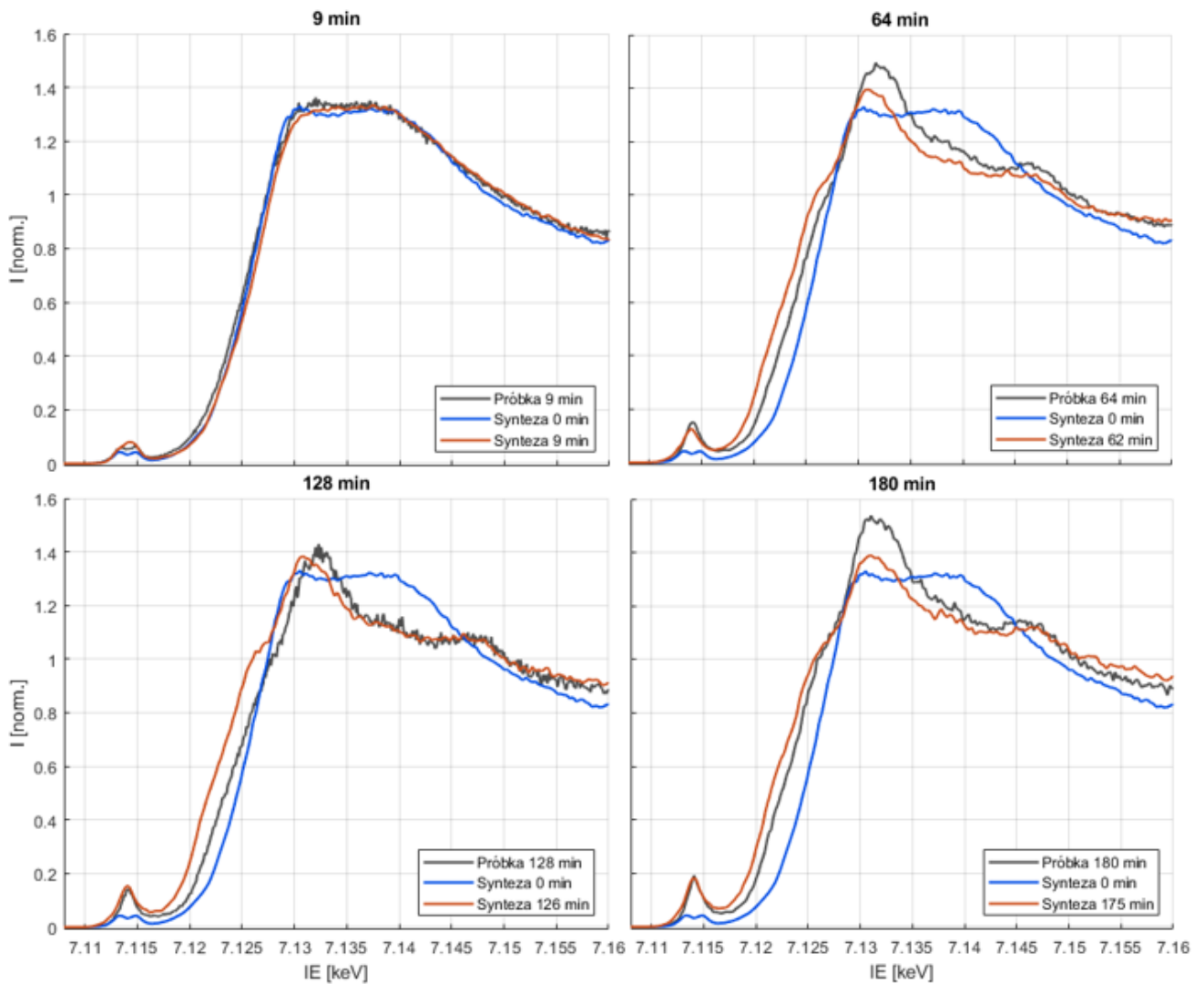
Analiza dla ferrytu kobaltowego jest obarczona większymi błędami, m. in. z powodu małej ilości punktów pomiarowych z VSM. Krzywa $M(t)$ to tylko kilka punktów z których można skorzystać, a dodatkowo wartości \underline{D}_{kr} nie zmieniają się w sposób ciągły z wybranym czasem syntezy, szczególnie dla pomiaru ferrytu kobaltowego, w którym M rośnie i maleje dla kolejnych próbek (rys. 5.12). Średnia wartość \underline{D}_{kr} jest nieznacznie niższa niż 2 nm. Ze względu na brak monotonicznego przebiegu $M(t)$ nie byłoby możliwe wyciągnięcie wniosków dotyczących ewentualnej warstwy niemagnetycznej na podstawie analizy danych VSM.

Obliczenie magnetyzacji dyspersji z założeniem, że magnetyzm znika dla najmniejszych cząstek oraz z uwzględnieniem natężenia zewnętrznego pola, temperatury, warstwy niemagnetycznej, ilości metalu w formie cząstek itp. zostały wykonane w rozdziale 5.6 dzięki innemu podejściu i na podstawie dodatkowych parametrów uzyskanych z widm.

Porównanie próbek z laboratorium z mieszaniną reakcyjną mierzoną podczas syntezy

Badania wykonane za pomocą spektroskopii Mössbauera ukazały, że cząstki najprawdopodobniej ulegają stopniowemu utlenieniu. Na rysunku 5.45. zostały umieszczone krawędzie K żelaza próbek Fe_3O_4 uzyskanych w laboratorium, około 2 miesiące przed eksperymentem oraz krawędzie zmierzone podczas syntezy. Próbki zostały zmierzone w ciągu 1-2 dni następujących po sobie, w przeciwieństwie do długotrwałego pomiaru widm Mössbauera.

Na wykresach można zobaczyć, że krawędzie próbek uzyskanych w laboratorium są przesunięte w kierunku wyższych energii, tj. próbki rzeczywiście ulegają utlenieniu w czasie kilkudziesięciu dni po syntezie. Po 9 minutach syntezy krawędź prawie nie ulega przesunięciu, ale pre-pik wyraźnie zmienia kształt na pojedynczy. Natomiast próbka z laboratorium wykazuje krawędź absorpcji z podwójnym pre-pikiem. Ze względu na brak zmiany kształtu krawędzi prawdopodobna wydaje się hipoteza, że po 9 minutach w acetyloacetonianie ogony organiczne ulegają częściowej deformacji, która po ochłodzeniu roztworu z czasem wraca do pierwotnej struktury molekularnej. Po czasie 64, 128 i 180 minut syntezy żelazo jest zredukowane do poziomu charakterystycznego dla magnetytu. Dla próbek uzyskanych z przerwanej syntezy po 180 minutach krawędź jest najmniej cofnięta do pozycji krawędzi $Fe(acac)_3$, ale niestety krawędź próbki

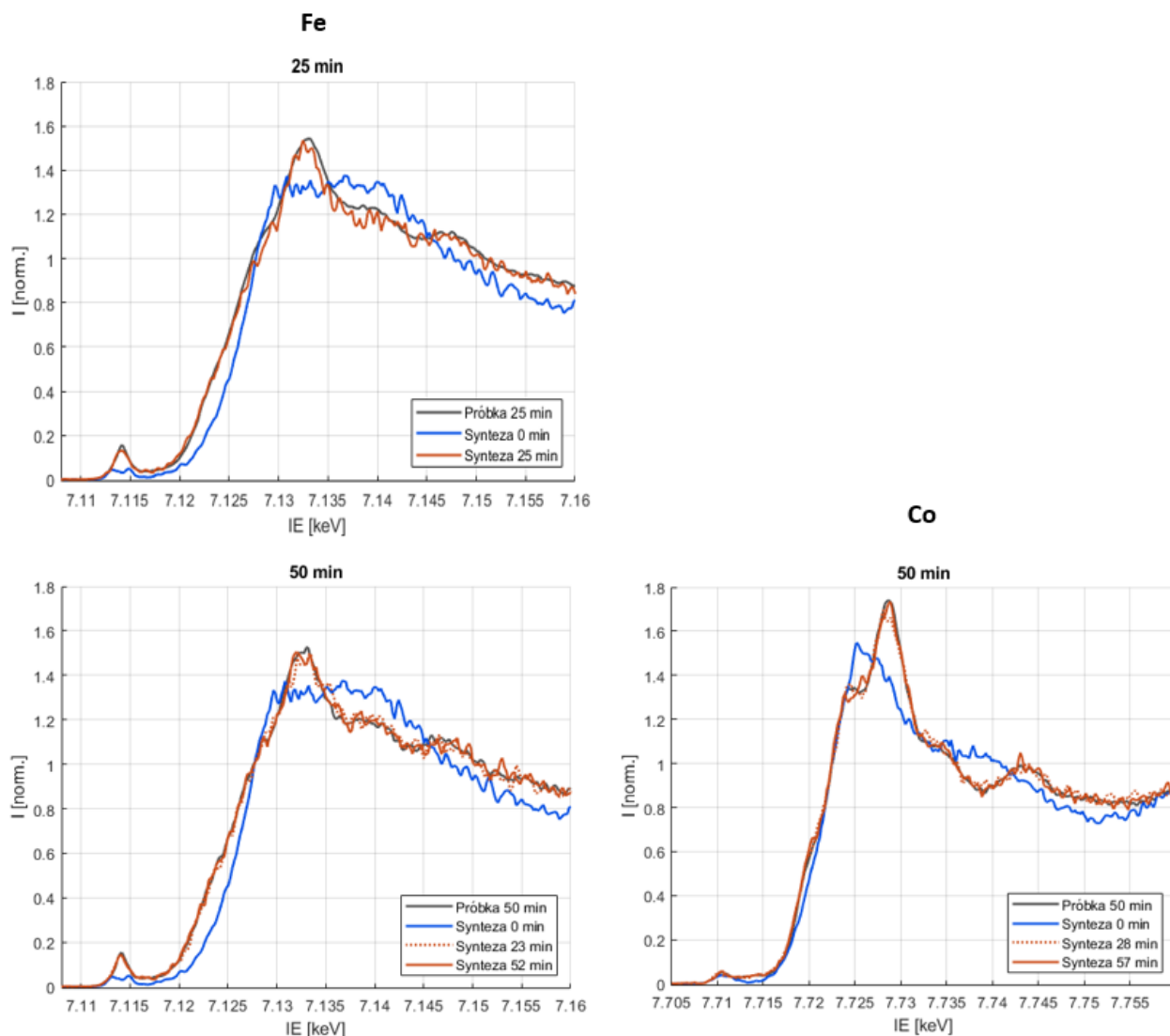


Rys. 5.45. Krawędzie żelaza dla próbek Fe₃O₄ (czarne) porównane z krawędzią zmierzona podczas syntezy na jej początku (niebieski) oraz w takim samym czasie, po jakim zostały przerwane syntezy w laboratorium (czerwony).

po 128 minutach wróciła do pozycji Fe³⁺ bardziej, niż próbki po 64 minutach reakcji w laboratorium. Próbka ta ma także widocznie niższe maksimum krawędzi (białą linię), ale ta różnica ma jednak znikomy wpływ na pozycję krawędzi (wysokość jest dobrze określona, ponieważ normalizacja została wykonana dla zakresu energii od 7.15 do 7.22 keV, a więc podniesienie krawędzi w celu wyrównania intensywności białej linii spowodowałoby większe odstępstwa intensywności w dalszym zakresie energii). Z tego powodu nie można jednoznacznie potwierdzić hipotezy, że mniejsze cząstki utleniają się szybciej (lub w większym stopniu) niż większe. Co ciekawe, mimo utleniania żelaza, poza zmianą pozycji krawędzi jej kształt jest dobrze zachowany.

W ten sam sposób zostały zmierzone i porównane krawędzie dla ferrytu kobaltu (rys. 5.46). W tym przypadku, mimo częściowej redukcji żelaza podczas syntezy, nie jest widoczne utlenianie w czasie przechowywania, ani też żadna inna zmiana, w jakimkolwiek stopniu. Struktura cząstek ferrytu kobaltowego w dyspersji jest zatem stabilna w czasie.

Podsumowując, cząstki CoFe₂O₄ w dyspersji mają stabilną strukturę, natomiast w cząstkach Fe₃O₄ żelazo ulega utlenieniu, przy czym wyniki spektroskopii Mössbauera i analiza krawędzi HERFD sugerują, że utlenianie zachodzi w mniejszym stopniu dla większych cząstek.



Rys. 5.46. Porównanie krawędzi K żelaza (po lewej) i kobaltu (po prawej) dla próbek z syntezy w laboratorium i syntezy mierzonej w ośrodku synchrotronowym. Ze względu na mniejszą liczbę krawędzi zmierzonych dla obu pierwiastków niedopasowanie czasu jest nieznacznie większe niż dla próbek Fe_3O_4 , ale w syntezy ferrytu kobaltowego krawędzie szybko osiągają ostateczny kształt, co jest zobrazowane na wykresie dla próbki po 50 minutach reakcji poprzez nałożenie dodatkowo krawędzi po 23 minutach reakcji.

5.5 MCR-ALS

Analiza MCR-ALS pozwala przekształcić pełne dane zawarte w widmach na mniejszą liczbę parametrów i lepiej zorientować się w zmianach dla wielu reakcji, oraz zobrazować je w prosty sposób. Na podstawie połączenia parametrów widm takich jak pozycja krawędzi, intensywność pre-piku i amplituda MCD z ilością i koncentracją składników mieszaniny reakcyjnej (uzyskanych z analizy MCR-ALS) można wyciągnąć wiele wniosków o dynamice zmian zachodzących podczas syntezy. Część parametrów widm może zostać także łatwo uzyskana z analizy MCR-ALS zamiast dopasowywania funkcji do krawędzi.

Analiza została wykonana dla wszystkich danych uzyskanych po uśrednieniu reakcji wykonanych w tych samych warunkach. Zostały sprawdzone wszystkie dostępne metody początkowej estymacji składowych i koncentracji, normalizacji i możliwości nakładania więzów. Podział widm na krawędzie, skany w obszarze samego pre-piku oraz skany MCD w praktyce generuje trzy osobne podejścia (zestawy danych). Jest to uzasadnione poprzez fakty, że kształt krawędzi wynika z wielu interakcji pomiędzy absorbującym jonem i jego dalszym sąsiedztwem, w tym wielokrotnego rozproszenia fotoelektronu na strukturze, pre-pik jest

sumą stanów multipletowych poszerzonych o rozdzielczość pomiarową, a sygnał MCD przyjmuje dodatnie i ujemne wartości.

Warto zauważyć, że analiza MCR-ALS pozwala nie tylko na uzyskanie informacji o ilości składników i ich koncentracji, ale także na poszerzoną analizę subtelnych zmian, nawet w przypadku, gdy dopasowane składowe nie mają fizycznego sensu. Wartości błędu niedopasowania E także mogą być przydatne i pozwalają na ocenę wkładu do intensywności, którego nie zawierają dopasowane składowe.

Dla wszystkich danych żadna z dostępnych w oprogramowaniu opcji nie pozwala na oszacowanie liczby składników. Przykładowo wartości własne wynikające z procedury faktoryzacji i analizy głównych komponentów układają się w ciąg malejący w przybliżeniu wykładniczo. Liczba składowych była dobierana metodą prób i błędów, zaczynając od dwóch i kończąc na liczbie, przy której dodatkowa składowa nie zmniejszała błędu dopasowania albo nie miała sensu fizycznego. Okazuje się, że wybór więcej niż dwóch składowych może mieć sens tylko dla skanów pre-piku (rys. 5.47).

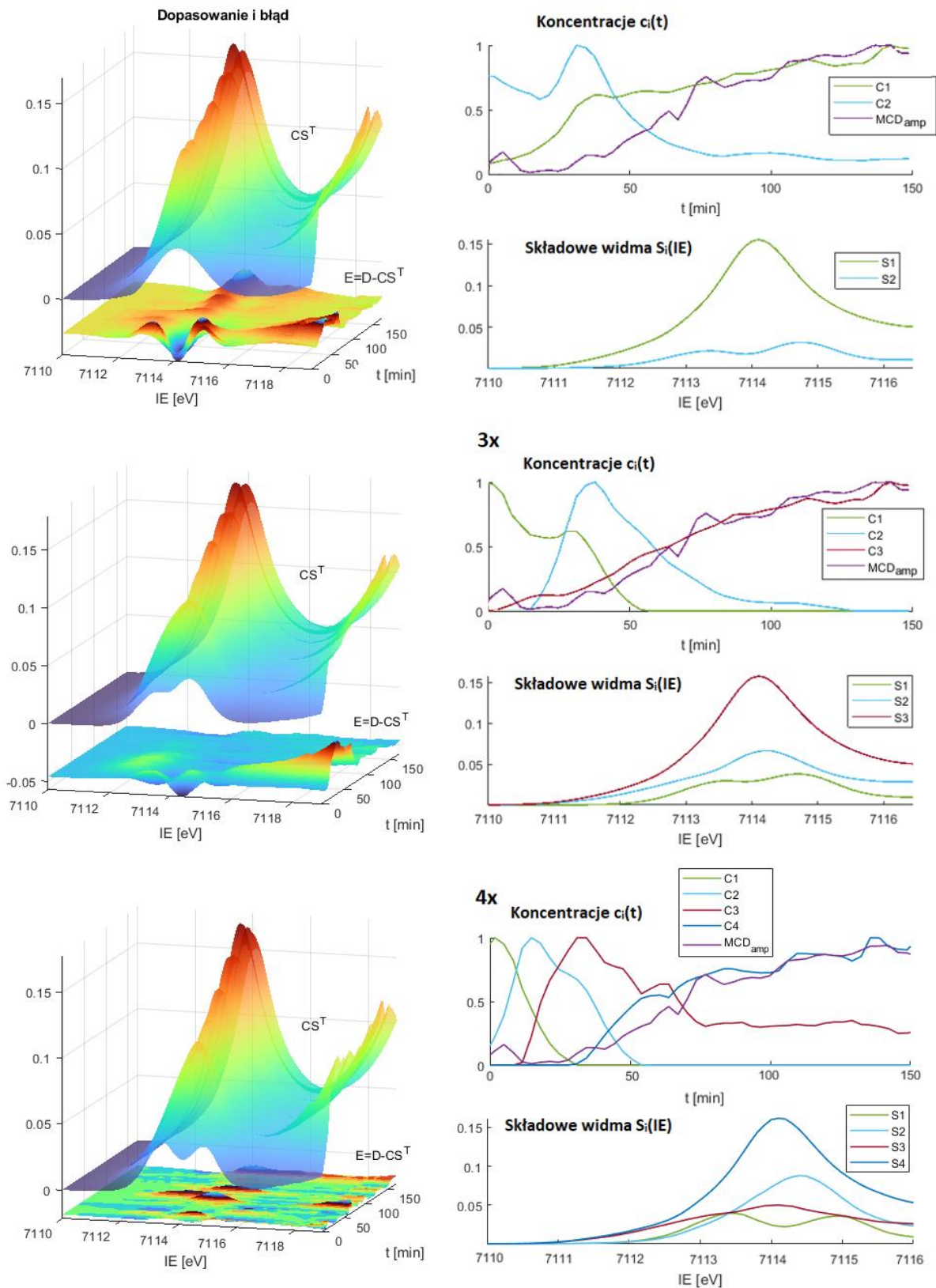
Dla wszystkich reakcji najlepsze dopasowanie krawędzi, minimalizujące błąd i nie wprowadzające niepotrzebnych składowych, sprowadza się do wyboru dwóch składowych, z których pierwsza ma kształt krawędzi prekursora, a druga produktu syntezy. W przypadku ferrytu kobaltu oznacza to dobór pierwszych składowych odpowiadających $\text{Fe}(\text{acac})_3$ i $\text{Co}(\text{acac})_2$, odpowiednio dla krawędzi żelaza i kobaltu, których koncentracje zmieniają się w różnym (ale zbliżonym) tempie. Dla każdej reakcji i energii emisji pierwsza koncentracja przechodzi w drugą, tj. pierwszy składnik znika, a drugi pojawia się w tej samej ilości, od jakiej zaczynał pierwszy. Pre-pik stanowi bardzo małą część krawędzi i innego rodzaju zmiany w tym obszarze nie mają istotnego wpływu na dopasowanie krawędzi.

Dopasowanie dla pre-piku może zostać wykonane w ten sam sposób dla dwóch składowych z dobrymi rezultatami (małym błędem), ale koncentracje składowych wyraźnie różnią się od tych dla krawędzi. Jednak w przypadku pre-piku, zwłaszcza żelaza w magnetycie, można dodać kolejne składowe. Niestety nie mają one oczekiwanych kształtów odpowiadających jonom różnego typu, ale pozwalają na bardziej szczegółową analizę zmian. Fakt, że użycie większej ilości składowych nie odpowiada oczekiwany kształtom pików dla różnego rodzaju jonów w sieci sugeruje, że odpowiadające im stany energetyczne ulegają innym zmianom niż tylko intensywność podczas reakcji. Przede wszystkim mogą się przesuwać na osi energii, czego nie oddaje rozkład za pomocą metody MCR-ALS.

Zasadniczo dwukrotne zwiększenie widma można zastąpić dwukrotnym zwiększeniem koncentracji, a MCR-ALS zwraca widma i koncentracje w dowolnym zakresie. Uzyskany rozkład krawędzi był normalizowany względem wysokości skoku, co daje koncentracje w zakresie [0, 1]. Z tego powodu rozkład pre-piku był przeliczany względem koncentracji składników, tj. koncentracje były normalizowane względem maksymalnych wartości (koncentracje zaczynały albo kończyły się na wartości 1), a odpowiadające im widma pre-piku miały różną wysokość, tak jak jest to widoczne na skanach HERFD krawędzi.

Wybór warunków procedury

Najlepsze wyniki analizy krawędzi i pre-pików otrzymano ze wstępnej aproksymacji na podstawie czystych widm, z więzami nieujemnych koncentracji, nieujemnych widm, oraz unimodalnych koncentracji. Przy poszukiwaniu więcej niż dwóch składowych dla pre-piku początkowa estymacja na podstawie kształtu widm jest nieefektywna, najprawdopodobniej dlatego, że kształt całego pre-piku nie przechodzi przez kilka rozdzielonych etapów. Poszukiwane składowe odzwierciedlają kilka części pre-piku, spośród których część pozostaje lub nawet rośnie do wysycenia reakcji.



Rys. 5.47. Rozkład pre-piku krawędzi żelaza dla syntezy magnetytu, w pomiarze dla energii emisji odpowiadającej maksimum pre-piku (6403.9 eV). Użycie dwóch składowych pozostawia rosnący błąd w pozycji maksimum, ponieważ dwie składowe nie mogą oddać zwięzania się piku względem wysokości. Wyniki dla dwóch składowych pokazują, że razem z pre-pikiem rośnie amplituda MCD. Niedopasowanie wynika z braku uwzględnienia wzrostu piku w stosunku do szerokości oraz z przesuwania krawędzi. Rozkład na trzy składowe pozwala dodatkowo stwierdzić, że po ok. 50 minutach pre-pik się zwęża (przejście szerokiego S2 w S3). W obu przypadkach początkowy wzrost koncentracji pierwszych składowych (20-40 min) oddaje poszerzenie się pre-piku, wynikające z silniejszego rozszczepienia w polu ligandów w strukturze spinelu. Koncentracja wąskiego piku (S3) lepiej odwzorowała amplitudę MCD. W podziale na 4 składowe, zanika błąd dla początku syntezy i dla najwyższych energii. Koncentracje przechodzą jedna w drugą. S1 to znikający pre-pik prekursora, zastępowany przez S2 i S3, które razem są bardzo podobne do S2 z wykresu wyżej, ale zanik S2 oddaje przesuwanie się maksimum pre-piku w lewo do czasu ok. 50 minut, a więc zbliżonego do czasu przesuwania się krawędzi. Na końcu zostaje stosunkowo wysoki i wąski pik, który narasta podobnie jak magnetyzm. Wzrost koncentracji S4 i spadek S3, a także wzrost S3 i spadek S2 dla trzech składowych, sugerują przechodzenie jonów z pozycji Oh do pozycji Td, co jest kluczowym wynikiem analizy.

Najlepsze dopasowanie można otrzymać uzyskując początkowe estymacje na podstawie koncentracji wstępnie wyszukanych przez procedurę. Wymagane jest zastosowanie więzów unimodalności widm. Odnalezione składowe nie są ostatecznie unimodalne (więzy nie są bezwzględnie wymuszane, ale w każdej iteracji powodują zmiany idące w kierunku unimodalności), ale rezygnacja z tych więzów powoduje odnalezienie takich krzywych jak przy wyborze dwóch składowych plus sygnał o niefizycznym kształcie, odpowiadający za małe zmiany.

Korzystne jest użycie skanów pre-piku po odjęciu tła (pochodzącego od początkowego wzrostu na skoku krawędzi). Powoduje to odnalezienie lepszego dopasowania, a koncentracje składowych ulegają płynniejszym zmianom. Tło nie powoduje problemów w odnalezieniu dwóch składowych, ale dla większej liczby składowych wymaga ujęcia w postaci jednego więcej elementu, który podczas iteracji nie zachowuje kształtu odpowiadającego rosnącej intensywności przy zbliżaniu się do krawędzi. Zarówno tło, jak i sam pre-pik ulegają przesunięciu wzdłuż osi energii, co nie może zostać uwzględnione przez procedurę MCR-ALS, w której zakłada się stały kształt składowych widm. Przesunięcie pre-piku może zostać uwzględnione w formie dwóch nakładających się pików, z których jeden rośnie a drugi maleje, co powoduje przesuwanie maksimum sumy. Nie jest możliwe ujęcie przesuwania na skali energii dla tła wynikającego ze wzrostu intensywności na zboczu krawędzi, z czego wynika lepsze dopasowanie po usunięciu tego tła.

Pre-pik można analizować z jego intensywnością względem skoku krawędziowego albo po normalizacji. Korzystanie ze skanów znormalizowanych, bez przeliczenia zgodnie z wysokością interpolowaną ze skanów krawędzi, oraz normalizacja dopasowanych składowych widm powodują, że otrzymane koncentracje mieszczą się w zakresie blisko [0, 1].

Dla sygnału MCD wystarczy zastosować tylko jedną składową, której koncentracja rośnie. Dwie składowe, z których jedna nie przejmie roli szumu, można uzyskać tylko samodzielnie zadając pierwotny kształt składowych (ujemny i dodatni pik) i dodając więzy unimodalności widm. Obie składowe przyjmują koncentrację zgodną z amplitudą MCD, a więc można wyciągnąć istotny wniosek, że kształt MCD generalnie nie zmienia się z czasem.

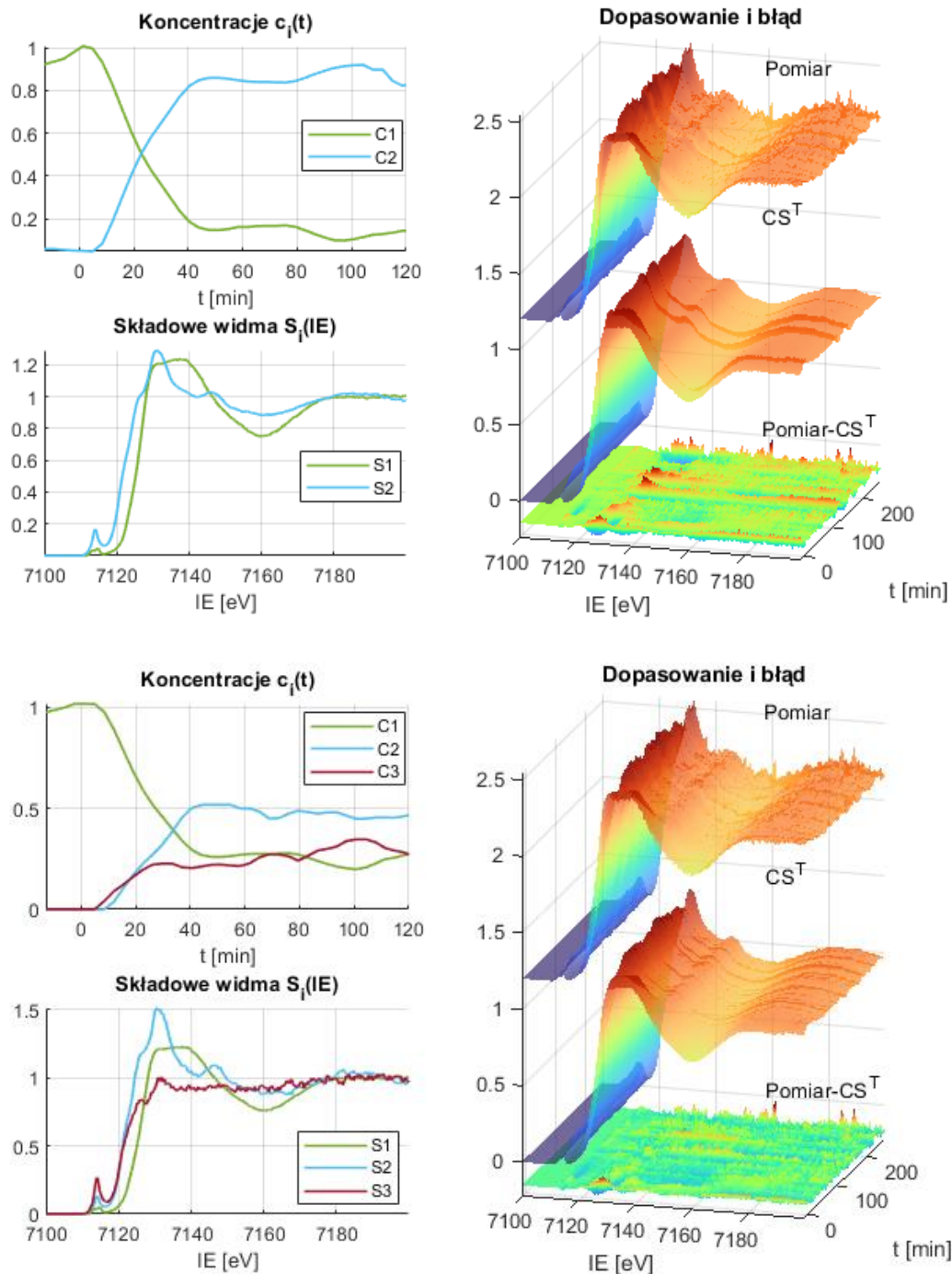
Dane pomiarowe w postaci skanów w macierzy $D=Int(IE,t)$ zostały przed analizą przefiltrowane za pomocą dwuwymiarowego filtra Gaussa. Dla krawędzi został użyty filtr o szerokości 9 punktów i szerokości rozkładu 2 min i 1.5 eV, a dla pre-piku i sygnału MCD o szerokościach [7,5] punktów i szerokościach rozkładu 0.5 min i 0.25 eV. Parametry zostały dobrane w ten sposób, aby usunąć możliwie dużo szumu i nagłych zmian intensywności pomiędzy skanami, przy zachowaniu intensywności istotnych cech widm (intensywności białej linii, intensywności pre-piku, amplitudy MCD) z dokładnością do 5% wartości.

Prezentacja wyników

Na niniejszych rysunkach 5.48 - 5.50 przedstawione są wyniki rozkładu danych dla żelaza uzyskanych podczas syntezy magnetytu. Dane zawierają uśrednione widma dla reakcji prowadzonych w tych samych warunkach.

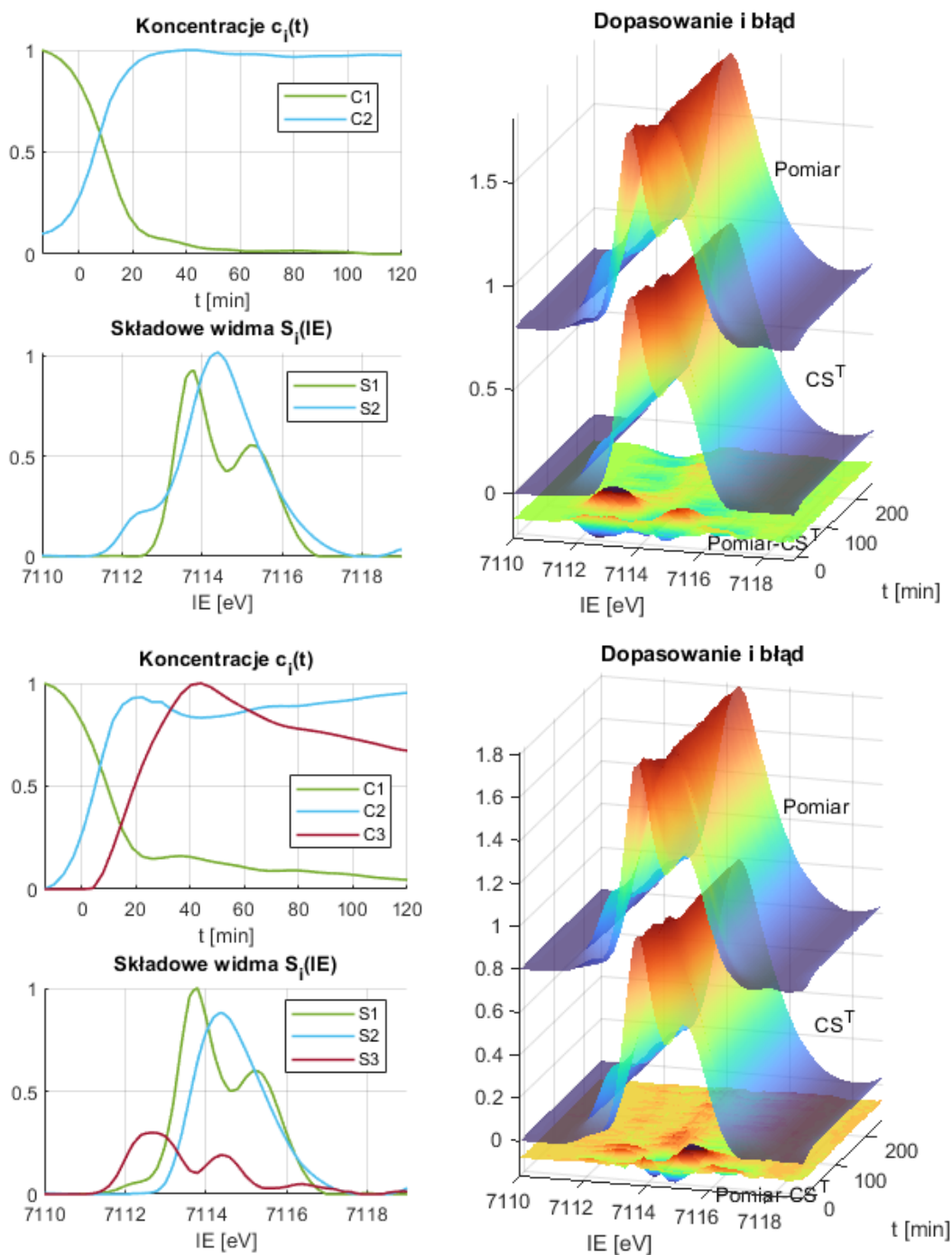
Rozkłady krawędzi na 2 i 3 składowe przedstawione są na rysunku 5.48. Dodanie trzeciej składowej S3 pokazuje, że pre-pik oraz biała linia rosną nieznacznie wcześniej, niż krawędź acetyloacetonianu przechodzi w krawędź spinelu. Koncentracja S3 lekko rośnie z czasem kosztem koncentracji S2, ale nie odzwierciedla to rzeczywistego wzrostu pre-piku. Nie jest to możliwe, ponieważ wzrost koncentracji spowodowałby zbyt duże zmiany za skokiem krawędziowym. Trzecia składowa niewiele wnosi do analizy, nieznacznie zmienia błąd i nie oddaje żadnego rzeczywistego składnika mieszaniny reakcyjnej. Brak istotnej trzeciej składowej nie pokazuje, że w reakcji nie uczestniczą inne substancje, ale że ich koncentracja jest w ogólności mała.

Inne substancje, np. produkty częściowego rozpadu acetyloacetonianu zapewne są obecne w mieszaninie reakcyjnej, ale zawsze w ilości zbyt małej w stosunku do innych substancji zawierających żelazo, aby istotnie wpłynąć na kształt krawędzi. Teoretycznie ich ilość może także być znacząca i stałe proporcjonalna do ilości magnetytu, a kształt krawędzi zawsze być sumą magnetytu i tych substancji ważoną ze stałymi wagami. Taka ewentualność nie może dotyczyć półproduktów, ale np. innej fazy tlenku żelaza. Niestety, krawędzie tlenków nie są na tyle dokładnie określone, aby można było dokładnie określać skład próbki z rozróżnieniem na dowolne fazy. Wymóg stałej proporcjonalności innych związków żelaza do magnetytu obniża prawdopodobieństwo występowania innych faz w znaczącej ilości do zaniedbywalnie małego.



Rys. 5.48. Wyniki analizy MCR-ALS uśrednionych widm HERFD krawędzi K żelaza uzyskanych podczas syntez magnetytu. Po prawej stronie przedstawione są dane eksperymentalne ('Pomiar'), złożenie składowych widm $S_i(IE)$ z ich koncentracjami $c_i(t)$ (' CS^T '), oraz ich różnica, czyli residua dopasowania. Na górze znajdują się wyniki rozkładu na dwie składowe, na dole na trzy.

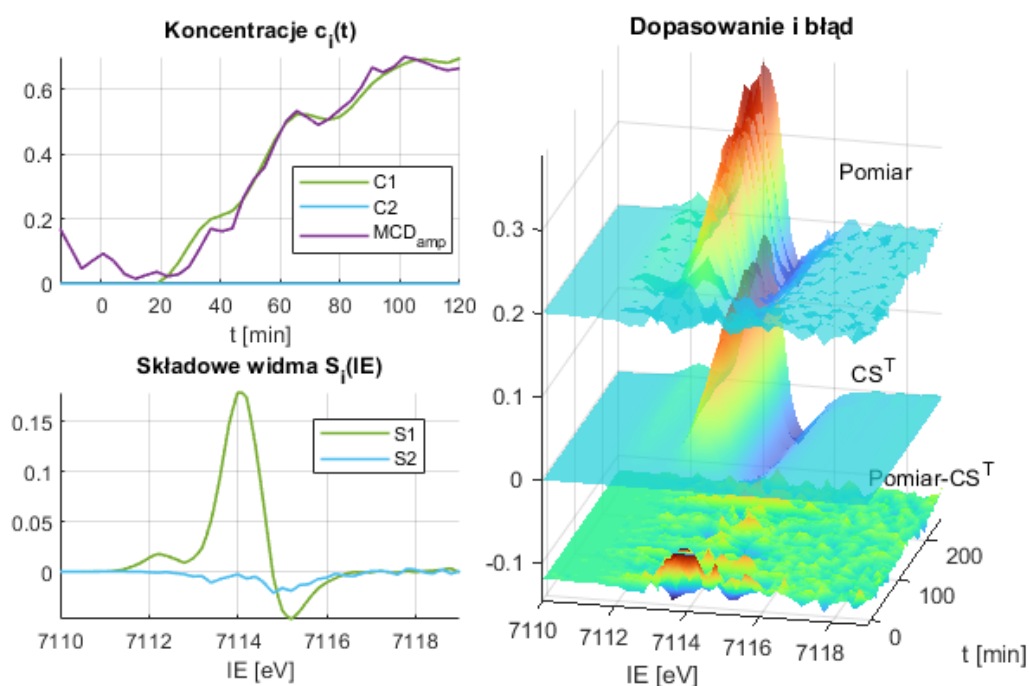
Rozkład pre-piku żelaza dla energii emisji odpowiadającej maksimum na płaszczyźnie RIXS był przedstawiony na rysunku 5.47. Rozkłady dla EE pozwalającej na skanowanie piku jonu Fe^{2+} na dwie i trzy składowe znajdują się na rysunku 5.49. Zaprezentowane dane są znormalizowane względem wysokości pre-piku i pozbawione intensywności z początku zbocza krawędzi. Skutkuje to brakiem błędu niedopasowania w czasie, w którym krawędź się przesuwa, a co za tym idzie lepszym dopasowaniem w całym zakresie, ponieważ składowe nie są w żadnym stopniu obciążone zmienną intensywnością w obszarze przesuwania krawędzi. Normalizacja powoduje, że koncentracje płynnie się zmieniają w zakresie [0, 1]. Większy błąd na



Rys. 5.49. Wynik analizy MCR-ALS dla pre-piku żelaza dla dwóch (wyżej) i trzech (niżej) składowych. Dla obu rozkładów w powierzchni błędu $E(IE,t)$ widać górkę otoczoną z obu stron dołkami, które rosną z czasem. Wynika to z lekkiego zważania się piku w stosunku do wysokości, czego dwie składowe (prekursor i produkt) nie mogą oddać. S3 częściowo przejmuje tę rolę, ale przede wszystkim odpowiada za pik jonu Fe^{2+} . Jak wynika z dalszych wykresów, koncentracja S3 zgadza się z przesunięciem krawędzi i pik Fe^{2+} pojawia się później, niż następuje transformacja kształtu pre-piku z podwójnego do wysokiego pojedynczego.

początku reakcji niż dla $EE=6403.9$ eV wynika z tego, że podwójny pre-pik acetyloacetonianu dla tej energii emisji jest znacznie wyższy dla niższej energii IE (por. rys. 5.28).

Sygnał MCD może zostać skutecznie dopasowany za pomocą jednej składowej, która zmienia się tak jak sygnał MCD, ale w gładzijszy sposób, ponieważ amplituda obliczana dla każdego skanu osobno zawiera szum, a dopasowanie nie (rys. 5.50). Co więcej, koncentracja na początku syntezy jest zerowa. Na powierzchni błędu $E(IE,t)$ nie widać żadnych charakterystycznych elementów, a więc dopasowanie jest bardzo dobre, z czego wynika, że sygnał MCD pochodzi od stałej konfiguracji poziomów energetycznych. Nie pojawiają się przejściowe konfiguracje odpowiadające w części za rosnący magnetyzm. Występuje tylko jeden rodzaj sprzężenia momentów magnetycznych jonów, który skutkuje uporządkowaniem magnetycznym. Jest to ważny wynik, który znacząco ogranicza liczbę hipotez odnoszących się do pojawienia się magnetyzmu w nanocząstkach.



Rys. 5.50. Wyniki analizy MCR-ALS sygnału MCD.

W krótkim podsumowaniu można stwierdzić, że:

- Analiza MCR-ALS pozwala na odnalezienie składowych i koncentracji, których kombinacja liniowa dobrze oddaje zmierzone widma. Kombinacja CS^T jest pozbawiona szumu, przy czym intensywność pików, w porównaniu do stosowania filtrów wygładzających, nie ulega sztucznemu obniżeniu, co jest znaczną zaletą i może być przydatne w innych dziedzinach i zastosowaniach.
- Rozkład krawędzi pokazuje zanik prekursora i syntezę związku o strukturze spinelu. Użycie trzeciej składowej może zaprezentować drobne szczegóły zmian, ale nie odzwierciedla trzeciego, istotnego (w sensie ilościowym) składnika mieszaniny reakcyjnej. Rozłożenie krawędzi na dwa składniki oznacza także, że w analizie otrzymuje się widmo krawędzi wysokiej jakości, pozbawione szumu i artefaktów pomiarowych.
- Rozkładu pre-piku lepiej dokonać po odjęciu intensywności z początku zbrocza krawędzi, co odejmuje zmienną część widma, która utrudnia dopasowanie. Normalizacja pre-piku względem wysokości zasadniczo zmienia koncentracje składowych i w przypadku analizowanej syntezy

prowadzi do ich rozłożenia w całym zakresie [0,1], a więc saturację zmian od prekursora do produktu, podobnie jak dla krawędzi. Rozkład na więcej składowych, a także obserwacja błędu dopasowania, pozwala na analizę szczegółowych zmian, jak zwężanie piku albo przesuwanie maksimum, ale nie jest w stanie oddać oczekiwanych składowych, które można przyporządkować do jonów różnego rodzaju w sieci krystalicznej.

- MCD może zostać z powodzeniem rozłożone na jedną składową i szum pomiarowy, co pozwala na wyznaczenie gładkiej krzywej zmiany amplitudy sygnału w czasie bez żmudnej procedury wyboru odpowiednich zakresów dla dodatniej i ujemnej części widma. Istotnym wnioskiem z rozkładu na tylko jedną stałą składową jest fakt, że magnetyzm pochodzi najprawdopodobniej od jednej konfiguracji stanów energetycznych jonów żelaza, wynikających z jednego, stałego zestawu oddziaływań jonów z otoczeniem.

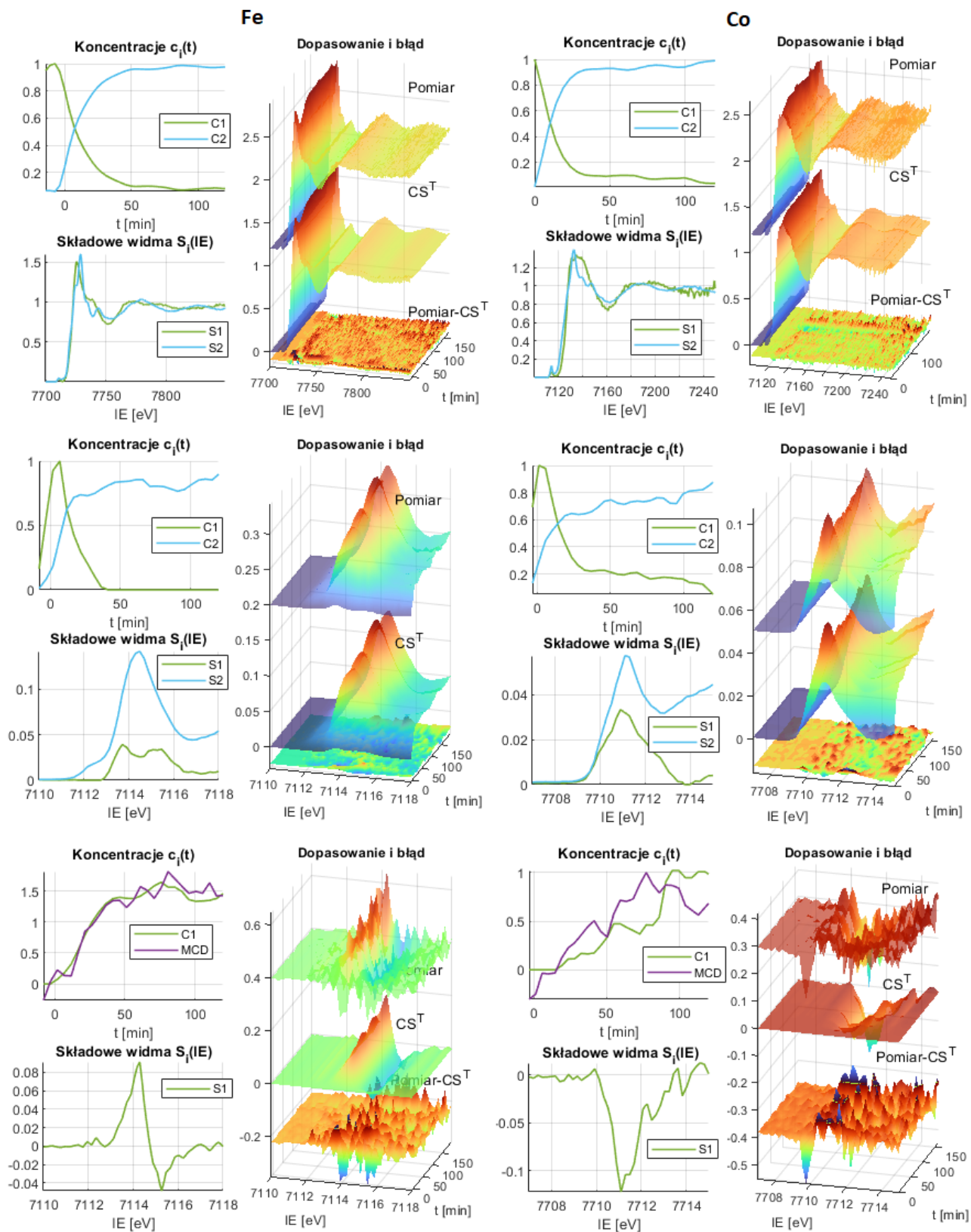
W odniesieniu do ferrytu kobaltowego, widma krawędzi i pre-piku można całkowicie odzwierciedlić za pomocą kombinacji tylko dwóch składowych (rys. 5.51). Według opisanej metodologii zostały znalezione najlepsze dopasowania dla wszystkich przeprowadzonych reakcji (w tym w innych temperaturach oraz z użyciem prekursora $\text{Co}(\text{acac})_3$ zamiast $\text{Co}(\text{acac})_2$).

Zebranie wyników dla Fe_3O_4 i wnioski

Dane z rozkładu widm zebranych dla syntezy Fe_3O_4 (EE = 6403.9 eV) na dwie składowe oraz wyniki wcześniejszej analizy zostały zebrane na rysunku 5.52. Użycie dwóch składowych nie powoduje utraty ogólności w analizie zmian, a tylko nie uwzględnia wszystkich szczegółów zmian. Szczegóły te są istotne tylko dla pre-piku i mogą zostać wyrażone w postaci innych parametrów (rys. 5.52, ostatni wiersz, rys. 5.42). Na wykresie zostały dodane wyniki rozkładu sygnału MCD na dwie składowe, aby uwidocznić, że obie podążają dookoła wyznaczonej amplitudy MCD. Dodatkowo, ich suma nie zaczyna się od zera, co obciąża każdą ze składowych dodatkową intensywnością wynikającą z początkowego szumu, a która negatywnie rzutuje na dopasowanie w późniejszych momentach reakcji. Jest to początkowy artefakt, który zmienia dopasowaną koncentrację w dalszej części reakcji.

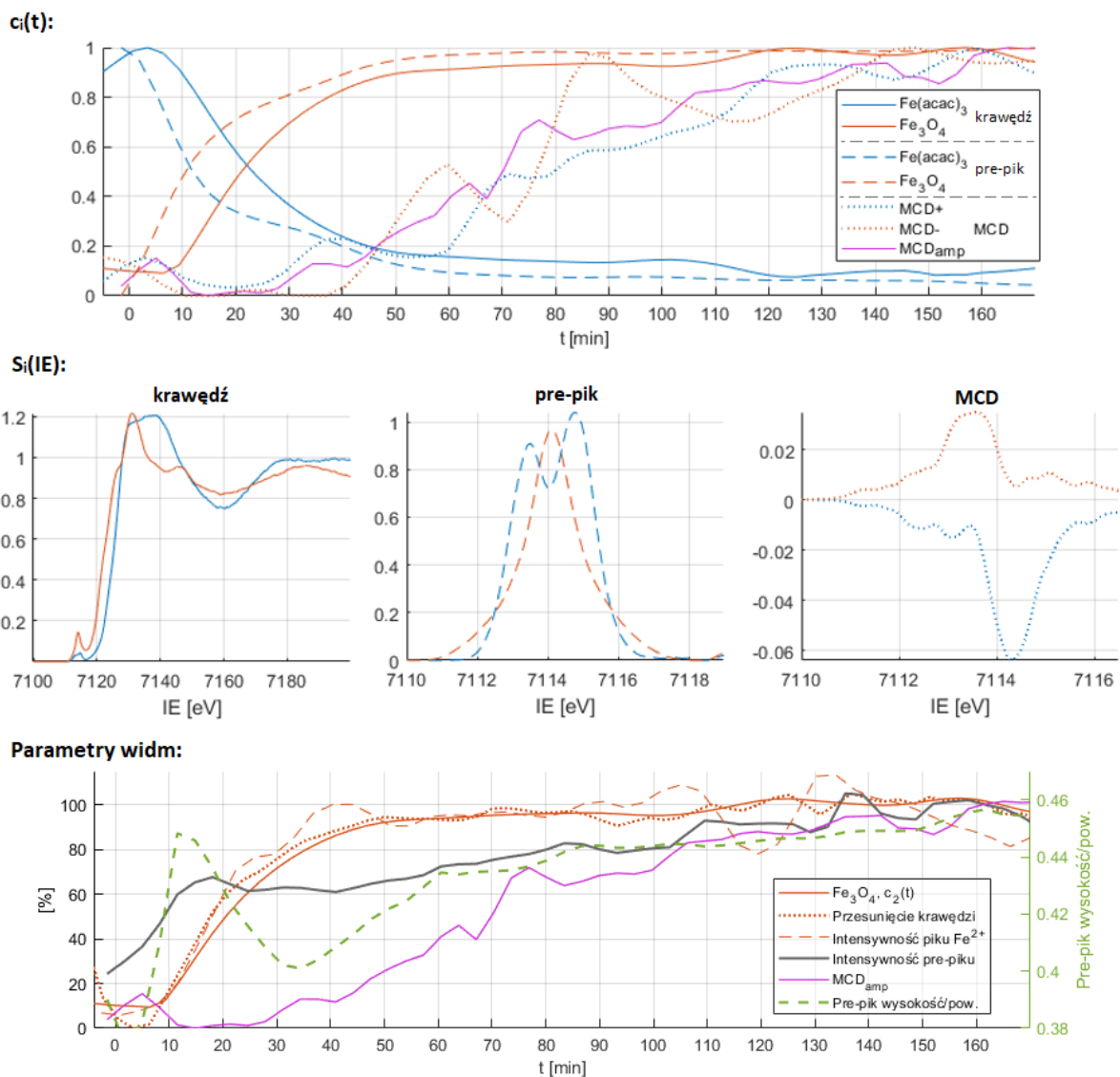
Na wykresie koncentracji wyraźnie widać różnicę w czasie pomiędzy zmianami na pre-piku i na krawędzi. Pre-pik ulega transformacji ok. 10 minut wcześniej. Na wykresie parametrów widm można porównać koncentrację produktu (koncentracji drugiej składowej, oddającej ilość żelaza w strukturze spinelu) z pozycją krawędzi wyznaczoną z pomiarów i intensywność piku jonu Fe^{2+} wyznaczoną ze skanów pre-piku dla EE = 6404.8 eV. Wszystkie parametry wykazują podobną kinetykę, a żelazo ulega redukcji w krótkim czasie przed wbudowaniem w strukturę spinelu. Redukcji towarzyszy zatrzymanie wzrostu pre-piku (pre-pik żelaza w ogólności rośnie ze stopniem utlenienia^{18,45,48}). Wraz z tworzeniem się struktury pre-pik się poszerza, co jest najprawdopodobniej wynikiem poszerzenia podwójnego pre-piku ze względu na wzrost rozszczepienia w silnym polu ligandów. W okolicach 35. minuty pre-pik zaczyna się zwężać i pojawia się magnetyzm. Zwężenie pre-piku można przypisać przechodzeniu jonów żelaza z pozycji Oh do pozycji Td.^{12,18,48,88,191} W okolicach 50 minut redukcja się zatrzymuje, całość żelaza znajduje się w strukturze spinelu, a magnetyzm sięga niecałych 30% wartości w końcu reakcji (przy czym nie jest widoczne osiągnięcie nasycenia).

Na podstawie tych danych można sformułować jedne z najważniejszych wniosków pracy, tj. pojawienie się magnetyzmu w badanej syntezie magnetytu w 180 °C przy przechodzeniu jonów do pozycji Td. Co ciekawe konfiguracja otoczenia jonów zmienia się szybciej, dopóki zachodzą jakiegokolwiek zmiany na krawędzi i redukcja, natomiast później skokowo zwalnia. Istnieje jednak prawdopodobieństwo, że nie jest to jedyna zmiana na poziomie struktury, ponieważ intensywność pre-piku rośnie w całym jego obszarze. Być



Rys. 5.51. Wyniki analizy MCR-ALS widm ferrytu kobaltowego. W porównaniu do widm magnetytu, pre-pik krawędzi żelaza produktu (S2) nie zmienia kształtu. Dodatkowo, nie ma opóźnienia od transformacji pre-piku do pojawienia się pików jonów Fe^{2+} . MCD mimo silnego zaszumienia jest dobrze dopasowany, a błąd jest przypadkowo rozłożony. Natomiast dla widma kobaltu, sygnał MCD jest słabo dopasowany ze względu na jeszcze większy szum, a na powierzchni błędów widać dużo dodatkowych pików dla ok. 7710 eV co oznacza dopasowanie o za małych wartościach. Widać to poprzez brak jakiegokolwiek dodatniego sygnału w składowej dopasowanej do MCD. Koncentracja nie pokrywa się dobrze z wyznaczoną amplitudą MCD.

może pre-pik pozycji Td na tyle przykrywa podwójny pre-pik jonów w pozycji Oh, że spadek intensywności od tych jonów nie wystarczy do obniżenia pre-piku w jakimkolwiek miejscu. Istnieje też jednak szansa, że

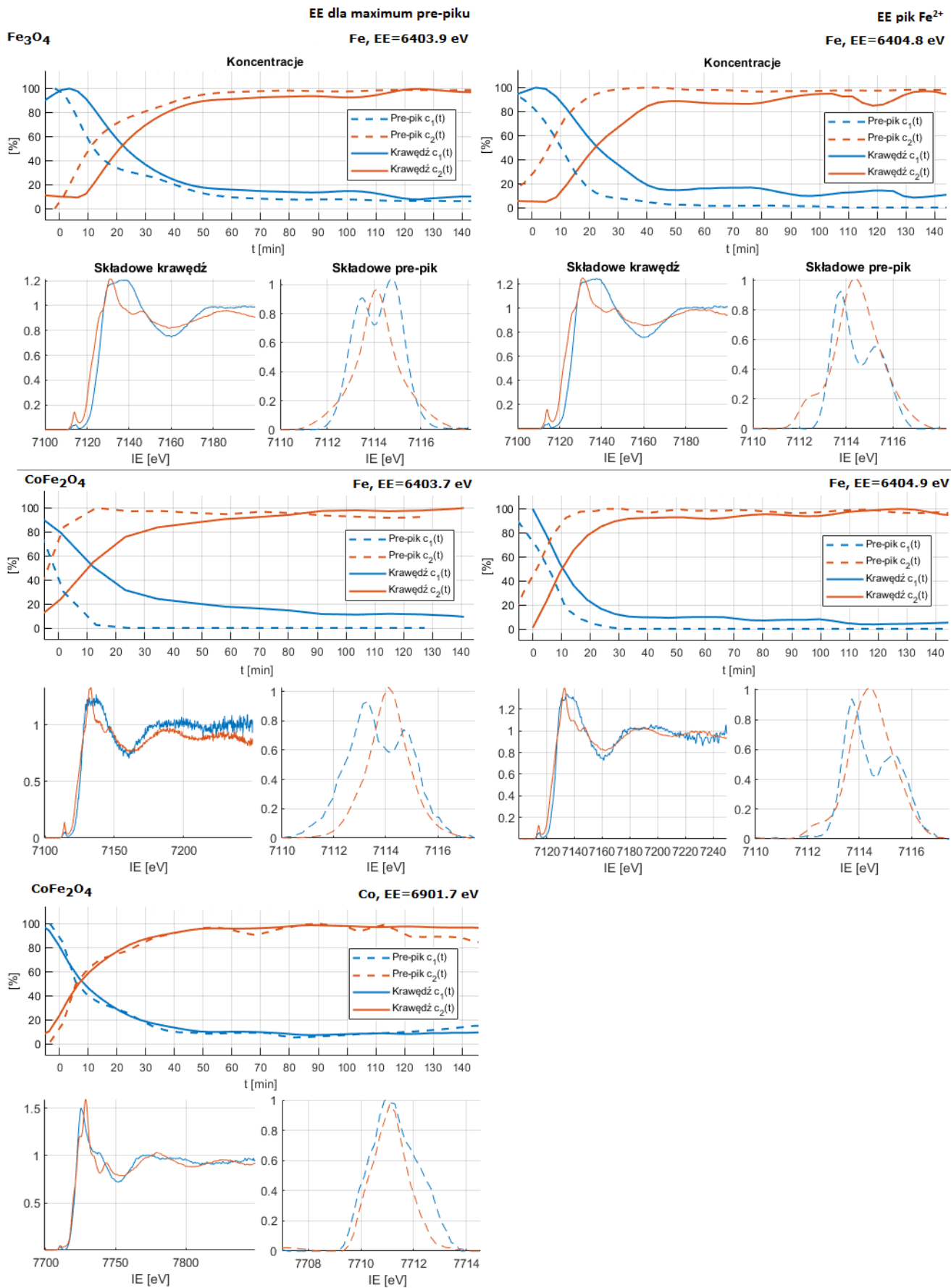


Rys. 5.52. Składowe widma i ich koncentracje z rozkładu na dwie składowe dla syntezy magnetytu ($EE = 6403.9$ eV). Analiza pre-piku dotyczy skanów po normalizacji względem wysokości i po odjęciu intensywności z początku zbocza krawędzi.

intensywność od obu pozycji różnie, np. ze względu na silniejszą hybrydyzację orbitali po ulokowaniu jonów w pozycjach właściwych dla idealnej struktury. Inną możliwością jest deformacja otoczenia jonów w pozycjach Oh i tworzenie się trymeronów, ponieważ nawet małe złamanie symetrii Oh, np. poprzez efekt Jahn-Tellera występujący dla środkowego jonu w trymeronie, powoduje silny wzrost intensywności.^{18,45,105,106}

Początkowy niedostatek jonów w pozycjach Td można powiązać z większym powinowactwem jonów do większych luk Oh. Sprzężenie magnetyczne jonów w pozycjach Td z pozostałymi jest zdecydowanie przeważające w magnetycie, dlatego ich brak może znacząco ograniczać uporządkowanie, lub nawet je uniemożliwiać (oddziaływanie pomiędzy pozycjami Oh-Oh jest co najmniej kilkukrotnie słabsze, por. rozdz. 3.9).⁹⁶⁻⁹⁹ Dokładniejsza analiza zmian w obszarze pre-piku wymagałaby wykonania obliczeń multipletowych dla struktury o nieidealnej stechiometrii i różnym wypełnieniu pozycji w sieci, a niestety są to obliczenia półempiryczne, które wymagają wprowadzenia wielu parametrów, jak np. sił oddziaływań, które najprawdopodobniej ulegają zmianom podczas wzrostu cząstek.

Warto zauważyć, że generalizacja tego wniosku na dowolne nanocząstki magnetytu nie jest możliwa na podstawie wykonanych badań, ponieważ dotyczą one specyficznej ścieżki formowania się nanocząstek. Przykładowo, część rejestrowanych zmian może nie wynikać ze wzrostu cząstek, a być wynikiem



Rys. 5.53. Zestawienie wyników rozkładu widm na dwie składowe dla syntez Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 w 180°C do 140 minut reakcji.

zapoczątkowanego formowania struktury. Nawet po zatrzymaniu reakcji, niektóre z nich mogą dalej postępować, jak np. reorganizacja jonów w sieci.

Porównanie szybkości zmian dla syntez Fe_3O_4 i CoFe_2O_4

Podstawowe składowe i ich koncentracje dla syntez Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 w $180\text{ }^\circ\text{C}$ zostały zestawione na rysunku 5.53. Zaprezentowane są wyniki rozkładu znormalizowanych widm na dwie składowe, które dla wszystkich syntez pomijają tylko szczegóły zmian na pre-piku. Zestawienie pozwala na określenie szybkości zmian krawędzi i w obszarze pre-piku podczas reakcji.

Podczas syntezy Fe_3O_4 wszystkie zmiany są wolniejsze, niż w syntezie CoFe_2O_4 , mimo że cząstki magnetytu rosną w tym samym tempie, ale do większych rozmiarów (rys. 5.10). Pre-pik żelaza w syntezie ferrytu kobaltowego zaczyna się zmieniać jeszcze w czasie rozgrzewania roztworu do temperatury syntezy i przyjmuje ostateczny kształt w ok. 20 minut. Pre-pik kobaltu ulega zmianom do ok. 40 minuty, ale co ciekawe zmienia się dokładnie w tym tempie, co krawędź kobaltu. Intensywność w obszarze pre-piku kobaltu zmienia się przede wszystkim w ten sposób, że na pre-pik nakłada się intensywność ze zbocza krawędzi, które u podnóża krawędzi znacząco przesuwa się w kierunku niższych energii. Po odjęciu tej intensywności wysokość pre-piku w zasadzie się nie zmienia. Pre-pik kobaltu ulega tylko zwężeniu.

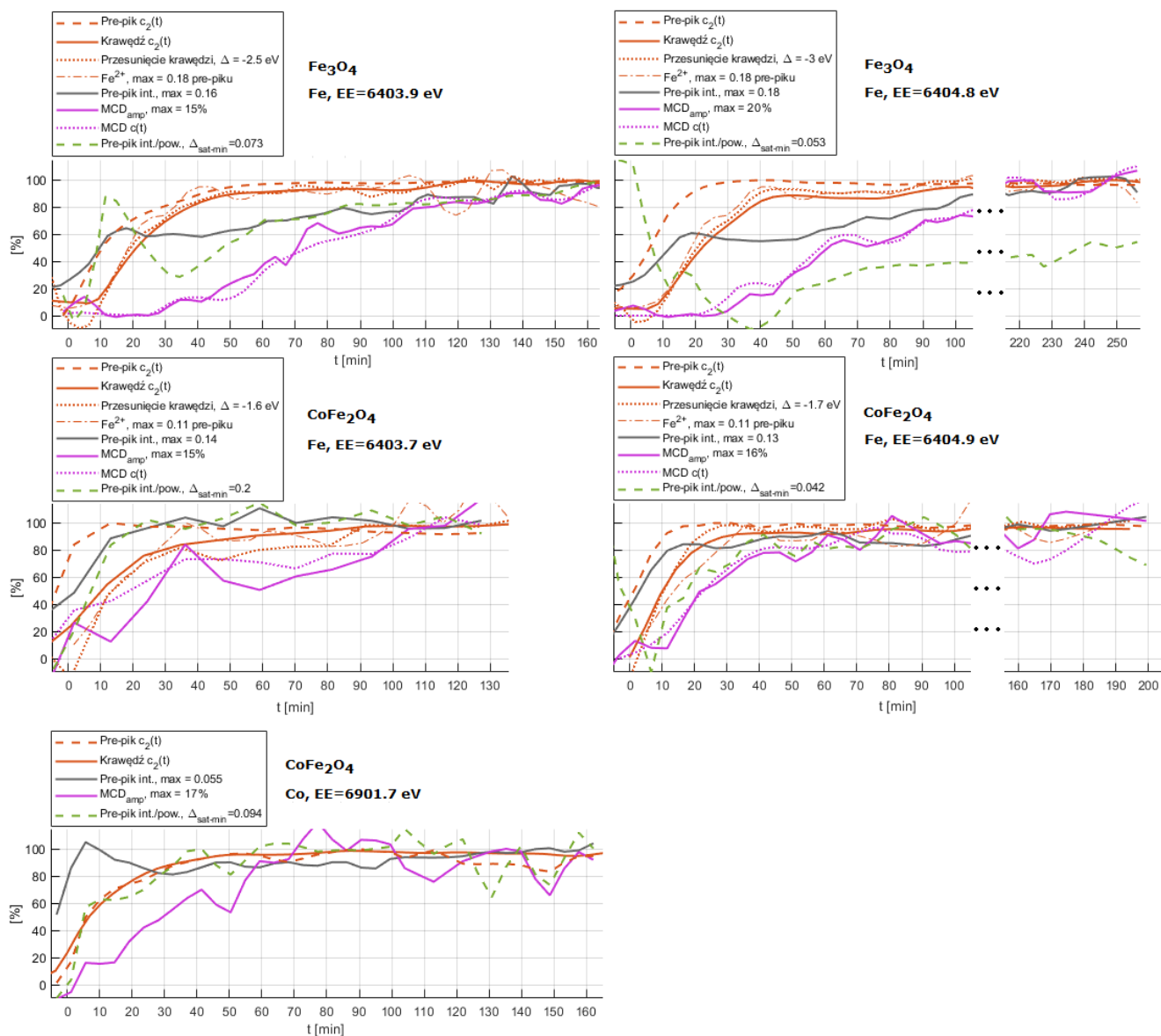
Koncentracje składowych nie zmieniają się dokładnie w zakresie [0,1], ale porównanie kinetyki dla obu badanych energii emisji pozwala stwierdzić, że zmiany krawędzi żelaza i kobaltu (i pre-piku kobaltu) postępują razem, natomiast tylko pre-pik żelaza się wyróżnia - w ten sposób, że zmienia się wcześniej.

Zmiany strukturalne w syntezie CoFe_2O_4 postępują ok. dwukrotnie szybciej niż w syntezie Fe_3O_4 . Została także zbadana synteza Fe_3O_4 w $200\text{ }^\circ\text{C}$, ale otrzymane widma są zbyt słabej jakości, aby porównać zmiany na pre-piku do zmian na krawędzi. Co jednak można stwierdzić, to że zmiany zachodzą wolniej niż podczas syntezy CoFe_2O_4 , co jest zgodne ze zbadaną różnicą w temperaturach rozkładu prekursorów żelaza i kobaltu, która wynosi $27\text{ }^\circ\text{C}$. Zaskakującym wynikiem jest, że w syntezie CoFe_2O_4 wykorzystywany jest ten sam prekursor żelaza, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, co w syntezie Fe_3O_4 , ale rozkłada się on znacznie szybciej w obecności prekursora kobaltu w mieszaninie reakcyjnej. Być może produkt dekompozycji acetyloacetonianu bierze udział w dalszych reakcjach elementarnych, utworzeniu redukujących związków organicznych z udziałem alkoholu benzyloвого i pośrednio wspomaga redukcję jonów lub dekompozycję $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Porównanie zmian strukturalnych na podstawie wyników analizy MCR-ALS i parametrów widm

W tym fragmencie przede wszystkim zostaną przeanalizowane wyniki dla ferrytu kobaltowego i odniesione do wyników dla magnetytu, opisanych w szczegółach wcześniej. Parametry widm i koncentracje dla składowych odpowiadających produktom zostały zestawione na rysunku 5.54.

Na wszystkich wykresach dla żelaza widać szybszą zmianę kształtu pre-piku niż krawędzi. Podobnie, na wszystkich parametry związane z pojawieniem się jonu Fe^{2+} zmieniają się tak, jak pozycja krawędzi. Przesunięcie krawędzi żelaza w syntezie CoFe_2O_4 wynosi średnio 1.65 eV , a w syntezie Fe_3O_4 2.75 eV . Pik jonu Fe^{2+} osiąga odpowiednio 0.11 i 0.18 wysokości pre-piku (wartości dla kobaltu odpowiadają 61% i 60% wartości dla magnetytu). Można na tej podstawie wyciągnąć wniosek, że podczas syntezy CoFe_2O_4 wytwarza się ok. 60% ilości jonów Fe^{2+} występujących w magnetycie, a otrzymany ferryt kobaltowy nie jest stechiometryczny. Co więcej, intensywność pre-piku wynosi ok. 0.14 skoku krawędziowego, a dla magnetytu ok. 0.17 . W idealnym ferrycie kobaltowym pre-pik jest wyższy, ponieważ połowa pozycji Oh jest zajęta przez jony kobaltu, a więc połowa żelaza znajduje się w pozycjach Td (w porównaniu do $1/3$ w magnetycie). W ferrycie kobaltowym pre-pik także się zwęża, ale nie zmienia się jego wysokość. Z tego powodu, oraz małej ilości referencji, na podstawie pre-piku kobaltu ciężko stwierdzić, jakie pozycje przyjmuje. Informacje z krawędzi żelaza pozwalają stwierdzić, że kobalt w dużej ilości trafia do luk Td, prawdopodobnie głównie z powodu występowania dużej ilości jonów Fe^{2+} o silnym powinowactwie do luk Oh. Kształt pre-piku kobaltu



Rys. 5.54. Wyniki analizy MCR-ALS i parametry widm syntez Fe_3O_4 i CoFe_2O_4 . Skale X i Y są takie same dla wszystkich wykresów. Krzywe zostały przeskalowane do wartości ok. 100% na końcu zakresu na podstawie zebranych danych, a więc wartość 100% należy traktować jako przybliżenie prawdziwych wartości blisko końca reakcji. Wartości parametrów zostały umieszczone w legendach, ale również dotyczą tylko zbadanej części reakcji. Dane dotyczące krawędzi dotyczą tylko niższej energii emisji (maksimum pre-piku (pozycja krawędzi, zmiana koncentracji składników, intensywność pre-piku względem znormalizowanego skoku). Różnice w parametrach uzyskanych z pomiarów krawędzi mogą wynikać z różnego odstępu od $t=0$ do pierwszego skanu, osiągnięcia różnego stanu końcowego po różnym czasie syntezy, albo artefaktów pomiarowych. Liczby podane dla jonów Fe^{2+} zostały uzyskane tylko ze skanów dla wyższej energii emisji (po prawej). Zostały skopiowane z wykresów po prawej na wykresy po lewej.

w różnych związkach jest w ogólności zapewne inny niż żelaza - jony kobaltu w prekursorze $\text{Co}(\text{acac})_2$ znajdują się w otoczeniu zbliżonym do tetraedrycznego, a trafiają w części do luk Oh. Mimo tego, pre-pik się zwęża. Z drugiej strony zmierzony pre-pik prekursora $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, ma podwójny pre-pik o separacji ok. 2 eV (rys. 5.55), a więc większej niż $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Niestety dane literaturowe są niejednoznaczne. W referencji⁴³ zawierającej mapy RIXS pre-piku $\text{Co}(\text{acac})_3$ i Co w innych związkach pre-pik Co w otoczeniu Oh jest pojedynczy, ale widoczny jest dodatkowy pik na początku zbocza krawędzi.

W syntezie CoFe_2O_4 intensywność pre-piku kobaltu właściwie się nie zmienia. Wartość uzyskana ze skanów krawędzi ulega prawie dwukrotnej zmianie, ale prawie połowa końcowej intensywności wynika ze zmodyfikowanej podstawy zbocza krawędzi. Zmiana ta zachodzi w ciągu kilku pierwszych minut reakcji. Natomiast pre-pik żelaza osiąga maksimum pomiędzy kompletną transformacją pre-piku a transformacją krawędzi. Zmiana jest podobna jak dla syntezy magnetytu, ale po pierwszym wzroście pre-pik osiąga

końcową wysokość i dalej nie rośnie, ale zmienia się stosunek jego wysokości do powierzchni. Stosunek ten różni się pomiędzy wykresami dla CoFe_2O_4 , ponieważ:

- Pre-pik kobaltu zwęża się bez zmiany wysokości.
- Pre-pik żelaza dla niższej energii emisji, odpowiadającej maksimum pre-piku zmienia się bardzo mocno ze względu na nieprzystający do reszty pomiarów kształt pre-piku, który jest bardzo szeroki. Tej energii emisji odpowiada większość intensywności w całym obszarze pre-piku (por. rys. 5.28 i rys. 5.53).

Dla wyższej energii emisji zmiany pokrywają się z charakterystyką obserwowaną dla syntezy magnetytu, ale zachodzą kilkukrotnie szybciej. Różnica w szybkościach zwężania się pre-piku jest większa, niż różnica pomiędzy szybkościami transformacji pre-piku i krawędzi.

Amplituda MCD wyznaczona bezpośrednio z widm żelaza dla CoFe_2O_4 i za pomocą procedury MCR-ALS dobrze się pokrywają. Wyniki MCR-ALS na krawędzi kobaltu zostały pominięte ze względu na duży błąd opisany wyżej (por. rys. 5.51). Na wszystkich wykresach jest zachowany ten sam trend – magnetyzm w nanocząstkach CoFe_2O_4 pojawia się o wcześniej i szybciej osiąga nasycenie. Nie widać wyraźnych różnic w narastaniu sygnału magnetycznego dla krawędzi Co i Fe.

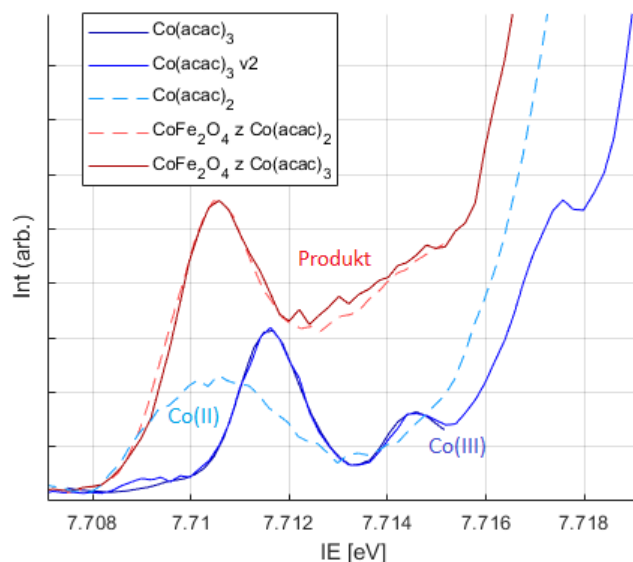
Podsumowując:

- Produkt syntezy CoFe_2O_4 nie jest stechiometrycznym ferrytem kobaltowym. W zaokrągleniu połowa jonów Co trafia do luk Td, a żelazo ulega w połowie takiej redukcji, jak dla magnetytu.
- Pre-pik żelaza ulega szybszym zmianom niż krawędź dla obu reakcji, natomiast pre-pik kobaltu zmienia się jednocześnie z krawędzią.
- Synteza CoFe_2O_4 zachodzi szybciej niż Fe_3O_4 . Zmiany na krawędziach Fe i Co zachodzą w tym samym tempie.
- Reakcje różnią się zmianami na pre-piku żelaza i narastaniem magnetyzmu – w syntezie CoFe_2O_4 pre-pik szybko osiąga ostateczną intensywność i kształt (stosunek wysokości do powierzchni), a magnetyzm podąża niedługo później. Dla magnetytu pre-pik osiąga pierwsze maksimum intensywności w czasie niewiele dłuższym niż dla ferrytu kobaltowego, ale po ok. dwukrotnie dłuższym czasie zaczyna dalej rosnąć i relatywnie się zwężać, czemu towarzyszy wzrost magnetyzmu.

Dodatkowe informacje o reakcjach

Synteza magnetytu w temperaturze 200 °C zachodzi w podobny sposób, ale pomijając większą szybkość różni się w następujących aspektach:

- Różnica w szybkości transformacji pre-piku i krawędzi jest mniejsza, niż wynika to ze wzrostu szybkości reakcji. Krawędź szybko zmienia kształt, co oznacza najprawdopodobniej szybszą



Rys. 5.55. Pre-pik krawędzi K kobaltu w użytych prekursorach i otrzymanym produkcie. Niezależnie od wartościowości kobaltu w prekursorze produkt posiada taki sam pre-pik.

redukcję żelaza i formowanie struktury spinelu. Jest to zgodne z badaniami wykazującymi większą koncentrację organicznych produktów rozpadu acetyloacetonianów i alkoholu benzylowego, które biorą udział w redukcji jonów żelaza.^{112,135}

- Pre-pik osiąga wyższą intensywność, podobnie jak sygnał MCD, co potwierdza silny związek magnetyzmu z obsadzeniem pozycji Td. Być może w wyższej temperaturze jony łatwiej się reorganizują w sieci i osiągają optymalne położenie dla magnetytu, ale ze względu na mniejszą ilość danych może to być efekt przypadkowy. Jednak w ogólności wysoka temperatura ułatwia przemieszczanie jonów w magnetycie do tego stopnia, że jony Fe^{2+} mogą w części wchodzić w pozycje Td.¹⁸
- Wzrost intensywności pre-piku zachodzi szybciej w stosunku do reszty zmian niż w 180 °C, co ponownie może wynikać z większej mobilności jonów w wyższej temperaturze. Podobnie szybciej nasycą się amplituda MCD, ale również zachodzi dopiero po zwężeniu pre-piku.

Użycie prekursora kobaltu na trzecim stopniu utlenienia $Co(acac)_3$ (w 180 °C) daje produkt o tym samym kształcie pre-piku na krawędzi kobaltu (rys. 5.55). W tym przypadku wyraźnie zwalniają zmiany kształtu pre-piku żelaza, co wskazuje na podział ograniczonych zdolności redukcji w roztworze na jony obu metali. Co więcej, pre-pik żelaza pozostaje stosunkowo szeroki (wysokość nie może zostać określona, ponieważ zostały wykonane tylko skany w obszarze pre-piku), co oznacza więcej jonów Fe w pozycjach Oh. Intensywność w pozycji pik Fe^{2+} jest mniejsza, co również sugeruje podział możliwości redukcji na jony Fe i Co. Amplituda MCD na pre-piku Fe spada do ok. 12% (względem 15-16% dla syntezy z $Co(acac)_2$) i później osiąga nasycenie, ale dla pre-piku Co spada minimalnie i szybciej osiąga nasycenie. Biorąc te i wcześniejsze wyniki pod uwagę można postawić hipotezę, że niezredukowane jony żelaza najwolniej obejmują w strukturze spinelu pozycje optymalne dla silnego magnetyzmu.

Synteza $CoFe_2O_4$, ze względu na dużą szybkość, została zbadana dodatkowo w niższej temperaturze 160 °C (z użyciem prekursora $Co(acac)_2$). W tej temperaturze zmiany na krawędzi żelaza zwalniają mocniej niż na krawędzi kobaltu. Kobalt nie ulega redukcji przed wbudowaniem w strukturę, co wyjaśnia różnicę w kinetyce zmian.

5.6 MODEL MAGNETYZMU DLA ROSNĄCYCH CZĄSTEK

Badanie magnetyzmu podczas syntezy nanocząstek za pomocą metody RIXS-MCD posiada szereg zalet:

- Poza magnetyzmem wyznaczane są inne parametry, w tym zawartość żelaza w roztworze występującego w postaci prekursora, a ile znajduje się w strukturze spinelu. Pozwala to na dokonanie poprawki względem wcześniejszych prób oceny dolnego limitu superparamagnetyzmu D_{kr} . Pomiary RIXS-MCD nie wymagają znajomości masy i/lub koncentracji cząstek w próbce, a relatywną ilość prekursora i produktu można ocenić na podstawie widm.
- Pomiar odbywa się w czasie syntezy, a więc wolne zmiany następujące po zakończeniu syntezy, jak np. utlenianie, nie mają wpływu na stan cząstek i wyniki pomiarów. Badanie cząstek *ex-situ* jest obarczone takim błędem, który dodatkowo może zależeć nie tylko od czasu przechowywania, ale też rozkładu wielkości cząstek w próbce.
- Nanocząstki są zdyspergowane w układzie i nie oddziałują silnie ze sobą, jak to ma miejsce w przypadku cząstek przechowywanych pomiędzy syntezą a pomiarami, które zaczynają nieodwracalnie aglomerować.

- Nie jest mierzony sygnał magnetyczny jakichkolwiek innych związków niż zawierających pierwiastek, którego krawędź absorpcji jest mierzona.
- Sygnał magnetyzmu jest wyznaczony w sposób kwazi-ciągły, tj. liczba punktów pomiarowych jest znacznie większa, niż poprzez badanie próbek otrzymanych w serii wielokrotnych syntez przerywanych w odpowiednich momentach.

Na podstawie danych z eksperymentów synchrotronowych oraz pomiarów wielkości cząstek można zamodelować wzrostu sygnału magnetycznego w czasie syntezy.

Magnetyzację superparamagnetycznej cząstki wzdłuż zewnętrznego pola o natężeniu H opisuje funkcja Langevina $L(\mu, H)$ (rys. 3.21, wzór 4.25). Moment cząstek μ zależy od ich rozmiaru. Dla okrągłych cząstek o średnicy D wynosi on:

$$\mu(D) = \text{vol} \cdot M_{\text{vol}} = \pi/6 \cdot D^3 \cdot M_{\text{vol}}. \quad 6.2$$

Funkcja Langevina osiąga wartości ± 1 , dlatego w celu wyrażenia magnetyzacji należy ją pomnożyć przez μ , a dla zbioru N identycznych cząstek dodatkowo przez N . Znając rozkład wielkości cząstek można zsumować wkład od frakcji o różnej wielkości D_i i liczebności $N(D_i)$ i otrzymać całkowity moment zbioru nanocząstek:

$$M_{\text{tot}}(H) = \sum_i N(D_i) \cdot \mu(D_i) \cdot L(\mu(D_i), H). \quad 6.3$$

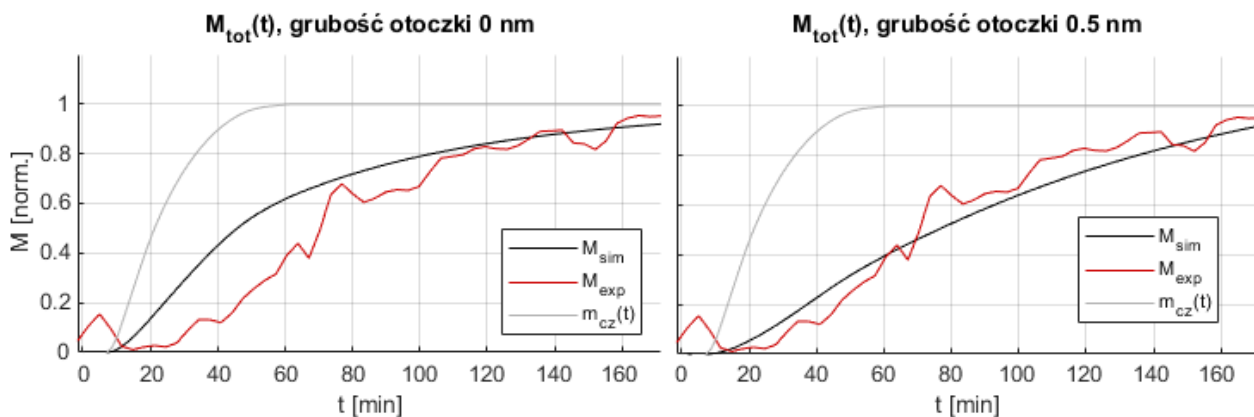
Spośród wielkości w powyższym wzorze funkcją czasu jest rozkład wielkości $N(D_i, t)$, natomiast dla konkretnej wielkości cząstki moment i magnetyzacja w zewnętrznym polu są dane poprzez $L(\mu, H)$ i wzór 6.2. W czasie syntezy nie tylko rozkład wielkości się zmienia, ale także całkowita masa cząstek. Można to wyrazić poprzez pomnożenie znormalizowanego rozkładu $N(D_i, t)$ przez dostępną masę wszystkich cząstek $m(t)$. Całkowity moment cząstek podczas syntezy wynosi więc:

$$M_{\text{tot}}(H, t) = m(t) \cdot \sum_i N(D_i, t) \cdot \mu(D_i) \cdot L(\mu(D_i), H). \quad 6.4$$

Całkowitą masę cząstek $m(t)$ można przybliżyć używając koncentracji drugiej składowej $c_2(t)$ krawędzi, czyli ilości tworzącej się struktury spinelu. Całkowity sygnał M_{tot} wyrażony w powyższy sposób zależy także od temperatury, która kryje się w funkcji Langevina.

Magnetyzacja nasycenia M_{vol} jest trudnym do określenia parametrem, ponieważ jest ona najczęściej obniżona w nanocząstkach. M_{vol} maleje z rozmiarem cząstek, dlatego uznaje się, że powodem obniżenia jest brak magnetyzmu w wierzchniej warstwie cząstek.^{7,20,86,180} Ponieważ ze spadkiem rozmiaru niemagnetyczna otoczka stanowi coraz większą część całkowitej objętości cząstki, założenie wyjaśnia spadek M_{vol} z wielkością. Występowanie niemagnetycznej warstwy o stałej grubości otaczającej magnetyczny rdzeń można łatwo dodać do powyższych zależności, ponieważ efektywnie oznacza ono obniżenie promienia każdej cząstki o stałą wielkość, czyli przesunięcie całego rozkładu $N(D_i, t)$ w lewo wzdłuż osi D . W następujących obliczeniach dla magnetycznego rdzenia została przyjęta wartość M_{vol} dla magnetytu w skali makro i zgodnie z kompleksowymi badaniami produktu syntezy wg¹¹³.

Zależność $M_{\text{tot}}(t)$ wyliczona według powyższych zależności dla syntezy magnetytu w 180 °C, dla niemagnetycznej otoczki o grubości 0 nm i 0.5 nm pokazana jest na rysunku 5.56. Wzrost wyliczonej magnetyzacji mieszaniny M_{sim} bez uwzględnienia otoczki jest wyraźnie spowolniony przez uwzględnienie rosnącej całkowitej masy cząstek, ale narasta zbyt szybko w stosunku do krzywej eksperymentalnej M_{exp} (amplitudy MCD). M_{sim} dla otoczki o grubości ok. 0.3 nm pokrywa się z M_{exp} powyżej 80 min, ale również



Rys. 5.56. Porównanie magnetyzacji nanocząstek magnetytu obliczonej wg modelu teoretycznego oraz wyników eksperymentalnych dla $EE = 6403.9$ eV. Koncentracja produktu powyżej 60 min została zastąpiona stałą wartością równą 1, aby nie wprowadzać fluktuacji masy cząstek. M_{sim} i M_{exp} są normalizowane w ten sposób, aby możliwie najlepiej oddać zbliżone wartości M na końcu mierzonego zakresu reakcji. Przeskalowanie obu krzywych przez ten sam czynnik nie ma wpływu na obliczenia.

narasta zbyt szybko, a dla otoczki o grubości 0.5 nm różni się od M_{exp} w tym samym stopniu na początku i końcu reakcji, ale także narasta zbyt szybko, a następnie zbyt wolno osiąga nasycenie.

W celu uwzględnienia faktu, że początkowe próbki nie wykazują żadnego namagnesowania, oraz opóźnionego narastania magnetyzmu mierzonego za pomocą metody RIXS-MCD, do modelu można dodać funkcję ograniczającą M_{vol} dla najmniejszych cząstek, poniżej rozmiaru D_{kr} . Aby oddać występującą w praktyce ciągłość zmian i ich pochodnych została zastosowana następująca funkcja:

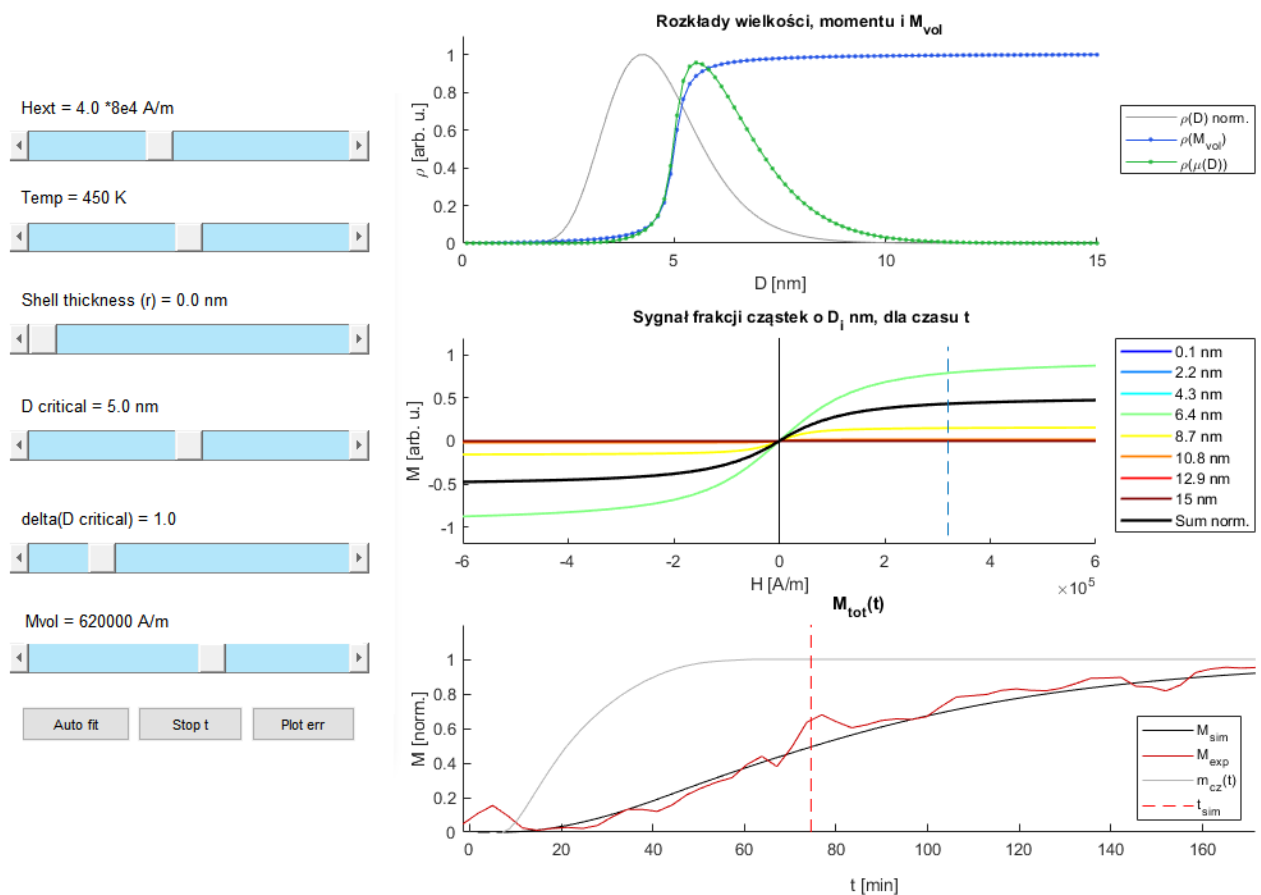
$$M_{vol}(D) = \arctg\left(\frac{D - D_{kr}}{\sigma_{kr}}\right), \quad 6.5$$

przeskalowana do zakresu wartości [0,1] na skali D ograniczonej do zakresu [0,15] nm. σ_{kr} jest parametrem określającym rozmycie granicy, który rośnie wraz z rozmyciem.

Zastosowanie formuły 6.5 ma inny wpływ na zależność $M(t)$ niż wprowadzenie warstwy niemagnetycznej. Ograniczenie magnetyzacji dla cząstek mniejszych niż D_{kr} powoduje mocny spadek magnetyzacji całej mieszaniny na początku syntezy, co rzeczywiście jest obserwowane. Natomiast wpływ warstwy niemagnetycznej, czyli przesunięcie rozkładu wielkości do mniejszych rozmiarów dla magnetycznych rdzeni, ma znaczenie także dla największych cząstek. Moment magnetyczny cząstki rośnie z sześcianiem promienia, a zatem warstwa niemagnetyczna ma istotny wpływ na kształt funkcji $L(\mu)$ i podatność cząstek (por. rys. 3.21). $M_{tot}(t)$ po wprowadzeniu warstwy niemagnetycznej rośnie wolniej w całym mierzonym zakresie, co jest widoczne na rysunku 5.56 i powoduje wolniejsze osiągnięcie nasycenia, co nie jest właściwie wykazane na wykresie do 160 minut.

Dopasowanie krzywej z modelu do danych eksperymentalnych dla syntezy magnetytu

Do obliczeń został przygotowany program prezentujący zmianę rozkładu wielkości i funkcji Langevina dla frakcji cząstek o wielkości D_i (rys. 5.57). Można w nim zmieniać wartości natężenia zewnętrznego pola, temperaturę, grubość otoczki S_{th} , parametry rozkładu $M_{vol}(D)$, czyli D_{kr} i σ_{kr} , oraz magnetyzację rdzenia. Rozkład wielkości i masę $m(t)$ cząstek podaje się w kodzie programu. Została również zaimplementowana metoda automatycznego wyszukiwania wartości S_{th} , D_{kr} i σ_{kr} , które minimalizują sumę różnic $\sum_i |M_{exp_i} - M_{sim_i}|$ z pominięciem punktów przed $t=10$ min. Wartości były wyszukiwane metodą gradientu prostego ze zmianą wartości o 0 lub 0.025 dla każdego z trzech wymiarów. W celu sprawdzenia szerokiego zakresu parametrów i wykrycia błędu ewentualnego odnalezienia minimum lokalnego, został także obliczony błąd dopasowania dla wartości parametrów w szerokim obszarze na rzadszej siatce. Na rysunku 5.58 zaprezentowane są

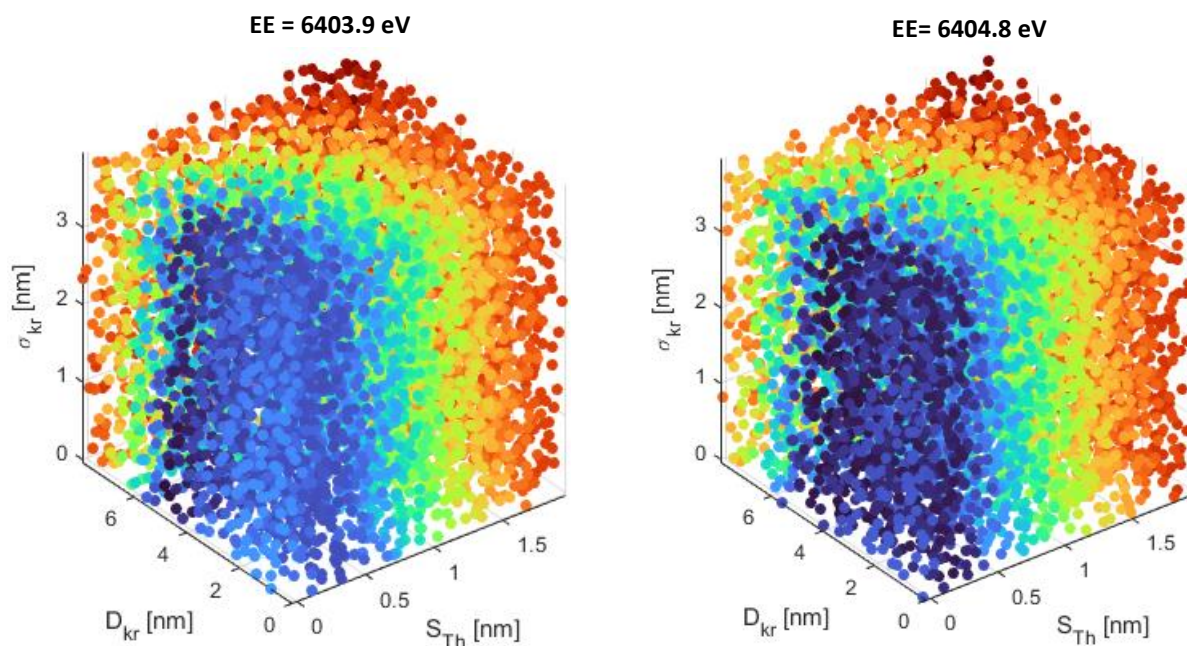


Rys. 5.57. GUI programu do analizy sygnału magnetycznego rosnących cząstek.

wartości błędu dla obszaru do $S_{th} = 2$ nm, $D_{kr} = 8$ nm i $\sigma_{kr} = 4$ nm. Wprowadzanie dolnego limitu dla pojawienia się magnetyzmu lepiej wyjaśnia dane eksperymentalne niż warstwa niemagnetyczna. Dla $D_{kr} = 0$ grubość S_{th} minimalizująca błąd to ok. 0.4 nm. Zmniejszając grubość warstwy, dobre dopasowanie można otrzymać przy pomocy zwiększania D_{kr} . Co ciekawe, szerokość rozkładu $M_{vol}(D)$ nie ma istotnego znaczenia, ale najlepsze dopasowanie uzyskuje się korzystając ze skokowej zmiany M dla $D = 4.95$ nm i $S_{th} = 0$ nm.

Nieco inne wartości uzyskuje się dla $EE = 6404.8$ eV, która była prowadzona dłużej i była bliska nasycenia. Dopasowanie może zostać wykonane dla większej ilości danych, ale z drugiej strony początek reakcji, kluczowy, ma stosunkowo mniejszą wagę. Różnica pomiędzy wprowadzeniem otoczki i rozkładu $M_{vol}(D)$ jest widoczna na początku reakcji, ale błąd dopasowania w całym zakresie jest podobny. Minimum występuje dla $D_{kr} \approx 4.45$ nm, $S_{th} \approx 0.17$ nm i $\sigma_{kr} \approx 0.6$ nm (co oznacza D rdzenia ok. 4.1 nm). Dokładne wartości S_{th} i σ_{kr} są zależne od normalizacji M_{exp} i M_{sim} i mieszczą się w zakresach odpowiednio 0-0.23 nm i 0-0.6 nm, ale wartość D_{kr} mieści się w stosunkowo wąskim zakresie 4.2-4.6 nm.

Wybór M_{vol} materiału nie ma dużego wpływu na wyniki, najprawdopodobniej z powodu normalizacji krzywych i o wiele mniejszego wpływu na moment cząstek i kształt $L(H)$ niż ich rozmiar. Zmniejszenie magnetyzacji nasycenia rdzenia aż o połowę powoduje przede wszystkim spadek grubości niemagnetycznej otoczki, co intuicyjnie zgadza się z pomiarami magnetometrycznymi, w których grubość otoczki efektywnie determinuje moment możliwy do uzyskania dla danej ilości żelaza. Nie ma powodu do zmiany temperatury, ale ciekawostką może być, że nawet zmiana o ± 200 K nie ma istotnego wpływu na wyniki. Nie ma również powodu do zmiany natężenia pola magnetycznego, ale pole magnetyczne od 0.3 T wzwyż właściwie nie zmienia wyników, natomiast poniżej 0.2 T powoduje spadek D_{kr} . Dla 0.1 T wynosi ono 2.85 nm.



Rys. 5.58. Błąd dopasowania M_{sim} do M_{exp} dla szerokiego zakresu parametrów dopasowania dla syntezy magnetytu, dla $EE = 6403.9 \text{ eV}$ i $EE = 6404.8 \text{ eV}$.

Dla syntezy w $200 \text{ }^\circ\text{C}$ w celu dopasowania danych zmiana wielkości w czasie została zwiększona trzykrotnie, co wynika z badań szybkości syntezy w magnetometrze VSM wyposażonym w piecyk. Uzyskane parametry to $D_{kr}=4.2 \text{ nm}$, a $S_{th}=0.4 \text{ nm}$, przy czym zmniejszenie S_{th} do zera istotnie zwiększa błąd dopasowania.

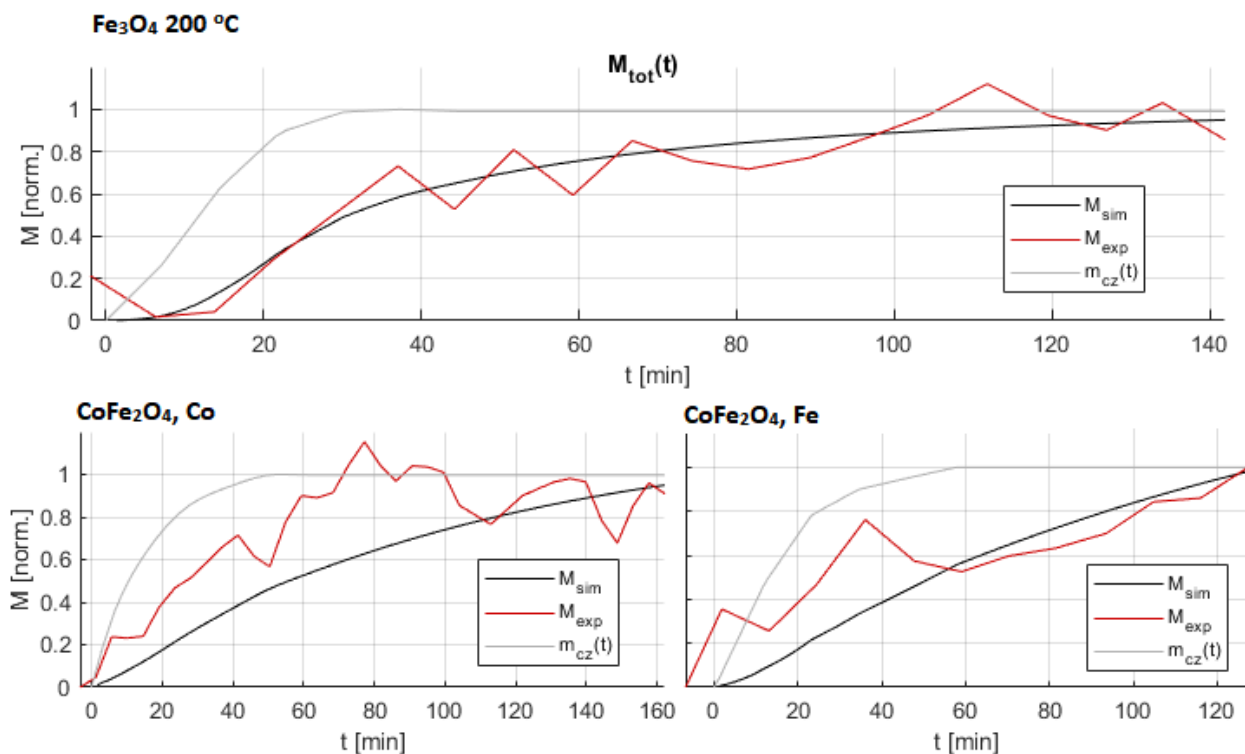
Wyniki dla CoFe_2O_4

Dopasowanie dla syntezy ferrytu kobaltowego jest tym lepsze, im mniejsze są wartości D_{kr} , S_{th} , ale sygnał MCD rośnie zbyt szybko, aby mógł zostać dopasowany za pomocą powyżej opisanego modelu. Krzywe $M_{tot}(t)$ dla zerowych wartości parametrów są zaprezentowane na rysunku 5.59. Warto zwrócić uwagę, że wyznaczona amplituda MCD dla kobaltu spada z czasem powyżej 80 min. Krzywe M_{exp} i M_{sim} są wyrównywane na końcu mierzonego zakresu, ponieważ zasadniczo powinny tam być najbliższe nasycenia i o najwyższych wartościach, a co za tym idzie najlepszym stosunku sygnału do szumu. Powoduje to względny wzrost M_{exp} na początku reakcji i znaczne pogorszenie dopasowania. Dopasowanie jest lepsze przy użyciu funkcji wzrostu cząstek dopasowanej do pomiarów wielkości z dowolną potęgą ($\langle D \rangle(t) = 0.79 \cdot t^{0.36}$), które zwraca niezerowe parametry, tj. $D_{kr} \approx 0.1 \text{ nm}$, $S_{th} \approx 0.1 \text{ nm}$.

Dla pre-piku krawędzi żelaza magnetyzm również pojawia się szybciej niż wynika z opisanego modelu. Niestety ilość danych dla ferrytu kobaltowego jest zbyt mała, aby uzyskać wysoką pewność dla dopasowania.

W porównaniu do wcześniejszych prób oszacowania D_{kr} wynik dla magnetytu jest podobny i wynosi ok. 4.5 nm , natomiast dla ferrytu kobaltowego wartość D_{kr} wynosi ok. 0 nm , w porównaniu do wcześniejszych ok. 2 nm . Głównym powodem jest najprawdopodobniej uwzględnienie małej koncentracji cząstek o strukturze spinelu na początku reakcji. Dla magnetytu ta koncentracja wysyca się przed pojawieniem się magnetyzmu, natomiast dla ferrytu kobaltowego rośnie w zbliżonym tempie. Z tego powodu wynik bliżej 0 nm jest bardziej uzasadniony.

Podsumowując, istnienie dolnego limitu magnetyzmu D_{kr} dla magnetytu lepiej wyjaśnia zmierzony sygnał w zaproponowanym modelu niż wprowadzenie otoczki niemagnetycznej. Wartość D_{kr} można oszacować na 4.5 nm . Symetryczne rozmycie D_{kr} nie ma istotnego wpływu na wyniki, ale większość wyników sugeruje



Rys. 5.59. Dopasowanie modelu wzrostu magnetyzmu dla syntezy Fe_3O_4 w $200\text{ }^\circ C$ i dla sygnału MCD na krawędzi kobaltu i żelaza dla syntezy $CoFe_2O_4$.

znikome rozmycie. Grubość niemagnetycznej otoczki waha się od 0 do ok. 0.2 nm (a nawet 0.4 dla reakcji w podwyższonej temperaturze). Wartości zgodne z resztą badań to $D_{kr} \approx 4.5\text{ nm}$ i $S_{th} \approx 0.1$ (szerokość jednej komórki elementarnej). Niepewność tego wyniku wiąże się z wieloma czynnikami, założeniami i niedokładnością kilku metod pomiarowych. Na podstawie wszystkich wyników przeprowadzonych prac badawczych można określić górną granicę niepewności dla wyniku $D_{kr} \approx 4.5\text{ nm}$ na $\pm 1\text{ nm}$. Warto przy tym nadmienić, że wykorzystanie innych danych dla zaproponowanego modelu niż uzasadnionych w treści pracy, np. innego dopasowania do wyników TEM i SAXS albo innej magnetyzacji nasycenia materiału, nie zwraca wartości D_{kr} spoza przedziału od 4 do 5 nm.

Sygnał magnetyczny dla ferrytu kobaltowego rośnie szybciej niż wynika z modelu, a najlepsze dopasowanie można otrzymać zarzucając poprawki na krytyczny rozmiar cząstek i niemagnetyczną otoczkę. Być może klastry tworzące się przed uformowaniem struktury spinelu są już magnetyczne.

5.7 WNIOSKI Z WYNIKÓW POMIAROWYCH

Kompleksowe badania wykonane podczas realizacji pracy doktorskiej pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków w odniesieniu do wytwarzanych w badanych syntezach nanocząstek:

- W syntezie bazującej na termicznej dekompozycji acetyloacetonianu żelaza w alkoholu benzylovym wytwarzane są cząstki magnetytu dobrej jakości, które dla małych rozmiarów wykazują niedomiar jonów żelaza w pozycjach tetraedrycznych.
- W analogicznej reakcji z dodatkiem acetyloacetonianu kobaltu wytwarzane są nanocząstki o strukturze niestechiometrycznego ferrytu kobaltowego, który posiada mały stopień odwrócenia, tj. wiele jonów Co wchodzi w pozycje tetraedryczne. Ilość jonów Fe^{2+} jest na poziomie ok. 60% ilości obserwowanej dla magnetytu.

- Po dowolnym czasie reakcji cząstki ferrytu kobaltowego są w dużym przybliżeniu o ok. 20% większe niż cząstki magnetytu.
- W czasie przechowywania próbek cząstki aglomerują w sposób trudny do odwrócenia i najprawdopodobniej zachodzą silne oddziaływania typu dipol-dipol pomiędzy cząstkami.
- Większe cząstki łatwiej aglomerują, niezależnie od wykształconego magnetyzmu.
- W czasie przechowywania cząstki magnetytu ulegają częściowemu utlenieniu w czasie rzędu miesiąca. Mniejsze cząstki prawdopodobnie ulegają utlenieniu szybciej. Są całkowicie utlenione w czasie krótszym niż 2 miesiące. Nanocząstki ferrytu kobaltowego są stabilne, mimo obecności jonów Fe^{2+} .
- Nanocząstki magnetytu nie są magnetyczne od początku formowania, natomiast nanocząstki ferrytu kobaltowego stają się magnetyczne zaraz po utworzeniu struktury spinelu, a wzrost magnetyzmu w syntezie jest ograniczony przede wszystkim przez tempo formowania spinelu.
- Krytyczny rozmiar, powyżej którego nanocząstki magnetytu uzyskiwane w badanej syntezie uzyskują dalekozasięgowe uporządkowanie magnetyczne i stają się superparamagnetyczne wynosi ok. 4.5 nm, przy czym zmiana z wielkością zachodzi najprawdopodobniej w sposób skokowy.
- Uporządkowanie magnetyczne w nanocząstkach magnetytu wiąże się ze stałą konfiguracją poziomów energetycznych, związaną ze stopniem wypełnienia luk tetraedrycznych. Natomiast w syntezowanym nieidealnym ferrycie kobaltowym nie udało się potwierdzić takiej zależności, a więc mogą w nim zachodzić zmiany z wielkością, które mają wpływ na magnetyzm, ale nie jego zanik.
- Nanocząstki Fe_3O_4 są superparamagnetyczne nawet w temperaturze 80 K.
- $CoFe_2O_4$ w temperaturze 80 K wykazują koercję nawet po 20 minutach syntezy. Koercja $CoFe_2O_4$ rośnie bardzo szybko z rozmiarem i po ok. 2 godzinach syntezy osiąga więcej niż 0.25 T przy pomiarze w 80 K.
- Pole o indukcji 1.7 T jest za małe, aby przybliżyć magnetyczne nasycenie próbek po krótkim czasie syntezy, a dla próbek $CoFe_2O_4$, aby dokładnie zmierzyć pole koercji w niskich temperaturach.

Zmiany strukturalne podczas syntezy udało się określić głównie dzięki pomiarom RIXS-MCD i analizie widm za pomocą metody MCR-ALS. Najważniejsze wnioski dotyczące przebiegu syntezy to:

- Analiza MCR-ALS pozwala na odnalezienie podstawowych składowych widm i ich koncentracji, których kombinacja liniowa dobrze oddaje zmierzone widma. Kombinacja ta jest pozbawiona szumu i właściwie oddaje intensywność pików bez filtrowania danych.
- Pozycja krawędzi żelaza zmienia się zgodnie z ilością jonów Fe^{2+} , ale też odpowiada koncentracji produktu, a zatem nie zachodzi początkowe formowanie innego tlenku i redukcja w kolejnym kroku.
- Zmiany strukturalne w syntezie Fe_3O_4 zachodzą wolniej i w sposób bardziej skomplikowany. Tempo syntezy jest ograniczone poprzez reakcję przypowierzchniową, tj. odrywanie organicznych ogonów, formowanie bliskiego otoczenia jonów o koordynacji zbliżonej do spinelu i redukcję żelaza. Po redukcji żelazo zostaje wbudowane w strukturę spinelu ze skłonnością do zajmowania luk oktaedrycznych, a tempo zmian w najbliższym otoczeniu żelaza skokowo

zwalnia. Początkowa pozycja jonów jest na tyle zaburzona, że nie pojawia się uporządkowanie magnetyczne. W powiększającej się strukturze spinelu zachodzi reorganizacja jonów pomiędzy pozycjami sieci ze wzrostem ilości jonów w pozycjach tetraedrycznych. Wraz z tym wzrostem pojawia się magnetyzm i deformacja oktaedrycznego otoczenia jonów. Powodem pojawienia się magnetyzmu jest najprawdopodobniej silne sprzężenie antyferromagnetyczne pomiędzy lukami tetraedrycznymi i oktaedrycznymi, które jest w stanie uporządkować momenty magnetyczne w cząstce dopiero po zajęciu przez jony optymalnych pozycji.

- Zmiany strukturalne w syntezie CoFe_2O_4 postępują ok. dwukrotnie szybciej niż w syntezie Fe_3O_4 . Prekursory ulegają szybszemu rozkładowi, a przerwa na redukcję żelaza pomiędzy utworzeniem bliskiego otoczenia jonu a formowaniem struktury spinelu jest znacząco zredukowana. Jony kobaltu po rozpadzie prekursora od razu wbudowują się w strukturę spinelu, zajmując zarówno pozycje tetraedryczne jak i oktaedryczne. Obecność prekursora kobaltu przyspiesza rozkład prekursora żelaza. Tempo wbudowywania się jonów Co i Fe w strukturę spinelu jest takie samo. Jony kobaltu stabilizują jony w strukturze, hamują utlenianie żelaza, wprowadzają wysoką anizotropię magnetokrystaliczną i wymuszają uporządkowanie magnetyczne nawet w najmniejszych cząstkach.

Należy zauważyć, że generalizacja wniosków na dowolne nanocząstki magnetytu i ferrytu kobaltowego nie jest możliwa, ponieważ wykonane badania dotyczą specyficznej ścieżki formowania nanocząstek. Natomiast zastosowana metodologia i rozwiązania napotykaných problemów mają potencjał do wykorzystania w badaniach *in-situ* procesów formowania nanocząstek w innego rodzaju syntezach, oraz pozostałych projektach skupiających się na podobnych aspektach badań.

6 ZAKOŃCZENIE

W pracy badawczej została podjęta tematyka połączenia badań nad nanocząstkami magnetycznymi z wysokorozdzielczą spektroskopią rentgenowską wykorzystującą efekt magnetycznego dichroizmu kołowego. Została potwierdzona możliwość zastosowania spektroskopii RIXS-MCD do badań biegnącej syntezy nanocząstek. Badania takie pozwoliły na jednoczesne określenie wielu aspektów syntezy i nanocząstek, w tym przede wszystkim podstaw formowania struktury i magnetyzmu. W stosunku do badań *ex-situ* w warunkach laboratoryjnych metoda RIXS-MCD wykazuje szereg zalet:

- Pozwala na uzyskanie ciągłych danych bez przygotowywania i testowania wielu próbek.
- Uzyskane dane dotyczą produktu, który nie ulega niepożądanym zmianom związanym z warunkami przechowywania i długotrwałym czasem pomiaru innymi metodami.
- Magnetyzm jest mierzony z ograniczeniem oddziaływań dipol-dipol oraz wpływu substancji w otoczeniu badanych cząstek.
- Metoda jest selektywna ze względu na wybrany pierwiastek i pozwala na śledzenie przemian różnych związków, ale jednocześnie zasadniczo jest w stanie mierzyć dowolny pierwiastek.

Uzyskane dane pozwoliły na stworzenie i wykorzystanie modelu wzrostu magnetyzmu w nanocząstkach z uwzględnieniem dolnego limitu dla pojawienia się superparamagnetyzmu, a także oszacowanie tego limitu. Wykorzystanie technik TEM, VSM, RIXS-MCD oraz metody MCR-ALS wiązały się z unikatowymi wyzwaniami, na które zostały zaproponowane rozwiązania.

Zastosowana metodologia może zostać wykorzystana jako niezwykle użyteczne narzędzie do badań podstawowych w zakresie przebiegu syntez i rozwoju struktury i magnetyzmu w produktach syntezy, ale także do projektowania nanocząstek o pożądanych właściwościach, w tym w szczególności ograniczeniu wielkości nanocząstek przy jednoczesnym zachowaniu silnych właściwości magnetycznych.

Wyniki nakierowują na problemy badawcze, jakie w przyszłości będą wymagać rozwiązania. Zmiany w strukturze nanocząstek w czasie pomiędzy syntezą nanocząstek a badaniami wskazują, że potrzebna jest kontrola tych zmian oraz potencjalnie sposoby ich powstrzymywania. Natomiast pomiary RIXS wykazały, że wysokorozdzielcze widma kryją w sobie wiele użytecznych informacji, ale ich wyłuskanie wymaga postępu w modelach teoretycznych, w szczególności w obliczeniach multipletowych dla nieidealnych struktur.

7 REFERENCJE

1. Ryzhii, V. & Khmyrova, I. Electron and photon effects in imaging devices utilizing quantum dot infrared photodetectors and light-emitting diodes. *Photodetectors Mater. Devices V* **3948**, 206 (2000).
2. Sony. SONY ANNOUNCES 2013 BRAVIA TVS. <https://web.archive.org/web/20130308100416/https://blog.sony.com/press/sony-announces-2013-bravia-tvs/> (2013).
3. Prieto, G., Shakeri, M., De Jong, K. P. & De Jongh, P. E. Quantitative relationship between support porosity and the stability of pore-confined metal nanoparticles studied on CuZnO/SiO₂ methanol synthesis catalysts. *ACS Nano* **8**, 2522–2531 (2014).
4. De Jong, W. H. & Borm, P. J. A. Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards. *Int. J. Nanomedicine* **3**, 133–149 (2008).
5. Park, K. Facing the truth about nanotechnology in drug delivery. *ACS Nano* **7**, 7442–7447 (2013).
6. Liu, S. *et al.* UV-resistant holographic data storage in noble-metal/semiconductor nanocomposite films with electron-acceptors. *Opt. Mater. Express* **8**, 1143 (2018).
7. Ma, Z., Mohapatra, J., Wei, K., Liu, J. P. & Sun, S. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Anisotropy, and Applications. *Chem. Rev.* (2021) doi:10.1021/acs.chemrev.1c00860.
8. Donderici, B., Guner, B., Goodman, G. D. & Neil, W. L. Ferrofluid tool for isolation of objects in a wellbore. (2013).
9. Sahoo, R. *et al.* Design of smart lubricants using the inverse ferrofluid approach. *Tribol. Int.* **166**, (2022).
10. Huang, W. & Wang, X. Ferrofluids lubrication: A status report. *Lubr. Sci.* **28**, 3–26 (2016).
11. Guido, E., Blachowicz, T. & Andrea, E. Magnetic 3D-Printed Composites—Production and Applications. *Polymers (Basel)*. **14**, 3895 (2022).
12. Kuciakowski, J. *et al.* Selective magnetometry of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in liquids. *Nanoscale* **12**, 16420–16426 (2020).
13. Grote, L. *et al.* X-ray studies bridge the molecular and macro length scales during the emergence of CoO assemblies. *Nat. Commun.* **12**, (2021).
14. Pitala, K., Ablett, J. M., Szkudlarek, A., Kollbek, K. & Sikora, M. Impact of chemical segregation on magnetic anisotropy of iron oxide films. *J. Magn. Magn. Mater.* **564**, (2022).
15. Juhin, A. *et al.* Direct evidence for an interdiffused intermediate layer in bi-magnetic core-shell nanoparticles. *Nanoscale* **6**, 11911–11920 (2014).
16. Daffé, N. *et al.* Nanoscale Distribution of Magnetic Anisotropies in Bimagnetic Soft Core–Hard Shell MnFe₂O₄@CoFe₂O₄ Nanoparticles. *Adv. Mater. Interfaces* **4**, (2017).
17. Bandow, S. & Kimura, K. Disappearance of long range spin-order in ultrafine magnetite particles. *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **19**, 271–273 (1991).
18. Elnaggar, H. *et al.* Temperature-Driven Self-Doping in Magnetite. *Phys. Rev. Lett.* **127**, (2021).
19. Lee, J., Kwon, S. G., Park, J. G. & Hyeon, T. Size Dependence of Metal-Insulator Transition in Stoichiometric Fe₃O₄ Nanocrystals. *Nano Lett.* **15**, 4337–4342 (2015).
20. Song, Q. & John Zhang, Z. Correlation between spin-orbital coupling and the superparamagnetic properties in magnetite and cobalt ferrite spinel nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **110**, 11205–11209 (2006).
21. Lamouri, R. *et al.* Size effect on the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles: A Monte Carlo study. *Ceram. Int.* **46**, 8092–8096 (2020).
22. J. H., H. A. H. & Gimm. Pair, Triplet, and Total Atomic Cross Sections (and Mass Attenuation Coefficients) for 1 MeV to 100 GeV Photons in Elements Z=1 to 100. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9**, 1023–1148 (1980).
23. Cha, W. *et al.* Utilizing broadband X-rays in a Bragg coherent X-ray diffraction imaging experiment. *J. Synchrotron Radiat.* **23**, 1241–1244 (2016).
24. Vicente, R. A., Neckel, I. T., Sankaranarayanan, S. K. R. S., Solla-Gullon, J. & Fernández, P. S. Bragg Coherent Diffraction Imaging for in Situ Studies in Electrocatalysis. *ACS Nano* **15**, 6129–6146 (2021).
25. Campbell, H. N. X-Ray absorption in a crystal set at the bragg angle. *J. Appl. Phys.* **22**, 1139–1142

- (1951).
26. Malgrange, C., Varga, L., Giles, C. M., Rogalev, A. & Goulon, J. Phase plates for x-ray optics. *X-Ray Opt. Des. Performance, Appl.* **3773**, 326 (1999).
 27. Holzwarth, U. & Gibson, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 534 (2011).
 28. Fornalski, K. W. Simple empirical correction functions to cross sections of the photoelectric effect, Compton scattering, pair and triplet production for carbon radiation shields for intermediate and high photon energies. *J. Phys. Commun.* **2**, 035038 (2018).
 29. Davisson, M. C. *Interaction of gamma-radiation with matter Alpha-, Beta- and Gamma-ray Spectroscopy.* (1965).
 30. Amptek Inc. Amptek application notes, X-ray Tube Filters. <https://www.amptek.com/resources/application-notes>.
 31. Ellis, A. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis using X-ray tube excitation. in *Handbook of X-Ray Spectrometry* (eds. van Grieken, R. & Markowicz, A.) 204–207 (Marcel Dekker, Inc, 2002).
 32. Kuciakowski, J. *et al.* Thermal Decomposition Pathways of Zn_xFe_{3-x}O₄ Nanoparticles in Different Atmospheres. *Ind. Eng. Chem. Res.* **61**, 12532–12544 (2022).
 33. Willmott, P. *An introduction to synchrotron radiation: Techniques and applications. An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications* (2011). doi:10.1002/9781119970958.
 34. Nilsson, A. & Mårtensson, N. Initial and final state rules in X-ray spectroscopies of adsorbates. *Phys. B Phys. Condens. Matter* **208–209**, 19–22 (1995).
 35. Kisiel, A. *Synchrotron jako narzędzie: zastosowania promieniowania synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego. Synchrotron Radiation in Natural Science* vol. 5 (2006).
 36. Teo, B. K. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis.* (Springer - Verlag, 1986).
 37. Sayers, D. E., Stern, E. A. & Lytle, F. W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204–1207 (1971).
 38. Rehr, J. J. & Albers, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621–654 (2000).
 39. Rehr, J. J. *et al.* Ab initio theory and calculations of X-ray spectra. *Comptes Rendus Phys.* **10**, 548–559 (2009).
 40. Retegan, M. Crispy: v0.7.3. (2019) doi:10.5281/zenodo.1008184.
 41. Stavitski, E. & de Groot, F. M. F. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges. *Micron* **41**, 687–694 (2010).
 42. Zimmermann, P. *et al.* Modern X-ray spectroscopy: XAS and XES in the laboratory. *Coord. Chem. Rev.* **423**, (2020).
 43. Vankó, G. *et al.* Intersite 4p-3d hybridization in cobalt oxides: a resonant x-ray emission spectroscopy study. 1–7 (2008).
 44. Farges, F. Ab initio and experimental pre-edge investigations of the Mn K -edge XANES in oxide-type materials. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, (2005).
 45. Yamamoto, T. Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: Electric dipole or quadrupole? *X-Ray Spectrom.* **37**, 572–584 (2008).
 46. Glatzel, P. & Bergmann, U. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - Electronic and structural information. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 65–95 (2005).
 47. Sikora, M. *et al.* Strong K-edge magnetic circular dichroism observed in photon-in-photon-out spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010).
 48. Westre, T. E. *et al.* A multiplet analysis of Fe K-edge 1s → 3d pre-Edge features of iron complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6297–6314 (1997).
 49. Griffiths, D. J. *Introduction to Electrodynamics.* (Prentice-Hall Inc., 1999).
 50. Strzałkowski, A. *Wstęp do fizyki jądra atomowego.* (Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1978).
 51. De Groot, F. M. F., Krisch, M. H. & Vogel, J. Spectral sharpening of the Pt L edges by high-resolution x-ray emission. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **66**, 1–7 (2002).
 52. Kowalik, I. A. Element specific magnetometry combining X-ray circular with linear dichroism: Fundamentals and applications. *Acta Phys. Pol. A* **127**, 831–849 (2015).
 53. Spaeth, P. *et al.* Photothermal Circular Dichroism of Single Nanoparticles Rejecting Linear Dichroism

- by Dual Modulation. *ACS Nano* **15**, 16277–16285 (2021).
54. Webb, R. L. Circular Dichroism. Principles and Applications, Second Edition Edited by Nina Berova, Koji Nakanishi, and Robert W. Woody. Wiley-VCH Publishers, New York. 2000. xix + 877 pp. 18.5 × 26 cm. ISBN 0 47133003 5. \$195.00. *J. Med. Chem.* **44**, 1122–1122 (2001).
 55. Beaurepaire, E., Bulou, H., Joly, L. & Scheurer, F. *Magnetism and Synchrotron Radiation: Towards the Fourth Generation Light Sources*. Springer (Springer, 2013). doi:10.1007/978-3-319-03032-6.
 56. Krizek, F. *et al.* Atomically sharp domain walls in an antiferromagnet. *Sci. Adv.* **8**, (2022).
 57. Friese, M. E. J., Rubinsztein-Dunlop, H., Gold, J., Hagberg, P. & Hanstorp, D. Optically driven micromachine elements. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 547–549 (2001).
 58. Curtis, J. E. & Grier, D. G. Structure of Optical Vortices. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 4 (2003).
 59. Grier, D. G. A revolution in optical manipulation. *Nature* **424**, 810–816 (2003).
 60. Stöhr, J. & Siegmann, H. C. Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics. *Magn. From Fundam. to Nanoscale Dyn.* **152**, 1–822 (2006).
 61. Sikora, M. *et al.* 1s2p resonant inelastic x-ray scattering-magnetic circular dichroism: A sensitive probe of 3d magnetic moments using hard x-ray photons. *J. Appl. Phys.* **111**, (2012).
 62. Lafuerza, S. *et al.* New reflections on hard X-ray photon-in/photon-out spectroscopy. *Nanoscale* **12**, 16270–16284 (2020).
 63. Kakkar, R. *Atomic and molecular spectroscopy: Basic concepts and applications*. *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Concepts and Applications* (2015). doi:10.1017/CBO9781107479999.
 64. Zimmermann, P. Crystal Field Multiplet Calculations and the Magnetic Circular Dichroism of CrO₂ in Resonant Inelastic X-ray Scattering. (2018).
 65. Wu, R., Wang, D. & Freeman, A. J. First principles investigations of MCD spectra and sum rules for 3d transition metal surfaces. *J. Magn. Magn. Mater.* **132**, 103–123 (1994).
 66. Wu, R. & Freeman, A. J. Limitation of the magnetic-circular-dichroism spin sum rule for transition metals and importance of the magnetic dipole term. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1994–1997 (1994).
 67. Philip, J. & Laskar, J. M. Optical Properties and Applications of Ferrofluids—A Review. *J. Nanofluids* **1**, 3–20 (2013).
 68. Laskar, J. M., Philip, J. & Raj, B. Light scattering in a magnetically polarizable nanoparticle suspension. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **78**, (2008).
 69. de Mendonça, E. S. D. T. *et al.* Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles. *Surfaces and Interfaces* **14**, 34–43 (2019).
 70. Abo, G. S. *et al.* Definition of magnetic exchange length. *IEEE Trans. Magn.* **49**, 4937–4939 (2013).
 71. Li, Q. *et al.* Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles. *Sci. Rep.* **7**, (2017).
 72. Lee, J. S., Cha, J. M., Yoon, H. Y., Lee, J. K. & Kim, Y. K. Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. *Sci. Rep.* **5**, (2015).
 73. Donnelly, C. *et al.* Experimental observation of vortex rings in a bulk magnet. *Nat. Phys.* **17**, 316–321 (2021).
 74. Almeida, T. P. *et al.* Visualized effect of oxidation on magnetic recording fidelity in pseudo-single-domain magnetite particles. *Nat. Commun.* **5**, (2014).
 75. Roberts, A. P. *et al.* Resolving the Origin of Pseudo-Single Domain Magnetic Behavior. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **122**, 9534–9558 (2017).
 76. Bono, R. K., Tarduno, J. A. & Cottrell, R. D. Primary pseudo-single and single-domain magnetite inclusions in quartzite cobbles of the Jack Hills (Western Australia): Implications for the Hadean geodynamo. *Geophys. J. Int.* **216**, 598–608 (2019).
 77. Stoner, E., C. & Wohlfarth, E., D. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.* **240**, 599–642 (1948).
 78. Kashevsky, B. E., Kashevsky, S. B. & Zholid, A. M. Magnetic hyperthermia with hard-magnetic particles: Solid and liquid systems of paired Stoner-Wohlfarth particles. *J. Magn. Magn. Mater.* **477**, 307–316 (2019).
 79. Brown, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.* **130**, 1677–1686 (1963).
 80. Pfeiffer, H. Determination of anisotropy field distribution in particle assemblies taking into account thermal fluctuations. *Phys. Status Solidi* **118**, 295–306 (1990).
 81. Mele, N. G., Arrieta Gamarra, D. I., Mendoza Zélis, P., Sánchez, F. H. & Pasquevich, G. A. Evaluation

- of Nanoparticle-size distribution with Mössbauer Effect spectroscopy. *Hyperfine Interact.* **243**, (2022).
82. Ahrentorp, F. *et al.* Sensitive high frequency AC susceptometry in magnetic nanoparticle applications. *AIP Conf. Proc.* **1311**, 213–223 (2010).
 83. Mamiya, H., Ohnuma, M., Nakatani, I. & Furubayashim, T. Extraction of blocking temperature distribution from zero-field-cooled and field-cooled magnetization curves. *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3394–3396 (2005).
 84. Bruvera, I. J., Mendoza Zélis, P., Pilar Calatayud, M., Goya, G. F. & Sánchez, F. H. Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *J. Appl. Phys.* **118**, (2015).
 85. Momma, K. & Izumi, F. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653–658 (2008).
 86. Cooper, S. R. *et al.* Evolution of Atomic-Level Structure in Sub-10 Nanometer Iron Oxide Nanocrystals: Influence on Cation Occupancy and Growth Rates. *ACS Nano* **14**, 5480–5490 (2020).
 87. Köhler, T. *et al.* Mechanism of magnetization reduction in iron oxide nanoparticles. *Nanoscale* **13**, 6965–6976 (2021).
 88. Zhang, Z. & Satpathy, S. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B* **44**, 13319–13331 (1991).
 89. Burdett, J. K., Price, S. L. & Price, G. D. Role of the Crystal-Field Theory in Determining the Structures of Spinel. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 92–95 (1982).
 90. Kakde, A. S. *et al.* Evidence of magnetic dilution due to unusual occupancy of zinc on B-site in NiFe₂O₄ spinel nano-ferrite. *J. Solid State Chem.* **300**, (2021).
 91. Broese van Groenou, A., Bongers, P. F. & Stuyts, A. L. Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites. *Mater. Sci. Eng.* **3**, 317–392 (1969).
 92. Zeng, H., Li, J., Liu, J. P., Wang, Z. L. & Sun, S. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. *Nature* **420**, 395–398 (2002).
 93. Weihe, H. & Güdel, H. U. Quantitative Interpretation of the Goodenough - Kanamori Rules: A Critical Analysis. *Inorg. Chem.* **36**, 3632–3639 (1997).
 94. Pali, A. *et al.* Can the double exchange cause antiferromagnetic spin alignment? *Magnetochemistry* **6**, 1–11 (2020).
 95. Fock, J. *et al.* On the ‘centre of gravity’ method for measuring the composition of magnetite/maghemite mixtures, or the stoichiometry of magnetite-maghemite solid solutions, via ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50**, (2017).
 96. Uhl, M. & Siberchicot, B. A first-principles study of exchange integrals in magnetite. *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 4227–4237 (1995).
 97. Néel, M. L. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys. (Paris)*. **12**, 137–198 (1948).
 98. Florez, J. M., Mazo-Zuluaga, J. & Restrepo, J. Ferrimagnetic to paramagnetic transition in magnetite: Mössbauer versus Monte Carlo. *Hyperfine Interact.* **161**, 161–169 (2006).
 99. GR. DIFF. INÉLASTIQUE DES NEUTRONS. Experimental Determination of Exchange Integrals in Magnetite. *Le J. Phys. Colloq.* **32**, C1-1182-C1-1183 (1971).
 100. Aghrich, K. *et al.* Experimental and first-principles study of the origin of the magnetic properties of CoFe₂O₄ spinel ferrite. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **126**, (2020).
 101. Aubert, A., Loyau, V., Pascal, Y., Mazaleyrat, F. & Lobue, M. Dynamic Magnetostriction of CoFe₂O₄ and Its Role in Magnetoelectric Composites. *Phys. Rev. Appl.* **9**, (2018).
 102. Salazar-Kuri, U., Estevez, J. O., Silva-González, N. R. & Pal, U. Large magnetostriction in chemically fabricated CoFe₂O₄ nanoparticles and its temperature dependence. *J. Magn. Magn. Mater.* **460**, 141–145 (2018).
 103. Verwey, E. J. W. Electronic conduction of magnetite (Fe₃O₄) and its transition point at low temperatures [5]. *Nature* **144**, 327–328 (1939).
 104. Aragan, R., Buttrey, D. J., Shepherd, J. P. & Honig, J. M. Influence of nonstoichiometry on the Verwey transition. *Phys. Rev. B* **31**, 430–436 (1985).
 105. Senn, M. S., Wright, J. P. & Attfield, J. P. Charge order and three-site distortions in the Verwey structure of magnetite. *Nature* **481**, 173–176 (2012).

106. Atfield, J. P. Magnetism and the Trimeron Bond. *Chem. Mater.* **34**, 2877–2885 (2022).
107. Lin, J. F. *et al.* Abnormal elastic and vibrational behaviors of magnetite at high pressures. *Sci. Rep.* **4**, (2014).
108. Greaves, C. A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in γ -Fe₂O₃. *J. Solid State Chem.* **49**, 325–333 (1983).
109. Bogart, L. K., Blanco-Andujar, C. & Pankhurst, Q. A. Environmental oxidative aging of iron oxide nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **113**, (2018).
110. Moriya, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.* **120**, 91–98 (1960).
111. Biernacka, K. Badanie ferrytów kobaltowych metodami spektroskopii rentgenowskiej. (Akademia Górniczo-Hutnicza im Stanisława Staszica w Krakowie, 2010).
112. Niederberger, M. & Pinna, N. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*. (Springer, 2009). doi:10.1007/978-1-84882-671-7.
113. Pinna, N. *et al.* Magnetite nanocrystals: Nonaqueous synthesis, characterization, and solubility. *Chem. Mater.* **17**, 3044–3049 (2005).
114. Xie, Y., Kocaefe, D., Chen, C. & Kocaefe, Y. Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials. *J. Nanomater.* **2016**, (2016).
115. Yang, Q. *et al.* A combined approach for deposition and characterization of atomically engineered catalyst nanoparticles. *Catal. Struct. React.* **1**, 125–131 (2015).
116. MANTIS Deposition Ltd. NanoGen50 Nanoparticle Source. [https://saint-tech.lv/pdf/science/Nanoparticle Source. https://saint-tech.lv/pdf/science/Nanoparticles sources.pdf](https://saint-tech.lv/pdf/science/Nanoparticles%20sources.pdf).
117. Jaumann, T. *et al.* The Synthesis of Superparamagnetic Cobalt Nanoparticles Encapsulated in Carbon Through High-pressure CVD. *Chem. Vap. Depos.* **19**, 228–234 (2013).
118. Kurapov, Y. A., Lytvyn, S. Y., Didikin, G. G. & Romanenko, S. M. Electron-Beam Physical Vapor Deposition of Iron Nanoparticles and their Thermal Stability in the Fe–O System. *Powder Metall. Met. Ceram.* **60**, 451–463 (2021).
119. Jiménez, A. A. *et al.* Electro spraying as a Technique for the Controlled Synthesis of Biocompatible PLGA@Ag₂S and PLGA@Ag₂S@SPION Nanocarriers with Drug Release Capability. *Pharmaceutics* **14**, (2022).
120. Das, H. *et al.* Investigations of superparamagnetism in magnesium ferrite nano-sphere synthesized by ultrasonic spray pyrolysis technique for hyperthermia application. *J. Magn. Magn. Mater.* **392**, 91–100 (2015).
121. Song, M. *et al.* Oriented attachment induces fivefold twins by forming and decomposing high-energy grain boundaries. *Science (80-.)*. **367**, 40–45 (2020).
122. Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **22U**, 289–330 (1897).
123. Wagner, C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **65**, 581–591 (1961).
124. Salvador, M. *et al.* Microemulsion synthesis of superparamagnetic nanoparticles for bioapplications. *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 1–17 (2021).
125. Cid, A. Synthesis of NPs by Microemulsion Method. *Microemulsion - a Chem. Nanoreactor [Working Title]* (2018) doi:10.5772/intechopen.80633.
126. Chikan, V. & McLaurin, E. J. Rapid nanoparticle synthesis by magnetic and microwave heating. *Nanomaterials* **6**, (2016).
127. Hangxun, X., Zeiger, B. W. & Suslick, K. S. Sonochemical synthesis of nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2555–2567 (2013).
128. Ali, A. *et al.* Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **9**, 49–67 (2016).
129. Massart, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247–1248 (1981).
130. Cruz, I. F., Freire, C., Araújo, J. P., Pereira, C. & Pereira, A. M. Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future. *Magn. Nanostructured Mater. From Lab to Fab* 59–116 (2018) doi:10.1016/B978-0-12-813904-2.00003-6.
131. Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K., Thomas, S. & Thomas, S. Methods for Synthesis of Nanoparticles

- and Fabrication of Nanocomposites. *Synth. Inorg. Nanomater. Adv. Key Technol.* 121–139 (2018) doi:10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.
132. Hao, Y. & Teja, A. S. Continuous hydrothermal crystallization of α -Fe₂O₃ and Co₃O₄ nanoparticles. *J. Mater. Res.* **18**, 415–422 (2003).
 133. Staniuk, M. M. Puzzling Mechanisms of Nanoparticle Formation – In Situ Studies of Non-Aqueous Sol-Gel Syntheses. *International Symposium: Thermoacoustic Instabilities in Gas Turbines and Rocket Engines* (ETH Zurich, 2016). doi:10.3929/ethz-a-010782467.
 134. Kahn, M. L., Monge, M., Snoeck, E., Maisonnat, A. & Chaudret, B. Spontaneous formation of ordered 2D and 3D superlattices of ZnO nanocrystals. *Small* **1**, 221–224 (2005).
 135. Staniuk, M. *et al.* Puzzling mechanism behind a simple synthesis of cobalt and cobalt oxide nanoparticles: In situ synchrotron X-ray absorption and diffraction studies. *Chem. Mater.* **26**, 2086–2094 (2014).
 136. Torres, T. E. *et al.* Validity of the Néel-Arrhenius model for highly anisotropic Co_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **118**, (2015).
 137. Maraloiu Valentin-Adrian. A multiscale study of magnetic nanovectors : application to USPIO contrast agents for MRI of atherosclerotic inflammation in a murine model. *Thesis-univ. Lyon* (2010).
 138. Maraloiu Valentin-Adrian. A multiscale study of magnetic nanovectors : application to USPIO contrast agents for MRI of atherosclerotic inflammation in a murine model. *Thesis-univ. Lyon* (2010).
 139. Campanini, M. *et al.* Lorentz microscopy sheds light on the role of dipolar interactions in magnetic hyperthermia. *Nanoscale* **7**, 7717–7725 (2015).
 140. Svergun, D. I. & Koch, M. H. J. Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution. *Reports Prog. Phys.* **66**, 1735–1782 (2003).
 141. The National High Magnetic Field Laboratory 45 T Hybrid Magnet. 31.12.2022 <https://nationalmaglab.org/about-the-maglab/around-the-lab/meet-the-magnets/meet-the-45-tesla-hybrid-magnet/> (2022).
 142. Maidana, N. L. *et al.* ⁵⁷Co(n, γ)⁵⁸Co reaction cross section: Thermal and resonance integral measurements and energy dependence. *Phys. Rev. C - Nucl. Phys.* **70**, (2004).
 143. Ullmann, V. Radioactive isotopes for research, medicine, technology. astronuclphysics.info/JadRadFyzika4.htm.
 144. Marszałek, M. Mössbauer Spectroscopy: Basic Principles and Practical Guide to Exotic Mössbauer Isotopes. *Spectrosc. Methods Nanomater. Charact.* **2**, 321–367 (2017).
 145. Bianchi, C. L., Djellabi, R., Ponti, A., Patience, G. S. & Falletta, E. Experimental methods in chemical engineering: Mössbauer spectroscopy. *Can. J. Chem. Eng.* **99**, 2105–2114 (2021).
 146. Fultz, B. Mössbauer Spectrometry. *Charact. Mater.* (2012) doi:10.1002/0471266965.com069.pub2.
 147. Bucher, M. The electron inside the nucleus: An almost classical derivation of the isotropic hyperfine interaction. *Eur. J. Phys.* **21**, 19–22 (2000).
 148. Balerna, A. & Mobilio, S. Introduction to synchrotron radiation. *Synchrotron Radiat. Basics, Methods Appl.* 3–28 (2015) doi:10.1007/978-3-642-55315-8_1.
 149. Wiedemann, H. Synchrotron Radiation Physics. *Synchrotron Light Sources Free. Lasers* 1–41 (2014) doi:10.1007/978-3-319-04507-8_1-1.
 150. Dartyge, E. *et al.* An essential property of synchrotron radiation: linear and circular polarization for X-ray absorption spectroscopy. *J. Phys. I* **2**, 1233–1255 (1992).
 151. de L. Kronig, R. On the Theory of Dispersion of X-Rays. *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 547 (1926).
 152. March, A. M. *et al.* Probing Transient Valence Orbital Changes with Picosecond Valence-to-Core X-ray Emission Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **121**, 2620–2626 (2017).
 153. ID26 - X-RAY ABSORPTION AND EMISSION SPECTROSCOPY. 06 Jan 2023 <https://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/EMD/ID26> (2023).
 154. Sarangi, R. Stanford Synchrotron Radiation Lightsource. www-ssrl.slac.stanford.edu/content/beam-lines/bl6-2b.
 155. ID26 Source Characteristics. 18 May 2022 www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/EMD/ID26/Characteristics.html (2022).
 156. Hirano, K., Ishikawa, T. & Kikuta, S. Perfect crystal X-ray phase retarders. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A* **336**, 343–353 (1993).
 157. ESRF service wiki. http://wikiserv.esrf.fr/id20/index.php/Phase_plates (2009).

158. Kleymentov, E. *et al.* Five-element Johann-type x-ray emission spectrometer with a single-photon-counting pixel detector. *Rev. Sci. Instrum.* **82**, (2011).
159. Rovezzi, M., Lapras, C., Manceau, A., Glatzel, P. & Verbeni, R. High energy-resolution x-ray spectroscopy at ultra-high dilution with spherically bent crystal analyzers of 0.5 m radius. *Rev. Sci. Instrum.* **88**, (2017).
160. Ruckebusch, C., Sliwa, M., Pernot, P., de Juan, A. & Tauler, R. Comprehensive data analysis of femtosecond transient absorption spectra: A review. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**, 1–27 (2012).
161. Jaumot, J., Gargallo, R., De Juan, A. & Tauler, R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: A new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **76**, 101–110 (2005).
162. Jaumot, J., de Juan, A. & Tauler, R. MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **140**, 1–12 (2015).
163. De Juan, A., Jaumot, J. & Tauler, R. Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem. *Anal. Methods* **6**, 4964–4976 (2014).
164. Tauler, R. & de Juan, A. Multivariate Curve Resolution - Tasks for data treatment. https://www.cid.csic.es/homes/rtaqam/tmp/WEB_MCR/download/pdf/ntasks.pdf (2005).
165. Tauler, R. Multivariate Resolution in Chemistry. https://digital.csic.es/bitstream/10261/37051/1/Tauler_Roma.pdf (2011).
166. Manne, R. On the resolution problem in hyphenated chromatography. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **27**, 89–94 (1995).
167. Conti, P., Zamponi, S., Giorgetti, M., Berrettoni, M. & Smyrl, W. H. Multivariate curve resolution analysis for interpretation of dynamic Cu k-edge X-ray absorption spectroscopy spectra for a Cu doped V2O 5 lithium battery. *Anal. Chem.* **82**, 3629–3635 (2010).
168. Voronov, A. *et al.* Multivariate curve resolution applied to in situ X-ray absorption spectroscopy data: An efficient tool for data processing and analysis. *Anal. Chim. Acta* **840**, 20–27 (2014).
169. Ercius, P. & Wang, L. serReader. <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/52488-a-serreader-filename> (2015).
170. Thanh, N. T. K., Maclean, N. & Mahiddine, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem. Rev.* **114**, 7610–7630 (2014).
171. Brandenburg, K. & Putz, H. Crystal Impact Match! <https://www.crystalimpact.com/match>.
172. Van Oorschot, I. H. M. & Dekkers, M. J. Dissolution behaviour of fine-grained magnetite and maghemite in the citrate-bicarbonate-dithionite extraction method. *Earth Planet. Sci. Lett.* **167**, 283–295 (1999).
173. Kim, W. *et al.* A new method for the identification and quantification of magnetite-maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta* **94**, 348–352 (2012).
174. Sharifi Dehsari, H., Ksenofontov, V., Möller, A., Jakob, G. & Asadi, K. Determining Magnetite/Maghemite Composition and Core-Shell Nanostructure from Magnetization Curve for Iron Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **122**, 28292–28301 (2018).
175. Tombuloglu, H. *et al.* Fate and impact of maghemite (γ -Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles in barley (*Hordeum vulgare* L.). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29**, 4710–4721 (2022).
176. Winsett, J. *et al.* Quantitative determination of magnetite and maghemite in iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. *SN Appl. Sci.* **1**, (2019).
177. Khan, U. S. *et al.* Transformation mechanism of magnetite nanoparticles. *Mater. Sci. Pol.* **33**, 278–285 (2015).
178. Alibeigi, S. & Vaezi, M. R. Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of Fe²⁺:Fe³⁺. *Chem. Eng. Technol.* **31**, 1591–1596 (2008).
179. Signorini, L. *et al.* Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **68**, 1–8 (2003).
180. Cooper, S. R. *et al.* Insights into the Magnetic Properties of Sub-10 nm Iron Oxide Nanocrystals through the Use of a Continuous Growth Synthesis. *Chem. Mater.* **30**, 6053–6062 (2018).
181. Breßler, I., Kohlbrecher, J. & Thünemann, A. F. SASfit: A tool for small-angle scattering data analysis using a library of analytical expressions. *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 1587–1598 (2015).
182. Usov, N. A. & Serebryakova, O. N. Equilibrium properties of assembly of interacting superparamagnetic nanoparticles. *Sci. Rep.* **10**, (2020).

183. Van Rijssel, J., Kuipers, B. W. M. & Ern , B. H. Non-regularized inversion method from light scattering applied to ferrofluid magnetization curves for magnetic size distribution analysis. *J. Magn. Magn. Mater.* **353**, 110–115 (2014).
184. Limaye, M. V. *et al.* High coercivity of oleic acid capped CoFe₂O₄ nanoparticles at room temperature. *J. Phys. Chem. B* **113**, 9070–9076 (2009).
185. Long, G. J. & Grandjean, F. Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science. *Mössbauer Spectrosc. Appl. to Magn. Mater. Sci.* (1996) doi:10.1007/978-1-4899-1763-8.
186. Berry, F. J., Skinner, S. & Thomas, M. F. 57Fe Mössbauer spectroscopic examination of a single crystal of Fe₃O₄. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 215–220 (1998).
187. Rancourt, D. G. & Ping, J. Y. Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **58**, 85–97 (1991).
188. Rancourt, D. G., Ping, J. Y., Boukili, B. & Robert, J. L. Octahedral-site Fe²⁺ quadrupole splitting distributions from Mössbauer spectroscopy along the (OH, F)-annite join. *Phys. Chem. Miner.* **23**, 63–71 (1996).
189. Alvarez, M., Tufo, A. E., Zenobi, C., Ramos, C. P. & Sileo, E. E. Chemical, structural and hyperfine characterization of goethites with simultaneous incorporation of manganese, cobalt and aluminum ions. *Chem. Geol.* **414**, 16–27 (2015).
190. Lee, J. S. *et al.* Carbon encapsulation of magnetite nanoparticles enhances magnetism at room-temperature due to spin-polarized charge transfer. *Appl. Phys. Lett.* **118**, (2021).
191. Juhin, A. *et al.* X-ray magnetic circular dichroism measured at the Fe K-edge with a reduced intrinsic broadening: X-ray absorption spectroscopy versus resonant inelastic x-ray scattering measurements. *J. Phys. Condens. Matter* **28**, (2016).