

Ing. Andrej Dvurečenski

Autoreferát dizertačnej práce

**Príspevok k využitiu a rozvoju SQUID magnetometrie pri vývoji a
charakterizovaní nových materiálov a suspenzií na báze nanočastíc
oxidov, supravodičov a nanoštruktúr v iónových kvapalinách**

na získanie akademickej hodnosti doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: Meracia technika

v študijnom odbore: 5.2.54 Meracia technika

Miesto a dátum: Bratislava, august 2016

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta elektrotechniky a informatiky

Ing. Andrej Dvurečenskij

Autoreferát dizertačnej práce

**PRÍSPEVOK K VYUŽITIU A ROZVOJU SQUID MAGNETOMETRIE
PRI VÝVOJI A CHARAKTERIZOVANÍ NOVÝCH MATERIÁLOV A
SUSPENZIÍ NA BÁZE NANOČASTÍC OXIDOV, SUPRAVODIČOV A
NANOŠTRUKTÚR V IÓNOVÝCH KVAPALINÁCH**

Na získanie titulu doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: 5.2.54 meracia technika

Bratislava, august 2016

Dizertačná práca bola vypracovaná v externej forme doktorandského štúdia na Ústave merania, Slovenskej akadémie vied v Bratislave.

Predkladateľ: **Ing. Andrej Dvurečenski**
Ústav merania SAV
Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Školiteľ: **Ing. Ján Maňka, CSc**
Ústav merania SAV
Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Oponenti: **Prof. RNDr. Gustav Plesch, DrSc.**
Katedra anorganickej chémie
Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského
Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

Ing. Štefan Chromik, DrSc.
Elektrotechnický ústav SAV
Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa konáo.....h.

na Ústave merania SAV, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

prof. Ing. Viktor Smieško, PhD.

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	CIELE	2
3	METÓDY	3
4	VÝSLEDKY	3
4.1	Štúdium vlastností vysokoteplotných supravodičov RE-123	3
4.2	Štúdium vlastností nanoštruktúr na báze oxidu vanádu	7
4.3	Štúdium vlastností nanokvapalín a nanočastíc pre bioaplikácie.....	8
4.4	Magnetická charakterizácia suspenzií magnetických nanočastíc, biologických vzoriek a vývoj magnetickej metódy stanovenia obsahu magnetických substancií (železa) v živých bunkách a organizmoch	9
4.5	Magnetická charakterizácia nanoštruktúr pripravených metódou syntézy s využitím iónových kvapalín.....	13
4.6	Štúdium vlastností MAX fáz	16
	ZÁVER A VEDECKÝ PRÍNOS PRÁCE	17
	SUMMARY	19
	LITERATÚRA	21
	PREHEAD PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI	22
	Publikácie v časopisoch v databáze Current Contents	22
	Publikácie v nekarentovaných časopisoch vydaných v zahraničných vydavateľstvách	23
	Publikácie v zborníkoch vydaných v domácich vydavateľstvách.....	24
	Prezentácia publikovaných výsledkov:.....	24
	POZNÁMKY:	26

1 ÚVOD

Získavanie nových poznatkov v oblasti magnetizmu je stále intenzívne aj vďaka poznatkom z iných vedných odborov a neustálym vývojom nových materiálov. Skúmanie fyzikálnych vlastností magnetických nanomateriálov je predmetom vedeckého výskumu v posledných desaťročiach nielen z technologického dôvodu, ale tiež z hľadiska základného vedeckého výskumu, kde sa vykonali rozsiahle štúdie v oblastiach možného využitia magnetických nanočastíc. Aplikovanie nanotechnológií a nanočastíc je v dnešnej dobe také široké, že uplatnenie si našli v každej oblasti, ako je obalová technika, textilný priemysel, automobilizmus, kozmetika, ale i potravinárstvo či biomedicína, čím sa stávajú neoddeliteľnou súčasťou nášho každodenného života. V medicíne vyvolávajú nanočastice veľký záujem najmä v oblasti magnetického cielenia liečiv [1], magnetickej hypertermie [2], lokalizovania choroby a jej liečby.

Najmä magnetické častice oxidu železa, ako sú magnetit, maghemit a hematit, vzbudili záujem vedy. Jednou z charakteristík týchto častíc je ich veľký magnetický moment, ktorý ich predurčuje k výnimočným vlastnostiam, ako napr. k cieľnému transportu liečiva použitím vonkajšieho magnetického poľa. Pri aplikáciách magnetických častíc sa často vyžaduje ich superparamagnetické správanie, teda aby po vypnutí magnetického poľa nezostala žiadna zostatková magnetizácia, čo je dôležité pre ich priemyselné použitie, ako napr. magnetické ukladanie dát, zvyšovanie hustoty magnetických pamäťových zariadení a príprava magnetických kvapalín. Pre biomedicínske a biotechnologické aplikácie sú superparamagnetické vlastnosti dôležité pre prípravu kontrastných látok pre MRI [3], pre diagnostiku prípadne terapiu nádorov, vrátane magnetickej hypertermie, alebo magnetofekcie.

Predkladaná práca predstavuje zhrnutie dosiahnutých výsledkov SQUID magnetometrie v oblasti výskumu vysokoteplotných supravodičov, nanočastíc a je založená na článkoch publikovaných vo vedeckých časopisoch a v zborníkoch z medzinárodných vedeckých konferencií, ktoré tvoria prílohu dizertačnej práce. V oblasti bioaplikácií sú popísané vlastnosti a postupy prípravy nanokvapalín a nanočastíc na báze Fe_3O_4 , kde je ukázané, že magnetické merania sú užitočné pri optimalizácii procesov prípravy suspenzií nanočastíc. Značná pozornosť je venovaná štúdiu procesu zachytenia magnetických nanočastíc živými ľudskými bunkami s využitím SQUID magnetometra. Pomocou magnetických meraní bola navrhnutá magnetická metóda určenia obsahu zachytených magnetických nanočastíc v študovaných rakovinových bunkových líniiach.

2 CIELE

- 1) Stanovenie vhodných magnetických charakteristík (ZFC/FC $M(T)$, $M(H,T)$, $\chi(T)$) a meraných rozsahov pre študované prekurzory, magnetické nanočastice, suspenzie a nanoštruktúry.
- 2) Využitie SQUID magnetometrie pri štúdiu vysokoteplotných supravodičov na báze Eu-123 a Gd-123, ich katiónovej nestechiometrie a vplyvu Cu-Sn, Cu-Ru substitúcií na ich štruktúrne, supravodivé a magnetické vlastnosti v oblasti nad a pod prechodom do supravodivého stavu.
- 3) Využitie SQUID magnetometrie pri optimalizácii parametrov procesov mechanochemickej prípravy superparamagnetických nanočastíc na báze oxidov V_2O a V_2O_3 s využitím soľných matric.
- 4) Využitie SQUID magnetometrie pre vývoj kovových nanočastíc pre bioaplikácie na báze železa a striebra, kde zloženie magnetických nanočastíc je typu jadro@obal. Jadro tvorí magnetit (Fe_3O_4) a vo funkcií obalovej vrstvy bude využitá kyselina olejová, kyselina citrónová, oleát sodný, alebo BSA (proteín hovädzieho séra). Zložené nanočastice budú pripravené chemickou metódou vyzrážania magnetitu z vhodných prekurzorových roztokov obsahujúcich siričitany a chloridy železa. Pre nanočastice na báze striebra bude použitá mechanochemická metóda prípravy s využitím soľnej matrice.
- 5) Magnetická charakterizácia komerčne dostupných suspenzií magnetických nanočastíc s biokompatibilnými obalmi, alebo vyvinutých na pracoviskách SAV.
- 6) Charakterizácia a vývoj magnetickej metódy určovania obsahu magnetických substancií vlastných bioobjektov, ako sú bunky, alebo vzorky tkanív orgánov srdca, pľúc, pečene, mozgu atď. Štúdium možnosti využitia magnetických meraní pri vývoji nových diagnostických a terapeutických metód spojených s homeostázou železa, alebo s využitím multifunkčných magnetických nanočastíc a suspenzií.
- 7) Overenie možností magnetometrických metód pri charakterizovaní a vývoji nových technologických postupov pri príprave nanočastíc, nanoštruktúr na báze Ni, Ni-Fe s využitím iónových kvapalín, alebo pri modifikácii vlastností MAX fáz na báze Ti-Al-C a vývoji metódy prípravy a charakterizovaní MXénénov.

3 METÓDY

Zaoberali sme sa SQUID magnetometrickými meraniami rozličných vzoriek (vysokoteplotných supravodičov, nanočasticami oxidu vanádu a magnetitu, aj so živými bunkami) pri rôznych intenzitách magnetického poľa a teploty na ich supravodivé a magnetické vlastnosti. Tieto merania môžu byť nápomocné pri vývoji metód prípravy nanoobjektov. Inou perspektívnou oblasťou aplikácie magnetometrických metód môže byť oblasť biológie pri stanovení obsahu železa v živých bunkách alebo v oblasti medicíny pri diagnostike a terapie chorôb. Magnetické charakteristiky boli merané s využitím SQUID magnetometra MPMS XL-7 firmy Quantum Design, Obr. 3.1. Pri spracovaní nameraných údajov bolo použité prostredie SigmaPlotu, resp. Originu.



Obr. 3.1 SQUID magnetometer/susceptometer MPMS XL-7 od firmy Quantum Design.

4 VÝSLEDKY

4.1 Štúdium vlastností vysokoteplotných supravodičov RE-123

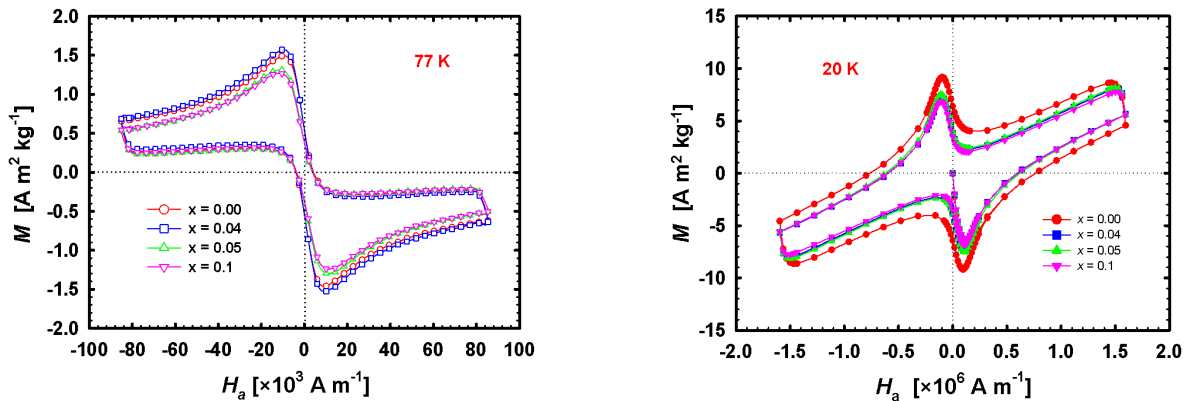
Bol študovaný vplyv nestechiometrie a dopovania vysokoteplotných supravodičov typu RE-123, kde RE = Gd, Eu, najmä na ich magnetické vlastnosti. S ohľadom na úlohu Cu-O₂ rovín bola pozornosť zameraná najmä na substitúcie s Ru a Sn do polohy medi a RE-Ba nestechiometrie. Pre lepšie odlíšenie supravodivého usporiadania a diamagnetického usporiadania bola navrhnutá nová metóda a metodika na odlíšenie spomenutých stavov.

Určenie kritickej teploty prechodu do supravodivého stavu $T_c(R = 0)$ pripravených vzoriek bola stanovená štandardnou štvorzvodovou metódou merania teplotnej závislosti odporu a šírka prechodu ΔT_c bola charakterizovaná 10–90 % kritériom.

Štúdium nestechiometrie bária v systéme $\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_{2\pm x}\text{Cu}_3\text{O}_7$

Štandardnou metódou reakcie v tuhej fáze z komerčne dostupných oxidov Gd_2O_3 , CuO a BaCO_3 s čistotou 99,99 % bolo pripravených niekoľko vzoriek s nominálnym zložením $x = 0, 0,01, 0,02, 0,04, 0,05, 0,07, 0,1$. Bol pozorovaný odlišný vplyv prebytku ($\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_7$) alebo nedostatku ($\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$) obsahu Ba s ohľadom na stechiometrickú hodnotu ($x = 0$) na supravodivé a magnetické vlastnosti skúmaných vzoriek. Kritická teplota T_c (je funkciou dopovania) ako aj šírka prechodu do supravodivého prechodu ΔT_c sa len veľmi málo mení s narastajúcim prebytkom Ba, kým vzorky s nedostatkom Ba vykazujú omnoho výraznejší vplyv na uvedené charakteristiky.

Na vzorkách boli vykonané merania hmotnostnej magnetizácie pri dvoch intenzitách magnetického poľa a pri dvoch rôznych teplotách, Obr. 4.1. Získané výsledky hmotnostnej magnetizácie pri vyššej teplote ukazujú na pozitívny vplyv mierneho prebytku dopovania Ba na stabilizáciu T_c a ΔT_c , ale aj hysterézie magnetizácie pri malom poli. Preto môže byť úroveň Ba nestechiometrie použitá pri regulácii kritickej prúdovej hustoty s ohľadom na pracovnú teplotu a rozsah aplikovaného magnetického poľa.



Obr. 4.1 M vs. H_a závislosti pre $\text{Gd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pri 77 K vľavo a pri 20 K vpravo.

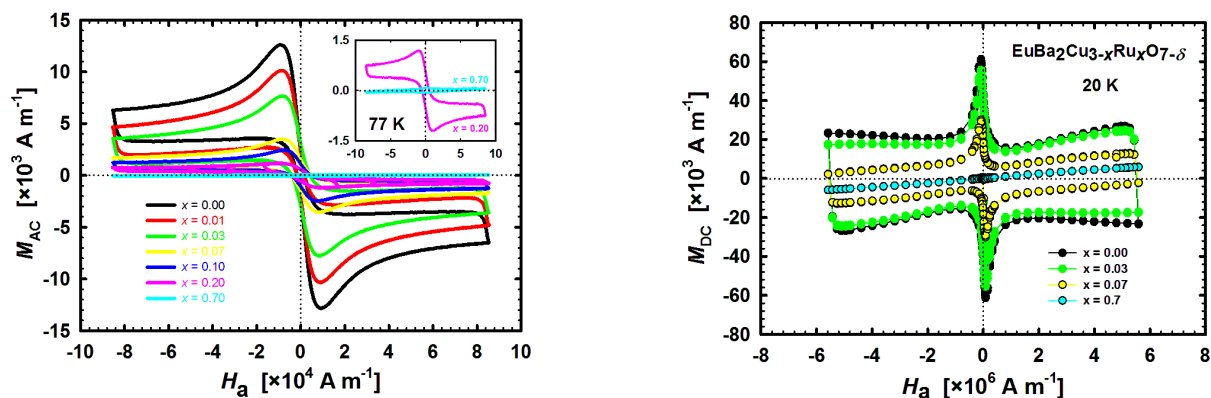
Taktiež sa merali teplotné závislosti pripravených vzoriek pri dvoch intenzitách magnetického poľa. Z teplotných závislostí ZFC (vzorky sú chladené pri nulovom magnetickom poli) molárnej magnetickej susceptibility pre vzorky s nedostatkom Ba je zrejmé, že veľká hodnota aplikovaného magnetického poľa výrazne zvyšuje vplyv magnetického oproti supravodivému usporiadaniu. Z uvedených nameraných magnetických údajov fitovaných Curieho-Weissovou teplotnou závislosťou boli odhadnuté hodnoty Weissovej teploty a efektívneho magnetického momentu. Zmena intenzity magnetického poľa z veľkého poľa na malé pole, má len malý vplyv na zmenu

hodnoty efektívneho magnetického momentu, avšak vedie k rádovej zmene Weissovej teploty. Výsledky poukazujú na úlohu výmennej interakcie iónov Gd a vplyv štrukturálneho neusporiadania, ktoré je výsledkom zrastajúcej hodnoty x .

Štúdium dopovania systému $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-\delta}$ s ruténium

Bolo zhotovených niekoľko zličenín s nominálnou hodnotou $x = 0, 0,01, 0,03, 0,07, 0,1, 0,2$ a $0,7$ štandardnou metódou reakcie v tuhej fáze z bežne komerčne dostupných práškových oxidov Eu_2O_3 , CuO , SnO_2 a BaCO_3 s čistotou 99,99 %. Z meraní RTG difrakcií možno usúdiť, že okrem hlavnej supravodivej fázy Eu-123 je prítomná aj vedľajšia fáza (pre $x > 0,03$), ktorá bola identifikovaná ako nesupravodivá fáza $\text{Ba}_3\text{EuRu}_2\text{O}_9$. Odporové merania preukázali, že narastajúci obsah Ru v systéme $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-\delta}$ má len mierny vplyv na zmenu kritickej teploty T_c ako aj šírku prechodu ΔT_c do supravodivého stavu.

Pre vzorky s nominálnou hodnotou x od 0,0 až 0,2 priebehy M_{AC} vs. H_a vykazujú diamagnetické správanie, teda vzrastajúci obsah Ru má za následok zníženia M_{AC} a hysterézie magnetizačných závislostí. Pre všetky supravodivé vzorky je charakteristický typický Z-tvar magnetizačných slučiek, okrem poslednej vzorky, ktorá vykazuje zrejmy paramagnetický „sklon“, Obr. 4.2 vľavo. Pri vyššej intenzite magnetického poľa a malej teplote sa účinok zvyšovania obsahu Ru ($x \leq 0,03$) vo vzorkách prejavuje existenciou tzv. druhého píku magnetizačných hysteréznych kriviek, Obr. 4.2 vpravo. Vzorka s najvyšším obsahom Ru vykazuje magnetický „chvost“, silný magnetický príspevok pri väčších hodnotách H_a , a hysteréziu magnetizácie v okolí nulovej hodnoty intenzity magnetického poľa. Priebehy magnetizácie vs. aplikované magnetické pole môžu byť interpretované ako kompozícia zložená z dvoch zložiek, supravodivej hlavnej fázy Eu-123 a paramagnetickej zložky, obsahujúcej príspevok paramagnetickej fázy $\text{Ba}_3\text{EuRu}_2\text{O}_9$ a paramagnetický príspevok, ktorý je možné pripísať Van Vleck príspevku Eu^{3+} iónov.



Obr. 4.2 M_{AC} vs. H_a pre $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-\delta}$ vzoriek pri 77 K a malom magnetickom poli, vľavo a pri 20 K a pri vyššej hodnote H_a , vpravo.

Teplotné závislosti ZFC a FC (vzorky sú chladené pri aplikovanom magnetickom poli) molárnej magnetickej susceptibility χ pri malej intenzite magnetického poľa potvrdili, že všetky vzorky vykazujú kladné hodnoty χ pre hodnoty $T > T_c$ a záporné hodnoty pre $T < T_c$ v dôsledku prítomnosti supravodivej fázy Eu-123, s výnimkou vzorky s $x = 0,7$. Pri veľkej intenzite magnetického poľa majú všetky vzorky kladnú hodnotu FC χ a prítomnosť supravodivej fázy môže byť identifikovaná len z píkov nachádzajúcich sa v oblasti T_c alebo z ich záporných hodnôt v prípade ZFC charakteristík. Výnimku opäť tvorí vzorka s nominálnou hodnotou $x = 0,7$, ktorá má najvyšší obsah $\text{Ba}_3\text{EuRu}_2\text{O}_9$ fázy.

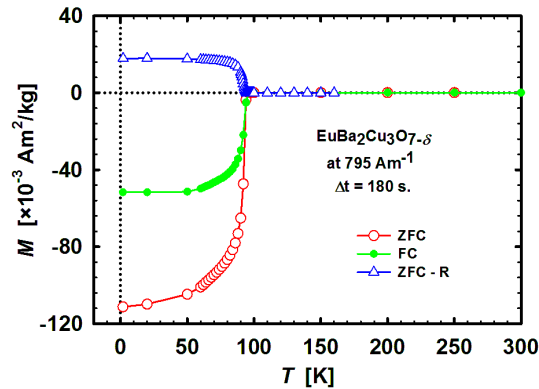
Teplotné závislosti susceptibility boli korigované na teplotnú závislosť určenou Curie-Weissovým zákonom a boli odhadnuté odpovedajúce hodnoty Weissovej teploty a efektívneho magnetického momentu. Na základe výsledkov možno dospieť k záveru, že takmer nulové hodnoty efektívneho magnetického momentu a nezávislosť na zmene aplikovaného magnetického poľa výrazne podporuje uzáver, že Eu^{3+} ión je nemagnetický s nulovým celkovým magnetickým momentom.

Štúdium dopovania systému $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-\delta}$ s cínom

Opäť boli pripravené štandardnou metódou reakcie v tuhej fáze polykryštalické vzorky $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-\delta}$ s nominálnou hodnotou $x = 0,00, 0,01, 0,03, 0,07, 0,10$ a $0,20$ z komerčne dostupných práškových oxidov Eu_2O_3 , CuO , SnO_2 a BaCO_3 s čistotou 99,99 %.

Pri overovaní existencie supravodivého stavu a jeho odlišenia od iných diamagnetických charakteristík bola navrhnutá bezkontaktná metóda. Medzi štandardné metódy štúdia prechodu do supravodivého stavu patrí štvorzvodová metóda merania teplotnej závislosti elektrického odporu (T_c , ΔT_c) a bezkontaktné magnetické metódy (využívajúce teplotnú zmenu indukčnosti cievky). V tejto práci je navrhnutá ZFC-R metóda určovania T_c^{on} , vychádzajúc z meraní teplotných závislostí ZFC magnetizačných kriviek (t.j. chladenie objektu na teplotu dostatočne pod teplotu prechodu do supravodivého stavu pri nulovom magnetickom poli) a merania remanentnej magnetizácie pri narastajúcej teplote (po následnom zapnutí a vypnutí vhodnej hodnoty magnetického poľa), Obr. 4.3. Zvolená metóda je vhodnejšia pre objekty, ktoré nie sú, alebo sú len veľmi ťažko prístupné pre transportné merania, ako sú nanočastice a nanoštruktúry.

RTG údaje potvrdili, že všetky píky až do $x < 0,03$ môžu byť pripísané Eu-123 supravodivej fáze. Pre vyššie obsahy Sn boli identifikované nové píky, ktoré môžu byť pripísané BaCuO_2 , CuO a $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{CuO}_7$ fáze.



Obr. 4.3 ZFC, FC, a ZFC-R hmotnostná magnetizácia vs. teplota nedopovanej $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ vzorky meranej pri $H_a = 795 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$. Intenzita magnetického poľa H_a bola aplikovaná po dobu 180 s a nastavená na nulovú hodnotu predtým, než boli namerané hodnoty magnetizácie pri odpovedajúcich narastajúcich hodnotách teploty v prípade ZFC-R postupu.

Magnetizačné slučky všetkých vzoriek vykazujú charakteristický Z-tvar pri malom poli a vyššej teplote, ktoré je typické pre supravodivé polykryštalické vzorky. Naproti tomu zvyšujúci obsah Sn znižuje supravodivé vlastnosti, magnetizáciu a hysteréziu. Pri nižšej teplote magnetizačné slučky s obsahom Sn $x \leq 0,03$ naznačujú existenciu takzvaného druhého píku, kým slučky s väčším obsahom Sn, $x \geq 0,10$, vykazujú zrejmy paramagnetický príspevok, ktorý môže byť spojený so vznikom prebytočnej fázy BaCuO_2 [4].

4.2 Štúdium vlastností nanoštruktúr na báze oxidu vanádu

Magnetické merania boli použité pre bližšie charakterizovanie fázovej transformácie oxidov na báze vanádov s využitím vysokoenergetického mletia (VEM) za prítomnosti solnej matrice, vákuového žihania a následného vymytia solnej matrice. V poslednej dobe je mletie v guľovom mlyne s vysokou energiou široko používané na syntézu nanokryštalických práškov, so značným potenciálom pre ich veľkokapacitnú výrobu. VEM mletie prekursorových práškov vedie k vytvoreniu nanokompozitných štruktúr, ktoré reagujú počas mletia, čím vzniká zmes nanokryštálov žiadanej fázy.

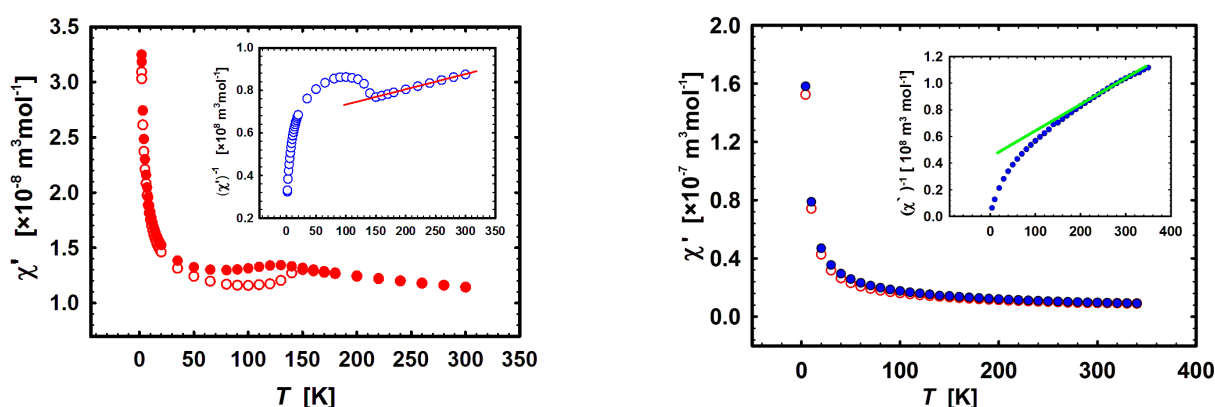
Štúdium vlastností nanokryštálov V_2O_3

Zapodievali sme sa štúdiom nanočastíc V_2O_3 a procesu vymývania vodou na magnetické vlastnosti pripravených vzoriek, ako aj vplyv prítomnosti rozličných kvapalín na vlastnosti pripravených nanokryštálov. Pripravené vzorky sa líšili molárnym pomerom a procesom vymytia solnej matrice.

Závislosti magnetického momentu od intenzity magnetického poľa boli merané pri troch rôznych teplotách pre vzorku bez vymytej matrice, ktorých výsledkom boli

bezhysterézne krivky odpovedajúce (super)paramagnetickému správaniu. Vzorka s vymytou maticou vykazovala lineárne magnetizačné krivky a prakticky nulovú koercitivitu. Obidve vzorky sa vyznačujú podobným paramagnetickým správaním, avšak vzorka s vymytou maticou vykazuje výraznú závislosť na teplote.

Teplotné závislosti ZFC a FC molárnej magnetickej susceptibility korigované na držiak vzoriek pre vzorku bez vymytej matrice vykazujú hysterézne správanie a je možné vidieť (v režime ZFC) prechod z antiferomagnetického do paramagnetického usporiadania, Obr. 4.4 vľavo. Túto hysteréziu ZFC/FC kriviek je možné pripísať rozdeleniu veľkosti kryštálov, vplyvu solnej matrice a prítomnosti ich slabej nestechiometrie. Zato vzorka s vymytou maticou nevykazuje zjavnú ZFC/FC hysteréziu, ani pík prechodu z antiferomagnetického do paramagnetického stavu, Obr. 4.4 vpravo. Celkovo by mohol byť rozdiel medzi vzorkami pripísaný vplyvu diamagnetickej solnej matrice, vplyvu vymývania vodou alebo vplyvu exponovania povrchu nanočastíc na vzduch.



Obr. 4.4 Teplotné závislosti ZFC (○) a FC (●) molárnej susceptibility χ' vs. T . Obrázok vľavo – vzorka A, vpravo – vzorka B. Vložený obrázok zobrazuje inverznú molárnu susceptibilitu $(\chi')^{-1}$ vs. T . Plná čiara predstavuje fitovanú oblasť podľa Curieho-Weisssovoho zákona.

Získané výsledky naznačujú, že v našich prácach uvedená redukčná stratégia môže byť tiež použitá v mnohých iných prípadoch, kde tradičná redukcia s využitím H_2 , C alebo dokonca s využitím reaktívnych kovov nie je úspešná.

4.3 Štúdium vlastností nanokvapalín a nanočastíc pre bioaplikácie

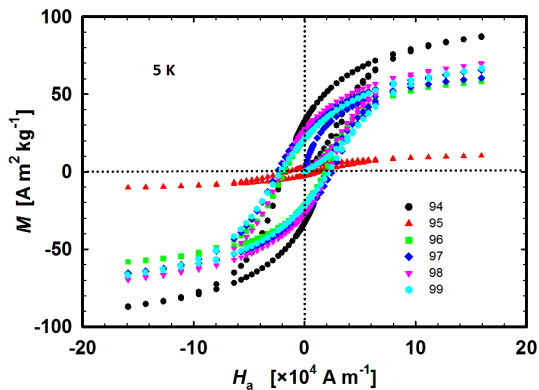
Nanočastice malých rozmerov alebo kompozitné nanočastice, ktoré sa skladajú z jadra a jednej, alebo viacerých obalových vrstiev sú nositeľmi multifunkčných vlastností. Z pohľadu magnetických vlastností je potrebné riešiť otázku vzájomného vplyvu jadra, jeho povrchovej vrstvy, jednotlivých obalov na výsledné vlastnosti nanočastíc a v prípade

magnetických nanokvapalín aj vzájomný vplyv kvapalného média, ktoré je najčastejšie diamagnetické, a tuhých magnetických nanočastíc.

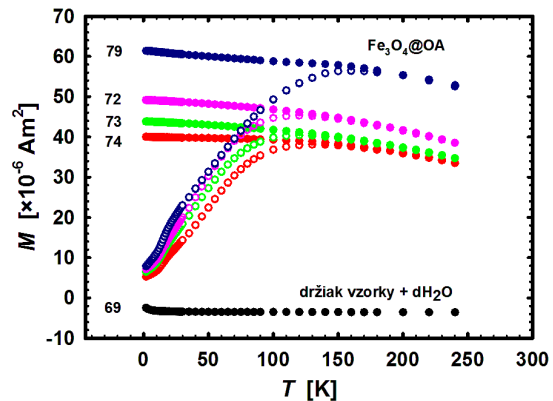
Využitie magnetických meraní pri optimalizácii procesov syntézy suspenzií nanočastíc na báze Fe_3O_4

Boli študované dva postupy prípravy suspenzií vyzrážaním Fe_3O_4 z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ prekursoru alebo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ prekursoru v dH_2O s pridaním NH_4OH a použitím stabilizačného činidla, kyseliny citrónovej (KC) alebo kyseliny olejovej (KO).

Pripravené nanočastice vykazujú (super)paramagnetické vlastnosti a pri teplotách $T < T_B$ vykazujú magnetickú hysteréziu, Obr. 4.5. Z teplotných závislostí ZFC a FC priebehov boli odhadnuté hodnoty blokovacej teploty, Obr. 4.6. Prostredníctvom magnetických meraní suspenzií získaných vzoriek sme komplementárne charakterizovali vlastnosti pripravených nanočastíc a pomohli pri zhodnotení vplyvu a optimalizácii parametrov jednotlivých technologických operácií (ultrazvuk, dialýza, centrifugácia), alebo pri výbere vhodných obalov (KC, KO), resp. relatívnom charakterizovaní hrúbky alebo hodnotení funkčnosti obalu (stabilizácia, agregácia) pripravených nanočastíc.



Obr. 4.5 $M(H_a)$ závislosti $\text{Fe}_3\text{O}_4@KC$ suspenzie.



Obr. 4.6 ZFC a FC $M(T)$ závislosti $\text{Fe}_3\text{O}_4@KO$ suspenzie pri $H_a 4 \text{ k m}^{-1}$.

4.4 Magnetická charakterizácia suspenzií magnetických nanočastíc, biologických vzoriek a vývoj magnetickej metódy stanovenia obsahu magnetických substancií (železa) v živých bunkách a organizmoch

Železo hrá významnú úlohu v mnohých biochemických procesoch podstatných pre život. Homeostáza železa je kritickým faktorom ľudského zdravia, [5], [6]. Poruchy metabolizmu železa sú však časté. Napr. nedostatok železa postihuje viacej ako jednu

štvrtinu ľudí na svete [7]. Rozvoj SQUID biomagnetometrických metód, zariadení a analýza možností ich využitia, môže viesť k užitočným komplementárnym nástrojom pri štúdiu procesov homeostázy železa. Taktiež môže prispieť k lepšiemu poznaniu súvislostí medzi narušenou funkciou homeostázy železa a príčinami viacerých s ňou priamo alebo nepriamo spájaných chorôb, ako sú napr. hypertenzia, dedičná hemochromatóza, neurodegeneratívne choroby, resp. poruchy správania.

Výsledky merania magnetických charakteristík ľudských bunkových kultúr pred a po pridaní magnetických nanočastíc do ich kultivačných roztokov môžu poskytnúť nové informácie o procese zachytenia nanočastíc a ich transportu do vnútra buniek. Prípadne pomôžu odhaliť potenciálne rizikové faktory pri aplikáciách externých MNČ do orgánov živých organizmov.

Charakterizácia magnetických suspenzií pre bioaplikácie

Magnetické nanočastice pre bioaplikácie sú zložené najčastejšie z magnetického jadra, v prípade multifunkčných nanočastíc aj jeho viacerých obalov, ktoré môžu plniť aj funkciu viazanú na magnetické vlastnosti, ako je paramagnetizmus resp. feri- alebo feromagnetizmus. Magnetická zložka je najčastejšie vytvorená z oxidov železa. V posledných rokoch sa venuje zvýšená pozornosť superparamagnetickým nanočasticiam oxidu železa (SPIONs) pri aplikáciách v medicíne, práve pre svoje jedinečné magnetické vlastnosti. Jednou oblasťou ich využitia je terapia pomocou magnetickej hypertermie, ktorá využíva teplo v oblasti tumoru generované SPIONs pri pôsobení striedavého magnetického poľa. Inou oblasťou je ich využitie ako kontrastných látok pre zvýšenie kontrastu pri MRI diagnostike, lepšie výsledky pri ich využití na cieleň transport liečiv, alebo prípadne pre ľahšie prenikanie liečiva do cieľovej oblasti pri znížených rizikách.

V práci boli použité suspenzie magnetitových nanočastíc s oleátom sodným a BSA obalom (proteín získaný z hovädzieho séra). Oleát sodný bol použitý ako stabilizačné činidlo. BSA bol zvolený pre jeho biokompatibilitu, nízku toxicitu a dobrú stabilitu v biopodmienkach. Údaje dôležité pre vývoj kvantitatívnej metódy určenia železa (nanočastíc zachytených bunkami) sú údaje o koncentrácii magnetitu a počtu častíc v 1 ml.

Priebehy magnetizačných závislostí potvrdzujú superparamagnetické vlastnosti pripravených nanočastíc. Pri teplote $T > T_B$ vykazujú magnetizačné krivky bezhysterézne správanie a pri teplote $T < T_B$ vykazujú magnetizačné krivky hysteréziu. Hodnota T_B bola určená ako maximálna hodnota teplotnej závislosti magnetického momentu.

Vývoj magnetickej metódy stanovenia obsahu magnetických substancií (železa) v ľudských bunkových líniách

V posledných rokoch sa testuje možnosť sledovania procesov zachytenia, transportu MNČ cez bunecné membrány, procesov ich transportu vo vnútri buniek prípadne faktorov a ciest, ktorými sú vylučované z vnútra buniek, [8]. Existuje množstvo faktorov, ktoré ovplyvňujú viac alebo menej výsledok uvedených procesov, ktoré môžu mať rozhodujúci vplyv na výsledný cieľ, pre ktorý boli uvedené nanočastice aplikované do bioprostredia (napr. buniek, cievneho riečišťa, prípadne do jednotlivých orgánov). Pri riešení týchto úloh by pozitívnu úlohu mohli zohrať magnetické metódy pre svoj bezkontaktný charakter, najmä pre MNČ.

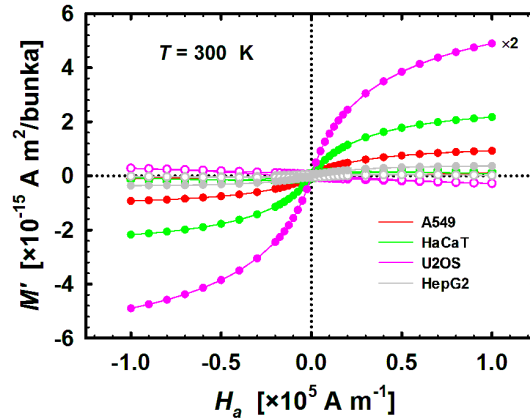
Doteraz získané výsledky týkajúce sa účinnosti procesu zachytenia nanočastíc bunkami ukazujú, že tento proces je závislý od vlastností nanočastíc, ako sú rozmer, tvar, biologické, chemické a fyzikálne vlastnosti ich povrchu, napr. spojené tzv. proteínovou korónou. Rovnako bolo zistené, že účinnosť procesu zachytenia je rôzna pre rôzne typy buniek. Bola tiež pozorovaná závislosť účinnosti zachytenia nanočastíc na vlastnostiach kultivačného média (proteínov, na koncentrácii nanočastíc v kultivačnom médiu, dĺžky a doby kultivácie). Až doteraz relatívne málo pozornosti sa venovalo procesu transportu zachytených buniek do ich okolia, resp. späť do kultivačného média [8].

V práci sme sa zaoberali štúdiom zmien magnetických vlastností bunecných kultúr kultivovaných bez a za prítomnosti magnetitových častíc obalených oleátom sodným a BSA. Boli študované tri typy ľudských rakovinových buniek A545 (plúcne bunky), HeG2 (pečeňové bunky), U2OS (kostné bunky) a ľudské HaCaT kožné bunky. Vzorky bunecných kultúr pripravené na magnetické merania predstavovali koloid o známej hmotnosti a počte prítomných buniek. Za rovnakých podmienok, ako boli pripravené bunkové kultúry za prítomnosti MNČ@BSA, boli pripravené kontrolné bunkové kultúry, ktorých kultivačné roztoky neobsahovali NMČ@BSA.

Závislosti magnetického momentu M vs. aplikované magnetické pole H_a potvrdili dostatočnú citlivosť magnetickej metódy pre odlíšenie kontrolných buniek a buniek vystavených na pôsobenie MNČ@BSA. Kontrolné bunkové línie vykazujú prítomnosť diamagnetického a paramagnetického príspevku s výnimkou kostných U2OS buniek, Obr. 4.7. Uvedená citlivosť týchto magnetických meraní dovoľuje určiť obsah magnetických nanočastíc (substancií), ktorý je spôsobený iba ich prítomnosťou počas 24 h v kultivačnom médiu.

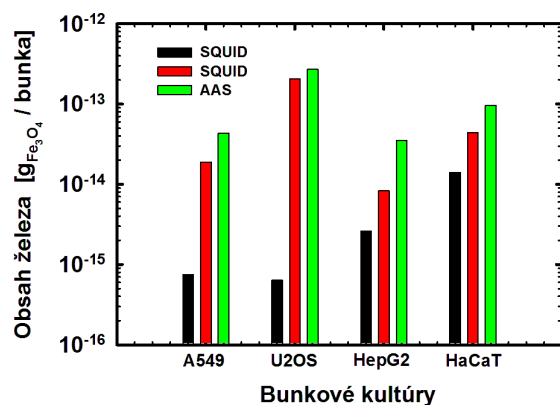
Z ZFC a FC teplotných závislostí magnetického momentu buniek s MNČ@BSA, presnejšie z priebehov ZFC charakteristík možno odhadnúť maximálne hodnoty, ktoré môžu byť použité na odhad blokovacej teploty T_B . Rastúca hodnota T_B buniek koreluje

s narastajúcim obsahom zachytených nanočastíc v bunkách. Najvyššia hodnota $T_B = 133$ K bola určená pre kostné U2OS bunky s najvyšším obsahom MNČ@BSA. Tento vzájomný vzťah medzi blokovaciu teplotou T_B a obsahom zachytených MNČ@BSA naznačuje možnú zmenu vlastností obalu z MNČ@BSA po ich zachytení v bunke a/alebo zmenu medzičasticových vzdialeností MNČ@BSA vo vnútrobunecnom médiu/štruktúrach oproti podmienkam samotnej MNČ@BSA suspenzie.



Obr. 4.7 Magnetický moment M' vs. aplikované magnetické pole H_a pre bunky exponované po dobu 24 h s MNČ@BSA (plné symboly ●) pre uvedené typy buniek a kontrolnej skupiny buniek (prázdne symboly ○).

Kvantitatívne určenie obsahu zachytených magnetitových nanočastíc v študovaných bunkových líniiach bolo založené na porovnaní magnetických vlastností buniek vystavených pôsobeniu MNČ@BSA s vlastnosťami samotnej suspenzie MNČ@BSA, ktorej hodnota koncentrácie magnetitu bola známa. Výsledky určenia obsahu zachytených MNČ@BSA sú vyjadrené v jednotkách $g_{Fe_3O_4}$ (prepočítané na hmotnosť magnetitu v meranej vzorke) na jednu bunku. Výsledky určenia obsahu železa zachyteného bunecnými kultúrami, ktoré boli exponované na magnetitové MNČ@BSA, ako aj kontrolnej skupiny, boli porovnané s výsledkami získanými pomocou AAS (atómová absorpčná spektroskopia) metódy, ktorá patrí medzi štandardné metódy určovania obsahu železa. Výsledky porovnania sú zachytené na obrázku, Obr. 4.8. Vplyv držiaka vzoriek a kontrolných buniek bol odčítaný v prípade výsledkov označených červenou farbou.



Obr. 4.8 Histogram určených hodnôt obsahu Fe_3O_4 zachytených uvedenými bunkovými líniami, ktoré boli vystavené po dobu 24 h prítomnosti magnetitových MNČ@BSA v kultivačnom médiu. Výsledky vyjadrené červenou farbou boli získané použitou SQUID magnetometrickou metódou, zelená farba označuje výsledky získané z ASS a čierna možný obsah magnetickej substancie v kontrolnej skupine uvedených kontrolných línii.

4.5 Magnetická charakterizácia nanoštruktúr pripravených metódou syntézy s využitím iónových kvapalín

Všeobecne sú iónové kvapaliny definované ako roztavené soli s bodom topenia menším ako 100 °C, ktoré vykazujú celý rad pozoruhodných fyzikálnych a chemických vlastností – majú výbornú tepelnú a chemickú stabilitu, výbornú rozpustnosť organických a neorganických roztokov, a čo je dôležité, majú extrémne nízky tlak nasýtených pár okolo 10^{-6} Pa. V posledných rokoch extrémne narastá počet ich aplikácií v rozličných oblastiach, ako je elektrochémia, výroba elektrolytov pre solárne články, pri uskladnení energie v podobe batérií s Li elektródami, v oblasti tzv. zelených rozpúšťadiel pre chemické syntézy, v oblasti syntézy nanomateriálov a vývoja nanoštruktúr, alebo ako katalyzátorov, [9]–[12].

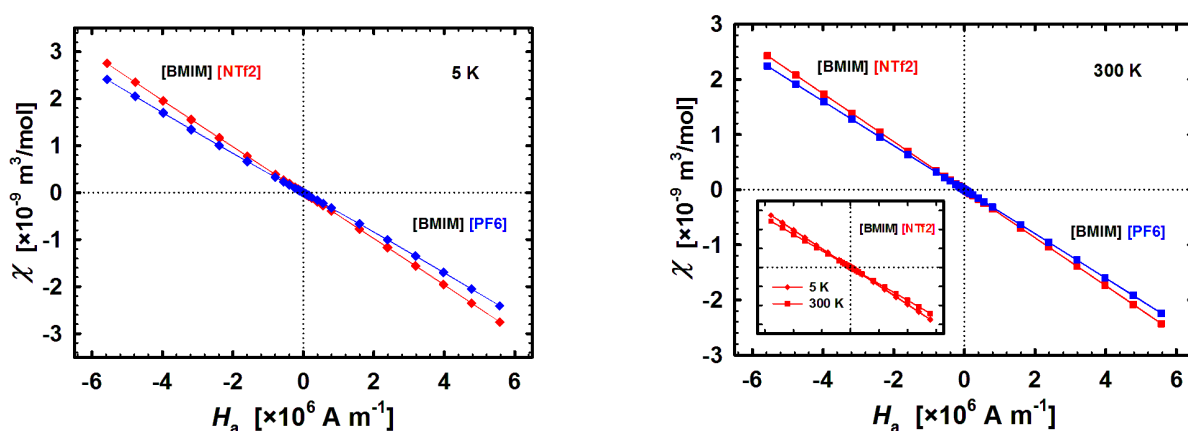
Vákuová depozícia Ni, Ni-Fe na povrch iónových kvapalín

Boli študované vlastnosti Ni a Ni-Fe suspenzie nanočastíc, ktoré boli pripravené s využitím dvoch iónových kvapalín (IK), skrátene označované ako [BMIM]-[PF6] a [BMIM]-[NTf2], v ktorých [BMIM] označuje 1-butyl-3-metylimidazol kation a ktoré majú dva odlišné anióny označené ako [PF6] hexafluórfosfát a [NTf2] je bis(trifluórmetylsulfonyl)imid. Nanočastice boli pripravené UHV (10^{-6} Pa) magnetronovou depozíciou z Ni a kodepozíciou z Ni-Fe terčov na povrch IK. Nominálne zloženie Ni-Fe nanočastíc bolo 80:20, čo odpovedá zloženiu permalloy. Cieľom bolo bližšie analyzovať magnetické vlastnosti iónových kvapalín, suspenzie iónových kvapalín a prípadne odhadnúť vplyv iónových kvapalín na magnetické vlastnosti pripravených nanočastíc v uvedených suspenziách.

ZFC a FC teplotné závislosti magnetického momentu vzoriek boli merané v teplotnom rozmedzí 2 – 300 K pri amplitúde magnetického poľa $1,6 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Hodnoty molárnej magnetickej susceptibility IK boli korigované na vplyv držiaka vzoriek. Okrem toho boli merané hmotnostné magnetizácie pri dvoch teplotách (5 K a 300 K).

Vlastnosti samotných IK

Priebehy molárnej magnetickej susceptibility IK pre teploty 5 K a 300 K vykazujú veľmi podobne magnetické vlastnosti v celom rozsahu intenzity magnetického poľa a iba slabý vplyv zmeny teploty z 300K na 5 K, ako je znázornené aj na vložke v obrázku (Obr. 4.9). Merané údaje nevykazujú žiadnu hysteréziu, čo môže potvrdzovať uzáver, že použité IK neobsahujú významné množstvo magnetickej kontaminácie.



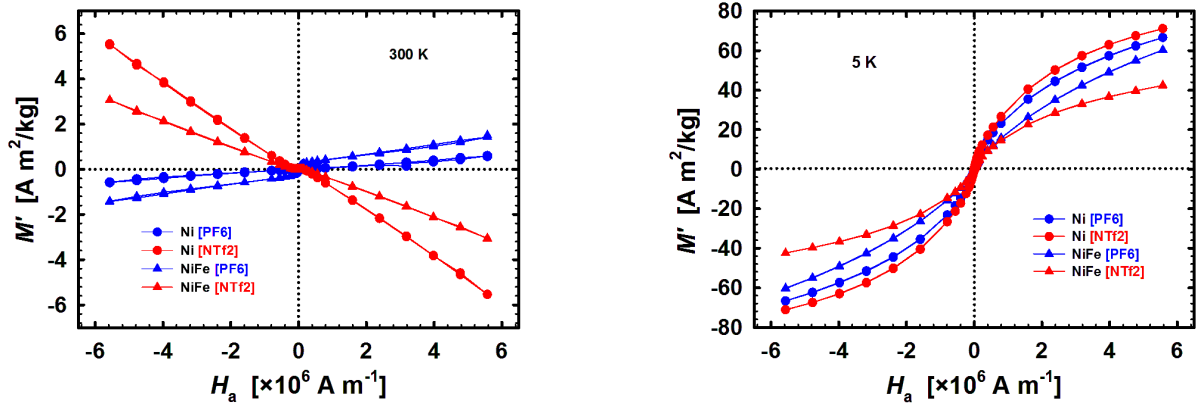
Obr. 4.9 Závislosť molárnej magnetickej susceptibility χ od aplikovaného magnetického poľa H_a vzoriek [BMIM]-[PF6] (modrý symbol) a [BMIM]-[NTf2] (červený symbol) pri 5 K a 300 K. Vložený obrázok poukazuje na malý rozdiel diamagnetických vlastností pri zmene teploty z 300 K na 5 K.

Teplotné závislosti molárnej magnetickej susceptibility na teplote oboch použitých IK, ktoré vykazujú v celom intervale (diamagnetické) záporné hodnoty sú v súlade s priebehmi magnetizačných kriviek na hore uvedených obrázkoch.

Magnetické vlastnosti suspenzií Ni a Ni-Fe nanočastíc v [BMIM]-[PF6] a [BMIM]-[NTf2] IK

Hlavnou charakteristikou nanosuspenzií s [BMIM]-[NTf2] je diamagnetizmus, najmä pre oblasť vyšších magnetických polí. Hmotnostné magnetizácie pre Ni a Ni-Fe nanočastice v uvedených iónových kvapalinách pri teplote 5 K a 300 K potvrdili, že Ni a Ni-Fe suspenzie v [BMIM]-[PF6] ukazujú očakávané paramagnetické vlastnosti až do najvyšších hodnôt intenzity magnetického poľa, Obr. 4.10. Ako je možné tiež vidieť, IK [BMIM]-[PF6] a [BMIM]-[NTf2] majú odlišný vplyv na hmotnostnú magnetizáciu pri 300 K. Nelineárne zmeny magnetizácie v oblasti blízkej nulovej hodnote H_a naznačujú, okrem diamagnetického príspevku, prítomnosť aj paramagnetického pri 300 K.

Prítomnosť paramagnetického príspevku v dôsledku kovových nanočastíc je dobre viditeľná pri nízkej teplote, pravý Obr. 4.10.

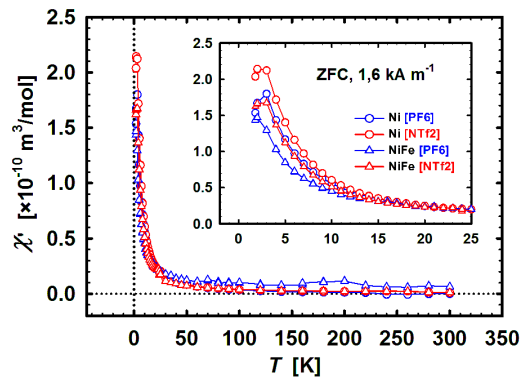


Obr. 4.10 Závislosť korigovaného magnetického momentu M' od aplikovaného magnetického poľa H_a vzoriek Ni (●) and Ni-Fe (Δ) nanočastíc v IK [BMIM]-[PF6] (modrá) a [BMIM]-[NTf2] (červená) pri 300K a 5 K.

Magnetické vlastnosti Ni a Ni-Fe nanočastíc pripravených pomocou [BMIM]-[PF6] a [BMIM]-[NTf2]

Boli namerané ZFC a FC priebehy korigovanej molárnej magnetickej susceptibility χ' (vzťahnutej na počet nanočastíc, využívajúc odhadnuté hmotnosti kovovej zložky suspenzie a opierajúc sa o jej nominálne zloženie), $\chi' = \chi_{susp} - \chi_{IK}$.

V oblasti teplôt okolo 3 K, (viď. vložku v Obr. 4.11) je vidieť výrazný pokles ZFC hodnôt susceptibility pre všetky študované suspenzie Ni, Ni-Fe nanočastíc. Pre túto hodnotu sme odhadli hodnoty blokovej teploty. Tieto nízke hodnoty T_B signalizujú, v zhode s difrakčnými údajmi, nízku hodnotu stredného rozmeru pripravených nanočastíc.



Obr. 4.11 ZFC teplotné závislosti korigovanej (na príspevok držiaka vzoriek a príspevok IK) molárnej magnetickej susceptibility χ' Ni (○) a Ni-Fe (Δ) nanočastíc pripravených v IK [BMIM]-[PF6] (modrá) a [BMIM]-[NTf2] (červená) pri 300 K. Vložený obrázok je zväčšený pohľad oblasti veľmi nízkych teplôt.

Analýza magnetických vlastností študovaných suspenzií Ni, Ni-Fe nanočastíc magnetronovou depozíciou do IK [BMIM]-[PF6], [BMIM]-[NTf2] a doterajšie výsledky ich charakterizácie s RTG difrakciou, TEM a spektrálnymi meraniami naznačujú

perspektívnu cestu prípravy kovových superparamagnetických nanočastíc a ich kompozícií s využitím IK.

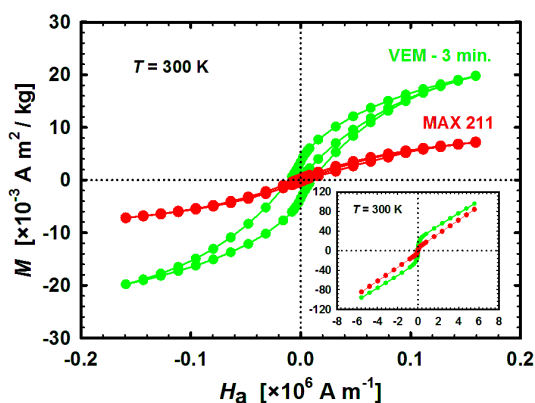
4.6 Štúdium vlastností MAX fáz

Trieda vrstevnatých termálnych karbidov a nitridov prechodových kovov (označovaných ako MAX fázy) predstavuje skupinu zlúčenín, ktorá obsahuje viac ako 70 členov. Spoločný vzorec pre MAX fázy je $M_{n+1}AX_n$, kde M je prechodový kov, A je skupina prvkov ako sú Al, Ga, Si, Ge, Sn, a X je buď C alebo N, kde n dosahuje hodnoty 1 – 3, [13].

Výsledky štúdia postupov prípravy MXenénov z MAX fáz

K dnešnému dňu sme v literatúre nenašli žiadnu informáciu o magnetických vlastnostiach komerčne dostupnej Maxthal 211 fázy, keramického prášku, ktorý obsahuje okrem hlavnej Ti_2AlC fázy aj Ti_3AlC_2 fáz. Tento materiál sme použili ako východzí prekursor pri možnom vývoji metódy transformácie MAX fáz na MXenény s využitím VEM.

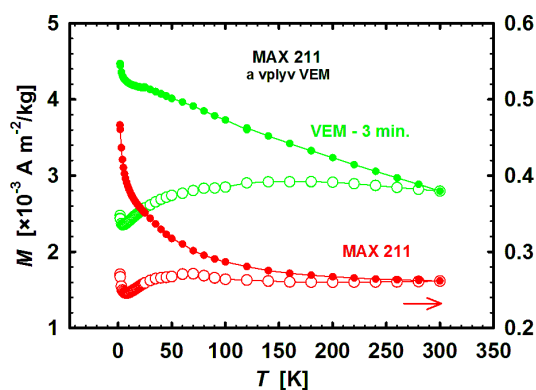
Na obrázku (Obr. 4.12) je zachytený vplyv VEM po 3 min na zmenu izotermálnej hmotnostnej magnetizácie M východzieho prekursora MAXTHAL 211 pre uvedenú hodnotu teploty. Zo získaných priebehov je zrejмый výrazný vplyv už relatívne krátkej doby VEM (3 min) na zmenu magnetických vlastností najmä v oblasti nižších polí. Priebehy odpovedajúce vyšším hodnotám H_a signalizujú významný paramagnetický príspevok (vločka Obr. 4.12).



Obr. 4.12 Závislosť hmotnostnej magnetizácie M vs. H_a komerčne dodaného výrobku MAXTHAL 211® (červená) a po jeho 3 min. VEM (zelená) pri teplote 300 K a pri relatívne nízkych hodnotách H_a . Vložka zobrazuje uvedené priebehy pre vyššie hodnoty H_a .

Zo získaných ZFC teplotných závislostí je možné pozorovať dve významné odlišnosti. V prípade východzieho prekursora pri klesaní teploty paramagnetický trend

narastania magnetizácie sa pri teplote 60 K mení na diamagnetický, po ktorom nasleduje minimum a pri veľmi nízkych teplotách opäť nárast magnetizácie. V prípade vzorky po VEM existuje skôr diamagnetický pokles v oblasti, kde pôvodná prekursorová vzorka vykazuje paramagnetický priebeh. Naviac, vzorka po VEM vykazuje výraznú bifurkáciu ZFC a FC kriviek oproti vzorke pred VEM. Mlecí proces sa však najvýraznejšie prejavuje v FC charakteristikách a mohol by tak byť využitý pri hľadaní optimálnych parametrov mlecieho procesu.



Obr. 4.13 ZFC a FC teplotné priebehy hmotnostnej magnetizácie M vs. T práškových vzoriek východzieho prekursora Maxthal 211 pred a po 3 min VEM.

Doteraz získané výsledky naznačujú citlivosť magnetických charakteristík na parametre VEM. Hlbšia analýza získaných magnetických charakteristík si však vyžaduje poznanie výsledkov iných komplementárnych analýz a charakteristík pripravených vzoriek, ktoré prebiehajú v súčasnej dobe.

ZÁVER A VEDECKÝ PRÍNOS PRÁCE

V dizertačnej práci sme sa zaoberali novými výsledkami získanými najmä SQUID magnetometrickými meraniami, ktoré sú nápomocné pre ich možné budúce aplikácie v oblasti materiálového výskumu napríklad v oblasti chémie, vývoja metód prípravy nanoobjektov využívajúcich mechanochémiu, resp. iónové kvapaliny. Perspektívnou oblasťou aplikácie magnetometrických metód môže byť oblasť biológie pri stanovení obsahu železa v živých bunkách alebo v oblasti medicíny pri diagnostike a terapii chorôb spojených s narušenou homeostázou železa, či metódach využívajúcich magnetické nanočastice, napr. na magnetické ciele liečiv, magnetická hypertermia a ďalšie. Samostatnú časť tvoria vysokoteplotné supravodiče RE-123, kde sme sa s využitím SQUID magnetometra zaoberali štúdiom vplyvu nestechiometrie (RE-123 kompozícií s prebytkom, resp. nedostatkom bária, kde RE = Eu a Gd) a dopovania systému s ruténium alebo cínom na ich supravodivé a magnetické vlastnosti. Získané výsledky potvrdzujú pozitívny vplyv mierneho prebytku Ba na

stabilizáciu T_c , resp. ΔT_c a hysteréziu magnetizácie. Potvrdzujú, že Ba nestechiometria môže byť použitá pri regulácii kritickej prúdovej hustoty s ohľadom na pracovnú teplotu a rozsah aplikovaného magnetického poľa. Z teplotných závislostí molárnej magnetickej susceptibility je zrejmé, že veľká hodnota intenzity magnetického poľa výrazne zvyšuje vplyv magnetického usporiadania oproti supravodivému usporiadaniu.

Všetky vysokoteplotné supravodiče sú vrstevné systémy, ktoré majú rovnakú kryštalickú štruktúru, obsahujú paralelné dvojrozmerné vrstvy CuO_2 rovín. Pre túto úlohu CuO_2 rovín sme študovali vplyv chemického dopovania, substitúciu Cu katiónov s Ru a Sn. S narastajúcim obsahom Ru dochádza ku zníženiu magnetizácie a hysterézie vzoriek (supravodivá fáza), kým s najvyšším obsahom Ru začína u vzorky prevládať paramagnetické správanie. Pri nižšej teplote môžu byť priebehy magnetizácie interpretované ako kompozícia zložená z dvoch zložiek – supravodivej hlavnej fázy Eu-123 a paramagnetického Van Vleck príspevku Eu^{3+} iónov.

Pri štúdiu Eu-123 systému s dopovaním Sn bola navrhnutá nová bezkontaktná metóda odlíšenia supravodivého usporiadania a diamagnetizmu. Navrhnutá ZFC-R metóda určovania T_c^{on} sa opiera o meranie teplotnej závislosti ZFC magnetizačných kriviek (t.j. chladenie objektu na teplotu dostatočne pod teplotu prechodu do supravodivého stavu pri nulovom magnetickom poli) a meraním remanentnej magnetizácie pri narastajúcej teplote (po následnom zapnutí a vypnutí vhodnej hodnoty magnetického poľa). Zvolená metóda je vhodnejšia pre objekty, ktoré nie sú, alebo sú len veľmi ťažko prístupné pre transportné merania, ako sú nanočastice a nanoštruktúry.

Vysokoenergetické mletie v guľovom mlyne zaznamenáva v poslednej dobe zvýšený záujem pre syntézu nanokryštalických práškov, nielen pre výrazne skrátenú dobu mletia, ale aj pre ich možnú veľkokapacitnú výrobu. Zaoberali sme sa štúdiom vlastností oxidov na báze vanádu, ich fázovú transformáciu s využitím vysokoenergetického mletia za prítomnosti solnej matrice, vákuového žihania alebo následného vymytia solnej matrice s využitím magnetických meraní.

Značná pozornosť, nielen v oblasti medicíny, je venovaná magnetickým nanočasticiam a nanokvapalinám, najmä na báze oxidov železa, pri hľadaní nových terapií rakovinových ochorení. Z tohto pohľadu sme sa zaoberali štúdiom vlastností a postupov prípravy nanokvapalín a nanočastíc pre bioaplikácie. Magnetické merania boli použité pri optimalizácii procesov prípravy suspenzií nanočastíc na báze Fe_3O_4 . Prostredníctvom magnetických meraní suspenzií získaných vzoriek sme komplementárne charakterizovali vlastnosti pripravených nanočastíc a pomohli pri zhodnotení vplyvu a optimalizácii parametrov jednotlivých technologických operácií (ultrazvuk, dialýza, centrifugácia), alebo pri výbere vhodných obalov (KC, KO) resp. relatívnom charakterizovaní hrúbky alebo hodnotení funkčnosti obalu (stabilizácia, agregácia) pripravených nanočastíc.

Pri štúdiu procesu zachytenia MNČ živými ľudskými bunkami bola využitá SQUID magnetometria v snahe využiť magnetické merania pre vývoj magnetickej metódy určenia obsahu zachytených MNČ v študovaných bunkových líniách – rakovinových pľúcnych, pečenných, kostných a ľudských kožných bunkách. Získané výsledky potvrdili dostatočnú citlivosť magnetických meraní na odlíšenie kontrolnej skupiny buniek (nevystavených MNČ) od buniek, ktorým do kultivačného roztoku boli pridané nanočastice. Kvantitatívne určenie obsahu zachytených magnetitových nanočastíc v študovaných bunkových líniách bolo porovnané so štandardnou metódou určenia obsahu železa ASS.

Iónové kvapaliny pozostávajú iba z iónov, čím sa odlišujú od bežných molekulových kvapalín. Vďaka svojim pozoruhodným vlastnostiam predstavujú zaujímavý objekt štúdia. V práci boli študované Ni a Ni-Fe suspenzie nanočastíc, ktoré boli pripravené s využitím dvoch iónových kvapalín [BMIM]-[PF6] a [BMIM]-[NTf2]. Boli podrobne analyzované ich magnetické vlastnosti, čím boli získané originálne výsledky, ktoré sa pripravujú na publikovanie.

SUMMARY

In the dissertation we have dealt with new results obtained especially by SQUID magnetometer measurements that are helpful for their possible future applications in the field of material research and in areas such as chemistry, the development of methods for the preparation of nano-objects using mechanochemistry or ionic liquids. A prospective area of application of magnetometric methods can be the area of biology in determination of the iron content in living cells or in medicine at diagnostics and therapy of diseases associated with impaired iron homeostasis, and methods using magnetic nanoparticles, for example, drugs for magnetic targeting, magnetic hyperthermia, etc. A special part of the thesis is devoted to of high-temperature superconductors RE-123, where with the help of SQUID magnetometer we have studied the effect of non-stoichiometry (RE-123 compositions with an excess, or deficiency of barium, where RE = Eu and Gd) and effect of doping the system with ruthenium or tin on their superconducting and magnetic properties. The obtained results prove the positive effect of slight Ba excess on stabilization of T_c or ΔT_c , and magnetization hysteresis. They confirm that the Ba non-stoichiometry can be used in control of the critical current density with respect to a working temperature and the range of the applied magnetic field. From the temperature dependences of the molar magnetic susceptibility it is obvious that a large value of the magnetic field significantly increases the effect of the magnetic ordering compared to the superconducting ordering.

All high-temperature superconductors are layered systems, which have the same crystal structure, they contain the parallel layers of two-dimensional CuO₂ planes. For this role of

CuO₂ planes, we studied the effect of the chemical doping, substitution of Cu cations with Ru and Sn. With increasing content of Ru, a decrease in samples magnetization and hysteresis appears (superconducting phase), while for samples with the highest content of Ru, a paramagnetic behavior predominates. At lower temperature, the magnetization curves can be interpreted as composition consisting of two components - the main superconducting phase Eu-123 and the Van Vleck paramagnetic contribution of Eu³⁺ ions.

In study of the Eu-123 with Sn doping, we have proposed a new contactless method for distinguishing superconducting ordering from diamagnetism. The designed ZFC-R method of determining the T_c^{on} is based on measuring of the temperature dependence of ZFC magnetization curves (i.e. cooling the object to temperature well below the superconducting transition at zero magnetic field) and measurement of the remanent magnetization with increasing temperature (after the subsequent switching on and off the appropriate value of the magnetic field). The selected method is more suitable for objects that are not, or are extremely difficult accessible for transport measurements, such as nanoparticles and nanostructures.

High energy ball milling wakes an increased interest for the synthesis of nanocrystalline powders, not only for significantly shortened time of milling, but also for their potential large scale production. We have dealt with the study of the properties of vanadium based oxides, their phase transformation with the use of high-energy milling in the presence of the salt matrix and the subsequent vacuum annealing or washing the salt matrix with the use of magnetic measurements.

A considerable attention, not only in the field of medicine, is given to nanoparticles and nanosuspensions, mainly on iron oxide based ones, in finding of new cancer therapies. We have studied the properties and methods of preparation of the nanosuspensions and nanoparticles for bio-applications. The magnetic measurements were used in the optimization of the processes of the preparation of suspensions of nanoparticles based on Fe₃O₄. By magnetic measurements of suspensions, we have complementary characterized the properties of the prepared nanoparticles. We also assist in the evaluation of effect and optimization of the parameters of the technological operations (ultrasound, dialysis, centrifugation), and in the choice of suitable cover (KC, KO), or in relative characterization of thickness, or cover functionality evaluation (stabilization, aggregation) of prepared nanoparticles.

In study of the process of MNPs uptake by living human cells, the SQUID magnetometry has been used for development of the magnetic method of determination of the uptaken nanoparticles in the studied cell lines - cancer of lung, liver, bone and human skin cells. The results confirmed the sufficient sensitivity of magnetic measurements to differentiate the cells of the control group (not exposed MNPs) cells from those which the cultivation solution the nanoparticles was added. Quantitative determination of the uptaken

magnetite nanoparticles in cell lines studied was compared with the standard method of determining iron content ASS.

Ionic liquids consist solely of ions which are different from the conventional molecular liquids. Thanks to its remarkable features, they are an interesting object of study. In this work we studied Ni and Ni-Fe nanoparticle suspension, prepared with the use of two ionic liquids [BMIM]-[PF6] and [BMIM]-[NTf2]. We analyzed in detail their magnetic properties in order to produce original results, which are being prepared for publication.

LITERATÚRA

- [1] MOU, X. et al. Applications of Magnetic Nanoparticles in Targeted Drug Delivery System. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015, vol. 15, no. 1, s. 54–62.
- [2] L. RAIKHER, Y. - STEPANOV, V. I. Physical aspects of magnetic hyperthermia: Low-frequency ac field absorption in a magnetic colloid. *J. Magn. Magn. Mater.* ISSN 03048853, 2014, vol. 368, s. 421–427.
- [3] MA, X. et al. Exploring a new SPION-based {MRI} contrast agent with excellent water-dispersibility, high specificity to cancer cells and strong {MR} imaging efficacy. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* ISSN 0927-7765, 2015, vol. 126, s. 44–49.
- [4] YAMAMOTO, A. et al. Magnetic properties of cluster-spins in BaCuO_{2.00} and BaCuO_{2.14}, investigated by magnetization and NMR measurements. *J. Magn. Magn. Mater.* ISSN 0304-8853, 2004, vol. 272–276, P, s. 88–89.
- [5] KNOVICH, M. A. et al. Ferritin for the clinician. *Blood Rev.* ISSN 0268-960X, 2009, vol. 23, no. 3, s. 95–104.
- [6] KOHGO, Y. et al. Body iron metabolism and pathophysiology of iron overload. *Int. J. Hematol.* ISSN 1865-3774, 2008, vol. 88, no. 1, s. 7–15.
- [7] MCLEAN, E. et al. Worldwide prevalence of anaemia, WHO Vitamin and Mineral Nutrition Information System, 1993–2005. *Public Health Nutr.* ISSN 1475-2727, 2009, vol. 12, no. 04, s. 444–454.
- [8] OH, N. - PARK, J. H. Endocytosis and exocytosis of nanoparticles in mammalian cells. *Int. J. Nanomedicine.* ISSN 11782013, 2014, vol. 9, no. SUPPL.1, s. 51–63.
- [9] MIGOWSKI, P. - DUPONT, J. Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Chemistry.* ISSN 0947-6539, 2007, vol. 13, no. 1, s. 32–9.
- [10] SCARIOT, M. et al. Cobalt nanocubes in ionic liquids: Synthesis and properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* ISSN 14337851, 2008, vol. 47, no. 47, s. 9075–9078.
- [11] WENDER, H. et al. Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates:

Recent advances and future trends. *Coord. Chem. Rev.* ISSN 00108545, 2013, vol. 257, no. 17-18, s. 2468–2483.

- [12] SUN, G. et al. Synthesis of mesoporous carbon aerogels based on metal-containing ionic liquid and its application for electrochemical capacitors. *J. Solid State Electrochem.* ISSN 1433-0768, 2016, s. 1–5.
- [13] BARSOUM, M. W. Thermal Properties. *MAX Phases*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. ISBN: 9783527654581, s. 107–153.

PREHLAD PUBLIKAČNEJ ČINNOSTI

Články označené hviezdíčkou tvoria prílohu dizertačnej práce.

Publikácie v časopisoch v databáze Current Contents

- [1] * DVUREČENSKIJ, A. – CIGÁŇ, A. – BYSTRICKÝ, R. – ŠKRÁTEK, M. – BILLIK, P. – MAJEROVÁ, M. – MAŇKA, J. Magnetic studies of $\text{EuBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-\delta}$ compounds. In *Acta Physica Polonica A*, 2015, vol. 127, no. 2, p. 300-302.
- [2] * ŠKRÁTEK, M. – CIGÁŇ, A. – DVUREČENSKIJ, A. – MAJEROVÁ, M. – BYSTRICKÝ, R. – BILLIK, P. – MAŇKA, J. Effects of Ru addition on the superconducting properties of the Eu-123 system. In *Acta Physica Polonica A*, 2015, vol. 127, no. 2, p. 225-227.
- [3] * DVUREČENSKIJ, A. – BILLIK, P. – CIGÁŇ, A. – BYSTRICKÝ, R. – MAŇKA, J. – ŠKRÁTEK, M. – MAJEROVÁ, M. Magnetic properties of V_2O_3 nanooxide prepared mechanochemically with and without salt matrix. In *Acta Physica Polonica A*, 2014, vol. 126, no. 1, p. 398-399.
- [4] * MAJEROVÁ, M. – CIGÁŇ, A. – BYSTRICKÝ, R. – MAŇKA, J. – DVUREČENSKIJ, A. – ŠKRÁTEK, M. Effects of Gd/Ba nonstoichiometry in $\text{Gd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ on superconducting and magnetic properties. In *Acta Physica Polonica A*, 2014, vol. 126, no. 1, p. 354-355.
- [5] ŠKRÁTEK, M. – ŠIMÁČEK, I. – DVUREČENSKIJ, A. – MAJEROVÁ, M. – MAŇKA, J. Magnetometric measurements of low concentration of coated Fe_3O_4 nanoparticles. In *Acta Physica Polonica A*, 2014, vol. 126, no. 1, p. 396-397.

- [6] * BILLIK, P. – CIGÁŇ, A. – ČAPLOVIČOVÁ, M. – ŠKRÁTEK, M. – DVUREČENSKIJ, A. – MAJEROVÁ, M. – BYSTRICKÝ, R. – ANTAL, P. – MAŇKA, J. V₂O₃ nanocrystals prepared by mechanochemical–thermal reduction and their magnetic properties. In *Materials Letters*, 2013, vol. 110, p. 24-26.

Citácie WOS:

1. LI, Q. - XUE, Y. - QIAN, Y. V₂O₃ ultrathin nanosheets: Controlled synthesis and electrical properties. In *Materials Letters*, ISSN 0167-577X, 2014, vol. 130, p. 198-201.

Publikácie v nekarentovaných časopisoch vydaných v zahraničných vydavateľstvách

- [7] ŠKRÁTEK, M. – ŠIMÁČEK, I. – DVUREČENSKIJ, A. – CIGÁŇ, A. Identification of magnetic nanoparticles by SQUID biosusceptometric systém. In *Lékař a technika*, 2012, roč. 42, č. 2, s. 35-37.
- [8] * BILLIK, P. - ČAPLOVIČOVÁ, M. - MAŇKA, J. - ČAPLOVIČ, L. - CIGÁŇ, A. - KOŇAKOVSKÝ, A. - BYSTRICKÝ, R. – DVUREČENSKIJ, A. Synthesis and transport properties of nanostructured VO₂ by mechanochemical processing. In *Measurement Science Review*, 2011, vol. 11, no. 1, p. 29-33.

Citácie WOS:

1. MAO, Z. - WANG, W. - LIU, Y. - ZHANG, L. - XU, H. - ZHONG, Y. Infrared stealth property based on semiconductor (M)-to-metallic (R) phase transition characteristics of W-doped VO₂ thin films coated on cotton fabrics. In *Thin Solid Films*, ISSN 0040-6090, 2014, vol. 558, p. 208-214.
2. XIAO, X. - ZHANG, H. - CHAI, G. - SUN, Y. - YANG, T. - CHENG, H. - CHEN, L. - MIAO, L. - XU, G. A cost-effective process to prepare VO₂ (M) powder and films with superior thermochromic properties. In *Materials Research Bulletin*, ISSN 0025-5408, 2014, vol. 51, p. 6-12.
3. ZHANG, H. - XIAO, X.D. - LU, X.M. - CHAI, G.Q. - SUN, Y.M. - ZHAN, Y.J. - XU, G. A cost-effective method to fabricate VO₂ (M) nanoparticles and films with excellent thermochromic properties. In *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*. ISSN 0925-8388, JUL 5 2015, vol. 636, p. 106-112., WOS
- [9] ŠKRÁTEK, M. – DVUREČENSKIJ, A. – ŠIMÁČEK, I. Application of the model based biosusceptometric system in human liver iron content measurement. In *Lékař a technika*, 2010, roč. 40, č. 2, s. 45-48.

Publikácie v zborníkoch vydaných v domácich vydavateľstvách

- [10] * DVUREČENSKIJ, A. - CIGÁŇ, A. - MAŇKA, J. - BYSTRICKÝ, R. - MAJEROVÁ, M. - ŠKRÁTEK, M. Transport and low field magnetic properties of $Gd_{1-x}Ba_{2+x}Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors with gadolinium excess. In *MEASUREMENT 2013 : 9th International Conference on Measurement*. Bratislava: Institute of Measurement Science, SAS, 2013, p. 323-326.
- [11] * MAJEROVÁ, M. - DVUREČENSKIJ, A. - CIGÁŇ, A. - VAN DRIESSCHE, I. - ŠKRÁTEK, M. - MAŇKA, J. - BRUNEEL, E. – BYSTRICKÝ, R. Study of effect of Sn doping of $EuBa_2Cu_{3-x}O_{7-\delta}$ compound on superconducting properties by contactless methods. In *MEASUREMENT 2015 : 10th International Conference on Measurement*. Bratislava: Institute of Measurement Science, SAS, 2015, p. 273-276.
- [12] * CAPEK, P. - DVUREČENSKIJ, A. - MAJEROVÁ, M. - MAŇKA, J. - CAPEK, I. Biodecorated magnetic nanoparticles preparation, modification and properties. In *MEASUREMENT 2013 : 9th International Conference on Measurement*. Bratislava: Institute of Measurement Science, SAS, 2013, p. 319-322.
- [13] * MAJEROVÁ, M. - CIGÁŇ, A. - DVUREČENSKIJ, A. - BYSTRICKÝ, R. - MAŇKA, J. - ŠKRÁTEK, M. Barium overdoped $Gd_{1-x}Ba_{2+x}Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors – transport and low field magnetic properties. In *MEASUREMENT 2013 : 9th International Conference on Measurement*. Bratislava: Institute of Measurement Science, SAS, 2013, p. 203-206.
- [14] ŠKRÁTEK, M. - DVUREČENSKIJ, A. – ŠIMÁČEK, I. Application of the model based biosusceptometric system in human liver iron content measurement. In *YBERC 2010 : The 4th Biomedical Engineering Conference of Young Biomedical Engineers and Researches*. Košice, Technická univerzita v Košiciach, 2011. CD-ROM.
- [15] ŠKRÁTEK, M. - ŠIMÁČEK, I. – DVUREČENSKIJ, A. – MAŇKA, J. Some aspects of liver iron stores measurement with the squid system. In *MEASUREMENT 2011 : Proceedings of the 8th International Conference on Measurement*. Bratislava, Institute of Measurement Science SAS, 2011, p. 398-401.

Prezentácia publikovaných výsledkov:

1. A. Dvurečenskij, A. Cigáň, I. Van Driessche, M. Škrátek, M. Majerová, E. Bruneel, J. Maňka. 16th Czech and Slovak Conference on Magnetism, 13. – 17. 6. 2016, Košice, Slovakia – poster.

2. M. Majerová, **A. Dvurečenskij**, A. Cigáň, I. Van Driessche, M. Škrátek, J. Maňka, E. Bruneel, R. Bystrický. MEASUREMENT 2015, 10th International Conference on Measurement, 25. – 28. 5. 2015, Smolenice, Slovakia – poster.
3. **A. Dvurečenskij**, A. Cigáň, R. Bystrický, M. Škrátek, P. Billik, M. Majerová, J. Maňka. PHYSICS OF MAGNETISM 2014 (PM'14), 23. – 27. 6. 2014, Poznań, Poland – poster.
4. **A. Dvurečenskij**, P. Billik, A. Cigáň, R. Bystrický, J. Maňka, M. Škrátek, M. Majerová. 15th Czech and Slovak Conference on Magnetism, 17. – 21. 6. 2013, Košice, Slovakia – poster.
5. **A. Dvurečenskij**, A. Cigáň, J. Maňka, R. Bystrický, M. Majerová M. Škrátek. MEASUREMENT 2013, 9th International Conference on Measurement, 27. – 30. 5. 2013, Smolenice, Slovakia – poster.
6. P. Capek, **A. Dvurečenskij**, M. Majerová, J. Maňka, I. Capek. MEASUREMENT 2013, 9th International Conference on Measurement, 27. – 30. 5. 2013, Smolenice, Slovakia – poster.

POZNÁMKY:
