

## Streszczenie

Głównym celem badawczym niniejszej rozprawy było zaprojektowanie technologii otrzymywania nowych nanostrukturalnych spineli siarczkowych ( $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ ) i selenkowych ( $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ) oraz określenie wpływu zmiany wielkości krystalitów na właściwości fizykochemiczne tej grupy związków. Realizacja tego celu obejmowała: 1) otrzymanie nanospineli metodami mechanicznej syntezy oraz wysokoenergetycznego rozdrabniania; 2) określenie parametrów sieciowych, wielkości krystalitów i odkształceń sieciowych za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej; 3) zobrazowanie morfologii otrzymanych nanospineli przy użyciu spektroskopii elektronowej; 4) wyznaczenie parametrów magnetycznych za pomocą badań temperaturowych zmian podatności stałoprądowej (dc) i zmiennoprądowej (ac) oraz namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego; 5) obliczenia całek wymiany związanych z magnetycznymi oddziaływaniami nadwymiany i podwójnej wymiany; 6) wykonanie badań przewodnictwa elektrycznego oraz termosiły.

Przeprowadzone badania właściwości magnetycznych i elektrycznych wykazały, że zmniejszenie rozmiaru krystalitów do skali *nano* powoduje: 1) zaburzenie oddziaływań nadwymiany dalekiego zasięgu oraz krótkiego zasięgu, co prowadzi do pojawienia się różnych uporządkowań momentów magnetycznych, 2) osłabienie mechanizmów oddziaływań magnetycznych nadwymiany i podwójnej wymiany, na co wskazują obliczone wartości całek wymiany związanych z tymi oddziaływaniami; 3) zanik stanu nasycenia magnetycznego; 4) zmianę charakteru przewodnictwa elektrycznego nanospineli  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  i  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  z metalicznego na półprzewodnikowe, co jest związane ze zwężeniem pasma mieszanej wartościowości jonów chromu  $W_d(3d t_{2g})$ ; 5) zmianę typu przewodnictwa elektrycznego z dziurowego na elektronowe wywołaną zwiększeniem przewagi wakansów anionowych nad kationowymi.

W ramach pracy badawczej otrzymano nanostrukturalne materiały spinelowe o unikalnych właściwościach fizykochemicznych oraz pokazano możliwość ich modulacji przez odpowiedni dobór rozmiaru krystalitów, co może skutkować w przyszłości ich potencjalnym zastosowaniem w nauce i technice.