

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky

# DIPLOMOVÁ PRÁCE

## Vyhodnocení *in situ* experimentů jaderného dopředného rozptylu



|                |                           |
|----------------|---------------------------|
| Autor:         | Bc. Anežka Buřvalová      |
| Vedoucí práce: | Mgr. Vít Procházka, Ph.D. |
| Studijní obor: | Nanotechnologie           |
| Forma studia:  | Prezenční                 |
| Rok:           | 2019                      |

## Bibliografická identifikace

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Jméno a příjmení autora | Anežka Buřvalová  |
| Název práce             | Vyhodnocení <i>in situ</i> experimentů jaderného dopředného rozptylu  |
| Typ práce               | Diplomová   |
| Pracoviště              | Katedra experimentální fyziky   |
| Vedoucí práce           | Mgr. Vít Procházka, Ph.D.   |
| Rok obhajoby práce      | 2019  |
| Abstrakt                | Experimenty jaderného dopředného rozptylu jsou vhodnou metodou ke zkoumání magnetického a strukturního uspořádání. Slouží také k určování fázového složení, sledování chemických reakcí a sledování kinetiky těchto procesů. Tato práce vznikla na základě měření jaderného dopředného rozptylu na stanici P01 v DESY v Hamburku, kde byly studovány reakce hematitu s cílem vytvořit sloučeniny s vyšším oxidačním stavem. Data z těchto experimentů byla uspořádána a vybrané experimenty byly analyzovány pomocí softwaru CONUSS a Hubert. |
| Klíčová slova           | Jaderný dopředný rozptyl, hyperjemné magnetické štěpení, kvadrupólové štěpení, Lamb-Mössbauerův faktor, <i>in situ</i> experimenty  |
| Počet stran             | 61  |
| Počet příloh            | 0   |
| Jazyk                   | Český   |

## Bibliographical identification

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| Autor's first name and surname | Anežka Buřvalová  |
| Title                          | Evaluation of <i>in situ</i> nuclear forward scattering experiments   |
| Type of thesis                 | Master  |
| Department                     | Department of Experimental Physics  |
| Supervisor                     | Mgr. Vít Procházka, Ph.D.   |
| The year of presentation       | 2019  |
| Abstract                       | <p>The nuclear forward scattering is a suitable method for investigation of magnetic and structural arrangement within solid materials. It is also used to determine phase composition as well as to observe chemical reactions and the kinetics of these processes. This thesis focuses on the evaluation of nuclear forward scattering experiments performed at the station P01 in DESY, Hamburg. Chemical reactions of hematite were thoroughly studied with respect to the formation of high valent states. The acquired data in this thesis was fitted using the Hubert software and subsequently interpreted.</p> |
| Keywords                       | Nuclear forward scattering, hyperfine magnetic field, quadrupole splitting, Lamb-Mössbauer factor, <i>in situ</i> experiments   |
| Number of pages                | 61  |
| Number of appendices           | 0   |
| Language                       | Czech   |

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Víta Procházky, Ph.D., a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

V Olomouci .....

.....

## **Poděkování**

Děkuji Mgr. Vítu Procházkovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce, poskytnutí podkladů a cenných rad.

## Obsah

|  |    |
|--|----|
| Úvod .....   | 8  |
| 1 Jaderný rezonanční rozptyl .....                                 | 9  |
| 1.1 Mössbauerův jev .....  | 10 |
| 1.2 Jaderný rezonanční rozptyl v časové doméně.....                | 11 |
| 1.3 Interakce jádra s látkou.....                                  | 11 |
| 1.3.1 Magnetická dipólová interakce.....                           | 12 |
| 1.3.2 Elektrická kvadrupólová interakce.....                       | 13 |
| 1.3.3 Izomerní posun.....  | 14 |
| 1.4 Experimentální uspořádání jaderného dopředného rozptylu .....  | 15 |
| 1.5 Vyhodnocení experimentálních dat NFS .....                     | 15 |
| 1.5.1 Sekvenční fitování.....                                      | 16 |
| 2 <i>In situ</i> experimenty .....                                 | 17 |
| 3 Přehled NFS experimentů .....                                    | 19 |
| 3.1 Reakce $\text{Fe}_2\text{O}_3$ s $\text{KNO}_3$ .....          | 22 |
| 3.2 Hematit .....  | 25 |
| 3.3 Reakce $\text{Fe}_2\text{O}_3$ s $\text{Na}_2\text{O}_2$ ..... | 26 |
| 3.4 Reakce $\text{Fe}_2\text{O}_3$ s $\text{CoCl}_2$ .....         | 29 |
| 3.5 Šťavelan železnatý.....  | 31 |
| 4 Vyhodnocení experimentů NFS.....                                 | 33 |
| 4.1 Kalibrace NFS spekter.....                                     | 33 |
| 4.2 Hematit .....  | 34 |
| 4.2.1 Vlastnosti hematitu .....                                    | 34 |
| 4.3 Ferit kobaltu .....  | 42 |
| 4.3.1 Vlastnosti feritů kobaltu.....                               | 42 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 4.4   | Ortho-železičitan sodný .....           | 46 |
| 4.4.1 | Vlastnosti železičitanů .....           | 46 |
| 5     | Diskuze výsledků .....                  | 54 |
|       | Závěr.....                              | 56 |
|       | Literatura .....                        | 57 |
|       | Seznam použitých symbolů a zkratek..... | 60 |

## Úvod

Jaderný dopředný rozptyl (NFS) je experimentální technika založená na interakci krátkých pulsů synchrotronového záření s látkou. Intenzita je detekována v časové doméně. Výsledkem měření jsou pak časové interferogramy poskytující informaci o magnetických a elektrických vlastnostech, nábojovém uspořádání a valenčních stavech jednotlivých atomů, a to prostřednictvím hyperjemných interakcí. Tato metoda je také vhodná k určování fázového složení. Je možné také sledovat průběh chemických reakcí, formování meziproductů a kinetiku těchto procesů [1].

Na experimentální stanici P01 v DESY v Hamburku byla provedena série *in situ* experimentů NFS s cílem studovat reakce, při kterých vznikají sloučeniny s železem ve vyšším oxidačním stavu (4+, 5+ a 6+). Cílem této práce je uspořádat získaná data a následné vyhodnocení úspěšných experimentů. Experimentální data byla vyhodnocena softwarem (CONUSS, Hubert) a získané výsledky byly následně interpretovány.

V první kapitole je představen jaderný rezonanční rozptyl, Mössbauerův jev a interakce jádra s látkou. Dále pak je popsáno experimentální uspořádání jaderného dopředného rozptylu a postup při vyhodnocení dat.

Ve druhé kapitole jsou popsány *in situ* experimenty NFS, které byly dosud publikovány v odborné literatuře.

Třetí kapitola udává přehled všech NFS experimentů, které byly pracovníky katedry experimentální fyziky během přiděleného experimentálního času na stanici P01 v Hamburku provedeny.

Ve čtvrté kapitole jsou postupně vyhodnoceny experimenty teplotního žhání hematitu, směsi hematitu a peroxidu sodíku a směsi hematitu a chloridu kobaltnatého.

Všechny výsledky jsou zhodnoceny v diskuzi v páté kapitole. V závěru jsou získané výsledky zhodnoceny.

V celé práci je místo desetinné čárky použita tečka.



## 1 Jaderný rezonanční rozptyl

Jaderný rezonanční rozptyl (NRS) je technika, která patří do skupiny experimentálních technik sloužících ke studiu strukturního a magnetického uspořádání. Jádra zkoumaného vzorku interagují s lokálními elektromagnetickými poli daného materiálu. Tyto tzv. hyperjemné interakce ovlivňují tvar spektra, a proto tato metoda umožňuje prozkoumat lokální magnetické a elektrické vlastnosti zkoumaného vzorku [2, 3].

Jaderný rezonanční rozptyl synchrotronového záření zahrnuje absorpci a reemisi fotonů. Během rozptylu se vlastnosti záření drasticky mění v důsledku interakce s rozptylovým centrem. Studium vlastností rozptýleného záření lze získat přesné a detailní informace o již zmíněném lokálním magnetickém a elektrickém poli [4].

Pokud během rozptylu nedojde ke změně jaderného systému, tedy všechna stíněná jádra jsou před a po rozptylu ve stejném kvantově mechanickém stavu, jedná se o koherentní proces. Při experimentech jaderného rezonančního koherentního rozptylu dopadá krátký puls synchrotronového záření se širokým energetickým pásmem. To zahrnuje všechny jaderné přechody, které jsou současně excitovány. Následně dochází k deexcitaci doprovázené emisí fotonů o energiích odpovídajících jaderným přechodům. Tyto fotony jsou vzájemně koherentní a dochází k jejich interferenci. Výsledná interference je pak detekována v závislosti na čase zpoždění za excitačním pulsem.

Nekoherentní rozptyl nastává v případě, kdy dojde ke změně jaderného systému. Dále je jaderný rezonanční rozptyl klasifikován podle toho, zda se změnil vibrační stav jader. Při splnění této podmínky se jedná o elastický rozptyl, ve všech jiných situacích je tento rozptyl neelastický [5]. Ten se využívá ke studiu fononových stavů a dynamiky mřížky. Jaderný rezonanční rozptyl synchrotronového záření se stal zavedenou technikou ve fyzice pevných látek, se širokou škálou aplikací v mnoha oborech [6]. Zejména moderní synchrotronové zdroje otevřely nové možnosti pro charakterizaci nízkorozměrných systémů, jako jsou tenké filmy a nanostruktury [7]. Navíc bylo prokázáno, že NRS je neocenitelnou metodou ke zkoumání materiálů za extrémních podmínek, například při ultra vysokých

magnetických polích [8], extrémních tlacích [9, 10] a vysokých a nízkých teplotách [10].

Koherentní elastický rozptyl, označován také jako jaderný dopředný rozptyl (NFS), poskytuje informaci o jaderném štěpení stejně jako konvenční Mössbauerova spektroskopie. Časová spektra poskytují přesné hodnoty hyperjemných polí a relativních isomerních posunů. Tento proces probíhá bez přenosu energie na elektronové nebo vibrační stavy, a proto ho můžeme chápat jako kolektivní interakci s celým souborem jader. Jev bezodrazové absorpce a emise je jednou z podmínek pro pozorování jaderného koherentního rozptylu [5].

## 1.1 Mössbauerův jev

Základem Mössbauerovy spektroskopie a jaderného dopředného rozptylu je Mössbauerův jev. V roce 1958 R. Mössbauer objevil, že za určitých okolností může docházet k emisi a absorpci fotonového záření bez ztráty energie v důsledku zpětného rázu jádra. Tento takzvaný Mössbauerův efekt měl obrovský dopad na výzkum pevných látek a umožnil rozvoj širokého rozsahu experimentálních technik.

Během emise či absorpce gama záření ( $\gamma$ ) musí platit zákon zachování hybnosti a energie. U některých jader zabudovaných v krystalové mřížce nedochází ke zpětnému rázu atomu, ale zpětný ráz přebírá krystal jako celek. Při emisi jádro o hmotnosti  $m$  získá hybnost, jejíž velikost je rovna hybnosti emitovaného fotonu a zároveň získá kinetickou energii zpětného rázu  $E_r$  [11, 12].

Pokud atom není volný, ale je vázán v krystalové mřížce, zpětný ráz může být absorbován celou krystalovou mřížkou, a proto bude velikost zpětného rázu malá. Analogicky to platí i pro absorpci záření  $\gamma$ . V tomto procesu absorpce jsou zahrnuty tři veličiny, a to přirozená šířka čáry emitovaného záření  $\Gamma_s$ , rozdíl energií mezi základní a excitovanou úrovní jader  $E$ :

$$E = E_e - E_g \quad (1)$$

a energetický rozsah hyperjemných štěpení v absorbéru  $\Delta E_{\text{hf}}$ . Pro železo  $^{57}\text{Fe}$  s rezonanční absorpcí 14.4 keV jsou tyto hodnoty uvedeny v tabulce 1.

Pravděpodobnost bezodrazového jevu je vyjádřena Lamb-Mössbauerovým faktorem  $f_{LM}$  [13].

| $\Gamma_s$ | $E = E_e - E_g$ | $\Delta E_{hf}$ |
|------------|-----------------|-----------------|
| 4.67 neV   | 14.4 keV        | 100 neV         |

**Tabulka 1:** Hodnoty energií pro  $^{57}\text{Fe}$ : přirozená šířka čáry emitovaného záření  $\Gamma_s$ , rozdíl energií mezi základní a excitovanou úrovní jader  $E$  a energetický rozsah hyperjemných štěpení v absorbéru  $\Delta E_{hf}$ .

## 1.2 Jaderný rezonanční rozptyl v časové doméně

Experimenty jaderného rezonančního rozptylu jsou prováděny v časové doméně zaznamenáním intenzity rozptýlených fotonů v závislosti na čase zpoždění za excitačním pulzem synchrotronového záření. Fotony, které neinteragovaly s jádry rezonančně, jsou vůči excitačnímu pulzu zpožděny málo nebo vůbec. Díky tomu je možné také od sebe separovat užitečný signál od neužitečného.

Synchrotronový zdroj produkuje krátké a intenzivní svazky fotonů, které se pravidelně opakují. Délka svazků fotonů je typicky v rozsahu od 50 do 200 ps a časová separace mezi po sobě jdoucími svazky je závislá na pracovním módu synchrotronu. Pro experimenty NFS je vhodné, aby vzdálenost pulzu byla 150 až 900 ns, tedy větší než doba života excitovaného stavu [2].

Energie synchrotronových fotonů je laditelná v rozsahu přibližně 1 až 100 keV. Proto může být pro NFS experimenty využito široké spektrum izotopů, a to i takových, pro které neexistuje vhodný konvenční (radioaktivní) zdroj.

## 1.3 Interakce jádra s látkou

Interakce záření s okolím štěpí nebo posouvá jednotlivé jaderné hladiny. Tuto interakci můžeme rozdělit na tři příspěvky, a to izomerní posun, kvadrupólovou interakci a magnetickou dipólovou interakci.

### 1.3.1 Magnetická dipólová interakce

Magnetické pole štěpí základní a excitovaný stav jádra na Zeemanův multiplet. To lze pozorovat v časových spektrech NRS jako výskyt kvantových záznejů, jejichž periodičita je nepřímo úměrná rozdílu energie mezi jednotlivými jadernými přechody. Hyperjemné štěpení způsobuje rozštěpení původně jedné energie fotonů na několik.

Magnetická dipólová interakce je interakce mezi jaderným magnetickým momentem  $\mu$  a magnetickým polem  $B$ , které může mít původ v magnetickém uspořádání okolních iontů a elektronů vlastního elektronového obalu nebo se může jednat o externí magnetické pole aplikované na studovaný vzorek. Tyto interakce jsou popsány hamiltoniánem magnetické interakce [14]

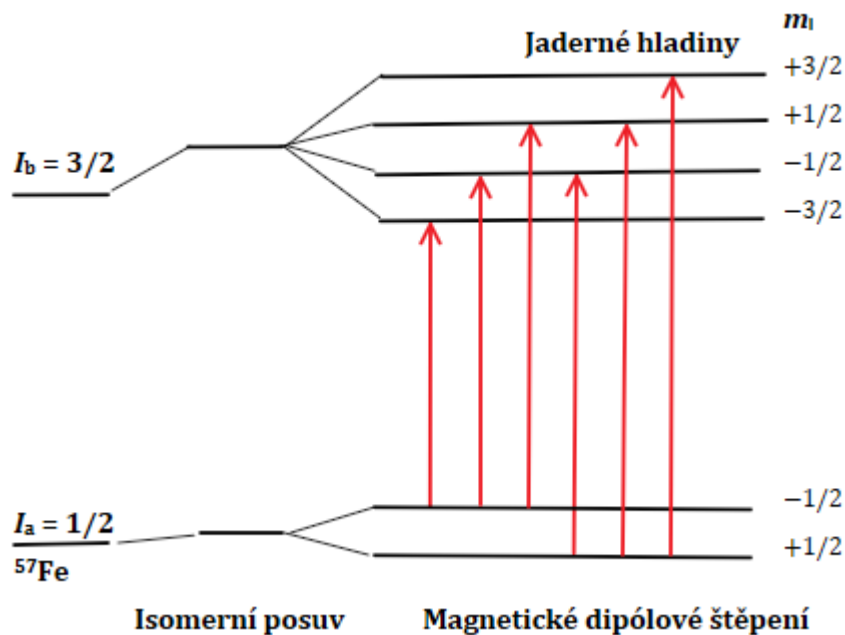
$$\hat{H} = -\mu \cdot H_{\text{hf}} = -g_N \mu_N H_{\text{hf}} \cdot I, \quad (2)$$

kde  $g_N$  je jaderný gyromagnetický faktor uvažovaného jaderného stavu,  $I$  je jaderný spin,  $H_{\text{hf}}$  je efektivní jaderné pole a  $\mu_N = 5.508 \times 10^{-27}$  J/T je jaderný Bohrov magneton.

Výsledkem jsou pak následující energetické hladiny [14]

$$E_m = -g_N \mu_N H_{\text{hf}} m_I, \quad (3)$$

kde  $m_I$  je magnetické kvantové číslo. Pro excitovaný stav u  $^{57}\text{Fe}$  s  $I = \frac{3}{2}$  se hladina rozštěpí na čtyři podhladiny ( $m_I = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$ ), zatímco pro základní stav s  $I = \frac{1}{2}$  se hladina štěpí na dvě podhladiny ( $m_I = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ ) [14]. Skutečný počet přechodů, které přispívají ke spektru, závisí na orientaci magnetického pole s ohledem na vstupní paprsek [1]. Čím vyšší je počet zapojených jaderných rezonancí, tím více kmitočtů bude modulovat jaderný rozpad, a tím složitější bude spektrum NFS. Magnetické štěpení je zobrazeno na obrázku 1.



**Obrázek 1:** Jaderný Zeemanův efekt: magnetické štěpení jaderných hladin.

### 1.3.2 Elektrická kvadrupólová interakce

Elektrická kvadrupólová interakce souvisí s orientací nekulovitých jader v nehomogenním elektrickém poli generovaném asymetrickým rozložením nábojů okolních elektronů. Výsledná hyperjemná vazebná energie závisí na momentu jaderného kvadrupólu a gradientu elektrického pole (EFG) generovaného elektrony. Kvadrupólová interakce působí pouze na jádra se spinem  $I > \frac{1}{2}$ , protože jiná mají nulový kvadrupólový moment. Tudíž, základní stav  $^{57}\text{Fe}$  není ovlivněn, ale excitovaný stav je rozštěpen do dvou Kramerových dubletů s magnetickými kvantovými čísly  $m_I = \left(\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}\right)$ , jak je zobrazeno na obrázku 2. Proto jsou možné dva  $\gamma$ -přechody pro  $^{57}\text{Fe}$  s elektrickou kvadrupólovou interakcí. Energetický rozdíl je považován za kvadrupólové štěpení výsledného spektra.

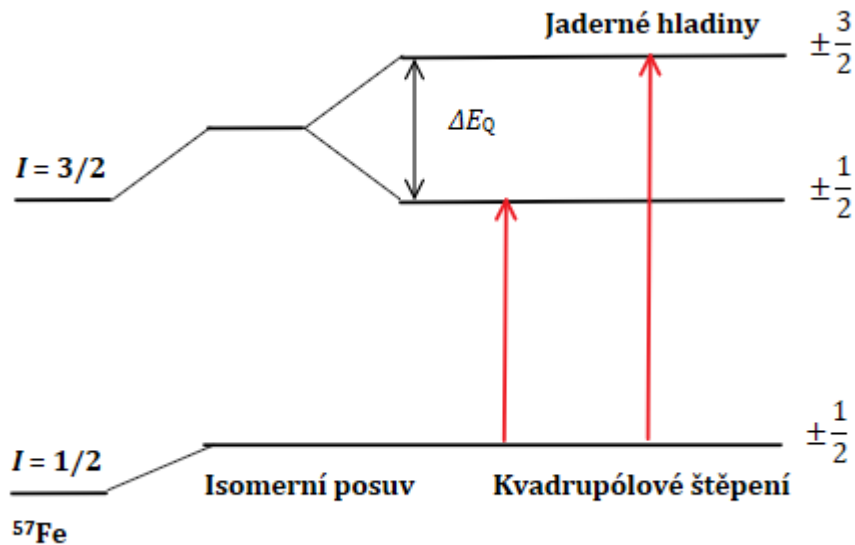
EFG je tenzor s nulovou stopou pouze se dvěma nezávislými komponenty v systému hlavních os. Jako nezávislé parametry se obvykle volí tzv. hlavní komponenta potenciálu  $V_{zz}$  a parametr asymetrie  $\eta$  [15]:

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}}. \quad (4)$$

Rozsah  $\eta$  může být omezen na  $0 < \eta < 1$ , protože osy tenzoru jsou zvoleny tak, že  $V_{zz}$  je největší složkou. Pro  $^{57}\text{Fe}$  je kvadrupólové štěpení dané vztahem

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQV_{zz} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)}, \quad (5)$$

kde  $eQV_{zz}$  se nazývá kvadrupólová vazebná konstanta. Hlavní složka EFG může být kladná nebo záporná v závislosti na typu asymetrie elektronického rozložení náboje, který způsobuje EFG.



**Obrázek 2:** Štěpení a posun jaderných hladin vlivem působení kvadrupólové interakce.

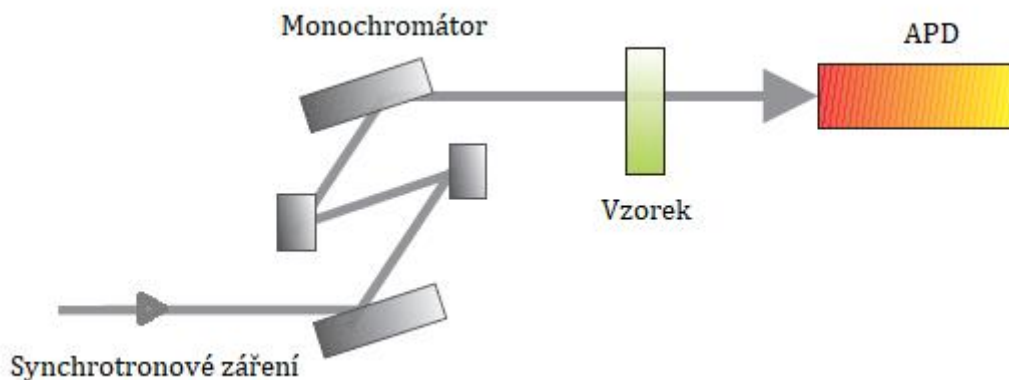
### 1.3.3 Izomerní posun

Izomerní posun je přímým důsledkem elektrické monopolní interakce a způsobuje nepatrný posun energie přechodu absorbovaného jádra. V konvenční Mössbauerově spektroskopii se určuje posun vůči kalibračnímu vzorku. Rezonanční pík se posune ke kladné nebo záporné rychlosti. Časové NFS spektrum není citlivé na monopolní posun absorbérů, protože se ve spektru objevují kvantové zázněje jako interferenční struktury mezi svými radiačními zářeními odpovídajícími různým přechodům [16, 17]. Tento problém může být vyřešen přidáním jednorázového referenčního vzorku experimentálnímu uspořádání, které je

prostorově odděleno od absorberu o vzdálenost, která je menší než koherenční délka fotonů excitačního pulzu [2, 18].

#### 1.4 Experimentální uspořádání jaderného dopředného rozptylu

Obrázek 3 ukazuje typické uspořádání experimentu NFS. Synchrotronové záření prochází monochromátorem, který propustí jen úzkou část spektra. Prošlé záření pak dopadá na vzorek, na kterém je rozptýleno. K detekci rozptýleného záření slouží lavinová fotodioda (APD).



**Obrázek 3:** Experimentální uspořádání jaderného dopředného rozptylu. Upraveno z [2].

#### 1.5 Vyhodnocení experimentálních dat NFS

NFS spektra udávají počet fotonů zaznamenaných detektorem v daném časovém intervalu za excitačním pulzem. Vyhodnocení experimentálních dat NFS je založeno na výpočtu časového spektra podle vybraného modelu a jeho porovnání s naměřenými experimentálními daty. Pro teoretická a experimentální data, popsaná množinou hodnot  $\{T_1\}$  a  $\{E_1\}$  s ohledem na jejich test dobré shody kvantifikovaný parametrem  $\chi^2$ , platí [19]

$$\chi^2 = \sum_1 \frac{(E_1 - T_1)^2}{\sigma_1^2}. \quad (6)$$

Součet probíhá přes  $l = 1, 2, \dots, L$ , kde index  $l$  popisuje odpovídající časy zpoždění  $\{t_l\}$  po excitaci pulsu synchrotronového záření. Standardní odchylka měření  $\sigma_l$  se obvykle odhaduje jako  $\sqrt{E_l}$ . Následně jsou variovány hyperjemné parametry použitého vyhodnocovacího modelu a je minimalizován parametr  $\chi^2$ . Tímto způsobem je nalezena sada hyperjemných parametrů, které nejlépe vystihují experimentální data.

### 1.5.1 Sekvenční fitování

Pro vzorky obohacené o  $^{57}\text{Fe}$  je doba akumulace jednoho časového spektra přibližně jedna minuta. K vyhodnocení celkového počtu spekter se čas mnohonásobně zvětší, proto automatizace procesu vyhodnocení přináší výrazný nárůst efektivity analýzy dat NFS.

Sekvenční fitovací proces, který byl použit při vyhodnocování spekter, je založen na konvenčním způsobu fitování a spojuje sousední časová spektra prostřednictvím vstupních a výstupních hodnot fitovaných parametrů. Po standardním vyhodnocení jednoho spektra se zahájí sekvenční fitovací proces a zbytek časových spekter se vyhodnocuje automaticky.

Během vyhodnocení se hodnoty parametrů modelu iterativně mění a sleduje se hodnota  $\chi^2$ . Tento iterativní proces se zastaví poté, co odchylka  $\chi^2$  mezi jednotlivými iteracemi dosáhne zvolené hodnoty. Vyhodnocení může být ovlivněno počátečními hodnotami zvolených parametrů. Hodnoty fitu konvergují, pokud jsou počáteční hodnoty dostatečně blízko skutečným.

Pro provedení iterativního postupu byl vytvořen software Hubert [20], [21]. Jedná se o volně dostupný software, který využívá software CONUSS, který fituje jednotlivá časová spektra [19].



## 2 *In situ* experimenty

Jedním z problémů u nanomateriálů je porozumění vztahu mezi strukturou a vlastnostmi nanokrystalického materiálu.

K pochopení vztahu mezi strukturálním uspořádáním a makroskopickými vlastnostmi můžeme použít řadu technik, jako například rentgenovou difrakci, přenosovou elektronovou mikroskopii, elektronovou mikroskopii s vysokým rozlišením, elektronovou difrakci, skenovací mikroskopii, Mössbauerovu spektroskopii, jadernou magnetickou rezonanci nebo mikroskopii atomových sil. Většina těchto technik však může poskytnout pouze informace *ex situ* a doba potřebná k získání dostatečně dobré statistiky experimentálních údajů trvá několik desítek minut nebo dokonce hodin. *In situ* vyšetřování indukovaných strukturních transformací v reálném čase není pomocí těchto technik možné.

Existuje několik metod vhodných pro *in situ* vyšetřování. Obvykle však skenují celou část vyšetřovaného systému a poskytují informace, které jsou zprůměrovány přes celou strukturu. Mezi takové patří například skenovací kalorimetrie nebo magnetická měření. Možnosti *in situ* studia strukturálních transformací během krystalizace nebo chemických reakcí na atomární úrovni jsou omezená.

Informace o změnách magnetických stavů udává jaderný dopředný rozptyl synchrotronového záření. Vzhledem k tomu, že experimentální data jsou shromažďována během velmi krátké doby (asi jedna minuta), je možné sledování jak strukturních, tak magnetických aspektů transformace. Dále může NFS rozlišovat mezi atomy umístěnými v objemu a na povrchu nanočástic [22].

Jelikož se jedná o složitou metodu, nebylo doposud publikováno mnoho článků, které by se zabývaly *in situ* jaderným dopředným rozptylem synchrotronového záření. Složitý je nejenom samotný experiment, ale pak i jeho vyhodnocování.

Jedním z provedených experimentů využívajícím *in situ* jaderného dopředného rozptylu je identifikace nestabilních vysoko valentních druhů železa v reakcích ferrátů [23]. Tato studie popisuje formování meziproductů Fe (VI), Fe (V), Fe (IV) a Fe (III) během teplotní dekompozice  $K_2FeO_4$ .

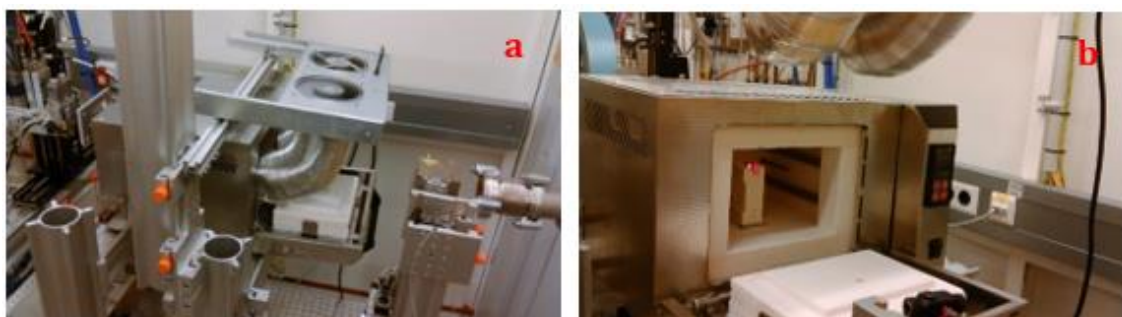
Další materiály, které byly zkoumány pomocí *in situ* jaderného dopředného rozptylu, byly amorfní kovové pásy [22, 24–26]. Jaderný dopředný rozptyl umožnil

samostatné vyhodnocení příspěvků, které vyplývají ze strukturálně odlišných oblastí v rámci zkoumaných vzorků. Použitím hyperjemných magnetických polí bylo možné pozorovat například různá okolí atomů železa v HITPERM páscích s různým počtem sousedních atomů kobaltu [22].

### 3 Přehled NFS experimentů

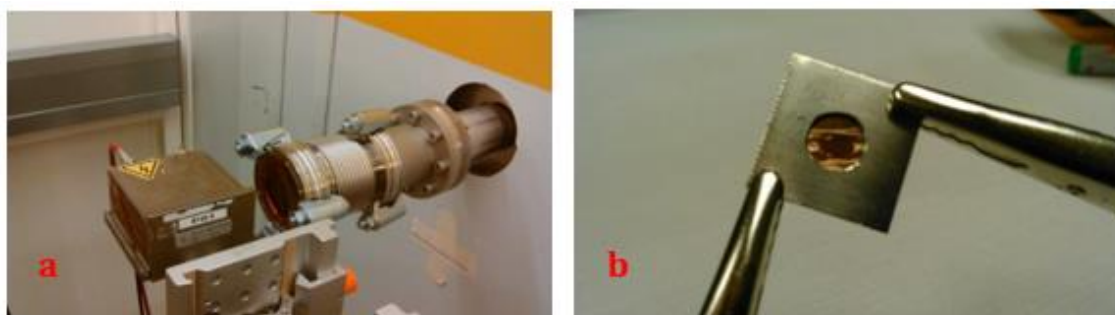
Hlavním cílem provedených experimentů jaderného dopředného rozptylu bylo sledování průběhu reakcí hematitu s cílem vytvořit sloučeniny s vyšším oxidačním stavem (4+, 5+ a 6+). Experimenty probíhaly ve výzkumném ústavu DESY v Hamburku, na stanici P01, která se věnuje jadernému dopřednému rozptylu a neelastickému jadernému rozptylu. Všechny vzorky byly podrobeny teplotnímu žíhání a během tohoto žíhání byla zaznamenávána časová spektra NFS.

Pro experimenty byla použita laboratorní muflová pec LE 05/11 od společnosti LAC s příkonem 1.8 kW (obrázek 4b), jejíž řízení je zajišťováno programovatelným regulátorem HT40P zaznamenávajícím teplotu v průběhu měření [27]. Tato pec byla speciálně upravena, aby synchrotronové záření mohlo projít přes zkoumaný vzorek. Součástí experimentální sestavy byl také nosník s ventilátory, které byly sesunuty vždy, když bylo potřeba urychlit chlazení vzorku (obrázek 4a)



**Obrázek 4:** a – pec během chlazení, b – pec se vzorkem uvnitř.

Na obrázku 5a je ústí vakuové trubice, kterou je do experimentální kabiny přiváděno synchrotronové záření, obrázek 5b znázorňuje uchycení vzorku v sendvičovém systému, kdy byl prášek umístěn do díry v tenkém plechu a díra byla z obou stran uzavřena tenkou vrstvou slídy. Takto byl sendvič následně umístěn do pece.



**Obrázek 5:** a – ústí vakuové trubice, kterou je do experimentální kabiny přiváděno synchrotronové záření, b – uchycení vzorku v sendvičovém systému.

Časová spektra byla akumulována během ohřevu i následného žíhání vždy po jedné minutě a pak zapsána do souborů.

Pro měření byl použit monochromatizovaný svazek polarizovaného záření se stopou o velikosti  $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ . Šířka energetického pásma použitého záření byla  $5 \text{ meV}$  a energie  $14.41 \text{ keV}$ , což je energie odpovídající jadernému přechodu  $^{57}\text{Fe}$ .

Celkem bylo provedeno 19 experimentů, jejich přehled je zobrazen v tabulce 2.

| Vzorek                  | $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ [g] | $m(\text{KNO}_3)$ [g]          | Vrstva mědi | Poznámky  |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|---|
| 1                       | 0.0002                         | 0.0136                         | 1           | Dobře měřitelný   |
| 2                       | 0.0002                         | 0.0136                         | 1           |   |
| 3                       | 0.0002                         | 0.0136                         | 2           | 1. měření: výsledky nefitovatelné                                   |
|                         |                                |                                |             | 2. měření: ztráta counterate při 700 °C                             |
| 6                       | 0.0002                         | 0.0136                         | Mosaz       |   |
| <b>Kalibrace Vzorek</b> |                                |                                |             |   |
| 4a                      |                                |                                | 1           | Folie pro teplotní kalibraci (BCC-Fe 12.5 $\mu\text{m}$ Goodfellow) |
| 5                       |                                |                                | 1           | Hematit   |
| 4b                      |                                |                                | Tlustší     | Folie pro teplotní kalibraci (BCC-Fe 12.5 $\mu\text{m}$ Goodfellow) |
| Vzorek                  | $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ [g] | $m(\text{Na}_2\text{O}_2)$ [g] | Vrstva mědi |   |
| 7                       | 0.0066                         | 0.0234                         | 1           |   |
| 8                       | 0.0066                         | 0.0234                         | 1           |   |
| 9                       | 0.0066                         | 0.0234                         | 1           |   |
| 12                      | 0.0132                         | 0.0468                         | 1           |   |
| 14                      | 0.0198                         | 0.0702                         | 1           |   |
| 15                      | 0.0198                         | 0.0702                         | 1           |   |
| 16                      | 0.0198                         | 0.0702                         | 1           |   |
| Vzorek                  | $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ [g] | $m(\text{CoCl}_2)$ [g]         | Vrstva mědi |   |
| 10                      | 0.0162                         | 0.0125                         | 1           |   |
| 18                      | 0.0378                         | 0.0291                         | 1           |   |
| 19                      | 0.0432                         | 0.0332                         | 1           |   |
| Vzorek                  |                                |                                | Vrstva mědi |   |
| 11                      |                                |                                | 2x nerez    | Šťavelan železnatý  |
| Vzorek                  |                                |                                | Vrstva mědi |   |
| 17                      |                                |                                |             | Rozmazání $\text{Fe}_2\text{O}_3$ po papíře                         |

**Tabulka 2:** Přehled provedených experimentů: zleva značení vzorků, množství prekursorů (dva sloupce), vrstva mědi, poznámky k experimentům.

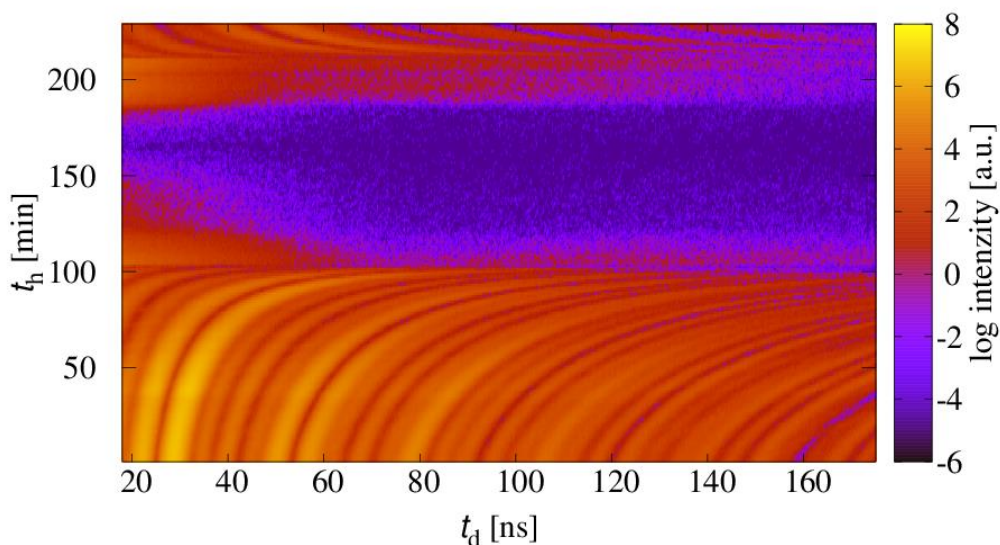
Výsledky jednotlivých experimentů jsou znázorněny ve formě konturových grafů. Na ose x je časová prodleva, na ose y doba žhání, osa z zobrazuje logaritmus intenzity záření.

Experimentální data byla zaznamenána pouze pro experimenty číslo 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 17 a 19.

### 3.1 Reakce $\text{Fe}_2\text{O}_3$ s $\text{KNO}_3$

#### Vzorek 2

Vzorek 2 (obrázek 6) byl směsí hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o hmotnosti 0.0002 g a dusičnanu draselného ( $\text{KNO}_3$ ) o hmotnosti 0.0136 g, tloušťka vzorku byla 0.4 mm. Vzorek byl vložen do sendviče z mědi a zahříván s krokem 5 °C/min na konečnou teplotu 1000 °C, na které byl vzorek izotermicky žhán po dobu 10 minut.

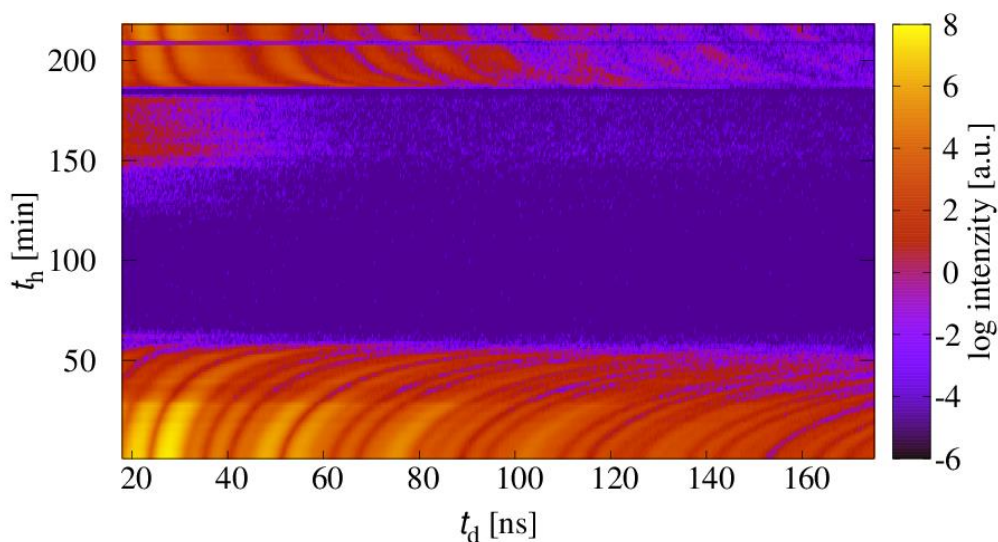


**Obrázek 6:** *In situ* NFS experiment žhání 0.0002 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0136 g  $\text{KNO}_3$  s jednou vrstvou mědi.

V konturovém grafu je vidět přechod z magnetického stavu do paramagnetického stavu (hyperjemné magnetické pole se s teplotou změnilo). Kvantové zázněje řídly. Při dalším zvyšování teploty se zmenšil  $f_{\text{LM}}$  natolik, že kompletně vymizel rezonanční signál. Při chladnutí opět narostl a zvýšilo se také hyperjemné magnetické pole.

### Vzorek 3

Vzorek 3 byl připraven ze stejných prekurzorů jako vzorek 2. Tloušťka vzorku 3 byla 0.4 mm, hmotnosti jednotlivých prekurzorů byly 0.0002 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0136 g  $\text{KNO}_3$ . V tomto sendviči byly použity dvě vrstvy mědi. Rychlost ohřevu na stanovenou teplotu 1000 °C byla 10 °C/min. Po deseti minutách při 1000 °C byl vzorek opět chlazen s poklesem 10 °C/min. Průběh žíhání je zobrazen na obrázku 7.



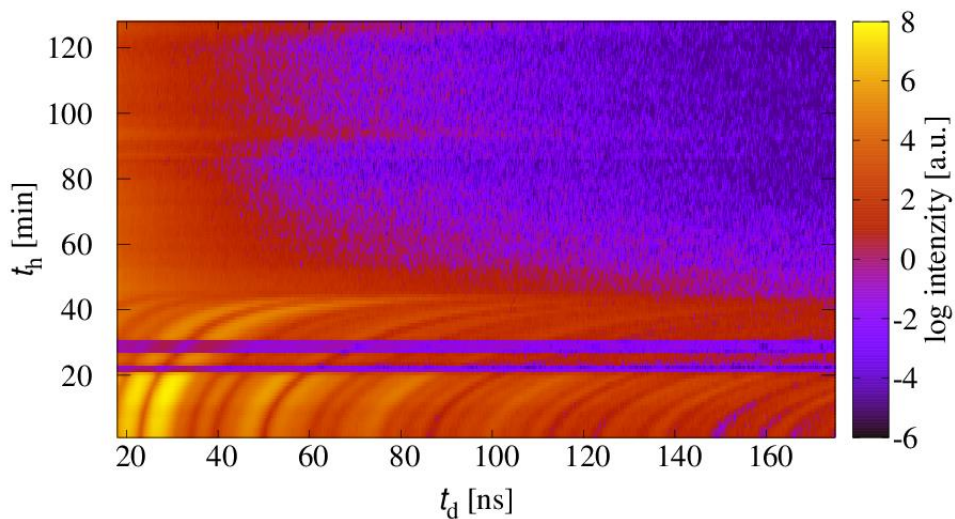
**Obrázek 7:** *In situ* NFS experiment žíhání 0.0002 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0136 g  $\text{KNO}_3$  se dvěma vrstvami mědi.

Průběh reakce je obdobný jako u vzorku 2.

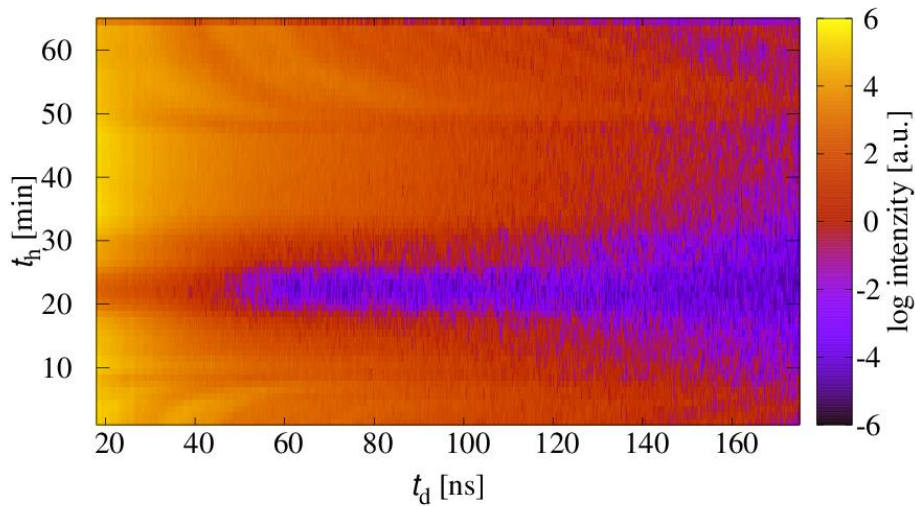
### Vzorek 6

Vzorek 6 byl posledním vzorkem ze série prekurzorů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{KNO}_3$ . Byl vložen do sendviče z mosazi, opět s hmotnostmi prekurzorů 0.0002 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0136 g  $\text{KNO}_3$ . U tohoto vzorku byly provedeny dva experimenty. Při prvním experimentu (obrázek 8) byl vzorek ohříván na teplotu 500 °C s krokem 20 °C/min, dále na 1100 °C s krokem 10 °C/min. V časech žíhání mezi 20 a 40 minutami došlo k vymizení signálu. Po ochlazení na teplotu 480 °C byl

proveden druhý experiment (obrázek 9), kdy byl vzorek opět zahříván na teplotu 1100 °C, v tomto případě byla rychlost ohřevu 30 °C/min.



**Obrázek 8:** *In situ* NFS experiment žíhání 0.0002 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0.0136 g KNO<sub>3</sub> s vrstvou mosazi, první experiment.



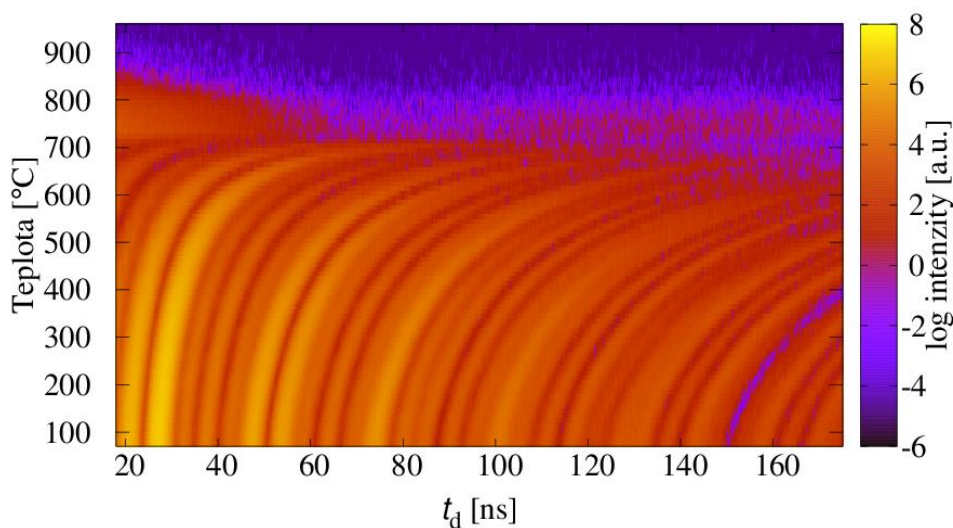
**Obrázek 9:** *In situ* NFS experiment žíhání 0.0002 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0.0136 g KNO<sub>3</sub> s vrstvou mosazi, druhý experiment.



## 3.2 Hematit

### Vzorek 5

Dalším z měřených vzorků byla směs hematitu a obohaceného hematitu v poměru 8:1, jednalo se o vzorek 5. Tloušťka vzorku byla 0.2 mm. Počáteční teplota měření byla 70 °C, pec byla vypnuta při teplotě 960 °C. Teplotní nárůst byl 10 °C/min. Průběh je zobrazen na obrázku 10. V tomto případě je na ose y zobrazena teplota. Z konturového grafu je vidět, že se s teplotou mění hyperjemné magnetické pole.

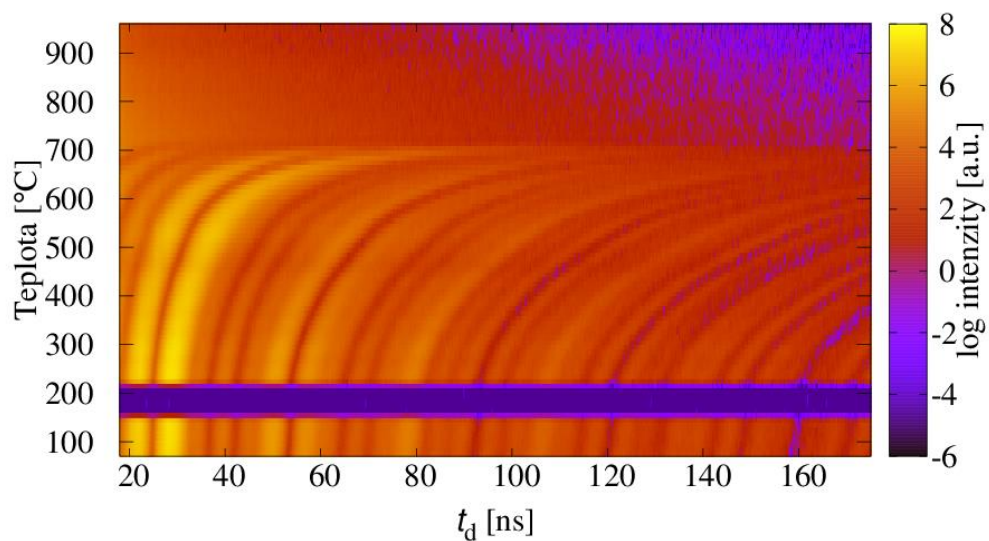


**Obrázek 10:** *In situ* NFS experiment žíhání hematitu a obohaceného hematitu v poměru 8:1.

### Vzorek 17

Jedním z provedených experimentů bylo žíhání obohaceného hematitu naneseného v tenké vrstvě na papíře. Průběh měření byl stejný jako v předchozím případě, počáteční hodnota byla 70 °C, koncová 960 °C a teplotní nárůst 10 °C/min.

V tomto případě je opět na ose y konturového grafu znázorněna teplota. Obrázek 11 znázorňuje, jak se měnilo magnetické pole s teplotou. Je vidět, že v první části experimentu došlo k výpadku a žádná intenzita nebyla zaznamenávána.

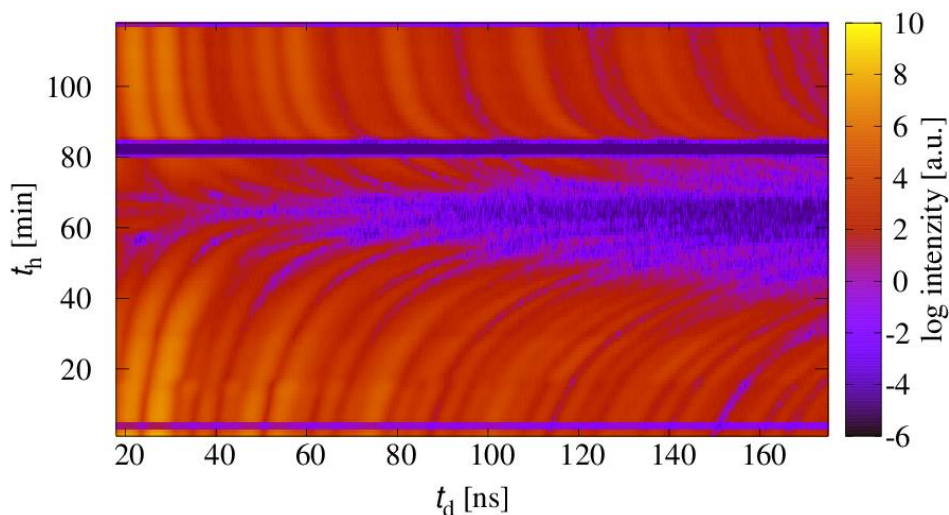


**Obrázek 11:** *In situ* NFS experiment žíhání hematitu rozmazaného na papíře.

### 3.3 Reakce $\text{Fe}_2\text{O}_3$ s $\text{Na}_2\text{O}_2$

#### Vzorek 7

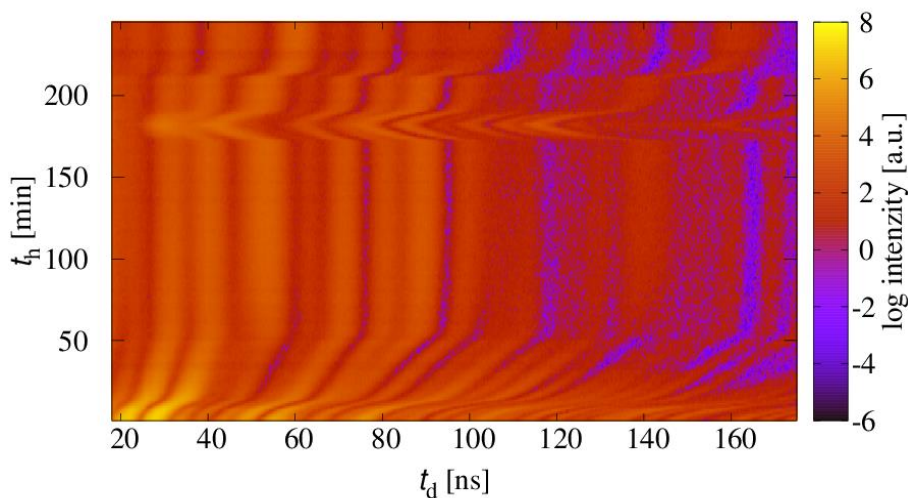
Vzorek 7 byl připraven z prekurzorů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (peroxidu sodného), s hmotnostmi 0.0066 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0234 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Jeho tloušťka byla 0.2 mm. Na začátku měření byla teplota v peci 55 °C. Konečná teplota byla 700 °C, rychlostní nárůst byl 10 °C/min. Konturový graf je zobrazen na obrázku 12.



**Obrázek 12:** *In situ* NFS experiment žíhání 0.0066 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0.0234 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### Vzorek 9

Vzorek 9 se liší od vzorku 7 teplotním průběhem měření, hmotnosti prekurzorů byly opět 0.0066 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0.0234 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Není známa počáteční teplota. Teplota po 52 minutách byla 550 °C. Mezi 178. a 188. minutou teplota klesla na 475 °C a opět vzrostla na 550 °C. V čase 210 minut teplota vzrostla na 580 °C, ve výsledcích není uvedena rychlost teplotního nárůstu. Výsledky měření jsou zobrazeny v konturovém grafu na obrázku 13.

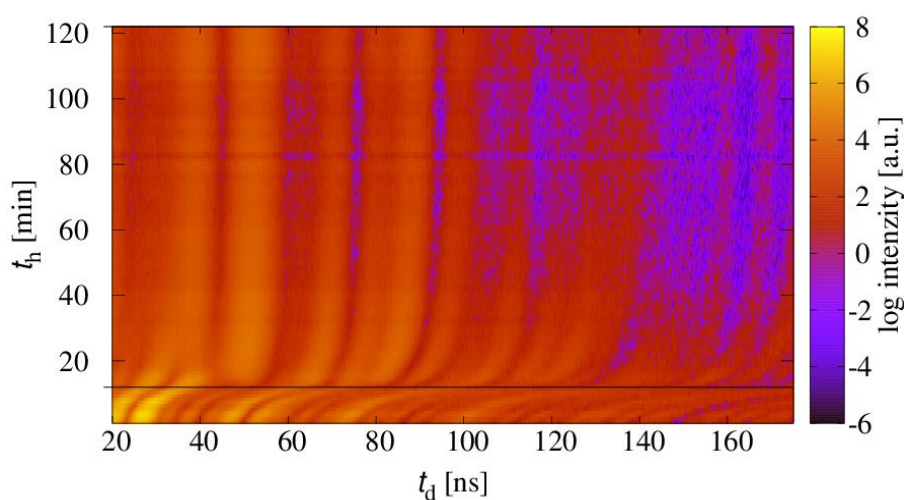


**Obrázek 13:** *In situ* NFS experiment žíhání 0.0066 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0.0234 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Vzorek 14

Vzorek 14 byl připraven z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Na}_2\text{O}_2$  s hmotnostmi 0.0132 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0468 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Začátek experimentu byl při teplotě 30 °C. Cílová teplota byla 550 °C a teplotní nárůst 50 °C/min.

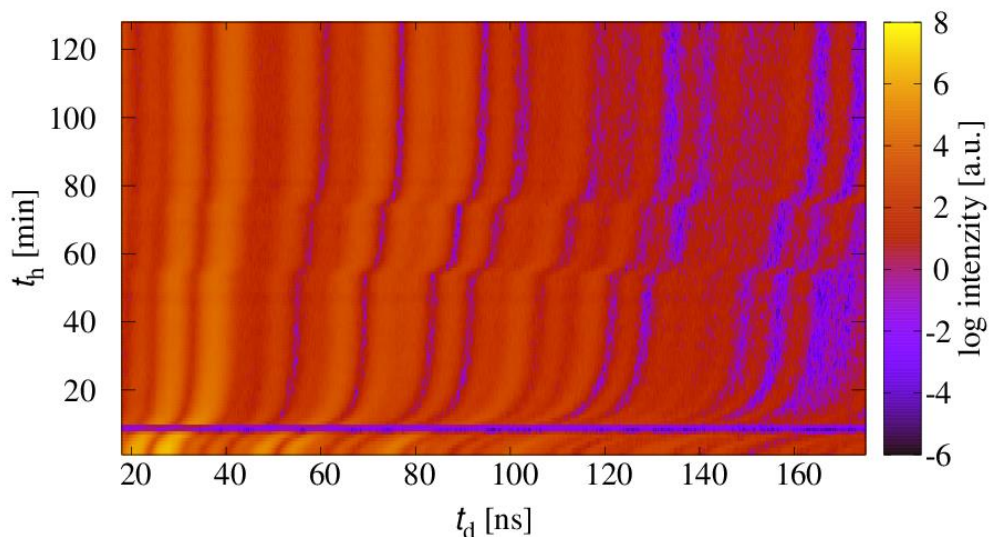
Konturový graf je zobrazen na obrázku 14. Opět je vidět, že došlo k chemické reakci, ze dvou beatů se stal jeden. Vodorovná černá čára znázorňuje čas reakce, kdy bylo dosaženo teploty 550 °C.



**Obrázek 14:** *In situ* NFS experiment žhání 0.0132 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0468 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Černá vodorovná čára zobrazuje čas, při kterém bylo dosaženo teploty 550 °C.

## Vzorek 15

Vzorek 15 byl směsí  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , tentokrát s hmotnostmi 0.0198 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0702 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Počáteční hodnota měření byla 76 °C. Vzorek byl zahříván s teplotním nárůstem 50 °C/min na teplotu 500 °C. Průběh měření je zaznamenán na obrázku 15.



**Obrázek 15:** *In situ* NFS experiment žhání 0.0198 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0.0702 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

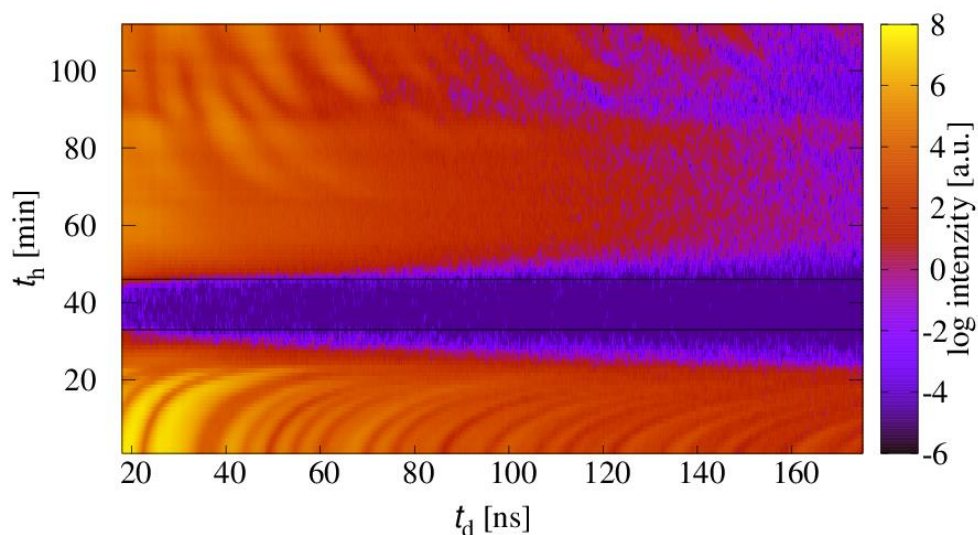
### 3.4 Reakce Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s CoCl<sub>2</sub>

#### Vzorek 10

Vzorek 10 byl připraven z Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a CoCl<sub>2</sub> (chloridu kobaltnatého) s hmotnostmi 0.0162 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 0.0125 g CoCl<sub>2</sub>. Tloušťka vzorku byla 0.2 mm. Měření experimentu začínalo na teplotě 50 °C. S krokem 30 °C/min se vystoupalo až k hodnotě 1000 °C, na které se setrvalo 10 minut a pak byl vzorek opět chlazen. Měření bylo zastaveno při teplotě 444 °C.

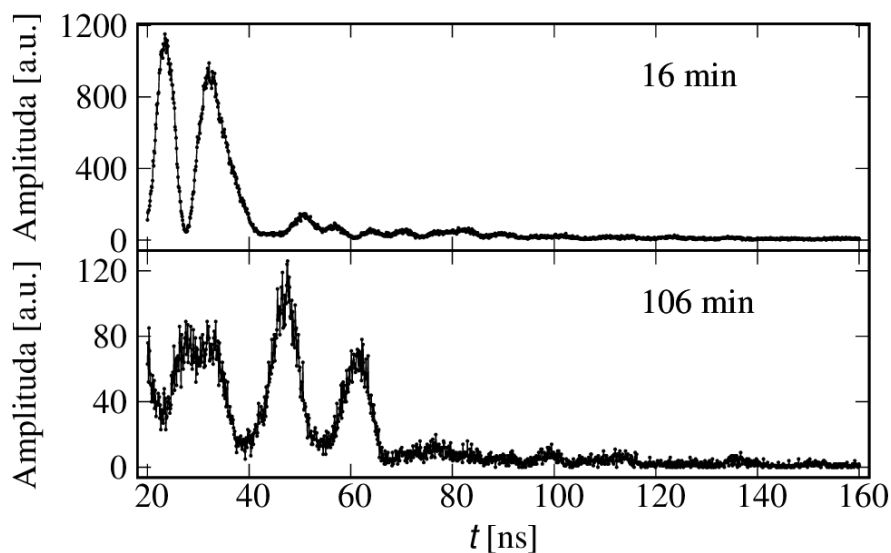
Na obrázku 16 je zobrazen konturový graf vzorku 10. Černé vodorovné čáry znázorňují začátek a konec izotermického průběhu, kdy teplota byla 1000 °C.





**Obrázek 16:** *In situ* NFS experiment žhání 0.0162 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0125 g  $\text{CoCl}_2$ . Černé vodorovné čáry ohraničují konstantní průběh s teplotou 1000 °C.

Z grafu je vidět, že došlo k chemické reakci. Na obrázku 17 jsou pak znázorněny interferogramy při stejných teplotách před reakcí (v čase žhání  $t_h = 16$  minut) a po reakci (v čase žhání  $t_h = 106$  minut), a to konkrétně při teplotě 500 °C.

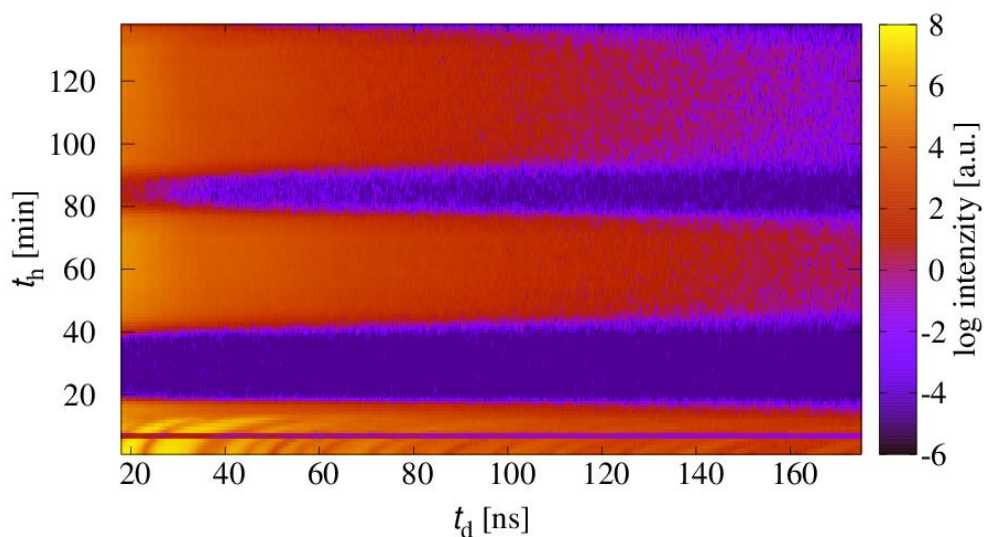


**Obrázek 17:** Interferogramy vzorku 10 při teplotě 500 °C v časech 16 a 106 minut.

Po srovnání těchto dvou výsledků můžeme vidět, že se interferogramy změnily a produktem je materiál s rozdílnou strukturou.

## Vzorek 19

Vzorek 19 byl připraven z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{CoCl}_2$  s hmotnostmi 0.0432 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0332 g  $\text{CoCl}_2$ . Průběh reakce je znázorněn na obrázku 18. Žádná další data k průběhu reakce nejsou dohledatelná.

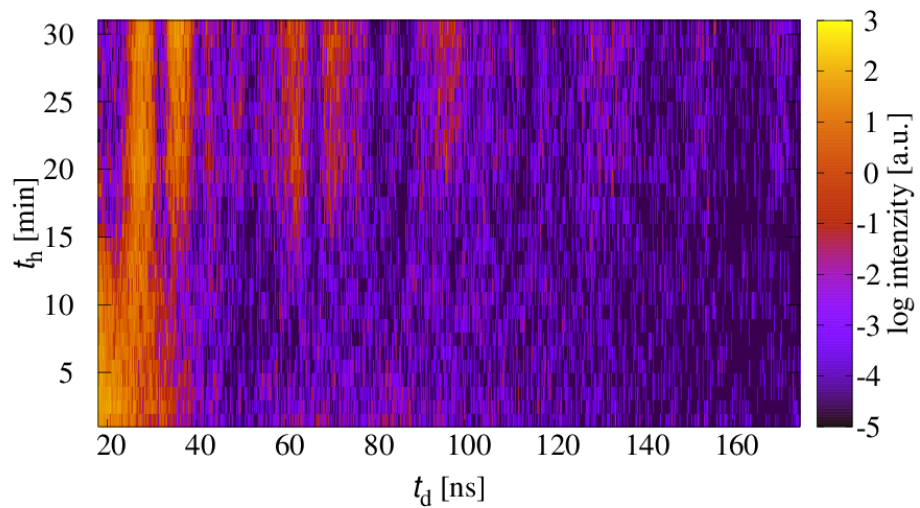


**Obrázek 18:** *In situ* NFS experiment žíhání 0.0432 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0.0332 g  $\text{CoCl}_2$ .

## 3.5 Štávelan železnatý

### Vzorek 11

Vzorek 11 byl připraven ze štávelanu železnatého. Sendvič v tomto případě obsahoval dvě vrstvy plechu z nerezavějící oceli. Během experimentu došlo k transformaci, ale protože se jednalo o neobohacený vzorek, je statistika nedostatečná pro další vyhodnocení (viz obrázek 19).



**Obrázek 19:** *In situ* NFS experiment žlhaní št'avelanu železnatého.

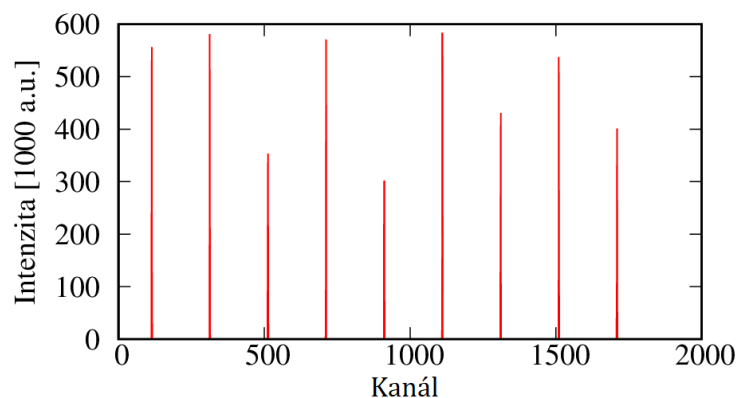


## 4 Vyhodnocení experimentů NFS

### 4.1 Kalibrace NFS spekter

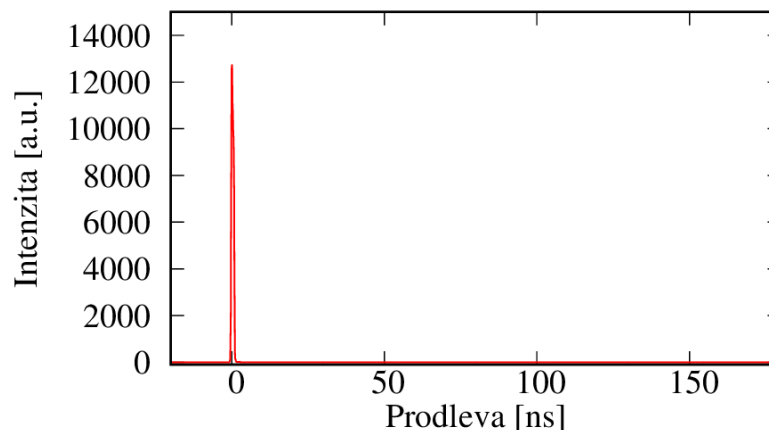
Výsledná časová spektra byla vyhodnocena v softwaru Hubert. Data byla během měření zaznamenávána do 2048 kanálů. Každý kanál odpovídal určitému zpoždění detekovaného fotonu za excitačním pulzem. Data získaná z měření jsou pak ve formě histogramu, tedy počtu fotonů se zpožděním odpovídajícím určitému kanálu.

K vyhodnocení výsledků bylo potřeba stanovit kalibrační konstanty A a B. Konstanta B odpovídá času zpoždění na jeden kanál. Tato konstanta se určí z kalibračního měření znázorněného na obrázku 20. Kalibrační měření obsahuje maxima vzdálená od sebe 20 ns. Z jejich poloh vypočítáme, kolik nanosekund připadá na jeden kanál.



**Obrázek 20:** Kalibrační spektrum. Na ose x jsou kanály, na ose y intenzita záření.

Počátek spektra NFS, kalibrační konstanta, tedy čas dopadu excitačního pulzu A se určí z grafu prompt píku, primárního svazku dopadajícího do detektoru. Poloha tohoto píku odpovídá počátku NFS spektra, a tedy času  $t = 0$  ns (obrázek 21). Konstanty, které jsou potřebné ke kalibraci experimentů, byly určeny jako  $A = 182.06$  a  $B = -0.100251$ .



**Obrázek 21:** Prompt pík. Intenzita primárního svazku dopadajícího záření v závislosti na čase.

## 4.2 Hematit

### 4.2.1 Vlastnosti hematitu

Hematit má strukturu korundu ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) s těsným uspořádáním kyslíku a kationty  $\text{Fe}^{3+}$  v oktaedrických místech. Magneticky je neobvykle složitý. Při nízkých teplotách je antiferomagnetický, nad tzv. Morinovou teplotou dochází k přechodu do slabého ferimagnetického stavu v důsledku spinového sklápění, nakonec se při vysokých teplotách stává paramagnetický. Teplota Morinovy transformace klesá lineárně s  $1/d_k$  ( $d_k$  = velikost krystalu) od 260 K pro objemový hematit k 200 K pro krystal velikosti desítek nanometrů. Tento vztah nicméně záleží na způsobu přípravy hematitu [28].

Hematit je vysoce stabilní a je často konečným produktem transformací jiných oxidů železa. Jedná se o důležitý pigment a dostupnou rudu, je hlavní složkou pásových železných útvarů.

Při pokojové teplotě se mössbauerovské spektrum skládá ze sextetu s kvadrupólovým štěpením  $\Delta E_Q = -0.20$  mm/s a hyperjemným magnetickým polem  $B_{\text{hf}} = 51.8$  T. Néelova teplota je 955 K.

Spektrum superparamagnetického hematitu (krystaly o velikosti  $< 8$  nm) sestává z dubletu při pokojové teplotě,  $\Delta E_Q$  roste s klesající velikostí krystalu [28].

Izomerní posun klesá přibližně po překročení Néelovy teploty. Kvadrupólové štěpení se mírně zvyšuje se zmenšující se velikostí částic [29]. Hyperjemné parametry hematitu při různých teplotách jsou zobrazeny v tabulce 3.

| Teplota<br>$T$ [K] | Isomerní posun<br>$\delta$ [mm/s] | Kvadrupólové štěpení<br>$\Delta E_Q$ [mm/s] | Hyperjemné pole<br>$B_{hf}$ [T] |
|--------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------|
| 295                | 0.37                              | -0.197                                      | 51.75                           |
| 4.2                | 0.49                              | 0.410                                       | 54.17                           |

**Tabulka 3:** Hyperjemné parametry hematitu při různých teplotách [28].

Experimentální data byla sekvenčně fitována v programu Hubert, při velkých změnách magnetického pole pak musela být dofitována samostatně. Byl pozorován průběh hyperjemného magnetického pole, Lamb-Mössbauerova faktoru a kvadrupólového štěpení s teplotou. Parametry, které při vyhodnocení nebyly variovány, jsou zobrazeny v tabulce 4. Z experimentálních dat byla stanovena abundance, tedy relativní zastoupení izotopu  $^{57}\text{Fe}$  na hodnotu 0.11. S touto hodnotou a hodnotou isomerního posunu a kvadrupólového štěpení pro hematit při pokojové teplotě byla stanovena tloušťka vzorku na 21  $\mu\text{m}$ . Tato zjištěná hodnota je přibližně desetkrát menší než předpokládaná tloušťka. Důvod mohl být v nerovnoměrném rozmístění vzorku v sendviči nebo v nedostatečném rozdrčení vzorku před žiháním.

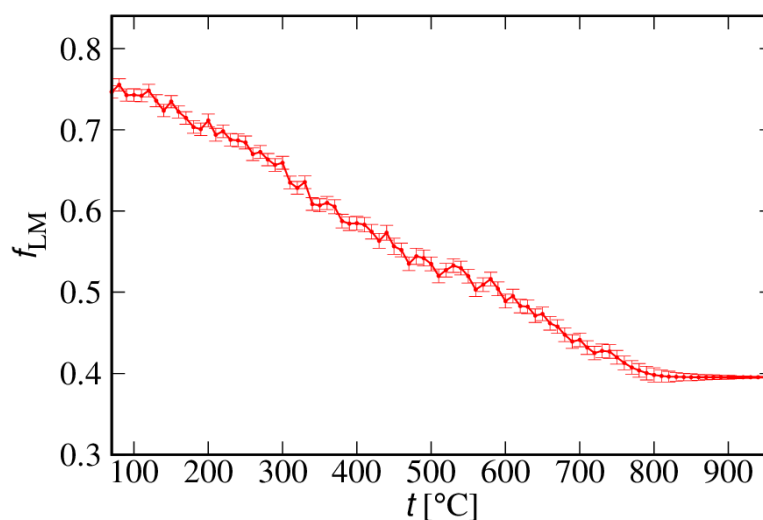
| $\delta$ [mm·s <sup>-1</sup> ] | Abundance | $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ] | $d$ [ $\mu\text{m}$ ] |
|--------------------------------|-----------|------------------------------|-----------------------|
| 0.37                           | 0.11      | 5.3                          | 21                    |

**Tabulka 4:** Konstantní parametry během fitování: isomerní posun  $\delta$ , abundance, hustota  $\rho$  a tloušťka vzorku  $d$ .

## Vzorek 5

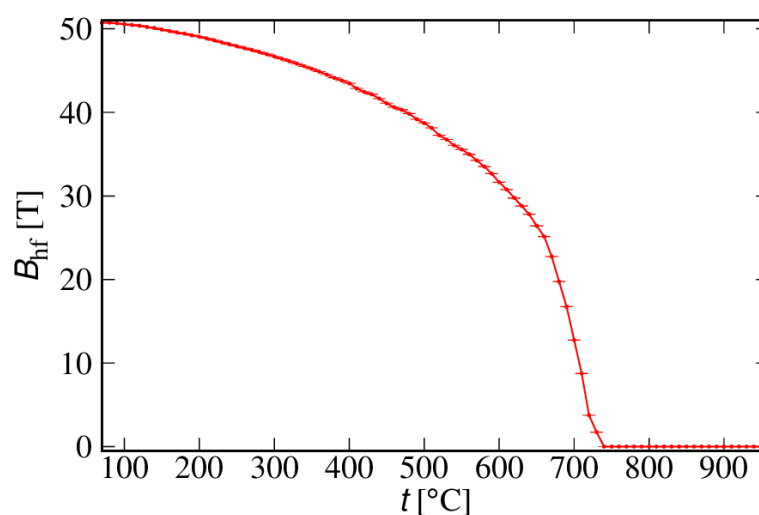
Výsledky fitu jsou zobrazeny na obrázcích 22 až 24. Obrázek 22 ukazuje závislost Lamb-Mössbauerova faktoru na teplotě. Protože byl  $f_{LM}$  určen z teoretických hodnot, jedná se spíše o relativní závislost. Výchozí hodnota byla stanovena na 0.74676. S rostoucí teplotou Lamb-Mössbauerův faktor klesal,

od teploty kolem 800 °C výše se jeho hodnota přestávala měnit a ustálila se na hodnotě 0.395. Tato hodnota nemusí být přesná, jelikož počet detekovaných fotonů se postupně snižoval a bylo složité fit provést.



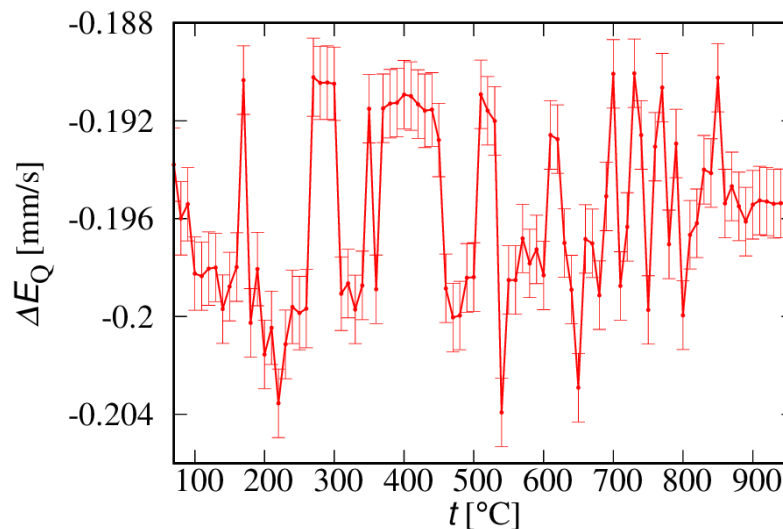
**Obrázek 22:** Lamb-Mössbauerův faktor hematitu v závislosti na teplotě.

Obrázek 23 ukazuje závislost hyperjemného magnetického pole na teplotě. Vstupní hodnota magnetického pole byla 50.729 T. S rostoucí teplotou se magnetické pole snižovalo, při teplotě 740 °C vymizelo úplně.



**Obrázek 23:** Hyperjemné magnetické pole hematitu v závislosti na teplotě.

Na obrázku 24 je průběh kvadrupólového štěpení hematitu v závislosti na teplotě. Z tohoto průběhu je vidět, že se hodnota kvadrupólového štěpení s teplotou téměř neměnila.



**Obrázek 24:** Kvadrupólové štěpení hematitu v závislosti na teplotě.

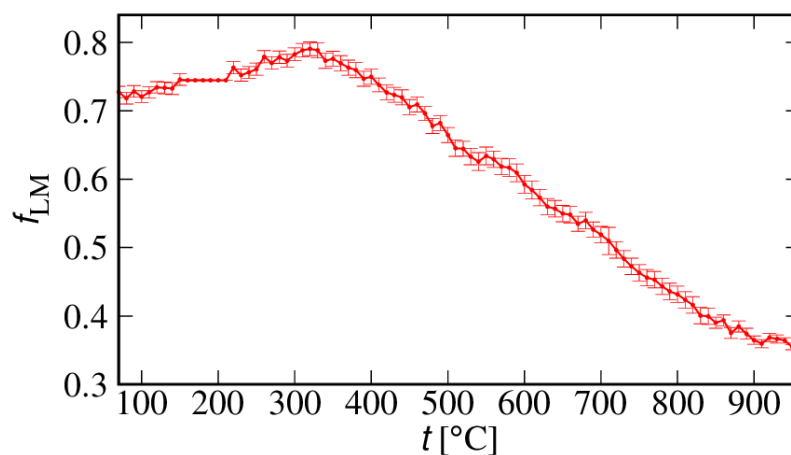
### Vzorek 17

Při fitování byl opět pozorován průběh  $f_{LM}$ , hyperjemného magnetického pole a kvadrupólového štěpení. Konstantní parametry jsou zobrazeny v tabulce 5. V tomto případě se jednalo pouze o obohacený hematit, proto byla abundance stanovena na hodnotu 0,999.

| $\delta$ [mm·s <sup>-1</sup> ] | Abundance | $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ] | $d$ [μm] |
|--------------------------------|-----------|------------------------------|----------|
| 0.37                           | 0.999     | 5.3                          | 5.5      |

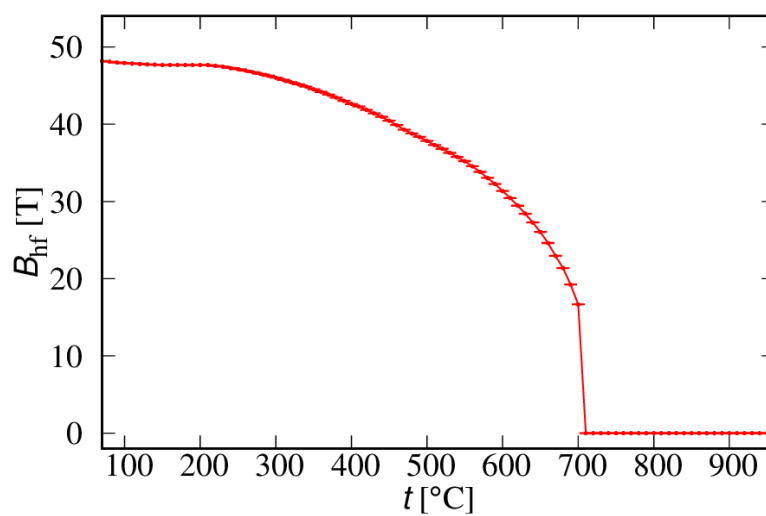
**Tabulka 5:** Konstantní parametry během fitování: isomerní posun  $\delta$ , abundance, hustota  $\rho$  a tloušťka vzorku  $d$ .

Výsledky fitu jsou zobrazeny na obrázcích 25 až 27. Obrázek 25 znázorňuje vývoj  $f_{LM}$  s teplotou. V tomto případě byla hodnota  $f_{LM}$  při teplotě 70 °C 0.72755 a s rostoucí teplotou se tato hodnota zvyšovala až do teploty 320 °C, kdy vzrostla na hodnotu 0.79067 a pak opět začala klesat až na konečnou hodnotu 0.35342.



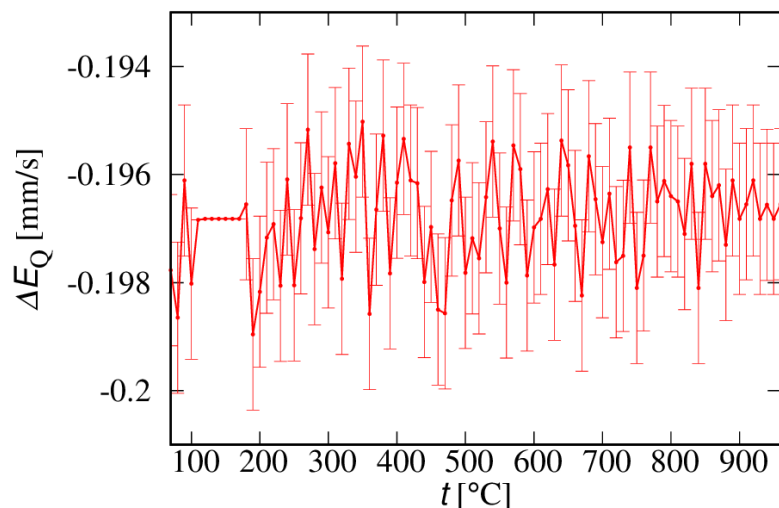
**Obrázek 25:** Lamb-Mössbauerův faktor hematitu na papíře v závislosti na teplotě.

Hyperjemné magnetické pole v závislosti na teplotě je znázorněno na obrázku 26. Počáteční hodnota magnetického pole byla 48.192 T. Magnetické pole se s rostoucí teplotou snižovalo, nulové hodnoty dosáhlo při teplotě 710 °C.



**Obrázek 26:** Hyperjemné magnetické pole hematitu na papíře v závislosti na teplotě.

Kvadrupólové štěpení se s teplotou opět neměnilo, jak ukazuje obrázek 27.

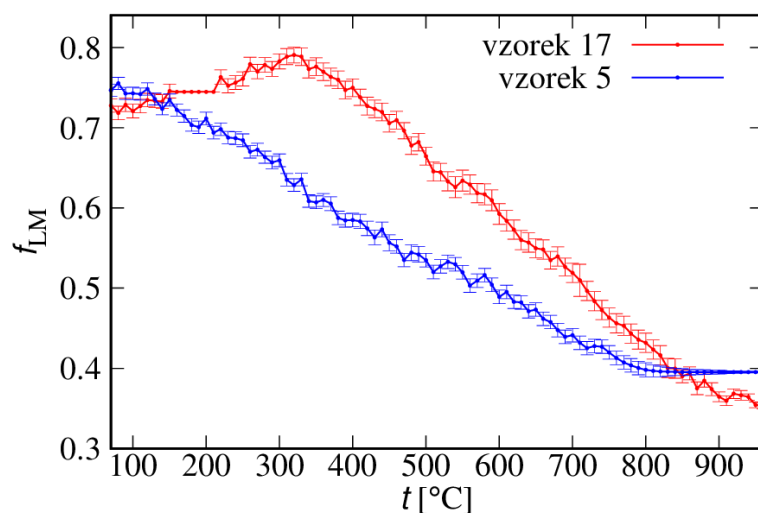


**Obrázek 27:** Kvadrupólové štěpení hematitu na papíře v závislosti na teplotě.

### Srovnání vzorků 5 a 17

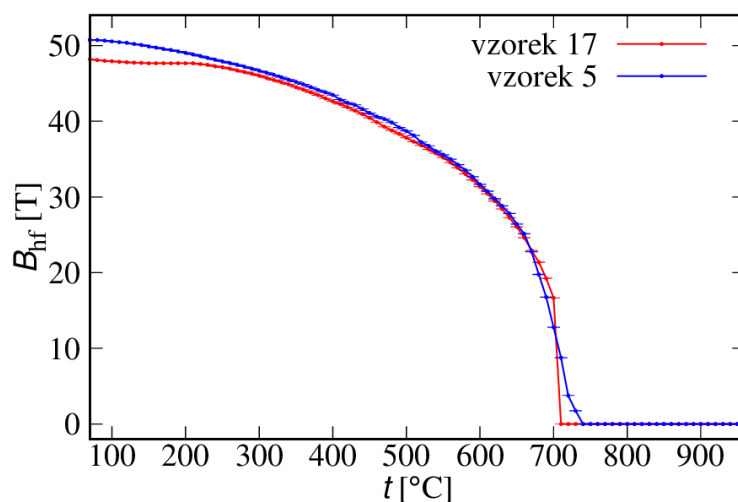
Protože se v obou případech jednalo o stejný materiál, zajímavé bylo srovnání průběhů změn  $f_{LM}$  a magnetického pole vzorků 5 a 17.

Na obrázku 28 jsou vývoje  $f_{LM}$  obou vzorků. Z obrázku je patrné, že se tyto průběhy liší. U vzorku 17  $f_{LM}$  nejdříve roste a po dosažení teploty 320 °C klesal strměji než u vzorku 5, kde byl během celého průběhu měření klesající.



**Obrázek 28:** Závislost Lamb-Mössbauerova faktoru vzorků 17 (červeně) a 5 (modře) na teplotě.

Obrázek 29 znázorňuje průběhy hyperjemného magnetického pole v závislosti na teplotě vzorků 17 a 5.



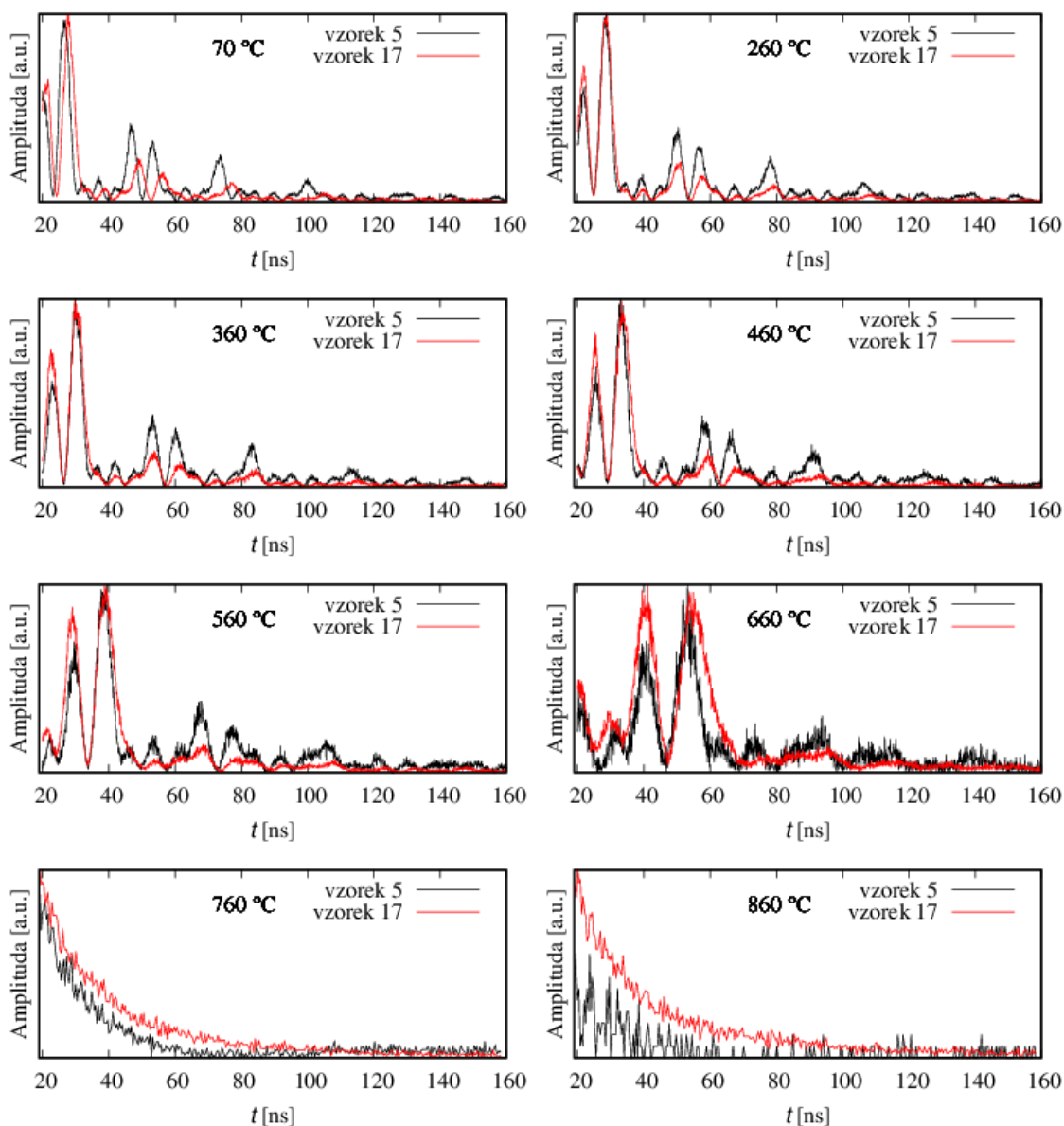
**Obrázek 29:** Závislost hyperjemného magnetického pole vzorků 17 (červeně) a 5 (modře) na teplotě.

Průběhy hyperjemných magnetických polí těchto vzorků se také liší, a to především na začátku měření při teplotách do 230 °C. Tento rozdíl mohl být způsoben jinou teplotou studovaného vzorku a teplotního čidla. V oblasti mezi 100 a 300 °C, tedy v oblasti, kde  $f_{LM}$  mírně narůstá, se od sebe odchyľují i magnetická pole. V této oblasti hyperjemné magnetické pole je spíše konstantní. Tedy se zdá, že teplota v této oblasti neroste.

Rozdíl mezi hyperjemnými poli je patrný také při teplotách kolem 700 °C, kdy dochází k prudkému zeslabení magnetického pole. Magnetické pole vzorku 17 klesá rychleji než u vzorku 5.

Rozdíly jsou patrné i mezi jednotlivými spektry při stejných teplotách. Tato spektra jsou zobrazena na obrázku 30.





**Obrázek 30:** Časová spektra vzorků 5 (černě) a 17 (červeně) při teplotách 70 °C, 260 °C, 360 °C, 460 °C, 560 °C, 660 °C, 760 °C a 860 °C.

Tyto rozdíly mohou být způsobeny rozdílnou přípravou vzorků nebo rozdílnou efektivní tloušťkou, kdy vzorek 17 byl čtyřikrát tenčí než vzorek 5.

## 4.3 Ferit kobaltu

### 4.3.1 Vlastnosti feritů kobaltu

Ferit kobaltu ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) má ve většině případů inverzní strukturu s  $\text{Fe}^{3+}$  ionty v tetraedrických (A pozice) a oktaedrických (B pozice) pozicích a ionty  $\text{Co}^{2+}$  v oktaedrických pozicích. Stupeň inverze je vždy závislý na předchozím tepelném zpracování [30].

Kobaltový ferit je řazen mezi tvrdé ferity s vysokou kladnou konstantou magnetické anizotropie. Mají dobrou chemickou stabilitu, vysokou úroveň magnetizace, velkou mechanickou tvrdost a nepředstavují riziko pro životní prostředí [31, 32]. Curieova teplota feritu kobaltu je 860 K [30].

Díky široké škále technologických aplikací, jako jsou transformátorová jádra, záznamové hlavy, anténní tyče, ferrofluidy, biomedicínské aplikace a senzory, vyvolaly kobaltové ultrajemné prášky a filmy značnou pozornost [33].

Ferity mají mnoho využití v technologii využívající široké spektrum elektromagnetického záření, proto se také řadí k velmi dobrým dielektrickým materiálům. Většina fyzikálních vlastností tohoto feritu silně závisí na velikosti a tvaru částic [34].

Hyperjemné parametry A a B pozic feritu kobaltu při pokojové teplotě [28] jsou uvedeny v tabulce 6.

|          | $\delta$ [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ] | $\Delta E_Q$ [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ] | $B_{\text{hf}}$ [T] |
|----------|--|--|---------------------|
| A pozice | 0.29                                       | -0.01  | 48.78               |
| B pozice | 0.36                                       | 0.01   | 51.64               |

**Tabulka 6:** Hyperjemné parametry A a B pozic feritu kobaltu při pokojové teplotě.

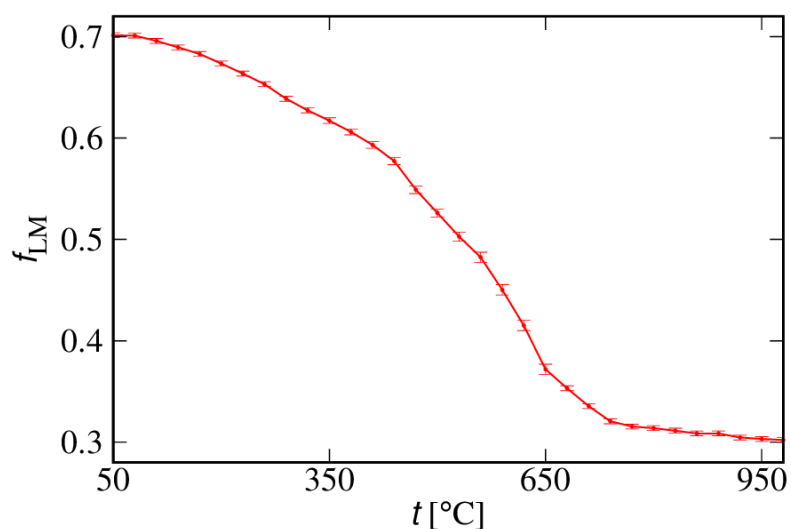
### Vzorek 10

Výsledky byly opět fitovány a byl pozorován průběh  $f_{LM}$ , magnetického pole a kvadrupólového štěpení. Konstantní parametry jsou uvedeny v tabulce 7.

| $\delta$ [mm·s <sup>-1</sup> ] | Abundance | $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ] | $d$ [μm] |
|--------------------------------|-----------|------------------------------|----------|
| 0.37                           | 0.925     | 5.3                          | 40       |

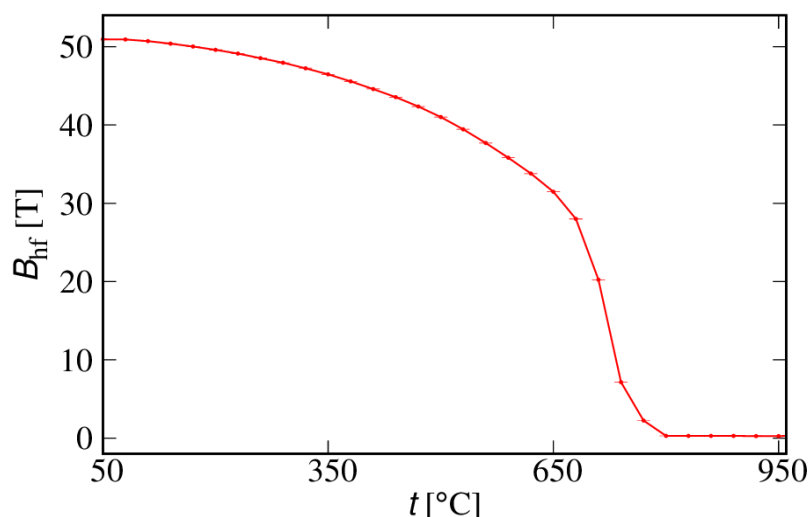
**Tabulka 7:** Konstantní parametry během fitování: isomerní posun  $\delta$ , abundance, hustota  $\rho$  a tloušťka vzorku  $d$ .

Výsledky fitu jsou zobrazeny na obrázcích 31 až 33. Obrázek 31 znázorňuje vývoj  $f_{LM}$  s teplotou. V tomto případě byla hodnota  $f_{LM}$  při teplotě 50 °C 0.70195 a s rostoucí teplotou tato hodnota klesala, při teplotě 950 °C byla jeho hodnota 0.3058. Při vyšších teplotách už nebylo možné výsledky fitovat s těmito parametry.



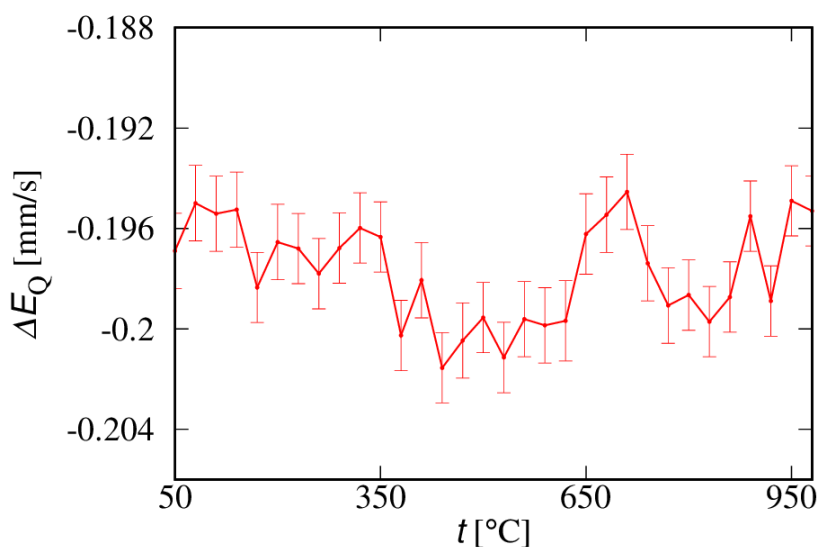
**Obrázek 31:** Lamb-Mössbauerův faktor vzorku 10 v závislosti na teplotě.

Na obrázku 32 je průběh hyperjemného magnetického pole s teplotou. Na začátku experimentu byla hodnota magnetického pole 51.081 T, s rostoucí teplotou se jeho hodnota snižovala. Magnetické pole bylo nulové při teplotě 770 °C.



**Obrázek 32:** Hyperjenné magnetické pole vzorku 10 v závislosti na teplotě.

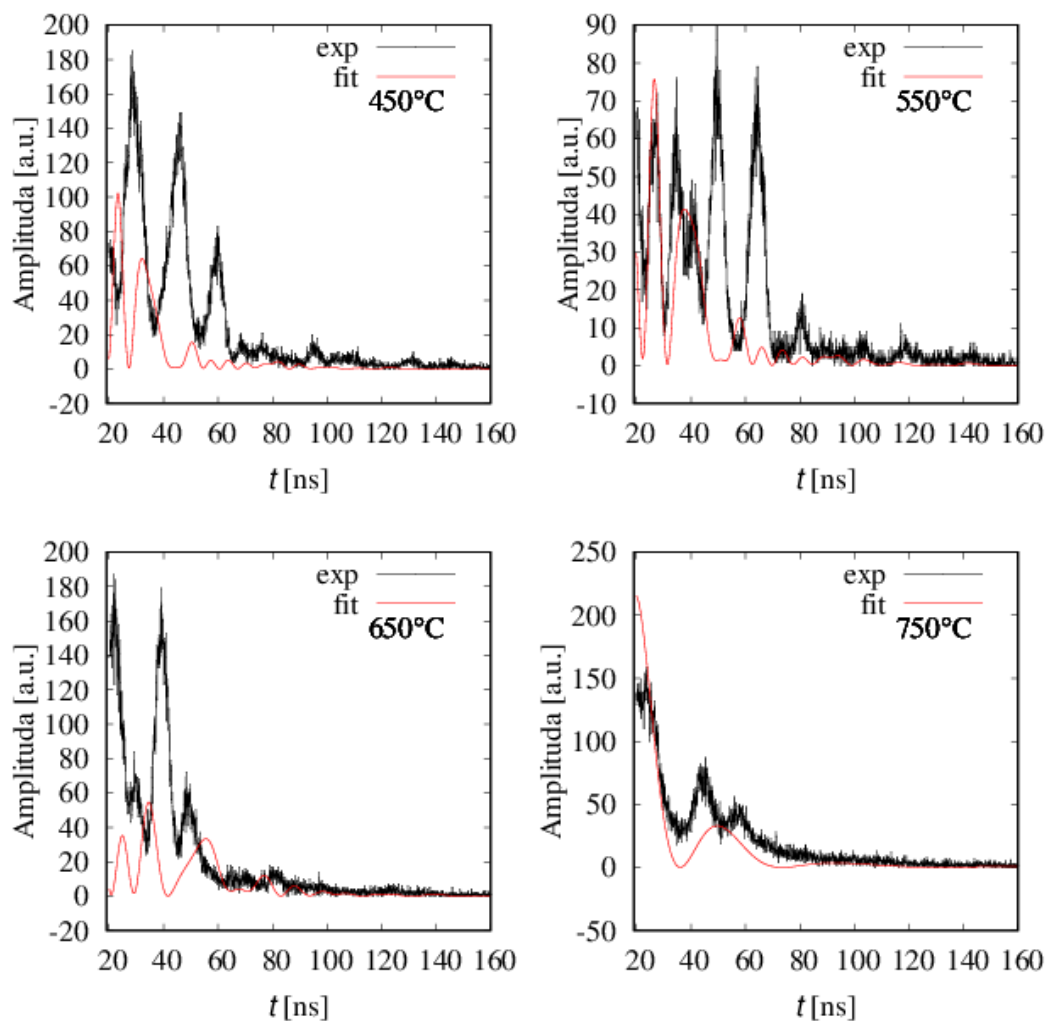
Na obrázku 33 je znázorněn průběh kvadrupólového štěpení v závislosti na teplotě. Kvadrupólové štěpení se s teplotou skoro nemění.



**Obrázek 33:** Kvadrupólové štěpení vzorku 10 v závislosti na teplotě.

Při vyšších teplotách už nebylo možné použít tyto parametry, protože došlo k chemické reakci a vznikly nové komponenty.

Na obrázku 34 jsou znázorněny vybrané interferogramy při teplotách 450 °C, 550 °C, 650 °C a 750 °C, přičemž k nim jsou vždy přiřazeny hodnoty hematitu známé ze vzorku 5. Z těchto porovnaní je vidět, že opravdu došlo ke vzniku nové fáze.



**Obrázek 34:** Časová spektra vzorku 10 při teplotách 450 °C, 550 °C, 650 °C a 750 °C. Černě jsou znázorněny experimentální hodnoty, červeně je zobrazen fit pro hematit.

Předpokládaným produktem reakce byl ferit kobaltu, jehož hyperjenné parametry jsou známy při pokojové teplotě, při které už interferogramy nebyly pořízeny.

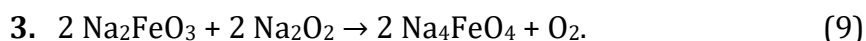
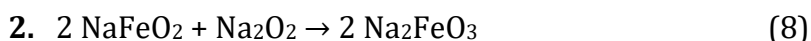
## 4.4 Ortho-železičitan sodný

### 4.4.1 Vlastnosti železičitanů

Železičitany jsou prudká oxidační činidla s velkým potenciálem hlavně v environmentálních aplikacích při purifikaci vod. Vykazují schopnost nejenom sorpčního odstraňování těžkých kovů, ale i oxidativní dekompozice farmakologicky významných látek (antibiotika, steroidy) [35, 36].

Železičitany jsou připravovány termicky indukovanou oxidací v pevné fázi, kdy jsou vstupními materiály hematit a peroxid sodný.

Příprava ortho-železičitanu sodného ( $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ ) probíhá systémem následných reakcí v pevné fázi mezi hematitem a peroxidem sodným při teplotě 400 °C podle následujícího reakčního schématu:



První reakce popisuje transformaci hematitu na železitan sodný ( $\text{NaFeO}_2$ ), který následnou oxidací přechází na meta-železičitan sodný  $\text{Na}_2\text{FeO}_3$  (reakce číslo 2). Reakce číslo 3 popisuje finální transformaci meta-železičitanu sodného za účasti peroxidu sodného na ortho-železičitan sodný.

Syntéza je ovlivněna homogenitou reakční směsi, velikostí částic prekurzorů, dobou reakce, navážkou a difúzí kyslíku.

Ortho-železičitan sodný je černý prášek, který při styku se vzdušnou vlhkostí okamžitě degraduje, s vodou reaguje bouřlivě. Obvyklá příměs  $\text{Na}_2\text{FeO}_3$  (meta-železičitan sodný) má barvu hnědou. Vzniká v místech nedokonalé homogenizace během kalcinace. Vlastnosti jsou obdobné jako v případě  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ . Další příměs  $\text{NaFeO}_2$  má zelenou barvu. Vzniká na povrchu a indikuje nadlimitní difuzi kyslíku z materiálu vzorku vlivem například průtoku promývacího plynu.

Výsledky Mössbauerovy spektroskopie ukazují procentuální zastoupení železa v jednotlivých fázích. Obvyklé zastoupení železa je pro  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  mezi 80 až 90 %, zbytek připadá na  $\text{Na}_2\text{FeO}_3$  a  $\text{NaFeO}_2$ . Hyperjemné parametry ortho-železičitanu sodného a meta-železičitanu sodného jsou uvedeny v tabulce 8 [37].

|                                  | $\delta$ [mm·s <sup>-1</sup> ] | $\Delta E_Q$ [mm·s <sup>-1</sup> ] |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Na <sub>4</sub> FeO <sub>4</sub> | -0.234                         | 0.319                              |
| Na <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> | 0.129                          | 0.824                              |

**Tabulka 8:** Isomerní posun a kvadrupólové štěpení pro Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub> a Na<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub>

#### Vzorek 14

Tento experiment byl vyhodnocen ve dvou oblastech. První oblastí byl nárůst teploty z pokojové teploty na teplotu 550 °C a druhou oblastí pak bylo izotermické žhání.

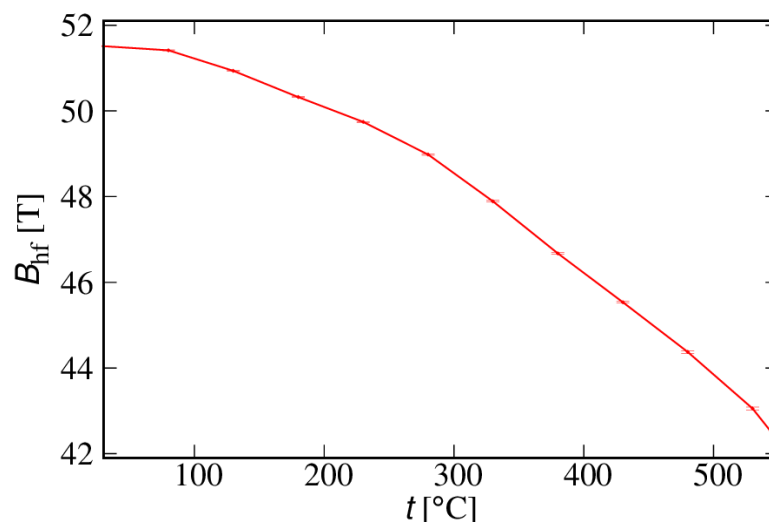
Při vyhodnocování v první oblasti byly opět nastaveny parametry pro fit s konstantními hodnotami uvedenými v tabulce 9.

| $\delta$ [mm·s <sup>-1</sup> ] | Abundance | $\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ] | $d$ [μm] |
|--------------------------------|-----------|------------------------------|----------|
| 0.37                           | 1         | 5.3                          | 40       |

**Tabulka 9:** Konstantní parametry během fitování: isomerní posun  $\delta$ , abundance, hustota  $\rho$  a tloušťka vzorku  $d$ .

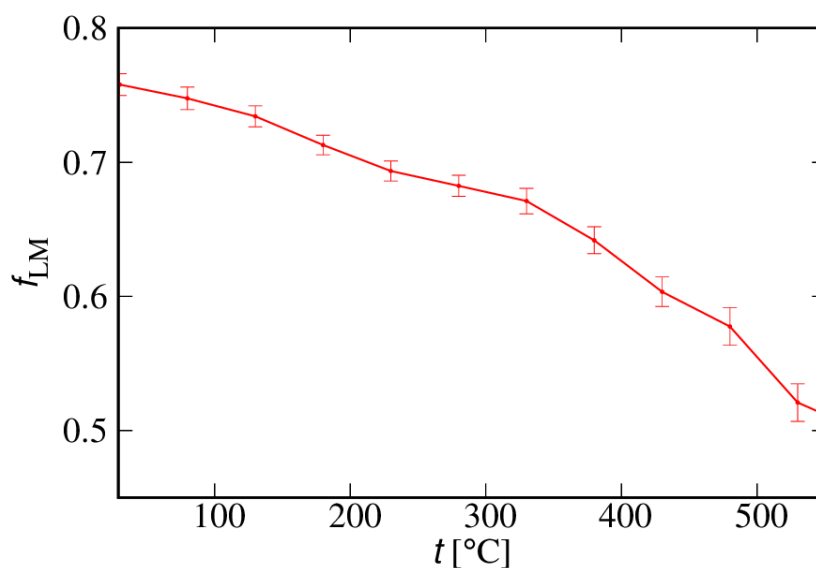
Uvolněnými parametry byly opět  $f_{LM}$ , hyperjemné magnetické pole a kvadrupólové štěpení. Ty jsou znázorněny na obrázcích 35 až 37. Toto nastavení bylo možné použít pouze pro rostoucí teplotu. Po dosažení teploty 550 °C nebylo možné výsledky fitovat pouze s jednou komponentou. Proto byly do fitu přidány ještě další dvě komponenty. Tyto komponenty popisují produkty reakce, kterými měly být Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub> a Na<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub>.

Obrázek 35 ukazuje závislost hyperjemného magnetického pole na teplotě. S rostoucí teplotou magnetické pole klesá.



**Obrázek 35:** Závislost hyperjemného magnetického pole na teplotě.

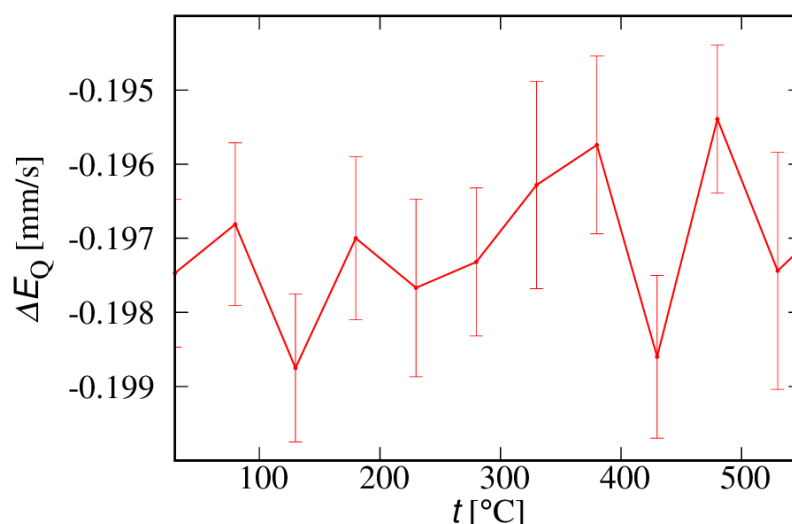
Na obrázku 36 je zaznamenán průběh  $f_{LM}$  v závislosti na teplotě. I v tomto případě  $f_{LM}$  klesá s rostoucí teplotou.



**Obrázek 36:** Závislost Lamb-Mössbauerova faktoru na teplotě.

Na obrázku 37 je zobrazen průběh kvadrupólového štěpení v závislosti na teplotě, jehož hodnoty jsou po dobu průběhu téměř konstantní.



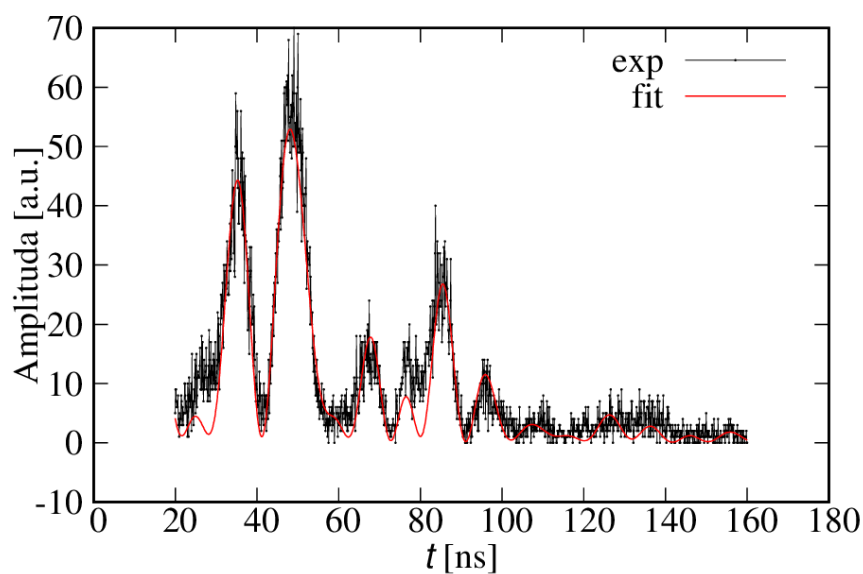


**Obrázek 37:** Závislost kvadrupólového štěpení na teplotě.

Ve druhé oblasti byl pro fitování použit model se třemi komponentami. Příklad fitu je zobrazen na obrázku 38. Jedná se o interferogram v čase 122 minut. Hyperjenné parametry jednotlivých komponent použitých při fitu jsou zaznamenány v tabulce 10.

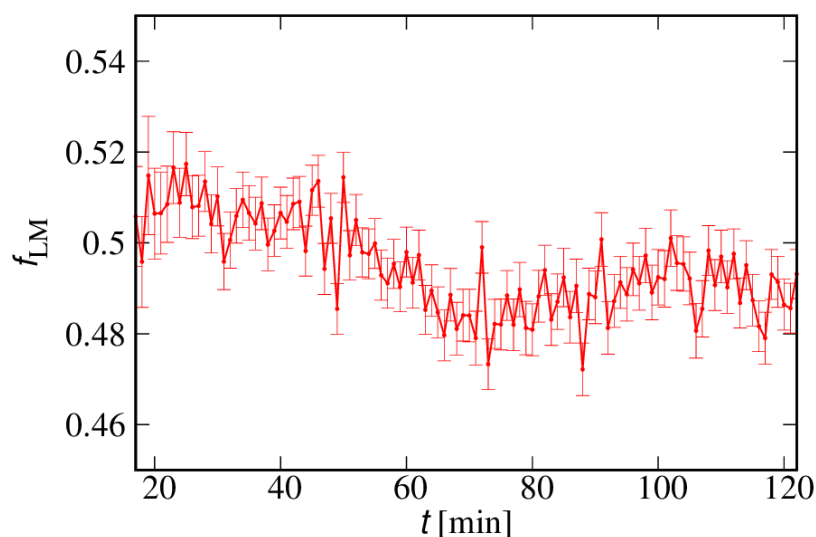
| Komponenta                       | Hmotnostní zastoupení<br>$w$ [%] | Isomerní posun<br>$\delta$ [mm·s <sup>-1</sup> ] | Kvadrupólové štěpení<br>$\Delta E_Q$ [mm·s <sup>-1</sup> ] |
|----------------------------------|----------------------------------|--|--|
| Hematit                          | 15                               | 0.370  | -0.197   |
| Na <sub>2</sub> FeO <sub>3</sub> | 25                               | 0.129  | 1.146  |
| Na <sub>4</sub> FeO <sub>4</sub> | 60                               | -0.234   | 0.281  |

**Tabulka 10:** Parametry fitu pro hematit, Na<sub>2</sub>FeO<sub>3</sub> a Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub>: hmotnostní zastoupení  $w$ , isomerní posun  $\delta$  a kvadrupólové štěpení  $\Delta E_Q$ .



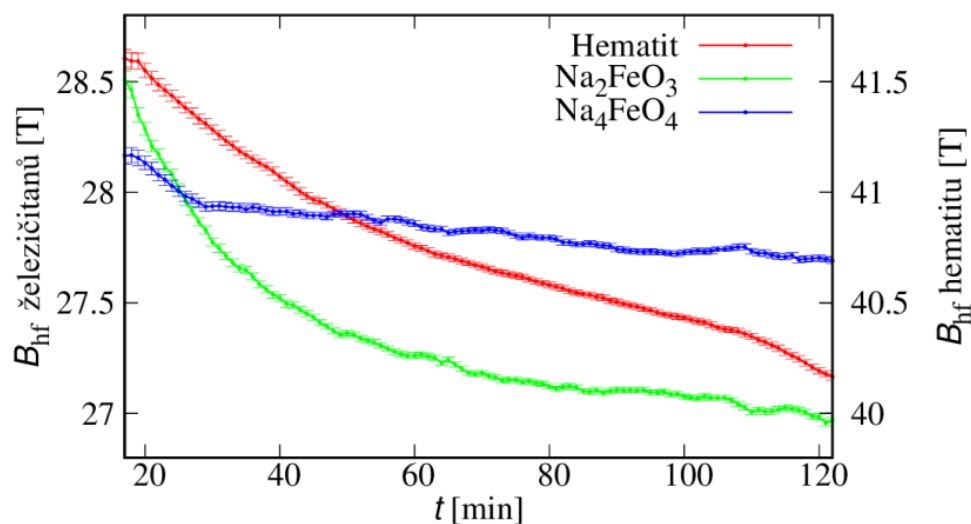
**Obrázek 38:** Časové spektrum pořízené v čase 122 minut při teplotě 550 °C. Černě jsou znázorněna experimentální data, červeně fit.

Na obrázku 39 je zobrazen vývoj Lamb-Mössbauerova faktoru při konstantní teplotě 550 °C v závislosti na čase žhání. Při této teplotě byl vzorek žhán 105 minut. To odpovídá časům experimentu 17 až 122 minut. Z obrázku je vidět, že hodnoty Lamb-Mössbauerova faktoru se pohybují v intervalu 0.47 až 0.52.



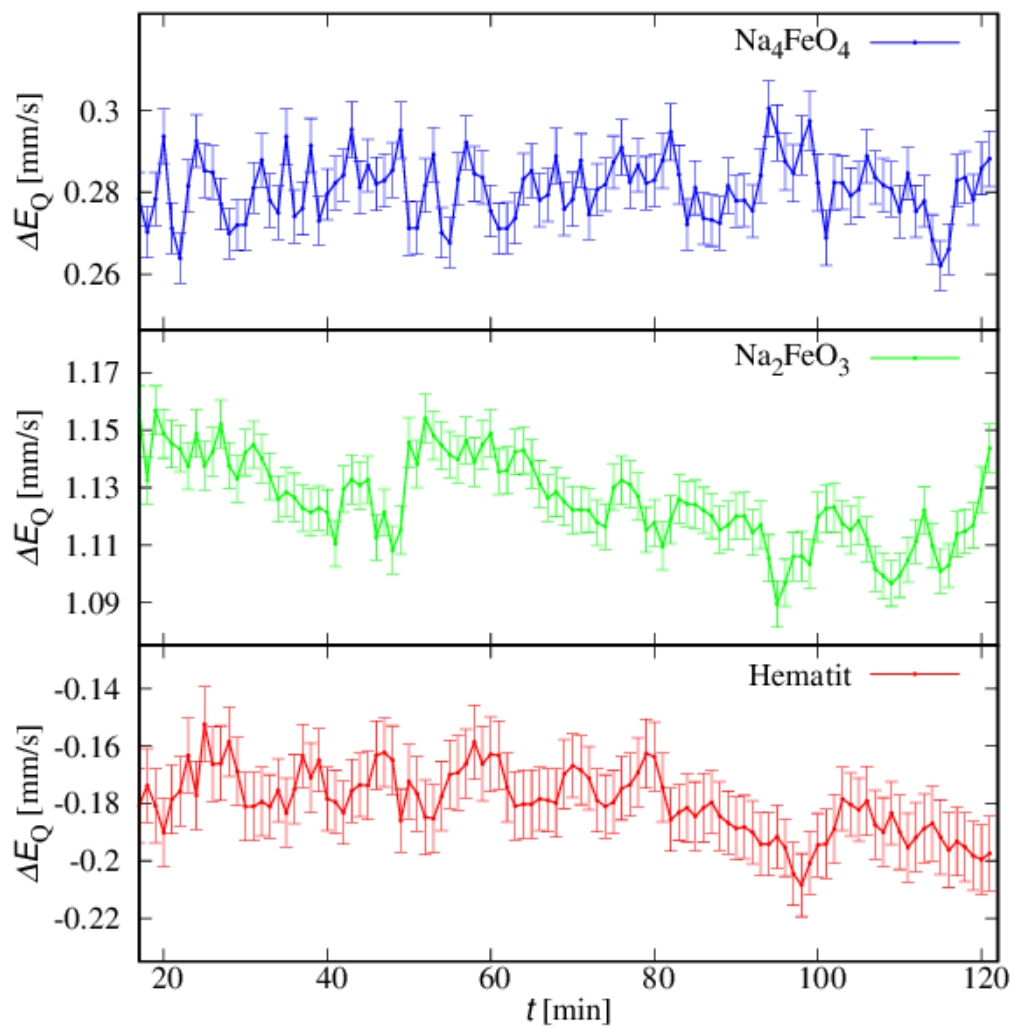
**Obrázek 39:** Lamb-Mössbauerův faktor při konstantní teplotě 550 °C.

Obrázek 40 znázorňuje hyperjemné magnetické pole hematitu,  $\text{Na}_2\text{FeO}_3$  a  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  v závislosti na čase žíhání při konstantní teplotě 550 °C. Pro všechny tři komponenty platí, že jejich magnetické pole s dobou žíhání klesá.



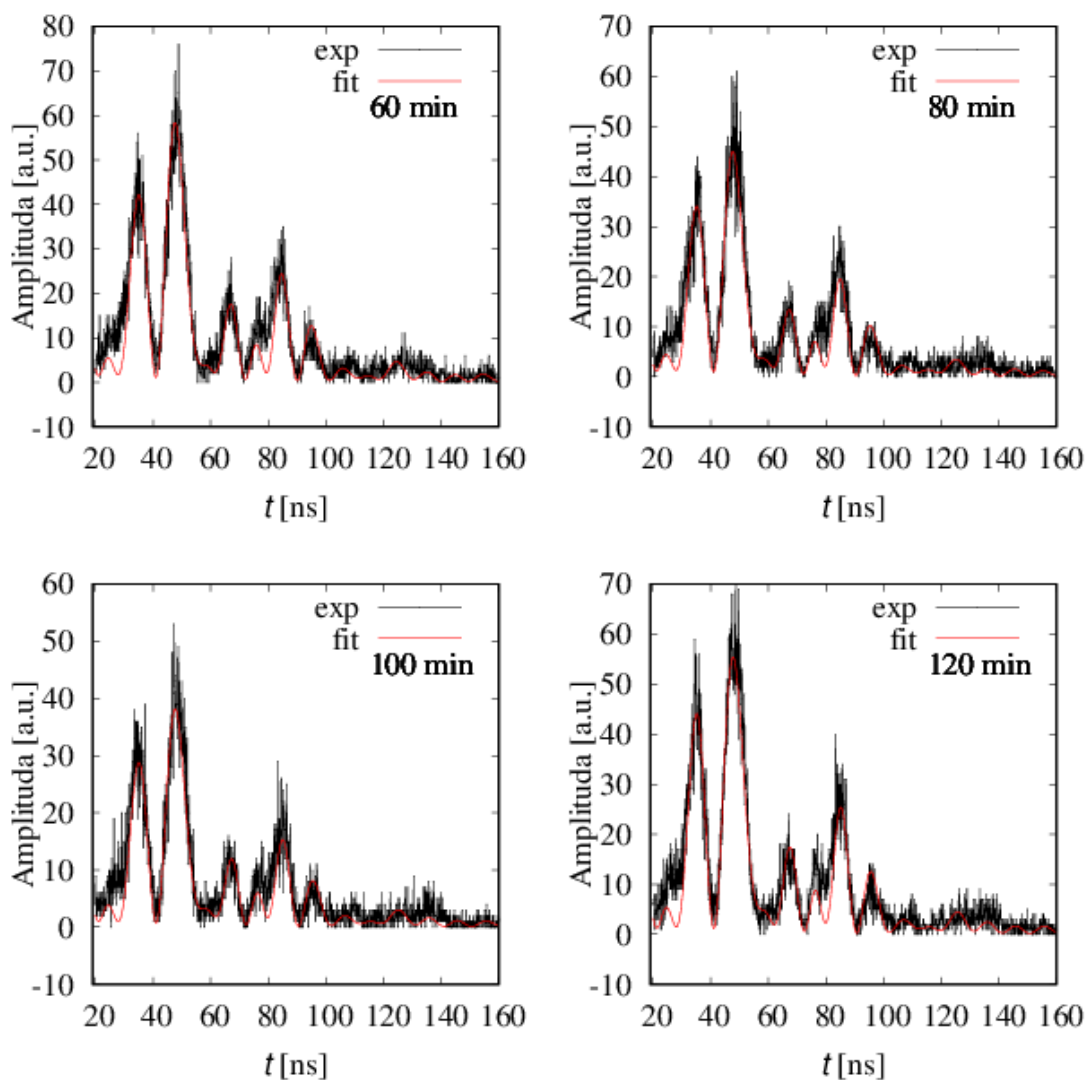
**Obrázek 40:** Hyperjemné magnetické pole v závislosti na čase při konstantní teplotě 550 °C. Na obrázku jsou tři komponenty: hematit je značen červeně a jeho osa y je zobrazena vpravo,  $\text{Na}_2\text{FeO}_3$  je zobrazen zeleně,  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  modře, oba mají osu y zobrazenou vlevo.

Na obrázku 41 je zaznamenán průběh kvadrupólového štěpení v závislosti na čase při teplotě 550 °C. Průběhy se v čase příliš nemění.



**Obrázek 41:** Kvadrupólové momenty všech komponent v závislosti na čase při teplotě 550 °C, hematit je značen červeně,  $\text{Na}_2\text{FeO}_3$  je zobrazen zeleně,  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  modře.

Obrázek 42 znázorňuje vybraná časová spektra v časech 60, 80, 100 a 120 minut. Tato spektra se od sebe příliš neliší, k žádné reakci už tedy v průběhu experimentu nedocházelo.



**Obrázek 42:** Časová spektra vzorku 14 při teplotě 550 °C v časech 60, 80, 100 a 120 minut. Černě jsou znázorněny experimentální hodnoty, červeně je zobrazen fit.

## 5 Diskuze výsledků

Pomocí analýzy NFS interferogramů byl pozorován průběh reakcí.

Z výsledků fitování průběhu teplotního nárůstu na teplotu 960 °C u hematitu (vzorek 5) vyplývá, že Lamb-Mössbauerův faktor, a tedy i efektivní tloušťka vzorku klesá s rostoucí teplotou. Hodnota  $f_{LM}$  klesla na hodnotu 0.395. Výsledné hodnoty mohly být ovlivněny teoretickým určením počáteční hodnoty nebo i počtem detekcí, který se s trváním experimentu snižoval. Počáteční hodnota hyperjemného magnetického pole 50.729 T postupně klesala, nulové hodnoty bylo dosaženo při teplotě 740 °C, kdy se materiál stal paramagnetický. Tato hodnota přibližně odpovídá Curieově teplotě hematitu. Kvadrupólové štěpení se v průběhu reakce neměnilo.

Dalším studovaným vzorkem byl hematit rozmazaný na papíře (vzorek 17). Tento vzorek se od předchozího lišil samotnou přípravou vzorku a rozdílnou efektivní tloušťkou (tento vzorek byl čtyřikrát tenčí než předchozí). Tyto rozdíly se pak projeví v získaných výsledcích. Lamb-Mössbauerův faktor klesal strměji než u vzorku 5, na začátku experimentu dokonce rostl. Rozdíly jsou patrné i mezi interferogramy obou vzorků při stejných teplotách. Rozdíly magnetického pole se projevují hlavně při strmém klesání a samotného vymizení magnetického pole. V paramagnetický hematit na papíře přešel už při teplotě 710 °C. Kvadrupólové štěpení bylo i v tomto případě téměř neměnné.

U vzorku 10 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{CoCl}_2$  v hmotnostním poměru 1:1) došlo k chemické reakci, což je vidět jak z konturového grafu, tak i srovnáním interferogramů při stejné teplotě v časech před reakcí a po reakci. Na začátku experimentu byl ve vzorku detekovatelný pouze hematit, po dosažení teploty 1000 °C vznikly další fáze a fitování pouze s jednou komponentou nebylo možné. Vzorek byl připraven s takovým množstvím prekurzorů, aby vznikl ferit kobaltu. Jeho parametry A a B pozic jsou v literatuře [28] uvedeny pouze při pokojové teplotě. S rostoucí teplotou se  $f_{LM}$  a magnetické pole snižovaly, kvadrupólové štěpení se neměnilo. Materiál se stal nemagnetický při teplotě 770 °C, což se ale neshoduje s Néelovou teplotou pro ferit kobaltu, která je 860 K. Důvodem může být to, že se při této teplotě ještě nepřeměnil všechny hematit a je stále přítomný ve vzorku.

Posledním vzorkem, který byl vyhodnocován, byl vzorek 14 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Na}_2\text{O}_2$  v hmotnostním poměru 1:1). V tomto případě byl předpokládaným produktem ortho-železičitan sodný, jehož obvyklá příměs je meta-železičitan sodný. Do teploty 550 °C byl přítomen pouze hematit, pak došlo ke vzniku dalších fází. Z vyhodnocení vyplývá, že jsou ve vzorku po reakci přítomny tři komponenty. Jejich kvadrupólová štěpení a isomerní posuny se příliš neliší od hodnot pro ortho-železičitan sodný, meta-železičitan sodný a hematit. Pro  $f_{LM}$  platí, že se s časem při teplotě 550 °C příliš nemění a magnetická pole všech komponent klesají. Z výsledků je také zřejmé, že po dosažení teploty 550 °C transformace proběhla přibližně během dvou minut a proto nebylo možné podobněji pozorovat průběh této transformace.

## Závěr

V rámci této diplomové práce byla provedena analýza experimentů jaderného dopředného rozptylu. K tomu byl použit software CONUSS a Hubert, sloužící k vyhodnocení časových spekter. Experimenty probíhaly na experimentální stanici P01 v DESY v Hamburku. Všechny vzorky byly podrobeny teplotnímu žhánění a pomocí jaderného dopředného rozptylu byly sledovány transformace v materiálu. Ze spekter jaderného dopředného rozptylu pak byly prostřednictvím hyperjemných parametrů určeny změny ve fázovém složení a magnetickém uspořádání.

Výsledky fitování ukázaly, že  $f_{LM}$  klesá s rostoucí teplotou. V jednom případě tento faktor do určité teploty roste. Tento nárůst se však nepodařilo vysvětlit. Pokles s rostoucí teplotou platí také pro hyperjemné magnetické pole. U některých vzorků byla určena jejich Néelova a Curieova teplota. U vzorků, kdy došlo k chemické reakci, a tedy i vzniku nových fází, je nutné provést další vyhodnocení a lepší určení produktů. Přesnější určení neznámých fází z NFS časových spekter je však v řadě případů velice problematické, a to především z toho důvodu, že v časové doméně neexistuje spolehlivé vodítko pro alespoň přibližný odhad hyperjemných parametrů těchto fází. Na katedře experimentální fyziky v současnosti probíhá řešení tohoto problému, kdy jsou hledány možnosti převedení časových spekter do energetické domény. To by mohlo výrazně zjednodušit proces vyhodnocení *in situ* NFS experimentů.



## Literatura

- [1] SMIRNOV, G. V. General properties of nuclear resonant scattering. *Hyperfine Interactions*, 1999, 123.1-4: 31-77.
- [2] PLANCKAERT, N. Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation applied to magnetic systems under extreme conditions. Dizertační práce. Leuven, 2009.
- [3] PROCHÁZKA, V. In situ experimenty jaderného dopředného rozptylu, Habilitační práce. Olomouc: *PřF UP*, 2018.
- [4] SHVYD'KO, Yuri V. Coherent nuclear resonant scattering of X-rays: Time and space picture. *Hyperfine Interactions*, 1999, 123.1-4: 275-299.
- [5] PROCHÁZKA, V. Jaderný rezonanční rozptyl. Olomouc: *UP*, 2012.
- [6] HASTINGS, J. B., et al. Mössbauer spectroscopy using synchrotron radiation. *Physical review letters*, 1991, 66.6: 770.
- [7] RÖHLSBERGER, R., et al. Nanoscale magnetism probed by nuclear resonant scattering of synchrotron radiation. *Physical Review B*, 2003, 67.24: 245412.
- [8] MATSUDA, Y.H., et al. Application of a portable pulsed magnet to synchrotron radiation experiments. *Physica B, Condensed Matter*, 2004, 346-347(1-4), 519-523.
- [9] MAO, Wendy L., et al. Nuclear resonant x-ray scattering of iron hydride at high pressure. *Geophysical research letters*, 2004, 31.15.
- [10] ZHAO, Jiyong, et al. Nuclear resonant scattering at high pressure and high temperature. *High Pressure Research*, 2004, 24.4: 447-457.
- [11] MAŠLÁŇ, M. Mössbauerova spektroskopie. Olomouc: *Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci*, 1993, ISBN 8070672692.
- [12] PROCHÁZKA, V. Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie. Olomouc: *Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci*, 2014, ISBN 978-80-244-4011-8.
- [13] YAN, Lifen, et al. Exploration of synchrotron Mössbauer microscopy with micrometer resolution: forward and a new backscattering modality on natural samples. *Journal of synchrotron radiation*, 2012, 19.5: 814-820.
- [14] ALAKRMI, Abdurazak.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopic study of the spin-glass transitions in the mixed spinel series  $\text{Mg}_{0.9+x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Ni}_0.1\text{Ti}_0.1\text{O}_4$ .

- Dizertační práce, Ghent University, 2009.
- [15] GRANDJEAN, Fernande; LONG, Gary J. Comment on “Calibration of 57 Fe Mössbauer constants by first principles” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 10201–10206. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18.37: 26306-26309.
- [16] FRICKE, B.; WABER, J. T. Calculation of isomer shift in Mössbauer spectroscopy. *Physical Review B*, 1972, 5.9: 3445.
- [17] PAULSEN, Hauke, et al. Mössbauer studies of coordination compounds using synchrotron radiation. *Coordination chemistry reviews*, 2005, 249.1-2: 255-272.
- [18] STURHAHN, Wolfgang; CHUMAKOV, A. Lamb–Mössbauer factor and second-order Doppler shift from inelastic nuclear resonant absorption. *Hyperfine Interactions*, 1999, 123.1-4: 809-824.
- [19] VRBA, Vlastimil, et al. Advanced approach to the analysis of a series of in-situ nuclear forward scattering experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2017, 847: 111-116.
- [20] VRBA, Vlastimil, et al. Hubert: Software for efficient analysis of in-situ nuclear forward scattering experiments. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2016. p. 020013.
- [21] PROCHÁZKA, V. *Hubert: User Guide*. <http://atmilab.upol.cz/texty.html>.
- [22] MIGLIERINI, Marcel, et al. Evolution of structure and local magnetic fields during crystallization of HITPERM glassy alloys studied by in situ diffraction and nuclear forward scattering of synchrotron radiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17.42: 28239-28249.
- [23] MACHALA, Libor, et al. Direct evidence of Fe (V) and Fe (IV) intermediates during reduction of Fe (VI) to Fe (III): a nuclear forward scattering of synchrotron radiation approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17.34: 21787-21790.
- [24] MIGLIERINI, M., et al. Crystallization kinetics of nanocrystalline alloys revealed by in situ nuclear forward scattering of synchrotron radiation. *Physical Review B*, 2012, 86.2: 020202.

- [25] PROCHÁZKA, V., et al. Structural transformation of NANOPERM-type metallic glasses followed in situ by synchrotron radiation during thermal annealing in external magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 638: 398-404.
- [26] MIGLIERINI, M., et al. In situ crystallization of metallic glasses during magnetic field annealing. *Acta Materialia*, 2015, 91: 50-56.
- [27] Pec muflová LE 05/11, regulátor HT40P, 5 l. *Fisher Scientific* [online]. [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: <http://www.thermofisher.cz/produkty/pec-muflova-le-05-11-regulator-ht40p-5-l>.
- [28] CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. *John Wiley & Sons*, 2003.
- [29] GREENWOOD, Norman Neill. Mössbauer spectroscopy. *Springer Science & Business Media*, 2012.
- [30] PETITT, G. A.; FORESTER, D. W. Mössbauer study of cobalt-zinc ferrites. *Physical Review B*, 1971, 4.11: 3912.
- [31] MATHEW, Daliya S.; JUANG, Ruey-Shin. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 129.1: 51-65.
- [32] ŠTANCLOVÁ, A. Studium  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pomocí transmisní a emisní Mössbauerovy spektroskopie, Bakalářská práce. Olomouc: PŘF UP, 2017.
- [33] KHANDEKAR, M. S., et al. Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method. *Journal of Alloys and compounds*, 2011, 509.5: 1861-1865.
- [34] ESHRAGHI, M.; KAMELI, P. Magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by thermal treatment of ball-milled precursors. *Current Applied Physics*, 2011, 11.3: 476-481.
- [35] JEANNOT, C., et al. Synthesis, crystal and magnetic structures of the sodium ferrate (IV)  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  studied by neutron diffraction and Mössbauer techniques. *Journal of solid state chemistry*, 2002, 165.2: 266-277.
- [36] SHARMA, Virender K. Ferrate (VI) and ferrate (V) oxidation of organic compounds: kinetics and mechanism. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, 257.2: 495-510.
- [37] MARUŠÁK, Zdeněk, Interní komunikace.

## Seznam použitých symbolů a zkratek

|                        |   |
|------------------------|---|
| APD                    | Lavinová fotodioda                                      |
| a. u.                  | Libovolná jednotka                                      |
| $B$                    | Magnetické pole   |
| $B_{\text{hf}}$        | Hyperjemné magnetické pole                              |
| $d$                    | Tloušťka vzorku   |
| $\delta$               | Isomerní posun  |
| $\Delta E_{\text{hf}}$ | Energetický rozsah hyperjemných štěpení v absorberu     |
| $\Delta E_{\text{Q}}$  | Kvadrupólové štěpení                                    |
| $d_{\text{k}}$         | Velikost krystalu                                       |
| $E$                    | Rozdíl energií mezi základní a excitovanou úrovní jader |
| $E_{\text{e}}$         | Energie excitované úrovně jader                         |
| EFG                    | Gradient elektrického pole                              |
| $E_{\text{g}}$         | Energie základní úrovně jader                           |
| $E_{\text{l}}$         | Experimentální data                                     |
| $E_{\text{m}}$         | Energetické hladiny                                     |
| $eQV_{\text{zz}}$      | Kvadrupólová vazebná konstanta                          |
| $E_{\text{r}}$         | Energie zpětného rázu                                   |
| $f_{\text{LM}}$        | Lamb-Mössbauerův faktor                                 |
| $\gamma$               | Gama záření   |
| $g_{\text{N}}$         | Gyromagnetický faktor jaderného stavu                   |
| $\Gamma_{\text{s}}$    | Přirozená šířka čáry emitovaného záření                 |
| $\hat{H}$              | Hamiltonián magnetické interakce                        |
| $H_{\text{hf}}$        | Efektivní jaderné pole                                  |
| $\chi^2$               | Parametr testu dobré shody                              |
| $I$                    | Jaderný spin  |
| J                      | Joule   |
| keV                    | Kiloelektronvolt  |
| kW                     | Kilowatt  |
| meV                    | Milielektronvolt  |
| $m_{\text{l}}$         | Magnetické kvantové číslo                               |

|            |                            |
|------------|----------------------------|
| $\mu$      | Jaderný magnetický moment  |
| $\mu_N$    | Jaderný Bohrov magneton    |
| neV        | Nanoelektronvolt           |
| NFS        | Jaderný dopředný rozptyl   |
| NRS        | Jaderný rezonanční rozptyl |
| $\eta$     | Parametr asymetrie         |
| $\rho$     | Hustota                    |
| $\sigma_1$ | Odchylka měření            |
| T          | Tesla                      |
| $t_d$      | Časová prodleva            |
| $t_l$      | Čas zpoždění               |
| $T_l$      | Teoretická data            |
| $t_h$      | Doba žíhání                |
| V          | Potenciál                  |
| w          | Hmotnostní zastoupení      |