

**Univerzita Palackého v Olomouci**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra experimentální fyziky**



**Diplomová práce**

**Nestechiometrie nanočástic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a její  
projev v jejich magnetických vlastnostech**

**Autor  
Vedoucí práce  
Studijní obor  
Forma studia  
Rok**

**Bc. Silvie Cabáková  
Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.  
Nanotechnologie  
prezenční  
2012**

## Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Silvie Cabáková
Název práce:	Nestechiometrie nanočástic $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a její projev v jejich magnetických vlastnostech
Typ práce:	magisterská
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2012
Počet stran:	74
Jazyk:	český
Abstrakt:	Náplní této diplomové práce je studium míry nestechiometrie a její vliv na magnetické vlastnosti nanočásticových systémů oxidů železa. Studovány jsou 3 vzorky – stechiometrický maghemit, stechiometrický magnetit a nestechiometrický maghemit/magnetit. Potvrzuje se, že míru nestechiometrie jsme schopni prokázat pomocí určitých experimentálních metod a nejvíce se projevuje změnami hysterezních parametrů a mössbauerovských hyperjemných parametrů. Ukazuje se, že míra nestechiometrie nemá vliv na aplikační vlastnosti studovaných systémů.
Klíčová slova:	Nanočástice, maghemit ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), magnetit (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), magnetizační měření, Mössbauerova spektroskopie, nestechiometrie

## Bibliographical identification

Author's first name and surname: Bc. Silvie Cabáková

Title: Non-stoichiometry of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and its manifestation in their magnetic properties

Type of thesis: Master

Department: Department of Experimental Physics

Supervisor: Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.

Year of presentation: 2012

Number of pages: 74

Language: Czech

Abstract: In the presented diploma thesis, we study the degree of non-stoichiometry and its effect on magnetic properties of nanoparticle systems of iron oxide nature. We explore physical features of 3 samples – stoichiometric maghemite, stoichiometric magnetite and non-stoichiometric maghemite/magnetite. We prove that the degree of non-stoichiometry can be assessed by employing certain experimental methods; to large extent, the non-stoichiometry manifests itself by changes in the values of hysteresis parameters and Mössbauer hyperfine parameters. We demonstrate that the degree of non-stoichiometry does not influence the application-related properties of the studied nanosystems.

Keywords: Nanoparticles, maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), magnetic measure, Mössbauer spectroscopy, non-stoichiometry

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Jiřího Tučka, Ph.D. a že jsem použila výhradně zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Olomouci.....

.....  
podpis

## **Poděkování**

Děkuji svému vedoucímu práce, Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D., za odbornou pomoc, cenné rady, velkou ochotu a vstřícnost, konzultace a podnětné připomínky během zpracovávání této práce. Dále bych chtěla také poděkovat Mgr. Josefu Kašíkovi za pomoc poskytnutou při přípravě vzorků a rovněž za cenné informace. A v neposlední řadě děkuji celému týmu Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů za jejich pomoc a ochotu.

# Obsah

<b>1 Úvod</b> .....	<b>1</b>
<b>I. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>4</b>
<b>2 Klasifikace oxidů železa</b> .....	<b>5</b>
2.1 Vlastnosti jednotlivých polymorfů Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7
2.1.1 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematit).....	7
2.1.2 β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	8
2.1.3. γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemit) .....	9
2.1.4 ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11
<b>3 Detailní fyzikálně-chemické vlastnosti maghemitu (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a magnetitu (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)</b> .....	<b>13</b>
3.1 Maghemit (γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) a jeho magnetické vlastnosti .....	13
3.1.1 Struktura.....	14
3.1.2 Metody přípravy nanočástic maghemitu.....	15
3.1.3 Magnetické vlastnosti maghemitu .....	15
3.1.4 Maghemit pohledem Mössbauerovy spektroskopie .....	18
3.1.5 Aplikace .....	20
3.2 Magnetit (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) a jeho magnetické vlastnosti .....	21
3.2.1 Struktura.....	21
3.2.2 Metody přípravy nanočástic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	22
3.2.3 Magnetické vlastnosti magnetitu.....	22
3.2.4 Magnetit pohledem Mössbauerovy spektroskopie .....	23
3.2.5 Aplikace .....	24
<b>4 Problematika stechiometrie v systému magnetit/maghemit a základní principy Mössbauerovy spektroskopie</b> .....	<b>25</b>
4.1 Stechiometrie v systému magnetit/maghemit.....	25
4.2 Základní principy Mössbauerovy spektroskopie .....	26
4.2.1 Definice mössbauerovského spektra .....	27
4.2.2 Parametry mössbauerovských spekter .....	30
<b>II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>32</b>
<b>5 Syntéza a použité experimentální techniky pro fyzikálně-chemickou charakterizaci studovaných nanočásticových systémů maghemit/magnetit</b> .....	<b>33</b>
5.1 Syntéza nanočásticových systémů maghemit/magnetit .....	33
5.2 Použité experimentální charakterizační metody studovaných nanočásticových systémů maghemit/magnetit .....	35
5.2.1 RTG prášková difrakce.....	35

5.2.2	Specifická plocha povrchu .....	35
5.2.3	Magnetizační měření .....	35
5.2.4	Mössbauerova spektroskopie .....	36
5.2.5	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	36
<b>6</b>	<b>Souhrn dosažených experimentálních výsledků .....</b>	<b>37</b>
6.1	Vzorek A .....	37
6.1.1	Snímky z transmisní elektronové mikroskopie TEM a skenovací elektronové mikroskopie SEM.....	37
6.1.2	Výsledky práškové rentgenové difrakce.....	38
6.1.3	Výsledky ze specifické plochy povrchu .....	39
6.1.4	Výsledky magnetizačních měření .....	40
6.1.5	Mössbauerovská měření .....	43
6.2	Vzorek B.....	45
6.2.1	Snímky z elektronové mikroskopie SEM a TEM .....	45
6.2.2	Výsledky rentgenové práškové difrakce.....	46
6.2.3	Výsledky ze specifické plochy povrchu .....	47
6.2.4	Výsledky magnetizačních měření .....	48
6.2.5	Mössbauerovská měření .....	50
6.3	Vzorek C.....	52
6.3.1	Snímky z elektronové mikroskopie SEM a TEM .....	52
6.3.2	Výsledky rentgenové práškové difrakce.....	53
6.3.3	Výsledky ze specifické plochy povrchu .....	54
6.3.4	Výsledky magnetizačních měření .....	55
6.3.5	Mössbauerovská měření .....	56
<b>7</b>	<b>Diskuze.....</b>	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>62</b>
<b>9</b>	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>64</b>

## Seznam symbolů a zkratek

$a, b, c$	(Å)	velikost mřížkového parametru
$B$	(T)	indukce magnetického pole
$B_{c-} (B_{c+})$	(mT)	záporná (kladná) koercitivita
$B_{\text{eff}}$	(T)	efektivní hyperjemné magnetické pole
$B_{\text{hf}}$	(T)	hyperjemné magnetické pole
$m$		magnetická kvantová čísla
$M_{r-} (M_{r+})$	(Am <sup>2</sup> /kg)	záporná (kladná) remanentní magnetizace
$M_{s-} (M_{s+})$	(Am <sup>2</sup> /kg)	záporná (kladná) saturační magnetizace
nm		nanometr
$T_C$	(K)	Courierova teplota
$T_M$	(K)	teplota Morinova přechodu
$T_V$	(K)	teplota Verweova přechodu
$W$	(mm/s)	šířka absorpční čáry
$\Gamma$	(mm/s)	pološířka absorpční čáry
$\delta$	(mm/s)	izomerní posun
$\Delta E_Q$	(mm/s)	kvadrupólové štěpení
$\mu$		magnetický moment
$\mu_B$		Bohrův magneton
BET		metoda k určení specifické plochy povrchu (Brunauer, Emmett, Teller), pomocí níž lze odhadnout počet molekul potřebných pro pokrytí adsorpčního povrchu monovrstvou
FC		teplotní závislost magnetizace měřená po vychlazení vzorku ve vnějším magnetickém poli (Field Cooled)
MP		Morinův přechod
MRI		Magnetická rezonance (Magnetic Resonance Imaging)
MS		Mössbauerova spektroskopie (Mössbauer spectroscopy)
O		Oktaedrické pozice
SEM		skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Elektron Microscopy)



SQUID	magnetometr založený na kvantovém supravodivém interferenčním jevu (Superconducting Quantum Interference Device)
O	Oktaedrické pozice
TEM	transmisní elektronová mikroskopie (Transmission Electron Microscopy)
XRD	Rentgenová prášková difrakce (X-ray diffraction)
ZFC	teplotní závislost magnetizace měřená po vychlazení vzorku bez vnějšího magnetického pole (Zero Field Cooled)

apod.	a podobně
atd.	a tak dále
kap.	kapitola
např.	například
obr.	obrázek
tj.	to je
tzn.	to znamená
tzv.	tak zvaný

# 1 Úvod

Nanostrukturou nazýváme strukturu, která má alespoň jeden rozměr o velikosti 1–100 nm. Nanostrukturní materiály rozdělujeme na kvantové jámy (dvojdímenzionální struktura, má pouze 1 rozměr v rozmezí 1–100 nm, zbylé dva zůstávají neomezené a příkladem jsou například kvantové filmy), kvantové dráty (jednodímenzionální struktura, 2 rozměry v intervalu 1–100 nm a pouze jeden neomezený rozměr a řadíme mezi ně nanodráty) a kvantové tečky (nula-dímenzionální struktura, všechny tři rozměry v rozmezí 1–100 nm) [1].

Díky tomuto zmenšování rozměrů struktury získávají materiály příhodné aplikační vlastnosti oproti jejich objemovým protějškům. Například magnetické vlastnosti studovaného materiálu se prudce změni, začneme-li zmenšovat rozměry materiálu. Díky mnoha provedeným výzkumům, teoretickým i experimentálním, se ukazuje, že magnetické vlastnosti materiálu jsou téměř neměnné, až do okamžiku zmenšení jejich rozměrů pod určitou kritickou hodnotu (1–100 nm), kdy začínáme pozorovat prudkou změnu magnetického chování studovaného materiálu [1].

Bylo zjištěno, že strukturně magnetické vlastnosti ve světě nanomateriálů jsou řízeny dvěma typy jevů – povrchovými jevy a jevy spojenými s konečným rozměrem částic (kvantové jevy) [2]. Pvrchové jevy souvisí se zvyšováním počtu atomů na povrchu při zmenšování velikosti struktury, což je doprovázeno rozpadem krystalové symetrie na povrchu částice, zrcadlíci se zvýšením povrchové anizotropie, výskytem spinového neuspořádání a zeslabením výměnných interakcí mezi magnetickými momenty atomů na povrchu [2]. Příkladem povrchových jevů je spinové vychýlení a vznik výměnné anizotropie. Jevy spojené s konečným rozměrem částic jsou dány kvantovým omezením elektronu, což znamená, že pohyb elektronu je omezen podél jistého směru [2]. Tato skutečnost ukazuje, že elektrony se vyskytují na diskretních energetických hladinách (oproti makroskopickým protějškům energetické spektrum není spojitě) a základní stav vykazuje nenulovou energii. Mezi zástupce kvantových jevů řadíme superparamagnetismus a jednodoménořnost [2].

K nejdůležitějším nanomateriálům patří nanomateriály magnetické, které pro nás v dnešní době mají největší význam. Kromě kvantových a povrchových jevů je dále magnetické chování systému nanočástic v určité míře ovlivněno silou mezičásticových

magnetických interakcí, porozitou, defekty a uspořádáním vakancí ve struktuře nanočástice [2].

Magnetické jevy, které řídí magnetické vlastnosti objemového materiálu, se mohou při zmenšování měnit, až mohou úplně zaniknout a tudíž magnetické chování nanomateriálu je způsobeno anomálními jevy. Díky anomálním vlastnostem, které získávají materiály zmenšováním rozměrů pod 100 nm, velmi roste aplikační potenciál těchto struktur. Praktických aplikací těchto nanomateriálů známe celou řadu např.: magnetická záznamová média, kontrastní látky pro zobrazování nukleární magnetickou rezonancí (MRI), nosiče léčiv do oblastí postižených nádorem, metoda léčby pomocí magneticky indukované hypertermie, separace buněk apod. [3 – 7].

Mezi nejvýznamnější a nejdůležitější magnetické materiály pro aplikaci patří oxidy železa. U těchto oxidů železa rozlišujeme celkem šest forem, z nichž aplikačně nejvýhodnější jsou gama forma oxidu železitého ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – maghemit) a oxid železato-železitý ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – magnetit) [3 – 7]. Kromě unikátních magnetických vlastností a zvýšené specifické plochy povrchu nanočástic vykazují tyto fáze oxidu železa příhodné biochemické charakteristiky včetně biokompatibility, možnosti přirozeného odbourávání (tzv. biodegradabilita) a netoxicity, což v nedávné době otevřelo cestu k jejich využití v různých medicínských oblastech. Připravíme-li tyto formy oxidu železa v nanočásticové podobě, pozorujeme výskyt významných kvantových jevů (jednodomérovost a superparamagnetismus), které podněcují vývin magnetických vlastností, které se neobjevují u jejich objemových protějšků. Obě dvě tyto fáze mají tudíž obrovský aplikační potenciál, avšak neustále existuje u obou fází problém nestechiometrie, jelikož neznáme vlastnosti nestechiometrických fází [8].

Abychom mohli posoudit aplikační potenciál nestechiometrického magnetitu případně maghemitu, je nejprve nutné tyto systémy sofistikovaně syntetizovat.

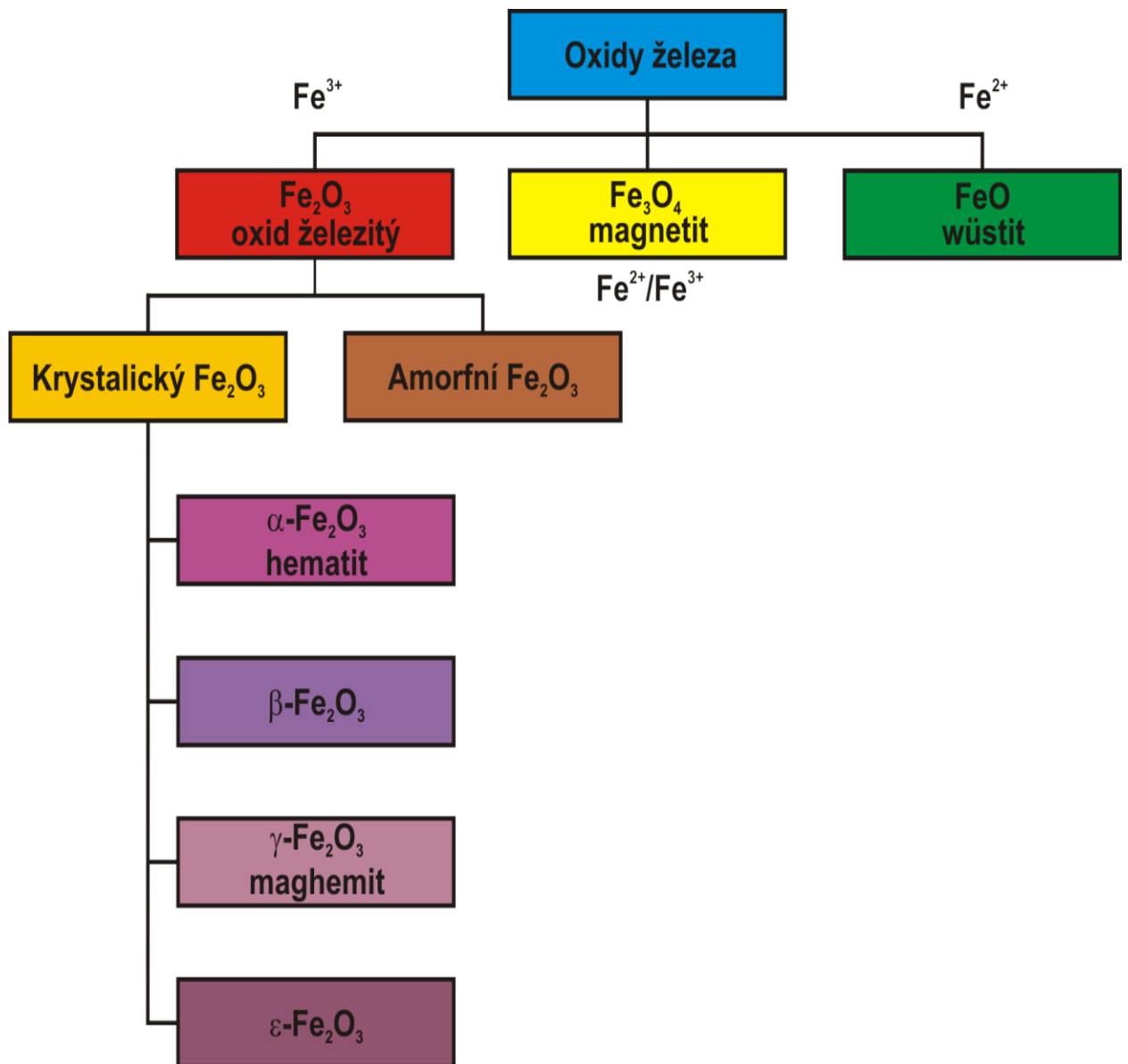
Existuje široká řada syntéz, jak připravit nanočástice maghemitu či magnetitu. Avšak většina z nich vede k přípravě nestechiometrického  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  či  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [8]. Míra nestechiometrie závisí na typu použité chemické syntézy a fyzikálně-chemických podmínkách přípravy těchto nanočástic. Otázkou zůstává, zda si tyto nanosystémy, složené z nestechiometrických fází maghemitu a magnetitu, ponechávají aplikačně příhodné magnetické vlastnosti jejich stechiometrických protějšků.

Cílem této předkládané diplomové práce je posouzení vlivu nestechiometrie na magnetické vlastnosti nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Za tímto účelem jsme studovali tři

nanočásticové systémy, tzn. systémy složené z nanočástic stechiometrického  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a nestechiometrického  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ukazujeme, že nestechiometrie se projevuje změnou mřížkových parametrů krystalografické struktury, změnou hodnot hysterezních parametrů (saturační magnetizace, koercitivita) a změnou mössbauerovských hyperjemných parametrů. Na základě těchto změn lze určit, zda studovaný systém je plně stechiometrický či nestechiometrický s blízkostí k maghemitu nebo magnetitu.

# **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 2 Klasifikace oxidů železa



**Obrázek 2.1.** Rozdělení oxidů železa a struktura jednotlivých fází  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (krytalografické struktury jednotlivých fází  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  převzaty z [9]).

Oxidy železa klasifikujeme přes mocnost železa. Železo se v oxidech nachází dvojmocné ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a trojmocné ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a díky rozdílům v mocenství oxidy železa dělíme (viz obr. 1). Železo v  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je trojmocné a vysokospinové ( $S = 5/2$ ), v  $\text{FeO}$  je dvojmocné a nízkospinové ( $S = 0$ ) a v  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se nachází jak  $\text{Fe}^{2+}$  tak  $\text{Fe}^{3+}$  [10].

Oxidy železa tedy můžeme rozdělit na tři základní oxidy:

1. oxid železnato – železitý ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mineralogický název magnetit);
2. oxid železný ( $\text{FeO}$ , mineralogický název wüstit) a
3. oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [10].

Oxid železitý dále dělíme na krystalickou a amorfni formu, přičemž formu krystalickou ještě dále dělíme na 4 strukturně a fyzikálně odlišné fáze ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

## 2.1 Vlastnosti jednotlivých polymorfů Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Alfa a gama fáze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se vyskytují v přírodě, mají makroskopický a nanočásticový charakter a existuje mnoho chemických cest, jak tyto oxidy syntetizovat. Beta fáze, epsilon fáze a amorfní Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jsou velmi vzácné formy oxidu železitého, nevyskytují se běžně v přírodě a lze je syntetizovat ve formě nanočástic. Jejich syntéza je ale velmi náročná, především pokud je potřebujeme připravit čisté, bez přítomnosti jiných forem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jako příměsí. Navíc tyto vzácné fáze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jsou velmi teplotně nestabilní a se zvýšením teploty se velmi snadno transformují na jinou formu oxidu železa, která je termodynamicky stabilnější [10].

### 2.1.1 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit)

Hematit krystalizuje v hexagonální krystalografické soustavě (viz obr. 2.2) a je charakterizován v prostorové grupě  $R\bar{3}c$ . Jeho mřížkové parametry jsou následující [9, 10]:

$a = b = 5.0356 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7489 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . V krystalové struktuře  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se nachází pouze jedna krystalografická pozice obsazovaná atomy Fe; pouze 2/3 těchto kationtových pozic je zaplněn, 1/3 zbývajících kationtových pozic je vakantní.

Z magnetického hlediska se může hematit nacházet ve dvou odlišných magnetických stavech pod Néelovou teplotou ( $T_N \approx 960 \text{ K}$ ). Pokud je hematit vystavený teplotě vyšší než  $T_N$ , stává se paramagnetickým.

U této fáze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pozorujeme výskyt významného jevu nazývaného Morinův přechod (MP), ke kterému dochází při teplotě  $\approx 265 \text{ K}$ . Jedná se o termodynamický přechod prvního druhu, kdy dochází k překlopení magnetických momentů kationtů železa ve struktuře  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o  $90^\circ$ . Teplota MP závisí na velikosti částic, mřížkových defektech, substituci, pnutí, odchylkách od stechiometrie, povrchových jevech a morfologii.

Je-li teplota menší než teplota MP,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vykazuje dokonalé antiferomagnetické uspořádání magnetických momentů. Pokud však je teplota vyšší než teplota MP,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se nachází ve slabě feromagnetickém stavu. Ve slabě feromagnetickém stavu jsou sousední magnetické momenty orientovány v opačném

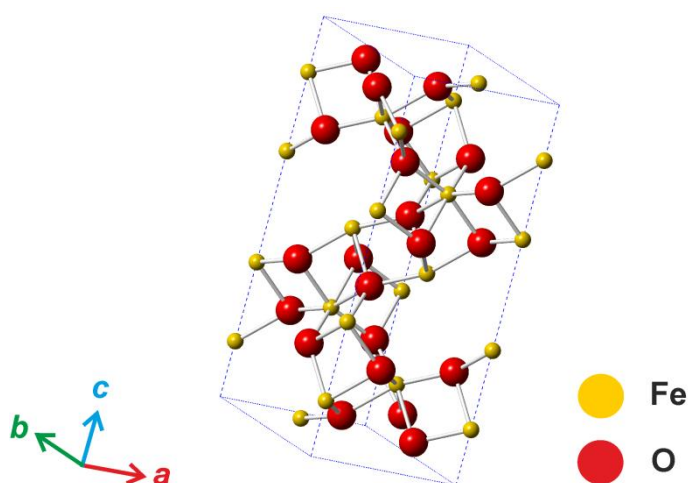


směru, ale nejsou vůči sobě kolineární, tj. nejsou vůči sobě antiparalelní. Svírají jistý úhel odlišný od  $180^\circ$ , což vede ke vzniku výsledného magnetického momentu orientovaného kolmo ke směru magnetických momentů kationtů železa.

Z termodynamických hledisek je hematit nejstabilnější forma oxidu železitého.

Zmenšujeme-li rozměr materiálu z  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , přechází do jednodoménového stavu pod 30 nm.

Tato fáze  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  našla své uplatnění v mnoha oblastech a odvětvích. Je využívána v katalýze, mineralogii a biologii. Dále se využívá její aktivity a selektivity ve Fischerově-Tropscheho katalytické syntéze uhlohydrátu z CO a  $\text{H}_2$  a uplatňuje se jako senzor vlhkosti. V současné době se dramaticky rozvíjí použití nanorozměrových filmů z  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jako elektrod v tzv. Grätzelových celách, které slouží pro generaci elektrické energie ze solární, pomocí štěpení vody [11].



Obrázek 2.2. Krystalová struktura hematitu ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 2.1.2 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

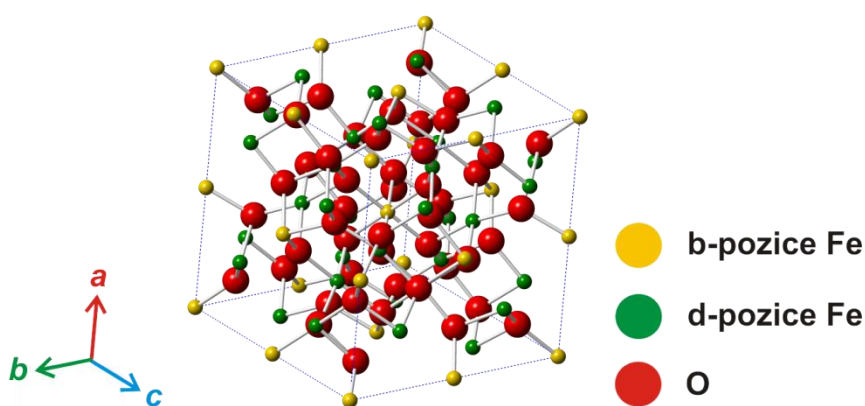
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  krystalizuje v kubické krystalografické soustavě s mřížkovými parametry [9, 10]:

$a = b = c = 9.393 \text{ \AA}$  a  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; krystalografická struktura  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je popsitelná v rámci prostorové grupy  $Ia\bar{3}$ . Na rozdíl od  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , v krystalografické struktuře  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se nacházejí dvě krystalograficky neekvivalentní kationtové pozice, které jsou

označovány písmeny b a d (viz obr. 2.3). V jednotkové buňce  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se nachází 24 d-pozic a 8 b-pozic. Tyto pozice se liší krystalovou symetrií v jejich okolí.

Z magnetického hlediska se beta fáze oxidu železitého nachází při pokojové teplotě v paramagnetickém stavu, ale pod  $T_N \approx 100 - 120 \text{ K}$  přechází do stavu antiferomagnetického. Z termodynamických úvah se jedná o nestabilní fázi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , která se transformuje na  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  při teplotách vyšších než  $500^\circ\text{C}$ . Navíc je velmi obtížné ji syntetizovat v čisté formě bez příměsí jiných polymorfů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Jelikož je paramagnetická při pokojové teplotě, neskýtá žádné praktické využití.



Obrázek 2.3. Krystalová struktura  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 2.1.3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit)

Maghemit vykazuje inverzní kubickou strukturu s vakancemi (viz obr. 2.4). Krystalografická struktura  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je nejčastěji popsitelná v rámci prostorové grupy  $P4_132$  a její mřížkové parametry nabývají hodnot  $a = b = c = 8,3515 \text{ \AA}$  a  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [9, 10]. V krystalografické struktuře  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se vyskytují dvě krystalograficky neekvivalentní kationtové pozice:

1. tetraedrické (T);
2. oktaedrické (O).

Vakance se vyskytují pouze v oktaedrických pozicích, čímž poměr zastoupení  $\text{Fe}^{3+}$  iontů na O a T pozicích je odlišný od očekávaného poměru 2:1; u stechiometrického  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je  $\text{O/T} = 1.67/1$ .

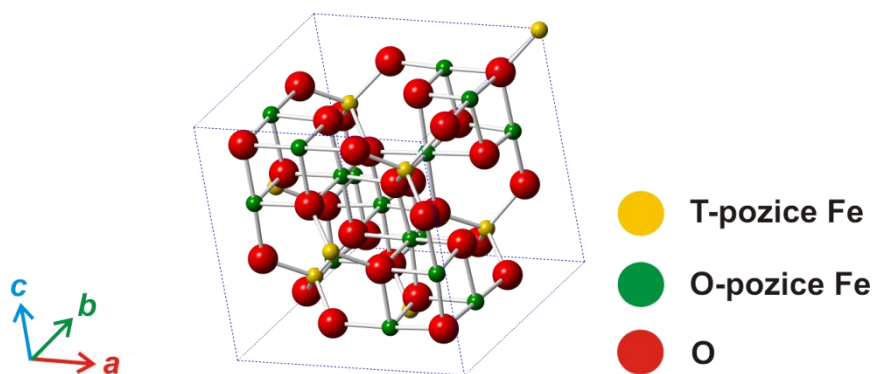
Přítomnost dvou neekvivalentních pozic ve struktuře maghemitu vede ke vzniku dvou magnetických podmřížek, kdy magnetické momenty  $\text{Fe}^{3+}$  iontů sedících v T pozicích jsou antiparalelně orientovány vzhledem ke směru magnetických momentů  $\text{Fe}^{3+}$  iontů v O pozicích,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se chová jako kolineární ferimagnetický materiál. Toto chování je výsledkem silné antiferomagnetické supervýměnné interakce mezi magnetickými momenty  $\text{Fe}^{3+}$  iontů v T a O pozicích (tzv. mezimřížková interakce) a slabých supervýměnných interakcí probíhajících mezi magnetickými momenty  $\text{Fe}^{3+}$  iontů na příslušných magnetických podmřížkách (tzv. interakce v rámci jedné magnetické podmřížky).

Courierovu teplotu ( $T_C$ ) nelze přímo změřit v důsledku transformace maghemitu na hematit, která se děje při teplotách nižších než  $T_C$ . Z extrapolace magnetizačních dat vyplývá, že  $T_C \approx 780\text{-}980\text{ K}$ .

Budeme-li zmenšovat rozměr materiálu z  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , budeme pozorovat, že pod  $\approx 166\text{ nm}$  chování nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  počne být dominantně řízeno kvantovými jevy projevujícími se jednoduše jako kvantování nanočástic a výskytem superparamagnetismu. Navíc, klesne-li rozměr nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pod  $\approx 15\text{ nm}$ , začnou se objevovat povrchové jevy způsobující výskyt parazitního jevu spinového sklánění, který degraduje aplikačně příhodné vlastnosti nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Ze všech polymorfů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  skýtá maghemit největší aplikační potenciál především v důsledku významných magnetických vlastností (silná magnetická odezva ve vnějších magnetických polích a superparamagnetismus při relativně velké velikosti nanočástic).

V dnešní době je  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  využívána v záznamových a informačních médiích, v magnetických „tekutinách“, v antikoročních ochranných barvách, plynových senzorech, magnetooptických zařízeních, magnetokalorickém chlazení, jako kontrastní látky pro MRI, v magnetických separacích, v bioaplikacích (značení buněk), pro cílený transport léčiv, pro magneticky indukovanou nádorovou léčbu (hypertermie) atd.



**Obrázek 2.4.** Krystalová struktura maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 2.1.4 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vykazuje nejkomplicovanější krystalografickou strukturu ze všech čtyř polymorfů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (viz obr. 2.5) [9, 10]. Krystalizuje v ortorombické krystalografické soustavě s mřížkovými parametry:  $a = 5.0950 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.7890 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.4370 \text{ \AA}$  a  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Krystalografická struktura  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je popsatelná v rámci prostorové grupy  $Pna21$ . V krystalografické struktuře  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se nacházejí 4 krystalograficky neekvivalentní kationtové pozice:

1. 3 oktaedrické;
2. 1 tetraedrická.

Krystalografická struktura  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  má jisté podobnosti s krystalografickou strukturou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Do magneticky uspořádaného stavu  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  přechází při teplotě  $\approx 490 \text{ K}$ , která je označována jako její Curieova teplota.

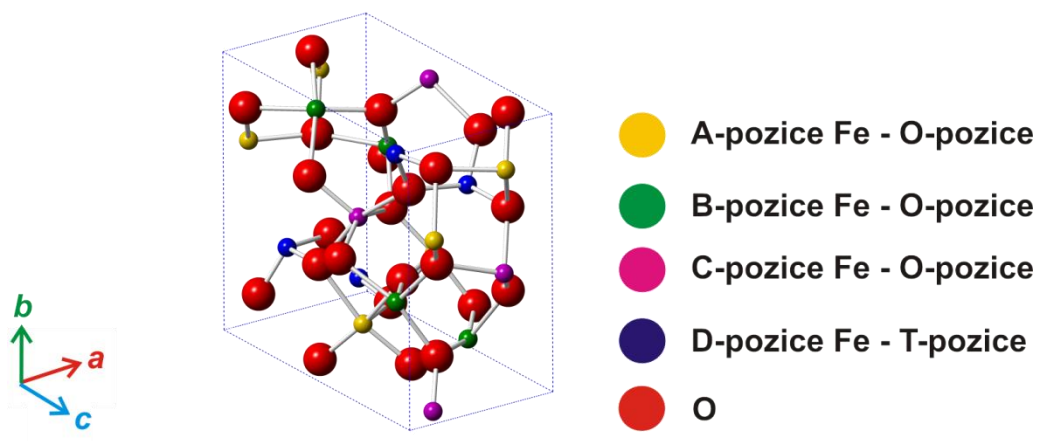
V současnosti se vedou spory o tom, jaký typ magnetického uspořádání  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vykazuje pod  $T_C$ . Někteří autoři uvádějí, že  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se chová jako kolineární ferimagnetický materiál a jiní naopak prosazují tvrzení, že  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vykazuje chování typické pro vychýlený antiferomagnetický materiál.

Dále u  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  posuzujeme další magnetický přechod. Buď se jedná o přechod z vysokoteplotního ferimagnetického uspořádání do nízkoteplotního magnetického stavu s nesouměřitelnou magnetickou strukturou, nebo se může jednat o přechod z vysokoteplotního prvního vychýleného antiferomagnetického stavu

do nízkoteplotního druhého vychýleného antiferomagnetického stavu s rozdílným úhlem vychýlení. Důležité je, že tento magnetický přechod je doprovázen změnami ve struktuře  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (deformují se kationtové mnohostěny) a spinovou reorientací. Rozhodně se ale nejedná o Morinův přechod.

$\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je aplikačně slibný polymorf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poněvadž vykazuje obrovskou koercitivitu při pokojové teplotě ( $\approx 2$ T), správné magnetoelektrické vlastnosti a feromagnetickou rezonanci v oblasti mikrovln. Problém je ale v tom, že  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je velmi teplotně nestabilní a vyžaduje komplikované strategie syntézy. Teplotní stabilizaci  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lze dosáhnout syntézou nanočástic  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v pórech křemíkové matrice.

Pokud by došlo k výraznému zvýšení teplotní stability  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bylo by možné  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> využívat v magnetických záznamových médiích s vysokou koercitivitou, v zařízeních, jejichž vlastnosti lze ladit přiloženým elektrickým a magnetickým polem a při konstrukci komponentů komunikačních systémů určených pro efektivní potlačení elektromagnetické interference a stabilizace elektromagnetické transmittance.



**Obrázek 2.5.** Krystalová struktura  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3 Detailní fyzikálně-chemické vlastnosti maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Díky běžnému výskytu těchto oxidů železa v přírodě můžeme již dlouhá léta zkoumat vlastnosti a způsoby použití těchto materiálů. Již dávno bylo zjištěno, že svůj vysoký aplikační potenciál získaly díky svým výjimečným fyzikálním a chemickým vlastnostem [12].

Maghemit i magnetit vykazují stejnou krystalovou strukturu s jediným rozdílem; maghemit obsahuje vakance, kdežto magnetit nikoli. Díky velmi podobné spinelové struktuře a stejným fyzikálním vlastnostem mají shodné využití.

Z makroskopického hlediska oba tyto oxidy vykazují ferimagnetické uspořádání. Avšak díky neustálému pokroku vědy a experimentálního vybavení se postupem času dostávají do popředí aplikace, které jsou založeny na superparamagnetickém chování nanometrového maghemitu a magnetitu [12].

#### 3.1 Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a jeho magnetické vlastnosti

Maghemit lze považovat za zcela oxidovaný magnetit, což také vysvětluje zbarvení maghemitu, jelikož při této oxidaci dochází ke změně barvy z černé na červenohnědou (viz obr. 3.1).

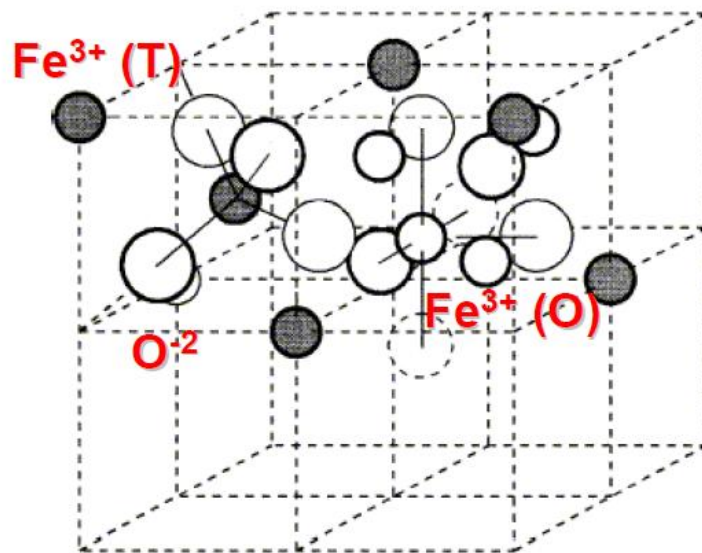
Z praktického hlediska je maghemit nejvýznamnější fáze oxidu železitého, především díky svému pro praxi velmi přínosnému magnetickému chování [10, 13].



Obrázek 3.1. *Krystalický maghemit.*

### 3.1.1 Struktura

Jak již bylo zmíněno v této práci výše, tento oxid železa má inverzní spinelovou kubickou strukturu s vakancemi s prostorovou grupou  $P4_132$  a s mřížkovým parametrem  $a \approx 8,35 \text{ \AA}$  [14]. Zatímco  $\text{Fe}^{3+}$  ionty jsou usazeny jak v tetraedrických, tak i v oktaedrických pozicích, vakance se nacházejí pouze v pozicích oktaedrických (viz obr. 3.2). Pro stechiometrický maghemit je poměr  $\text{Fe}^{3+}$  iontů v tetraedrických pozicích ku  $\text{Fe}^{3+}$  iontům v oktaedrických pozicích roven 1/1.67, což vyplývá ze stechiometrického vzorce:  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{T}}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\text{O}_{1/3}]^{\text{O}}\text{O}_4$ .

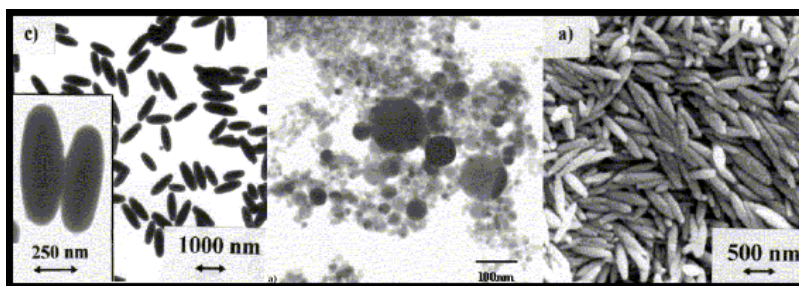


**Obrázek 3.2.** Spinelová struktura maghemitu s vyznačením tetraedrických a oktaedrických pozic obsazených  $\text{Fe}^{3+}$  ionty.

### 3.1.2 Metody přípravy nanočástic maghemitu

V dnešní době se nám naskýtá velká řada možností, jelikož umíme syntetizovat maghemit mnoha různými způsoby [14]. Díky tomuto jsme v současnosti schopni pomocí výběru syntézy a změny podmínek syntézy získávat různou velikost částic, různé složení a míru agregace, a tím dokážeme získat nanočástice s velmi rozmanitými magnetickými vlastnostmi (viz obr. 3.3).

Mezi nejčastěji využívané metody pro syntézu nanočástic maghemitu řadíme laserovou pyrolýzu, sol-gel metodu, aerosolní techniku, fyzikální metody (například mletí v kuličkovém mlýnku a depozice filmu), sonochemii, sprejovou pyrolýzu, mikroemulzní metodu a další.



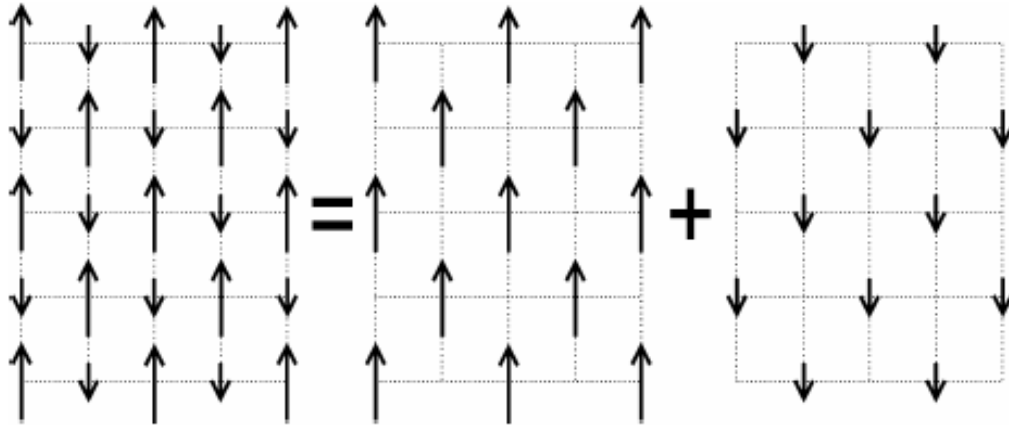
**Obrázek 3.3.** Příklady syntetizovaných částic maghemitu různých velikostí (převzato z [15]).

### 3.1.3 Magnetické vlastnosti maghemitu

Maghemit vykazuje ferimagnetické uspořádání magnetických momentů iontů  $\text{Fe}^{3+}$ , které je indukované přítomností dvou magnetických podmřížek; jedna magnetická podmřížka vytvářená T pozicemi a druhá magnetická podmřížka vytvářená O pozicemi (viz obr. 3.4) [14].

Bylo prokázáno, že velikost magnetického momentu tetraedrického  $\text{Fe}^{3+}$  iontu je rovna  $4,18 \mu_B$  ( $\mu_B$  je Bohrov magneton,  $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$ ), zatímco velikost magnetického momentu oktaedrického  $\text{Fe}^{3+}$  iontu je rovna  $4,41 \mu_B$ . Jelikož jsou magnetické momenty T a O  $\text{Fe}^{3+}$  iontů orientovány antiparalelně vůči sobě, je výsledný magnetický moment orientován ve směru oktaedrických magnetických momentů [14].





Obrázek 3.4. Magnetické podmřížky u maghemitu.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vykazuje velkou saturační magnetizaci, jejíž hodnota dosahuje  $\approx 85 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . Maghemit patří mezi magneticky měkké materiály, jelikož má úzkou hysterezní smyčku s hodnotou koercitivního pole od 0,025 do 0,040 T.

Další důležitou vlastností z hlediska popisu magnetických vlastností maghemitu je stanovení jeho Curierovy teploty  $T_C$ , pro kterou byl odvozen teoretický vztah:

$$T_C = \frac{35}{12} \left\{ \sqrt{\left( Z_{TT}J_{TT} - \frac{5}{3}Z_{OO}J_{OO} \right)^2 + \frac{20}{3}Z_{TO}Z_{OT}J^2_{TO}} - \left( Z_{TT}J_{TT} + \frac{5}{3}Z_{OO}J_{OO} \right) \right\}, \text{ kde}$$

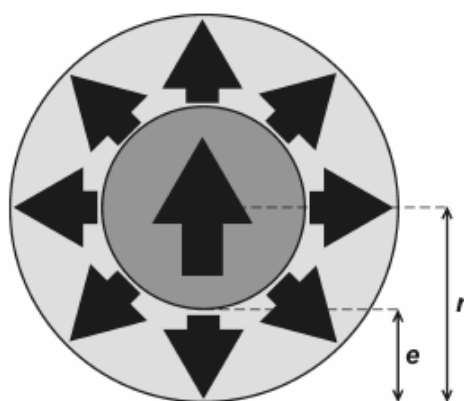
$Z_{TT}$  je počet nejbližších T  $\text{Fe}^{3+}$  iontů kolem vybraného T  $\text{Fe}^{3+}$  iontu,  $Z_{OO}$  je počet nejbližších O  $\text{Fe}^{3+}$  iontů kolem vybraného O  $\text{Fe}^{3+}$  iontu,  $Z_{OT}$  je počet nejbližších O  $\text{Fe}^{3+}$  iontů kolem vybraného T  $\text{Fe}^{3+}$  iontu,  $Z_{TO}$  je počet nejbližších T  $\text{Fe}^{3+}$  iontů kolem vybraného O  $\text{Fe}^{3+}$  iontu,  $J_{TT}$  je hodnota výměnného integrálu mezi T  $\text{Fe}^{3+}$  ionty,  $J_{OO}$  je hodnota výměnného integrálu mezi O  $\text{Fe}^{3+}$  ionty,  $J_{OT} = J_{TO}$  je hodnota výměnného integrálu mezi O a T  $\text{Fe}^{3+}$  ionty (viz obr. 3.5).

Tato teplota je charakterizována jako vlastnost feromagnetických látek, kterou popsal francouzský fyzik Pierre Curie. Nad Curieovou teplotou ztrácí látka své feromagnetické vlastnosti. U této fáze  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ji nelze přímo experimentálně měřit v důsledku fázové transformace maghemitu na hematit, ke které dochází při teplotě  $\approx 300 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tudíž  $T_C$  maghemitu je možné stanovit pouze extrapolací experimentálních dat a její hodnota leží v intervalu teplot 780 – 980 K.

U nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je transformace maghemitu na hematit odlišná, jelikož  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  přechází nejprve na  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a až poté  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  přechází na konečný  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (tzn.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Jak už jsem zmínila ve své práci dříve, částice při zmenšování svých rozměrů pod určitou kritickou mez (100 nm) náhle mění své fyzikální vlastnosti. Souvisí to především s povrchovými jevy, jevy spojeným s konečným rozměrem částic, ale také s nárůstem mezičásticových interakcí, porozity a strukturních defektů. Díky těmto všem jevům, které se vyskytují u částic nanometrových rozměrů, mají tyto nanočástice velmi výjimečné magnetické vlastnosti. Pokud maghemit obsahuje částice menší než 166 nm, začnou se zde projevovat kvantové jevy neboli jevy spojené s konečným rozměrem částic tj. superparamagnetismu a jednodoménovost [14].

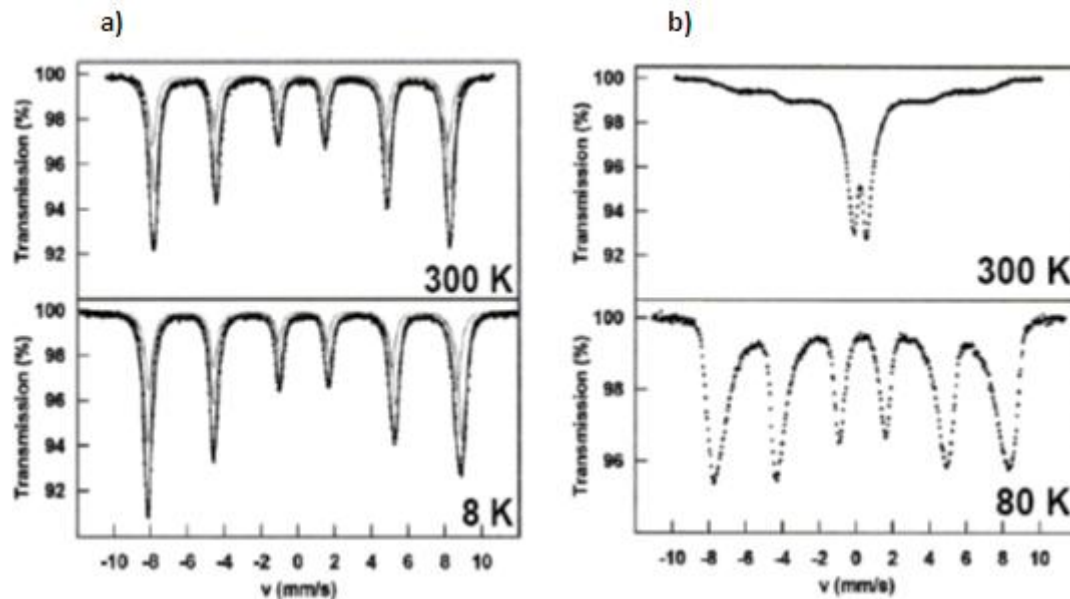
Dalším neméně důležitým pozorovaným jevem u maghemitu je jev nazývaný spinové sklánění na povrchu částic tzv. „spin canting“ [14]. Spinové sklánění částic je jev parazitní a nabývá na síle a významnosti s klesající teplotou a s klesající velikostí částic (povrchový jev). Jedná-li se o povrchově aktivovaný jev, magnetické atomové momenty atomů ležících v povrchových vrstvách nanočástice se nesnadno orientují do směru vnějšího magnetického pole, na rozdíl od atomových magnetických momentů atomů ležících uvnitř nanočástice. Jinými slovy atomové magnetické momenty atomů ležících v povrchových vrstvách spolu magneticky obtížně kooperují v důsledku zvýšené povrchové anizotropie (nevytvářejí uspořádaný stav), zatímco magnetické momenty atomů ležících uvnitř jádra nanočástice spolu snadno kooperují a vytvářejí uspořádaný stav (viz obr. 3.6). Spinové sklánění se rovněž může vyskytovat v celém objemu částice, pak se jedná o jev řízený kvantovými jevy.



**Obrázek 3.6.** Orientace magnetických momentů atomů na povrchu nanočástice a v jejím jádru (převzato z [14]).

### 3.1.4 Maghemit pohledem Mössbauerovy spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je metoda, která je schopna nám charakterizovat fyzikálně-chemické vlastnosti materiálu z lokálního pohledu (atom funguje jako sonda monitorující vlastnosti jeho okolí) a my můžeme ve výsledném spektru pozorovat např. rozdíly mezi dobře krystalickým maghemitem a nanometrovým maghemitem (viz obr. 3.7) [14].



**Obrázek 3.7.** a) Mössbauerovské spektrum dobře krystalického maghemitu při teplotě 8 a 300 K. b) Mössbauerovské spektrum nanometrového maghemitu při teplotě 80 a 300 K. Pozorujeme koexistenci dubletu a sextetu, což ukazuje na přítomnost superparamagnetismu (převzato z [16]).

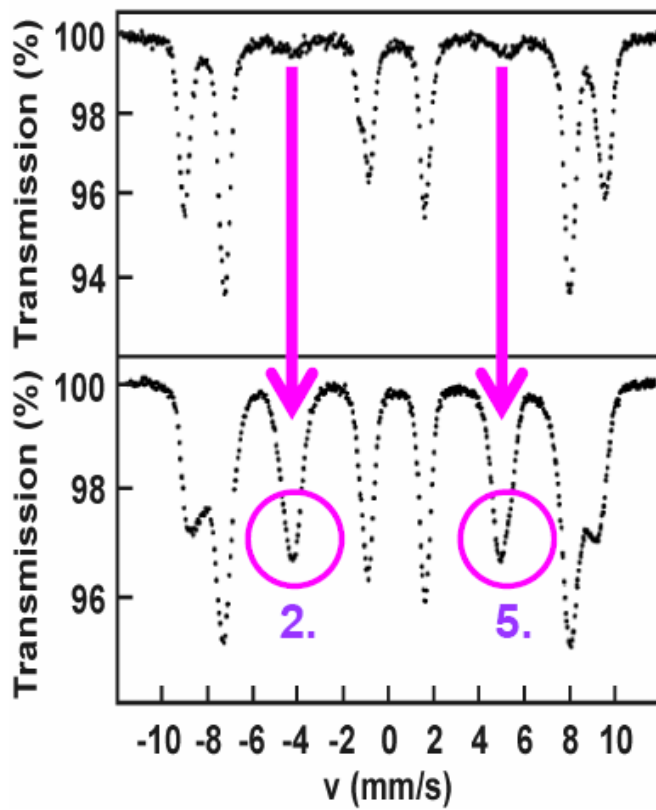
Mössbauerovské spektrum krystalického maghemitu při pokojové teplotě je charakterizováno následujícími hodnotami hyperjemných parametrů:

1. T pozice:  $\delta = 0,25$  mm/s     $\Delta E_Q \approx 0$  mm/s     $B_{hf} = 50,0$  T
2. O pozice:  $\delta = 0,35$  mm/s     $\Delta E_Q \approx 0$  mm/s     $B_{hf} = 50,5$  T,

kde  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je hodnota kvadrupólového štěpení a  $B_{hf}$  je hodnota hyperjemného magnetického pole.

Pokud vložíme maghemit do silného magnetického pole, dojde k rozlišení čar od tetraedrických a oktaedrických pozic. U krystalického maghemitu pozorujeme

v Mössbauerovském spektru nepřítomnost 2. a 5. spektrální čáry na rozdíl od nanometrového maghemitu, kde je 2. i 5. spektrální čára přítomna (viz obr. 3.8).



**Obrázek 3.8.** Mössbauerovské spektrum maghemitu v silném magnetickém poli (převzato z [16]).

### 3.1.5 Aplikace

Maghemit, opět již bylo uvedeno výše, má největší aplikační potenciál ze všech polymorfů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a má širokospektrální využití v různých odvětvích především v elektronice a medicíně [14].

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se uplatňuje v záznamových a informačních médiích, v magnetických „tekutinách“, v antikoročních ochranných barvách, v plynových senzorech, v magnetooptických zařízeních, v magnetokalorickém chlazení, jako kontrastní látky pro MRI, v magnetických separacích, v bioaplikacích, ke kontrolovanému transportu léků, v magneticky indukované nádorové léčbě (hypertermie) [14].

## 3.2 Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a jeho magnetické vlastnosti

Magnetit je běžný minerál vyskytující se volně v přírodě ve většině vyvěřelin. Jde o materiál, který je především charakterizován silným magnetismem, černým zbarvením (viz obr. 3.9) a stupněm číslo 6 na stupnici tvrdosti [10].

Dostatečně velké krystaly, jako je magnetit přítomný například ve skalách, oxidují na vzduchu dosti pomalu, což znamená, že není nutná žádná ochrana proti oxidaci. Naopak syntetický, nanočásticový magnetit, velmi malého rozměru (< 100 nm), snadno oxiduje již během syntézy, není-li dostatečně chráněn přítomností pasivujících sloučenin [10].



Obrázek 3.9. Krystalický magnetit.

### 3.2.1 Struktura

Magnetit se vyznačuje stejnou krystalovou strukturou jako maghemit s tím rozdílem, že magnetit vykazuje inverzní spinelovou strukturu bez přítomnosti vakancí. Krystalografická struktura  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je nejčastěji popsatelná v rámci prostorové grupy  $Fd3m$  s mřížkovým parametrem  $a \approx 8,40 \text{ \AA}$ . V jednotkové buňce se  $\text{Fe}^{3+}$  ionty vyskytují v 8 tetraedrálních pozicích a 8 oktaedrálních pozicích a  $\text{Fe}^{2+}$  ionty se nacházejí v 8 oktaedrálních pozicích. Strukturu magnetitu popisujeme pomocí stechiometrického vzorce:  $(\text{Fe}^{3+})^T[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]^O\text{O}_4$  [10].

Magnetit se často vyskytuje v různých formách, kdy dochází k nahrazení jednoho či více kationtů Fe jiným prvkem. Nejčastější je výskyt např. vzácného

minerálu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  či substituce Al nebo také známe magnetity obsahující cca 10% Ni a 17% Zn [10].

### 3.2.2 Metody přípravy nanočástic $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Existují dva základní způsoby jak vyrobit nanočástice magnetitu [10]:

1. parciální oxidací kationtů  $\text{Fe}^{2+}$  solným roztokem s  $\text{KNO}_3$  za alkalických podmínek při teplotě  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ;
2. srážením roztoku (tzv. koprecipitační metoda syntézy) obsahujícího  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  ionty v poměru  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$ .

### 3.2.3 Magnetické vlastnosti magnetitu

Z pohledu magnetických vlastností je magnetit popsán jako ferimagnetický materiál s Curierovou teplotou  $T_c \approx 858\text{ K}$  a jeho magnetický moment  $4\ \mu_B$  je dán  $\text{Fe}^{2+}$  ionty v 8 oktaedrických pozicích (momenty  $\text{Fe}^{3+}$  iontů v T- a O - pozicích se navzájem nulují) [10]. Tento polymorf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  má vysokou hodnotu saturační magnetizace, která dosahuje hodnoty  $\approx 90\text{ Am}^2/\text{kg}$ . Budeme-li zmenšovat rozměr magnetitu, budeme také zmenšovat počet domén, až dosáhneme kritického rozměru a částice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se začne chovat jako jednodoménoavá. U částic magnetitu se nachází tato kritická hranice přibližně kolem  $128\text{ nm}$  a kromě jednodoménoavosti se u takto malé částice projevuje ještě další důležitý kvantový jev, a to superparamagnetismus.

Důležitým fenoménem u tohoto oxidu železa je jev zvaný Verweyův přechod, ke kterému dochází při Verweyově teplotě  $T_V$ . Pro objemový magnetit činí  $T_V \approx 120\text{ K}$  a snižuje se se zmenšováním rozměrů částic a odchylek od stechiometrie. Verweyův přechod můžeme popsat jako změnu v elektrických vlastnostech, která je doprovázena změnou krystalové struktury (dochází ke změnám z kubické mřížky na monoklinickou případně triklinickou mřížku). Z pohledu Mössbauerovy spektroskopie se Verweyův přechod projevuje následovně:

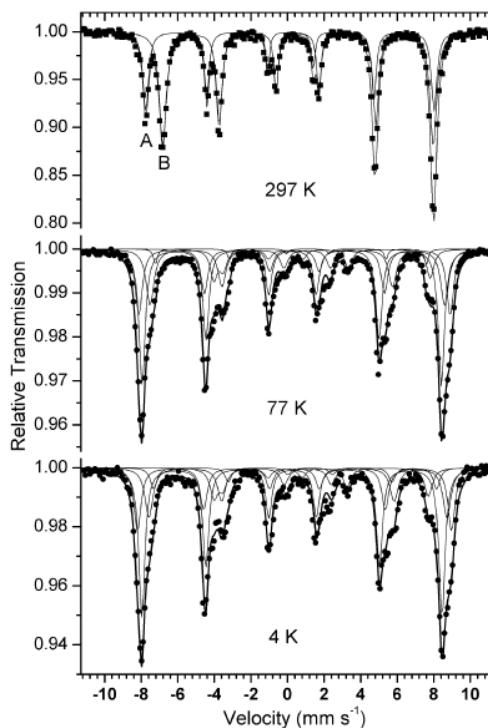
1. Nad  $T_V$  pozorujeme přítomnost 2 spektrálních složek (jedna pro T-pozice  $\text{Fe}^{3+}$  a jedna pro O-pozice  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ );
2. Pod  $T_V$  můžeme vidět nejméně 5 sextetů.

Nad  $T_V$  je poměr spektrálních složek sextetů od tetraedrických pozic a oktaedrických pozic 1:2. Tento spektrální poměr platí pouze pro stechiometrický magnetit, jelikož v případě, že magnetit je nestechiometrický, ideální poměr již není zachován.

Podle odchylky od ideálního spektrálního poměru můžeme stanovit míru nestechiometrie magnetitu, případně jeho blízkost k vlastnostem maghemitu.

### 3.2.4 Magnetit pohledem Mössbauerovy spektroskopie

Jak už jsem zmínila o kapitole dříve, Mössbauerova spektroskopie nám charakterizuje fyzikálně-chemické vlastnosti materiálu z lokálního pohledu [10]. Z obr. 3.10 je patrné, že nad Verweyovým přechodem spektrum magnetitu se sestává z 2 spektrálních složek. Naopak pod Verweyovým přechodem je spektrum velmi komplikované, obsahující nejméně 5 spektrálních složek.



**Obrázek 3.10.** Mössbauerovské spektrum magnetitu při teplotách 4, 77 a 297 K (převzato z [17]).



Při pokojové teplotě tedy rolišujeme u magnetitu 2 sextety, přičemž jejich hyperjemné parametry jsou následující:

1. Tetraedrický sextet:  $\delta = 0,25$  mm/s,  $\Delta E_Q = -0,00$  mm/s,  $B_{\text{hf}} = 48,9$  T
2. Oktaedrický sextet:  $\delta = 0,65$  mm/s,  $\Delta E_Q = -0,01$  mm/s,  $B_{\text{hf}} = 45,7$  T

### 3.2.5 Aplikace

Velmi podobná struktura a vlastnosti maghemitu a magnetitu nás opravňuje konstatovat, že obě tyto fáze mají obdobné využití (viz kapitola 3.1.5).

## 4 Problematika stechiometrie v systému magnetit/maghemit a základní principy Mössbauerovy spektroskopie

### 4.1 Stechiometrie v systému magnetit/maghemit

V systému magnetit/maghemit můžeme stechiometrii vyjádřit poměrem  $x = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ . Dokonale stechiometrický magnetit má tento poměr roven 0,5. Pro maghemit, někdy označovaný za zcela oxidovanou formu magnetitu, platí  $x = 0$  [8, 12].

Oba tyto oxidy železa jsou snadno dostupné a mají obrovský aplikační potenciál, což jim zabezpečuje velkou pozornost věnovanou charakterizaci hlavně strukturních a magnetických vlastností těchto fází. K charakterizaci strukturního uspořádání se v dnešní době nejčastěji využívá metoda rentgenové práškové a monokrystalové difrakce. K zjišťování a charakterizaci magnetických vlastností se přednostně využívá Mössbauerova spektroskopie, magnetizační měření (SQUID), nukleární magnetická rezonance a neutronová difrakce. Rentgenová prášková difrakce nám umožňuje kromě charakterizačních měření i možnost *in-situ* monitorování strukturních transformací. Díky izostrukturnosti magnetitu i maghemitu pozorujeme, že difrakční záznamy obou oxidů jsou téměř stejné. Avšak existuje možnost spolehlivého rozlišení fází, které nejsou výrazně nanokrystalické, a to pomocí velikosti mřížkového parametru, který také vypovídá o stechiometrii fáze. Musíme ovšem uvažovat možnost ovlivnění velikosti mřížkového parametru substitucemi kationtů Fe ionty jiných prvků.

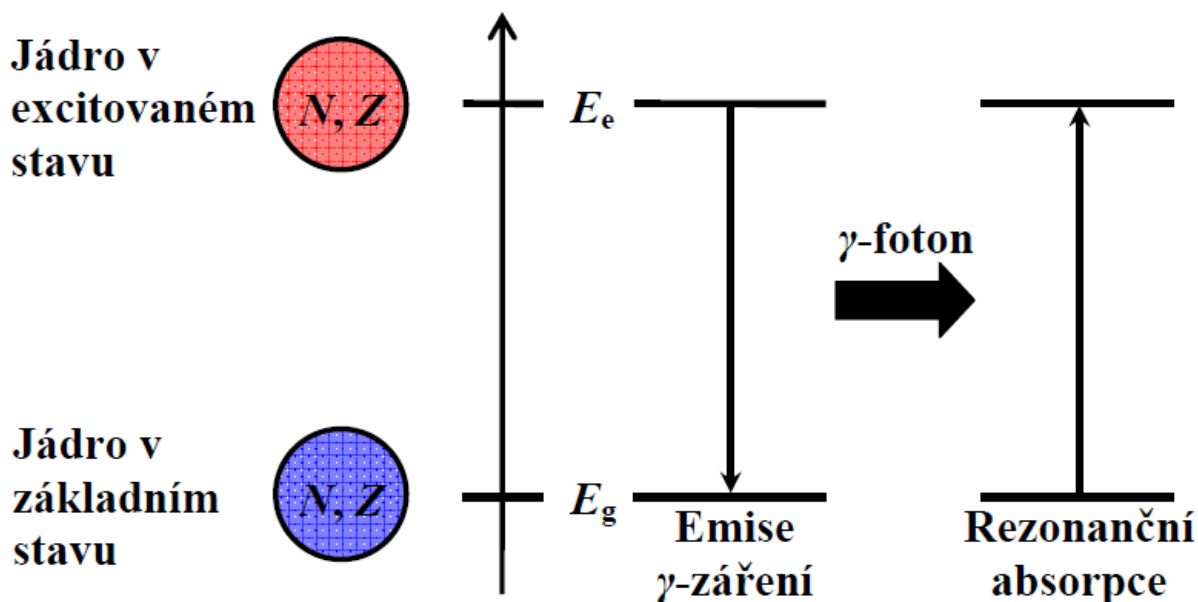
Mössbauerova spektroskopie je další metoda, která nám podává informace o stechiometrii fáze. Zde je používán vzorec  $x = \frac{1/2Fe^{2,5+(Okt)}}{1/2Fe^{2,5+(Okt)} + Fe^{3+(Tet,Okt)}}$ , do něž dosazujeme relativní plochy subspekter, které reprezentují jednotlivé strukturní pozice atomů železa. Pozorování subspektra příslušejícího oktaedrickým pozicím atomů s průměrnou valencí  $Fe^{2,5+}$  je způsobeno vlivem jevu tzv. elektronového přeskočení, jenž se projevuje v magnetitu vlivem delokalizace elektronů ve vodivostním pásu.

## 4.2 Základní principy Mössbauerovy spektroskopie

Ukazuje se, že v případě řešení problematiky stechiometrie v systému magnetit/maghemit hraje nejdůležitější roli Mössbauerova spektroskopie, která nám přesně kvantifikuje míru stechiometrie na základě analýzy hyperjemných parametrů. Z tohoto hlediska si blíže představíme princip této experimentální metody [15, 19, 20,].

Mössbauerova spektroskopie je založena na jaderné bezdrazové rezonanční absorpci fotonů  $\gamma$ -záření emitovaných jistým druhem excitovaných atomových jader. Mezi jádrem a okolními elektrony dochází k tzv. hyperjemným interakcím, které odrážejí změny v elektrických a magnetických vlastnostech, geometrické struktúře a mřížkových vibracích studovaného materiálu. Tyto hyperjemné interakce ovlivňují energii jaderných hladin, což právě měří Mössbauerova spektroskopie.

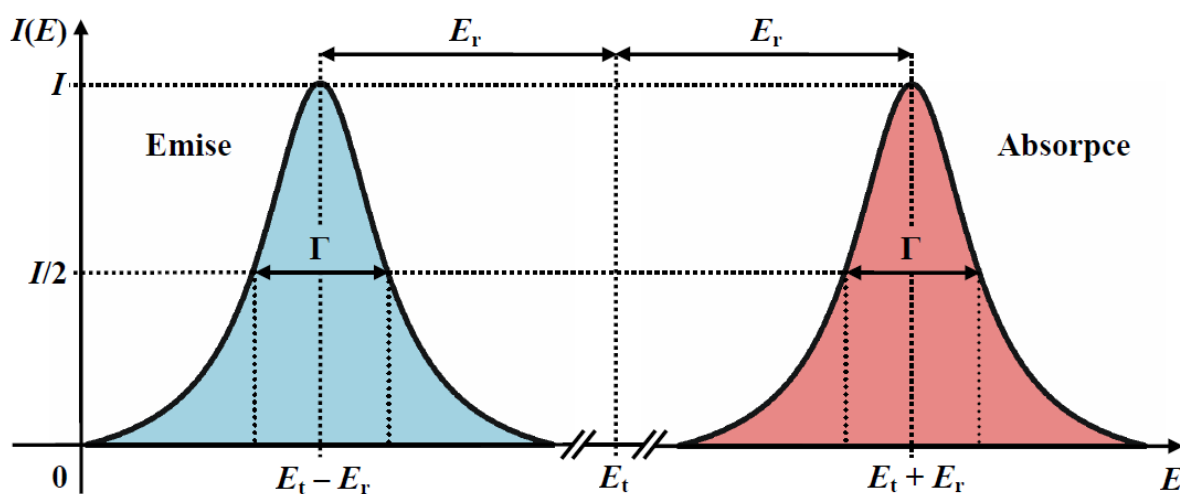
Základem Mössbauerovy spektroskopie je Mössbauerův jev. Při přechodu volného jádra, které se nachází v klidu v excitovaném stavu, do stavu základního, dochází k vyzáření energie ve formě fotonu  $\gamma$ -záření. Tato energie by měla být rovna rozdílu energetických hladin vzbuzeného a základního stavu jádra, ale v důsledku zpětného rázu je menší (viz obr. 4.1).



**Obrázek 4.1.** Emise a bezdrazová jaderná absorpce fotonů  $\gamma$ -záření (převzato z [19]).

Protože foton s sebou odnáší hybnost  $p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}$ , ze zákona zachování hybnosti plyne, že jádro získá stejně velkou hybnost opačného směru, a tím získá i energii

zpětného rázu o velikosti  $E_r = (E_\gamma)^2/(2mc^2)$ , kde  $E_\gamma$  je energie jaderného přechodu,  $m$  je hmotnost jádra a  $c$  je rychlost světla. Energie fotonu vyzářeného volným jádrem je tedy rovna  $E_\gamma^a = E_\gamma - E_r$  (viz obr. 4.2). Poté, co je foton emitován z jednoho jádra, je absorbován jiným jádrem stejného druhu (tzn. jádrem, které má stejný počet protonů a neutronů jako první jádro), nacházejícím se v základním stavu. Tím dojde k excitaci jádra (tj. proběhne rezonanční absorpce). Energie absorbovaného fotonu je  $E_\gamma^a = E_\gamma + E_r$  (viz obr. 4.2).



**Obrázek 4.2.** Posun emisní a absorpční čáry u volných jader v důsledku zpětného rázu (převzato z [19]).

Pravděpodobnost Mössbauerova jevu závisí na velikosti překrytí emisní a absorpční čáry. Je zřejmé, že u výše zmíněného případu k Mössbauerově jevu nedojde, neboť emisní a absorpční čáry jsou od sebe vzdáleny o hodnotu  $2E_r$ . Proto je nutné nějakým způsobem kompenzovat energii zpětného rázu (například zabudováním atomu zářiče do pevné mřížky).

#### 4.2.1 Definice mössbauerovského spektra

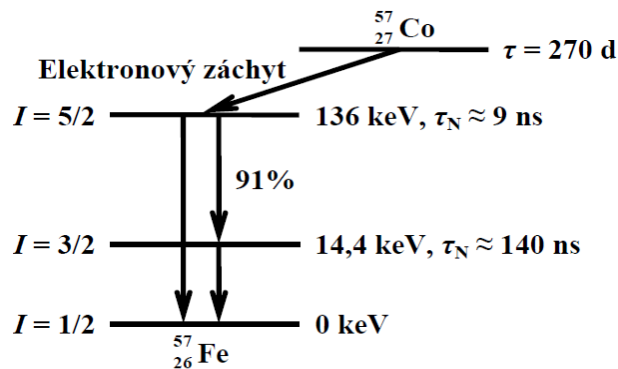
Pro pozorování rezonanční absorpce je důležité, aby energetické stavy jader v zářiči a absorbéru byly totožné. Toho však nelze docílit, kvůli různým hyperjemným interakcím, které působí na jádro v zářiči a na jádro v absorbéru [15, 19, 20]. Proto, abychom získali mössbauerovské spektrum, musíme tuto rozdílnost

vykompenzovat posunem energie emitovaného nebo absorbovaného fotonu  $\gamma$ -záření. K tomuto účelu se využívá Dopplerova jevu, který umožňuje modulaci energie emitovaného  $\gamma$ -záření. V praxi se realizuje relativním pohybem zářiče vůči absorberu.

Emisní čára zářiče s energií přechodu  $E_\gamma$  se tak posune o hodnotu  $\Delta E = E_\gamma \frac{v}{c} \cos\varphi$ ,

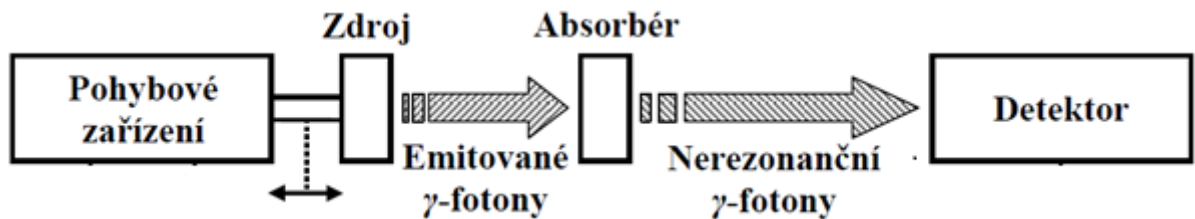
kde  $v$  je rychlost pohybu zářiče,  $c$  je rychlost světla a  $\varphi$  je úhel mezi směrem rychlosti pohybu zářiče a směrem emise fotonu  $\gamma$ -záření. Takovým způsobem se mění překrytí ploch emisní a absorpční čáry, což se projeví různou velikostí rezonanční absorpce  $\gamma$ -záření v absorberu pro danou vzájemnou rychlost  $v$ . Mössbauerovské spektrum tedy udává závislost intenzity fotonů  $\gamma$ -záření, které prošly absorberem a dopadly na plochu detektoru, na relativní rychlosti  $v$  pohybu zářiče vůči absorberu. Minima pro danou rychlost  $v = v_r$  pak odpovídají rezonanční absorpci fotonů  $\gamma$ -záření absorberem.

Zářič tvoří radioaktivní zdroj obsahující mössbauerovsky aktivní izotop ve vzbuzeném stavu (viz obr. 4.3, pro případ  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovy spektroskopie). Absorbérem je zkoumaný materiál, v němž je přítomen stejný izotop, ale v základním stavu. Základní vlastností Mössbauerovy spektroskopie tedy je, že je prvkově a izotopicky selektivní. Pohyb zářiče se obvykle realizuje pomocí elektromechanického měniče.



**Obrázek 4.3.** Rozpadové schéma izotopu  $^{57}\text{Co}$  používaného pro Mössbauerovu spektroskopii s  $^{57}\text{Fe}$ , kde  $\tau$  je poločas rozpadu a  $\tau_N$  je doba života příslušných excitovaných stavů jádra (převzato z [19]).

K detekci prošlých fotonů se používají proporcionální, scintilační nebo polovodičové detektory. Blokové schéma typického mössbauerovského spektrometru je uvedeno na obr. 4.4.



**Obrázek 4.4.** Schématické experimentální uspořádání mössbauerovského spektrometru.

Vlastnosti mössbauerovského spektra jsou řízeny především elektromagnetickými interakcemi jádra s okolními elektrony a ionty. Tyto hyperjemné interakce způsobují změny v energii jaderných energetických hladin, což se projevuje změnou v elektrických, magnetických a vibračních vlastnostech materiálu. Mezi nejvýznamnější parametry mössbauerovských spekter řadíme izomerní (chemický) posun, kvadrupólové štěpení, magnetické štěpení a šířku absorpčních čar.

## 4.2.2 Parametry mössbauerovských spekter

### Izomerní (chemický) přechod

Izomerní (chemický) posun  $\delta$  spektrální čáry absorbéru vzhledem k danému zdroji záření vzniká z důvodu rozdílu v rozměrech jádra v excitovaném a základním stavu a rozdílu mezi elektronovými hustotami v místě mössbauerovsky aktivních jader v zářiči a absorbéru [15, 19, 20]. Izomerní posun závisí na hustotě náboje  $s$ -elektronů v místě jádra, která však může být nepřímo ovlivněna stíněním nábojovými hustotami elektronů ve vyšších elektronových slupkách, což umožňuje monitorovat jevy, které se v nich dějí.

### Kvadrupólové štěpení

Elektrické hyperjemné interakce způsobují jednak posunutí spektrálních čar, a stejně tak i jejich rozštěpení v případě jader s nesféricky rozloženým nábojem, který je charakterizován jaderným kvadrupólovým momentem  $Q$ . Jedná se o jádra ve stavech s jaderným kvantovým číslem  $I > \frac{1}{2}$  [14, 18,19].

Nachází-li se toto jádro v elektrickém poli, pak v přítomnosti nenulového gradientu pole dojde k rozštěpení excitované jaderné hladiny do dvou podhladin, zatímco základní jaderná hladina zůstane nerozštěpena, protože nemá kvadrupólový moment. V takovém případě vykazuje mössbauerovské spektrum strukturu dubletu, v němž jsou obě čáry excitované jaderné hladiny od sebe vzdáleny přímo úměrně hodnotě kvadrupólového štěpení  $\Delta E_Q$ . Jelikož velikost gradientu elektrického pole charakterizuje symetrii rozdělení nábojů v okolí jádra, kvadrupólové štěpení nám dává informace o lokální struktuře v blízkém okolí mössbauerovsky aktivního jádra.

### Magnetické štěpení

Vložíme-li jádro atomu s magnetickým momentem  $\mu$  do konstantního magnetického pole o indukci  $B$  nastane tzv. Zeemanův jev [14, 18, 19]. V mössbauerovském spektru pozorujeme magnetické rozštěpení parametrizování pomocí veličiny hyperjemného magnetického pole  $B_{hf}$ , ke kterému dojde v důsledku magnetické dipólové interakce mezi magnetickým momentem  $\mu$  jádra a magnetickým polem  $B$  v místě jádra. Počet spektrálních čar je určen počtem energetických stavů

v magnetickém poli a výběrovými pravidly, z nichž vyplývá, že jsou dovoleny pouze energetické přechody s  $\Delta m_1 = 0, \pm 1$ , kde  $m_1$  jsou magnetická kvantová čísla. V případě izotopu  $^{57}\text{Fe}$  uvidíme v mössbauerovském spektru změřeném ve vnějším magnetickém poli 6 spektrálních čar (tzv. sextet), přičemž relativní intenzity těchto čar se řídí tzv. Clebsch-Gordanovými koeficienty odrážejícími pravděpodobnost příslušného jaderného přechodu mezi základním a excitovaným stavem mössbauerovsky aktivního jádra, rozštěpeného v důsledku zeemanovského štěpení. Magnetické štěpení pozorujeme v případě, kdy je relaxační čas magnetického momentu jádra železa větší než charakteristický čas Mössbauerovy spektroskopie (odvíjí se od Larmorovy precesní frekvence magnetického momentu jádra železa, přiřazenému první excitované jaderné hladině, tj.  $10^{-8}$  s).

### **Šířka absorpční čáry**

Šířka absorpční čáry  $W$  je experimentálně stanovena z její pološířky  $\Gamma$ . Pro  $W$  přitom obecně platí,  $W \geq W_0 \propto \Gamma = [\hbar \ln(2)]/T_{1/2}$ , kde  $\Gamma$  je přirozená pološířka absorpční čáry a  $T_{1/2}$  je poločas rozpadu excitovaného stavu mössbauerovsky aktivního jádra [14, 18, 19]. Jedním z parametrů, na němž závisí šířka absorpční čáry, je tloušťka absorbéru. S jejím nárůstem dochází k rozšiřování absorpční čáry, což se projeví špatným rozlišením v mössbauerovském spektru. Pro pozorování rezonanční absorpce je tedy nutné, aby se tloušťka absorbéru pohybovala pouze v určitém intervalu hodnot. Dalšími, nicméně významnými faktory ovlivňujícími šířku absorpční čáry, jsou teplota a hyperjemné interakce.



## **II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

## 5 Syntéza a použité experimentální techniky pro fyzikálně-chemickou charakterizaci studovaných nanočásticových systémů maghemit/magnetit

V rámci předložené diplomové práce jsme studovali vliv nestechiometrie na magnetické vlastnosti nanočásticového systému maghemit/magnetit. Za tímto účelem jsme studovali 3 vzorky:

- a) stechiometrický maghemit
- b) stechiometrický magnetit
- c) nestechiometrický maghemit/magnetit

Dále budou studované vzorky označovány následovně:

- a) stechiometrický maghemit → Vzorek A
- b) stechiometrický magnetit → Vzorek B
- d) nestechiometrický maghemit/magnetit → Vzorek C

### 5.1 Syntéza nanočásticových systémů maghemit/magnetit

Vzorek A je komerční nanočásticový systém  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zakoupený od firmy Nanophase Technologies Corporation (USA) pod komerčním názvem NanoTek® Iron Oxide (číslo produktu: Fe-0800-007-025). Pro vlastní charakterizaci a následná měření byl nanočásticový systém  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  používán bez předchozí chemické úpravy.

Vzorky B a C byly připraveny metodou termicky indikované redukce vzorku A. Termicky indukovaná reakce probíhala v komůrce nádstavce rentgenového difraktometru. Nejprve jsme navážili 25 mg maghemitu, který byl následně rovnoměrně rozprostřen do keramického držáku a nakonec byl jeho povrch zarovnan sklem, do roviny určené okrajem držáku.

Nejprve jsme vzorek A zahřáli na 125 °C (s nárůstem 40 °C/min) a poté probíhalo měření difrakčních záznamů s každým nárůstem teploty o 5 °C až po maximální zvolenou teplotu. Z bezpečnostních důvodů docházelo k proplachování

dusíkem před měřením i při chlazení. Celý redukční proces probíhal za přítomnosti vodíku s průtokem 30 ml/min při atmosférickém tlaku. Podmínky syntézy jsou uvedeny v tab. 1.

**Tabulka 1. Podmínky přípravy nestechiometrických magnetitů/maghemitů termickou redukcí maghemitu.**

Označení vzorku	Podmínky syntézy	
	Max. teplota (°C)	Nárůst od 125 °C (°C/min)
Vzorek B	200	0,47
Vzorek C	145	0,43

## 5.2 Použité experimentální charakterizační metody studovaných nanočásticových systémů maghemit/magnetit

### 5.2.1 RTG prášková difrakce

Měření byla prováděna na práškovém difraktometru PANalytical X'PertPRO MPD. Tento přístroj obsahuje CoK $\alpha$  rentgenku o vlnové délce  $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,789 \cdot 10^{-10}$  m (provozní režim 40 kV a 30 mA) a detektor typu X'Celerator. Vzorek byl rozprostřen na středů bezdifrakční destičky a povrch materiálu rovněž zarovnan hladkou plochou rovněž jako při syntéze.

### 5.2.2 Specifická plocha povrchu

Sorpční vlastnosti povrchu nanočástic studovaných vzorků A, B a C byly studovány pomocí metody sorpce plynu. Pomocí této metody jsme schopni stanovit specifickou plochu povrchu nanočástic, odrážející schopnost adsorpce chemických látek na povrch částic. K určení specifické plochy povrchu byla použita tzv. metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller) [20], pomocí níž lze odhadnout počet molekul potřebných pro pokrytí adsorpčního povrchu monovrstvou. Množství adsorbovaného plynu  $V_{\text{ads}}$  (v jednotkách  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) je vynášeno jako závislost na relativním tlaku  $p/p^0$ , což dáva vzniku adsorpční izotermy. Objem monovrstvy je vypočítáván pomocí tzv. BET rovnice [20]. Specifická plocha povrchu na jednotku hmotnosti vzorku je pak počítána z objemu monovrstvy stanovením hodnoty průměrné plochy obsazené jednou molekulou v kompletní vrstvě.

### 5.2.3 Magnetizační měření

Pro magnetizační měření jsme použili magnetometr typu SQUID, MPMS XL-7 vyrobený firmou Quantum Design, USA, který je založen na supravodivém kvantovém interferenčním jevu. Hysterezní smyčky byly změřeny při teplotě 5 a 300 K v rozsahu

vnějších magnetických polí od -7 do +7 T. Magnetizační křivky získané při měření po vychlazení v nulovém magnetickém poli (tj. ZFC křivka) a v nenulovém magnetickém poli (tj. FC křivka) byly měřeny v teplotním intervalu od 5 do 300 K ve vnějších magnetických polích o indukci 0,01 a 0,1 T.<sup>1</sup>

## 5.2.4 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerovská spektra vzorků A, B a C byla změřena v režimu konstantního zrychlení s radioaktivním zářičem typu <sup>57</sup>Co(Rh) o aktivitě 50 mC. Hodnoty izomerního posunu studovaných vzorků jsou vztaženy ke kalibračnímu spektru  $\alpha$ -Fe při 300 K. Tyto spektra byla změřena v nulovém magnetickém poli při teplotách 5 a 300 K. Hodnoty mössbauerovských hyperjemných parametrů, získaných ze všech naměřených mössbauerovských spekter vzorků A, B a C, byly odvozeny pomocí programu MossWinn [10, 21].

## 5.2.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Snímky vzorků A, B a C ze skenovací elektronové mikroskopie byly získány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu typu Hitachi SU-6600 s urychlovacím napětím 5 kV a rozlišením 1,2 nm v režimu sběru sekundárních elektronů. Vzorky byly rozprostřeny po povrchu hliníkové destičky, zafixovány oboustrannou uhlíkovou lepicí páskou a následně vloženy do mikroskopu.

---

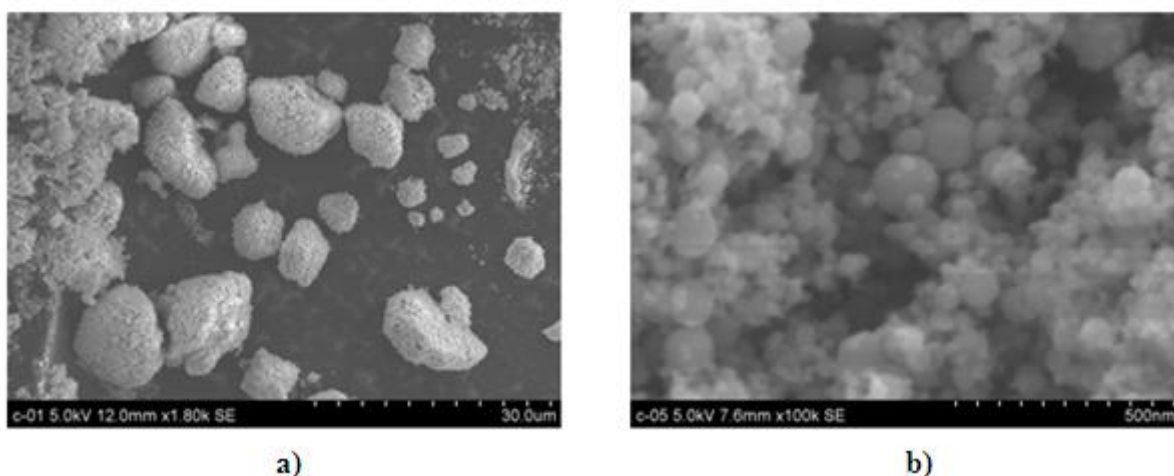
<sup>1</sup> Postup měření těchto magnetizačních křivek je následující. Vzorek je vložen do magnetometru za pokojové teploty, kdy po nacentrování ve velmi malém magnetickém poli (typicky  $\leq 0,0001$  T) je vnější magnetické pole vypnuto. Vzorek je pak v nulovém vnějším magnetickém poli vychlazen z pokojové teploty na nejnižší teplotu dosažitelnou v magnetometru (v našem případě 5 K). Jakmile je vzorek při této teplotě teplotně stabilizovaný, je zapnuto vnější magnetické pole dané intenzity (hodnota intenzity se odvíjí od povahy studovaného magnetického děje) a měříme magnetizaci při ohřevu. Tak získáme ZFC *magnetizaci* (zkratka plyne z anglického spojení „zero-field-cooled“, tj. chlazení bez vnějšího magnetického pole). Jakmile dosáhneme pokojové teploty, magnetické pole stejné intenzity ponecháme zapnuté a vychladíme vzorek, tentokrát v poli, až do nejnižší dosažitelné teploty. Posléze opět ohříváme vzorek a přitom měříme teplotní průběh magnetizace. Výsledkem pak obdržíme FC *magnetizaci* (zkratka plyne z anglického spojení „field-cooled“, tj. chlazení ve vnějším magnetickém poli).

## 6 Souhrn dosažených experimentálních výsledků

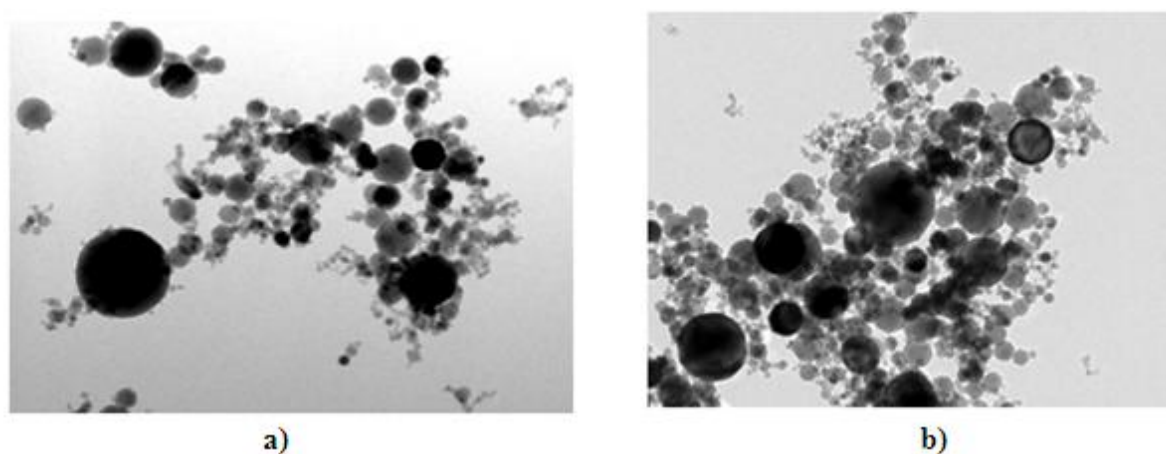
### 6.1 Vzorek A

#### 6.1.1 Snímky z transmisní elektronové mikroskopie TEM a skenovací elektronové mikroskopie SEM

Snímky TEM a SEM studovaného vzorku A jsou uvedeny na obrázcích 6.1 a 6.2. Z nich je patrné, že nanočástice studovaného systému vykazují širokou distribuci velikosti částic. Dále je z těchto snímků patrné, že převažují nanočástice se sférickou morfologií.

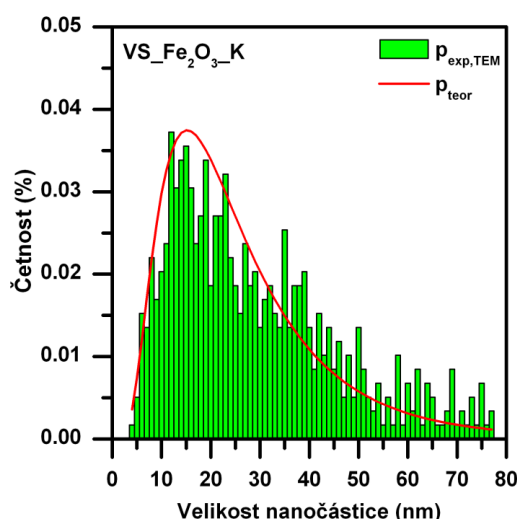


Obrázek 6.1. SEM snímky studovaných nanočástic vzorku A.



Obrázek 6.2. TEM snímky nanočástic zkoumaného vzorku A.

Ve studovaném vzorku A se nachází nanočástice o velikosti přibližně 4 až 77 nm. Na základě statistické analýzy (test dobré shody, tzv.  $\chi^2$  test<sup>2</sup>) na hladině významnosti 80 % [10] jsme ověřili, že distribuce velikosti částic ve studovaném systému je popsitelná pomocí lognormálního rozdělení (viz obr. 6.3), se střední hodnotou 22 nm a rozptylem 1 nm (lognormální rozptyl).



Obrázek 6.3. Distribuce stechiometrického vzorku A.

### 6.1.2 Výsledky práškové rentgenové difrakce

U vzorku A (viz obr 6.4) vidíme ostré difrakční linie odpovídající fázi  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS karta č. 19-0629) s kubickou spinelovou krystalovou strukturou. Díky velké podobnosti difrakčních maxim maghemitu difrakčním liniím magnetitu musíme pro identifikaci typu oxidu železa ve studovaných vzorcích přihlídnout k výsledkům Mössbauerovy spektroskopie. V mössbauerovských spektrech studovaného vzorku se nevyskytují dvojmocné spektrální složky (viz níže), a to potvrzuje, že vzorek A je  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> původu. Analýzou difrakčního profilu vzorku A jsme zjistili hodnotu mřížkové konstanty  $a$  rovnou 8,3522 Å a velikost koherentních domén  $d_{hkl}$  o hodnotě  $\approx$  29 nm.

<sup>2</sup> Test dobré shody ( $\chi^2$  test) [22] – umožňuje říct, s jakou pravděpodobností odpovídá teoreticky navržené rozdělení experimentálnímu, tj.

$$\chi^2 = N \sum_{i=1}^n \frac{(p_{\text{exp},i} - p_{\text{teor},i})^2}{p_{\text{teor},i}}$$

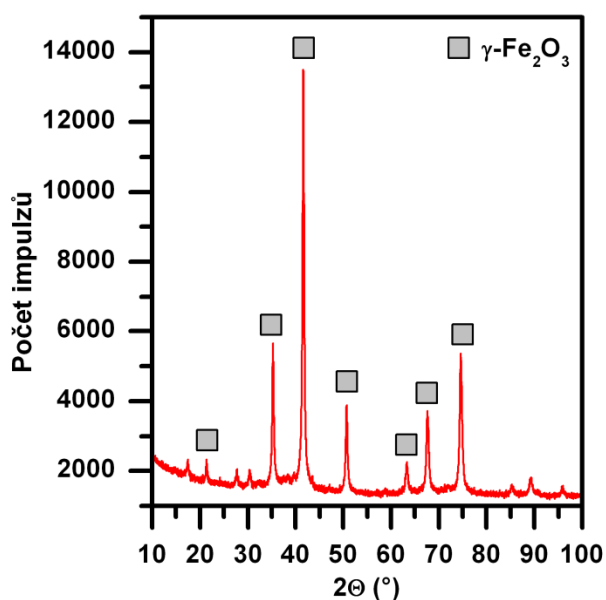
kde  $N$  je počet měření,  $p_{\text{exp},i}$  je experimentální pravděpodobnost  $i$ -té třídy a  $p_{\text{teor},i}$  je teoretická pravděpodobnost  $i$ -té třídy dané distribuční funkcí.

Velikost koherentní domény jsme odvodili pomocí Scherrerovy rovnice [23]

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

kde  $K$  je tvarový faktor (v případě kulových nanočástic,  $K = 0,89$ ),  $\lambda$  je

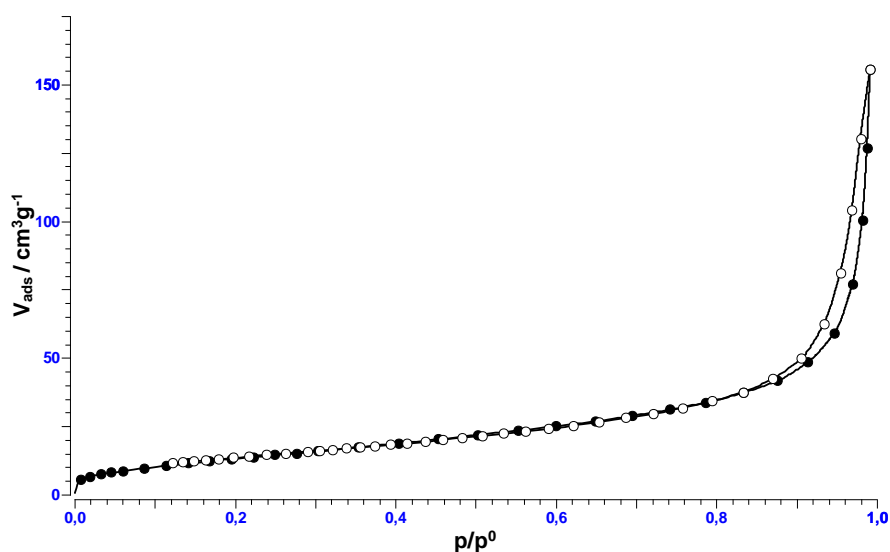
vlnová délka použitého rentgenovského záření,  $b$  je pološířka nejintenzivnějšího difrakčního maxima a  $\theta$  je úhel odpovídající poloze nejintenzivnějšího difrakčního maxima.



Obrázek 6.4. Difrakční záznam vzorku A.

### 6.1.3 Výsledky ze specifické plochy povrchu

Výsledky měření specifické plochy povrchu můžeme vidět na obr. 6.5. Použitím tzv. BET rovnice jsme vypočítali specifickou plochu povrchu, která je rovna  $\approx 65 \text{ m}^2/\text{g}$ .





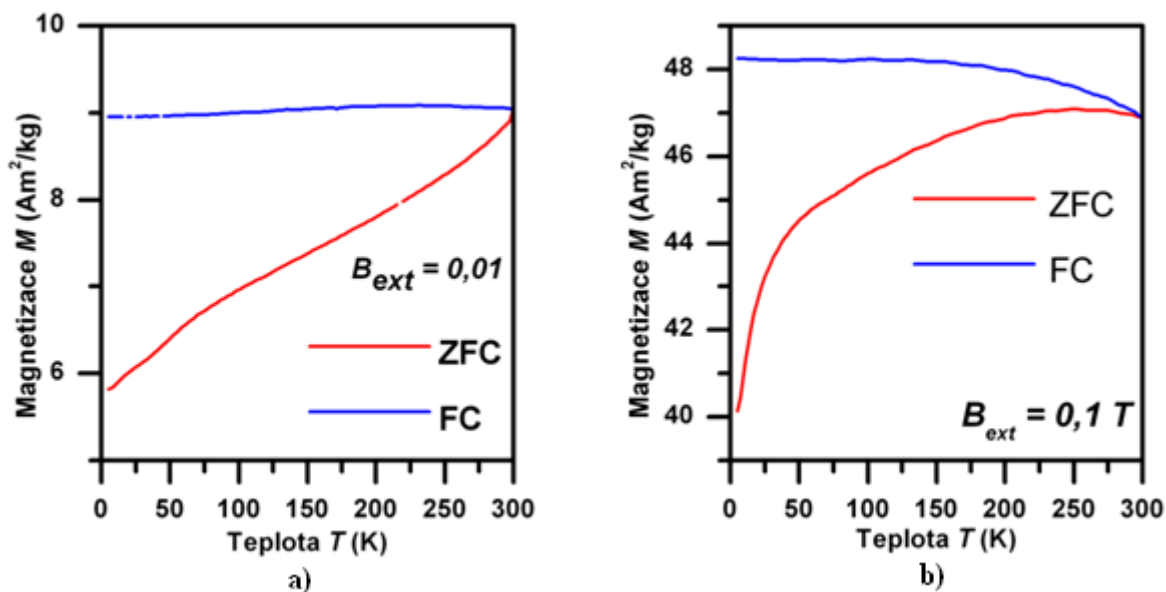
**Obrázek 6.5.** *Adsorpčně-desorpční izotermy vzorku A.*

#### 6.1.4 Výsledky magnetizačních měření

Výsledky magnetizačních měření vzorku A můžeme vidět na obr. 6.6 a 6.7. Obr. 6.6 popisuje ZFC a FC magnetizační křivky změřené v polích 0,01 a 0,1 T. Je známo, že ZFC a FC křivky podávají informaci o relaxačních magnetických dějích vyskytujících se v nanočásticových systémech. Můžeme z nich odvodit následující chování [2]:

1. Výskyt maxima v ZFC křivce indikuje střední blokovací teplotu v systému; střední blokovací teplota odpovídá nejpravděpodobnější velikosti nanočástic v systému.
2. Teplota, při které se FC a ZFC křivka rozcházejí, přísluší blokovací teplotě největších částic systému; tato teplota se nazývá teplota ireverzibility.
3. Rozdíl mezi střední blokovací teplotou a teplotou ireverzibility lze vnímat jako kvantitativní míru distribuce velikosti částic.
4. Z chování FC křivky lze soudit míru mezičásticových interakcí v systému. Čím menší gradient tato křivka má, tím silnější mezičásticové interakce probíhají mezi nanočásticemi v systému.

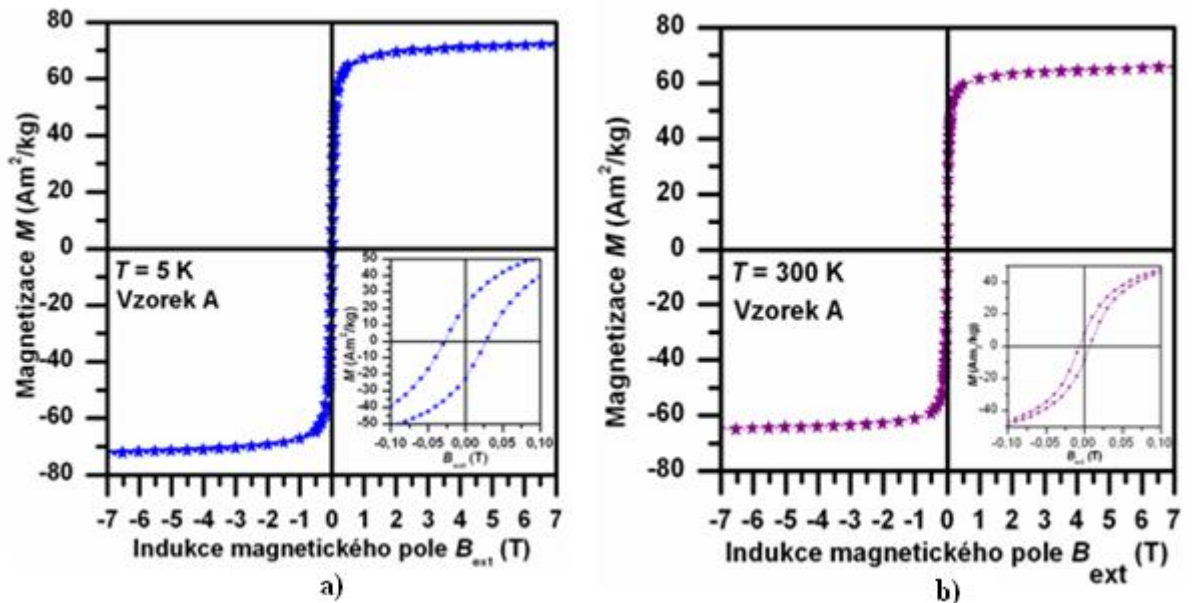
Nanočásticový charakter studovaného vzorku je demonstrován oddělením ZFC a FC křivek. V měření v poli 0,01 T nepozorujeme žádné maximum v ZFC křivce. To signalizuje, že střední blokovací teplota nanočásticového systému je nad 300 K. Se zvětšováním vnějšího magnetického pole se střední blokovací teplota posouvá k nižším teplotám. V našem případě vidíme, že při poli 0,1 T se střední blokovací teplota nachází při teplotě asi 250 K. Pokles střední blokovací teploty s intenzitou vnějšího magnetického pole lze očekávat v důsledku ovlivnění superparamagnetického relaxačního jevu vnějším magnetickým polem. Dále je z naměřených dat patrné, že teplota ireverzibility se v obou případech nachází nad 300 K. Takový výrazný rozdíl mezi střední blokovací teplotou a teplotou ireverzibility potvrzuje širokou distribuci velikosti částic (mohli jsme si již všimnout ve výše uvedených TEM a SEM snímcích). Z profilu FC křivky dále vyplývá výskyt mezičásticových interakcí, které budou převážně výměnného typu v důsledku agregace nanočástic (viz obr. 6.1 a 6.2).



**Obrázek 6.6.** ZFC a FC magnetizační křivky vzorku A změřené v polích a) 0,01 T a b) 0,1 T.

Hysterezní smyčky studovaného vzorku jsou ukázány na obr. 6.7 a z nich odvozené hysterezní parametry jsou shrnuty v tabulce 2. Při 5 K vykazuje hysterezní smyčka nenulovou hysterezi, což značí, že magnetické nanočástice se nachází v zablokovaném stavu. Pozorujeme, že při 5 K je hodnota saturační magnetizace snížena oproti hodnotě typické pro makroskopický maghemit (přibližně 80 Am<sup>2</sup>/kg) [24]. Toto snížení je odrazem nanočásticového charakteru studovaného vzorku. Nanočásticový původ vzorku je navíc demonstrován hodnotou koercitivity (přibližně 20 mT), která je naopak větší než hodnota charakteristická pro makroskopický maghemit (přibližně 10 – 15 mT) [24]. I přes to, že je systém složen z nanočástic, pozorujeme výrazně vysokou hodnotu remanentní magnetizace svědčící o příhodných magnetických vlastnostech pro aplikaci těchto studovaných nanočástic. Studovaný systém tudíž po vložení do vnějšího magnetického pole vykazuje výraznou magnetickou odezvu. S narůstající teplotou klesají hodnoty hysterezních parametrů. Při pokojové teplotě však stále z pohledu doby měření na SQUID magnetometru (přibližně 10 s) pozorujeme hysterezi, která odráží skutečnost, že ne všechny nanočástice již přešly do superparamagnetického stavu. Z pokojové hysterezní smyčky je patrné, že nanočásticový systém nabývá saturace při velmi nízkých polích (okolo 1 T). Tato skutečnost je opět důležitá z hlediska praktického využití tohoto nanočásticového systému, kdy se vyžadují vysoké hodnoty magnetizace a nasycení při velmi nízkých

vnějších magnetických polích. Stojí za povšimnutí, že při nízké teplotě je hysterezní smyčka nesymetrická kolem počátku. To poukazuje na výskyt mezičásticových interakcí, které mají za následek, že obzvláště povrchové vrstvy nanočástic nejsou magneticky homogenní (atomové magnetické momenty nacházející se v povrchových vrstvách nanočástice nejsou orientovány do stejného směru jako atomové magnetické momenty nacházející se v jádře nanočástice).



Obrázek 6.7. Hysterezní smyčky vzorku A změřené při teplotách a) 5 K a b) 300 K.

Tabulka 2. Parametry hysterezních smyček vzorku A, změřené při teplotách 5 K a 300 K, kde  $M_{\max+}$  (7 T) je maximální magnetizace v poli 7 T,  $M_{\max-}$  (-7 T) je maximální magnetizace v poli -7 T,  $B_{C+}$  je kladná koercitivita,  $B_{C-}$  je záporná koercitivita,  $M_{R+}$  je kladná remanentní magnetizace a  $M_{R-}$  je záporná remanentní magnetizace.

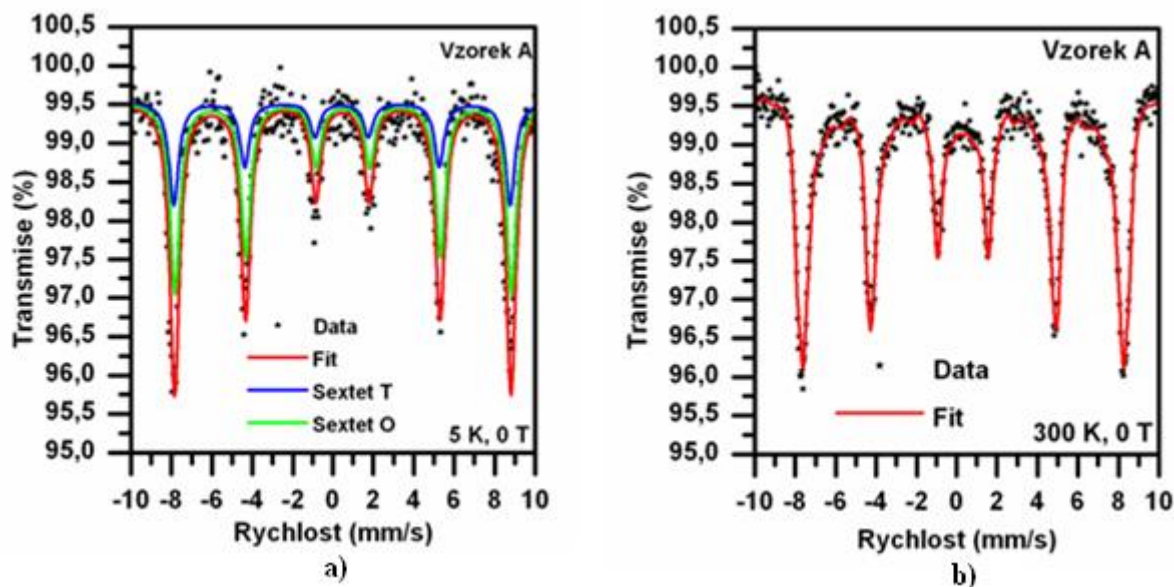
$T$ (K)	Vzorek	$M_{\max+}$ (7 T) (Am <sup>2</sup> /kg)	$M_{\max-}$ (-7 T) (Am <sup>2</sup> /kg)	$B_{C+}$ (T)	$B_{C-}$ (T)	$M_{R+}$ (Am <sup>2</sup> /kg)	$M_{R-}$ (Am <sup>2</sup> /kg)
5	A	72,2672	-72,2563	0,0276	-0,0280	21,7502	-22,3242
300	A	65,4408	-65,1058	0,0069	-0,0069	8,3274	-8,3081

### 6.1.5 Mössbauerovská měření

Mössbauerovská spektra studovaného vzorku A, změřená při pokojové teplotě a teplotě 5 K a bez vnějšího magnetického pole, jsou zobrazena na obr. 6.8 a z nich odvozené hyperjemné parametry jsou shrnuty v tabulce 3.

Při pokojové teplotě pozorujeme jeden sextet, který je nesymetrický, tj. intenzity první, druhé a třetí spektrální čáry jsou výraznější v porovnání s intenzitami čtvrté, páté a šesté spektrální čáry. To naznačuje, že je nutné proložit spektrum dvěma sextety, které budou mít velmi blízké hodnoty hyperjemných parametrů. Abychom mohli použít model se dvěma sextety, je nutné změřit mössbauerovské spektrum při stejné teplotě, ale s použitím vnějšího magnetického pole. Navíc je patrné, že rezonanční čáry nejsou lorentzovského tvaru, což naznačuje přítomnost tzv. kolektivních magnetických excitací, které se ve spektru projevují zakřivením rezonančních čar směrem do středu spektra. Existence kolektivních magnetických excitací znemožňuje rozlišení dvou spektrálních komponent. Nicméně odvozené hyperjemné parametry odpovídají hodnotám parametrů pro  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10, 23]. Jakmile teplota klesá, kolektivní magnetické excitace postupně ustávají a při 5 K již nejsou pozorovatelné. Zde je již možné využít model dvou sextetů pro interpretaci nízkoteplotního mössbauerovského spektra. Opět získané hyperjemné parametry přísluší  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vidíme, že Mössbauerova spektroskopie je účinnější nástroj k rozlišení maghemitu od magnetitu na rozdíl od rentgenovské práškové difrakce, která nerozliší tyto dvě fáze v důsledku překrytí difrakčních linií obou fází. Navíc z poměru jednotlivých sextetů při nízké teplotě vyplývá, že se jedná o stechiometrický maghemit. Pro stechiometrický maghemit platí, že spektrální poměr sextetů je 5:3 (62,5 ku 37,5 %) [15].

Díky existenci dvou krystalograficky neekvivalentních pozic ve struktuře maghemitu očekáváme výskyt dvou sextetů; jeden sextet pocházející od tetraedrických pozic a druhý sextet pocházející od oktaedrických pozic. V souladu s očekáváním, při pokojové teplotě hodnoty izomerního posunu odpovídají trojmocným iontům železa ve vysoko spinovém stavu. Kubická struktura maghemitu je dále potvrzena nulovou hodnotou kvadrupólového štěpení, které odráží sférickou nábojovou symetričnost okolí iontů železa. Hodnota hyperjemného pole při pokojové teplotě je nižší než hodnota hyperjemného pole pro objemový maghemit (přibližně 50 T). Snížení hyperjemného pole je opět důsledkem nanočásticového charakteru vzorku [2].



**Obrázek 6.8.** Mössbauerovská spektra studovaného vzorku A změřená bez vnějšího magnetického pole a při teplotě a) 5 K a b) 300 K.

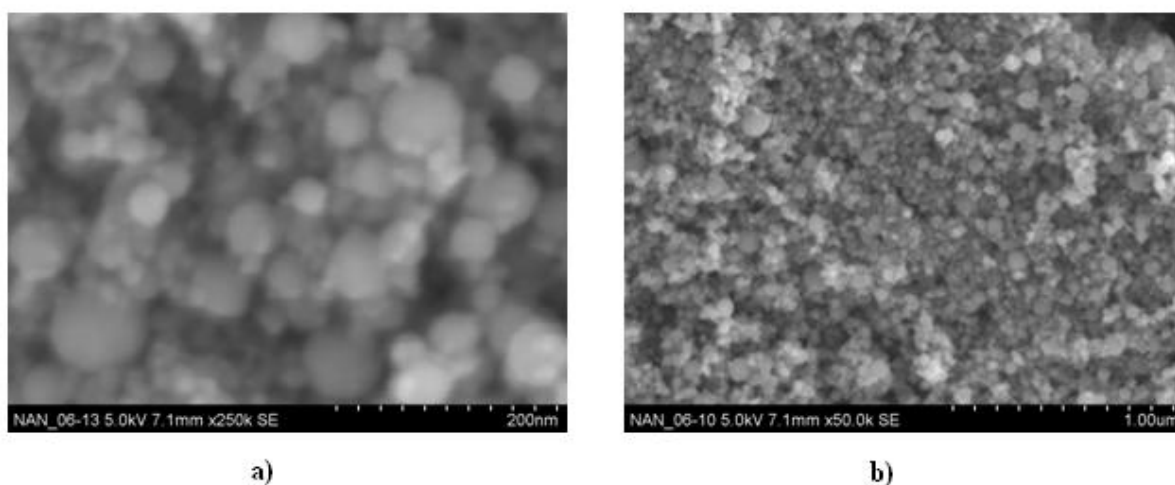
**Tabulka 3.** Hyperjemné parametry studovaného vzorku A, odvozené z odpovídajících mössbauerovských spekter měřených bez pole a při různých teplotách, kde  $T$  je teplota měření,  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B_{hf}$  je hyperjemné magnetické pole,  $B_{ef}$  je efektivní magnetické hyperjemné pole,  $\Gamma$  je pološířka spektrální čáry a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých složek.

$T$	Vzorek	Složky	$\delta$	$\Delta E_Q$	$B_{hf}$	RA	Přiřazení
			$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,3$	$\pm 1$	
(K)			(mm/s)	(mm/s)	(T)	(%)	
300	A	Sextet	0,32	-0,01	44,5	100	$Fe^{3+}$ magneticky uspořádaný
5	A	Sextet T	0,44	0,00	51,7	32	tetraedrické $Fe^{3+}$ uspořádané
		Sextet O	0,50	0,00	51,8	68	oktaedrické $Fe^{3+}$ uspořádané

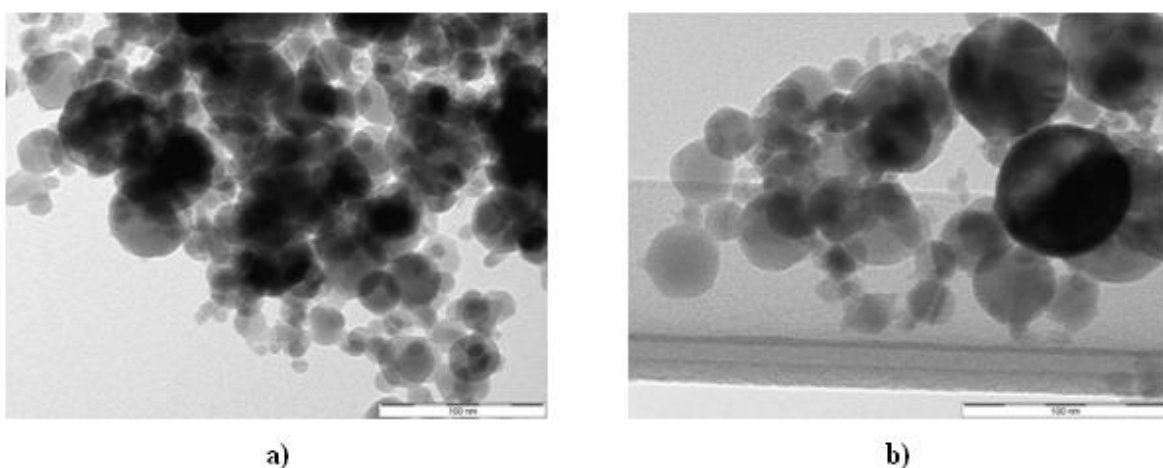
## 6.2 Vzorek B

### 6.2.1 Snímky z elektronové mikroskopie SEM a TEM

Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie a transmisní elektronové mikroskopie studovaného vzorku B jsou zobrazeny na obr. 6.9 a 6.10. Obdobně jako u vzorku A je patrné, že nanočástice jsou kulového tvaru.

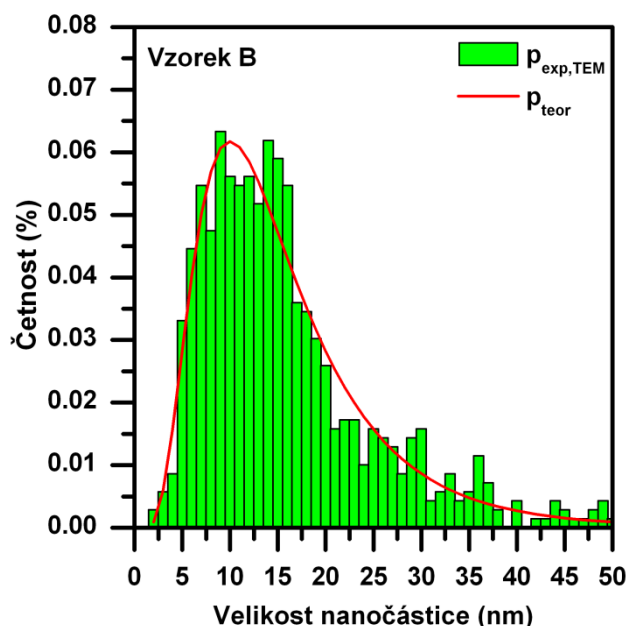


Obrázek 6.9. SEM snímky studovaného nanočásticového vzorku B.



Obrázek 6.10. TEM snímky studovaného nanočásticového vzorku B.

Ve studovaném vzorku B se nachází nanočástice o velikosti přibližně 2 až 50 nm. Na základě statistické analýzy (test dobré shody, tzv.  $\chi^2$  test) na hladině významnosti 75 % jsme ověřili, že distribuci velikosti částic ve studovaném vzorku B můžeme popsat pomocí lognormálního rozdělení (viz obr. 6.11), se střední hodnotou velikostí částic 13,59 nm a lognormální směrodatnou odchylkou 0,55 nm (lognormální rozptyl).

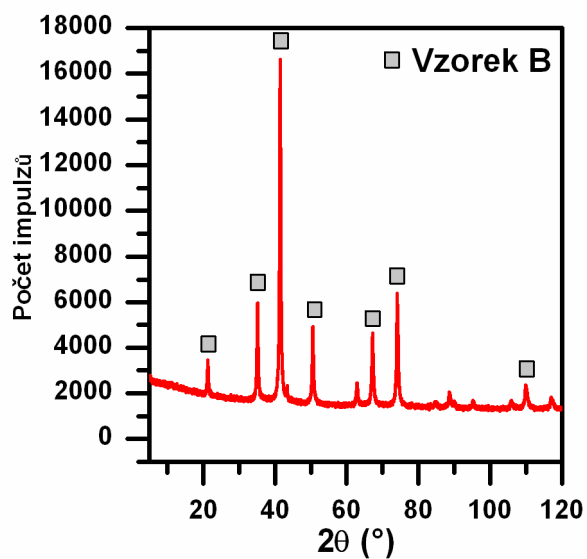


Obrázek 6.11. Distribuce velikosti částic vzorku B.

## 6.2.2 Výsledky rentgenové práškové difrakce

Rentgenový difrakční záznam našeho studovaného vzorku B je zobrazen na obrázku 6.12. Z difrakčního záznamu vzorku B lze analogicky jako u vzorku A vyčíst, že kromě magnetitu/maghemitu se ve studovaném vzorku nenachází žádné další příměsi. Jinými slovy studovaný nanosystém je jednofázový.

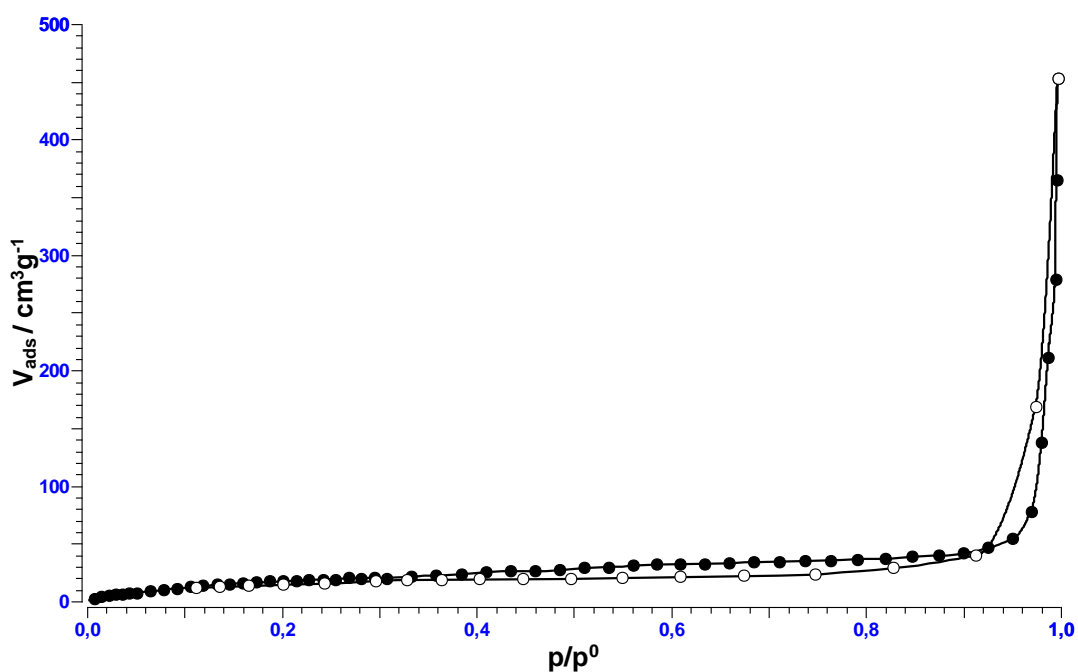
Analýzou difrakčního profilu vzorku B jsme zjistili hodnotu mřížkové konstanty  $a$  rovnou 8,3871 Å a velikost koherentních domén  $d_{\text{hkl}}$  o hodnotě  $\approx 26$  nm. Velikost koherentní domény jsme odvodili pomocí Scherrerovy rovnice (viz kap. 6.1.2).



Obrázek 6.12. Difrakční záznam vzorku B.

### 6.2.3 Výsledky ze specifické plochy povrchu

Výsledky měření specifické plochy povrchu můžeme vidět na obr. 6.13. Použitím tzv. BET rovnice jsme vypočítali specifickou plochu povrchu, která je rovna  $\approx 74 \text{ m}^2/\text{g}$ .



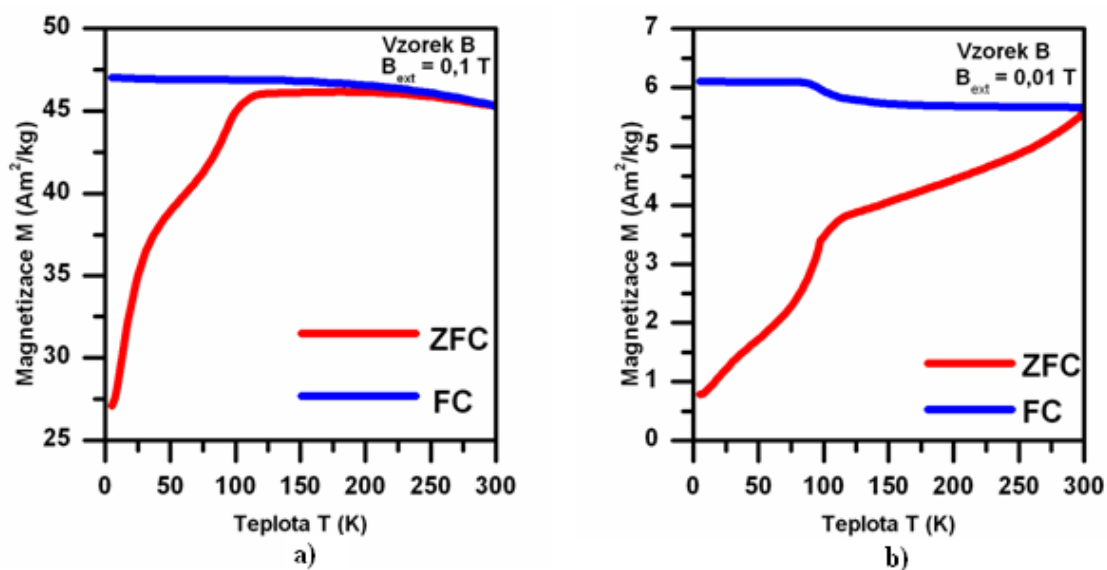
Obrázek 6.13. Adsorpčně-desorpční izotermy vzorku B.



## 6.2.4 Výsledky magnetizačních měření

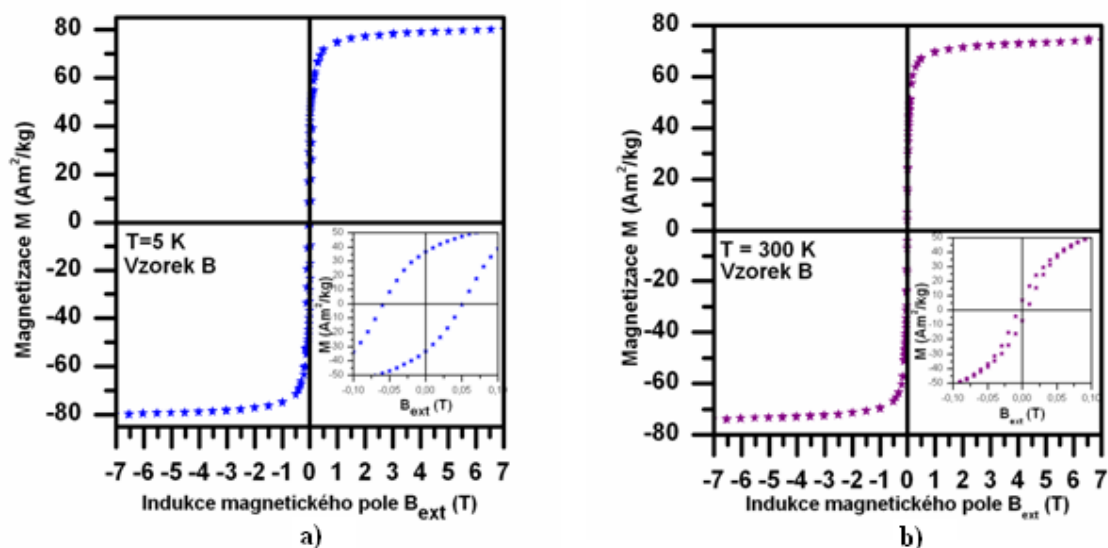
Výsledky magnetizačních měření vzorku B můžeme vidět na obr. 6.14 a 6.15. Obr. 6.14 popisuje ZFC a FC magnetizační křivky změřené v polích 0,01 a 0,1 T, obr. 6.14 popisuje hysterezní smyčky změřené při teplotě 5 a 300 K a z nich odvozené hysterezní parametry jsou shrnuty v tabulce 4.

Ze ZFC a FC křivek vzorku B pozorujeme výskyt dvou zajímavých přechodů. První přechod se děje při teplotě 115 K, kdy dochází k prudké změně magnetizace studovaného vzorku. Takovéto chování magnetizace je typické pro magnetit vykazující Verweyův přechod. S tímto magnetickým přechodem se mění elektrické a strukturní vlastnosti magnetitu. Kromě Verweyova přechodu lze detekovat další typ magnetického přechodu, který probíhá kolem teploty 50 K. Tento přechod odpovídá blokovacímu mechanismu magnetických momentů nanočástic magnetitu. Nad touto teplotou magnetické momenty nanočástic vstupují do superparamagnetického stavu, což je rovněž potvrzeno z měření hysterezní smyčky tohoto nanosystému při pokojové teplotě, kdy nepozorujeme žádnou hysterezi. Tudíž tomuto přechodu odpovídá blokovácí teplota, která je závislá na magnetickém poli, při kterém měření probíhá. Zatímco při 0,1 T je hodnota blokovácí teploty kolem 50 K, v případě měření při 0,01 T se hodnota blokovácí teploty nachází okolo 75 K. Tato závislost blokovácí teploty na vnějším magnetickém poli potvrzuje dynamické chování magnetických momentů jednotlivých nanočástic systému.



**Obrázek 6.14.** ZFC a FC magnetizační křivky vzorku B změřené v polích a) 0,1 T a b) 0,01 T.

Hysterezní smyčka při 5 K vykazuje výraznou hysterezi s koercitivitou přibližně 50 mT. Tato hodnota koercitivity je vyšší než hodnota koercitivity pro makroskopický magnetit (od 25 – 40 mT). Tato zvýšená hodnota koercitivity odráží sníženou velikost nanočástic, je totiž známo, že se zmenšující velikostí částic roste hodnota koercitivity. Rovněž pozorujeme, že hodnota saturační magnetizace (85 Am<sup>2</sup>/kg) je nižší než v případě makroskopického magnetitu (95 Am<sup>2</sup>/kg). To rovněž potvrzuje nanočásticový charakter systému.



Obrázek 6.15. Hysterezní smyčky vzorku B měřené při teplotách a) 5 K a b) 300 K.

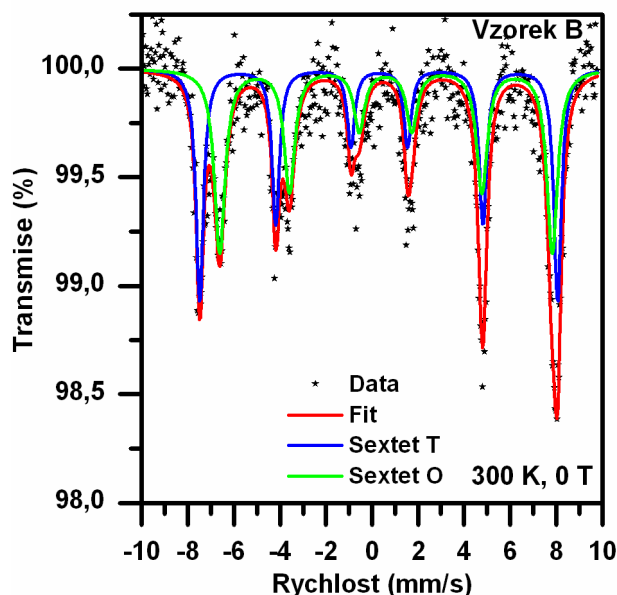
Tabulka 4. Parametry hysterezních smyček vzorku B, změřené při teplotách 5 K a 300 K, kde  $M_{\max+}$  (7 T) je maximální magnetizace v poli 7 T,  $M_{\max-}$  (-7 T) je maximální magnetizace v poli -7 T,  $B_{C+}$  je kladná koercitivita,  $B_{C-}$  je záporná koercitivita,  $M_{R+}$  je kladná remanentní magnetizace a  $M_{R-}$  je záporná remanentní magnetizace.

T	Vzorek	$M_{\max+}$ (7 T)	$M_{\max-}$ (-7 T)	$B_{C+}$	$B_{C-}$	$M_{R+}$	$M_{R-}$
(K)		(Am <sup>2</sup> /kg)	(Am <sup>2</sup> /kg)	(mT)	(mT)	(Am <sup>2</sup> /kg)	(Am <sup>2</sup> /kg)
5	B	80,05	-80,03	50,73	-58,88	36,76	-33,09
300	B	74,70	-74,18	6,29	-6,31	7,01	-6,96

## 6.2.5 Mössbauerovská měření

Mössbauerovské spektrum studovaného vzorku B naměřené při pokojové teplotě a bez přítomnosti vnějšího magnetického pole je zobrazeno na obr. 6.16.

U vzorku B pozorujeme výskyt dvou spektrálních sextetových komponent. Z detailní analýzy vyplývá, že první sextet odpovídá tetraedrickým pozicím ve struktuře magnetitu, zatímco druhý sextet odráží přítomnost oktaedrických pozic ve struktuře magnetitu. Hyperjemné parametry (viz tab. 5) obou sextetů odpovídají hodnotám očekávaným pro magnetit. Jestliže je magnetit nestechiometrický, pozorujeme změnu ve spektrálním poměru obou sextetových komponent a posun hodnoty izomerního posunu sextetu od oktaedrických pozic směrem k nižším hodnotám. Z hodnot poměru spektrálních složek a izomerních posunů vyplývá, že vzorek B je magnetit téměř stechiometrický. Pro zcela stechiometrický magnetit platí, že spektrální poměr ploch oktaedrického sextetu / tetraedrickému sextetu je rovný 2/1. V důsledku rozlišení jednotlivých složek již při pokojové teplotě nebylo potřeba měřit spektra při nízkých teplotách a ve vnějších magnetických polích.



**Obrázek 6.16.** Mössbauerovská spektra studovaného vzorku B změřená bez vnějšího magnetického pole a při teplotě 300 K.

*Tabulka 5. Hyperjemné parametry studovaného vzorku B, odvozené z odpovídajícího mössbauerovského spektra měřeného za pokojové teploty a bez vnějšího magnetického pole, kde T je teplota měření,  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B_{hf}$  je hyperjemné magnetické pole,  $\Gamma$  je pološířka spektrální čáry a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých složek.*

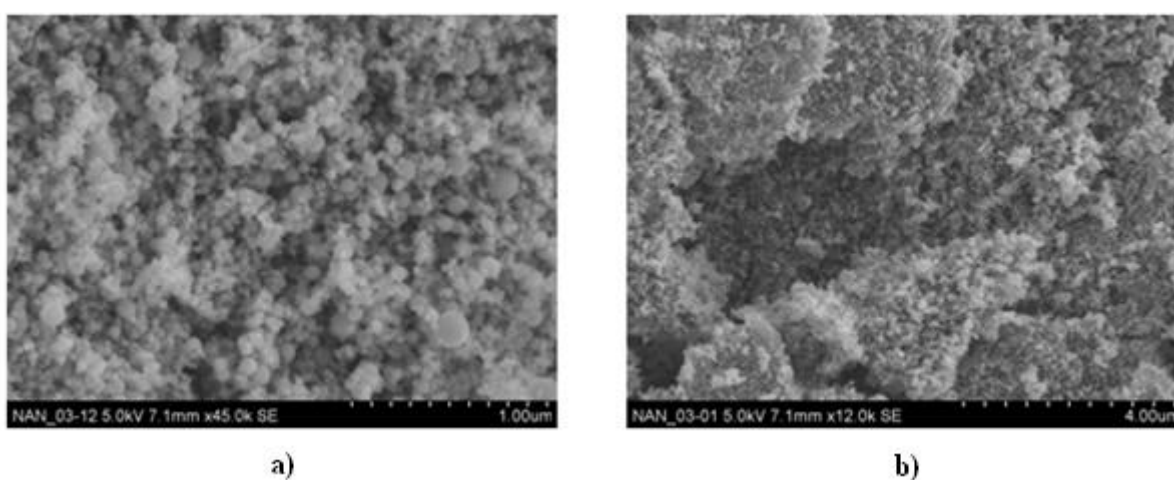
<i>T</i> (K)	<i>Vzorek</i>	<i>Složky</i>	$\delta$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ (mT)	$\Gamma$ $\pm 0,01$ (mm/s)	<i>RA</i> $\pm 1$ (%)	<i>Přiřazení</i>
300	Vzorek B	Sextet T	0,30	-0,03	48,3	0,40	47	Fe <sup>3+</sup> v tetraedrických pozicích
		Sextet O	0,60	0,01	44,9	0,57	53	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> v oktaedrických pozicích

## 6.3 Vzorek C

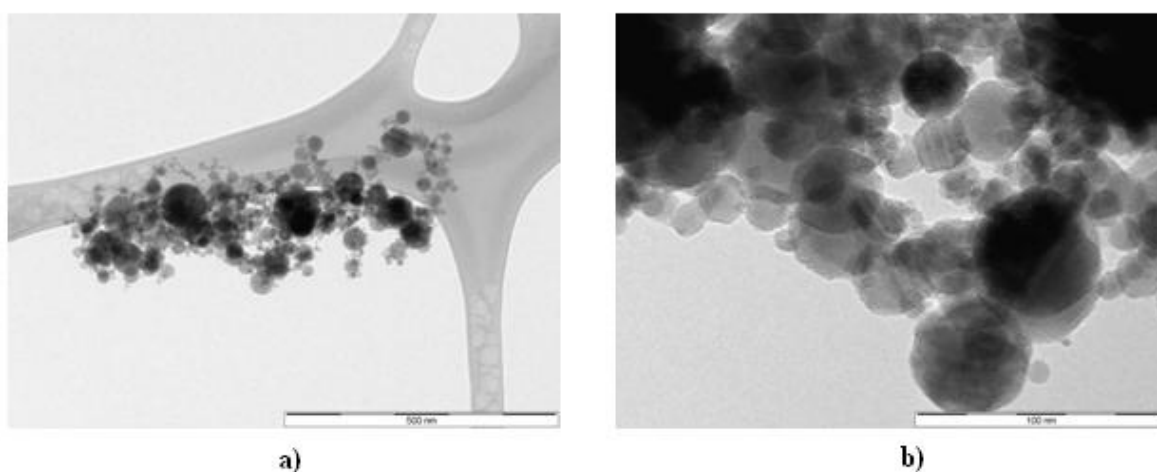
### 6.3.1 Snímky z elektronové mikroskopie SEM a TEM

Snímky ze skenovací a transmisní elektronové mikroskopie studovaného vzorku C jsou zobrazeny na obr. 6.17 a 6.18.

Z nich je patrné, že nanočástice jsou kulového tvaru a jsou přibližně stejně velké jako nanočástice ve vzorku B (viz obr. 6.9 a 6.10).

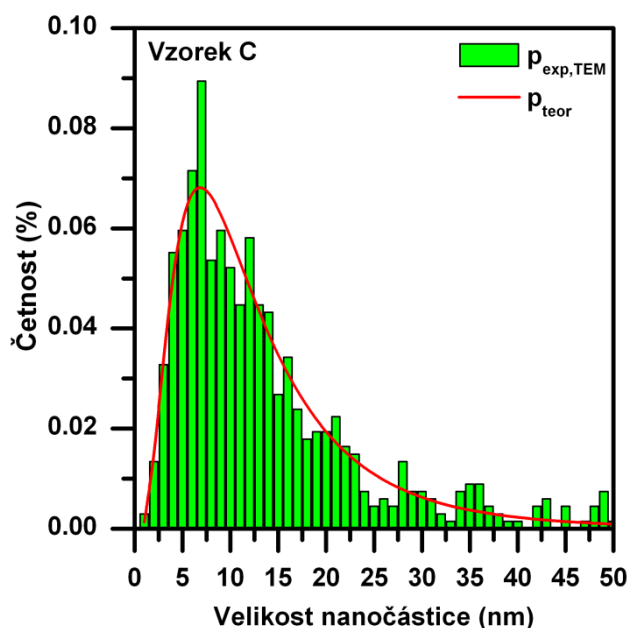


Obrázek 6.17. SEM snímky studovaného nanočásticového vzorku C.



Obrázek 6.18. TEM snímky nanočástic zkoumaného vzorku C.

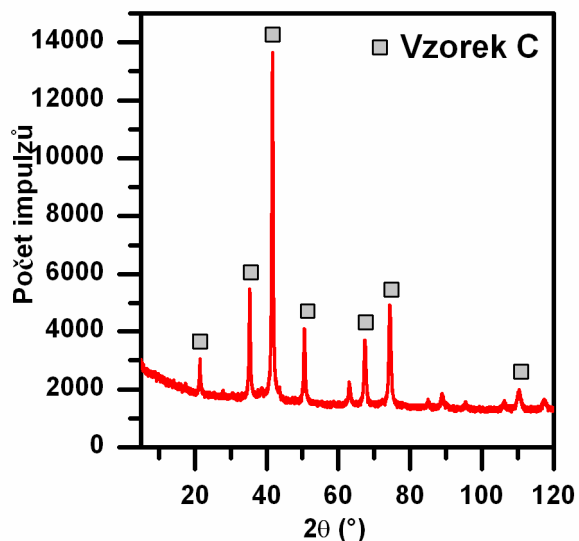
Ve studovaném vzorku C pozorujeme nanočástice o velikosti přibližně 1 až 50 nm. Na základě statistické analýzy (test dobré shody, tzv.  $\chi^2$  test) na hladině významnosti 99 % jsme ověřili, že lognormální rozdělení popisuje distribuci velikosti částic ve studovaném vzorku C (viz obr. 6.19), se střední hodnotou velikostí částic 10,76 nm a lognormální směrodatnou odchylkou 0,68 nm (lognormální rozptyl).



**Obrázek 6.19.** *Distribuce velikosti částic vzorku C.*

### 6.3.2 Výsledky rentgenové práškové difrakce

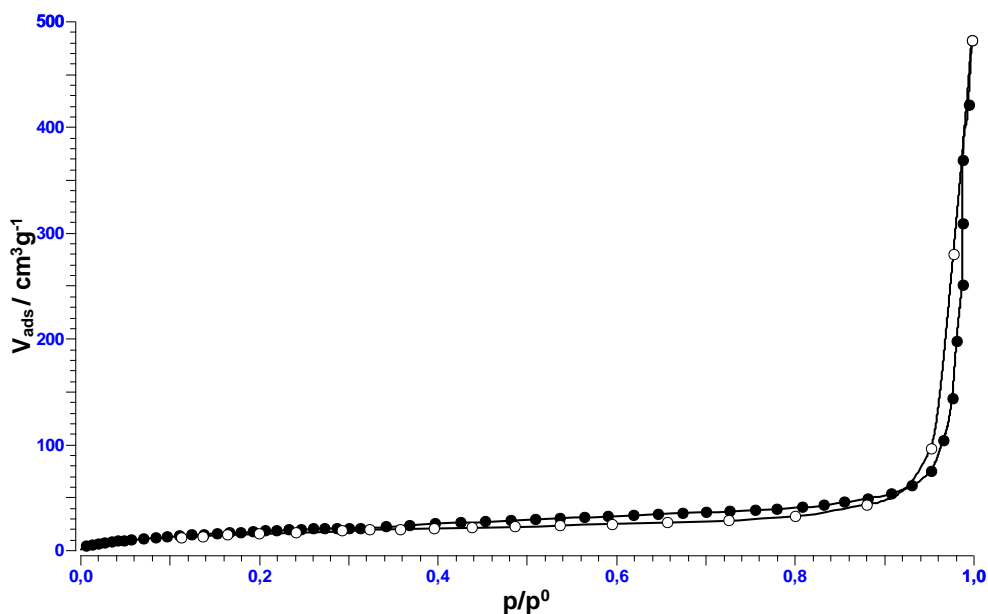
Rentgenový difrakční záznam našeho studovaného vzorku C je zobrazen na obrázku 6.20. Z difrakčního záznamu vzorku C lze vyčíst, že kromě magnetitu/maghemitu se ve studovaném vzorku nenachází žádné další příměsi. Jinými slovy studovaný nanosystém je jednofázový. Analýzou difrakčního profilu vzorku C jsme zjistili hodnotu mřížkové konstanty  $a$  rovnou 8,3871 a velikost koherentních domén  $d_{hkl}$  o hodnotě  $\approx 28$  nm. Velikost koherentní domény jsme odvodili pomocí Scherrerovy rovnice (viz kap. 6.1.2).



Obrázek 6.20. Difrakční záznam vzorku C.

### 6.3.3 Výsledky ze specifické plochy povrchu

Výsledky měření specifické plochy povrchu můžeme vidět na obr. 6.21. Použitím tzv. BET rovnice jsme vypočítali specifickou plochu povrchu, která je rovna  $\approx 72 \text{ m}^2/\text{g}$ .

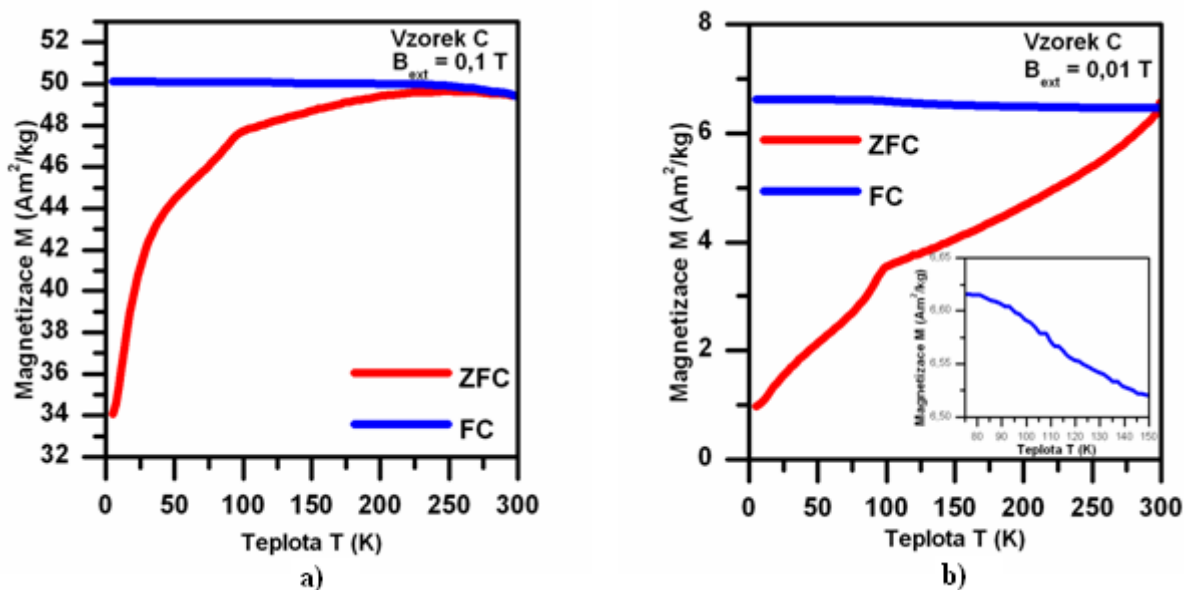


Obrázek 6.21. Adsorpčně-desorpční izotermy vzorku C.

### 6.3.4 Výsledky magnetizačních měření

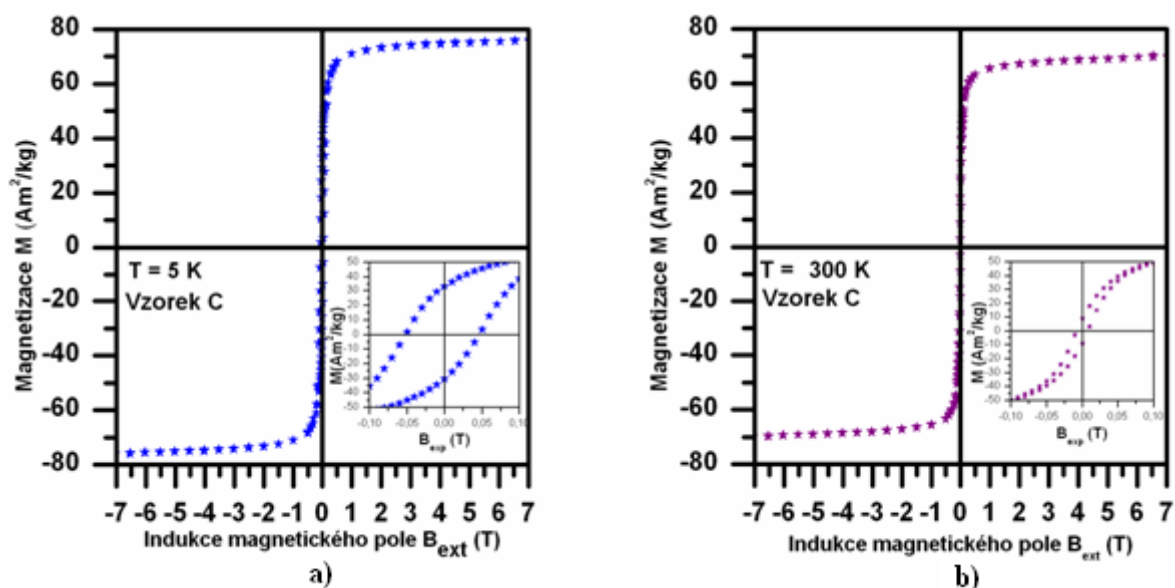
Výsledky magnetizačních měření vzorku C můžeme vidět na obr. 6.22 a 6.23. Obr. 6.22 popisuje ZFC a FC magnetizační křivky změřené v polích 0,01 a 0,1 T, obr. 6.23 popisuje hysterezní smyčky změřené při teplotě 5 a 300 K a z nich odvozené hysterezní parametry jsou shrnuty v tabulce 6.

U vzorku C je profil ZFC a FC křivek kvalitativně totožný jako u vzorku B. Opět pozorujeme výskyt dvou magnetických přechodů, jeden spojený s Verweyovým přechodem a druhý spojený s přechodem z nízkoteplotního zablokovaného stavu do vysokoteplotního superparamagnetického stavu. Jelikož blokovací teplota nanosystému se nachází okolo 50 K, lze z tohoto usoudit, že se nezměnila velikost ani velikostní distribuce systému. Jinými slovy nanočástice vzorku B a C vykazují stejnou střední velikost a stejnou funkci popisující distribuci velikosti částic. Kromě toho je stejná velikost částic u obou studovaných systémů demonstrována stejnou hodnotou koercitivity při 5 K. Na rozdíl od vzorku B se Verweyova teplota přechodu u vzorku C nachází pod 100 K. To je typický projev nestechiometrie; s klesající stechiometrií magnetitu klesá hodnota teploty Verweyova přechodu. Dalším důkazem nestechiometrie vzorku C je posun saturační magnetizace směrem k nižším hodnotám ( $80 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ) očekávaným pro stechiometrický maghemit.



Obrázek 6.22. ZFC a FC magnetizační křivky vzorku C změřené v polích a) 0,1 T a b) 0,01 T.





Obrázek 6.23. Hysterezní smyčky vzorku C změřené při teplotách a) 5 K a b) 300 K.

Tabulka 6. Parametry hysterezních smyček vzorku C, změřené při teplotách 5 K a 300 K, kde  $M_{\max+}$  (7 T) je maximální magnetizace v poli 7 T,  $M_{\max-}$  (-7 T) je maximální magnetizace v poli -7 T,  $B_{C+}$  je kladná koercitivita,  $B_{C-}$  je záporná koercitivita,  $M_{R+}$  je kladná remanentní magnetizace a  $M_{R-}$  je záporná remanentní magnetizace.

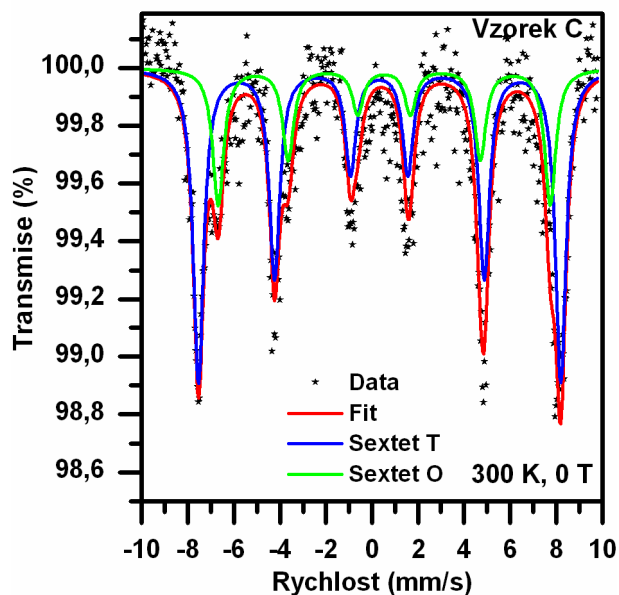
T	Vzorek	$M_{\max+}$ (7 T)	$M_{\max-}$ (-7 T)	$B_{C+}$	$B_{C-}$	$M_{R+}$	$M_{R-}$
(K)		(Am <sup>2</sup> /kg)	(Am <sup>2</sup> /kg)	(mT)	(mT)	(Am <sup>2</sup> /kg)	(Am <sup>2</sup> /kg)
5	C	75,99	-75,93	46,1	-51,9	33,11	-30,58
300	C	69,81	-69,83	7,4	-7,4	8,77	-8,77

### 6.3.5 Mössbauerovská měření

Mössbauerovské spektrum studovaného vzorku C naměřené při pokojové teplotě a bez přítomnosti vnějšího magnetického pole je zobrazeno na obr. 6.24.

U vzorku C pozorujeme opět výskyt dvou spektrálních sextetových komponent. Z detailní analýzy hodnot hyperjemných parametrů vyplývá, že první sextet přísluší tetraedrickým pozicím ve struktuře magnetitu, zatímco druhý sextet odráží přítomnost

oktaedrických pozic ve struktuře magnetitu. Hodnoty hyperjemných parametrů (viz tab. 7) obou magneticky rozštěpených komponent odpovídají hodnotám očekávaným pro magnetit. Jestliže je magnetit nestechiometrický, pozorujeme změnu ve spektrálním poměru obou sextetových komponent a posun hodnoty izomerního posunu sextetu od oktaedrických pozic směrem k nižším hodnotám. Z hodnot poměru spektrálních složek a izomerních posunů vyplývá, že vzorek C je magnetit nestechiometrický.



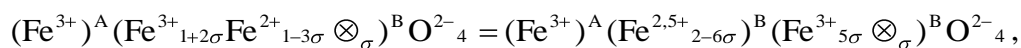
**Obrázek 6.24.** Mössbauerovské spektrum studovaného vzorku C změřené při pokojové teplotě a bez působení vnějšího magnetického pole.

**Tabulka 7.** Hyperjemné parametry studovaného vzorku C, odvozené z odpovídajícího mössbauerovského spektra měřeného za pokojové teploty a bez vnějšího magnetického pole, kde T je teplota měření,  $\delta$  je izomerní posun,  $\Delta E_Q$  je kvadrupólové štěpení,  $B_{hf}$  je hyperjemné magnetické pole,  $\Gamma$  je pološířka spektrální čáry a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých složek.

$T$ (K)	Vzorek	Složky	$\delta$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ $\pm 0,01$ (mm/s)	$B_{hf}$ $\pm 0,3$ (mT)	$\Gamma$ $\pm 0,01$ (mm/s)	RA $\pm 1$ (%)	Přiřazení
300	Vzorek C	Sextet T	0,32	0,01	48,9	0,56	68	$Fe^{3+}$ v tetraedrických pozicích
		Sextet O	0,53	0,00	44,8	0,58	32	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$ v oktaedrických pozicích

## 7 Diskuze

Pojmem nestechiometrický magnetit obvykle rozumíme magnetit  $\text{Fe}_{3-\sigma}\text{O}_4$ , vystižitelný stechiometrickou rovnicí:



kde symbol A označuje tetraedrickou pozici, symbol B označuje oktaedrickou pozici,  $\otimes$  je vakance a  $\sigma$  je parametr nabývající hodnot  $0 < \sigma < 1/3$ . Je-li  $\sigma = 0$ , dostáváme stechiometrický magnetit, je-li  $\sigma = 1/3$ , dostáváme stechiometrický maghemit, který tudíž představuje nejvýše oxidovanou formu magnetitu.

V prezentované práci byly studovány tři nanočásticové systémy lišící se v míře nestechiometrie. U vzorku A se jedná o stechiometrický maghemit, zatímco vzorek B je stechiometrický magnetit a vzorek C představuje nestechiometrický maghemit/magnetit.

Jak již bylo řečeno výše (kap. 4), míru nestechiometrie lze určit pomocí některých experimentálních měřicích metod. Nejčastěji se k tomuto účelu využívá RTG záznamů, magnetizační měření a Mössbauerovy spektroskopie.

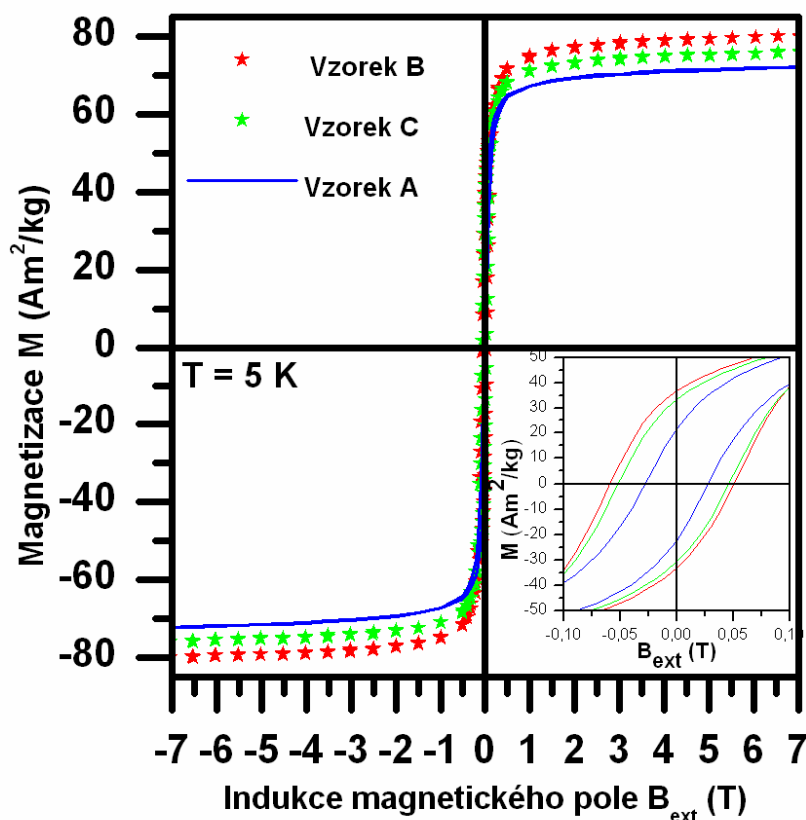
Ze snímků z transmisní a ze skenovací elektronové mikroskopie lze říci, že v našich studovaných systémech jde o nanočástice kulového tvaru s téměř shodnou velikostí částic pro všechny tři vzorky a podobnou velikostní distribucí popsatelnou pomocí lognormální distribuční křivky. Bohužel nám tyto měření nevyovídají nic o míře nestechiometrie vzorků, jelikož nestechiometrie nemá vliv na velikost částic ani na absorpci. Plocha povrchu studovaných vzorků stanovená pomocí BET metody vychází podobně ( $\approx 65 \text{ m}^2/\text{g}$  pro vzorek A,  $\approx 74 \text{ m}^2/\text{g}$  pro vzorek B a  $\approx 72 \text{ m}^2/\text{g}$  pro vzorek C) v rámci experimentální chyby měření (přibližně 5 %). To je očekávatelný výsledek, neboť plocha povrchu nanočástic je řízena její velikostí. Jelikož studované nanosystémy vykazují podobnou střední velikost a velikostní distribuci bude tomu odpovídat podobná plocha povrchu.

Naopak míru nestechiometrie jsme schopni určit např. pomocí RTG záznamů. V našem případě pozorujeme, že postupujeme-li oxidací  $\text{Fe}^{2+}$  iontů od stechiometrického magnetitu ke stechiometrickému maghemitu, mění se hodnoty mřížkové konstanty. Pro vzorek A je  $a = 8,3522 \text{ \AA}$ , pro vzorek B je  $a = 8,3871 \text{ \AA}$

a pro vzorek C je  $a = 8,3777 \text{ \AA}$ . Ze změny těchto hodnot vyplývá, že s rostoucí mírou oxidace klesá mřížkový parametr, tzn., že nestechiometrie se projevuje změnou mřížkových parametrů; její hodnota se nachází v intervalu od  $\approx 8,3522$  do  $\approx 8,3871 \text{ \AA}$ . Tento fakt je důsledkem toho, že  $\text{Fe}^{3+}$  ionty mají menší iontový poloměr než  $\text{Fe}^{2+}$  ionty. Navíc jsou do struktury zabudovávány vakance, které mají tendenci redukovat velikost jednotkové buňky. Kvantitativně nelze ze změny hodnoty mřížkového parametru určit změny stechiometrie, neboť zde obecně neexistuje lineární závislost mezi počtem zoxidovaných  $\text{Fe}^{2+}$  iontů a hodnotou mřížkového parametru [8].

Další metodou použitelnou pro určení míry nestechiometrie jsou magnetizační měření. Ze ZFC a FC křivek pozorujeme, že s postupnou oxidací nám mizí Verweyova teplota (teplota Verweyova přechodu klesá k nižším hodnotám). Zatímco u vzorku A nepozorujeme Verweyův přechod vůbec, tak u vzorku B pozorujeme Verweyův přechod okolo 115 K a u vzorku C okolo 100 K. Snížení Verweyovy teploty je dáno tím, že s oxidací  $\text{Fe}^{2+}$  iontů klesá počet dostupných párů  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , mezi kterými probíhá přeskok elektronů (podstata vodivosti magnetitu nad Verweyovým přechodem). Klesne-li počet  $\text{Fe}^{2+}$  iontů ve struktuře pod určitou kritickou mez, přeskok elektronu již není možný a důsledkem tohoto poklesu je mizení Verweyova přechodu tzn. čím je magnetit více nestechiometrický, tím pozorujeme teplotu Verweyova přechodu při nižších teplotách až nad jistou mírou nestechiometrie Verweyův přechod zcela vymizí.

Z hysterezních smyček (viz obr. 7.1) vidíme, že míra nestechiometrie má vliv na hysterezní parametry. Nejvýznamněji se nestechiometrie projevuje v hodnotách saturační magnetizace ( $M_S$ ). Pro vzorek A je  $M_S \approx 72 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , pro vzorek B je  $M_S \approx 80 \text{ Am}^2/\text{kg}$  a pro vzorek C je  $M_S \approx 76 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . S rostoucí mírou nestechiometrie klesá hodnota saturační magnetizace v důsledku oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  iontů na  $\text{Fe}^{3+}$  ionty. To je způsobeno tím, že s rostoucí mírou nestechiometrie je celková magnetizace řízena trojmocnými ionty železa v oktaedrických pozicích. Dále se míra nestechiometrie projevuje v hodnotách koercitivity. Je známo, že stechiometrický magnetit vykazuje vyšší hodnotu koercitivity ( $\approx 25 - 40 \text{ mT}$ ) než stechiometrický maghemit ( $\approx 10 - 15 \text{ mT}$ ) [25]. Z naměřených dat je vidět, že rostoucí míra nestechiometrie magnetitu se projevuje sníženou hodnotou koercitivního pole, díky přechodu na maghemit.



Obrázek 7.1. Porovnání hysterezních smyček vzorků A, B a C změřených při teplotě 5 K.

Nakonec se dostáváme k hodnocení míry nestechiometrie pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Mössbauerova spektroskopie je jedna z mála experimentálních metod, která umí rozlišit dvojmocné a trojmocné ionty v krystalové struktuře materiálu. Je známo, že  $\text{Fe}^{2+}$  ionty vykazují vyšší hodnotu izomerního posunu a nižší hodnotu hyperjemného magnetického pole oproti  $\text{Fe}^{3+}$  iontům [10]. Pro stechiometrický magnetit nad Verweyovou teplotou tudíž pozorujeme dva zřetelně odlišené sextety (jeden patřící  $\text{Fe}^{3+}$  iontům sedících v tetraedrických pozicích krystalové struktury a druhý odpovídající  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  iontům v oktaedrických pozicích). V důsledku elektronového přeskočení mezi  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ionty pozorujeme efektivní valenční stav 2,5+ a klesá-li počet iontů  $\text{Fe}^{2+}$  v oktaedrických pozicích, tak se efektivní valence v oktaedrických pozicích zvyšuje a blíží se hodnotě 3+. To se projevuje poklesem hodnoty izomerního posunu a zvýšením hodnoty hyperjemného magnetického pole.

Navíc spektrální poměr O sextetu ubývá v důsledku vzniku vakantních míst.

U vzorku A pozorujeme jeden asymetrický sextet (viz obr. 6.8) s hodnotou izomerního posunu typickou pro  $\text{Fe}^{3+}$  ionty ve vysokospinovém stavu ( $S = 5/2$ , viz tab. 3). Asymetrický sextet vypovídá o přítomnosti dvou spektrálních složek, které nejsou rozlišitelné v důsledku blízkých hodnot jejich hyperjemných parametrů, tj. typické pro maghemit; jejich rozlišení by bylo možné v přítomnosti vnějšího magnetického pole. Ve spektru nepozorujeme žádnou spektrální komponentu odpovídající  $\text{Fe}^{2+}$  iontům, což vypovídá o přítomnosti maghemitu majícího stechiometrickou povahu.

U vzorku B pozorujeme naopak dva rozlišitelné sextety (jeden pro  $\text{Fe}^{3+}$  ionty v tetraedrických pozicích a druhý příslušející  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  iontům v oktaedrických pozicích (viz obr. 6.16). Izomerní posun O sextetu a hodnota jeho hyperjemného pole jsou blízké hodnotám očekávaným v případě stechiometrického magnetitu [10]. Spektrální poměr T:O sextetu není ale roven 1:2 (viz tab. 5), což odpovídá přítomnosti jistého počtu vakancí a z toho vyplývá, že se nejedná o zcela stechiometrický magnetit.

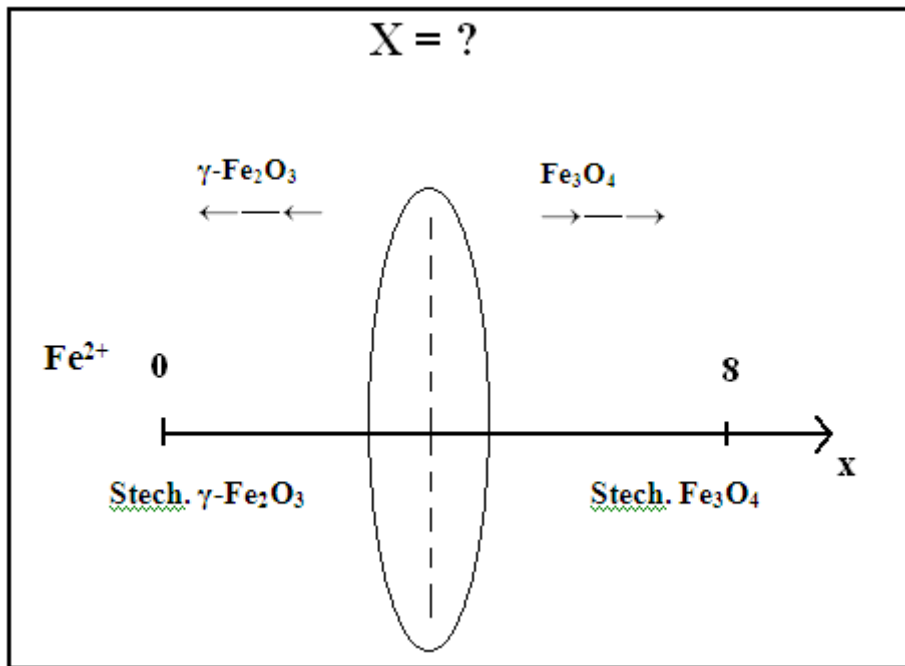
U vzorku C opět pozorujeme výskyt dvou zřetelných sextetů, avšak izomerní posun pro O sextet je menší, než hodnota odpovídající O sextetu ve vzorku B (viz tab. 7). To znamená, že u vzorku C je vyšší zastoupení  $\text{Fe}^{3+}$  iontů v oktaedrických pozicích než u vzorku B. Z tohoto tvrzení je zřetelné, že Mössbauerova spektroskopie nám efektivně umožňuje monitorovat míru nestechiometrie skrze hodnoty hyperjemných parametrů oktaedrického sextetu.

## 8 Závěr

V předložené diplomové práci jsme zkoumali 3 nanočásticové systémy: stechiometrický maghemit (vzorek A), stechiometrický magnetit (vzorek B) a nestechiometrický maghemit/magnetit (vzorek C). Jedná se o oxidy železa, které řadíme mezi nejvýznamnější a nejdůležitější magnetické materiály pro aplikaci v různých odvětvích (technologických, medicínských atd.), tzn., že obě tyto fáze mají obrovský aplikační potenciál. Jeden z možných problémů, který by mohl mít vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti maghemitu versus magnetitu, je nestechiometrie, způsobená částečnou oxidací  $\text{Fe}^{2+}$  iontu.

Cílem této diplomové práce tedy bylo studium míry nestechiometrie a především jejího vlivu na magnetické vlastnosti nanočástic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a tudíž na jejich aplikační potenciál. V rámci této studie jsme dokázali pomocí mnoha experimentálních metod, že nestechiometrie se projevuje změnou mřížkových parametrů krystalografické struktury, změnou hodnot hysterezních parametrů a změnou mössbauerovských hyperjemných parametrů. V důsledku těchto změn lze říci, že nestechiometrie nemá žádný zásadní vliv na magnetické vlastnosti a na aplikační potenciál studované nestechiometrické fáze. Tím pádem je možné využívat celou řadu syntetických postupů, jejichž výsledkem jsou produkty nestechiometrických fází, neboť tyto fáze mají srovnatelné aplikační vlastnosti jako jejich stechiometrické protějšky.

Otázkou však stále zůstává, zda onen nestechiometrický vzorek je bližší k  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nebo k  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . I když víme, že nestechiometrie nemá žádný zásadní vliv na vlastnosti materiálu, tak stále nejsme schopni kvantifikovat, tedy stanovit počet  $\text{Fe}^{2+}$  iontů, pod kterým by zmizel Verweyův přechod (viz obr. 8.1).



**Obrázek 8.1.** K otázce stanovení kritické hodnoty počtu  $Fe^{2+}$  iontů ( $X$ ), při kterém mizí Verweyův přechod.



## 9 Seznam použité literatury

1. POOLE, Charles P., OWENS, Frank J. *Introduction to Nanotechnology*. 1. vyd. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003, 400 s. ISBN 9780471079354.
2. DORMANN, J. L., FIORANI, D., TRONC, E. Magnetic relaxation in fine-particle systems. In *Advances in Chemical Physics, Vol. 98*, 1. vyd. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997, s. 283-494.
3. GUNTHER, L. Quantum tunneling of magnetization. *Physics World*, 1990, 2, 28-34.
4. PANKHURST, Q. A., CONNOLLY, J., JONES, S. K., DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicině. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2003, 36, R167-R181.
5. BERRY, C. C., CURTIS, A. S. G. Functionalization of magnetic nanoparticle for applications in biomedicině. *Journal of Applied Physics D-Applied Physics*, 2003, 36, R198-R206.
6. GUPTA, A. K., GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 2005, 26, 3995-4021.
7. TARTAJ, P., MORALES, M. P., VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S., GONZALES-CARRENO, T., SERNA, C. J. The preparations of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Applied Physics D-Applied Physics*, 2003, 36, R182-R197.
8. GORSKI, C. A., SCHERER, M. M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. *American Mineralogist*, 2010, 95, 1017-1026.
9. ZBORIL, R., MASHLAN, M. PETRIDIS, D. Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. *Chemistry of Materials*, 2002, 14, 969-982.
10. CORNELL, R. M., SCHWERTMANN U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2. vyd. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2003, 664 s. ISBN 3527302743.
11. SIVULA, K., ZBOŘIL, R., LE FORMAL, F., ROBERT, R., WEIDENKAFF, A., TUČEK, J., FRYDRYCH, J., GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach. *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132, 7436-7444.
12. KAŠLÍK, J. *Teplotně indukované strukturní změny v systému magnetit – maghemit*. Olomouc: Univerzita Palackého. Přírodovědecká fakulta. Katedra experimentální fyziky, 2011. 71 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Jan Filip, PhD.

13. ŠEDĚNKOVÁ, V. *Spinové vychýlení u nanočástic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a jeho studium pomocí Mössbauerovy spektroskopie ve vnějším magnetickém poli*. Olomouc: Univerzita Palackého. Přírodovědecká fakulta. Katedra experimentální fyziky, 2011. 75 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
14. TUČEK, J., ZBORIL, R., PETRIDIS, D. Maghemite Nanoparticles by View of Mössbauer Spectroscopy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, 6, 926-947.
15. VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S., MORALES, M. P., SERNA, C.J. Continuous production of maghemite ultrafine powders by laser pyrolysis. *Materials Letters*, 1998, 35, 227-231.
16. DA COSTA, G. M., DE GRAVE, E., VANDENBERGHE, R. E. Mössbauer studie of magnetite and Al-substituted maghemite. *Hyperfine Interactions*, 1998, 117, 207-243.
17. DORIGUETTO, A.C., FERNANDES, N.G., PERSIANO, A.I.C., NUNES FILHO, E., GRENECHE, J.M., FABRIS, J.D. Characterization of a natural magnetite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003, 30, 249-255.
18. GIBB, T. Ch. *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. 1. vyd. London: Chapman & Hall Ltd., 1976, 254 s. ISBN 0470297433.
19. DICKSON, Dominic P. E., BERRY, Frank J. (editoři). *Mössbauer Spectroscopy*, 1. vyd. Cambridge: Cambridge University Press, 1986, 286 s. ISBN 0521261015.
20. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, F. SINK, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 1. vyd. Cambridge: Academic Press, 1999, 467 s. ISBN 0125989202.
21. GREENWOOD, N. N., GIBB, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*. 1. vyd. London: Chapman & Hall Ltd., 1971, 659 s. ISBN 0412107104.
22. ANDĚL, J. *Matematická statistika*, 1. vyd. Praha, Bratislava: SNTL-ALFA, 1978, 346 s. ISBN 8001012859.
23. PATTERSON, A.L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 1939, 56, 978-982.
24. O'HANDLEY, R. C. *Modern Magnetic Materials, Principles and Applications*, 1. vyd. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000, 768 s. ISBN 0471155667.