

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Studium magnetického chování nanočástic ϵ -Fe₂O₃ pomocí
Mössbauerovy spektroskopie ve vnějších magnetických polích**

Vypracoval:

Studijní obor:

Studijní rok:

Vedoucí diplomové práce:

Bc. Ondřej Malina

Nanotechnologie

2011/2012

Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Jiřího Tučka, Ph.D., za použití literatury uvedené v závěru práce.

V Olomouci dne 20.04.2012

.....

Rád bych poděkoval vedoucímu své diplomové práce, Mgr. Jiřímu Tučkovi, PhD., za poskytnuté odborné rady, konzultace a za pomoc při zpracování práce.

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora:	Bc. Ondřej Malina
Název práce:	Studium magnetického chování nanočástic ϵ - Fe_2O_3 pomocí Mössbauerovy spektroskopie ve vnějších magnetických polích
Typ práce:	Magisterská
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Rok obhajoby:	2012
Počet stran:	64
Počet příloh:	0
Jazyk:	Čeština
Abstrakt:	ϵ - Fe_2O_3 představuje jeden z aplikačně nejslibnějších polymorfů oxidu železitého, neboť vykazuje vysokou hodnotu koercitivity při pokojové teplotě, spřažené magnetoelektrické vlastnosti a feromagnetickou rezonanci v oblasti mikrovln. V rámci této diplomové práce diskutujeme vliv morfologie na magnetické vlastnosti nanočástic ϵ - Fe_2O_3 . Ukazuje se, že systém složený z nanočástic ϵ - Fe_2O_3 tyčinkovité morfologie se projevuje vyšší hodnotou koercitivity než systém obsahující sférické nanočástice ϵ - Fe_2O_3 . Změna morfologie tak umožňuje ladit magnetickou tvrdost u nanočástic ϵ - Fe_2O_3 , a tudíž její magnetické vlastnosti s ohledem na požadavky dané aplikace .
Klíčová slova:	Mössbauerova spektroskopie, nanomagnetismus, ϵ - Fe_2O_3 , nanočástice

BIBLIOGRAPHIC IDENTIFICATION

Author's first name and surname:	Ondřej Malina
Title:	Study of magnetic behavior of ϵ -Fe ₂ O ₃ nanoparticles by in-field Mössbauer spectroscopy
Type of thesis:	Diploma
Department:	Department of Experimental Physics
Supervisor:	Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Year of presentation:	2012
Number of pages:	64
Number of appendices:	0
Language:	Czech
Abstract:	<p>ϵ-Fe₂O₃ represents one of the most application-promising polymorphs of iron(III) oxide as it exhibits a high coercive field value at room temperature, coupled magnetoelectric properties and ferromagnetic resonance in the microwave region. In the presented diploma thesis, we discuss the effect of nanoparticle morphology on magnetic properties of ϵ-Fe₂O₃ nanoparticles. We demonstrate that the system composed of ϵ-Fe₂O₃ nanoparticles having rod-type morphology displays a higher value of coercivity compared to that of system made up of spherical ϵ-Fe₂O₃ nanoparticles. Thus, the change in morphology provides a way to tune magnetic hardness of ϵ-Fe₂O₃ nanoparticles and consequently, their magnetic properties with regard to the requirements of a given application.</p>
Keywords:	Mössbauer spectroscopy, nanomagnetism, ϵ -Fe ₂ O ₃ , nanoparticles

SEZNAM SYMBOLŮ A POUŽITÝCH ZKRATEK

Å	hodnota rovna 0,1 nm neboli 10^{-10} m
B_C	koercitivita
B_{hf}	magnetické hyperjemné pole
c	krystalografická osa
D_C	kritický poloměr pro jednodoménovou částici
E_Q	hodnota kvadrupólového štěpení
H	indukce vnějšího magnetického pole
H_{MC}	magnetokrystalová anizotropie
M	magnetizace
nm	nanometr
T	tesla, jednotka magnetické indukce
T_C	Curierova teplota
T_N	Néelova teplota
T_V	Verweyova teplota
Γ	pološířka spektrální čáry
δ	izomerní posun
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SQUID	magnetometr založený na supravodivém kvantovém interferenčním jevu
XRD	rentgenová prášková difrakce
FC	magnetizace měřená po vychlazení v poli
ZFC	magnetizace měřená po vychlazení bez pole
MRI	magnetická rezonance

OBSAH

1. Úvod	1
2. Teoretická část	3
2.1 Oxidy železa	3
2.1.1 FeO – wüstit	4
2.1.2 Fe ₃ O ₄ – magnetit	5
2.1.3 α-Fe ₂ O ₃ – hematit	7
2.1.4 β-Fe ₂ O ₃	9
2.1.5 γ-Fe ₂ O ₃ – maghemit	10
2.2 Epsilon Fe ₂ O ₃	12
2.2.1 Historie a milníky ve výzkumu ε – Fe ₂ O ₃	12
2.2.2 Fyzikální vlastnosti ε-Fe ₂ O ₃	13
2.2.3 Příprava ε-Fe ₂ O ₃	14
2.2.4 Krystalová struktura ε-Fe ₂ O ₃	16
2.2.5 Magnetické chování	18
2.2.6 Mössbauerova spektroskopie ε-Fe ₂ O ₃	19
2.2.7 Magnetizační měření ε-Fe ₂ O ₃	23
2.2.8 Magnetoelektrické vlastnosti	25
2.2.9 Ferromagnetická rezonance	26
2.2.10 Feromagnetická rezonance u ε-Fe ₂ O ₃	28
2.2.11 Výhled do budoucna	30
3. Experimentální část	31
3.1 Syntéza nanočástic ε-Fe ₂ O ₃	31
3.2 Experimentální metody použité k charakterizaci syntetizovaných nanosystémů	31
3.3 Výsledky měření	33
3.3.1 Elektronová mikroskopie – TEM, SEM, distribuce velikosti částic	33
3.3.2 Distribuce velikosti částic	35
3.3.3 Rentgenovské výsledky	36
3.3.4 Magnetizační data z magnetometru	37
3.3.5 Mössbauerovská data	48
3.3.6 Diskuze výsledků	51
4. Závěr	54
5. Literatura	55

1. ÚVOD

Nanomateriály jsou materiály, u nichž se některý z rozměrů nachází v intervalu 1 až 100 nm [1]. Na základě počtu omezených rozměrů (tj. dimenzionalitě objektu) pak dělíme nanostrukturní materiály na kvantové jámy (tj. dvojdimenzionální struktury, kde pouze jeden jejich rozměr je v intervalu 1–100 nm, kdežto zbylé dva rozměry nejsou prostorově omezeny na nanometrovou úroveň), kvantové dráty (tj. jednodimenzionální struktury, u nichž dva rozměry jsou v řádu jednotek, desítek či stovek nanometrů, kdežto zbylý rozměr není prostorově omezen na nanometrovou úroveň) a kvantové tečky (tj. nula-dimenzionální struktury, pro které všechny tři rozměry jsou prostorově omezeny na nanometrovou úroveň). Typickým zástupcem kvantových jam jsou pak kvantové filmy, mezi kvantové dráty řadíme tzv. nanodráty a kvantovou tečku reprezentují nanočástice, tj. systémy, které jsou hlavním zájmem této diplomové práce. Studium těchto materiálů je důležité zejména proto, že klesne – li rozměr materiálu pod určitou mez (nejčastěji pod 100 nm), ukazuje se, že dochází k prudké změně v jeho fyzikálních a chemických vlastnostech [1]. Jednou z nejvýraznějších změn v chování nanomateriálu, oproti jeho objemovému (tj. makroskopickému) protějšku, je změna magnetického chování materiálu [1, 2]. Tato skutečnost dala v nedávné době popud vzniku a rozvoji nových aplikací a rozšíření magnetických nanomateriálů do vědních a praktických oblastí, kde dosud nebyly aplikačně aktivní, či zde jejich využití bylo minimální, počínaje od technických aplikací (magnetická záznamová média, antikoroziční přísady do barev) až po medicínské aplikace (kontrastní látky, nosiče léčiv do oblastí postižených nádorem, metoda léčby pomocí magneticky indukované hypertermie, separace buněk apod.) [3, 4, 5, 6, 7].

Anomální chování nanomateriálů je způsobeno tím, že při zmenšování materiálu pod jistou úroveň (100 nm) začnou být strukturně magnetické vlastnosti řízeny dvěma typy jevů, a to povrchovými jevy, spojenými se zvýšením počtu atomů v povrchových vrstvách nanomateriálu, a jevy spojenými s konečným rozměrem částic, tzv. kvantovými jevy, které jsou důsledkem omezení pohybu elektronů v jistém směru [2].

Mezi nejvýznamnější magnetické nanomateriály patří oxidy železa, zejména gama forma oxidu železitého (maghemit – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nebo oxid železnato-železitý (magnetit – Fe_3O_4) [8]. Tyto nanomateriály, mimo magnetických vlastností, vykazují také řadu zajímavých biochemických vlastností, zejména pak netoxicitu, biodegradabilitu (přirozenou rozložitelnost) a biokompabilitu, které předurčují jejich využití v různých odvětvích medicíny [9, 10]. Oxidy železa jsou také velmi důležité z hlediska teoretických studií, a to zejména při studiu superparamagnetismu,

magnetokalorického chlazení, při modelování magnetických vlastností nanočástic a při studiu mezičásticových magnetických interakcí různého původu [2].

Kromě dvou výše uvedených oxidů železa se v současné době jeví jako vhodný materiál pro další možné aplikace i epsilon fáze oxidu železitého ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [11]. Jedná se zejména o aplikace v oblastech využívající kombinované magnetoelektrické vlastnosti (elektrické nebo magnetické polem říditelné zařízení a prvky, komponenty paměti), dále v oblastech založených na feromagnetické rezonanci (komponenty v zařízeních k určení potlačení elektromagnetické interference a zařízení určené ke stabilizaci elektromagnetické transmitance) a v neposlední řadě v oblastech elektroniky (pro výrobu medií s vysokou koercitivitou).

Tato fáze vykazuje v důsledku bodové grupy symetrie $m\bar{n}2$ (pyroelektrická bodová grupa) zajímavé fyzikální jevy, jako například optická aktivita, pyroelektrina a piezoelektrina (existence trvalých dipólů) [11]. Při teplotě 300 K má $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obrovskou hodnotu koercitivity $B_c \approx 2$ T, a lze ji měnit od nuly do 2 T jednoduše teplotou žíhání. Vysoká hodnota koercitivity je kvůli velké magnetokystalové anisotropii, jednodomérovosti částic, nenulové hodnotě orbitálního magnetického momentu iontu Fe^{3+} a nízké hodnotě saturační magnetizace [11]. Jedná se o vzácnou fázi, která se v přírodě vyskytuje v omezené formě, a to pouze v některých rostlinách, jako produkt teplotního rozkladu Almadinového granátu a na Fe bohatých jílu. Synteticky lze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ připravit, avšak setkáváme se zde s několika problémy. Mezi hlavní problémy syntetické přípravy této fáze patří problémy s čistotou syntetizované látky, nutnost přítomnosti matrice ke stabilizaci fáze a dosažení nízkých, pouze laboratorních výtěžků $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [11].

V rámci práce jsme studovali 2 typy vzorků $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a to se sférickou morfologií a s morfologií trubičkovitou. Oba typy vzorků byly připraveny kombinací tzv. sol – gel metody a metody reverzibilní micely. Různá morfologie nanočástic byla řízena dobou, po kterou byl vzorek žíhán. V případě sférických nanočástic byl vzorek žíhán 1 hodinu, zatímco v případě trubičkovitých nanočástic byl vzorek žíhán 4 hodiny.

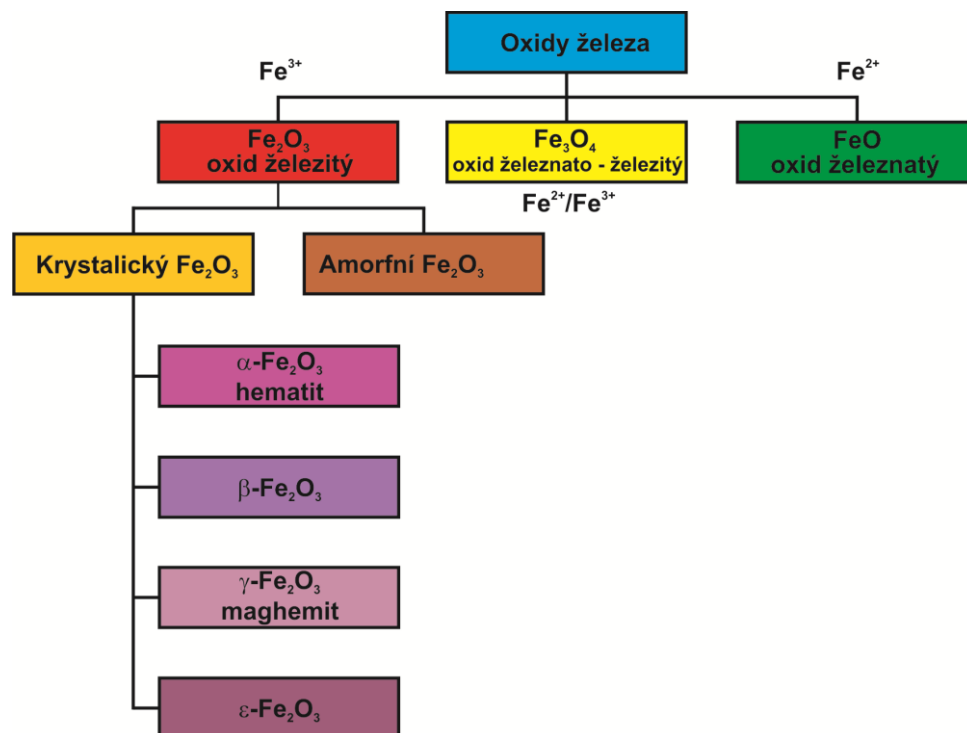
Ke komplexní charakteristice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pro její další možné využití v praxi nám slouží celá řada experimentálních metod jako rentgenometrické metody, termická analýza, elektronová mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, měření specifické plochy povrchu, magnetická měření pomocí magnetometru či Mössbauerova spektroskopie.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Oxidy železa

Železo, stejně jako oxidy železa jsou jedním z nejhorněji zastoupených materiálů na Zemi [8]. Využití jejich chemických a materiálových vlastností se datuje již od počátku civilizace. Zatímco v makroskopickém měřítku využíváme především čistého železa a oxidaci považujeme spíše za vadu, v nanorozměru se ukazují vlastnosti jednotlivých oxidů výrazně zajímavějšími. Nanočástice oxidů železa patří mezi nanostrukturované materiály, které nabízí celou řadu zajímavých aplikací a moderní výzkum nám dnes umožňuje jejich syntézu.

Oxidy železa se podle mocnosti atomů železa dělí do 3 skupin [8]. Železo se v oxidech železa vyskytuje především v mocenství Fe^{2+} (FeO - wüstit), Fe^{3+} (Fe_2O_3 – oxid železitý), nebo v obou formách zároveň (Fe_3O_4 – oxid železnato – železitý). Oxid železitý (Fe_2O_3) se dělí na krystalickou formu a amorfni formu [9, 11]. Krystalickou formu lze dále rozdělit do 4 fází (α - Fe_2O_3 , β - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 a ε - Fe_2O_3).



Obrázek 2.1 Klasifikace oxidů železa.

Magnetické vlastnosti oxidů železa se odvíjí od jejich magnetického stavu [12]. Magnetický stav, obecně jakéhokoliv materiálu, má atomový původ a je především určen elektrony atomů [12]. Co se však stane s magnetickými vlastnostmi látek, začneme-li zmenšovat rozměry studovaného materiálu? Na základě řady teoretických a experimentálních studií se ukazuje, že snížíme-li velikost materiálu,

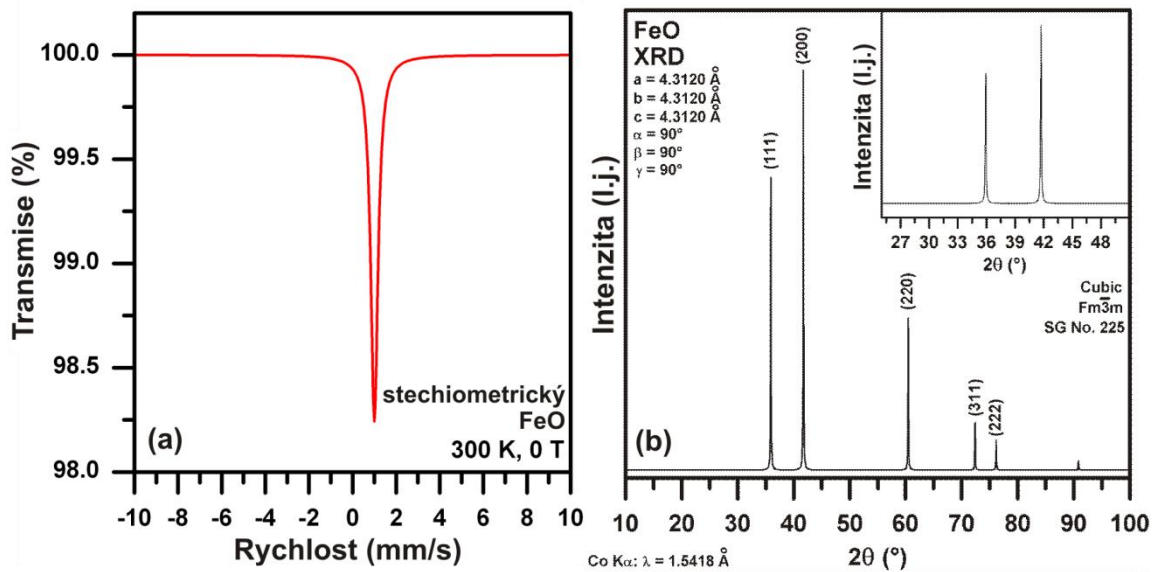
jeho magnetické vlastnosti se více méně zachovávají až do okamžiku, kdy jeho rozměr klesne pod určitou kritickou charakteristickou hodnotu (nejčastěji v rozmezí 1 až 100 nm). Pak pozorujeme rapidní změnu v jeho magnetickém chování [2]. Z toho plyne, že fyzikální jevy, které jsou zodpovědné za výsledné makroskopické magnetické vlastnosti objemových materiálů, nemusí dominantně řídit magnetický režim jejich nanostrukturních protějšků, anebo se u nich nemusí vůbec vyskytovat v důsledku požadavku minima celkové magnetické energie systému.

Magnetické vlastnosti nanostrukturních látek jsou dominantně ovlivněny jednak jevy spojenými s konečným rozměrem materiálu, jednak povrchovými jevy [2]. Jevy spojené s konečným rozměrem materiálu jsou následkem kvantového omezení pohybu elektronů podél omezeného směru, kdy se velikost materiálu v aspoň jednom rozměru stane srovnatelná, nebo menší než přidružená De – Broglieho vlnová délka elektronu. Naopak povrchové jevy jsou připisovány zvýšenému počtu povrchovým atomů, což má za následek porušení symetrie krystalové mřížky na hranici nanostruktury, vedoucí ke zvýšení povrchové anizotropie, neuspořádanosti povrchových magnetických momentů, spinové frustraci a zeslabení výměnných magnetických interakcí mezi magnetickými momenty na povrchu a v objemu nanostruktury. Spolu s těmito jevy je navíc výsledný magnetický stav nanostrukturních látek významným způsobem řízen silou mezičásticových interakcí, porozitou a přítomnými defekty a vakancemi. Za účelem dosažení energetického minima nanosystému se pak souhra, vzájemné působení a soutěžení všech těchto relevantních jevů a vlivů projeví velkou rozmanitostí anomálních magnetických vlastností, vzhledem k vlastnostem vykazovaným jeho objemovým protějškem, mezi něž například patří: (i) snížená hodnota saturační magnetizace, (ii) zvýšená koercitivita a remanence, (iii) asymetričnost a protažení hysterezní smyčky, (iv) vysoké hodnoty diferenciální magnetické susceptibility, (v) jednodomérovost magnetické struktury a superparamagnetismus, (vi) kolosální magnetorezistance a extraordinární Hallův jev u kovových nanostruktur, (vii) vysoká tunelovací magnetorezistance u nanostruktur izolantů, (viii) kolektivní chování blízké spinovým sklům a (ix) kvantové tunelování magnetizace [2].

Dále se zaměříme na popis strukturně fyzikálních vlastností jednotlivých forem oxidů železa.

2.1.1 FeO – wüstit

FeO má černou barvu a mineralogicky je znám pod pojmem wüstit [8]. Tento oxid železa obsahuje dvojmocné železo a často vykazuje nestechiometrii, kdy poměr Fe : O = 1 : 1 není splněn. Tato fáze je termodynamicky velmi nestabilní, a často se vyskytuje jako meziprodukt při redukci železné rudy. Z magnetického hlediska se jedná o antiferomagnet s Néelovou teplotou přechodu okolo 210 K.



Obrázek 1.2 a) Mössbauerovské spektrum FeO, b) XRD záznam FeO, c) krystalová struktura FeO.

2.1.2 Fe₃O₄ – magnetit

Magnetit vykazuje kubickou inverzní spinelovou strukturu, kdy všechny kationové pozice jsou plně obsazeny atomy železa [8]. Fe³⁺ ionty se vyskytují v 8 tetraedrických pozicích a 8 oktaedrických pozicích, a Fe²⁺ ionty se nacházejí v 8 oktaedrických pozicích. Tohle uspořádání má zásadní vliv na jeho magnetický moment, který je dán Fe²⁺ ionty v 8 oktaedrických pozicích (momenty Fe³⁺ iontů v tetraedrických a oktaedrických pozicích se navzájem nulují). Magnetit je ferimagnetický materiál

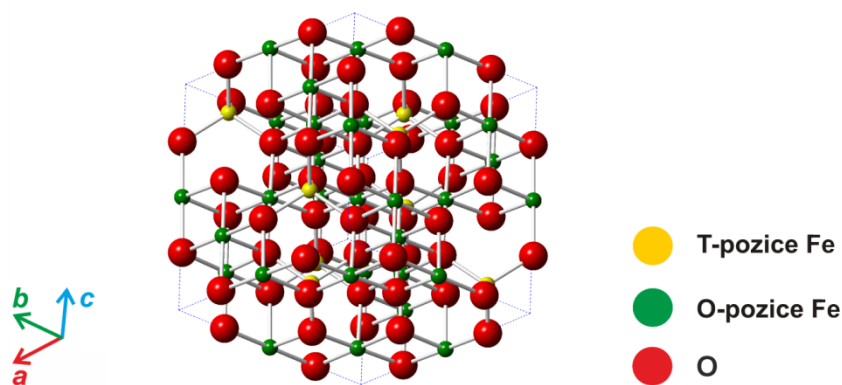
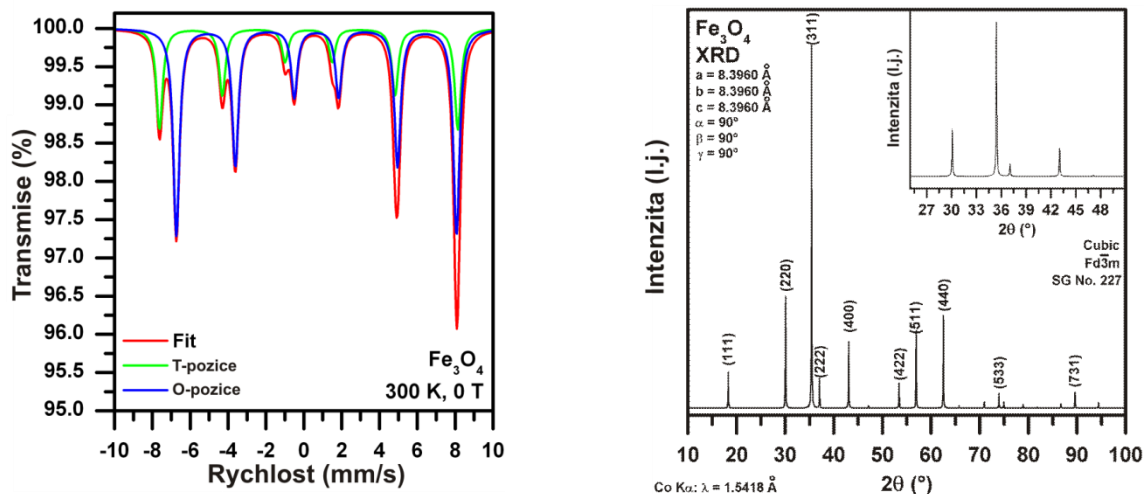
s Curierovou teplotou $T_C = 858$ K. Má vysokou hodnotu saturační magnetizace a můžeme u něho pozorovat superparamagnetismus a jednodoménovost pod 128 nm.

Důležitým fenoménem u tohoto oxidu železa je jev zvaný Verweyův přechod, ke kterému dochází při Verweyově teplotě T_V [13]. Pro objemový magnetit je $T_V \approx 120$ 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:

- nad T_V – 2 spektrální složky (jedna pro tetraedrické pozice Fe^{3+} a jedna pro oktaedrické pozice Fe^{3+} a Fe^{2+});
- pod T_V – nejméně 5 sextetů [8].

Nad T_V je poměr spektrálních složek sextetů od tetraedrických pozic a oktaedrických pozic 1/2. Tento spektrální poměr platí pro stechiometrický magnetit. 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 [14].

Z aplikačního hlediska řadíme magnetit mezi nejpoužívanější oxid železa. Jedná se o aplikace především v medicíně, a to např. jako magnetické tekutiny, kontrastní látky pro MRI, magnetické separace, cílený transport léčiv nebo hypertermie [8].



Obrázek 2.2 a) Mössbauerovské spektrum Fe_3O_4 , b) XRD záznam Fe_3O_4 , c) krystalová struktura Fe_3O_4 .

2.1.3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – hematit

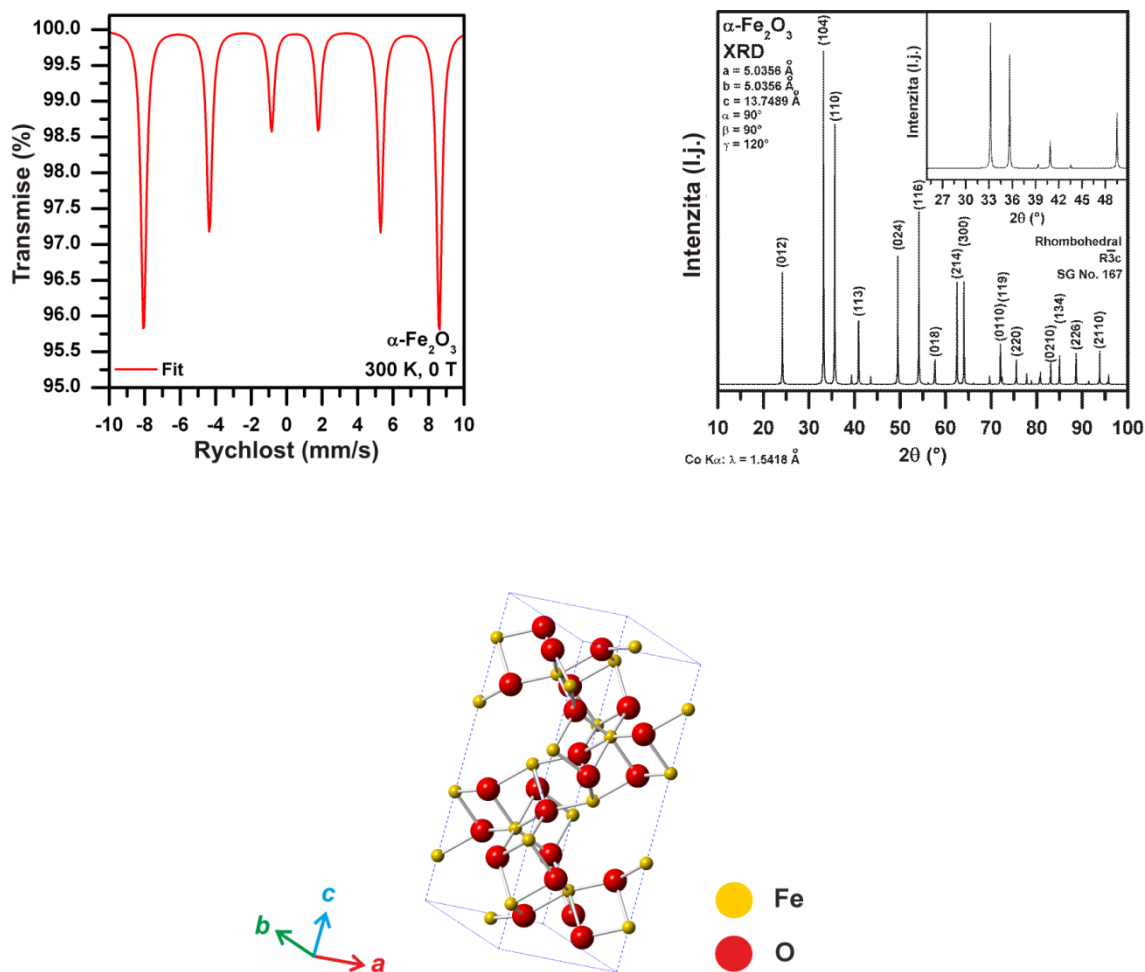
Hematit se v přírodě běžně vyskytuje a vykazuje jak makroskopický, tak nanočásticový charakter. Ze všech fází oxidů železa je to fáze teplotně nejstabilnější [8, 9]. Nanočástice hematitu mají 2 odlišné magnetické stavy – pod Néelovou teplotou ($T_N = 960 \text{ K}$) je antiferomagnetický a nad T_N je paramagnetický [8, 9]. Hematit vykazuje rhomboedrickou krystalovou strukturu s jednou kationovou pozicí železa; 1/3 kationových pozic je vakantní [8, 9]. V mössbauerovském spektru hematitu tudíž pozorujeme pouze jednu spektrální komponentu (obr. 2.3a). Důležitým jevem u hematitu je Morinův přechod, který nastává při teplotě $\approx 265 \text{ K}$ [15]. Morinův přechod je termodynamický přechod prvního druhu, kdy dochází ke spinovému překlopení o 90° . Pod teplotou Morinova přechodu je látka

čistě antiferomagnetická, kdy magnetizace obou podmřížek mají stejnou velikost, avšak přesně opačnou orientaci, tzv. kolineární antiferomagnetické uspořádání. Nad teplotou Morinova přechodu je látka slabě feromagnetická v důsledku nekolineárnosti podmřížkových magnetizací, které spolu svírají úhel jiný než 180° . Z termodynamického hlediska je Morinův přechod výsledkem soutěžení silné magnetické dipolární anizotropie a lokální iontové anizotropie [16, 17]. Teplota Morinova přechodu u hematitu závisí na:

- velikosti částic (pod 20 nm – výskyt jen slabé feromagnetické fáze);
- mřížkových defektech (nízká krystalizace, vakance);
- substituci;
- pnutí;
- odchylkách od stechiometrie;
- povrchových jevech a morfologii [8].

Využití hematitu je limitováno v důsledku malého magnetického momentu. Hematit se používá v různých odvětvích jako například v katalýze, mineralogii a biologii, dále se využívá jeho aktivity a selektivity ve Fisherově - Troscého katalytické syntéze hydrokarbonu z CO a H_2 [8].

V současné době se nanometrické filmy z hematitu uplatňují jako elektrody v Grätzelových celách pro získávání elektrické energie solárním štěpením vody [18]. Dále nanočástice hematitu nacházejí uplatnění jako senzory vlhkosti [19].

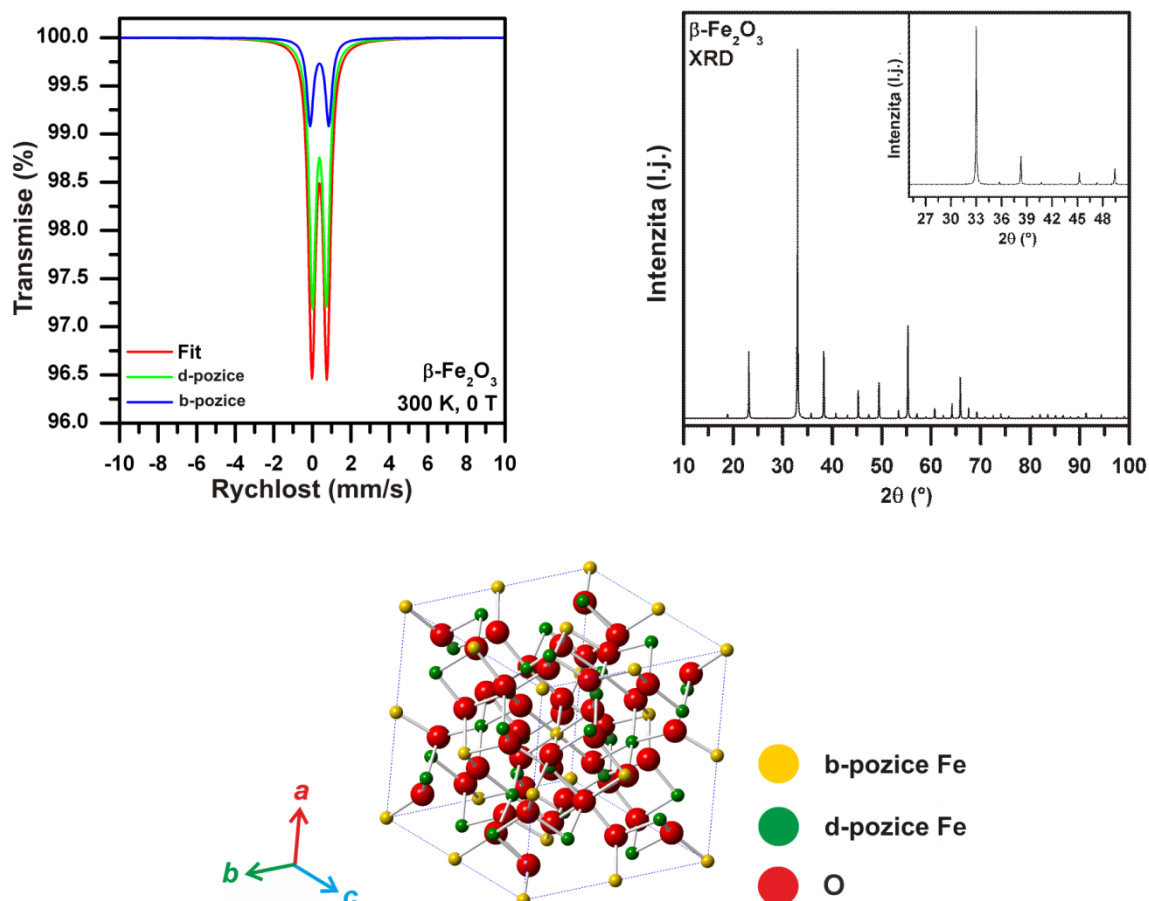


Obrázek 2.3 a) Mössbauerovské spektrum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) XRD záznam $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c) krystalová struktura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.1.4 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Jedná se o vzácnou formu, která se v přírodě, až na výjimky, nevyskytuje [9]. Za pokojové teploty je paramagnetická. Néelova teplota $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se nachází v rozmezí 100–120 K, pod touto teplotou je látka antiferomagnetická. Krystalová struktura $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je kubická se dvěma neekvivalentními kationovými pozicemi – b-pozice a a-pozice. Tyto pozice se pak reflektují i v mössbauerovském spektru výskytem 2 spektrálních složek [9].

Tato fáze je teplotně nestabilní, při teplotě nad 500 °C přechází na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9, 20] Čistá forma této fáze je těžko připravitelná, a v současnosti je zatím bez praktického využití.



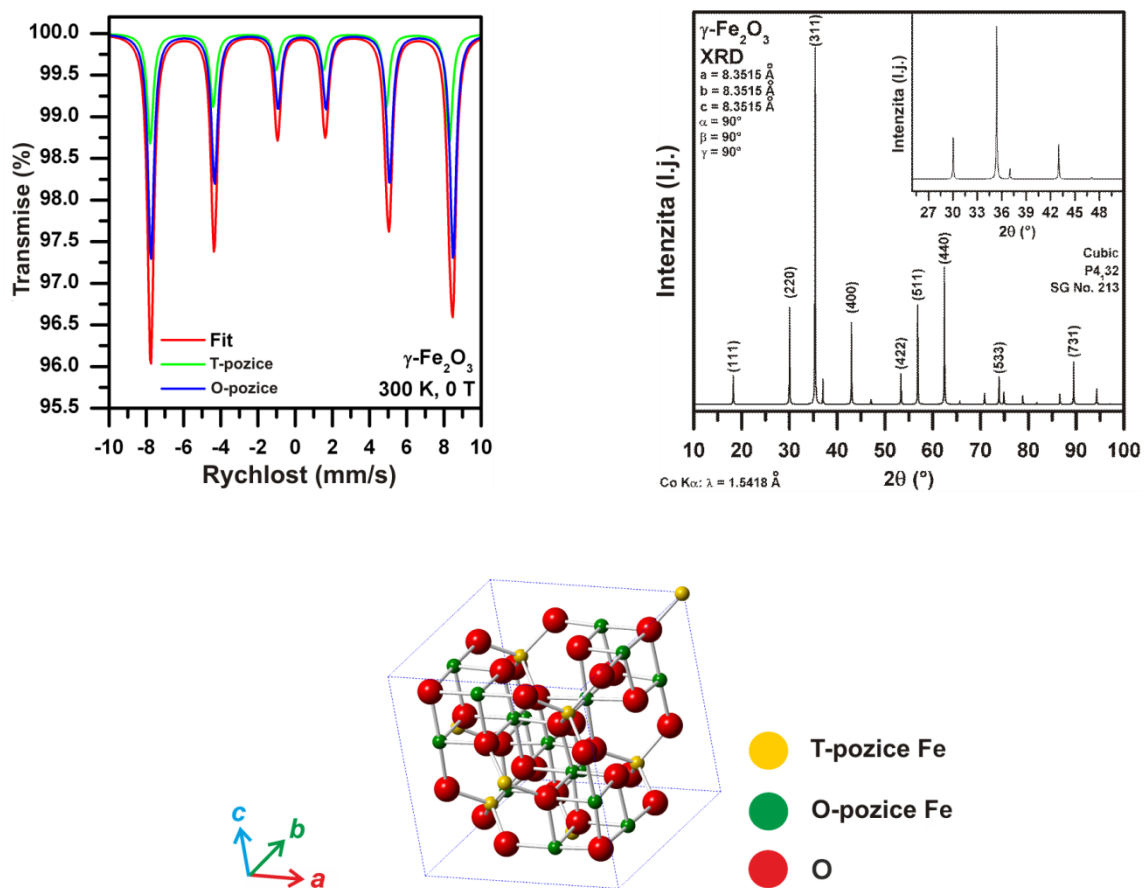
Obrázek 2.4 a) Mössbauerovské spektrum $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) XRD záznam $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c) krystalová struktura $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.1.5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – maghemit

Maghemit vykazuje inverzní spinelovou kubickou strukturu s vakancemi [8, 9, 10]. Ionty Fe^{3+} se nachází v tetraedrických (T) a oktaedrických pozicích (O); poměr Fe^{3+} iontů T/O = 1/1,67. V mössbauerovském spektru maghemitu tudíž pozorujeme 2 spektrální složky [8, 9, 10].

Maghemit je kolineární ferimagnetický materiál s nevykompenzovaným antiparalelním uspořádáním magnetických momentů v O a T pozicích. Jeho magnetické chování je výsledkem silné antiferomagnetické super-výměnné interakce mezi Fe^{3+} ionty, obsazujícími T a O pozice (tzv. mezi mřížkové interakce), a slabými antiferomagnetickými super-výměnnými interakcemi mezi Fe^{3+} ionty, obsazujícími stejné krystalografické pozice (interakce uvnitř mřížky) [10]. Curierovu teplotu u maghemitu nelze přímo změřit v důsledku transformace maghemitu na hematit (300 – 1000 °C) [10, 20]. Částice maghemitu s průměrem pod 166 nm vykazují výrazný superparamagnetismus [10].

Maghemit se využívá v širokém spektru oblastí – záznamová a informační média, magnetické „tekutiny“, antikorozi ochranné barvy, plynové senzory, magnetooptické zařízení, magnetokalorické chlazení, kontrastní látky pro MRI, magnetické separace, bioaplikace, kontrolovaná donáška léčiv, magneticky indukovaná nádorová léčba (hypertermie) [8, 9, 10].



Obrázek 2.5 a) Mössbauerovské spektrum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, b) XRD záznam $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c) krystalová struktura $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.2 Epsilon Fe_2O_3

V této části práce shrneme základní strukturní a magnetickou charakteristiku tohoto neobyčejného nanomateriálu, popíšeme různé způsoby syntéz $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$, poukážeme na to, jak se magnetické vlastnosti $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ mohou měnit v závislosti na různém typu morfologie částic, jejich uspořádání a zabudování v různém typu matrice a uvedeme několik dalších významných vlastností tohoto polymorfu oxidu železa – jako magnetoelektrické vlastnosti a feromagnetickou rezonanci. Na závěr shrneme 2 hlavní vize do budoucna, a to – 1) najít optimální podmínky pro syntézu a přípravu čisté fáze $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ v dostatečném množství a bez nutnosti přítomnosti matrice, a za 2) správně popsat teplotně závislé magnetické chování $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pod teplotou magnetického uspořádání (Curierova teplota).

2.2.1 Historie a milníky ve výzkumu $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Významné milníky ve výzkumu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jsou schematicky znázorněny na obr. 2.7 [11].



Obrázek 2.6 Historické milníky ve výzkumu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

V roce 1934 došlo při teplotním rozkladu železo obsahujících prekurzorů k objevení nového krystalického polymorfu Fe_2O_3 [21]. Tento nový polymorf byl ale velmi nestabilní a lehce přecházel na hematit nebo maghemit. Jako epsilon fáze ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) byl označen až roku 1963 pány Schraderem a Buttnerem [22]. Od roku 1963 se od studia této fáze oxidu železa upustilo, zejména díky teplotní nestabilitě a nečistotě fáze, kdy hlavně přítomnost maghemitu nebo hematitu způsobovaly nesprávné výsledky měření, a to až do roku 1998, kdy Tronc a kolektiv kompletně charakterizovali tuto fázi [23]. Od tohoto roku se stává jediným cílem připravit synteticky čistou fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bez přítomnosti jakéhokoliv jiného polymorfu Fe_2O_3 . Dalším milníkem ve výzkumu této fáze je rok 2004, kdy Jin a kolektiv provádějí magnetická měření, a jsou pozorovány obrovské hodnoty koercitivity ($B_c \approx 2$ T) za pokojové teploty [24]. Rok 2006 je pro výzkum $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ neméně důležitý, protože dochází k objevení svázaných magnetických a elektrických vlastností [25]. Velkým problémem však pořád zůstává teplotní nestabilita, která je zvýšena v roce 2007 až na 1700 K zabudováním nanočástic $\epsilon\text{-}$

Fe_2O_3 do pórů křemíkové matrice [26]. V témže roce taktéž dochází k objevení feromagnetické rezonance v oblasti milimetrových vln. Poslední významnou událostí je rok 2010, kdy Gich a kolektiv jako první připravili $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ jako tenký film, který obohatil rodinu už tak existujících $\epsilon - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoobjektů [27]. Do budoucnosti zůstává jako hlavní motivací příprava čisté fáze bez nutnosti matrice, syntéza většího než laboratorního množství $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a objasnění chování této fáze kolem teploty 110 – 150 K [11].

2.2.2 Fyzikální vlastnosti $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Epsilon fáze Fe_2O_3 bývá také někdy označována jako temná magnetická fáze. Její výskyt v přírodě byl zaznamenán u některých rostlin, jako biogenní nanočástice, a také při teplotním rozkladu, jako produktu almandinového granátu a na železo bohatých jílů. Z hlediska krystalové struktury je $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ popsána jako orthorombická struktura s atomy železa okupujícími 4 neekvivalentní krystalografické pozice, zahrnující 1 tetraedrickou a 3 různé oktaedrické pozice [11].

Magnetický přechod z paramagnetického stavu (magneticky neuspořádaného) na jiný magneticky uspořádaný stav nastává při Curieho teplotě $T_C \approx 490$ K [11]. Za pokojové teploty není magnetický stav jednoznačně objasněn. To znamená, že za pokojové teploty se chová buď jako kolineární ferimagnet, nebo jako vychýlený antiferomagnet. Při teplotě ≈ 110 K se prudce mění dielektrická permitivita, která je extrémně citlivá na magnetické uspořádání a na magnetokapacitní jevy. Z toho tedy plyne, že při této teplotě vzniká magnetický přechod, který je doprovázen řadou strukturálních transformací, spinových reorientací (překlopení), a při této teplotě je také zaznamenán prudký pokles hodnot koercitivity. Kritický poloměr D_C pro jednodoménohou částici byl odhadnut na rozměr kolem 100 nm [11].

Další významnou vlastností, jak již bylo uvedeno dříve, je vysoká hodnota koercitivity při pokojové teplotě. Vysoká hodnota koercitivity je kvůli velké magnetokrystalové anisotropii, jednodoménohosti částic, nenulové hodnotě orbitálního magnetického momentu iontu Fe^{3+} a nízké hodnotě saturační magnetizace [11]. Hodnoty koercitivity u $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, v porovnání s materiály, které bývají běžně používány jako magnetická záznamová média, jsou vyšší. Například běžně používané materiály jako $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ dosahují za pokojových teplot $B_C \approx 0,64$ T, nebo Co – ferrity $B_C \approx 0,74$ T [28]. Navíc se koercitivní pole u $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ může zvyšovat uspořádáním jejich krystalů podél jisté osy v důsledku působení vnějšího magnetického pole

během syntézy tohoto polymorfu. Z tohoto důvodu se ϵ -Fe₂O₃ jeví jako vhodný kandidát pro magnetická záznamová média.

Kromě vysokých hodnot koercitivty vykazuje tento polymorf feromagnetickou rezonanci s frekvencemi spadajícími do milimetrové oblasti elektromagnetických vln [11]. Těto vlastnosti by se dalo využít k potlačení elektromagnetické interference a stabilizace elektromagnetické transmitance [11]. Od doby objevení velkých hodnot rezonanční frekvence ϵ -Fe₂O₃ (30 – 300 GHz) se tato fáze jeví jako jeden z nejvhodnějších kandidátů pro aplikace v elektronických zařízeních pro vysokorychlostní bezdrátovou komunikaci.

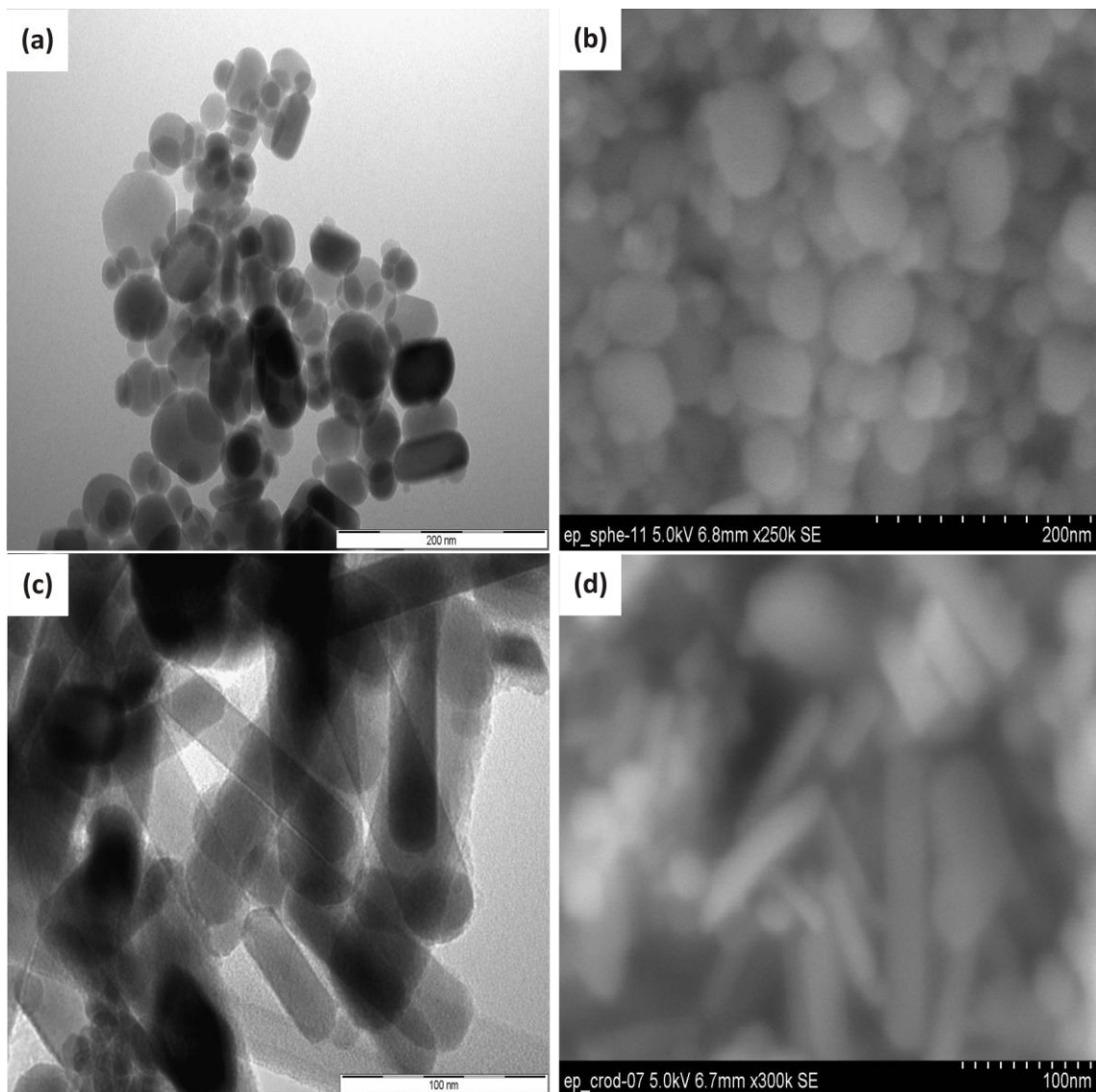
Dále díky tomu, že vykazuje vlastní spontánní magnetizaci a polarizaci, je tento polymorf také klasifikován jako vhodný magnetoelektrický materiál, s možností aplikace v různých technologických odvětvích zahrnujících magnetickým, nebo elektrickým polem laditelné zařízení [11].

2.2.3 Příprava ϵ -Fe₂O₃

Jak již bylo zmíněno dříve, ϵ -Fe₂O₃ se v přírodě téměř nevyskytuje. Může být přítomna pouze jako součást teplotního rozkladu u některých rostlin, a to ne z hlediska makroskopického, ale pouze z nanočásticového (je to výhodnější z hlediska povrchové energie, která je nízká, z čehož vyplývá, že povrchové jevy mají zásadní vliv na existenci a tvar této fáze). Tento polymorf je velmi termodynamicky nestabilní a velmi jednoduše přechází na hematit, který je ze všech krystalických polymorfů Fe₂O₃ nejstabilnější. Syntéza čisté fáze ϵ -Fe₂O₃ je velmi složitá, a většinou bývá ve výsledném produktu přítomen buď hematit nebo maghemit v různém množství, což závisí na použitém prekurzoru, podporující matici, přítomnosti kovových iontů II A skupiny (Sr²⁺, Ba²⁺) a podmínkách během přípravy [11]. Pro analýzu fyzikálně chemických vlastností a další možné aplikace je přítomnost buď hematitu nebo maghemitu velmi nežádoucí a výrazně ovlivňuje výsledné chování celé látky, což může vést k nesprávným závěrům – s ohledem na studium jeho fyzikálních vlastností. Výsledkem většiny prací psaných v minulosti, zabývajících se ϵ -Fe₂O₃, bylo, že dosažení čisté fáze bez přítomnosti nečistot (hematit, maghemit), je téměř nemožné. K tomuto závěru se docházelo z toho důvodu, že většina dříveji navrhovaných syntéz byla založena na růstu nanočásticových prekurzorů vedoucích k ϵ -Fe₂O₃ [11]. Nové strategie jsou založeny na

přítomnosti matrice s póry definovaných velikostí, což vede k dosažení mnohem větší čistoty fáze, buď bez experimentálně detekovaných příměsí jiných fází oxidů železa, nebo v některých případech s experimentálně detekovanými, ale zanedbatelnými příměsemi jiných polymorfů Fe_2O_3 . Z důvodu velké porozity $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byl pro kontrolovanou přípravu nanokrystalů $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ navržen mezoporézní amorfní křemík jako vhodné médium [11]. Jinými slovy, póry amorfní křemíkové matrice poskytují vhodná místa pro nanočástice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a zabraňují tak jejich aglomeraci a navíc izolují nanočástice od sebe navzájem. Další výhodou je, že zabudování nanočástic do křemíkové matrice zvyšuje jejich termodynamickou stabilitu až k teplotám $\approx 1700\text{ K}$ [11]. Dále se ukazuje, že výsledná morfologie částic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je velmi citlivá na podmínky přípravy, době trvání oxidace, a na přítomnosti hydroxylové skupiny, pocházející z přebytku vody, či velkého hydrolytického poměru při syntéze.

V literatuře se můžeme setkat se dvěma různými typy morfologie nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a to s nanočásticemi sférického typu a s tyčinkovitými nanočásticemi (obr. 2.7). V nedávné době byl polymorf $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ syntetizován také jako tenký film o tloušťce $\approx 100\text{ nm}$. V případě sférických nanočástic se jejich průměr pohybuje v rozmezí $\approx 10\text{ nm} - 200\text{ nm}$, zatímco u trubičkovitých nanočástic je délka částice v intervalu $\approx 20\text{ nm} - 2\text{ }\mu\text{m}$ a šířka mezi $\approx 10 - 50\text{ nm}$ [11]. Zda-li se v systému objevují nanočástice sférického nebo tyčinkovitého typu závisí na způsobu syntézy a na jejich podmínkách, v některých případech také na velikosti částic prekurzoru (zejména u metod založených na teplotní transformaci různých polymorfů Fe_2O_3 nebo Fe_3O_4). Sférická morfologie částic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ může vznikat při tepelném rozkladu vhodných železo obsahujících materiálů, nebo při jejich oxidaci při pokročilé metodě, kdy dochází k teplotnímu rozkladu pomocí vysoké energie, elektrických výbojů, gama záření a laserem asistované pyrolýzy [11]. Další metodou vzniku sférických nanočástic je sol – gel metoda, kdy dochází k žíhání vzorku určitou teplotou a po stanovený čas (viz dále) [11]. Na druhou stranu nanotyčinky mohou být syntetizovány pomocí kombinace metody reverzních micel a sol – gel metody (kde je použit jako prekurzor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), nebo pomocí mikroemulzní sol – gel metody (kde je opět použit jako prekurzor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), a nebo pomocí metody mechanismu přechodu kapalina – pára – pevná látka, kde při této syntéze asistuje pulzní laser a jako prekurzor bývá používán Fe_3O_4 . Pro syntézu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lze použít i další prekurzory a jejich výčet je uveden v článku [24].

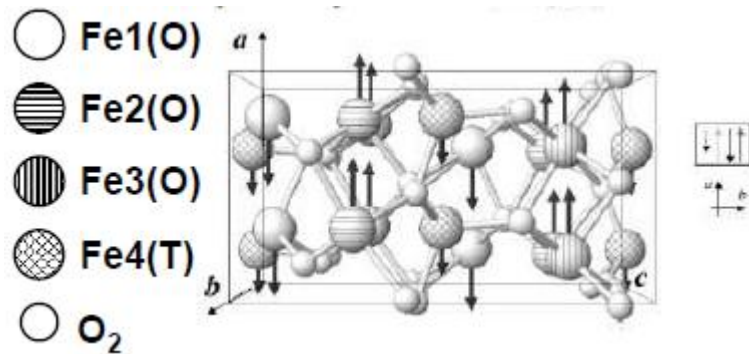


Obrázek 2.7 a), b) TEM a SEM snímek sférických nanočástice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c) a d) TEM a SEM snímek tyčinkovitých nanočástice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Převzato z [11].

2.2.4 Krystalová struktura $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

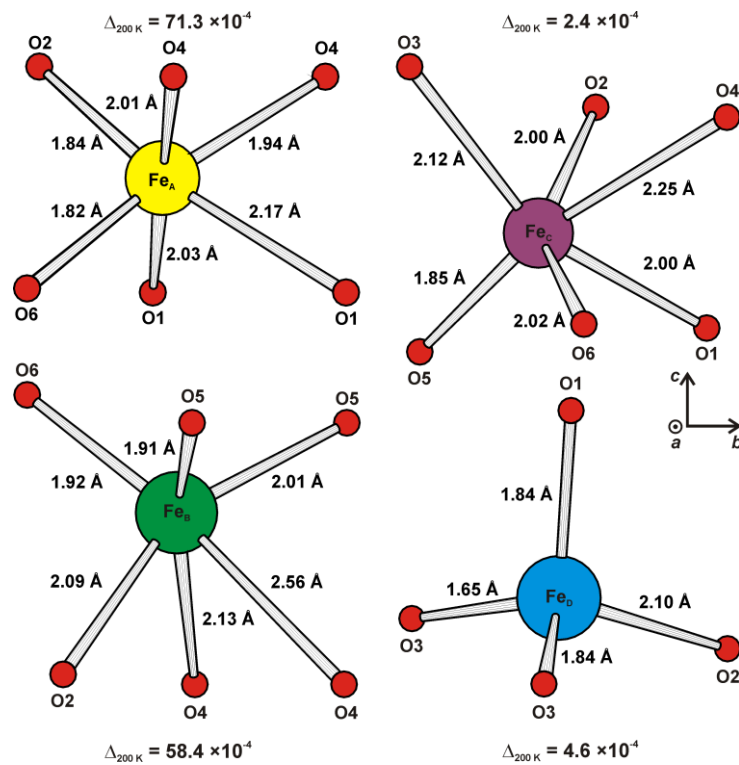
Z krystalografického hlediska vykazuje $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ orthorombickou krystalovou strukturu typu $Pna2_1$ s mřížkovými parametry $a = 5,072 \text{ \AA}$, $b = 8,736 \text{ \AA}$, $c = 9,418 \text{ \AA}$ a $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [11]. Krystalová struktura je izomorfní ke sloučeninám jako GaFeO_3 , AlFeO_3 a $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. V orthorombické struktuře se vyskytují 4 nezávislé pozice železa (viz obr. 2.8) – 3 oktaedry (označovány jako Fe_A , Fe_B , Fe_C) se společnými hranami a 1 tetraedr (označovaný jako Fe_D) se

společným rohem, z čehož vyplývá, že jednotková buňka má 4 jednotky obsahující 16 kationtových míst (16 Fe) [11, 29].



Obrázek 2.8 Orthorombická struktura $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Převzato z [29].

Tyto nezávislé kationtové pozice, 3 oktaedrické a 1 tetraedrická, vykazují různý stupeň distorze. Jestliže porovnáme hodnoty naměřených parametrů distorze jednotlivých kationtových polyhedronů (Δ) zjistíme, že 2 z oktaedrických pozic železa jsou více distortovány v porovnání s distorzí třetí kationové pozice železa (viz obr. 2.9) [11].



Obrázek 2.9 Distorze kationtových polyhedronů jednotlivých krystalografických pozic Fe v $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při teplotě 200K. Převzato z [11].

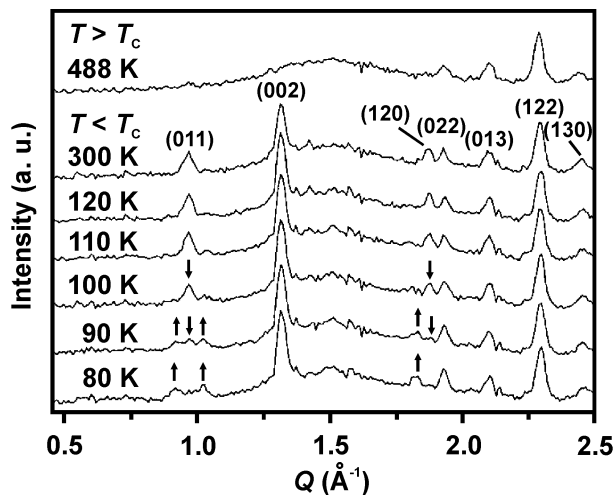
Díky tomuto zjištění budeme Fe_A a Fe_B pozice považovat za distortované, zatímco Fe_C pozici uvažujeme jako kationovou pozici s běžným oktaedrickým uspořádáním. Tyto distorze, především ty, které se objevují u Fe_A a Fe_B pozice, a také u tetraedrické Fe_D pozice, hrají důležitou roli pro pochopení magnetických vlastností ϵ - Fe_2O_3 a jsou zodpovědné za generaci nenulové orbitální složky, která přispívá k celkovému magnetickému momentu Fe^{3+} , což má za následek významné, neočekávané chování této fáze (viz níže) [11].

2.2.5 Magnetické chování

Existence čtyř neekvivalentních pozic atomů železa v krystalové struktuře ϵ - Fe_2O_3 předurčuje magnetické chování tohoto polymorfu oxidu železa. Tyto 4 neekvivalentní kationtové pozice definují 4 magnetické podmřížky. Přesný magnetický stav ϵ - Fe_2O_3 je pak dán antiferomagnetickými supervýměnnými interakcemi mezi atomy železa a atomem kyslíku umístěným mezi nimi [11]. Základní magnetický stav při teplotě 300 K je buď vychýlený antiferomagnet nebo kolineární ferimagnet, přesné určení doposud nebylo objasněno [11].

U ϵ - Fe_2O_3 se vyskytují 2 magnetické přechody, a to při teplotách okolo 110 K a 150 K. Možný magnetický přechod okolo 150 K nebyl doposud studován v důsledku příměsi maghemitu nebo hematitu. Magnetický přechod okolo teploty 110 K je otázkou sporu, nicméně je jisté, že se jedná o termodynamický přechod [11].

Když se podíváme na záznam z neutronové práškové difrakce (obr. 2.10), tak je patrné, že při teplotě větší než 480 K difrakční linie odpovídá pouze krystalografickým difrakcím [30]. Mezi teplotou 480 K – 140 K jsou momenty atomů Fe_B a Fe_C paralelní s krystalografickou osou a momenty atomů Fe_A a Fe_D antiparalelní s touto osou. V rozmezí teplot od 80 – 120 K dochází v záznamu neutronové difrakce k výskytu dalších maxim (viz obr. 2.10, maxima označená šipkami), což dokumentuje postupný magnetický přechod v tomto teplotním intervalu.



Obrázek 2.10 Záznam z neutronové práškové difrakce. Převzato z [30].

Magnetický přechod okolo 110 K je podobný Morinovu přechodu u hematitu spojený s orientací magnetických momentů podél hlavních krystalografických směrů [11]. Přechod okolo teploty 110 K je tedy přechodem z jednoho vychýleného antiferomagnetického stavu do druhého antiferomagnetického stavu, s jiným úhlem odklonu magnetických momentů od perfektního antiferomagnetického uspořádání.

Morinův přechod je způsoben reorientačním jevem, při kterém se mění snadná osa magnetické anizotropie [15]. Předpoklad je, že magnetická anizotropní energie je součtem magnetické dipól-dipólové interakce se směrem anizotropie v kolmém směru k c jednoiontové anizotropie se směrem anizotropie souběžné s c, kde c je krystalografická osa [11]. V důsledku tohoto soutěžení mezi dipól-dipólovou interakcí a jednoiontovou anizotropií, které jsou teplotně závislé, dochází ke spinové reorientaci.

2.2.6 Mössbauerova spektroskopie $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

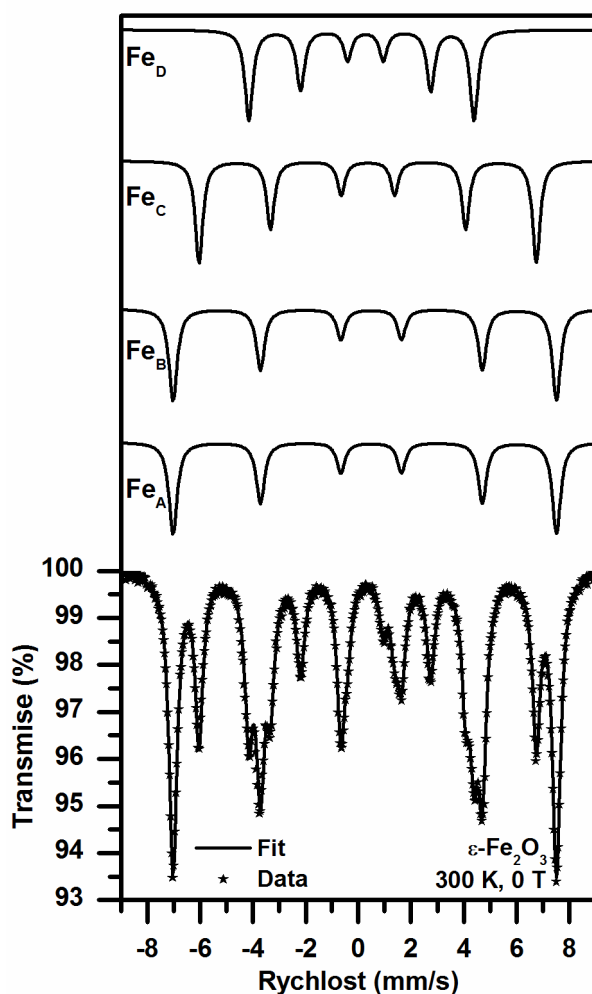
Magnetické vlastnosti nanočásticových systémů lze studovat ze dvou úhlů pohledu, a to z globálního pohledu a lokálního pohledu. Z hlediska globálního pohledu měříme magnetizaci nebo magnetickou susceptibilitu, tzn. makroskopické fyzikální veličiny, zatímco z hlediska lokálního pohledu měříme tzv. hyperjemné magnetické pole kolem daného zkoumaného atomu, které odráží fyzikální vlastnosti okolí daného atomu – mikroskopické fyzikální veličiny [31]. Každá z těchto dvou technik nám dává jiné informace a jejich spojením dosáhneme

kompletních magnetických informací o dané fázi. Mezi zástupce techniky globálního pohledu patří magnetometr založený na supravodivém kvantovém interferenčním jevu (SQUID); a mezi techniky lokálního pohledu patří Mössbauerova spektroskopie.

Mezi jádrem a okolními elektrony dochází k tzv. hyperjemným interakcím, které odrážejí změny v elektrických a magnetických vlastnostech, geometrické struktuře a mřížkových vibracích studovaného materiálu. Mössbauerova spektroskopie měří energie jaderných hladin ovlivňovaných právě hyperjemnými interakcemi. Hyperjemné parametry, pozorované ze spektrálních čar – jako izomerní posuv, kvadrupólové štěpení, magnetické štěpení a šířka absorpční čáry, poskytují důležité informace o elektronové hustotě, její symetrii a magnetických vlastnostech zkoumaných jader [32, 33, 34].

Tato jedinečná metoda také poskytuje hodnotné informace charakterizující materiál z šířky spektrální čáry, jejich relativních intenzit, asymetrie spektra, a v neposlední řadě také ze závislosti hyperjemných parametrů na teplotě ve vnějším magnetickém poli. Z analýzy mössbauerovského spektra lze usoudit také na valenční a spinový stav daného kovu, stanovení neekvivalentních pozic Fe v krystalové mřížce, jejich koordinaci a individuální pozici, uspořádání a stechiometrii, typ magnetického uspořádání, orientaci magnetických momentů ve vnějším magnetickém poli (sklonění spinu či spinové frustrace), magnetickou anizotropii a magnetické přechody v závislosti na teplotě ve vnějším magnetickém poli [32, 33, 34]. Pro každý polymorf Fe_2O_3 jsou charakteristické spektrální čáry a jim odpovídající hyperjemné parametry, a to z důvodu rozdílných krystalografických uspořádání a různých magnetických chováních.

U $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě a v nulovém vnějším magnetickém poli, pozorujeme 4 sextety (3 od oktaedrických pozic a 1 od tetraedrické pozice) s intenzitou 1:1:1:1 (viz obr. 2.11) [11].



Obrázek 2.11 Mössbauerovské spektrum $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě a nulovém vnějším magnetickém poli. Převzato z [11].

To značí rovnoměrné zastoupení atomů železa ve všech 4 neekvivalentních krystalografických pozicích. Všechny 4 sextety vykazují poměr intenzity čar 3:2:1:1:1:2:3, platný pro všechny práškové materiály. Jestliže hyperjemné parametry 2 sextetů, patřících magnetickým podmřížkám od Fe_A a Fe_B pozic, jsou stejné, tj. pozice Fe_A a Fe_B mají podobně uspořádané okolí, celkový spektrální profil pro $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je popsán pomocí 3 sextetů s poměrem spektrálních složek 2:1:1 [11]. V porovnání s $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, při teplotě 300 K a nulovém vnějším magnetickém poli, kde je téměř nemožné rozlišit 2 sextety pocházející od tetraedrických a oktaedrických pozic, oddělení spektrálních komponent patřících tetraedrickým a oktaedrickým pozicím Fe atomů u $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je při 300 K zcela evidentní, hlavně díky zřetelně menším hodnotám magnetického hyperjemného pole od tetraedrické krystalografické pozice [10]. Pro přehled jsou hyperjemné parametry pro $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ za

pokožové teploty znázorněny v tabulce 3.3 v experimentální části práce. Menší hodnoty izomerního posunu pro Fe_D pozici, v porovnání s hodnotami ostatních izomerních posunů, značí, že se jedná o atom Fe v tetraedrické pozici (koordinaci). Nenulové hodnoty kvadrupólového štěpení pro sextety Fe_A a Fe_B značí lehce distortované okolí atomů železa v oktaedrických pozicích Fe_A a Fe_B , zatímco zanedbatelné hodnoty kvadrupólového štěpení pro sextet Fe_C značí vysoce symetrické a nedistortované lokální okolí atomů železa v oktaedrické pozici Fe_C . Na základě hodnoty kvadrupólového štěpení pro sextet Fe_D , tetraedrická pozice také vykazuje jistý stupeň distorze; což ovšem nebylo očekáváno, na rozdíl od oktaedrických pozic Fe_A a Fe_B [11]. Protože je elektrický náboj iontu Fe^{3+} sféricky symetricky rozdělený, a příspěvek orbitálního a dipolárního magnetického hyperjemného pole je nulový, tak celkové hyperjemné pole iontu Fe^{3+} je dáno pouze záporným Fermiho kontaktním členem, který je opačně orientován vzhledem k magnetickému momentu iontu Fe^{3+} [32, 33, 34]. V tomto případě je hyperjemné magnetické pole iontu Fe^{3+} rozděleno a k celkové magnetizaci přispívá od každé podmřížky, do které iont Fe^{3+} patří.

Při snižování teploty, a za nulového vnějšího magnetického pole, si spektrum stále drží svůj charakteristický tvar až do teploty 150 K, pod kterou dochází k radikální změně profilu spektra. Z analýzy mössbauerovského spektra za nízkých teplot v rozmezí od 150 – 80 K vyplývá, že většina hyperjemných parametrů různých pozic atomů Fe vykazuje odchylku od hodnot při vyšších teplotách [11]. Tyto anomálie se přednostně vyskytují u tetraedrické pozice ve struktuře (jak parametry kvadrupólového štěpení, tak i izomerní posun). Mezi těmito teplotami dochází také ke spinovým reorientacím, které hrají důležitou roli v nastolení mikromagnetického stavu látky; a proto dochází ke značným změnám parametru kvadrupólového štěpení. Z toho důvodu můžeme říct, že strukturální změny a spinové reorientace, v intervalu teplot 150 – 80 K, vedou ke značným magnetickým změnám a přechodům ve struktuře ϵ - Fe_2O_3 . Pod teplotou 80 K jsou ve většině případů pozorovány pouze 2 sextety, kdy první je od 3 různých oktaedrických pozic a druhý od pozice tetraedrické [11].

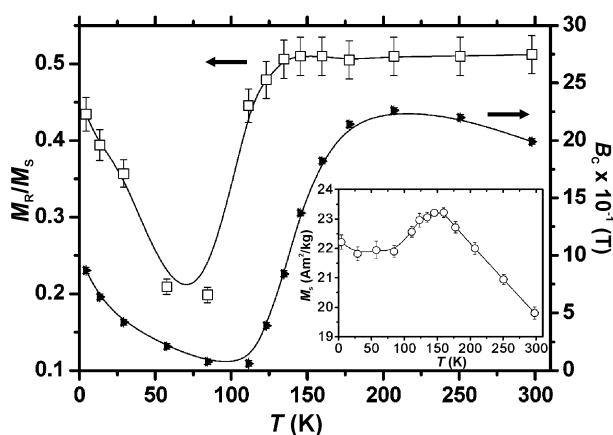
Měření mössbauerovského spektra za přítomnosti vnějšího magnetického pole nám přináší hlubší pohled k pochopení magnetického stavu. Pomocí vnějšího magnetického pole můžeme zjišťovat uspořádání atomových magnetických momentů, dále různé neobvyklé jevy, například spinové sklánění nebo spinové frustrace, které se vyskytují u nanočástic do velikosti 10 nm, nebo například zkoumat spinová skla [35]. Díky působení vnějšího

magnetického pole lze také ve spektru identifikovat každou spektrální čáru zvlášť (spinové reorientace se zrcadlí ve změnách parametru kvadrupólového štěpení) a určit jejich magnetický stav, což by bez působení vnějšího magnetického pole možné nebylo.

2.2.7 Magnetizační měření $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Jak již bylo uvedeno v předešlé kapitole, magnetické vlastnosti nanočásticových systémů lze studovat ze dvou úhlů pohledu, a to z globálního pohledu a lokálního pohledu. Z globálního pohledu pomocí magnetometrů, zatímco z hlediska lokálního pohledu pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Kombinace těchto dvou technik nám pak přináší informace o celkovém magnetickém chování.

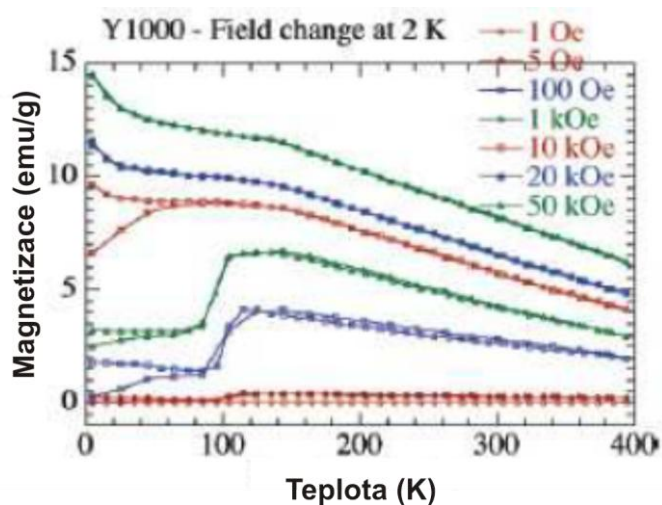
Chování parametrů hysterezní smyčky je znázorněno na obr. 2.12 [29]. Jak lze z obr. 2.12 vyzorovat, tak s poklesem teploty saturační magnetizace narůstá, přičemž u 150 K dosáhne svého maxima a začne klesat až po teplotu 30 K, kde opět začne narůstat. Remanentní magnetizace je s poklesem teploty konstantní až do 150 K. Při této teplotě začne klesat, minima nabývá při 75 K a začne opět narůstat.



Obrázek 2.12 Závislost M_R a M_S na teplotě. Převzato z [29].

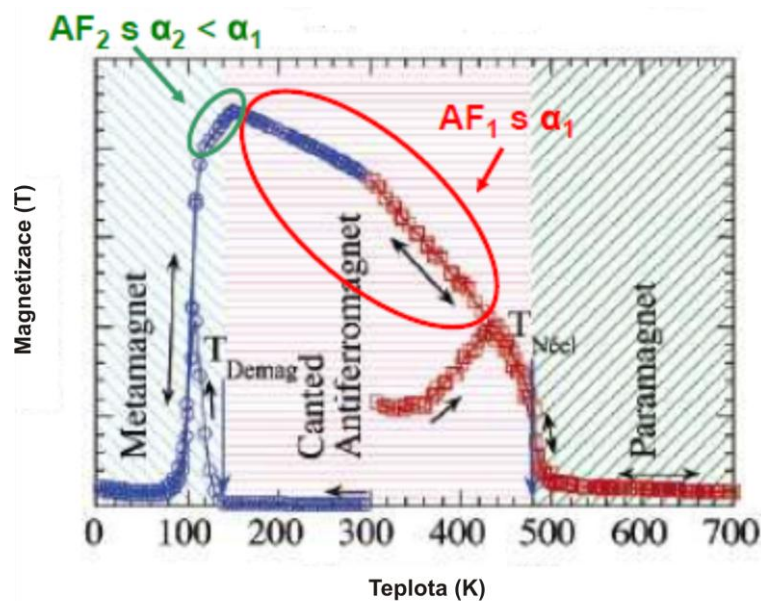
Koercitivní pole s poklesem teploty nejprve narůstá, pak začne okolo 200 K klesat a nabude své minimální hodnoty u 110 K, potom začne opět narůstat. Z těchto závislostí M_R, M_S a B_C na teplotě lze vyvozovat, že při teplotách 110 K a 150 K vznikají 2 magnetické přechody.

Jak již bylo uvedeno výše, u $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se vyskytují 2 magnetické přechody – anomálie. Prudký přechod při teplotě 110 K a pomalý při teplotě 150 K. Magnetické změknutí při 110 K vzniká při působení magnetických polí do 1 T, při působení vyšších polí již neregistrujeme přechod (viz obr. 2.12) [36].



Obrázek 2.12 Vznik magnetického přechodu při teplotě 110 K v závislosti na velikosti vnějšího magnetického pole. Převzato z [36].

Jedním z dalších důležitých jevů, které pozorujeme u $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pod teplotou 50 K za současného působení vnějšího magnetického pole od 0,1 – 1 T je metamagnetismus (viz obr 2.13.) [36]. Můžeme tedy konstatovat, že přechod z antiferomagnetického stavu do metamagnetického stavu se vyskytuje pouze při působení vnějšího magnetického pole od 0,1-1 T.



Obrázek 2.13 Typ magnetismu u $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v závislosti na teplotě. Převzato z [36].

U normálního antiferomagnetu je orientace magnetických momentů na různých magnetických podmřížkách řízena silnými výměnnými a anizotropními krystalovými poli, jejichž síla je podstatně větší než vliv jakkoliv silného působícího magnetického pole. Metamagnet je však výjimkou. Pod jeho Néelovou teplotou se typický metamagnet chová jako antiferomagnet, ale rostou-li síla vnějšího magnetického pole, dojde k překonání krystalových anizotropních sil, což způsobí prudkou změnu ve vnitřním magnetickém uspořádání magnetických momentů. Výsledným polem indukovaný magnetický přechod ze stavu s nízkou magnetizací do stavu s relativně vysokou magnetizací, ale s nízkou susceptibilitou pro každý stav, se nazývá metamagnetismus. Tento magnetický stav řadíme do rodiny feromagnetismu a antiferomagnetismu, kde existuje kolineární uspořádání na dlouhou vzdálenost mezi spontánními momenty nucenými směřovat paralelně, nebo antiparalelně vůči snadné ose magnetizace [31].

2.2.8 Magnetoelektrické vlastnosti

Kromě mnoha dalších zajímavých vlastností vykazuje $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ také spontánní polarizaci [11]. Ta je charakteristická pro bodovou grupu symetrie $mn2$ (pyroelektrická bodová grupa), do

které $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spadá. V krystalové struktuře $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ existuje mimo jiných také polární osa, která je zodpovědná za výskyt permanentního elektrického dipólového momentu a generaci několika fyzikálních fenoménů jako optická aktivita, pyroelektrina a piezoelektrina (důsledek existence trvalých dipólů). Při poklesu teploty, zejména při teplotě kdy dochází k magnetickým přechodům, dochází k několika podstatným změnám v dielektrických vlastnostech [11, 25]. V teplotním intervalu 150 – 80 K klesá hodnota permitivity až o 30 %, což zřejmě souvisí s elektrickými a mřížkovými excitacemi. K největšímu poklesu hodnot dielektrické permitivity dochází zejména při teplotě 110 K. Dielektrická permitivita je extrémně citlivá na magnetické uspořádání a na magnetokapacitní jevy. Z tohoto poznatku tedy můžeme říct, že při teplotě 110 K vzniká magnetický přechod. Tato vzájemná magnetoelektrická závislost nebyla pozorována u žádných jiných jednoduchých ferromagnetických kovových oxidů, a proto dělá z $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ velmi vhodný materiál jak pro magnetoelektrické studie, tak i pro možné aplikace – jako například elektrickým či magnetickým polem laditelné zařízení, nebo mnohostavové paměťové prvky [11].

2.2.9 Ferromagnetická rezonance

Jak je známo, magnetické momenty atomů v látce (celková magnetizace M) se po zapnutí vnějšího magnetického pole H vychýlí o určitý úhel θ ze svého původního směru. Potom pro torzi platí

$$L = MH \sin \theta, \quad (1)$$

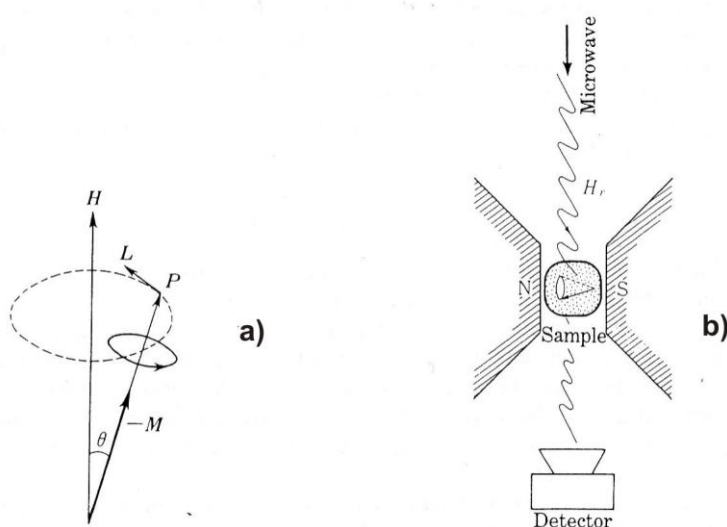
z čehož vyplývá, že L závisí na magnetizaci M [37]. A protože je moment hybnosti P spojen s magnetickým momentem (jak bylo prokázáno v Einstein – de Haasově pokusu), tak se musí změnit také směr vektoru P s torzí podle vztahu [37]

$$\frac{dP}{dt} = L. \quad (2)$$

Tento vztah je vlastně modifikací 2. Newtonova pohybového zákona. Na obr. 2.14a vidíme, že vektor L je kolmý jak na vektor P , tak i na H , a proto vektor momentu hybnosti P musí rotovat kolem vektoru vnějšího magnetického pole H bez změny vychýlení úhlu θ . Stopa, kterou opisuje vektor momentu hybnosti P , je kružnice s poloměrem $r = r = P \sin \theta$, a pro úhlovou rychlost precese platí [37]

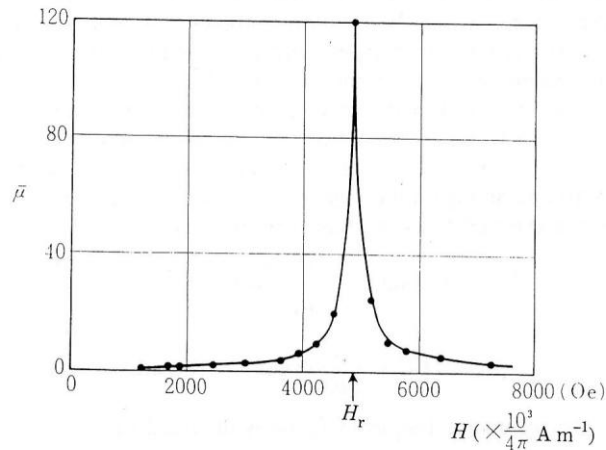
$$w = \nu H .(3)$$

Z tohoto vztahu vyplývá velmi zajímavý poznatek, a to že úhlová rychlost je nezávislá na úhlu θ . Jestliže je tedy na magnetický materiál aplikováno vnější magnetické pole, tak magnetické momenty všech atomů konají precesní pohyb se stejnou úhlovou frekvencí w , nezávisle na sklonu těchto momentů vůči směru pole. Proto při použití střídavého vnějšího magnetického pole frekvence splňující vztah (3) a kolmo ke statickému magnetickému poli, bude indukován precesní pohyb všech magnetických momentů v látce.



Obrázek 2.14 a) precesní pohyb magnetického momentu, b) experiment feromagnetické rezonance. Převzato z [37].

V jednom z dalších pokusů byl vzorek umístěn do dutiny (obr. 2.14b), kde kolmo na směr působení vnějšího magnetického pole působí mikrovlny. Toto působení mikrovln má za následek postupné zvyšování intenzity magnetického pole. Jakmile dosáhne intenzita magnetického pole hodnot, které splňují podmínku (3), začne se indukovat precesní pohyb a na obr. 2.15 vidíme ostré maximum [37]. Tento pokus byl proveden na slitině niklu a železa (permalloy), což je magneticky měkká látka, a tento fenomén zvýšení intenzity magnetického pole pomocí působení mikrovln je znám jako feromagnetická rezonance. Z pole, při kterém se rezonance objevuje, pak můžeme podle vztahu 3 určit frekvenci ν .

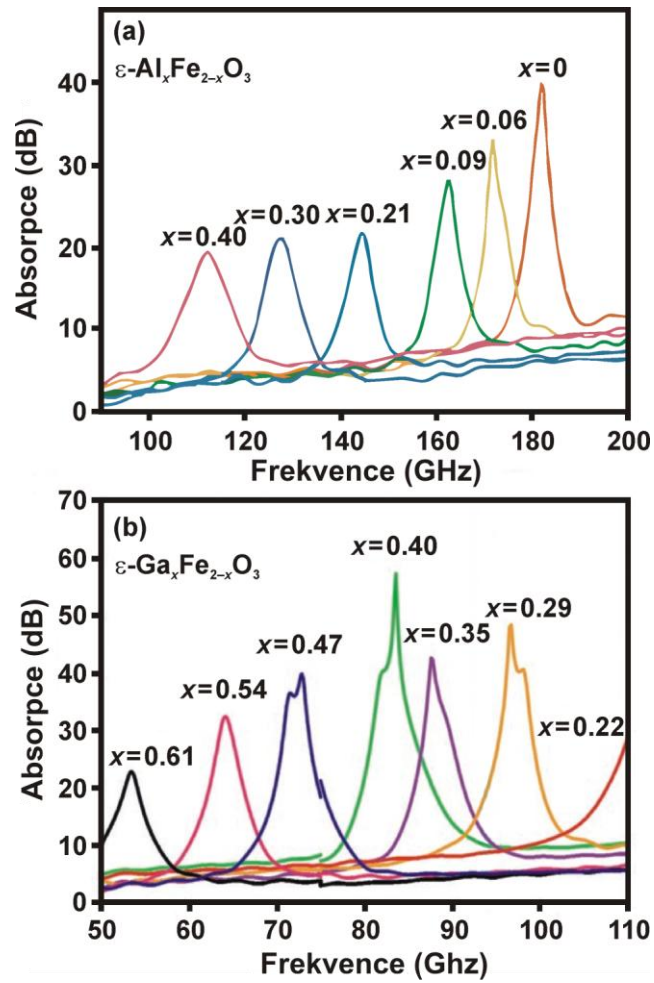


Obrázek 2.15 Ostré maximum způsobené efektem feromagnetické rezonance. Převzato z [37].

2.2.10 Feromagnetická rezonance u ϵ - Fe_2O_3

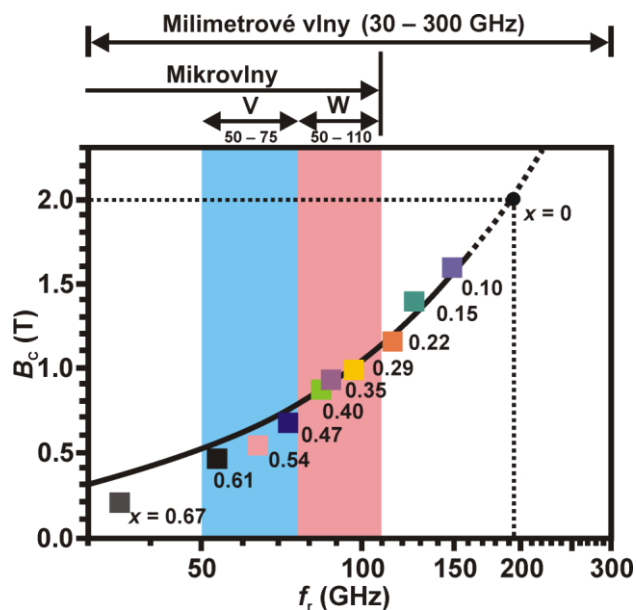
Kromě obrovských hodnot koercitivity za pokojové teploty a několika magnetoelektrických vlastností vykazuje ϵ - Fe_2O_3 feromagnetickou rezonanci v oblasti milimetrových vln (30 – 300 GHz) díky gyromagnetickému efektu [11]. Gyromagnetický efekt je založen na precesi magnetizace kolem osy, která je definována polem magnetokrytalové anizotropie (H_{MC}). Jestliže aplikujeme elektromagnetickou vlnu s danou frekvencí (f_{EM}) na feromagnet, tak k rezonanční absorpci dojde, jestliže: $f_{EM} = f_r$, kde f_r je feromagnetická rezonanční frekvence. Pro f_r potom platí $f_r = (\eta/2\pi)H_{MC}$, kde η je gyromagnetický poměr. Jestliže vzorek obsahuje náhodně orientované magnetické částice, každou s jednoosou magnetickou anizotropií, potom H_{MC} je úměrná ke koercitivnímu poli a $f_r \sim B_C$.

U ϵ - Fe_2O_3 dosahujeme velkých hodnot f_r díky vysokým hodnotám H_{MC} a B_C [11]. Vzhledem k tomu, že hodnoty B_C lze snadno upravit (např. kationtovou substitucí), je potom jednoduché u dopovaného vzorku ϵ - Fe_2O_3 dostat požadované hodnoty f_r . Jak vidíme na obr. 2.16a, pro sloučeninu ϵ - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ pro $0,06 \leq x \leq 0,40$ jsou hodnoty f_r od ~ 172 GHz (pro $x=0,06$) po ~ 112 GHz (pro $x=0,40$), zatímco pro vzorek ϵ - $\text{Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ pro $0,10 \leq x \leq 0,67$ (obr. 2.16b) jsou hodnoty f_r od ~ 147 GHz (pro $x=0,10$) po ~ 35 GHz (pro $x=0,67$) [11, 26, 38].



Obrázek 2.16 Spektrum absorpce milimetrových vln pro $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočásticový systém dopovaný a) Al^{3+} iontem, b) Ga^{3+} iontem. Převzato z [26, 38].

Na obr. 2.17 vidíme závislost f_r na B_C pro nanočásticový systém $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ s měnící se koncentrací Ga^{3+} iontu v krystalové struktuře $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tento nanočásticový systém $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ je prvním magnetickým materiálem, který vykazuje hodnoty $f_r > 80$ GHz [11, 26].



Obrázek 2.17 Závislost f_r na B_c pro nanočásticový systém $\epsilon\text{-Ga}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ s měnící se koncentrací Ga^{3+} iontu v krystalové struktuře $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Převzato z [11].

2.2.11 Výhled do budoucna

Do budoucna se počítá s podrobným studiem $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pomocí Mössbauerovy spektroskopie v kritických teplotních intervalech k potvrzení Morinova přechodu a metamagnetismu. Z hlediska aplikací se $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ může stát velmi přínosnou, neboť vykazuje velmi dobré vlastnosti jako například nízkou toxicitu, velkou biologickou rozkladnost, vysokou odolnost proti korozi, a hlavně má obrovskou koercitivitu při pokojové teplotě (v dnešní době je nejpoužívanější materiál v magnetických záznamových médiích s vysokou hustotou zápisu $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ s H_c „pouze“ 0,75 T při pokojové teplotě). Při vyjasnění otázek stability a jeho magnetického chování při nízkých teplotách může v budoucnu nahradit maghemit, magnetit a další, v současnosti používané materiály v technických aplikacích. Aby $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ našla uplatnění v praxi, je nutné najít takovou chemickou syntézu umožňující její produkci ve velkém množství, při zachování jejich pro praxi příhodných fyzikálních vlastností.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Syntéza nanočástic ϵ -Fe₂O₃

V této části práce nejprve popíšeme metody syntézy námi měřených částic, popíšeme přístroje, které byly použité k charakterizaci ϵ -Fe₂O₃ a představíme výsledky měření fyzikálních vlastností ϵ -Fe₂O₃.

Studované nanočástice ϵ -Fe₂O₃ byly připraveny podle chemické syntézy publikované v [24]. Ve stručnosti si zde popíšeme chemickou metodu přípravy těchto nanočástic.

Nejprve byla vytvořena směs, sestávající se z cetyltrimetylu amoniového bromidu (CTAB) a butanolu, rozpuštěného v *n*-oktanu, v molárním poměru H₂O/CTAB=30. Do této směsi byly přidány následující prekuzory: Fe(NO₃)₃ s koncentrací 0,05 M a Ba(NO₃)₂ s koncentrací 0,005 M. Tato směs byla důkladně promíchána, a následně byl do této směsi přidán tetraethylorthosilikát (TEOS) s koncentrací 0,125 M. Výsledná směs byla odstraněna pomocí centrifugace a vyžhána při teplotách v rozmezí 900 – 1100 °C. Výsledný molární poměr Fe₂O₃/SiO₂ byl 0,22. Tímto přístupem byly připraveny 2 nanosystémy, lišící se v morfologii částic. Jeden nanosystém se sestává z nanočástic ϵ -Fe₂O₃ s převážně sférickou morfologií, zatímco druhý nanosystém obsahuje nanočástice ϵ -Fe₂O₃ s převážně tyčinkovitou morfologií. Různá morfologie nanočástic byla řízena dobou, po kterou byl vzorek žhán. V případě sférických nanočástic byl vzorek žhán 1 hodinu, zatímco v případě tyčinkovitých nanočástic byl vzorek žhán 4 hodiny.

3.2 Experimentální metody použité k charakterizaci syntetizovaných nanosystémů

Snímky vzorků studovaného systému ϵ -Fe₂O₃ z transmisní elektronové mikroskopie byly získány pomocí elektronového mikroskopu typu JEM2010 s urychlovacím napětím 200 kV a rozlišením 0,19 nm. Před měřením byly studované vzorky rozptýleny v etanolu a vzniklé roztoky byly vystaveny ultrazvuku po dobu 10-ti minut. Dále byly z těchto velmi zředěných roztoků odebrány příslušné kapky, které byly umístěny na karbonovou mřížku a byly vysušeny při pokojové teplotě.

Snímky vzorků studovaného systému ϵ -Fe₂O₃ 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.

Rentgenovské difrakční záznamy vzorků byly změřeny pomocí přístroje PANalytical X'Pert PRO, vybaveného detektorem typu X'Celerator. Měřený vzorek byl rozprostřen na křemíkovou destičku a skenován v krocích $0,017^\circ$ v rozsahu difrakčních úhlů od $10-100^\circ$, přičemž každý experimentální bod záznamu byl registrován po dobu 720-ti sekund.

Pro magnetometrická měření byl použit magnetometr typu SQUID, MPMS XL-7 od výrobce Quantum Design, USA, založený na supravodivém kvantovém interferenčním jevu. Hysterezní smyčky byly změřeny v rozsahu teplot 5 – 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)¹, byly měřeny v teplotním intervalu od 5 do 300 K ve vnějších magnetických polích o indukci 0,01 a 0,1 T.

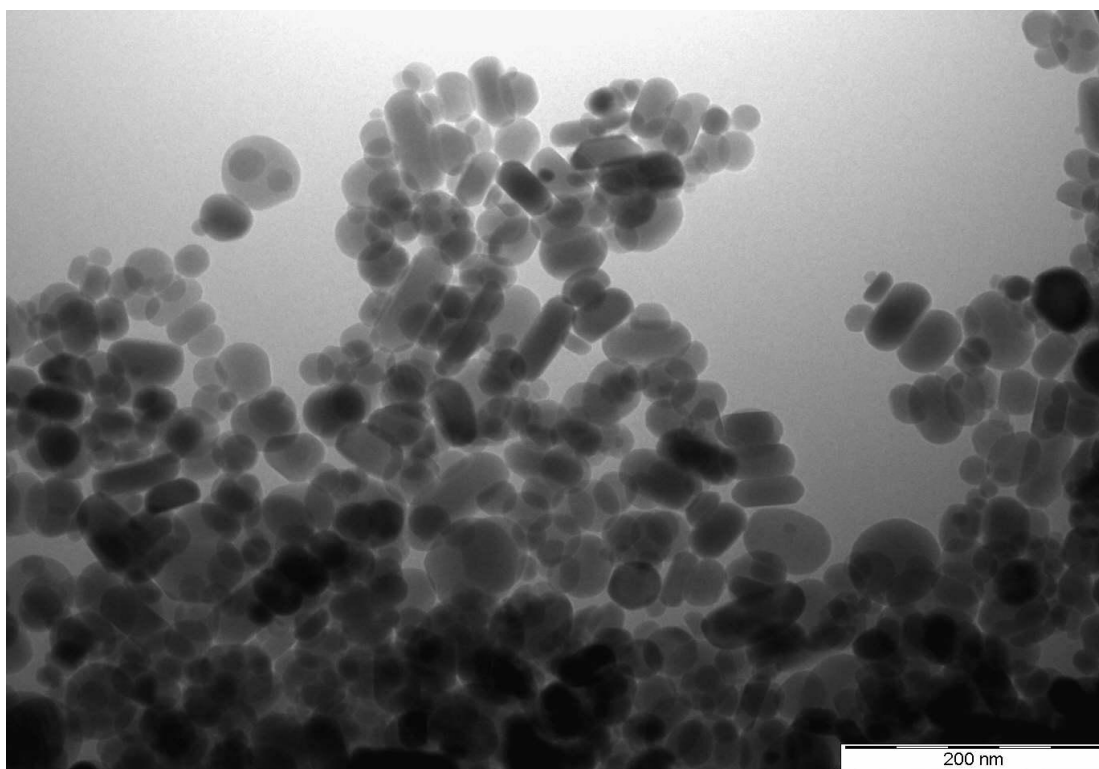
Mössbauerovská spektra byla změřena v režimu konstantního zrychlení s radioaktivním zářičem typu $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ o aktivitě 50 mCi. Hodnoty izomerního posunu studovaných vzorků jsou vztaženy ke kalibračnímu spektru $\alpha\text{-Fe}$ při 300 K. Mössbauerovská spektra byla změřena jak v nulovém magnetickém poli při teplotách 5 a 300 K, tak i ve vnějším magnetickém poli o indukci 5 T při teplotách 5, 50, 100, 150, 200 a 300 K. Pro měření mössbauerovských spekter byl použit kryomagnetický systém SPECTROMAG od firmy Oxford Instruments, přičemž vnější magnetické pole bylo orientováno paralelně s chodem paprsků γ -záření. Mössbauerovské hyperjemné parametry, získané ze všech naměřených mössbauerovských spekter vzorků, byly odvozeny pomocí programu MossWinn.

¹ Postup měření těchto magnetizačních křivek je následující. Vzorek je vložen do magnetometru za pokojové teploty, kdy po nacentrování ve velmi malém magnetickém poli (typicky ≤ 1 Oe) 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 dojdeme na pokojovou teplotu, 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).

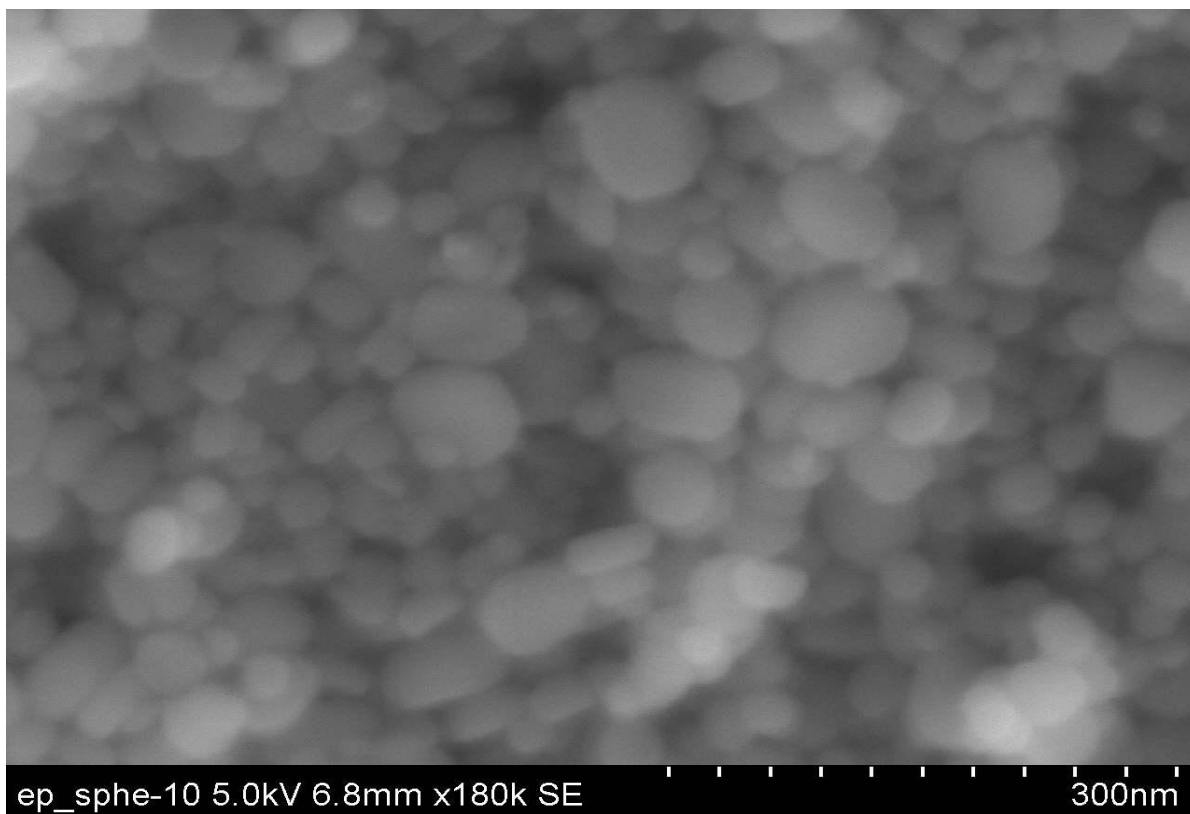
3.3 Výsledky měření

3.3.1 Elektronová mikroskopie – TEM, SEM, distribuce velikosti částic

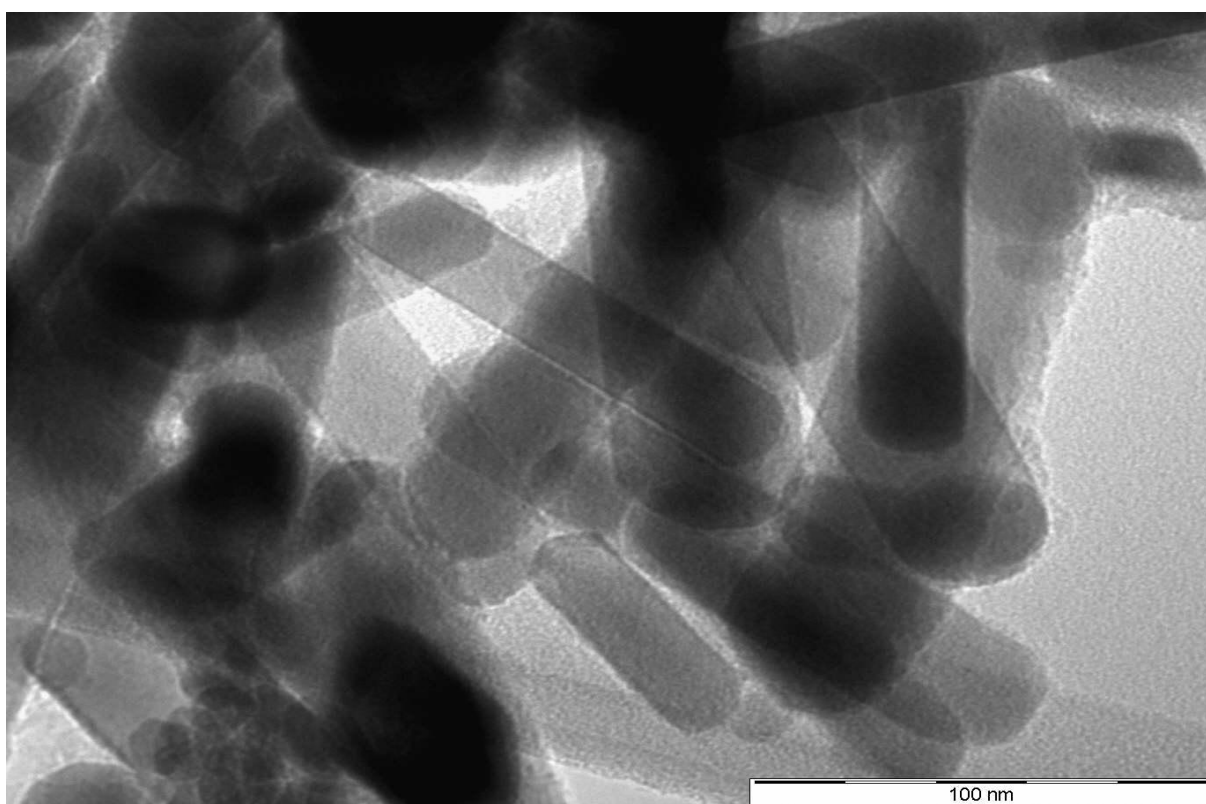
Výsledky z transmisní (TEM) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM) jsou uvedeny na obr. 3.1 – 3.4. Z nich je patrné, že v případě prvního vzorku pozorujeme nanočástice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s dominantní sférickou morfologií, zatímco v případě druhého vzorku nanočástice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s tyčinkovitou morfologií. Na základě měření velikostí částic v prvním a druhém vzorku vychází, že jejich rozměry se mění od 15 do 60 nm v případě sférických nanočástic, zatímco v případě tyčinkovitých nanočástic pozorujeme rozměry od 20 do 100 nm (stanoveno z průměru délky a šířky tyčinky). Na snímcích není vidět silikátová matrice, v důsledku její „průhlednosti“ vůči elektronovému svazku.



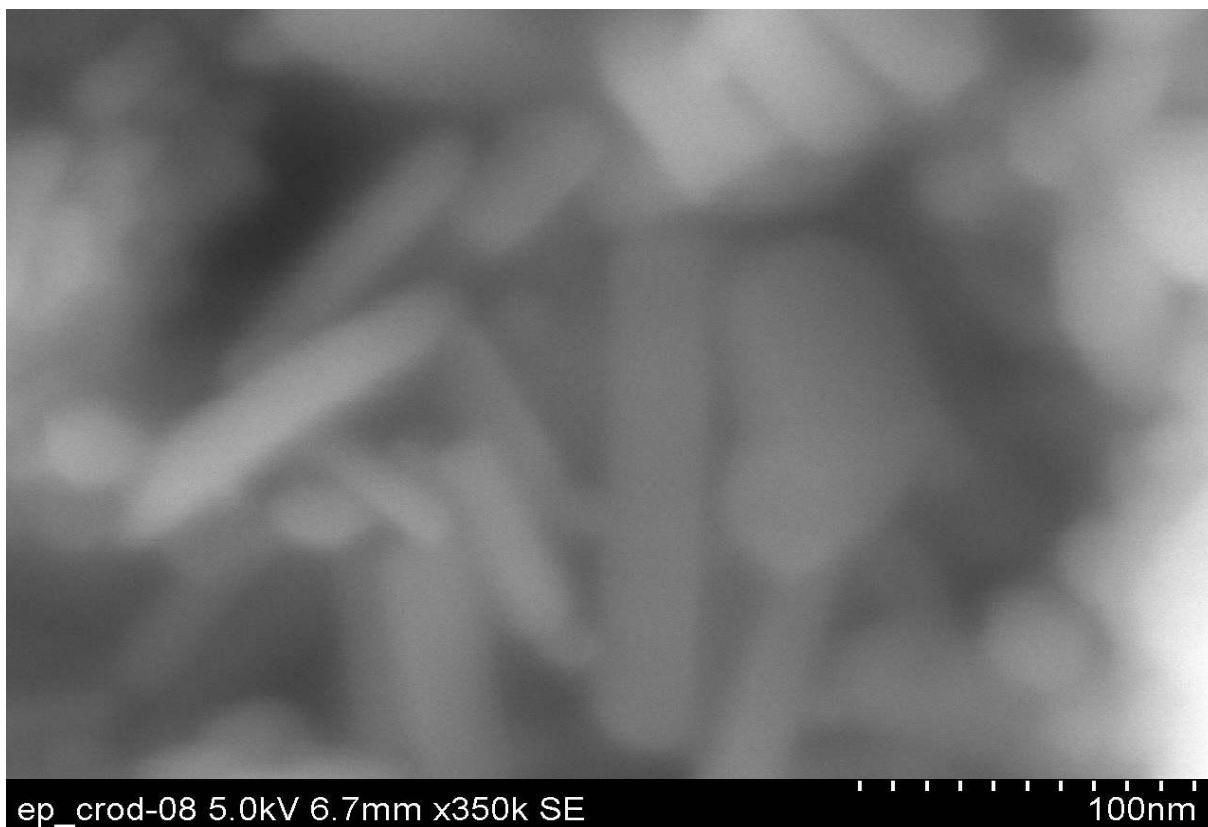
Obrázek 3.1 TEM snímek sférických nanočástic zkoumaného $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Obrázek 3.2 SEM snímek sférických nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



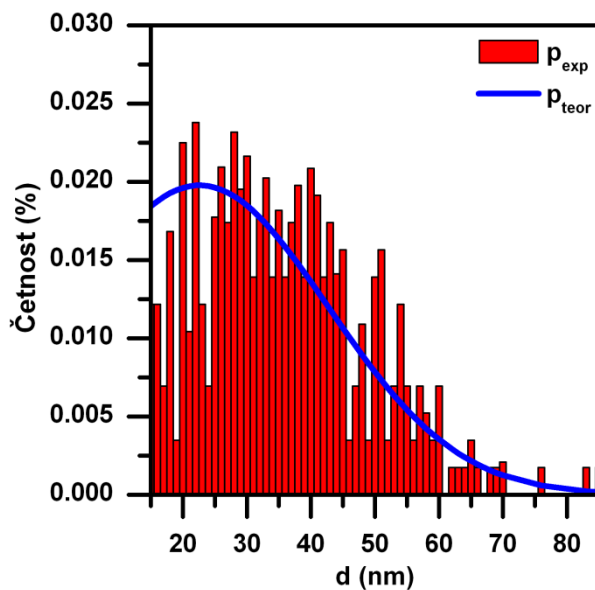
Obrázek 3.3 TEM snímek tyčinkovitých nanočástic zkoumaného $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



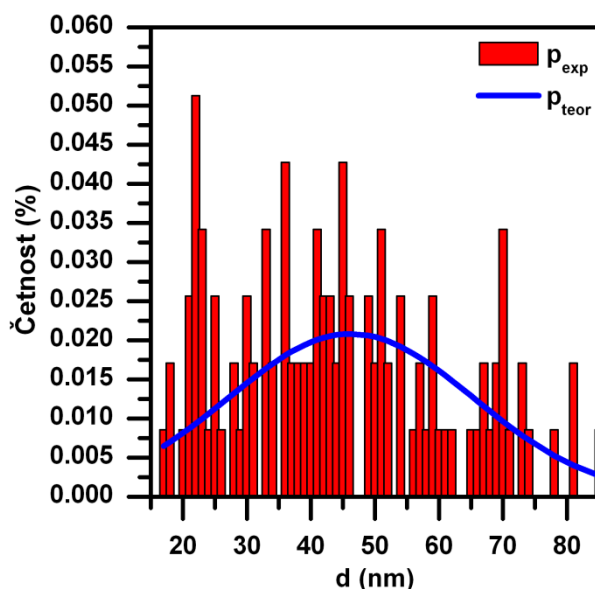
Obrázek 3.4 SEM snímek tyčinkových nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.3.2 Distribuce velikosti částic

Z naměřených snímků transmisní a skenovací elektronové mikroskopie jsme zkonstruovali histogram četnosti výskytu nanočástic s danými velikostmi (viz obr. 3.5 a 3.6). Abychom rozhodli o matematické funkci, popisující distribuční křivku velikosti částic, použili jsme statistický test „dobré shody“, který nám umožňuje na základě statistických kritérií rozhodnout, jaká statistická distribuční funkce korektně popisuje histogram četností na dané hladině významnosti. V obou případech vychází, že distribuce velikosti částic ve studovaných systémech se řídí podle Gaussovy distribuční funkce. Je důležité podotknout, že dosažené výsledky jsou zatíženy nesplněním dostatečného reprezentativního počtu nanočástic na snímcích.



Obrázek 3.5 Distribuce sférických nanočástic ϵ - Fe_2O_3 .



Obrázek 3.6 Distribuce tyčinkovitých nanočástic ϵ - Fe_2O_3 .

3.3.3 Rentgenovské výsledky

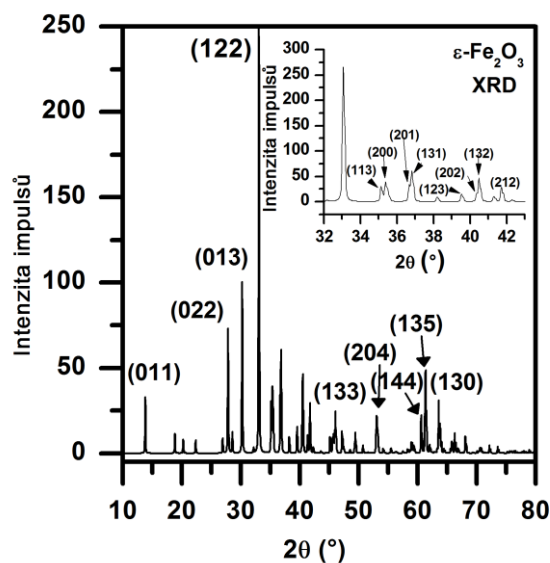
Abychom stanovili krystalografickou strukturu a fázové složení studovaných nanočásticových systémů, provedli jsme práškovou rentgenovou difrakci. Difrakční záznamy obou vzorků jsou uvedeny na obr. 3.7. Použitím databáze rentgenovských záznamů dostáváme, že studované vzorky se sestávají dominantně z ϵ - Fe_2O_3 . V případě trubičkovitých nanočástic byla v difrakčním záznamu objevena příměs nanočástic hematitu. Analýza difrakčního záznamu pak dává následující mřížkové parametry

pro $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $a=5,072 \text{ \AA}$, $b=8,736 \text{ \AA}$, $c=9,418 \text{ \AA}$ a pro úhly platí, že $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Ukazuje se, že $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tedy krystalizuje v orthorombické krystalografické třídě a její krystalografická struktura je popsitelná v rámci prostorové grupy $Pna2_1$. Použitím Scherrerovy rovnice lze pak z difrakčního záznamu stanovit střední velikost koherentní domény nanočástic, ze kterých se studované vzorky sestávají. Scherrerova rovnice je tvaru [39]

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{b \cos(\theta)}$$

kde K je tvarový faktor (v případě sférických nanočástic $K=0,89$), λ je vlnová délka použitého rentgenovského záření, b je pološířka nejintenzivnějšího difrakčního maxima a θ je úhel odpovídající poloze nejintenzivnějšího difrakčního maxima. V případě sférických nanočástic vychází střední velikost koherentní domény rovna přibližně 32 nm, zatímco v případě tyčinkovitých nanočástic jsme dospěli k hodnotě 39 nm. Získané výsledky korespondují se střední velikostí částic odvozené ze snímku transmisní a skenovací elektronové mikroskopie (viz obr. 3.1 a 3.3).

XRD záznam



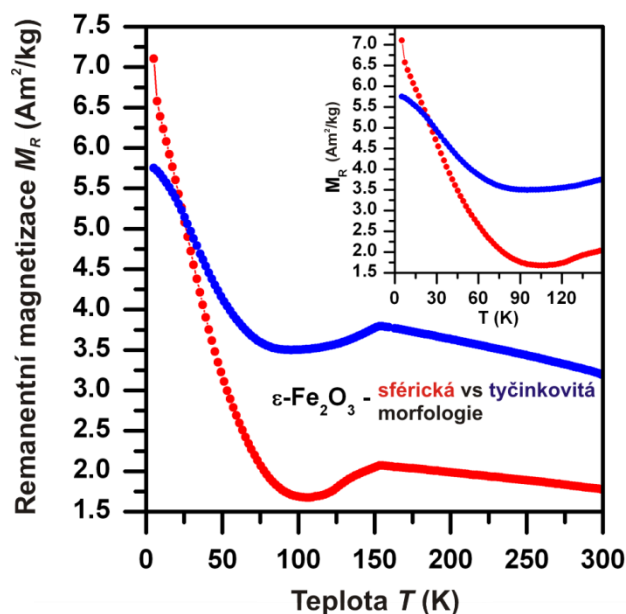
Obrázek 3.7 XRD záznam studovaných nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s vyznačenými významnými difrakčními rovinami.

3.3.4 Magnetizační data z magnetometru

Magnetizační data byla získána pomocí SQUID magnetometru. Byly měřeny teplotní závislosti magnetizace a hysterezní smyčky. Teplotní závislost remanentní magnetizace je zobrazena na obr. 3.8. Z něho je patrné, že teplotní závislost vykazuje minima a maxima, která se nacházejí při teplotách

přibližně 110 K a 150 K. To naznačuje, že v intervalu teplot od 110 do 150 K dochází k jistým magnetickým přechodům.

Teplotní závislost



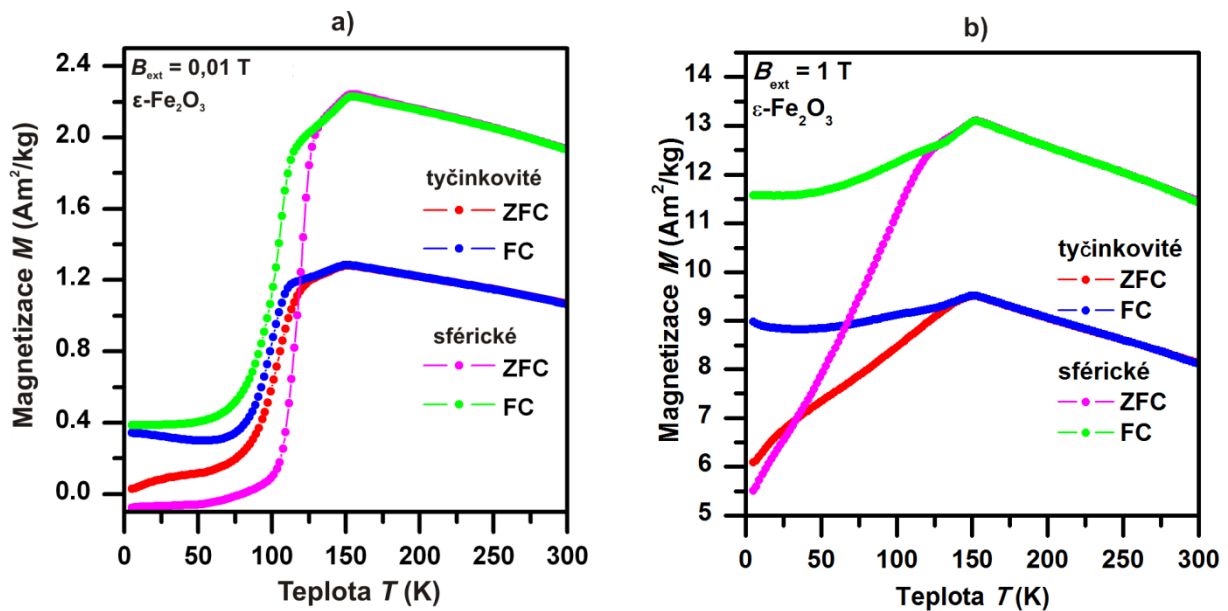
Obrázek 3.8 Teplotní závislost remanentní magnetizace obou studovaných vzorků $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Abychom lépe pochopili mechanismy, které se dějí v oblasti teplot od 110 do 150 K, provedli jsme měření tzv. ZFC a FC magnetizačních křivek (viz obr. 3.9). Z nich je patrné, že pod 150 K počne magnetizace vzorku klesat, a tento pokles magnetizace je rapidnější pod 110 K. To potvrzuje, že v rozmezí teplot 110 – 150 K probíhá magnetický přechod, který není ostrý, ale je postupný. Pod 110 K přechází vzorek do odlišného magnetického stavu než je stav, který vykazuje nad 150 K. Z literárních pramenů vyplývá, že $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v rozmezí teplot 110 – 150 K vykazuje strukturní přechod, doprovázený změnou v distorzích jednotlivých kationtových pozic. Tento strukturní přechod pak indukuje magnetický přechod. Navíc v tomto teplotním intervalu nastává jev spinové reorientace, kdy magnetické momenty iontů železa se překlápí o 90° . Se vzrůstem indukce vnějšího magnetického pole použitého při měření se pokles magnetizace nestává až tak strmým, což naznačuje, že pod 110 K bude pravděpodobně přítomen další magnetický přechod indukovaný ne teplotou, ale vnějším magnetickým polem. Zdá se tedy, že se $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pod teplotou 110 K chová jako metamagnetický materiál.

Metamagnetický materiál je takový materiál, u něhož je přechod z jednoho magneticky uspořádaného stavu do druhého magneticky uspořádaného stavu indukován vnějším magnetickým polem. Nejčastěji u těchto materiálů dochází k přechodu z antiferomagnetického stavu do feromagnetického stavu. Tento přechod je vratný, tj. po odstranění vnějšího magnetického pole

metamagnetický materiál přechází do původního magneticky uspořádaného stavu, do kterého vstoupil při poklesu teploty.

Rozdílnost v hodnotách magnetizací je dána odlišným poměrem $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v silikátové matici.



Obrázek 3.9 ZFC – FC závislost s měnícím se vnějším magnetickým polem: a) v poli 0,01 T, b) v poli 1 T.

Hysterezní smyčka a parametry hysterezní smyčky studovaných systémů nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jsou zobrazeny zobrazena na obr. 3.10 – 3.16. Z parametrů hysterezní smyčky byly studovány především saturační magnetizace M_s , koercitivní pole B_c a remanentní magnetizace M_R . Parametry hysterezní smyčky byly změřeny v intervalu teplot od 10 K – 295 K v rozsahu vnějších magnetických polí od -7 do +7 T. Vybrané hysterezní smyčky a teplotní chování hysterezních parametrů jsou znázorněné na obr. 3.11 – 3.16. Hodnoty hysterezních parametrů jsou detailně ukázány v tab. 3.1 a 3.2. Z nich je patrné, že teplotní vývoj hysterezních parametrů je různý pro obě studované morfologie. Tím je potvrzeno, že hysterezní parametry závisejí na tvaru studovaných nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Teplota T (K)	Saturační magnetizace M_S (Am ² /kg)	Remanentní magnetizace M_R (Am ² /kg)	Koercitivita B_C (T)
	± 0,05	± 0,05	± 0,03
10	20,17	7,63	0,38
25	20,28	6,85	0,31
40	20,21	5,24	0,28
55	20,41	4,40	0,26
70	20,41	3,72	0,20
85	20,62	4,16	0,18
100	20,66	5,33	0,09
115	20,96	7,85	0,12
130	21,10	9,78	0,30
145	21,52	10,71	0,60
160	21,31	10,95	0,85
175	21,11	11,01	0,65
190	20,74	10,79	0,67
205	20,56	10,75	0,73
220	20,19	10,53	0,84
235	20,08	10,47	0,91
250	19,73	10,23	0,66
265	19,60	10,13	0,68
280	19,27	9,86	0,48
295	19,12	9,73	0,40

Tabulka 1 Hodnoty parametrů hysterezní smyčky u nanočásticového systému ϵ -Fe₂O₃ se sférickou morfologií.

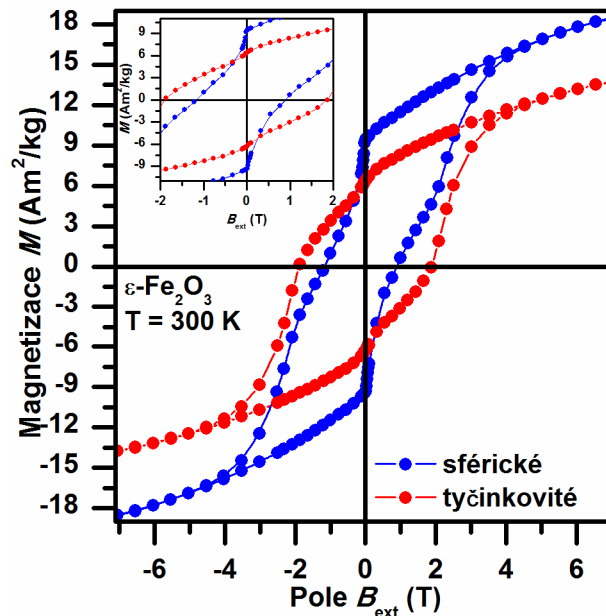
Teplota T (K)	Saturační magnetizace M_S (Am ² /kg)	Remanentní magnetizace M_R (Am ² /kg)	Koercitivita B_C (T)
	± 0,05	± 0,05	± 0,03
10	15,89	5,85	0,64
25	15,53	5,28	0,46
40	15,49	4,68	0,36
55	15,40	4,25	0,29
70	15,43	4,10	0,24
85	15,39	4,24	0,21
100	15,48	4,71	0,19
115	15,49	5,69	0,27
130	15,66	6,69	0,48
145	15,71	7,17	0,96
160	15,61	7,40	1,60
175	15,27	7,34	1,74
190	15,14	7,27	2,02
205	14,81	7,13	1,91
220	14,67	7,02	1,88
235	14,38	6,88	2,09
250	14,31	6,79	1,87
265	13,97	6,62	1,84
280	13,92	6,51	2,03
295	13,55	6,31	1,86

Tabulka 2 Hodnoty parametrů hysterezní smyčky u nanočásticového systému ϵ -Fe₂O₃ s tyčinkovitou morfologií.

Hysterezní smyčka studovaných systémů nanočástic ϵ -Fe₂O₃ je zobrazena na obr. 3.10. Z ní je patrné, že hysterezní smyčka vykazuje výraznou hysterezi s vysokou hodnotou koercitivity (okolo 1 T). Tato hodnota je nižší než očekávaná hodnota pro vzorek obsahující pouze nanočástice ϵ -Fe₂O₃. Sníženou hodnotu koercitivity lze popsat přítomností nečistot a ne úplně dokonalým formováním ϵ -Fe₂O₃. Zdá se, že nanočástice ϵ -Fe₂O₃ obsahují ne zcela transformované jádro, patrně původu γ -Fe₂O₃, ale i přesto je koercitivita tohoto systému vyšší, než je koercitivita běžných materiálů obsahujících železo – neodým (přibližně 0,65 T). Z toho vyplývá, že při dosažení fázové čistoty by se ϵ -Fe₂O₃ mohla stát

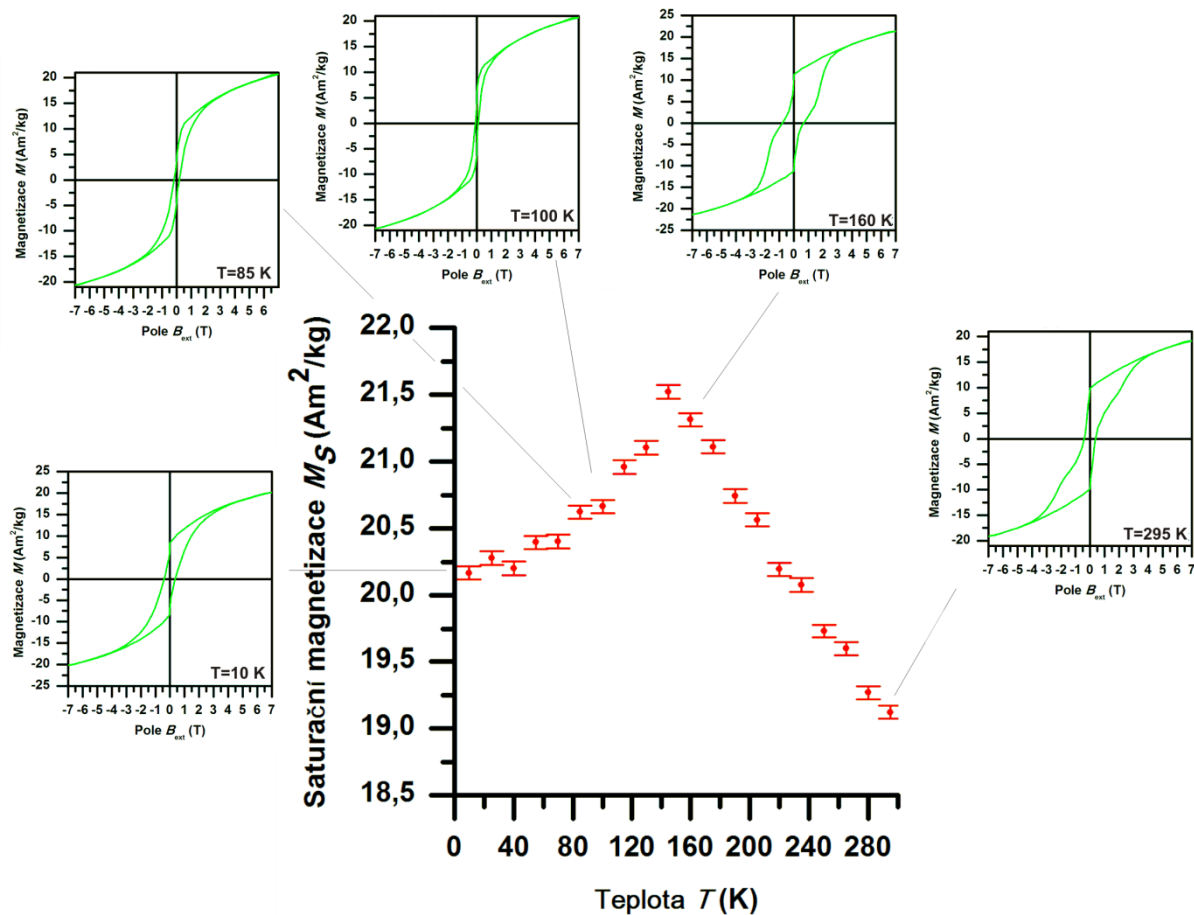
slibným kandidátem pro aplikace vyžadující materiály s vysokou hodnotou koercitivity při pokojové teplotě.

Hysterezní smyčka

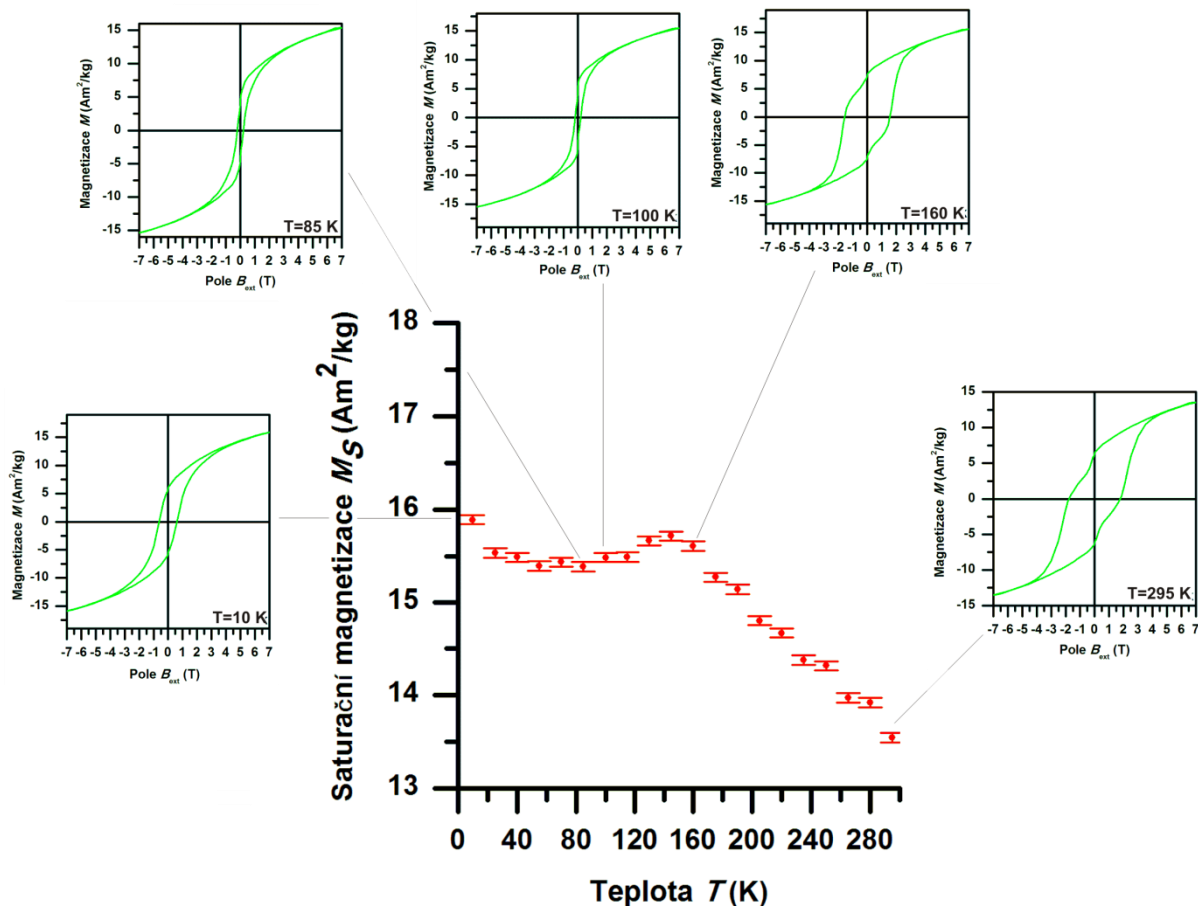


Obrázek 3.10 Hysterezní smyčka pro nanočástice $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Teplotní vývoj saturační magnetizace obou studovaných nanosystémů je uveden na obr. 3.11 – 3.12. U obou vzorků pozorujeme maximální hodnotu saturační magnetizace okolo 145 K. Pod touto teplotou hodnota saturační magnetizace monotónně klesá u sférických nanočástic, zatímco pro tyčinkovité nanočástice pozorujeme další nárůst hodnot saturační magnetizace pod 40 K. Rovněž vidíme, že pro oba studované nanosystémy nejsou hodnoty saturačních magnetizací při daných teplotách měření totožné; větší hodnoty saturační magnetizace pozorujeme u sférických nanočástic. Tudiž rozdílná morfologie má vliv nejenom na teplotní vývoj saturační magnetizace, ale i na jejich hodnoty.

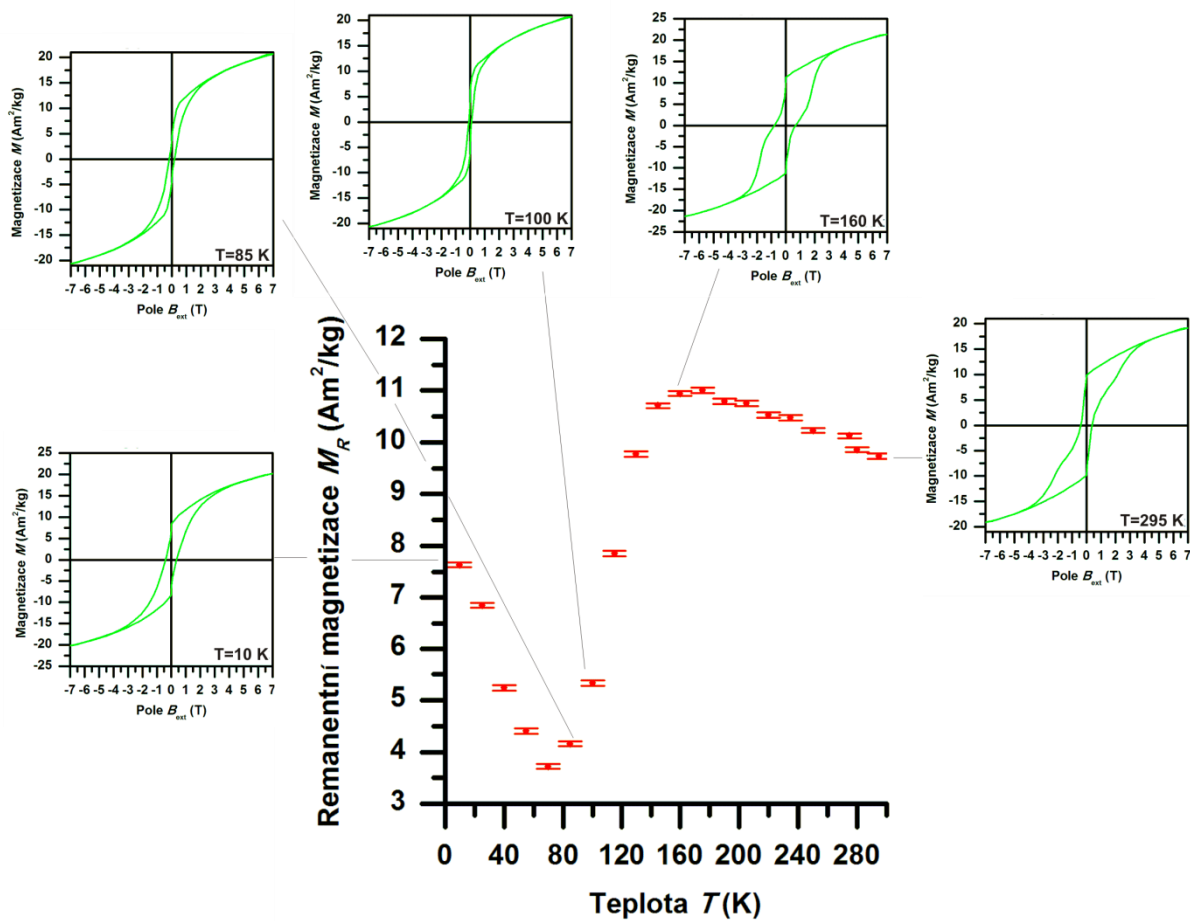


Obrázek 3.11 Závislost saturační magnetizace na teplotě u nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se sférickou morfologií.

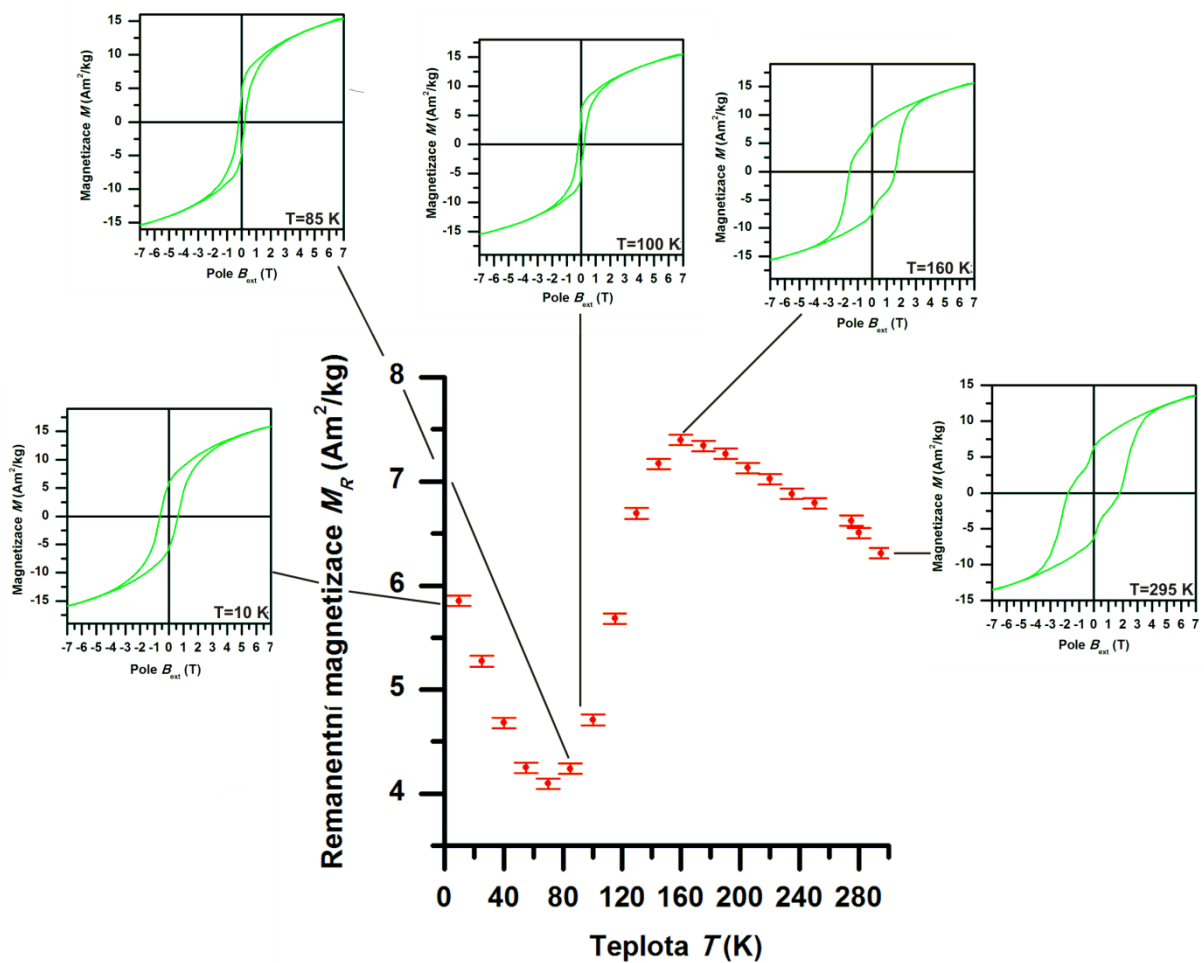


Obrázek 3.12 Závislost saturační magnetizace na teplotě u nanočástic ϵ - Fe_2O_3 s tyčinkovitou morfologií.

Teplotní vývoj remanentní magnetizace obou studovaných nanosystémů je ukázán na obr. 3.13 – 3.14. U obou vzorků pozorujeme, že teplotní vývoj remanentní magnetizace je kvalitativně totožný. Remanentní magnetizace narůstá, klesáme-li s teplotou od 300 K, a dosahuje maxima při teplotě 160 K. Pod touto teplotou prudce remanentní magnetizace klesá, aby opět narůstala při nízkých teplotách (okolo 65 K). Tento prudký pokles remanentní magnetizace je spojen s magnetickým přechodem, kdy se mění orientace magnetických momentů na jednotlivých krystalograficky neekvivalentních pozicích Fe v krystalové struktuře ϵ - Fe_2O_3 . Takovéto chování remanentní magnetizace bylo již pozorováno v literatuře. Z našich měření vyplývá, že morfologie nemá vliv na teplotní chování magnetizace.

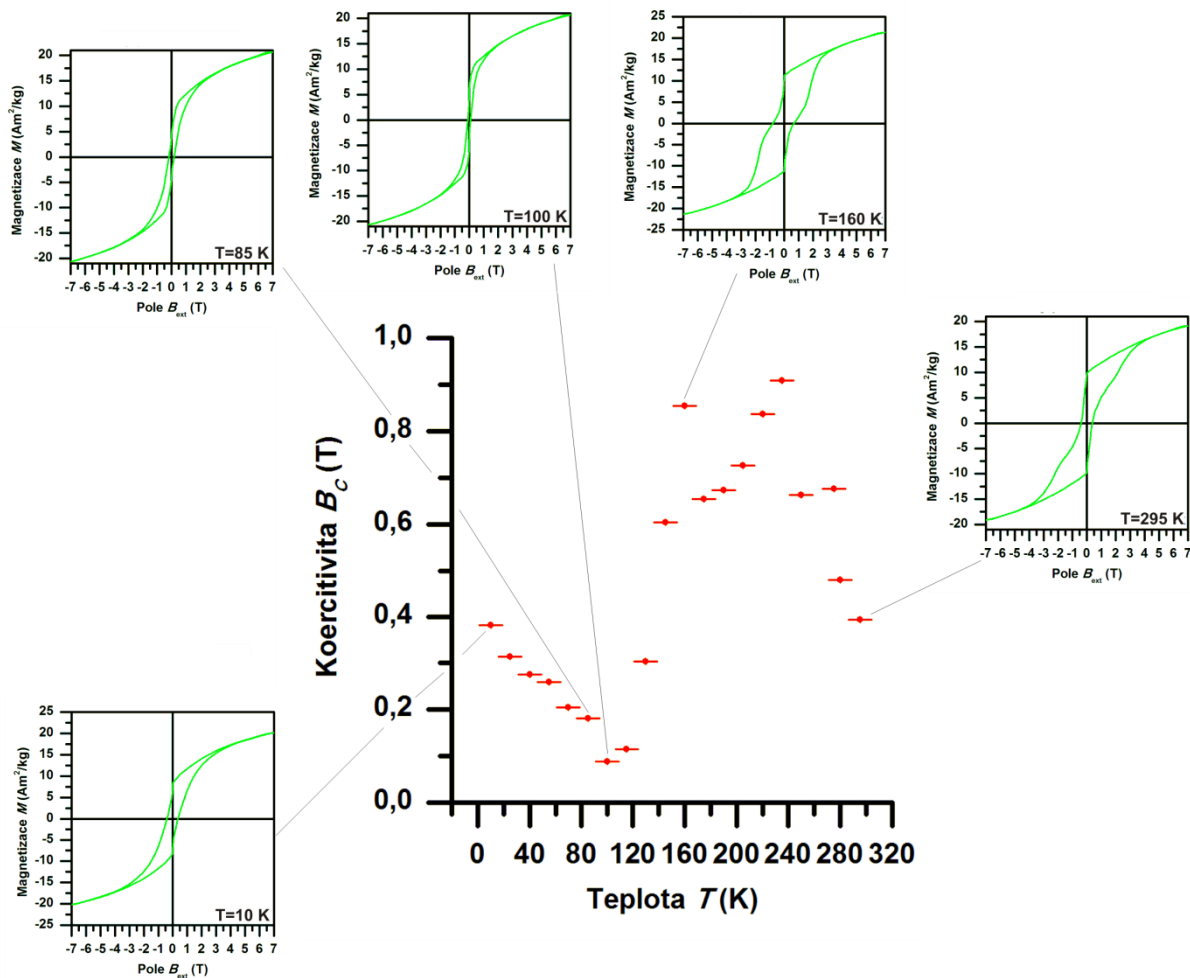


Obrázek 3.13 Závislost remanentní magnetizace na teplotě u nanočástic ϵ - Fe_2O_3 se sférickou morfologií.

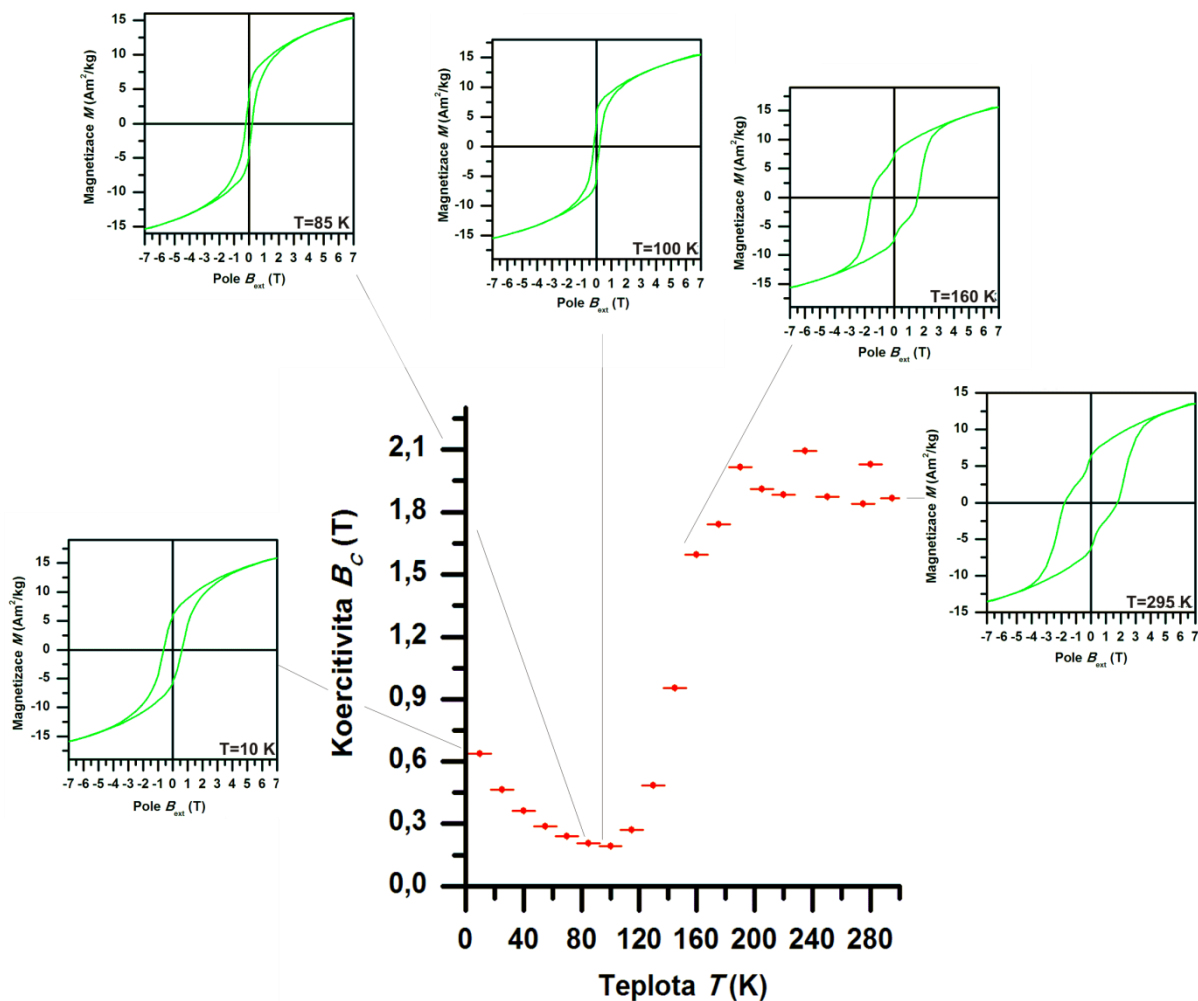


Obrázek 3.14 Závislost remanentní magnetizace na teplotě u nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s tyčinkovitou morfologií.

Teplotní vývoj koercitivity obou studovaných nanosystémů je zobrazen na obr. 3.15 – 3.16. Opět pozorujeme podobné kvalitativní chování koercitivity s teplotou pro oba studované nanosystémy; koercitivita narůstá s poklesem teploty a dosahuje maxima při teplotě 160 K. Pod touto teplotou prudce poklesne, a začne opět narůstat pod teplotou 95 K. Tento strmý pokles koercitivity opět demonstruje magnetický fázový přechod probíhající v intervalu teplot od přibližně 95 K do 160 K. Zde ale vidíme, že rozdílná morfologie má obrovský vliv na hodnoty koercitivity. U sférických nanočástic je hodnota koercitivity poloviční v porovnání s hodnotou koercitivity u tyčinkovitých nanočástic. Jelikož koercitivita se odvíjí od magnetické anizotropie nanočástic, lze konstatovat, že rozdílná morfologie přispívá členem do celkové magnetické anizotropie nanočástice. Tento příspěvek je znám jako tvarová anizotropie a výrazně zvyšuje výslednou koercitivitu nanočástice. Tudíž změnou tvaru nanočástic lze řídit magnetickou tvrdost nanočástice.



Obrazek 3.15 Závislost koercivity na teplotě u nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se sférickou morfologií.

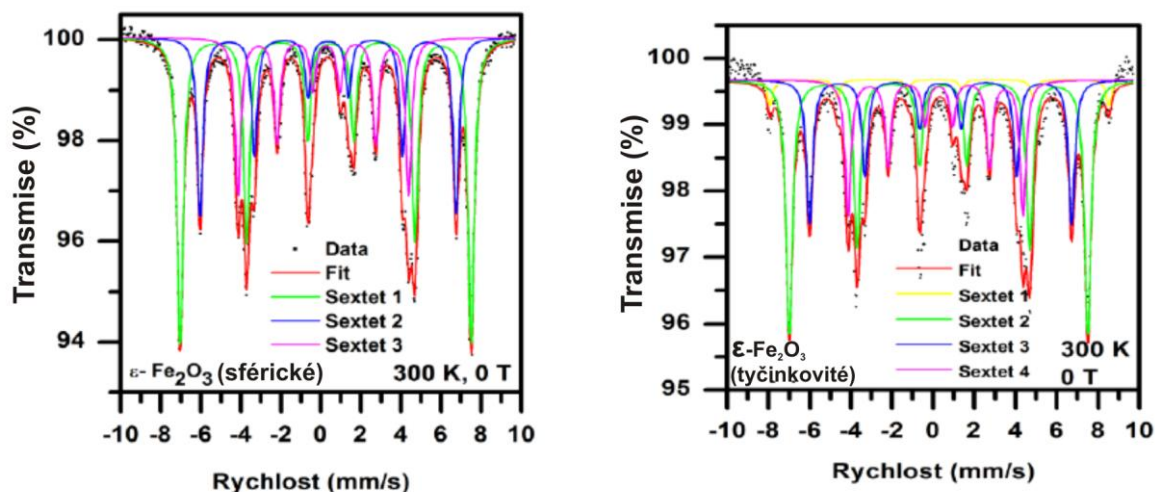


Obrázek 3.16 Závislost koercitivity na teplotě u nanočástic ϵ - Fe_2O_3 s tyčinkovitou morfologií.

3.3.5 Mössbauerovská data

Mössbauerovská spektra obou studovaných nanočásticových systémů jsou uvedena na obr. 3.17 a z nich odvozené hyperjemné parametry jsou shrnuty v tabulce 1. V případě sférických nanočástic mössbauerovské spektrum potvrzuje výskyt pouze nanočástic ϵ - Fe_2O_3 bez jiných příměsí oxidů železa (α - Fe_2O_3 a γ - Fe_2O_3). Naopak u tyčinkovitých nanočástic vidíme přítomnost nanočástic α - Fe_2O_3 . Z hyperjemných parametrů uvedených v tab. 1 vyplývá, že ve struktuře ϵ - Fe_2O_3 se nacházejí trojmocné ionty železa ve vysokospinovém stavu. Konkrétně by mössbauerovské spektrum ϵ - Fe_2O_3 mělo být fitováno 4 spektrálními příspěvky, kdy 3 pocházejí od tří různých oktaedrických pozic a jeden pochází od tetraedrických pozic. Rozlišení dvou oktaedrických pozic (běžně označovaných jako Fe_A a Fe_B pozice) je při pokojové teplotě nemožné, neboť oba tyto sextety vykazují podobné, v rámci

experimentální chyby Mössbauerovy spektroskopie nerozlišitelné, hodnoty hyperjemných parametrů. Proto je mössbauerovské spektrum Fe_2O_3 většinou fitováno třemi spektrálními složkami v poměru 2:1:1. Je vidět, že okolí oktaedrických pozic není totožné. Zatímco v případě oktaedrických pozic Fe_A a Fe_B pozorujeme vysokou hodnotu kvadrupólového štěpení, oktaedrické pozice Fe_C vykazují hodnotu kvadrupólového štěpení blízkou 0. To naznačuje, že pozice Fe_A a Fe_B jsou daleko více distortované než pozice Fe_C . Z literatury plyne, že právě tyto rozdílnosti v distorzi jednotlivých oktaedrických pozic jsou hnacím mechanismem vysoké hodnoty koercitivity při pokojové teplotě a postupném magnetickém přechodu pod teplotou 150 K. Tyto distorze rovněž mají za následek vznik spinorbitální vazby, která je ojedinělá u všech polymorfů Fe_2O_3 . Všimněme si, že hodnota hyperjemného pole je nejmenší u tetraedrických Fe_D pozic. To je opačná situace než u $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, kde naopak hodnota hyperjemného pole na tetraedrických pozicích je vyšší než na oktaedrických pozicích. To je patrně způsobeno právě spinorbitální vazbou, která u $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ snižuje hodnotu magnetického momentu Fe^{3+} iontu na oktaedrických pozicích.



Obrázek 3.17 Mössbauerovské spektra sférických a tyčinkových nanočástic $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Vzorek	T	Složka	δ	ΔE_Q	B_{hf}	Γ	RA	Přiřazení
			± 0.01	± 0.01	± 0.3	± 0.01	± 1	
	(K)		(mm/s)	(mm/s)	(T)	(mm/s)	(%)	
ϵ -Fe ₂ O ₃	300	Sextet 1	0.36	-0.25	45.1	0.38	50	oktaedrické Fe _A , Fe _B pozice
sférické		Sextet 2	0.36	-0.02	39.7	0.36	25	oktaedrické Fe _C pozice
		Sextet 3	0.20	-0.16	26.5	0.36	25	tetraedrické Fe _D pozice
ϵ -Fe ₂ O ₃	300	Sextet 1	0.36	-0.24	45.0	0.38	47	oktaedrické Fe _A , Fe _B pozice
tyčinkovité		Sextet 2	0.36	-0.01	39.5	0.36	24	oktaedrické Fe _C pozice
		Sextet 3	0.20	-0.17	26.4	0.37	24	tetraedrické Fe _D pozice
		Sextet 4	0.34	0.20	51.2	0.34	5	α -Fe ₂ O ₃

Tabulka 3.3 Hyperjemné parametry kulových a tyčinkovitých vzorků ϵ -Fe₂O₃, odvozené z jejich Mossbauerovských spekter a změřené při nulovém vnějším magnetickém poli, kde T je teplota měření, δ je izomerní posun, E_Q je kvadrupólové štěpení, B_{hf} je magnetické hyperjemné pole, Γ je pološířka spektrální čáry a RA je relativní zastoupení spektrálních složek.

3.3.6 Diskuze výsledků

Komplexní, strukturně velikostní a magnetická charakterizace studovaných vzorků byla provedena řadou experimentálních technik. V rámci předkládané diplomové práce jsme studovali 2 nanočásticové systémy ϵ -Fe₂O₃ s různou morfologií. Jednalo se o vzorek s převážně kulovitými nanočásticemi a systém s převážně trubičkovitými nanočásticemi. Oba systémy vykazují podobnou distribuci velikosti částic, popsatelnou v rámci statistických kritérií pomocí Gaussovského (normálního) rozdělení. V případě sférických nanočástic se rozměr mění od 15 do 60 nm, zatímco v případě trubičkovitých nanočástic jsme pozorovali rozměry od 20 do 80 nm. Ze snímků z transmisní a skenovací elektronové mikroskopie bylo patrné, že u systému, kde jsme očekávali čistě sférické nanočástice pozorujeme i trubičkovité nanočástice a u systému, kde jsme očekávali čistě trubičkovité nanočástice pozorujeme i sférické nanočástice. To je dáno širokou distribucí velikosti částic, protože je známo, že menší nanočástice nabývají spíše kulového tvaru, zatímco větší nanočástice trubičkovitého tvaru v přítomnosti matrice (silikátové matrice) a povrchových stabilizačních iontů (v našem případě iontů Ba²⁺ a Ca²⁺).

Krystalografická struktura nanočástic obou vzorků byla ověřena pomocí práškové rentgenové difrakce. Odpovídající difrakční záznamy potvrdily výskyt příměsi hematitu u trubičkovitých nanočástic. Co se týče odvozených krystalografických parametrů pro ϵ -Fe₂O₃, shodují se s literárními prameny. Použitím Scherrerovy rovnice jsme odvodili střední velikost koherentní domény, z níž jsme získali střední velikost nanočástic ϵ -Fe₂O₃, která je rovna 32 nm pro sférické nanočástice a 39 nm v případě trubičkovitých nanočástic. Tyto střední rozměry, odvozené na základě interpretace rentgenovských záznamů, souhlasí s údaji střední velikosti, pozorované na snímcích z transmisní a skenovací elektronové mikroskopie.

Magnetické vlastnosti obou vzorků byly studovány pomocí SQUID magnetometru. Teplotní závislosti magnetizace (tzv. ZFC-FC magnetizační křivky) poukazují na výskyt magnetického přechodu, který probíhá v rozmezí teplot od 110 do 150 K. Zde pozorujeme prudký pokles magnetizace, když chladíme vzorek. Pod teplotou 110 K pravděpodobně dochází k vývinu metamagnetického chování ϵ -Fe₂O₃, jak demonstrují ZFC-FC magnetizační křivky při různých vnějších magnetických polích. Magnetický přechod v rozmezí teplot od 110 do 150 K je pravděpodobně řízen strukturními přechody. Je pravděpodobné, že v rámci těchto teplot dochází i k jevu spinové reorientace. Je nutné poznamenat, že tímto přechodem přechází ϵ -Fe₂O₃ z jednoho magneticky uspořádaného stavu (pravděpodobně ze stavu typického pro kolineární ferimagnet) do druhého nízkoteplotního magneticky uspořádaného stavu, který je odlišný od režimu vykazovaného ϵ -Fe₂O₃ při pokojové teplotě. Z obr. 3.9 je patrné, že ZFC a FC křivky se nepřekrývají v oblasti teplot pod 120 K. To

odpovídá přítomnosti další magnetické fáze s odlišným magnetickým projevem, než který vykazuje ϵ - Fe_2O_3 . Touto magnetickou fází je γ - Fe_2O_3 . Její výskyt je rovněž zřejmý z profilu hysterezní smyčky (viz obr. 3.10), u níž pozorujeme prudkou změnu v trendu v oblasti okolí počátku. To je dáno tím, že γ - Fe_2O_3 se chová jako měkký magnetický (nano) materiál, který se magneticky sytí při nízkých vnějších magnetických polích. V porovnání s ϵ - Fe_2O_3 vykazuje vyšší hodnotu remanentní magnetizace, což se projeví náhlým nárůstem či poklesem magnetizace vzorku při nízkých vnějších magnetických polích. Přítomnost γ - Fe_2O_3 je významnější u nanočástic ϵ - Fe_2O_3 se sférickou morfologií. Jelikož jsme stopy γ - Fe_2O_3 neviděli v XRD záznamu a v mössbauerovských spektrech, je její zastoupení menší než 2-3 hmotnostní procenta. Přítomnost γ - Fe_2O_3 v obou studovaných vzorcích však neovlivní pozorované vysoké hodnoty koercitivity systému, poněvadž její koercitivita se pohybuje v rozmezí 0,010 až 0,025 T [31].

Měření hysterezní smyčky při pokojové teplotě potvrzuje vysokou koercitivitu ϵ - Fe_2O_3 , která v našem případě dosahuje hodnoty přibližně 1 T. Tato hodnota je nižší, než hodnota uváděná v literatuře (přibližně 2 T), v důsledku přítomnosti příměsi (hematit + maghemit). I tak jsou ale hodnoty koercitivity větší než u v dnešní době nepoužívanějších materiálů v magnetických záznamových médiích s vysokou hustotou zápisu, jako například $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, které má hodnotu koercitivity „pouze“ 0,75 T při pokojové teplotě [11].

Dále jsme ukázali, že rozdílné tvary nanočástic ovlivňují z parametrů hysterezní smyčky zejména koercitivitu nanočástic ϵ - Fe_2O_3 . Tudíž změnou tvaru nanočástic lze řídit magnetickou tvrdost nanočástic ϵ - Fe_2O_3 . To je důležité z hlediska možné aplikace nanočástic ϵ - Fe_2O_3 pro konstrukci záznamových médií s vysokou koercitivitou.

Detailní strukturně magnetickou charakterizaci nám pak přinesla mössbauerova spektroskopie. Při pokojové teplotě je v mössbauerovském spektru obou vzorků pozorována řada magneticky rozštěpených komponent. Tři z nich odpovídají ϵ - Fe_2O_3 a čtvrtý sextet přísluší příměsi. Tato příměs však není přítomna v případě sférických nanočástic (její přítomnost je pod detekčním prahem mössbauerovy spektroskopie). Tři sextety od ϵ - Fe_2O_3 pocházejí od čtyř krystalograficky neekvivalentních pozic: 1 sextet odpovídající oktaedrickým Fe_A a Fe_B pozicím; 1 sextet odpovídající oktaedrickým Fe_C pozicím a 1 sextet příslušející tetraedrickým Fe_D pozicím. Spektrální poměr tří sextetů od ϵ - Fe_2O_3 je 2:1:1. V ideálním případě bychom měli Fe_A a Fe_B pozice rozlišit. To však není možné při pokojové teplotě, kde hyperjemné parametry, popisující okolí Fe_A a Fe_B pozic, nabývají podobných hodnot (nerozlišitelných v rámci experimentální chyby mössbauerovy spektroskopie). Navíc se ukazuje, že všechny krystalograficky neekvivalentní pozice ve struktuře ϵ - Fe_2O_3 vykazují různou míru distorze kationtových okolí (různé hodnoty kvadrupólového štěpení pro různé krystalograficky neekvivalentní pozice). Různá míra distorze okolí pozic je hnacím mechanismem

vysoké hodnoty koercitivity při pokojové teplotě. V následujících měřeních bude prokázána jejich teplotní závislost, tj. změna distorze okolí s poklesem teploty. Těmito změnami lze pak vysvětlit přechod z jednoho magneticky uspořádaného stavu do druhého magneticky uspořádaného stavu pod 110 K.

4. ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce jsme představili doposud dosažené výsledky měření dvou vzorků ϵ - Fe_2O_3 v lišící se morfologii nanočástic. Na snímcích z transmisní a skenovací elektronové mikroskopie můžeme poznat, že se jedná o částice jednak se sférickou, a jednak s tyčinkovitou morfologií. Viděli jsme, že oba druhy nanočásticových systémů nejsou dokonale čisté, ale obsahují různé příměsi. V případě tyčinkovitých nanočástic je z mössbauerovských spekter vidět přítomnost příměsi ve formě hematitu, zatímco v případě sférických nanočástic jsme z výsledků ZFC – FC křivek a hysterezní smyčky rozpoznali příměs maghemitu. Z magnetického hlediska se přítomnost těchto nečistot projevila poklesem hodnot koercitivity nanočásticového systému. I tak jsou ale hodnoty koercitivity u polymorfu ϵ - Fe_2O_3 větší než u běžně používaných materiálů v magnetických záznamových médiích. Magnetizační data prokázala, že makroskopické magnetické vlastnosti jsou zásadně řízeny morfologií nanočástic. V případě tyčinkovitých nanočástic jsme pozorovali vyšší hodnoty koercitivity než pro sférické nanočástice. To dokladuje, že rozdílná morfologie nanočástic má vliv na magnetickou anizotropii, která dominantně udává hodnoty koercitivity. Změna tvaru nanočástic nám tudíž umožňuje ovlivňovat hysterezní parametry nanočástic, a tím ladit magnetické vlastnosti s ohledem na požadavky daných aplikací. Dále bylo ukázáno, že mössbauerovská spektroskopie je velmi mocným charakterizačním nástrojem, neboť jsme interpretací spekter získali informaci o kompletně strukturních magnetických vlastnostech ϵ - Fe_2O_3 . Do budoucna se počítá s podrobným studiem ϵ - Fe_2O_3 pomocí Mössbauerovy spektroskopie v kritických teplotních intervalech k potvrzení či vyloučení Morinova přechodu a metamagnetismu a chování ϵ - Fe_2O_3 ve vnějších magnetických polích a při nízkých teplotách.

Z hlediska aplikací se ϵ - Fe_2O_3 může stát velmi přínosnou, neboť vykazuje velmi dobré vlastnosti jako například nízkou toxicitu, velkou biologickou rozkladnost, vysokou odolnost proti korozi, a hlavně má obrovskou koercitivitu při pokojové teplotě. Při její syntéze by bylo záhodné využít obecně známé polymorfni transformace, které nám umožňují tepelným žíháním polymorfů Fe_2O_3 připravit různé, krystalograficky odlišné fáze oxidu železitého. To však vyžaduje pochopení transformačních mechanismů mezi jednotlivými polymorfy Fe_2O_3 a studium parametrů, které ovlivňují tyto transformační cesty. Při vyjasnění otázek stability, čistoty, produkce v dostatečném množství, při zachování jejich fyzikálních vlastností a při vyjasnění jejího magnetického chování při nízkých teplotách může v budoucnu nahradit maghemit a magnetit i další současné materiály používané v technických (případně medicínských) aplikacích.

5. LITERATURA

- [1] POOLE, Ch. P., OWENS, F. J., *Introduction to Nanotechnology*, New York, John Wiley & Sons, 2003, 388 s.
- [2] DORMANN, J. L., FIORANI, D., TRONC, E., *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1997, 283 s.
- [3] GUNTHER, L., *Phys. World* 2, 28, 1990.
- [4] PANKHURST, Q. A., CONNOLLY, J., JONES, S. K., DOBSON, J., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of physics D: Applied Physics*, 2003, 36, 167.
- [5] BERRY C. C., CURTIS A. S. G., Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *Journal of physics D: Applied Physics*, 2003, 36, 198-206.
- [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., DEL PUETRO MORALES, M., VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S., GONZALES-CARRENO, T., SERNA, C. J., The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *Journal of physics D: Applied Physics*, 2003, 36, 182-197.
- [8] CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U., *The Iron Oxides*, 2nd Edition, Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2003, 664 s.
- [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] TUCEK, J., ZBORIL, R., PETRIDIS, D., Maghemite nanoparticles by view of Mossbauer spectroscopy, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, 6, 926-947.
- [11] TUČEK, J., ZBOŘIL, R., NAMAI, A., OHKOSHI, S., ϵ -Fe₂O₃: An Advanced Nanomaterial Exhibiting Giant Coercive Field, Millimeter-Wave Ferromagnetic Resonance, and Magnetoelectric Coupling, *Chemistry of Materials*, 2010, 22, 6483-6505.
- [12] JILES, D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 2nd Edition, London, Chapman & Hall, 1998, 536 s.
- [13] VERWEY, E. J. W., Electronic conduction of magnetite (Fe₃O₄) and its Transition Point at Low Temperatures, *Nature*, 1939, 144, 327.
- [14] ARAGON, R., BUTTEREY, D. J., SHEPHERD, J. P., HONIG, J. M., Influence of nonstoichiometry on the verwey transition, *Physical Review*, 1985, 31, 430-436.
- [15] MORIN, F., Thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics, *Physical Review*, 1950, 78, 819.

- [16] DZYALOSHINSKY, I., Anisotropic superexchange Interaction and weak ferromagnetism, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, 4, 241.
- [17] MORIYA, T., Magnetic susceptibility with added Titanium , *Physical Review*, 1960, 120, 91.
- [18] SIVULA, K., ZBORIL, R., LE FORMAL, F., ROBERT, R., WEIDENKAFF, A., TUCEK, 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.
- [19] SURI K., ANNAPOOMI S., SARKAR A. K., TANDON R. P., Gas and humidity sensors based on iron oxide – polypyrrole nanocomposites, *Sensors and Actuators B – Chemical*, 2002, 81, 277-282.
- [20] MACHALA L., TUČEK J., ZBOŘIL R., Polymorphous Transformations of Nanometric Iron(III) Oxide: A Review, *Chemistry of Materials*, 2011, 23, 3255-3272.
- [21] FORESTIER, H., GUIOT-GUILLAIN, G., Ferromagnetic variety of Fe₂O₃, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, 1934, 199, 720.
- [22] SCHRADER, R., BUTTNER, G., Eine neue Eisen(III)-oxidphase: epsilon-Fe₂O₃, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1963, 320, 320.
- [23] TRONC, E., CHANÉAC, C., JOLIVET, J. P., Gamma to epsilon to alpha – Fe₂O₃ transformation in silica composites. Structure of epsilon – Fe₂O₃, *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 262 – 271.
- [24] JIN, J., OHKOSHI, K., HASHIMOTO, K., Giant Coercive field of Nanometer Sized Iron Oxide, *Advanced Materials*, 2004, 16, 48-51.
- [25] GICH, M., FRONTERA, C., ROIG, A., FONTCUBERTA, J., MOLINS, E., BELLIDO, N., SIMON, C., FLETA, C., Magnetoelectric coupling in ε-Fe₂O₃ nanoparticles, *Nanotechnology*, 2006, 17, 687.
- [26] OHKOSHI, S., KUROKI, S., SAKURAI, S., MATSUMOTO, K., SATO, K., SASAKI, S., A millimeter-wave absorber based on gallium-substituted epsilon-iron oxide nanomagnets, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46, 8392 - 8395.
- [27] GICH, M., GAZQUEZ, J., ROIG, A., CRESPI, A., FONTCUBERTA, J., IDROBO, J. C., PENNYCOOK, S. J., VARELA, M., SKUMRYEV, V., VARELA, M., Epitaxial stabilization of ε-Fe₂O₃ (001) thin films on SrTiO₃ (111), *Applied Physics Letters*, 2010, 96, 112508.
- Magnetic relaxation in fine-particle systems
- [28] DORMANN, J. L., FIORANI, D., TRONC, E., Magnetic relaxation in fine-particle systems, *Advances in Chemical Physics*, 1997, 98, 283.
- [29] GICH, M., FRONTERA, C., ROIG, A., TABOADA, E., MOLINS, E., RECHENBERG, H. R., ARDISSON, J. D., MACEDO, W. A. A., RITTER, C., HARDY, V., SORT, J., SKUMRYEV, V., NOGUES, J., High and Low Temperature Crystal and Magnetic Structures of ε-Fe₂O₃ and Their Correlation to Its Magnetic Properties, *Chemistry of Materials*, 2006, 18, 3889.

- [30] GICH, M., ROIG, A., FRONTERA, C., MOLINS, E., SORT, J., POPOVICI, M., CHOUTEAU, G., MARTÍN Y MARERO, D., NOGUÉS, J., Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 2005, 98, 044307.
- [31] O'HANDLEY, R. C., *Modern Magnetic Materials, Principles and Applications*, New York, John Wiley & Sons, 2000, 465 s.
- [32] GREENWOOD, N. N., GIBB, T. C., *Mössbauer Spectroscopy*, London, Chapman & Hall, 1971, 659 s, ISBN 0412107104.
- [33] GIBB, T. C., *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, London, Chapman & Hall Ltd., 1976, 1254 s.
- [34] DICKSON, D. P. E., BERRY, F. J., *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge UK, Cambridge University Press, 1986.
- [35] CHAPPERT, J., High Field Mössbauer Spectroscopy, *Journal de Physique Colloques*, 1974, 35, C6 – 71.
- [36] KURMOO, M., REHSPRINGER, J. L., HUTLOVA, A., D'ORLEANS, C., VILMINOT, S., ESTOURNES, C., NIZNANSKY, D., Formation of nanoparticles of ϵ -Fe₂O₃ from yttrium iron garnet in a silica matrix: An unusually hard magnet with a morin-like transition below 150 K, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 1106.
- [37] CHIKAZUMI, S., GRAHAM, CH. D., *Physics of ferromagnetism*, Oxford, Clarendon Press, 1997, 655 s.
- [38] NAMAI, A., SAKURAI, S., NAKAJIMA, M., SUEMETO, T., MATSUMOTO, K., GOTO, M., SASAKI, S., OHKOSHI, S. J., Synthesis of an Electromagnetic Wave Absorber for High-Speed Wireless Communication, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131, 1170-1173.
- [39] PATTERSON, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*, 1939, 56, 978.