



Přírodovědecká
fakulta

Univerzita Palackého
v Olomouci

Katedra Experimentální Fyziky

Bakalářská práce

Experimentální ukazatele umožňující rozlišení mezi
jednotlivými polymorfy oxidu železitého

Autorka	Jana Havláková
Vedoucí práce	Doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Studijní obor	Nanotechnologie
Forma studia	Prezenční
Rok	2015

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autorky	Jana Havláková
Název práce	Experimentální ukazatele umožňující rozlišení mezi jednotlivými polymorfy oxidu železitého
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra Experimentální Fyziky
Vedoucí práce	Doc. Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2015
Počet stran	44
Počet příloh	0
Jazyk	český
Abstrakt	Nanočástice oxidu železitého patří díky svému širokému aplikačnímu potenciálu mezi důležité nanomateriály, které je potřeba syntetizovat v čisté formě bez příměsí dalších polymorfů. Předkládaná práce je zaměřená na využití různých experimentálních technik k charakterizaci směsných souborů nanočástic na bázi oxidu železitého. Důraz je přitom kladen na rentgenovou práškovou difrakci, Mössbauerovu spektroskopii a magnetizační měření se snahou ukázat, že se jedná o vhodné nástroje pro rozlišení jednotlivých polymorfů oxidu železitého.
Klíčová slova	oxid železitý, nanočástice, Mössbauerova spektroskopie, magnetizační měření, prášková rentgenová difrakce

Bibliographical Identification

Author's first name and surname	Jana Havláková
Title	Markers enabling distinction between various polymorphs of Iron(III) Oxides
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	Doc. Mgr. Jiří Tuček, PhD.
Year of presentation	2015
Number of pages	44
Number of appendices	0
Language	Czech
Abstract	Iron(III) Oxide nanoparticles are important for their wide application potential. It is important to synthesize them in pure form without other polymorphs. The aim of presented thesis is to use different experimental techniques to characterize mixed systems of Iron(III) Oxides. Special attention is paid to XRD, Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements and their suitability for distinction between various polymorphs of Iron(III) Oxides.
Keywords	Iron(III) Oxides, nanoparticles, Mössbauer spectroscopy, magnetization measurements, XRD

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. Mgr. Jiřího Tučka, Ph.D. a že jsem použila pouze zdroje, které řádně cituji a které jsou uvedené v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne

.....

podpis

Poděkování

Děkuji vedoucímu práce doc. Tučkovi a konzultantovi Mgr. Malinovi za poskytnuté rady a konzultace. Dále děkuji dr. Zdeňce Markové za poskytnutí připravených vzorků. Také chci velmi poděkovat své rodině a svému příteli Martinovi za to, že jsou.

Seznam použitých symbolů a zkratek

\AA	hodnota délky rovna 10^{-10} m
B	fyzikální veličina magnetická indukce
B_c	koercitivita
B_{hf}	magnetické hyperjemné poje
E_p	energie jaderného přechodu
E_r	energie zpětného rázu
E_γ	energie fotonu
h	Planckova konstanta
M	fyzikální veličina magnetizace
mCi	jednotka radioaktivity
nm	nanometr
T	jednotka magnetické indukce, Tesla
Wb	jednotka magnetického toku, Weber
δ	izomerní posun
Φ	fyzikální veličina magnetický tok
Φ_0	kvantum magnetického toku
χ^2	statistické rozdělení pravděpodobnosti
rpm	otáčky za minutu
SQUID	magnetometr založený na supravodivém kvantově-interferenčním jevu
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
XRD	rentgenová prášková difrakce
ZFC	magnetizace měřená po vychlazení materiálu za absence vnějšího magnetického pole
FC	magnetizace měřená po vychlazení materiálu ve vnějším magnetickém poli

Obsah

Úvod.....	8
1. Teoretická část.....	10
1.1. Oxidy železa.....	10
1.1.1. Základní klasifikace.....	10
1.1.2. Vlastnosti polymorfů Fe_2O_3	12
1.2. Popis jednotlivých experimentálních metod.....	15
1.2.1. Rentgenová difrakce.....	15
1.2.2. Magnetizační měření – SQUID.....	16
1.2.3. Mössbauerova spektroskopie.....	18
1.3. Typické rentgenovské záznamy a mössbauerovská spektra oxidu železitého.....	21
2. Praktická část.....	24
2.1. Experimentální údaje.....	24
2.1.1. Metody přípravy nanočástic.....	24
2.1.2. Experimentální metody použité k analýze nanočástic.....	25
2.2. Výsledky měření.....	26
2.2.1. Elektronová transmisní a skenovací mikroskopie.....	26
2.2.2. Rentgenovské záznamy.....	30
2.2.3. Magnetizační měření.....	33
2.2.4. Mössbauerovská měření.....	37
2.3. Diskuze výsledků.....	41
Závěr.....	43
Literatura.....	44

Úvod

Nanotechnologie lze označit za moderní, dynamicky se rozvíjející obor, kterému se věnuje několikero vědních disciplín a který nachází své místo v každodenním životě lidí. Výrobky nanotechnologických průmyslových odvětví (např. textilní, chemický, elektro-technický průmysl) se začínají postupně uplatňovat na obchodním trhu. Z těchto důvodů je potřeba zabývat se možnými dopady nanotechnologií na životní prostředí a společnost, a to dopady jak pozitivními, tak negativními.

Pro studium nanotechnologií je důležité si nejprve vyložit vlastní pojmy nanotechnologie a nanomateriál. Za nanomateriál se obecně považují materiály, zařízení či látky, které mají alespoň jeden rozměr menší než 100 nm. (Tato hranice je však pouze orientační.) Nanomateriály rozdělujeme podle počtu jejich dimenzí na:

- Kvantové (nano) filmy, které mají pouze jeden rozměr menší než 100 nm.
- Kvantové (nano) dráty, jejichž dva rozměry jsou menší než 100 nm.
- Kvantové (nano) tečky, nebo-li nanočástice, se všemi rozměry pod 100 nm.

U nanomateriálů lze často pozorovat radikální změnu jejich fyzikálně–chemických vlastností oproti jejich makro protějškům nebo se u nich objevují dokonce nové vlastnosti (1; 2). K této změně dochází při přechodu přes určitý tzv. kritický rozměr, který je pro každou fyzikálně–chemickou vlastnost charakteristický. Tuto změnu způsobují zejména dva aspekty, a to jevy spojené s konečným rozměrem částic (kvantové jevy) a povrchové jevy.

O povrchových jevech se hovoří proto, že při zmenšování rozměru materiálu se zvyšuje relativní plocha povrchu. Zvyšuje se tedy poměr počtu atomů na povrchu vůči počtu atomů uvnitř materiálu, což má za následek snižování jejich vnitřní uspořádanosti. Jednou z vlastností ovlivněných touto změnou jsou magnetické jevy, které skýtají velký aplikační potenciál. Mezi nejvýznamnější magnetické vlastnosti u nanomateriálů patří superparamagnetismus¹ a obří magnetorezistence², za jejíž objev byla v roce 2007 udělena Nobelova cena za fyziku a jež našla uplatnění například u čtení informace z harddisku.

Změny magnetických vlastností při přechodu z makro rozměrů k nanomateriálům lze pozorovat i u oxidů železa, které díky svým magnetickým vlastnostem a z hlediska aplikačních možností patří mezi významné nanomateriály (3).

¹ Superparamagnetismus je jev týkající se malých feromagnetických nebo ferimagnetických částic. V případě dostatečně malých částic pak magnetický spin fluktuuje mezi snadnými osami magnetizace v závislosti na teplotě.

² Obří magnetorezistence je jev, kdy se významně mění elektrický odpor v látce vlivem kvantově-mechanických interakcí spinu elektronu s magnetizací látky.

Cílem této bakalářské práce je uvedení problematiky polymorfismu nanočástic oxidu železitého, seznámení se s chemickými syntézami v pevné fázi vedoucími ke vzniku nanočástic oxidu železitého a pochopitelný popis různých experimentálních metody sloužící k jejich měření. Dále je cílem provedení experimentální studie, vyhodnocení naměřených dat a nalezení příhodných ukazatelů sloužících k rozlišení mezi jednotlivými polymorfy oxidu železitého.

1. Teoretická část

1.1. Oxidy železa

Železo je prvek s největším přírodním výskytem, a tak jsou oxidy železa velmi častou sloučeninou – patří mezi nejrozšířenější oxidy kovů (3). Lze je snadno nalézt kdekoli v přírodě i připravit v laboratoři. Jsou přítomné téměř ve všech vrstvách a obalech Země, jako je litosféra, pedosféra, atmosféra atd. Historicky se uplatňovaly například jako barvivo a těžily jako rudy. V dnešní době se oxidy železa používají nejen v umění a průmyslu, ale díky své rozšířenosti se jejich zkoumáním a uplatňováním zabývá celá řada vědních oborů od geologie a mineralogie, přes medicínu a biologii, až po chemii a také fyziku.

1.1.1. Základní klasifikace

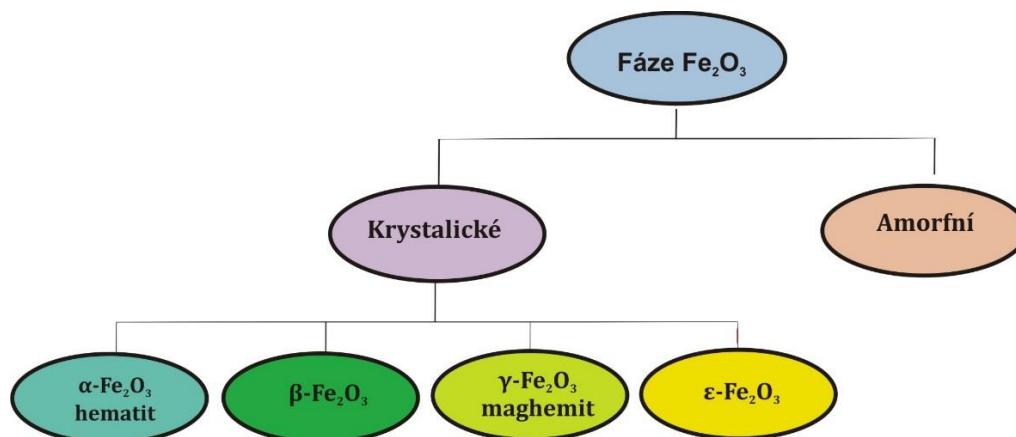
Oxidy železa se skládají z železa a -O nebo -OH skupiny. Rozlišujeme 16 různých oxidů železa, které se dají rozdělit na hydratované a nehydratované formy (3). Mezi hydratované formy spadají oxyhydroxidy a nacházejí se ve formě minerálů. Výběr ze 16 fází oxidů železa je uveden pro přehlednost v tabulce 1.

Tabulka 1 - Oxidy železa

Hydratované formy oxidů železa	Nehydratované oxidy železa
Goethit α -FeOOH	Magnetit $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4)$
Akagenit β -FeOOH	Hematit α - Fe_2O_3
Lepidokrokit γ -FeOOH	Maghemit γ - Fe_2O_3
δ -FeOOH	β - Fe_2O_3
Schwertmannit $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$	ε - Fe_2O_3
Ferihydrid $\text{Fe}_5\text{OH}_{8.4} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Wüstit FeO
Bernalit $\text{Fe}(\text{OH})_3$	

Nehydratované formy rozlišujeme podle oxidačního stavu železa, přičemž známe tři různé takové sloučeniny. Oxid železnatý (FeO), jehož mineralogický název je wüstit, obsahuje pouze dvojmocné železo. Dvojmocné i trojmocné železo obsahuje oxid železnato-železitý (Fe_3O_4) neboli magnetit. Pouze trojmocné ionty železa pak obsahuje oxid železitý (Fe_2O_3). Nadto vykazuje oxid železitý polymorfismus, tedy existenci dvou nebo více krystalografických fází, které mají sice stejné chemické složení, ale na základě odlišných

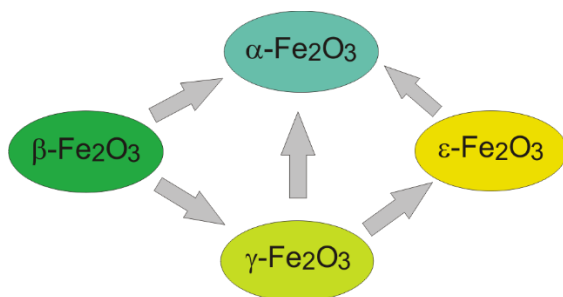
krystalografických struktur mají různé fyzikální (v našem případě převážně magnetické) vlastnosti (3). Doposud jsou známy čtyři různé krystalické polymorfy oxidu železitého. Jedná se o α -Fe₂O₃ (hematit), β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ (maghemit) a ϵ -Fe₂O₃. Krom nich známe také amorfni fázi Fe₂O₃. Rozdělení oxidů železa je pro přehlednost zobrazeno na obrázku 1.



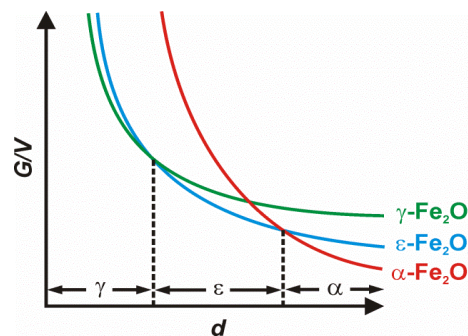
Obrázek 1 – polymorfy oxidu železitého

V přírodě nejběžnějšími fázemi nehydratovaných oxidů železa jsou α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ a lze je nalézt jak v makroskopické, tak v mikroskopické formě. V případě β -Fe₂O₃ a ϵ -Fe₂O₃ se jedná o vzácné polymorfy, které se v přírodě téměř nevyskytují a musí se připravovat laboratorně. Navíc se jako čisté fáze bez příměsí jiných polymorfů připravují pouze velmi obtížně. První zprávy o ϵ -Fe₂O₃ byly publikovány v roce 1934 Forestierem a Guillainem a β -Fe₂O₃ objevil v roce 1956 Bonnevie Svendsen (4; 5).

Mezi všemi krystalickými fázemi oxidu železitého lze navíc pozorovat teplotně indukované polymorfni transformace. Je tedy možné synteticky získat požadovaný polymorf z jiné fáze oxidu železitého, přičemž si nově vzniklý polymorf může ponechat do určité míry charakteristiky výchozího polymorfu, například velikost nanočástic, jejich velikostní distribuci, tvar, atd. Pořadí fází, v jakém dochází k jejich přeměně, je dáno tzv. polymorfniím kruhem, který je znázorněn na obrázku 2. Na obrázku 3 je uvedena závislost stability jednotlivých polymorfů na jejich rozměru. Stabilita je dána velikostí Gibbsovy volné energie přepočtené na objem, přičemž systém je stabilnější pro nižší hodnoty této energie. Odtud je patrné, že pro nejmenší částice je nejstabilnější γ -Fe₂O₃, pro větší rozměry je stabilnější ϵ -Fe₂O₃ a α -Fe₂O₃ je stabilní pro největší rozměry částic. (6).



Obrázek 2 – polymorfni kruh

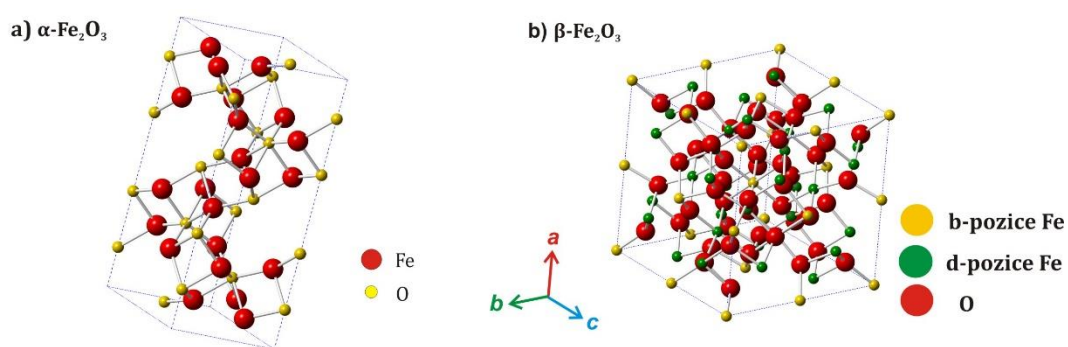


Obrázek 3 – stability jednotlivých polymorfů v závislosti na rozměru

1.1.2 Vlastnosti polymorfů Fe_2O_3

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) se vyskytuje jak v makro rozměrech tak i v nanorozměrech a je ze všech polymorfů termodynamicky nejstabilnější. Jedná se o nejběžnější minerál mezi oxidy železa v přírodě, který je navíc vysoce odolný vůči korozi. Krystalová struktura hematitu byla stanovena Paulingem a Hendricksem v roce 1925. Jedná se o krystalovou strukturu korundového typu (rhomboedrálně centrovaná hexagonální krystalová struktura) s mřížkovými parametry $a = 5,034 \text{ \AA}$ a $c = 13,752 \text{ \AA}$ (pro hexagonální strukturu), prostorová grupa hematitu je $R3c$. Mřížka $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se však lze indexovat také vzhledem k rhomboedrické symetrii struktury, přičemž pak má mřížkové parametry $a_{rh} = 5,427 \text{ \AA}$ a $\alpha = 55,3^\circ$ (3). Krystalová struktura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se dá charakterizovat hexagonálně těsně svázanými řadami iontů O_2 podél krystalografického směru $[001]$, viz obrázek 4a. Takové uspořádání navíc umožňuje vznik kationových pozic, které jsou ze dvou třetin obsazeny ionty Fe^{3+} . Toto uspořádání je pravidelné, kdy dvě pozice obsazené ionty Fe^{3+} jsou následovány jednou vakantní pozicí. Pokud polymorf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vystavíme tlaku, jeho krystalová struktura projde strukturální transformací a spadá pak do ortorhombické krystalografické třídy s mřížkovými parametry $a = 4,580 \text{ \AA}$, $b = 4,950 \text{ \AA}$ a $c = 6,720 \text{ \AA}$ (3). Co se týče magnetických vlastností, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazuje při snižování teploty dva magnetické fázové přechody. První přechod je z paramagnetického do slabě feromagnetického stavu při tzv. Néelově teplotě $\approx 950 \text{ K}$ a druhý, tzv. Morinův přechod, ze slabě feromagnetického do antiferomagnetického stavu, nastává při tzv. Morinově teplotě $\approx 265 \text{ K}$. Teplota Morinova přechodu se může měnit a závisí na mnoha parametrech, mezi které patří velikost nanočástic a poruchy mřížky. Uplatnění $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nachází například v oblasti tenkých filmů pro konstrukci elektrod cel navržených pro produkci vodíku pomocí elektrolýzy vody aktivovanou slunečním světlem nebo také jako nanočástice ve snímacích součástech senzorů plynů a vlhkosti (6).

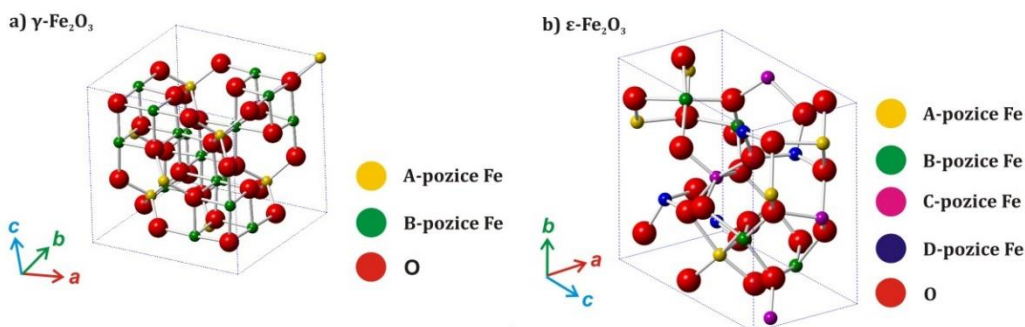
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je označován za vzácný a metastabilní polymorf. Jeho krystalová struktura je kubická a tělesově centrovaná s mřížkovým parametrem $a = 9,393 \text{ \AA}$, spadající do prostorové grupy $Ia3$. V této struktuře lze pozorovat dvě krystalograficky neekvivalentní kationtové pozice označované jako b-pozice a d-pozice, které se liší symetrií jejich okolí. V těchto kationových pozicích se nachází kationty Fe^{3+} , přičemž poměr počtu kationtů v d-pozici ku počtu kationtů v b-pozici odpovídá 3/1, viz obrázek 4b (7). Fáze $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je paramagnetická už při pokojové teplotě a při teplotě $\approx 110 \text{ K}$ přechází do antiferomagnetického stavu, tedy se magneticky uspořádává. U tohoto polymorfu oxidu železitého lze pozorovat příhodné optické vlastnosti (hodnoty absorpance a transmitance) v oblasti elektromagnetického záření o vlnových délkách odpovídajících viditelnému světlu, což jej aplikačně zvyhodňuje v oblastech optoelektroniky (6).



Obrázek 4 - krystalové struktury polymorfů $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, převzato z práce (9) a upraveno

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) je fáze s kubickou plošně centrovanou krystalografickou strukturou typu inverzního spinelu, která lze popsat prostorovou grupou $Fd3m$ (3; 7). Mřížkový parametr a poprvé stanovil Hägg v roce 1935 a jeho uznávaná hodnota je $a = 8,351 \text{ \AA}$ [1,?]. Ve struktuře $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lze pozorovat dvě krystalograficky neekvivalentní pozice. Jde o pozice tetraedrické (A) a oktaedrické (B), viz obrázek 5a. Krystalografická struktura $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se velmi podobá struktuře Fe_3O_4 , avšak na rozdíl od něj neobsahuje kationty Fe^{2+} . Aby se vyvážila tato nerovnováha, objevují se v jisté části oktaedrických pozic ve struktuře $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kationtové vakance. V elementární kubické buňce se nachází vakance, a to v $\frac{1}{3}$ oktaedrických pozic. Můžeme tedy fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zapsat pomocí stechiometrického vzorce $A[\text{Fe}^{3+}]^B[\text{Fe}_{5/3}{}^{3+}\text{O}_{1/3}]_4\text{O}_4$, kde symbol \circ značí vakance. Ty mohou být rozmístěny náhodně nebo částečně či úplně uspořádány, přičemž stupeň uspořádání vakancí snižuje míru krystalové symetrie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Maghemit při pokojové teplotě vykazuje feromagnetické chování. Curieova teplota této fáze je odhadována mezi teplotami od ≈ 780 do $\approx 980 \text{ K}$, její přesné stanovení však není možné v důsledku nevratné fázové transformace $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ke které dochází při zahřátí $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na teplotu vyšší než $\approx 600 \text{ K}$. Magnetické

vlastnosti $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se mění s velikostí částic. Jestliže průměr nanočástic klesne pod určitou mez, přibližně 30 nm, pak pozorujeme vývin superparamagnetického chování se silnou odezvou ve vnějších magnetických polích. Tento polymorf má veliký význam pro studie základních magnetických jevů a vlastností v nanosvětě. Mimo to skýtá největší aplikační potenciál ze všech polymorfů oxidu železitého. Nanoobjekty $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nacházejí uplatnění v různých technologických a medicínských odvětvích, tam se používá například pro magnetické pigmenty, kontrastní látky, jako nosič pro cílený transport léčiv, atd (6; 8).



Obrázek 5 – krystalové struktury polymorfů $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, převzato z práce (9) a upraveno

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je obdobně jako $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ označována jako vzácný a metastabilní polymorf. Tento polymorf je velmi obtížné syntetizovat v laboratoři a má velmi omezený výskyt v přírodě, kde byl nalezen například jako součást kořenů jistých rostlin coby biogenické nanočástice nebo v jílovitých materiálech bohatých na železo (10). Fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ má orthorhombickou krystalografickou strukturu, která spadá do prostorové grupy $Pna2_1$ s mřížkovými parametry $a = 5,072 \text{ \AA}$, $b = 8,736 \text{ \AA}$, $c = 9,418 \text{ \AA}$. V krystalografické struktuře tohoto polymorfu můžeme rozlišit čtyři neekvivalentní pozice. Jde o tři různé typy oktaedrických pozic (A, B, C) a jeden typ pozic tetraedrických (D), viz obrázek 5b. Fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se dříve označovala za mezifázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, protože ve své krystalové struktuře obsahuje typické znaky krystalové struktury jak fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tak i fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (7; 10). Fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z hlediska magnetických vlastností vykazuje dva významné magnetické přechody při teplotách $\approx 490 \text{ K}$ a $\approx 110 \text{ K}$. Při pokojové teplotě se tento polymorf chová jako kolineární ferimagnet s obrovskou hodnotou koercitivního pole odpovídající 2 T. Díky těmto vlastnostem nachází fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ uplatnění v mnoha technologických odvětvích. Například jej lze potenciálně uplatnit pro magnetická záznamová média pokročilé generace s vysokou hodnotou koercitivity nebo jako komponentu ke stínění elektro-magnetického záření v důsledku feromagnetické rezonance a díky spřaženosti magnetoelektrických vlastností také pro zařízení říditelná vnějšími elektrickými a magnetickými poli (10).

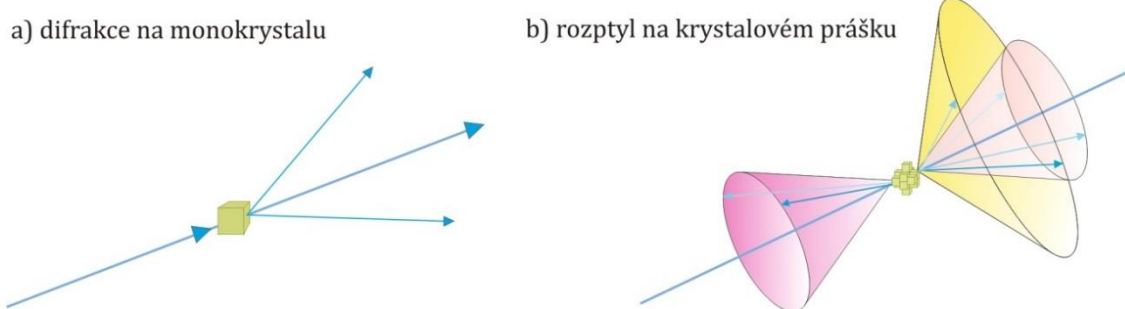
1.2. Popis jednotlivých experimentálních metod

Nejčastěji používané metody ke studiu nanomateriálů jsou rentgenová difrakce, Mössbauerova spektroskopie, magnetizační měření a v neposlední řadě elektronová mikroskopie. Tato kapitola je zaměřená na popis prvních tří metod.

1.2.1. Rentgenová difrakce

Rentgenové záření našlo od objevu v roce 1895 sirem Wilhelmem Conradem Roentgenem uplatnění v mnoha vědních oborech. V oboru fyziky a chemie se nejvíce využívá rentgenové záření při rentgenové radiografii, rentgenové krystalografii (využívá rentgenové difrakce) a rentgenové fluorescenční spektroskopii. Rentgenová krystalografie (difrakce) zkoumá krystalovou mříž a její vlastnosti.

Difrakční metody lze dělit na: rentgenovou (difrakci), elektronovou (difrakci) a neutronovou (difrakci). Všechna tato záření mají vlnovou délku odpovídající vzdálenosti mezi atomy, a tudíž lze krystaly považovat za 3-D difrakční mřížky. Rentgenová difrakce je známá také pod zkratkou XRD, z anglického X-Ray Diffraction. Rentgenová difrakce má velký význam pro studium materiálu, neboť krystalová mříž každého materiálu má svůj jedinečný difrakční obraz. Je-li tedy nějaký materiál charakterizován, pak je možné jej na základě této metody identifikovat a najít v databázi. Podle typu zkoumaného materiálu rozlišujeme monokrystalovou a práškovou rentgenovou difrakci. Rozdíl v difrakčních obrazech monokrystalu a prášku je patrný z obrázku 6. Jsou známy dva druhy rentgenového záření – brzdné a charakteristické. Rentgenová difrakce využívá záření charakteristického. Jako zdroj rentgenového záření se tedy dá využít například rentgenová lampa.



Obrázek 6 – difrakce rentgenovského záření na monokrystalu a na krystalovém prášku

Mezi fyzikální zákony, jichž se v rentgenových difrakčních metodách využívá, patří Braggův zákon, objevený v roce 1912 W. H. Braggem a jeho synem W. L. Braggem, který je znám ve tvaru

$$n \lambda = 2 d \sin \theta, \quad (1)$$

kde n je řád difrakce, λ je vlnová délka záření, d je mezivzrostová vzdálenost a θ je úhel dopadu záření. Vztahu (1) se využívá právě při XRD, kdy vlnovou délku záření je známa, měřen je úhel dopadu θ a jedinou neznámou zůstává mezivzrostová vzdálenost d , která je předmětem zájmu.

Navíc se pro různé vzorky (monokrystal, prášek) používají různé metody a typy geometrií difraktometrů. Pro práškové vzorky jsou určeny Debyeova-Scherrerova metoda a Braggova – Brentanova geometrie. Pomocí rentgenové práškové difrakce je také možné zjišťovat velikost částic. V tomto případě je ale nutné rozlišovat mezi velikostí částic a střední velikostí koherenčních domén. Pro zjišťování velikosti částic se používají metody rozptylu rentgenového záření pod nízkým úhlem a pro zjišťování střední velikosti koherenčních domén se používají tzv. Scherrerova metoda a Rietveldova analýza.

Kromě zjišťování velikosti částic je možné práškovou rentgenovou difrakci použít také k určování následujícího:

- Identifikace bází,
- kvantitativní fázová analýza,
- studium dilatace materiálů,
- určení poměru amorfni a krystalické fáze,
- výpočet mřížkových parametrů,
- výpočet a zpřesňování struktur.

Pomocí práškové rentgenové difrakce však nelze zjistit údaje o prvkovém složení vzorku a také nelze identifikovat vzorek bez jakékoli jiné znalosti o něm.

Ukazuje se, že pro práškovou difrakci je nutné, aby vzorek splňoval určité nároky. Mezi ně patří například velikost částic mezi 5 – 10 μm a tloušťka povrchu mezi 0,5 – 3 mm.

1.2.2. Magnetizační měření – SQUID

Mezi další experimentální metody používanou v nanotechnologiích patří magnetizační měření. Na rozdíl od Mössbauerovy spektroskopie získáváme pomocí těchto měření globální informaci o magnetických vlastnostech vzorku. Globálnost informace je dána tím, že je vzorek během měření vystaven určitému vnějšímu magnetickému poli za dané teploty, a tudíž detekovaný signál představuje magnetizaci zprůměrovanou přes všechny magneticky aktivní pozice atomů ve vzorku.

Magnetická měření se obecně dělí podle jejich principu na tři základní metody:

a. *Indukční metody* jsou založené na Faradayově zákonu elektromagnetické indukce $U = -N S \frac{\partial B}{\partial t}$. Pro tato měření se používá magnetometr s vibrujícím vzorkem, kdy se měří

rozdíl mezi magnetickou indukcí oblasti se vzorkem a bez něj, tedy přímo magnetizace vzorku.

b. *Silové metody* spočívají v měření velikosti síly působící na magnetický vzorek v magneticky nehomogenním prostředí. Tyto metody se využívají k určování velikosti magnetizace či susceptibility vzorku.

c. *Metody založené na změně fyzikálních vlastností* využívají ovlivnění pohybu elektronů v přítomnosti magnetického pole.

Jedním z populárních zástupců indukčních metod je měření na základě kvantových jevů pomocí supravodivého kvantového interferenčního zařízení (*SQUID* z anglického *Superconducting QUantum Interference Device*). Tato technika je založena na Josephsonově jevu, který předpověděl B. D. Josephson v roce 1962. Jsou-li dva supravodiče oddělené tenkou vrstvou izolantu, pak lze dokázat, že s nenulovou pravděpodobností bude skrze tento přechod proudit tunelovací proud I , a to ve formě tzv. Cooperových párů elektronů, které jsou reprezentovány vlnovými funkcemi s rozdílnou fází pro páry na obou stranách přechodu. Pro proud I pak platí vztah

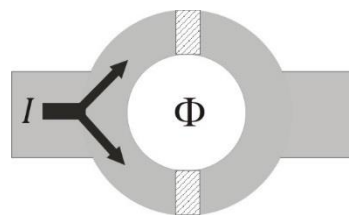
$$I = I_C \sin(\theta_L - \theta_R), \quad (2)$$

kde I je procházející proud, I_C je kritický proud, tedy maximální proud, který může přes Josephsonův přechod téct, θ_L a θ_R jsou fáze vlnových funkcí popisujících Cooperovy páry.

Ve SQUIDu se Josephsonův jev využívá v experimentálním uspořádání supravodivého prstence se dvěma Josephsonovými přechody, který je znázorněn na obrázku 7. Na obou přechodech vznikne při průchodu ustáleného elektrického proudu konstantní fázový rozdíl. Vnoříme-li však prsteneček, kterým prochází proud, do vnějšího magnetického pole o toku Φ , pak budeme pozorovat, že dochází k modulaci kritického proudu, a to podle vztahu

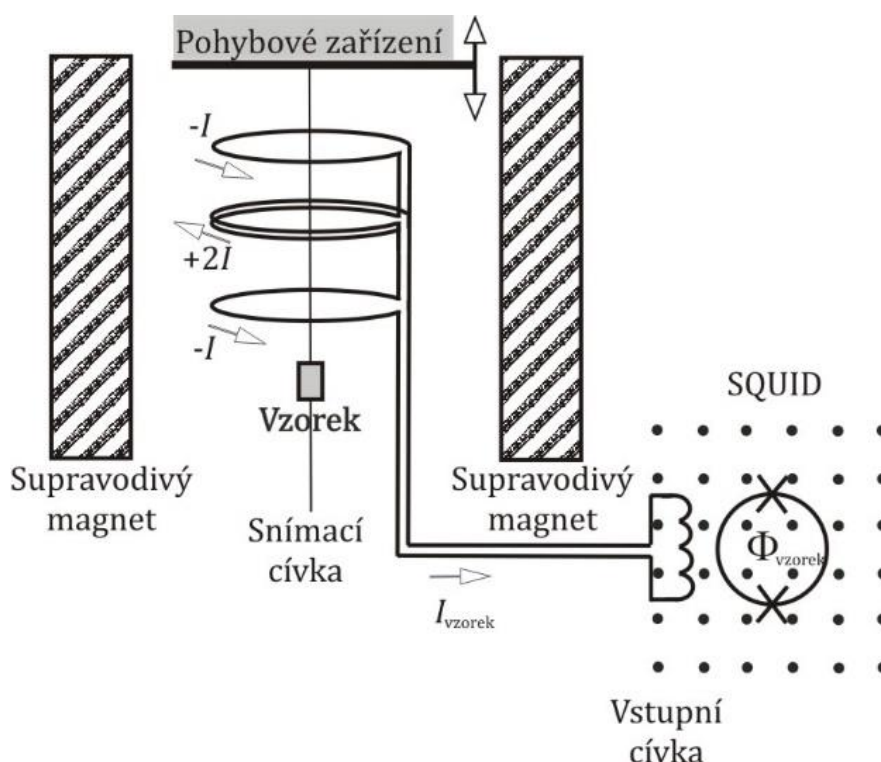
$$I_C(\Phi) = I_0 \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right), \quad (3)$$

kde Φ_0 je kvantum magnetického toku, definováno jako podíl Planckovy konstanty a dvojnásobku elementárního náboje, tedy $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{Wb}$.



Obrázek 7 – supravodivý prsteneček se dvěma Josephsonovými přechody

Na spojenci ramen prstence SQUIDu dochází v podstatě k interferenci mezi dvěma proudy prošlými Josephsonovy přechody, které jsou tak obdobné štěrbinám v Youngově dvouštěrbinovém experimentu. Chceme-li měřit magnetickou odezvu vzorku, pak nám stačí pomocí výše zmiňovaného prstence měřit rozdíl v magnetické indukci prostoru bez vzorku a posléze se vzorkem. Jedno z možných experimentálních uspořádání takového gradiometru ukazuje obrázek 8. Vsunutím do vzorku do vnějšího magnetického pole se v obvodu indukuje proud I , který teče do vstupní cívky a dojde tak k vytvoření magnetického toku Φ a následné modulaci kritického proudu v prstenci. Tímto způsobem je možné měřit magnetická pole s přesností až 10^{-10} T.

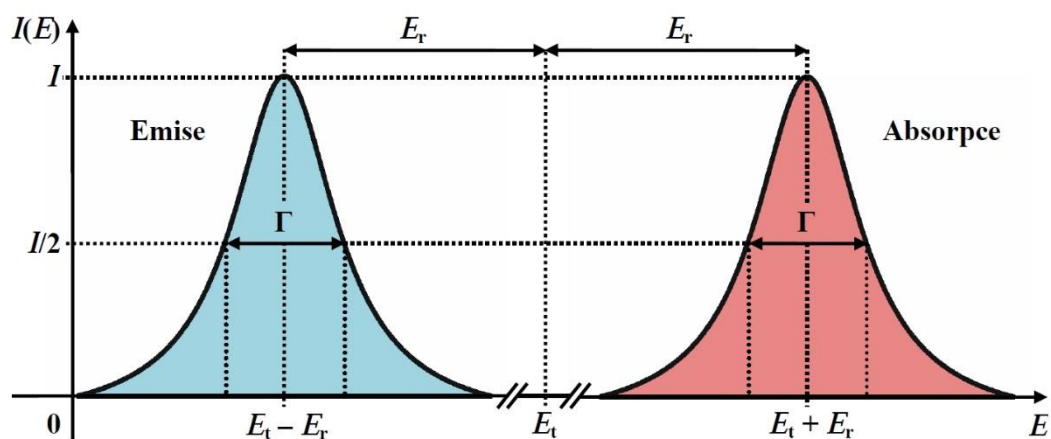


Obrázek 8 – schematické uspořádání SQUIDu

1.2.3. Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie využívá jevu rezonanční emise a absorpce γ -záření, který experimentálně ověřil R. L. Mössbauer v roce 1958, za což byl oceněn v roce 1961 Nobelovou cenou. Tato experimentální metoda slouží ke studiu lokálních magnetických vlastností látky, kdy díky možnosti zaznamenat interakce sledovaného atomového jádra s elektronovým okolím může zkoumaný atom vystupovat i jako tzv. „sonda“ okolního materiálu.

Fyzikální princip Mössbauerova jevu lze dostatečně dobře vysvětlit pomocí aparátu klasické fyziky [Frauenfelder H.]. Přejde-li jádro volného atomu z excitované energetické hladiny na základní, dojde zároveň k emisi kvanta γ -záření. Emitovaný foton má hybnost $P_\gamma = E_\gamma/c$, kde E_γ je energie fotonu a c je rychlost světla. Ze zákona zachování hybnosti vyplývá, že hybnost o stejné velikosti, ale v opačném směru, musí získat i jádro, které tak získá energii zpětného rázu E_r . Díky tomuto zpětnému rázu je energie vyzářeného fotonu o hodnotu E_r menší, než je rozdíl energetických hladin excitovaného a základního stavu jádra E_γ . Při absorpci fotonu γ -záření dochází obdobně k předání hybnosti a absorbující jádro získá také energii E_r zpětného rázu. Celkový rozdíl hodnot energií emise a absorpce je tedy $2E_r$. Pravděpodobnost pozorování Mössbauerova jevu je pak dána velikostí překryvu emisní a absorpční čáry, avšak za normálních okolností (pokud jde o volné jádro) je velikost překryvu těchto čar prakticky nulová. Posun emisní a absorpční čáry pro emisi a absorpci fotonů γ -záření volnými totožnými jádry je ilustrována na obrázku 9.



Obrázek 9 – emisní a absorpční spektrum totožnými volnými jádry, převzato z práce

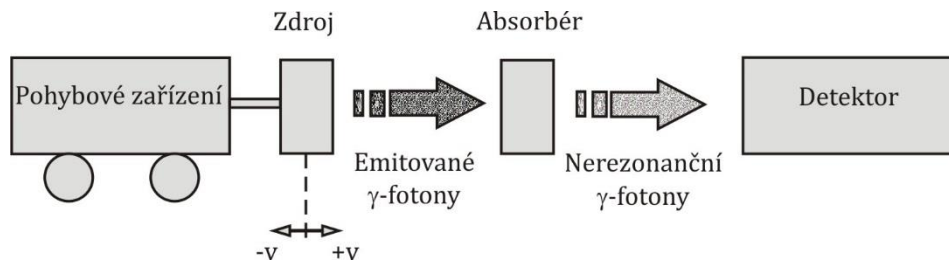
(9)

Pro větší hodnoty pravděpodobnosti pozorování rezonanční emise a absorpce γ -záření je pak potřeba snížit E_r . Ukazuje se, že pokud je zkoumané jádro součástí krystalu, pak se hybnost emitovaného fotonu přenáší na celou krystalovou mříž a dochází tak k určitému pohlcení energie zpětného rázu E_r krystalovou mříží. Mössbauerův jev je tedy pozorovatelný pouze v pevných látkách. Mezi další parametry, na kterých závisí pravděpodobnost pozorování Mössbauerova jevu, patří velikost energie jaderného přechodu z excitovaného do základního stavu a také střední doba života excitovaného stavu, které mají vliv na šířku emisní a absorpční čáry. Mezi tzv. mössbauerovsky aktivní jádra, tedy taková, na nichž je možné pozorovat Mössbauerův jev, patří zejména izotopy ^{57}Fe a ^{191}Ir .

K experimentálnímu pozorování Mössbauerova jevu se využívá Dopplerova jevu, jehož pomocí se moduluje energie emitovaného γ -záření. Emisní čára zářiče s energií jaderného přechodu E_p s pak posune o veličinu vyjádřenou vztahem

$$\Delta E = E_p \frac{v}{c} \cos \alpha, \quad (4)$$

kde v je rychlost pohybu zářiče, c je rychlost světla a α je úhel mezi směry pohybu a emise fotonu γ -záření. Tímto způsobem lze měnit velikost překrytí emisní a absorpční čáry, a tudíž i velikost rezonanční absorpce fotonů γ -záření. Příklad jednoduchého experimentálního zařízení pro pozorování Mössbauerova jevu je schematicky znázorněno na obrázku 10. Výstupem mössbauerovského měření je pak informace o transmisi, tedy intenzitě γ -záření, které projde zkoumaným vzorkem (absorbérem), aniž by došlo k jejich rezonanční absorpci, v závislosti na rychlosti pohybu zářiče. Tato závislost je nazývána mössbauerovským spektrem.

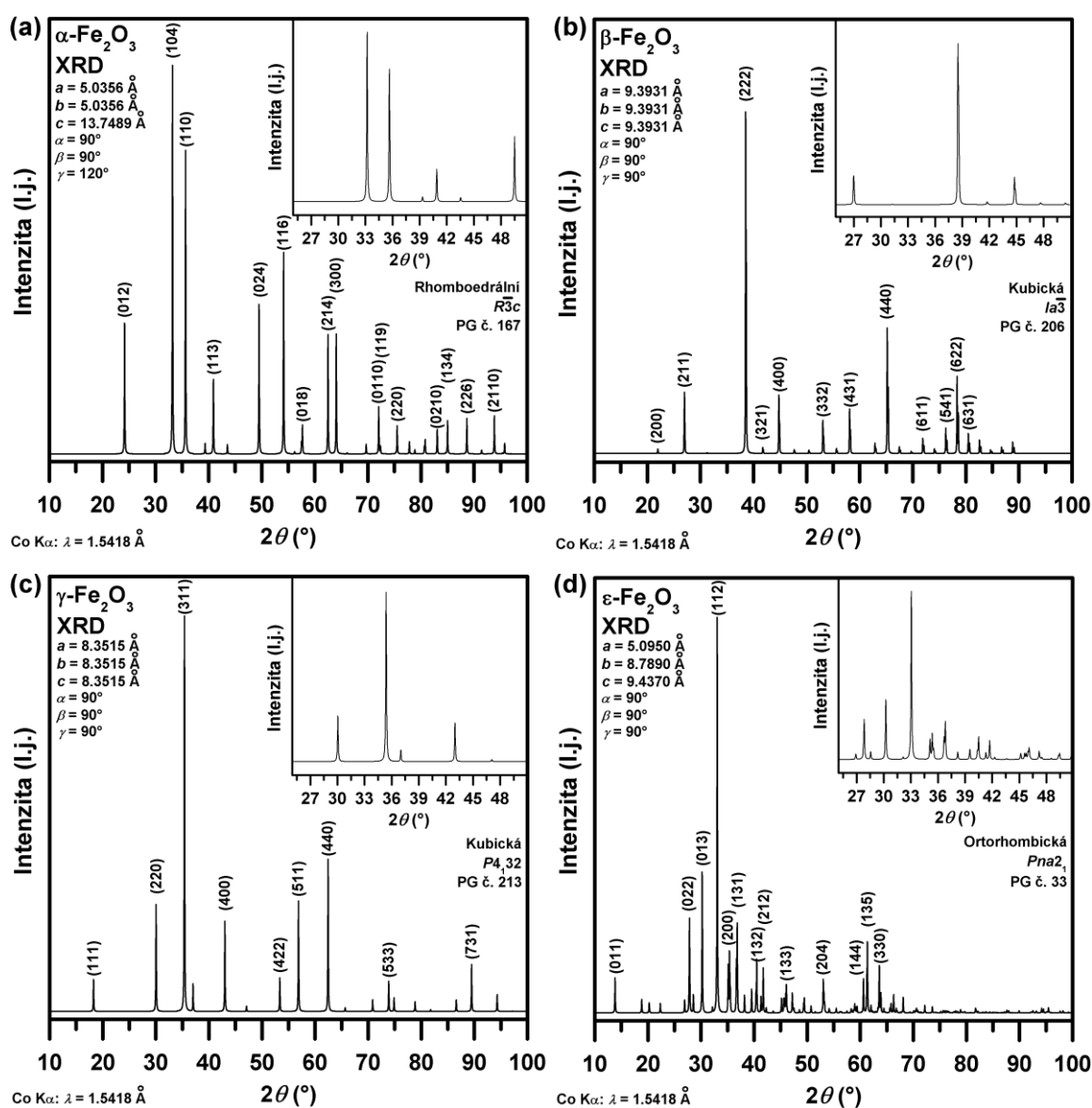


Obrázek 10 – příklad experimentálního uspořádání Mössbauerova spektrometru

1.3. Typické rentgenovské záznamy a mössbauerovská spektra oxidu železitého

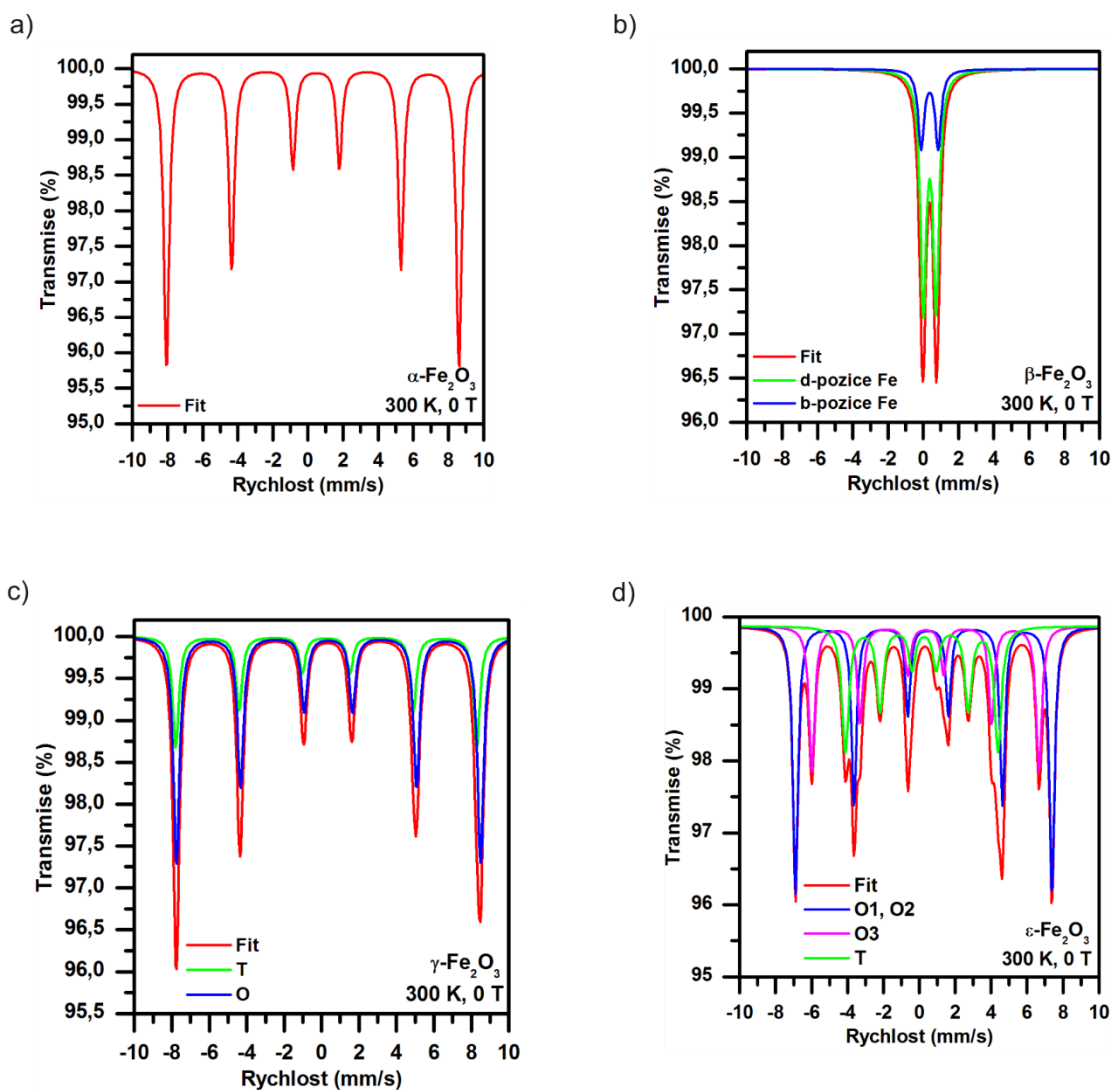
V této kapitole jsou uvedeny příklady typických mössbauerovských a rentgenovských difrakčních spekter Fe_2O_3 , pořízených v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů (dále RCPTM).

Na obrázku 11a – 11d jsou uvedeny typické záznamy difrakčních rentgenovských spekter postupně všech čtyř polymorfů Fe_2O_3 , i s mřížkovými parametry. Z vyobrazených parametrů je vidět, že souhlasí se známými hodnotami, které jsou uvedeny v kapitole 1.1.2. *Vlastnosti polymorfů Fe_2O_3 .*



Obrázek 11 – příklady záznamů rentgenovských spekter nanočástic Fe_2O_3

Typické příklady mössbauerovských spekter všech krystalických polymorfů Fe_2O_3 jsou uvedeny na obrázku 12a – 12d a jejich typické mössbauerovské hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce 2.



Obrázek 12 – typická mössbauerovská spektra polymorfů Fe_2O_3

Tabulka 2 – typické hodnoty hyperjemných parametrů jednotlivých polymorfů Fe_2O_3

Fáze	$\delta \pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,01$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,3$ (T)	RA ± 1 (%)	Přiřazení
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,20	51,8	100	oktaedrická
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	0,72	-----	75	d-pozice Fe
	0,37	0,96	-----	25	b-pozice Fe
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	0,00	50,5	67,5	oktaedrická
	0,25	0,00	50,0	32,5	tetraedrická

$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,25	44,5	25	oktaedrická, distortovaná 1 ×
	0,37	-0,25	44,6	25	oktaedrická, distortovaná 2 ×
	0,38	-0,03	38,7	25	oktaedrická, regulární 1 ×
	0,23	-0,15	25,6	25	tetraedrická

2. Praktická část

2.1. Experimentální údaje

V této kapitole jsou uvedeny údaje o postupu přípravy souborů nanočástic Fe_2O_3 , které byly použity v této bakalářské práci. Dále jsou zde uvedeny informace o přístrojích, které byly použity analýze výše zmíněných souborů nanočástic.

2.1.1. Metody přípravy nanočástic

Vzorky nanočástic Fe_2O_3 , které jsou analyzovány v této bakalářské práci, připravila Mgr. Zdenka Marková, Ph.D (RCPTM).

Vzorek s označením **prekurzor**, který byl použit k přípravě dalších nanočástic Fe_2O_3 , byl připraven následujícím postupem z šesti roztoků:

- 10 ml $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,81 g, 0,67 M),
- 10 ml $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,83g, 0,42 M),
- 18,7 ml acetyltrimethylamoniumchloridu sodného,
- 12,5 ml butanolu,
- 17,5 ml hexanolu.

Výše uvedené roztoky byly smíchány ve trojhrdlé 250ml baňce. Míchaly se v mechanické míchačce po dobu 10 minut za otáček 350 rpm. Následně byl pomalu přidán 30% roztok amoniaku NH_4OH (5 ml). Roztok byl dále míchán při pokojové teplotě, za otáček 350 rpm po 1 hodinu. Pak bylo přidáno 1,8 ml TEOS (tetraethylotrosilikát). Po jedné hodině byly odstraněny zátky a magnetické nanočástice byly magneticky 3x promyty denaturovaným etanolem. Nanočástice pak byly usušeny přes noc v sušárně na 70°C .

Tento prekurzor byl posléze použit k přípravě dvou dalších vzorků, a to nanočástic Fe_2O_3 s různým poměrem zastoupení jednotlivých polymorfů. Připraveny byly teplotní transformací. K přípravě **vzorku 1** bylo 200 mg prekurzoru žíháno při teplotě 1000°C po dobu 4 hodin. Prekurzor byl do pece vložen za teploty 1000°C . Druhý vzorek, označený jako **vzorek 2**, byl připraven žíháním 200 mg prekurzoru při 1000°C po 1 hodinu, přičemž byl do pece vložen za pokojové teploty. Na rozdílné složení vzorků má pravděpodobně vliv zejména teplota, za které je prekurzor vložen do pece. Při vložení za pokojové teploty dochází k postupnému zahřívání vzorku, kdežto při vložení přímo do pece vyhřáté na 1000°C dojde k okamžitému zahřátí a působení vysoké teploty. Dalším důležitým parametrem je délka doby teplotní transformace. Její změnou lze ovlivňovat přítomnost hematitu a maghemitu ve vzorku.

2.1.2. Experimentální metody použité k analýze nanočástic

Soubory nanočástic byly podrobeny celkem pěti různým experimentálními metodám. Jedná se o elektronovou mikroskopii jak transmisní, tak skenovací, dále rentgenovou difrakci, Mössbauerovu spektroskopii a také magnetizační měření. Technické parametry přístrojů použitých ke každé z experimentálních metod jsou uvedeny v následujících odstavcích.

Snímky studovaných souborů nanočástic Fe_2O_3 z transmisní elektronové mikroskopie (dále TEM) byly získány pomocí elektronového mikroskopu JEOL typu JEM2010 s urychlovacím napětím 200 kV a rozlišením 0,19 nm. Studované vzorky byly před samotným měřením rozptýleny v etanolu a vzniklé roztoky byly vystaveny ultrazvuku po dobu 10 minut. Příslušné kapky z těchto velmi zředěných roztoků byly umístěny na karbonovou mřížku a následně byly vysušeny při pokojové teplotě.

Snímky studovaných souborů nanočástic Fe_2O_3 ze skenovací elektronové mikroskopie (dále SEM) byly získány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu typu Hitachi SU-6600 s urychlovacím napětím 5 kV a rozlišením 1,2 nm, a to v režimu sběru sekundárních elektronů. Vzorky byly připraveny pro vložení do mikroskopu rozprostřením po povrchu hliníkové destičky a zafixováním oboustrannou uhlíkovou lepicí páskou.

Rentgenovské difrakční záznamy vzorků byly změřeny pomocí přístroje PANalytical X'Pert PRO, vybaveného detektorem typu X'Celerator, konstruovaného v Braggově – Brentanově geometrii. Měřený vzorek byl vždy rozprostřen na křemíkové destičce a skenován v rozsahu difrakčních úhlů od 10-100° po krocích o velikosti 0,017°. Každý experimentální bod záznamu byl snímán po dobu 720 sekund.

Magnetizační měření byla uskutečněna pomocí magnetometru typu SQUID, MPMS XL-7 od výrobce Quantum Design (USA), založeného na supravodivém kvantovém interferenčním jevu. Hysterezní smyčky byly změřeny v rozmezí teplot od 5 K do 300 K a v rozsahu vnějších magnetických polí od - 5 T do + 5 T. Magnetizační křivky, získané při měření po vychlazení v nulovém magnetickém poli (tj. ZFC křivka) a v nenulovém magnetickém poli (tj. FC křivka), byly měřeny v teplotním intervalu od 5 K do 300 K ve vnějších magnetických polích o indukci 0,01 T, 0,1 T a 1 T.

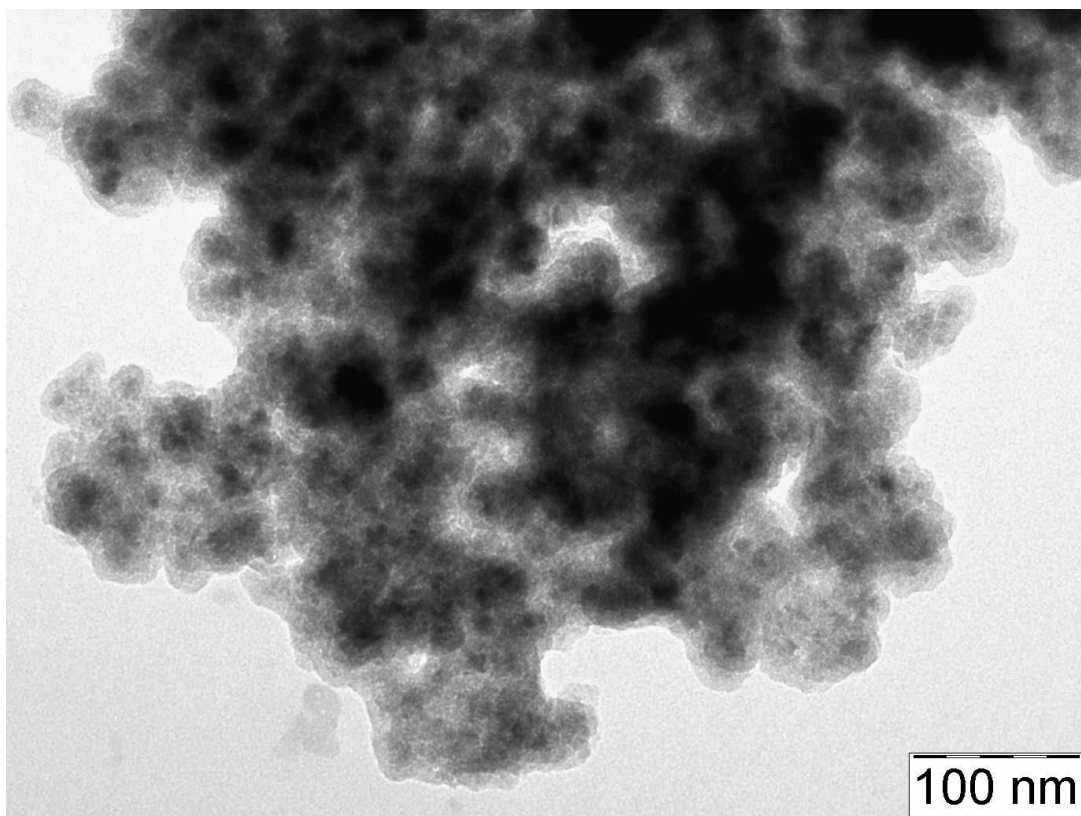
Mössbauerovská spektra studovaných vzorků byla získána za využití mössbauerovského spektrometru pracujícího v režimu konstantního zrychlení a osazeného zdrojem gama paprsků - ^{57}Co v matici rhodia (aktivita: 50 mCi). Mössbauerovská spektra byla změřena za pokojové teploty. Pro interpretaci naměřených mössbauerovských spekter byl použit program MossWinn. Hodnoty izomerních posunů jsou vztaženy k metalickému železu ($\alpha\text{-Fe}$) při pokojové teplotě.

2.2. Výsledky měření

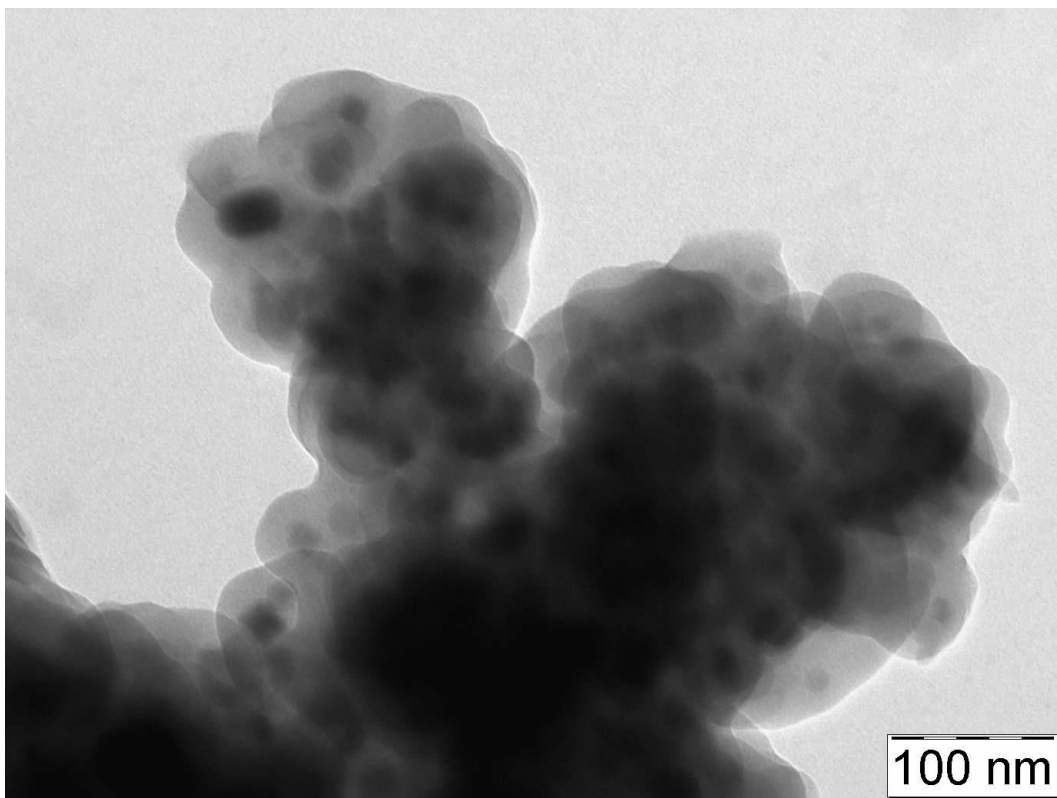
V této kapitole jsou uvedeny výsledky měření souborů nanočástic jednotlivými experimentálními metodami.

2.2.1. Elektronová transmisní a skenovací mikroskopie

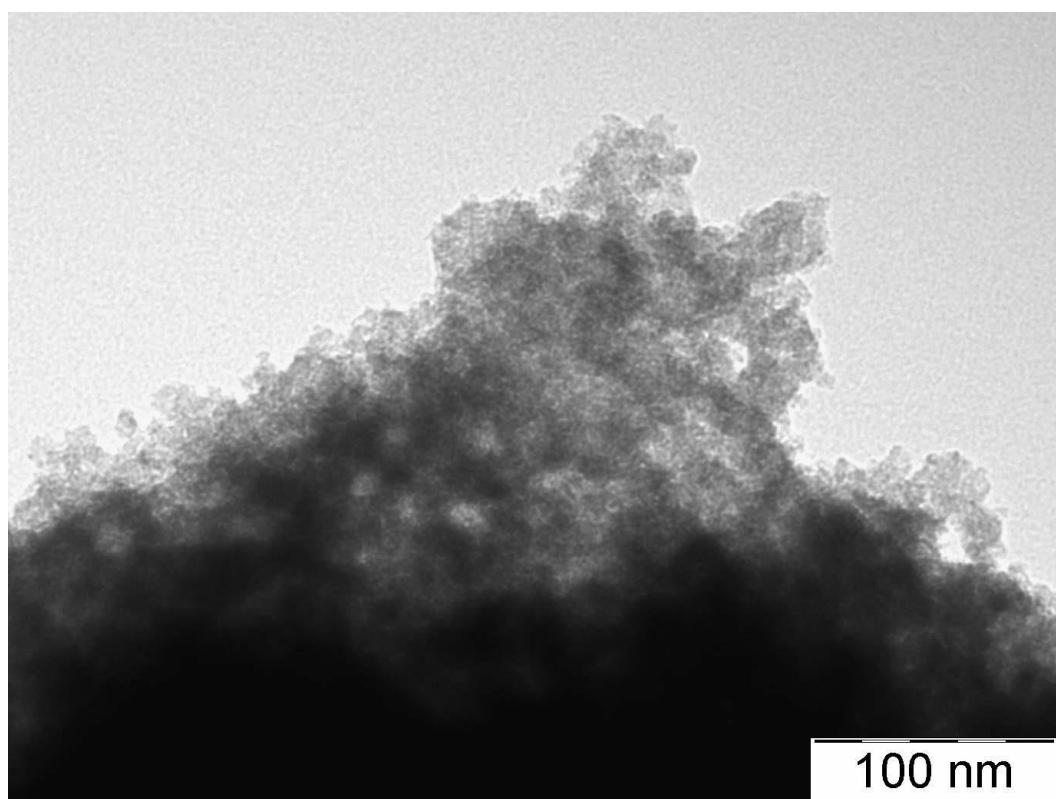
Všechny tři vzorky byly analyzovány pomocí elektronové skenovací i transmisní mikroskopie. TEM snímky vzorků byly dále využity k měření velikosti průměru částic a následně byla provedena velikostní distribuce. Snímky ze SEM a TEM všech tří vzorků jsou uvedeny na obrázcích 13 – 18. Z obrázků je patrné, že se u všech tří vzorků jedná o částice téměř kruhového průřezu a lze také usuzovat na přibližně sférický tvar částic.



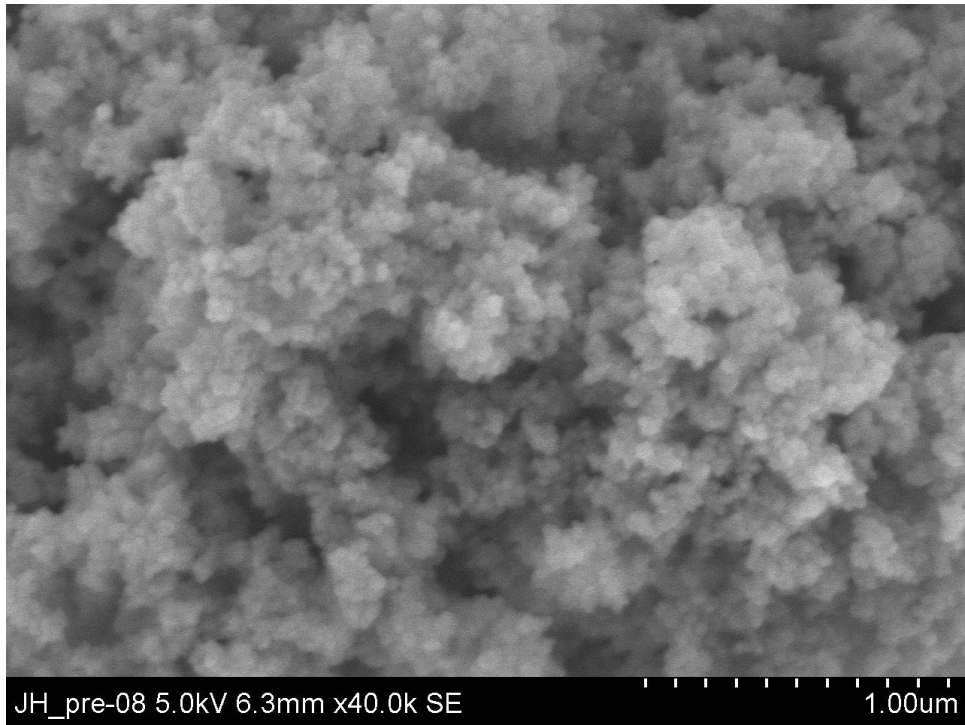
Obrázek 13 – snímek TEM prekurzoru



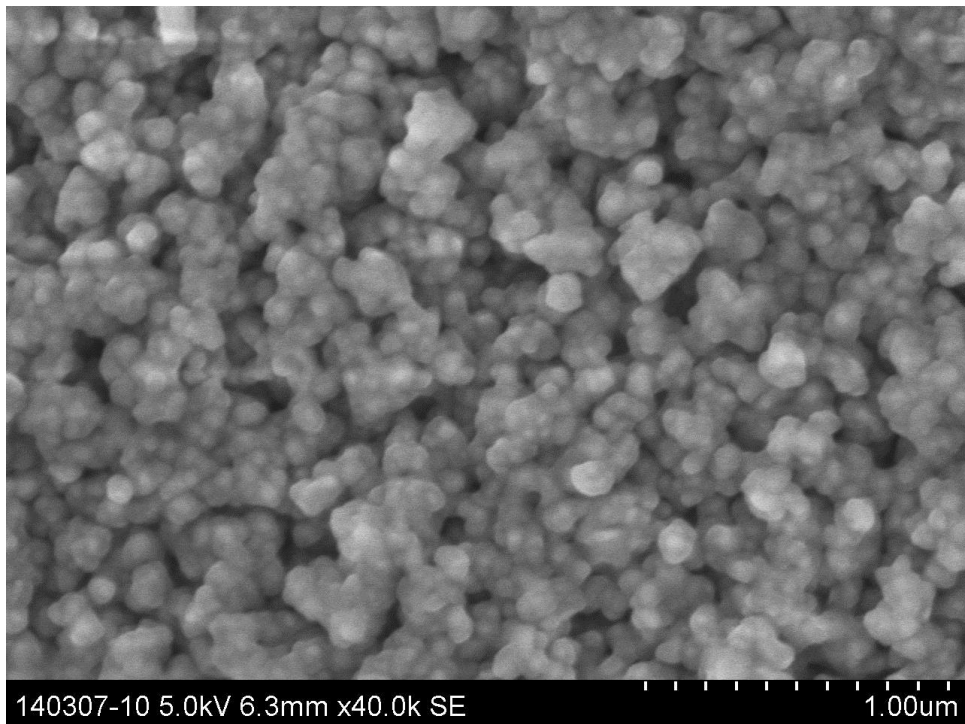
Obrázek 14 – snímek TEM vzorku 1



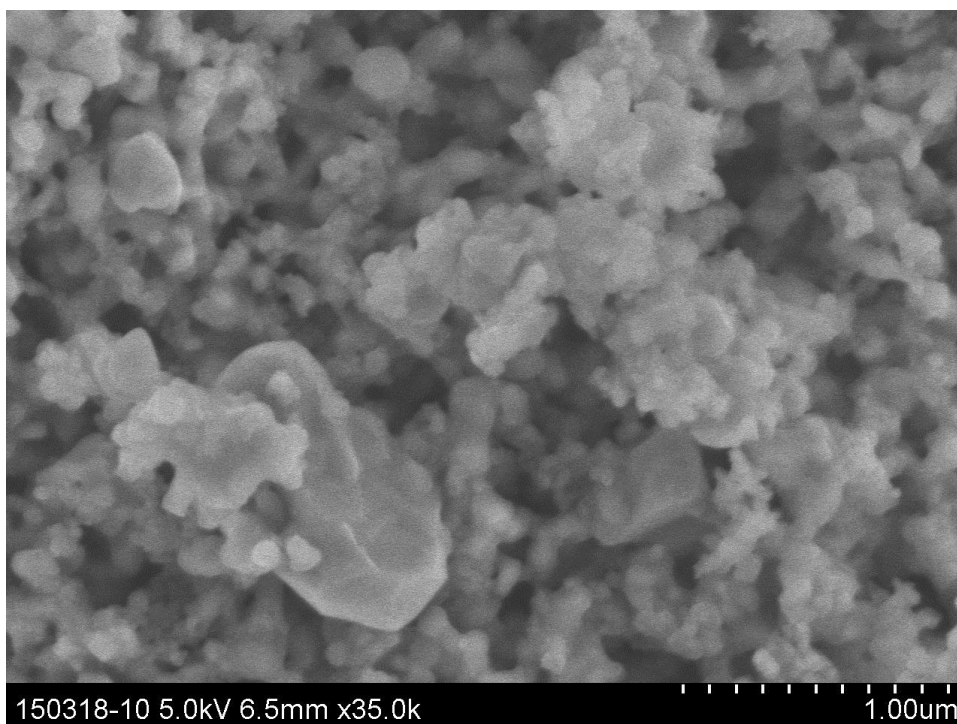
Obrázek 15 – snímek TEM vzorku 2



Obrázek 16 – snímek SEM prekurzoru

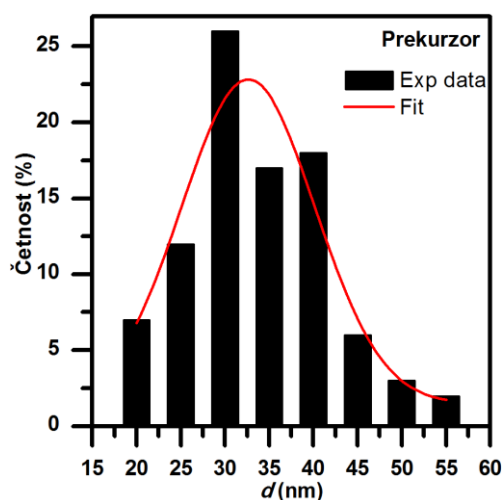


Obrázek 17 – snímek SEM vzorku 1

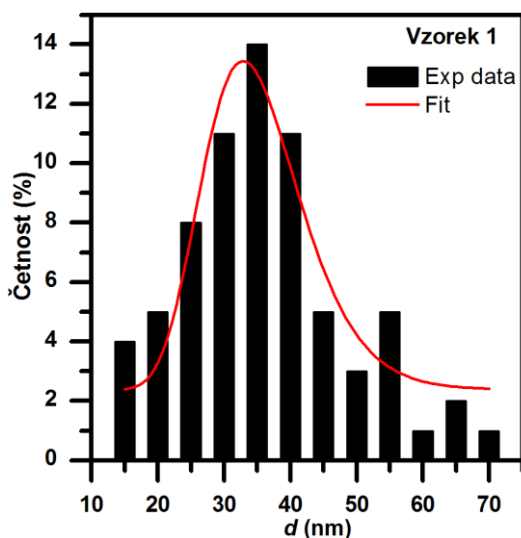


Obrázek 18 – snímek SEM vzorku 2

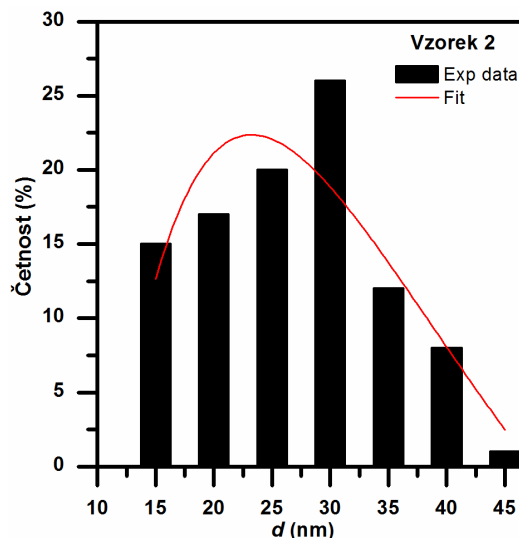
Ze snímků je dále patrné, že u vzorků dochází k postupnému zvětšování rozměru částic. Tento fakt je doložen jejich velikostní distribucí. Z TEM snímků všech vzorků jsou vytvořeny histogramy četností výskytů nanočástic o dané velikosti průměru. Na grafech 1 – 3 jsou vyobrazeny velikostní distribuce nanočástic prekurzoru, vzorku 1 a vzorku 2. Naměřená data byla fitována pomocí lognormálního rozdělení, neboť mělo nejvyšší hodnoty χ^2 , tedy testu dobré shody. Fitované hodnoty velikostní distribuce částic všech vzorků jsou však zatíženy určitou statistickou chybou, neboť nebylo dosaženo dostatečného množství experimentálních dat, tedy počtu částic na TEM snímcích (vhodné je tisíc částic).



Graf 1 – velikostní distribuce nanočástic prekurzoru



Graf 2 – velikostní distribuce nanočástic vzorku 1



Graf 3 – velikostní distribuce nanočástic vzorku 2

Uvedené grafy, tedy histogramy velikostní distribuce rozměrů nanočástic, potvrzují trend zvětšování velikosti průměru nanočástic v průběhu teplotně indukované polymorfni transformace nanočástic oxidu železitého. Vyobrazená velikostní distribuce vzorku na grafu 3 však tomuto trendu neodpovídá. To je způsobeno patrně nereprezentativním statistickým výběrem, což vede ke zkreslení dat.

2.2.2. Rentgenovské záznamy

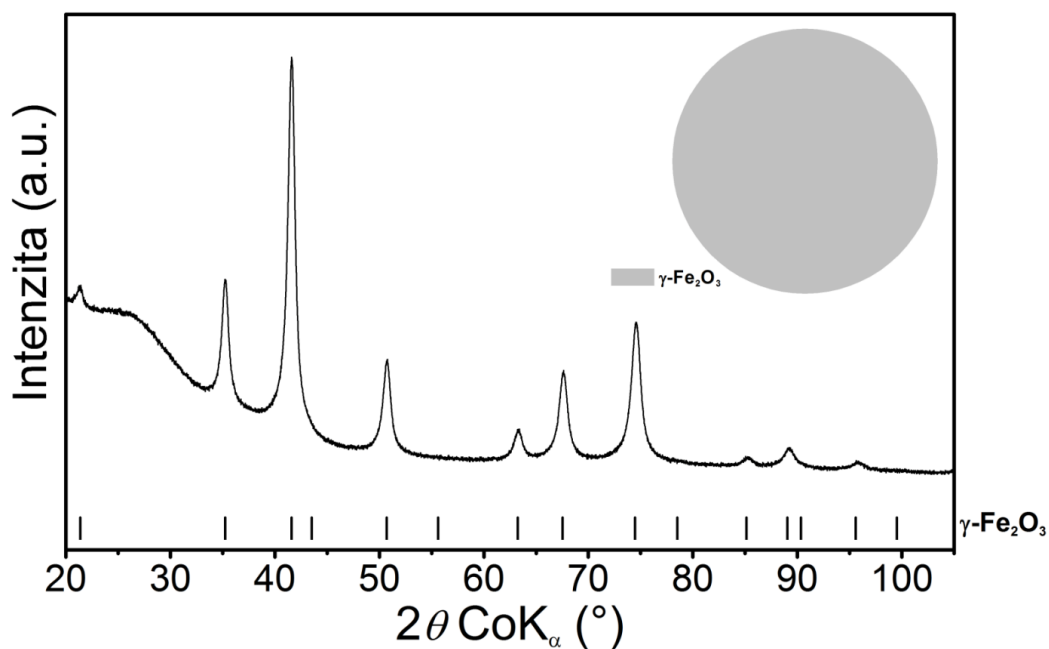
V této kapitole jsou uvedeny výsledky rentgenovských záznamů. V tabulce 2 je uvedeno fázové složení a mřížkové parametry pro všechny tři vzorky, včetně označení identifikovaných fází v databázích použitých při analýze záznamů. Odtud je patrné, že **prekurzor** se skládá z jediné fáze oxidu železitého, a to z $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. V případě **vzorku 1** se jedná o tři fázovou směs složenou z $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Nejvíce zastoupenou fází ve vzorku 1 je $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, která tvoří 80 hm. % tohoto vzorku. Rovněž ve **vzorku 2** byly identifikovány tři různé polymorfy oxidu železitého, přičemž opět jde o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, avšak jednotlivé fáze mají rozdílné zastoupení. V porovnání se vzorkem 1 obsahuje vzorek 2 méně hmotnostních procent polymorfů $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Naopak fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obsahuje vzorek 2 více. Lze také konstatovat, že oba vzorky, co by produkty teplotně indukované polymorfni transformace prekurzoru, obsahují částice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se shodnými mřížkovými parametry, jaké jsou obsaženy v prekurzoru. XRD záznamy jednotlivých vzorků jsou uvedeny v grafech 4 – 6.

Tabulka 3 – výsledky rentgenovských záznamů

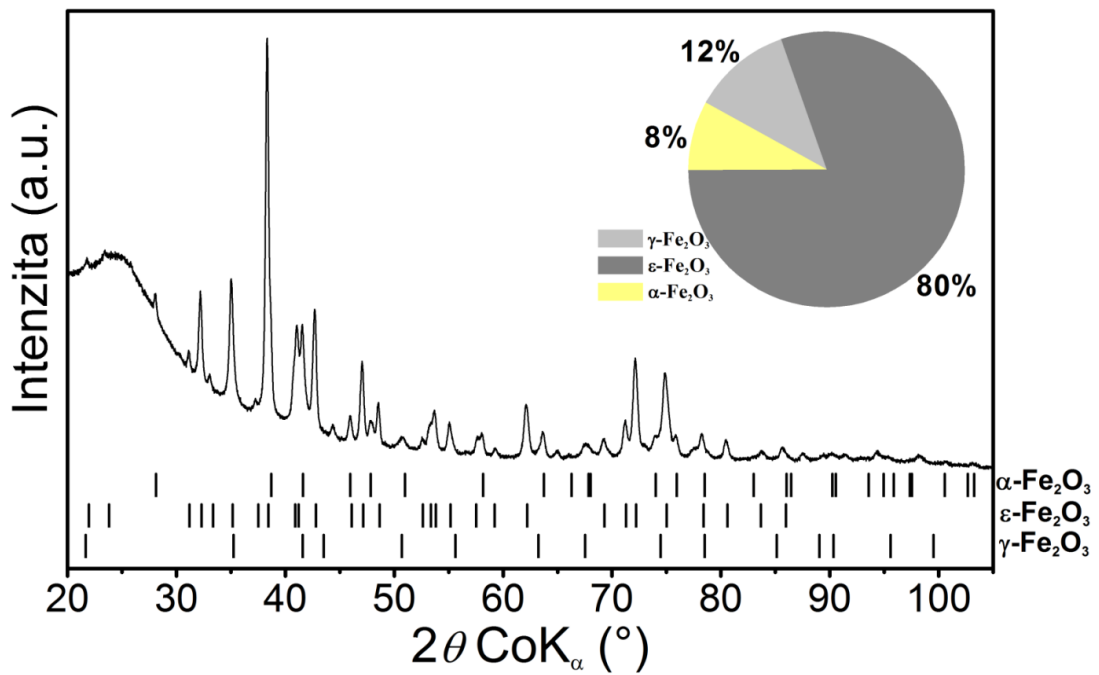
Vzorek	Fáze	JCPDS kód*	Fázové zastoupení (hm. %)	MCL** (nm)	Mřížkový parametr (nm)
Prekurzor	γ -Fe ₂ O ₃	01-088-0315	100	13	0,8354
	γ -Fe ₂ O ₃	01-088-0315	11,6	14	a = 0,8358 a = 0,5104
Vzorek 1	ϵ -Fe ₂ O ₃	00-052-1449	80,3	34	b = 0,8796 c = 0,9469
	α -Fe ₂ O ₃	01-086-2368	8,1	38	a = 0,5042 c = 1,3755
Vzorek 2	γ -Fe ₂ O ₃	01-078-6916	7,2	14,6	8,347 a = 5,096
	ϵ -Fe ₂ O ₃	01-089-7047	61	73,7	b = 8,789 c = 9,470
	α -Fe ₂ O ₃	01-079-1741	32	72,6	a = 5,037 c = 13,756

* JCPDS kód – ID kód identifikované báze v PDF-4+ databázi

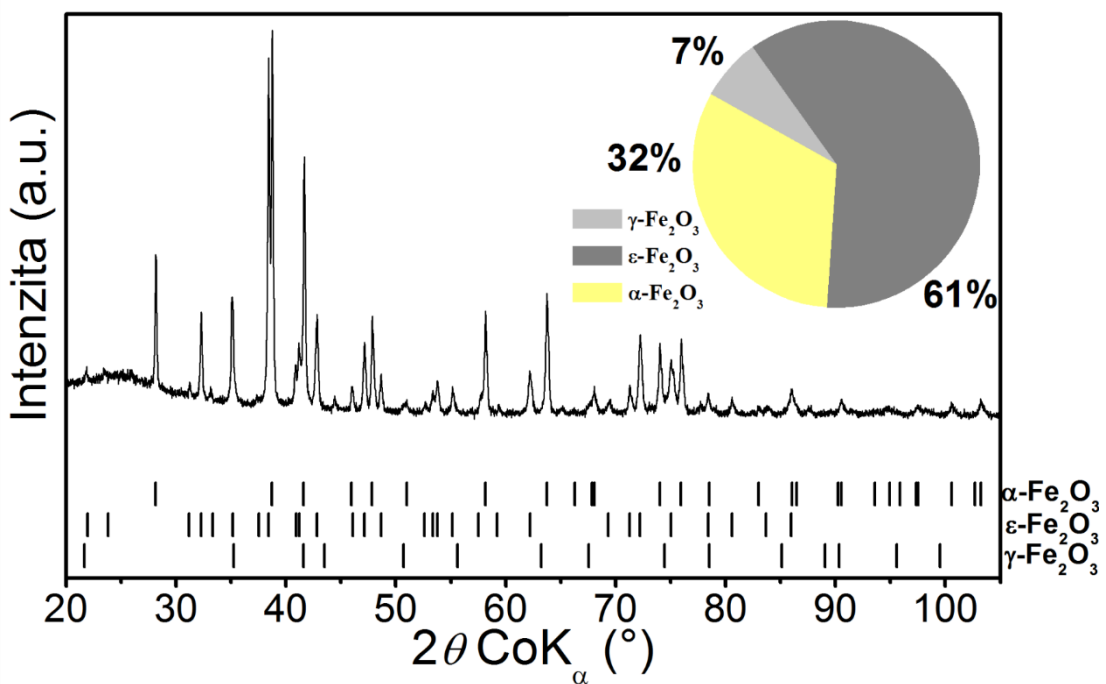
** MCL – střední rentgenovská koherenční délka



Graf 4 – rentgenovský záznam prekurzoru



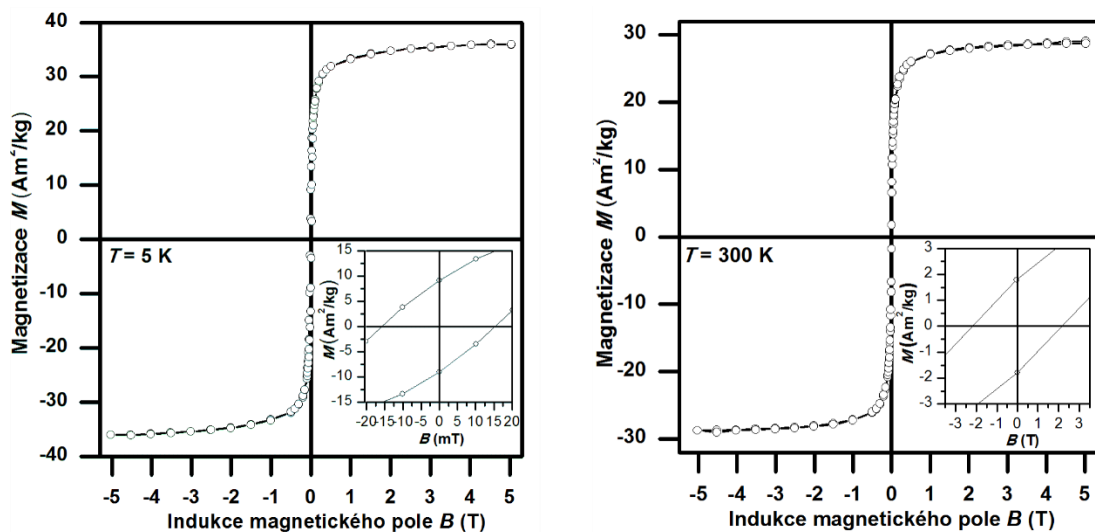
Graf 5 - rentgenovský záznam vzorku 1



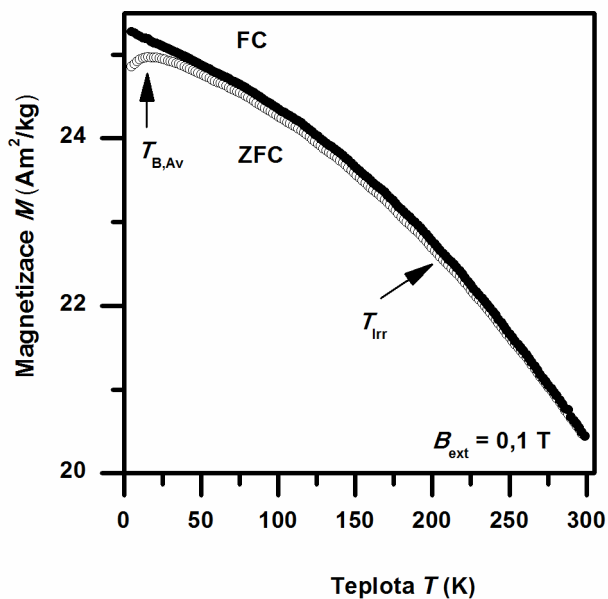
Graf 6 - rentgenovský záznam vzorku 2

2.2.3. Magnetizační měření

K ověření magnetického chování všech tří vzorků byl použit SQUID magnetometr. Byly měřeny teplotní závislosti v tzv. ZFC-FC režimu a hysterezní smyčky při teplotách 5 a 300 K.



Obrázek 19 – hysterezní smyčky prekurzoru při teplotách 5 a 300 K



Obrázek 20 – ZFC/FC křivky prekurzoru

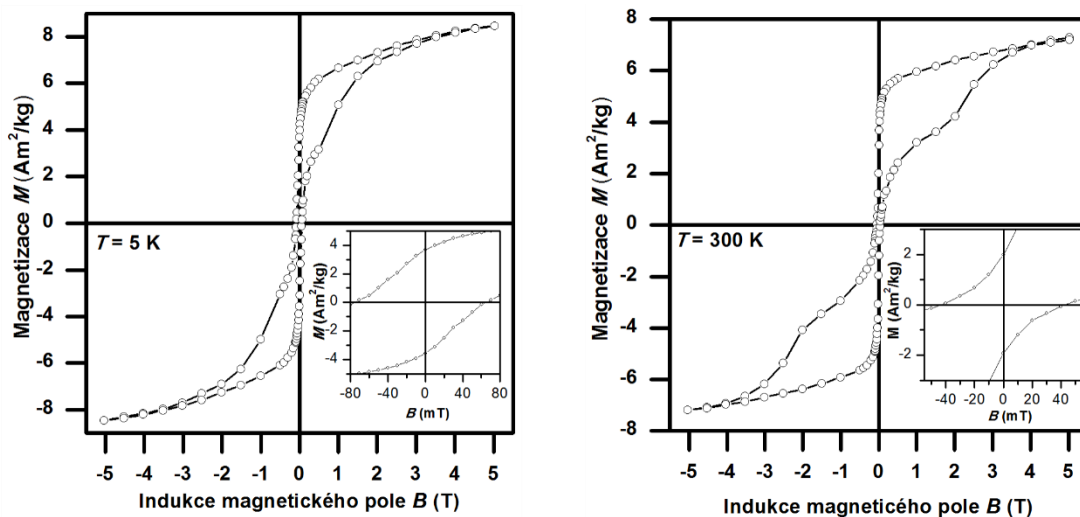
Hysterezní smyčky **prekurzoru** měřené při 5 a 300 K jsou uvedeny na obrázku 19. Z parametrů hysterezní smyčky byly studovány zejména hodnoty saturační magnetizace M_s , koercitivního pole B_c a remanentní magnetizace M_R .

Hysterezní smyčka měřená při 5 K vykazuje symetrii v okolí počátku s hodnotami koercitivity $\sim 15,31 \text{ Am}^2/\text{kg}$ a remanentní magnetizace $\sim 9,16 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Uvedené hodnoty jsou v souladu s výsledky pro $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ uvedenými již dříve v literatuře (8). Naproti tomu

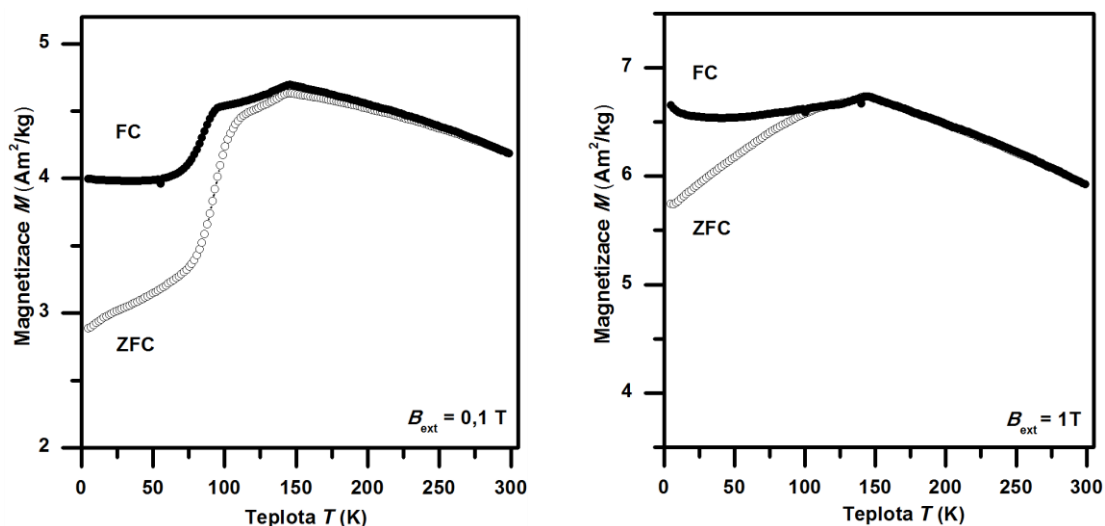
hodnoty saturační magnetizace jsou méně než poloviční v porovnání s hodnotami známými pro objemový $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\sim 85 \text{ Am}^2/\text{kg}$). Nižší hodnoty saturační magnetizace souvisí s malou velikostí částic ($< 15 \text{ nm}$), která má za následek větší míru počtu atomů na povrchu vůči celkovému počtu atomů v částici. Povrchové atomy pak indukují silnou neuspořádanost magnetických spinů v povrchových vrstvách nanočástice.

Hysterezní smyčka měřená při teplotě 300 K vykazuje velmi nízké hodnoty hystereze (koercitivního pole). Nehysterezní chování je důsledkem superspinů všech magnetických nanočástic, které fluktuují mezi směry snadných os magnetizace. Toto chování naznačuje, že se systém nachází v superparamagnetickém stavu s ohledem na délku relaxačního času a na délku měření magnetometru SQUID ($\sim 10 \text{ s}$).

K potvrzení superparamagnetického chování byly naměřeny ZFC/FC magnetizační křivky, které jsou uvedeny na obrázku 20. Maximum na FZC křivce objevující se kolem teploty $T = 15 \text{ K}$ potvrzuje zamrznutí spinů a přechod do magneticky zablokovaného stavu. Tento lokální extrém odpovídá průměrné blokovací teplotě ($T_{B, Av}$ - blocking, average) nejvíce zastoupené velikosti nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Oddělení ZFC a FC křivky je z literatury velmi dobře známo jako teplota ireverzibility T_{irr} , která naopak odpovídá blokovací teplotě největších nanočástic systému. Rozdíl mezi $T_{B, Av}$ a T_{irr} lze potom považovat za míru velikostní distribuce nanočástic systému. V našem případě tudíž můžeme hovořit o široké velikostní distribuci. Monotónnost průběhu FC křivky, dokonce i pod $T_{B, Av}$ je důkazem přítomnosti slabých mezičásticových interakcí mezi nanočásticemi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, které jsou pravděpodobně dipól-dipólového charakteru.



Obrázek 21 – hysterezní smyčky vzorku 1 při teplotách 5 a 300 K

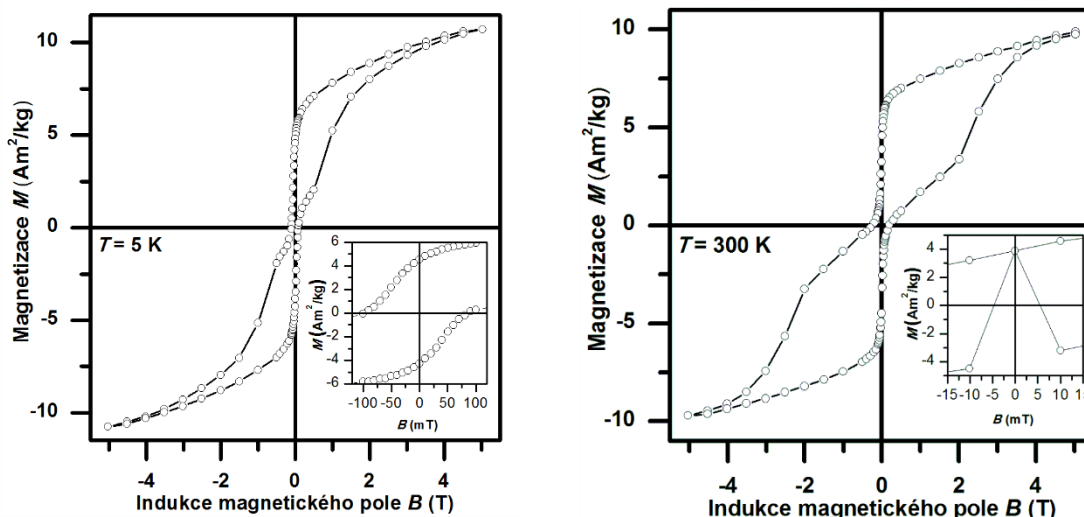


Obrázek 22 – ZFC/FC křivky vzorku 1

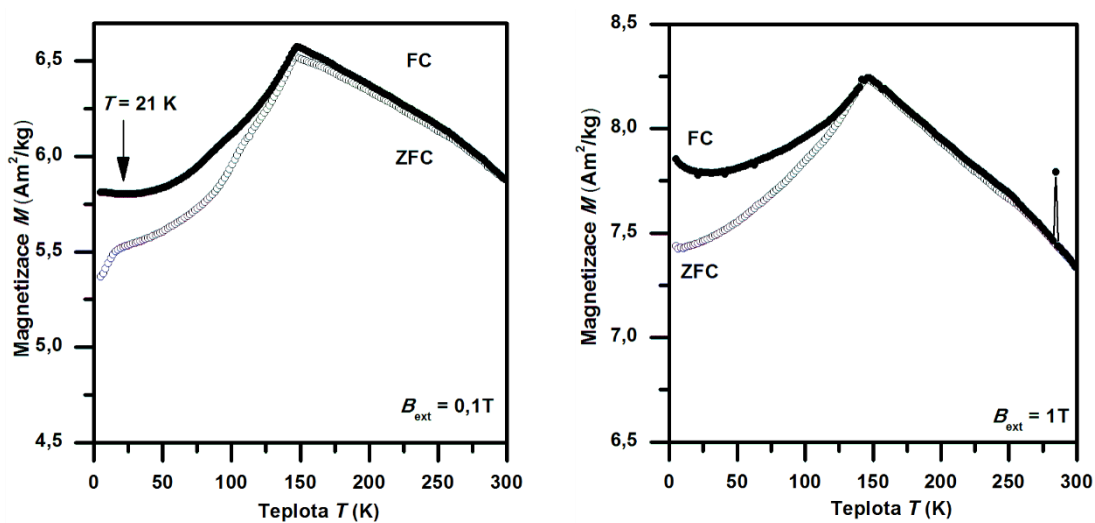
Data z hysterezních smyček **vzorku 1** měřených při teplotách 5 a 300 K jsou zobrazena na obrázku 21. Hysterezní smyčky jasně demonstrují fakt, že nanočásticový systém je složen z více fází, kde dominantní složkou je nanočásticový soubor ϵ -Fe₂O₃. Podporou této hypotézy jsou hodnoty koercitivního pole (~ 30 mT), které pro čistou fázi polymorfu ϵ -Fe₂O₃ dosahuje hodnot ~ 2 T při teplotě 300 K (10). V případě vzorku 1 jsou hodnoty koercivity daleko nižší i při teplotě 5 K (~ 30 mT při 5 K a ~ 50 mT při 300 K), což je způsobeno přítomností nečistoty (α -Fe₂O₃) a pravděpodobně ne úplně dokonalým formováním nanočástic ϵ -Fe₂O₃, které obsahují ne zcela transformované jádro z původního prekursoru γ -Fe₂O₃. Přítomnost nečistoty (α -Fe₂O₃) potvrzují také hodnoty maximální magnetizace ($8,47 \text{ Am}^2/\text{kg}$) a remanence ($3,66 \text{ Am}^2/\text{kg}$), kdy jsou hodnoty opět nižší než v případě čisté fáze ϵ -Fe₂O₃ ($M_{\text{max}} = 14 \text{ Am}^2/\text{kg}$).

Ke stanovení fázové čistoty byla také provedena měření teplotní závislosti magnetizace v tzv. ZFC/FC režimu při indukci vnějšího magnetického pole 0,1 T a 1 T, viz obrázek 22. Z těchto měření je patrný pokles magnetizace vzorku pod 150 K následovaný mnohem rapidnějším úbytkem hodnot magnetizace pod 110 K. Tento fakt nám potvrzuje, že vzorek je z velké části tvořen zejména nanočásticemi ϵ -Fe₂O₃, u kterých dochází v rozmezí teplot 110 – 150 K ke strukturnímu přechodu doprovázeného změnou v distorzích jednotlivých kationtových pozic. Tato strukturní změna je potom zodpovědná za magnetický přechod (10). Pro potvrzení přítomnosti nečistot byla změřena teplotní závislost magnetizace při aplikaci vnějšího magnetického pole o velikosti 1 T. Z výsledků tohoto měření lze vyvodit dva zajímavé závěry. Jednak je možno pozorovat, že při vzrůstu indukce vnějšího magnetického pole nedochází k příliš strmému poklesu magnetizace, což značí přítomnost dalšího magnetického přechodu pod teplotou 110 K. Tento přechod však není indukován

teplotou, nýbrž magnetickým polem. Chování tohoto typu je známo pro metamagnetický³ materiál. Druhým zajímavým faktem vyplývajícím z tohoto měření je chování na FC křivce pod teplotou 50 K. Rápidní nárůst hodnot pod touto teplotou značí přítomnost nečistoty, kterou je v případě vzorku 1 s největší pravděpodobností soubor nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Obrázek 23 – hysterezní smyčky vzorku 2 při teplotách 5 a 300 K



Obrázek 24 – ZFC/FC křivky vzorku 2

Hysterezní smyčky **vzorku 2** byly naměřeny opět při teplotách 5 a 300 K a jsou vyobrazeny na obrázku 23. Stejně jako v případě vzorku 1 lze vypožorovat projev vícefázového složení vzorku. Nejvíce je zastoupena fáze $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, projevující se typicky širokým tvarem hysterezní smyčky kolem počátku a nízkými hodnotami maximální

³ Metamagnetický materiál je takový materiál, u něhož je přechod z jednoho magneticky uspořádaného stavu do druhého magneticky uspořádaného stavu indukovan 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 se materiál vrátí do původního (antiferomagnetického) stavu.

magnetizace. Vysoké hodnoty koercitivního pole jsou v tomto případě utlumeny, a to z důvodu přítomnosti dalších fází (nečistot) ve vzorku, zejména superparamagnetickou fází $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a antiferomagnetickou (při 5 K), či slabě feromagnetickou (při 300 K) fází $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. V porovnání s předchozím vzorkem 1 jsou hodnoty koercitivního pole vyšší, což je zapříčiněno pravděpodobně přítomností nanočástic $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, u kterých je transformace z původních jader prekursoru $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ téměř dokončena.

K monitorování vícefázového složení studovaného vzorku byla použita také měření teplotní závislosti magnetizace v ZFC/FC módu o indukci vnějšího magnetického pole 0,1 T a 1 T (obrázek 24). Jak je patrné z těchto měření, dominantně je magnetické chování řízeno přítomností nejvíce zastoupené fáze $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se zřejmým nárůstem magnetizace v intervalu 300 – 150 K a s rapidním poklesem hodnot magnetizace pod 150 K. Další, pro $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fázi typický magnetický přechod, by se měl nacházet kolem 110 K. V tomto případě je ovšem tento metamagnetický přechod „schován“ a magnetizace vzorku je řízena přítomností antiferomagnetických nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, která se projevuje pouze poklesem hodnot magnetizace. Přítomnost třetí fáze, a to superparamagnetických nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se projevuje na ZFC křivce náznakem blokovací teploty kolem 21 K a nárůstem hodnot magnetizace při téže teplotě na FC křivce. (obrázek 22; $B = 0,1$ T) Při indukci vnějšího magnetického pole 1 T (obrázek 22; $B = 1$ T) je situace velmi podobná a pozorovaný trend magnetizace je opět výsledkem přítomnosti tří fázového složení studovaného materiálu. Bod nespojitosti experimentálních dat na FC křivce při indukci vnějšího pole 1 T a teplotě 284 K je způsoben s největší pravděpodobností chybou záznamu. Pozorované výsledky jsou ve shodě s výsledky měření z Mössbauerovy spektroskopie a XRD práškové difrakce.

2.2.4. Mössbauerovská měření

Pro hlubší analýzu fázového složení studovaných vzorků a jejich strukturní a magnetickou charakterizaci byla použita Mössbauerova spektroskopie. Jak již bylo řečeno v teoretické části, Mössbauerova spektroskopie přináší důležitou informaci o lokálních fyzikálně chemických vlastnostech studovaného materiálu, kdy jádro železa funguje jako sonda a skrze hyperjemné interakce vnímá své okolí. Mössbauerovská spektra studovaných vzorků jsou ukázána na obrázku 24 a hodnoty mössbauerovských hyperjemných parametrů, odvozených z fitování změřených mössbauerovských spekter, jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 4 – hodnoty mössbauerovských hyperjemných parametrů všech tří vzorků

Vzorek	Komponenta	$\delta \pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,01$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,3$ (T)	$RA \pm 1$ (%)	Přiřazení
Prekurzor	Sextet	0,32	-0,01	36,7*	89	γ -Fe ₂ O ₃ – superparamagnetický stav
	Dublet	0,31	0,79	-----	11	γ -Fe ₂ O ₃ – zablokovaný stav
Vzorek 1	Sextet	0,38	-0,20	51,6	10	α -Fe ₂ O ₃
	Sextet	0,31	-0,16	47,7	9	γ -Fe ₂ O ₃
	Sextet	0,37	-0,25	54,1	39	ε -Fe ₂ O ₃ – oktaedrická, distortovaná, 2 ×
	Sextet	0,37	-0,02	39,3	19	ε -Fe ₂ O ₃ – oktaedrická, regulární, 1 ×
	Sextet	0,20	-0,19	26,1	23	ε -Fe ₂ O ₃ – tetraedrická, 1 ×
Vzorek 2	Sextet	0,38	-0,23	51,8	38	α -Fe ₂ O ₃
	Sextet	0,29	0,00	50,3	10	γ -Fe ₂ O ₃
	Sextet	0,37	-0,25	45,1	26	ε -Fe ₂ O ₃ – oktaedrická, distortovaná, 2 ×
	Sextet	0,36	0,02	39,4	13	ε -Fe ₂ O ₃ – oktaedrická, regulární, 1 ×
	Sextet	0,21	-0,23	26,3	13	ε -Fe ₂ O ₃ – tetraedrická, 1 ×

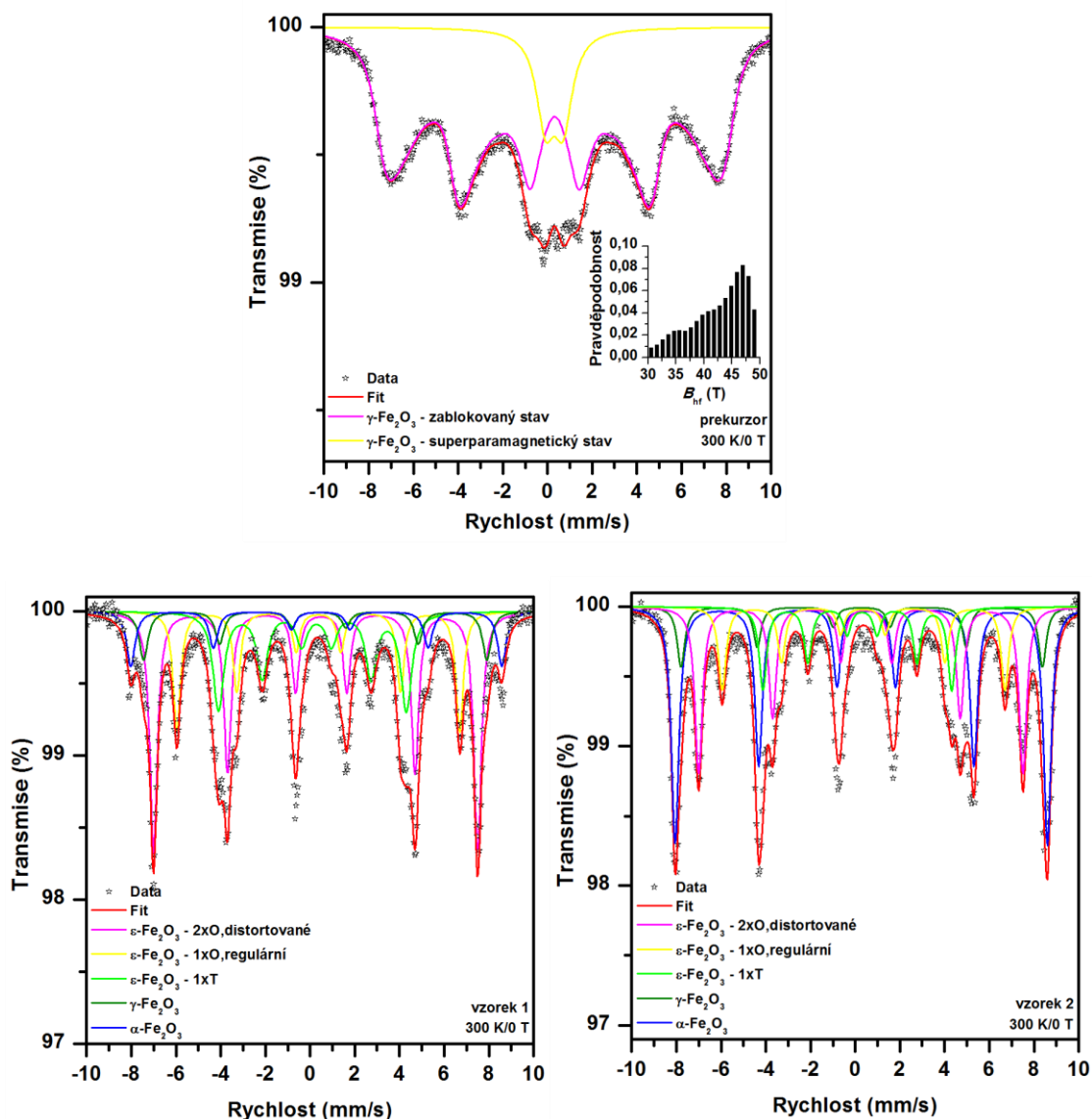
Pokožové mössbauerovské spektrum **prekurzoru** je možné interpretovat s využitím dvou spektrálních komponent. Hodnoty izomerních posunů obou identifikovaných spektrálních složek odpovídají trojmocným iontům železa (Fe³⁺) ve vysokospinovém stavu ($S = 5/2$), což indikuje, že vzorek se sestává z fáze oxidu železitého. Koexistence sextetu a dubletu odráží velikostní distribuci nanočástic v systému; sextet přísluší větším nanočásticím, jejichž superspin je zablokován ve směru energeticky preferovaném magnetickou anizotropií nanočástice. Dublet pak odpovídá superparamagnetickému chování superspinu malých nanočástic v systému, kdy superspin má dostatečnou energii (z teplotních fluktuací) k překonání bariéry magnetické anizotropie nanočástice a fluktuuje mezi směry energeticky favorizovanými magnetickou anizotropií; v daném směru setrvává jistou dobu, která se nazývá relaxační čas. Jinými slovy, relaxační čas nanočástic vykazujících super-paramagnetické fluktuace je menší v porovnání s charakteristickou

dobou měření Mössbauerovy spektroskopie ($\sim 10^{-8}$ s). Nelorentzovský tvar rezonančních čar u sextetu značí blízkost přechodu z magneticky zablokovaného stavu do superparamagnetického stavu; ke správnému popsání magneticky rozštěpené komponenty byla využita distribuce hyperjemného pole. Nutnost použití distribuce hyperjemného pole odráží přítomnost kolektivních magnetických excitací, které vždy doprovázejí přechod do superparamagnetického stavu. Jelikož jiná spektrální složka nebyla detekována, lze konstatovat, že vzorek je jednofázový bez přítomnosti jiných polymorfů oxidu železitého.

Pokožové spektrum **vzorku 1** je mnohem komplexnější oproti spektru prekurzoru; sestává se z pěti spektrálních komponent. Hodnoty izomerních posunů všech identifikovaných sextetů spadají do intervalu pro Fe^{3+} ve vysokospinovém stavu ($S = 5/2$). Sextet s nejvyšší hodnotou hyperjemného magnetického pole a s kvadrupólovým štěpením rovným $0,20 \text{ mm/s}$ odpovídá termodynamicky nestabilnějšímu polymorfu oxidu železitého, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Hodnota kvadrupólového štěpení pak vypovídá o tom, že $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se nachází nad Morinovou teplotou a vykazuje slabě feromagnetické uspořádání. Sextet s hodnotou hyperjemného magnetického pole rovnou $47,7 \text{ T}$ přísluší $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v magneticky zablokovaném stavu. Rozlišení krystalograficky neekvivalentních kationtových pozic v krystalové struktuře $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ není možné v důsledku blízkosti hodnot hyperjemných parametrů pro sextet odpovídající tetraedrickým pozicím a sextet odpovídající oktaedrickým pozicím. Zbylé tři sextety s hodnotami hyperjemných magnetických polí rovných $45,1 \text{ T}$, $39,3 \text{ T}$ a $26,1 \text{ T}$ náleží $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve ferimagnetickém uspořádání. Je známo, že v krystalové struktuře $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se nachází čtyři krystalograficky neekvivalentní kationtové pozice, tj., tři typy oktaedrických pozic lišících se v míře distorze kationtového polyedru a jeden typ tetraedrických pozic. Oktaedrické pozice dále klasifikujeme na distortované a regulární. Distortované pozice jsou dvojího typu v závislosti na míře deformace polyedru; v pokojovém spektru je však nelze rozlišit a jsou reprezentovány dvěma překrývajícími se sextety. Naopak regulární oktaedrické pozice a tetraedrické pozice jsou rozlišitelné a lze jim přiřadit sextetovou komponentu. Při pokojové teplotě se spektrální profil $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prokládá třemi sextety ve spektrálním poměru 2:1:1 (tedy $2 \times$ oktaedrická distortovaná: $1 \times$ oktaedrická regulární: $1 \times$ tetraedrická pozice). Jelikož všechny polymorfy oxidu železitého obsahují železo v trojmocném stavu, je tzv. *f*-faktor totožný pro všechny fáze Fe_2O_3 a tudíž spektrální poměr přímo odpovídá jejich hmotnostnímu procentuálnímu zastoupení. Z toho vyplývá, že vzorek 1 se sestává z $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v hmotnostním poměru 10:9:71, což potvrzuje analýza rentgenovských záznamů. Nepřítomnost dubletové komponenty signalizuje nárůst střední velikosti částic v systému.

Pokožové spektrum **vzorku 2** má podobný vzhled jako pokojové spektrum vzorku 1 a lze jej korektně proložit 5 spektrálními komponentami, tj. jeden sextet od $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jeden

sextet od $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a tři sextety od $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Rozdíl oproti vzorku 1 je v jejich procentuálním zastoupení ve spektru. Ze spektrálních ploch jednotlivých komponent vyplývá, že $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3:\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 38:10:52$, což je v souladu s analýzou rentgenovských záznamů. Jinými slovy to znamená, že ve vzorku 150318 narůstá podíl $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na úkor $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tento závěr koresponduje s charakterem teplotně indukované transformace typu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Zvyšujeme-li teplotu, lze očekávat zvýšenou přítomnost $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v systému v důsledku její největší teplotní stability.



Obrázek 25 - mössbauerovská spektra studovaných vzorků

2.3. Diskuze výsledků

Pomocí elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že nanočástice všech zkoumaných systémů mají přibližně sférickou morfologii a na základě TEM snímků byly provedeny velikostní distribuce nanočástic všech vzorků. Distribuce výskytů jednotlivých hodnot průměrů nanočástic jsou však zatíženy určitou statistickou chybou, neboť nebylo dosaženo dostatečného počtu změřených částic. Přesto lze pozorovat určitý vývoj mezi rozměry nanočástic prekurzoru a vzorku 1 směrem k větším hodnotám průměrů ($z \sim 30$ nm na ~ 35 nm). V případě vzorku 2 naopak došlo k naměření souboru částic o menším rozměru (rozdíl velikosti ~ 10 nm) oproti předchozím dvěma vzorkům. To je možná způsobeno tím, že při přípravě vzorku 2 k měření elektronovou mikroskopií byla pravděpodobně vybrána část vzorku obsahující dominantně částice s menší velikostí průměru, tedy částicemi fáze γ -Fe₂O₃. Navíc byla analýza velikosti částic provedena na nereprezentačním statistickém výběru, což vede ke zkreslení výsledných dat.

Pomocí rentgenové práškové difrakce byly ověřeny mřížkové parametry, které jsou v souladu s teorií uvedenou v kapitole 1.1.2. *Vlastnosti polymorfů Fe₂O₃*. Dále bylo ověřeno, že prekurzor se sestává pouze z γ -Fe₂O₃ a vzorky 1 a 2 jsou složeny v různém poměru z fází α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ a ε -Fe₂O₃.

Magnetometr typu SQUID byl použit k ověření magnetického chování všech tří studovaných vzorků. V případě prekurzoru bylo ověřeno, že se systém nacházel v superparamagnetickém stavu, což bylo potvrzeno nehysterezním chováním (nízké hodnoty koercitivního pole) při teplotě 300 K. Navíc monotónní průběh FC křivky pod hodnotou $T_{B,Av}$ ukazuje na přítomnost slabých mezičásticových interakcí (patrně dipól-dipólového charakteru). Ve vzorku 1 měla na magnetizační vlastnosti vliv zejména ε -Fe₂O₃, což potvrdily hodnoty koercitivního pole, které však byly nižší než hodnoty pro čistou fázi ε -Fe₂O₃. Nižší hodnoty byly nejspíše způsobeny přítomností nečistot, tedy zbylých dvou fází α -Fe₂O₃ a γ -Fe₂O₃, a také přítomností ne zcela vyvinutých částic fáze ε -Fe₂O₃ z jader prekurzoru γ -Fe₂O₃. Vzorek 1 dále vykazoval na FC křivce magnetický přechod pod teplotou 110 K (metamagnetické chování) a nárůst hodnot magnetizace, který opět ukazuje na přítomnost nečistot v podobě γ -Fe₂O₃. V případě vzorku 2 měla dominantní vliv na magnetizační vlastnosti opět fáze ε -Fe₂O₃. Nečistoty se projevovaly obdobně jako v případě vzorku 1 a také přítomností nárůstu magnetizace FC křivce pod teplotou 21 K (vliv α -Fe₂O₃.)

Pomocí Mössbauerovy spektroskopie za pokojové teploty byly v prekurzoru identifikovány dvě spektrální komponenty příslušící částicím γ -Fe₂O₃ v magneticky zablokovaném stavu (sextet) a v superparamagnetickém stavu (dublet). U vzorků 1 a 2 bylo identifikováno pět spektrálních složek, kdy polymorfům α -Fe₂O₃ a γ -Fe₂O₃ příslušelo po

jedné spektrální komponentě a fázi $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ příslušely tři spektrální komponenty (pro rozdílné kationtové pozice). Oba vzorky se dle interpretace mössbauerovských pokojových spekter liší pouze v procentuálním zastoupení jednotlivých fází, které jsou ve shodě s výsledky rentgenové difrakce i magnetizačních měření. Čtenář si může povšimnout, že v případě mössbauerovských spekter fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vzorků 1 a 2 chybí komponenta dubletu, tedy částic v superparamagnetickém stavu. Nepřítomnost těchto částic ve vzorcích 1 a 2 ukazuje na nárůst střední velikosti částic v systému. Jinými slovy se částice fází $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pravděpodobně vyvinuly teplotně indukovanou polymorfní transformací z jader $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prekursoru.

Kromě snímků TEM vzorku 2 všechny ostatní výsledky potvrzují trend zvětšujících se rozměrů nanočástic v průběhu teplotně indukované polymorfní transformace, který je popsán v závěru kapitoly *1.1.1. Základní klasifikace* a vysvětlen pomocí obrázků 1 a 2. (V případě vzorků v této práci jde o velikost průměru sférických nanočástic.) Dále experimentální měření podporují hypotézu, že ve vzorku 1 jsou obsaženy méně vyvinuté nanočástice $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z počátku polymorfní transformace a že vzorek 2 obsahuje jednak téměř zcela vyvinuté nanočástice $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a také část nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z konečné fáze teplotně indukované polymorfní transformace oxidu železitého.

Byly tedy naplněny takřka všechny cíle práce, krom nalezení příhodných ukazatelů umožňujících rozlišení mezi jednotlivými polymorfy oxidu železitého. Důvodem bylo malé množství vzorků o různém zastoupení jednotlivých fází. Tento cíl by bylo možné v budoucnu naplnit v rámci diplomové práce.

Závěr

V rámci této bakalářské práce byly představeny jednotlivé polymorfy oxidu železitého, jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a také jedna z možností jejich chemické syntézy v pevné fázi, a to teplotně indukovaná polymorfní transformace. V návaznosti na možnosti studia vlastností nanočástic jednotlivých fází oxidu železitého bylo uvedeno a popsáno několik experimentálních metod, konkrétně rentgenová prášková difrakce, magnetizační měření pomocí magnetometru typu SQUID a Mössbauerova spektroskopie.

Experimentální studie byla provedena na třech vzorcích o různém složení. První vzorek byl prekurzor, tedy fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a zbylé dva vzorky (vzorek 1 a vzorek 2) byly produkty různě dokončené teplotně indukované polymorfní transformace, tedy fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v různém poměru. V obou případech obsahovaly tyto produkty i zbytky částic prekurzoru, tedy $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Všechny tři vzorky (prekurzor, vzorek 1 a vzorek 2) byly studovány pomocí následujících experimentálních metod:

- Elektronová mikroskopie – TEM, SEM,
- rentgenová prášková difrakce,
- magnetizační měření pomocí magnetometru typu SQUID,
- Mössbauerova spektroskopie.

Všechna provedená měření byla vyhodnocena, přičemž výsledky jsou uvedeny v kapitole 2.2. *Výsledky měření*. Interpretované výsledky experimentální studie potvrzují známé vlastnosti jednotlivých polymorfů oxidu železitého a také vlastnosti teplotně indukované polymorfní transformace těchto fází. Z interpretovaných výsledků vyplývá, že pro charakteristiku systémů směsných nanočástic oxidu železitého obsahujících různé polymorfy, jsou rentgenová prášková difrakce, magnetizační měření a Mössbauerova spektroskopie vhodnými experimentálními metodami.

Literatura

1. **Poole, Ch. P. a Owens, F. J.** *Introduction to Nanotechnology*. New York : John Wiley & Sons, 2003. str. 388.
2. **Dormann, J. L., Fiorani, D. a Tronc, E.** *Advances in Chemical Physics*. New York : John Wiley & Sons, 1997. str. 283.
3. **Cornell, R. M. a Schwertmann, U.** *The Iron Oxides*. Weinheim : Wiley-VCH Publishers, 2003. str. 664.
4. **Ding, Yong, a další.** Nanowire Structural Evolution from Fe₃O₄ to e-Fe₂O₃. *Advanced Functional Materials*. 2007, Sv. 17, stránky 1172-1178.
5. **Danno, T., a další.** Formation mechanism of nano-crystalline b-Fe₂O₃ particles with bixbyite structure and their magnetic properties. *Journal of Physics*. 2009.
6. **Machala, L., Tuček, J. a Zboril, R.** Polymorphous Transformations of Nanometric Iron(III) Oxide: A Review. *Chemistry of Materials*. 2011, 23, stránky 3255-3272.
7. **Zboril, R., Mashlan, M. a Petridis, D.** Iron(III) Oxides from Thermal Processes - Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characteriation, and Applications. *Chemistry of Materials*. 2002, 14, stránky 969-982.
8. **Tucek, J., Zboril, R. a Petridis, D.** Maghemite Nanoparticles by View of Mössbauer Spectroscopy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 6, 2006, stránky 926-947.
9. **Tuček, Jiří.** Nanometrické polymorfy oxidu železitého, jejich magnetické vlastnosti a aplikační potenciál. *Habilitační práce*. místo neznámé : Univerzita Palackého v Olomouci, 2012.
10. **Tuček, J., a další.** e-Fe₂O₃: An Advanced Nanomaterial Exhibiting Giant Coercive Field, Millimeter-Wave Ferromagnetic Resonance, and Magnetoelectric Coupling. *Chemistry of Materials*. 2010, stránky 6483-6505.