

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Studium $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pomocí transmisní a emisní Mössbauerovy spektroskopie



| | |
|----------------|---------------------------|
| Autor: | Anežka Štanclová |
| Vedoucí práce: | Mgr. Vít Procházka, Ph.D. |
| Studijní obor: | Nanotechnologie |
| Forma studia: | Prezenční |
| Rok: | 2017 |

Bibliografická identifikace

| | |
|-------------------------|--|
| Jméno a příjmení autora | Anežka Štanclová |
| Název práce | Studium $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pomocí transmisní a emisní Mössbauerovy spektroskopie |
| Typ práce | Bakalářská |
| Pracoviště | Katedra experimentální fyziky |
| Vedoucí práce | Mgr. Vít Procházka, Ph.D. |
| Rok obhajoby práce | 2017 |
| Abstrakt | Ferity kobaltu našly široké využití v různých aplikacích, proto je důležité dobře rozumět mechanismům jejich formování, které ovlivňují výsledné vlastnosti. Tato práce se zabývá přípravou feritů kobaltu a jejich charakterizací pomocí transmisní a emisní Mössbauerovy spektroskopie. Hlavní důraz je kladen na určení obsazení tetraedrických a oktaedrických pozic atomy kobaltu a železa. Srovnáním transmisních a emisních spekter byl určen stupeň inverze. |
| Klíčová slova | Ferit kobaltu, Mössbauerova spektroskopie, stupeň inverze, reakce v pevné fázi |
| Počet stran | 52 |
| Počet příloh | 0 |
| Jazyk | Český |

Bibliographical identification

| | |
|--------------------------------|--|
| Autor's first name and surname | Anežka Štanclová |
| Title | Study of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ by transmission and emission Mossbauer spectroscopy |
| Type of thesis | Bachelor |
| Department | Department of Experimental Physics |
| Supervisor | Mgr. Vít Procházka, Ph.D. |
| The year of presentation | 2017 |
| Abstract | Cobalt ferrites have been used in a wide range of various applications, therefore, it is essential to comprehend the mechanisms of its formation, which affect resultant qualities. This thesis is concerned with the preparation of cobalt ferrites as well as its characterization by transmission and emission Mossbauer spectroscopy. The emphasis is put on determination of occupation of tetrahedral and octahedral positions with cobalt and iron atoms. The degree of inversion was determined by the comparison of transmission and emission spectrum. |
| Keywords | Cobalt ferrite, Mossbauer spectroscopy, degree of inversion, solid state reaction |
| Number of pages | 52 |
| Number of appendices | 0 |
| Language | Czech |

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

V Olomouci

.....

Poděkování

Děkuji Mgr. Vítu Procházkovi, Ph.D. za odborné vedení mé bakalářské práce, poskytnutí podkladů a cenných rad. Dále pak děkuji Mgr. Petru Novákovi, Ph.D. za pomoc při zpracování mössbaerovských spekter, Mgr. Vlastimilu Vrbovi za rady a připomínky týkající se problematiky práce, Mgr. Josefu Kašílkovi za měření rentgenové práškové difrakce a Mgr. Josefu Koppovi za pořízení snímků na skenovacím elektronovém mikroskopu.

Obsah

| | |
|---|----|
| Úvod | 7 |
| 1 Ferity..... | 9 |
| 1.1 Struktura feritů | 9 |
| 1.2 Základní vlastnosti, klasifikace a aplikace | 10 |
| 1.3 Ferity kobaltu | 11 |
| 1.4 Syntézy feritů | 12 |
| 2 Mössbauerova spektroskopie | 17 |
| 2.1 Transmisní Mössbauerova spektroskopie..... | 18 |
| 2.2 Emisní Mössbauerova spektroskopie | 19 |
| 2.3 Ferity v Mössbauerově spektroskopii..... | 20 |
| 3 Příprava vzorků..... | 24 |
| 3.1 Příprava neradioaktivních vzorků..... | 24 |
| 3.2 Příprava radioaktivních vzorků..... | 27 |
| 4 Charakterizace pomocí rentgenové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie | 28 |
| 4.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) | 28 |
| 4.2 Rentgenová prášková difrakce (XRD)..... | 31 |
| 5 Experimenty Mössbauerovy spektroskopie | 37 |
| 6 Diskuze výsledků | 45 |
| Závěr | 46 |
| Seznam použitých zdrojů..... | 47 |
| Seznam použitých symbolů a zkratk | 51 |

Úvod

Tato bakalářská práce se věnuje přípravě feritů kobaltu a jejich charakterizaci pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Ferity kobaltu jsou předmětem mnoha zkoumání pro jejich magnetické, optické a elektrické vlastnosti a našly také velké využití v různých technologiích.

Konkrétní vlastnosti jsou určeny jejich mikrostrukturálním uspořádáním, které je utvářeno během jejich formování. Proto je důležité dobře porozumět mechanismům jejich formování a především pak dynamice reakcí, při kterých tyto materiály vznikají. Jedním z důležitých parametrů, který popisuje uspořádání atomů v krystalové mřížce feritů, je stupeň inverze, tedy poměr atomů v různých krystalografických polohách. Nicméně tento parametr není snadné určit experimentálně.

Vypracování této bakalářské práce bylo motivováno novými možnostmi získání informací o struktuře feritů kobaltu a především o stupni inverze pomocí emisní Mössbauerovy spektroskopie. Kombinace transmisního a emisního uspořádání umožňuje získat cenné informace o lokálním okolí jak kobaltových, tak železných atomů.

Cílem této bakalářské práce bylo vypracování literární rešerše věnované přípravě feritů, jejich syntéze a charakterizaci pomocí transmisní a emisní Mössbauerovy spektroskopie s cílem určit stupeň inverze připravených materiálů.

První kapitola je věnována teoretickému úvodu k dané problematice. Popisuje strukturu, vlastnosti, klasifikaci a aplikace feritů. Kapitola také obsahuje literární rešerši syntézy feritů.

Další kapitola je věnována Mössbauerově spektroskopii. Je zde stručně vysvětlen základní princip této techniky v transmisním a emisním uspořádání.

Kapitola tři je zaměřena na přípravu vzorků. Jsou v ní uvedeny experimentální údaje a způsob přípravy radioaktivních a neradioaktivních vzorků.

Ve čtvrté kapitole jsou připravené ferity charakterizovány pomocí rentgenové práškové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie.

Pátá kapitola popisuje experimenty v Mössbauerově spektroskopii. Obsahuje popis použitých přístrojů, přípravy vzorků a výsledky Mössbauerovy

spektroskopie. Všechny výsledky jsou zhodnoceny v diskuzi v šesté kapitole. Závěr obsahuje zhodnocení získaných dat.

1 Ferity

Ferity patří mezi materiály se spinelovou strukturou, konkrétně mezi spinelové oxidy, tedy materiály s obecným vzorcem AB_2O_4 . Svůj název získaly podle minerálu s chemickým vzorcem $MgAl_2O_4$, spinelu [1]. Pro jejich elektrické a magnetické vlastnosti jsou využívány v mnoha aplikacích [2].

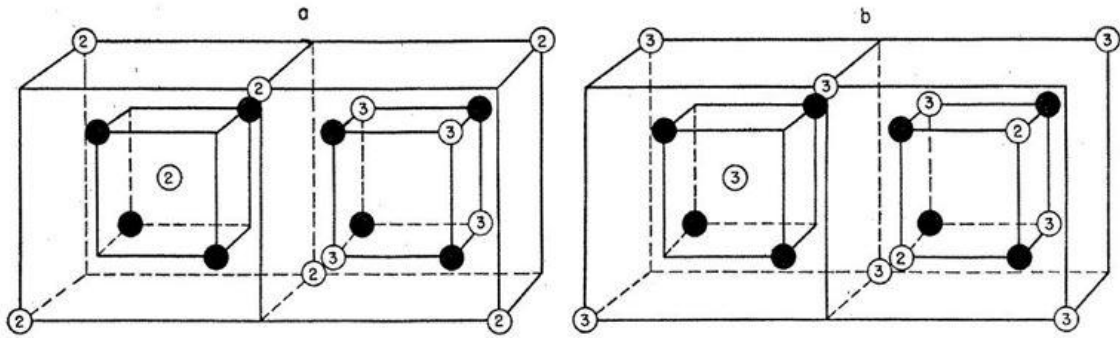
1.1 Struktura feritů

Základní buňka spinelových feritů $MeFe_2O_4$, kde Me označuje atom kovu, je kubická plošně centrovaná mříž, která obsahuje 32 aniontů. Prostorová grupa spinelů má označení $Fd3m$. Kationty se mohou nacházet ve dvou různých krystalografických polohách. Tyto polohy mají tetraedrické a oktaedrické okolí kyslíku (nazývané zpravidla jako A a B pozice). V základní buňce existuje osm A pozic, ve kterých jsou kationty kovu obklopeny tetraedricky uspořádanými kyslíky, a šestnáct B pozic, které mají oktaedrické uspořádání nejbližších kyslíků [2], [3].

Ferity se podle distribuce kationtů dělí do několika skupin. Ferity s normální spinelovou strukturou mají všechny kationty Me^{2+} obsazené v A pozicích a kationty Fe^{3+} v B pozicích. Takovouto strukturu mají například ferity zinku. Ve feritech s inverzní spinelovou strukturou jsou všechny kationty Me^{2+} v B pozicích a kationty Fe^{3+} jsou rovnoměrně rozděleny mezi A a B pozice. Do této skupiny patří mimo jiné ferity niklu a kobaltu. Ferity se smíšenou spinelovou strukturou jsou skupina, ve které kationty Me^{2+} a Fe^{3+} obsazují A i B pozice. Jedním ze zástupců této skupiny jsou smíšené ferity manganu a zinku [2].

Pro normální strukturu se používá značení $(Me)[Fe_2]O_4$ a pro inverzní strukturu $(Fe)[MeFe]O_4$. Přejícný stav mezi těmito extrémny může být reprezentován jako $(Me_{1-x}Fe_x)[Me_xFe_{2-x}]O_4$, kde x se nazývá stupeň inverze. Ten je roven nule pro normální rozložení a jedné pro rozložení inverzní. Ionty v hranatých závorkách označují oktaedrické pozice, v kulatých tetraedrické pozice [3], [4].

Na obrázku 1 je zobrazena spinelová struktura. Obrázek 1a) znázorňuje normální spinelovou strukturu, kde bíle jsou značeny dvojmocné a trojmocné kationty, černě anionty. Na obrázku 1b) je inverzní spinelová struktura. Označení iontů je stejné jako v předchozím případě.



Obrázek 1: Struktura spinelu a) normální, b) inverzní spinel (upraveno z [5]).

Pro popis struktury jsou důležité dva parametry, a to mřížková konstanta a a kyslíkový parametr u . Vzdálenosti mezi kationty a anionty u tetraedrů a oktaedrů, značené R_{tet} a R_{oct} , jsou dány vztahy

$$R_{\text{tet}} = a \sqrt{3\left(u - \frac{1}{8}\right)}, \quad (1)$$

$$R_{\text{oct}} = a\left(3u^2 - 2u + \frac{3}{8}\right)^{1/2} \quad [3], [4]. \quad (2)$$

Tetraedrické (R_{tet}) a oktaedrické (R_{oct}) délky vazeb mohou být tedy použity k určení strukturních parametrů a a u [3]. Mřížkové konstanty binárních a ternárních oxidových spinelů jsou funkcí efektivního poloměru oktaedrických a tetraedrických kationtů a jsou nezávislé na jejich elektronegativitě [4]. Vzhledem k velké elektronegativitě kyslíku ve většině oxidových spinelů, tedy i feritech, převládá iontová vazba [6].

1.2 Základní vlastnosti, klasifikace a aplikace

Zajímavé a užitečné magnetické a elektrické vlastnosti spinelových feritů se řídí volbou kationtů a jejich distribucí mezi A a B pozicemi ve spinelové mříži. Dalšími faktory ovlivňujícími vlastnosti feritů jsou například podmínky přípravy, chemické složení, teplota spékání a způsob přípravy [7].

Spinelové ferity vykazují ferimagnetické uspořádání. Magnetické momenty kationtů v A a B pozicích jsou paralelně uspořádány, kdežto mezi A a B pozicemi je uspořádání antiparalelní. Protože B pozic je dvakrát více než A pozic, protikladné momenty se nevyruší a výsledný moment bude nenulový. Výběr kationtu kovu a distribuce iontů mezi A a B pozicemi proto poskytuje možnost modifikovat magnetický systém [2].

Magnetický moment ve feritech je součtem magnetických momentů jednotlivých podmřížek. Výměnné interakce mezi elektrony iontů v těchto

podmřížkách mají rozdílné hodnoty. Běžně je interakce mezi magnetickými ionty v podmřížkách A a B nejsilnější. A-A interakce je skoro desetkrát slabší a B-B interakce je nejslabší. Dominantní A-B interakce vede k úplnému nebo parciálnímu antiferomagnetismu [2], [5].

Ferity mohou tvořit jak magneticky tvrdé, tak magneticky měkké materiály [2], [8]. Existují dvě formy tvrdých feritových magnetů - izotropní a anizotropní. Izotropní magnety mají ve všech směrech stejné vlastnosti. Vykazují slabé magnetické pole a uplatnění mají především v kruhových magnetech. Anizotropní magnety jsou tvořeny na základě formování silného magnetického pole. Mohou být magnetovány pouze v jednom směru. Vykazují silné magnetické pole a nacházejí uplatnění například v reproduktorech [2], [8].

Měkké ferity jsou keramické elektromagnetické materiály, tmavě šedé nebo černé barvy a jsou velmi tvrdé a křehké. Magnetické vlastnosti měkkých feritů vyplývají z interakcí mezi kovovými ionty zaujímajícími konkrétní polohy vzhledem ke kyslíkovým iontům ve spinelové krystalické struktuře. Tyto interakce vytvářejí magnetické domény. Bez vnějšího magnetického pole jsou domény orientovány náhodně a výsledný magnetický moment je nulový. Ve vnějším magnetickém poli jsou magnetické domény uspořádány a orientovány ve směru tohoto pole, dochází tedy k jeho zesílení. Měkké ferity mají široké využití například jako filtrační členy pro telekomunikace, antény, cívky pro obrazovky, různé typy induktorů, transformátorů a tlumivek pro spínané zdroje [2], [8].

1.3 Ferity kobaltu

CoFe_2O_4 je ve většině případů ferit s inverzní strukturou s ionty Co^{2+} v B pozicích a Fe^{3+} ionty v A a B pozicích. Inverze není kompletní a stupeň inverze závisí na předchozím tepelném zpracování [9].

Kobaltový ferit patří mezi tvrdé ferity s vysokou kladnou konstantou magnetické anizotropie, dobrou chemickou stabilitou, velkou mechanickou tvrdostí, vysokou úrovní magnetizace a nepředstavuje riziko pro biologické prostředí [2], [6]. Curieova teplota CoFe_2O_4 je 860 K [9].

Kobaltové ultrajemné prášky a filmy vyvolaly značnou pozornost díky své široké škále technologických aplikací, jako jsou transformátorová jádra, záznamové hlavy, anténní tyče, ferrofluidy, biomedicínské aplikace a senzory. [2].

Ferity jsou také velmi dobré dielektrické materiály a mají mnoho využití v technologii využívající široké spektrum elektromagnetického záření od mikrovln až po rádiovou frekvenci. Většina fyzikálních vlastností tohoto feritu silně závisí na velikosti a tvaru částic [10]. Nanočástice feritu kobaltu jsou také fotomagnetickým materiálem, který vykazuje zajímavou změnu koercivity indukované světlem [11].

1.4 Syntézy feritů

Syntéza feritů požadované velikosti a magnetických vlastností byla v posledních letech předmětem mnoha zkoumání. Stále probíhá snaha najít jednoduchou metodu přípravy CoFe_2O_4 nanostruktur s jednotnými tvary a úzkou velikostní distribucí [10].

Jedním ze způsobů výroby feritů je syntéza v pevné fázi, ve které vždy figuruje mezi reaktanty a produkty pevná fáze. Ferity se běžně vyrábí keramickým procesem zahrnujícím reakce mezi oxidy nebo uhličitany za vysokých teplot. Velikost částic získaných tímto procesem je poměrně velká a nejednotná. Lisováním pak dochází k tvorbě dutin. S cílem překonat tyto obtíže se začaly používat jiné chemické metody, jako je koprecipitace, hydrotermální zpracování a další. Dalším ze způsobů syntézy je spalovací metoda, která umožňuje přípravu nanokrystalických feritů kobaltu s úzkou distribucí velikostí částic [12].

Koprecipitace

Ferity kobaltu je možné připravit koprecipitací z přehřáté homogenní směsi vodného roztoku chloridu kobaltnatého a chloridu železitého [11], [13]. Y. Zhang a spol. [14] jako výchozí materiály používají hexahydrát dusičnanu kobaltnatého a nonahydrát dusičnanu železitého. Roztok je udržován při teplotě 60 °C a tato směs je přidána k vroucímu roztoku hydroxidu sodného. Poté je míchána s konstantní rychlostí a 60–80 minut udržována při teplotě 85 °C. Tato doba je pro vznik feritu dostatečná, oxidační reakcí se vysráží jemné feritové částice. Množství částic je shromážděno pomocí magnetické separace. Tyto nanočástice jsou několikrát promyty destilovanou vodou, poté acetonem a nakonec vysušeny při pokojové teplotě [11], [13], [15].

Výsledky ukazují, že magnetické vlastnosti vzorků silně závisí na velikosti nanočástic. Magnetické vlastnosti feritů kobaltu jsou závislé na distribuci kationtů

mezi A a B pozicemi a závisí na velikosti částic, pH, koncentraci solí, teplotě, míchání a rychlosti [11]. Magnetizace je u nanočástic menší než u objemových materiálů a snižuje se s velikostí částic kvůli spinovému sklánění na povrchu. Intenzita magnetického pole dosahuje maximální hodnoty při velikosti krystalu rovné velikosti jedné domény. Velikost krystalů se zvyšuje s rostoucí koncentrací roztoku hydroxidu sodného a na povrchu dochází k Ostwaldovu zrání. Existence vnějších vrstev způsobuje pokles magnetizace a zvýšení intenzity magnetického pole. Tyto vrstvy jsou zničeny tepelným zpracováním při vyšších teplotách [14].

Sol-gel metody

Nanočástice mají tendenci tvořit agregáty s negativním dopadem na magnetické a katalytické vlastnosti. Řešením tohoto problému jsou nanočástice v amorfní matici, ve které jsou homogenně dispergované. Nanokompozity feritových nanočástic dispergovaných v matici oxidu křemičitého byly v minulosti úspěšně syntetizovány s použitím sol-gel metody.

Výchozími materiály jsou nejčastěji hydráty dusičnanu železitého, dusičnanu hlinitého, dusičnanu kobaltnatého a tetraethoxysilan jako prekurzor pro matici. Někdy jsou do těchto systémů přidány další jako například kyselina citronová, metanol, nebo amoniak k neutralizaci roztoku [7], [16]. Některé přípravy jsou na bázi vakuové sublimace citrátového prekurzoru [17].

Roztoky výchozích materiálů jsou rozpouštěny v deionizované vodě. Kyselina citronová je přidávána k připravenému vodnému roztoku za účelem chelatace kovů v roztoku. Molární poměr kyseliny citronové k celkovému počtu molů dusičnanových iontů je 1:1. Smíchaný roztok je neutralizován na pH 7 přidáním roztoku amoniaku. Roztok je odpařen zahříváním na 80–100 °C za stálého míchání, až se vytvoří velmi viskózní gel. Tento proces trvá jeden až čtyři dny v závislosti na teplotě. Tyto gely jsou vloženy do autoklávu naplněného vhodným množstvím etanolu a propláchnuty dusíkem, pak jsou zahřívány na teplotu 200–350 °C. Zvýšením teploty dochází k zapálení gelu, vysušený gel zcela vyhoří a vytvoří se sypký prášek. Nakonec je tento prášek kalcinován na vzduchu při vysoké teplotě (kolem 800 °C) [7], [16], [17].

Výsledky práce, ve které jsou sol-gel metodou připravovány smíšené ferity kobaltu a hliníku [7], ukazují, že mřížkový parametr a se snižuje se zvyšující

se koncentrací hliníku v důsledku menšího iontového poloměru Al^{3+} ve srovnání s Fe^{3+} . Magnetické a elektrické vlastnosti jsou studovány jako funkce teploty. Pokles Curieovy teploty a stejnosměrného elektrického odporu se zvyšuje s rostoucí koncentrací nemagnetických Al^{3+} iontů. Curieova teplota feritů je určena především A-B interakcí, která je nejsilnější. Přidáním Al^{3+} iontů se A-B interakce změní. Aktivační energie se zvyšuje s rostoucím počtem Al^{3+} iontů [7].

Spalovací metoda

Ferity kobaltu jsou syntetizovány chemickou cestou spalování, ve které stechiometrické množství odpovídajících kovových dusičnanů působí jako oxidační činidlo a hexamin (či glycin) jako redukční činidlo pro spalovací reakci. Stechiometrie redoxní směsi se vypočítá na základě celkového počtu oxidační a redukční valence oxidačního činidla a hexaminu (glycinu). Směs roztoků dusičnanu kobaltnatého a dusičnanu železitého ve vhodném molárním poměru je roztavena zahřátím na 80 °C. Po přidání hexaminu (glycinu) je roztok zahříván na 400–500 °C. Po odpaření vody dojde k napěnění směsi a následnému zapálení a odpaření velkého množství plynů.

Z rentgenové práškové difrakce [12] vyplývá, že s rostoucí kalcinační teplotou mizí hematit. Všechny vzorky vykazují charakteristické reflexe feritových materiálů s nejintenzivnější (311) reflexí, která potvrzuje tvorbu kubické spinelové struktury. Velikost částic feritů a dielektrická konstanta se zvyšují s rostoucí kalcinační teplotou, měrný odpor klesá.

Předmětem studia nejsou jen ferity kobaltu, ale i ferity obsahující kompozity, které mají zvýšený magnetooptický efekt a velký magnetoelektrický efekt [18]. Vlastnosti těchto feritů se pak odvíjí od přidaného materiálu. U feritu $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ připraveného spalovací metodou [19] z výsledků vyplývá, že dochází k lineárnímu růstu mřížkové konstanty s rostoucí koncentrací komponentu.

Hydrotermická syntéza

Pro hydrotermickou syntézu jsou jako prekurzory používány oleáty kobaltu a železa [20], nebo dodecylsulfid kobaltnatý, chlorid železitý a hydroxid sodný v rozpouštědle z vody a etanolu [21]. Vzniklý roztok je míchán při teplotě místnosti (nebo při teplotě 50 °C) po dobu dvou hodin. Potom je reakční prekurzor převeden

do autoklávu z nerezové oceli s teflonovou vložkou. Reakční teplota v autoklávu je zvýšena na teplotu 120–220 °C a udržována po dobu 8–12 hodin. Vzniklé sraženiny jsou odděleny od konečného reakčního roztoku přidáním hexanu nebo propláchnuty destilovanou vodou a etanolem a odděleny dělicí nálevkou nebo odstředěním.

Takto připravené vzorky by mohly mít využití v biomedicině pro svou úzkou distribuci částic, vysokou saturaci magnetizace a superparamagnetické vlastnosti při pokojové teplotě [22].

Mechanochemická syntéza

Další metoda syntézy feritu kobaltu je založena na přípravě nanočástic v pevném skupenství pomocí kulového mlýna. Výchozími materiály jsou tetrahydrát octanu kobaltu, bezvodý octan železitý a kyselina citronová [23], v jiném případě Fe_2O_3 a Co_3O_4 [10]. Tyto látky jsou smíchány a mlety v kulovém mlýnu s použitím achátové koule o průměru 10 mm a nerezové nádoby s objemem 100 ml. Rychlost mletí je 400 otáček za minutu po dobu dvou až 24 hodin. Po mletí jsou vzorky kalcinovány na vzduchu při různých teplotách po dobu tří hodin.

Z výsledků vyplývá, že formování feritů je citlivé na molární poměr počátečních prekurzorů. Na výsledky má také vliv teplota kalcinace, a to na velikost částic, a tím i na magnetické vlastnosti. Například zvýšením velikosti částice z 3,5 na 7,2 nm při pokojové teplotě se koercivita a magnetizace zvýší z 0 na 152 Oe a z 8 na 30 emu/g [10].

Micelární syntéza

Tato metoda je založena na vzniku micelárních útvarů, které v reakcích mají úlohu mikroreaktorů. Po jejich zahřátí vzniká výsledný produkt.

Chlorid kobaltnatý a chlorid železnatý se smísí ve vodném roztoku. Vodný roztok dodecylsulfidu sodného (povrchově aktivní látky) v deionizované vodě je pak přidán do této směsi. Směs je míchána při teplotě místnosti po dobu 30 minut za vzniku směsného micelárního roztoku. Pak je zahřátá na 55–65 °C. Roztok methylaminu v deionizované vodě je zahříván na stejnou teplotu a poté přidán k povrchově aktivní směsi. Po reakci je směs intenzivně míchána po dobu tří hodin, nanočástice jsou izolovány odstředěním a promyty dostatečným množstvím deionizované vody, etanolu a hexanu přes magnetickou dekantaci. Konečný

produkt je sušen na vzduchu při teplotě 50 °C přes noc a vznikne tak nanočásticový ferit kobaltu. Magnetická měření potvrzují superparamagnetické vlastnosti získaného produktu [15], [24].

2 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je rezonanční spektroskopická metoda, která má využití v mnoha oblastech vědy jako je fyzika, chemie, biologie a metalurgie [25].

Výhodami Mössbauerovy spektroskopie jsou absolutní výběrovost k daným jádrům, vysoká citlivost k malým změnám elektrických a magnetických polí na jádrech a vysoké energetické rozlišení. To dovoluje v mnoha experimentech obdržet jedinečné informace, které jsou jinými metodami nedostupné [26].

Mössbauerův jev

Mössbauerův jev je bezdrazová rezonanční emise nebo absorpce záření γ jádru atomů. U některých jader, která jsou zabudovaná v krystalové mřížce, nedochází ke zpětnému rázu atomu, zpětný ráz přebírá krystal jako celek. Během emise či absorpce γ záření platí zákon zachování hybnosti. Při emisi jádro o hmotnosti m získá hybnost, jejíž velikost je rovna hybnosti emitovaného fotonu. Zároveň získá i kinetickou energii zpětného rázu E_r . Pokud atom není volný, ale je vázán v krystalové mřížce, zpětný ráz může být absorbován celou krystalovou mřížkou, a proto bude velikost zpětného rázu malá. Analogicky to platí i pro absorpci záření γ . Abychom mohli pozorovat rezonanci, musí se absorpční a emisní čáry jaderného přechodu plně překrývat. K modulaci energie emitovaného záření se využívá Dopplerova jevu. Díky této modulaci je možné proměřit absorpci γ záření v určitém rozsahu energií [26], [27].

Mössbauerův efekt je možné pozorovat jen na některých izotopech, a to těch, které jsou stabilní nebo mají ve srovnání s dobou života excitovaného stavu jádra dostatečně dlouhý poločas rozpadu. Mezi takovéto izotopy patří například izotop ^{57}Fe [28].

Vlastnosti spekter závisí na hyperjemných interakcích a jejich časových závislostech. Hyperjemné pole dané elektronovou strukturou a lokálním uspořádáním atomů. Elektrická a magnetická pole vytvářená elektrony mössbauerovsky aktivního atomu a sousedních atomů interagují s elektrickým nábojem a magnetickým dipólovým momentem mössbauerovsky aktivního jádra a modifikují jeho jaderné energetické stavy. Mössbauerovo spektrum je pak

charakterizováno počtem, polohou, tvarem a relativní intenzitou absorpčních čar [29].

Parametry Mössbauerových spekter

Nejdůležitější parametry, které jsou zkoumány v Mössbauerových spektrech, jsou isomerní posuv, kvadrupólová interakce a magnetická interakce.

Isomerní posuv (δ), jinak nazývaný jako chemický posuv, je způsoben elektrostatickou interakcí náboje jádra a elektronů a poskytuje informace o valenčním stavu atomů.

Kvadrupólovou interakci (ΔEQ) zapříčiňuje interakce elektrického kvadrupólového momentu jádra a nehomogenního elektrického pole a poskytuje informaci o lokálním prostorovém rozložení elektrického náboje.

Magnetická dipólová interakce (Bhf) je způsobena interakcí magnetického momentu jádra a magnetického pole. Díky ní je možné získat informace o magnetickém uspořádání ve studovaném materiálu [26], [30].

V Mössbauerově spektroskopii existuje velká řada možných experimentálních uspořádání Mössbauerova spektrometru. Tato uspořádání se liší v rozložení čtyř základních komponent: pohybového zařízení, zářiče, absorbéru (vzorek) a detektoru (případně detekční soustavy). Nejčastěji používané je transmisní uspořádání [30].

2.1 Transmisní Mössbauerova spektroskopie

Ve spektrometru je zářič umístěn na pohyblivém zařízení zvaném "transducer", které slouží k modulaci rychlosti pohybu zářiče. Záření γ emitované zdrojem prochází přes nehybný absorbér, kterým je studovaný vzorek. Počet prošlých fotonů je zaznamenáván detektorem umístěným za absorbérem. Pomocí transduceru dochází k modulaci energie emitovaného záření, která je dána Dopplerovým jevem. Jestliže je energie emitovaného záření rovna energii přechodu ze základního do excitovaného stavu, jádro absorbuje záření a dojde k následnému zpětnému vyzáření fotonů do všech směrů. Tím se intenzita detekovaného záření sníží a ve spektru se objeví minimum.

Transmisní Mössbauerova spektroskopie udává závislost absorpce studovaného materiálu na energii dopadajícího záření. Výsledkem měření je absorpční spektrum, které je následně zpracováno v programu jako například

Mosswin. Transmisní Mössbauerova spektroskopie má mnohá využití, těmi jsou například zjišťování fázového složení materiálu, studium hyperjemných elektrických a magnetických interakcí nebo studium oxidačních stavů [28].

2.2 Emisní Mössbauerova spektroskopie

Výsledkem měření v emisní Mössbauerově spektroskopii je emisní spektrum studovaného materiálu. To získáme tak, že ke vzorku přidáme malé množství radioaktivního izotopu, který se přemění na jádro studovaného atomu. Takovým izotopem je například ^{57}Co , který se elektronovým záchytem přeměňuje na ^{57}Fe v excitovaném stavu. Následně deexcituje do základního stavu za současné emise γ záření. Atom kobaltu, a po přeměně atom dceřiného železa zabudovaný v krystalové mřížce, udává prostřednictvím hyperjemných interakcí informace o studovaném materiálu [28].

Mezi zářič a detektor je vložen absorbér, který má velký bezodrazový faktor, malou elektronovou absorpci a takové vlastnosti, aby absorpční spektrum obsahovalo pouze jednu úzkou spektrální čáru. Absorbér slouží k filtraci záření. Emitované záření prochází přes absorbér. Pokud se shoduje energie některé emisní čáry zářiče a absorpční čáry absorbéru, absorpce se zvýší a detekovaných fotonů bude méně. Transducerem měníme vzájemnou rychlost absorbéru a vzorku, a tedy i polohu absorpční čáry vůči emisním čarám.

Výhodou emisní spektroskopie je, že na rozdíl od transmisní spektroskopie, kdy je absorbérem samotný vzorek, můžeme snížit absorpční koeficient absorbéru výběrem vhodného materiálu, a tím zvýšit intenzitu detekovaného záření [28].

Vzorky pro emisní Mössbauerovu spektroskopii musí obsahovat atomy s potřebným radionuklidem, který musí být zabudován do struktury vzorku. První možností je přidat tento radionuklid do preparátu během přípravy. Výsledný vzorek bude tedy obsahovat radionuklid, který byl zabudován do struktury během vzniku vzorku. Druhým způsobem je, že dodatečně přidáme do vzorku malé množství radionuklidu. Příkladem může být nanesení radionuklidu na povrch vzorku a následné žíhání při vhodné teplotě, kdy se atomy radionuklidu zabudují do struktury vzorku difúzními procesy [28].

2.3 Ferity v Mössbauerově spektroskopii

Vlastnosti syntetizovaných vzorků feritů kobaltu jsou analyzovány mimo jiné i pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Předmětem zkoumání jsou především ferity kobaltu s příměsí dalšího prvku (Ni, Al, Zn, Dy) s různou koncentrací.

Hyperjemné pole

Kovalentní vazba kovového iontu se sousedními ionty kyslíku, transferovaná pole vyvolaná sousedními magnetickými ionty přes kyslíkové vazby a dipolární pole přispívají k hyperjemnému poli. Hyperjemné pole jádra železa je úměrné saturační magnetizaci.

Komponenty transferovaného pole jsou silně ovlivněny supervýměnnou vazbou, která je zprostředkována nemagnetickým atomem mezi dvěma magnetickými ionty [31]. Ve spinelové struktuře mají kovové ionty v B pozicích silnou supervýměnnou interakci se šesti sousedními kovovými ionty v A pozicích, zatímco ionty v A pozicích jsou párovány s dvanácti sousedními kovovými ionty v B pozicích. Prostřednictvím daného iontu kyslíku iont v B pozici interaguje pouze s jedním iontem z A pozice, zatímco iont v A pozici interaguje se třemi nejbližšími sousedy z B pozice. Interakce mezi ionty v A pozicích nejsou pozorovány [9].

Hyperjemná pole A pozic jsou typicky o 10% menší než u B pozic a rozdíl je obvykle přičítán kovalenci.

V CoFe_2O_4 je patrná distribuce hyperjemných polí v B pozicích jak s vnějším magnetickým polem, tak bez něj [32]. Ve většině případů je hyperjemné pole Fe^{3+} iontů v B pozici největší v přítomnosti magnetických okolních iontů a začíná klesat s rostoucí koncentrací nemagnetických iontů. Distribuce pole v A pozicích je relativně malá [33], [34].

Hyperjemné pole se snižuje se zvýšením koncentrace například iontů Bi^{3+} v $\text{CoBi}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) [33], což je přičítáno komponentům transferovaného pole, silně ovlivněným supervýměnnou vazbou se sousedními ionty a magnetickými momenty těchto iontů. A pozice je obsazena, když se koncentrace Bi^{3+} iontů zvýší. Ionty kovů v B pozicích vytváří silnou supervýměnnou interakci se sousedními ionty v A pozici. Bylo zjištěno, že hodnota hyperjemného pole se snižuje v A i B pozici s rostoucí koncentrací nemagnetických iontů Bi^{3+} . Stejně změny jsou pozorovány i při nahrazení kobaltu hořčíkem

v $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [35] a hliníkem v $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ [36]. Al^{3+} jakožto diamagnetikum redukuje magnetické interakce. Nahrazením Fe^{3+} iontů v A pozicích ionty Co^{2+} dochází k větší redukci hyperjemného pole B pozic než nahrazením iontem Zn^{2+} [9].

Isomerní posuv

Efekt kovalentní a transferované interakce přispívá k detekovanému isomernímu posuvu.

Ve spinelových feritech je délka vazby $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ o 15% menší pro A pozice než pro B pozice, což souvisí s vyšším stupněm kovalentní vazby v A pozicích. Hustota s-elektronů se zvyšuje se snížením délky Fe-O vazby. Příspěvek s-elektronů vede k menšímu isomernímu posuvu v A pozicích než v B pozicích [6].

Zkoumaným vzorkem v práci [6] je ferit $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Isomerní posun A pozic magnetického sextetu je menší než u B pozic a oba se zvětšují s rostoucí koncentrací kobaltu. S rostoucí koncentrací kobaltu dochází také k expanzi mřížkové konstanty vyvolané nahrazením Ni^{2+} iontem Co^{2+} , čímž se prodlouží Fe-O vazba a dojde k poklesu s-elektronové hustoty v ^{57}Fe jádře, což může vysvětlit nárůst isomerního posuvu ^{57}Fe s rostoucí koncentrací kobaltu.

Ve feritu kobaltu dopovaném ionty Dy^{3+} , se vzorcem $\text{CoFe}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$) uvedeném v [37], dochází ke změnám isomerního posuvu Fe^{3+} iontů v A a B polohách s koncentrací Dy^{3+} . Tato změna je připisována změně délky vazby $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ v důsledku vložení iontů Dy^{3+} s větším iontovým poloměrem.

Ve vzorcích $\text{CoBi}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) v práci [33] jsou hodnoty isomerního posuvu v A i B pozicích stejné až do $x = 0,1$. Distribuce s-elektronů Fe^{3+} iontů může být citlivá na zastoupení Bi^{3+} . Isomerní posuv v A pozici roste pro $x=0,2$, v B pozici klesá, což lze vysvětlit vazbou Fe^{3+} s Co^{2+} a Bi^{3+} v obou pozicích. Se zvyšujícím se x mohou Bi^{3+} ionty zaujímat jak A, tak B pozice. Větší počet Bi^{3+} iontů může být umístěn do B pozic pro $x=0,2$. K většímu překryvu dochází v B pozicích kvůli většímu dopování Bi^{3+} ionty. Z tohoto důvodu se hodnota isomerního posuvu v B pozicích snižuje a v A pozicích zvyšuje.

Kvadrupólové štěpení

Hodnota kvadrupólového štěpení je údaj o odchylce od kubické symetrické struktury. Malé hodnoty kvadrupólového štěpení pro čistý ferit kobaltu v A a B

pozicích ukazují přítomnost kubické symetrie. Tato symetrie je zachována i v dopovaném feritu.

Velikost krystalových zrn se snižuje s rostoucí koncentrací Dy^{3+} iontů ve vzorcích $\text{CoFe}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$), které jsou předmětem zkoumání v práci, jejíž autory jsou Kumar, Srivastava a kolektiv. Jak se koncentrace Dy^{3+} iontů zvyšuje, velikost krystalových zrn klesá, kdežto mřížkové deformace a koncentrační rozdíly rostou, což vede ke snížení hyperjemného pole [37].

Autoři Gore, Mane a spol. v jejich práci uvádějí pozorované vlastnosti $\text{CoBi}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$). K žádnému zřejmé změně v hodnotě kvadrupólového štěpení po přidání Bi^{3+} nedochází [33].

Vzorky NiFe_2O_4 připravované s různou dobou mletí obsahují kromě dobře definovaných sextetů Mössbauerova spektra také superparamagnetické dublety, jejichž intenzita roste s klesající velikostí částic (závisí na době mletí) [38]. Kvadrupólové štěpení dubletu se také zvyšuje s dobou mletí. Superparamagnetický dublet zmizí, když se vzorky zchladí na 4,2 K. Snížení relativní intenzity v sextetu A pozice s dobou mletí (způsobené přítomností Ni^{2+} v tetraedrické pozici během mletí). Je zajímavé pozorovat, že mletí ve vysokoenergetickém kulovém mlýnu může změnit distribuci kationtů z inverzní spinelové struktury na smíšenou spinelovou strukturu. Druhá a pátá čára sextetu mají nenulovou intenzitu, která roste s dobou mletí [38].

Lamb-Mössbauerův faktor

Atomy v různých krystalografických polohách mohou mít různé Lamb-Mössbauerovy faktory, tedy různou pravděpodobnost bezodrazové absorpce nebo emise. Poměr ploch jednotlivých subspekter je tedy i funkcí Lamb-Mössbauerova faktoru. Pro určování poměru obsazení A a B pozic je nutné zohledňovat i různý Lamb-Mössbauerův faktor.

Poměr ploch A a B subspekter roste s dopací kobaltu. Poměr těchto ploch může být reprezentován vzorcem

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A f_A}{n_B f_B}, \quad (3)$$

kde n_A a n_B představují počty Fe^{3+} iontů. Při nízké teplotě se tyto hodnoty přibližně rovnají. Bezodrazové faktory f_A a f_B závisí na teplotě T a Debyeově teplotě θ . V NiFe_2O_4 jsou θ_A a θ_B stejné, kdežto v CoFe_2O_4 je θ_A mnohem větší než θ_B

($\theta_A=734\pm 5$ K, $\theta_B=248\pm 5$ K). Takže v případě feritu kobaltu s rostoucí teplotou z 0 K na pokojovou teplotu f_B klesá mnohem rychleji než f_A a f_A/f_B roste. V případě NiFe_2O_4 f_A a f_B mají skoro stejný pokles při rostoucí teplotě, takže I_A a I_B jsou při pokojové teplotě totožné. S rostoucí koncentrací kobaltu roste rozdíl mezi θ_A a θ_B , což má za následek zvýšení podílu I_A/I_B [6].

3 Příprava vzorků

K přípravě vzorků byla použita metoda syntézy v pevné fázi, protože se jedná o jednoduchou metodu, která umožňuje připravit velké množství potřebného materiálu.

Jako prekurzory byly pro všechny experimenty použity hematit a chlorid kobaltnatý. Hematit byl připraven v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů v Olomouci, chlorid kobaltnatý (Cobalt(II) chloride anhydrous) s registračním číslem 7646-79-9 ve firmě Merck KGaA, Darmstadt, Německo.

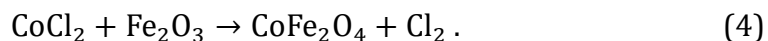
Kvůli radiační bezpečnosti byly připraveny kromě radioaktivních vzorků i neradioaktivní, které byly použity pro skenovací elektronovou mikroskopii a rentgenovou práškovou difrakci.

Pro přípravu vzorků byla použita laboratorní muflová pec LE 05/11 od společnosti LAC s příkonem 1,8 kW. Její řízení zajišťuje programovatelný regulátor HT40P, který zaznamenává teplotu v průběhu měření [39].

K navažování vzorků byly použity analytické váhy KERN ALJ-A 250-4A s interní automatickou kalibrací, rozsahem maximálně 250 g, rozlišením 0,1 mg a linearitou $\pm 0,3$ mg.

3.1 Příprava neradioaktivních vzorků

Celkem bylo připraveno sedm vzorků o různém složení. Potřebné množství daných chemikálií bylo vypočítáno z rovnice (4).



Protože reakce probíhaly při teplotě 1000 °C, rovnici není třeba vyčíslovat pro kyslík a chlor.

Atomové hmotnosti jednotlivých prvků podle tabulek jsou [40]:

$$A_r(\text{Co}) = 58,93320(1),$$

$$A_r(\text{Cl}) = 35,4527(9),$$

$$A_r(\text{Fe}) = 55,847(3),$$

$$A_r(\text{O}) = 15,9994(3).$$

Z těchto hodnot byla určena relativní molekulová hmotnost chloridu kobaltnatého a oxidu železitého.

$$M_r(\text{CoCl}_2) = 129,838781,$$

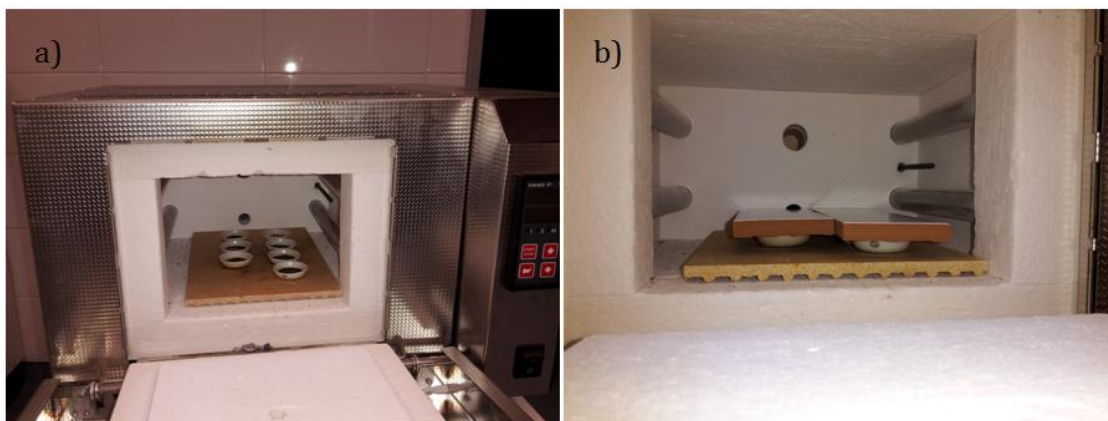
$$M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69289.$$

V tabulce 1 jsou uvedeny hmotnosti a označení měřených vzorků. x odpovídá množství kobaltu ve vzorci $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

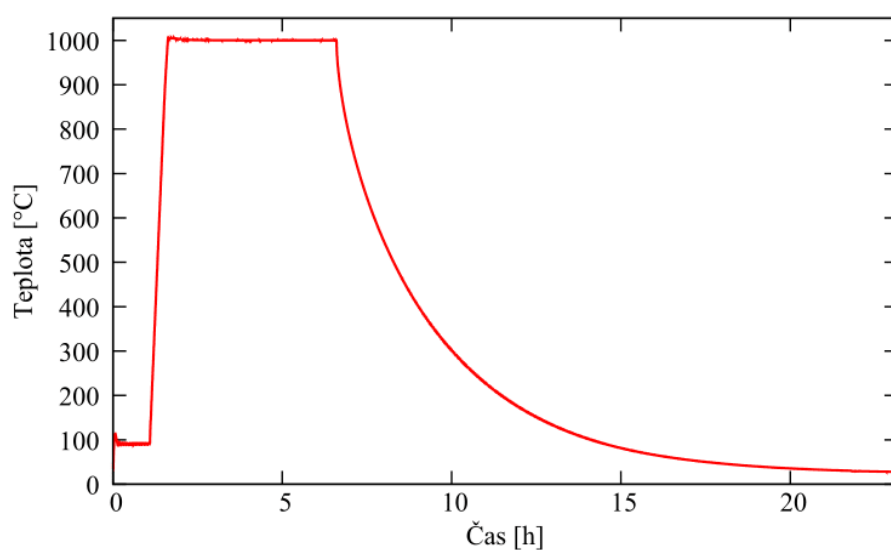
| Koncentrace kobaltu x | Značení vzorku | $A_r(\text{Co}):A_r(\text{Fe})$ | Hmotnost (mg) | |
|-------------------------|----------------|---------------------------------|-----------------|-------------------------|
| | | | CoCl_2 | Fe_2O_3 |
| 0,33 | ASFeCo033 | 0,25:2,00 | 100,0 | 20,3 |
| 0,66 | ASFeCo066 | 0,50:2,00 | 90,0 | 36,5 |
| 0,82 | ASFeCo082 | 0,75:2,00 | 80,0 | 48,7 |
| 1,00 | ASFeCo100 | 1,00:2,00 | 79,8 | 64,9 |
| 1,15 | ASFeCo115 | 1,25:2,00 | 60,0 | 60,9 |
| 1,29 | ASFeCo129 | 1,50:2,00 | 50,0 | 60,9 |
| 1,40 | ASFeCo140 | 1,75:2,00 | 50,0 | 71,1 |

Tabulka 1: Seznam připravených neradioaktivních vzorků. Množství kobaltu x ve vzorci $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, značení vzorků, poměry atomových hmotností kobaltu a železa a připravená množství chloridu kobaltnatého a hematitu.

Potřebné množství chloridu kobaltnatého a hematitu (viz tabulka 1) pro daný vzorek bylo drceno přibližně 10 minut tlučkem v achátové třecí misce. Ke všem vzorkům o výchozí navážce 50 mg bylo přidáno 30 μl 0,1 M HCl, aby byly vzorky připraveny za stejných podmínek jako radioaktivní série. Smícháním vznikla homogenní směs, která byla vložena do laboratorní pece. Aby příprava vzorků probíhala za stejných podmínek, byly všechny vzorky vloženy do pece současně. Směs byla přikryta, jak je zobrazeno na obrázku 2. Vzorky byly nejdříve sušeny po dobu jedné hodiny při teplotě 90 °C a poté žháný pět hodin při teplotě 1000 °C, přičemž rychlost nárůstu teploty byla 30 °C za minutu. Teplotní průběh je graficky znázorněn na obrázku 3. Experiment probíhal za přístupu vzduchu za normálního atmosférického tlaku. Stejným způsobem jako vzorek ASFeCo100 byl připraven také vzorek ASFeCo100x, který se lišil v době žhání. Vzorek byl žhán při stejné teplotě po dobu 168 hodin. Důvodem k přípravě tohoto vzorku bylo zjistit, jak velký vliv má na výsledky doba žhání.

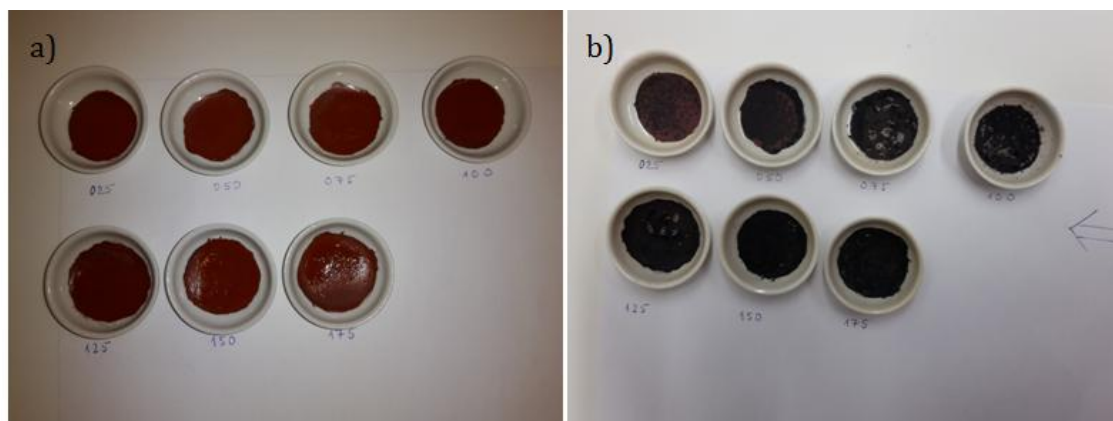


Obrázek 2: Žihání vzorků v peci. a) uspořádání vzorků v peci; b) přikryté vzorky připravené k žihání.



Obrázek 3: Teplotní průběh přípravy vzorku.

Na obrázku 4 je porovnání vzorků před žiháním s vzorky po žihání. Je zde patrné, jak se měnila barva finálního produktu s množstvím kobaltu ve vzorku. Zatímco vzorek ASFeCo033R (vlevo nahoře) má zřetelný nádech do červené barvy, vzorek ASFeCo140R (vlevo dole) je černý. To odpovídá i následným pozorováním prostřednictvím rentgenové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie.



Obrázek 4: a) vzorky připravené k žihání; b) vzorky po žihání.

3.2 Příprava radioaktivních vzorků

Radioaktivní vzorky byly připraveny ve stejném poměru prekurzorů jako vzorky neradioaktivní, jejich značení a hmotnosti prekurzorů jsou uvedeny v tabulce 2. Výchozí navážka radioaktivních vzorků byla 50 mg. Ke vzorkům bylo v digestoři přidáno 30 μ l roztoku CoCl_2 v 0,5M HCl s radionuklidovou čistotou 99,8%. Aktivita roztoku byla 1,1 MBq. Po vytvoření homogenní směsi byly vzorky vloženy do pece stejně jako v předchozí sérii, se stejným teplotním průběhem.

| Koncentrace kobaltu x | Značení vzorku | $A_r(\text{Co}): A_r(\text{Fe})$ | Hmotnost (mg) | |
|-----------------------|----------------|----------------------------------|-----------------|-------------------------|
| | | | CoCl_2 | Fe_2O_3 |
| 0,33 | ASFeCo033R | 0,25:2,00 | 100,0 | 20,3 |
| 0,66 | ASFeCo066R | 0,50:2,00 | 90,0 | 36,5 |
| 0,82 | ASFeCo082R | 0,75:2,00 | 80,0 | 48,7 |
| 1,00 | ASFeCo100R | 1,00:2,00 | 79,8 | 64,9 |
| 1,15 | ASFeCo115R | 1,25:2,00 | 60,0 | 60,9 |
| 1,29 | ASFeCo129R | 1,50:2,00 | 50,0 | 60,9 |
| 1,40 | ASFeCo140R | 1,75:2,00 | 50,0 | 71,1 |

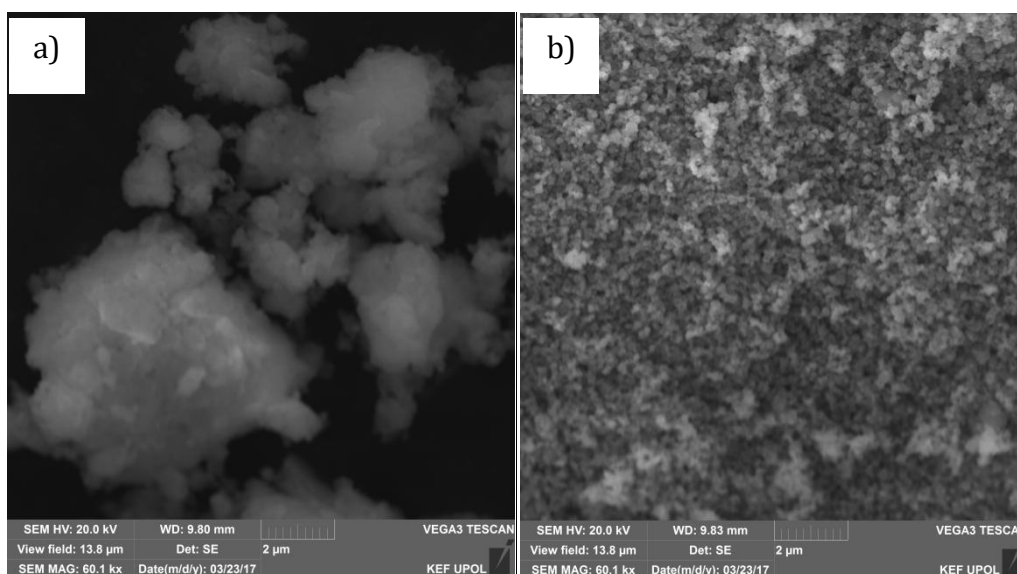
Tabulka 2: Seznam připravených radioaktivních vzorků. Množství kobaltu x ve vzorci $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, značení vzorků, poměry atomových hmotností kobaltu a železa a připravená množství chloridu kobaltnatého a hematitu.

4 Charakterizace pomocí rentgenové difrakce a skenovací elektronové mikroskopie

4.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

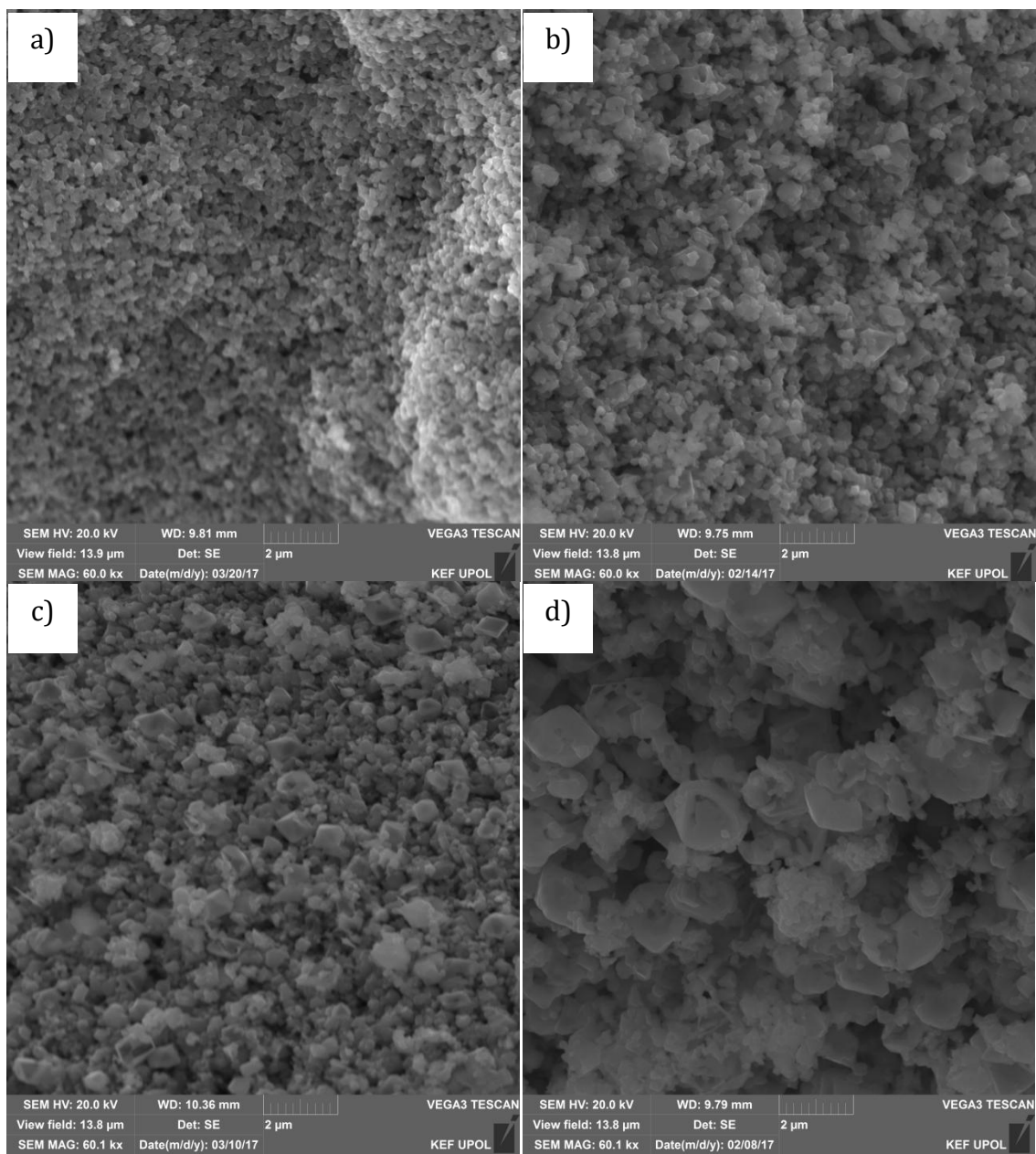
Morfologie vytvořených materiálů byla sledována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu VEGA3 LMU firmy Tescan.

Obrázek 5 znázorňuje snímky prekurzorů pořízené pomocí SEM. Chlorid kobaltnatý je tvořen částicemi ve velkých shlucích. Částice hematitu jsou rovnoměrně rozloženy a jejich velikost je asi 200 nm.

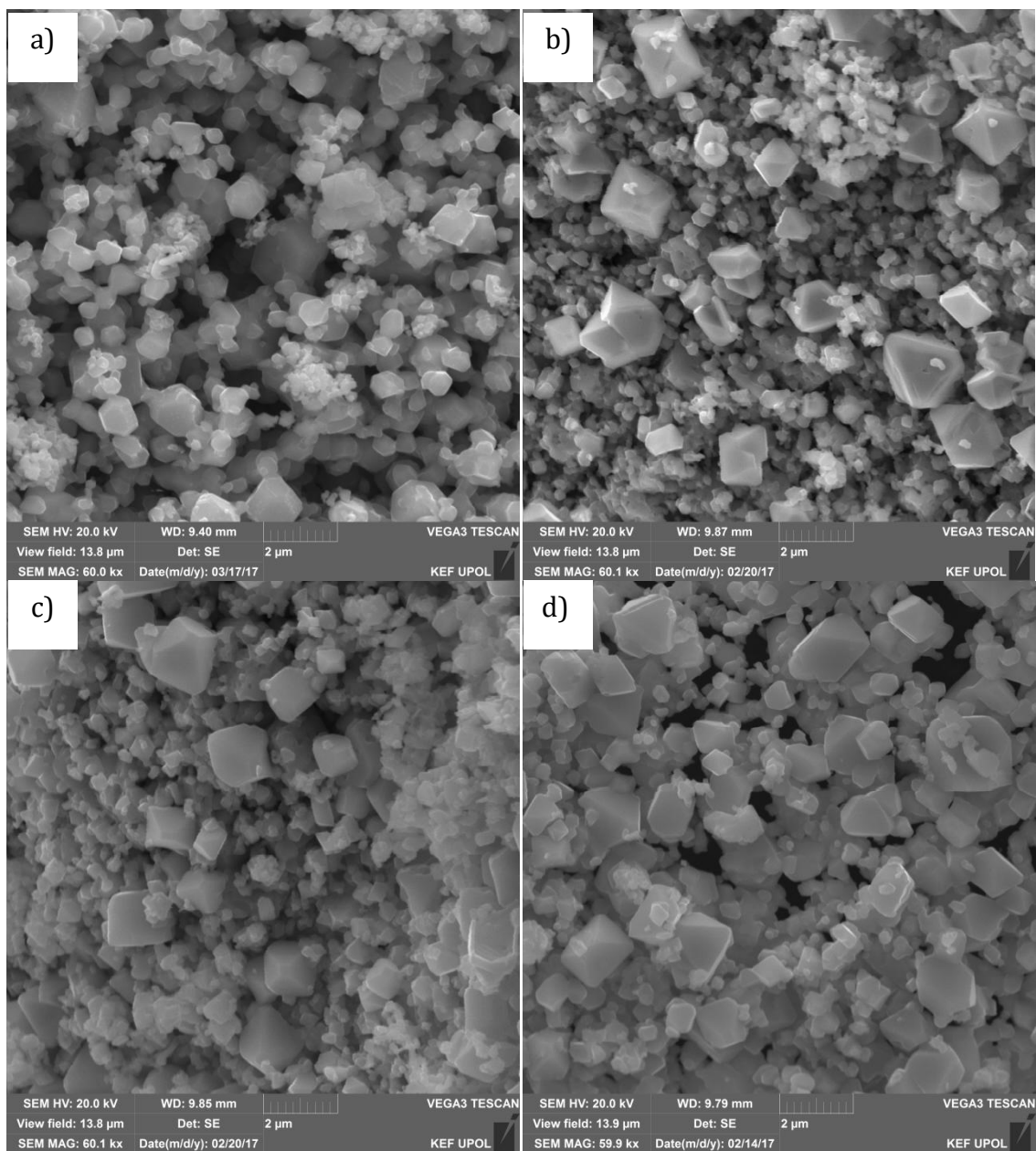


Obrázek 5: Snímky prekurzorů pořízené pomocí SEM a) CoCl_2 b) Fe_2O_3 .

Na obrázcích 6 a 7 jsou snímky vzorků pořízené pomocí SEM. Vzorek ASFeCo033 je tvořen kulovitými částicemi o velikostech 200 nm. S příbytkem kobaltu se začaly vytvářet větší částice. U vzorku ASFeCo066 (obrázek 6b)) je široká velikostní distribuce 0,1–1 μm . Ta se postupně zvětšovala, u vzorku ASFeCo100 (obrázek 6d)) je to 0,1–2 μm . S rostoucí koncentrací kobaltu přibýval počet částic o velikostech až 2 μm (například obrázek 7d)). Vzorek ASFeCo100x je tvořen částicemi velikostí 0,1–2 μm . Od vzorku ASFeCo100 se liší tvarem částic.

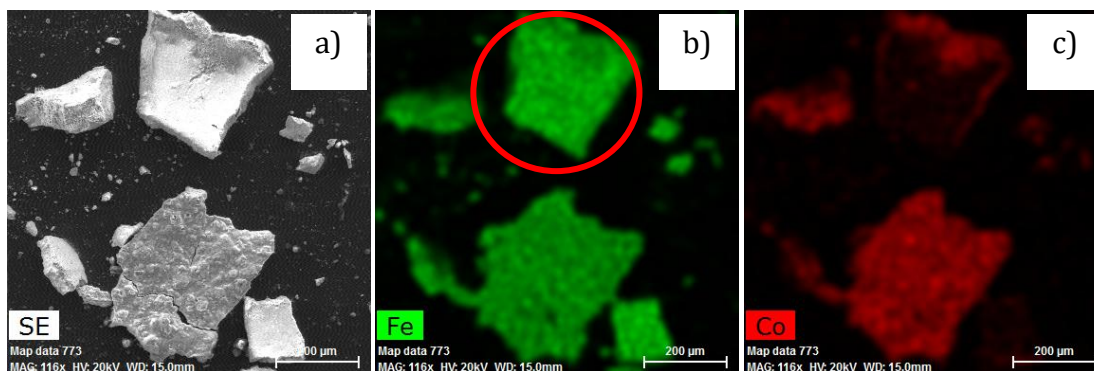


Obrázek 6: Snímky vzorků pořízené pomocí SEM a) ASFeCo033, b) ASFeCo066, c) ASFeCo082, d) ASFeCo100.

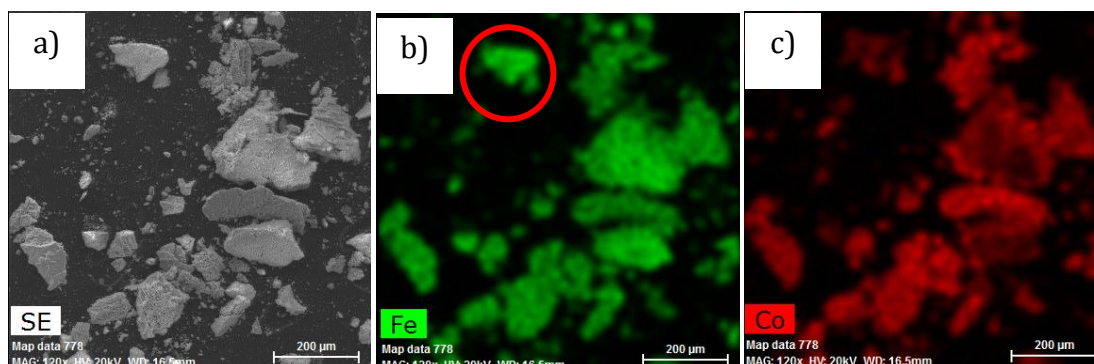


Obrázek 7: Snímky vzorků pořízené pomocí SEM a) ASFeCo100x, b) ASFeCo115, c) ASFeCo129, d) ASFeCo140.

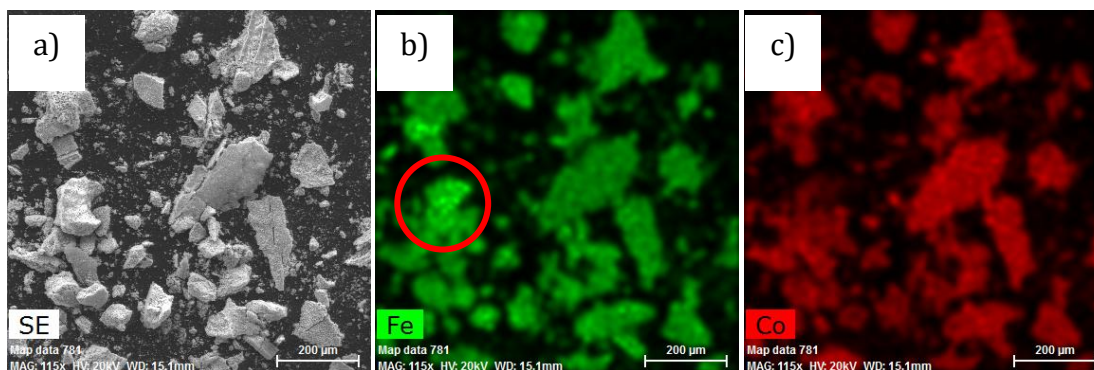
Vzorky byly podrobeny prvkové analýze pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS). Na obrázcích 8–10 jsou zobrazena mapování vybrané oblasti u vzorků ASFeCo066, ASFeCo100 a ASFeCo129. Rozložení kobaltu a železa nebylo u všech vzorků rovnoměrné, ve vzorcích byly viditelné plochy tvořené atomy železa, na obrázcích zvýrazněných v červeném kruhu. To odpovídá výsledkům rentgenové práškové difrakce, kdy pozorujeme přítomnost hematitu ve vzorku.



Obrázek 8: Prvkové mapování vybrané oblasti vzorku ASFeCo066 pomocí EDS, a) vybraná oblast, b) rozložení železa, c) rozložení kobaltu.



Obrázek 9: Prvkové mapování vybrané oblasti vzorku ASFeCo100 pomocí EDS, a) vybraná oblast, b) rozložení železa, c) rozložení kobaltu.

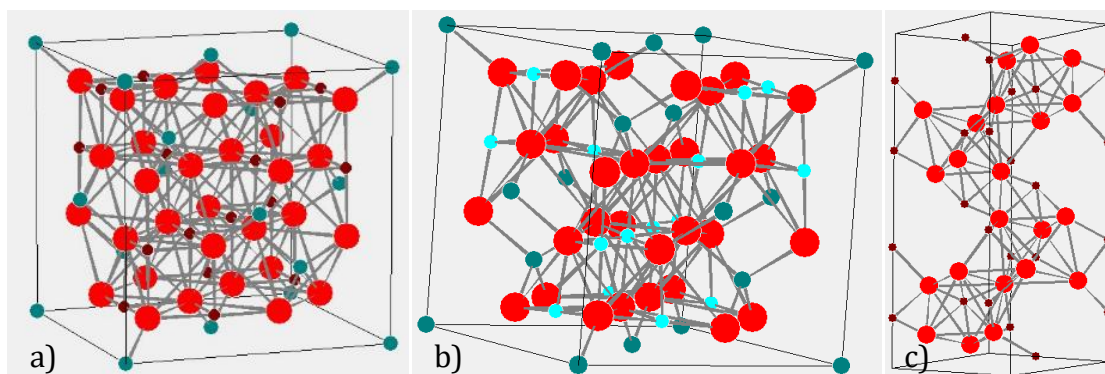


Obrázek 10: Prvkové mapování vybrané oblasti vzorku ASFeCo129 pomocí EDS, a) vybraná oblast, b) rozložení železa, c) rozložení kobaltu.

4.2 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

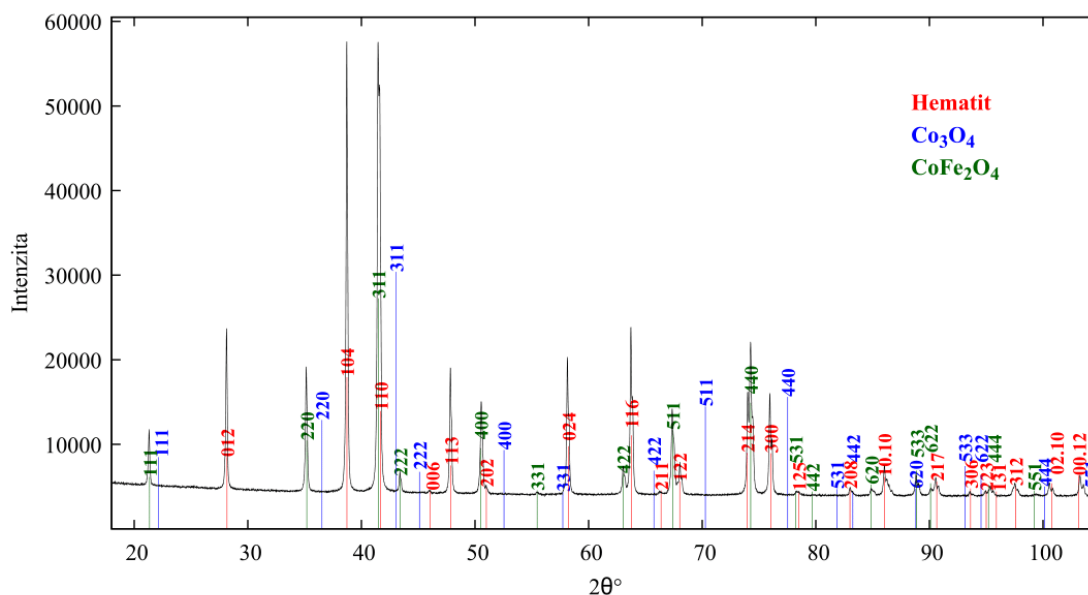
Krystalová struktura a fázové složení vzorků byly analyzovány pomocí práškové difrakce. Pro měření byl použit difraktometr s kobaltovou rentgenovou lampou (Co $K\alpha$ záření $\lambda = 1,79031 \text{ \AA}$), který pracoval v Bragg-Brentanově parafokusujícím uspořádání. Difraktogramy byly snímány v rozsahu úhlů $2\theta = 10\text{--}105^\circ$.

Ve vzorcích byly identifikovány struktury CoFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 a $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Pomocí Rietveldovy analýzy byla stanovena množství jednotlivých zastoupených fází a určen mřížkový parametr. Z šířky difrakčních linií byla odhadnuta střední velikost koherentních domén. Jelikož jsou první a poslední struktury stejné, v některých výsledcích jsou uváděny obecně jako ferity kobaltu. Struktury těchto fází jsou zobrazeny na obrázku 11.

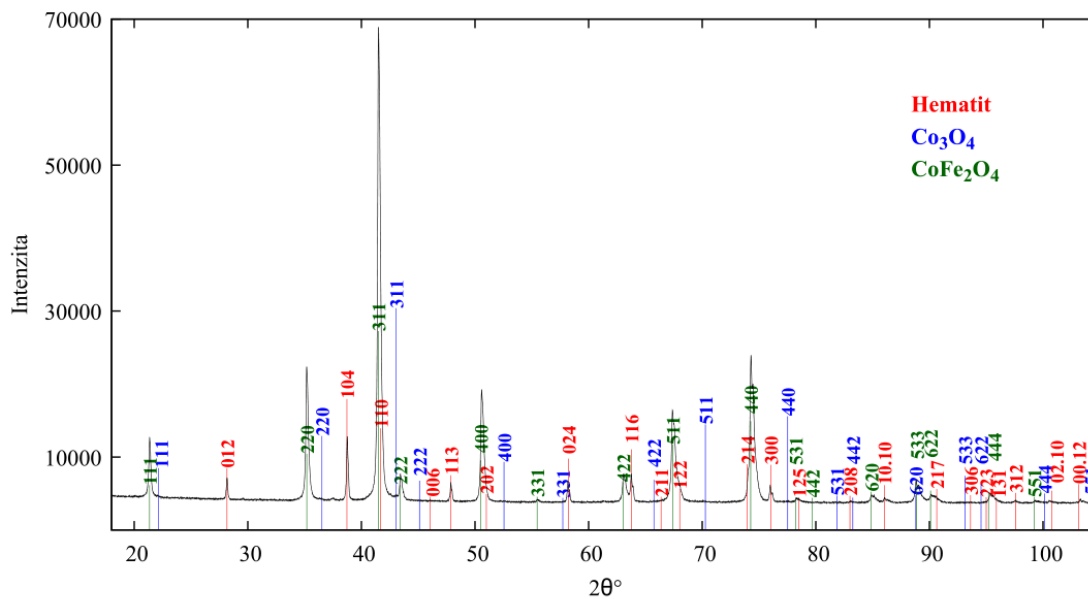


Obrázek 11: Struktury vytvořené v programu PCW. a) CoFe_2O_4 , červeně jsou značeny anionty kyslíku, modře A pozice, vínově B pozice; b) Co_3O_4 , červeně jsou značeny anionty kyslíku, modře kationy Co^{2+} , světle modře kationy Co^{3+} ; c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vínově jsou značeny kationty železa, červeně anionty kyslíku.

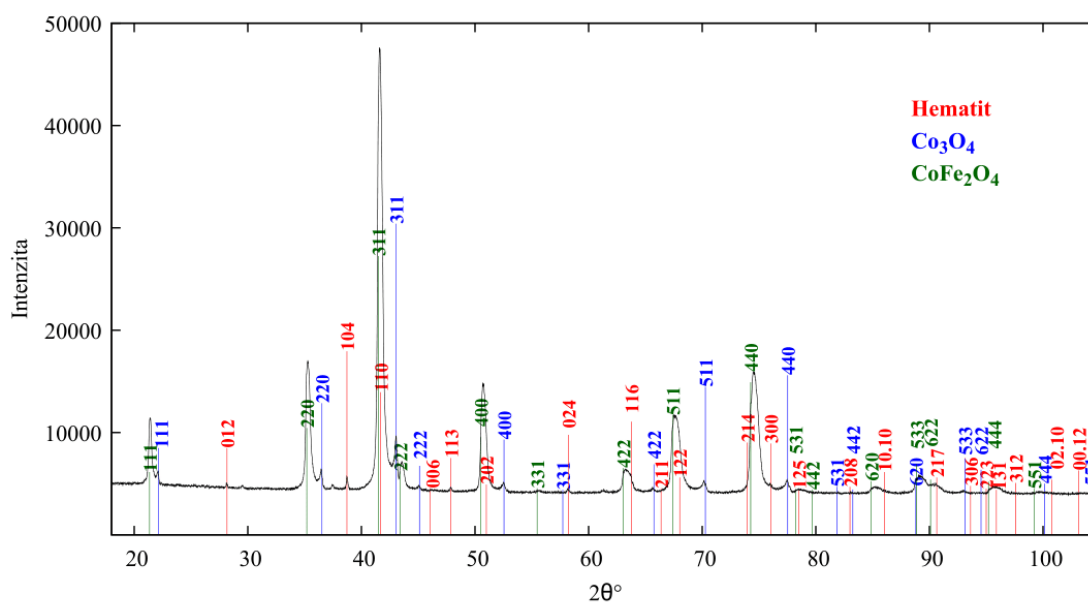
Na obrázcích 12–14 jsou uvedeny difraktogramy vzorků ASFeCo033 , ASFeCo100 a ASFeCo140 . Ze zvýrazněných hodnot hematitu Co_3O_4 a CoFe_2O_4 je vidět, že s rostoucím množstvím kobaltu se zmenšuje množství hematitu a zvětšuje množství feritu kobaltu.



Obrázek 12: Difraktogram vzorku ASFeCo033 .

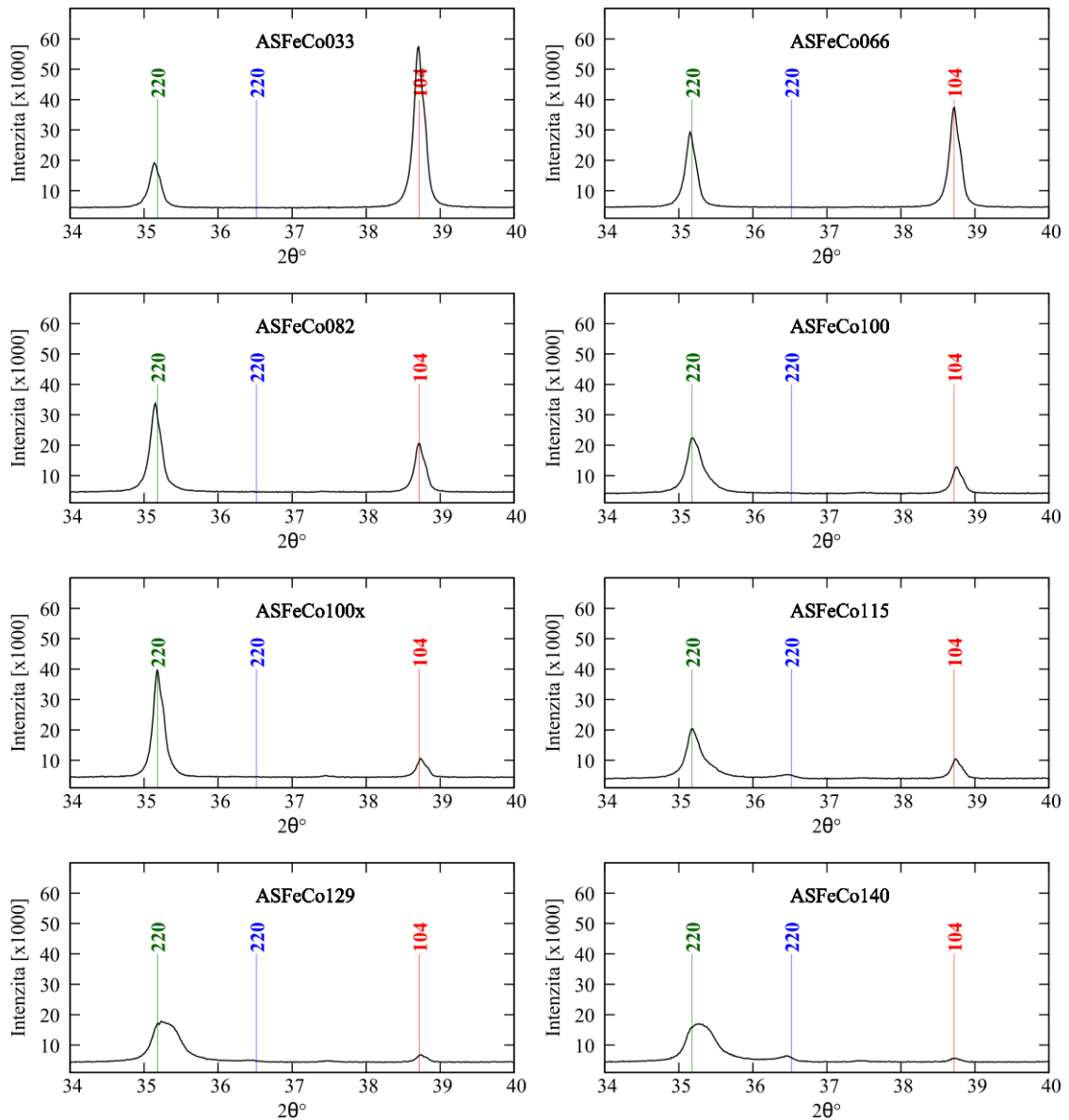


Obrázek 13: Difraktogram vzorku ASFeCo100.



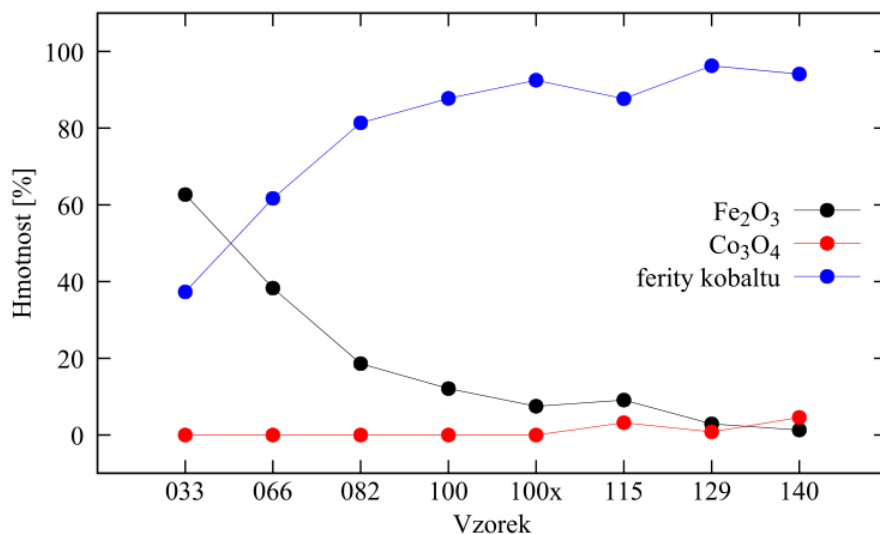
Obrázek 14: Difraktogram vzorku ASFeCo140.

K porovnání spekter byly vybrány reflexe (220) feritu kobaltu, (220) oxidu kobaltu a (104) hematitu ve všech vzorcích, jak je uvedeno na obrázku 15. S rostoucí koncentrací kobaltu dochází ke zmenšování píku odpovídajícímu hematitu a nepatrnému růstu píku oxidu kobaltu. Pík odpovídající feritu kobaltu s koncentrací kobaltu roste, ve vzorcích ASFeCo100 a výše dochází k rozšiřování píku, což naznačuje poruchy mřížky, které jsou způsobeny odlišnou velikostí atomů železa a kobaltu.



Obrázek 15: Výřez difraktogramů vzorků ASFeCo033, ASFeCo066, ASFeCo082, ASFeCo100, ASFeCo100x, ASFeCo115, ASFeCo129 a ASFeCo140.

Na obrázku 16 je uvedena závislost relativního zastoupení přítomných fází v hmotnostních procentech na koncentraci kobaltu. S přibývajícím množstvím kobaltu rostlo zastoupení feritu kobaltu ve vzorku, naopak množství hematitu klesalo. Ve vzorcích s vyšším množstvím kobaltu byl v malém množství přítomen i oxid kobaltu Co_3O_4 . Ve vzorku ASFeCo100x bylo relativní zastoupení jednotlivých fází stanoveno na 7,5% Fe_2O_3 , a 92,5% $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Z porovnání vzorků ASFeCo100 a ASFeCo100x je vidět, že doba žhání neměla zásadní vliv na vytvoření výsledných produktů. Množství $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ vzrostlo již jen asi o 4,5%.



Obrázek 16: Hmotnostní zastoupení jednotlivých fází ve vzorcích v procentech.

Tabulka 3 uvádí střední velikosti koherentních domén fází vzorků. Vzorky ASFeCo100 a ASFeCo100x se výrazně liší ve velikosti koherentních domén CoFe₂O₃ a Co_xFe_{3-x}O₄. Ve vzorcích ASFeCo129 a ASFeCo140 se vytvořily koherentní domény hematitu velkých velikostí. Toto pozorování je v souladu s výsledky měření pomocí SEM, kde je nárůst velikosti částic také patrný.

| Vzorek | CoFe ₂ O ₃ | α-Fe ₂ O ₃ | Co ₃ O ₄ | Co _x Fe _{3-x} O ₄ |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--|
| | MCL (nm) | MCL (nm) | MCL (nm) | MCL (nm) |
| ASFeCo033 | 96 | 128 | --- | --- |
| ASFeCo066 | 103 | 138 | --- | --- |
| ASFeCo082 | 103 | 161 | --- | --- |
| ASFeCo100 | 81 | 127 | --- | 38 |
| ASFeCo100x | 175 | 125 | --- | 48 |
| ASFeCo115 | 68 | 120 | 52 | 18 |
| ASFeCo129 | 53 | 180 | --- | 35 |
| ASFeCo140 | 45 | 180 | 42 | 35 |

Tabulka 3: Střední velikosti koherentních domén jednotlivých fází vzorků.

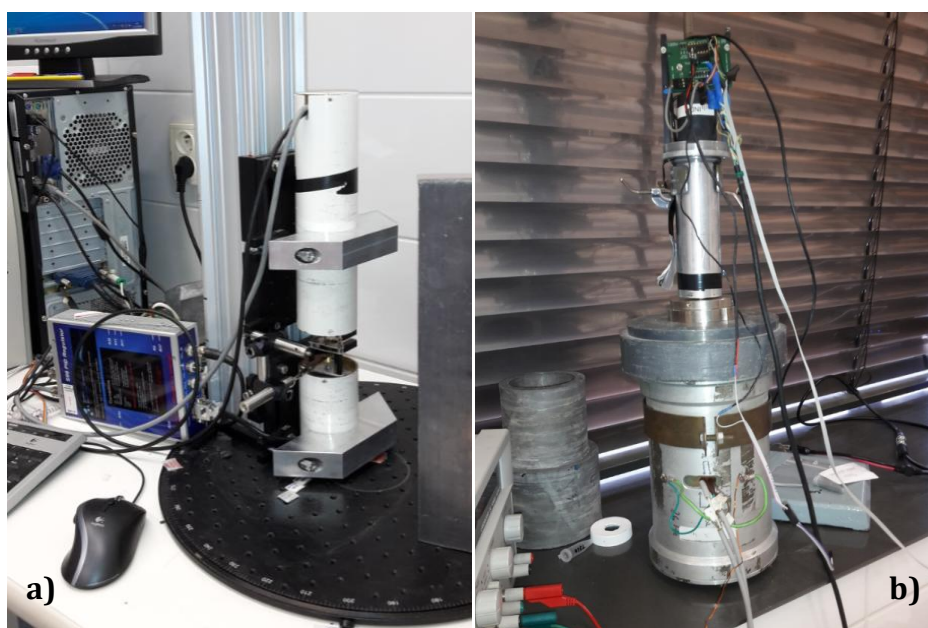
V tabulce 4 jsou uvedeny mřížkové parametry všech fází ve vzorku. Jejich velikosti se s rostoucí koncentrací kobaltu nijak výrazně nelišily.

| Vzorek | CoFe ₂ O ₃ | α -Fe ₂ O ₃ | | Co ₃ O ₄ | Co _x Fe _{3-x} O ₄ |
|------------|----------------------------------|--|---------------|--------------------------------|--|
| | <i>a</i> (nm) | <i>a</i> (nm) | <i>c</i> (nm) | <i>a</i> (nm) | <i>a</i> (nm) |
| ASFeCo033 | 0,8382 | 0,5036 | 1,3747 | --- | --- |
| ASFeCo066 | 0,8382 | 0,5036 | 1,3748 | --- | --- |
| ASFeCo082 | 0,8382 | 0,5036 | 1,3750 | --- | --- |
| ASFeCo100 | 0,8384 | 0,5036 | 1,3748 | --- | 0,8355 |
| ASFeCo100x | 0,8383 | 0,5035 | 1,3749 | --- | 0,8363 |
| ASFeCo115 | 0,8383 | 0,5036 | 1,3748 | 0,8100 | 0,8339 |
| ASFeCo129 | 0,8386 | 0,5037 | 1,3761 | 0,8110 | 0,8350 |
| ASFeCo140 | 0,8388 | 0,5038 | 1,3760 | 0,8092 | 0,8350 |

Tabulka 4: Mřížkové parametry jednotlivých fází vzorků.

5 Experimenty Mössbauerovy spektroskopie

Měření transmisní Mössbauerovy spektroskopie byla provedena na spektrometru MS96 – Třetí generace, který je složen z komplexního systému pro detekci ionizujícího záření, modifikovaného pohybového zařízení s integrovanou zpětnou PID vazbou pro řízení jeho pohybu, jednotky registrace spektra i generátoru rychlosti, napájecího zdroje a řídicí počítačové jednotky, obrázek 17a) [41]. Scintilační krystal v detektoru byl thalliem aktivovaný jodid sodný. Rychlostní stupnice byla kalibrována pomocí kalibračního standardu 28 μm folie $\alpha\text{-Fe}$ od firmy Ritverk.



Obrázek 17: a) Mössbauerův spektrometr MS96 – Třetí generace v transmisním uspořádání; b) Mössbauerův spektrometr v emisním uspořádání.

Měření emisní Mössbauerovy spektroskopie probíhala v režimu konstantního zrychlení se zářičem ^{57}Co v rhodiové matici, obrázek 17b).

Radioaktivní vzorky byly po žhání připraveny do Mössbauerova spektrometru. Každý vzorek byl rovnoměrně vložen na malý kousek navažovacího papírku, který byl složen a zajištěn parafilmem tak, aby nedošlo k jeho vysypání. Při přípravě ale bylo nutno zachovat radiační bezpečnost, protože bylo manipulováno s otevřeným radionuklidovým zdrojem záření, proto příprava probíhala v digestoři. V emisním uspořádání byl zkoumaný vzorek použit jako zářič a na místě absorbéru byl použit standardní absorbér se singletním spektrem $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{Cn})_6$. Doba měření ve spektrometru v transmisním režimu byla přibližně

pět dní, ve spektrometru v emisním režimu byla doba měření ovlivněna aktivitou vzorku, a proto měření trvalo asi 11 dní. Naměřená spektra byla zpracována softwarem MossWinn.

V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty hyperjemných parametrů hematitu a A a B pozic feritu kobaltu [6].

| Hyperjemné parametry | | | |
|------------------------------------|----------|-------------|-------|
| | δ | ΔEQ | Bhf |
| CoFe ₂ O ₄ A | 0,29 | -0,01 | 48,78 |
| CoFe ₂ O ₄ B | 0,36 | 0,01 | 51,64 |
| Hematit | 0,37 | -0,19 | 51,75 |

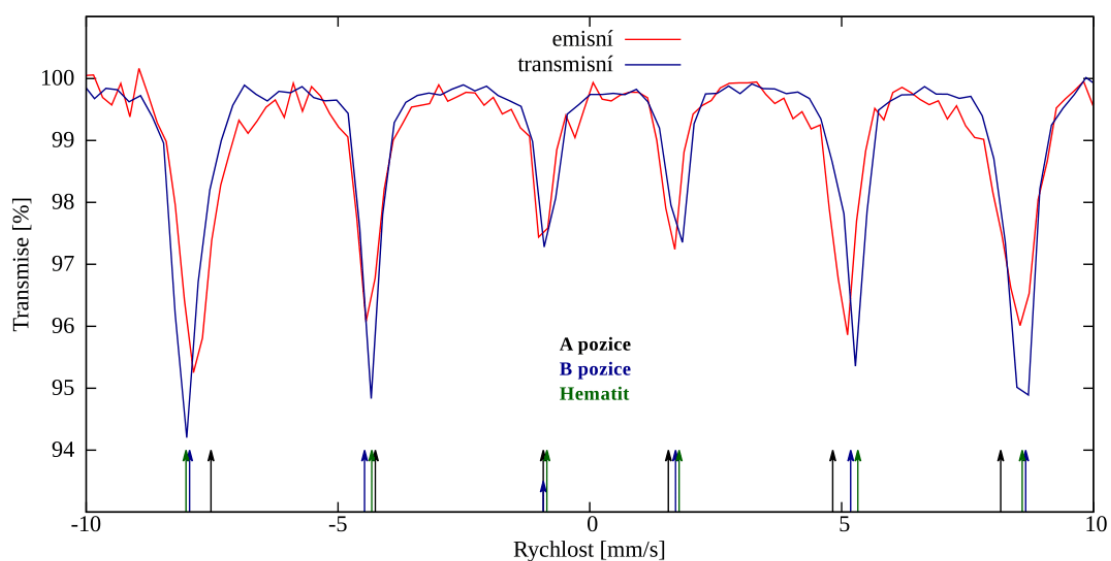
Tabulka 5: Hyperjemné parametry CoFe₂O₄ a hematitu.

V tabulce 6 jsou uvedeny tabulkové hodnoty poloh spektrálních čar CoFe₂O₄ a hematitu vypočítané na základě hodnot uvedených v tabulce 4.

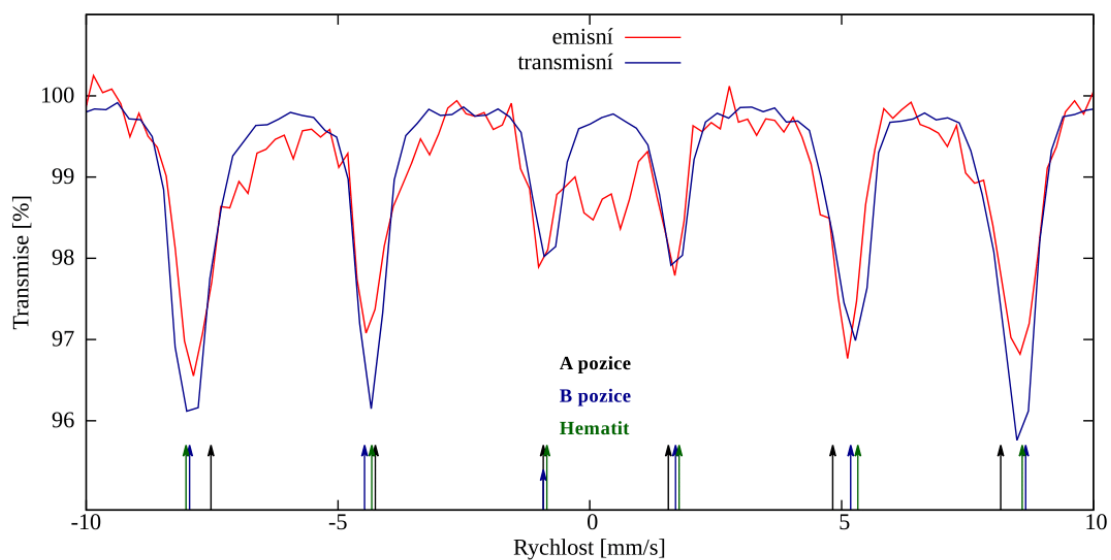
| Rychlost (mm/s) | | | | | | |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| CoFe ₂ O ₄ A | -7,52157 | -4,25746 | -0,92239 | 1,561172 | 4,825283 | 8,160354 |
| CoFe ₂ O ₄ B | -7,94733 | -4,47034 | -0,92239 | 1,703090 | 5,180078 | 8,657067 |
| Hematit | -8,01829 | -4,32842 | -0,85143 | 1,774049 | 5,321996 | 8,586108 |

Tabulka 6: Polohy spektrálních čar CoFe₂O₄ a hematitu.

Na obrázku 18 jsou znázorněna emisní a transmisní spektra vzorku ASFeCo033R. V grafu je vidět rozdíl mezi těmito spektry způsobený přítomností přebytku hematitu ve vzorku. Ten je patrný pouze v transmisním spektru. To jasně ukazuje, že se atomy kobaltu během přípravy vzorku zabudovaly pouze do struktury vznikajícího feritu. Již menší rozdíl mezi emisním a transmisním spektrem je patrný ve vzorku ASFeCo066R, obrázek 19. To odpovídá menšímu množství hematitu ve vzorku, což potvrzují i výsledky difrakčních experimentů.

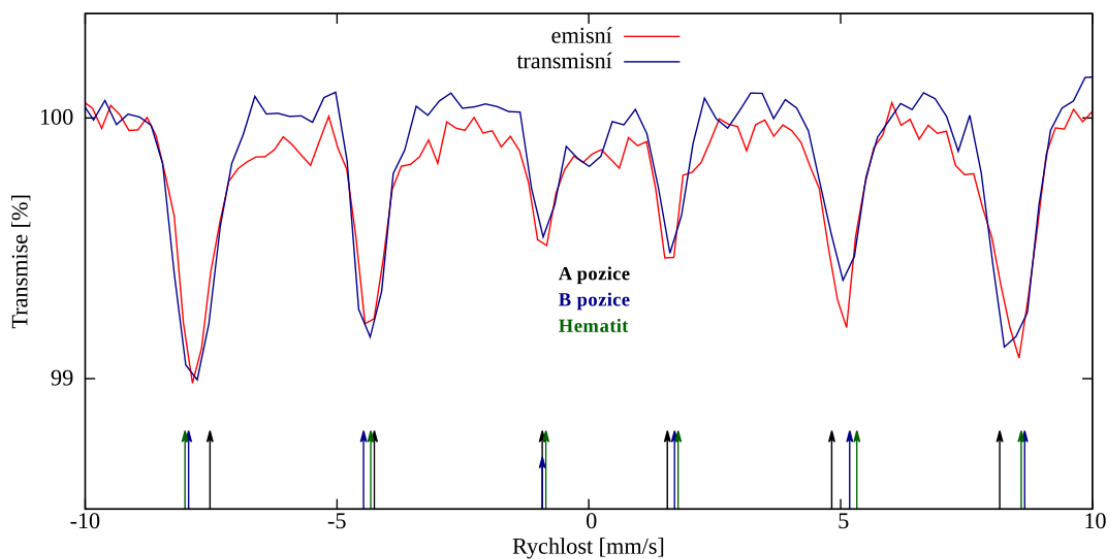


Obrázek 18: Emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo033R normované na plochu s vyznačenými polohami hematitu a A a B pozic. Osa y znázorňuje transmisi záření, osa x rychlost zářiče.



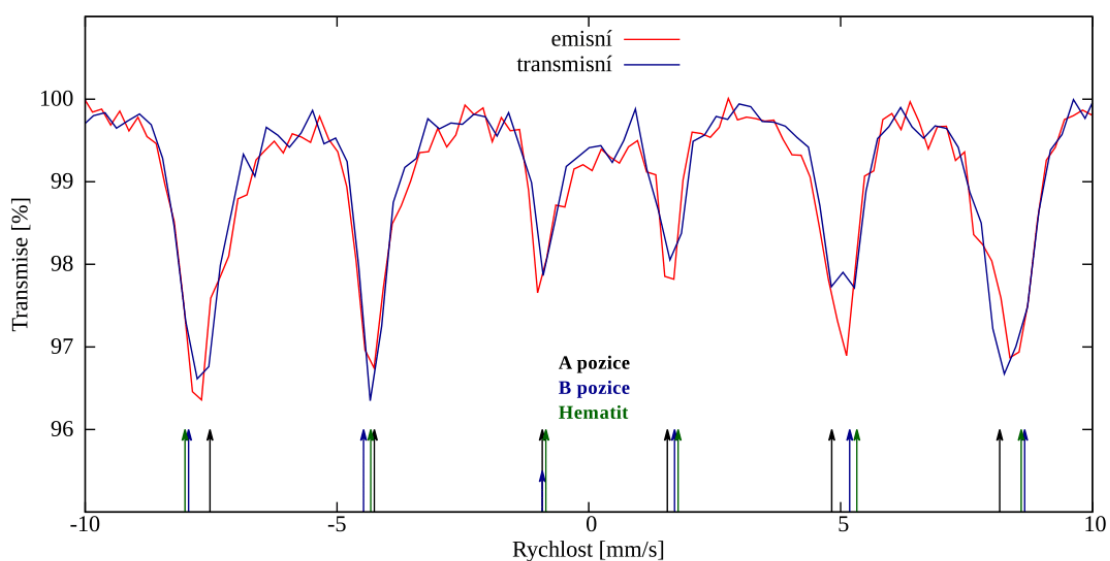
Obrázek 19: Emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo066R normované na plochu s vyznačenými polohami hematitu a A a B pozic. Osa y znázorňuje transmisi záření, osa x rychlost zářiče.

Na obrázku 20 je emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo082R, kde je rozdíl mezi emisním a transmisním spektrem z hlediska poloh a intenzit čar nepatrný. To naznačuje rovnoměrné rozložení kobaltu mezi A a B pozicemi.



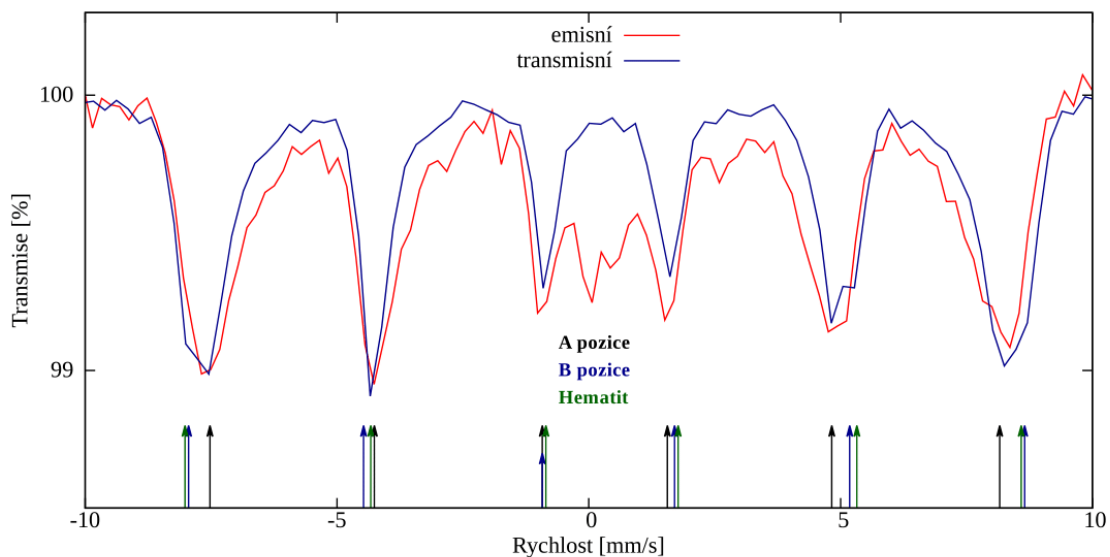
Obrázek 20: Emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo082R normované na amplitudu s vyznačenými polohami hematitu a A a B pozic. Osa y znázorňuje transmisi záření, osa x rychlost zářiče.

Obrázek 21 znázorňuje emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo100R. Tento vzorek byl připraven jako stechiometrický. Z obrázku opět není patrný rozdíl mezi transmisním a emisním spektrem.



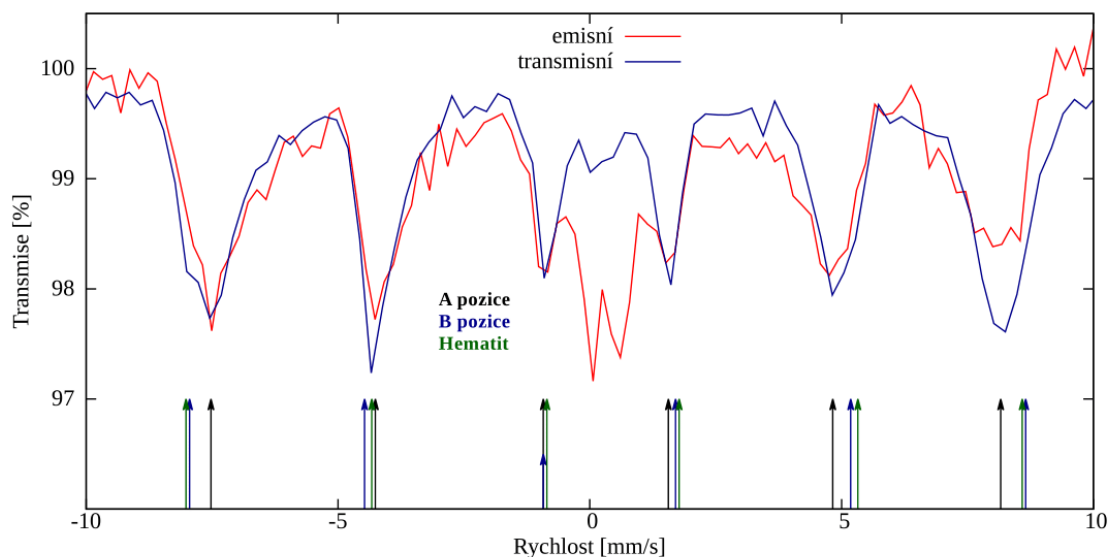
Obrázek 21: Emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo100R normované na plochu s vyznačenými polohami hematitu a A a B pozic. Osa y znázorňuje transmisi záření, osa x rychlost zářiče.

Na obrázku 22 je emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo115R. Spektra se liší dubletem přítomným v emisním spektru. Dublet přísluší oxidu kobaltu. Z grafu je patrná větší šířka čar v případě emisního spektra.



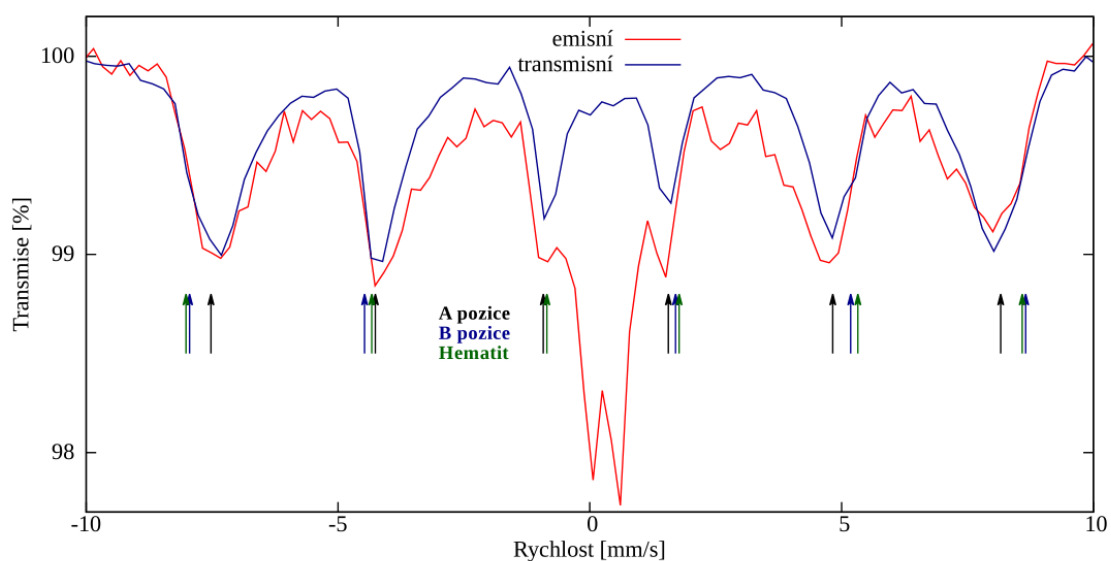
Obrázek 22: Emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo115R normované na amplitudu s vyznačenými polohami hematitu a A a B pozic. Osa y znázorňuje transmisi záření, osa x rychlost zářiče.

Emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo129R je na obrázku 23. V emisním spektru je opět přítomen dublet příslušející oxidu kobaltu, dublet je znatelně větší než v předchozím vzorku.



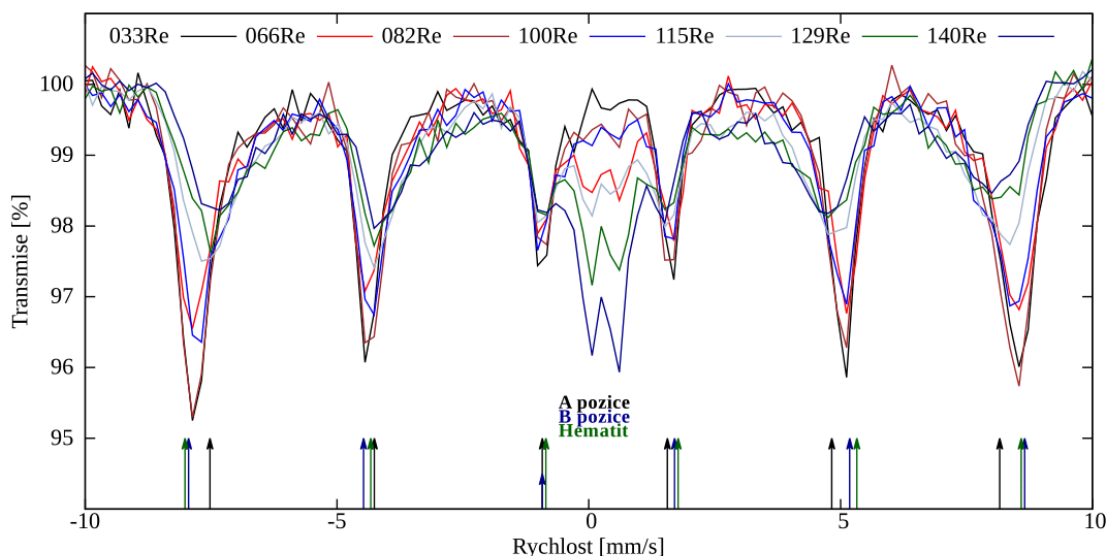
Obrázek 23: Emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo129R normované na plochu s vyznačenými polohami hematitu a A a B pozic. Osa y znázorňuje transmisi záření, osa x rychlost zářiče.

Obrázek 24 znázorňuje emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo140R. V emisním spektru je přítomen dublet, který ukazuje na přítomnost kobaltu nezabudovaného do struktury. Porovnáním s tabulkovými polohami A a B pozic, které jsou v grafu vyznačeny, je zřejmý pokles hyperjemného magnetického pole.



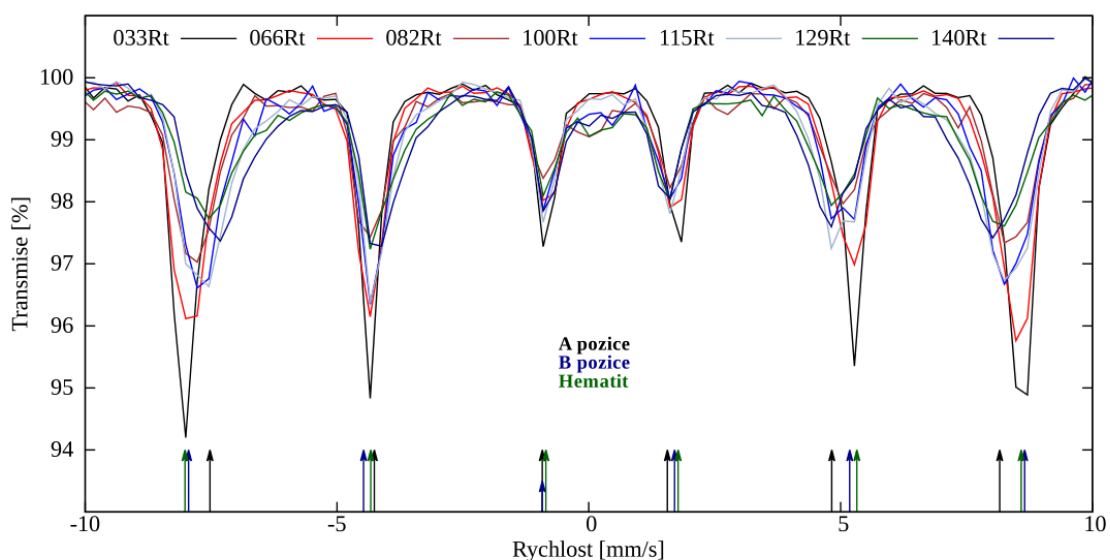
Obrázek 24: Emisní a transmisní spektrum vzorku ASFeCo140R normované na amplitudu s vyznačenými polohami hematitu a A a B pozic. Osa y znázorňuje transmisi záření, osa x rychlost zářiče.

Na obrázku 25 jsou emisní spektra vzorků ASFeCo033R, ASFeCo066R, ASFeCo082R, ASFeCo100R, ASFeCo115R, ASFeCo129R a ASFeCo140R. Z tvaru čar je zřejmé, že se s přibývajícím množstvím kobaltu mění distribuce hyperjemného magnetického pole. S dopací dochází k rozšiřování distribuce. U vzorků ASFeCo115R a výše je vidět dublet, část kobaltu se nezabudovává do struktury a vzniká oxid kobaltu.



Obrázek 25: Emisní spektra vzorků ASFeCo033R, ASFeCo066R, ASFeCo082R, ASFeCo100R, ASFeCo115R, ASFeCo129R a ASFeCo140R normovaná na plochu s vyznačenými polohami hematitu a A a B pozic. Osa y znázorňuje transmisi záření, osa x rychlost zářiče.

Na obrázku 26 jsou transmisní spektra ASFeCo033R, ASFeCo066R, ASFeCo082R, ASFeCo100R, ASFeCo115R, ASFeCo129R a ASFeCo140R. S dopací kobaltu dochází k poklesu hyperjemného magnetického pole a rozšiřování čar. Z hlavního trendu se vymyká vzorek ASFeCo082R.



Obrázek 26: Transmisní spektra vzorků ASFeCo033R, ASFeCo066R, ASFeCo082R, ASFeCo100R, ASFeCo115R, ASFeCo129R a ASFeCo140R normovaná na plochu s vyznačenými polohami hematitu a A a B pozic.

6 Diskuze výsledků

Z výsledků rentgenové práškové difrakce vyplývá, že vzorky jsou tvořeny strukturami CoFe_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 a $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Z difraktogramů vyplývá, že s rostoucí koncentrací kobaltu ve vzorcích dochází k přibývání feritu kobaltu a ubývání hematitu. Ve vzorcích s koncentrací kobaltu $x=100$ a výše se ve vzorku vyskytuje Co_3O_4 . V difraktogramech těchto vzorků dochází k rozšiřování píků odpovídajícím feritu kobaltu, které naznačuje vznik poruch ve struktuře.

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že velikosti částic ve vzorcích se s rostoucí koncentrací kobaltu zvětšují. Ze snímků je vidět, že částice mají spinelovou strukturu.

Výsledky Mössbauerovy spektroskopie potvrzují výsledky z rentgenové práškové difrakce. V emisních spektrech vzorků ASFeCo115 a výše se vyskytuje dublet, byl interpretován jako signál oxidu kobaltu, který vzniká z důvodu nezabudování kobaltu do struktury feritu. Transmisní spektra, ve kterých je mimo ferit kobaltu vidět také hematit, ukazují snižování množství hematitu. Emisní spektra ukazují umístění kobaltu ve struktuře. Ze srovnání transmisních a emisních spekter je vidět, že spektra se liší pouze v přítomnosti přebývajícího hematitu u vzorků ASFeCo033 a ASFeCo066 a v přítomnosti přebývajícího kobaltu u vzorků ASFeCo115 , ASFeCo129 a ASFeCo140 . To ukazuje rovnoměrné rozložení kobaltu a železa v A a B pozicích, neboli vznik feritu se smíšenou spinelovou strukturou $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, kde x je rovno 0,66.

Závěr

Tato bakalářská práce obsahuje literární rešerši na syntézy feritů a jejich charakterizaci pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Existuje několik způsobů syntézy feritů, jako například koprecipitace, hydrotermální zpracování nebo sol-gel metoda. Vlastnosti feritů závisí na způsobu a podmínkách přípravy. Vliv na vlastnosti připravovaných vzorků mají také atomy kompozitů přidávaných do struktury.

V této bakalářské práci byly reakcí v pevné fázi připraveny vzorky $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ s koncentrací $x=0,33; 0,66; 0,82; 1,00; 1,15; 1,29$ a $1,40$. Z důvodu radiační bezpečnosti byly připraveny dvě série vzorků, radioaktivní a neradioaktivní. Tyto vzorky byly připraveny z chloridu kobaltnatého a hematitu při teplotě 1000°C .

Všechny vzorky byly studovány pomocí rentgenové práškové difrakce, skenovacího elektronové mikroskopie a Mössbauerovy spektroskopie. Cílem práce bylo určení stupně inverze a jeho závislost na koncentraci kobaltu. Výsledky, které jsou uvedeny v kapitole 5., ukazují, že u připravených vzorků je rozložení atomů kobaltu a železa rovnoměrné, tedy dochází k vytvoření struktury $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, kde x je rovno $0,66$. Z výsledků Mössbauerovy spektroskopie a rentgenové práškové difrakce vidět, že od koncentrace kobaltu $x=1,15$ se kobalt přestává zabudovávat do struktury a vzniká oxid kobaltu.

Seznam použitých zdrojů

- [1] WEI, Su-Huai; ZHANG, S. B. First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell A II B 2 III O 4 and A IV B 2 II O 4 spinel oxides. *Physical Review B*, 2001, 63.4: 045112.
- [2] MATHEW, Daliya S.; JUANG, Ruey-Shin. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 129.1: 51-65.
- [3] O'NEILL, Hugh St C.; NAVROTSKY, Alexandra. Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. *American Mineralogist*, 1983, 68.1-2: 181-194.
- [4] HILL, Roderick J.; CRAIG, James R.; GIBBS, G. V. Systematics of the spinel structure type. *Physics and chemistry of minerals*, 1979, 4.4: 317-339.
- [5] HASTINGS, J. M.; CORLISS, L. M. Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite. *Reviews of modern physics*, 1953, 25.1: 114-119.
- [6] NIU, Z. P.; WANG, Y.; LI, F. S. Mössbauer study of nanosized Co–Ni ferrite $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) particles. *physica status solidi (b)*, 2010, 247.1: 198-201.
- [7] GUL, I. H.; MAQSOOD, A. Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol–gel route. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465.1: 227-231.
- [8] Magnetický tvrdé ferity. *Supermagnety.cz* [online]. [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://www.supermagnety.cz/cz/64/magneticky-tvrde-ferity/>.
- [9] PETITT, G. A.; FORESTER, D. W. Mössbauer study of cobalt-zinc ferrites. *Physical Review B*, 1971, 4.11: 3912.
- [10] ESHRAGHI, M.; KAMELI, P. Magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by thermal treatment of ball-milled precursors. *Current Applied Physics*, 2011, 11.3: 476-481.
- [11] WANG, Jing, et al. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic particles prepared by co-precipitation method: effect of mixture procedures of initial solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 450.1: 532-539.
- [12] KHANDEKAR, M. S., et al. Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method. *Journal of Alloys and compounds*, 2011, 509.5: 1861-1865.

- [13] KARIMI, Z., et al. Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 361: 150-156.
- [14] ZHANG, Yue, et al. Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, 322.21: 3470-3475.
- [15] SHARIFI, Ibrahim, et al. Magnetic and structural studies on CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324.10: 1854-1861.
- [16] CARTA, Daniela, et al. A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe₂O₄ (M= Mn, Co, Ni). *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113.20: 8606-8615.
- [17] LAVELA, P.; TIRADO, J. L. CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ synthesized by sol-gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries. *Journal of power sources*, 2007, 172.1: 379-387.
- [18] KHANDEKAR, M. S., et al. Nanocrystalline Ce doped CoFe₂O₄ as an acetone gas sensor. *Ceramics International*, 2014, 40.1: 447-452.
- [19] KAMBALE, R. C., et al. Structural and magnetic properties of Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.4) spinel ferrites synthesized by combustion route. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490.1: 568-571.
- [20] REPKO, Anton, et al. Oleate-based hydrothermal preparation of CoFe₂O₄ nanoparticles, and their magnetic properties with respect to particle size and surface coating. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 390: 142-151.
- [21] LIU, Qi, et al. Hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ nanoplatelets and nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 108.2: 269-273.
- [22] LI, Xing-Hua, et al. Synthesis and magnetic properties of nearly monodisperse CoFe₂O₄ nanoparticles through a simple hydrothermal condition. *Nanoscale research letters*, 2010, 5.6: 1039.
- [23] VARMA, PC Rajath, et al. Magnetic properties of CoFe₂O₄ synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 453.1: 298-303.

- [24] RANA, Subhasis; PHILIP, John; RAJ, Baldev. Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier transform infrared transmission spectrometry and thermogravimetry. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 124.1: 264-269.
- [25] Introduction to Mössbauer Spectroscopy: Part 1. *Royal Society of Chemistry* [online]. [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/membership/networking/interestgroups/mossbauerspect/intro/part1.asp>.
- [26] MAŠLÁŇ, M. Mössbauerova spektroskopie. Olomouc: *Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci*, 1993, ISBN 8070672692.
- [27] KOHOUT, P. Optimalizace řízení sestavy lineárního motoru s PID regulátorem pohybu u Mössbauerova spektrometru, Diplomová práce. Olomouc: *PřF UP*, 2014.
- [28] PROCHÁZKA, V. Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie. Olomouc: *Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci*, 2014, ISBN 978-80-244-4011-8.
- [29] 57Fe Mössbauerova spektroskopie a její přínos při studiu železo obsahujících nanosystémů. *Nanosystémy* [online]. [cit. 2017-05-03]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/33/tucek_ws_21_x_2011.pdf
- [30] NOVÁK, P. Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením detekce fotonů záření gama - vývoj a aplikace, Dizertační práce. Olomouc: *PřF UP*, 2016.
- [31] CVEŠPEROVÁ, K. Hyperjemné interakce v hexagonálních feritech, Diplomová práce. Praha: *Univerzita Karlova*, 2011.
- [32] KIM, Sam Jin, et al. Mössbauer studies of superexchange interactions and atomic migration in CoFe₂O₄. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2000, 215: 210-212.
- [33] GORE, Shyam K., et al. Influence of Bi³⁺-doping on the magnetic and Mössbauer properties of spinel cobalt ferrite. *Dalton Transactions*, 2015, 44.14: 6384-6390.
- [34] DIAMANDESCU, L., et al. Hydrothermal synthesis and structural characterization of some substituted magnetites. *Materials Letters*, 1998, 37.6: 340-348.

- [35] CHANDRA, Kailash; SINGHAL, Sonal; GOYAL, Sandeep. Magnetic and Mössbauer spectral studies of nano crystalline cobalt substituted magnesium ferrites ($\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$). In: *ICAME 2007*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. p. 247-252.
- [36] SINGHAL, Sonal; BARTHWAL, S. K.; CHANDRA, Kailash. XRD, magnetic and Mössbauer spectral studies of nano size aluminum substituted cobalt ferrites ($\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$). *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2006, 306.2: 233-240.
- [37] KUMAR, Hemaunt, et al. Structural and magnetic study of dysprosium substituted cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 401: 16-21.
- [38] CHINNASAMY, C. N., et al. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe_2O_4 . *Physical Review B*, 2001, 63.18: 184108.
- [39] Pec muflová LE 05/11, regulátor HT40P, 5 l. *Fisher Scientific* [online]. [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://www.thermofisher.cz/produkty/pec-muflova-le-05-11-regulator-ht40p-5-l>.
- [40] Tabulka II Standardní atomové hmotnosti prvků. *ÚSTAV FYZIKÁLNÍ CHEMIE* [online]. [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/TabII.pdf>.
- [41] NAVAŘÍK, J. Mössbauerův spektrometr jako autonomní měřicí systém, Dizertační práce. Olomouc: *PřF UP*, 2015.

Seznam použitých symbolů a zkratek

| | |
|-----------------------------------|---|
| a | mřížková konstanta |
| AB_2O_4 | spinelová struktura |
| A_r | atomová hmotnost |
| Bhf | magnetická dipólová interakce |
| $CoAl_xFe_{2-x}O_4$ | smíšený ferit kobaltu a hliníku |
| $CoBi_xFe_{2-x}O_4$ | smíšený ferit kobaltu a bismutu |
| $CoCl_2$ | chlorid kobaltnatý |
| $CoFe_2O_3$ | spinelová struktura kobaltu a železa |
| $CoFe_2O_4$ | ferit kobaltu |
| $CoFe_{2-x}Dy_xO_4$ | smíšený ferit kobaltu a dysprosia |
| $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ | smíšený ferit kobaltu a manganu |
| $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ | smíšený ferit kobaltu a zinku |
| Co_3O_4 | oxid kobaltnato-kobaltitý |
| $Co_xFe_{3-x}O_4$ | ferit kobaltu s koncentrací kobaltu x |
| $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ | smíšený ferit kobaltu a niklu |
| EDS | energiově disperzní spektroskopie |
| emu | elektromagnetická jednotka |
| E_r | energie zpětného rázu |
| f_A, f_B | bezodrazové faktory v A a B pozicích |
| Fd3m | prostorová grupa spinelů |
| Fe_2O_3 | oxid železitý |
| $(Fe)[MeFe]O_4$ | inverzní struktura feritu |
| HCl | kyselina chlorovodíková |
| I_A, I_B | plocha A a B subspektra |
| M | molarita |
| MCL | velikost koherentních domén |
| Me | atom kovu |
| $(Me_{1-x}Fe_x)[Me_xFe_{2-x}]O_4$ | smíšená struktura feritu |
| $(Me)[Fe_2]O_4$ | normální struktura feritu |
| $MgAl_2O_4$ | spinel |
| $Mg_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ | smíšený ferit hořčíku a kobaltu |

| | |
|--------------------------------|---|
| M_r | molekulová hmotnost |
| n_A, n_B | počty Fe^{3+} iontů v A a B pozicích |
| NiFe_2O_4 | ferit niklu |
| Oe | Oersted |
| R_{oct} | oktaedrická délka vazby |
| R_{tet} | tetraedrická délka vazby |
| SEM | skenovací elektronová mikroskopie |
| u | kyslíkový parametr |
| x | stupeň inverze |
| XRD | rentgenová prášková difrakce |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | hematit |
| γ | gama záření |
| δ | isomerní posuv |
| ΔEQ | kvadrupólová interakce |
| θ | Debyeova teplota |
| θ_A, θ_B | Debyeova teplota v A a B pozicích |
| λ | vlnová délka |