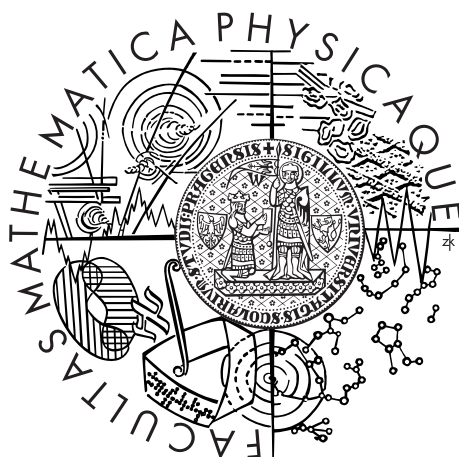


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## BAKALÁRSKA PRÁCA



Denisa Kubániová

### Štúdium hyperjemných interakcií v nanočasticách prítomných v biologických systémoch

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: Doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2012

Na tomto mieste by som rada poďakovala vedúcemu svojej bakalárskej práce Doc. Mgr. Jaroslavovi Kohoutovi, Dr. za jeho cenné rady počas celej spolupráce a tak isto Ing. Adriane Lančok, Ph.D. za pozorné prečítanie rukopisu, ďalej Mgr. Petrovi Brázdovi, Ph.D. z Oddelenia chémie pevných látok Ústavu anorganickej chémie AV ČR za prípravu vzoriek  $\epsilon$ -fáze  $Fe_2O_3$ , RNDr. Mariane Klementovej zo skupiny elektrónovej mikroskopie ÚACH AV ČR za TEM snímky a Ing. Eve Šantavej, CSc. z Oddelenia magnetizmu a nízkych teplôt Fyzikálneho ústavu AV ČR za magnetické merania.

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracovala samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov, literatúry a ďalších odborných zdrojov.

Beriem na vedomie, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platnom znení, predovšetkým skutočnosť, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzatvorenie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa §60 odst. 1 autorského zákona.

V Prahe dňa 1. augusta 2012

Denisa Kubániová

Názov práce: Štúdium hyperjemných interakcií v nanočasticiach prítomných v biologických systémoch

Autor: Denisa Kubániová

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplôt

Vedúci bakalárskej práce: Doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr., Katedra fyziky nízkých teplôt

Abstrakt: Náplňou predkladanej bakalárskej práce je štúdium nanočastíc oxidov železa pomocou Mössbauerovej spektroskopie pri izbovej teplote a teplote kvapalného hélia bez a pri aplikovanom externom magnetickom poli. Skúmané je relatívne zastúpenie jednotlivých polymorfov v synteticky pripravených nanočasticiach oxidu železitého v  $SiO_2$  matrici v závislosti na koncentrácií oxidu železitého a žihacej teplote a ďalej v biologických nanočasticiach vytvorených baktériami rodu *Geoalkalibacter ferrihydriticus* fázové zloženie a štruktúra v závislosti na koncentrácií chinínu v kultivačnom roztoku. Analýzou nameraných dát je určené chemické a fázové zloženie jednotlivých vzoriek a hyperjemné parametre katiónov  $^{57}Fe$  v neekvivalentných kryštalografických polohách.

Kľúčové slová: nanočastice, Mössbauerova spektroskopia, hyperjemné interakcie, oxid železitý, magnetit

Title: Study of hyperfine interactions in nanoparticles present in biological systems

Author: Denisa Kubániová

Department: Department of Low Temperature Physics

Supervisor: Doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr., Department of Low Temperature Physics

Abstract: In the submitted bachelor thesis we studied iron oxides by zero-field and in-field Mössbauer spectroscopy at room and liquid helium temperature. The relative composition in synthetically prepared nanoparticles of ferric oxide in  $SiO_2$  matrix is investigated in dependence on ferric oxide concentration and heating temperature and further the phase composition and structure of biological nanoparticles produced by *Geoalkalibacter ferrihydriticus* bacteria in dependence on concentration of quinone in the cultivating solution. By data analysis the chemical and phase composition of the samples and hyperfine parameters of  $^{57}Fe$  cations in nonequivalent crystallographic positions are determined.

Keywords: nanoparticles, hyperfine interactions, Mössbauer spectroscopy, ferric oxide, magnetite

# Obsah

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Úvod</b>   | <b>2</b>  |
| <b>2</b> | <b>Teoretické základy Mössbauerovej spektroskopie</b>               | <b>3</b>  |
| 2.1      | Mössbauerov jav . . . . .   | 3         |
| 2.2      | Hyperjemné interakcie . . . . .                                     | 7         |
| 2.2.1    | Elektrostatické hyperjemné interakcie . . . . .                     | 8         |
| 2.2.2    | Magnetické hyperjemné interakcie . . . . .                          | 12        |
| 2.2.3    | Kombinované elektrické a magnetické hyperjemné interakcie . . . . . | 14        |
| <b>3</b> | <b>Experimentálna technika</b>                                      | <b>16</b> |
| 3.1      | Mössbauerov spektrometer . . . . .                                  | 16        |
| 3.2      | Kryostat . . . . .  | 18        |
| 3.3      | Fitačný software . . . . .  | 19        |
| <b>4</b> | <b>Synteticky vyrábané nanočastice</b>                              | <b>20</b> |
| 4.1      | Polymorfizmus oxidu železitého $Fe_2O_3$ . . . . .                  | 20        |
| 4.2      | Nanočastice a superparamagnetizmus . . . . .                        | 25        |
| 4.3      | Sol-gel metóda prípravy nanočastíc . . . . .                        | 26        |
| 4.4      | Core-shell model . . . . .  | 27        |
| 4.5      | Experimentálne výsledky . . . . .                                   | 28        |
| <b>5</b> | <b>Nanočastice vyskytujúce sa v prírodných organizmoch</b>          | <b>40</b> |
| 5.1      | Baktérie tvoriace železné minerály . . . . .                        | 40        |
| 5.2      | Magnetit $Fe_3O_4$ . . . . .  | 40        |
| 5.3      | Experimentálne výsledky . . . . .                                   | 43        |
| <b>6</b> | <b>Záver</b>  | <b>49</b> |
|          | <b>Zoznam použitej literatúry</b>                                   | <b>50</b> |
|          | <b>Zoznam tabuliek</b>  |           |

# 1. Úvod

Mössbauerova spektroskopia jadier  $^{57}\text{Fe}$  (kapitola 2.1) je veľmi citlivou metódou na fázovú analýzu materiálov obsahujúcich železo. Hyperjemné parametre (kapitola 2.2) získané z pozícií spektrálnych čiar, ako izoméry posun, kvadrupólové štiepenie, kvadrupólový posun, hyperjemné magnetické pole, šírka a relatívna intenzita, poskytujú dôležité informácie o lokálnom okolí atómov železa v kryštálovej mriežke a magnetickej štruktúre materiálu.

Experimentálna technika použitá pri meraní transmisných mössbauerovských spektier jednotlivých vzoriek zahŕňa Mössbauerov spektrometer (kapitola 3.1) a héliový kryostat (kapitola 3.2) pre merania pri nízkych teplotách a v externom magnetickom poli a taktiež softvérové vybavenie umožňujúce fitovanie nameraných spektier (kapitola 3.3).

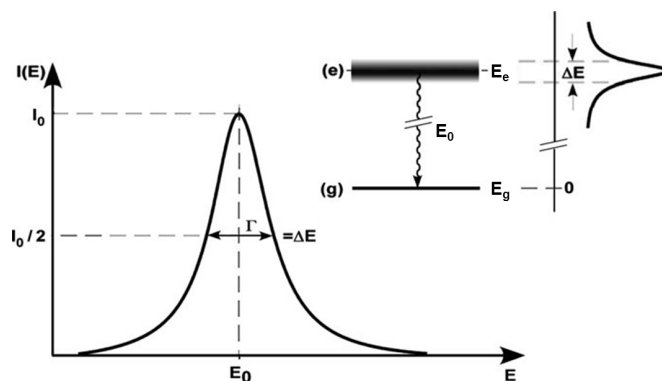
Pokračujúca miniaturizácia elektronických elementov a široké možnosti aplikácií predovšetkým v medicíne (zvýšenie kontrastu pri zobrazovaní pomocou NMR, magnetická hypertermia, cielený transport liečiv) vedie k sústredenému záujmu o systémy tvorené magnetickými nanočasticami oxidov železa. Často využívané nanočastice maghemitu (kapitola 4.1) a magnetitu (kapitola 5.2) sa pre vysokokapacitné magnetické záznamové média stávajú nepoužiteľné kvôli superparamagnetickému fenoménu (kapitola 4.3) spojenému s rastúcim vplyvom povrchových efektov. Riešením tohto problému sa zdajú byť nanočastice  $\epsilon$ -fázy oxidu železitého vykazujúce vysokú hodnotu koercitivity až  $2,1\text{ T}$  pri izbovej teplote, ktorá je spôsobená vysokou magnetokryštalickou anizotropiou podporovanou ortorombickou kryštálovou štruktúrou. Príprava čistej  $\epsilon$ -fázy je preto dôležitým krokom pri výskume jej fyzikálnych vlastností. V tejto práci je pomocou viacerých charakterizačných metód skúmané relatívne zastúpenie jednotlivých polymorfov nanočastíc oxidu železitého v  $\text{SiO}_2$  matrici (kapitola 4.5) pripravených sol-gel metódou (kapitola 4.2). Mössbauerovské spektrá sú fitované na základe core-shell modelu (kapitola 4.4), ktorý predpokladá náhodné usporiadanie magnetických momentov v povrchovej vrstve nanočastíc.

Jedna z možných ciest prípravy nanočastíc oxidov železa je produkcia týchto materiálov pomocou živých organizmov, v našom prípade pomocou anaeróbných alkalifilických baktérií. Pomocou Mössbauerovej spektroskopie pri teplote kvapalného hélia v externom magnetickom poli sme určili fázové zloženie magneticky usporiadaných nanočastíc oxidov železa formovaných baktériami *Geoalkalibacter ferrihydriticus* (kapitola 5.1) v kontrolovaných podmienkach (kapitola 5.3).

# 2. Teoretické základy Mössbauerovej spektroskopie

## 2.1 Mössbauerov jav

Mössbauerova spektroskopia je založená na jadrovej rezonančnej fluorescencii pri zanedbateľnej energii spätného odrazu jadra spojeného s prijatím alebo odovzdaním  $\gamma$ -fotónu. Nehybné jadro pri prechode z excitovaného ( $e$ ) do základného stavu ( $g$ ) vyžiari fotón s energiou  $E_0 = E_e - E_g$ . Ten môže byť pohltý rovnakým jadrom nachádzajúcim sa v základnom stave, ktoré takto prejde do stavu excitovaného (jadrová rezonančná absorpcia) a následne reemituje ďalší  $\gamma$ -fotón (jadrová rezonančná emisia).



Obr. 2.1: Súvis neurčitosti určenia energie a prirodzenej šírky čiary, prevzaté z [2]

Rozdelenie pravdepodobnosti emisie resp. absorpcie  $\gamma$ -kvant za jednotku času na energiu žiarenia  $I(E)$  udáva emisná resp. absorpčná krivka popísaná Breit-Wignerovým vzťahom

$$I(E) = \left[ 1 + \left( \frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (2.1)$$

Lorentzova krivka nadobúda maxima pre energiu prechodu  $E_0$  s prirodzenou šírkou v polovičnej výške krivky  $\Gamma$ . V dôsledku Heisenbergového princípu neurčitosti ( $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ ,  $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  je redukovaná Planckova konštanta) je neurčitosť určenia energie stavu  $\Delta E$  spojená s neurčitosťou určenia časového intervalu  $\Delta t$ , počas ktorého dôjde k uvoľneniu resp. prijatiu energie (obrázok 2.1). Pre stabilný základný stav predpokladáme nekonečnú dobu života, preto je prirodzená šírka emisnej resp. absorpčnej krivky ovplyvnená len strednou dobou života excitovaného stavu  $\tau_e$

$$\Gamma = \Delta E_e = \frac{\hbar}{\tau_e}. \quad (2.2)$$

Stredná doba života prvého excitovaného stavu jadra  $^{57}\text{Fe}$  je približne  $140 \text{ ns}$  a podľa (2.2) má prirodzená šírka krivky, ktorá určuje energiu

$\gamma$ -kvanta potrebného na spostredkovanie rezonancie, hodnotu  $\Gamma = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$  [2].

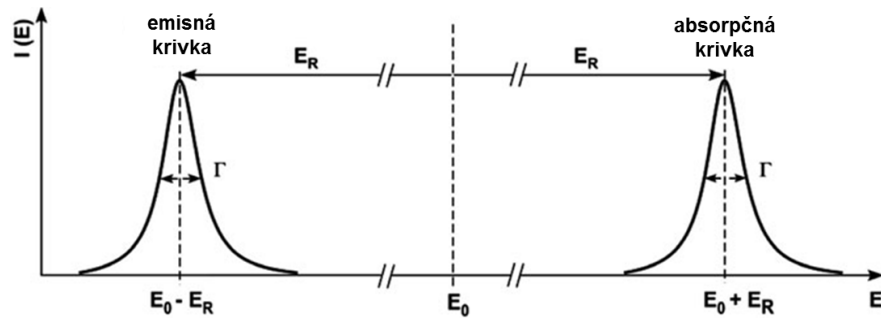
Fotón emitovaný z voľného jadra (tj. neviazaného k určitému miestu silovým poľom) s hybnosťou  $p_\gamma$  nenesie celú energiu prechodu  $E_0$ . Pokiaľ bolo jadro o hmotnosti  $M$  pred rozpadom v pokoji, zo zákona zachovania hybnosti sa odrazí s hybnosťou  $p_n = -p_\gamma$  a nenulovou rýchlosťou  $v = p_n/M$  v smere opačnom než vyletujúci  $\gamma$ -fotón. V dôsledku spätného odrazu získa pôvodne nehybné jadro kinetickú energiu

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}, \quad (2.3)$$

pričom sme použili  $p_\gamma = -E_\gamma/c$ , kde podľa zákona zachovania energie je  $E_\gamma = E_0 - E_R$  kvantum energie, ktoré odnáša  $\gamma$ -fotón a  $c$  je rýchlosť svetla vo vákuu. Pretože je energia  $E_R$  oproti  $E_0$  omnoho menšia ( $\sim 1,2 \cdot 10^{-7}$  [1]), môžeme s dostatočnou presnosťou predpokladať  $E_\gamma \approx E_0$  a dosadením do (2.3) dostávame jednoduchý vzťah pre energiu odrazu jadra

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2}. \quad (2.4)$$

Spätný odraz jadra spôsobí posun emisnej krivky od  $E_0$  k nižším hodnotám ( $E_\gamma = E_0 - E_R$ ) a absorpčnej krivky k vyšším hodnotám, pretože energia absorbovaného fotónu musí pokryť prechod zo základného do excitovaného stavu aj energiu odrazu ( $E_\gamma = E_0 + E_R$ ) ako je znázornené na obrázku 2.2. Energia odrazu jadra  $^{57}\text{Fe}$  je približne  $10^6$ -krát väčšia ako prirodzená šírka krivky, a preto nie je možné pozorovať jadrovú rezonančnú absorpciu medzi voľnými atómami v pokoji.



Obr. 2.2: Energetická medzera medzi emisnou a absorpčnou krivkou spôsobená odrazom voľného jadra v pokoji, prevzaté z [2]

Podľa kinetickej teórie plynov atómy reálnych plynov a kvapalín konajú tepelný pohyb s rýchlosťou danou klasickým Maxwellovým rozdelením. Energia emitovaného  $\gamma$ -fotónu je oproti prípadu voľného jadra v pokoji posunutá o hodnotu Dopplerovej energie  $E_D = \frac{v_n}{c} E_\gamma$

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D, \quad (2.5)$$



pričom  $v_n$  je zložka rýchlosti pohybu jadra v smere  $p_\gamma$ . Člen  $E_D$  v (2.5) spôsobuje tzv. Dopplerovské alebo termálne rozšírenie emisnej resp. absorpčnej krivky

$$\Gamma_D = 2\sqrt{E_R k_B T}, \quad (2.6)$$

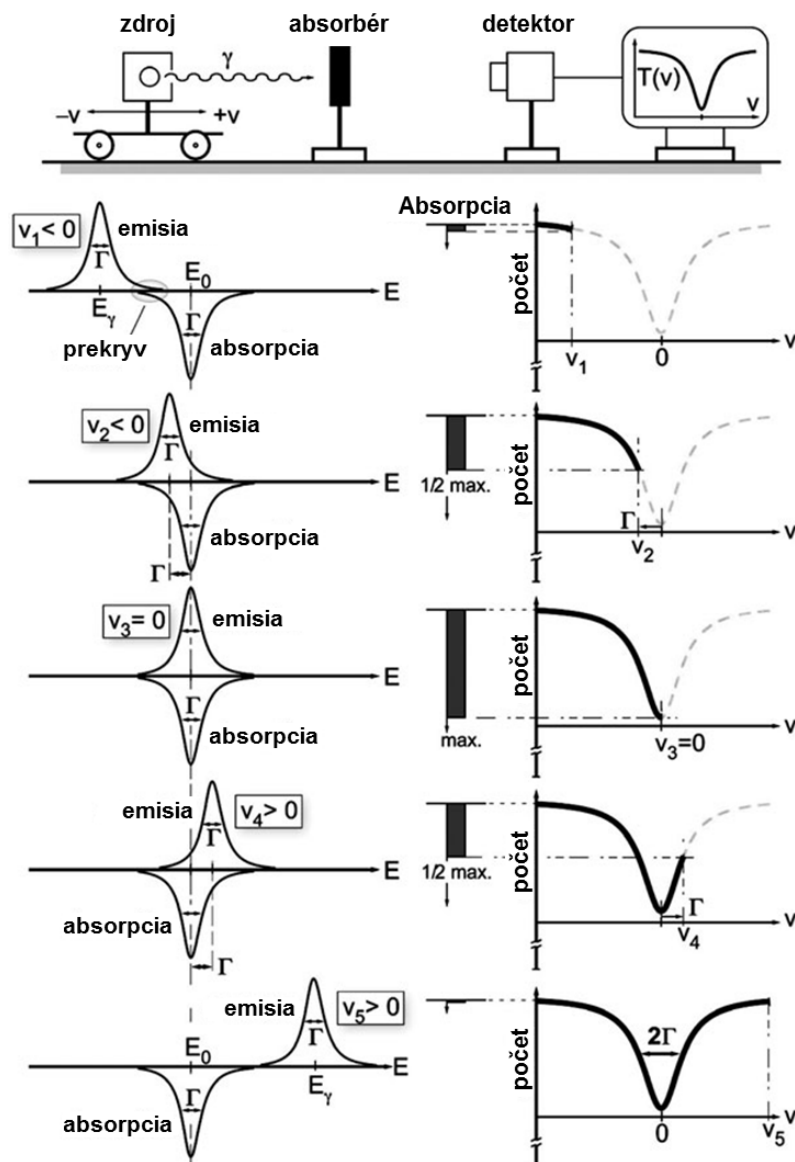
kde  $\frac{1}{2}k_B T$  je stredná kinetická energia častice plynu pri teplote  $T$  a  $k_B$  Boltzmanova konštanta. Tvar odrazom posunutej Dopplerovsky rozšírenej krivky môže byť pre vysoké energie  $E_\gamma$  a rýchly pohyb častíc aproximovaný Gaussovským rozdelením. Absorpcia jadra je daná prekryvom emisnej krivky zdroja  $\gamma$ -žiarenia a absorpčnej krivky jadra absorbátora. Podľa (2.6) je Dopplerovské rozšírenie krivky rádovo rovné alebo väčšie ako  $E_R$ , preto pre jadrá  $^{57}\text{Fe}$  plynu alebo kvapaliny existuje nenulová pravdepodobnosť jadrovej rezonančnej absorpcie, ktorá je však kvôli malej amplitúde kriviek len ťažko experimentálne pozorovateľná.

Strata energie spojená s odrazom jadra pevnej látky pri emisii alebo absorpcii  $\gamma$ -kvanta je zvyčajne tak veľká, že k prekryvu emisnej a absorpčnej krivky vôbec nedochádza a nukleárny rezonančný prechod sa neuskutoční. Rudolf Ludwig Mössbauer roku 1958 ukázal, že za určitých podmienok môže byť jadro upevnené v kryštálovej mriežke pevnej látky tak, že značná časť jadrových prechodov nastane bez spätného odrazu ( $E_R = 0$ ). Táto skutočnosť je podstatou Mössbauerovho javu. Jadrá sú v kryštálovej mriežke vzájomne viazané silnými vazbovými silami, v dôsledku čoho sa nemôžu voľne odraziť ale len vibrovať okolo svojej rovnovážnej polohy. Stredná hodnota rýchlosti jadra počas jadrového prechodu je teda nulová a Dopplerovské rozšírenie rezonančnej krivky sa neobjaví. Moment hybnosti odrazu jadra je prenesený na celý kryštál  $p_n = M_k v_k$  a kvôli jeho veľkej hmotnosti  $M_k$  je indukovaná rýchlosť  $v_k$  aj energia odrazu  $E_R = \frac{E_0^2}{2M_k c^2}$  zanedbateľná. Časť energie jadrového prechodu  $E_0$  však môže excitovať mriežkové vibrácie (fonóny), pričom takáto strata energie je rádovo väčšia než prirodzená šírka čiary a k jadrovej rezonancii opäť nedôjde. Podľa kvantovej teórie pravdepodobnosť bezodrazovej bezfonónovej jadrovej rezonančnej fluorescencie udáva Mössbauerov-Lambov faktor

$$f = \exp \left[ - \frac{\langle x^2 \rangle E_\gamma^2}{(\hbar c)^2} \right], \quad (2.7)$$

kde  $\langle x^2 \rangle$  je stredná hodnota kvadrátu výchylky jadra z rovnovážnej polohy v smere šírenia  $\gamma$ -kvant za čas strednej doby života  $\tau_e$ . Hodnota faktoru  $f$  pre Mössbauerov prechod jadra  $\alpha\text{-Fe}$  pri izbovej teplote je približne 0,91 [2]. Podľa jednoduchého Debyovho modelu kmitov kryštálovej mriežky pevných látok hodnota faktoru  $f$  rastie s klesajúcou hodnotou energie  $E_\gamma$  a teplotou  $T$  a s rastúcou Debyovou teplotou.

Jadrová rezonančná absorpcia prebieha pri prekryve emisnej a absorpčnej krivky ako je znázornené na obrázku 2.3. Aby k tomu došlo,



Obr. 2.3: Prekryv emisnej a absorpčnej krivky a počet detekovaných  $\gamma$ -kvant v závislosti na pohybe zdroja  $\gamma$ -žiarenia, prevzaté z [2]

musí byť energetická strata  $\gamma$ -kvanta emitovaného s odrazom kompenzovaná pohybom zdroja žiarenia voči nehybnému absorbátoru pomocou Dopplerového efektu. Emisná aj absorpčná krivka má tvar Lorenzovej krivky s prirodzenou šírkou  $\Gamma$ , pričom predpokladáme rovnakú energiu Mössbauerovho prechodu  $E_0$ , ktorá môže byť u jadra v absorbátore posunutá o  $\Delta E$  napríklad izomérym posunom (kapitola 2.2). Počet bezodrazovo emitovaných  $\gamma$ -kvant  $N$  s energiou  $E$  pri rýchlosti zdroja  $v$  za jednotku času je daný vzťahom

$$N(E, v) = f_{so} N_0 \frac{\Gamma / (2\pi)}{[E - E_0(1 + v/c)]^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (2.8)$$

kde  $f_{so}$  je pravdepodobnosť bezodrazovej emisie jadrmi zdroja a  $N_0$  celkový počet emitovaných  $\gamma$ -kvant. Tvar absorpčnej krivky  $\sigma$  udáva závislosť

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{[E - E_0 - \Delta E]^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (2.9)$$

kde  $\sigma_0$  je maximálny rezonančný účinný prierez. Žiarenie prechádzajúce absorbércom do detektora je zoslabené jadrovou rezonančnou absorpciou podľa prekryvu kriviek ale aj fotoefektom a Comptonovým rozptylom. Celkový počet detekovaných  $\gamma$ -kvant v závislosti na rýchlosti zdroja žiarenia je pre ideálne tenké vzorky (tj. homogénny absorbér bez samoabsorpcie a za predpokladu rovnakej  $\Gamma$  pre zdroj aj absorbér) daný transmisným integrálom

$$C(v) = N_0 e^{-\mu_e t} \left[ (1 - f_{so}) + \int_{-\infty}^{+\infty} N(E, v) \exp\{-f_{ab} n_M \sigma(E) t\} dE \right], \quad (2.10)$$

kde integrál cez energiu napravo predstavuje celkový počet zdrojov emitovaných bezodrazových fotónov a člen naľavo časť fotónov, ktoré neboli rezonančne absorbované kvôli strate energie odrazom,  $\mu_e$  je merný absorpčný koeficient,  $t$  hrúbka absorbéra,  $f_{ab}$  pravdepodobnosť bezodrazovej absorpcie a  $n_M$  hustota atómov rezonančného izotopu. Intenzita normalizovaného transmisného Mössbauerovho spektra  $T(v) = \frac{C(\infty) - C(v)}{C(\infty)}$  je podľa (2.10) úmerná bezodrazovému faktoru  $f_{ab}$ , preto je možné zvýšiť kvalitu meraného spektra (pomer signál-šum) a skrátiť čas potrebný k zberu dát ochladením vzorky na teplotu kvapalného dusíka alebo hélia.

## 2.2 Hyperjemné interakcie

Hyperjemné interakcie sú elektromagnetické interakcie atómového jadra konečného rozmeru so svojím okolím, ktoré sú dôsledkom jeho vnútornej štruktúry. Najbližšie okolie jadra predstavuje vlastný elektrónový obal, z ktorého pôsobí najintenzívnejšia skupina priamych interakcií [1]:

1. elektrická interakcia celkového náboja jadra s elektrónmi, ktoré majú nenulovú pravdepodobnosť výskytu v mieste jadra
2. elektrická interakcia medzi kvadrupólovým momentom jadra a nehomogénnym elektrickým poľom vytvoreným elektrónmi vlastného atómového obalu
3. magnetická interakcia medzi jadrovým spinom a orbitálnymi magnetickými momentami a spinmi elektrónov v elektrónovom obale jadra

Vzdialenejšie okolie predstavujú okolité atómy, ktoré priamo pomocou magnetickej dipólovej interakcie medzi magnetickými momentami jadier a nepriamo cez elektrónový obal prostredníctvom kryštálového poľa a magnetickej výmennej interakcie určujú detaily štruktúry

jadrových energetických hladín. Z tohoto okolia pôsobí aj priama elektrická interakcia medzi kvadrupólovým momentom jadra a nehomogénnym elektrickým poľom tvoreným nábojmi okolitých atómov tuhej látky.

Hamiltonián  $\hat{H}$  elektromagnetickej interakcie jadra s okolím obsahuje dva členy zodpovedajúce elektrostatickému  $\hat{H}_e$  a magnetickému  $\hat{H}_m$  typu interakcie, ktoré môžeme ďalej rozložiť na jednotlivé multipóly:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_m = \hat{H}_{e0} + \hat{H}_{e1} + \hat{H}_{e2} + \dots + \hat{H}_{m0} + \hat{H}_{m1} + \hat{H}_{m2} + \dots \quad (2.11)$$

Člen  $\hat{H}_{e0}$  vyjadruje energiu elektrostatickej monopólovej interakcie sústavy s guľovo symetrickým rozložením náboja. Ďalšie členy rozvoja (2.11) predstavujú poruchy spôsobené odchýlkou od tejto symetrie.

V Mössbauerovej spektroskopii uvažujeme iba tri prvé členy rozvoja (2.11) patriace trom hlavným hyperjemným interakciám, energie prislúchajúce vyšším nenulovým členom Hamiltoniánu sú v porovnaní s týmito zanedbateľné:

$$\hat{H} \doteq \hat{H}_{e0} + \hat{H}_{e2} + \hat{H}_{m1} \quad (2.12)$$

### 2.2.1 Elektrostatické hyperjemné interakcie

Celkovú energiu elektrostatickej interakcie atómového jadra s nábojom  $+Ze = \int_{v_n} \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}$  a jeho nábojového okolia môžeme vyjadriť ako

$$E_e = \int_{v_n} \phi(\vec{r}) \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.13)$$

kde  $\phi(\vec{r})$  je Coulombický potenciál vytvorený statickým rozložením všetkých ostatných elektrických nábojov v mieste s polohovým vektorom  $\vec{r}$  a integrácia prebieha len v priestore jadra  $v_n$ , kde je objemová hustota jadrového náboja  $\rho_n(\vec{r})$  nenulová. Pokiaľ umiestníme nábojový stred jadra do počiatku súradnicovej sústavy  $\vec{r} = (0, 0, 0)$ , môžeme vzhľadom k rozmerom jadra voči charakteristickej vzdialenosti medzi jadrom a elektrónmi rozviesť potenciál do Taylorovej rady

$$\phi(\vec{r}) = \phi(0) + \sum_{i=1}^3 x_i \left[ \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x_i} \right]_{\vec{r}=0} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 x_i x_j \left[ \frac{\partial^2 \phi(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{\vec{r}=0} + \dots \quad (2.14)$$

Po vykonaní integrácie (2.13) a označení konštant parciálnych derivácií v (2.14)

$$V_i \equiv - \left[ \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x_i} \right]_{\vec{r}=0}, \quad V_{ij} \equiv \left[ \frac{\partial^2 \phi(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{\vec{r}=0}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.15)$$

dostávame pre energiu elektrostatickej interakcie

$$\begin{aligned}
E_e &\doteq \phi(0)Zq_e - \sum_{i=1}^3 V_i \int_{v_n} x_i \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 V_{ij} \int_{v_n} x_i x_j \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= E_e^{(0)} + E_e^{(1)} + E_e^{(2)}.
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Člen  $E_e^{(0)}$  v (2.16) predstavuje celkovú elektrostatickú energiu guľového jadra a neprejaví sa na tvare mössbauerovského spektra, pretože spôsobí iba posun energetických hladín jadra nezávisle na jeho stave. Člen  $E_e^{(1)}$  predstavuje energiu interakcie elektrického dipólového momentu jadra s elektrickým poľom vytváraným okolitými elektrónmi v mieste jadra a zo zákona zachovania parity vlnovej funkcie sa dá ukázať, že tento príspevok k celkovej energii je nulový.

Člen  $E_e^{(2)}$  predstavuje časť energie, v ktorej sa uplatní nehomogenita elektrického poľa a odchýlka jadrového náboja od guľovej symetrie popísaná kvadrupólovým momentom jadra. Integrál v  $E_e^{(2)}$  môže byť rozdelený na izotropnú a anizotropnú časť pričítaním a odčítaním výrazu  $r^2 = \sum x_i$

$$\int_{v_n} x_i x_j \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{3} \int_{v_n} r^2 \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{3} \int_{v_n} (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}. \tag{2.17}$$

Prvý člen na pravej strane (2.17) závisí iba na radiálnom rozložení jadrového náboja a je reprezentovaný ako monopólový moment jadra. Druhý člen, tenzor druhého  $Q_{ij}$  typu ( $3 \times 3$ ), zahŕňa závislosť na priestorovej orientácii rozloženia náboja v jadre voči vonkajšiemu elektrickému poľu a je nazývaný kvadrupólový moment jadra.

## Elektrostatická monopólová interakcia

Izotropný člen v (2.17) nemôžeme vypočítať presne, pretože nepoznáme rozloženie náboja v jadre. Zavedením stredného kvadratického polomeru jadra

$$\langle R^2 \rangle = \frac{\int_{v_n} r^2 \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}}{\int_{v_n} \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}} = \frac{\int_{v_n} r^2 \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}}{Ze} \tag{2.18}$$

dostávame pre tento integrál jednoduchý výsledok  $Ze\langle R^2 \rangle$ . Prevodom symetrického tenzoru  $V_{ij}$  v (2.16) do hlavných osí všetky nediagonálne členy vymiznú a suma cez diagonálne členy  $V_{ii}$  sa dá vyjadriť použitím Poissonovej diferenciálnej rovnice pre elektrostatický potenciál v  $r = 0$

$$\left( \sum_{i=1}^3 V_{ii} \right)_{r=0} = (\vec{\nabla} \vec{\nabla} V)_{r=0} = (\Delta V)_{r=0} = -4\pi \rho_e = -4\pi e |\psi(0)|^2, \tag{2.19}$$

kde  $-e$  je náboj elektrónu a  $|\psi(0)|^2$  kvadrát vlnovej funkcie elektrónov s nenulovou pravdepodobnosťou výskytu v mieste jadra. Vyjadrením

izotropného člena v (2.17) a dosadením spolu s (2.19) do (2.16) dostávame energiu  $E_I$ , o ktorú sa zmenia energie jadrových hladín:

$$E_I = -\frac{4\pi}{6}Ze^2\langle R^2\rangle|\psi(0)|^2 \equiv \epsilon E_0. \quad (2.20)$$

Konštanta  $\epsilon$  rádu  $10^{-12}$  vyjadruje, akú zanedbateľnú hodnotu má posun  $E_I$  ( $\approx 10^{-4} meV$ ) voči energii prechodu jadra z excitovaného do základného stavu  $E_0$  ( $14,4 keV$  pre izotop  $^{57}Fe$ ).

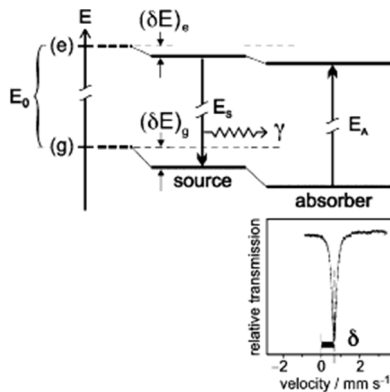
U reálnych jadier je stredný kvadratický polomer jadra základného  $\langle R_g^2 \rangle$  a excitovaného  $\langle R_e^2 \rangle$  stavu rozdielny. Na jadro v zdroji žiarenia ( $S$ , source) pôsobí iná hustota náboja okolných elektrónov  $e|\psi(0)|_S^2$  než na jadro v materiále absorbátora ( $A$ , absorber)  $e|\psi(0)|_A^2$ . Na obrázku 2.4 je zobrazená schéma rozloženia energetických hladín jadra  $^{57}Fe$  v zdroji a v absorbátore. Posun energetických hladín v dôsledku elektrostatickej monopólovej interakcie je značený  $\delta E$ . V tvare energetického spektra sa rozdielne hodnoty energie emitovaného  $E_S$  a absorbovaného kvanta  $E_A$  prejavia posunom medzi emisnou a absorpčnou krivkou

$$\begin{aligned} \Delta E_\delta &= E_S - E_A = (E_0 + (E_I)_A) - (E_0 + (E_I)_S) \\ &= -\frac{4\pi}{6}Ze^2(\langle R_e^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle)(|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2). \end{aligned} \quad (2.21)$$

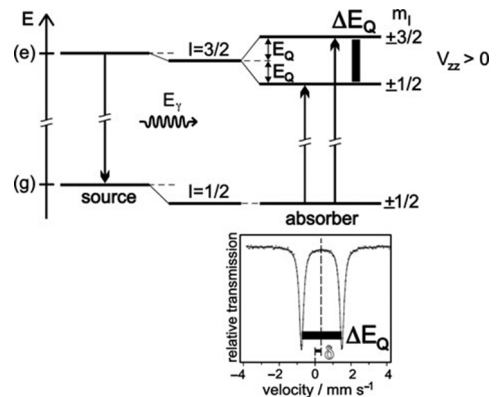
Za túto energiu zodpovedá izomérny posun rezonančnej absorpčnej krivky v mössbauerovskom spektre voči nulovej hodnote  $\delta$

$$\delta = c \frac{\Delta E_\delta}{(E_0)}, \quad (2.22)$$

kde  $c$  je rýchlosť svetla vo vákuu. Izomérny posun sa vzťahuje voči nejakému štandardu, obvykle voči  $\alpha\text{-}Fe$  (prípadne nitroprusidu sodnému). Potom index  $S$  vo vzorci 2.21 znamená daný štandard.



Obr. 2.4: Izomérny posun, prevzaté z [2]



Obr. 2.5: Kvadrupólové štiepenie, prevzaté z [2]

## Elektrostatická kvadrupólová interakcia

Kvadrupólový moment jadra  $Q_{ij}$  charakterizujúci odklon rozloženia jadrového náboja od sférickej symetrie predstavuje symetrický tenzor druhého rádu daný v (2.17) členom:

$$Q_{ij} = \int_{v_n} (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho_n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.23)$$

Voľbou vhodnej súradnicovej sústavy s uvážením nulovosti stopy tenzoru môžeme kvadrupólový moment popísať dvomi nezávislými diagonálnymi zložkami. V prípade osovo symetrického rozloženia náboja v jadre sa počet nezávislých zložiek tenzora redukuje na jedinú, nazývanú kvadrupólový moment jadra  $Q$

$$Q \equiv \frac{1}{e} \int_{v_n} (3z^2 - r^2) \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{e} \int_{v_n} (3 \cos^2 \theta - 1) r^2 \rho_n(r) dr d\theta, \quad (2.24)$$

kde  $z$  je osa symetrie,  $\theta$  polárny uhol medzi  $z$  a  $\vec{r}$  a  $z = r \cos \theta$ . Podľa rovnice (2.24) je  $Q$  pozitívny pre pretiahnuté rozloženie náboja v jadre, negatívny pre sploštené rozloženie náboja v jadre a nulový pre sférické rozloženie náboja v jadre. Jadrá so spinom  $I = 0, \frac{1}{2}$  majú nulový kvadrupólový moment.

Elektrostatická kvadrupólová interakcia je interakcia medzi kvadrupólovým momentom jadra a nehomogénnym elektrickým poľom v mieste jadra tvoreným asymetricky rozloženými elektrónmi vlastného elektrónového obalu a nábojmi okolitých atómov mriežky. Nehomogenita poľa je charakterizovaná tenzorom gradientu elektrického poľa  $V_{ij}$  (EFG tenzor) definovaným v (2.15). Použitím Laplaceovej diferenciálnej rovnice pre elektrostatický potenciál tvorený elektrónmi s nulovou pravdepodobnosťou výskytu v mieste jadra

$$\left( \sum_{i=1}^3 V_{ii} \right)_{r=0} = (\vec{\nabla} \vec{\nabla} V)_{r=0} = (\Delta V)_{r=0} = 0, \quad (2.25)$$

zistíme, že stopa symetrického tenzoru (2.25) je nulová. Označme diagonálne zložky tenzoru ako  $V_{11} = V_{xx}$  a podobne. Potom môžeme EFG tenzor charakterizovať pomocou dvoch nezávislých parametrov - najväčšou zložkou gradientu elektrického poľa tvoreného okolitými nábojmi v mieste jadra  $V_{zz}$  a parametrom asymetrie

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \in \langle 0, 1 \rangle \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (2.26)$$

určujúcim odchýlku od axiálne symetrického prípadu.

Ak uvážime, že stav jadra je daný hodnotami spinového kvantového čísla  $I$  a magnetického spinového kvantového čísla  $m_I$ , môžeme kvadrupólový moment jadra vyjadriť pomocou vzťahu

$$Q_{zz} = eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)}. \quad (2.27)$$

Dosadením (2.23) a (2.17) do (2.16) s uvážením (2.27) a vzájomnej závislosti diagonálnych zložiek tenzoru kvadrupólového momentu získame výraz pre energiu elektrostatickej kvadrupólovej interakcie

$$E_Q(I, m_I) = A Q \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \quad I > \frac{1}{2}, \quad (2.28)$$

pričom kvantové číslo  $m_I$  nadobúda hodnoty  $m_I = I, I+1, \dots, -(I-1), -I$  a  $A$  je parameter charakterizujúci nehomogenitu elektrického poľa v mieste jadra

$$A = eV_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \quad (2.29)$$

Kvadrupólová interakcia neodkrýva plne  $(2I+1)$ -degeneráciu jadrových stavov, pretože vzťah (2.28) obsahuje kvadrát magnetického spinového kvantového čísla. Preto stavy s rovnakým  $|m_I|$  zostávajú naďalej dvojnásobne degenerované, ako je znázornené na obrázku 2.5. Rozdiel medzi dvomi energetickými hladinami excitovaného stavu jadra so spinom  $I_e = \frac{3}{2}$  je

$$\Delta E_Q = E_{\pm\frac{3}{2}} - E_{\pm\frac{1}{2}} = \frac{A Q}{2}. \quad (2.30)$$

Základný stav s  $I_g = \frac{1}{2}$  má nulový kvadrupólový moment, a preto v nehomogénnom elektrickom poli zostáva nerozštiepený. Prechody medzi substavmi rozštiepeného excitovaného a základným stavom sa v mössbauerovskom spektre prejavujú dvomi rezonančnými krivkami (obrázok 2.5) o vzdialenosti

$$\Delta_Q = c \frac{\Delta E_Q}{E_0} = \frac{c}{E_0} \frac{A Q}{2}. \quad (2.31)$$

Hyperjemný parameter spektra  $\Delta_Q$  sa nazýva kvadrupólové štiepenie.

## 2.2.2 Magnetické hyperjemné interakcie

Magnetickú dipólovú interakciu jadra s nenulovým efektívnym magnetickým poľom  $\vec{B}_{eff}$  v mieste jadra popisuje Hamiltonián

$$\hat{H}_{m1} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \hat{\vec{B}}_{eff}, \quad (2.32)$$

kde  $\vec{\mu}$  je magnetický moment jadra. Efektívne pole  $\vec{B}_{eff}$  v mieste jadra je tvorené viacerými zložkami

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{dip} + \vec{B}_{hf}, \quad (2.33)$$

kde  $\vec{B}_{ext}$  je aplikované vonkajšie stacionárne magnetické pole,  $\vec{B}_{dip}$  dipolárne pole tvorené okolitými atómami a najväčší príspevok  $\vec{B}_{hf}$  je hyperjemné pole dané interakciou jadra s elektrónmi s nenulovou pravdepodobnosťou výskytu v mieste jadra (Fermiho kontaktná interakcia) a so spinmi a orbitálnymi magnetickými momentami elektrónov vlastného elektrónového obalu.



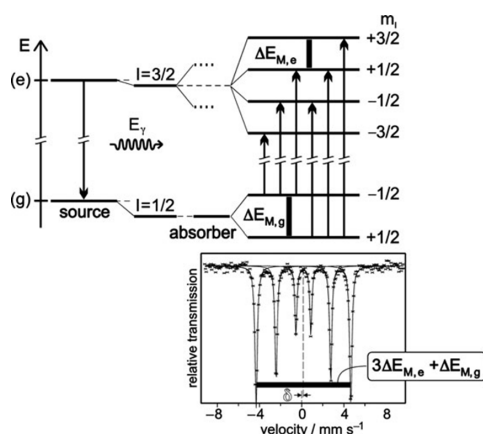
Vlastné energie zodpovedajúce Hamiltoniánu (2.32), o ktoré sa zmení energia jadrového stavu, sú pre  $I > 0$

$$E_M(I, m_I) = -\frac{m_I}{I} \mu B_{eff} \quad m_I = I, I+1, \dots, -(I-1), -I. \quad (2.34)$$

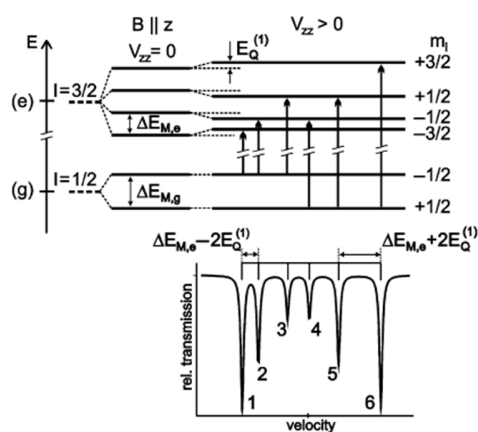
Energetické spektrum jadra s nenulovým magnetickým momentom  $\mu$  po započítaní magnetickej dipólovej interakcie je schematicky znázornené na obrázku 2.6. Magnetické pole  $\vec{B}_{eff}$  plne sníma  $(2I+1)$ -degeneráciu jadrových stavov, pretože energia posunu (2.34) závisí na prvej mocnine magnetického kvantového čísla  $m_I$ . Magnetický moment jadra  $^{57}\text{Fe}$  v základnom a excitovanom stave má rôznu veľkosť aj smer, preto sú magnetické spinové kvantové čísla excitovaných a základných energetických hladín uvedené v opačnom poradí. Energetický rozdiel  $\Delta E_M$  susedných hladín vrámci daného jadrového stavu je rovnaký

$$\Delta E_M = -\frac{\mu B_{eff}}{I}. \quad (2.35)$$

Povolené prechody medzi jadrovými hladinami základného a excitovaného stavu jadra sú dané výberovými pravidlami  $\Delta m_I = \pm 0, 1$ . Konkrétne pre izotop  $^{57}\text{Fe}$  je medzi zeemanovsky rozštiepenými energetickými hladinami excitovaného a základného stavu realizovaných 6 prechodov, ktoré sa v mössbauerovskom spektre prejavia charakteristickým sextetom (obrázok 2.6). Informácia o magnetickom rozštiepení excitovaného stavu je uložená v horizontálnej vzdialenosti minim dvoch rezonančných absorpčných kriviek značených zľava doprava 1–2, 2–3, 4–5, 5–6 a základného stavu v 2–4 a 3–5.



Obr. 2.6: Magnetické štiepenie, prevzaté z [2]



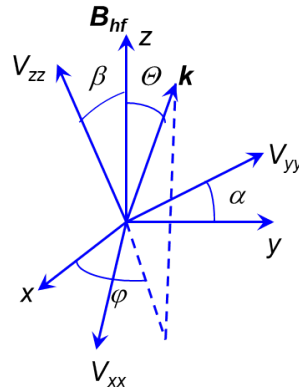
Obr. 2.7: Kombinované hyperjemné interakcie  $\Delta E_M \gg \Delta E_Q$ , prevzaté z [2]

### 2.2.3 Kombinované elektrické a magnetické hyperjemné interakcie

Vo väčšine prípadov sú jadrové stavy ovplyvňované všetkými interakciami súčasne. Jednou z výnimiek je napríklad  $\alpha - Fe$  používané pri kalibrácii mössbauerovského spektra, u ktorého je vďaka kubickej lokálnej symetrii kvadrupólový posun nulový. Elektrostatická monopólová interakcia je prítomná vždy a spôsobuje posun energetických hladín, ktorý sa prejaví izomérom posunom celého spektra. Vplyv elektrickej kvadrupólovej interakcie na excitovaný stav jadra  $^{57}Fe$  v magneticky usporiadaných látkach je obvykle voči magnetickej dipólovej omnoho slabší, a preto k nej môžeme pristupovať ako k malej poruche interakcie magnetickej. V prvom ráde poruchovej teórie sú potom vlastné hodnoty energie dané diagonálnymi členmi Hamiltoniánu [3]

$$E_{m_I m_I} = -q\mu_N B_{hf} m_I + \frac{1}{2} e V_{zz} Q \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} (3 \cos^2 \beta - 1 - \eta \sin^2 \beta \cos(2\alpha)), \quad (2.36)$$

kde  $\alpha$  a  $\beta$  sú uhly definované obrázkom 2.8.



Obr. 2.8:  $B_{hf}$  predstavuje smer hyperjemného poľa,  $V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}$  hlavné osi EFG tenzoru,  $k$  smer  $\gamma$  žiarenia

Energetický diagram jadrových stavov  $^{57}Fe$  v prvom ráde poruchového počtu je znázornený na obrázku 2.7. Na ľavej strane schémy je východzí stav magneticky rozštiepených hladín rovnaký ako na obrázku 2.6. Elektrická kvadrupólová interakcia vedie k posunu magneticky rozštiepených hladín excitovaného stavu o rovnakú hodnotu  $E_Q$  smerom hore a dole v závislosti na hodnote kvantových čísel  $I$  a  $m_I$ . Výsledná asymetria magneticky rozštiepeného mössbauerovského spektra je spôsobená rovnakým posunom vnútorných čiar spektra 2 až 5 k nižším rýchlostiam a vonkajších čiar 1 a 6 k vyšším rýchlostiam (platí za predpokladu  $V_{zz} > 0$ ). Informácia o rozštiepení spektra v dôsledku čistej magnetickej dipólovej interakcie je potom uložená v horizontálnej vzdialenosti minim dvojice absorpčných kriviek 2 – 3 alebo 4 – 5 a v dôsledku čistej elektrickej kvadrupólovej interakcie v rozdielnej vzdialenosti absorpčných kriviek 1 – 2 a 5 – 6.

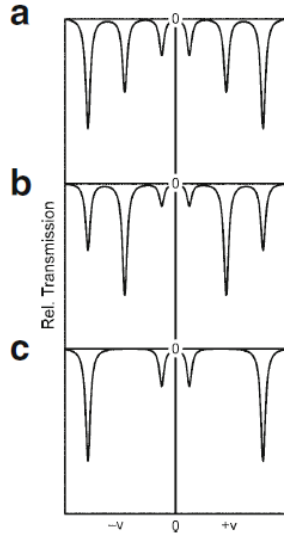
## Uhlová závislosť intenzít spektrálnych kriviek

Integrálne intenzity rezonančných absorpčných kriviek mössbauerovského spektra  $I_1$  až  $I_6$  sú dané pravdepodobnosťami jednotlivých prechodov medzi magnetickými substavmi. Podľa kvantovej teórie sú hodnoty týchto pravdepodobností dané kvadrátom Klebsch-Gordonových koeficientov

$$\begin{aligned} I_1 = I_6 &= \frac{9}{4}(1 + \cos^2 \theta) && \text{prechody } |\Delta m_I| = 1 \\ I_2 = I_5 &= 3 \sin^2 \theta && \text{prechody } \Delta m_I = 0 \\ I_3 = I_4 &= \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta) && \text{prechody } |\Delta m_I| = 1, \end{aligned} \quad (2.37)$$

kde  $\theta$  je uhol, ktorý zvierá vektor intenzity magnetického poľa  $\vec{B}_{eff}$  so smerom  $\gamma$ -žiarenia. Pre pomery integrálnych intenzít platia vzťahy

$$\begin{aligned} I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 : I_6 &\equiv 3 : b : 1 : 1 : b : 3 \\ b &= \frac{4 \sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} \quad b \in \langle 0, 4 \rangle, \end{aligned} \quad (2.38)$$



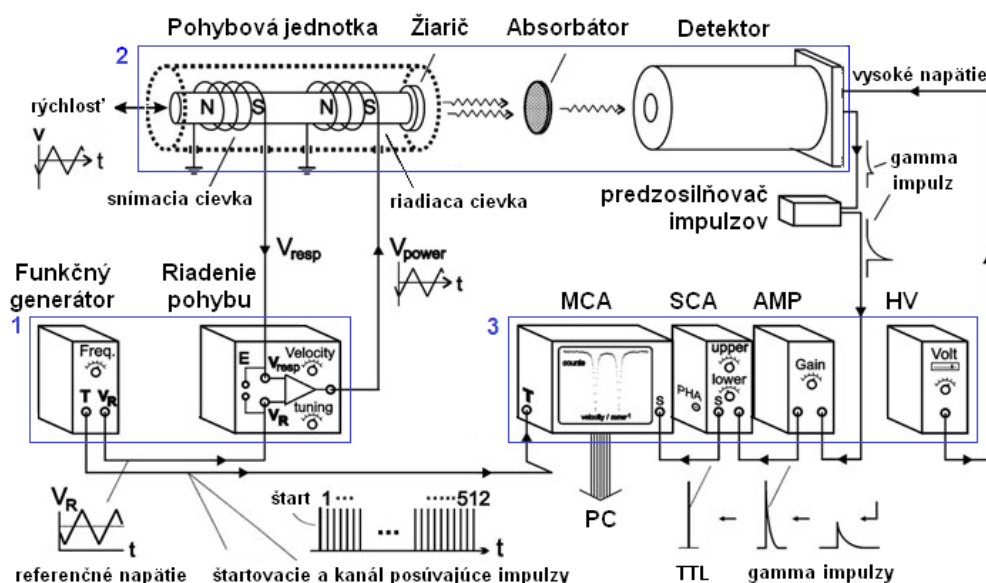
Pri náhodnom rozdelení orientácie lokálnych magnetických momentov (polí) voči smeru  $\gamma$ -žiarenia u práškových (polykryštálických) alebo magneticky neusporiadaných vzoriek musíme vzťah pre parameter  $b$  v (2.38) vystredovať cez guľu. V tomto prípade nadobúda parameter  $b$  konštantnú hodnotu 2 a jednoduché magneticky rozštiepené mössbauerovské spektrum má tvar 2.9a. V prípade, že uhlové rozdelenie nie je náhodné, závisí hodnota parametru  $b$  od uhlu  $\theta$ . Pre  $\theta = \frac{\pi}{2}$  je  $b = 4$  a spektrum má tvar 2.9b. K vymiznutiu druhej a piatej čiary (obrázok 2.9c) dochádza v dôsledku paralelnej geometrie experimentu, kedy uhol  $\theta = 0 \vee \pi$ .

Obr. 2.9: Mössbauerovské spektrá s hodnotami parametru  $b = 2$  (a), 4 (b) a 0 (c), prevzaté z [2]

# 3. Experimentálna technika

## 3.1 Mössbauerov spektrometer

Na obrázku 3.1 je znázornená bloková schéma experimentálneho usporiadania používaného pre merania mössbauerovského spektra v transmisnom móde. V modrých blokoch sú vyznačené tri hlavné časti spektrometra: 1. riadiaci systém, 2. pohybový a detekčný systém a 3. systém zberu a spracovania dát. V ďalšom texte sú podrobnejšie popísané jednotlivé funkčné prvky a princíp fungovania spektrometra.



Obr. 3.1: Bloková schéma usporiadania experimentu

Digitálny funkčný generátor vytvára oscilujúce referenčné napätie s frekvenciou  $f \sim 20 \text{ Hz}$  v trojuholníkovom tvare pre jednotku riadenia pohybu ( $V_R$  output) a série triggerovacích impulzov ( $T$  output), ktoré zahajujú a synchronizujú zber a stredovanie dát v multikanálovom analyzátore (MCA). Jednotka riadenia pohybu napája budiacu (riadiacu) cievku pohybovej jednotky ( $V_{power}$ ), na ktorej je upevnený radioaktívny Mössbauerov zdroj  $\gamma$ -kvant. Elektromechanický rýchlostný prevodník zabezpečuje jeho periodický pohyb dopredu a dozadu s konštantným zrýchlením a tým kontrolovane moduluje energiu  $\gamma$ -žiarenia prostredníctvom Dopplerovho efektu

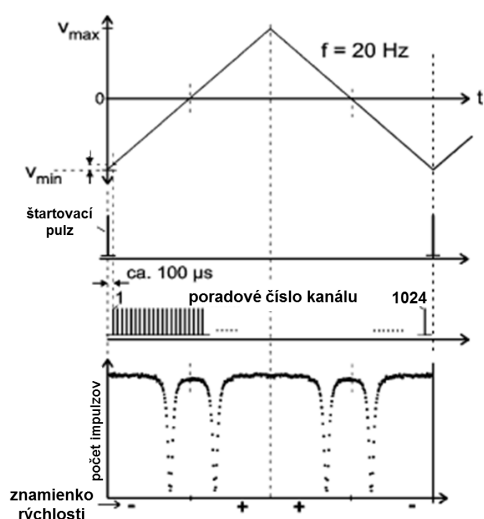
$$E'_\gamma = E_\gamma \pm \frac{v}{c} E_\gamma, \quad (3.1)$$

kde  $E_\gamma$  je energia emitovaného  $\gamma$ -kvanta pri nulovej rýchlosti zdroja  $v$ ,  $E'_\gamma$  je modifikovaná energia a  $c$  rýchlosť svetla vo vákuu. Napätie indukované na výstupe snímačej cievky ( $V_{resp}$ ) odrážajúce aktuálny pohyb zdroja je porovnávané s referenčným napätím a na základe ich rozdielu

(chybový signál) riadiaca jednotka vysiela korekčný signál, ktorým buďdiaca cievka kompenzuje deviáciu pohybu. K najväčšej odchýlke od trojuholníkového profilu rýchlosti dochádza v bodoch obratu kvôli náhlej zmene zrýchlenia zdroja a amplitúda rýchlosti by preto mala byť nastavená tak, aby v tejto oblasti neboli pozorované rezonančné píky.

Transmisné mössbauerovské spektrá jadier  $^{57}\text{Fe}$  vo vzorkách boli získané použitím zdroja obsahujúceho izotop  $^{57}\text{Co}$  difundovaný v *Rh* matici. Polčas rozpadu  $^{57}\text{Co}$  je 270 dní a rozpadá sa K záchytnom na  $^{57}\text{Fe}$  v excitovanom stave ( $I = \frac{5}{2}$ ) s energiou  $136\text{ keV}$ , v ktorom zotrúva  $8,7\text{ ns}$ . Jadro  $^{57}\text{Fe}$  potom prechádza buď priamo do základného stavu ( $I = \frac{1}{2}$ ) vyžiarením  $\gamma$ -fotónu o energii  $136\text{ keV}$  (15 %) alebo cez  $14,4\text{ keV}$  Mössbauerov excitovaný stav ( $I = \frac{3}{2}$ ) vyžiarením  $122\text{ keV}$  fotónu a následne s polčasom  $97,8\text{ ns}$  fotónu o energii  $14,4\text{ keV}$  (85 %). Kvôli vysokej pravdepodobnosti rozpadu Mössbauerovho stavu vnútornou konverziou bez radiačného prechodu, len 11 % vzniknutých jadier  $^{57}\text{Fe}$  emituje želaný  $\gamma$ -fotón s energiou  $14,4\text{ keV}$ . Emisné spektrum  $^{57}\text{Co}$  obsahuje aj ďalšie energetické maximá prislúchajúce elektrón-dierovej rekombinácii v K obale atómu a röntgenovej fluorescencii ródia [2].

$\gamma$ -fotóny emitované jadrami  $^{57}\text{Fe}$  absorbátora prichádzajúce do detektora sú konvertované na elektrické impulzy. Signály z detektora sú potom zosilnené v predzosilňovači a vytvarované v zosilňovači (AMP) tak, aby výška pulzu odrážala energiu dopadajúceho fotónu, pričom impulzom okolo  $14,4\text{ keV}$  sú priradené napätia v rozmedzí  $1 - 10\text{ V}$ . Pomocou jednonálového analyzátoru (SCA) sú prichádzajúce impulzy selektívne vytriedené a prevedené do digitálnej podoby. Vhodným výberom okna prepúšťajúceho impulzy istej výšky je možné výrazne potlačiť nerezonančné impulzy žiarenia z pozadia (šum).



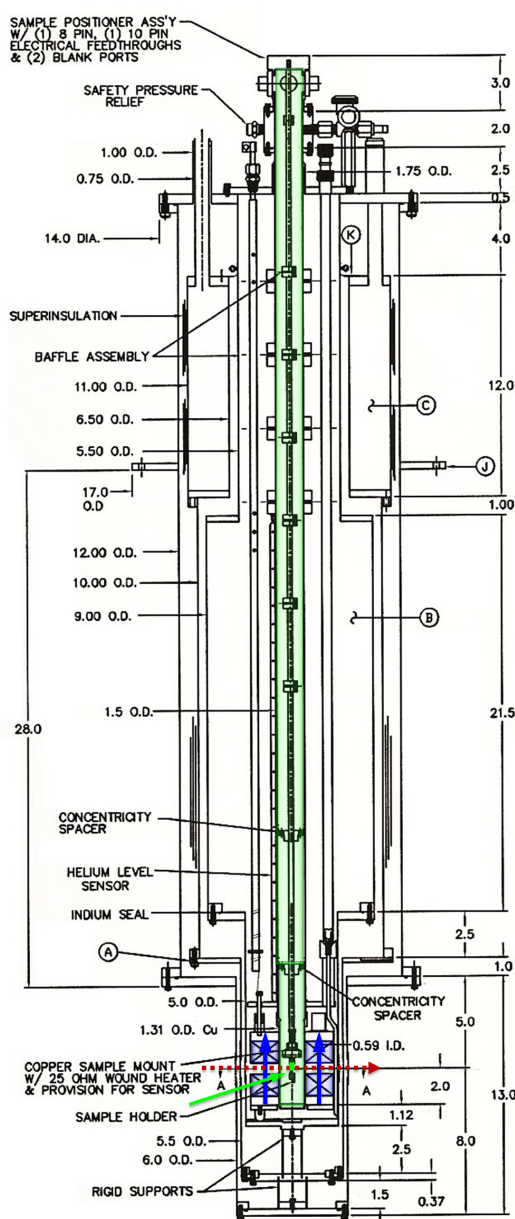
Obr. 3.2: Synchronizácia zberu dát s rýchlosťou pohybu zdroja žiarenia multikanálovým analyzátorom, prevzaté z [2]

Impulzy o rezonančnej energii sú zbierané v multikanálovom analyzátoe. Analyzátor priradí impulzom podľa rýchlosti zdroja adresu jedného z 1024 kanálov v pamäti a pričíta ho k obsahu. Záznam elektrických impulzov musí byť zosynchronizovaný s pohybom zdroja ako je znázornené na obrázku 3.2. Štartovací impulz z funkčného generátora synchronizovaný s referenčným napätím pre pohybovú jednotku zahajuje zber dát otvorením prvého kanálu pri minimálnej rýchlosti zdroja. Po tomto impulze nasleduje sled 1024 kanálov posúvajúcich impulzov s presným časovým rozostupom. Po uzavretí posledného kanála MCA zahájí nový cyklus. Na konci merania sú hodnoty

uložené v jednotlivých kanáloch MCA pamäte reprezentujúce mössbauerovské spektrum v počte impulzov ako funkcie čísla kanála alebo rýchlosti pohybu zdroja prenesené do počítača (PC) pre ďalšie spracovanie. Pred samotnou analýzou spektra je nutné zredukovať dáta zložením asymetrických zrkadlových obrazov spektra nameraných pri pohybe zdroja vpred a vzad.

Energetický rozsah spektrometra je kalibrovaný pomocou mössbauerovského spektra absorbéru so známym hyperjemným štiepením, v našom prípade čistým kryštalickým  $\alpha$ -Fe s priestorovo centrovanou kubickou mriežkou pri izbovej teplote.

### 3.2 Kryostat



Obr. 3.3: Schéma kryostatu

Pre meranie mössbauerovských spektier vzoriek pri nízkych teplotách a v externom poli bol použitý kryostat Model 12CNDT-6T Mössbauer Insert firmy Janis Research Co. (rok výroby 1997) schematicky zobrazený na obrázku 3.3. Kryostat využíva vzájomne kolmé usporiadanie  $\gamma$ -žiarenia (červená šípka) a externého magnetického poľa (modré šípky). Umožňuje meranie mössbauerovských spektier od teploty kvapalného hélia do 300 K pri aplikovanom magnetickom poli do 6 T.

Meraná vzorka je umiestnená na držiaku v spodnej časti kryostatu (zelená šípka). Cez okienka z mylarovej fólie pokovenej vrstvou hliníku je umožnený prechod  $\gamma$ -žiarenia z radiačného zdroja na vzorku a následne sekundárneho žiarenia do detektora. Priestor vzorky (zelený) je čerpaný pomocou turbomolekulárnej vývevy Pfeiffer Vacuum a tlak kontrolovaný tlakovým senzorom. Chladenie vzorky je zabezpečené pomocou výmenného plynu (hélium) napusteného do priestoru vzorky. Konštantná teplota na vzorku je regulovaná teplotným regulátorom firmy LakeShore model 332 pomo-

cou teplotného čidla CERNOX, ktoré nie je citlivé na používané veľkosti magnetického poľa, a ohrevom vzorky pomocou odporového drôtu. Supravodivý magnet (modrý) je napájaný zdrojom Bipolar Superconducting Magnet Power Supply firmy Cryomagnetics, Inc. Hladina hélia v kryostate je kontrolovaná supravodivým hladinomerom Liquid Cryogen Level Monitor firmy Cryomagnetics, Inc. Héliový kryostat je uložený v dusíkovej vaňi slúžiacej ako radiačný štít, ktorý podstatne znižuje tepelný tok  $Q$  z okolia o laboratórnej teplote  $T_2$  do kryostatu o teplote  $T_1$

$$Q = \sigma ES(T_2^4 - T_1^4) \quad T_2 > T_1, \quad (3.2)$$

kde  $\sigma$  je Stefan-Boltzmannova konštanta  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ,  $E$  konštanta charakterizujúca dané experimentálne podmienky a  $S$  plocha oddeľujúca prostredia s odlišnou teplotou [4].

### 3.3 Fitačný software

Získané spektrá boli preložené fitačným programom *CONFIT2000*, ktorého autormi sú J. Kučera, V. Veselý a T. Žák [5]. Táto aplikácia umožňuje komplexné spracovanie mössbauerovských spektier, kalibráciu spektier na čisté železo ( $\alpha\text{-Fe}$ ), určenie pozadia a zadanie jednotlivých komponent vyplývajúcich zo zvoleného modelu. Je možné použiť jednotlivé čiary (singlety) i multiplety (dublety alebo sextety). Dublety umožňujú zaviesť distribúciu kvadrupólového štiepenia a sextety distribúciu magnetického štiepenia. V oboch prípadoch má distribúcia Gaussov profil a je predpokladané, že kvadrupólová interakcia je omnoho slabšia než magnetická. Pokiaľ je nutné uvažovať konečnú hrúbku vzorky, zavedie sa výpočet transmisného integrálu.

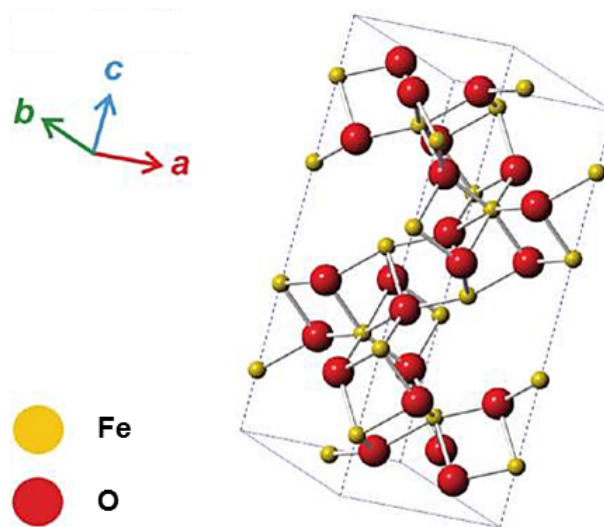


# 4. Synteticky vyrábané nanočastice

## 4.1 Polymorfizmus oxidu železitého $Fe_2O_3$

Kryštalická forma oxidu železitého  $Fe_2O_3$  existuje v štyroch rôznych polymorfoch ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  a  $\epsilon$ ). Zatiaľ čo metastabilný maghemit  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  a termodynamicky stabilný hematit  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  sú voľne nachádzané v prírode, polymorfy  $\beta$ - $Fe_2O_3$ ,  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  boli pripravené iba synteticky termálnymi transformáciami v oxidačnej atmosfére materiálov obsahujúcich železo.  $\epsilon$ -fázu  $Fe_2O_3$  je možné pripraviť vo forme nanočastíc, tenkých ihličiek alebo vo forme tenkej epitaxnej vrstvy [6]. Štruktúrne a magnetické vlastnosti, mechanizmy termálnych transformácií a aplikácie jednotlivých polymorfov sú diskutované v prehľadovom článku [7].

Najbežnejší polymorf hematit  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  má hexagonálnu štruktúru korundového typu (obrázok 4.1) patriacu do priestorovej grupy  $R\bar{3}c$  so šiestimi formulami pre základnú bunku. Mriežkové parametre sú  $a = 5,0356 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,7489 \text{ \AA}$ .



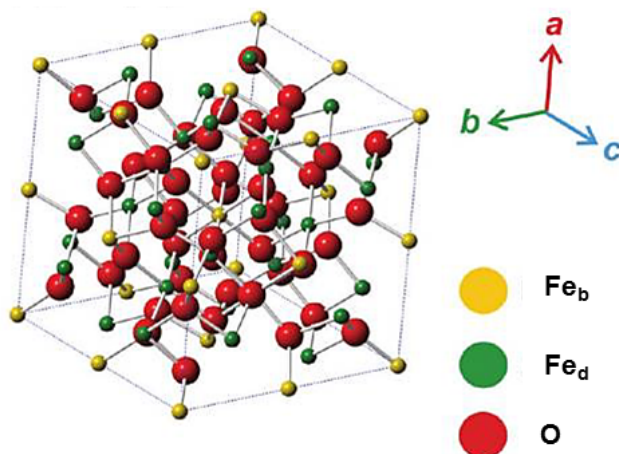
Obr. 4.1: Štruktúra  $\alpha$ -fázy  $Fe_2O_3$ , prevzaté z [8]

Pri nízkych teplotách pod Morinovým prechodom ( $T < 260 \text{ K}$ ) je magnetická štruktúra hematitu antiferomagnetická so spinmi v oboch podmriežkach orientovanými v smere osi  $c$ . Pri Morinovom prechode  $T_M \approx 260 \text{ K}$  dochádza k stáčeniu spinov o  $90^\circ$  zo smeru  $c$  do bazálnej roviny, pri ktorom dochádza k destabilizácii antiferomagnetického usporiadania a stáva sa slabo feromagnetické. Nad Neelovou teplotou  $T_N \approx 950 \text{ K}$  hematit stráca magnetické usporiadanie a prechádza do paramagnetického stavu. Morinova teplota  $T_M$  a šírka prechodu je ovplyvnená mnohými faktormi ako veľkosť častíc, povrchové efekty, mriežkové defekty a substitúcie, tlak a externé magnetické pole. Vzájomný pomer



slabo feromagnetickú a antiferomagnetickú fázu v nanočasticiach závisí na veľkosti a pre nanočastice pod  $\sim 20\text{ nm}$  nedochádza k Morinovmu prechodu a zostávajú slabo feromagnetické až do teploty kvapalného hélia. Pri veľkostiach menších ako  $\sim 8\text{ nm}$  vykazujú častice pri izbovej teplote superparamagnetické chovanie [9].

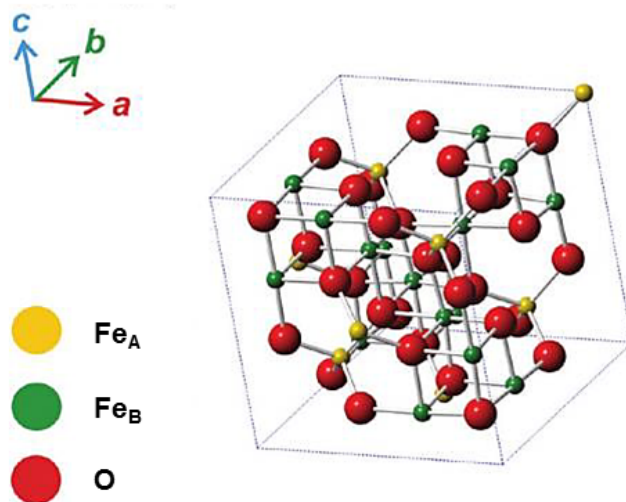
Druhý polymorf  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  má priestorovo centrovanú kubickú štruktúru (obrázok 4.2) s mriežkovou konštantou  $a = 9,404\text{ \AA}$ , patriacu do priestorovej grupy  $Ia\bar{3}$ .



Obr. 4.2: Štruktúra  $\beta$ -fázy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , prevzaté z [8]

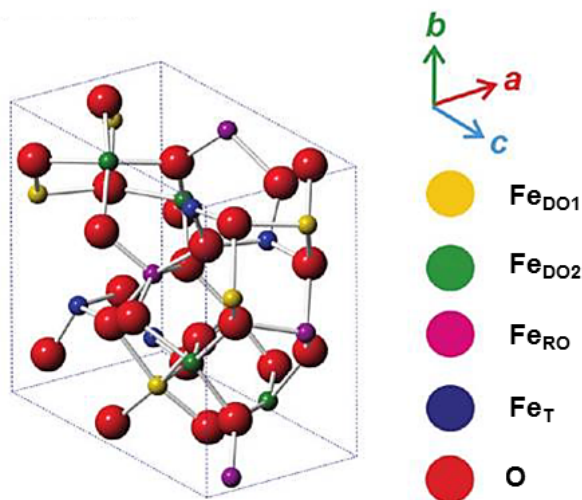
Základná bunka obsahuje 16 formúl s železitými kationmi v dvoch neekvivalentných oktaedrických polohách,  $3/4\text{ Fe}^{3+}$  iónov obsadzujú  $d$  polohy s  $C_2$  symetriou ( $\text{Fe}_d$ ) a  $1/4\text{ Fe}^{3+}$  iónov zaberá  $b$  polohy s  $C_{3i}$  symetriou ( $\text{Fe}_b$ ). Pri izbovej teplote je  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  magneticky neusporiadaný a mössbauerovské spektrum vykazuje iba čisté kvadrupólové štiepenie (dublet), čím je ľahko odlíšiteľný od ostatných magneticky usporiadaných polymorfov. Do antiferomagnetického stavu prechádza pri  $T_N \approx 110\text{ K}$  [10].  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je termodynamicky nestabilný a pri teplotách okolo  $500\text{ °C}$  sa transformuje na stabilný hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  má inverznú spinelovú štruktúru (obrázok 4.3) s kubickou základnou bunkou a mriežkovou konštantou  $a = 8,351\text{ \AA}$ , patriacu do priestorovej grupy  $P4_132$ . V maghemite podobne ako v magnetite obsadzujú železné ióny tetraedrické A ( $\text{Fe}_A$ ) a oktaedrické B ( $\text{Fe}_B$ ) polohy. Formálne môžeme maghemit popísať ako magnetit so vzorcom  $(\text{Fe})[\text{Fe}_{5/3}\square_{1/3}]\text{O}_4$ , ktorý má  $1/3$  kationov v oktaedrických polohách nahradených vakanciami kompenzujúcimi prebytok kladného náboja. Z magnetického hľadiska je maghemit kolineárne feromagnetikum. Curieho teplota prechodu do paramagnetického stavu nemôže byť experimentálne určená, pretože  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je termálne nestabilný a pri vyššej teplote sa transformuje na hematit. Pre veľmi malé častice umiestnené v  $\text{SiO}_2$  matrici a vysoké žihacie teploty ( $T = 1000 - 1300\text{ °C}$ ) bola pri tejto štruktúrálnej transformácii zaznamenaná intermediálna  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fáza [6].



Obr. 4.3: Štruktúra  $\gamma$ -fázy  $Fe_2O_3$ , prevzaté z [8]

$\epsilon$ -fáza oxidu železitého má ortorombickú štruktúru (obrázok 4.4) s priestorovou grupou  $Pna2_1$  a mriežkovými parametrami  $a = 5,072 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,736 \text{ \AA}$  a  $c = 9,418 \text{ \AA}$ . V základnej bunke sa nachádza 8 formúl  $Fe_2O_3$ .

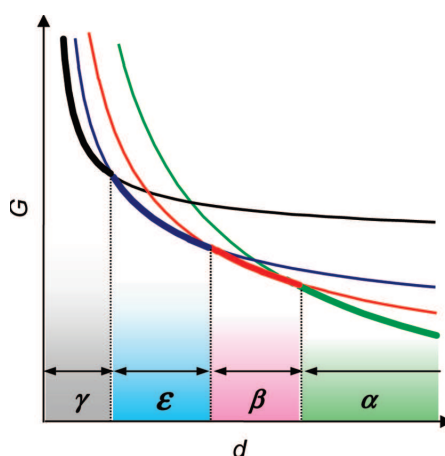


Obr. 4.4: Štruktúra  $\epsilon$ -fázy  $Fe_2O_3$ , prevzaté z [8]

Katióny  $Fe^{3+}$  obsadzujú tri kryštalograficky neekvivalentné oktaedrické (deformované  $Fe_{DO1}$ ,  $Fe_{DO2}$ , pravidelná  $Fe_{RO}$ ) a jednu tetraedrálnu polohu ( $Fe_T$ ). Z hľadiska magnetických vlastností je  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  nad spinovým reorientačným prechodom ( $T_S \approx 150 \text{ K}$ ) kolíneárne ferimagnetikum so štyrmi magnetickými podmriežkami s magnetizáciami  $M_{DO1}$ ,  $M_{DO2}$ ,  $M_{RO}$  a  $M_T$  orientovanými pozdĺž osi  $a$ . Magnetizácie  $M_{DO2}$  a  $M_{RO}$  sú vzájomne paralelné, zatiaľ čo  $M_{DO1}$  a  $M_T$  sú k obom antiparalelné. Curieho teplota prechodu do paramagnetického stavu je  $T_C \approx 490 \text{ K}$ . Veľkosti magnetických momentov pri teplote  $T = 200 \text{ K}$  sú  $m(Fe_{DO1}) = -3,9 \mu_B$ ,  $m(Fe_{DO2}) = 3,9 \mu_B$ ,  $m(Fe_{RO}) = 3,7 \mu_B$  a  $m(Fe_T) = -2,4 \mu_B$ . Magnetické momenty prislúchajúce katiónom  $Fe^{3+}$

v oktaedrických polohách  $DO1$  a  $DO2$  sa kompenzujú vďaka antiparalelnému usporiadaniu a výslednú hodnotu magnetizácie na katión železa  $\sim 0,3\mu_B$  určujú len nevykompenzované magnetické momenty  $Fe^{3+}$  v oktaedrálnjej  $RO$  a tetraedrálnjej  $T$ -polohe [11].

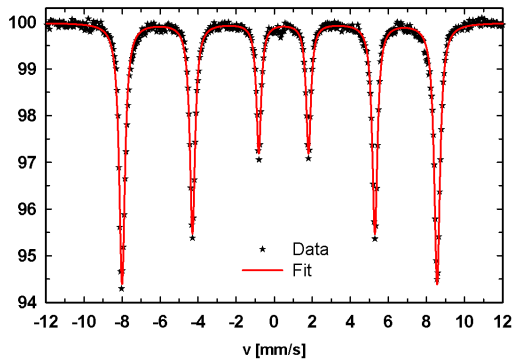
Mechanizmus premeny  $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \epsilon-Fe_2O_3/\beta-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$  nie je doteraz plne pochopený a silne závisí na podmienkach prípravy, veľkosti východzích častíc  $\gamma-Fe_2O_3$  a stupni hromadenia. Kvôli značnej termálnej nestabilite a distribúcií veľkostí nanočastíc nie je jednoduché pripraviť čistú  $\epsilon$ -fázu. Zatiaľ boli dosiahnuté len metódy prípravy zmesi  $\epsilon-Fe_2O_3$  s  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $\beta-Fe_2O_3$  a  $\gamma-Fe_2O_3$  s rôznymi pomermi fáz v závislosti na použitom prekuzore a podpornej matici. S ohľadom na veľkosť voľnej energie (obrázok 4.5) môže  $\epsilon$ -fáza vznikáť len v obmedzenom intervale polomeru nanočastíc [12, 13].



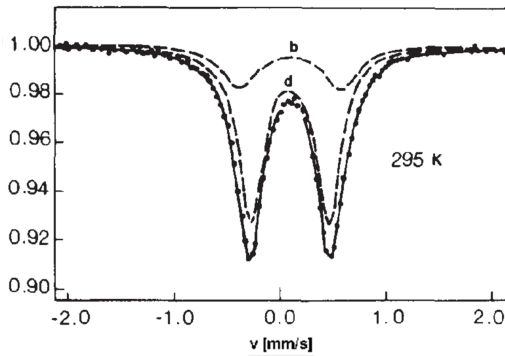
Obr. 4.5: Schematická závislosť voľnej energie na polomere častíc  $Fe_2O_3$ , čierna krivka reprezentuje voľnú energiu  $\gamma-Fe_2O_3$ , modrá  $\epsilon-Fe_2O_3$ , červená  $\beta-Fe_2O_3$  a zelená  $\alpha-Fe_2O_3$ , tučná krivka naznačuje najstabilnejšiu fázu v danom rozmedzí polomeru častíc, prevzaté z [13]

Jednou z metód vhodných na určenie obsahu jednotlivých polymorfov vo vzorkách je práve Mössbauerova spektroskopia. V mössbauerovskom spektre meranom pri izbovej teplote môže byť obsah  $\alpha-Fe_2O_3$  rozpoznaný pomocou charakteristického sextetu (4.6a) s hyperjemnými parametrami:  $\delta = 0,37\text{ mm/s}$ ,  $\Delta_Q = -0,21\text{ mm/s}$ ,  $B_{hf} = 51,7\text{ T}$ .

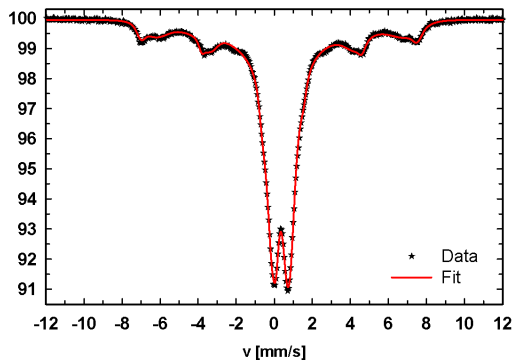
Mössbauerovské spektrum  $\beta$ -fázy pri izbovej teplote (obrázok 4.6b) obsahuje dva dublety s relatívnymi intenzitami v pomere 3 : 1. Hyperjemné parametre odpovedajúce dubletu pre  $d$  polohu sú  $\delta = 0,37\text{ mm/s}$ ,  $\Delta_Q = 0,69\text{ mm/s}$  a pre  $b$  polohu  $\delta = 0,37\text{ mm/s}$ ,  $\Delta_Q = 0,90\text{ mm/s}$ . Prekrývajúce sa dublety s rovnakým izomerným posunom a blízkym kvadrupólovým štiepením v mössbauerovskom spektre je problematické rozlíšiť, preto sa spektrum obvykle fituje jediným dubletom s parametrami  $\delta = 0,37\text{ mm/s}$ ,  $\Delta_Q = 0,75\text{ mm/s}$ . Hyperjemné parametre patriace dvom sextetom v spektre  $\gamma-Fe_2O_3$  pri izbovej teplote sú  $\delta = 0,27\text{ mm/s}$ ,  $\Delta_Q = 0\text{ mm/s}$ ,  $B_{hf} = 48,8\text{ T}$  pre  $A$  polohu a  $\delta = 0,41\text{ mm/s}$ ,  $\Delta_Q = 0\text{ mm/s}$ ,  $B_{hf} = 49,9\text{ T}$  pre  $B$  polohu s pomerom relatívnych intenzít 3 : 5. Z rovnakých dôvodov ako u  $\beta-Fe_2O_3$  sú obvykle nahradené jediným sextetom



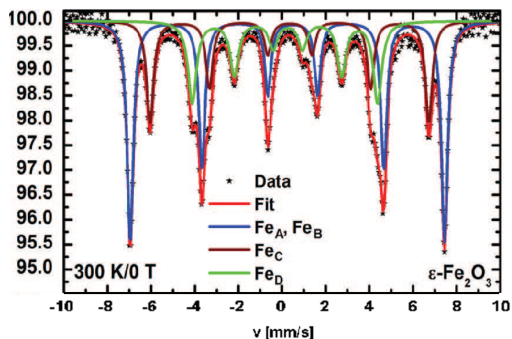
(a)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , komerčný 99,9999 %



(b)  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , prevzaté z [10]



(c)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , nanočastice



(d)  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , prevzaté z [14]

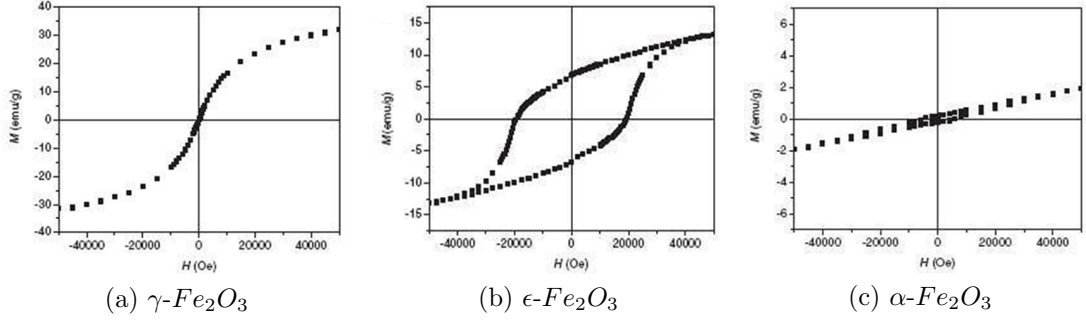
Obr. 4.6: Mössbauerovské spektrá jednotlivých  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fáz meraných pri  $T = 300\text{ K}$ ,  $B = 0\text{ T}$

s parametrami  $\delta = 0,34\text{ mm/s}$ ,  $\Delta_Q = 0\text{ mm/s}$ ,  $B_{hf} = 50\text{ T}$ . Ultrajemné nanočastice pri izbovej teplote môžu v závislosti na veľkosti v spektre 4.6c vykazovať relaxačné efekty prejavujúce sa rozšírením čiar sextetu, ktorý pre superparamagnetické častice prechádza v široký dublet [15]. V našom prípade, kedy sú v nosnej matici obklopené magnetickými nanočasticami  $\epsilon$ -fáze, môže dôjsť aj k ich čiastočnej polarizácii, ktorá sa v spektre prejaví prítomnosťou sextetu. Takéto spektrum je zložitá na fitáciu (musí sa pristúpiť na rôzne aproximácie). Pre určenie obsahu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vo vzorke je vhodné použiť aj iné charakterizačné metódy - napr. magnetizačné krivky a röntgenovou difrakciou.

Mössbauerovské spektrum  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pri izbovej teplote je tvorené štyrmi sextetmi s rovnakou relatívnou intenzitou a hyperjennými parametrami  $\delta = 0,37 - 0,39\text{ mm/s}$ ,  $\Delta_Q = 0 - (-0,3)\text{ mm/s}$ ,  $B_{hf} = 39,5 - 45,0\text{ T}$  pre oktaedrické polohy a  $\delta = 0,21\text{ mm/s}$ ,  $\Delta_Q$  je blízke nule,  $B_{hf} = 26,2\text{ T}$  pre tetraedrickú polohu [7].

Na obrázku 4.7 sú znázornené magnetizačné krivky typické pre nanočastice jednotlivých fáz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pri izbovej teplote. Maghemit 4.7a je ferimagnetický materiál s vysokou hodnotou magnetizácie pri nasýtení  $M_S \approx 69\text{ Am}^2/\text{kg}$  ( $\text{emu/g}$ ), remanenciu  $M_R \approx 20\text{ Am}^2/\text{kg}$  a hodnotou koercitivity len  $H_C \approx 0,017\text{ T}$  (nanočastice s priemernou veľkosťou  $39\text{ nm}$  pri  $300\text{ K}$ ) kvôli nízkej magnetokryštalickej anizotropii [16]. Hysterézná krivka na obrázku 4.7b je charakte-

ristická pre  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s vysokou hodnotou koercitívneho poľa  $H_C \approx 2T$ , ktorá je spôsobená silnou magnetokryštalickou anizotropiou. Pri aplikovanom poli  $B = 7T$  dosahuje  $\epsilon$ -fáza magnetického nasýtenia  $M_S \approx 15 \text{ Am}^2/\text{kg}$  [17] a hodnota remanencie je  $M_R \approx 7,5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ .  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  je slabé feromagnetikum, parametre hysteréznej krivky 4.7c sú  $M_S \approx 2 \text{ Am}^2/\text{kg}$  pri  $B = 5T$ ,  $M_R \approx 0,2 \text{ Am}^2/\text{kg}$  a  $H_C \approx 0,2T$ .  $\beta$ -fáza pri izbovej teplote nie je magneticky usporiadaná.



Obr. 4.7: Hysterézne krivky nanočastíc jednotlivých polymorfov  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  merané pri teplote  $T = 300 \text{ K}$ , prevzaté z [17]

## 4.2 Nanočastice a superparamagnetizmus

Vlastnosti magnetických nanočastíc (častice s veľkosťou pod  $\sim 100 \text{ nm}$ ) sa výrazne líšia od objemových materiálov, čo súvisí s rastúcim vplyvom povrchových vrstiev pri zmenšovaní veľkosti častíc. Objemové a povrchové príspevky magnetickej energie závisia na  $r^3$  a  $r^2$ , a teda povrchová energia klesá omnoho pomalšie. So znižujúcou sa veľkosťou častíc sa doménová štruktúra častíc mení z multidoménovej cez niekoľkodoménovú až na jednodoménovú. Energia potrebná na pretočenie spinov jednodoménovej častice je omnoho väčšia než energia potrebná k pohybu doménových stien u objemného materiálu, čo sa prejaví nárastom koercitivity makroskopického systému. Pokiaľ je magnetokryštalová energia porovnateľná s energiou teplotných fluktuácií, začne smer magnetizácie spontánne fluktuovať (superparamagnetický stav) s relaxačným časom

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

kde hodnota faktoru  $\tau_0$  je pre feromagnetické a ferimagnetické materiály rádovo  $10^{-9} - 10^{-11} \text{ s}$  [18],  $V$  je objem častíc,  $k_B$  Boltzmanova konštanta,  $T$  termodynamická teplota a  $K_{eff}$  efektívna magnetická anizotropná konštanta, ktorá za predpokladu sférických častíc s priemerom  $d_0$ , stúpa s klesajúcou veľkosťou častíc ako

$$K_{eff} = K_b + \frac{6}{d_0} K_s, \quad (4.2)$$



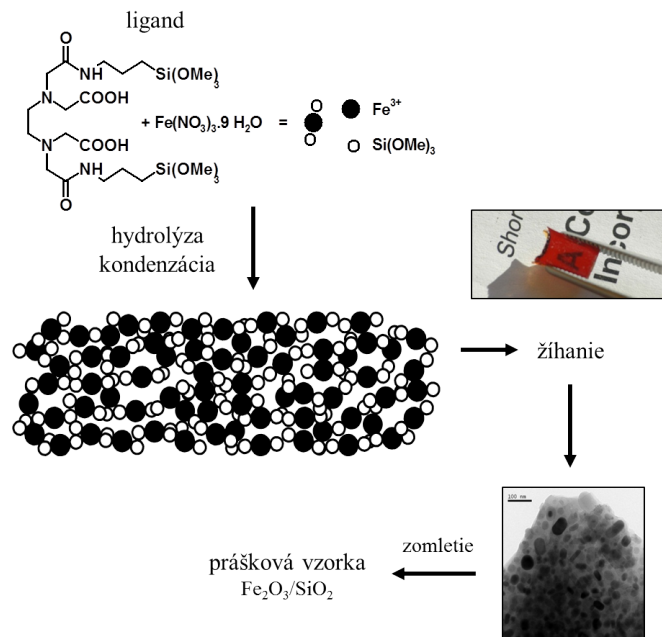
kde  $K_b$  a  $K_s$  je objemová a povrchová hustota anizotropnej energie. Blokovacia teplota  $T_B$ , pri ktorej nanočastica prechádza do superparamagnetického stavu, je okrem skúmaného súboru častíc závislá aj na časovom okne metódy  $\tau_m$

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)}, \quad (4.3)$$

( $T_B$  zodpovedá rovnosti  $\tau_m = \tau$  v rovnici (4.3)). Fluktuácia magnetizácie superparamagnetických nanočastíc je omnoho rýchlejšia než  $\tau_m \approx 10^{-7}$  s Mössbauerovej spektroskopie [19], preto je stredná hodnota hyperjemného magnetického poľa na jadrách  $^{57}\text{Fe}$  nulová a v mössbauerovskom spektre môžeme namiesto sextetu pozorovať dublet.

### 4.3 Sol-gel metóda prípravy nanočastíc

Nanočastice  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  môžu byť pripravené termálnou dekompozíciou (rozkladom) alebo oxidáciou vhodného železo-obsahujúceho prekurzora. V prípade sol-gel je použitá zmes materiálu obsahujúceho železo s kremíkovými alkoksidmi, tvoriacimi podpornú maticu, ktorá zahriatím na určitú teplotu formuje nanokompozitný materiál  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Vyššie koncentrácie  $\epsilon$ -fázy (nad 70 % obsahu v zmesi) je možné dosiahnuť použitím amorfnej kremíkovej matrice s vysoko poréznu štruktúrou. Póry definovanej veľkosti poskytujú nukleačné centrá pre rast nanokryštálov, výrazne obmedzujú ich zhlukovanie a zapúzdrením nanočastíc do organického obalu zlepšujú ich termálnu stabilitu. Priestorové obmedzenie rastu nanočastíc je rozhodujúcim faktorom pre vznik  $\epsilon$ -fázy.



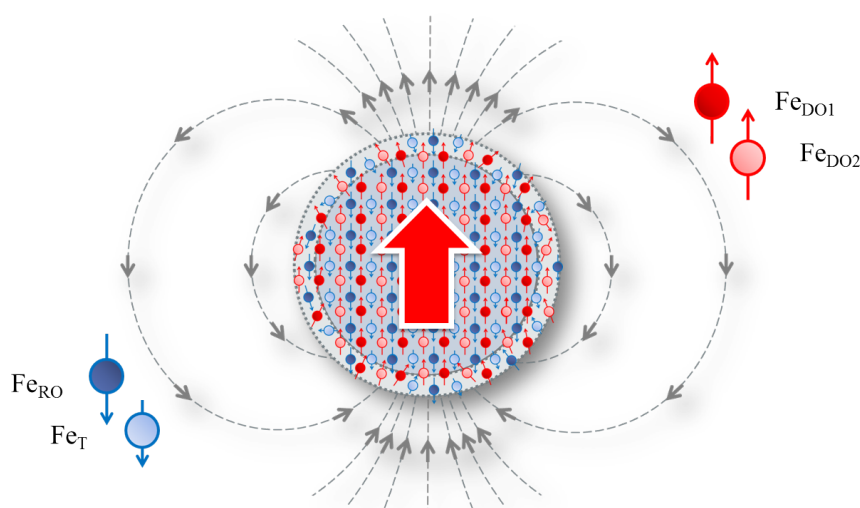
Obr. 4.8: Schéma prípravy  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , upravené z [20]

Pri príprave magnetických nanokompozitov  $Fe_2O_3/SiO_2$  pre túto prácu bola použitá nová sol-gel metóda [20], kde je aplikovaný jediný prekursor obsahujúci obe funkčné skupiny pre kremíkovú maticu aj oxid železa. Týmto spôsobom je zaistené homogénne rozloženie komponent vo vzorku a zamedzenie formácie nežiadúceho hematitu  $\alpha-Fe_2O_3$ .

Príprava nanokompozitu  $Fe_2O_3/SiO_2$  začína pridaním nonahydrátu dusičitanu železitého do roztoku ligandových molekúl (obrázok 4.8). Po hydrolýze väzieb  $Si-OCH_3$  dochádza k pomalej kondenzácii a vzniku tuhej fázy. Vlhký xerogel je potom vysušený pri  $60^\circ C$  (červený obdĺžnik) a žiháný v oxidačnej atmosfére 4 hodiny pri zvolenej teplote v rozmedzí  $1000 - 1125^\circ C$ . Takto ošetrovaná vzorka je nakoniec rozomletá na prášok.

## 4.4 Core-shell model

Core-shell model schematicky znázornený na obrázku 4.9 predpokladá vysoko pravidelné usporiadanie atómových magnetických momentov v jadre (budeme značiť core) a náhodné usporiadanie v povrchovej vrstve (shell) nanočastíc, ktorá v prípade tak malých častíc reprezentuje významnú časť objemu častice a má nezanedbateľný vplyv na makroskopické magnetické vlastnosti. Poruchy väzieb a vakancie kryštálovej mriežky na povrchu nanočastice vytvárajú vyššiu mieru neusporiadanosti atómov a pomocou výmennej a dipól-dipólovej interakcie spôsobujú vychýlenie magnetických momentov tejto i hlbšej vrstvy z pôvodného smeru. Ďalším mechanizmom je snaha o minimalizáciu povrchovej energie uzavretím magnetického toku, ktorý takáto jedno-doménová častica sama vytvára.



Obr. 4.9: Core-shell model

Predpokladom tohoto modelu je, že jadrá ležiace v core a shelle (magnetická povrchová vrstva) majú rovnaký izomérny posun. Pokiaľ

je energia magnetickej dipólovej interakcie  $E_M$  omnoho väčšia ako elektrickej kvadrupólovej interakcie  $E_Q$  (u  $\epsilon$ -fázy je to približne  $5 \text{ mm/s}$  voči  $-0,3 \text{ mm/s}$ ), môžeme vyjadriť elektrickú kvadrupólovú interakciu ako poruchu k magnetickej (vid' vzťah (2.36)). Stredná hodnota elektrického kvadrupólového štiepenia jadier prítomných v shelle nanočastíc, daná integrálom druhého členu (2.36) cez všetky náhodné uhly  $\alpha$  a  $\beta$  smeru magnetického momentu iontov  $Fe^{3+}$  (hyperjemného poľa  $B_{hf}$ ) voči EFG tenzoru (definované obrázkom 2.8), je nulová:

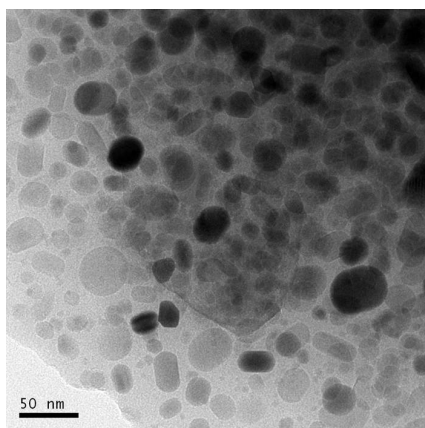
$$\overline{\Delta E_Q} = \frac{C}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (3 \cos^2 \beta - 1 - \eta \sin^2 \beta \cos(2\alpha)) \sin \beta \, d\beta \, d\alpha = 0 \quad (4.4)$$

$$C = \frac{eV_{zz}Q[3m_I^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)}. \quad (4.5)$$

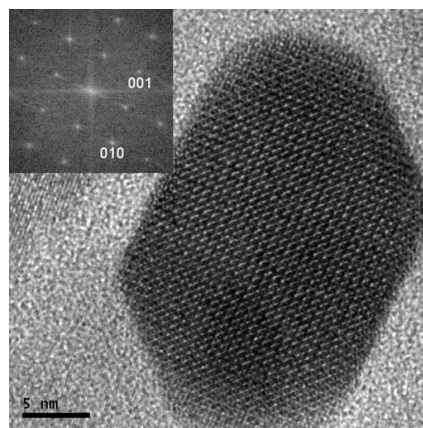
Hyperjemné pole na jadrách  $^{57}Fe$  v shelle, kde sú náhodne usporiadané magnetické momenty, bude vykazovať distribúciu hodnôt vplyvom anizotropie hyperjemného poľa. Na základe týchto predpokladov je možné znížiť počet voľných fitovaných parametrov v mössbauerovských spektrách.

## 4.5 Experimentálne výsledky

V tomto odstavci sú prezentované merania prevedené na troch sériách vzoriek nanočastíc  $Fe_2O_3$  v  $SiO_2$  matrici s rôznymi koncentraciami  $w(Fe_2O_3) = 30\%$ ,  $40\%$ ,  $50\%$  a rôznymi teplotami žihania v rozmedzí  $1000 - 1125^\circ\text{C}$  s krokom  $25^\circ\text{C}$ .



Obr. 4.10: TEM snímka nanočastíc v kremíkovej matrici, vzorka s koncentraciou  $w(Fe_2O_3) = 30\%$  žihaná pri teplote  $T = 1050^\circ\text{C}$

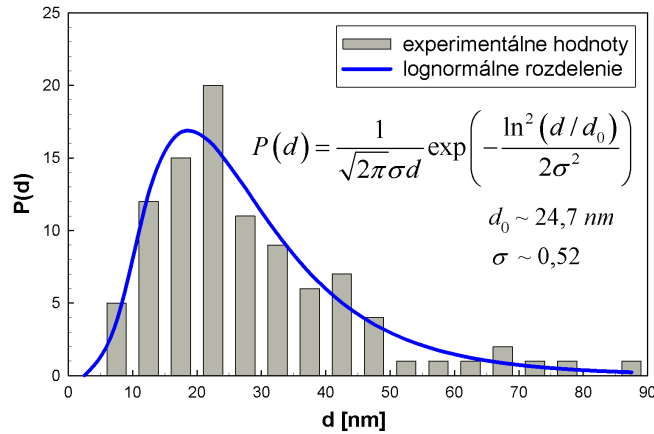


Obr. 4.11: HRTEM snímka  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  vybranej nanočastice rovnakej vzorky

Vzorky pripravené sol-gel metódou (kapitola 4.3) boli charakterizované pomocou TEM (transmisná elektrónová mikroskopia), HRTEM



(vysoko rozlišovacia transmisná elektrónová mikroskopia), XRD (röntgenová difrakcia) a EDS (elektrónovo disperzná spektroskopia, určenie koncentrácií  $Fe_2O_3$  vo výsledných kompozitoch). Pomocou Mössbauerovej spektroskopie a DC magnetických meraní bolo určované fázové zloženie oxidov železa.

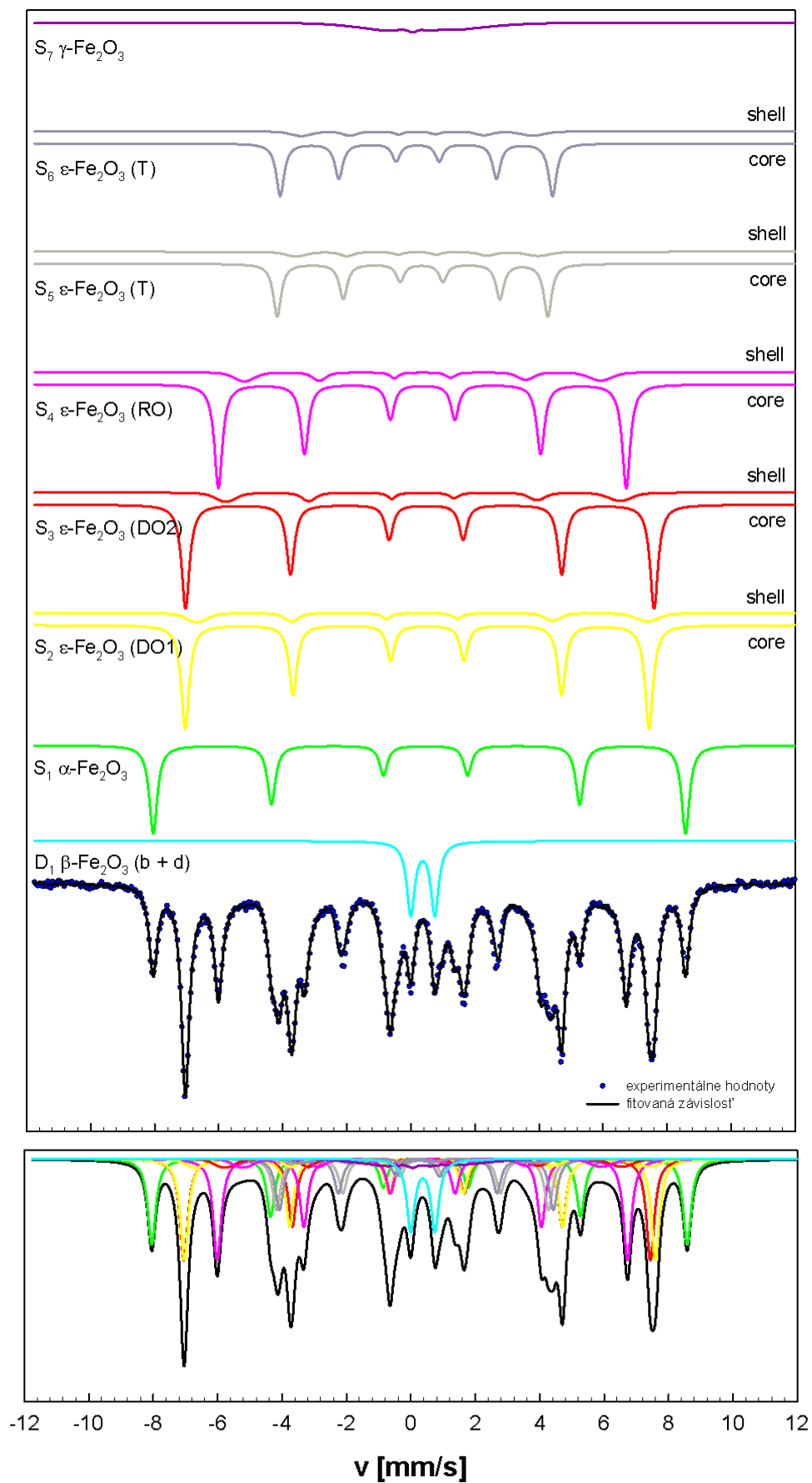


Obr. 4.12: Distribúcia veľkostí nanočastíc  $Fe_2O_3$ , vzorka s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 40\%$  a teplotou žihania  $T = 1050^\circ\text{C}$

Na obrázkoch 4.10 a 4.11 sú znázornené snímky z transmisnej elektrónovej mikroskopie na výsledných nanokompozitoch. Tvar častíc homogenne rozmiestnených v kremíkovej matici sa pohybuje od sférických až po pretiahnuté tyčinkovité. Predpokladáme, že najmenšie častice by podľa závislosti povrchovej energie na veľkosti častíc 4.5 mohli byť pozostatky  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ , zatiaľ čo najväčšie sférické sú častice stabilného hematitu. Stredný priemer častíc  $d_0 = 24,7 \pm 0,52 \text{ nm}$  bol určený z distribúcie veľkostí častíc na snímke 4.10 s použitím lognormálneho rozdelenia (obrázok 4.12). Pomocou elektrónovej mikroskopie bol pozorovaný diskovitý tvar nanočastíc  $\epsilon$ -fázy, sploštený v smere osi  $c$ . Pravidelné usporiadanie atómových rovín pozdĺž  $a$  osi v jednej nanočastici  $\epsilon$ -fázy je dokumentované snímkom z HRTEMu pri izbovej teplote na obrázku 4.11.

Transmisné mössbauerovské spektrá jadier  $^{57}\text{Fe}$  vo vzorkách  $Fe_2O_3$  boli merané v nulovom externom poli pri izbovej teplote. Rozšírenie čiar spektier preukazuje prítomnosť distribúcie hyperjemných polí, ktoré pripisujeme náhodne usporiadaným magnetickým momentom v povrchovej vrstve nanočastíc (core-shell model, kapitola 4.4). Pri fitovaní predpokladáme rovnakú distribúciu hyperjemných polí u shell komponent  $\epsilon\text{-}Fe_2O_3$ , rovnaké šírky čiar a rovnaký bezodrazový f-faktor pre všetky polymorfy.

Rozklad typického pozorovaného spektra naitovaného pomocou core-shell modelu je znázornený na obrázku 4.13. Vzhľadom na ortorombickú kryštálovú štruktúru  $\epsilon\text{-}Fe_2O_3$  a Curieho teplotu  $\approx 490 \text{ K}$  boli spektrá pôvodne fitované štyrmi sextetmi patriacimi coru a štyrmi sextetmi s distribúciou hyperjemných polí prináležiacim jadrám železa v shelle nanočastíc  $\epsilon\text{-}Fe_2O_3$ . Kvôli rovnakému obsadeniu všetkých šty-



Obr. 4.13: Rozklad spektra  $Fe_2O_3$ , vzorka s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 40\%$  a teplotou žihania  $T = 1125^\circ\text{C}$ , podmienky merania  $T = 300\text{ K}$ ,  $B = 0\text{ T}$

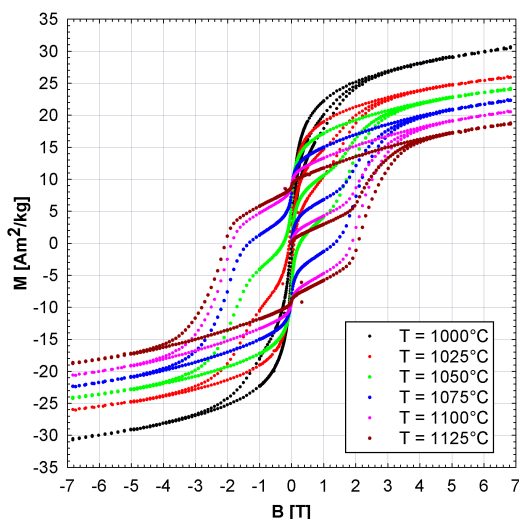
roch kryštalografických polôh bol pomer relatívnych intenzít (spektrálnych plôch) fixovaný na 1:1:1:1. Takýto model sa dobre nezhodoval s experimentálnymi dátami v oblasti čiar prislúchajúcim tetraedrálnej polohe, kde by bolo potrebné použiť väčšiu šírku čiar sextetu alebo distribúciu hyperjemných polí. Preto sme pristúpili na rozdelenie tohto sextetu na dva o polovičnej intenzite a rovnakej hodnote izomerného posunu. Spektrá ďalej obsahujú paramagnetickú subkomponentu  $\beta$ -fázy, ktorá zahŕňa príspevky od atómov železa v  $b$  aj  $d$  polohe a sextet magneticky usporiadanej  $\alpha$ -fázy. Častice  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  sú v porovnaní s  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  veľké a na tvar spektra má ich povrchová vrstva zanedbateľný vplyv, preto pre túto komponentu nemá zmysel uvažovať rozdelenie na príspevky od core a shellu. Ako bolo spomenuté v kapitole 4.1, príspevok  $\gamma$ -fázy v spektre je veľmi zložitý na fitovanie. Pri izbovej teplote je  $\gamma$ -fáza pre Mössbauerovu spektroskopiu v superparamagnetickom stave, avšak častice môžu byť tiež zpolarizované  $\epsilon$ -fázou. V spektrách sme nepozorovali superparamagnetický dublet a  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  modelujeme jediným sextetom so širokou distribúciou hyperjemných polí. Všetky sextety zachovávajú pomer relatívnych intenzít jednotlivých čiar 3:2:1:1:2:3 platný pre práškové materiály s náhodným rozdelením orientácií lokálnych hyperjemných magnetických polí voči smeru  $\gamma$ -kvant.

| komponenta     | polymorf               | Fe pozícia | CORE         |                      |                 | SHELL        |                      |                 |                        |
|----------------|------------------------|------------|--------------|----------------------|-----------------|--------------|----------------------|-----------------|------------------------|
|                |                        |            | IS<br>[mm/s] | $\Delta_Q$<br>[mm/s] | $B_{hf}$<br>[T] | IS<br>[mm/s] | $\Delta_Q$<br>[mm/s] | $B_{hf}$<br>[T] | $\Delta B_{hf}$<br>[T] |
| D <sub>1</sub> | $\beta$ - $Fe_2O_3$    | b + d      | 0,37         | 0,75                 | -               | -            | -                    | -               | -                      |
| S <sub>1</sub> | $\alpha$ - $Fe_2O_3$   | -          | 0,36         | -0,19                | 51,6            | -            | -                    | -               | -                      |
| S <sub>2</sub> | $\epsilon$ - $Fe_2O_3$ | DO1        | 0,38         | -0,20                | 45,5            | 0,38         | 0                    | 38,3            | 4                      |
| S <sub>3</sub> |                        | DO2        | 0,35         | -0,32                | 45,0            | 0,35         | 0                    | 43,7            | 4                      |
| S <sub>4</sub> |                        | RO         | 0,36         | -0,01                | 39,6            | 0,36         | 0                    | 34,6            | 4                      |
| S <sub>5</sub> |                        | T          | 0,19         | -0,04                | 26,4            | 0,19         | 0                    | 23,5            | 4                      |
| S <sub>6</sub> |                        | T          | 0,19         | -0,28                | 26,2            | 0,19         | 0                    | 22,5            | 4                      |
| S <sub>7</sub> | $\gamma$ - $Fe_2O_3$   | -          | 0,33         | 0,02                 | 10,2            | -            | -                    | -               | 12                     |

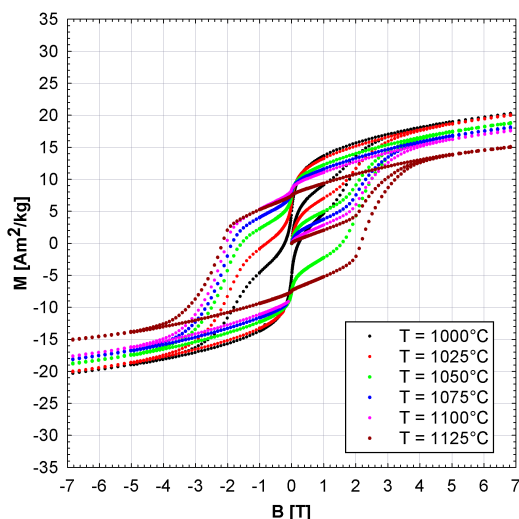
Tabuľka 4.1: Hyperjemné parametre, vzorka s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 40\%$  a teplotou žihania  $T = 1125^\circ C$ , podmienky merania  $T = 300 K$ ,  $B = 0 T$

Informácie o spektrálnych komponentách a určené hyperjemné parametre mössbauerovského spektra z obrázku 4.13 sú zhrnuté v tabuľke 4.1. Hyperjemné parametre  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ -fázy (okrem  $B_{hf}$  z dôvodu diskutovaného vyššie) sa v rámci chyby zhodujú s parametrami uvádzanými v kapitole 4.1. Komponenty  $\epsilon$ -fázy vykazujú hodnoty izomerného posunu a hyperjemného poľa typické pre katióny  $Fe^{3+}$  v oktaedrických a tetraedrických polohách a nízke záporné hodnoty kvadrupólového posunu. U komponent prislúchajúcim shellu nanočastíc  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  dochádza voči coru k poklesu stredného hyperjemného poľa.

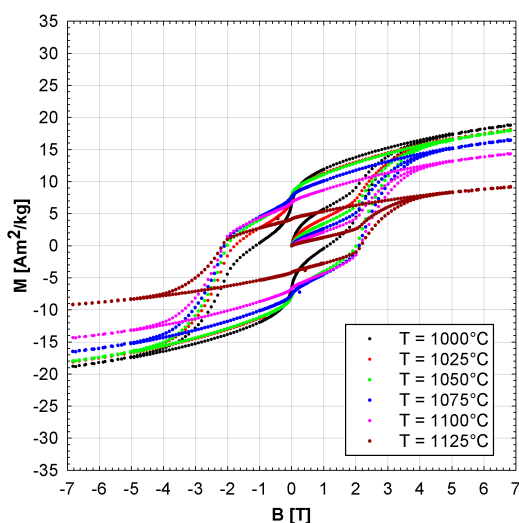
Zatiaľ čo Mössbauerova spektroskopia poskytuje informácie o lokálnom okolí skúmaného jadra, dáta z magnetických meraní vypovedajú o makroskopických magnetických vlastnostiach vyšetrovanej vzorky. Hysterézne krivky jednotlivých vzoriek  $Fe_2O_3/SiO_2$  merané



(a)  $w(Fe_2O_3) = 30\%$



(b)  $w(Fe_2O_3) = 40\%$



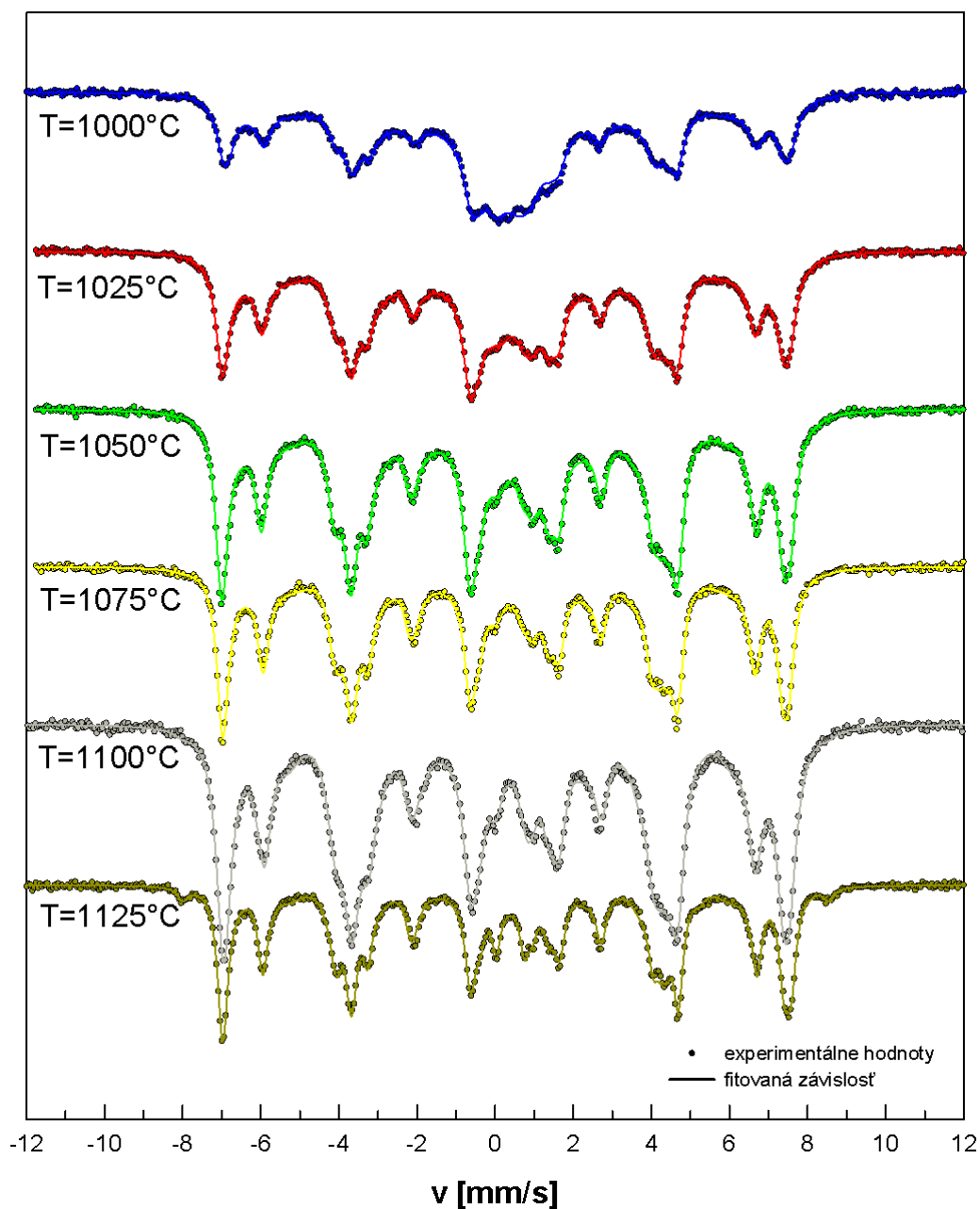
(c)  $w(Fe_2O_3) = 50\%$

Obr. 4.14: Hysterézne krivky  $Fe_2O_3$ , vzorky s rôznymi koncentraciami  $w(Fe_2O_3)$  v závislosti na teplote žihania, teplota merania  $T = 300\text{ K}$

pri izbovej teplote sú znázornené na obrázku 4.14. Z kriviek je zrejmé, že ani pri aplikovanom poli  $B = 7\text{ T}$  nedochádza k magnetickej saturácii a hodnota magnetizácie pri  $B = 7\text{ T}$  s rastúcou teplotou žihania vykazuje klesajúci trend. Pomalá saturácia vo vyšších poliach naznačuje stáčanie magnetických momentov prítomných v povrchovej vrstve nanočastíc. Kvôli malej hodnote koercitivity považujeme prítomnosť maghemitu  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$  vo vzorke za hlavnú príčinu „zaškrtania“ hysteréznych kriviek pozorovaného pri nižších teplotách žihania. Vďaka tomu je možné v niektorých vzorkách rozpoznať nízke koncentrácie  $\gamma$ -fázy. Hodnoty magnetizácie pri  $B = 7\text{ T}$  odrážajú koncentrácie jednotlivých fáz  $Fe_2O_3$ . Relatívne vysoké hodnoty značia vyšší podiel  $\gamma$ , kým nízke naopak  $\alpha$  voči  $\epsilon$ -fázy. Parametre hysteréznych kriviek pri daných teplách žihania sa pohybujú v rozsahu hodnôt remanencie  $M_R = 3 - 9\text{ Am}^2/\text{kg}$  a koercitivity  $H_C = 0,5 - 2,1\text{ T}$ . Nízka koercitivita pri nižších teplotách žihania naznačuje vyšší podiel  $\gamma$ -fázy.

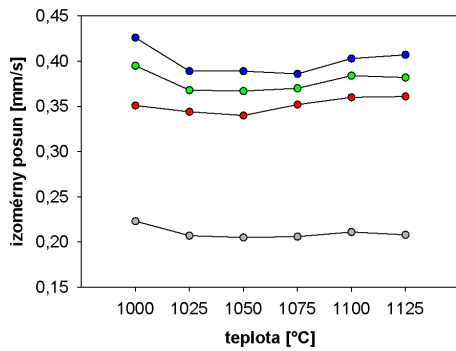
Na obrázkoch 4.15, 4.18 a 4.21 sú znázornené mössbauerovské spektrá vzoriek  $Fe_2O_3$  v závislosti na teplote žihania s rôznymi koncentraciami  $w(Fe_2O_3)$  v  $SiO_2$  matrici. Obrázky 4.16, 4.19 a 4.22 reprezentujú vývoj príslušných hyperjemných parametrov - izoméry posun core komponent (a), kvadrupólové štiepenie core komponent (b), hyperjemné polia core (c) a shell komponent (d). Zastúpenie jednotlivých polymorfov  $Fe_2O_3$

určené z Mössbauerovej spektroskopie je graficky znázornené na obrázkoch 4.17, 4.20 a 4.23 časť *a* a je porovnané s nezávislými výsledkami z XRPD meraní časť *b* [21].

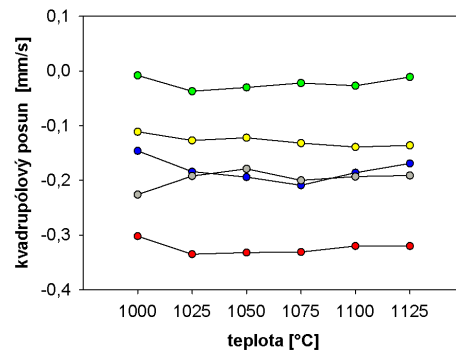


Obr. 4.15: Transmisné spektrá vzoriek  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 30\%$  v závislosti na teplote žihania, podmienky merania  $T = 300\text{ K}$ ,  $B = 0\text{ T}$

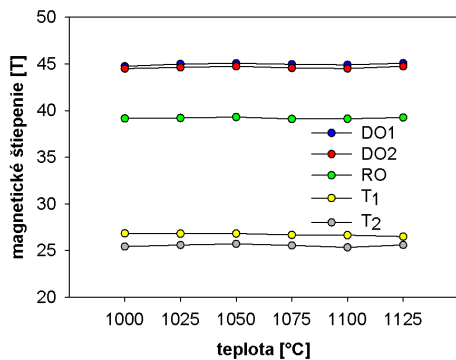
Význačný obsah  $\gamma$ -fázy, ktorý sa prejaví rozšírením čiar mössbauerovského spektra, je prítomný hlavne vo vzorkách  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 30\%$  žihaných pri teplotách  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1025\text{ }^\circ\text{C}$  a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  (obrázok 4.15).



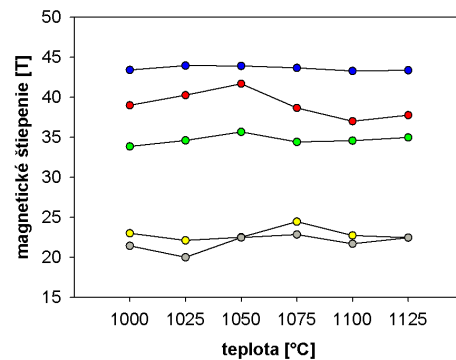
(a) Závislosť hodnoty izoméneho posunu na teplote žihania



(b) Závislosť hodnoty kvadrupólového posunu na teplote žihania

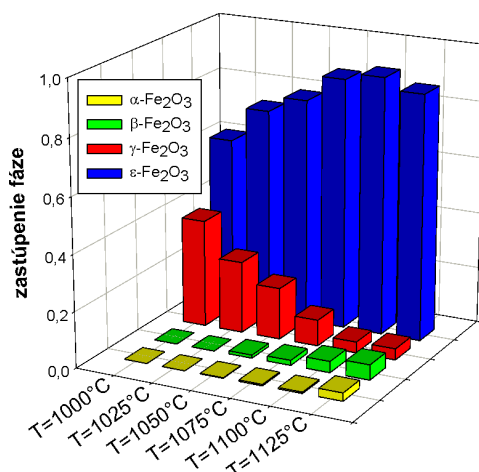


(c) Závislosť hodnoty magnetického štiepenia na teplote žihania

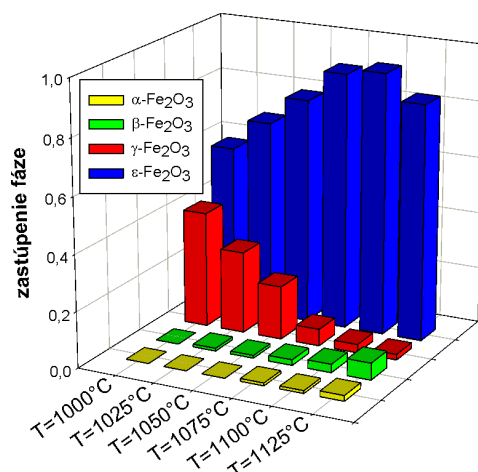


(d) Závislosť hodnoty magnetického štiepenia shell komponent spektra na teplote žihania

Obr. 4.16: Vývoj hyperjemných parametrov mössbauerovských spektier vzoriek  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 30\%$  v závislosti na teplote žihania, podmienky merania  $T = 300 K$ ,  $B = 0 T$



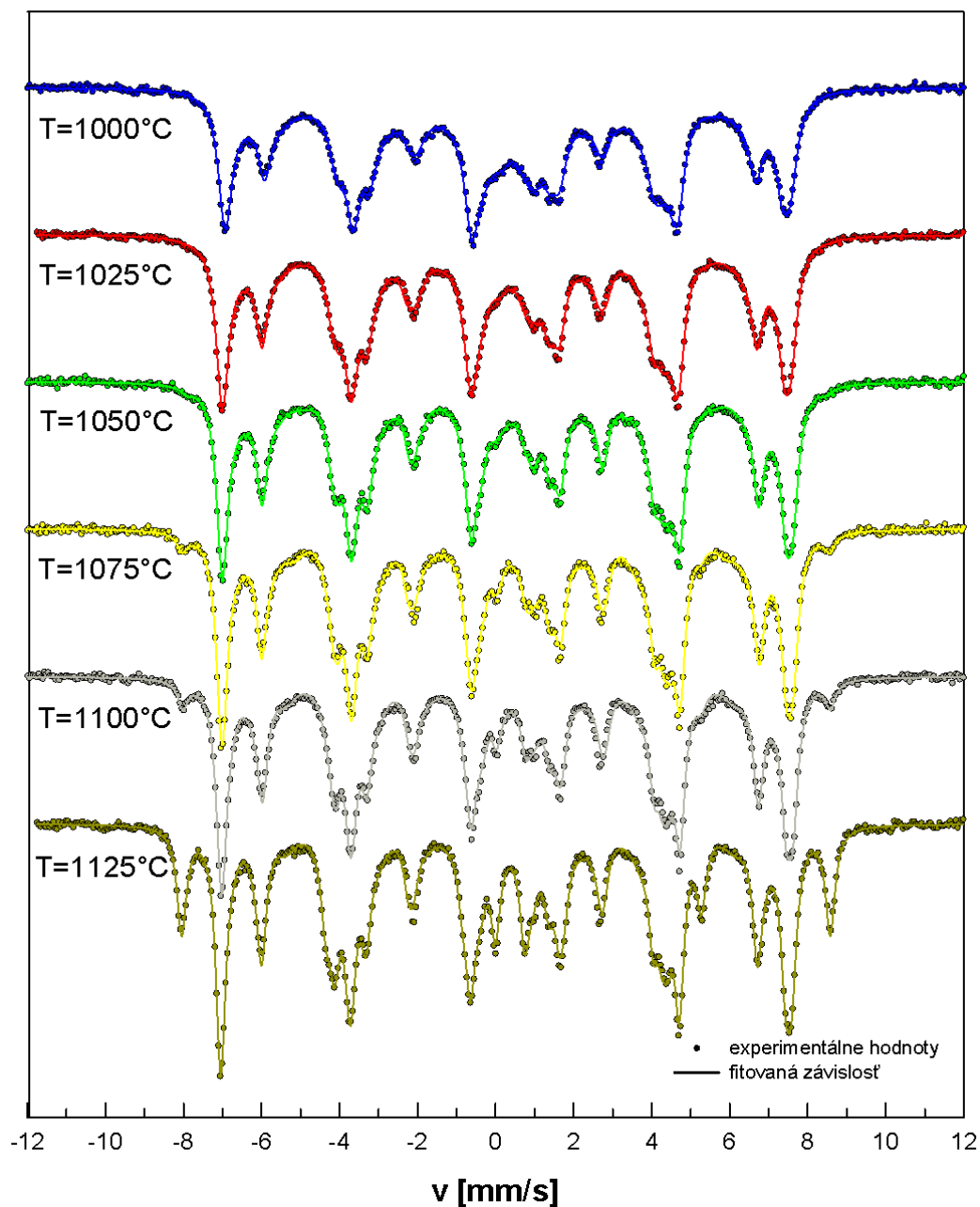
(a) Percentuálne zastúpenie polymorfov v závislosti na teplote žihania, výsledky z Mössbauerovej spektroskopie



(b) Percentuálne zastúpenie polymorfov v závislosti na teplote žihania, výsledky z XRD

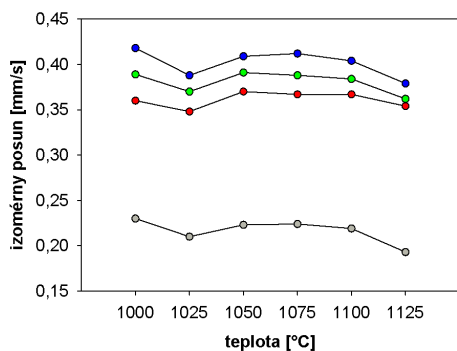
Obr. 4.17: Fázové zloženie  $Fe_2O_3$ , vzorka s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 30\%$

Dvojica čiar v strednej časti spektra poukazuje na prítomnosť  $\beta$ -fáze vo vzorke a jej rast je dobre pozorovateľný pri vyšších teplotách žihania vo vzorkách s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 30\%$  a  $40\%$ . Rast nanočastíc  $\alpha$ -fáze sa prejavuje zvyšujúcou sa intenzitou okrajových čiar spektra a

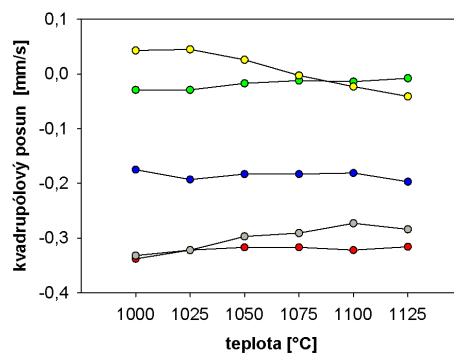


Obr. 4.18: Transmisné spektrá vzoriek  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 40\%$  v závislosti na teplote žihania, podmienky merania  $T = 300\text{ K}$ ,  $B = 0\text{ T}$

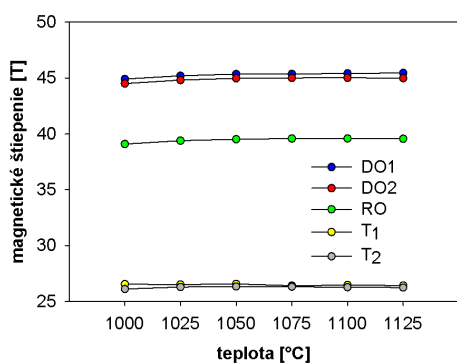
pri tejto koncentrácii je badateľný len pre vyššie teploty žihania  $1100\text{ °C}$  a  $1125\text{ °C}$ .



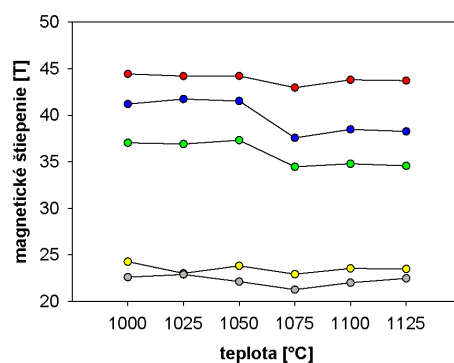
(a) Závislosť hodnoty izomérneho posunu na teplote žihania



(b) Závislosť hodnoty kvadrupólového posunu na teplote žihania

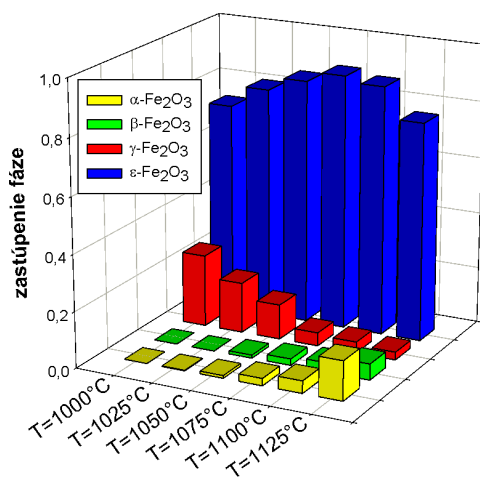


(c) Závislosť hodnoty magnetického štiepenia na teplote žihania

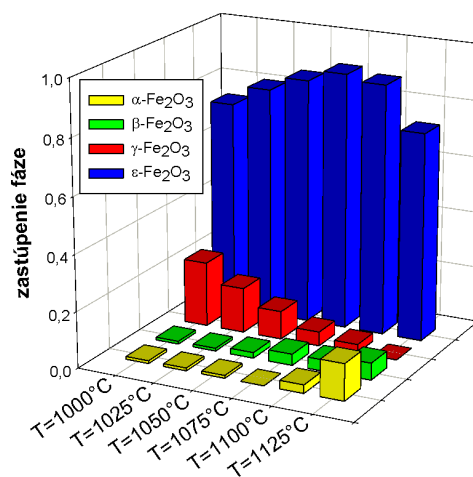


(d) Závislosť hodnoty magnetického štiepenia shell komponentu spektra na teplote žihania

Obr. 4.19: Vývoj hyperjemných parametrov mössbauerovských spektier vzoriek  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 40\%$  v závislosti na teplote žihania, podmienky merania  $T = 300\text{ K}$ ,  $B = 0\text{ T}$



(a) Percentuálne zastúpenie polymorfov v závislosti na teplote žihania, výsledky z Mössbauerovej spektroskopie



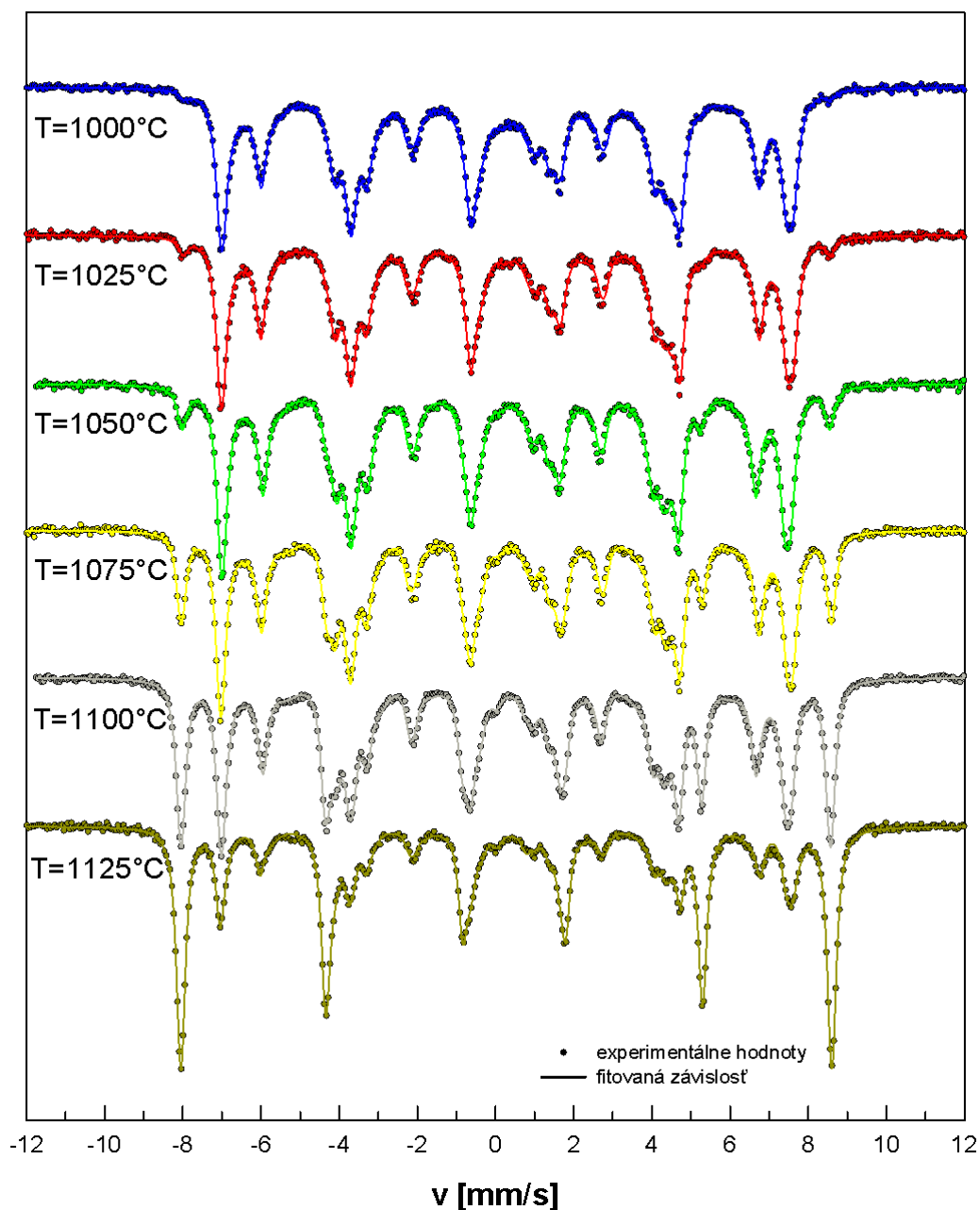
(b) Percentuálne zastúpenie polymorfov v závislosti na teplote žihania, výsledky z XRD

Obr. 4.20: Fázové zloženie  $Fe_2O_3$ , vzorka s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 40\%$



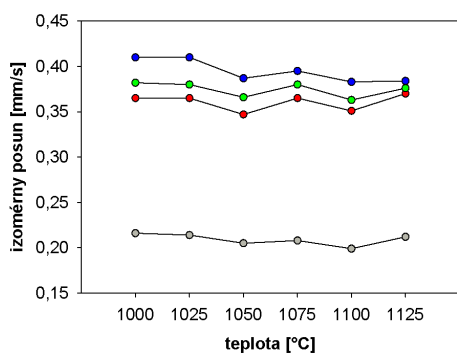
Prudký rast  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  na úkor  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  s rastúcou teplotou žihania pozorujeme najmä pri koncentrácií  $w(Fe_2O_3) = 50\%$  (obrázok 4.21).

Fázové zloženie  $Fe_2O_3$  vo vzorkách určené pomocou Mössbauerovej spektroskopie sa v rámci chyby zhoduje s výsledkami z XRD.

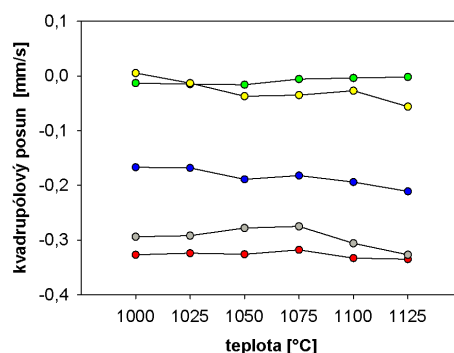


Obr. 4.21: Transmisné spektrá vzoriek  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 50\%$  v závislosti na teplote žihania, podmienky merania  $T = 300 K$ ,  $B = 0 T$

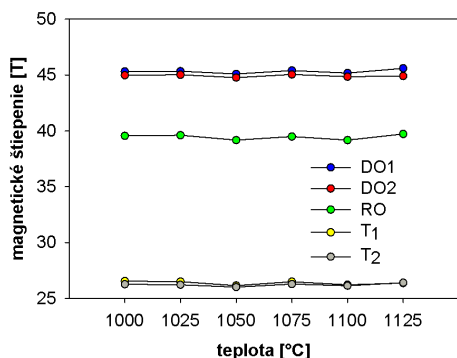
Zo závislosti zloženia  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 30\%$  na obrázku 4.17 je zrejmé, že  $\epsilon$ -fáza sa s rastúcou teplotou žihania postupne formuje z  $\gamma$ -fázy a maximálnu koncentráciu 91,2% dosahuje pri teplote žihania  $1100^\circ C$ . Potom jej množstvo klesá zároveň so vznikom  $\alpha$  a  $\beta$ -fázy.



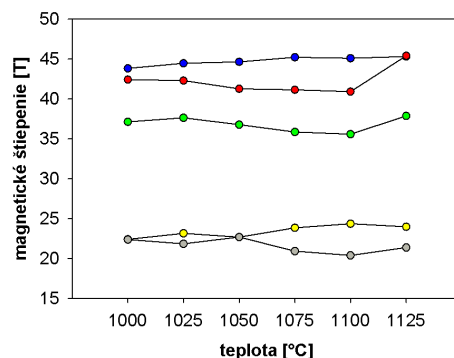
(a) Závislosť hodnoty izoméneho posunu na teplote žihania



(b) Závislosť hodnoty kvadrupólového posunu na teplote žihania

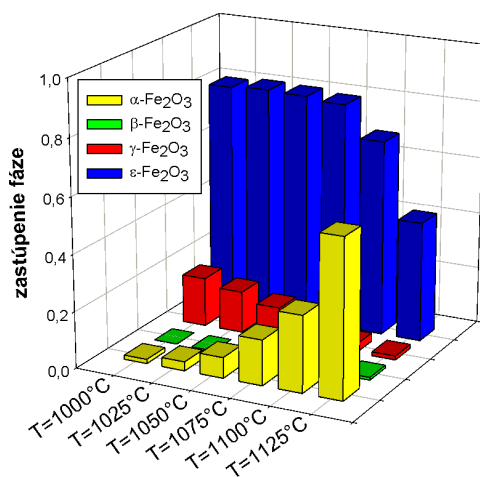


(c) Závislosť hodnoty magnetického štiepenia na teplote žihania

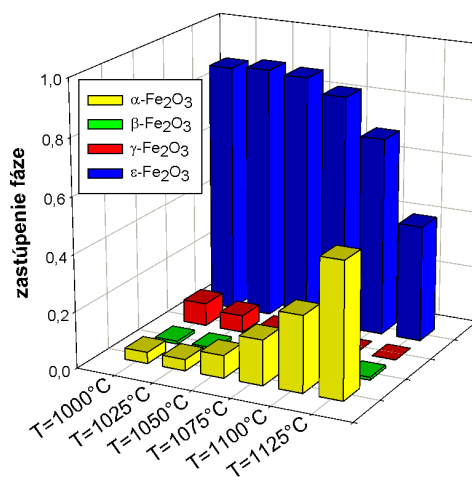


(d) Závislosť hodnoty magnetického štiepenia shell komponentu spektra na teplote žihania

Obr. 4.22: Vývoj hyperjemných parametrov mössbauerovských spektier vzoriek  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 50\%$  v závislosti na teplote žihania, podmienky merania  $T = 300 K$ ,  $B = 0 T$

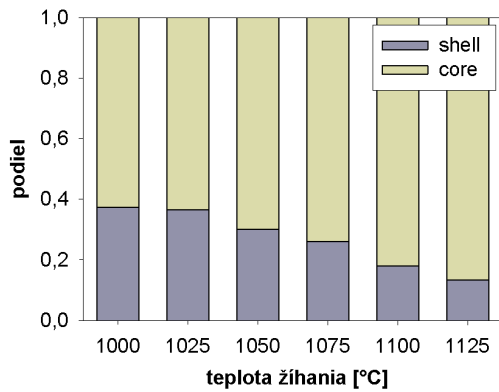


(a) Percentuálne zastúpenie polymorfov v závislosti na teplote žihania, výsledky z Mössbauerovej spektroskopie

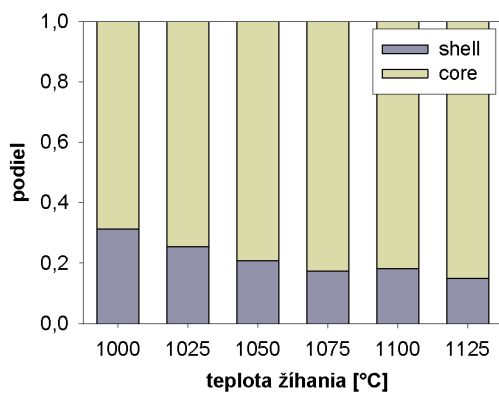


(b) Percentuálne zastúpenie polymorfov v závislosti na teplote žihania, výsledky z XRD

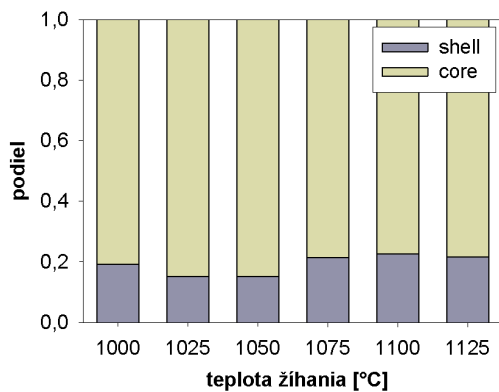
Obr. 4.23: Fázové zloženie  $Fe_2O_3$ , vzorka s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 50\%$



(a)  $w(Fe_2O_3) = 30\%$



(b)  $w(Fe_2O_3) = 40\%$



(c)  $w(Fe_2O_3) = 50\%$

Obr. 4.24: Podiel core a shell nanočastíc  $\epsilon$ -fáze  $Fe_2O_3$  v závislosti na teplote žihania vo vzorkách s rôznou koncentráciou  $w(Fe_2O_3)$

V súčasnosti sa pokúšame použiť  $SiO_2$  maticu s dutinami v tvare trubičiek, ktoré podporujú rast nanočastíc  $\epsilon$ -fáze v preferovanom smere. Metóda prináša zlepšenie obsahu  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  až na 97%, avšak s použitím nižších koncentrácií  $w(Fe_2O_3)$ , čo znižuje získaný výťažok.

Podobný vývoj vykazuje aj závislosť zloženia  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 40\%$  na obrázku 4.20, kde je však maximum 90,4% dosiahnuté pri teplote žihania 1075 °C s väčším obsahom  $\alpha$ -fáze vo vzorku. Pre  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 50\%$  na obrázku 4.23 je väčšina nanočastíc  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  sformovaná už pri nízkej teplote žihania. Maximálny obsah  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  83,6% je dosiahnutý pri teplote 1025 °C. S rastúcou teplotou na úkor  $\epsilon$ -fáze vzniká  $\alpha$ -fáza, ktorá pri 1125 °C tvorí vyše polovicu  $Fe_2O_3$  vo vzorke. Pre túto koncentráciu vzniká minimum  $\beta$ -fáze.

Obrázok 4.24 znázorňuje vplyv jadier v povrchvej vrstve na celkovú intenzitu  $\epsilon$ -fáze, ktorý s rastúcou teplotou žihania a stredným priemerom častíc klesá. Vo vzorkách  $Fe_2O_3$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 50\%$  (obrázok 4.24c) zrejme častice  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  dosiahli maximálnu veľkosť už pri nízkej teplote žihania.

Záverom, použitím amorfnej  $SiO_2$  matrice sme dosiahli 91,2-percentný obsah  $\epsilon$ -fáze s 3,2%  $\alpha$ -fáze vo vzorke  $Fe_2O_3/SiO_2$  s koncentráciou  $w(Fe_2O_3) = 30\%$ . Priestorové obmedzenie rastu je podstatné pre formáciu  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$ . Podporná matrica zabráňuje zhlukovaniu nanočastíc, a tým zamedzuje rastu nežiadúceho hematitu. Výsledky ukazujú, že okrem veľkosti nanočastíc je ďalším významným faktorom ovplyvňujúcim pomery jednotlivých  $Fe_2O_3$  fáz koncentrácia železa vo výchozích surovinách.

# 5. Nanočastice vyskytujúce sa v prírodných organizmoch

## 5.1 Baktérie tvoriace železné minerály

Anaeróbne alkalifilické baktérie *Geoalkalibacter ferrihydriticus* kmeň Z-0531 sú schopné redukovať železité kationy amorfného ferihydridu  $Fe_5(OH)_8.4H_2O$  (AFH). Baktérie pôvodne izolované zo spodného sedimentu slabo mineralizovaného uhličitanového jazera Khadyn v Rusku [22] rástli v kultivačnom médiu obsahujúcom oxidovaný acetát ( $CH_3COO^-$ ) ako elektrónový donor a elektrónové akceptory AFH a prídavný antrachinón-2,6-disulfonát (chinón) pri  $pH = 8,6$  a teplote  $35^\circ C$ . Baktérie tvoria magneticky usporiadanú fázu identifikovanú ako nie dobre kryštalický magnetit ( $Fe_3O_4$ ), ktorej obsah sa s rastúcou východnou molárnou koncentráciou AFH ( $c_{AFH} = 11-90 \text{ mol}/m^3$ ) zvyšuje. V médiu s prídavkom  $100 \text{ mg}/l$  chinónu vzniká okrem magneticky usporiadanej fáze  $Fe_3O_4$  aj siderit ( $FeCO_3$ ), ktorého obsah s rastom koncentrácie AFH klesá a nad  $c_{AFH} = 90 \text{ mol}/m^3$  úplne vymizne. Mössbauerová spektroskopia vzoriek pri izbovej teplote ukázala, že prídavok chinónu vedie k rýchlejšiemu rastu relatívnych intenzít magneticky usporiadanej fáze [23].

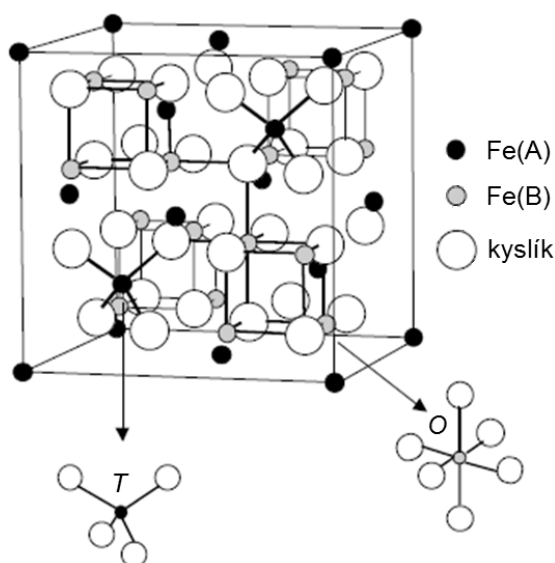
Vplyv východnej koncentrácie AFH na redukčný proces bol študovaný na vzorkách s  $c_{AFH} = 5 - 150 \text{ mol}/m^3$  a koncentráciou chinónu  $\rho_q = 100 \text{ g}/l$ . Pri nízkych koncentráciách AFH bola pozorovaná formácia sideritu, v rozmedzí  $c_{AFH} = 40 - 70 \text{ mol}/m^3$  spektrum typické pre superparamagnetické nanočastice a nad  $70 \text{ mol}/m^3$  iba magneticky usporiadaná fáza [23]. Pri týchto podmienkach zrejme baktérie postupne vytvárajú nanočastice magnetickej fáze. Závislosť redukčného procesu na koncentráciách  $c_{AFH}$  a  $\rho_q$  je ďalej analyzovaná v práci [24]. Na základe meraní pomocou Mössbauerovej spektroskopie pri izbovej teplote a v nízkych teplotách bez aj s prítomnosťou externého magnetického poľa sa predpokladá, že železné minerály formované baktériami sú siderit a magneticky usporiadaná fáza, ktorá je zmesou nestechiometrického magnetitu a maghemitu.

## 5.2 Magnetit $Fe_3O_4$

Magnetit má kubickú inverznú spinelovú štruktúru (obrázok 5.1) patriacu do priestorovej grupy  $Fd\bar{3}m$  s mriežkovou konštantou  $a = 8,394 \text{ \AA}$  a ôsmimi formulami pre základnú bunku. Železné ióny obsadzujú tetraedrické  $A$  (guľaté zátvorky) a oktaedrické  $B$  (hranaté zátvorky) polohy podľa iontového chemického vzorca  $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$  [25].

Pod Curieho teplotou  $T_C = 847 \text{ K}$  je magnetit kolineárne ferimagnetikum s paralelne orientovanými magnetickými momentami vrámci

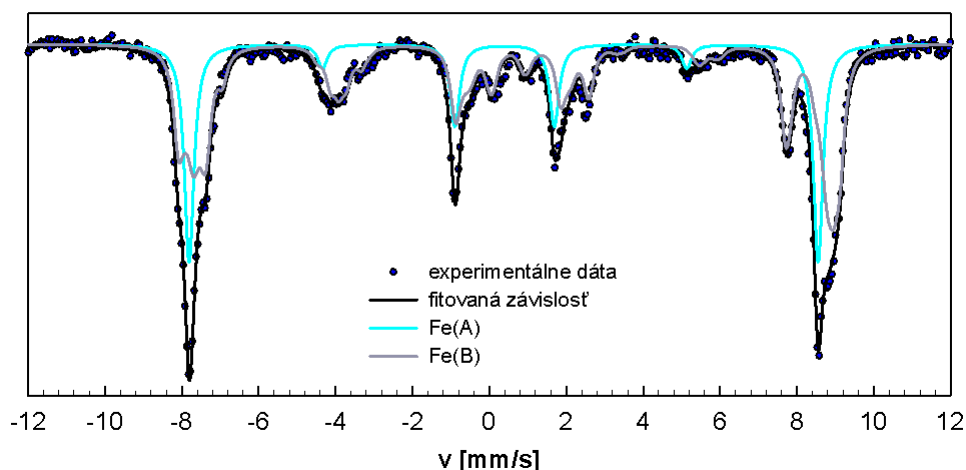
tetraedrickej a oktaedrickej podmriežky a antiparalelne orientovanými medzi sebou [26]. Pri Verweyovej teplote  $T_V \approx 125\text{ K}$  [27] dochádza k štruktúrnemu fázovému prechodu prvého druhu sprevádzanému znížením symetrie kryštálu z kubickej na monoklinickú s priestorovou grupou  $Cc$  ( $a = 5,912\text{ \AA}$ ,  $b = 5,945\text{ \AA}$ ,  $c = 8,388\text{ \AA}$ ) [28], skokom v teplotnej závislosti magnetizácie, elektrickej vodivosti a anomáliami merného tepla v oblasti prechodu [29]. Podľa Verweyovho modelu sú dvojmocné a trojmocné kationy železa nad  $T_V$  rozložené v  $B$  polohách, kde medzi nimi dochádza k rýchlym výmenám elektrónu (electron hopping), tj. k rýchlym zmenám valenčného stavu. Tesne nad  $T_V$  sa magnetizácia stáča z kryštálovej uhlopriečky do smeru (100) (spinový reorientačný prechod). Deformáciou kryštálovej štruktúry pod  $T_V$  dôjde k periodickému usporiadaniu a lokalizácii náboja na jednotlivých iónoch [27].



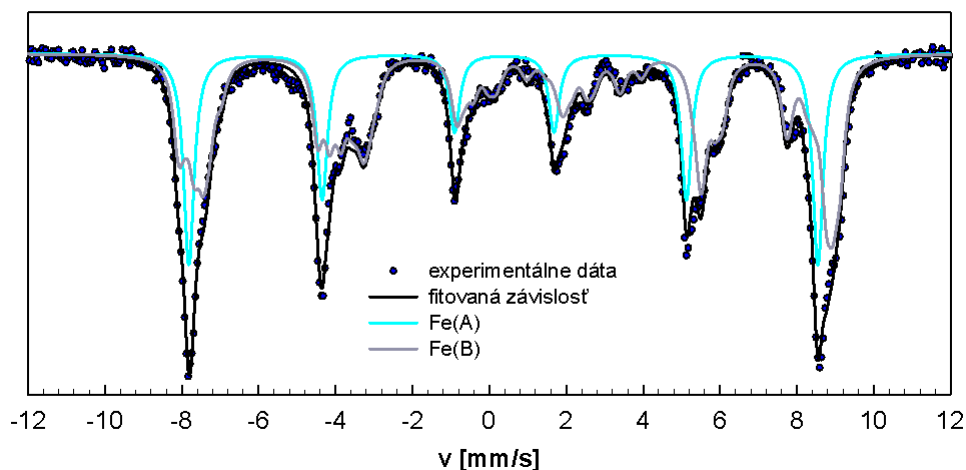
Obr. 5.1: Kryštálová štruktúra magnetitu nad Verweyovým prechodom, prevzaté z [29]

Transmisné mössbauerovské spektrá jadier  $^{57}\text{Fe}$  v čistých stechiometrických vzorkách monokryštalického magnetitu (rovnaká vzorka ako v práci [30]) a práškovej vzorky magnetitu s čistotou 99,99% (Aldrich) sú pri héliovej teplote sú znázornené na obrázkoch 5.2, 5.3 a 5.4 [31]. Priestorová grupa  $Cc$  predpokladá 8 tetraedrických a 16 oktaedrických polôh atómov železa v mriežke. Hodnoty hyperjemných magnetických polí boli určené pomocou meraní nukleárnou magneticou rezonanciou NMR na vzorke monokryštálu magnetitu v nulovom externom magnetickom poli  $B$  [30]. Izomerné a kvadrupólové posuny prislúchajúce jednotlivým kryštalografickým polohám boli určené fitovaním z mössbauerovských spektier. Pri fitovaní boli hyperjemné magnetické polia zafixované na hodnotách získaných z NMR. Blízkosť hyperjemných magnetických polí v spektrách  $^{57}\text{Fe}$  NMR ôsmich kryštalograficky neekvivaletných trojmocných iontov  $\text{Fe}^{3+}$  v tetraedrických polohách magnetitu umožnila v mössbauerovských spektrách redukciu počtu fitovaných komponentov na jeden sextet za predpokladu malého kvadrupólového posunu vplyvom blízkosti lokálnej symetrie

tetraedrických polôh ku kubickej lokálnej symetrii. Podobne sa redukoval počet fitovaných komponentov pre „trojmočné“ ióny v oktaedrických polohách. Všetky tri spektrá magnetitu boli fitované celkom trinástimi sextetmi, v ktorých bolo predpokladané rovnaké obsadenie kryštalografických polôh a rovnaké šírky čiar. Spektrá vzoriek magnetitu pri héliovej teplote v nulovom externom poli boli fitované použitím rovnakých hodnôt izoméneho a kvadrupólového posunu a hyperjemného poľa (obrázky 5.2 a 5.3).



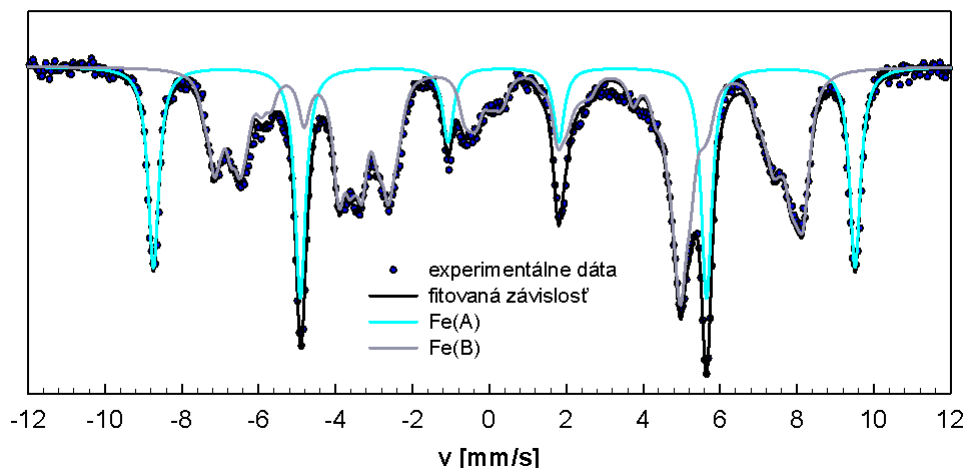
Obr. 5.2: Rozklad spektra vzorky monokryštálu  $Fe_3O_4$ , podmienky merania  $T = 4,2 K$ ,  $B = 0 T$  [31]



Obr. 5.3: Rozklad spektra práškovej vzorky  $Fe_3O_4$  99,99 %, podmienky merania  $T = 4,2 K$ ,  $B = 0 T$  [31]

Pri meraní v externom magnetickom poli sa hyperjemné polia  $^{57}Fe$  v tetraedrických polohách vďaka ferimagnetickému usporiadaniu zvyšujú, zatiaľ čo v oktaedrických polohách znižujú (obrázok 5.3). Posun  $\Delta = 5,86 T$  pri aplikovanom poli  $B = 6 T$  bol určený fitáciou hyperjemného poľa  $A_{1-8}$  komponenty (značenie podľa [32]). U oktaedrických polôh  $B_{14-16}$  sa hyperjemné pole neznižuje ako u ostatných

oktaedrických polôh, čo môže byť spôsobené nekolinearitou magnetických momentov v týchto polohách alebo neplatnosťou predpokladu, že magnetická interakcia je omnoho väčšia ako elektrická kvadrupólová (nízka hodnota hyperjemného magnetického poľa a zároveň veľký kvadrupólový posun).



Obr. 5.4: Rozklad spektra práškovej vzorky  $Fe_3O_4$  99,99 %, podmienky merania  $T = 4,2 K$ ,  $B = 6 T$  [31]

Na obrázkoch spektier sú zobrazené obálky subspektier prislúchajúcich všetkým tetraedrickým ( $Fe(A)$ ) a oktaedrickým ( $Fe(B)$ ) polohám. Spektrálne komponenty a hyperjemné parametre mössbauerovských spektier práškových vzoriek magnetitu sú zhrnuté v tabuľke 5.1. Komponenty spektra s izomérnym posunom v rozmedzí  $0,89 - 1,15 mm/s$  prisudzujeme katiónom  $Fe^{2+}$  a v rozmedzí  $0,37 - 0,76 mm/s$  katiónom  $Fe^{2+}$  [2]. Ak zo štruktúry magnetitu odstránime všetky dvoj- a trojmocné ióny  $Fe^{2+}$  oxidáciou, vytvorí sa maghemit, ktorý obsahuje iba trojmocné  $Fe^{3+}$ . Čiastočne zoxidovaný magnetit (nestechiometrický magnetit) teda existuje medzi stechiometrickým magnetitom a maghemitom. Stechiometriu magnetitu môžeme definovať ako pomer počtu dvoj- a trojmocných a trojmocných iónov železa vo vzorke [33]

$$x = \frac{n(Fe^{2+})}{n(Fe^{3+})} \quad x \in (0, \frac{1}{2}). \quad (5.1)$$

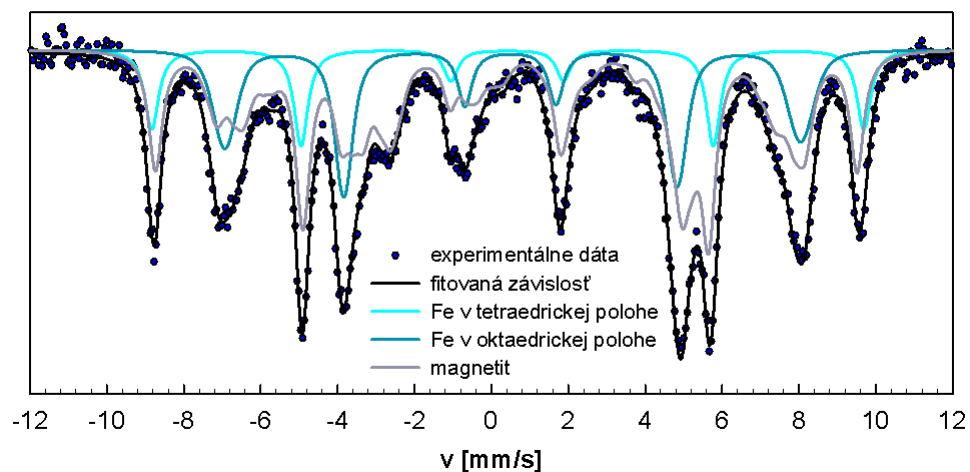
### 5.3 Experimentálne výsledky

Študované nanočastice magneticky usporiadanej fáze boli vytvorené baktériou *Geobacter ferrihydriticus* kmeň Z-0531 (kapitola 5.1) v kultivačnom roztoku s koncentráciou AFH  $c_{AFH} = 100 mol/m^3$  a prídavkom chinónu. Pri tejto koncentrácii je AFH úplne redukované na stabilné oxidy železa [24]. Ich fázové zloženie v závislosti na koncentrácii chinónu  $\rho_q$  v iniciačnej zmesi bolo určené na základe meraní pomocou Mössbauerovej spektroskopie vzoriek pri hélíovej teplote pri aplikovanom poli  $B = 6 T$ .

| komponenta      | Fe pozícia         | B = 0 T      |                      |                 | B = 6 T              |                  | intenzita<br>[y:1] |
|-----------------|--------------------|--------------|----------------------|-----------------|----------------------|------------------|--------------------|
|                 |                    | IS<br>[mm/s] | $\Delta_Q$<br>[mm/s] | $B_{hf}$<br>[T] | $\Delta_Q$<br>[mm/s] | $B_{eff}$<br>[T] |                    |
| S <sub>1</sub>  | A <sub>1-8</sub>   | 0,38         | -0,02                | 50,8            | 0,02                 | 56,7             | 8                  |
| S <sub>2</sub>  | B <sub>1+2+3</sub> | 0,52         | 0,00                 | 53,5            | -0,03                | 47,6             | 3                  |
| S <sub>3</sub>  | B <sub>4</sub>     | 0,47         | 0,12                 | 52,4            | -0,75                | 46,6             | 1                  |
| S <sub>4</sub>  | B <sub>5+6</sub>   | 0,63         | -0,06                | 51,6            | 0,02                 | 45,7             | 2                  |
| S <sub>5</sub>  | B <sub>7</sub>     | 0,89         | -0,71                | 50,8            | -1,30                | 45,0             | 1                  |
| S <sub>6</sub>  | B <sub>8+9</sub>   | 0,76         | -0,22                | 50,5            | -0,18                | 44,6             | 2                  |
| S <sub>7</sub>  | B <sub>10</sub>    | 1,07         | -0,69                | 49,9            | -0,78                | 44,1             | 1                  |
| S <sub>8</sub>  | B <sub>11</sub>    | 1,12         | -0,25                | 49,5            | -0,04                | 43,7             | 1                  |
| S <sub>9</sub>  | B <sub>12</sub>    | 1,02         | -0,99                | 49,3            | 0,60                 | 43,4             | 1                  |
| S <sub>10</sub> | B <sub>13</sub>    | 0,93         | -0,86                | 48,2            | -0,83                | 42,4             | 1                  |
| S <sub>11</sub> | B <sub>14</sub>    | 1,15         | 1,24                 | 36,8            | 0,03                 | 37,3             | 1                  |
| S <sub>12</sub> | B <sub>15</sub>    | 1,00         | 1,83                 | 36,2            | 0,16                 | 36,5             | 1                  |
| S <sub>13</sub> | B <sub>16</sub>    | 1,07         | 2,06                 | 35,4            | 1,25                 | 35,3             | 1                  |

Tabuľka 5.1: Hyperjemné parametre, prášková vzorka  $Fe_3O_4$  99,99%, podmienky merania  $T = 4,2 K$ , bez poľa  $0 T$  a v poli  $6 T$  [31]

Zjednodušený rozklad typického spektra pozorovaného v externom magnetickom poli je znázornený na obrázku 5.5. Spektrá boli fitované trinástimi sextetmi patriacimi stechiometrickému magnetitu s rovnakými šírkami čiar  $\Gamma$ , s príslušným pomerom intenzít, fixovanými hodnotami izoméneho posunu, kvadrupólového posunu a hyperjemného poľa podľa tabuľky 5.1 a dvomi sextetmi s distribúciami hyperjemných poľí  $\Delta B_{eff}$  patriacimi jadrom železa v tetraedrických ( $T$ ) a oktaedrických polohách ( $O$ ). Pri fitovaní sme pre tieto dva sextety predpokladali rovnaké šírky čiar.



Obr. 5.5: Rozklad spektra vzorky s koncentráciou  $\rho_q = 0,4 g/l$  v iniciačnej zmesi, podmienky merania  $T = 4,2 K$ ,  $B = 6 T$



Na obrázkoch 5.7 a 5.8 sú znázornené mössbauerovské spektrá vzoriek v závislosti na koncentrácií chinónu  $\rho_q$ . Vyhodnotie spektier meraných pri hélíovej teplote bez prítomnosti externého poľa sa ukázalo ako dosť komplikované (veľký prekryv sextetov prislúchajúcich k oktaedrickým a tetraedrickým polohám), preto bolo fázové zloženie oxidov železa vo vzorkách (obrázok 5.6) určené z meraní v externom magnetickom poli  $B = 6 T$ , kde dochádza vplyvom externého magnetického poľa a ferimagnetického usporiadania k väčšiemu štiepeniu sextetov prislúchajúcich k tetraedrickým polohám a naopak k nižšiemu štiepeniu sextetov prislúchajúcich k oktaedrickým polohám.

| $\rho_q$<br>[g/l] | $\Gamma$<br>[mm/s] | T            |                      |                         |                                | O            |                      |                         |                                |
|-------------------|--------------------|--------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|
|                   |                    | IS<br>[mm/s] | $\Delta_Q$<br>[mm/s] | $B_{\text{eff}}$<br>[T] | $\Delta B_{\text{eff}}$<br>[T] | IS<br>[mm/s] | $\Delta_Q$<br>[mm/s] | $B_{\text{eff}}$<br>[T] | $\Delta B_{\text{eff}}$<br>[T] |
| 0                 | 0,62               | 0,43         | -0,01                | 54,7                    | 5,2                            | 0,50         | -0,03                | 47,0                    | 5,4                            |
| 0,2               | 0,45               | 0,44         | 0,04                 | 57,1                    | -                              | 0,52         | 0,04                 | 46,2                    | 3,0                            |
| 0,4               | 0,44               | 0,42         | 0,02                 | 57,5                    | -                              | 0,53         | 0,06                 | 46,5                    | 3,2                            |
| 0,5               | 0,50               | 0,39         | 0,01                 | 57,2                    | 1,6                            | 0,51         | 0,02                 | 46,8                    | 2,8                            |
| 0,6               | 0,52               | 0,40         | 0,01                 | 57,2                    | 1,0                            | 0,50         | 0,03                 | 46,3                    | 3,2                            |
| 0,7               | 0,47               | 0,42         | 0,01                 | 57,2                    | 0,4                            | 0,52         | 0,04                 | 46,3                    | 3,0                            |
| 0,8               | 0,43               | 0,39         | 0,06                 | 57,2                    | -                              | 0,50         | 0,07                 | 46,1                    | 3,0                            |

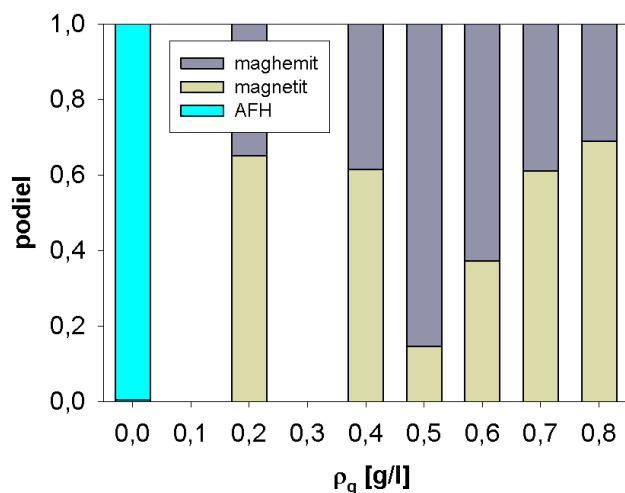
Tabuľka 5.2: Hyperjemné parametre  $^{57}\text{Fe}$  v tetraedrickej ( $T$ ) a oktaedrickej ( $O$ ) polohe v závislosti na koncentrácii chinónu  $\rho_q$  v iniciačnej zmesi, podmienky merania  $T = 4,2 K$ ,  $B = 6 T$

Hyperjemné parametre mössbauerovských spektier pozorovaných v externom magnetickom poli sú zhrnuté v tabuľke 5.2. Veľkosti izomerných posunov, kvadrupólových posunov a efektívnych magnetických polí sextetov prislúchajúcich tetraedrickým a oktaedrickým železným polohám sú typické pre trojmocné ióny  $\text{Fe}^{3+}$  nanočastíc maghemitu [16]. Relatívne podiely stechiometrického magnetitu a maghemitu (sextety prislúchajúce oktaedrickým a tetraedrickým polohám) sú uvedené v závislosti na koncentrácii chinónu v tabuľke 5.3. Vzhľadom k tomu, že pomer relatívnych intenzít sextetov prislúchajúcich tetraedrickým a oktaedrickým polohám („maghemitu“) je o niečo menší ako teoretický pomer 3 : 5, môžeme tieto výsledky interpretovať tiež ako nanočastice nestechiometrického magnetitu s parametrom stechiometrie  $x$  (tabuľka 5.3).

| $\rho_q$<br>[g/l] | magnetit<br>[%] | T<br>[%] | O<br>[%] | T : O | $x$  |
|-------------------|-----------------|----------|----------|-------|------|
| 0,2               | 65,2            | 12,1     | 22,7     | 0,53  | 0,33 |
| 0,4               | 61,5            | 13,7     | 24,8     | 0,55  | 0,31 |
| 0,5               | 14,6            | 30,9     | 54,5     | 0,57  | 0,08 |
| 0,6               | 37,3            | 22,4     | 40,3     | 0,56  | 0,19 |
| 0,7               | 61,1            | 14,0     | 24,9     | 0,56  | 0,31 |
| 0,8               | 69,0            | 11,0     | 20,0     | 0,56  | 0,35 |

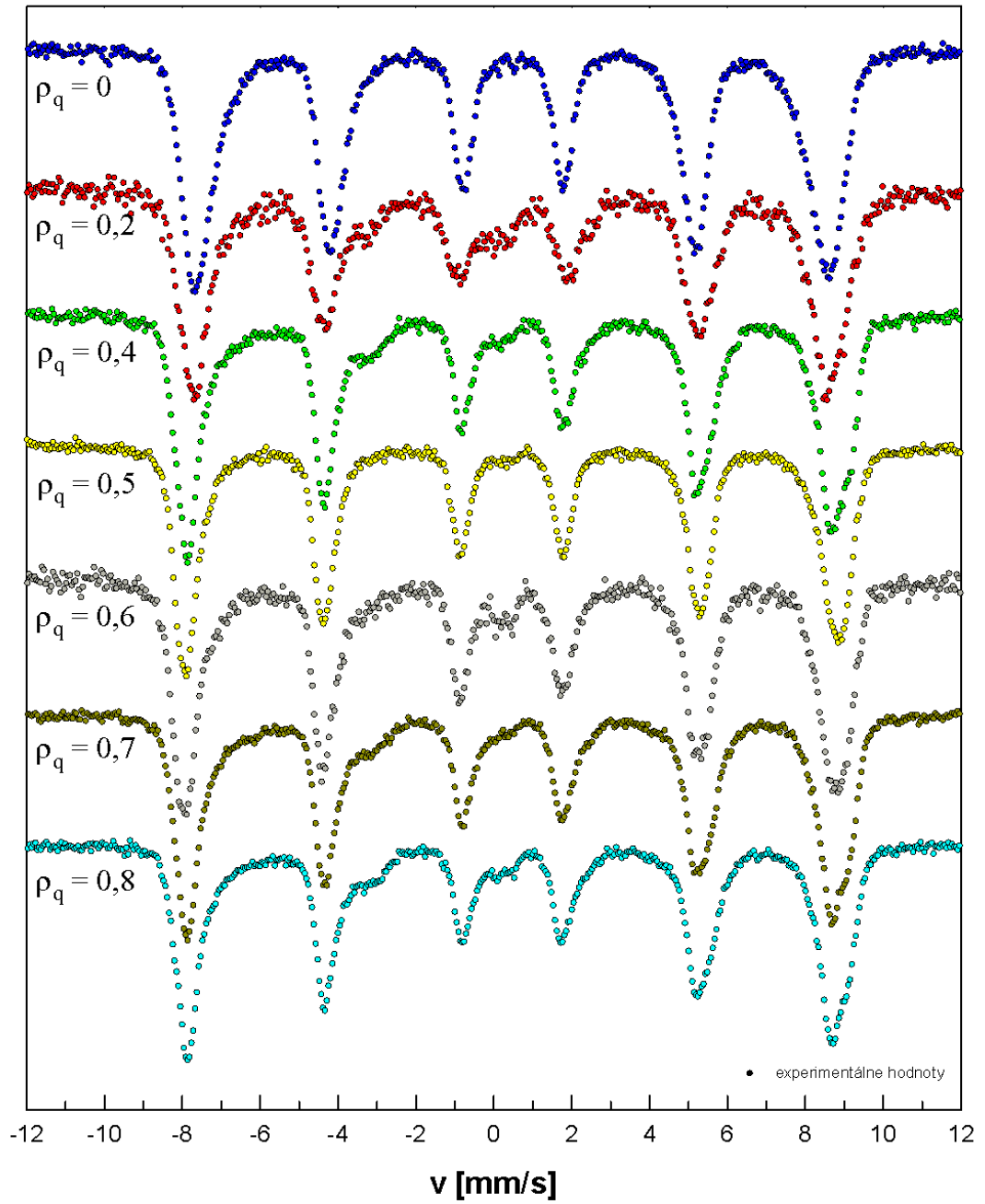
Tabuľka 5.3: Relatívne zastúpenie atómov železa v magnetite, tetraedrickej ( $T$ ) a oktaedrickej ( $O$ ) polohe a parameter stechiometrie  $x$  v závislosti na koncentrácii chinónu  $\rho_q$  v iniciačnej zmesi, podmienky merania  $T = 4,2 K$ ,  $B = 6 T$

Závislosť parametru stechiometrie na koncentrácii chinónu nevykazuje monotónny priebeh, čo môže byť spôsobené malou oxidáciou vzoriek na vzduchu alebo rôznou veľkosťou nanočastíc (ovplyvňuje nestechiometriu magnetitu), ktorá sa v mössbauerovskom spektre prejaví presunom intenzity spektier [34] prislúchajúcim katiónom  $Fe^{2+}$  k spektrám s nižšími hodnotami izomerného posunu. To je zjavné pre vzorky s koncentraciou  $\rho_q = 0,5 \text{ g/l}$  a  $\rho_q = 0,6 \text{ g/l}$ , kde v spektre 5.7 aj 5.8 oproti iným vzorkám klesla intenzita v okolí  $v = -2,5 \text{ mm/s}$ .

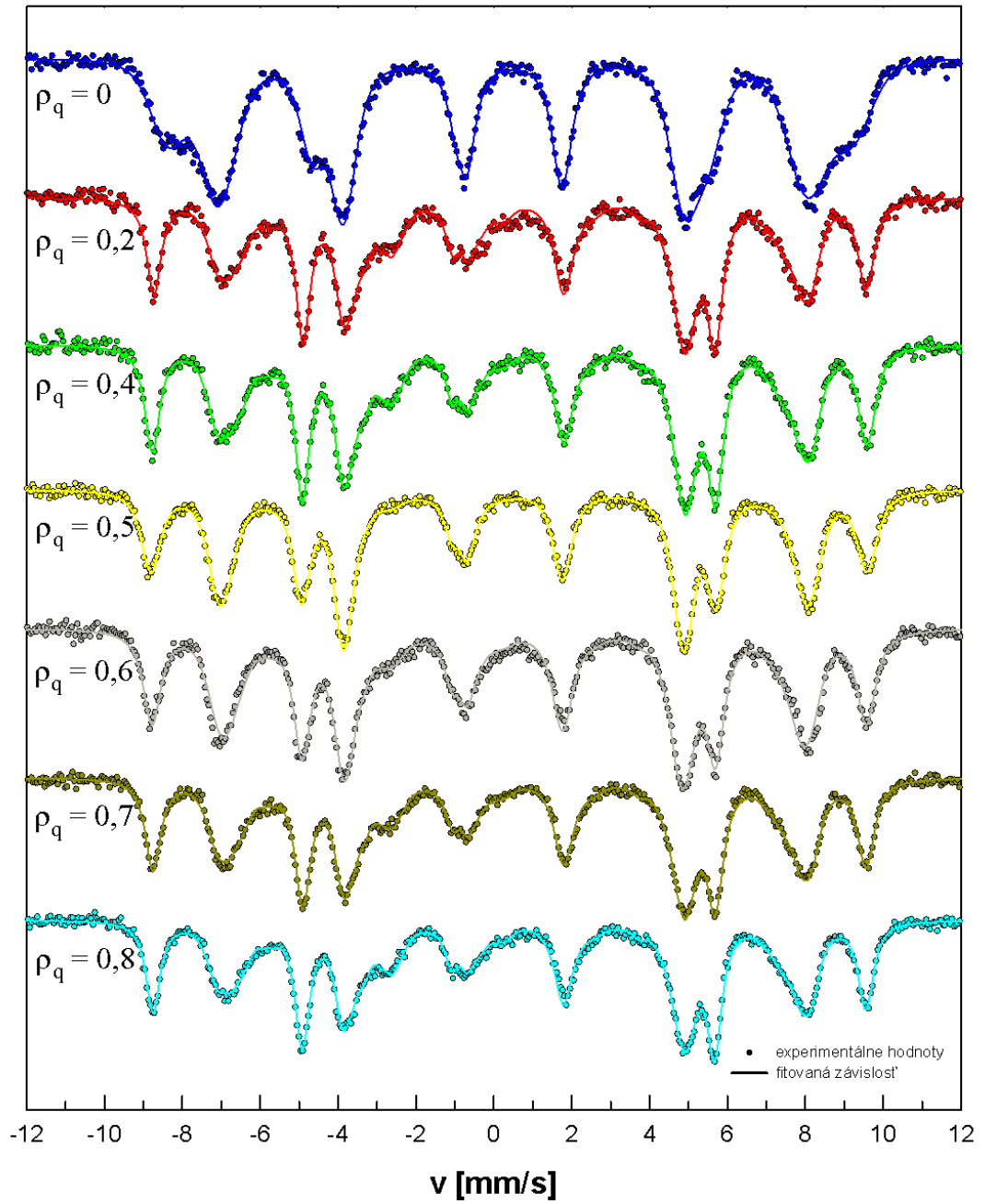


Obr. 5.6: Percentuálne zastúpenie oxidov železa v závislosti na koncentrácii chinónu v iniciačnej zmesi, výsledky z Mössbauerovej spektroskopie v podmienkach  $T = 4,2 \text{ K}$  a  $B = 6 \text{ T}$

Na základe výsledkov meraní predpokladáme, že magneticky usporiadaná fáza formovaná baktériami je nestechiometrický magnetit alebo zmes stechiometrického magnetitu a maghemitu.



Obr. 5.7: Transmisné spektrá vzoriek  $Fe_3O_4$  v závislosti na koncentrácii chinónu v iniciačnej zmesi, podmienky merania  $T = 4,2 K$ ,  $B = 0 T$



Obr. 5.8: Transmisné spektrá vzoriek  $Fe_3O_4$  v závislosti na koncentrácii chinónu v iniciačnej zmesi, podmienky merania  $T = 4,2 K$ ,  $B = 6 T$

## 6. Záver

Cieľom tejto práce bolo určiť fázové zloženie a parametre hyperjenných interakcií v jadrách  $^{57}\text{Fe}$  v neekvivalentných kryštalografických polohách vzoriek nanočastíc oxidov železa pripravených jednak synteticky, ale tiež pomocou živých organizmov. Na tento účel boli použité výsledky niekoľkých charakterizačných metód - TEM, HRTEM, EDS, XRD, DC magnetických meraní, NMR a predovšetkým Mössbauerovej spektroskopie.

Dôležitým výsledkom je určenie relatívneho zastúpenia jednotlivých polymorfov oxidu železitého v nanočastiach  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  pripravených pomocou sol-gel metódy. Maximálny obsah  $\epsilon$ -fázy oxidu železitého dosiahnutý použitím amorfnej  $\text{SiO}_2$  matrice pri daných podmienkach prípravy bol 91,2%. Výsledky ukázali, že ďalším významným faktorom ovplyvňujúcim pomer jednotlivých fáz je okrem veľkosti nanočastíc a teploty žihania aj koncentrácia železa vo východzích surovinách.

Pomocou Mössbauerovej spektroskopie sme pri teplote kvapalného hélia v externom magnetickom poli určili fázové zloženie nanočastíc oxidov železa formovaných baktériami rodu *Geoalkalibacter ferrihydriticus* v kontrolovaných podmienkach. Podľa hodnôt hyperjenných parametrov a parametrov stechiometrie určených z meraní mössbauerovských spektier predpokladáme, že baktériami formovaná magneticky usporiadaná fáza je nestechiometrický magnetit alebo zmes stechiometrického magnetitu a maghemitu.

Štúdium fyzikálnych vlastností nanočastíc, ktorými sa zaoberala táto bakalárska práca, bude samozrejme v budúcnosti nadalej pokračovať. V súčasnej dobe je pozornosť venovaná príprave  $\epsilon$ -fázy oxidu železitého použitím  $\text{SiO}_2$  matrice s dutinami v tvare nanotrubičiek, ktorá prináša zlepšenie obsahu  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  až na 97%.

# Zoznam použitej literatúry

- [1] Petrovič P.: *Mössbauerova spektroskopia I – Základy teórie a experimentu*, Elfa (2008).
- [2] Gütlich P., Bill E., Trautwein A. X.: *Mössbauer Spectroscopy and transition metal chemistry – fundamentals and applications*, Springer (2011).
- [3] Gonser U.: *Mössbauer Spectroscopy*, Springer (1975).
- [4] Jelínek J., Málek Z.: *Kryogenní technika*, SNTL (1982).
- [5] Žák T., Jirásková Y.: *CONFIT: Mössbauerspectra fitting program*, Surface and Interface Analysis 38 (2006) 710–714.
- [6] Tuček J.:  *$\epsilon$ - $Fe_2O_3$ : An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling*, Chemistry of Materials 23 (2011) 3255–3272.
- [7] Zbořil R. et al.: *Iron(III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications*, Chemistry of Materials 14 (2002) 969–982.
- [8] Machala L. et al.: *Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review*, Chemistry of Materials 22 (2010) 6483–6505.
- [9] Vandenberghe R. E. et al.: *Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays*, Hyperfine Interactions 53 (1990) 175–196.
- [10] Bauminger E.R. et al.: *Mössbauer effect studies of  $\beta$ - $Fe_2O_3$* , Physica B+C 86-88B (1977) 910–912.
- [11] Gich M. et al.: *High- and low-temperature crystal and magnetic structures of  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  and their correlation to its magnetic properties*, Chemistry of Materials 18 (2006) 3889–3897.
- [12] Ohkoshi S. et al.: *The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  nanocrystals that exhibit a huge coercive field*, Journal of Applied Physics 97 (2005) 10K312:1–3.
- [13] Sakurai S. et al.: *First observation of phase transformation of all four  $Fe_2O_3$  phases ( $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase)*, Journal of American Chemical Society 131 (2009) 1–28.
- [14] Tuček J. et al.: *Room-temperature ground magnetic state of  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$ : In-field Mössbauer spectroscopy evidence for collinear ferrimagnet*, Applied Physics Letters 99 (2011) 253108:1–3.

- [15] Coey J. M. D.: *Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferromagnetic crystallites*, Physical Review Letters 27 (1971) 1140–1142.
- [16] Daou T. J. et al.: *Spin canting of maghemite studied by NMR and in-field Mössbauer spectrometry*, The Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 8794–8799.
- [17] Jin J. et al.: *Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide*, Advanced Materials 16 (2004) 48–51.
- [18] Bødker F., Mørup S., Linderoth S.: *Surface effects in metallic iron nanoparticles*, Physical Review Letters 72 (1994) 282–285.
- [19] Papaefthymiou G. C.: *Nanoparticle magnetism*, Nano Today 4 (2009) 438–447.
- [20] Brázda P. et al.: *Novel sol–gel method for preparation of high concentration  $\epsilon$ - $Fe_2O_3/SiO_2$  nanocomposite*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 51 (2009) 78–83.
- [21] Brázda P.: *nepublikované výsledky*
- [22] Zavarzina D. G. et al.: *Geoalkalibacter ferrihydriticus gen. nov. sp. nov., the first alkaliphilic representative of the family Geobacteraceae, isolated from a soda lake*, Microbiology 75 (2006) 668–673.
- [23] Chistyakova N. I. et al.: *Iron minerals formed by dissimilatory iron and sulfur reducing bacteria studied by Mössbauer spectrometry*, Hyperfine Interactions 182 (2008) 55–63.
- [24] Chistyakova N. I. et al.: *Investigations of iron minerals formed by dissimilatory alkaliphilic bacterium with  $^{57}Fe$  Mössbauer spectroscopy*, Mössbauer Spectroscopy in Material Science-2010 – AIP Conference Proceedings 1258 (2010) 68–74.
- [25] Verwey E. J. et al.: *Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures II: Electronic conductivity*, Journal of Chemical Physics 15 (1947) 181–188.
- [26] Fallot M., Maroni M.: *Paramagnétisme des ferrites de fer, de cobalt, de nickel*, Journal de Physique et le Radium 12 (1951) 256–257.
- [27] Walz F.: *The Verwey transition - a topical review*, Journal of Physics: Condensed Matter 14 (2002) 285–340.
- [28] Abrahams S. C., Calhoun B. A.: *The low-temperature transition in magnetite*, Acta Crystallographica 6 (1953) 105–106.
- [29] García J., Subías G.: *The Verwey transition - a new perspective*, Journal of Physics: Condensed Matter 16 (2004) 145–178.

- [30] Novák P. et al.: *NMR in magnetite below and around the Verwey transition*, Physical Review B 61 (2000) 1256–1260.
- [31] Kohout J: *nepublikované výsledky*
- [32] Mizoguchi M.: *Charge and orbital ordering structure of  $Fe_3O_4$  in the low-temperature phase as deduced from NMR study*, Journal of the Physical Society of Japan 70 (2001) 2333–2344.
- [33] Drew E. Latta et al.: *Influence of magnetite stoichiometry of UVI reduction*, Environmental Science and Technology 70 (2012) 778–786.
- [34] Mazo-Zaluaga J. et al.: *Influence of non-stoichiometry on the magnetic properties of magnetite nanoparticles*, Journal of Physics: Condensed Matter 20 (2008) 195213:1–6.



# Zoznam tabuliek

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.1 | Hyperjenné parametre, vzorka s koncentráciou $w(Fe_2O_3) = 40\%$ a teplotou žihania $T = 1125\text{ }^\circ\text{C}$ , podmienky merania $T = 300\text{ K}$ , $B = 0\text{ T}$ . . . . .  | 31 |
| 5.1 | Hyperjenné parametre, prášková vzorka $Fe_3O_4$ 99,99%, podmienky merania $T = 4,2\text{ K}$ , bez poľa $0\text{ T}$ a v poli $6\text{ T}$ [31] . . . . .   | 44 |
| 5.2 | Hyperjenné parametre $^{57}\text{Fe}$ v tetraedrickej ( $T$ ) a oktaedrickej ( $O$ ) polohe v závislosti na koncentrácii chinónu $\rho_q$ v iniciačnej zmesi, podmienky merania $T = 4,2\text{ K}$ , $B = 6\text{ T}$ . . . . .                                       | 45 |
| 5.3 | Relatívne zastúpenie atómov železa v magnetite, tetraedrickej ( $T$ ) a oktaedrickej ( $O$ ) polohe a parameter stechiometrie $x$ v závislosti na koncentrácii chinónu $\rho_q$ v iniciačnej zmesi, podmienky merania $T = 4,2\text{ K}$ , $B = 6\text{ T}$ . . . . . | 45 |