

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

NANOKOMPOZITNÍ MAGNETICKÉ MATERIÁLY PRO LÉKAŘSKÉ VYUŽITÍ

Příprava $MgFe_2O_4/SiO_2$ metodou sol-gel

Diplomová práce

Studijního oboru klinická a toxikologická analýza

Školitelé: RNDr. Daniel Nižňanský, Ph.D.

RNDr. Jiří Plocek, Ph.D.

Praha 2007

Petr Holec

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitelů RNDr. Daniela Nižňanského, Ph.D. a RNDr. Jiřího Plocka, Ph.D. a že jsem všechny použité prameny řádně uvedl.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze a UACH AV ČR je možné pouze po písemném souhlasu těchto pracovišť.

V Praze dne...03.05.2007.....


.....
Podpis

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval svým školitelům RNDr. Danielu Nižňanskému, Ph.D. a RNDr. Jiřímu Plockovi, Ph.D. za odborné vedení, všeestrannou pomoc a velkou trpělivost.

Dále velmi děkuji Bc. Václavu Tyrpeklovi za provedení mikroskopických analýz, RNDr. Janě Vejpravové za magnetická měření a celé laboratoři UACH AV ČR Řež za příjemné prostředí.

Zvláštní poděkování patří mým rodičům.

1. Obsah

1. Obsah	4
2. Seznam použitých zkratek	6
A. Teoretická část	8
3. Úvod	8
3.1. Úvod do problematiky	8
3.2. Magnetické vlastnosti	10
3.3. Magnetické zvláštnosti malých částic	15
3.3.1. Monodoménové částice	15
3.3.2. Superparamagnetický stav	15
4. Příprava nanokompozitních materiálů.....	17
4.1. Pohled do historie	17
4.2. Metoda sol-gel	18
4.3. Příprava matrice SiO ₂	21
4.4. Příprava nanokompozitů.....	24
5. Metody studia nanokompozitů	25
5.1. Rentgenová difrakce	25
5.1.1. Teorie Rentgenové difrakce.....	25
5.1.2. Využití	25
5.2. Mössbauerova spektroskopie.....	27
5.2.1. Úvod	27
5.2.2. Princip a využití.....	27
5.3. Elektronová mikroskopie.....	29
5.3.1. SEM, HRTEM	29
5.3.2. EDX mikroanalýza	29
5.4. Magnetické měření	30
B. Experimentální část	31
6. Cíl práce.....	31
7. Použité chemikálie a přístroje.....	32
7.1. Použité chemikálie.....	32
7.2. Použité přístroje	33
8. Příprava MgFe ₂ O ₄ /SiO ₂	34
9. Výsledky a diskuse	35

9.1. Charakterizace nanokompozitů	35
9.1.1. Rentgenová difrakce	35
9.1.2. Mössbauerova spektroskopie.....	37
9.1.3. Skenovací elektronová mikroskopie.....	50
9.1.4. EDX mikroanalýza	51
9.1.5. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie.....	52
9.1.6. Magnetická měření	54
9.1.6.1. Hysterezní smyčky.....	54
9.1.6.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace.....	56
10. Diskuze	60
11. Závěr	62
12. Literatura.....	63

2. Seznam použitých zkratek

B	vektor magnetické indukce
B_{hf}	velmi jemné magnetické štěpení
B_{app}	aplikované externí pole
B_{eff}	efektivní magnetické pole
β_τ	rozšíření difrakčních linií v důsledku velikosti částic
C	Curieova konstanta
δ	izomerní posun
ΔE_Q	kvadrupolové štěpení
EDX	Electron Dispersive X-Ray mikroanalýza
EFG	Electric Field Gradient
FC	field cooled
H	vektor intenzity magnetického pole
H_C	koercivní pole
χ	magnetická susceptibilita
K	energie magnetokrystalové anizotropie
K'	faktor zohledňující tvar částic
K_B	Boltzmanova konstanta
M	vektor magnetizace
M_R	remanentní magnetizace
M_S	saturovaná magnetizace
P	pravděpodobnost překlopení magnetizace
Δp	tlakový rozdíl v kapilárách
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
T	teplota v K
τ	velikost částice
τ₀	relaxační čas
τ_x	doba měření
T_B	teplota blokace nanočástic
T_C	Curieova teplota
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TEOS	tetraethoxysilan
TMOS	tetramethoxysilan

T_N Néelova teplota

V objem

XRD rentgenová difrakce

ZFC zero field cooled

A. Teoretická část

3. Úvod

3.1. Úvod do problematiky

V posledních desetiletích výrazně vzrostl zájem o nanokompozitní materiály, studium je založené na pozorování změn základních vlastností materiálů, které jsou závislé na velikosti částic. U těchto materiálů v závislosti na velikosti částic pozorujeme změny v elektrických, magnetických nebo optických vlastnostech.^[1,2,3] Vlastnosti nanočástic také ovlivňuje jejich chemické složení, krystalová struktura, poruchy v pravidelném uspořádání krystalové struktury, příměsi a samozřejmě způsob přípravy. Je známo, že vlastnosti povrchu částic se odlišují od vlastností vnitřního objemu částice. Vzhledem k vysokému poměru „povrchové“ a „vnitřní“ fáze se vlastnosti povrchové fáze začínají projevovat právě až u částic nanometrických rozměrů. Lze tak připravit materiály, které mají široké uplatnění v oblastech jako je biologie, strojírenství, optický průmysl, magnetická separace, životní prostředí, zdravotnictví, elektronika, adsorpční technologie, keramické materiály či kovové materiály mající několikanásobně větší pevnost. Nejčastěji studovanou skupinou těchto látek jsou optické a magnetické materiály^[4], na které se zaměřuje i velká pozornost průmyslu. Další zajímavou skupinou jsou částice železa či oxidů železa uzavřených v matrici SiO₂. Tyto materiály poté slouží například k uchovávání dat, magnetickému chlazení, atd.

K nejrozšířenějším materiálům patří oxidy přechodných kovů se spinelovou strukturou, které se těší velkému zájmu díky svým významným vlastnostem v elektrické a magnetické oblasti. Tyto vlastnosti závisí mimo jiné na druhu magnetického kationtu v tetraedrických polohách *A* a oktaedrických polohách *B* spinelové mřížky a na relativní síle intra- a inter- mřížkových interakcí. Distribuci kationtů můžeme ovlivňovat několika faktory, zejména teplotou, tlakem, složením a metodou přípravy. Takovéto materiály se výrazně odlišují ve fyzikálních vlastnostech od svých objemových analogů. Mezi často připravované materiály se spinelovou strukturou patří ferity s obecným vzorcem MFe_2O_4 , (*M* je většinou dvoumocný kation přechodného kovu) a případně odvozené směsné oxidy, které hrají významnou roli ve fyzice a chemii pevných látek. Velkou výhodou těchto feritů je jejich mechanická a chemická odolnost a zanedbatelná elektrická vodivost

Struktura MgFe₂O₄/SiO₂ je označována jako spinelová. Obecně lze vzorec normálního spinelu psát A²⁺ B₂³⁺ O₄²⁻, kde (A) značí kationt obsazující tetraedrické dutiny, [B] je kationt vyskytující se v polohách oktaedrických a O je aniont kyslíku. Spinely jsou známy tím, že se často poměr počtu atomů v oktaedrických a v tetraedrických dutinách liší od stavu ideálního. Parametry, které ovlivňují distribuci kationů v tetraedrických a oktaedrických polohách jsou iontový poloměr, elektronová konfigurace a elektrostatická energie.

3.2. Magnetické vlastnosti

Příčinou makroskopického magnetického chování pevných látek jsou magnetické momenty jejich elektronů, které se skládají ze dvou příspěvků:

- a) orbitální magnetický moment, který vzniká v důsledku pohybu elektronů okolo jádra atomu
- b) spinový magnetický moment

Celkový magnetický moment atomu je dán součtem magnetických momentů všech jeho elektronů. U každých dvou spárovaných elektronů se jejich magnetické momenty vzájemně ruší, proto látky se zaplněnými elektronovými slupkami nemohou být permanentně magnetizovány.

Magnetické materiály jsou sestaveny ze sítí atomů nesoucích magnetický moment. Mezi těmito momenty mohou existovat magnetické interakce vedoucí k jejich paralelnímu a nebo antiparalelnímu uspořádání atomárních magnetických momentů (kooperativní magnetismus). Tyto interakce, jež vedou k uspořádání magnetických momentů, jsou ovlivňovány tepelným pohybem, který vede naopak k jejich neuspořádanosti.

Jestliže mezi momenty žádné magnetické interakce nejsou (nekooperativní magnetismus) a nebo dochází k jejich rušení tepelným pohybem, jsou tyto látky paramagnetické. Takový materiál nemá permanentní magnetizaci (obr. 1). Pokud je pevná látka vystavena vnějšímu magnetickému poli H , vnitřní magnetické momenty se v této látce snaží podle tohoto pole nasměrovat a výsledná magnetizace je úměrná vnějšímu magnetickému poli. Což je vyjádřeno následujícím vztahem (1).

$$\mathbf{M} = \chi^* \mathbf{H} \quad (1)$$

χ je paramagnetická susceptibilita materiálu. Její závislost na teplotě lze vyjádřit Curieovým zákonem (2).

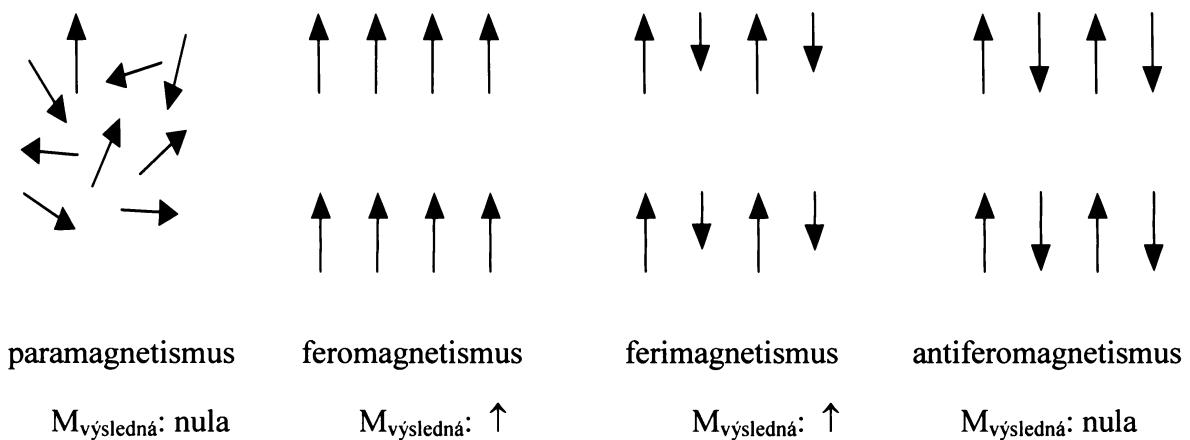
$$\chi = C/T \quad (2)$$

C je Curieova konstanta a T je termodynamická teplota. Při zrušení vnějšího magnetického pole, tepelný pohyb zapříčiní, že magnetizace zmizí. Pokud magnetické interakce převažují nad tepelným pohybem, jde o kooperativní magnetismus a jsou možné tři případy (obr. 1).

- dochází-li k paralelní orientaci magnetických momentů. Materiál je feromagnetický a vykazuje permanentní magnetizaci. Magnetizace bývá často orientována ve směru vnějšího magnetického pole. Při zvyšování vnějšího magnetického pole dochází ke

zvyšování magnetizace až k hodnotě tzv. technické saturace, nad kterou je magnetizace konstantní. Při zrušení vnějšího magnetického pole si materiál zachová tzv. remanentní magnetizaci M_r . Pro to, aby magnetizace byla znova nulová je třeba aplikovat vnější magnetické pole opačného směru o velikosti H_c (koercivní pole).

- jiný případ nastává, když v molekule existují dvě podmřížky s různě velkými momenty (chemicky různé ionty, nebo chemicky stejné ionty v různých valenčních stavech, např. Fe^{3+} a Fe^{2+}), které jsou orientovány antiparalelně. Jestliže jsou momenty každé z nich různé, celkově pozorujeme nenulový výsledný magnetický účinek, částice je tedy ferimagnetická. Její magnetické chování se blíží částici feromagnetické.
- jestliže jsou momenty obou podmřížek shodné, pak je výsledný moment nulový, stejně tak i při působení vnějšího pole (pokud momenty zůstávají orientovány antiparalelně). Taková částice se nazývá antiferomagnetická.

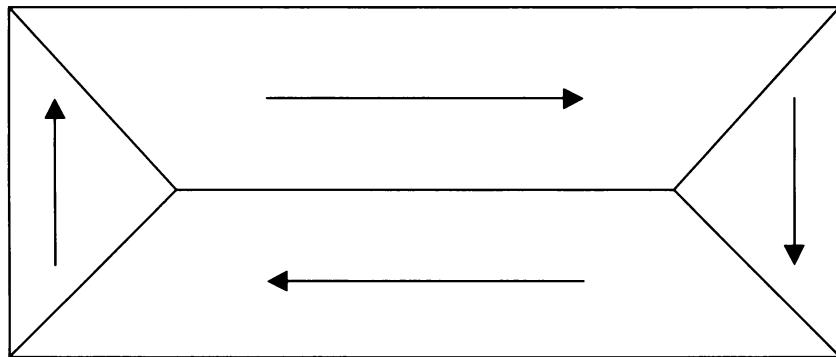


Obr. 1. Možná uspořádání momentů uvnitř magnetického materiálu

Při teplotách, které jsou dostatečně pod Curieovou teplotou jsou elektronové magnetické momenty feromagnetika v podstatě všechny v mikroskopickém měřítku orientovány paralelně (např. u železa činí tato teplota 760°C nad jejíž hodnotou se z feromagnetického materiálu stává materiál paramagnetický). Přesto však magnetický moment celého vzorku bývá mnohem menší než by byl nasycený moment. Polykrystalické vzorky se chovají podobně jako monokrystaly. Energetické vlivy způsobují, že magnetizace feri- nebo feromagnetických látek je rozdělena do domén – oblastí, které se od sebe liší orientací magnetizace (obr. 2). Zmagnetizované částice mají vlastní magnetostatickou energii, která se zvětšuje s objemem. Jestliže vložíme část

zmagnetizované domény do jiného směru, podstatně se tato vlastní energie sníží. Počet domén se stále zvyšuje, jestliže tvorba plochy dělící dvě domény (tuto plochu nazýváme Blochovou stěnou), nevyžaduje dodání energie. Jednotlivé domény mohou mít navzájem různou orientaci. Aplikací vnějšího magnetického pole se magnetické momenty látky budou orientovat podle síly a směru vnějšího magnetického pole a materiál se stane zmagnetizovaným. Ke zvýšení magnetického momentu vzorku vlivem vnějšího magnetického pole dochází dvěma nezávislými procesy:

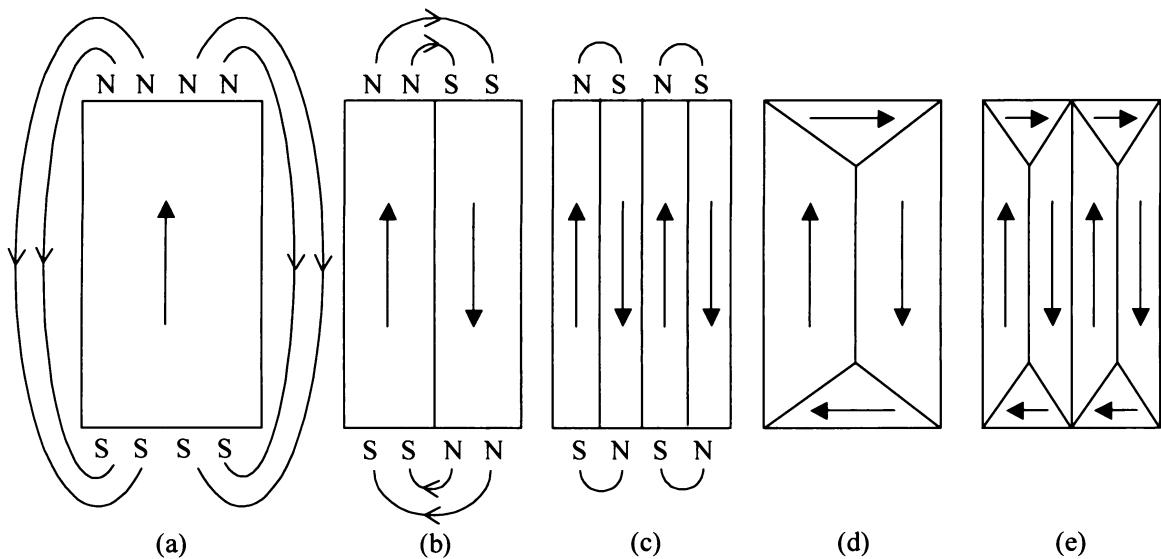
- v slabém poli počet domén orientovaných do směru pole roste na úkor domén orientovaných do jiných směrů, pozorujeme pohyb mezidoménových stěn
- v silném poli magnetizace domén se otočí tak, aby se orientovala do směru vnějšího magnetického pole



Obr. 2. Feromagnetické domény

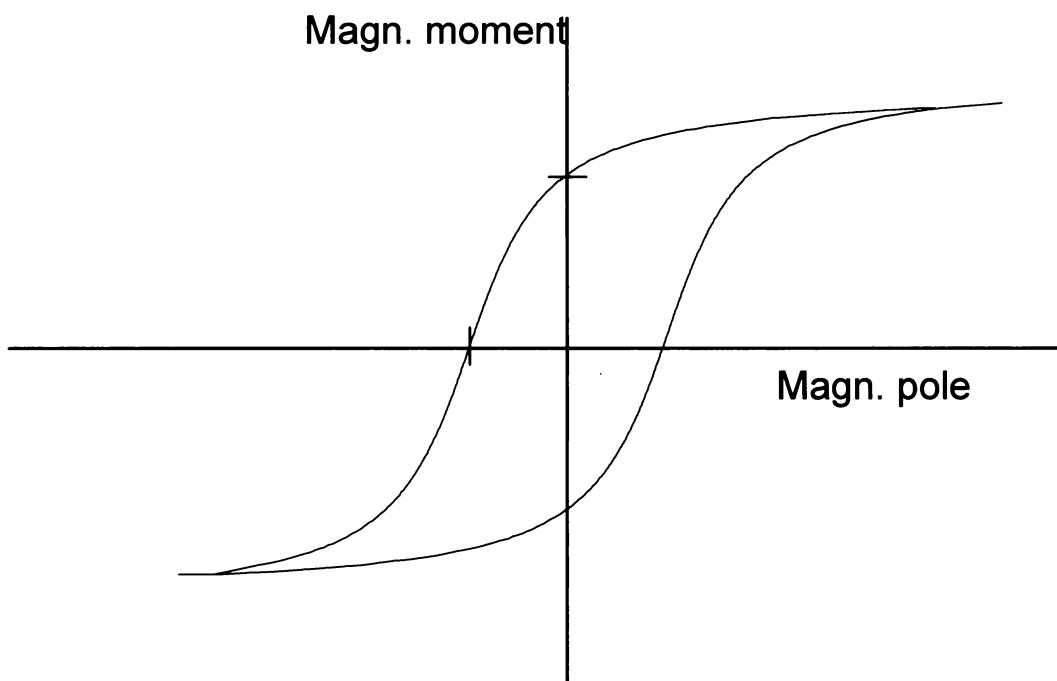
Ve feromagnetickém krystalu existuje tendence orientovat magnetizaci domén do určitých krystalografických směrů, jež nazýváme směry snadné magnetizace. Tato tendence je způsobená tzv. magnetokrystalovou energií, někdy též nazývanou energií anizotropie. K úplné změně orientace magnetického momentu nedochází skokově, ale postupně v několika krocích odpovídajících většinou směrům snadné magnetizace. Energie anizotropie je zhruba úměrná tloušťce Blochovy stěny. Doménová struktura materiálu je důsledkem několika různých příspěvků k energii feromagnetického tělesa – anizotropního, výměnného a magnetického. Výměnný příspěvek pochází ze spinorbitálních interakcí v materiálu. Jednotlivé struktury ukazují průřez feromagnetickým monokrystalem (obr. 3). V případě (a) je jediná doména. Tato konfigurace má velký obsah magnetické energie $\frac{1}{8}\pi \int B^2 dV$. V případě (b) je magnetická energie snížena na polovinu v důsledku vzniku dvou domén s opačným směrem magnetizace. V případě (c) pro N domén je magnetická

energie snížena na zhruba $1/N$ původní hodnoty v viz. případ (a). V případech (d) a (e) je magnetická energie nulová. Magnetický tok v posledních dvou případech se uzavírá uvnitř krystalu. Proto se povrchovým doménám, jež tento tok uzavírají říká uzávěrové domény. Doménové struktury bývají ve skutečnosti mnohem složitější, ale obecně je možné konstatovat, že doménová struktura má svůj původ ve snížení energie systému přechodem od nasycené konfigurace s vysokou magnetickou energií k doménové konfiguraci s nižší energií.



Obr. 3. Schematické znázornění vzniku doménové struktury v magnetickém materiálu

Podle velikosti domén, významu anizotropní energie a směrů, které upřednostňuje, se bude částice více nebo méně lehce orientovat do směru pole. Z makroskopického hlediska magnetické chování feromagnetických materiálů popisuje tzv. hysterezní křivka (obr. 4.). Jestliže nezmagnetizovaný materiál vložíme do magnetického pole magnetická indukce postupně roste. Pokud následně vnější magnetické pole odstraníme, materiál stále zůstává zmagnetizovaný a toto zmagnetizování popisuje remanentní magnetizace - M_r . K tomu, abychom zmagnetizovaný stav odstranili, musíme vložit pole opačné orientace o velikosti H_c - koercivní pole. Tímto chováním vzniká celá hysterezní smyčka, kdy podle jejího tvaru dělíme feromagnetické materiály na magneticky měkké a magneticky tvrdé. Magneticky měkké mají úzkou hysterezní smyčku a nízké koercivní pole. Využívají se např. jako jádra elektromagnetů, či transformátorů. Magneticky tvrdé materiály, jež mají širokou hysterezní smyčku, se využívají např. výrobu permanentních magnetů.



Obr. 4. Křivka magnetizace obvyklá pro fero- nebo ferimagnetické částice

3.3. Magnetické zvláštnosti malých částic

3.3.1. Monodoménové částice

Pokud velikost materiálu zmenšíme až pod kritickou velikost, doménové uspořádání už nebude energeticky nejvhodnější a materiál se stane monodoménovým. Toto uspořádání mají částice o velikosti několika desítek nanometrů a menší. Magnetický moment částice je pak orientován do tzv. směru snadné magnetizace, což bývá obvykle některý z krystalograficky významných směrů. Přechod od monodoménového materiálu k jednodoménové částici je spojen se vzrůstem koercivního pole, protože změnu magnetizace již nelze provést posunutím Blochovy stěny, ale musí dojít k jejímu překlopení o 180° . Energetická bariéra oddělující tyto dva směry magnetizace se nazývá magnetokrystalová anizotropie a bývá značena K . Je závislá na materiálu nanočástic a na jejím objemu. Vzrůst koercivity je důležitý pro aplikace nanočástic jako záznamových nosičů.

3.3.2. Superparamagnetický stav

Energie magnetokrystalové anizotropie závisí na objemu nanočástice a to tak, že s klesajícím objemem klesá. To má za následek větší pravděpodobnost překlopení magnetizace tepelným pohybem. Závislost této pravděpodobnosti je dána vztahem (3), kde P je pravděpodobnost překlopení magnetizace, K je magnetokrystalová anizotropie, V je objem částice k_B je Boltzmanova konstanta a T je teplota.

$$P = \exp[-KV/k_B T] \quad (3)$$

Tuto pravděpodobnost lze převést na průměrnou dobu, kterou magnetizace setrvá v jednom směru. Této době se říká čas relaxace. Pokud budeme snižovat objem nebo zvyšovat teplotu, tepelný pohyb bude směr magnetizace částice překlápat stále rychleji. Doba, po kterou je orientace magnetizace stejná, tedy také klesá. Všechny instrumentální metody používané pro charakterizaci magnetických vlastností nanočástic mají jistou dobu trvání experimentu. Pokud je tato doba kratší než doba setrvání magnetizace v jednom směru, vidíme magnetické uspořádání nanočástic. Pokud je překlápní magnetizace rychlejší, pak vidíme magneticky neuspořádanou látku. Jde o superparamagnetický stav nanočástice. Je to tedy jev podobný paramagnetismu (tepelny pohyb brání magnetickému uspořádání), ale s mnohem většími magnetickými momenty. Teplota, při které částice přecházejí ze stavu superparamagnetického do stavu magneticky uspořádaného, se nazývá

teplota blokace T_B a je různý pro různé instrumentální metody. Magnetizační křivky pro látky v superparamagnetickém stavu jsou zakřivené stejně jako křivky pro fero- nebo ferimagnetické materiály, ale nevykazují žádnou hysterezi.

4. Příprava nanokompozitních materiálů

4.1. Pohled do historie

První zájem o přípravu anorganických keramických a skelných materiálů metodou sol-gel lze datovat do období kolem roku 1846, kdy Ebelmen^[5,6] a Graham^[7] publikovali své studie o přípravě silikagelu hydrolyzou tetraethylorthosilikátu (TEOS) v kyselém prostředí. Materiály byly připraveny jako vlákna, či ve formě optického skla. Největším technologickým problémem bylo dlouhodobé – až rok trvající sušení, které zabránilo popraskání materiálu. Z tohoto důvodu nebyl o metodu téměř žádný zájem. Avšak kolem konce devatenáctého století, do roku zhruba 1920 pomalu zájem o metodu sol-gel vzrůstal kvůli studiu Liesegangových kroužků^[8], které často v gelech vznikaly. Problémem periodického srážení, které vede ke tvorbě Liesegangových kroužků a případně i růstu krystalů v gelech se zabýval i Ostwald^[9], nebo Rayleigh^[10]. Kolem roku 1950 Roy a spolupracovníci^[11,12] rozpoznali obrovský potenciál metody sol-gel vyplývající z velké homogeneity v koloidních gelech a použili tuto metodu k přípravě mnoha nových keramických oxidových materiálů obsahujících Al, Si, Ti, atd., které se doposud klasickými keramickými metodami nedářilo připravit. Ve stejném období se začíná rozvíjet chemie křemíku. Stoiber^[13] ukázal katalytický vliv amoniaku na hydrolyzu TEOSu a možnost ovlivňovat výslednou a morfologii vznikajících prášků SiO_2 pomocí koncentrace vody a amoniaku, druhu použitého alkoxidu a alkoholu. Vliv teploty reakční směsi na morfologii popsalo Tan^[14]. Matijevic a kol.^[15,16] připravili velké množství koloidních prášků s kontrolovanou velikostí a morfologií, například oxidy (TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , CeO_2), hydroxidy (FeOOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$), uhličitany ($\text{Cd}(\text{OH})\text{CO}_3$, $\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$), sulfidy, kovy (Fe, Co, Ni) a mnohé další směsné fáze a kompozity (Ni, Co, Cr ferity), sulfidy ($\text{Zn,Cd}\text{S}$, $(\text{Pb,Cd})\text{S}$ atd.). Pomocí řízené hydrolyzy byly také připraveny submikronové TiO_2 ^[17] a ZrO_2 ^[18] a jejich různě dopované analogie. Z emulzí byly připraveny různé sférické prášky směsných oxidů, například yttrito-hlinitý granát (YAG) a mnohé další systémy^[19]. Velkého využití dosáhla metoda sol-gel také při přípravě polykrystalických keramických vláken. Byla připravena skleněná vlákna z $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ^[20] a vysokočistotního SiO_2 ^[21] vhodná pro optické vlnovody. V několika posledních desetiletích zájem o sol-gel proces velmi vzrostl. Pomocí nadkritického sušení se například podařilo připravit nízkohustotní monolity SiO_2 ^[22] nebo Al_2O_3 ^[23] tzv. aerogely.

4.2. Metoda sol-gel

Jednou z metod používaných pro přípravu nanokompozitních materiálů je tzv. metoda sol-gel. Podstatou této metody je příprava roztoku prekurzorů aktivní látky a prekurzorů budoucí matrice. Tento homogenní roztok pak postupně přechází v sol a po té v gel, který se dále tepelně zpracovává. V závislosti na zpracování dostáváme pevné materiály s různým charakterem, např. skla, krystalické látky, keramiky atd. Důležité je, že v průběhu přechodu roztok → sol → gel v systému nenastává žádný ostrý přechod z jednoho fázového stavu do druhého a tudíž nedochází k nekontrolovatelné segregaci jednotlivých složek budoucího materiálu.

Použití procesu sol-gel má množství výhod oproti klasickým metodám přípravy materiálů. Jednou z největších výhod je možnost dosažení homogenity na molekulární úrovni. Dále můžeme získat materiál přesně požadovaných vlastností kontrolou chemie procesu, připravit materiál o složení, které jiné metody neumožňují a toto složení je možno velmi citlivě a cíleně kontrolovat. Další výhodou je možnost připravit materiál různých forem (vlákna, nanokompozity, tenké vrstvy, monolity, porézní gely, membrány, keramika, skla, atd.). A jednou z posledních výhod je snížení teploty přípravy. Samozřejmě, že i metoda sol-gel má své nevýhody. Mezi ně patří, vysoká cena výchozích produktů, značná objemová změna během přípravy materiálů, velká zbytková porozita, zdlouhavé a složité procesy či zbytkový uhlík v některých vzorcích. Avšak nevýhody metody sol-gel jsou plně kompenzovány výhodami a dochází ke značnému uplatnění této metody i v průmyslu^[24].

Pojmy popisující disperzní stavy materiálu:

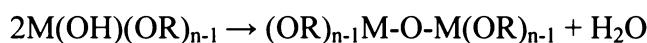
- Koloidní látka je suspenze, ve které jsou částice dispergované fáze natolik malé (1-1000 nm), že působení gravitačních sil je zanedbatelné ve srovnání se silami Van der Waalsovymi. Částice dispergované látky vykazují Brownův pohyb, tj. náhodný pohyb způsobený nárazy molekul dispergujícího media.
- Sol je stabilní systém koloidních pevných částic v kapalině.
- Gel lze definovat jako materiál tvořený souvislou pevnou a kapalnou fází s rozměry odpovídající koloidním částicím. „Souvislý“ v tomto případě znamená že je možné „najít cestu“ pevnou fází z jednoho konce vzorku na druhý, aniž by cesta byla přerušena kapalnou fází. Totéž je možné prohlásit o kapalné fázi. Gel má charakter pevné fáze a vykazuje určitý stupeň rigidity a elasticity.

Elementární procesy přeměny roztok → sol → gel jsou hydrolýza a kondenzace alkoholová či vodní.

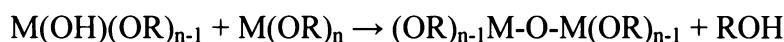
hydrolýza



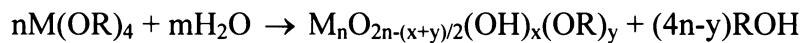
kondenzace – vodní



kondenzace – alkoholová



Sumární rovnici pro případ čtyřvazného prvku např. Si, lze psát:



Z této rovnice vyplývá, že výsledným produktem hydrolýzy alkoxidů nemůže být čistý oxid ani hydroxid (kvůli skupinám -OR), ani monomer, ale že vzniká trojrozměrná oxidická síť. Nejdůležitější vlastnosti produktu kondenzačních reakcí (jednoprvkového systému) lze rozdělit do tří kategorií:

1. Molekulární rozměr (oxidické sítě)
2. Topologie sítě (lineární, větvené řetězce, cykly, atd.)
3. Povaha skupin (-OH, -OR)

Rozměr molekuly a její topologie hrají velmi důležitou roli při přípravě filmů. Povaha skupin (-OH, -OR) nejvýrazněji ovlivňuje další stádia sol-gel procesu:

- jestliže jsou hranice polymerní jednotky tvořeny výlučně -OR skupinami nemohou molekulární srážky vést k dalšímu rozšiřování polymerní sítě. Jestliže naopak převažují terminální -OH skupiny, dochází k expanzi sítě.

Sol-gel proces můžeme rozdělit na několik etap:

1. Příprava roztoku prekurzorů: prekurzory jsou rozpouštěny v bezvodém rozpouštědle, nejčastěji alkoholu. U alkoxidů, které jsou málo rozpustné dochází ve směsi s jinými

alkoxidem ke zvýšení rozpustnosti (pravděpodobně v důsledku vzniku rozpustnějších heterometalických alkoxidů).

2. Hydrolytické a kondenzační reakce: kdy dochází k převedení roztoku prekurzoru v sol. V závislosti na složení roztoku prekurzorů a podmínkách přípravy můžeme ovlivňovat strukturu solu. Z dosud uvedeného je zřejmé, že tyto procesy jsou mnohem složitější, než jak znázorňují předcházející schémata rovnic, jelikož na výsledku procesu se podílí velké množství parametrů. Nejlépe prostudovaným systémem jsou gely založené na SiO₂. Nejdůležitějšími sledovanými parametry podílející se na výsledku procesu jsou:

- pH (typ katalyzátoru)
- hydrolytický poměr R_H (množství vody / množství alkoxidu)
- typ prekurzoru (typ kovu, struktura, délka -OR řetězce)
- typ rozpouštědla
- přítomnost modifikátoru (poměr RM = obsah modifikátoru / obsah alkoxidu)
- koncentrace
- teplota

3. Po určité době dojde k vzájemnému pospojování koloidních částic solu a dojde k vytvoření trojrozměrné sítě gelu. Tento okamžik se nazývá tzv. gel point, v něm dochází k výraznému nárůstu viskozity systému. Strukturní a topologické vlastnosti gelu podstatnou měrou závisí na velikosti částic a rozsahu jejich vnitřního zesítění před tím, než gelace nastane. Samotná gelace a následné sušení je velmi kritické zvláště pro přípravu objemových vzorků.

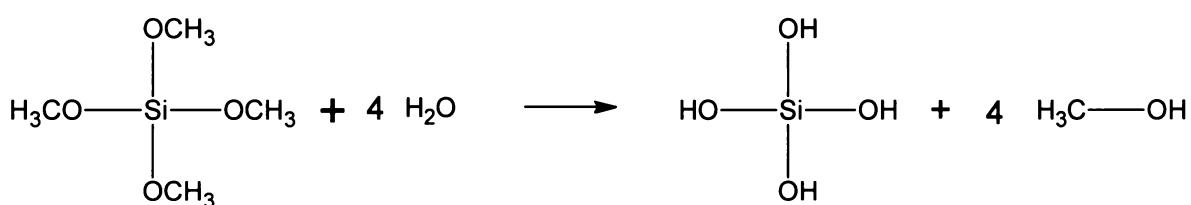
4. Při sušení vzorku dochází k odstranění kapaliny obsažené v pórech a kapilárách gelu. Během sušení dochází k výraznému smršťování vzorku, čímž dochází ke vzniku napětí v gelu s možností popraskání, či dokonce i k rozpadnutí vzorku. Produkty sušení za laboratorních podmínek se nazývají xerogely (využívají se např. jako chemické senzory^[25, 26, 27, 28, 29, 30], cílené doručování léčiv^[31], separace plynů^[32, 33], nebo v chromatografii^[34, 35, 36]). Jiná možnost sušení je sušení při nadkritických podmínkách (teplota, tlak), kdy dochází k vymizení rozdílu mezi kapalnou a plynnou fází. Vysušený gel si zachovává svojí trojrozměrnou strukturu. Vzniklý gel nazýváme aerogel (což je velmi porézní materiál, který se používá např. tepelná izolace^[37, 38], nebo při studiu plynu^[39, 40], atd.).

5. Tepelné zpracování při teplotách 400 - 1400°C. Při něm dochází k postupnému zhutnění a vzniku až zcela kompaktních produktů. Zhutnění může být doprovázeno krystalizací.

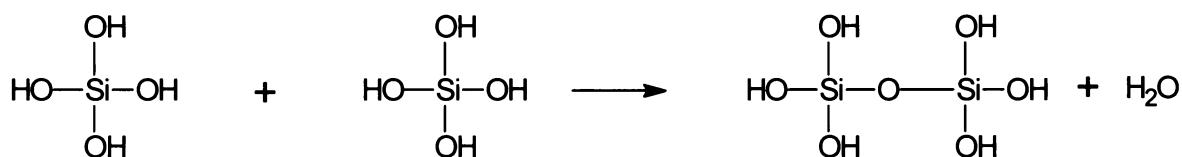
4.3. Příprava matrice SiO₂

Složením matrice můžeme ovládat krystalovou strukturu a rozložení částic. Matrice SiO₂ je nejlépe prostudovaná a také nejvíce používaná pro svou průhlednost a dobré mechanické vlastnosti. Materiály založené na SiO₂ matrici můžeme shrnout do následujících kroků, které na sebe chronologicky navazují:

a) Smíšení: Znamená mechanické míšení suspenze koloidních prášků nebo solů ve vodě při takovém pH, které zabraňuje jejich vysrážení^[41, 42]. Jednou z dalších možností je použit kapalného prekurzoru, Si(OR)₄, kde R- je CH₃, C₂H₅ nebo C₃H₇, který je posléze hydrolyzován.

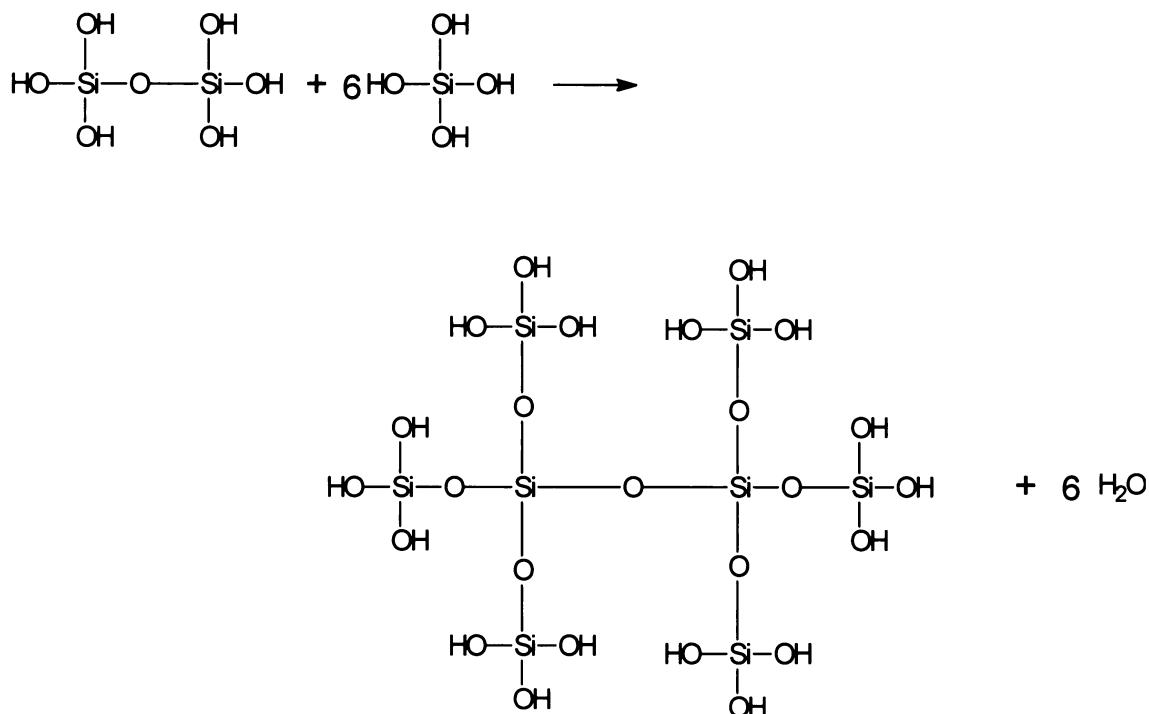


Hydratované tetraedry SiO₄ spolu interagují a kondenzují za vzniku ≡Si-O-Si≡ vazeb.



Po připojení dalších ≡Si-OH dochází k tvorbě prostorové sítě SiO₂ vlivem probíhajících polykondenzačních reakcí. Voda a alkohol, které se uvolňují během reakce zůstávají uvězněny v pórech (kapilárách) nově vzniklé sítě.

Po smíšení TMOS, či TEOS a vody dochází k hydrolytickým a polykondenzačním reakcím na mnoha místech najednou. Hydrolytické a polykondenzační reakce jsou kysele katalyzovány (používá se malého množství kyseliny dusičné). Při dostatečném množství vzniklých vazeb Si-O-Si vzniká sol. Velikost částic solu a jejich vzájemné pospojování závisí na pH, hydrolytickém poměru R_H ([H₂O]/[Si(OR)₄]), typu rozpouštědla a mnoha dalších parametrech, které jíž byly zmíněny dříve.



b) Gelace: Při gelaci dochází postupně ke spojování koloidních částic a vytváří se trojrozměrná síť. Fyzikální vlastnosti gelové sítě značně závisí na velikosti částic a rozsahu zesíťování ještě před samotnou gelací. Při gelaci dochází k velkému růstu viskozity a tuhý vzorek následně zaujme tvar formy.

c) Stárnutí: Během stárnutí gelu je gel ponechán ve své mateční kapalině, kde dochází ke smršťování (synerezi) gelu. V průběhu stárnutí pokračují polykondenzační reakce, vzrůstá hustota pospojování částic vzorku a klesá porozita. Dále dochází ke vzrůstu pevnosti vzorku, což je důležité pro následné sušení gelu, aby nedošlo během sušení k jeho popraskání.

d) Sušení: Během sušení dochází k odstranění kapaliny, která je uzavřená v pórech či kapilárách sítě gelu. Pro odpaření takto absorbované vody jsou vzorky zahřívány na teploty v rozsahu 100-180°C. Během sušení vzniká v drobných pórech (kapilárách) velký kapilární tlak^[43, 44, 45, 46, 47, 48] $\Delta p = 2\gamma(\cos\theta)/r$, kde Δp je tlakový rozdíl v kapilárách, γ je povrchové napětí fázového rozhraní kapalina-pára, θ je kontaktní úhel a r je poloměr pórů. Tento kapilární tlak způsobuje popraskání a může dojít až k úplné destrukci vzorku.

Tomuto jevu je možno zabránit:

- odstraněním velmi malých pórů
- řízeným snižováním povrchového napětí přidáváním různých surfaktantů
- odpařováním za nadkritických podmínek (viz. aerogel), které odstraní fázové rozhraní

mezi kapalnou a plynnou fází

- získáním materiálu s monodisperzní velikostí pórů pomocí vhodných reakčních podmínek

e) Dehydratace nebo chemická stabilizace: Při odstranění povrchových „silanolových“ vazeb (Si-OH) dochází k chemické stabilizaci a dojde ke vzniku tuhého vzorku – tzv. stabilizovaný gel. K dosažení této stabilizace nejčastěji požíváme zahřátí na teploty v rozsahu 500-800°C.

f) Densifikace – žíhaní: Žíhaní za vyšších teplot provádíme proto, aby došlo k zhuťnění materiálu - póry zanikají a hustota se přibližuje syntetickému křemeni. Teplotu densifikace žíhaní ovlivňuje několik parametrů:

- značně závisí na rozměrech pórů síť
- na celkovém zesíťování
- na specifickém povrchu, atd.

K densifikaci u alkoxidových gelů dochází již při teplotě pod 1000°C [49], zatím co komerční gely vytvořené procesem podle Shoupa^[50] vyžadují teploty v rozsahu 1500-1720°C.

4.4. Příprava nanokompozitů

Pro přípravu nanokompozitních materiálů byla použita metoda sol-gel. Jako rozpouštědlo se pro přípravu spinelových kompozitů používá methanol. Do spinelových vzorků se přidává tzv. modifikátor – látka jíž lze ovlivňovat výslednou kvalitu gelu. Hydrolýza TMOS, resp. TEOS je kysele katalyzovaná. V případě spinelových materiálů se do reakční směsi přidává malé množství kyseliny dusičné. Následně se do reakční směsi přidávají různá chemická aditiva – prekurzory aktivních látek. Prekurzory aktivních látek v případě spinelových nanokompozitů jsou komerčně dostupné: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$, $M(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ni, Co, Zn, Mg, Cd, nebo Cu}$).

Vzniklé roztoky přecházejí stáním při určité teplotě v sol a dále pak v gel. Ten se následně suší a po té žíhá. Tím dochází k odpaření vody a k rozložení výchozích dusičnanů obsažených ve výchozích prekurzorech.

5. Metody studia nanokompozitů

5.1. Rentgenová difrakce

5.1.1. Teorie Rentgenové difrakce

Při studiu vnitřní struktury krystalických materiálů se často používá rentgenové záření, protože nám umožňuje získat informace o struktuře látky. Rentgenové záření je krátkovlnné elektromagnetické záření, emitované při interakci elektronů o vysoké energii s atomy látek. Dodáním energie dojde k vyražení elektronu z některé vnitřní hladiny atomu na volnou hladinu vnější, vzniklá vakance je okamžitě zaplněna některým z elektronů vyšších vnitřních energetických hladin a rozdíl energie je uvolněn ve formě rentgenového záření. Pro účely rentgenové difrakce se používá charakteristické záření s pokud možno jednou frekvencí.

Při určitém natočení monokrystalu, na který dopadá monochromatický rentgenový svazek, získáme difrakovaný paprsek, který svírá s primárním svazkem úhel 2θ . Difrakované paprsky vznikají tedy jen v určitých, přesně definovaných směrech. Podmínu pro vznik difrakce formuloval Bragg (4).

$$2d * \sin \theta = n * \lambda \quad (4)$$

kde n je celé číslo – řád difrakce, d jsou mezirovinné vzdálenosti, λ je vlnová délka primárního rentgenového záření a θ je difrakční úhel (poloha difrakční linie). Každá krystalická látka poskytuje svůj charakteristický difraktogram.

Podle typu vzorku dělíme RTG difrakci na polykrystalickou (práškovou) a monokrystalickou. Polykrystalické vzorky jsou složeny z velkého množství náhodně orientovaných krystalů. Při ozařování rentgenovým svazkem je pak větší pravděpodobnost, že část krystalů bude v příznivé orientaci, kdy některá ze strukturních rovin splní Braggovu rovnici a dojde k zesílení difrakovaného záření a jeho detekci. Monokrystalové metody používají ke studiu krystalových struktur monokrystalu, který je ozařován rentgenovým svazkem. Tento svazek může být monochromatický nebo se může jednat o spojité záření v závislosti na typu experimentu. Ze získaných analytických dat lze kompletně stanovit strukturu zkoumaného krystalu.

5.1.2. Využití

RTG difrakce je základní analytická metoda, díky níž lze získat informace nejen o

kvantitativním a kvalitativním složení zkoumané látky, ale rovněž o její struktuře (krystaly jsou totiž tvořeny částicemi uspořádanými do pravidelné prostorové mřížky).

RTG difrakce nám umožňuje získat následující informace:

kompletní stanovení krytalové struktury zkoumaného vzorku

- identifikace vzorku
- prostorovou grupu
- určení rozměru částic z šířky difrakční linie
- určení napětí ve vzorcích
- kvantita atd.

5.2. Mössbauerova spektroskopie

5.2.1. Úvod

Mössbauerova spektroskopie je technika, kde jsou magnetické a elektrické vlastnosti pevných látek studovány pomocí rezonanční jaderné absorpce γ - záření jádry zkoumaného materiálu. Zdrojem záření jsou vhodné radioaktivní izotopy. V našem případě se pro zkoumání okolí atomů využívá γ - záření vznikající při přechodu radioaktivního jádra izotopu ^{57}Co přes excitovaný metastabilní stav do stabilního základního stavu izotopu ^{57}Fe . Absorpcí fotonů γ - záření o vhodné energií přechází jádro zkoumaného prvku ze základního do excitovaného stavu.

5.2.2. Princip a využití

Jelikož budící fotony mají vysokou energií dochází k významným ztrátám energie vlivem pružných srážek fotonů s jádry, tzv. energie zpětného rázu. Při absorpci dochází k energetickým ztrátám, které několikanásobně převyšují šířku absorpční čáry. Tomuto se zabírá vlastní vzbudění jádra do krystalové mříže. Jde o tzv. bezodrazovou srážku bez ztráty energie. U Mössbauerovy spektroskopie je zvláštností extrémně malá šířka rezonanční čáry, která činí zhruba $\Delta E = 10^{-12} E_0$ (10^{-7} eV), kde E_0 je energie excitovaného stavu vztažená na základní hladinu. Tato malá šířka zapříčinuje mimořádnou citlivost spektroskopie na jakékoli změny potenciálu v blízkém i vzdáleném okolí studovaného jádra.

Interakce jádra prostřednictvím elektronového obalu s okolními atomy vede ke štěpení a posunu energie jaderných hladin. Mössbauerova spektra^[51] zobrazují informace o přechodech mezi těmito hladinami v jádrech. Na energetické hladiny má vliv okolní prostředí (elektrické i magnetické interakce), které může hodnoty těchto energetických hladin změnit, nebo je rozštěpit. Vliv elektronové konfigurace a okolních atomů se na Mössbauerově spektru projeví třemi způsoby: chemickým posunem, kvadrupólovým štěpením a magnetickým štěpením.

Chemický posun je vyvolán změnou valence nebo elektronové struktury studovaného atomu, jehož jádra absorbují rezonanční γ - záření. Mění-li se totiž valence nebo elektronové uspořádání absorbujícího atomu, mění se hustota náboje v jádře a tedy i vzdálenosti mezi jadernými hladinami. Proto rezonanční absorpce nastává při poněkud jiné energii γ - záření. Aby tuto změnu bylo možné postihnout je nutné, aby energie γ - záření

ze zdroje byla v jistém rozmezí plynule měnitelná. Výsledky měření jsou zaznamenávány jako závislost četnosti γ - záření na relativní rychlosť zdroje vzhledem ke vzorku.

Ke kvadrupolovému štěpení dochází, jestliže je elektrické pole tvořené okolními ionty nesymetrické. V přítomnosti asymetrického elektrického pole (je produkováno nesouměrnou distribucí elementárního náboje, nebo nesouměrným uspořádáním ligandů) dochází k rozštěpení jaderných energetických hladin. Distribuce náboje je charakterizována gradientem elektrického pole (EFG – Electric Field Gradient). V případě izotopů s excitovaným stavem $I = 3/2$ (jako má ^{57}Fe), se excitovaný stav rozštěpí na dvě hladiny $mI = \pm 1/2$ a $mI = \pm 3/2$. Toto nám poskytuje dvě čáry ve spektru, neboli dublet. Toto štěpení se značí ΔE_Q ^[52].

Poslední typ interakce nastává pouze u magneticky uspořádaných struktur. Magnetické štěpení je důsledkem interakce magnetického momentu atomového jádra a magnetického pole, ve kterém se jádro nachází. Magnetické pole může být vnější nebo jej mohou indukovat nenulové magnetické momenty okolních elektronů. V případě izotopu ^{57}Fe má magnetický moment základní stav $I = 1/2$ a excitovaný stav $I = 3/2$. Magnetické pole odstraní energetickou degeneraci hladin základního a excitovaného stavu. Pokud se nachází izotop ^{57}Fe v magnetickém poli, nalezneme v naměřeném spektru sextet^[53].

Mössbauerova spektroskopie jako metoda, která má určit, zdali je vzorek v uspořádaném (ferro-, ferri-, antiferomagnetickém) nebo neuspořádaném (para-, superparamagnetickém) stavu má svou charakteristickou dobu měření (τ), která odpovídá době života vzbuzeného stavu ^{57}Fe (10^{-7}s). Pokud je tato doba měření kratší než doba setrvání magnetizace v jednom směru, vidíme magnetické uspořádání nanočástic. Pokud je relaxace magnetického momentu rychlejší, pak vidíme magneticky neuspořádaný stav dané látky. U malých částic, které jsou při dané teplotě u objemového (bulk) vzorku magneticky uspořádané, jde o superparamagnetický stav. Teplota, při které částice přecházejí ze stavu superparamagnetického do stavu magneticky uspořádaného, se nazývá teplota blokace T_B . Z tohoto důvodu nelze za laboratorní teploty pomocí Mössbauerovy spektroskopie získat potřebné informace o vzorku. Tyto informace lze získat měřením při nižších teplotách, až do 4.2 K, při které je většina látek již v magneticky uspořádaném stavu.

Mössbauerova spektroskopie poskytuje informace o chemických, strukturních a (časově závislých) magnetických vlastnostech materiálu.

5.3. Elektronová mikroskopie

5.3.1. SEM, HRTEM

Elektronová mikroskopie je analogí optické mikroskopie. Při elektronové mikroskopii je ale médiem nesoucí informaci o vzorku elektron urychlený vysokým napětím. Teoretické rozlišení je pak dáno vlnovou délkou elektronů (tedy velikostí urychlovacího napětí). Skutečné rozlišení je ale menší a závisí na kvalitě magnetických čoček a snímacího zařízení. V elektronové mikroskopii se využívají dvě základní experimentální techniky. Pokud jsou snímány elektrony, které prošly vzorkem, jedná se o transmisní elektronovou mikroskopii (TEM). Použijeme-li vysoké urychlovací napětí rozlišení se pak bliží k rozlišení jednotlivých atomů tzv. vysoko-rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie (HR TEM). Při snímání elektronů odražených od povrchu vzorku se jedná o skenovací elektronovou mikroskopii (SEM).

V důsledku elektrostatického nabíjení vzorků v proudu elektronů dochází k elektrostatickému odpuzování tohoto proudu elektronů a my pak pozorujeme ztrátu ostrosti a deformaci obrazu tento problém se řeší napařením vrstvy kovu o tloušťce 10 – 20 nm na povrch vzorku. Pokovením vzorku dochází ke zvýšení vodivosti a odvedení povrchového elektrostatického náboje. Nejčastěji se k pokovení používá zlato, platina nebo slitina platiny a palladia, případně grafit.

5.3.2. EDX mikroanalýza

EDX - Energy Dispersive X-ray microanalysis jde o instrumentální metodu spojenou s skenovacím elektronovým mikroskopem. Urychlené elektrony, kterými je vzorek bombardován, vyrážejí z atomů na jeho povrchu sekundární elektrony. Při následné relaxaci elektronového obalu dochází k emisi Rentgenového záření, které je pro každý prvek charakteristické. Analýzou tohoto záření dostáváme informaci o prvkovém složení povrchu vzorku. Tato metoda umožňuje analyzovat vzorky do hloubky zhruba jednoho mikrometru^[54].

5.4. Magnetické měření

Různé látky mají různé magnetické vlastnosti, vyplývající z odlišnosti struktur elektronových obalů atomů a molekulové struktury těchto látek. Veličinou popisující magnetické vlastnosti látek je magnetizace a magnetická susceptibilita. Tyto veličiny jsou ovlivňovány chemickými a fyzikálními faktory.

Při měření hysterezní smyčky dochází s časem k plynulé změně externího magnetického pole. S měnícím se externím magnetickým polem dochází ke změně magnetizace částic. Magnetické momenty částic se uspořádávají do směru magnetického pole v závislosti na jeho velikosti. Z tohoto pak můžeme získat informaci o dynamice magnetického materiálu. Měření se provádí při různých teplotách, čehož se využívá k proměření závislostí mezi teplotou a magnetickými vlastnostmi částic. Ze zmíněné závislosti můžeme získat informaci o teplotě, při které dochází ve zkoumané látce k případným magnetickým přechodům a pokud je látka schopna přejít do superparamagnetického stavu^[55].

Při měření teplotní závislosti ZFC a FC magnetizace se s časem mění teplota. S klesající teplotou je pozorován růst magnetizace částic. V závislosti na velikosti částic a instrumentální metodě může růst pokračovat s klesající teplotou, nebo od určité hodnoty (teplota blokace) začne klesat. Pokud je doba překlápení magnetického momentu rychlejší , pak vidíme magneticky neuspořádanou látku –v superparamagnetickém stavu. Teplota, při které částice přecházejí ze stavu superparamagnetického do stavu magneticky uspořádaného, se tedy nazývá teplota blokace a je různá pro různé instrumentální metody. Magnetické měření nám poskytuje následující informace:

- saturační magnetizaci
- magnetická susceptibilita
- jde-li o magneticky měkké či tvrdé feromagnetické látky
- jde-li o paramagnetické, feromagnetické, superparamagnetické či antiferomagnetické látky
- určení teploty blokace, Curie a Néel atd.

B. Experimentální část

6. Cíl práce

Cílem předkládané diplomové práce bylo zjistit je-li možné připravit metodou sol-gel nanokompozitní $MgFe_2O_4/SiO_2$, který doposud nebyl studován. V kladném případě jej připravit a provést jeho chemickou a fyzikální charakterizaci vhodnými metodami, tj. rentgenovou difrací, Mössbauerovou spektroskopii, magnetickým měřením, SEM a TEM.

7. Použité chemikálie a přístroje

7.1. Použité chemikálie

Dusičnan hořečnatý hexahydrát – p.a., Lachema

Dusičnan železitý nonahydrát – p.a., Lachema

Formamid – p.a., Merck

Kyselina dusičná – p.a., Lachema

Methanol – p.a., Penta

Tetraethoxysilan – p.a., Fluka

7.2. Použité přístroje

Rentgenová difrakce: Vzorky byly měřeny na přístroji Siemens D 5005 Diffractometr umístěném v laboratoři rentgenové difrakce UACH AV ČR Řež. K měření byla použita měděná katoda a k vyhodnocení byl použit JCPDS – PDF2 a ICSD databáze.

Mössbauerova spektroskopie: Vzorky byly měřeny na spektrometru Wissel v laboratoři MFF UK a UACH AV CR v Tróji. Bylo použito transmisního uspořádání se scintilačním detektorem ND-220-M, který se skládá z krystalu NaI dopovaným Tl, fotonásobiče a předzesilovače. Jako standardu pro všechny vzorky bylo použito α -Fe.

SEM: Vzorky byly měřeny na rastrovacím elektronovém mikroskopu Philips XL 30 CP. Přístroj je vybaven detektorem odražených elektronů (SE detektor), Robinsonovým detektorem a EDX detektorem. Urychlovací napětí 25 kV. EDX detektor je výrobkem EDAX – AMETEK Process and Analytical Instruments.

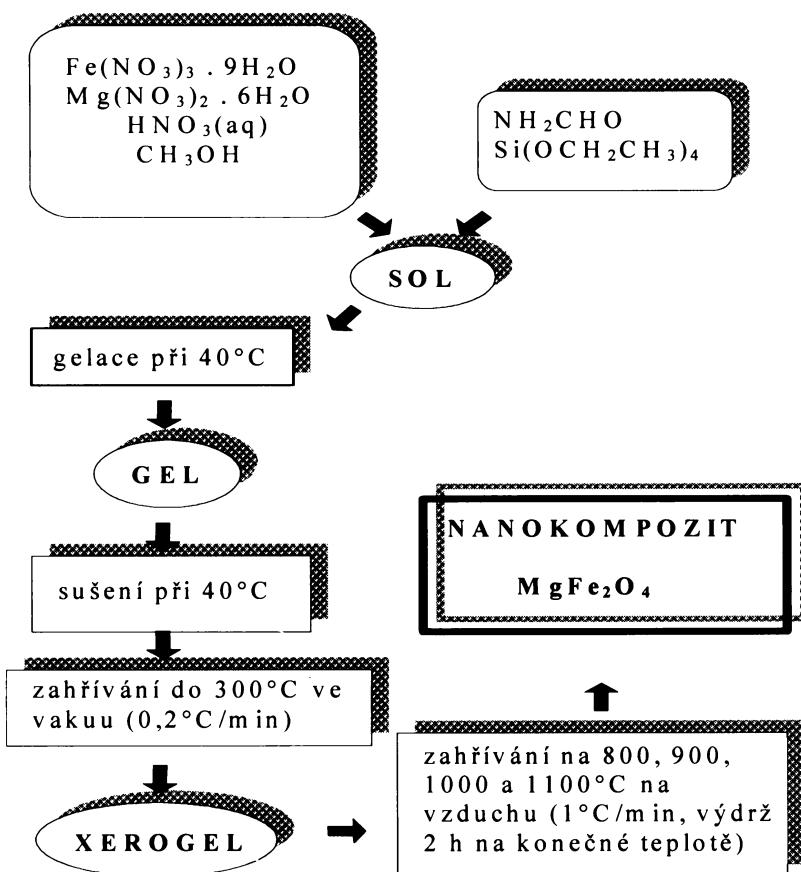
HRTEM: Snímky z transmisního elektronového mikroskopu byly pořízeny na přístroji JEOL JEM 3010, pracující při urychlovacím napětí 300 kV. Přístroj je vybaven CCD kamerou GATAN MULTISCAN model 794.10BP.4 s rozlišením 1024x1024 body s fosforovým scintilátorem pracující v oblasti 300 kV.

Magnetické měření : Bylo provedeno na přístroji Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System), který je umístěn v laboratoři MFF v Tróji.

8. Příprava $MgFe_2O_4/SiO_2$

Nanokompozitní materiál byl připraven metodou sol-gel. Nejprve byl hexahydrt dusičnanu hořečnatého a nonahydrtu dusičnanu železitého (prekurzory aktivních látek) rozpuštěny v methanolu, poté byly do reakční směsi přidány TEOS, formamid (modifikátor) a kyselina dusičná. Vzorky byly v tomto stavu ponechány gelovat zhruba 24 hodin při $40^{\circ}C$, následně byly nechány stárnout 1 den při $40^{\circ}C$ a poté 2 dny sušeny v proudu dusíku při $40^{\circ}C$. Poté došlo k zahřívání ve vakuu rychlostí $0,2^{\circ}C/min$ na $300^{\circ}C$ na této teplotě se zůstalo 2 hodiny a nakonec došlo k zahřívání na vzduchu při 800, 900, 1000 a $1100^{\circ}C$ rychlostí $1^{\circ}C/min$ s vydrží na konečné teplotě po dobu 2 hodin. Vzorky 800, 900, 1000 a 1100-R byly ponechány vychladnout na vzduchu vytažením z pece. Vzorek 1100-P byl ponechán vychladnout přesně stanovenou rychlosťí v peci.

Připravené částice měly světle hnědou barvu, oválný tvar, matný povrch a ani při teplotách zpracování kolem $1100^{\circ}C$ nedocházelo k jejich rozkladu. Postup přípravy $MgFe_2O_4/SiO_2$ znázorňuje obr. 5.



Obr. 5. Postup přípravy $MgFe_2O_4$

9. Výsledky a diskuse

9.1. Charakterizace nanokompozitů

Připravené nanokompozitní materiály byly charakterizovány různými fyzikálními metodami. Označení vzorků 800, 900, 1000, 1100-R znamená konečnou teplotu zpracování a následné chladnutí na vzduchu při teplotě laboratoře. Označení 1100-P znamená konečnou teplotu zpracování a následné pomalé chladnutí 1°C/min v peci.

9.1.1. Rentgenová difrakce

Na obrázku 6. jsou zachyceny práškové difrakční záznamy vzorků 800, 900, 1000, 1100-R. Na difraktogramu vzorku 800 pozorujeme pouze velmi široký difrakční „hrb“ kolem 22° 2theta, který odpovídá amorfnímu SiO₂. Na difraktogramu vzorku 900 dochází k mírnému zúžení „hrbu“ kolem 22° 2theta, které je způsobeno náznaky krystalizace amorfního SiO₂ a dále se v záznamu objevují velmi široké píky, které je možno přiřadit spinelové struktuře MgFe₂O₄. Značná šířka difrakčních píků je způsobena velmi malými rozměry nanokrystálů MgFe₂O₄. Na difraktogramech vzorků 1000 a 1100 se objevují další difrakce přiřaditelné MgFe₂O₄ a zároveň díky nárůstu velikosti nanokrystálů dochází k zúžení píků. Z nově vzniklého ostrého difrakčního píku u 22° 2theta u vzorku žíhaného na 1100°C lze usuzovat, že již dochází k částečné krystalizaci amorfní matrice SiO₂ na křemen. Porovnáním velikostí částic vzorků 1100-P a 1100-R zjistíme, že pomalým řízeným chlazením vznikají větší částice.

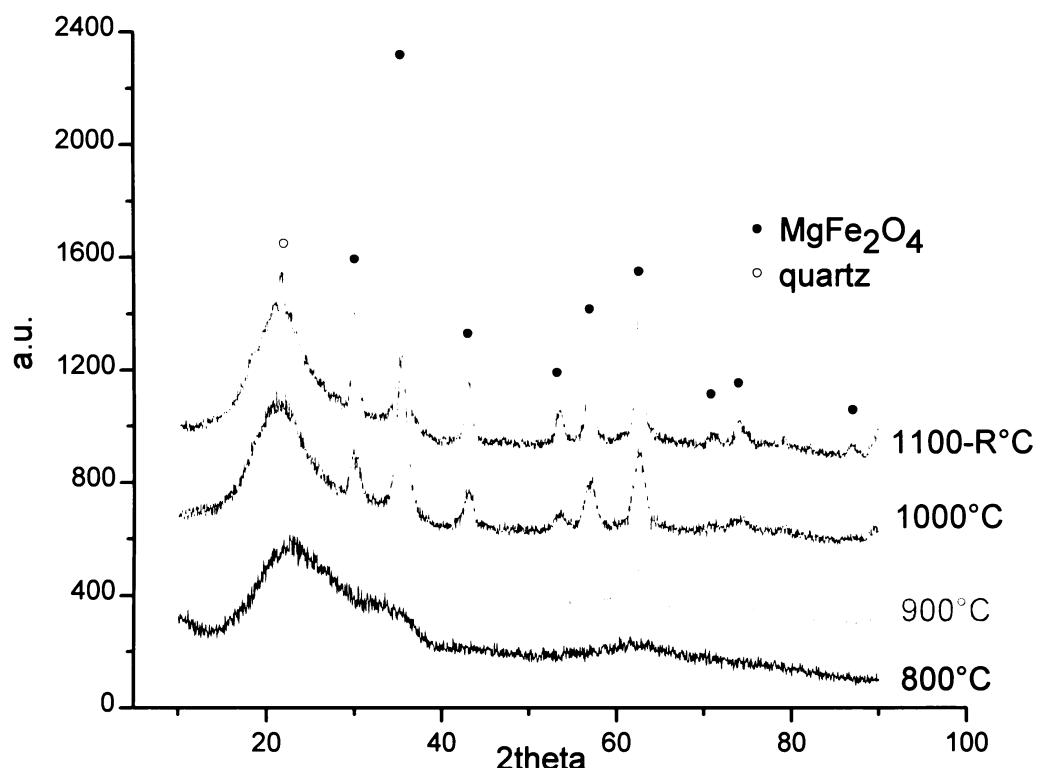
Závislost pološířky difrakčních píků na velikosti částic (tab. 1.) popisuje Schererova rovnice (5).

$$\tau = K * \lambda / \beta_\tau * \cos\theta \quad (5)$$

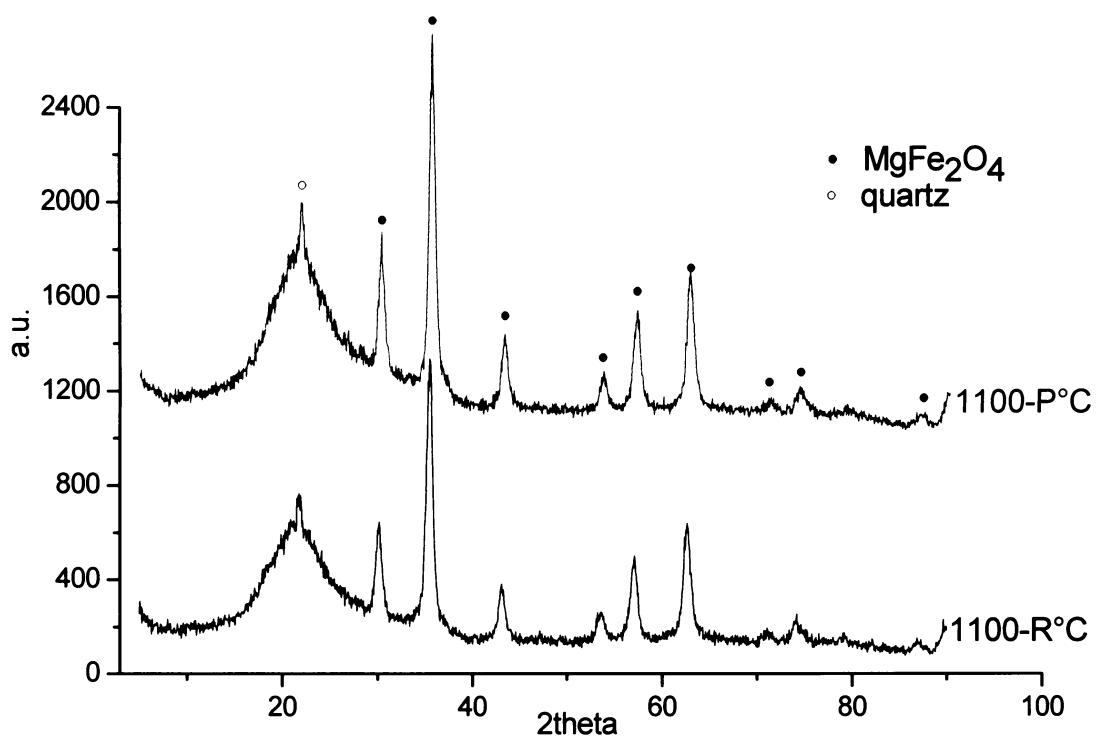
kde τ je velikost částic, K je parametr zohledňující tvar částice a obvykle nabývá hodnoty okolo 0.94, λ je vlnová délka použitého rentgenového záření, θ je difrakční úhel a β_τ je rozšíření difrakčního píku v důsledku velikosti částic. Celková pološířka píku B se skládá z příspěvku β_τ a b . b je rozšíření píku způsobené experimentálními podmínkami.

Teplota zpracování (°C)	800	900	1000	1100-R	1100-P
velikost částic (nm)	-	11.3 ± 4.2	18.6 ± 4.8	23.7 ± 6.1	24.5 ± 6.4

Tab. 1. Velikost částic vypočítaná z rentgenové difrakce



Obr. 6. Porovnání vzorků při rozdílné teplotě zpracování (chlazené při RT)



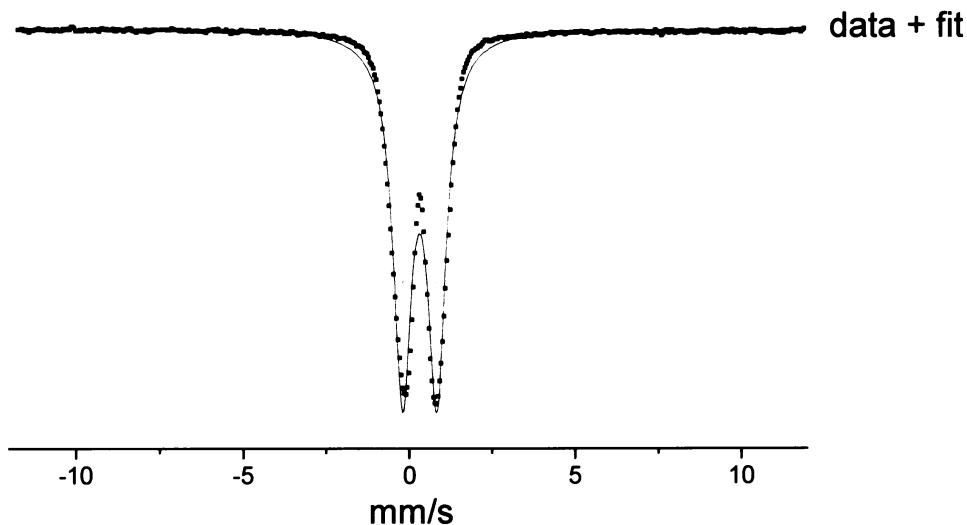
Obr. 7. Rentgenová difrakce vzorku 1100-R a 1100-P

9.1.2. Mössbauerova spektroskopie

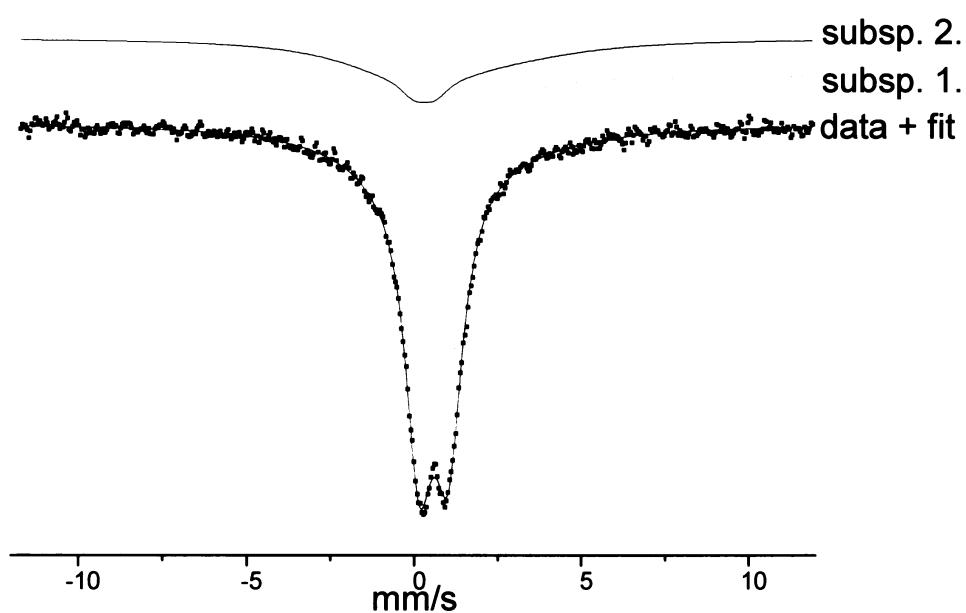
Na obrázcích 8. až 21. a v tabulkách 2. až 6. jsou zachycena Mössbauerova spektra vzorků žíhaných při teplotách 800, 900, 1000 a 1100°C. Vzorky byly měřeny při laboratorní teplotě, 4 K, 4 K a poli 5 T a 4 K a poli 3 T. Vzorky měřené při laboratorní teplotě byly magneticky neuspořádané. Proto následující měření byla prováděna při 4 K, kdy vzorky byly již magneticky uspořádané a Mössbauerova spektra poskytovala potřebné informace o vzorcích.

Strukturní typ spinelu odpovídá vzorci $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Obecně lze vzorec normálního spinelu psát $A^{2+}B_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, kde (A) značí kationt obsazující tetraedrické dutiny, [B] je kiont vyskytující se v polohách oktaedrických a O je aniont kyslíku. Spinely jsou známy tím, že se často poměr počtu atomů v oktaedrických a v tetraedrických dutinách liší od stavu ideálního. Z tohoto důvodu je možné očekávat odchylky relativních ploch sextetů od teoretického poměru 1:2. Parametry, které ovlivňují distribuci kationtů v tetraedrických a oktaedrických polohách jsou iontový poloměr, elektronová konfigurace a elektrostatická energie.

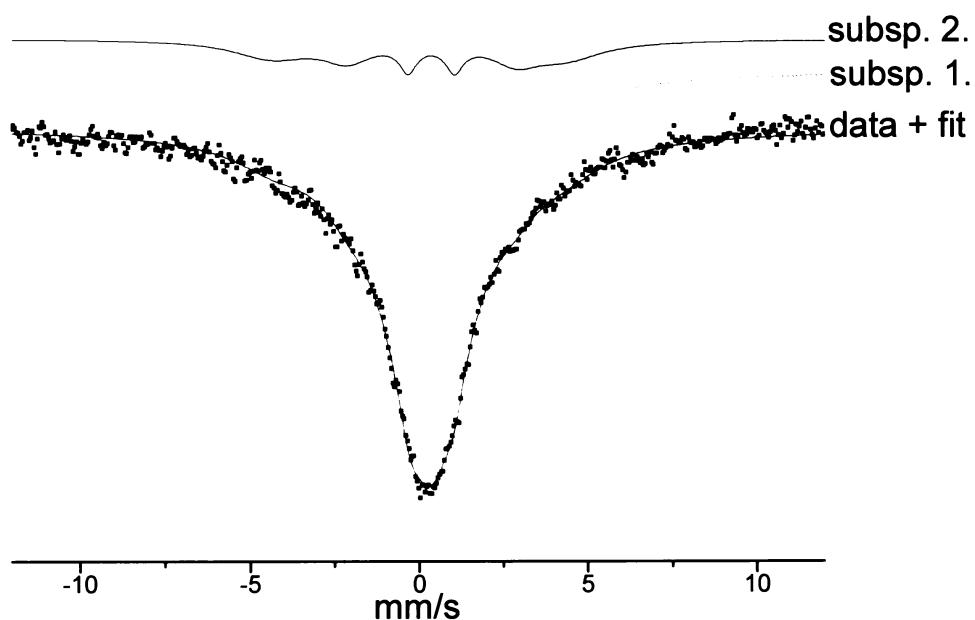
subsp. 1.



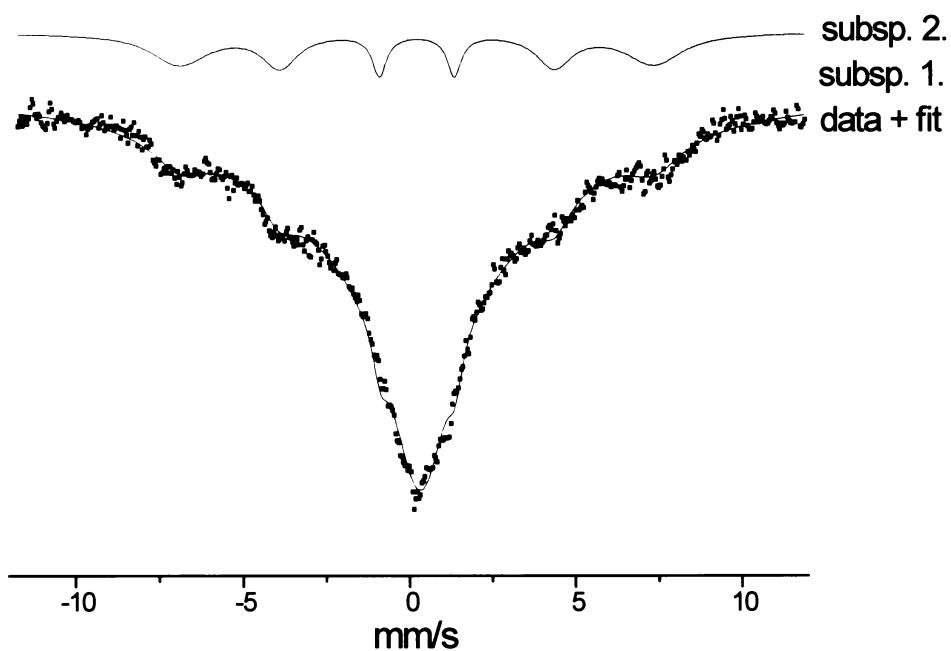
Obr. 8. Mössbauerovo spektrum měřené při laboratorní teplotě, vzorku žíhaného při 800°C



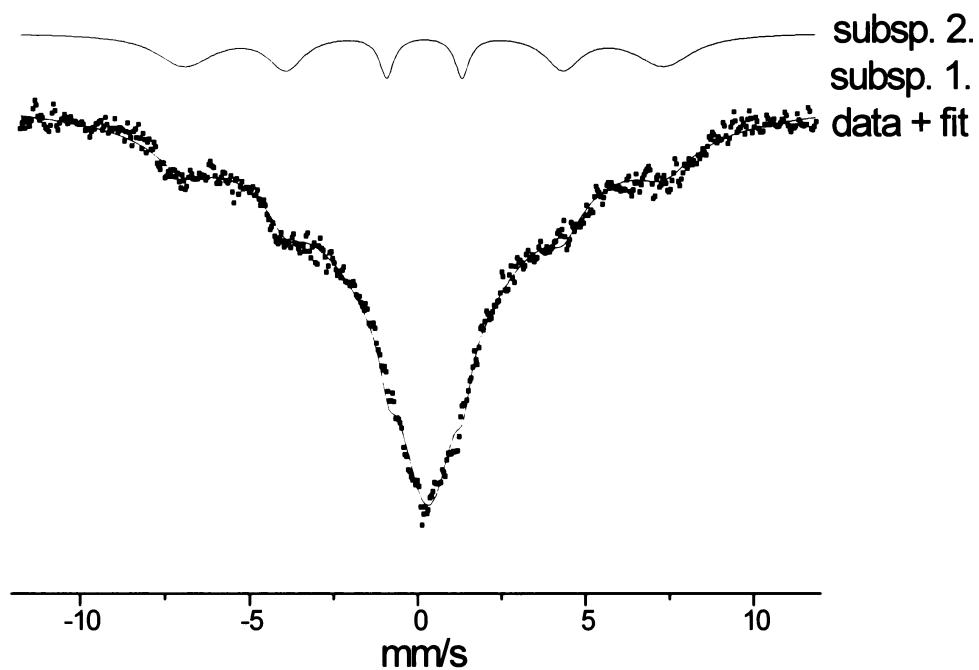
Obr. 9. Mössbauerovo spektrum měřené při laboratorní teplotě, vzorku žíhaného při 900°C



Obr. 10. Mössbauerovo spektrum měřené při laboratorní teplotě, vzorku žíhaného při 1000°C



Obr. 11. Mössbauerovo spektrum měřené při laboratorní teplotě, vzorku žíhaného při 1100°C-R

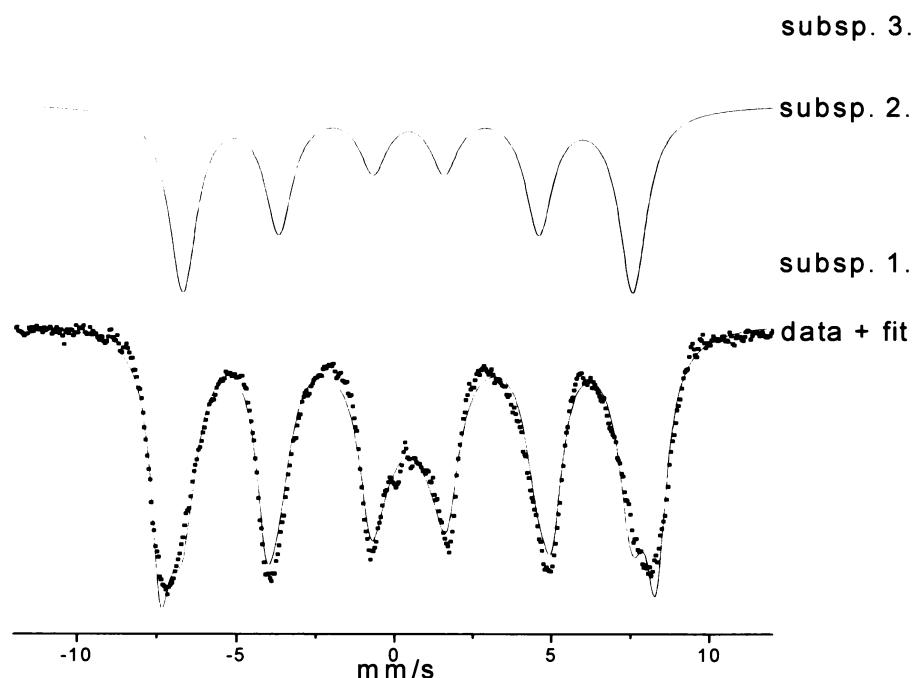


Obr. 12. Mössbauerovo spektrum měřené při laboratorní teplotě, vzorku žíhaného při 1100°C-P

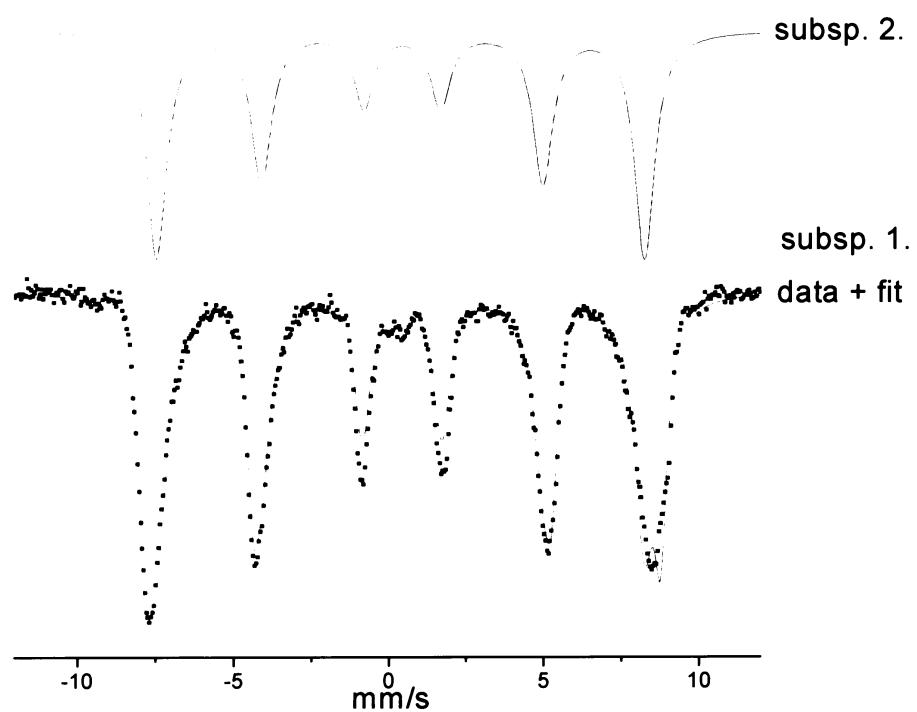
Tab. 2. Mössbauerova spektra MgFe_2O_4 měřená při laboratorní teplotě, kdy vzorek byl zpracován při teplotě 800, 900, 1000, 1100-R a 1100-P°C

Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupolové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
800				
Subsp.	0.3326 ± 0.003	1.0346 ± 0.0007	–	100 ± 0.107
900				
Subsp. 1.	0.5971 ± 0.0053	0.8769 ± 0.0073	–	64.5 ± 1.592
Subsp. 2.	0.7138 ± 0.0455	0.7886 ± 0.1663	10.8822 ± 3.1573	35.5 ± 3.157
1000				
Subsp. 1.	0.2954 ± 0.0068	0.0253 ± 0.2643	–	83.0 ± 0.297
Subsp. 2.	0.1801 ± 0.0209	-0.3861 ± 0.0226	26.8784 ± 0.4938	17.0 ± 0.274
1100-R				
Subsp. 1.	0.3532 ± 0.0195	0.0770 ± 0.0475	9.2783 ± 2.6409	89.1 ± 8.167
Subsp. 2.	0.2611 ± 0.0260	0.0048 ± 0.0445	44.2646 ± 0.2432	10.9 ± 1.875
1100-P				
Subsp. 1.	0.4116 ± 0.0223	0.1787 ± 0.0510	11.0913 ± 0.7396	85.9 ± 2.652
Subsp. 2.	0.3683 ± 0.0176	0.0187 ± 0.0363	44.2243 ± 0.1662	14.1 ± 0.732

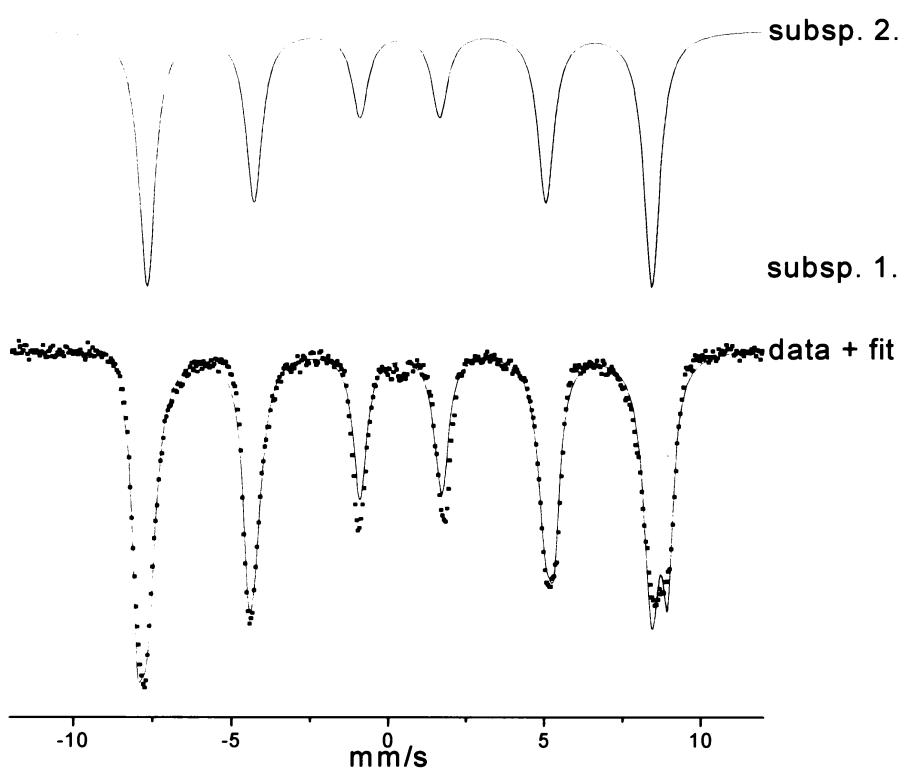
Spektra měřená při laboratorní teplotě jsou na obrázcích 8., 9., 10., 11., 12. a údaje z nich v tabulce 2. Spektrum měřené při laboratorní teplotě u vzorku 800 je tvořeno pouze dubletem. Vzorek 900 je tvořen dubletem a na hranici šumu je pozorovatelné zvlnění způsobené zřejmě magneticky uspořádanou částí vzorku. Sextet je ale nevýrazný. Ze spekter nebyly získány téměř žádné informace o fázi magneticky uspořádané části vzorku. Vzorky 1000, 1100-R a 1100-P jsou tvořené singletem a sextetem, který reprezentuje magneticky uspořádanou část. Píky sextetu jsou ale velmi široké a nevyvinuté. Parametry fitu mají pak velkou chybu a neodpovídají žádné z teoreticky očekávaných magneticky uspořádaných struktur.



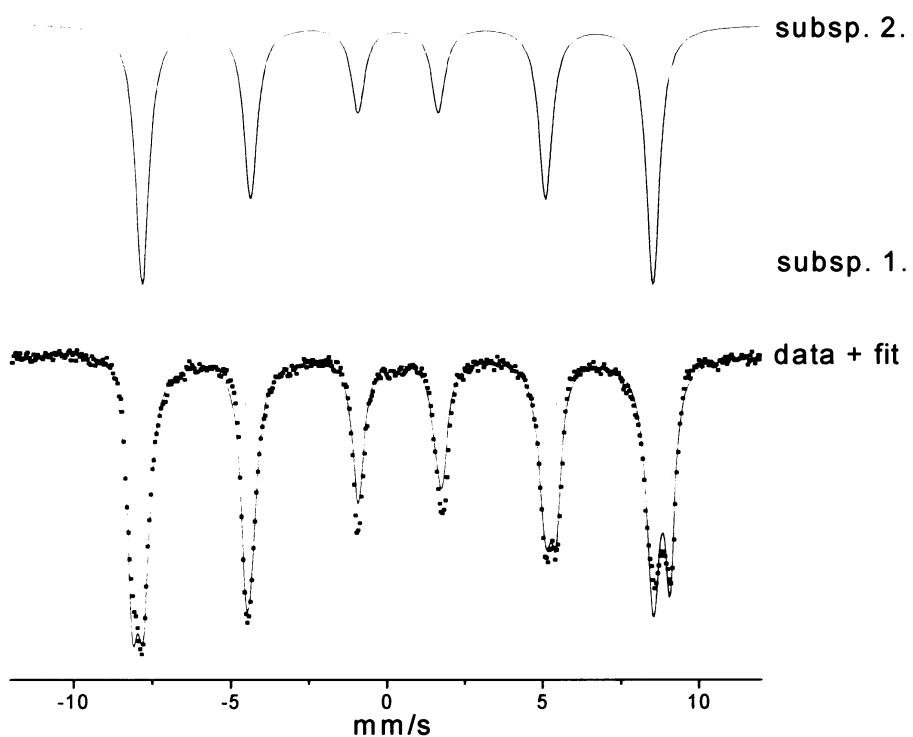
Obr. 13. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K, vzorku žíhaného při 800°C.



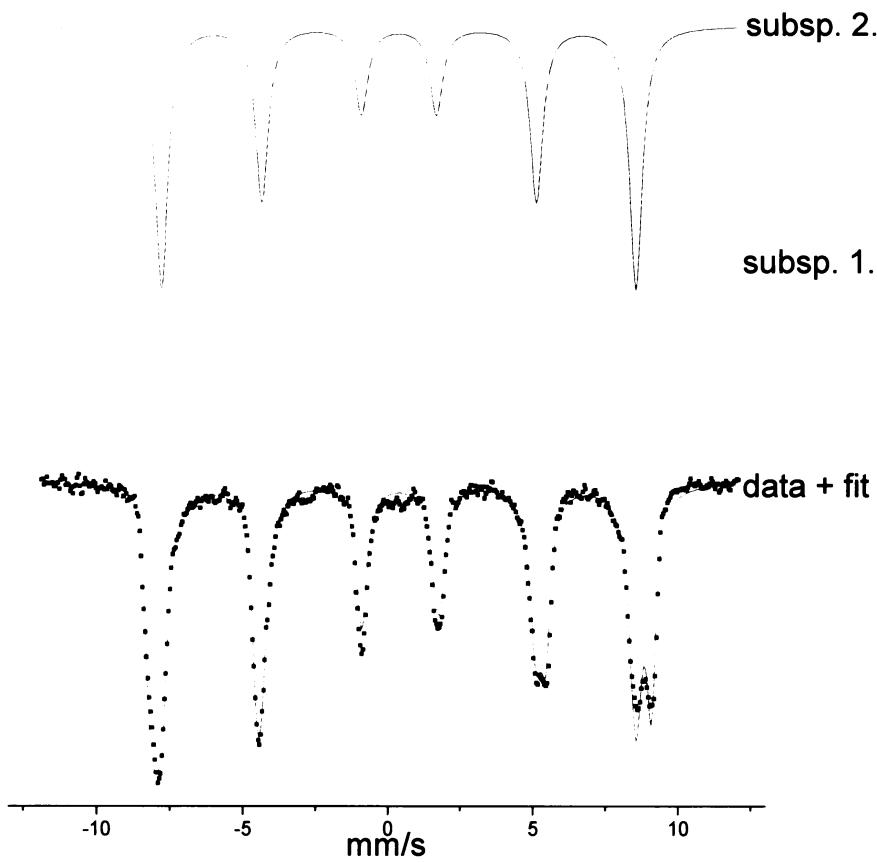
Obr. 14. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K, vzorku žíhaného při 900°C.



Obr. 15. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K, vzorku žíhaného při 1000°C



Obr. 16. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K, vzorku žíhaného při 1100°C-R

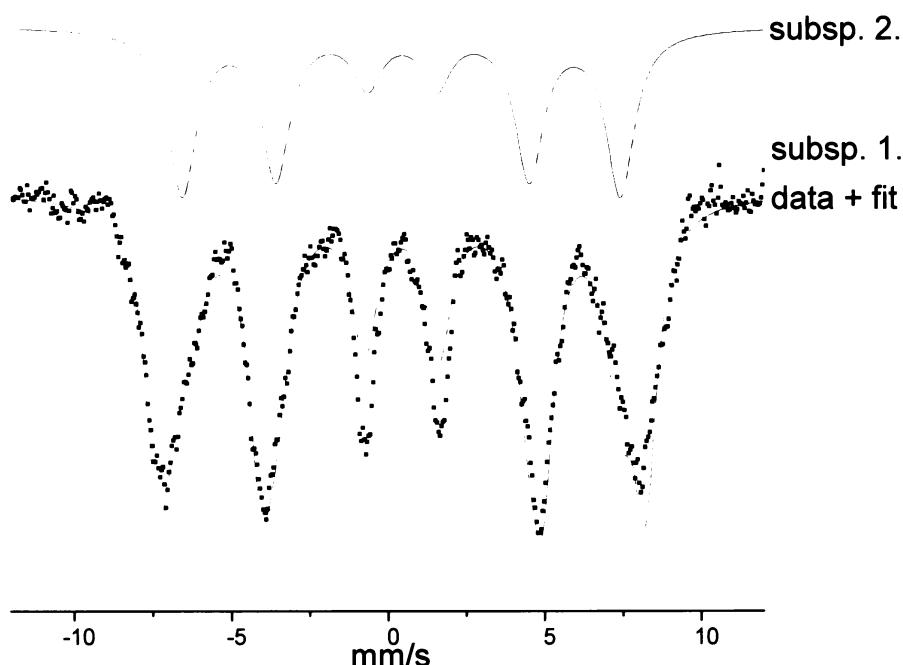


Obr. 17. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K, vzorku žíhaného při 1100°C-P

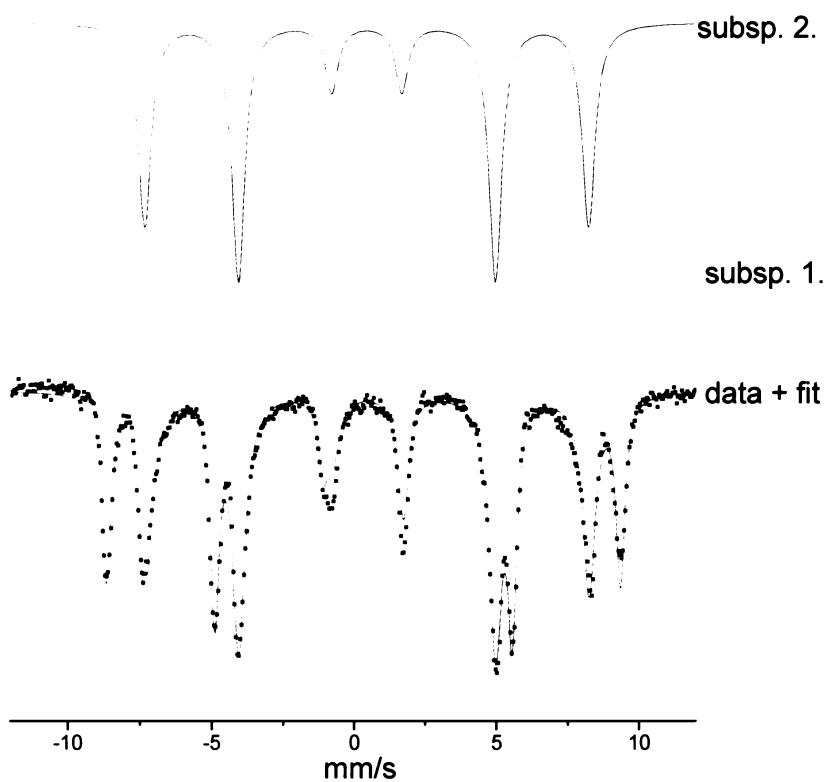
Tab. 3. Mössbauerova spektra MgFe_2O_4 měřená při 4K, kdy vzorek byl zpracován při teplotě 800, 900, 1000, 1100-R a 1100-P°C

Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupolové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
800				
Subsp. 1.	0.4738 ± 0.0024	-0.0113 ± 0.0027	48.7694 ± 0.0229	37.7 ± 0.047
Subsp. 2.	0.4325 ± 0.0040	-0.0243 ± 0.0050	44.3300 ± 0.0228	45.6 ± 0.324
Subsp. 3.	0.4226 ± 0.0127	1.4218 ± 0.0155	—	16.7 ± 0.161
900				
Subsp. 1.	0.4622 ± 0.0017	0.0354 ± 0.0056	51.5957 ± 0.0251	34.8 ± 1.207
Subsp. 2.	0.4191 ± 0.0029	-0.0331 ± 0.0051	48.8161 ± 0.0386	65.2 ± 1.333
1000				
Subsp. 1.	0.4684 ± 0.0016	0.0577 ± 0.0024	52.5555 ± 0.0150	33.3 ± 0.814
Subsp. 2.	0.3961 ± 0.0019	-0.0029 ± 0.0031	50.0345 ± 0.0195	66.7 ± 0.967
1100-R				
Subsp. 1.	0.4733 ± 0.0009	0.0181 ± 0.0019	53.4660 ± 0.0135	36.3 ± 0.315
Subsp. 2.	0.3816 ± 0.0011	0.0001 ± 0.0009	50.7598 ± 0.0122	63.7 ± 0.458
1100-P				
Subsp. 1.	0.3526 ± 0.0020	0.0082 ± 0.0039	55.7925 ± 0.0157	36.7 ± 0.527
Subsp. 2.	0.4818 ± 0.0022	0.0076 ± 0.0041	48.2299 ± 0.0172	63.3 ± 0.606

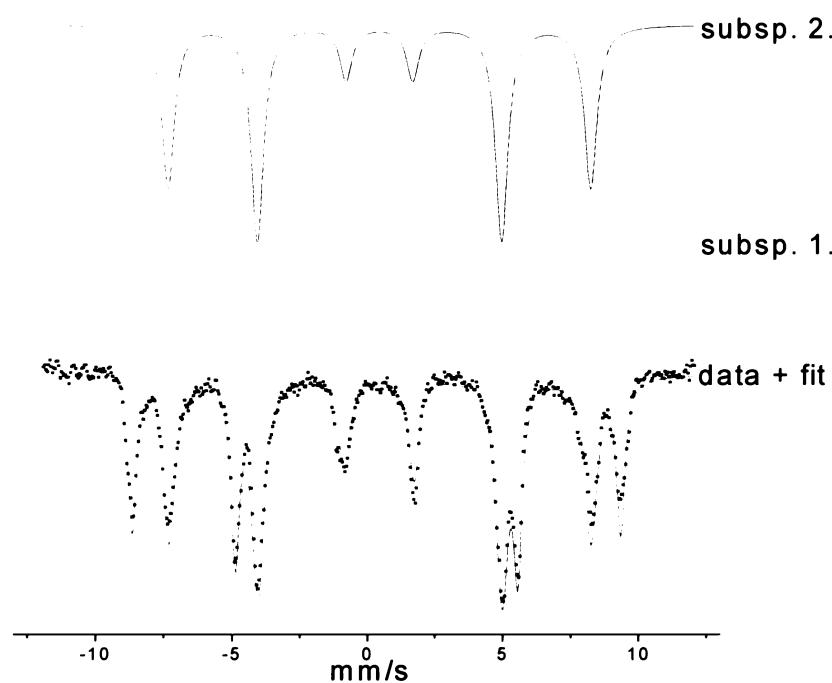
Spektra měřená při 4 K jsou na obrázcích 13., 14., 15., 16., 17. a údaje z nich v tabulce 3. U spekter měřených při 4 K jasně převládá magneticky uspořádaná část, tvořená dvěma sextety. Jen u vzorku 800 spektrum obsahuje kromě dvou sextetu i jeden dublet (magnetický neuspořádaná část vzorku). Sextety jsou ostré a dobře vyvinuté. Izomerní posun sextetu 1 odpovídá tetraedricky koordinovanému trojmocnému železu, izomerní posun sextetu 2 odpovídá oktaedricky koordinovanému trojmocnému železu. Vzájemný poměr ploch sextetu odpovídá poměru 1:2. Vzorek 800 obsahuje při 4 K 83.3% magneticky uspořádané fáze $MgFe_2O_4$ a 16.7% magneticky neuspořádané části, jejíž fázi nelze ze spektra určit. S ohledem na výsledky magnetického měření a rentgenovou difrakci, lze s velkou pravděpodobností tvrdit, že jde o částice $MgFe_2O_4/SiO_2$ v superparamagnetickém stavu. Vzorky 900, 1000 a 1100 obsahují magneticky uspořádané fáze $MgFe_2O_4$.



Obr. 18. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K a v magnetickém poli 5 T, vzorku žíhaného při 800°C



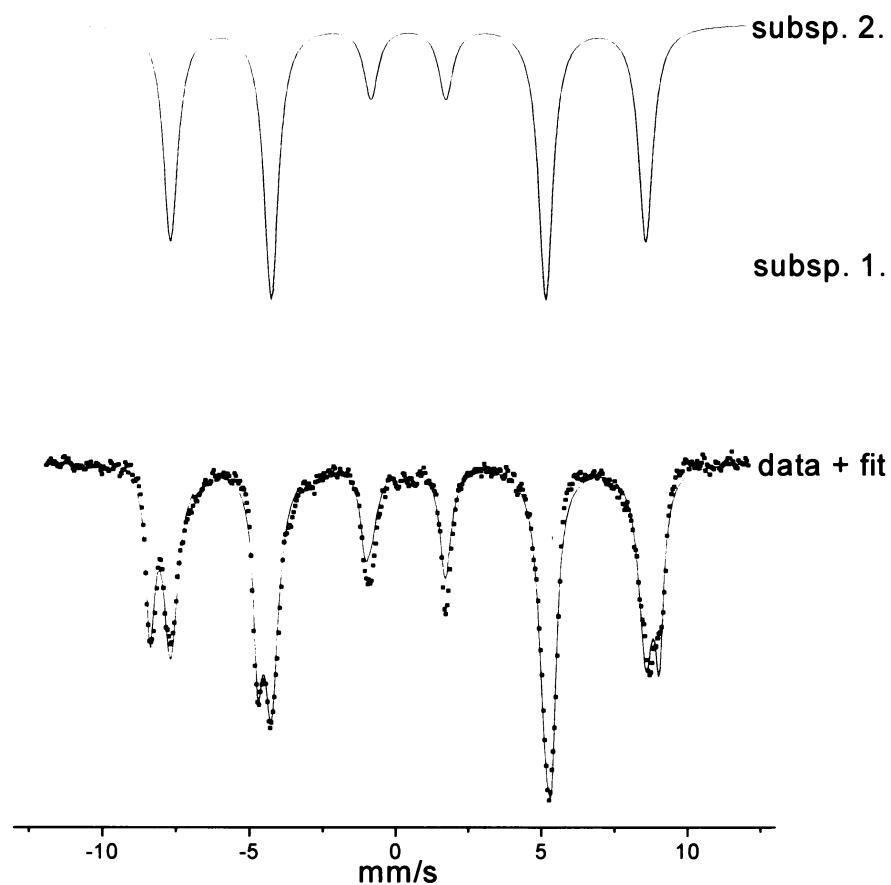
Obr. 19. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K a v magnetickém poli 5 T, vzorku žíhaného při 1100°C-R



Obr. 20. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K a v magnetickém poli 5 T, vzorku žíhaného při 1100°C-P

Tab. 4. Mössbauerova spektra MgFe_2O_4 měřená při 4K a v magnetickém poli 5T, kdy vzorek byl zpracován při teplotě 800, 1100-R a 1100-P°C

Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupolové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
800				
Subsp. 1.	0.4342 ± 0.0039	0.0004 ± 0.0096	48.3182 ± 0.0606	54.5 ± 3.047
Subsp. 2.	0.4474 ± 0.0057	-0.0385 ± 0.0140	43.4375 ± 0.1333	45.5 ± 3.187
1100-R				
Subsp. 1.	0.3539 ± 0.0015	0.0100 ± 0.0024	55.9771 ± 0.0101	38.0 ± 0.266
Subsp. 2.	0.4792 ± 0.0017	0.0016 ± 0.0025	48.3545 ± 0.0109	62.0 ± 0.393
1100-P				
Subsp. 1.	0.3480 ± 0.0019	0.0067 ± 0.0039	53.8833 ± 0.0172	31.7 ± 0.722
Subsp. 2.	0.4663 ± 0.0019	0.0058 ± 0.0039	50.3040 ± 0.0232	68.3 ± 0.993



Obr. 21. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K a v magnetickém poli 3 T, vzorku žíhaného při 1100°C-P.

Table 5. Mössbauerova spektra MgFe_2O_4 měřená v magnetickém poli 3 T a při 4 K, kdy vzorek byl zpracován při teplotě 1100-P°C

Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupolové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
1100-P				
Subsp. 1.	0.4768 ± 0.0015	0.0087 ± 0.0035	53.3014 ± 0.0136	37.9 ± 0.750
Subsp. 2.	0.3887 ± 0.0017	-0.0076 ± 0.0033	50.6114 ± 0.0164	62.1 ± 0.954

Spektra měřená při 4 K a poli 5 T jsou na obrázcích 18., 19., 20. a údaje z nich v tabulce 4. Spektrum měřené při 4 K a poli 3 T je na obrázku 21. a údaje z něho tabulce 5.

K určení distribuce kationů v MgFe₂O₄/SiO₂ bylo nezbytné použít měření v externím magnetickém poli. V tomto případě bylo aplikované externí magnetické pole kolmé na γ -záření – z tohoto faktu vycházejí i následující vztahy (obr. 22).

V tomto případě jsou relativní intenzity píků v sextetu v poměru: 3 : D₂₃ : 1 : 1 : D₂₃ : 3, hodnota D₂₃ (velikost relativní intenzity druhého a pátého píku závisí na orientaci B_{eff}, které se otáčí v závislosti na B_{hf}) je dána rovnicí (6). V polykrystalických látkách bez aplikace externího magnetického pole nabývá hodnot kolem 2. V monokrystalických látkách nebo při aplikaci externího magnetického pole poskytuje D₂₃ informaci o magnetickém uspořádání a nabývá hodnot v závislosti na úhlu α (při úhlu $\alpha = 0^\circ$ nabývá D₂₃ = 4, při $90^\circ = 1.66$). Při předpokladu, že úhel α mezi aplikovaným magnetickým polem a efektivním magnetickým polem je konstantní bude směr efektivního magnetického pole pro různé atomy ležet na ploše kužele.

$$D_{23} = 4[2(1 + \sin\alpha^2)^{-1/2} - 1] \quad (6)$$

Úhel mezi B_{eff} nebo B_{hf} a B_{app} (α_1, α_2 – je jen teoretická hodnota, jelikož hodnotu tohoto úhlu nelze získat měřením Mössbauerovou spektroskopii v nulovém poli) lze vypočítat z rovnice (7)

$$B_{hf}^2 = B_{eff}^2 + B_{app}^2 - 2B_{app} * B_{eff} * \cos \alpha_1 \quad (7)$$

,kde B_{hf} je velmi jemné magnetické štěpení, B_{eff} je efektivní magnetické pole, B_{app} je aplikované magnetické pole. Efektivní magnetické pole, které zapříčiní rozštěpení jaderných energetických hladin se skládá ze dvou příspěvků, velmi jemného magnetického štěpení a externího magnetického pole (8).

$$B_{eff} = B_{hf} + B_{app} \quad (8)$$

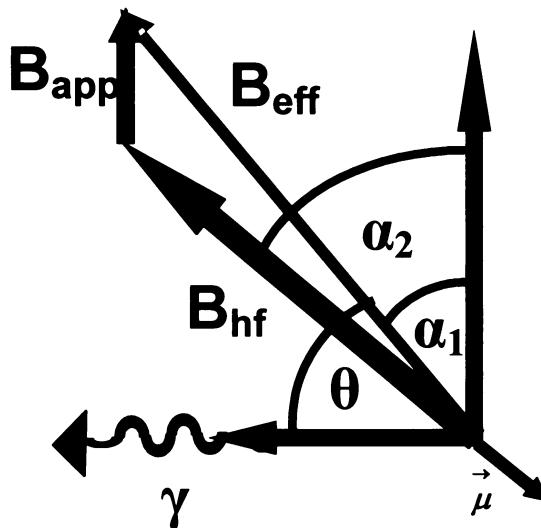
Velmi jemné magnetické štěpení se skládá se tří příspěvků (B_{orb}, B_{dip} a B_{con}) v případě ⁵⁷Fe je vektor velmi jemného magnetického štěpení orientován opačným směrem oproti vektoru magnetického momentu ($\vec{\mu}$). U magneticky uspořádaných materiálů může být tento fakt použitý k určení orientace příslušných momentů.

Magnetické momenty tetraedrické a oktaedrické podmíříže jsou orientovány antiparalelně. Jelikož celkový magnetický moment oktaedrické podmíříže je větší než podmíříže tetraedrické nedochází tak ke kompenzaci magnetických momentů. Což poukazuje na větší počet kationů v oktaedrické podmíříži než je v podmíříži tetraedrické

proto jsou magnetické momenty nevykompenzované a částice projevují ferimagnetický charakter.

Všechny zmíněné komponenty mají tendenci kolinearity s rostoucím B_{app} . Je důležité poznamenat, že úhel α_1 může nabývat hodnot od 0 do 180 stupňů. Na základě hodnot D_{23} (tab. 6.), které se blíží 4 můžeme říci, že magnetické momenty podmíří při 3 i 5 T (teplota měření 4 K) se blíží kolineárnímu uspořádání ve vzorku 1100. Naopak ve vzorku 800 se hodnota D_{23} nachází kolem 3 což vypovídá o nekolineárním uspořádání při vnějším poli 5 T, aby došlo k uspořádání v tomto vzorku je třeba aplikovat magnetické pole větší než 5 T.

Z výsledků můžeme říci, že stupeň uspořádání s vnějším magnetickým polem závisí na velikosti částic a na velikosti aplikovaného magnetického pole. S růstem vnějšího magnetického pole a velikosti částic se zvětšuje i uspořádání s vnějším magnetickým polem.



Obr. 22. Uspořádání při aplikaci externího magnetického pole kolmého na γ - záření

Table 6. Mössbauerova spektra v magnetickém poli

vzorek	B_{hf} (T)	B_{eff} (T)	B_{app} (T)	D_{23}	α_1 (°)	α_2 (°)	α' (°)*
800 (T)	48.7694	48.3182	5	2.486	82	88	46.22
800 [O]	44.3000	43.4375	5	2.702	77	83	40.68
1100-P (T)	53.3014	55.7925	5	3.491	118	123	22.02
1100-P [O]	50.6114	48.2299	5	3.803	59	64	13.07
1100-P (T)	53.3014	53.8833	3	3.174	100	103	29.58
1100-P [O]	50.6114	50.3040	3	3.791	82	85	13.48
1100-R (T)	53.4660	55.9771	5	3.429	118	123	23.54
1100-R [O]	50.7598	48.3545	5	3.994	59	64	2.22

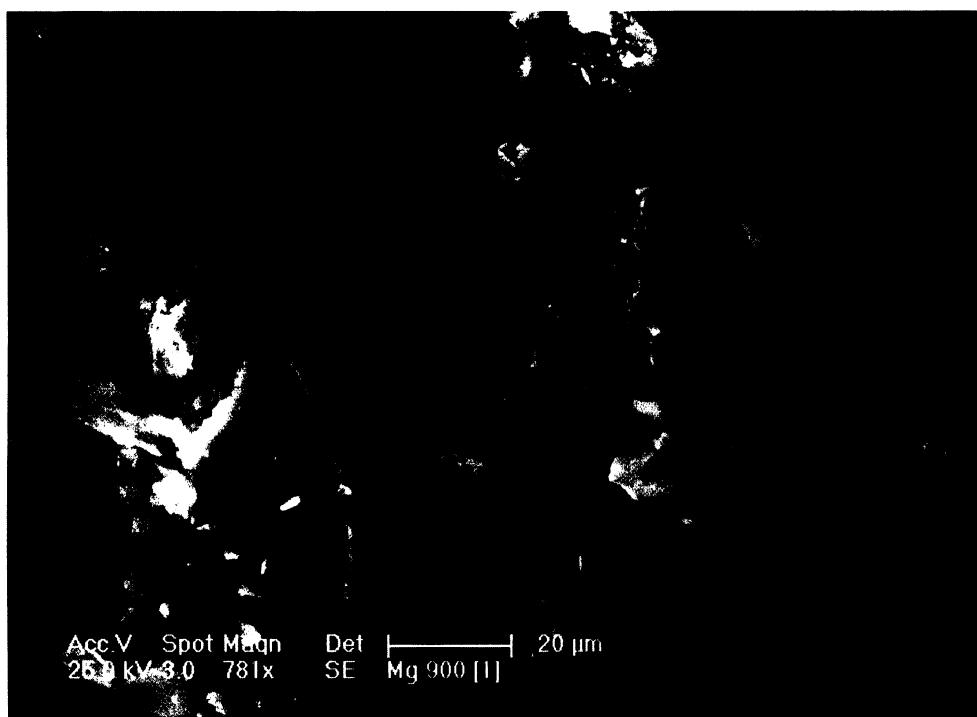
* hodnota α' je vypočtena z rovnice 6.

Vzorec $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ je obvykle psán jako $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, kde x je získáno z relativního zastoupení kationů Fe v tetraedrických a oktaedrických polohách. Na základě měření byla u vzorku 1100-P stanovena distribuce kationů v tetraedrických a oktaedrických polohách jako $(\text{Mg}_{0.63}\text{Fe}_{0.37})[\text{Mg}_{0.37}\text{Fe}_{1.63}]\text{O}_4$. Distribuce kiontů v tetraedrických a oktaedrických polohách je u vzorků 1100-P a 1100-R identická. Rozdíly v distribuci kationů jsou pozorované u vzorků v závislosti na teplotě zpracování, tato distribuce kiontů v oktaedrických a tetraedrických polohách ovlivňuje vlastnosti nanokompozitu i když se množství kiontů nemění.

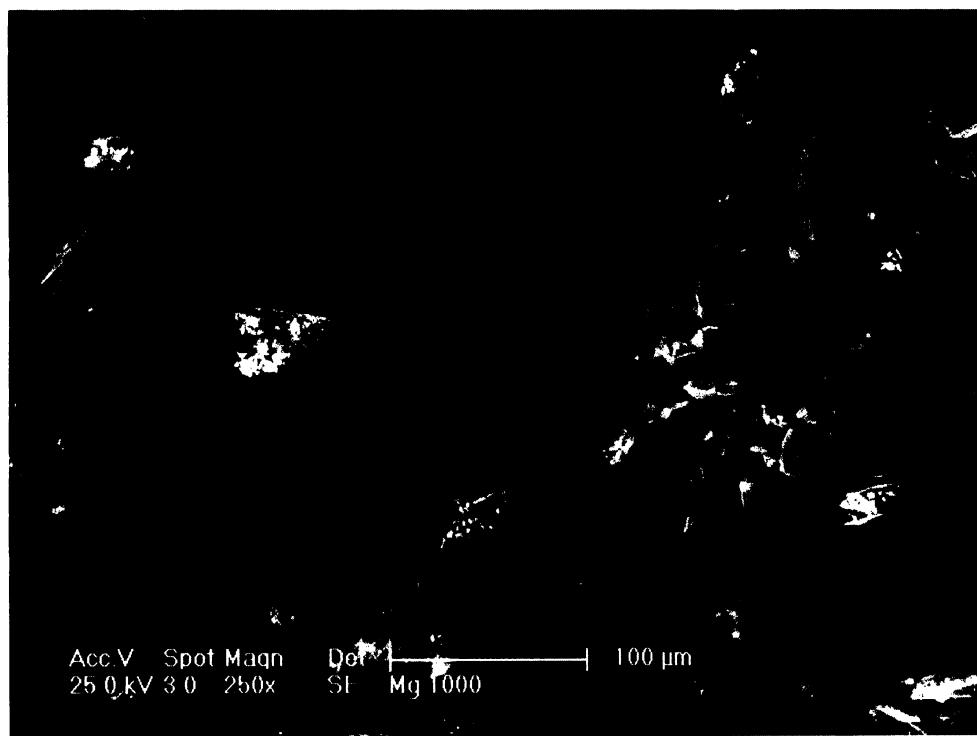
Mössbauerova spektroskopie potvrdila výsledky rentgenové difrakce. Ve všech vzorcích byla potvrzena přítomnost magneticky uspořádané fáze $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ při 4 K. Vzorek $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ byl stabilní až do teploty 1100°C. Vzorek 800°C při laboratorní teplotě vykazuje superparamagnetický stav a vzorky připravované při 900, 1000 a 1100°C jsou ferrimagnetické.

9.1.3. Skenovací elektronová mikroskopie

Analyzovaný materiál vypadá homogenně, ani při malém zvětšení nejsou patrné odlišnosti ve struktuře. Změny morfologie vzorků v závislosti na teplotě žihání nejsou pozorovány. Výsledky jsou zobrazeny na obr. 23. a 24.



Obr. 23. SEM vzorku zpracovaném při 900°C



Obr. 24. SEM vzorku zpracovaném při 1000°C

9.1.4. EDX mikroanalýza

Hmotnostní a molární zastoupení jednotlivých prvků jsou uvedena v tabulkách 5. a 6. Provedené měření potvrdilo, že nanokompozit, alespoň do hloubky jednoho mikrometru neobsahuje žádné jiné prvky než železo, křemík, hořčík a kyslík. Malé množství Mg ve vzorku je dán chybou měření (chyba měření EDX mikroanalýzy je kolem 20% - 30%, navíc bylo provedeno malé množství analýz což chybu měření jen umocňuje). EDX mikroanalýza poskytuje jen orientační informace o složení vzorku. Z RTG difrakce byla potvrzena přítomnost jen spinelové fáze, jiná fáze ve vzorku není přítomna.

Teplota zpracování (°C)	800	900	1000	1100-R
O	28.18	46.31	39.46	40.34
Mg	0.97	2.12	2.22	2.66
Si	42.58	38.30	38.76	37.83
Fe	28.27	13.28	19.55	19.17

Tab. 7. Hmotnostní zastoupení atomů ve vzorcích žíhaných na 800, 900, 1000 a 1100°C. Údaje jsou v procentech.

Teplota zpracování (°C)	800	900	1000	1100-R
O	46.07	63.16	57.52	58.55
Mg	1.04	1.90	2.13	2.53
Si	39.65	29.76	32.18	31.17
Fe	13.24	5.19	8.17	7.94

Tab. 8. Molární zastoupení atomů ve vzorcích žíhaných na 800, 900, 1000 a 1100°C. Údaje jsou v procentech.

9.1.5. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

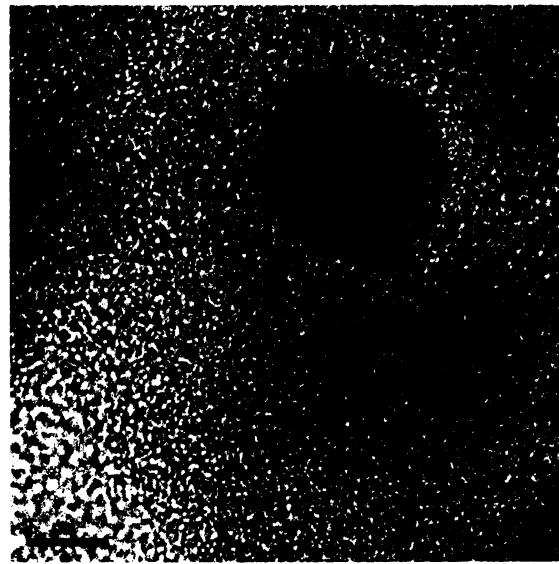
Vysokorozlišovací transmisní elektronovou mikroskopii bylo prokázáno, že nanočástice jsou v matrici SiO₂ rozptýleny rovnoměrně a netvoří shluky. Na obrázcích 25., 26., 27., 28., 29. a 30. tmavé části představují nanočástice a světlé plochy matrici. Snímky potvrdily, že metoda sol-gel použitá k přípravě nanokompozitů v této diplomové práci poskytuje poměrně úzkou distribuci velikosti částic. Velikost částic se v závislosti na teplotě přípravy pohybuje v rozmezí 3.1 – 24.9 nm (tab. 9.). Na obrázku 26. a 29. se dokonce podařilo zachytit difrakce na mříži.

Teplota zpracování (°C)	800	900	1000	1100-R	1100-P
velikost částic (nm)	4.4 ± 1.3	8.3 ± 2.6	12.1 ± 3.8	–	20.6 ± 4.3

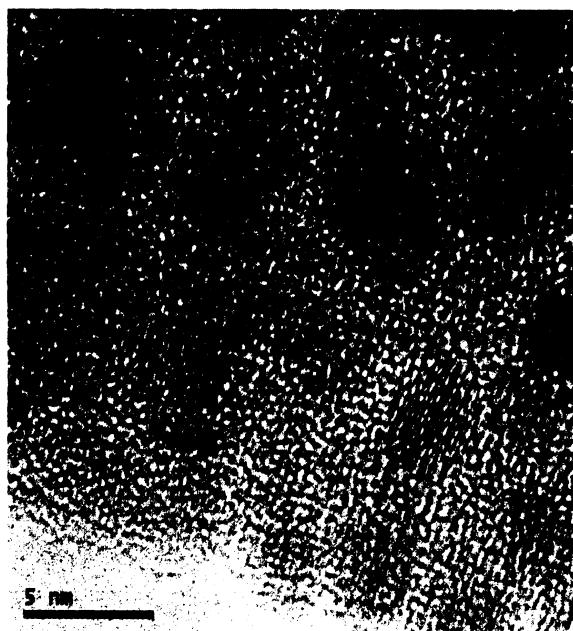
Tab. 9. Velikost částic v závislosti na teplotě zpracování



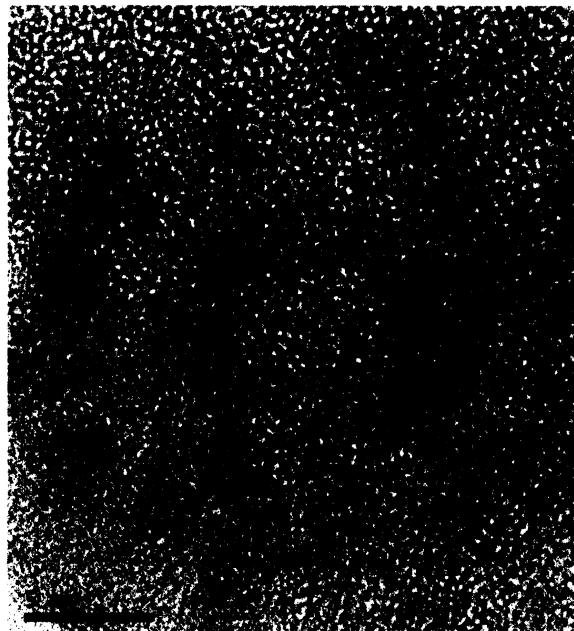
Obr. 25. HRTEM vzorku 1100-P, měřítko 50 nm



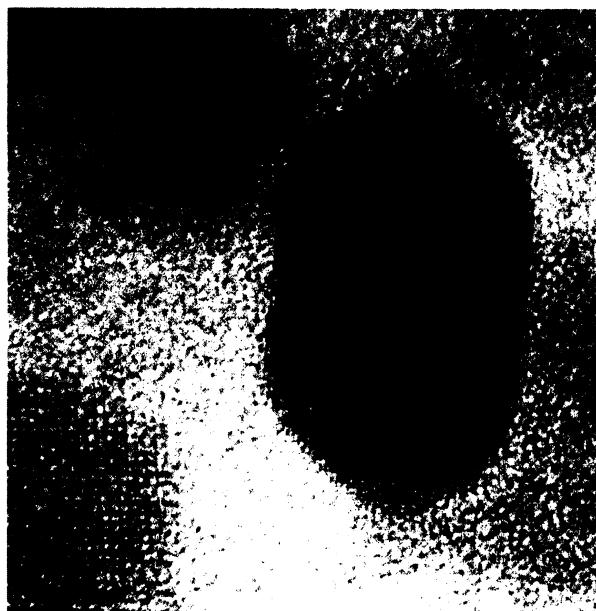
Obr. 26. HRTEM vzorku 1100-P, měřítko 5 nm



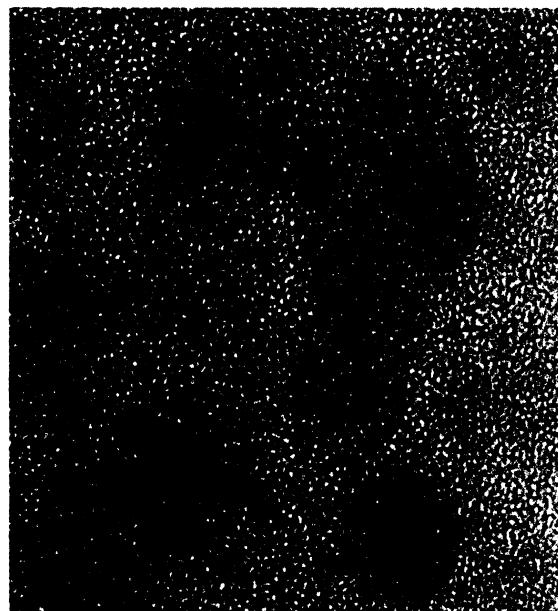
Obr. 27. HRTEM vzorku 900, měřítko 5 nm



Obr. 28. HRTEM vzorku 800, měřítko 5 nm



Obr. 29. HRTEM vzorku 1100-P, měřítko 5 nm



Obr. 30. HRTEM vzorku 1000, měřítko 5 nm

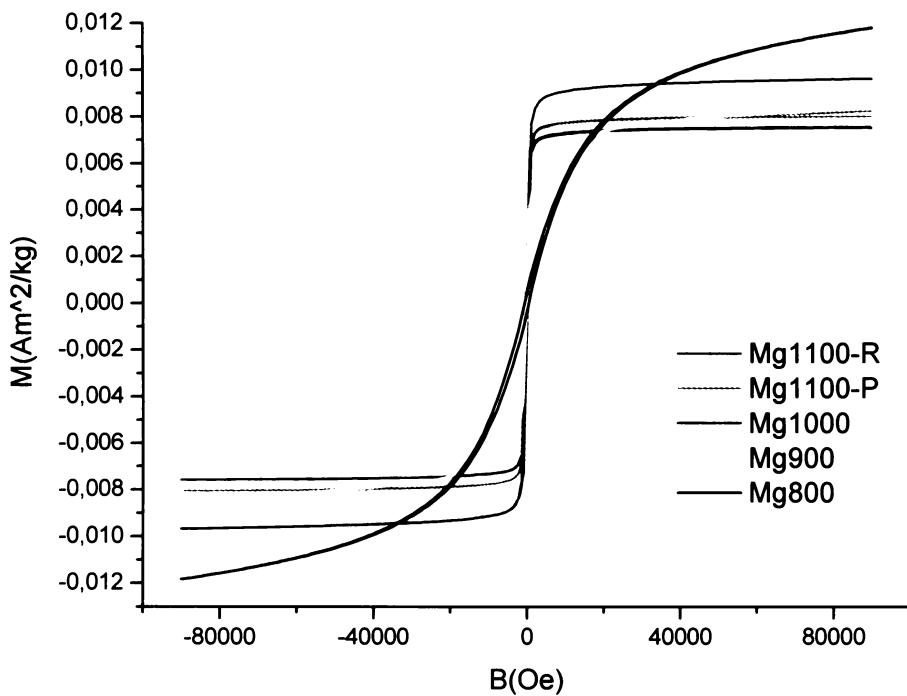
9.1.6. Magnetická měření

Je známo, že magnetické vlastnosti jako je velikost koercivního pole, saturovaná magnetizace a remanentní magnetizace výrazně závisí na velikosti částic a mikrostruktury materiálu z tohoto důvodu byla magnetická měření provedena. Byla měřena závislost ZFC a FC magnetizace na teplotě a také závislost magnetizace na velikosti magnetické indukce (hysterezní smyčka) při různých teplotách.

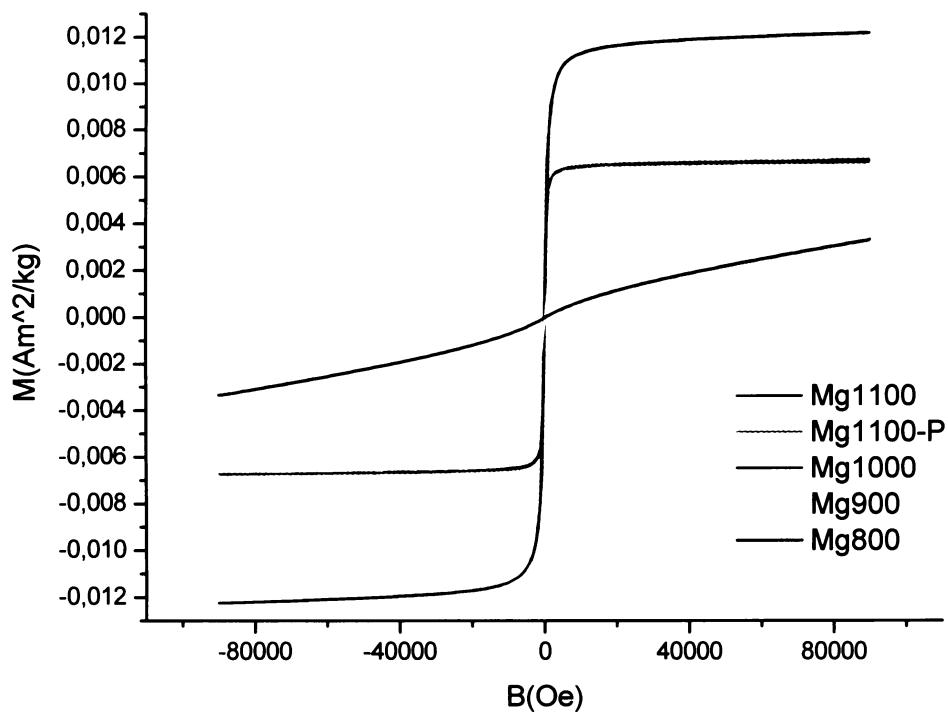
9.1.6.1. Hysterezní smyčky

Hysterezní smyčky (obr. 31, 32, 33) byly měřeny u všech vzorků při teplotách 2, 100 a 300 K v rozsahu magnetické indukce ± 90 kOe. Při 300 a 100 K žádný ze vzorků nevykazuje hysterezi. Vzorek 800 se při těchto teplotách nachází v superparamagnetickém stavu, což znázorňuje jeho téměř lineární odezva na magnetickou indukci. Saturovaná magnetizace je při 300 a 100 K nižší něž při 2 K a při této teplotě klesá se zvětšujícími se částicemi (teplotou zpracovaní). Což je jeden z atributů superparamagnetismu, kdy hodnota magnetické saturace malých částic roste se snižující se teplotou měření a dosahuje pak větších hodnot v porovnání s částicemi většími. U měření provedeného při 2 K jsme pozorovali u všech vzorků hysterezní smyčku symetrickou podle počátku. Hystereze při 2 K je způsobena tím, že vzorky se při této teplotě nachází pod T_B (teplota přechodu ze stavu magneticky neuspořádaného do stavu magneticky uspořádaného) jejich částic. Magnetické částice jsou tzv. zamrzlé a jejich magnetické momenty jsou zafixovány, čímž dochází k vzniku hystereze během magnetického měření.

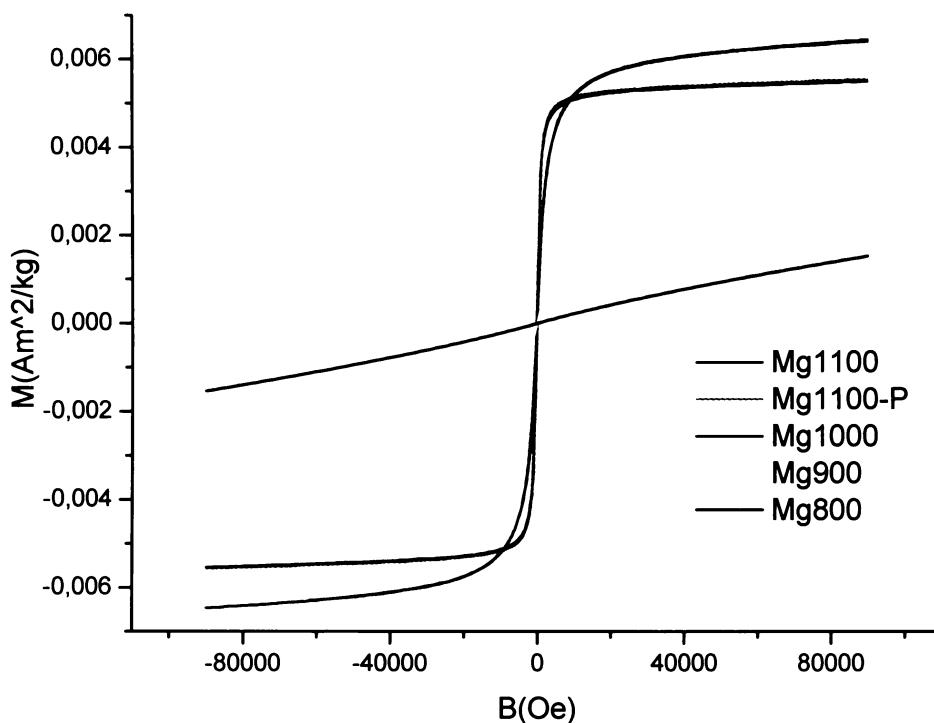
Vzorky připravené při teplotě 800°C se při teplotách 100 a 300 K nacházejí v superparamagnetickém stavu zatímco vzorky připravené při 900, 1000, 1100°C jsou při teplotě 300 K ferrimagnetické.



Obr. 31 Hysterezní křivky vzorků 800, 900, 1000, 1100-R a 1100-P, při teplotě měření 2 K



Obr. 32. Hysterezní křivky vzorků 800, 900, 1000, 1100-R a 1100-P, při teplotě měření 100 K



Obr. 33. Hysterezní křivky vzorků 800, 900, 1000, 1100-R a 1100-P, při teplotě měření 300 K

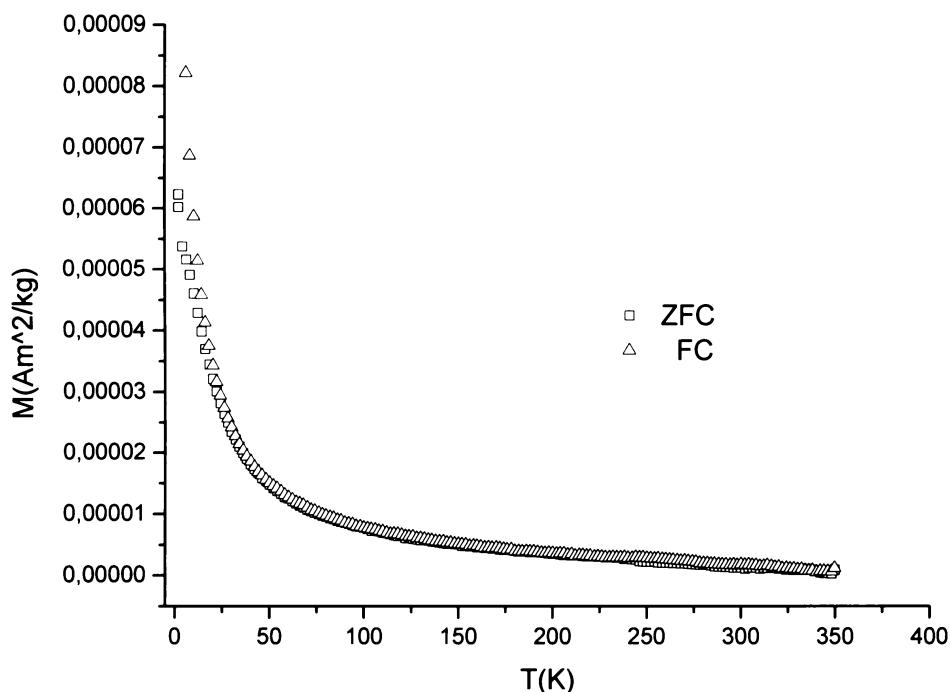
9.1.6.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace

Magnetické chování $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ v závislosti na teplotě je zobrazeno na obr. 34-38. Na obrázcích můžeme pozorovat separaci ZFC a FC při nižších teplotách a následné spojení při teplotách vyšších. Výsledky z měření ZFC a FC vypovídají o superparamagnetickém stavu všech připravených vzorků. Což je zřejmě způsobeno dobou měření a rotací magnetického momentu. Doba magnetického měření je delší než relaxační doba magnetického momentu vzorků z tohoto důvodu zaznamenává ZFC a FC magnetizace všechny vzorky v superparamagnetickém stavu. Při porovnání z výsledky měření hystereze a Mössbaeuvi spektroskopie můžeme říci, že vzorek 800°C je v superparamagnetickém stavu a vzorky 900, 1000, 1100 jsou ferrimagnetické.

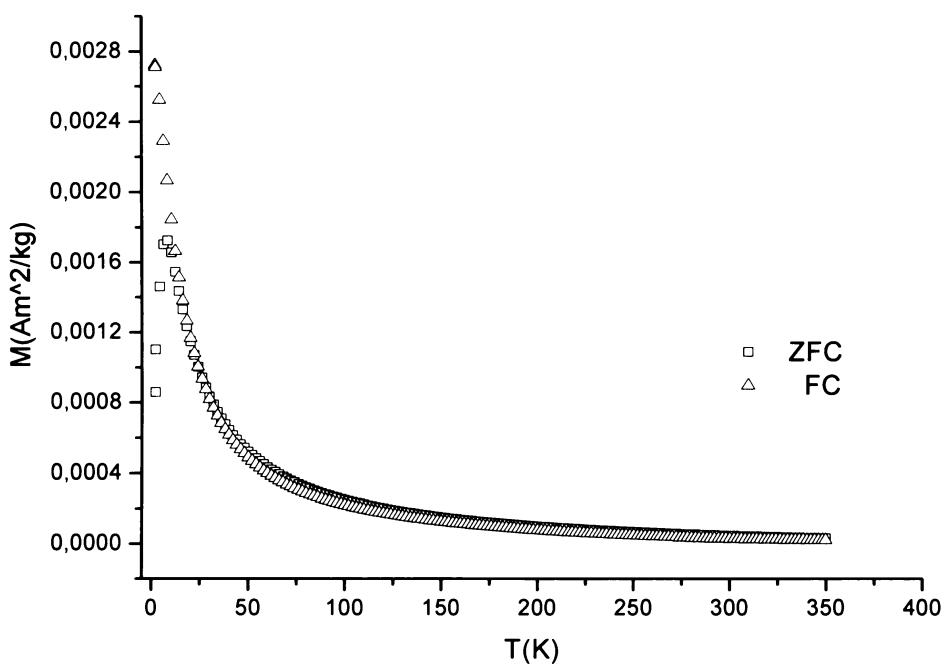
Z měření ZFC a FC lze získat teplotu blokace, která souvisí s velikostí částic a je dána rovnicí (9)

$$T_B = KV / \ln(\tau_x / \tau_0) k_B \quad (9)$$

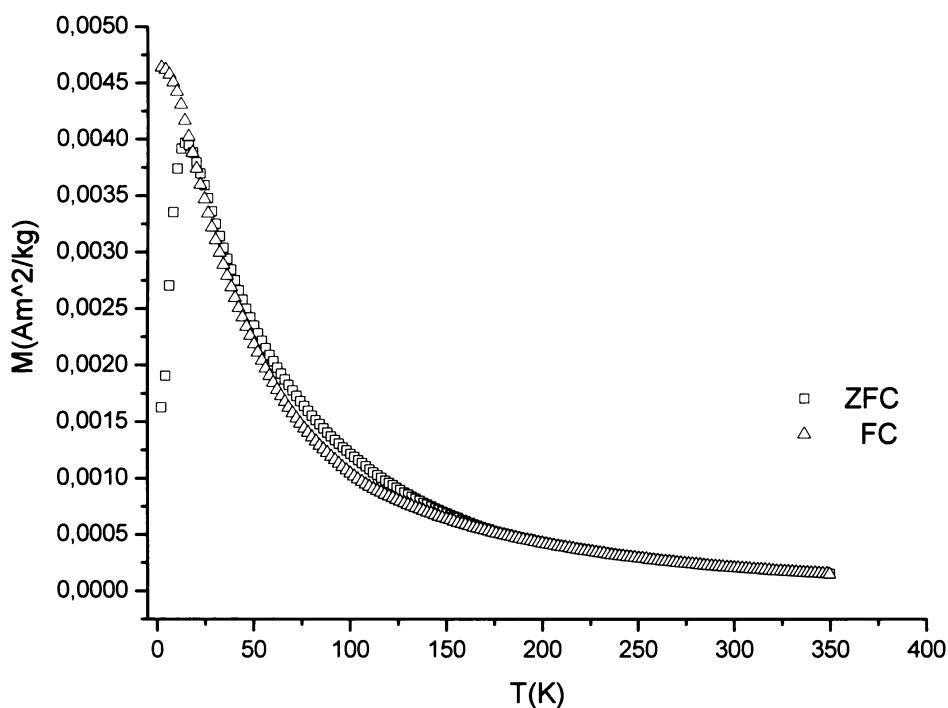
kde K je anizotropní konstanta, k_B je Boltzmanova konstanta, τ_x doba měření, τ_0 je relaxační čas nabývající hodnot kolem 10^{-10} s pro fero- či ferimagnetické materiály a V je objem částice. T_B je maximální hodnota po kterou magnetizace s klesající teplotou roste. Po dosažení této teploty (maxima) začne magnetizace klesat jen u vzorku 800 roste dále. Vzorek 800 má superparamagnetický charakter, nedochází k jeho přechodu do magneticky uspořádaného stavu což koresponduje s měřením hystereze. Teplota blokace se zvyšuje s rostoucí velikostí částic pro menší částice se teplota blokace nachází kolem 10 K a pro částice větší dosahuje hodnoty kolem 30 K.



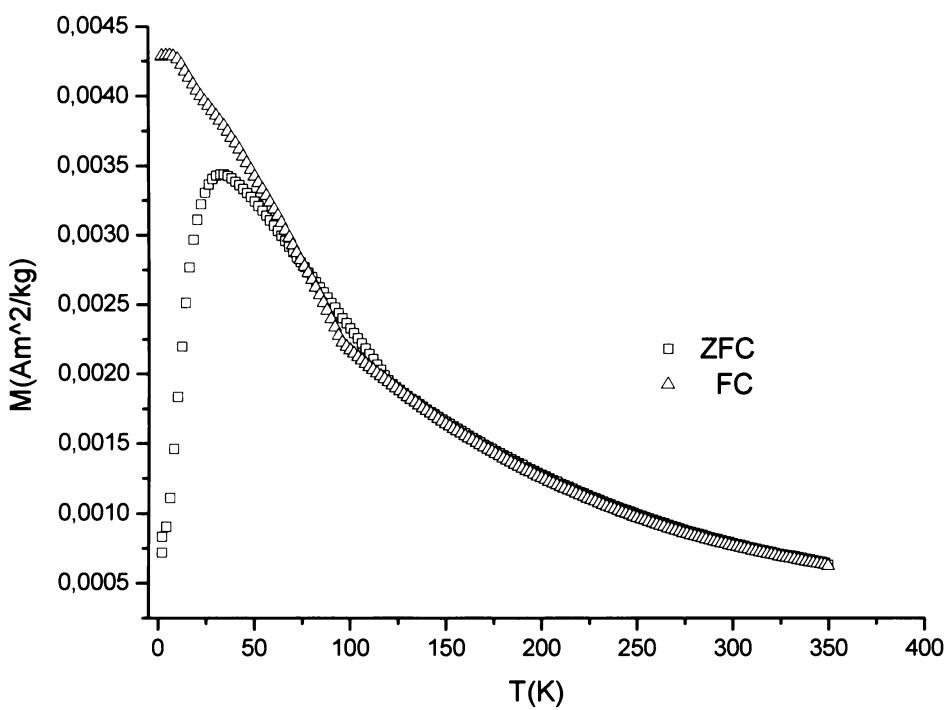
Obr. 34. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace, vzorku 800



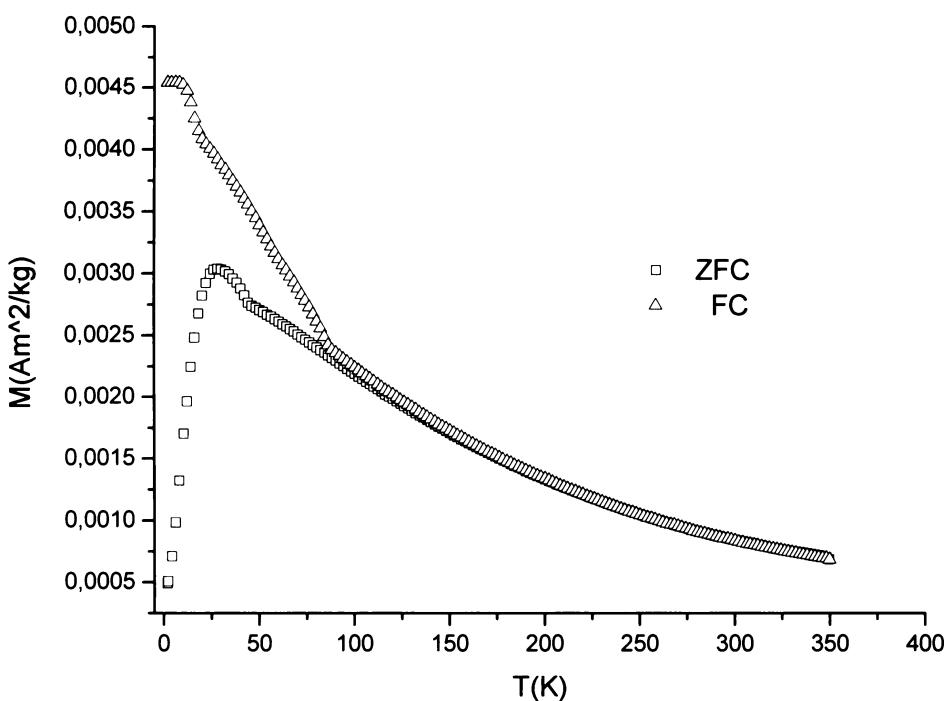
Obr. 35. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace, vzorku 900



Obr. 36. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace, vzorku 1000



Obr. 37. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace, vzorku 1100-R



Obr. 38. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace, vzorku 1100-P

10. Diskuze

Prášková rentgenová difrakce potvrdila přítomnost $MgFe_2O_4/SiO_2$ v nanokompozitech žíhaných při 900° , 1000° a $1100^\circ C$. Na difraktogramu vzorku 800 pozorujeme pouze velmi široký difrakční „hrb“ kolem 22° 2θ , který odpovídá amorfnímu SiO_2 . Dále je z difraktogramů patrný trend zvětšování velikosti částic s rostoucí teplotou. Velikost částic získaná ze Scherrerova vztahu je v rozsahu $7.1 - 30.9$ nm v závislosti na teplotě zpracování.

Mössbauerova spektra měřená při laboratorní teplotě neposkytuje dostatečné informace, proto následující měření byla prováděna při 4 K. U spekter měřených při 4 K jasně převládá magneticky uspořádaná fáze $MgFe_2O_4/SiO_2$. Vzorek 800 při laboratorní teplotě vykazuje superparamagnetický stav a vzorky 900 , 1000 a 1100 jsou ferrimagnetické. Pomoci aplikace externího magnetického pole byla stanovena distribuce kationů v tetraedrických a oktaedrických polohách jako $(Mg_{0.63}Fe_{0.37})[Mg_{0.37}Fe_{1.63}]O_4$.

Rastrovací elektronová mikroskopie prokázala, že nanokomposit vypadá homogenně, ani při malém zvětšení nejsou patrné odlišnosti ve struktuře. Změny morfologie vzorků v závislosti na teplotě žíhání nejsou pozorovány. EDX mikroanalýza potvrdila, že nanokomposit, alespoň do hloubky jednoho mikrometru neobsahuje žádné jiné prvky než železo, křemík, hořčík a kyslík. Vysokorozlišovací transmisní elektronovou mikroskopii byla stanovena průměrná velikost částic $MgFe_2O_4$ v nanokompositu, která se pohybuje v rozmezí $3.1 - 24.9$ nm. Dále potvrdila, že metoda sol-gel při přípravě nanokompositu $MgFe_2O_4/SiO_2$ poskytuje poměrně úzkou distribuci velikostí částic.

Při porovnávání výsledků velikostí částic získaných z vysoko-rozlišovací elektronové mikroskopie a RTG difrakce můžeme pozorovat u vzorků 900 a 1000 rozdíly ve velikosti částic. Rozdíly jsou způsobené velmi malým rozměrem částic a zašuměním RTG difrakce. U vzorku 1100 jsou rozdíly minimální a vzorek 800 poskytuje výsledky jen z vysokorozlišovací elektronové mikroskopie, jelikož takto malé částice se jeví rentgenografický amorfní.

Zero field cooled a field cooled měření nám ukázalo, že menší částice mají teplotu blokace kolem 10 K zatímco teplota blokace větších částic se nachází kolem 30 K. Výsledky z měření ZFC a FC vypovídají o superparamagnetickém stavu všech připravených vzorků. Tyto výsledky jsou rozdílné od výsledků, která nám poskytuje Mössbauerova spektroskopie a měření hysterezní smyčky. Mössbauerovou spektroskopie bylo zjištěno, že v superparamagnetickém stavu se nachází jen vzorek $800^\circ C$ ostatní vzorky jsou ve stavu ferrimagnetickém. Tento rozdíl v hodnocení je dán dobou měření a

otáčením magnetického momentu. Doba magnetického měření je delší než doba měření Mössbauerovou spektroskopie. Relaxační doba magnetického momentu těchto vzorků se nachází v intervalu, který je větší než doba měření Mössbauerovou spektroskopii, ale menší než doba magnetického měření. Z tohoto důvodu je zde rozdíl v interpretaci výsledků. Ve výsledku můžeme říci, že vzorek 800°C je v superparamagnetickém stavu a vzorky 900, 1000, 1100 jsou ferrimagnetické.

Z hysterezní smyčky lze potvrdit, že částice připravené při 800°C se při teplotách 300 a 100 K nacházejí v superparamagnetickém stavu zatímco částice připravené při teplotách 900, 1000 a 1100 jsou při teplotě 300 K ferrimagnetické. Což jen potvrzuje výsledky z Mössbauerovi spektroskopie.

Z RTG difrakce bylo zjištěno, že vzorek 1100-R obsahuje částice menší než vzorek 1100-P. Další rozdíly byly pozorovány u Mössbauerovi spektroskopie v distribuci Fe^{3+} v tetraedrických a oktaedrických podmíží. Magnetická měření neposkytují žádné výrazné rozdíly. Vliv rychlosti chlazení na vzorky je zde patrný ve vlastnostech spjatých s velikostí částic.

11. Závěr

V rámci předkládané diplomové práce byl připraven $MgFe_2O_4$ v matrici SiO_2 metodou sol-gel, který doposud touto metodou připraven nebyl. $MgFe_2O_4$ byl dříve připraven metodami jinými. $MgFe_2O_4/SiO_2$ připravený metodou sol-gel vykazuje ve srovnání s ostatními metodami mnohem užší distribuci velikosti částic.

Vzniklý nanokompozitní materiál byl zkoumán práškovou rentgenovou difraccí, Mössbauarovou spektroskopii, rastrovací elektronovou mikroskopii, EDX mikroanalýzou, vysokorozlišovací transmisní elektronovou mikroskopii, měřením hysterezních smyček a teplotní závislost ZFC a FC magnetizace.

Práce z velké části probíhala na pracovišti Ústavu anorganické chemie Akademie věd České republiky, kde se dlouhodobě studují nanokompozitní magnetické materiály připravované zejména metodou sol-gel. Má práce tak zúročuje zkušenosti získané na jmenovaném pracovišti a pokračuje ve výzkumu v oblasti přípravy nanokompozitních materiálů metodou sol-gel.

12. Literatura

-
- [¹] C. Flytzanis, F. Hache, M. C. Klein, D. Ricard, P. Roussignol, "Nonlinear optics in composite materials" ,Elseviers Science Publishers B.V.(1991)
 - [²] R. D. Shull, U. Atzony, A. J. Shapiro, L. J. Swartzendrubler, L. H. Bennett, *J. Appl. Phys.*, **63** (1998), 261
 - [³] D. Niznansky D, J. L. Rehspringer, M. Dillon, *IEEE Transaction on Magnetics*, **30** (1994), 821
 - [⁴] C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca, *Solid State Ionics* **151** (2002), 219
 - [⁵] M. Ebelmen, *Ann. Chimie Phys.* **16** (1846), 129
 - [⁶] M. Ebelmen, *C. R. Acad. Sci.* **25** (1847), 854
 - [⁷] T. Graham, *J. Chem Soc.* **17** (1864), 318
 - [⁸] R. Liesegang, *E. Photogr. Archiv.* (1896), 221
 - [⁹] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **27** (1897), 365
 - [¹⁰] L. Rayleigh, *Philos. Mag.* **38** (1919), 738
 - [¹¹] R. J. Roy, *Am. Ceram. Soc.* **39** (1956), 145
 - [¹²] R. J. Roy, *Am. Ceram. Soc.* **52** (1969), 344
 - [¹³] W. Stoiber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26** (1968), 62
 - [¹⁴] C. Tan, B. D. Bowen, N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.* **118** (1987), 290
 - [¹⁵] E. Matijevic, M. Bundnick, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* **61** (1977), 302
 - [¹⁶] E. Matijevic, J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich, in „Ultrastructure Processing of Advanced Ceramic“, Eds. (Wiley: New York) **429** (1988)
 - [¹⁷] E. A. Barringer, H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982), C199
 - [¹⁸] B. Fegley Jr., P. White, H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **64** (1985), 1115
 - [¹⁹] A. Hardy, G. Gowda, T. J. McMahan, R. E. Rimann, W. E. Rhine, H. K. Bowen, in „Ultrastructure Processing of Advanced Ceramic“; Mackenzie, J. D., Ulrich, D. R., Eds. (Wiley: New York) **407** (1988)
 - [²⁰] K. Kamiya, S. Sakka, Y. Tatemihi, *J. Mater. Sci.* **15** (1980), 1765
 - [²¹] K. Susa, et. al., *Electron. Lett.* **18** (1982), 499
 - [²²] J. Fricke, Ed. Aerogels; Springer Proceedings in Physics (Springer-Verlag: Heidelberg);(1986)

-
- [²³] B. E. Yoldas, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1975), 286
- [²⁴] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel science: the physic and chemistry of sol-gel processing", (Academic Press, Boston); (1990)
- [²⁵] Y. Wei, Q. W. Xu, H. Feng, H. Dong, M. D. Lin, Encapsulation of enzymes in mesoporous host materials via the nonsurfactant-templated sol-gel process, *Mater. Lett.*, **6** (2000), 44
- [²⁶] O. S. Wolfbeis, I. Oehme, N. Papkovsaya, I. Klimant, Sol-gel based glucose biosensors employing optical oxygen transducers, and a method for compensating for variable oxygen background; *Biosen. and Biolec.*, **69** (2000), 15
- [²⁷] A. Kumar, R. Malhotra, B. D. Malhotra, S. K. Grover. Co-immobilization of cholesterol oxidase and horseradish peroxidase in a sol-gel film. *Anal. Chim. Acta*, **43** (2000), 414
- [²⁸] Q. Chen, G. L. Kenausis, A. Heller, Stability of oxidases immobilized in silica gels. *J. Am.Chem. Soc.*, **4582** (1998), 120
- [²⁹] M. T. Reetz, Entrapment of biocatalysts in hydrophobic sol-gel materials for use in organic chemistry. *Adv. Mater.*, **943** (1997), 9
- [³⁰] J. Lin, C. W. Brown, Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical. sensing., *Trends Anal. Chem.*, **201** (1997), 16
- [³¹] T. K. Jain, I. Roy, T. K. De, A. Maitra, Nanometr silica particles encapsulating active comounds: a novel ceramic drug carrier. *J.Am.Chem.Soc.*, **11092** (1998), 120
- [³²] J. Ghassemzadeh, L. F. Xu, T. T. Tsotsis, M. Sahimi, Statistical mechanics and molecular simulation of adsorption in microporous materials: pillared clays and carbon molecular sieve membranes. *J.Phys.Chem.B*, **3892** (2000), 104
- [³³] P. S. Rallabandi, D. M. Ford, Permeation of small molecules through polymers confined in mesoporous media. *J. Membrane Sci.*, **239** (2000), 171
- [³⁴] S.M.Fields, Silica xerogel as a continuous columm support for high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **2709** (1996), 68
- [³⁵] M. Pursch, L. C. Sander, Stationary phases for capillary electrochromatography. *J.Chromat. A*, **313** (2000), 887
- [³⁶] M. M. Collinson, Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis. *Crit. Rev.Anal.Chem.*, **289** (1999), 29
- [³⁷] J. Fricke, Aerogels and their applications. *J.Non-Crystal. Solids*, **147 a 356** (1992)

-
- [³⁸] J. Fricke, A. Emmerling, Aerogels – recent progress in production techniques and novel applications. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **299** (1998), 13
- [³⁹] S. B. Kim, J. Ma, M. H. W. Chan, Phase diagram of 4He-3He mixture in aerogel. *Phys. Rev. Lett.*, **2268** (1993), 71
- [⁴⁰] J. Yoon, D. Sergatskov, J. Ma, N. Mulders, M. H. W. Chan, Superfluid transition of 3He in ultralight aerogel. *Phys. Rev. Lett.*, **1461** (1998), 80
- [⁴¹] R. K. Iler, The Chemistry of Silica, (Wiley: New York);(1955)
- [⁴²] R. K. Iler, The Chemistry of Silica, (Wiley: New York);(1979)
- [⁴³] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science (Academic Press: New York);(1989)
- [⁴⁴] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **87** (1986), 199
- [⁴⁵] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **91** (1987), 83
- [⁴⁶] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **91** (1987), 101
- [⁴⁷] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **92** (1987), 122
- [⁴⁸] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988), 77
- [⁴⁹] L. C. Klein, G. J. Garvey, in „Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites“ Hench, L. L., Ulrich, D. R., Eds. (Wiley: New York) **88** (1984)
- [⁵⁰] R. D. Shoup, in „Ultrasonic Processing of Advanced Ceramic“ Mackenzie, J. D., Ulrich, D. R., Eds. (Wiley: New York) **347** (1988)
- [⁵¹] T. Suzuki, N. Okubo, Positive Temperature Dependence of Quadrupole Splitting in Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{1.33}\text{Nb}_{2.67}\text{Se}_{10}$, *Z. Naturforsch* **627** (2002), 57a
- [⁵²] O. Navrátil a kolektiv, Jaderná chemie, (Academia) (1985)
- [⁵³] L. Kavan, Optické metody základního chemického výzkumu **69** (nepublikováno)
- [⁵⁴] P. Brázda, Nový způsob přípravy nanokompozitů $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ metodou sol-gel a jejich vlastnosti (2005)
- [⁵⁵] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Inorganic Chemistry (Oxford) (2006)