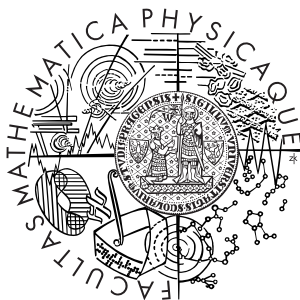


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Alice Mantlíková

Nanokompozitní materiály: Struktura a magnetické vlastnosti

Katedra fyziky kondenzovaných soustav

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jana Poltířová Vejpravová,
Ph.D.

Studijní program: Obecná fyzika

2009

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucí své bakalářské práce RNDr. Janě Poltierové Vejpravové, Ph.D., za její ochotu, trpělivost a nepostradatelnou pomoc při měření a psaní této práce. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Petru Brázdovi za přípravu vzorků a v neposlední řadě bych také ráda poděkovala své rodině za nezměrnou trpělivost a podporu při studiu.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne

Alice Mantlíková

Obsah

1	Úvod	5
2	Teoretická část	7
2.1	Základní pojmy z magnetismu	7
2.2	Látky bez spontánního magnetického uspořádání	9
2.2.1	Diamagnetismus	9
2.2.2	Paramagnetismus	10
2.3	Látky se spontánním magnetickým uspořádáním	15
2.3.1	Feromagnetismus	16
2.3.2	Antiferomagnetismus	20
2.3.3	Ferimagnetismus	21
2.4	Magnetismus nanočástic	23
2.4.1	Monodoménová struktura	23
2.4.2	Superparamagnetický stav	25
2.5	Oxidy železa	27
3	Experimentální část	32
3.1	Příprava a charakterizace vzorků	32
3.1.1	Příprava	32
3.1.2	Charakterizace - prášková rentgenová difrakce	33
3.2	Magnetická měření	36
3.2.1	SQUIDový magnetometr	36
3.2.2	Průběh experimentu	38
4	Výsledky a diskuse	39
4.1	Vzorek Fe1100B	39
4.2	Porovnání čistých (nedopovaných) vzorků	47
4.3	Hliníkem dopovaný vzorek Al30H100TD	57
5	Závěr	62
	Literatura	65
	Dodatek	68

Název práce: Nanokompozitní materiály : struktura a magnetické vlastnosti

Autor: Alice Mantlíková

Katedra (ústav): Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jana Poltierová Vejpravová, Ph.D.

e-mail vedoucího: jana.mag@mag.cuni.cz

Abstrakt: Cílem práce je charakterizace magnetických vlastností různých vzorků nanokompozitu Fe_2O_3/SiO_2 , lišících se vzájemně svou finální hodnotou teploty žíhání, při různých vnějších podmínkách (teplota, magnetické pole) a vzájemné srovnání těchto vlastností pro jednotlivé vzorky. Dále jsem se zaměřila na vzájemné porovnání magnetických vlastností vzorků vzhledem k jejich odlišnému fázovému složení. Druhým cílem práce je charakterizace změn magnetických vlastností tohoto nanokompozitu spojených s dopováním vzorku hliníkem. Charakterizace magnetických vlastností všech vzorků byla provedena užitím standartních magnetických měření (teplotní závislost magnetizace, hysterezní smyčky). V práci se dále odvolávám na výsledky charakterizace vzorků pomocí práškové rentgenové difrakce.

Klíčová slova: nanokompozit $\epsilon-Fe_2O_3/SiO_2$, koercitivita, magnetismus nanočástic, oxidy železa,

Title: Nanocomposite materials: structure and magnetic properties

Author: Alice Mantlíková

Department: Department of condensed matter physics

Supervisor: RNDr. Jana Poltierová Vejpravová, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: jana.mag@mag.cuni.cz

Abstract: The aim of the work is characterization of magnetic properties of various Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposites, which differ in temperature of final heat treatment, under various external conditions (temperature, magnetic field) and comparison of the properties within the series of samples. Further, I correlated the results of magnetic properties measurements with the phase composition of the samples. Second aim of this work is a characterization of changes in magnetic properties of the nanocomposites which are associated with doping the samples by aluminium. Magnetic properties of all samples were determined by standard magnetic measurements (temperature dependence of magnetization, hysteresis loops). I also refer to results of sample characterization using powder X-ray diffraction.

Keywords: $\epsilon-Fe_2O_3/SiO_2$ nanocomposite, coercivity, magnetism of nanoparticles, iron oxides

1. Úvod

Nanokrystalické a nanokompozitní materiály jsou velmi perspektivní látky s mnoha unikátními vlastnostmi, které mohou být využity v širokém spektru aplikací. Již v dnešní době jsou využívány například v automobilovém, elektronickém, leteckém, textilním, chemickém, palivovém a dalších průmyslových odvětvích. Jedna z nejdůležitějších aplikací nanokrystalických a nanokompozitních materiálů je využití u magnetických hlav a pamětí RAM [1]. Pro tyto účely jsou velmi zajímavé granulární mikrofilmy na bázi *Co-Al-O* [2, 3, 4], které vykazují velkou tunelovací magnetorezistenci. Stejně tak jsou z komerčního hlediska důležité nanokrystalické slitiny vykazující zároveň vysokou permeabilitu a vysokou hodnotu saturované magnetizace [5, 6, 7, 8], (například slitiny na bázi *Fe-M-B* [9, 10] kde $M = Zr, Nb, Hf$). Tyto materiály mohou být použity různými způsoby - od telekomunikací až k výkonovým transformátorům. Díky kombinaci vysoké hodnoty saturované magnetizace a vysoké permeability tyto materiály v poslední době nahrazují konvenční magneticky měkké materiály.

Také v hledání permanentních magnetů nové generace zaujímají nanomateriály vůdčí pozici. Jedním z typických nanokrystalických permanentních magnetů je materiál na bázi *Nd-Fe-B* [11], jehož vysoká hodnota koercitivity se zdá být dobře využitelná k potlačení nevratných ztrát v motorech [12]. Díky dalším, neméně zajímavým vlastnostem tohoto materiálu, jako je výborná odolnost vůči korozi a vysoká hodnota remanentní magnetizace, je možnost jeho uplatnění mnohem širší.

Jednou z významných skupin magnetických (nano)materiálů jsou ferity. Tyto materiály by totiž vzhledem ke své potenciálně nízké ceně byly velmi dobře využitelné (například u hard disků počítačů). Proces zvýšení hodnoty koercitivního pole bohužel není z důvodů nízké magnetokystalové anizotropie železných feritů právě jednoduchý.

Nedávno však byl v [13] prezentován nanokompozitní materiál, skládající se z nanokrystalů oxidu železa v křemíkové matici, který vykazoval při pokojové teplotě hodnotu koercitivního pole kolem 2 T (20 kOe), což je dosud nejvyšší pozorovaná hodnota koercitivního pole u magnetických materiálů, jejichž základem je oxid kovu - například $BaFe_{12}O_{19}$ a kobaltnaté ferity vykazují hodnotu koercitivního pole pouze 0,64 T a 0,74 T při pokojové teplotě [14]. Nanokrystal s obří koercitivitou tvoří neobvyklá fáze oxidu železitého, $\epsilon-Fe_2O_3$. Navzdory tomu, že je tato fáze známá od roku 1934 [15], byla studována mnohem méně než fáze $\alpha-Fe_2O_3$ (hematit) a $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemit) - například její krystalová struktura byla popsána až relativně nedávno [16]. Na základě výše zmíněných vlastností, tedy vysoké hodnotě koercitivního pole a poměrně vysoké hodnotě saturované magnetizace, se však zájem o tento materiál a jeho magnetické vlastnosti opět obnovil.

V této bakalářské práci se budu zabývat právě výše uvedenou neobvyklou fází oxidu železitého $\epsilon-Fe_2O_3$. Cílem práce je studium vlivu teploty žíhání (respektive velikosti nanokrystalů - tyto dvě okolnosti jsou vzájemně velmi těsně svázány) série vzorků na jejich magnetické vlastnosti, což bude provedeno pomocí porovnání naměřených magnetických vlastností jednotlivých vzorků. Také se zde budu zabývat změnami magnetických vlastností nanokompozitu $\epsilon-Fe_2O_3/SiO_2$ spojených s dopováním vzorku hliníkem.

Celá práce je rozdělena do několika částí. První kapitolu tvoří tento úvod, v němž se zabývám motivací a cílem práce. Druhá kapitola obsahuje základní pojmy z magnetismu, magneticky neuspořádaných a uspořádaných látek a také základní informace o oxidech železa. Třetí kapitola obsahuje popis jednotlivých vzorků, včetně přiblížení způsobu přípravy a charakterizace pomocí rentgenové práškové difrakce, a dále popis experimentálních metod užitých pro měření magnetických vlastností. Čtvrtá kapitola obsahuje výsledky (teplotní závislost magnetizace, hysterezní smyčky) pro jednotlivé vzorky, jejich vzájemné srovnání a také diskusi výsledků, které z těchto měření a porovnání plynou. V závěrečné kapitole jsou pak přehledně shrnuty všechny výsledky práce a poznatky, které měření magnetických vlastností nanokompozitu přineslo. Úplně na závěr je pak umístěn seznam literatury, jež byla použita při tvorbě této práce, a také dodatek, jenž obsahuje grafy, které nebyly zařazeny do kapitoly zabývající se výsledky a diskusí.

2. Teoretická část

2.1. Základní pojmy z magnetismu

Magnetické pole je jedna z forem hmoty, charakterizována silovým působením na pohybující se elektrické náboje, vodiče protékané elektrickým proudem, případně na permanentní magnety. Vzniká pohybem elektrických nábojů a časovou změnou elektrického pole. V případě permanentního magnetu jakožto zdroje magnetického pole je také vytvořeno posuvem elektrických nábojů, a to elektronů v atomech. K popisu magnetického pole se používá dvou vektorových veličin : magnetické indukce B , jež ho charakterizuje z hlediska silových a indukčních účinků, a intenzity magnetického pole H , vyjadřující souvislost mezi elektrickým proudem a jím vytvořeným magnetickým polem. Vztah mezi těmito dvěma veličinami je dán rovnicí:

$$B = \mu H, \quad (2.1)$$

kde μ je tzv. permeabilita prostředí. V případě magnetického pole ve vakuu by v rovnici (2.1) byla místo permeability prostředí permeabilita vakua μ_0 , jejíž hodnota je tabelovaná (je možné ji najít například v [17]).

Dále se budeme zabývat vlivem magnetického pole na látku. K detailnímu popisu a porozumění tohoto vlivu je zapotřebí kvantové mechaniky, kdy každé částici v atomu přiřazujeme kromě klasického mechanického (v případě elektronů tzv. orbitálního) momentu navíc ještě její vlastní, vnitřní moment - tzv. spin.

Základní veličinou charakterizující vlastnosti částice z hlediska magnetismu je tzv. magnetický moment. V klasické fyzice můžeme tento moment, jenž je úzce spjatý s mechanickým momentem částice, přiřadit každé pohybující se nabitě částici. V kvantové fyzice můžeme navíc magnetický moment přiřadit libovolné částici s nenulovým spinem, tedy například i elektricky neutrálnímu neutronu, jenž klasický magnetický moment nemá. Obdobně jako jednotlivým částicím můžeme přiřadit magnetický moment také celému atomu. Magnetický moment volného atomu tvoří tři hlavní příspěvky:

1. Orbitální magnetický moment elektronů m , mající svůj původ v orbitálním momentu elektronů L .
2. Spinový magnetický moment elektronů m_s , mající svůj původ ve spinovém momentu elektronů S .
3. Indukovaný magnetický moment, mající svůj původ ve změně orbitálního momentu vyvolané vnějším magnetickým polem.

První dva příspěvky se nazývají paramagnetické a jsou nenulové pouze pro atomy s nezaplňenými elektronovými slupkami. Třetí je nazýván diamagnetickým a má, v důsledku Lenzova zákona [18], směr opačný vzhledem ke směru působícího magnetického pole. Tento příspěvek se vyskytuje u všech atomů, ale znatelný je pouze u látek se zcela zaplňenými elektronovými slupkami, které mají oba dva předchozí příspěvky nulové. U atomů s nezaplňenými elektronovými slupkami převáží vliv prvních dvou příspěvků a třetí příspěvek je zanedbatelný.

Příspěvek magnetického momentu jádra se do celkového magnetického momentu atomu nezapočítává, neboť jeho velikost je cca tisíckrát menší než velikost magnetického momentu elektronů, takže jej lze zanedbat.

V experimentech zaměřených na magnetické vlastnosti se neměří magnetické momenty jednotlivých atomů, ale tzv. magnetizace M celého vzorku. Magnetizace je definovaná jako magnetický moment jednotkového objemu látky:

$$M = \frac{1}{V} \sum_j m_j, \quad (2.2)$$

kde V je objem látky a m_j jsou magnetické momenty jednotlivých atomů. Pomocí magnetizace a intenzity vnějšího magnetického pole můžeme definovat bezrozměrnou veličinu, tzv. magnetickou susceptibilitu χ :

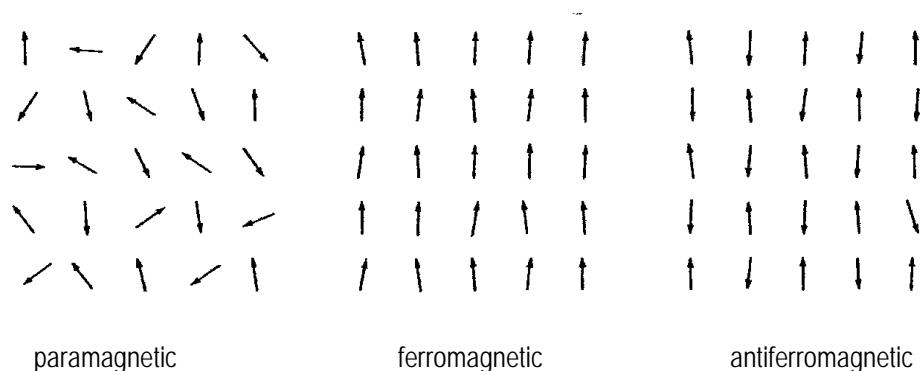
$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad (2.3)$$

Tato veličina vyjadřuje chování látky v magnetickém poli (odezvu látky na magnetické pole). Pro látky, jejichž magnetizace závisí na intenzitě magnetického pole lineárně a navíc tato závislost prochází nulou, můžeme vztah (2.3) přepsat do jednoduššího tvaru:

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (2.4)$$

Tento vztah platí pro látky diamagnetické, jež mají susceptibilitu zápornou, a paramagnetické, jež mají susceptibilitu kladnou. Pro látky magneticky uspořádané, jejichž závislost magnetizace na intenzitě vnějšího pole není lineární, ale má tvar výrazně složitější (například tzv. hysterezní smyčky), vztah (2.4) užít nemůžeme.

V dalších částech této kapitoly se budu věnovat právě látkám magneticky neuspořádaným (paramagnetické a diamagnetické) a látkám magneticky uspořádaným (ferromagnetické, antiferromagnetické, ferimagnetické). Některé z těchto magnetických "(ne)uspořádání" jsou pro ilustraci zobrazeny na Obrázku 2.1 (převzato z [21]).



Obrázek 2.1: Některé typy magnetické (ne)uspořádanosti látek.

2.2. Látky bez spontánního magnetického uspořádání

2.2.1. Diamagnetismus

Diamagnetismus je způsoben snahou elektronů odstínit vnitřek atomu od příloženého magnetického pole. Toto pole způsobuje změnu orbitálního momentu, a tím i indukovaní magnetického momentu, jehož směr je, dle Lenzova zákona (viz [18]), opačný vzhledem ke směru působícího magnetického pole. Pro popis diamagnetismu atomů a iontů - takzvaného klasického či Langevinova diamagnetismu - se obvykle využívá tzv. Larmorův teorém, který říká, že v magnetickém poli je pohyb elektronů kolem jádra stejný, jako jejich pohyb bez pole až na precesi elektronů s úhlovou frekvencí danou vztahem:

$$\omega = \frac{eB}{2m_e}, \quad (2.5)$$

kde B je magnetická indukce přiloženého magnetického pole, e je náboj elektronu a m_e je hmotnost elektronu (hodnoty náboje a hmotnosti elektronu jsou tabelované a opět je možné je najít například v [17]). Precese, jež elektrony vykonávají, se nazývá Larmorova precese a frekvence daná vztahem (2.5) se obdobně označuje jako Larmorova frekvence.

Pokud přiložené magnetické pole vzrůstá zvolna, pohyb v rotujícím souřadném systému bude stejný, jako byl pohyb v klidovém systému před přiložením pole. V případě, že byl průměrný elektronový proud kolem jádra původně nulový, přiložení pole vzbudí nenulový konečný proud kolem jádra, jenž je ekvivalentní indukovanému magnetickému momentu namířenému proti směru přiloženého pole. Předpokládá se, že Larmorova frekvence je mnohem nižší než frekvence původního pohybu v centrálním poli [19]. Elektrický proud ekvivalentní Larmorově precesi Z elektronů je definován jako:

$$I = (-Ze) \frac{eB}{4\pi m_e}. \quad (2.6)$$

Jelikož je magnetický moment proudové smyčky (tuto smyčku tvoří precedující elektrony) dán jako součin intenzity proudu a plochy smyčky, dostáváme pro magnetický moment indukovaný přiloženým polem výraz :

$$m = -\frac{Ze^2 B}{4m_e} \langle \rho^2 \rangle, \quad (2.7)$$

kde $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$ je střední hodnota čtverce vzdálenosti elektronu od osy rovnoběžné s polem a procházející jádrem. Předpokládáme-li sférické rozložení náboje, pak je $\langle \rho^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$, kde $\langle r^2 \rangle$ je střední hodnota čtverce vzdálenosti elektronů od jádra. Diamagnetická susceptibilita jednotkového objemu je tedy dána vztahem :

$$\chi_d = \frac{\mu N m}{VB} = -\frac{\mu n Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle, \quad (2.8)$$

kde N je počet elektronů v objemu V a n je hustota elektronů definovaná vztahem $n = \frac{N}{V}$. Podrobné odvození diamagnetické susceptibility lze najít v [19, 20].

Výše popsaný typ diamagnetismu je vlastní všem látkám, efekt indukování magnetického momentu opačného směru v reakci na přiložené pole je obecnou vlastností všech atomů a molekul ve všech skupenstvích. I když se látka může celkově jevit jako paramagnetická nebo magneticky upořádaná, klasický diamagnetismus je v ní vždy přítomen, byť má tak malý vliv, že není pozorován. Základní charakteristiky susceptibility tohoto typu diamagnetismu jsou :

1. Nezávislost susceptibility na přiloženém magnetickém poli.
2. Nezávislost susceptibility na teplotě (tepelný pohyb atomů a molekul nemá vliv na žádnou veličinu ve vzorci).

Klasický diamagnetismus, jehož susceptibilita je dána výrazem (2.8) je v čisté formě pozorován u vzácných plynů, jejichž atomy nemají vlastní magnetický moment, neboť jejich elektronové slupky jsou zcela zaplněny. Kromě klasického diamagnetismu existuje ještě řada dalších typů, například diamagnetismus u supra vodičů či Landaův diamagnetismus volných elektronů v kovu. Popis těchto dalších typů diamagnetismu je například v [20].

2.2.2. Paramagnetismus

Paramagnetickými jsou následující systémy :

1. Volné atomy a ionty s částečně zaplněnou vnitřní slupkou (přechodné prvky a ionty, jenž mají stejnou elektronovou strukturu, vzácné zeminy, aktinoidy).
2. Atomy, molekuly, mřížové poruchy s lichým počtem elektronů (tyto systémy mají nenulový celkový spin, takže vykazují paramagnetismus).
3. Vzácně sloučeniny se sudým počtem elektronů (kyslíkové molekuly).
4. Kovy (tzv. Pauliho paramagnetismus).

Paramagnetismus se obvykle popisuje jako snaha magnetických momentů jednotlivých atomů orientovat se do směru působícího vnějšího magnetického pole. Této orientaci brání tepelný pohyb atomů. Při teplotě $T = 0K$ by působení magnetického pole způsobilo stočení magnetických momentů všech atomů do směru intenzity pole. Při každé vyšší teplotě již atomy mají určitou energii tepelných kmitů, jež způsobuje vychýlení magnetických momentů ze směru intenzity pole o určitý úhel. V dostatečně silných magnetických polích se do směru intenzity pole orientují všechny atomy - tomuto stavu se říká stav nasycení magnetizace. Pro detailní popis paramagnetismu je zapotřebí kvantová teorie.

Kvantová teorie paramagnetismu

Budeme uvažovat paramagnetický stav volného atomu či iontu. V základním stavu můžeme atom či iont charakterizovat jedním kvantovým číslem J . V případě, kdy je $J = 0$ dochází k tzv. van Vleckovu paramagnetismu [20], který je možné odvodit pomocí poruchového počtu, a jehož příspěvek k susceptibilitě atomu je kladný, na teplotě nezávislý, a také velmi slabý. Mnohem zajímavější je případ, kdy je $J \neq 0$.

Potom možné průměty magnetického momentu atomu do směru magnetického pole jsou dány rovnicí:

$$\mathbf{m} = -g\mu_B\mathbf{J}, \quad (2.9)$$

kde magnetický moment \mathbf{m} i celkový moment hybnosti \mathbf{J} jsou vektory, μ_B je tzv. Bohrov magneton, jehož hodnota je velmi blízká velikosti spinového magnetického momentu volného atomu. V jednotkách SI je roven $\frac{e\hbar}{2m}$. g je tzv. g-faktor či faktor spektroskopického rozštěpení, jenž je pro elektron roven ≈ 2 a pro volný atom je dán vztahem :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (2.10)$$

kde J, S, L jsou kvantová čísla celkového momentu hybnosti, spinového momentu hybnosti a orbitálního momentu hybnosti atomu.

Energie magnetického momentu atomu v magnetickém poli o intenzitě \mathbf{H} (tedy změna energie atomu - respektive jeho nezaplňené slupky - působením vnějšího magnetického pole) je dána skalárním součinem magnetického momentu s intenzitou magnetického pole. Zvolíme-li si směr magnetického pole rovnoběžný s osou kvantování z , bude energie magnetického momentu atomu dána vztahem:

$$E = -\mathbf{m}\mathbf{H} = g\mu_B J_Z H, \quad (2.11)$$

kde J_Z je kvantové číslo průmětu celkového momentu hybnosti do osy z (tedy do směru magnetického pole) nabývající hodnot $-J, \dots, J$, a H je velikost intenzity magnetického pole. Vztah (2.11) udává možné podhladiny energie atomu v magnetickém poli. Hladina energie atomu, odpovídající určitému J , se tedy v magnetickém poli rozštěpí (tzv. "Zeemanovo štěpení"). Toto štěpení lze chápat též jako sejmutí degenerace této hladiny působením magnetického pole. V magnetickém poli má tedy atom s kvantovým číslem celkového momentu hybnosti J celkem $2J + 1$ energetických hladin, které jsou od sebe stejně vzdáleny.

Abychom mohli odvodit vztah pro paramagnetickou susceptibilitu volných atomů a iontů, potřebujeme znát hodnotu magnetizace. Pro výpočet magnetizace je kromě vztahu (2.2) možné užít také vztah:

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial H}, \quad (2.12)$$

kde N je počet elektronů, V je objem vzorku (atomu) a F je volná energie daná vztahem:

$$e^{-\frac{F}{k_B T}} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}, \quad (2.13)$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta (viz [17]), T je teplota a E_n je energie mikrostavů. Pokud za E_n dosadíme výraz pro energii magnetického momentu (2.11) a zderivujeme podle H , dostaneme pro magnetizaci volného atomu nebo iontu výraz :

$$M = \frac{N}{V} g\mu_B J B_J(x), \quad (2.14)$$

kde $B_J(x)$ je tzv. Brillouinova funkce, která je definována vztahem:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right). \quad (2.15)$$

Argumentem Brillouinovy funkce je výraz:

$$x = \frac{g\mu_B JH}{k_B T}. \quad (2.16)$$

Nyní vyšetříme asymptotické chování magnetizace. Pro velmi nízké teploty nebo pro silná magnetická pole (tedy pro velké argumenty Brillouinovy funkce) se hodnota magnetizace asymptoticky blíží k výrazu:

$$M \rightarrow \frac{N}{V} g\mu_B J. \quad (2.17)$$

Tedy pro velké argumenty se Brillouinova funkce blíží k jedné. Naopak pro velmi malé argumenty ($x \ll 1$ - to odpovídá normálním laboratorním podmínkám) se magnetizace asymptoticky blíží k výrazu:

$$M \rightarrow \frac{N}{V} (g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} H. \quad (2.18)$$

Pro paramagnetickou susceptibilitu volných atomů tedy dosazením vztahu (2.18) do rovnice (2.4) dostáváme výraz:

$$\chi_p = \frac{N}{V} (g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (2.19)$$

kde C je tzv. Curieho konstanta. Výraz (2.19) vyjadřuje známý Curieův zákon pro paramagnetické látky (viz [18, 19, 20]). Z tohoto zákona jasně vyplývá, že paramagnetická susceptibilita atomů a iontů je nepřímo úměrná teplotě (tedy se vzrůstající teplotou klesá), zatímco diamagnetická susceptibilita je, jak vyplývá ze vztahu (2.8), na teplotě nezávislá.

Paramagnetismus volných elektronů v kovech (Pauliho paramagnetismus)

Nyní se budeme zabývat paramagnetismem volných elektronů v kovu a jejich příspěvkem k paramagnetické susceptibilitě. Klasická teorie vyložená v předchozích odstavcích susceptibilitu volných elektronů v kovech uspokojivě nevysvětluje. Každému elektronu můžeme přiřadit magnetický moment o velikosti jednoho Bohrova magnetonu μ_B . Z této znalosti bychom tedy, dle klasické teorie, mohli očekávat, že příspěvek vodivostních elektronů k magnetizaci kovů bude paramagnetický a odpovídající Curieově zákonu danému vztahem (2.19). Příspěvek volných elektronů k magnetizaci by tedy byl:

$$M = \frac{N\mu_B^2 H}{Vk_B T}, \quad (2.20)$$

kde N je počet elektronů, V je objem vzorku, H je intenzita magnetického pole a T je teplota. Experimentálně však byla zjištěna nezávislost magnetizace normálních neferomagnetických kovů na teplotě, což je v rozporu s vztahem (2.20). Tento rozpor zmizí, užijeme-li místo klasické (Boltzmanovské) statistiky, jež je platná pro atomy případně molekuly ale rozhodně ne pro volné elektrony, statistiku Fermi-Diracovu.

Pravděpodobnost orientace atomového momentu se směrem pole H je zhruba o $\frac{mH}{k_B T}$ vyšší než pravděpodobnost orientace v opačných směrech. Pro N atomů v objemu V dostáváme pro magnetizaci hodnotu danou vztahem (2.20), což je výsledek klasického postupu. Ale většina vodivostních elektronů v kovu nemůže změnit orientaci svého momentu při přiložení pole, neboť většina elektronových stavů pod Fermiho mezí se spiny rovnoběžnými s polem je již obsazena. Pouze elektrony v pásu o šíři $k_B T$ na horním okraji Fermiho meze mají možnost orientaci magnetického momentu převrátit [19]. Tedy pouze zlomek $\frac{T}{T_F}$ z celkového počtu elektronů přispívá k susceptibilitě. Magnetizace volných elektronů je tedy rovna:

$$M = \frac{Nm^2 H}{Vk_B T_F}, \quad (2.21)$$

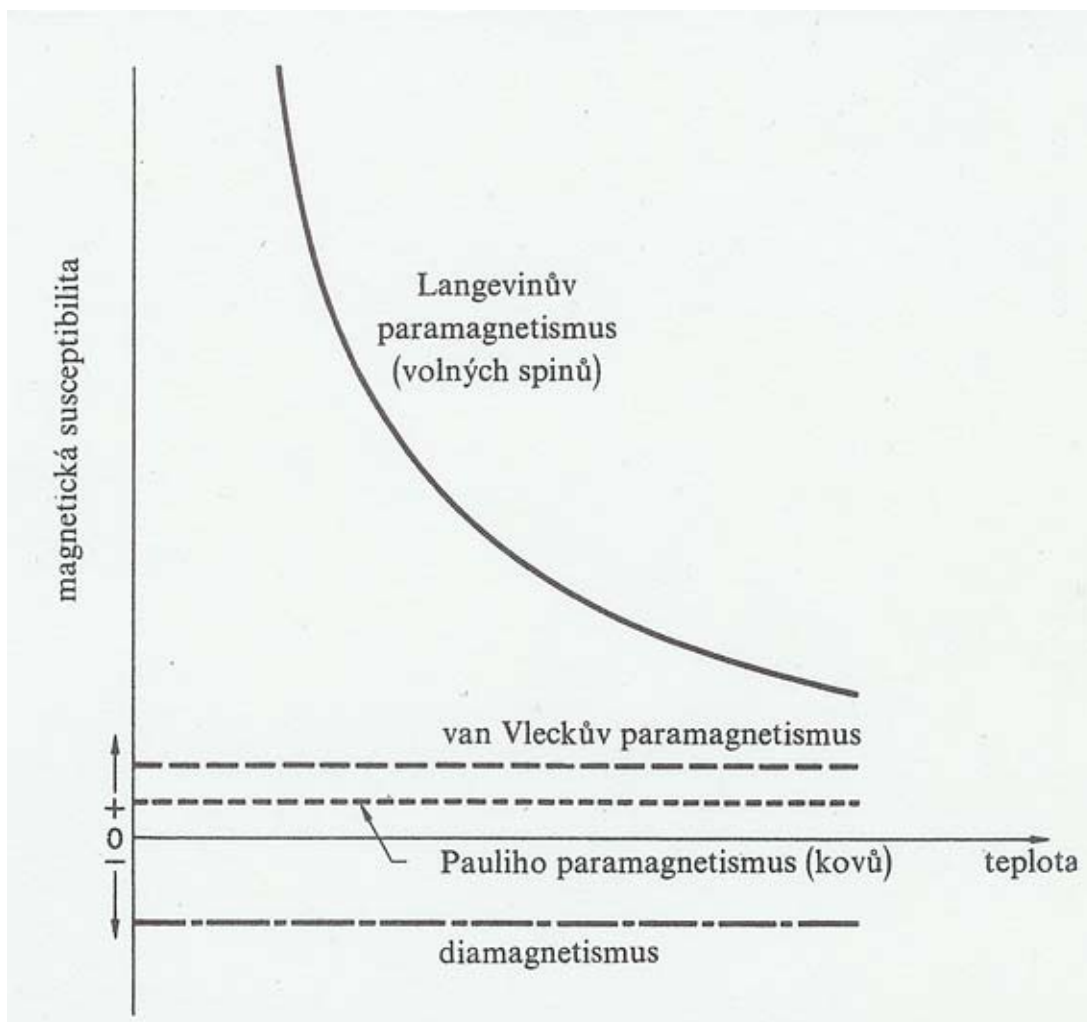
kde m je magnetický moment elektronů, T_F je tzv. Fermiho teplota dopovídající Fermiho energii $E_F = k_B T_F$. Tato hodnota magnetizace je, v souladu s experimentem, nezávislá na teplotě. Nyní můžeme určit paramagnetickou susceptibilitu plynu volných elektronů při teplotě $T \ll T_F$. Tato hodnota je také teplotně nezávislá a je přímo úměrná hustotě stavů $g(E_F)$ na Fermiho mezi:

$$\chi_e = m^2 g(E_F) = \frac{3Nm^2}{2Vk_B T_F}. \quad (2.22)$$

Vztah (2.22) tedy vyjadřuje paramagnetický příspěvek volných elektronů v kovu. Tento typ paramagnetismu bývá obvykle označován jako Pauliho paramagnetismus.

Paramagnetismus - shrnutí

Pro atomy a ionty s nezaplněnými elektronovými slupkami máme tedy dva paramagnetické příspěvky k susceptibilitě - klasický (Langevinův), jehož teplotní závislost je dána Curieovým zákonem (2.19), a teplotně nezávislý van Vleckův příspěvek. Pro magneticky neuspořádané kovy máme pouze teplotně nezávislý příspěvek Pauliho paramagnetismu - od volných elektronů v elektronovém plynu - daný vztahem (2.22), jelikož tento plyn tvoří právě elektrony z valenční (tedy neúplně obsazené) elektronové slupky. Iontové zbytky v kovech již mají všechny elektronové slupky zaplněné a nevykazují tedy paramagnetismus. Tyto paramagnetické systémy (atomy a ionty s nezaplněnými elektronovými slupkami a kovy) mají ještě kromě kladného paramagnetického příspěvku také teplotně nezávislý záporný příspěvek diamagnetický, daný vztahem (2.8). Charakteristické průběhy jednotlivých příspěvků k susceptibilitě paramagnetického systému jsou zobrazeny na Obrázku 2.2 (převzato z [19]).

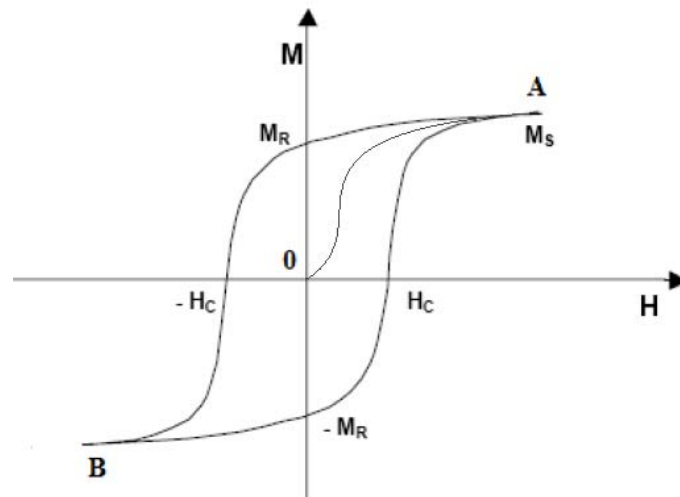


Obrázek 2.2: Charakteristické průběhy jednotlivých příspěvků k susceptibilitě paramagnetického systému.

2.3. Látky se spontánním magnetickým uspořádáním

Látky se spontánním magnetickým uspořádáním jsou takové látky, jejichž elektronové spiny, respektive magnetické momenty, jsou pravidelně uspořádány. Uspořádání magnetických momentů nemusí být jednoduché a až na jednu výjimku (antiferomagnetikum) vede v důsledku na nenulový magnetický moment i v nulovém vnějším magnetickém poli. Tomuto magnetickému momentu se říká spontánní. Pro každou látku se spontánním magnetickým uspořádáním existuje určitá teplota (tzv. teplota uspořádání), nad níž přecházejí z uspořádaného stavu do stavu paramagnetického.

Paramagnetické látky se od nich liší zejména průběhem závislosti magnetizace na magnetickém poli (tzv. magnetizační křivky). Zatímco magnetizační křivky paramagnetika a diamagnetika jsou obvykle lineární závislosti (u paramagnetických látek při dostatečně nízkých teplotách je magnetizační křivka dána Langevinovou či Brillouinovou funkcí), magnetizační křivky látek se spontánním magnetickým uspořádáním mohou mít různé průběhy. Nejznámějším typem magnetizační křivky je tzv. hysterezní křivka, jež je zobrazena na Obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Hysterezní křivka.

Průběh magnetování je následující: vložíme-li materiál v odmagnetovaném stavu do magnetického pole, bude velikost magnetizace růst se vzrůstem magnetického pole podle křivky OA (tzv. panenská magnetizační křivka) až do bodu nasycení materiálu, jemuž odpovídá tzv. nasycená (saturovaná) magnetizace M_s . Po dosažení tohoto bodu již se vzrůstajícím polem magnetizace vzorku neroste. Snižujeme-li po dosažení bodu nasycení magnetické pole, probíháme klesající větev hysterezní křivky AB . Na ní existují dva významné body charakterizující materiál, a to tzv. remanentní magnetizace (remanence) M_r a tzv. koercitivní pole (koercitivita) $-H_c$. Jestliže po dosažení bodu B (bodů nasycení v záporném poli) magnetické pole zvyšujeme, probíháme stoupající větev hysterezní křivky, jež je, v ideálním případě, plně souměrná s větví klesající (a to včetně bodů M_r a H_c).

Do odmagnetovaného stavu můžeme čistý materiál převést jeho ohřátím nad teplotu uspořádání (nad ní přechází magneticky uspořádaný materiál v paramagnetikum - viz další části této podkapitoly) či vystavením vzorku střídavému magnetickému poli postupně klesajícimu na nulu.

Z Obrázku 2.3 jasně vyplývá, že pro susceptibilitu magneticky uspořádaných látek nemůžeme užít vztah (2.3), neboť by v bodě remanence neměl smysl. Proto musíme pro susceptibilitu magneticky uspořádaných látek užít vztah (2.4). Susceptibilita v bodě 0 (na počátku panenské magnetizační křivky) se nazývá počáteční susceptibilitou, a má stejnou hodnotu ať ji počítáme pomocí vztahu (2.3) nebo pomocí vztahu (2.4).

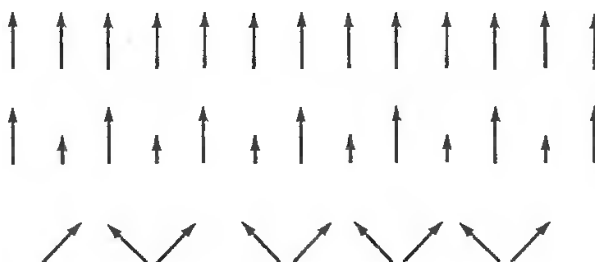
Pro charakterizování materiálu je z uvedených veličin nejdůležitější saturovaná magnetizace M_s , remanentní magnetizace M_r a koercitivní pole (koercitivita) H_c . Saturovaná magnetizace představuje maximální hodnotu magnetizace, kterou lze magnetováním vzorku dosáhnout. Remanentní magnetizace představuje takovou hodnotu magnetizace, která ve vzorku zůstává přítomna při snížení vnějšího magnetického pole na nulu. Koercitivní pole představuje odolnost materiálu proti odmagnetování (nebo přemagnetování) vnějším polem [20] a je definovaná jako opačně namířené pole, potřebné k snížení magnetizace na nulu z výchozího nasyceného (saturovaného) stavu [19].

Koercitivita je jedním z hlavních měřítek pro magnetickou "měkkost" nebo "tvrdost" materiálu. Mezi magneticky měkké materiály řadíme ty, jejichž koercitivita je řádově 10^{-4} T, mezi magneticky tvrdé materiály řadíme ty, jejichž koercitivita je od setin Tesla výše [20]. Vysoké koercitivní pole se vyžaduje zejména v permanentních magnetech.

V dalších částech této podkapitoly probereme nejčastější typy látek se spontánním magnetickým uspořádáním - feromagnetika, antiferomagnetika a ferimagnetika.

2.3.1. Feromagnetismus

Feromagnetické látky jsou takové látky, jež mají své magnetické momenty uspořádané paralelně. Ukázky možného uspořádání magnetických momentů pro feromagnetické látky jsou zobrazeny na Obrázku 2.4 (převzato z [21]).



Obrázek 2.4: Možné uspořádání magnetických momentů ve feromagnetikách.

Paralelní uspořádání magnetických momentů ve feromagnetické látce způsobuje tzv. výměnná interakce, což je čistě kvantový jev. Při této interakci dochází k vzájemnému ovlivňování spinových magnetických momentů jednotlivých atomů. Výměnné interakci odpovídá tzv. výměnná energie U - interakční energie mezi atomy se spiny S_i a S_j .

Tato interakční energie je dána vztahem:

$$U = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j, \quad (2.23)$$

kde J_{ij} je tzv. výměnný integrál, související s překryvem rozložení náboje na atomech i a j . Je-li výměnný integrál látky kladný, nazýváme ji feromagnetickou (magnetické momenty se v důsledku výměnné interakce uspořádávají paralelně). Je-li výměnný integrál látky záporný, nazýváme ji antiferomagnetickou (magnetické momenty se v důsledku výměnné interakce uspořádávají antiparalelně).

Hodnota výměnného integrálu závisí na vzdálenosti atomů v mřížce - velkým vzdálenostem odpovídá malá hodnota výměnného integrálu a tedy i výměnné energie, zatímco pro malé vzdálenosti nabývá výměnný integrál a tedy i výměnná energie velké hodnoty. Po překročení určité vzdálenosti mezi atomy ale mění výměnný integrál své znaménko na záporné. Proto je pro vznik feromagnetismu nezbytný určitý interval meziatomových vzdáleností, v němž nabývá výměnný integrál velké kladné hodnoty. Přibližnou hodnotu výměnného integrálu udává vztah (viz [19]):

$$J = \frac{3k_B T_c}{2zS(S+1)}, \quad (2.24)$$

kde T_c je teplota uspořádání (nad ní přechází systém do paramagnetického stavu), z je tzv. koordinační číslo, neboli počet nejbližších sousedů daného atomu, a S je kvantové číslo spinového momentu hybnosti atomu. Ze vztahu (2.24) je zřejmé, že čím větší hodnotu má výměnný integrál, tím větší musí být tepelná energie $k_B T_c$ potřebná k narušení spontánního uspořádání magnetických momentů.

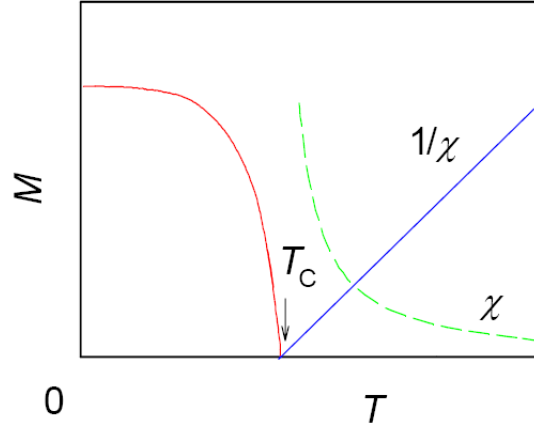
Výměnná interakce vytváří tzv. výměnné pole, jež považujeme za ekvivalentní magnetickému poli o intenzitě H_E . V přiblížení tzv. středního pole (viz [19]) předpokládáme, že každý magnetický atom je vystaven působení tohoto výměnného pole, jež je úměrné magnetizaci M :

$$H_E = \lambda M, \quad (2.25)$$

kde λ je tzv. Weissova konstanta nezávislá na teplotě. Dle tohoto vztahu by na každý spin působila průměrná magnetizace všech ostatních spinů. Ve skutečnosti významně přispívá pouze magnetizace nejbližších sousedů, a proto je ve vztahu (2.24) uvedeno koordinační číslo z a ne celkový počet elektronů (spinů). Výsledné magnetické pole působící na feromagnetickou látku je tedy součtem vnějšího pole H a výměnného vnitřního pole H_E úměrného magnetizaci M .

Jestliže se feromagnetikum nachází vně magnetického pole za teploty $T = 0$ K (tj. bez dezorientačních účinků tepelného pohybu), pak je jeho magnetizace maximální (tzv. magnetizace absolutního nasycení). Paralelní orientace magnetických momentů je dána výměnným polem H_E . Při zahřívání feromagnetika magnetické momenty v důsledku tepelných pohybů mění svou orientaci, což vede k poklesu magnetizace. Při teplotě uspořádání převládá dezorientační účinek tepelného pohybu nad orientačním účinkem výměnného pole a magnetizace klesá na nulu. Tato teplota uspořádání se pro feromagnetika nazývá teplotou Curieovou T_c .

Nad teplotou uspořádání je již systém v paramagnetickém stavu, tedy bez jakéhokoliv spontánního magnetického uspořádání. Jelikož přechod z feromagnetického na paramagnetický stav probíhá spojitě, patří tento přechod mezi fázové přechody druhého druhu. Teplotní závislost magnetizace feromagnetického systému je zobrazena na Obrázku 2.5 (převzato z [22]).



Obrázek 2.5: Teplotní závislost magnetizace a susceptibilitu feromagnetika.

Chování systému nad Curieovou teplotou (paramagnetický stav)

Máme-li paramagnetickou fázi ve vnějším poli H , vznikne nenulová magnetizace a ta dále vytvoří nenulové výměnné pole H_E . Označíme-li χ_p jako paramagnetickou susceptibilitu, pak platí:

$$M = \chi_p(H + H_E). \quad (2.26)$$

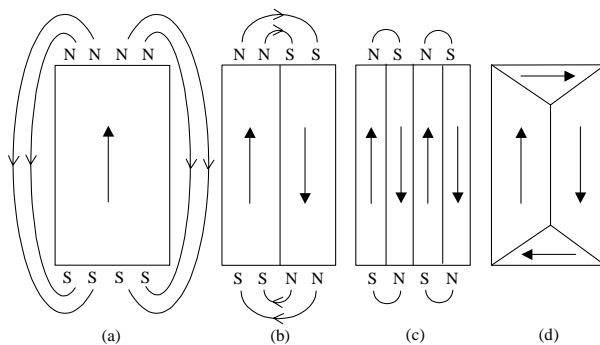
Dosadíme-li do této rovnice za paramagnetickou susceptibilitu ze vztahu (2.19), označíme-li si $C\lambda = T_c$ a dosadíme-li následně celou rovnici do vztahu (2.4), dostaneme pro susceptibilitu systému v paramagnetickém stavu výraz:

$$\chi_p = \frac{C}{T - T_c}, \quad (2.27)$$

kde C je v podkapitole 2.2.2 Paramagnetismus zavedená Curiova konstanta (viz. strana 12) a T_c je výše uvedená Curieova teplota (teplota přechodu do paramagnetického stavu). Vztah (2.27) se nazývá Curie - Weissův zákon a velmi dobře popisuje pozorované změny susceptibilitu nad Curieovým bodem (Curieovou teplotou). Zatímco Curieův zákon popisuje chování ideálního paramagnetika, Curieův-Weissův zákon platí v systémech atomů interagujících výměnnou interakcí. Chování susceptibilitu a její převrácené hodnoty pro feromagnetický systém nad Curieovou teplotou je zobrazeno na Obrázku 2.5.

Chování systému pod Curieovou teplotou (doménová struktura)

Pod Curieovou teplotou se feromagnetikum spontánně rozděluje na jednotlivé oblasti (domény). Uvnitř každé domény jsou magnetické momenty všech atomů uspořádány paralelně a lokální magnetizace je tam nasycena. Směry magnetizace různých domén nemusí být rovnoběžné. Jendotlivé domény oddělují tzv. Blochovy stěny. V těchto stěnách dochází k postupně změně směru magnetizace tak, jak přecházíme od jedné domény k druhé. Rozdělení feromagnetika na jednotlivé domény je dáno snahou minimalizovat svou celkovou energii. Kdyby existovala pouze výměnná energie, byl by energeticky nejvýhodnějším stavem stav vzorku spontánně zmagnetovaného do nasycení, jak ukazuje Obrázek 2.6a (převzato z [22]). V takovém případě by však byla příliš vysoká energie magnetizace ve vlastním poli vzorku. Rozdělíme-li se vzorek na dvě, tři či více oblastí, které jsou spontánně zmagnetované do nasycení (Obrázek 2.6b,c), energie magnetizace ve vlastním poli se sníží. Energeticky nejvýhodnější je takové uspořádání domén, kdy vznikne magneticky uzavřený okruh (Obrázek 2.6d) a vzorek nevytváří vlastní magnetické pole. V tomto případě je energie magnetizace v poli vzorku nulová. Toto uspořádání se označuje jako tzv. uzávěrové domény.



Obrázek 2.6: Vznik doménové struktury.

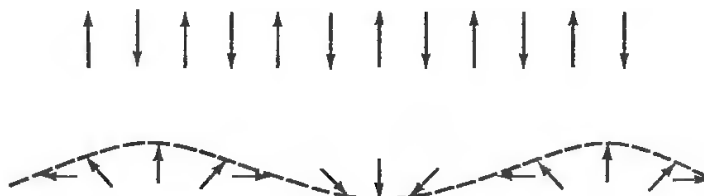
Magnetizační (hysterezní) křivka feromagnetika, popsaná v úvodu této kapitoly, vzniká právě uspořádáním těchto domén. Ke zvýšení magnetického momentu vzorku vlivem přiloženého magnetického pole dochází dvěma různými procesy:

1. Ve slabých vnějších polích se zvětšuje objem domén výhodně orientovaných vzhledem k přiloženému poli na úkor domén orientovaných nevýhodně (tj. dochází k posouvání Blochových stěn).
2. V silných polích dochází k natáčení magnetizace v jednotlivých doménách.

Doménová struktura feromagnetických materiálů ovlivňuje jejich praktické vlastnosti. V jádrech transformátorů vyžadujeme vysokou permeabilitu (té dosáhneme usnadněním posuvu hranic domén), zatímco v permanentních magnetech požadujeme vysoké koerzivní pole (k vysoké koerzivitě vede naopak potlačení posuvu hranic). Chování susceptibilitu je pod Curieovou teplotou velmi složité a proto není v Obrázku 2.5 zobrazeno a také zde není detailněji rozebráno.

2.3.2. Antiferomagnetismus

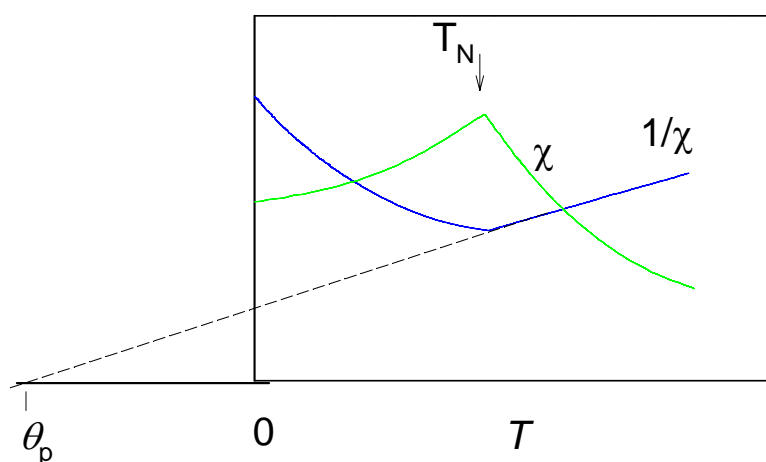
Antiferomagnetické látky jsou takové látky, jež mají své magnetické momenty uspořádané antiparalelně. Důsledkem tohoto uspořádání je nulový spontánní magnetický moment antiferomagnetické látky. Ukázky možného uspořádání magnetických momentů pro antiferomagnetické látky jsou zobrazeny na Obrázku 2.7 (převzato z [21]).



Obrázek 2.7: Možné uspořádání magnetických momentů v antiferomagnetikách.

Teorie antiferomagnetismu vychází z toho, že v těchto látkách jsou za teploty nižší než je teplota uspořádání (pro antiferomagnetické látky je to tzv. Néelova teplota T_N) magnetické momenty jednotlivých atomů uspořádány v nejbližších ekvivalentních místech krystalové mřížky vzájemně antiparalelně. Tím se navenek magnetický moment kompenzuje a objevuje se pouze při usměrňujícím účinku vnějšího magnetického pole. Pro teploty vyšší než Néelova teplota se antiparalelní uspořádání magnetických momentů rozpadá a látka se chová paramagneticky. Vzhledem k tomu, že nejbližší ekvivalentní místa krystalové mřížky jsou obsazeny ionty se vzájemně antiparalelními magnetickými momenty, můžeme krystalovou mřížku rozdělit vzhledem k magnetickým vlastnostem na dvě magnetické podmřížky kladně (podmřížka A) a záporně (podmřížka B) orientovaných magnetických momentů.

Susceptibilita antiferomagnetických látek je kladná, řádově srovnatelná se susceptibilitou klasických paramagnetik, ale liší se od ní svým teplotním průběhem. Experimentálně nalezený průběh susceptibility antiferomagnetik je zobrazen na Obrázku 2.8 (převzato z [22]).



Obrázek 2.8: Teplotní závislost susceptibility antiferomagnetika.

Nad Néelovou teplotou T_N můžeme pro susceptibilitu pomocí přiblížení středního pole odvodit vztah analogický Curie-Weissovu zákonu pro feromagnetika (viz [20]). Curie-Weissův zákon pro antiferomagnetika má tvar :

$$\chi_a = \frac{C}{T + T_N} = \frac{C}{T + \theta_p} \quad (2.28)$$

kde C je již dříve uvedená Curieova konstanta, θ_p je tzv. antiferomagnetická Curieova teplota nebo asymptotická Curieova teplota. Při teplotě uspořádání není susceptibilita nekonečná, jako pro feromagnetikum, ale vykazuje singularitu. Nekonečné hodnoty nabývá susceptibilita antiferomagnetika dle vztahu (2.28) pro $T = -\theta_p$. Průběh susceptibility antiferomagnetik v oblasti $0 < T < T_N$ je též znázorněn na Obrázku 2.8, ale nelze ho popsat jednoduchým výrazem. Podstatný je fakt, že narozdíl od feromagnetika má susceptibilita antiferomagnetika v bodě odpovídajícímu teplotě uspořádání maximum.

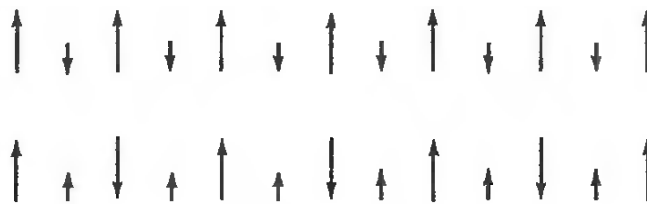
Antiferomagnetické látky nemusí mít pouze takové uspořádání, kdy jsou všechny momenty vzájemně antiparalelní a plně se kompenzují, ale i takové, kdy jsou magnetické momenty vůči sobě lehce nakloněny. Takovéto uspořádání magnetických momentů v látce je zobrazeno na Obrázku 2.9 (převzato z [19]). V látkách s tímto typem uspořádání se magnetické momenty nevykompenzovávají plně a dochází ke vzniku spontánního magnetického momentu u antiferomagnetické látky. Tento typ antiferomagnetismu se nazývá tzv. skloněný antiferomagnetismus ("canted antiferomagnetism"). Jinak i pro tento typ antiferomagnetismu platí v podstatě vše, co bylo popsáno výše. Existují samozřejmě další, ještě složitější, typy antiferomagnetického uspořádání - například tzv. spirální antiferomagnetismus. Popis dalších typů antiferomagnetismu je například v [19, 20].



Obrázek 2.9: Uspořádání magnetických momentů u skloněného antiferomagnetismu.

2.3.3. Ferimagnetismus

Ferimagnetismus je možné chápat jako nevykompenzovaný jednoduchý antiferomagnetismus. Ukázka ferimagnetického uspořádání je na Obrázku 2.10 (převzato z [21]).

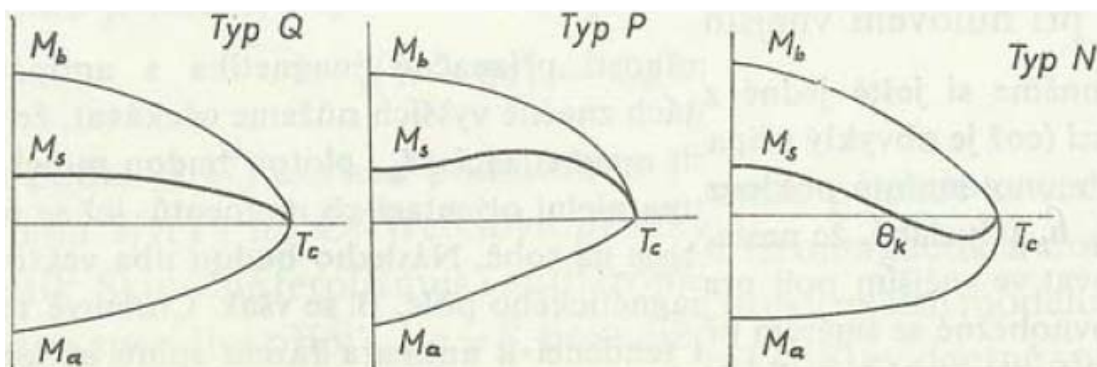


Obrázek 2.10: Možné uspořádání magnetických momentů ve ferimagnetikách.

Pod určitou teplotou uspořádání, zvanou opět Curieova teplota, je orientace magnetických momentů podmřížek A a B ferimagnetika antiparalelní, avšak momenty podmřížek si nejsou v absolutní hodnotě rovny, takže vzniká spontánní magnetický moment, jenž je redukovaný částečnou kompenzací magnetických momentů.

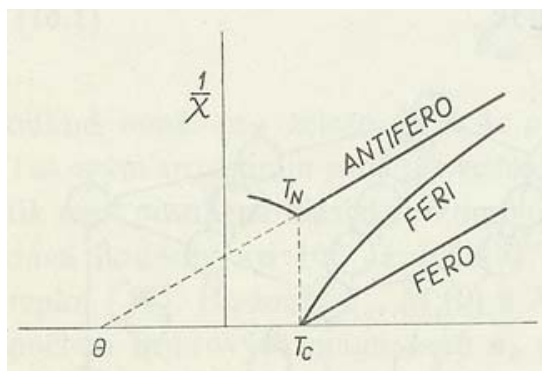
Podobně jako u feromagnetik se u ferimagnetik za teplot nižších než Curieova teplota vytváří doménová struktura, přičemž jednotlivé domény mají magnetické momenty dané rozdílem momentů obou podmřížek. Z tohoto důvodu satureované magnetizace ferimagnetických vzorků vycházejí celkově nižší než u feromagnetik. Pod teplotou uspořádání (Curieovou teplotou) vykazuje teplotní závislost ferimagnetika obdobné chování jako u feromagnetika.

Při absolutní nule existuje u ferimagnetika spontánní magnetizace v obou podmřížkách. Pro teploty vzrůstající od absolutní nuly do Curieovy teploty T_c , jež je společná oběma podmřížkám, obě magnetizace monotónně klesají, ale teplotní průběh závislostí magnetizací jednotlivých podmřížek M_a a M_b se liší. Pokud je celková magnetizace dána prostým součtem obou dílčích magnetizací, bude mít její teplotní závislost klasický průběh jako pro feromagnetika - celková magnetizace bude s rostoucí teplotou monotónně klesat (Typ Q). V případě, kdy je celková magnetizace dána rozdílem magnetizací podmřížek, může teplotní závislost nabývat tvaru značně odlišného od normálního tvaru pro feromagnetika. Jeden z těchto anomálních průběhů je charakterizován existencí tzv. kompenzačního bodu θ_k , tj. teploty, při níž bude celková magnetizace rovna nule a pro níž platí $\theta_k < T_c$ (Typ N). Tento průběh celkové magnetizace nastává pro systém, kde se při zvyšování teploty zmenšuje M_b rychleji než M_a . Pokud je pokles M_a s růstem teploty prudší než pokles M_b , naopak dochází k druhému z možných anomálních průběhů celkové magnetizace (Typ P). Tento průběh potom vykazuje maximum celkové magnetizace při teplotě vyšší než je absolutní nula [23]. Možné průběhy teplotní závislosti celkové magnetizace ferimagnetika v závislosti na průbězích teplotních závislostí jednotlivých podmřížek jsou zobrazeny na Obrázku 2.11 (převzato z [23]).



Obrázek 2.11: Základní typy teplotních závislostí spontánní magnetizace M_s .

Za teplot vyšších než Curieova teplota se antiparalelní uspořádání magnetických momentů ve ferimagnetikách ruší, doménová struktura mizí a susceptibilita nabývá řádově stejných hodnot jako u paramagnetik, přičemž průběh teplotní závislosti její převrácené hodnoty však není přímkový. Průběh teplotní závislosti převrácené hodnoty susceptibility pro feromagnetika, antiferomagnetika a ferimagnetika je zobrazen na Obrázku 2.12 (převzato z [23]).



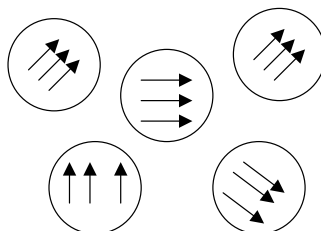
Obrázek 2.12: Srovnání průběhu teplotní závislosti převrácené hodnoty susceptibility pro feromagnetikum, antiferomagnetikum a ferimagnetikum.

2.4. Magnetismus nanočástic

V magnetismu nanočástic (tedy částic o rozměrech desítek až jednotek nanometrů) se objevují nové fenomény, jež se u makroskopických ("objemových") objektů nevyskytují. Jsou to zejména monodoménová struktura a s ní související superparamagnetický stav. V následujících odstavcích se pokusím tyto dva zajímavé aspekty magnetismu nanočástic popsat.

2.4.1. Monodoménová struktura

Snižujeme-li velikost částic magneticky uspořádaného materiálu pod určitou kritickou hodnotu, přestává být energeticky výhodná vícedoménová struktura a částice se stávají monodoménovými. Magnetické momenty všech atomů jsou tedy v jednotlivých částicích daným způsobem uspořádané. Schematicky je monodoménová struktura feromagnetika zobrazena na Obrázku 2.13 (převzato z [24]).



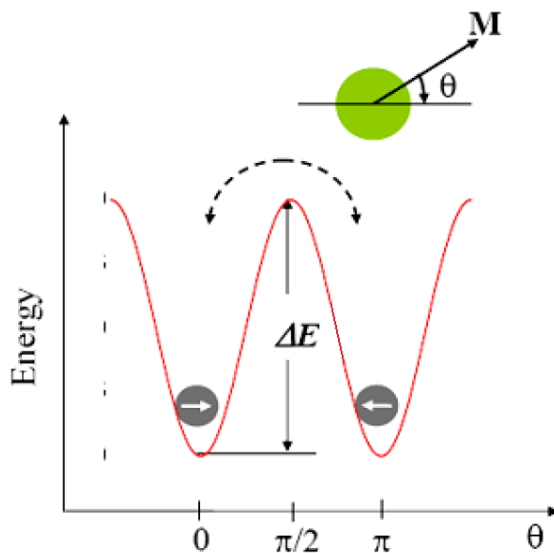
Obrázek 2.13: Monodoménová struktura feromagnetické látky.

Magnetický moment jednotlivých částic je v ideálním případě roven jejich saturační magnetizaci, přičemž může být orientován pouze do dvou směrů - do tzv. směru snadné magnetizace, což je obvykle některý z významných krystalografických směrů materiálu, nebo do směru, jenž je se směrem snadné magnetizace antiparalelní. Důvodem orientace magnetického momentu částice právě do těchto dvou směrů je snaha částice minimalizovat svou celkovou energii.

Celková energie E_a monodoménové částice při nulovém vnějším magnetickém poli je dána vztahem:

$$E_a(\theta) = KV \sin^2\theta, \quad (2.29)$$

kde K je tzv. efektivní konstanta anizotropie, vystihující anizotropii částice (intrinický, tvarový a povrchový příspěvek), V je objem částice a θ je úhel mezi směrem magnetického momentu částice a směrem snadné magnetizace. Ze vztahu (2.29) je jasně patrné, že minimální hodnota energie bude pro úhel $\theta = 0$, tedy pro případ, kdy směr magnetického momentu částice je shodný se směrem snadné magnetizace, a pro úhel $\theta = \pi$, což odpovídá takovému směru magnetického momentu částice, který leží podél směru snadné magnetizace ale má opačnou orientaci. Tyto dva směry možné orientace magnetického momentu částice s monodoménovou strukturou odděluje určitá energetická bariéra $\Delta E = KV$. Tato bariéra představuje energii nutnou k překlopení magnetizace do opačného směru. Průběh závislosti celkové energie částice na úhlu, který svírá směr magnetického momentu se směrem snadné magnetizace, je zobrazen na Obrázku 2.14 (převzato z [24]).



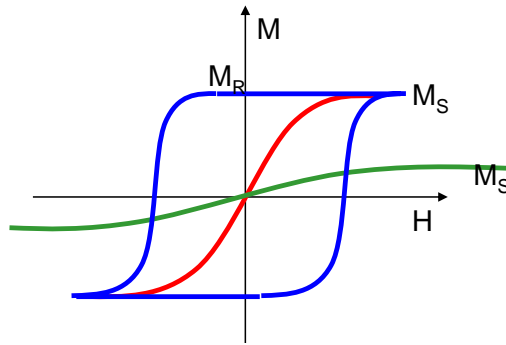
Obrázek 2.14: Závislost celkové energie částice na úhlu mezi směrem jejího magnetického momentu a směrem snadné magnetizace.

Jelikož částice s monodoménovou strukturou nemají Blochovy stěny, jež by se mohly posouvat, je jedinným možným způsobem změny magnetizace částice její rotace, což je energeticky náročný proces (mnohem náročnější než posuv Blochovy stěny). Díky tomu jsou monodoménové částice magneticky "tvrdým" materiálem a mají vysokou hodnotu koercitivity a remanence. Tento vzrůst koercitivního pole provázející přechod od vícedoménové k monodoménové struktuře částic je důležitý pro možné aplikace nanočástic jako záznamových nosičů.

2.4.2. Superparamagnetický stav

Jak bylo řečeno v předchozích odstavcích, celková energie částice s monodoménovou strukturou závisí objemu této částice a to tak, že s klesajícím objemem klesá. Stejně tak energetická bariéra, oddělující oba možné směry magnetického momentu, se zmenšováním objemu částice klesá. Pro určitou velikost částic již bude člen KV srovnatelný s energií tepelného pohybu $k_B T$, a to dokonce i při teplotách nižších než je pokojová teplota. Důsledkem toho je stav, kdy vektor magnetického momentu částice již není fixovaný podél směru snadné magnetizace, ale fluktuuje. Tento stav částice se nazývá tzv. superparamagnetickým stavem.

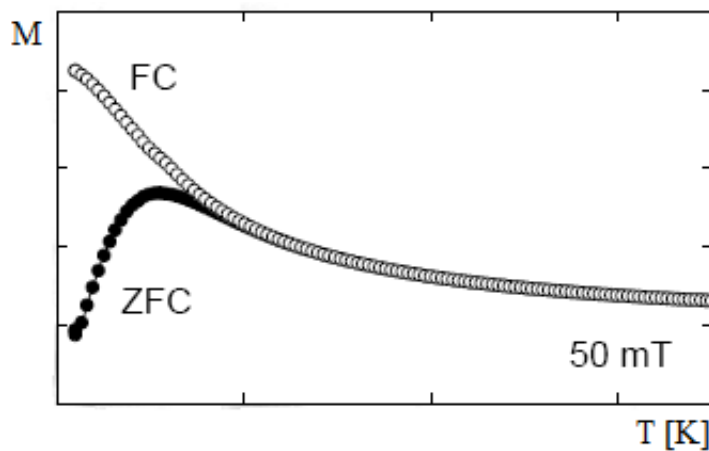
Teplota, při které je magnetokrytalová energie částice rovna energii tepelného pohybu $KV = k_B T$, se nazývá teplotou blokace T_B . Tato teplota může být také chápána jako teplota "zamrznutí" magnetických momentů nanočástic. Při teplotách vyšších, než je teplota blokace, je energie tepelného pohybu dostatečně velká pro překonání energetické bariéry mezi oběma možnými směry magnetického momentu, což vede k velké termální fluktuaci magnetických momentů jednotlivých částic a ve výsledku k nulové hodnotě magnetizace celého materiálu při nulovém vnějším magnetickém poli. Při aplikaci vnějšího magnetického pole sice bude systém vykazovat určitou hodnotu magnetizace, ta bude ale velmi malá ve srovnání s magnetizací monodoménových částic. Materiál tedy vykazuje paramagnetické chování popsané Curieovým zákonem (2.19). Jelikož jsou fluktuující momenty a tedy i magnetická susceptibilita v tomto případě mnohem větší než v případě paramagnetických látek, nazýváme toto chování superparamagnetickým. V tomto stavu má materiál nulovou hodnotu koercitivního pole i remanentní magnetizace, ale má vysokou hodnotu saturevané magnetizace (mnohem vyšší než paramagnetické látky). Na Obrázku 2.15 (převzato z [24]) na straně 26 jsou pro srovnání zobrazeny průběhy magnetizační křivky feromagnetického (modrá křivka), paramagnetického (zelená křivka) a superparamagnetického (červená křivka) materiálu. Z tohoto obrázku je jasné patrné odlišné chování těchto systémů.



Obrázek 2.15: Porovnání magnetizačních křivek feromagnetického (modrá), paramagnetického (zelená) a superparamagnetického (červená) materiálu.

Při teplotách nižších, než je teplota blokace, nepostačuje energie tepelného pohybu k překonání energetické bariéry a magnetické momenty jednotlivých částic fluktuují pouze v okolí možných směrů magnetického momentu. Toto chování vede ke zvýšení hodnoty magnetizace celého materiálu při nulovém vnějším poli, neboť magnetické momenty jednotlivých částic jsou "zamrzlé" v náhodné orientaci a nedochází k jejich vykompenzování. Toto chování nazýváme blokovaným a o materiálu říkáme, že je v blokovaném stavu. Materiál v tomto stavu vykazuje nenulovou hodnotu koercitivního pole a stejně tak nenulovou hodnotu remanentní magnetizace. Hodnota saturevané magnetizace zůstává nadále vysoká. Teplota blokace je tedy bodem, ve kterém přechází systém z blokovaného (uspořádaného) stavu do stavu superparamagnetického (neuspořádaného).

Typická teplotní závislost magnetizace pro nanočástice, vykazující superparamagnetické chování, je zobrazeno na Obrázku 2.16 (převzato z [24]). Pokud aplikujeme pole dostatečně nízké teplotě a měříme při ohřevu v malém magnetickém poli (typicky 5 - 10 mT), získáme křivku ZFC (zero field cooled). Zchladíme-li vzorek v malém magnetickém poli a měříme při ohřevu, výsledkem je křivka FC (field cooled). Z obrázku je jasně patrné, že se průběhy závislosti v těchto případech značně liší. Bod, ve kterém se průběhy závislosti ZFC a FC rozdělují, představuje v ideálním případě právě teplotu blokace T_B .



Obrázek 2.16: Teplotní závislost materiálu, vykazujícího superparamagnetický stav.

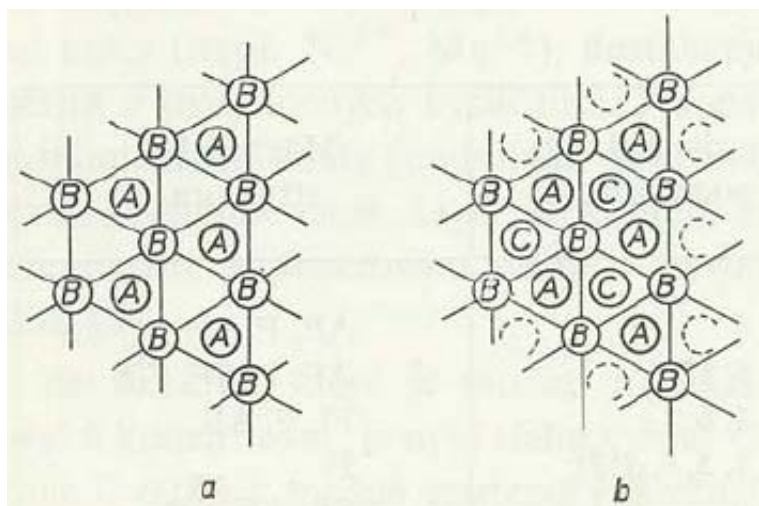
Jak bylo řečeno výše, při teplotách vyšších, než je teplota blokace, dochází k poměrně rychlým fluktuacím magnetických momentů jednotlivých nanočástic. Při absenci magnetického pole fluktuují magnetické momenty mezi směry snadné magnetizace s tzv. relaxační dobou. Tento jev se nazývá tzv. superparamagnetickou relaxací. Relaxační doba pak představuje průměrnou dobu, kterou magnetizace setrvává v jednom směru, a je dána vztahem:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}}, \quad (2.30)$$

kde K je výše zmíněná anizotropní konstanta, V je objem částice, k_B je Boltzmanova konstanta, T je teplota a τ_0 obvykle pro superparamagnetické systémy nabývá hodnot mezi 10^{-9} a 10^{-11} . Ze vztahu (2.30) je patrné, že se snižováním objemu částic bude klesat také relaxační doba - tj. tepelný pohyb bude směr magnetického momentu překlápět stále rychleji. Superparamagnetická teplota blokace T_B je pak definována jako teplota, pod kterou je superparamagnetická relaxace výrazně pomalejší vzhledem k době trvání experimentu.

2.5. Oxidy železa

V současnosti je známých několik fází oxidů železa. Struktura většiny z nich může být popsána jako těsně uspořádané roviny atomů kyslíků s atomy železa umístěnými v oktaedrických respektive tetraedrických dutinách, které mezi atomy kyslíku vznikají. Řazení rovin atomů kyslíku nad sebe může odpovídat nejtěsnějšímu hexagonálnímu uspořádání (střídání rovin je v tomto případě ABAB) - tuto strukturu má například hematit, nebo může také odpovídat kubickému nejtěsnějšímu (plošně centrovanému) uspořádání (ABCABC) - tuto strukturu má například magnetit, maghemit a $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tyto možná řazení rovin atomů jsou schematicky zobrazeny na Obrázku 2.17 (převzato z [23]).



Obrázek 2.17: Řazení rovin atomů kyslíku pro hexagonální nejtěsnější uspořádání (a) a pro kubické nejtěsnější uspořádání (b).

Nejdůležitějších je těchto pět fází oxidů železa : Fe_3O_4 (magnetit), $\alpha-Fe_2O_3$ (hematit), $\beta-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemit) a $\epsilon-Fe_2O_3$. Důležité informace o struktuře spolu s hodnotou teploty uspořádání T_U jsou pro každou z těchto fází shrnuty v Tabulce 2.1 na další straně. Data pro jednotlivé fáze oxidu železitého byla převzata z [25, 26, 27, 28, 29].

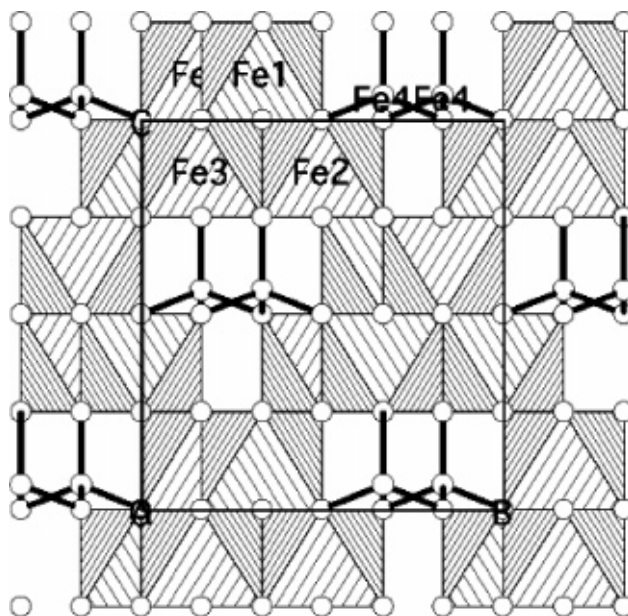
Název	Strukturní typ	Prostorová grupa	Mřížové par. [Å]	Z	Pozice atomů	T_U [K]
$\alpha-Fe_2O_3$	korund	$R\bar{3}c$	a=5,034 c=13,752	6	Fe: 12c O: 18e	955
$\beta-Fe_2O_3$	bixbyite	$Ia\bar{3}$	a=9,404	16	Fe: 8b, 24d O: 48e	100 - 119
$\gamma-Fe_2O_3$	defektní spinel	$P4_132$	a=8,339	12	Fe: 4b, 8c, 12d O: 8c, 24e	820 - 985
$\epsilon-Fe_2O_3$		$Pna2_1$	a=5,095 b=8,789 c=9,437	8	Fe: 4 at. v 4a O: 6 at. v 4a	480
Fe_3O_4	inverzní spinel	$Fd\bar{3}m$	a=8,391	8	Fe: 8a, 16d O: 32e	850

Tabulka 2.1: Informace o struktuře a hodnoty teploty uspořádání pro jednotlivé fáze oxidů železa.

Nejběžnějším z těchto oxidů je magnetit Fe_3O_4 , neboli oxid železato železitý. Jak už bylo uvedeno v Tabulce 2.1, tento oxid železa má strukturu inverzního spinelu (viz. například [23]) a pod teplotou uspořádání vykazuje ferimagnetické vlastnosti. Pouhým působením vzduchu přechází magnetit na maghemit $\gamma-Fe_2O_3$. Tento oxid železa má také spinelovou strukturu, ale některé atomy železa jsou ve struktuře nahrazeny vakancemi. Proto se tato struktura nazývá tzv. defektní spinel. Pod teplotou přechodu je stejně jako magnetit ferimagnetický. Pokud se nachází ve formě nanočástic, vykazuje jeho magnetické chování superparamagnetický stav. Maghemit je metastabilní a při zvýšení teploty (na $T \approx 720K$ [27]) přechází na termodynamicky stabilní hematit $\alpha-Fe_2O_3$, jehož struktura je izomorfní s korundem a vykazuje hexagonální nejtěsnější uspořádání. Hematit je pod teplotou uspořádání antiferomagnetickým ("skloněně" antiferomagnetickým) a při teplotě $T \approx 250K$ [26] přechází z jednoho typu skloněného antiferomagnetismu na jiný, což je provázeno snížením spontánní magnetizace, neboť v novém uspořádání se magnetické momenty kompenzují více než v předešlém. Tento přechod se nazývá Morinův. Dalším oxidem železa, který se při vyšší teplotě ($T \approx 770K$ [25]) transformuje na hematit, je extrémně nestabilní fáze $\beta-Fe_2O_3$. Tento oxid má strukturu bixbyite, která je podobná spinelové.

Při přechodu maghemitu v hematit je někdy možné zachytit termodynamicky ještě nestabilní fázi oxidu železitého $\epsilon-Fe_2O_3$. První zmínka o této fázi pochází už z roku 1934 [15], ale jeho krystalová struktura byla publikována až v roce 1998 [16]. Tato struktura je tvořena nejtěsnějším uspořádáním kyslíku s vrstevnatostí 4 (ABAC), přičemž atomy železa se nacházejí ve čtyřech symetricky různých polohách - jedna poloha je tetraedrická a zbylé tři jsou oktaedrické.

Struktura tedy obsahuje tři řetězce oktaedricky koordinovaných železitých iontů, přičemž oktaedry v jednom řetězci a též samotné řetězce jsou spojeny hranami, a jeden řetězec tetraedricky orientovaných železitých iontů, přičemž tetraedry v řetězci stejně jako tetraedrický řetězec s oktaedrickým jsou spojeny vrcholy [26]. Na Obrázku 2.18 je zobrazena projekce krystalové struktury $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě podél osy a (převzato z [26]).



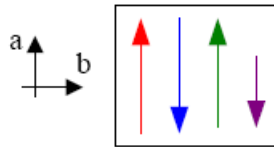
Obrázek 2.18: Projekce krystalové struktury $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při pokojové teplotě podél osy a .

Typické magnetické chování této fáze oxidu železitého je dle [26, 30] následující: nad teplotou uspořádání, uvedené v Tabulce 2.1, se látka chová paramagneticky. Pod teplotou uspořádání je materiál magneticky uspořádaný a nachází se ve stavu "tvrdého" magnetu s koercitivním polem kolem $2T$. V rozmezí teplot 150 - 110 K přechází do jiného magneticky uspořádaného stavu, přičemž se jeho koercitivní pole zmenšuje a $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se stává "měkkým" magnetem. Pro toto chování existují v současné době dvě možná vysvětlení, založená na velikostech magnetických momentů atomů železa v jednotlivých pozicích. Jedno vysvětlení bylo podáno v [26] a druhé v [30].

Dle [26] jsou tyto velikosti pro atomy železa ve všech pozicích stejně velké. Magnetická struktura je tedy v podstatě tvořena čtyřmi různými podmřížemi. Mezi atomy v jednotlivých pozicích jsou dále různě velké vzájemné výměnné interakce - pro atomy, které jsou oba v oktaedrických pozicích, je interakce silně feromagnetická, zatímco pro atomy, které jsou oba v tetraedrických pozicích, a pro atomy, z nichž je jeden v oktaedrické a druhý v tetraedrické pozici, je interakce slabě feromagnetická. Řetězce atomů v oktaedrických pozicích tedy formují feromagnetickou buňku, která je antiferomagneticky spárovaná s řetězcem atomů v tetraedrických pozicích, jejichž vzájemná výměnná interakce je antiferomagnetická. Díky tomu se materiál chová jako speciální typ antiferomagnetu - tzv. skloněný antiferomagnet (viz strana 21) CAF1.

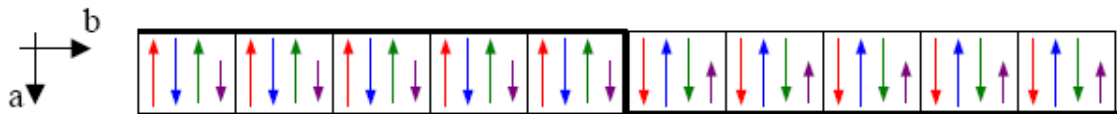
Při teplotě 110 K přechází materiál do jiného stavu skloněného antiferomagnetismu CAF2, v němž se magnetické momenty jednotlivých atomů více kompenzují, a materiál proto vykazuje výrazně nižší hodnotu koercitivty.

Dle [30] jsou naopak velikosti magnetických momentů pro atomy v různých pozicích různě velké. Atomy ve dvou "zdeformovaných" oktaedrických pozicích (Fe_{RO1} a Fe_{RO2}) mají magnetické momenty stejně velké, ale opačně orientované. Atomy v "regulární" oktaedrických pozicích (Fe_{DO}) mají magnetický moment o trochu menší, než atomy ve "zdeformovaných" oktaedrech. Atomy v tetraedrických pozicích (Fe_T) mají magnetický moment ještě menší, ale orientovaný opačně než atomy v "regulárních" oktaedrických pozicích. Mezi atomy v pozicích Fe_{RO1} a Fe_{RO2} je tudíž antiferomagnetická vzájemná interakce, zatímco mezi atomy v pozicích Fe_T a Fe_{DO} je interakce ferimagnetická. Magnetické momenty těchto čtyř pozic atomů železa potom tvoří dohromady magnetickou buňku ferimagnetického charakteru, která je zobrazena na Obrázku 2.19.



Obrázek 2.19: Schématické znázornění magnetické buňky fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při vysokých teplotách (nad 150K) dle [30] (magnetické momenty atomů v polohách Fe_{RO1} , Fe_{RO2} , Fe_{DO} a Fe_T jsou znázorněny červenou, modrou, zelenou a fialovou šipkou).

Tak je tomu při teplotách vyšších než přibližně 150K. Při teplotách nižších než je tato, je magnetická buňka materiálu tvořena pěti výše popsány ferimagnetickými buňkami plus dalšími pěti, v nichž mají magnetické momenty jednotlivých pozic atomů směr opačný oproti svému směru v původní ferimagnetické buňce. Tato nízkoteplotní magnetická buňka materiálu, která je označována jako square-wave ("čtvercovlnová") magnetická struktura, je zobrazena na Obrázku 2.20.

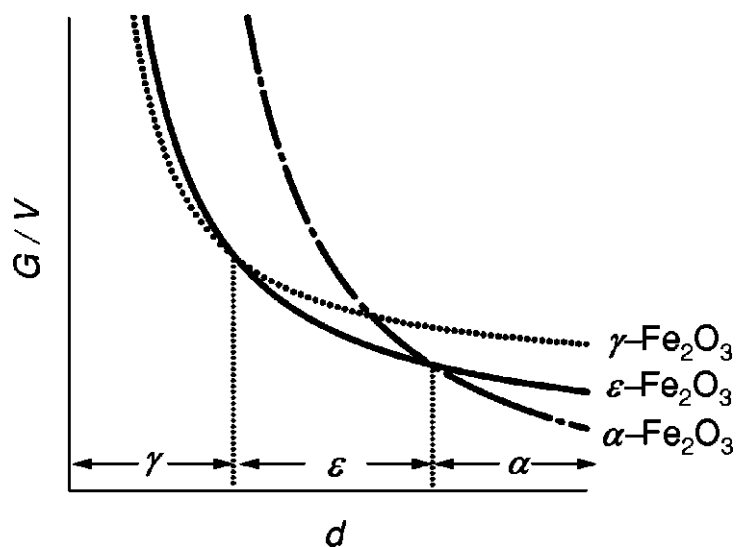


Obrázek 2.20: Schématické znázornění magnetické buňky fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při nízkých teplotách (pod 150K) dle [30] (magnetické momenty atomů v polohách Fe_{RO1} , Fe_{RO2} , Fe_{DO} a Fe_T jsou znázorněny červenou, modrou, zelenou a fialovou šipkou).

Vzhledem k popsané magnetické struktuře se dle [30] materiál chová ferimagneticky a magnetický přechod mezi "tvrdým" a "měkkým" magnetem při teplotě 150K je způsoben přechodem od jednoho typu magnetické buňky k druhému.

Magnetické chování fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lépe vystihuje první vysvětlení detailně popsané v [26], a proto z něj také budu v této práci vycházet, a v kapitole Výsledky a diskuse ho budu používat k popsání a vysvětlení naměřeného charakteristického magnetického chování této fáze.

Tuto fázi oxidu železitého - $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - je možné získat pouze ve formě nanočástic. Toto omezení je způsobeno snahou materiálu zaujmout stav s minimální hodnotou Gibbsovy energie G na objem V (tedy Gibbsovy energie jednotkového objemu). U hematitu je tento poměr minimální pro větší velikost částic, pro maghemit naopak pro menší velikost částic. Velikost částic, pro kterou je energeticky nejvýhodnější fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se nachází právě mezi velikostí vhodnou pro maghemit a velikostí vhodnou pro hematit. Na Obrázku 2.21 (převzato z [14]) jsou zobrazeny schematické průběhy závislosti Gibbsovy energie jednotkového objemu G/V na velikosti částic d pro jednotlivé fáze. Je z něj jasně patrné omezení velikostí jednotlivých fází, popsané výše.



Obrázek 2.21: Průběh závislosti Gibbsovy energie jednotkového objemu na velikosti částic pro jednotlivé fáze oxidu železitého.

3. Experimentální část

3.1. Příprava a charakterizace vzorků

3.1.1. Příprava

Nanokompozitní vzorky $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, jejichž magnetické vlastnosti jsou v této práci předmětem studia, byly připraveny Mgr. Petrem Brázdou z katedry anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy pomocí metody sol-gel [31]. Tato metoda umožňuje řízeně kontrolovat strukturu nanokompozitu, a to zejména distribuci velikostí částic, jejich distribuci v matici a jejich tvar. Touto metodou byl získán tzv. prekurzor, který se pak dále žíhal. Průběh žíhání pro čisté vzorky je uveden v Tabulce 3.1.

Vzorek	T_F [°C]	r	Tem.	d	r	Tem.	d	r	Tem.	d	r	Tem.	d
Fe900B	900	1	900	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe950B	950	1	900	4	1	950	4	-	-	-	-	-	-
Fe1000B	1000	1	900	4	1	950	4	1	1000	4	-	-	-
Fe1100B	1100	1	900	4	1	950	4	1	1000	4	1	1100	4

Tabulka 3.1: Průběh žíhání jednotlivých vzorků (r = ramp = jaká byla rychlost ohřívání ve °C za minutu na teplotu, uvedenou v následujícím sloupci; d = delay = kolik hodin se na dané teplotě čekalo před dalším ohříváním či ukončením žíhání)

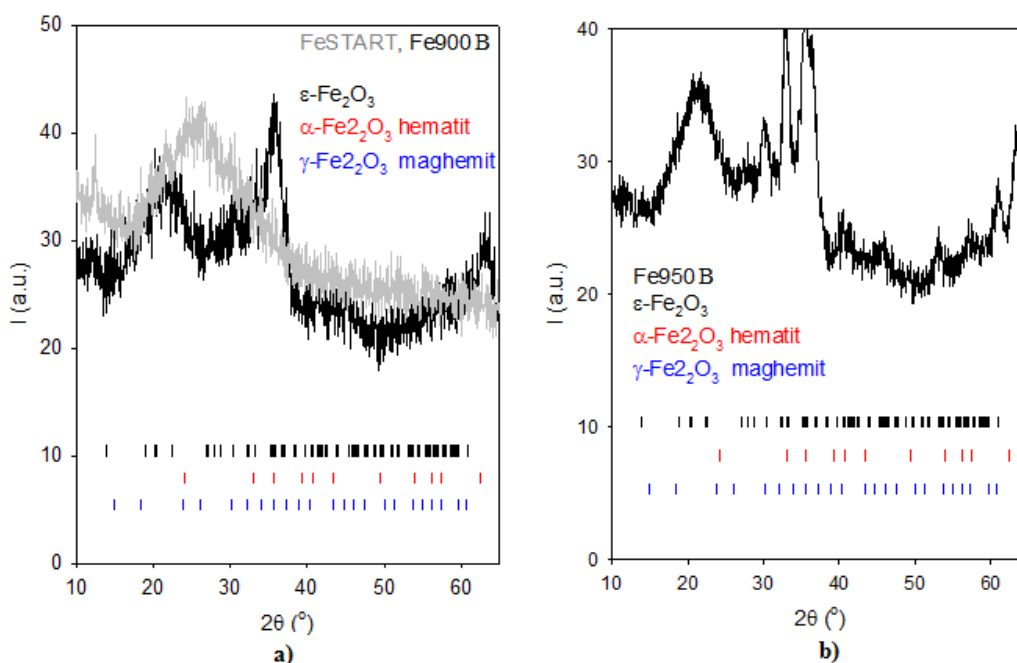
Jednotlivé čisté (nedopované) vzorky se tedy liší hodnotou finální teploty žíhání, T_F . Teplota žíhání přímo ovlivňuje velikost nanokrystalů oxidu železitého vznikajících v křemíkové matici a to tak, že se vzrůstající teplotou vzrůstá velikost tvořících se nanokrystalů. Jak bylo vysvětleno v poslední podkapitole teoretické části (strana 31), při pomalém žíhání (cca 1 K za minutu) se jednotlivé fáze oxidu železitého mohou vyskytovat pouze pro určité velikosti částic. Z těchto poznatků tedy plyne, že pokud se jednotlivé vzorky liší hodnotou finální teploty žíhání, budou se lišit i z hlediska distribuce velikosti jednotlivých nanokrystalů a tím i z hlediska zastoupení jednotlivých fází oxidu železitého ve vzorku.

Kromě čistých vzorků se v práci zabývám také magnetickými vlastnostmi vzorku substituovaného hliníkem (nahrazuje 1/4 atomů železa), označeným Al30H100TD. Tento vzorek byl připraven stejnou metodou jako čistý vzorek Fe1000B - tedy metodou sol-gel byl připraven prekurzor, který byl dále vyžíhán až na finální teplotu 1000 °C. Průběh žíhání byl stejný jako ten, který je uveden v Tabulce 3.1 pro vzorek Fe1000B.

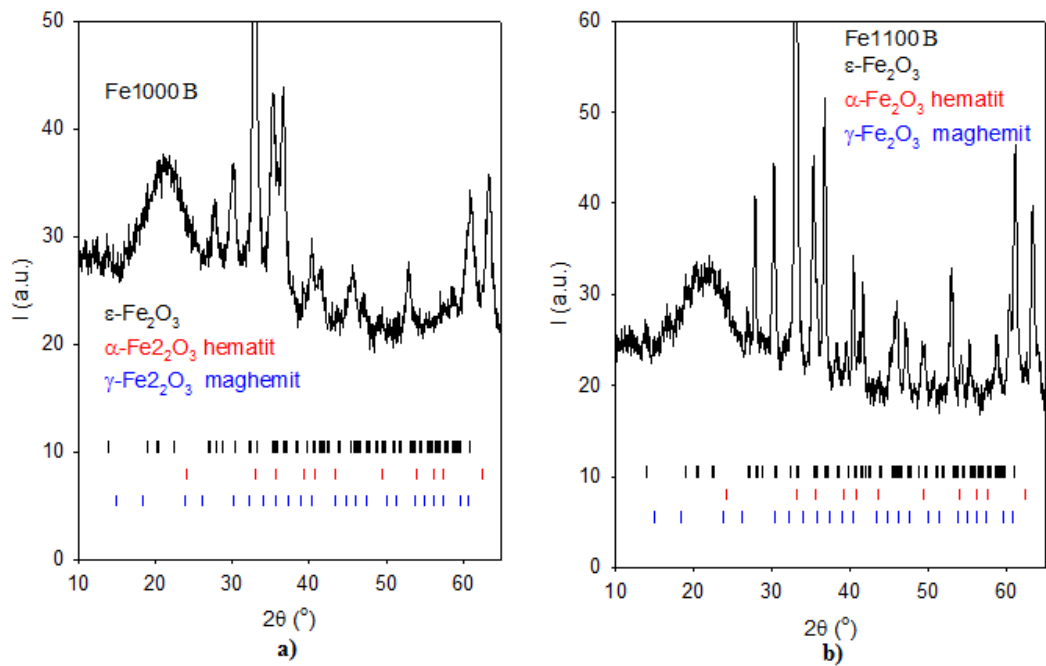
3.1.2. Charakterizace - prášková rentgenová difrakce

Konvenční metodou užívanou pro charakterizaci vzorků je prášková rentgenová difrakce (XRD). Tato metoda je založena na měření intenzity záření, difraktovaného vzorkem, jako funkce difrakčního úhlu 2θ (tzv. difrakční záznam). Každá látka má svůj charakteristický difrakční záznam, takže podle polohy difrakčních maxim je možné určit, jakou fázi zkoumaný materiál obsahuje. Charakterizace připravených vzorků byla provedena školitelem pomocí konvenčního difraktometru Seifert XRD7 s Bragg-Brentanovou geometrií, kde je zdrojem záření měděná katoda o vlnové délce K_{α} . Difrakční záznamy byly měřeny při pokojové teplotě s krokem $0,05^{\circ}$ pro 2θ v rozmezí 10° až 90° . Výsledky této charakterizace zde uvádím, abych ukázala fázové složení vzorků, jejichž magnetickými vlastnostmi se v této práci zabývám.

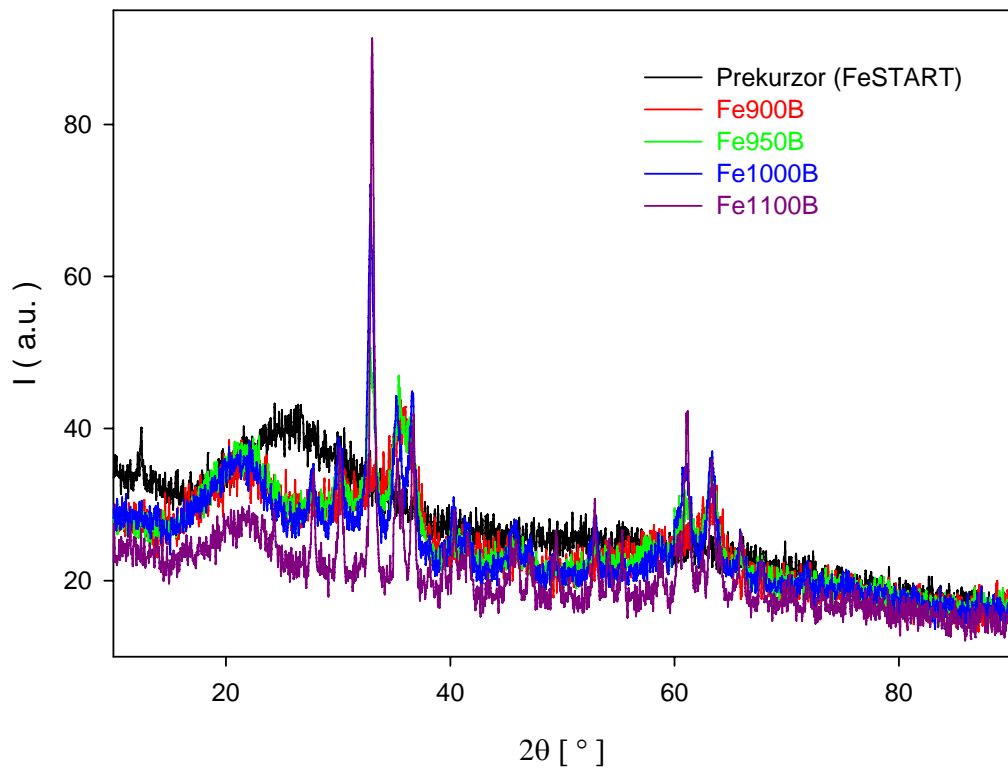
Na Obrázku 3.1 jsou zobrazeny difrakční záznamy prekurzoru FeSTART (a), vzorků Fe900B (a) a Fe950B (b). Barevné svislé čárky pod difrakčními záznamy znázorňují charakteristické polohy difrakčních maxim pro fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (černé), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematit (červené) a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ maghemit (modré). Na Obrázku 3.2 jsou obdobně zobrazeny difrakční záznamy vzorků Fe1000B (a) a Fe1100B (b). Na Obrázku 3.3 jsou zobrazeny difrakční záznamy všech čistých vzorků ve srovnání s prekurzorem. Z Obrázků 3.1 a 3.2 je jasné patrné, že difrakční záznamy jednotlivých vzorků obsahují některé charakteristické difrakční linie fází maghemitu a $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. S rostoucí teplotou žhání dochází ke změně poměru obou fází ve prospěch fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Zároveň se difrakční maxima postupně zužují.



Obrázek 3.1: Difrakční záznamy s polohami difrakčních maxim jednotlivých fází pro prekurzor FeSTART (a) a vzorky Fe900B (a) a Fe950B(b)



Obrázek 3.2: Difrakční záznamy s polohami difrakčních maxim jednotlivých fází pro prekurzor vzorky Fe1000B (a) a Fe1100B(b)

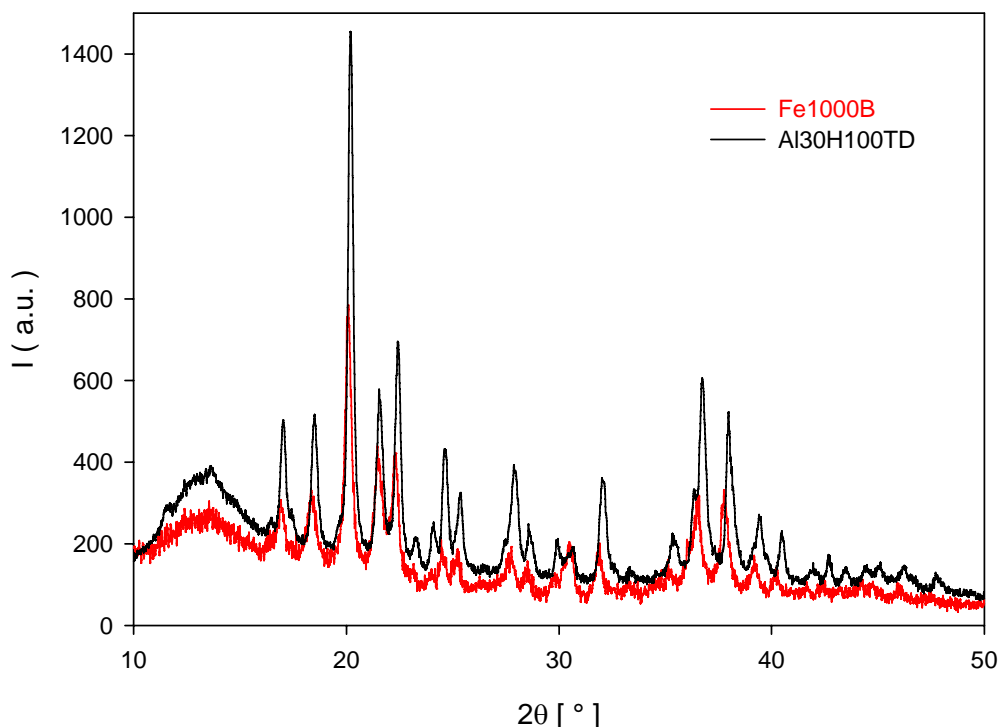


Obrázek 3.3: Porovnání difrakčních záznamů prekurzoru FeSTART a jednotlivých vzorků

Výsledky charakterizace jsou tedy následující: Nejvyšší podíl částic ve fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je obsažen ve vzorku žíhaném při teplotě 1100 °C, přičemž tento vzorek sice již neobsahuje částice v superparamagnetické fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, místo toho je ale tvořen také malým podílem částic ve fázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pokud bychom použili při žíhání ještě vyšší finální teplotu (například 1050 °C), pak by se dále zvyšoval podíl fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na úkor zkoumané fáze. Naopak nejvyšší podíl částic v superparamagnetické fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obsahuje vzorek Fe900B, jehož finální teplota žíhání je ze všech zkoumaných vzorků nejnižší. Tento vzorek již neobsahuje téměř žádné stopy fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Vzorky Fe950B a Fe1000B jsou někde na hranici mezi těmito dvěma extrémy - oba jsou tvořeny významným podílem částic v obou fázích. Přitom vzorek Fe1000B obsahuje více částic ve fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, zatímco vzorek Fe950B obsahuje více částic ve fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Změny fázového složení jednotlivých vzorků s jejich finální hodnotou teploty žíhání jsou důsledkem toho, že při vyšších teplotách se v matici tvoří větší nanokrystalky než při teplotě nižší. A jak jsem popisovala v teoretické části na straně 31, jednotlivé fáze oxidu železitého odpovídají různým velikostem nanokrystalů - pro nejmenší nanokrystalky je energeticky nejvýhodnější fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, zatímco pro ty největší je to fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a pro rozměry nanokrystalů někde uprostřed je nejvýhodnější fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Na závěr této podkapitoly ještě přikládám porovnání difrakčních záznamů čistého vzorku Fe1000B a vzorku dopovaného hliníkem Al30H100TD. Tyto difrakční záznamy byly naměřeny na synchrotronu ANKA ve FZK Karlsruhe, přičemž byla použita vlnová délka $\lambda = 0.953500$ Å. Porovnání těchto difrakčních záznamů je zobrazeno na Obrázku 3.4.



Obrázek 3.4: Porovnání difrakčních záznamů čistého vzorku Fe1000B a hliníkem dotovaného vzorku Al30H100TD

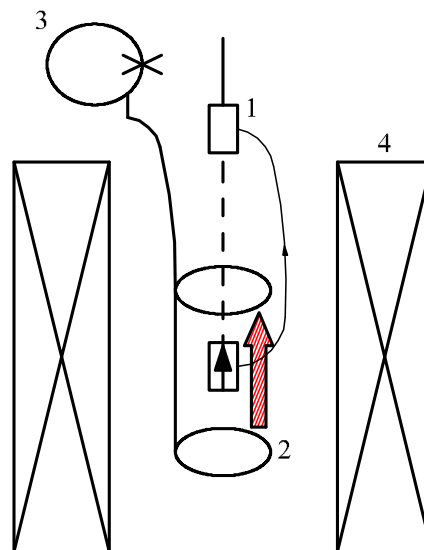
3.2. Magnetická měření

Magnetické vlastnosti nanokompozitního materiálu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ budu dokumentovat na výsledcích dvou základních magnetických měření - teplotní závislosti magnetizace, ze které je možné určit fázové přechody materiálu a také typ magnetického uspořádání, a hysterezní křivce, tedy závislosti magnetizace na magnetickém poli, ze které je možné určit magnetickou "tvrdost" či "měkkost" materiálu. V první z následujících podkapitol uvedu základní informace o SQUIDovém magnetometru, který byl pro magnetická měření jednotlivých vzorků použit. V druhé z těchto podkapitol proberu jednotlivé metody měření (tedy měření teplotní závislosti a hysterezních smyček) a přibližný průběh těchto experimentů.

3.2.1. SQUIDový magnetometr

SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) je nejcitlivější možné zařízení pro měření změny magnetického pole. Na tomto zařízení je založen tzv. SQUIDový magnetometr, jehož vysoká citlivost ho předurčuje k užití při zkoumání magnetických vlastností malých vzorků (například nanočástic) či vzorků se slabým vlastním magnetickým momentem v širokém teplotním rozsahu a v magnetickém poli dosahujícím hodnot několika Tesla. Tento magnetometr umožňuje měřit magnetizaci jako funkci teploty a vnějšího magnetického pole. Dále je ho možné využít například k měření reálné i imaginární komponenty střídavé susceptibility jako funkce teploty, frekvence a magnetického pole.

SQUIDový magnetometr k měření magnetizace (magnetického momentu) využívá změnu magnetického toku. Magnetometr se skládá ze čtyř základních částí : supravodivého magnetu, supravodivých snímacích detekčních prstenců, SQUIDu, který je připojen k detekčním prstencům, a vzorkové komory. Jednoduché schéma magnetometru je zobrazeno na Obrázku 3.5 (převzato z [32]).



Obrázek 3.5: Schéma SQUIDového magnetometru : 1 - vzorek, 2 - supravodivé snímací detekční prstence, 3 - SQUID, 4 - Supravodivé magnety

SQUID zastává v podstatě funkci měniče magnetického toku (respektive proudu) na elektrické napětí. Skládá se ze dvou supravodičů, tvořících dohromady prstenc, a oddělených tenkou izolační vrstvou tvořící dva paralelní Josephsonovy přechody (detailně viz [33]). Jeho vysoká citlivost je daná schopností měřit změny v magnetickém poli odpovídající jednomu kvantu magnetického toku. SQUID je umístěn v místě s co nejslabším polem, přičemž je ještě stíněn supravodičem, při teplotě cca 4,2 K. Vnější magnetické pole zajišťují supravodivé magnety, jenž jsou tvořeny cívkami ze supravodivého materiálu ponořenými do tekutého helia. Detekční prstence, které jsou vyrobeny taktéž ze supravodivého materiálu, jsou uspořádány jako podélný gradiometr a vzorek se při měření umísťuje přesně mezi ně do středu. Celý detekční systém je umístěn v místě, kde je magnetické pole nejvíce homogenní, tedy přibližně ve středu supravodivého magnetu. Vzorková komora je od ostatních částí magnetu odizolovaná dvojitou stěnou vyplněnou vakuem, aby při měření teplotních závislostí magnetických vlastností vzorku nedocházelo k nežadoucím tepelnému přenosu mezi vzorkem respektive vzorkovou komorou a zbytkem magnetometru. Ve vzorkové komoře je kolem držáku vzorku navinut ohřívací systém s termostatem pro měření teplotních závislostí.

Vlastní měření je prováděno pohybáním vzorku skrz gradiometr. Magnetický moment vzorku, vznikající působením magnetického pole, indukuje elektrický proud v detekčních cívkách. Změna magnetického toku v těchto prstencích mění stálý proud (tzv. předmagnetizační proud - prochází detekčním obvodem ještě před započítím měření), který prochází SQUIDem. Takže změna elektrického proudu v detekčních prstencích způsobuje oscilaci SQUIDového výstupního napětí, které je úměrné magnetickému momentu vzorku.

Měření magnetických vlastností nanokompozitního materiálu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, jehož výsledky jsou prezentovány v této práci, bylo provedeno na komerčním SQUIDovém magnetometru MPMS7XL, vyrobeném společností Quantum Design [34] a umístěném ve Společné laboratoři pro magnetická studia (SLMS) Matematicko-fyzikální fakulty a Fyzikálního ústavu Akademie věd České Republiky v Kryogenním pavilonu v areálu fakulty v Tróji. Magnetometr je vybaven sedmiteslovým magnetem a jeho deklarovaná chyba měření je menší než 1 %. Na Obrázku 3.6 (převzato z [34]) uvádím pro ilustraci fotku komerčního SQUIDového magnetometru.



Obrázek 3.6: Komerční SQUIDový magnetometr

3.2.2. Průběh experimentu

Vzorek ve formě prášku byl umístěn do gelové kapsle. Kapsle byla poté utěsněna kousky polystyrenu, aby se v ní vzorek nemohl pohybovat, a následně byla vložena do speciálního "brčka", kde byla v přesně definovaném místě (tak aby se vzorek po vložení do SQUIDového magnetometru nacházel přesně v jeho centru, kde je snímací detekční systém) upevněna opět pomocí kousků polystyrenu, přišitých k "brčku". Gelová kapsle, polystyren a speciální "brčko" byly použity z důvodu jejich zanedbatelného magnetického pozadí při měření.

Při prvním měření vzorku Fe1100B jsem nechala vzorek v kapsli volně (označen jako *free*), pouze utěsněný polystyrenem, což se ukázalo jako nevyhovující. Proto jsem už při dalších měřeních jak tohoto vzorku tak vzorků ostatních zakápla prášek v kapsli lepidlem a teprve poté jsem kapsli utěsnila kousky polystyrenu (označen jako *fixed*). Tím jsem fixovala proti pohybu nejen celý vzorek, ale i jednotlivé částice vzorku.

Teplotní závislost magnetizace

Teplotní závislost magnetizace je možné měřit ve dvou režimech : zero field-cooled (ZFC) a field-cooled (FC). Režim ZFC spočívá v tom, že se pole aplikuje až po ochlazení vzorku na požadovanou minimální teplotu (vzorek se tedy chladí v nulovém poli) a v průběhu ohřívání na maximální požadovanou teplotu se měří magnetizace. Režim FC naopak spočívá v aplikování magnetického pole při maximální požadované teplotě, následném zchlazení na nízkou teplotu a měření magnetizace při opětovném ohřívání vzorku.

Měření bylo pro všechny vzorky provedeno v magnetickém poli 0,01 T a 1 T. Pro vzorek Fe1100B byly navíc naměřeny teplotní závislosti magnetizace v magnetických polích 0,05 T, 0,1 T, 0,25 T, 0,5 T, 2,5 T a 5 T. Použit byl režim ZFC a magnetizace se měřila pro teploty v rozsahu od 2 K do 300 K (tedy do pokojové teploty). Zvyšování teploty bylo prováděno rychlostí 2 K za minutu. Cílem měření bylo zjistit, jak se průběh teplotní závislosti magnetizace mění u jednotlivých vzorků a také jak se mění se změnou vnějšího magnetického pole.

Hysterezní smyčky

Hysterezní smyčky byly pro všechny vzorky měřeny při různých teplotách (10 K, 50 K, 100 K, 120 K, 150 K, 200 K a 300 K) v magnetickém poli, jehož hodnota se měnila v rozsahu od 7 T do -7 T. Cílem tohoto měření bylo zjistit, jak se mění parametry hysterezních smyček jednotlivých vzorků (zejména hodnoty koerzivního pole a remanentní magnetizace) se změnou teploty. Z naměřených hysterezních smyček pak byly odečteny a vyneseny také teplotní závislosti koercitivity a remanence pro jednotlivé vzorky.

4. Výsledky a diskuse

Tato práce je zaměřena na charakterizaci magnetických vlastností nanokompozitu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Nejprve jsem studovala několik čistých (nedotovaných) vzorků tohoto nanokompozitu, které se vzájemně lišily svou finální teplotou žíhání. Už z charakterizace vzorků pomocí práškové rentgenové difrakce (viz strana 33) bylo evidentní, že největší podíl zkoumané fáze oxidu železitého bude nejspíše mít vzorek Fe1100B, jehož finální teplota žíhání byla ze všech zkoumaných vzorků nejvyšší. Proto je také výsledkům magnetických měření tohoto vzorku věnována celá první podkapitola této části práce. Druhá podkapitola této části práce je potom věnována srovnání magnetických vlastností jednotlivých měřených čistých vzorků - tedy vzorků Fe900B, Fe950B, Fe1000B a Fe1100B.

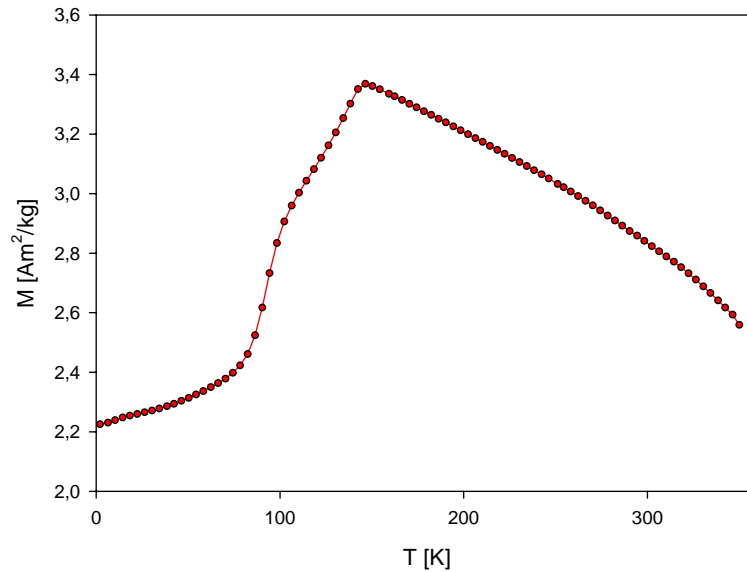
Kromě čistých vzorků nanokompozitu jsem studovala také jeden vzorek substituovaný hliníkem - Al30H100TD. Magnetické vlastnosti tohoto vzorku jsou rozebrány v třetí podkapitole této části. Jelikož byla finální teplota žíhání tohoto vzorku stejná, jako finální teplota žíhání čistého vzorku Fe1000B, zabývám se na konci této podkapitoly také porovnáním magnetických vlastností tohoto čistého vzorku a vzorku hliníkem dopovaného.

4.1. Vzorek Fe1100B

Na výsledcích magnetických měření tohoto vzorku lze dobře demonstrovat magnetické chování nanokompozitu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, a proto je mu také věnována celá tato podkapitola. Tento vzorek jsem také jako jediný měřila ve dvou odlišných stavech - ve stavu *free*, kdy nebyly jednotlivé částice pomocí lepidla fixovány proti svému pohybu, a ve stavu *fixed*, kdy naopak jednotlivé částice fixovány byly. Pojmenování těchto stavů vychází z anglických slov pro volný (*free*) a a zafixovaný (*fixed*). Toto technické označení jsme používali při měření pro odlišení těchto dvou stavů a já je používám i zde v této práci, neboť je dle mého názoru velmi intuitivní. Měření, jejichž výsledky jsou zde v částech Teplotní závislost magnetizace a Hysterezní chování užity pro demonstraci magnetického chování nanokompozitu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, byly provedeny u vzorku Fe1100B ve stavu *fixed*.

Teplotní závislost magnetizace

Při měření vzorku Fe1100B ve stavu *fixed* ve vnějším magnetickém poli 0,01 T jsem pozorovala následující průběh teplotní závislosti magnetizace: v rozmezí teplot 300K až cca 145 K nejprve hodnota magnetizace pozvolně vzrůstala s teplotou až do maxima při teplotě 145 K. Další anomálie (zlom) byla pozorována při teplotě 100 K. Pod teplotou 80 K již docházelo pouze k mírnému poklesu magnetizace. Popsaný naměřený průběh teplotní závislosti magnetizace je zobrazen na Obrázku 4.1.



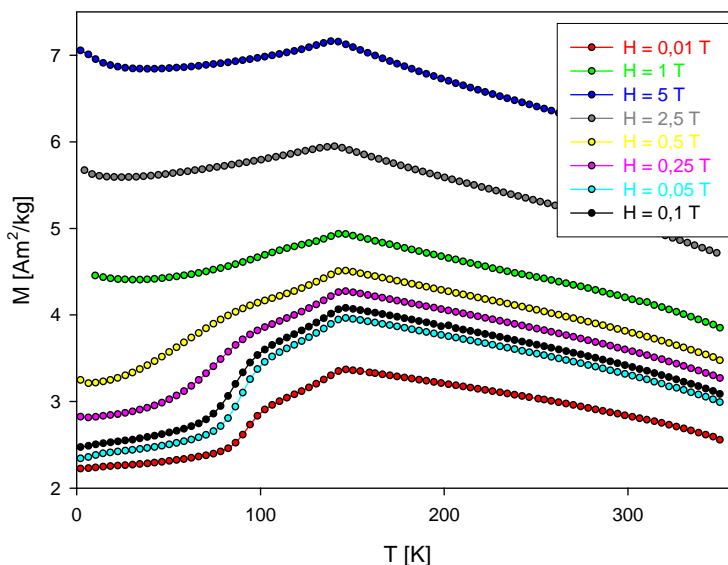
Obrázek 4.1: Průběh eplotní závislosti magnetizace vzorku Fe100B fixed při vnějším magnetickém poli 0,01 T.

Tento průběh přibližně odpovídá chování $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jak jej pozorovali například v [26, 30]. Nad 145 K, se materiál nachází ve stavu skloněného antiferomagnetismu (CAF1), který je charakterizován vysokou hodnotou koercitivity. V oblasti mezi 145 K a 80 K pravděpodobně dochází k magnetickému přechodu nanokompozitu na jiný typ skloněného antiferomagnetismu (CAF2), jehož magnetické momenty se oproti magnetickým momentům ve stavu CAF1 více kompenzují, což vede k výrazně nižší hodnotě magnetizace a koercitivity, než je tomu v případě CAF1. Nanokompozit se mění z magneticky "tvrdé" látky na látku magneticky "měkkou". Jelikož průběh teplotní závislosti magnetizace v této teplotní oblasti vykazuje několik zlomů, ke změně stavu nanokompozitu nedochází skokem z CAF1 do CAF2, ale postupně v několika samostatných magnetických přechodech. Tyto přechody jsou fázovými přechody druhého druhu a jsou charakterizovány zejména výrazným poklesem koercitivity (jak názorně ukáží v další části podkapitoly, věnující se hystereznímu chování). Počet přechodů, jimiž se tato přeměna uskuteční, je hodně závislý na metodě přípravy vzorku a také na poruchách, které mohou být ve vzorku přítomny.

Gich pozoroval ve své práci (viz [30]) změnu krystalové struktury při 80 K, způsobenou změnou koordinace (natočením) tetrahedrání pozice atomu železa. To by tedy znamenalo, že by přechod ze stavu CAF1 do stavu CAF2, realizovaný několika přechody mezi 145 K a 80 K, zahrnoval kromě změny magnetického uspořádání také změnu krystalové struktury. Vzhledem k tomu, že já osobně jsem žádné experimenty, které by tuto skutečnost mohly potvrdit či vyvrátit, neprováděla, nemohu tak rozhodnout, zda je tato teorie správná.

Konečně v oblasti, která odpovídá teplotám mezi 80 K a 2 K, zůstává materiál ve stavu skloněného antiferomagnetika (CAF2), jehož hodnota magnetizace i koercitivity je výrazně nižší než byla u stavu CAF1. K žádným výrazným změnám už v této teplotní oblasti nedochází.

Na Obrázku 4.2 jsou zobrazeny tyto naměřené průběhy teplotní závislosti magnetizace pro různé hodnoty magnetického pole.

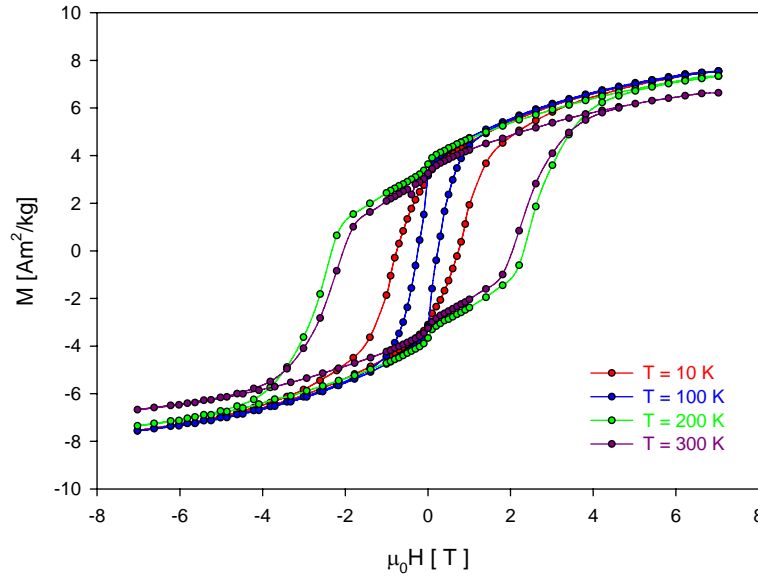


Obrázek 4.2: Průběh teplotní závislosti magnetizace vzorku Fe1100B fixed při různých velikostech magnetického pole.

Z Obrázku 4.2 je jasně patrná změna průběhu teplotní závislosti magnetizace v závislosti na hodnotě magnetického pole. Se vzrůstající hodnotou magnetického pole magnetizace klesá mnohem pozvolněji a magnetické přechody v oblasti teplot 145 K až 80 K postupně mizí. Od hodnoty magnetického pole cca 1 T domnuje pouze antiferomagnetický charakter. Pokud bychom hodnotu magnetického pole dále zvyšovali, materiál by se pravděpodobně dostal do stavu tzv. polem indukovaného feromagnetismu a průběh teplotní závislosti magnetizace by měl tvar typický pro feromagnetismus. Tento jev je možné částečně pozorovat již na Obrázku 4.2 u závislostí odpovídajících magnetickému poli 1 T a výše. Při nízkých teplotách tyto závislosti nevykazují chování typické pro antiferomagnetismus (hodnota magnetizace zde neklesá, ale opětovně stoupá), což může být dáno tím, že se vzorek v těchto teplotách již náchází právě ve stavu polem indukovaného feromagnetismu, případně feromagnetismu.

Hysterezní chování

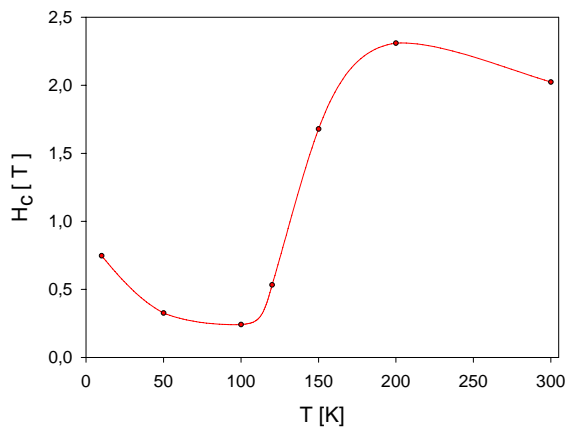
Jak už jsem uvedla v předchozí části této podkapitoly, magnetické přechody, ke kterým v nanokompozitu dochází v oblasti teplot od 145 K do 80 K, jsou pravděpodobně spojeny také s poklesem hodnoty koercitivity materiálu. Tuto skutečnost je možné nejlépe doložit na hysterezním chování materiálu. Na Obrázku 4.3 jsou zobrazeny hysterezní křivky (tedy závislosti magnetizace na magnetickém poli) vzorku Fe1100B fixed pro různé teploty (10 K, 100 K, 200 K, 300 K).



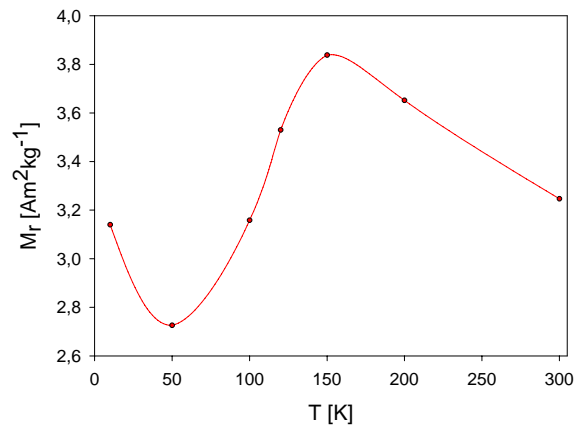
Obrázek 4.3: Hysterezní smyčky vzorku Fe100B fixed při různých teplotách.

Charakter smyček je typický, jen s drobným ”příškrčením“ ve vyšších teplotách. Na Obrázku 4.3 je dále jasně patrná pro $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ charakteristická změna hysterezního chování vzorku při změně teploty. Výrazná změna koercitivity mezi 200 K a 100 K je způsobená právě výše zmíněným magnetickým přechodem mezi stavy CAF1 a CAF2, neboli mezi stavy, kdy je nanokompozit ”tvrdým“ magnetem a kdy je magnetem ”měkkým“. Dle [26] by měl být tento přechod doprovázen skokovou změnou saturované magnetizace, já jsem ale nic takového při měření nepozorovala. Vzorky v práci [26] pravděpodobně obsahovaly zbytky z yttritího granátu, který byl výchozí látkou pro jejich přípravu, což mohlo ovlivnit právě hodnotu saturované magnetizace. V mém případě je hodnota saturované magnetizace pro všechny teploty přibližně stejná, ale při 300 K se nepatrně snižuje, což je důsledkem typického chování magneticky uspořádaných látek.

Pro lepší názornost hysterezního chování vzorku Fe100B *fixed* jsem graficky vynesla průběhy teplotních závislostí koercitivity a remanence. Tyto průběhy teplotní závislosti jsou zobrazeny na Obrázcích 4.4 a 4.5.



Obrázek 4.4: Průběh teplotní závislosti koercitivity vzorku Fe100B fixed.



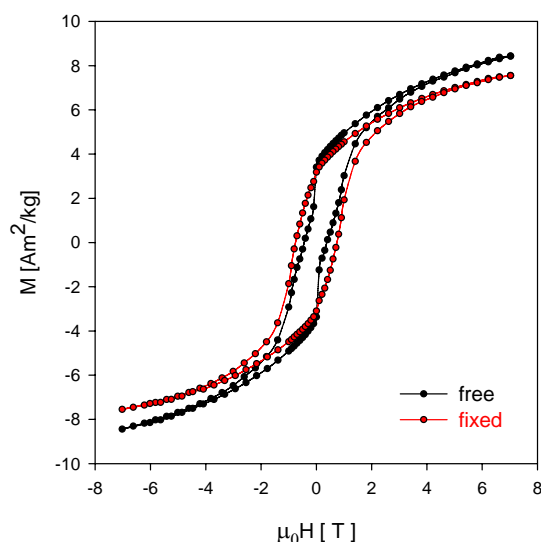
Obrázek 4.5: Průběh teplotní závislosti remanence vzorku Fe100B fixed.

Při poklesu teploty na 200K se nejprve lehce zvyšuje koeritivita i remanence. Při 100 K už je koeritivita výrazně nižší přičemž remanence klesá podstatně méně. Při 10K je koeritivita sice nižší než při 200 K či 300 K, ale také je vyšší než v případě teploty 100 K. Remanence při této teplotě zůstává přibližně stejná jako v případě 100 K. Důvodem výrazné změny koercitivty a remanence mezi 200 K a 100 K je právě magnetický přechod mezi CAF1, což je stav s vysokou hodnotou koercitivty, a stavem CAF2, což je stav s výrazně menší hodnotou koercitivty. Opětovné zvýšení hodnot těchto veličin při nízké teplotě je znovu důsledkem typického chování magneticky uspořádaných látek, kdy je v důsledku snížení dezorientačního tepelného pohybu magnetických momentů při nízké teplotě hodnota koercitivty vyšší než při teplotě vysoké (například při pokojové teplotě).

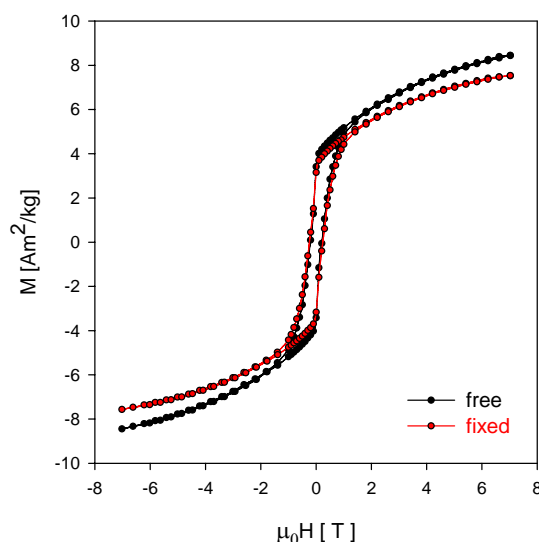
Porovnání vzorků *free* a *fixed*

Magnetické chování vzorků ve stavech *free* a *fixed* bylo velmi odlišné. Nejvíce patrné to je na hysterezních smyčkách těchto stavů vzorku - smyčky vzorku *free* byly "přiškrčené" oproti smyčkám vzorku *fixed*. Hysterezní smyčky vzorku *free* a *fixed* pro různé teploty (10 K, 100 K, 200 K a 300 K) jsou zobrazeny na Obrázcích 4.6, 4.7, 4.8 a 4.9.

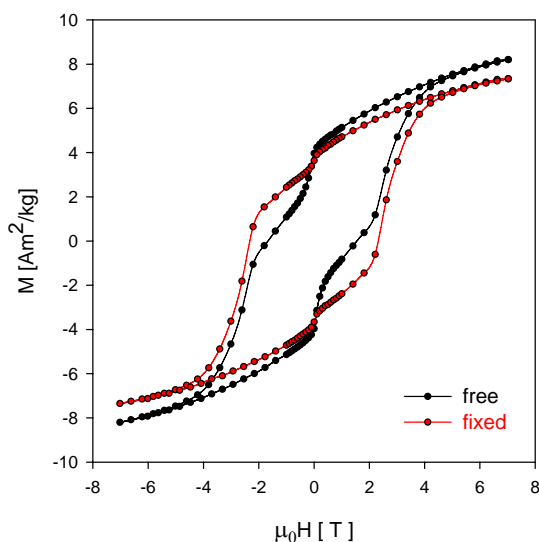
Toto "přiškrčení" je spojeno s odlišnou hodnotou koercitivty a remanence vzorku v jednotlivých stavech, neboť se nachází právě v oblasti kolem nulové hodnoty magnetického pole a magnetizace. Vzorek ve stavu *fixed* má výrazně vyšší koercitivitu než vzorek ve stavu *free*. Naopak vyšší hodnotu remanence má vzorek ve stavu *free*, ale její rozdíl oproti hodnotě remanence vzorku ve stavu *fixed* je na úrovni chyby měření, takže se nedá jednoznačně určit, zda má vyšší hodnotu opravdu vzorek ve stavu *free*, nebo jestli mají oba stavy hodnotu remanentní magnetizace srovnatelnou.



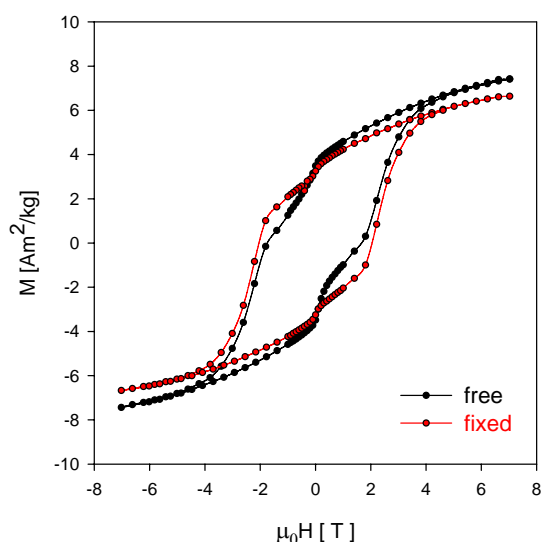
Obrázek 4.6: Hysterezní smyčky vzorků *free* a *fixed* při teplotě 10 K.



Obrázek 4.7: Hysterezní smyčky vzorků *free* a *fixed* při teplotě 100 K.



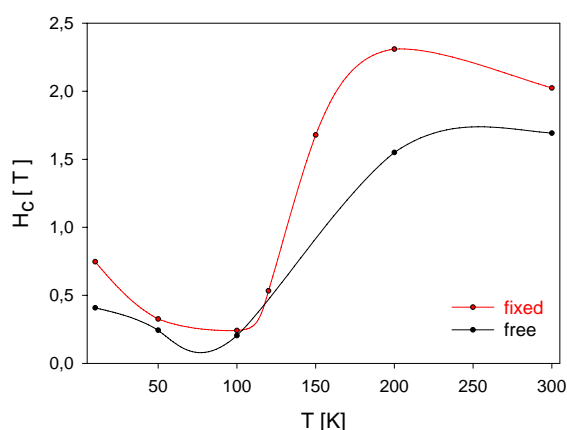
Obrázek 4.8: Hysterezní smyčky vzorků *free* a *fixed* při teplotě 200 K.



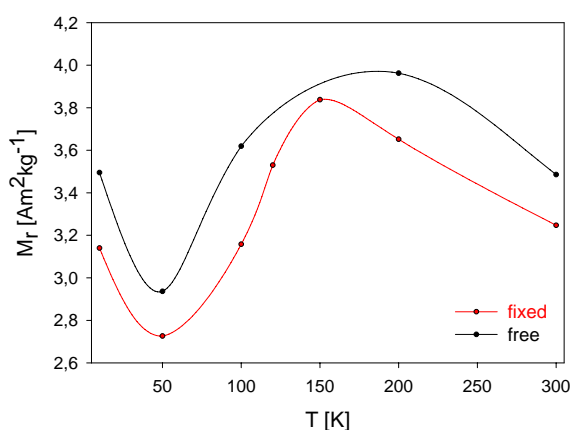
Obrázek 4.9: Hysterezní smyčky vzorků *free* a *fixed* při teplotě 300 K.

Co se týče saturované magnetizace, tak z Obrázků 4.6, 4.7, 4.8 a 4.9 by mohlo plynout, že její hodnota je vyšší pro vzorek ve stavu *free*. Bohužel to ale nemůžu s určitostí říci, neboť při měření nebylo použito dostatečně silné magnetické pole. Přesto z dosavadního průběhu hysterezních smyček (do hodnoty magnetického pole 7 T) můžeme alespoň rámcově usoudit, že pokud by nedošlo k žádné výrazné změně průběhu jednotlivých magnetizačních křivek, byla by hodnota saturované magnetizace vzorku ve stavu *free* vyšší než hodnota vzorku ve stavu *fixed*.

Pro lepší názornost hysterezního chování jednotlivých stavů vzorku Fe1100B jsem opět graficky vynesla průběhy teplotních závislostí koercitivity a remanence. Tyto průběhy teplotních závislostí jsou zobrazeny na Obrázcích 4.10 a 4.11.



Obrázek 4.10: Průběh teplotní závislosti koercitivity vzorků *free* a *fixed*.



Obrázek 4.11: Průběh teplotní závislosti remanence vzorků *free* a *fixed*.

Z těchto obrázků je jasně patrné vyložené odlišné hysterézni chování obou stavů vzorku - tedy vyšší koercitivita stavu *fixed* a vyšší remanence stavu *free*. Mezi teplotami 120 K a 100 K je v Obrázku 4.10 vyšší hodnota koercitivity pro vzorek *free*. To je s největší pravděpodobností dáno tím, že u vzorku *fixed* jsem proměřila hysterézni chování při více teplotách než u vzorku *free* a průběh závislosti vzorku ve stavu *free* je tedy oproti průběhu závislosti ve stavu *fixed* nepřesný. Pokud by byly pro vzorek ve stavu *free* proměřeny hysterézni smyčky i při teplotách 120 K a 150 K, křivky by se s největší pravděpodobností neprotlnuly. Pro základní porovnání chování koercitivity a remanence jsou však proměřené průběhy teplotní závislosti koercitivity a remanence dostatečné.

Nanokrystaly $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nemají ideálně kulový tvar, ale jsou podlouhlé (mají tvar elipsoidu). Navíc by měly být dostatečně malé na to, aby, v případě kdy jsou v pole indukovaném feromagnetickém či ferimagnetickém stavu, vykazovaly monodoménovou strukturu (viz strana 24), přičemž směr snadné magnetizace těchto částic by byl shodný s nejdelší osou elipsoidu (největším rozměrem částice). Díky této skutečnosti se nanočástice při přiložení vnějšího magnetického pole mohou natáčet tak, aby jejich směr snadné magnetizace korespondoval se směrem magnetického pole. Toto uspořádání by odpovídalo vzorku ve stavu *free*, kdy není částicím v jejich pohybu nijak bráněno. Naopak částice vzorku ve stavu *fixed* jsou vzájemně "slepené" a pohyb jim je znemožněn. Z těchto odlišných uspořádání vzorku ve stavech *free* a *fixed* potom plyne odlišné hysterézni chování obou stavů vzorku.

Částice vzorku ve stavu *fixed* jsou proti svému pohybu fixovány a tak se nemohou natáčet tak, aby jejich směr snadné magnetizace korespondoval se směrem magnetického pole, což vede k nižší hodnotě remanentní a saturované magnetizace vzorku v tomto stavu. Naopak tím, že se částice ve vzorku ve stavu *free* volně natáčet mohou, se magnetizace vzorku zvyšuje poměrně výrazně i v relativně slabém magnetickém poli, což vede ke snížení hodnoty koercitivity. Samozřejmě i ve vzorku ve stavu *fixed* zůstává určitá část částic proti svému pohybu nefixovaná (lepidlo "nezateče" všude), a tak jsou i hysterézni smyčky vzorku ve stavu *fixed* lehce "přiškrčené". Ale oproti smyčkám vzorku ve stavu *free* je toto "přiškrčení" minimální. Potenciálním vysvětlením je i přítomnost malého podílu superparamagnetické fáze ve vzorku.

Další okolnost, která by teoreticky mohla mít na hysterézni chování vzorku ve stavech *free* a *fixed* vliv, je případné nehomogenní rozptýlení nanokrystalů $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v matici SiO_2 . Pokud by byl průběh experimentu takový, kdy bychom magnetické vlastnosti vzorku Fe1100B nejdříve naměřili ve stavu *free*, pak bychom ten samý vzorek zafixovali a proměřili magnetické vlastnosti ve stavu *fixed*, pak by případné nehomogenní rozptýlení nanokrystalů v matici nemělo vliv na odlišnosti hysterézniho chování těchto dvou stavů vzorku. Jelikož však experiment probíhal tak, že jsme nejdříve proměřili magnetické vlastnosti jednoho vzorku Fe1100B ve stavu *free* a poté jsme proměřili magnetické vlastnosti jiné části téhož vzorku Fe1100B ve stavu *fixed*, pak toto nehomogenní rozptýlení vliv na odlišnost hysterézniho chování jednotlivých stavů mít mohlo. V Obrázcích 4.6, 4.7, 4.8 a 4.9 je vynesena závislost hmotnostní magnetizace na poli. V případě, že by jeden vzorek obsahoval větší množství nanokrystalů $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na hmotnostní jednotku než druhý, by se hodnota saturované magnetizace a koercitivity obou vzorků mohla nepatrně lišit.

O tom, která z těchto domněnek o původu odlišného hysterezního chování vzorku ve stavech *free* a *fixed* je správná nemohu s daty, které mám k dispozici, rozhodnout. Mohla bych tak učinit například v případě, kdy by se změřily magnetické vlastnosti několika volných (*free*) nebo několika zafixovaných (*fixed*) vzorků, které by se vždy v jedné skupině (zvláště vzorky ve stavu *free* a zvláště vzorky ve stavu *fixed*) mezi sebou porovnály. Pokud by se proměřil dostatečný počet vzorků, případné nehomogenní rozložení nanokrystalů v matici by se zákonitě muselo projevit v různém počtu nanokrystalů $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v jednotlivých vzorcích. Pokud by tedy vzorky v jednotlivých skupinách vykazovaly stejné odchylky v hysterezním chování, jaké byly popsány výše, znamenalo by to, že tyto odchylky nejsou způsobeny fixováním či nefixováním jednotlivých částic proti svému pohybu v magnetickém poli, ale nehomogenním rozptýlením nanokrystalů $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v matici SiO_2 .

Další možnost, jak bychom mohli určit, jaká z těchto dvou okolností je pravým důvodem odlišného hysterezního chování jednotlivých stavů vzorku, by bylo naměření magnetických vlastností jednoho vzorku ve stavu *free*, pak tento vzorek zafixovat a naměřit magnetické vlastnosti ve stavu *fixed*. Pokud by magnetické vlastnosti těchto stavů jednoho vzorku Fe1100B vykazovaly stejné odchylky v hysterezním chování, jaké byly popsány výše, znamenalo by to, že pravým důvodem těchto odchylek je fixování či nefixování jednotlivých částic proti svému pohybu v magnetickém poli. Pokud by tyto vlastnosti nevykazovaly, znamenalo by to, že pravým důvodem těchto odchylek je nehomogenní rozdělení nanokrystalů v matici.

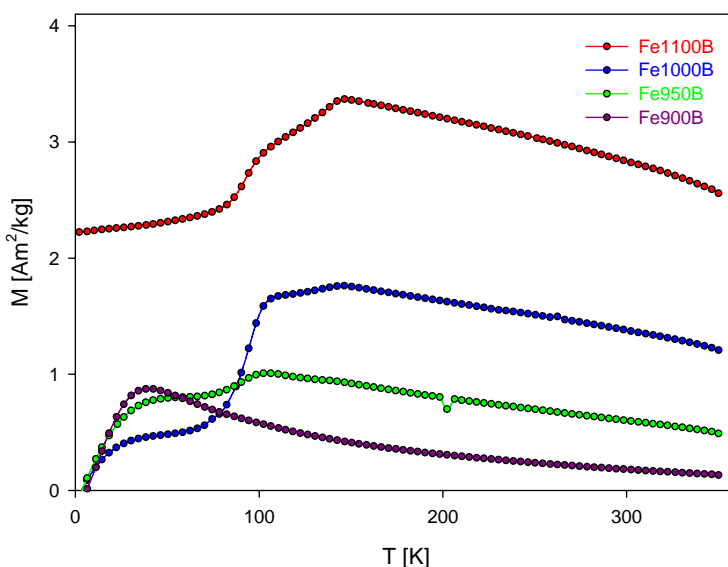
Dále by bylo vhodné proměřit ve stavu *free* a *fixed* i ostatní vzorky a porovnat jejich naměřené magnetické vlastnosti, aby se zjistilo, zda se toto odlišné hysterezní chování těchto dvou stavů vzorku vyskytuje pouze u vzorku Fe1100B, který obsahuje nejvyšší podíl fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nebo zda se vyskytuje i u vzorků ostatních.

4.2. Porovnání čistých (nedopovaných) vzorků

V této podkapitole se budu věnovat porovnání magnetických vlastností jednotlivých čistých vzorků Fe900B, Fe950B, Fe1000B a Fe1100B. Jak je již jasně patrné z charakterizace vzorků pomocí práškové rentgenové difrakce (viz strana 33), rentgenové záznamy jednotlivých vzorků se velmi odlišují, což je dáno tím, že mají odlišné podíly jednotlivých fází ve vzorku a hlavně různou velikost nanočástic. Měření, jejichž výsledky jsou v této podkapitole prezentovány, byly provedeny u vzorků ve stavu *fixed*.

Teplotní závislost magnetizace

Pro všechny vzorky jsem měřila teplotní závislost magnetizace ve vnějších magnetických polích 0,01 T a 1 T. Průběhy naměřených teplotních závislostí magnetizace pro jednotlivé vzorky ve vnějším magnetickém poli 0,01 T jsou zobrazeny na Obrázku 4.12.



Obrázek 4.12: Průběh teplotních závislostí magnetizace jednotlivých vzorků při vnějším magnetickém poli 0,01 T.

Na Obrázku 4.12 je jasně patrná kvalitativní změna v teplotní závislosti magnetizace pro jednotlivé vzorky. Teplotní závislost magnetizace vzorku Fe1100B jsem detailně popisovala v předchozí kapitole (viz strana 40), takže zde jen shrnu, že tato teplotní závislost se vyznačuje přechodem mezi dvěma magnetickými stavy CAF1 a CAF2, který se realizuje pomocí několika dílčích přechodů v teplotním rozmezí 145 K až 80 K. Tento přechod je spojen se zmenšením koerzivity vzorku, je to tedy přechod mezi "tvrdým" magnetem a "měkkým" magnetem. U vzorku Fe1000B je tento přechod zachován, sklon klesání magnetizace se však v první části přechodu (mezi 145 K a 100 K) snižuje, zatímco v druhé části přechodu (mezi 100 K a 80 K) se sklon klesání zvyšuje. Dalším jevem, kterým se teplotní závislost magnetizace vzorku Fe1000B liší od závislosti vzorku Fe1100B, je přítomnost "hrbolu" v oblasti mezi 80 K a 2 K.

Na vznik "hrbolu" má pravděpodobně vliv podíl částic v superparamagnetické fázi (ve fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), který tento vzorek také obsahuje. K tomuto tvrzení mě vede fakt, že se tento "hrbol" podobá průběhu teplotní závislosti superparamagnetické fáze, který je zobrazen na Obrázku 2.16 na straně 26.

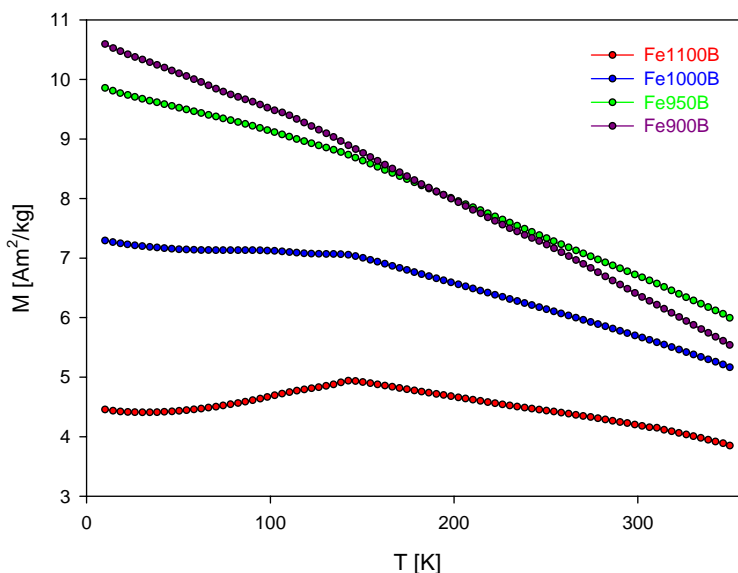
Průběh teplotní závislosti magnetizace vzorku Fe950B je již od průběhu závislosti pro vzorek Fe1100B dosti odlišný. Úplně mizí zlom při teplotě 145 K a následné klesání magnetizace v oblasti od 145 K do 100 K (tedy první část magnetického přechodu). Zlom při teplotě 100 K (tedy druhá část magnetického přechodu) zůstává, ale hodnota magnetizace je při této teplotě již téměř shodná s hodnotou magnetizace v maximu "hrbolu" (u vzorku Fe1000B byla hodnota magnetizace v maximu "hrbolu" výrazně menší než hodnota magnetizace při teplotě 100 K). Toto maximum se navíc přesunulo k hodnotě teploty rovné 40 K. Tato změna v průběhu teplotní závislosti magnetizace je dána tím, že vzorek Fe950B má oproti vzorku Fe1100B mnohem menší podíl fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, zato má ale větší podíl částic ve fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - tedy v superparamagnetické fázi. Proto vzorek vykazuje takové chování magnetizace s teplotou, které je "hybridem" mezi chováním superparamagnetickým a chováním fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, které bylo popsáno v předchozí kapitole. Teplotní závislost magnetizace vzorku Fe900B již nevykazuje žádnou podobnost se závislostí vzorku Fe1100B. Magnetický přechod již chybí úplně a vzorek vykazuje chování typické pro látky v superparamagnetickém stavu. Toto chování odpovídá tvrzení, že je tento vzorek tvořen téměř výhradně fází $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Z Obrázku 4.12 je dále patrné, že maximum teplotní závislosti vzorku Fe900B se nachází téměř přesně v místě, kde se objevil "hrbol" u závislosti vzorku Fe1000B a kde se tento "hrbol" zvýšil u závislosti vzorku Fe950B. To potvrzuje předchozí domněnku, že tento "hrbol" má původ v superparamagnetickém chování fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, kterou oba vzorky pravděpodobně obsahují, přičemž z jeho velikosti je jasné, že vzorek Fe1000B musí obsahovat méně superparamagnetické fáze než vzorek 950B, neboť "hrbol" se u vzorku Fe1000B projevuje výrazně méně než u vzorku Fe950B.

Z měření teplotní závislosti magnetizace jednotlivých vzorků při vnějším magnetickém poli 0,01 T tedy získávám potvrzení domněnky o fázovém složení jednotlivých vzorků, nastíněné v experimentální části na straně 35. Vzorek Fe1100B vykazuje klasický průběh teplotní závislosti magnetizace pro fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tak jak je popsána v [26, 30]. Z toho tedy plyne, že převážná většina částic tvořících tento vzorek bude v této fázi. Naopak vzorek Fe900B vykazuje klasický průběh teplotní závislosti magnetizace superparamagnetické fáze. Z toho pak plyne, že tento vzorek z převážné části tvoří částice ve fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Průběhy teplotní závislosti magnetizace vzorků Fe1000B a 950B jsou někde mezi těmito krajními případy, přičemž průběh závislosti vzorku Fe1000B je více podobný průběhu závislosti vzorku Fe1100B. Z toho plyne, že oba tyto vzorky jsou tvořeny oběmi fázemi (žádná z těchto fází netvoří výraznou většinu vzorku), přičemž ve vzorku Fe1000B převažuje fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a ve vzorku Fe950B převažuje fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Na závěr bych ještě ráda probrala fakt, že zatímco magnetizace vzorků Fe1000B, Fe950B a Fe900B je při teplotě 2 K nulová tak závislost pro vzorek Fe1100B je pro teplotu 2 K rovna cca $2 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$.

Tento jev mohl být způsoben dřívějším zmagnetováním vzorku. K tomu mohlo dojít například tak, že se náhodou povedlo ho při pokojové teplotě zafixovat už v lehce uspořádaném stavu, kdy měla většina částic svůj směr snadné magnetizace natočen jedním směrem, a tím již měl vyšší spontánní magnetizaci, než kdyby byly částice natočeny náhodně.

Na Obrázku 4.13 jsou zobrazeny průběhy naměřených teplotních závislostí magnetizace pro jednotlivé vzorky ve vnějším magnetickém poli 1 T.

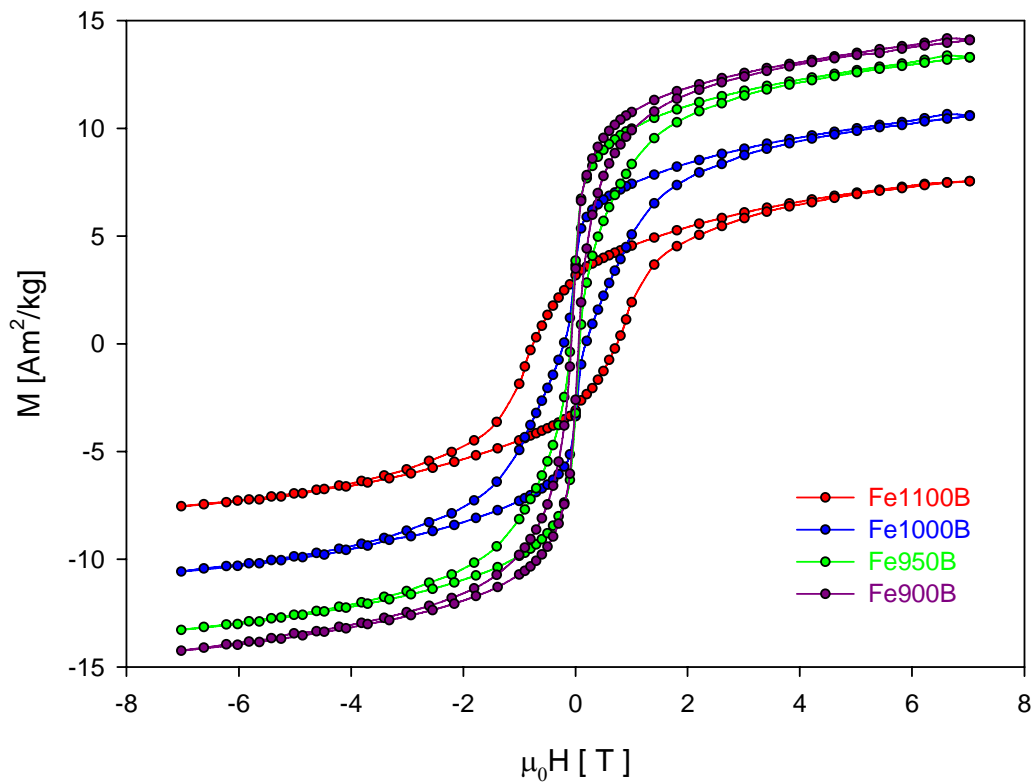


Obrázek 4.13: Průběh teplotních závislostí magnetizace jednotlivých vzorků při vnějším magnetickém poli 1 T.

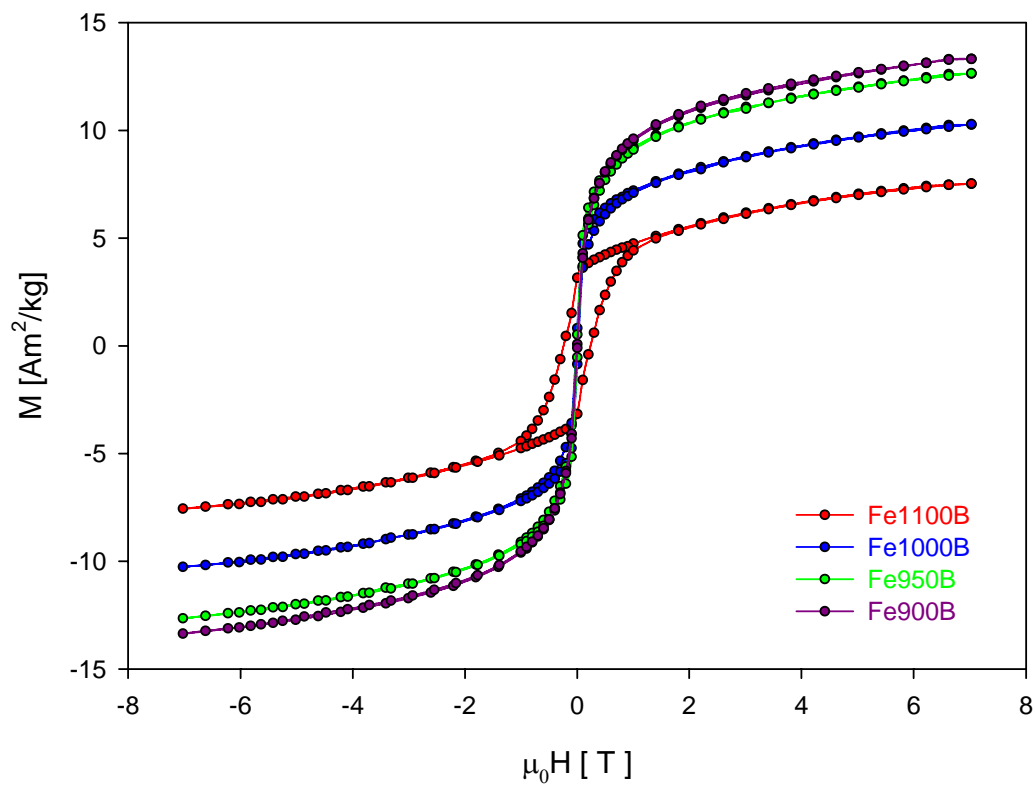
Z Obrázku 4.13 je jasně patrné, že při magnetickém poli 1 T se vzorky Fe1100B a Fe1000B chovají ve vyšších teplotách jako antiferomagnetik, zatímco při nižších teplotách jsou již zřejmě v polem indukovaném feromagnetickém stavu. Naopak chování vzorků Fe950B a Fe900B jsou podobné chování feromagnetu, vykazují tzv. polem indukovaný feromagnetismus. Při ještě silnějším magnetickém poli než je 1 T by i vzorky Fe1100B a Fe1000B přešly pro všechny teploty do polem indukovaného feromagnetického stavu

Hysterezní chování

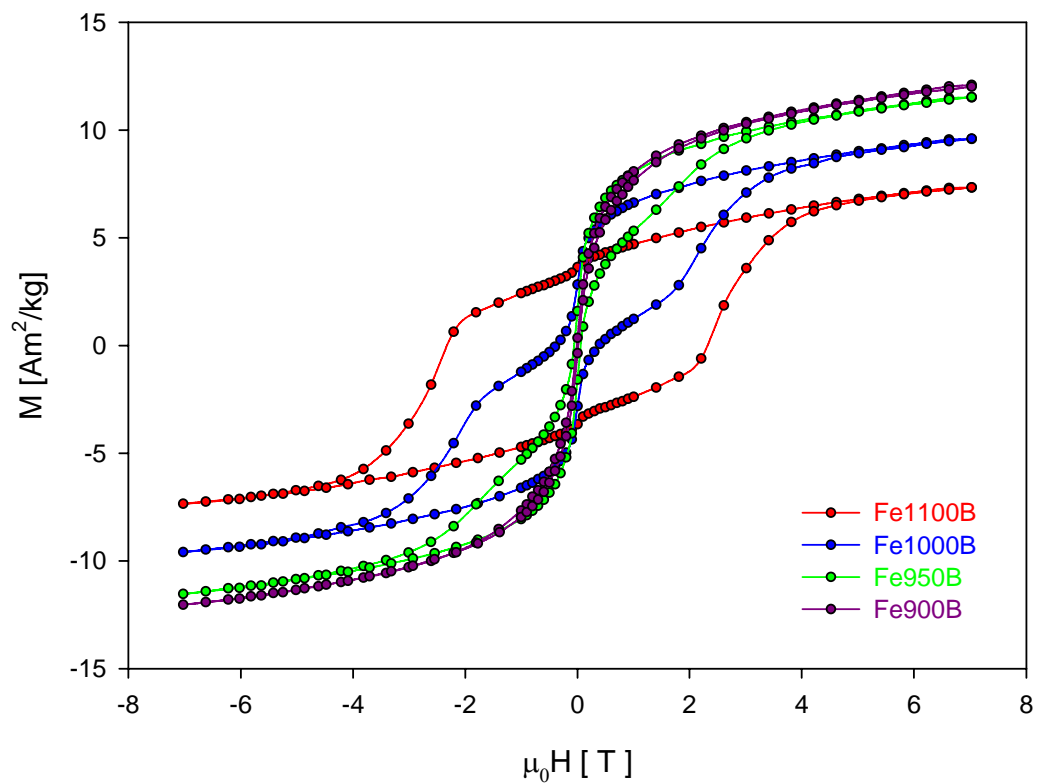
Rozdílnost magnetického chování jednotlivých vzorků budu dále prezentovat na jejich hysterezním chování. Na Obrázcích 4.14, 4.15, 4.16 a 4.17 na dalších dvou stranách jsou zobrazeny průběhy hysterezních smyček jednotlivých vzorků při různých teplotách (10 K, 100 K, 200 K a 300 K). Z těchto obrázků je již na první pohled patrné odlišné chování jednotlivých vzorků. Nejvyšší hysterezní smyčky (téměř bez "přiškrčení") s nejvyšší koercitivitou má vzorek Fe1100B, jehož chování jsem detailněji rozebírala v předchozí podkapitole. To opět dobře koresponduje s prezentovaným tvrzením, že se tento vzorek skládá hlavně z fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, neboť hodnota koercitivity při pokojové teplotě $H_c \approx 2T$ je shodná s hodnotou naměřenou pro tuto fázi v [13].



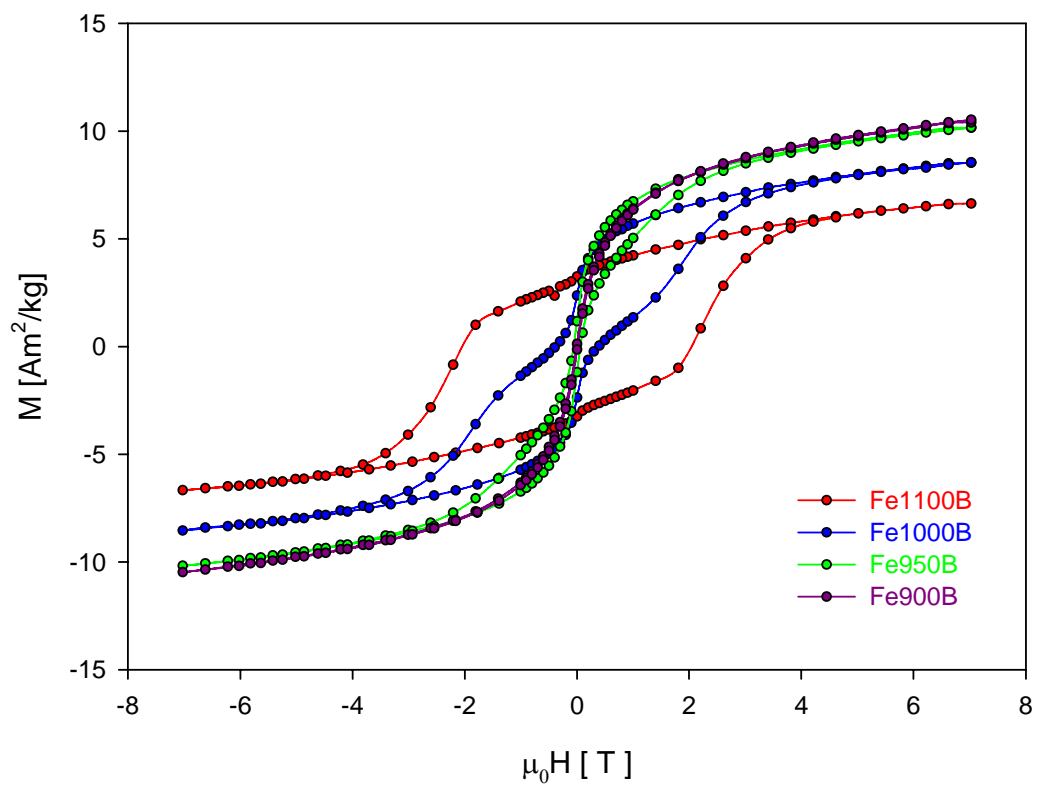
Obrázek 4.14: Hysterezní smyčky jednotlivých vzorků při teplotě 10 K



Obrázek 4.15: Hysterezní smyčky jednotlivých vzorků při teplotě 100 K



Obrázek 4.16: Hysterezní smyčky jednotlivých vzorků při teplotě 200 K



Obrázek 4.17: Hysterezní smyčky jednotlivých vzorků při teplotě 300 K

Dle [35] způsobuje přítomnost superparamagnetické fáze ve vzorku "přiškrčení" hysterezní smyčky, které je mnohem výraznější než to, které je způsobené možným pohybem částic u nezafixovaného vzorku, které jsem diskutovala v předešlé kapitole. To, že u hysterezních smyček vzorku Fe1100B žádné výraznější "přiškrčení" pozorovatelné není tedy opět potvrzuje výše uvedené tvrzení o nepřítomnosti superparamagnetické fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vzorku Fe1100B. Hysterezní smyčky vzorku Fe1100B dále vykazují změny remanence a koercitivity s teplotou, které byly detailněji popsány v předešlé podkapitole. Hodnota saturevané magnetizace vzorku se s teplotou téměř nemění. Jediná teplota, při které má vzorek odlišnou saturevanou magnetizaci je 300K, přičemž její hodnota pro tuto teplotu je nižší než pro teploty ostatní. Důvod tohoto snížení saturevané magnetizace jsou uvedeny v předešlé podkapitole.

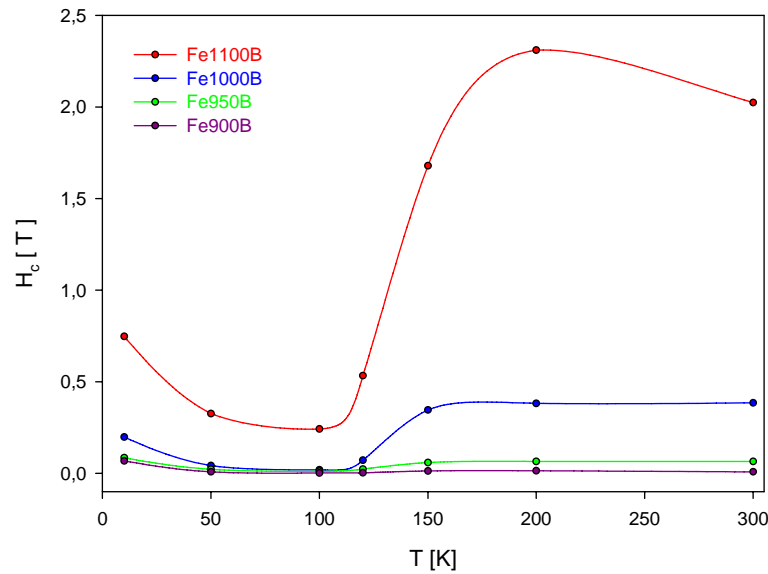
"Přiškrčení" vlivem přítomnosti superparamagnetické fáze je velmi dobře patrné na hysterezních smyčkách vzorků Fe1000B a Fe950B, které obsahují jak zkoumanou fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tak právě superparamagnetickou fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Vlivem tohoto "přiškrčení" mají při pokojové teplotě mnohem menší hodnotu koercitivity než vzorek Fe1100B. I u vzorků Fe1000B a Fe950B je s poklesem teploty jasně patrná změna koercitivity, avšak opět vlivem "přiškrčení" není tato změna tak markantní jako v případě Fe1100B. Při teplotě 100 K mají smyčky obou vzorků tvar podobný smyčkám superparamagnetického vzorku. Hodnota saturevané magnetizace vzorků Fe950B a Fe1000B se s teplotou mění, přičemž nejvyšší hodnota je pro teplotu 10 K a nejnižší pro teplotu 300 K, vždy jsou však obě vyšší než hodnota saturevané magnetizace vzorku Fe1100B a navíc je vždy saturevaná magnetizace vzorku Fe950B vyšší než hodnota pro vzorek Fe1000B. Vyšší hodnota saturevané magnetizace u vzorků Fe1000B a Fe950B opět dobře koresponduje s tvrzením, že tyto vzorky obsahují určitý podíl částic v superparamagnetické fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, přičemž Fe950B obsahuje větší podíl než Fe1000B. Hysterezní chování superparamagnetického materiálu totiž vykazuje kromě malé hodnoty koercitivity a remanence také vysokou hodnotu saturevané magnetizace.

Hysterezní smyčky vzorku Fe900B mají tvar typický pro superparamagnetickou fázi (viz strana 26) - hodnoty koercitivity a remanence jsou téměř nulové, zatímco hodnota saturevané magnetizace je výrazně vyšší než u ostatních vzorků. Výraznější koercitivitu a remanenci začíná vzorek mít až při nízkých teplotách, kdy přechází do blokovaného stavu. Tento fakt dokládá například obrázek smyček odpovídajícím teplotě 10 K (Obrázek 4.14), kde již je vidět nepatrné rozšíření hysterezní smyčky vzorku. Tyto skutečnosti tedy opět potvrzují výsledky vyplývající z charakterizace vzorků pomocí práškové rentgenové difrakce - tedy to, že se vzorek Fe900B skládá téměř výhradně ze superparamagnetické fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Saturevaná magnetizace vzorku se opět s teplotou mění a to tak, že maximální je pro teplotu 10 K a minimální je opět pro pokojovou teplotu. Avšak pro všechny měřené teploty je hodnota saturevané magnetizace tohoto vzorku výrazně vyšší než hodnota pro vzorky ostatní, což je dáno právě nejvyšším obsahem superparamagnetické fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ze všech vzorků.

K hysterezním smyčkám vzorků bych na závěr ještě ráda dodala, že hodnotu saturevané magnetizace jsem pouze odhadovala z průběhu magnetizačních křivek jednotlivých vzorků.

Při měření magnetických vlastností vzorku SQUIDovým magnetometrem totiž nebylo použito dostatečně silné magnetické pole na to, aby došlo k nasycení vzorku, čímž bychom dostali skutečnou hodnotu saturované magnetizace. Z proměřených průběhů hysterezních smyček je však docela dobře možné odhadnout alespoň přibližné chování jednotlivých vzorků v nasycení a velikostní poměr jejich maximálních magnetizací v magnetickém poli 7 T při různých teplotách.

Pro lepší názornost hysterezního chování jednotlivých vzorků jsem vynesla teplotní závislost koercitivity a remanence pro jednotlivé vzorky. Na Obrázku 4.18 je vynesena průběh teplotní závislosti koercitivity těchto vzorků. Jsou zde vyneseny také hodnoty pro teploty 50 K, 120 K a 150 K, jejichž hysterezní smyčky byly také naměřeny.



Obrázek 4.18: Teplotní závislost koercitivity jednotlivých vzorků

Z Obrázku 4.18 je jasně patrný odlišný průběh teplotní závislosti koercitivity pro jednotlivé vzorky. Minimum koercitivity se pro vzorek Fe1100B nachází kolem teploty 100 K. Toto minimum je spojeno právě s přechodem fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mezi "tvrdým" magnetem při teplotě nad 145 K a "měkkým" magnetem pod teplotou 80 K. Opětovný nárůst koercitivity při teplotách nižších než 100 K je pak dán pouze očekávaným chováním magneticky uspořádaných látek, kdy je z důvodu menšího dezorientačního tepelného pohybu magnetických momentů koercitivita vzorku vyšší pro nižší teploty. Nad teplotou 100 K převládá vzrůst koercitivity spojený s přechodem mezi stavy CAF1 a CAF2 (viz podkapitola Fe1100B, strana 40) při teplotách mezi 80 K a 145 K. K maximu koercitivity dochází až při teplotě 200 K. Při dalším růstu teploty koercitivita dle očekávání klesá.

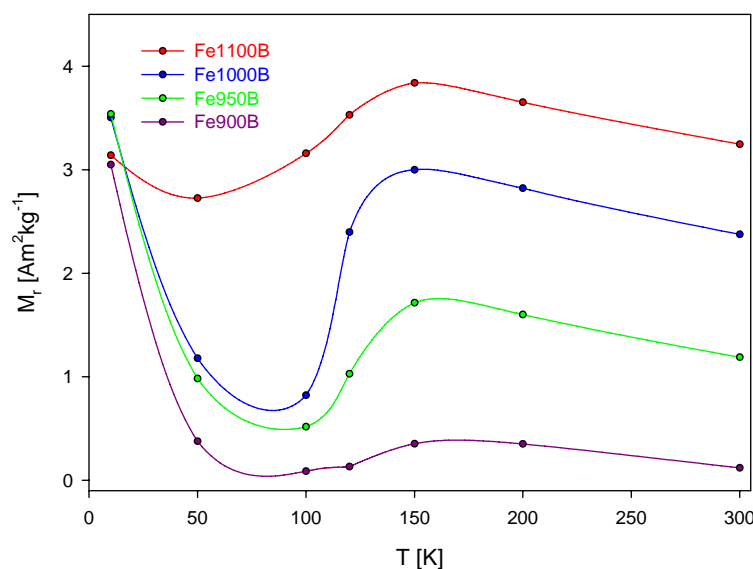
Obdobné chování koercitivity jako vzorek Fe1100B vykazuje také vzorek Fe1000B, přičemž změny koercitivity již nejsou tak výrazné. Tyto méně výrazné změny koercitivity jsou dány menším obsahem fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a nezanedbatelným podílem částic v superparamagnetické fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vzorku Fe1000B.

Právě superparamagnetická fáze zřejmě způsobuje ono "přiškrvení" hysterezní smyčky tohoto vzorku v oblasti slabých magnetických polí a vede ke snížení hodnoty koercitivity tohoto vzorku oproti vzorku Fe1100B, který neobsahuje žádný podíl fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Přítomnost této fáze ve vzorku Fe1000B dále vede k výraznějšímu zvýšení koercitivity tohoto vzorku v nízkých teplotách než je tomu u vzorku Fe1100B. Pod teplotou blokace totiž i superparamagnetická fáze ve vzorku již vykazuje určitou hodnotu koercitivity, která se přidává ke koercitivě, jež má fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Proto je zvýšení koercitivity vzorku v nízkých teplotách při pohledu na celý průběh teplotní závislosti koercitivity výraznější než v případě vzorku Fe1100B, i když je její hodnota stále výrazně menší než u vzorku Fe1100B.

Průběh teplotní závislosti koercitivity vzorku Fe950B je již velmi nepodobný průběhu závislosti pro vzorek Fe1100B. Z pokojové teploty 300 K k teplotě 100 K klesá závislost jen velmi pozvolna, což je dáno částečným vymizením magnetického přechodu mezi stavy CAF1 a CAF2, který se nachází u Fe1100B mezi teplotami 145 K a 80 K. I tato závislost však má své minimum při teplotě 100K a pak se opět hodnota koercitivity zvyšuje. To je dáno opět jako u vzorku Fe1000B částečně klasickým chováním malého podílu částic ve fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a částečně tím, že pod teplotou blokace již vykazuje určitou koercitivitu i superparamagnetická fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jež je ve vzorku převažující. Zvýšení koercitivity pro nízké teploty je opět vzhledem k celkovému průběhu teplotní závislosti vzorku velmi výrazné.

Průběh teplotní závislosti koercitivity vzorku Fe900B je již typickým chováním teplotní závislosti koercitivity superparamagnetického vzorku. Koercitivita je od 300 K až do teploty cca 50 K téměř nulová a pod ní se poměrně výrazně zvyšuje. To znamená že pod touto teplotou se vzorek dostává do blokováného stavu. Z toho tedy mohu usoudit, že teplota blokace fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, která je výrazně dominantní složkou vzorku Fe900B, bude někde kolem této teploty, tedy kolem 50 K.

Na Obrázku 4.19 je vynesena průběh teplotní závislosti remanence těchto vzorků.



Obrázek 4.19: Teplotní závislost remanence jednotlivých vzorků

Z Obrázku 4.19 je jasně patrný odlišný průběh remanence pro jednotlivé vzorky obdobný odlišnému průběhu koercitivity. Teplotní závislost remanence vzorku Fe1100B má opět průběh očekávaný pro fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - remanence má minimum při teplotě 50 K a pro nižší teploty opět stoupá. Při teplotách nad 50 K převažuje zvýšení remanence v důsledku magnetického přechodu mezi CAF1 a CAF2 a remanence vykazuje maximum při 150 K. Při dalším růstu teploty už remanence opět klesá. Remanence vzorku Fe1000B má obdobný teplotní průběh jako remanence vzorku Fe1100B, ale minimum vykazuje mezi 50 K a 100 K a maximum vykazuje při nízkých teplotách (10 K). To je dáno přítomností superparamagnetické fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vzorku, jejíž remanence pod teplotou blokace výrazně stoupá a zvyšuje tak celkovou remanenci tohoto vzorku oproti celkové remanenci vzorku Fe1100B, která je dána pouze remanencí fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Obdobné chování jako vzorek Fe1000B vykazuje také remanence vzorku Fe950B, což je opět dáno přítomností superparamagnetické fáze. Hodnota remanence ve vysokých teplotách je samozřejmě nižší než u vzorku Fe1000B, což je opět důsledkem menšího podílu částic ve fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v tomto vzorku. Vzorek Fe900B, který tvoří téměř výhradně částice v superparamagnetické fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazuje při teplotách nad 50 K velmi malou a téměř konstantní hodnotu remanence, ale pod touto teplotou hodnota opět výrazně stoupá, přestože nedosahuje hodnot pro vzorky Fe1100B, Fe1000B a Fe950B. To je opět dáno superparamagnetickým chováním vzorku. Z Obrázku je tedy jasně patrné, že nejvyšších hodnot remanence v nízkých teplotách dosahují vzorky, které jsou tvořeny výraznými podíly obou fází, zatímco při vysokých teplotách má logicky nejvyšší hodnotu vzorek tvořený z převážné většiny fází $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Průběhy teplotních závislostí remanence také potvrzují domněnku o hodnotě teploty blokace fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, která by se měla nacházet někde kolem 50 K, neboť od této teploty vzrůstá výrazně nejen koercitivita ale i remanence vzorků tvořených touto fází.

Hysterezní chování, stejně jako předtím teplotní závislost magnetizace, tedy potvrzuje tvrzení o fázovém složení jednotlivých vzorků. Vzorek Fe1100B vykazuje hysterezní chování charakteristické pro fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - tedy vysokou hodnotu koercitivity a remanence při vysoké teplotě a "nepřiškrčený" tvar hysterezních smyček, což jasně dokazuje, že tento vzorek neobsahuje významné množství superparamagnetické fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a že ze všech měřených vzorků obsahuje nejvyšší podíl částic ve fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Naopak vzorek Fe900B vykazuje hysterezní chování typické pro superparamagnetickou fázi - tedy minimální koercitivitu a remanenci a vysokou saturaci za vyšších teplot a vzrůst koercitivity a remanence při teplotách nižších (pod teplotou blokace). Z průběhů teplotních závislostí koercitivity a remanence je možné přibližně určit teplotu blokace fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jejíž podíl je ve vzorku prokazatelně nejvyšší, jako teplotu přibližně 50 K. Hysterezní chování vzorků Fe1000B a Fe950B je určitým "hybridem" mezi chováním vzorků Fe1100B a Fe900B. Hysterezní smyčky těchto vzorků jsou "přiškrčené" což svědčí o přítomnosti superparamagnetické fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vzorcích, přičemž vzorek Fe950B obsahuje evidentně větší podíl této fáze než vzorek Fe1000B. Pro přítomnost superparamagnetické fáze mluví také výrazné zvýšení koercitivity a remanence v nízkých teplotách a vyšší hodnota saturované magnetizace. Nadále však vykazují i teplotní závislosti koercitivity a remanence charakteristické pro fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a také jejich hysterezní smyčky se při většině teplot podobají (až na "přiškrčení") tvarem hysterezním křivkám fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Proto i tato měření potvrzují fakt, že tyto dva vzorky obsahují obě fáze oxidu železitého, přičemž ve vzorku Fe1000B má větší podíl fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a ve vzorku Fe950B má větší podíl fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

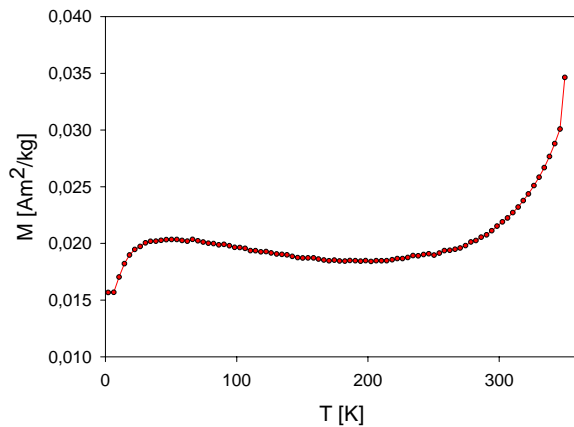
U série vzorků tedy roste podíl fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ od Fe900B k Fe1100B. To je dáno zvyšováním rozměrů nanokrystalů oxidu železitého tvořících se v křemíkové matici s teplotou žíhání. Čím je tedy teplota žíhání vyšší, tím větší se vytvoří nanokrystaly. Pro různě velké nanokrystaly jsou energeticky nejvýhodnější různé fáze oxidu železitého - pro nejmenší nanokrystaly je to fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pro největší je to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a pro částice o rozměrech někde uprostřed je to fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (viz strana 31). Se zvyšováním finální teploty žíhání se tedy zvyšuje podíl nanokrystalů, které budou mít právě takové rozměry, aby pro ně byla energeticky nejvýhodnější fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Jako nejvhodnější teplota žíhání, při které se vytvoří nejvyšší podíl takto příhodně velkých nanokrystalů, se ukázala teplota 1100 °C. Při nižších teplotách vzniká v matici již významný podíl menších částic, pro které je nejvýhodnější superparamagnetická fáze. Při teplotách vyšších by naopak vznikalo víc částic větších rozměrů, pro které je energeticky nejvýhodnější fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Vliv teploty žíhání na magnetické vlastnosti série vzorků je tedy následující: hodnota teploty žíhání ovlivňuje velikost částic, které v matici vznikají. Na velikosti částice dále záleží, jaká fáze oxidu železitého ji bude tvořit. Vzorky poté vykazují takové magnetické chování, které je charakteristické pro fáze, jež u nich převažují. V případě, kdy je zastoupení obou fází nezanedbatelné, vykazuje vzorek magnetické chování, které je "hybridem" mezi charakteristickými chování fází, jež ho tvoří, přičemž v tomto chování budou většinové rysy charakteristické pro fázi ve vzorku převažující.

4.3. Hliníkem dopovaný vzorek Al30H100TD

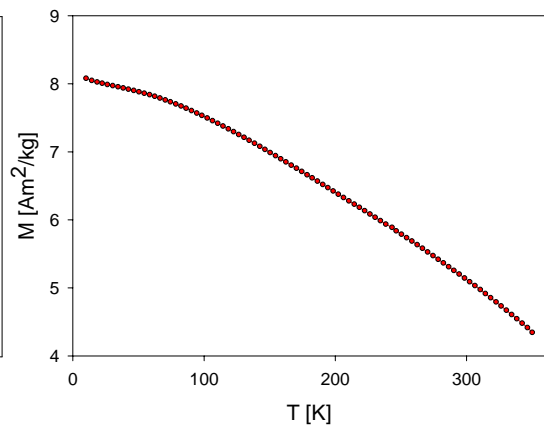
V této podkapitole se budu zabývat magnetickými vlastnostmi hliníkem dopovaného vzorku Al30H100TD. Tento vzorek byl vyžhán při stejné finální teplotě žhání jako čistý vzorek Fe1000B, ale kromě železitých iontů obsahuje také ionty hlinité. Přítomnost hlinitých iontů má poměrně zásadní vliv na magnetické vlastnosti hliníkem dopovaného vzorku. V prvních dvou částech této podkapitoly tyto magnetické vlastnosti podrobně rozeberu a v poslední části této podkapitoly je srovnám s magnetickými vlastnostmi nedopovaného vzorku Fe1000B. Měření, jejichž výsledky jsou v této podkapitole prezentovány, byly provedeny u vzorků ve stavu *fixed*.

Teplotní závislost magnetizace

Průběhy teplotní závislosti magnetizace vzorku Al30H100TD při vnějších polích 0,01 T a 1 T jsou zobrazeny na Obrázcích 4.20 a 4.21.



Obrázek 4.20: Průběh teplotní závislosti magnetizace vzorku Al30H100TD při vnějším magnetickém poli 0,01 T.



Obrázek 4.21: Průběh teplotní závislosti magnetizace vzorku Al30H100TD při vnějším magnetickém poli 1 T.

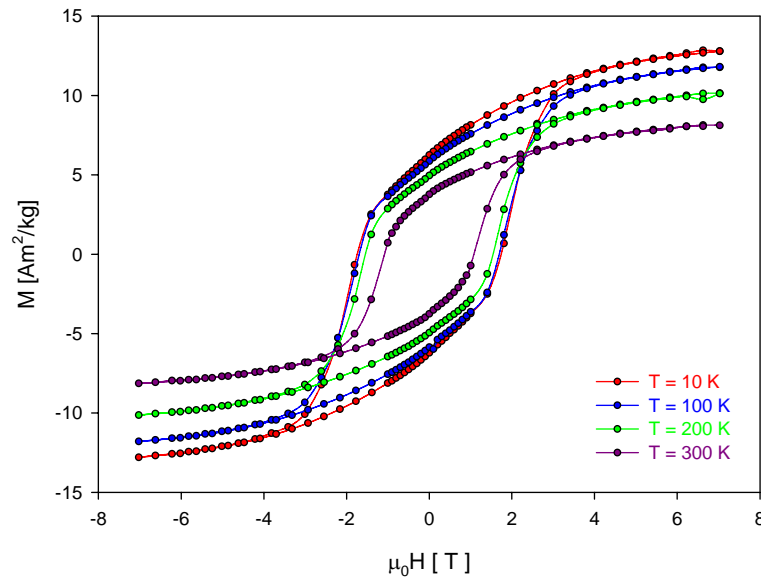
Z těchto obrázků je jasně patrná kvalitativní změna teplotní závislosti magnetizace vzorku Al30H100TD oproti magnetizaci čistých vzorků. Průběh závislosti při vnějším magnetickém poli 0,01 T vykazuje dvě anomálie - jednou je prudký nárůst magnetizace kolem teploty 350 K a druhou je "hrbol" v teplotní oblasti mezi 100 K a 2 K, jenž má vrchol přibližně při teplotě 50 K. První z těchto anomálií je počátkem píku při cca 380 K, který odpovídá přechodu materiálu do paramagnetického stavu (to bylo zjištěno jiným měřením, do práce nezařazeným). "Hrbol" pod 100 K pak může být způsoben přítomností superparamagnetické fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Oproti tomu závislost magnetizace při vnějším poli 1 T již nevykazuje žádné abnormality a má tvar charakteristický pro feromagnetické látky - vykazuje zřejmě tzv. polem indukovaný feromagnetický, případně ferimagnetický stav.

Toto chování je naprosto odlišné od chování vzorků čistých, a to zejména nepřítomností jakéhokoliv magnetického přechodu v proměřované oblasti. Při substituci hliníkem tedy dochází k úplné změně charakteru magnetického chování, a to tak, že mizí magnetické fázové přechody v oblasti, kde čistá fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazuje změnu z magneticky "tvrdého" na magneticky „měkký“ materiál.

Jediným magnetickým přechodem tohoto vzorku je poté přechod z magneticky uspořádaného na paramagnetický stav, ke kterému došlo při vyšších teplotách, než jsem měřila.

Hysterezní chování

Průběhy hysterezních smyček vzorku Al30H100TD při různých teplotách (10 K, 100 K, 200 K, 300 K) jsou zobrazeny na Obrázku 4.22.

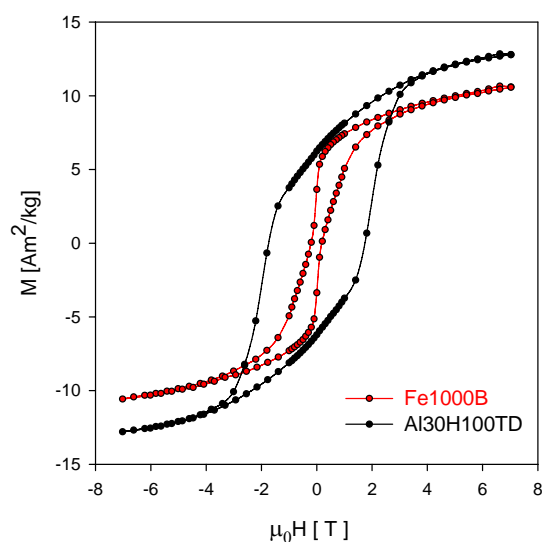


Obrázek 4.22: Hysterezní smyčky vzorku Al30H100TD při různých teplotách.

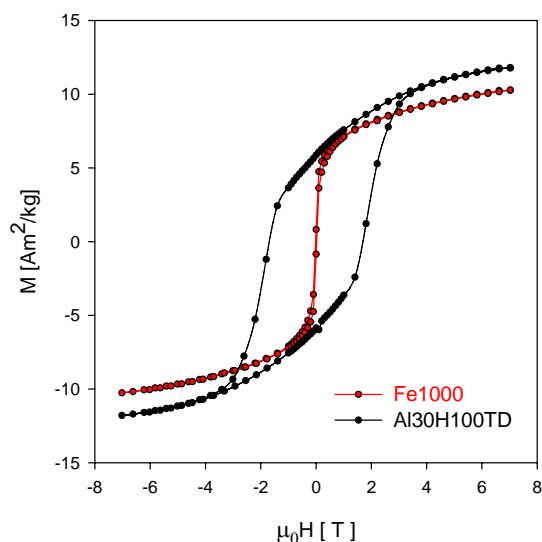
Nejvyšší hodnotu koercitivity, remanence i saturované magnetizace má vzorek při teplotě 10 K - tedy při nejnižší teplotě. S vzrůstající teplotou tyto hodnoty klesají a nejmenší jsou pro teplotu 300 K. Vzorek Al30H100TD se tedy chová v souladu s chováním typického magneticky uspořádaného materiálu, které vykazuje maximální hodnoty koercitivity, remanence i saturované magnetizace právě pro nejnižší teploty, a to z důvodu minimálního dezorientačního účinku tepelného pohybu magnetických momentů. Při vyšších teplotách se dezorientační účinek tepelného pohybu zvyšuje což je právě spojeno se snížením hodnoty výše uvedených veličin. Nad určitou teplotou uspořádání by již byl dezorientační účinek tepelného pohybu magnetických momentů natolik velký, že by vzorek nevykazoval žádnou koercitivitu a remanenci a pouze minimální hodnotu saturované magnetizace. Hysterezní smyčka vzorku by tedy nad touto teplotou nabyla tvaru, charakteristického pro paramagnetický stav magneticky uspořádané látky, jejíž průběh je zobrazen na Obrázku 2.15 na straně 26. Obrázky, zobrazující průběhy teplotní závislosti koercitivity a remanence zde neuvádím, neboť nevykazují žádné zajímavé změny signalizující případný magnetický přechod a jsou obdobné průběhu teplotní závislosti magnetizace při magnetickém poli 1 T. V následující části této kapitoly však uvedeny jsou v porovnání s průběhy teplotní závislosti koercitivity a remanence vzorku Fe1000B.

Porovnání vzorků Fe1000B a Al30H100TD

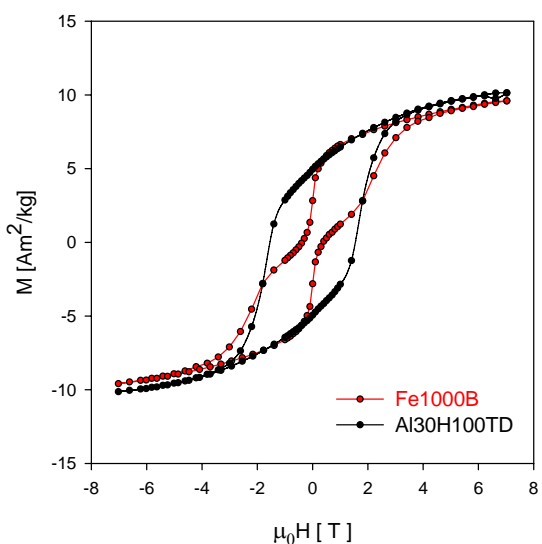
Jak už jsem popsala v předchozích částech této podkapitoly, dopování vzorku hliníkem vede ke kvalitativně odlišnému chování tohoto vzorku oproti vzorku čistému. Pro větší přehlednost v této části podkapitoly věnované hliníkem dopovanému vzorku provedu přímé srovnání hysteretzního chování tohoto vzorku a nedopovaného vzorku Fe1000B, jenž je mu ekvivalentní z hlediska finální teploty žíhání (a tedy i fázového složení). Na Obrázcích 4.23, 4.24, 4.25 a 4.26 na další straně jsou zobrazeny průběhy hysteretzních smyček vzorků Fe1000B a Al30H100TD při teplotách 10 K, 100 K, 200 K a 300 K.



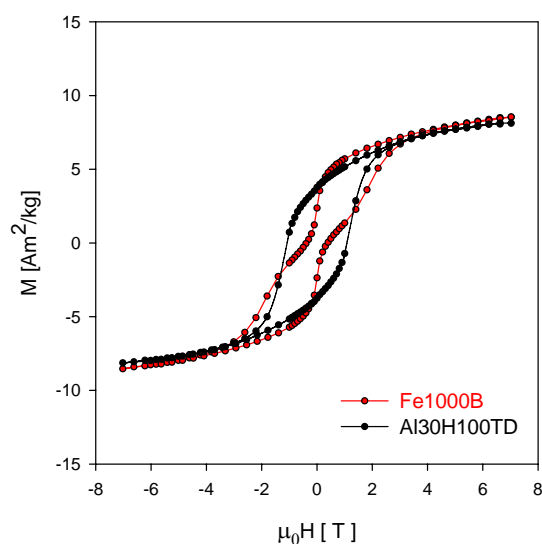
Obrázek 4.23: Hysteretzní smyčky vzorků Fe1000B a Al30H100TD při teplotě 10 K



Obrázek 4.24: Hysteretzní smyčky vzorků Fe1000B a Al30H100TD při teplotě 100 K



Obrázek 4.25: Hysteretzní smyčky vzorků Fe1000B a Al30H100TD při teplotě 200 K

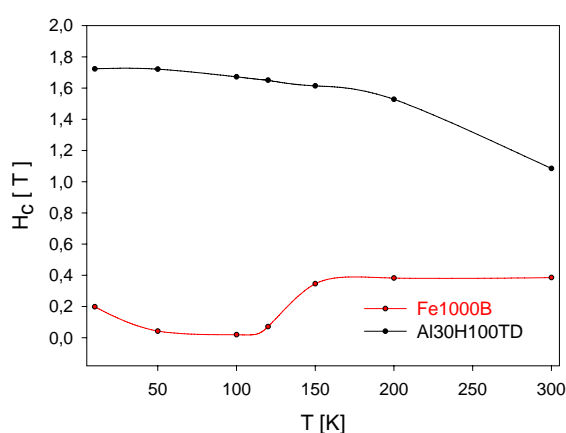


Obrázek 4.26: Hysteretzní smyčky vzorků Fe1000B a Al30H100TD při teplotě 300 K

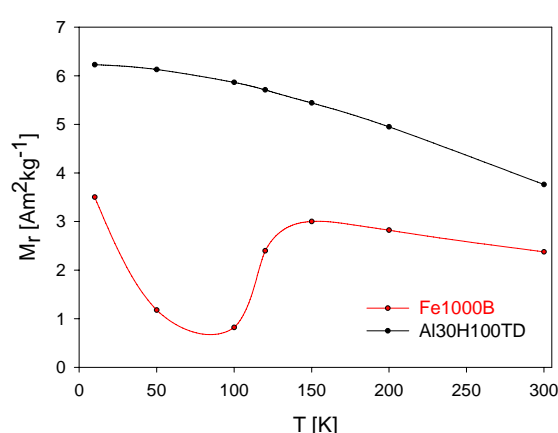
U hliníkem dopovaného vzorku především chybí ono "příškrčení" smyčky, které u vzorku Fe1000B vzniká v důsledku nezanedbatelného podílu částic v superparamagnetické fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jež tento vzorek obsahuje. To, že se toto "příškrčení" u hliníkem dopovaného vzorku nevyskytuje, může být dáno několika okolnostmi. Jednou z nich může být úplná nepřítomnost této fáze ve vzorku. Také může být vliv této fáze na magnetické chování vzorku velmi omezen. Další příčinou může být možnost, že při dopování hliníkem vzniká ve vzorku fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ minimálně. Nepřítomnost podílu superparamagnetické fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vzorku Al30H100TD by se měla projevit na difrakčním záznamu tohoto vzorku. Příkladím se k druhé a třetí pravděpodobné příčině nepřítomnosti "příškrčení" u smyček vzorku Al30H100TD - tedy že přítomnost hlinitých iontů buď potlačuje vliv superparamagnetické fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na hysterezní chování tohoto vzorku, nebo že omezuje vznik superparamagnetické fáze ve vzorku. To, která z těchto dvou příčin je pravdivá, by bylo možné určit například z Mössbauerovy spektroskopie (spektroskopie by prokázala případný odlišný podíl superparamagnetické fáze v obou vzorcích). Příslušná data bohužel v současnosti nemám k dispozici a proto nemůžu jasně rozhodnout o skutečné příčině tohoto chování.

Další výraznou odlišností hysterezního chování hliníkem dopovaného vzorku je mnohem vyšší hodnota saturevané magnetizace (přesněji předpokládaná vyšší hodnota saturevané magnetizace - hysterezní smyčky vzorku opět nebyly proměřeny až do úplného nasycení, jelikož na užitém SQUIDovém magnetometru již nebylo možné dosáhnout silnějšího magnetického pole, které by bylo k úplnému nasycení vzorku potřeba) při nízké teplotě, která však s nárůstem teploty klesá mnohem výrazněji než u vzorku nedopovaného, což vede k vyrovnání hodnot saturevaných magnetizací obou vzorků při teplotě 300 K. Tento výrazný pokles saturevané magnetizace hliníkem dopovaného vzorku je opět způsoben tím, že se vzorek chová jako běžná magneticky uspořádaná látka.

Pro lepší názornost hysterezního chování obou vzorků jsem opět graficky vynesla průběhy teplotních závislostí koercitivity a remanence. Tyto průběhy teplotních závislostí jsou zobrazeny na Obrázcích 4.10 a 4.11.



Obrázek 4.27: Průběh teplotní závislosti koercitivity vzorků Fe1000B a Al30H100TD.



Obrázek 4.28: Průběh teplotní závislosti remanence vzorků Fe1000B a Al30H100TD.

Zatímco nedopovaný vzorek Fe1000B vykazuje minimum koercitivity při teplotě 100 K, hliníkem dopovaný vzorek Al30H100TD vykazuje minimum koercitivity až při teplotě 300 K, přičemž při měření do vyšších teplot by se i toto minimum posunovalo do vyšších teplot. Obdobné chování vykazuje také remanence obou vzorků. Zatímco koercitivita a remanence vzorku Fe1000B tedy nejprve klesá ke svému minimu při 100 K a poté opět roste, koercitivita a remanence vzorku Al30H100TD spojitě klesá od nízkých teplot směrem k vyšším.

Porovnání hysterezního chování hliníkem dopovaného vzorku Al30H100TD a nedopovaného vzorku Fe1000B tedy potvrdilo to, co jsem již popsala výše - v důsledku dopování hliníkem je u vzorku potlačeno charakteristické magnetické chování fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Hliníkem dopovaný vzorek se tedy chová jako typická magneticky uspořádaná látka s jedním magnetickým fázovým přechodem - tj. jeho magnetizace s teplotou klesá, přičemž kromě přechodu mezi feromagnetem a paramagnetem na teplotě uspořádání není přítomen žádný další magnetický přechod, a stejně tak s teplotou klesá hodnota jeho koercitivity, remanence a saturované magnetizace.

Odlišnost chování hliníkem dopovaného vzorku od vzorku nedopovaného může mít svůj důvod také v tom, že hliník zřejmě přednostně obsazuje tetraedrické pozice. To znamená, že při substituci vzorku $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preferenčně nahradí právě železa v tetraedrických polohách. Pokud by zrovna atomy železa v této pozici způsobovaly ono charakteristické magnetické chování této fáze oxidu železitého, znamenalo by jejich nahrazení hliníkem také vymizení těchto specifických magnetických vlastností - zejména přechodu z "tvrdého" magnetického stavu do stavu magneticky "měkkého". Rozdílnost magnetického chování dopovaného a nedopovaného vzorku tedy může značit právě zásadní vliv tetraedrického železa na specifické magnetické vlastnosti fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pro potvrzení této domněnky by bylo zapotřebí provést další měření (například Mössbauerovu spektroskopii).

5. Závěr

V rámci této bakalářské práce byly proměřeny magnetické vlastnosti několika vzorků nanokompozitního materiálu $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Čtyři vzorky (Fe900B, Fe950B, Fe1000B a Fe1100B) byly čisté (nedopované) a vzájemně se lišily hodnotou své finální teploty žhání. Vzorek s nejvyšší finální teplotou žhání (Fe1100B) byl proměřován ve dvou různých stavech - *free*, kdy nebyly jednotlivé částice vzorku fixovány proti svému pohybu v magnetickém poli, a *fixed*, kdy jednotlivé částice vzorku naopak proti svému pohybu fixovány byly. Pátý vzorek (Al30H100TD) byl dopován hliníkem a z hlediska finální hodnoty teploty žhání byl ekvivalentní čistému vzorku Fe1000B.

Práce byla zaměřena zejména na porovnání magnetických vlastností čistých vzorků. Toto porovnání bylo poté možné použít k potvrzení či vyvrácení tvrzení o fázových složení těchto vzorků, vyvozených z porovnání naměřených difrakčních záznamů jednotlivých vzorků s charakteristickými polohami difrakčních maxim jednotlivých fází oxidu železitého. Dalším cílem práce bylo určit, jak dopování hliníkem ovlivní magnetické vlastnosti nanokompozitu.

Nejvyšší podíl fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obsahoval vzorek Fe1100B. To bylo jasně potvrzeno naměřenými magnetickými vlastnostmi tohoto vzorku, které vykazovaly chování charakteristické pro tuto fázi oxidu železitého, jak je uvádí [26, 30]. Těmito naměřenými magnetickými vlastnostmi, jež jsou pro fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ charakteristické, byla zejména vysoká hodnota koercitivity při vyšších teplotách a magnetický přechod mezi dvěma typy skloněného antiferomagnetismu (CAF1 a CAF2), ke kterému dochází v rozmezí teplot 145 K až 80 K. Tento přechod byl spojen s výraznou změnou koercitivity (je to přechod mezi "tvrdým" a "měkkým" magnetem).

Vzorek Fe1100B jsem, jak už jsem uvedla výše, měřila ve dvou stavech - *free* a *fixed*. Zajímavým zjištěním bylo, že se magnetické vlastnosti těchto dvou stavů dost odlišovaly. Nejvýraznější odlišnost byla patrná u hysterezního chování vzorků - hysterezní smyčky vzorku ve stavu *free* byly "příškrčené" a měly vyšší hodnotu remanence a saturované magnetizace, zatímco koercitivitu měly menší než v případě vzorku ve stavu *fixed*. Toto odlišné chování jsem v práci vysvětlovala pomocí dvou různých důvodů - prvním možným důvodem byla možnost částic vzorku ve stavu *free* natáčet svůj směr snadné magnetizace tak, aby korespondoval se směrem vnějšího magnetického pole, a tím zvyšovat svou magnetizaci (remanentní i saturovanou) a naopak snižovat koercitivitu. Druhým důvodem přicházejícím v úvahu byla možná nehomogenita rozmístění nanokrystalků $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v matici, která by mohla způsobit odlišný obsah těchto nanokrystalů v jednotkovém objemu jednotlivých vzorků. Samozřejmě nevylučuji, že by se na těchto odlišnostech v magnetickém chování mohly podílet i jiné, mě dosud neznámé, okolnosti.

Měření magnetických vlastností jednotlivých čistých vzorků potvrdilo domněnky o jejich fázovém složení. Na rozdíl od vzorku Fe1100B, který vykazoval magnetické chování charakteristické pro fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vykazoval vzorek Fe900B chování charakteristické pro superparamagnetické látky. To tedy potvrdilo domněnku o nejvyšším podílu částic ve fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a nulovém podílu fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v tomto vzorku.

Magnetické chování vzorků Fe1000B a Fe950 bylo někde mezi těmito extrémny - vzorek Fe1000B vykazoval více charakteristických magnetických vlastností fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ale kromě toho vykazoval i některé vlastnosti charakteristické pro superparamagnetickou fázi (zejména výrazné "příškrzení" hysterezní smyčky). Naopak vzorek Fe950B vykazoval více charakteristických vlastností superparamagnetické fáze, ale kromě toho také vykazoval některé vlastnosti charakteristické pro $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (zejména přítomnost alespoň části magnetického přechodu). Tyto výsledky tedy potvrdily tvrzení, že vzorky Fe1000B a Fe950B obsahují podíl částic v obou fázích, přičemž Fe1000B obsahuje větší podíl částic ve fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe950B obsahuje naopak větší podíl částic ve fázi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Proměřený vliv teploty žíhání na magnetické vlastnosti vzorků je tedy následující: Výsledná hodnota teploty, při které je vzorek vyžíhán, má vliv na velikost nanokrystalů oxidu železitého, tvořících se v křemíkové matici, a tím ovlivňuje také fázové složení vzorku (podíl částic v pro magnetické chování důležitých fázích $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, případně při vyšší teplotě žíhání než 1100 °C ve fázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Fázové složení potom přímo ovlivňuje magnetické vlastnosti vzorku, neboť jednotlivé fáze oxidu železitého mají různé magnetické vlastnosti ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazuje vysokou hodnotu koercitivity při vysokých teplotách, zatímco $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazuje superparamagnetické chování a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vykazuje chování antiferomagnetické). Vzorek s finální hodnotou teploty žíhání 1100 °C nevykazoval žádné stopy superparamagnetického chování, jak tomu bylo u vzorků žíhaných při nižších teplotách, ale podle analýzy difrakčního záznamu již obsahoval určitý podíl částic ve fázi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, které však na magnetické chování vzorku měly pravděpodobně pouze malý vliv. Vzorky s vyšší finální teplotou žíhání než 1100 °C by již pravděpodobně obsahovaly výraznější podíl fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, což by ve výsledku opět potlačilo magnetické chování fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Z těchto důvodů se pro vznik nejvyššího podílu částic ve fázi $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve vzorku ukázala jako nejvhodnější finální hodnota teploty žíhání 1100 °C.

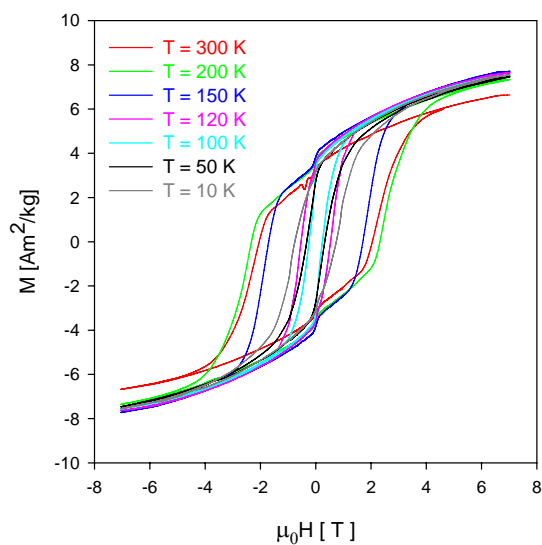
Měření magnetických vlastností hliníkem dopovaného vzorku a srovnání s vlastnostmi vzorku Fe1000B prokázaly, jak výrazně se při dopování vzorku hliníkem mění magnetické vlastnosti nanokompozitu. U vzorku úplně vymizel magnetický přechod mezi "tvrdým" a "měkkým" magnetem v teplotní oblasti 145 K až 80 K a také koercitivita, remanence a saturovaná magnetizace se s teplotou chovala monotónně - nejvyšší hodnotu měly tyto veličiny pro nízké teploty a s rostoucí teplotou jejich hodnoty klesaly. Vzorek se choval jako typická magneticky uspořádaná látka. Vzhledem k tomu, že hliník pravděpodobně přednostně obsazuje tetraedrické pozice, ukazuje odlišnost magnetických vlastností vzorku dopovaného a nedopovaného na možnost, že je specifické magnetické chování fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spojeno právě s atomy železa v tetraedrických pozicích. V okamžiku, kdy jsou tyto atomy železa nahrazeny atomy hliníku, vzorek ztrácí své charakteristické magnetické vlastnosti - zejména přechod mezi "tvrdým" a "měkkým" magnetem.

Literatura

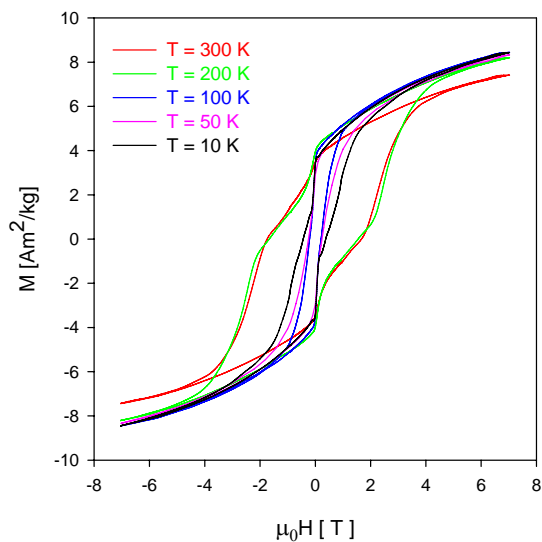
- [1] Levy P.M. and Zhang S. : *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4** (1999), 223
- [2] Fujimori H, Mitani S. and Ohnuma S. : *Mat. Sci. Eng. B* **31** (1995), 219
- [3] Mitani S, Takanashi K, Yakushiji K. and Fujimori H. : *J. Appl. Phys.* **83** (1998), 6524
- [4] Fujimori H, Mitani S. and Takanashi K. : *Mat. Sci. Eng. A* **267** (1999), 187
- [5] Yoshizawa Y, Oguma S. and Yamauchi Y. : *J. Appl. Phys.* **64** (1988), 6044
- [6] Yoshizawa Y. and Yamauchi Y. : *Mater. Trans. JIM* **31** (1990), 307
- [7] Herzer G. in *Handbook of Magnetic Materials vol 10*, ed. K. H. J. Buschos (Elsevier Science) 1997
- [8] Petzold J. : *Joint European Magnetic Symposia JEMS '01, Grenoble 2001*
- [9] Suzuki K, Kataoka N, Inoue A, Makino A. and Masumoto T : *Mater. Trans. JIM* **31** (1990), 743
- [10] Suzuki K, Makino A, Inoue A. and Masumoto T : *J. Appl. Phys.* **70** (1991), 6232
- [11] Coehoorn R, de Mooij D. B, Duchateau J.P.W.B. and Buschow K.H.J. : *J. de Phys. Colloque C8* **49** (1988), 669
- [12] Yamashita F, Ohara F.K, Yamagata Y. and Fukunaga H. : *J. Magn. Soc. Jpn* **24** (2000), 431
- [13] Jin J, Ohkoshi S. and Hashimoto K. : *Adv. Mater.* **16** (2004), 48
- [14] Ohkoshi S, Sakurai S, Jin J. and Hashimoto K. : *J. Appl. Phys.* **97** (2005), 10K312
- [15] Forrestier H. and Guiot-Guillain G. : *C. R. Acad. Sci.* **199** (1934), 720
- [16] Tronc E, Chanéac C. and Jolivet J.P. : *Solid State Chem.* **139** (1998), 93
- [17] J.Brož, V.Roskovec, M.Valouch : *Fyzikální a matematické tabulky*, SNTL, Praha 1980
- [18] Sedlák B., Štoll I. : *Elektrina a magnetismus*, Academia, Praha 2002
- [19] Kittel Ch. : *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha 1985
- [20] Šternberk J. : *Úvod do magnetismu pevných látek I.*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1979
- [21] Holý V. : *Prezentace k přednášce Úvod do fyziky kondenzovaných soustav*
- [22] Havela L. : *Prezentace k přednášce Fyzika magnetických materiálů*

- [23] Krupička S. : *Fyzika feritů a příbuzných magnetických kysličníků*, Academia, Praha 1969
- [24] Poltířová J. : Presentace Magnetic properties of nanoparticles
- [25] Zboril R, Mashlan M, Krausová D. and Píkal P. : *Hyperfine Interactions* **120/121** (1999), 497
- [26] Kurmoo M, Rehspringer JL, Hutlova A, D'Orléans C, Vilminot S, Estournés C. and Nižňanský D. : *Chem. Matter* **17** (2005), 1106
- [27] Murad E. and Johnston J.H. : *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, Vol.2, chapter 12 Iron Oxides and Oxyhydroxides* ed. Plenum Publishing Corporation 1987
- [28] Nakagiri N, Manghnani M.H, Ming L.C. and Kimura S. : *Phys. Chem. Minerals* **13** (1986), 238
- [29] Collyer S, Grimes N.V, Vaughan D.J. and Longworth G. : *American Mineralogist* **73** (1988), 153
- [30] Gich M, Frontera C, Roig A, Taboada E, Molins E, Rechenberg H.R, Ardisson J.D, Macedo W.A.A, Ritter C, Hardz V, Sort J, Skumrzejew V and Nogués J. : *Chem. Matter* **18** (2006), 3889
- [31] Brázda P. : *Nový způsob přípravy nanokompozitů Fe_2O_3/SiO_2 metodou sol-gel a jejich vlastnosti*, Diplomová práce na Přírodovědecké fakultě (katedra anorganické chemie) Univerzity Karlovy, Praha 2005
- [32] http://www.nanomagnetics.org/instrumentation_and_characterization/squid_magnetometers.php
- [33] Šafrata R.S. a kol. : *Fyzika nízkých teplot, kapitola 2*, Matfyzpress, Praha 1998
- [34] MPMA - Magnetic Property Measurement System *User's Manual*, Quantum Design, San Diego 2004
- [35] Brázda P, Nižňanský D, Rehspringer JL. and Poltířová J. : *J Sol-Gel Sci Technol* DOI **10.1007/s10971-009-1941-2** (2009),

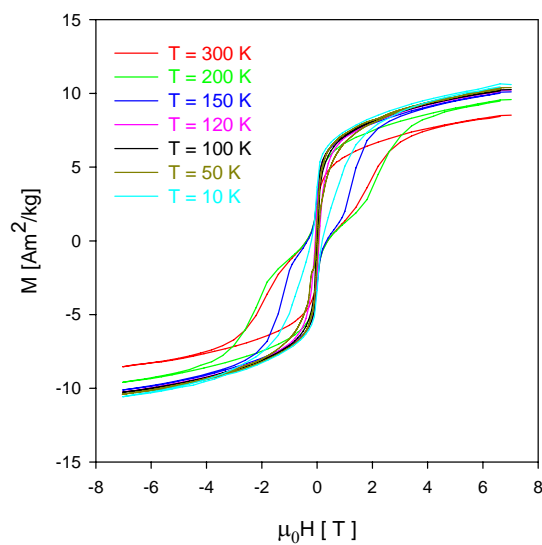
Dodatek - Grafy



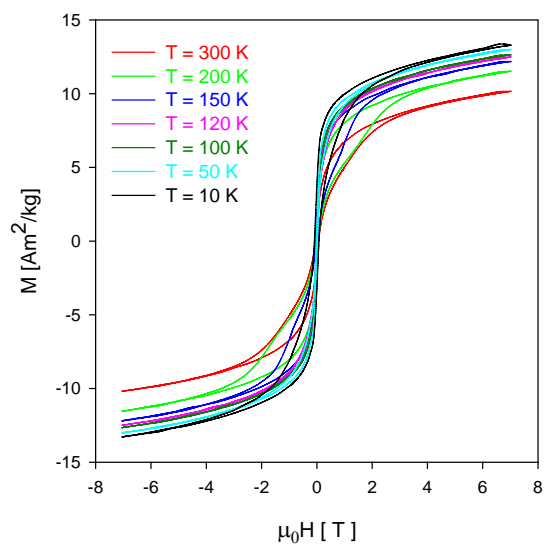
Obrázek 1: Hysterezní smyčky vzorku Fe1100B *fixed* při různých teplotách



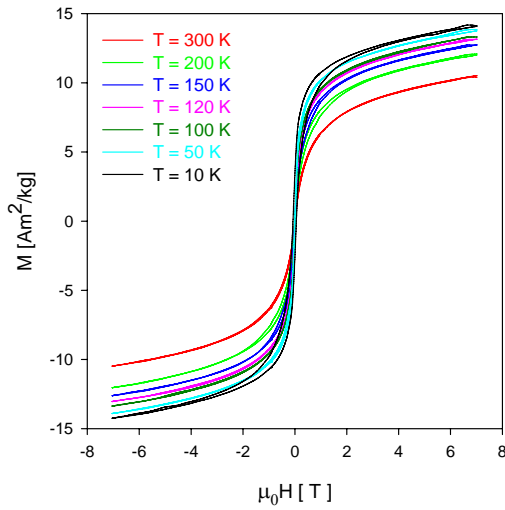
Obrázek 2: Hysterezní smyčky vzorku Fe1100B *free* při různých teplotách



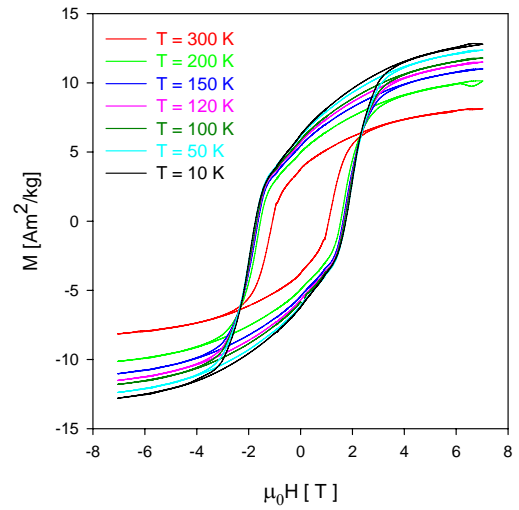
Obrázek 3: Hysterezní smyčky vzorku Fe1000B při různých teplotách



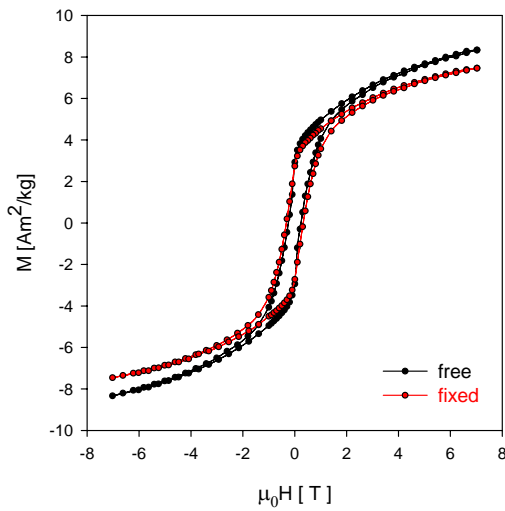
Obrázek 4: Hysterezní smyčky vzorku Fe950B při různých teplotách



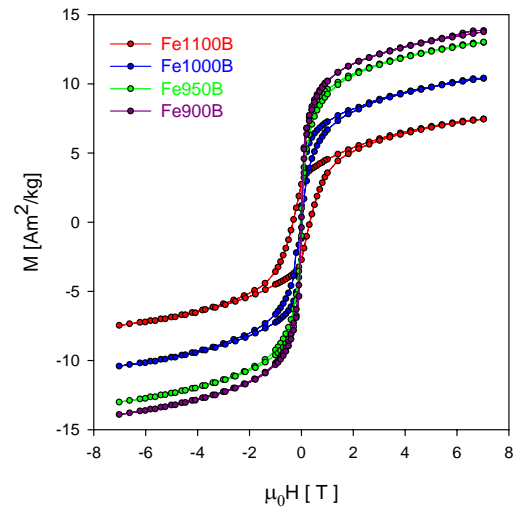
Obrázek 5: Hysterezní smyčky vzorku Fe900B při různých teplotách



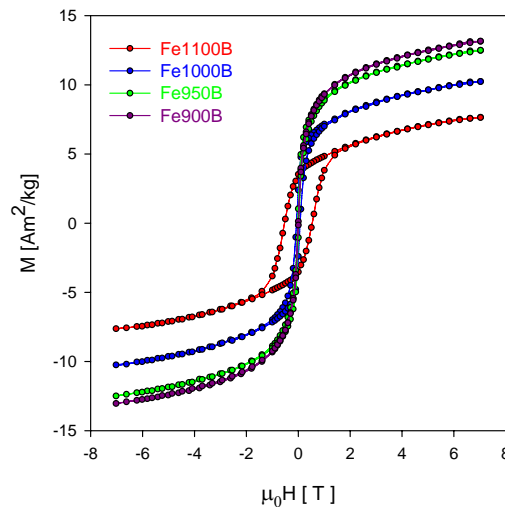
Obrázek 6: Hysterezní smyčky vzorku Al30H100TD při různých teplotách



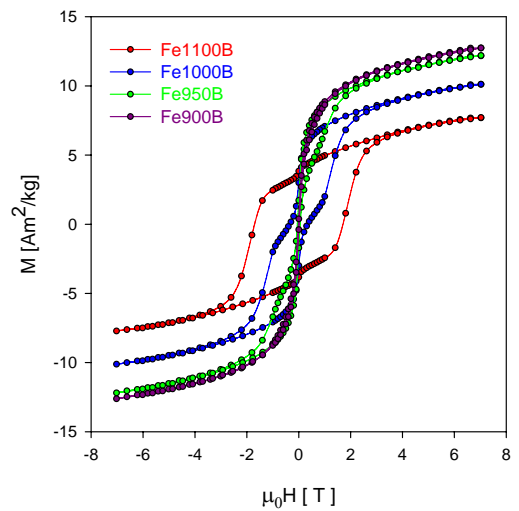
Obrázek 7: Hysterezní smyčky vzorků Fe1100B *free* a *fixed* při teplotě 50 K



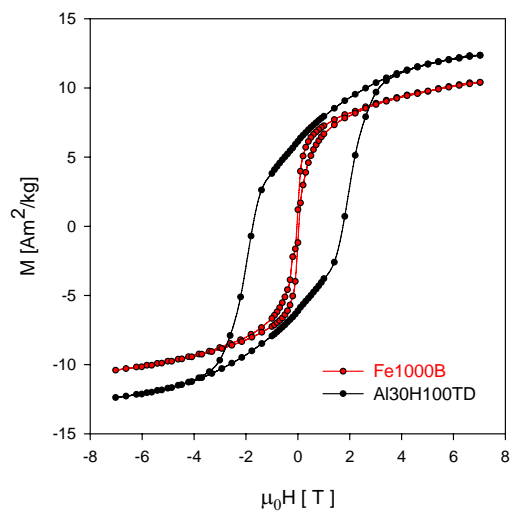
Obrázek 8: Hysterezní smyčky jednotlivých nedotovaných vzorků při teplotě 50 K



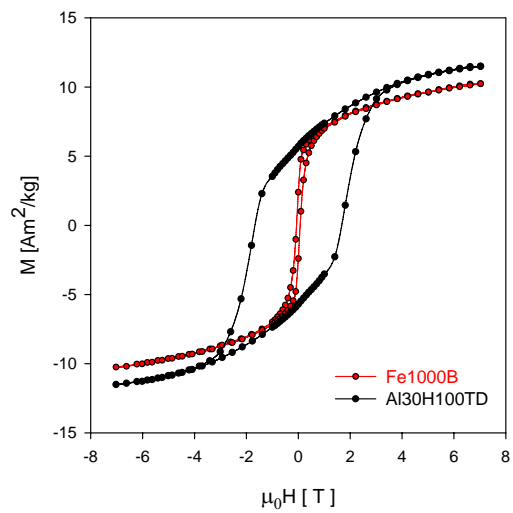
Obrázek 9: Hysterezní smyčky jednotlivých nedotovaných vzorků při teplotě 120 K



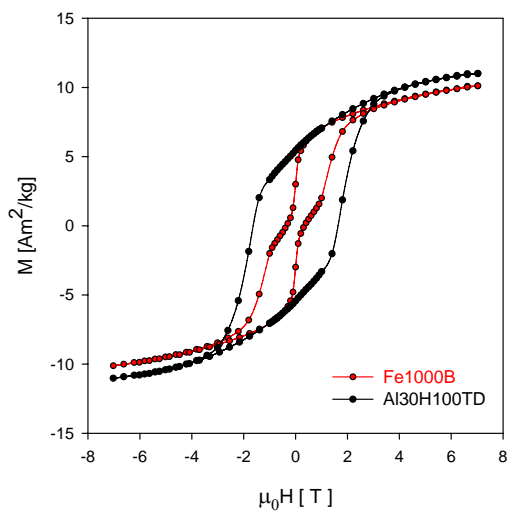
Obrázek 10: Hysterezní smyčky jednotlivých nedotovaných vzorků při teplotě 150 K



Obrázek 11: Hysterezní smyčky vzorků Fe1000B a Al30H100TD při teplotě 50 K



Obrázek 12: Hysterezní smyčky vzorků Fe1000B a Al30H100TD při teplotě 120 K



Obrázek 13: Hysterezní smyčky vzorků Fe1000B a Al30H100TD při teplotě 150 K