

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

ÚSTAV ANORGANICKÉ CHEMIE

Akademie věd

ČESKÉ REPUBLIKY, v.v.i.



Mgr. Petr Holec

Magnetické nanočástice a nanokompozitní materiály se spinelovou strukturou, jejich příprava a charakterizace

Magnetic nanoparticles and nanocomposites with spinel structure, their preparation and characterization

Disertační práce

Školitelé

RNDr. Jiří Plocek, Ph.D.

RNDr. Daniel Nižňanský, Ph.D.

Praha 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne.....

.....
Podpis

Velmi rád bych poděkoval školitelům RNDr. Jiřímu Plockovi, Ph.D. a RNDr. Danielu Nižňanskému, Ph.D., za čas, který mi věnovali, nechali mě pracovat ve své laboratoři a za cenné rady nejen z oblasti chemie.

Dále velmi děkuji všem, kteří mi pomohli s měřením a interpretací výsledků, RNDr. Jana Poltierová Vejpravová, Ph.D., Mgr. Simona Burianová, Mgr. Barbora Bittová, Mgr. Alice Mantlíková (magnetické měření, RTG difrakce, Mössbauerova spektroskopie), Ing. Josef Buršík, CSc. (alkoxydy), Doc. RNDr. Ivan Němec, Ph.D., RNDr. Irena Matulková, Ph.D. (Ramanova a Infračervená spektroskopie), Vlastimila Pitterová, Mgr. Petr Brázda a celé laboratoři UACH AV ČR v Řeži za příjemné prostředí.

Také bych velmi rád poděkoval za podporu této práce Grantové Agentuře České republiky (GAČR P108/10/1250) a dlouhodobému výzkumnému plánu Ministerstva Školství České republiky No. MSM0021620857.

Velmi rád bych poděkoval celé Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze, katedře anorganické chemie, Hlavova 2030/8, Praha 2, 12843

Děkuji také svým rodičům a Haně Bardoňové ☺.

Abstrakt:

Tato práce prezentuje přípravu a charakterizaci spinelových nanočástic a nanokompozitů, které byly připraveny několika metodami. K přípravě nanočástic v diamagnetické matrici byla použita metoda sol-gel. Pomocí této metody byly připraveny chromity kobaltnatý, měďnatý, nikelnatý a zinečnatý. Dalším materiálem v SiO_2 matrici byl ferit horečnatý. K přípravě nanočástic chromitu hořečnatého, manganatého, měďnatého, nikelnatého a železnatého byla použita vypalovací a srážecí metoda. Ferit kobaltnatý a hořečnatý byl připraven mikroemulzní alkoxidovou metodou, kdy mikroemulze o tomto složení byla použita poprvé pro přípravu spinelových nanočástic.

Dále se tato práce zabývá studiem vlivu teploty přípravy na konečnou velikost částic, resp. vlivu velikosti částic na fyzikální vlastnosti materiálu a porovnáním zjištěných magnetických vlastností chromitů v závislosti na dvojmocném kationtu ve spinelové struktuře.

Výsledné vzorky byly charakterizovány pomocí RTG práškové difrakce, Mössbauerovy spektroskopie, Infračervené a Ramanovy spektroskopie, vysokorozlišovací transmisní elektronové mikroskopie a pomocí magnetických měření byla změřena závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli a ZFC-FC měření.

Abstract:

This piece of work presents the preparation and description of spinel nanoparticles and nanocomposites, both were prepared by using several methods, see below.

All nanocomposites in diamagnetic matrix were prepared by using sol-gel method. Thank to the method mentioned above, there were prepared CoCr_2O_4 , CuCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 . The other material prepared in SiO_2 matrix was MgFe_2O_4 .

On the other hand, nanoparticles such as MgCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , CuCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , and FeCr_2O_4 , were prepared using autocombustion and co-precipitation methods. CoFe_2O_4 and MgFe_2O_4 were prepared by microemulsion alkoxide method. For the first time, it was used this structure of microemulsion for the spinel nanoparticles preparation.

This work tries to describe the influence of temperature of treatment on the final particle size or influence of particle size on physical properties of material, respectively. It was compared realized magnetic properties of chromites based on bivalent cation in the spinel structure.

The final samples were described by XRD powder diffraction, Mössbauer spectroscopy, Infrared and Raman spectroscopy, HRTEM. Thanks to magnetic measurements, it was measured the dependence of magnetization on outward magnetic field and ZFC-FC measurement.

1. Obsah

2. Úvod	9
2.1. Úvod do problematiky	9
2.2. Cíle předkládané práce	11
2.3. Výsledky dosažené v oblasti studia feritů a chromitů	11
2.4. Spinelová struktura	12
3. Metody použité pro přípravu studovaných nanomateriálů	14
3.1. Metoda sol-gel	14
3.1.1. Metoda sol-gel obecně	14
3.1.2. Matrice SiO ₂	15
3.1.3. Příprava nanokompozitů	18
3.2. Mikroemulzní alkoxydová metoda	20
3.2.1. Mikroemulze	20
3.2.2. Příprava prekurzorů aktivních látek	20
3.2.3. Příprava nanočástic	23
3.3. Ostatní metody použité pro přípravu nanočástic	25
3.3.1. Srážecí metoda (tzv. co-precipitation metoda)	25
3.3.2. Vypalovací metoda (tzv. combustion metoda)	25
4. Metody identifikace a charakterizace	27
4.1. Prášková RTG difrakce	27
4.1.1. Teorie rentgenové difrakce	27
4.2. Mössbauerova spektroskopie	27
4.2.1. Úvod	27
4.2.2. Princip a využití	28
4.3. Elektronová mikroskopie	29
4.3.1. HRTEM, SEM	29
4.4. Infračervená a Ramanova spektroskopie	30
4.5. Magnetická měření	30
4.5.1. ZFC-FC měření a měření magnetizace	30
5. Výsledky a diskuse – MFe ₂ O ₄	33
5.1. MgFe ₂ O ₄ /SiO ₂	33
5.1.1. Rentgenová difrakce	33
5.1.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie	34
5.1.3. Mössbauerova spektroskopie	37
5.1.4. Magnetická měření	41
5.1.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli	41
5.1.4.1. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	44
5.2. MgFe ₂ O ₄	47
5.2.1. Rentgenová difrakce	47
5.2.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie	48
5.2.3. Mössbauerova spektroskopie	50
5.2.4. Magnetická měření	52
5.2.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli	52
5.2.4.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	53
5.3. Porovnání MgFe ₂ O ₄ a MgFe ₂ O ₄ /SiO ₂	55
5.4. CoFe ₂ O ₄	57
5.4.1. Rentgenová difrakce	57
5.4.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie	60
5.4.3. Mössbauerova spektroskopie	61

5.4.4. Magnetická měření	64
5.4.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli	64
5.4.4.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	65
5.5. Porovnání a shrnutí výsledků CoFe_2O_4 a MgFe_2O_4	67
6. Výsledky a diskuze – MCr_2O_4	69
6.1. $\text{MCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	69
6.1.1. $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	69
6.1.1.1. Rentgenová difrakce	69
6.1.1.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie	70
6.1.1.3. Infračervená a Ramanova spektroskopie	72
6.1.1.4. Magnetická měření	74
6.1.1.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli	74
6.1.1.4.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	76
6.1.2. $\text{ZnCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	80
6.1.2.1. Rentgenová difrakce	80
6.1.2.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie	81
6.1.2.3. Infračervená a Ramanova spektroskopie	83
6.1.2.4. Magnetická měření	86
6.1.2.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli	86
6.1.2.4.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	88
6.1.3. $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	91
6.1.3.1. Rentgenová difrakce	91
6.1.3.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie	92
6.1.3.3. Infračervená a Ramanova spektroskopie	95
6.1.3.4. Magnetická měření	96
6.1.3.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli	96
6.1.3.4.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	98
6.1.4. $\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	99
6.1.4.1. Rentgenová difrakce	99
6.1.4.2. Magnetická měření	100
6.1.4.2.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli	100
6.1.4.2.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	101
6.1.5. Shrnutí a porovnání chromitů v SiO_2 matrici	103
6.2. MCr_2O_4	105
6.2.1. MgCr_2O_4	105
6.2.1.1. Rentgenová difrakce	105
6.2.1.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie	107
6.2.1.3. Magnetická měření	108
6.2.1.3.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli	108
6.2.1.3.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	109
6.2.2. CuCr_2O_4	114
6.2.2.1. Rentgenová difrakce	114
6.2.2.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie	115
6.2.2.3. Magnetická měření	118
6.2.2.3.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli	118
6.2.2.3.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	122
6.2.3. FeCr_2O_4	128
6.2.3.1. Rentgenová difrakce	128
6.2.3.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie	132
6.2.4. NiCr_2O_4	134

6.2.4.1. Rentgenová difrakce	134
6.2.4.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie.....	136
6.2.4.3. Magnetická měření.....	140
6.2.4.3.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli.....	140
6.2.4.3.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace	143
6.2.5. MnCr ₂ O ₄	146
6.2.5.1. Rentgenová difrakce	146
6.2.5.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie.....	149
6.2.6. Shrnutí a porovnání chromitů	152
6.3. Shrnutí vlastností chromitů	154
7. Závěr	159
8. Publikační a prezentační činnost související s disertační prací.....	162
8.1. Publikace související s disertační prací.....	162
8.2. Publikace mimo téma disertační práce	162
8.3. Prezentace a postery související s disertační prací	164
9. Literatura.....	165
10. Přílohy.....	165

2. Úvod

2.1. Úvod do problematiky

V posledních desetiletích je v oblasti materiálového výzkumu nastaven trend miniaturizace. Tento trend je spojený s hledáním nových materiálů a s vývojem nových metod a postupů přípravy. Pomocí nových metod a postupů můžeme řídit složení, strukturu, tvar, velikost částic a snižovat náklady na přípravu. Oblast základního materiálového výzkumu je založena na pozorování změn v elektrických, magnetických a v optických vlastnostech materiálu^[1, 2, 3] v závislosti na typu materiálu, metodě přípravy či velikosti částic. Současný materiálový výzkum se řadí mezi interdisciplinární obory, neboť kombinuje znalosti a poznatky z různých odvětví fyziky, chemie a matematiky.

Nanomateriály vykazují odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti než jejich objemové analogy. Důvodem jsou zvýšená relativní plocha povrchu a kvantové jevy, které při poklesu rozměrů nanokrystalů pod určitou hodnotu začnou u nanomateriálů řídit fyzikálně-chemické chování. Jevy spojené s konečným rozměrem materiálu jsou následkem kvantového omezení pohybu elektronů podél omezeného směru. Povrchové jevy jsou připisovány zvýšenému počtu povrchových atomů a porušení symetrie krystalové mřížky na hranici nanostruktury vedoucí ke zvýšení povrchové anizotropie, neuspořádanosti povrchových magnetických momentů, spinové frustraci a zeslabení magnetických interakcí mezi atomovými magnetickými momenty na povrchu a v objemu nanostruktury. Spolu s těmito jevy je navíc výsledný magnetický stav nanostrukturálních látek významným způsobem řízen silou mezičásticových interakcí, porozitou, přítomnými defekty a vakancemi. Právě existence mezičásticových interakcí většinou degraduje slibné magnetické vlastnosti mnohých materiálů, neboť jsou zodpovědné za jejich aglomeraci a podstatně horší odezvu na vnější magnetické pole. Jednou z velmi slibných skupin patřících mezi důležité magnetické nanomateriály jsou spinelové ferity a chromity, jejichž vlastnosti závisí na distribuci a typu kationtů ve spinelové struktuře^[4,5].

Mezi nejvýznamnější využití magnetismu, tedy magnetických materiálů, patří záznamová zařízení. Jako záznamová media se používají především oxidy železa nebo oxidy železa s příměsemi oxidů Ni, Cr či Mn. Mezi novější materiály patří hlavně ferit barnatý, dále pak oxidy Cr, Ni, Mn, nebo částice čistého železa pokrytého pasivační vrstvou. Materiály používané jako záznamová media musí vykazovat vysokou remanentní magnetizaci a také dostatečně velké koercitivní pole, které je důležité pro udržení zaznamenané informace.

Samotné částice magnetického materiálu mají velikost $< 1 \mu\text{m}$. Větší částice se již nedají použít, protože při zmagnetování se v nich vytváří více magnetických domén. Navíc nelze dosáhnout dostatečně vysoké záznamové hustoty. Vývoj je tedy zaměřen především na zmenšení rozměrů částic v záznamové vrstvě. Zmenšením rozměrů mikročástic se zmenší domény, které magnetický materiál obsahují a je pak možné zmenšit záznamovou stopu a tím zvýšit datovou hustotu ukládaných informací^[6]. Částice však nelze zmenšovat bez omezení, jelikož u velmi malých částic vzrůstá možnost relaxace magnetizace termickým působením. Projevuje se zde superparamagnetické chování a takto malé částice, kvůli tomu, že jejich remanentní magnetizace a koercitivní pole nabývá nulových hodnot, již nelze použít pro záznam dat.

Zajímavou skupinou materiálů jsou nanokompozity, což jsou magnetické nanočástice uzavřené v transparentní matici, nejčastěji SiO_2 či TiO_2 . Jelikož je matrice schopná na svém povrchu vázat léčiva, proteiny či protilátky, využívají se nanokompozity při cílené dopravě těchto látek v organismu. Mimo cíleného doručování se kompozitní materiály používají k bioseparaci, k různým diagnostickým aplikacím^[7,8], magnetickým separacím, k přípravě luminiscenčně aktivních materiálů atd. Možné využití některých kompozitních spinelových materiálů vychází z jejich citlivosti na vlhkost či na kyslík. Magnetické nanočástice se v opticky transparentní matici využívají jako magnetooptické prvky^[9], v této oblasti se využívá Faradayova jevu – schopnosti některých magnetických látek otáčet v přítomnosti magnetického pole rovinu polarizace světla.

Jak již bylo zmíněno, nelze superparamagnetický stav materiálu využít v oblasti uchování dat. Přesto je superparamagnetismus předmětem velkého zájmu jak v rovině teoretické,^[10] tak i praktické. Výzkum materiálů nacházejících se v superparamagnetickém stavu se zabývá pochopením dějů, ve kterých magnetismus hraje významnou roli např. v atmosférickém prachu, magnetických proteinech, katalyzátorech^[11,12] atd. Velmi zajímavé bylo zjištění, že superparamagnetické nanokompozity vykazují mnohem výraznější magnetokalorický efekt (tzn. změnu teploty materiálu po přiložení nebo odstranění magnetického pole), než paramagnetické sloučeniny nebo feromagnetické nad Curieovou teplotou, které se klasicky k tomuto efektu používají^[13]. Toto zjištění nabízí další možnosti ve využití nanokompozitů, tentokrát v oblasti magnetického chlazení.

Ve formě tenkých vrstev nacházejí nanočástice uplatnění v různých oblastech jako optické povlaky, které modifikují odrazivost, propustnost a absorpci, ochranné povlaky odolné vůči korozi nebo pasivační povlaky a vrstvy zlepšující adhezi.

Magnetické materiály mají uplatnění v širokém pásmu lidské činnosti počínaje biologií, životním prostředím, adsorpční technologií, strojírenstvím, elektronikou, zdravotnictvím, magnetickou separací, optickým průmyslem, kovovými či keramickými materiály a končící záznamovou technikou.

2.2. Cíle předkládané práce

Cílem této práce bylo zjistit, zda-li je metoda sol-gel vhodná pro přípravu chromitů se spinelovou strukturou v diamagnetické matici a jejich porovnání s chromity připravenými jinými metodami bez diamagnetické matrice. Dále se tato práce zabývá studiem vlivu teploty přípravy na konečnou velikost částic, resp. vlivu velikosti částic na fyzikální vlastnosti materiálu a porovnáním zjištěných magnetických vlastností chromitů v závislosti na dvojmocném kationtu ve spinelové struktuře a dále jejich porovnáním s již prostudovanými ferity.

První metodou pro přípravu feritu hořečnatého a kobaltnatého byla mikroemulzní alkoxidové metoda, která nebyla doposud použita pro přípravu feritů. Dále bylo výzvou pokusit se o přípravu feritu hořečnatého v diamagnetické matici sol-gel metodou. Z výsledků získaných z magnetického měření a Mössbauerovy spektroskopie bylo zajímavé prostudovat vliv teploty přípravy resp. velikosti částic na fyzikální vlastnosti materiálu a distribuci kationtů ve spinelové struktuře feritu hořečnatého a kobaltnatého. Na základě zjištěných strukturálních a magnetických vlastností feritů bylo potřeba zjistit, zda-li a jak ovlivňuje diamagnetická matrice připravené ferity.

Příprava a charakterizace materiálů byla provedena na následujících pracovištích – na katedře anorganické chemie přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, na matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy, na Ústavu anorganické chemie Akademie věd České republiky a na Fyzikálním Ústavu Akademie věd České republiky.

V Ústavu anorganické chemie AV ČR a na katedře anorganické chemie Univerzity Karlovy se dlouhodobě studují nanokompozitní materiály připravované metodou sol-gel. Zejména se jedná o systémy oxidů železa v matici SiO_2 , dále pak různé spinelové a granátové kompozity a také tenké vrstvy.

2.3. Výsledky dosažené v oblasti studia feritů a chromitů

V této kapitole jsou shrnuty doposud publikované poznatky o materiálech, které byly připraveny v rámci této disertační práce.

O feritech kobaltnatých a hořečnatých bez matrice SiO_2 či v různých maticích můžeme nalézt poměrně hodně vědeckých článků zabývajících se různými metodami přípravy a různými typy charakterizace těchto materiálů^[14,15,16]. Ferit hořečnatý lze používat jako senzor pro stanovení některých druhů chemikálií (methanol, sulfan, ethanol a LPG^[17]). Ferit kobaltnatý má vysokou koercivitu a remanentní magnetizaci, jeho pole aplikací se pohybuje zejména v oblastech záznamových medií či biomedicíně^[18]. Další výhodou je jeho mechanická odolnost a chemická stabilita.

O chromitu nikelnatém, zinečnatém a kobaltnatém je nejvíce vědeckých prací ze všech připravených chromitů zabývajících se magnetismem a strukturálními přechody objemových materiálů^[19,20]. Výzkumná činnost okolo chromitu hořečnatého se zabývá většinou analýzou tohoto chromitu spektrálními metodami^[21]. Výzkum chromitu měďnatého se zabývá většinou jen přechodem jeho struktury na tetragonální fázi, o magnetismu pojednává jen několik publikací se zaměřením na objemový materiál^[22,23,24]. O chromitu manganatém a železnatém pojednává jen několik prací, které se většinou zabývají teoretickým výpočty magnetismu^[25] s následným měřením na materiálu objemovém^[26,27]. Chromity se uplatňují v širokém spektru oblastí např. jako vysokoteplotní keramika^[28], katalyzátory^[29], polovodiče^[30,31,32,33], elektrochemické senzory^[34] atd. Jejich magnetické vlastnosti jsou obvykle charakteristické značnou frustrací se silnou závislostí na distribuci a uspořádáním kationtů ve spinelové mřížce^[35]. Chromit zinečnatý je frustrovaný antiferomagnet s celkově rovnoběžnou spinovou strukturou pod Néelovou teplotou $T_N = 12 \text{ K}$ ^[36]. Kromě zajímavých magnetických vlastností se používá jako absorbent některých plynů např. sulfanu. Chromit měďnatý je feromagnetický s Curieovou teplotou $T_C = 135 \text{ K}$. Chromity kobaltnaté a nikelnaté se používají například jako katalyzátory^[37,38]. Jejich magnetické vlastnosti jsou ovlivněny Jahn-Tellerovým efektem a chromit hořečnatý se používá například jako absorbent některých plynů^[39].

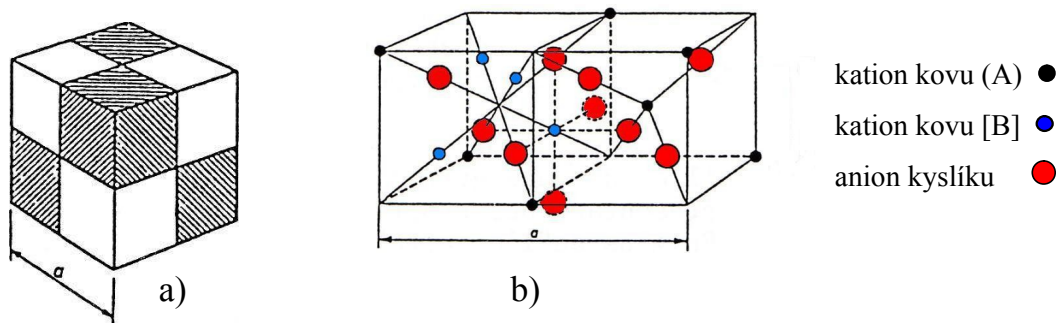
2.4. Spinelová struktura

Hlavní oblastí našeho zájmu jsou oxidy kovů se spinelovou strukturou s obecným vzorcem $A^{2+} B_2^{3+} O_4^{2-}$, které hrají významnou roli v chemii pevných látek a mají zajímavé magnetické, optické a elektrické vlastnosti.

Spinelová struktura je pojmenována podle struktury minerálu MgAl_2O_4 , o jeho struktuře se poprvé zmínili Bragg a Nishikawa v roce 1915. Kubická struktura spinelu je charakterizovaná prostorovou grupou $Fd\bar{3}m$ a spinelová jednotka obsahuje 8 vzorcových jednotek AB_2O_4 (obr. 1.). Z krystalografického hlediska obsahuje elementární buňka 32 atomů kyslíku

s nejtěsnějším krychlovým uspořádáním tj. $(A)_8[B]_{16}O_{32}$. V normální spinelové struktuře je 8 atomů kovu (A) umístěno v dutině tetraedru a 16 atomů kovu [B] obsazuje dutiny oktaedru. Představitelem normální spinelové struktury je $MgFe_2O_4$. Existuje i inverzní spinelová struktura, ve které polovina kationtů [B] obsazuje tetraedrické polohy, zatímco druhá polovina a všechny kationty (A) jsou rozděleny do poloh oktaedrických, tj. $(B)_t[AB]_oO_4$. Obsazení oktaedrických poloh může být náhodné nebo uspořádané, představitelem inverzního spinelu je např. Fe_3O_4 , který můžeme rozepsat jako $(Fe^{3+})[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$. Distribuci kationtů ovlivňuje několik parametrů:

- relativní velikost kationtů a jejich poloměr k velikosti aniontů
- elektronová konfigurace
- elektrostatická energie
- podmínky při syntéze (teplota, tlak, atmosféra, atd.)



Obr. 1. Distribuce iontů ve spinelu^[40]: a) symbolická ilustrace spinelové jednotky, b) detailní zobrazení pozice atomů v tetraedrických (A) a oktaedrických [B] polohách

3. Metody použité pro přípravu studovaných nanomateriálů

3.1. Metoda sol-gel

3.1.1. Metoda sol-gel obecně

Metoda sol-gel (dále "SG") byla vybrána pro přípravu nanokompozitních materiálů především proto, že touto relativně dobře kontrolovatelnou cestou je možno připravit při poměrně nízkých teplotách magnetické materiály v matici.

Tato metoda má oproti jiným způsobům přípravy řadu výhod. Mezi největší výhody patří dosažení homogenity na molekulární úrovni a nízká teplota při přípravě. Proces přípravy je velmi čistý a v konečném výsledku můžeme získat materiál o přesně požadovaných vlastnostech. Další výhodou je možnost přípravy různých typů materiálu: vlákna, nanokompozity, nanovlákna, nanostrukturované krystality, tenké vrstvy, monolity, porézní gely, membrány, keramika, skla atd.

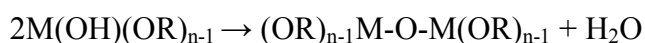
Prvním krokem této metody je příprava roztoku prekurzorů aktivní látky a prekurzorů budoucí matrice. Vzniká tak homogenní roztok, který postupně přechází v sol a po té v gel, který se dále tepelně zpracovává. Důležité je, že v průběhu přechodu roztok → sol → gel v systému nenastává žádný ostrý přechod z jednoho fázového stavu do druhého a tudíž nedochází k nekontrolovatelné segregaci jednotlivých složek budoucího materiálu.

Mezi elementární procesy přeměny roztoku v sol a následně pak v gel patří hydrolyza a alkoholová či vodní kondenzace.

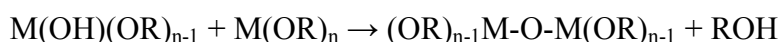
1) hydrolyza



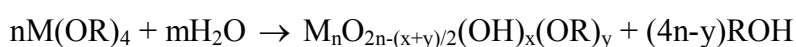
2a) kondenzace – vodní



2b) kondenzace – alkoholová



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



Z této rovnice vyplývá, že výsledným produktem hydrolyzy alkoxidů nemůže být čistý oxid ani hydroxid (kvůli skupinám –OR), ani monomer, ale že vzniká trojrozměrná oxidická síť.

Nejdůležitější vlastnosti produktu kondenzačních reakcí (jednoduchého systému) lze rozdělit do tří kategorií:

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

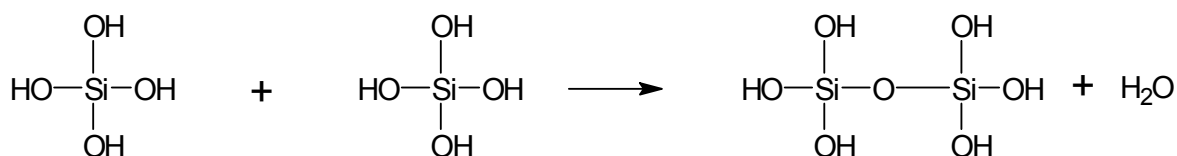
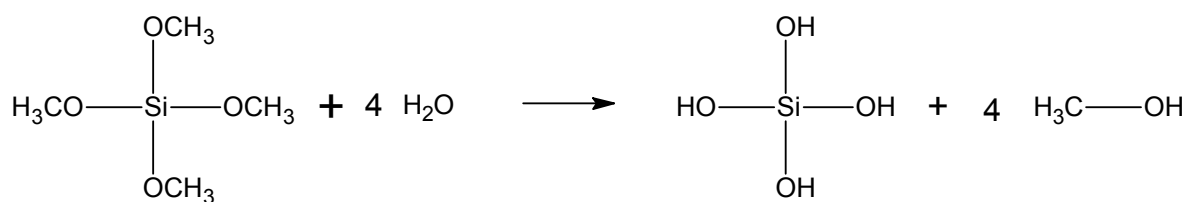
Rozměry molekuly a její topologie hrají velmi důležitou roli při přípravě filmů. Povaha skupin (-OH, -OR) nejméně ovlivňuje další stádia procesu sol-gel. Jestliže jsou hranice polymerní jednotky tvořeny výlučně -OR skupinami, nemohou molekulární srážky vést k dalšímu rozšiřování polymerní sítě. Jestliže naopak převažují terminální -OH skupiny, dochází k expanzi sítě.

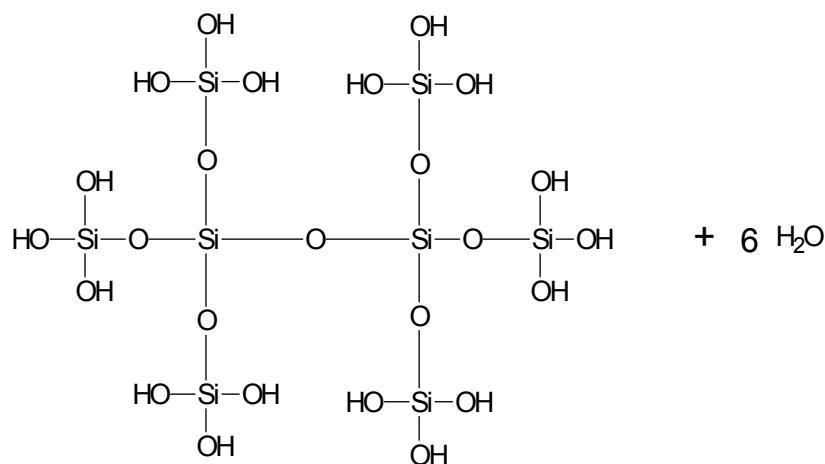
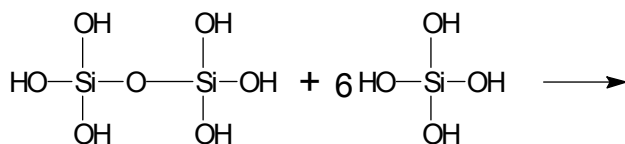
3.1.2. Matrice SiO₂

Asi nejvíce prostudovanou a pro svojí průhlednost a mechanické vlastnosti také nejčastěji používanou maticí je matrice tvořená amorfním SiO₂. Složením matrice můžeme ovládat krystalovou strukturu a její rozložení.

Přípravu matrice SiO₂ lze shrnout do následujících kroků:

a) Smíšení: Znamená mechanické míšení suspenze koloidních prášků nebo solů ve vodě při takovém pH, které zabraňuje jejich vysrážení^[41,42]. Jednou z dalších možností je použít kapalného prekurzoru (TEOS - tetraethoxysilan, TMOS - tetramethoxysilan), který je posléze hydrolyzován. Hydratované tetraedry SiO₄ spolu interagují a kondenzují za vzniku ≡Si-O-Si≡ vazeb.





Po připojení dalších $\equiv\text{Si-OH}$ dochází k tvorbě prostorové sítě SiO_2 vlivem probíhajících polykondenzačních reakcí. Voda a alkohol, které se uvolňují během reakce zůstávají uvězněny v pórech (kapilárách) nově vzniklé sítě.

Po smíšení TMOS, či TEOS a vody dochází k hydrolytickým a polykondenzačním reakcím na mnoha místech najednou. Během hydrolytické reakce dochází k převedení roztoku prekurzorů v sol. V závislosti na složení roztoku prekurzorů a podmínkách přípravy můžeme ovlivňovat strukturu solu. Rychlost a stupeň hydrolyzy jsou závislé na množství vody v systému, na pH reakční směsi a i na volbě katalyzátoru. Hydrolyza je v kyselém prostředí velmi rychlá, v závislosti na množství vody v systému, téměř úplná. To znamená, že téměř veškerá voda vstoupí do hydrolytické reakce, pokud není v nadstechimetrickém množství. Z doposud uvedeného je zřejmé, že tyto procesy jsou mnohem složitější, než jak znázorňují předcházející schémata rovnic, jelikož na výsledku procesu se podílí velké množství parametrů. Je možno konstatovat, že zásadní vliv na vznik a strukturu budoucího gelu mají následující parametry:

- pH
- katalyzátor hydrolyzy
- hydrolytický poměr R_H ($R_H = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4]$)
- typ prekurzorů (typ kovu, struktura, délka -OR řetězce)
- typ rozpouštědla a jeho množství
- přítomnost modifikátoru (poměr $RM = \text{obsah modifikátoru} / \text{obsah alkoxidu}$)

- koncentrace
- teplota

b) Gelace: Následující fází po smíšení je vlastní vznik gelu, tedy gelace. Okamžitě po hydrolyze, prakticky současně s ní, dochází ke kondenzačním reakcím, přičemž při vysokém obsahu vody se díky vysokému stupni hydrolyzy uplatňuje kondenzace "vodní". Na kondenzační reakce má největší vliv pH a použitý katalyzátor. Obecně platí, že s klesajícím pH reakční směsi roste rychlost hydrolyzy a naopak rychlost polykondenzace se zpomaluje. Jak již bylo uvedeno výše, jsou chemické složení a struktura vznikajícího gelu velmi závislé na pH reakční směsi, avšak při konstantním pH se chemické složení gelu se změnou složení reakční směsi příliš nemění. Při gelaci dochází postupně ke spojování koloidních částic a vytváří se trojrozměrná síť. Fyzikální vlastnosti gelové sítě značně závisí na velikosti částic a rozsahu zesíťování ještě před samotnou gelací, jelikož hlavní část kyselého katalyzovaného polykondenzace proběhne před vytvořením gelu a za bodem gelace dochází již jen k malým změnám ve struktuře gelu. Při gelaci dochází k velkému růstu viskozity a tuhý vzorek následně zaujme tvar formy.

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

d) Sušení: Během sušení dochází k odstranění kapaliny, která je uzavřená v pórech či kapilárách sítě gelu. Pro odpaření takto absorbované vody či alkoholu jsou vzorky zahřívány na teploty v rozsahu 40 - 110°C. Během sušení vzniká v drobných pórech (kapilárách) velký kapilární tlak^[43, 44, 45, 46, 47, 48] $\Delta p = 2\gamma(\cos\theta)/r$, kde Δp je tlakový rozdíl v kapilárách, γ je povrchové napětí fázového rozhraní kapalina-pára, θ je kontaktní úhel a r je poloměr pórů. Tento kapilární tlak způsobuje popraskání a může dojít až k úplné destrukci vzorku. Tomuto jevu je možno zabránit:

- odstraněním velmi malých pórů
- řízeným snižováním povrchového napětí přidáváním různých surfaktantů
- odpařováním za nadkritických podmínek (viz. aerogel), které odstraní fázové rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází
- získáním materiálu s monodisperzní velikostí pórů pomocí vhodných reakčních podmínek

Produkty sušení za laboratorních podmínek se nazývají xerogely. Jinou možností sušení

je sušení při nadkritických podmínkách (teplota, tlak), kdy dochází k vymizení rozdílu mezi kapalnou a plynnou fází. Takto vysušený gel si zachovává svoji původní trojrozměrnou strukturu, je to velmi porézní materiál a nazýváme jej aerogelem.

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

f) Densifikace – žíhání: Žíhání za vyšších teplot 400 - 1400°C provádíme proto, aby došlo k zhutnění materiálu a vzniku až zcela kompaktních produktů. Zhutnění může být doprovázeno krystalizací^[49]. Teplota žíhání ovlivňuje následující parametry:

- rozměry pórů sítě
- celkové zesíťování
- povrch připraveného materiálu, atd.

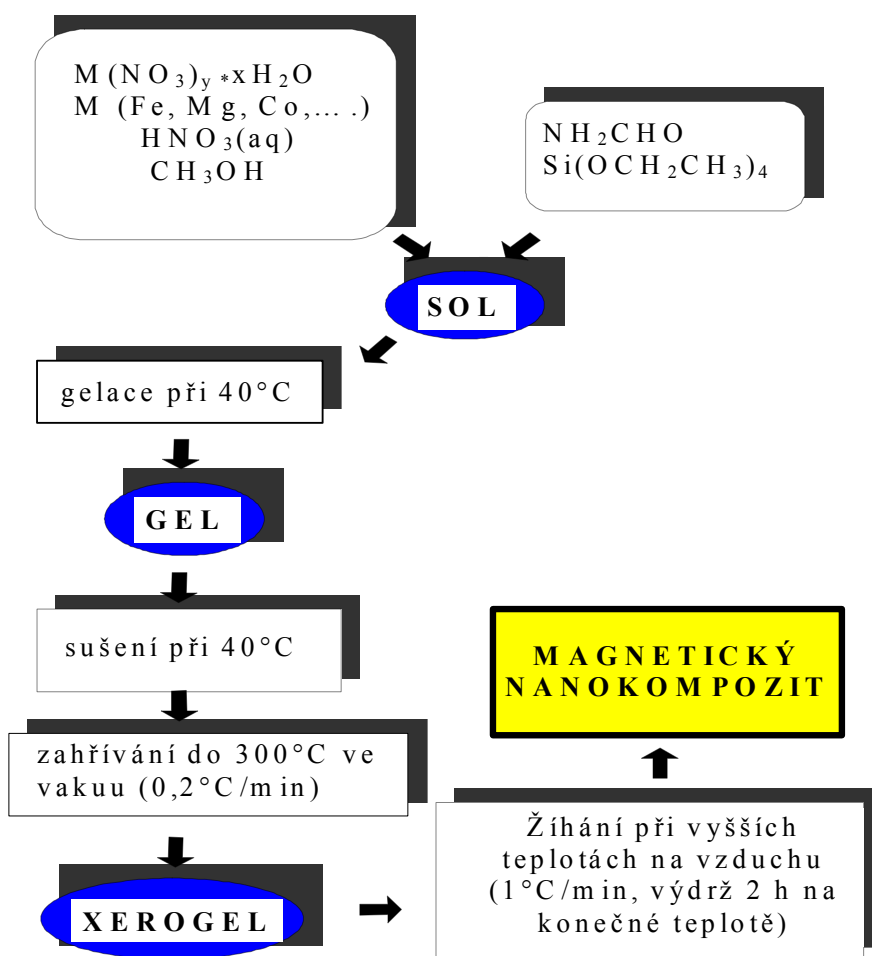
Jak vyplývá z výše uvedených údajů, struktura, specifický povrch, hustota, porozita a distribuce pórů SiO₂ matrice jsou významně ovlivněny použitým katalyzátorem polykondenzace, hodnotou pH reakční směsi a použitým rozpouštědlem. Obecně platí, že s rostoucím pH směsi vzrůstá porozita gelu a klesá objemová hustota a specifický povrch. Vlastní agregace je způsobena kondenzací povrchových SiOH skupin. Z toho plyne, že rychlost a stupeň kondenzace a hydrolyzy těchto skupin má velký vliv na stupeň agregace, přičemž s rostoucím podílem nezareagovaných skupin na povrchu, stupeň agregace klesá. Některá rozpouštědla, jako např. formamid, mohou tvořit vodíkové vazby s povrchovými SiOH skupinami a tím výrazně snižovat možnost kondenzace a agregace. Z tohoto důvodu je formamid používán jako látka, která umožňuje přípravu gelu, který obsahuje jen minimální množství prasklin.

3.1.3. Příprava nanokompozitů

K vlastní přípravě nanokompozitních magnetických materiálů byla použita metoda sol-gel, kdy jako prekurzory aktivních látek byly použity komerčně dostupné dusičnany jednotlivých kovů, které se rozpouštějí v methanolu či v ethanolu. Základem pro matrici SiO₂ je TMOS (Merck, p.a.) či TEOS (Merck, p.a.), jejichž hydrolyza je kyselou katalyzovaná. Proto se do reakční směsi přidává malé množství kyseliny dusičné (Penta, p.a.). Dále se používá formamid (Fluka) jako tzv. modifikátor, který ovlivňuje výslednou kvalitu gelu.

Připravený roztok se nechá gelovat při 40°C po dobu 48 hodin, dále se pak vzorek ponechá stárnout při 40°C po 3 dny. Poté se vzniklý gel suší v proudu dusíku při 40°C. Následuje zahřívání ve vakuu rychlostí 0,2°C/min na 300°C s vydrží po dobu 2 hodin na této teplotě a nakonec žihání při vyšších teplotách (400 - 1100°C) rychlostí 1°C/min s vydrží na konečné teplotě po dobu 2 hodin. Vzorek se nakonec ponechá vychladnout na vzduchu vytažením z pece či regulovaným chladnutím v peci.

Sušením a žiháním dochází k odpaření vody a ke shoření organických látek, případně k rozložení výchozích dusičnanů obsažených ve výchozích prekurzorech. Obecné schéma přípravy je zachyceno na obrázku 2.



Obr. 2. Obecné schéma přípravy magnetických nanokompozitů

3.2. Mikroemulzní alkoxydová metoda

3.2.1. Mikroemulze

Mikroemulze je směs dvou nemísitelných kapalin, které jsou homogenizovány pomocí surfaktantů. V jedné kapalině jsou tedy mikrokapičky druhé kapaliny, které jsou stabilizovány povrchovou vrstvou amfifilní látky. Tento stav nastává jen za určitých podmínek a koncentrací jednotlivých látek.

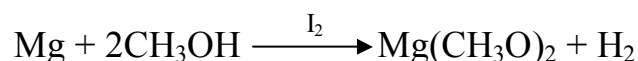
Tato prostředí se využívají k různým aplikacím a speciálním syntézám. Micelární útvary v mikroemulzích mohou v reakcích vystupovat jako "mikroreaktory", které ovlivňují velikost, tvar a tím následně i jiné fyzikální a chemické vlastnosti produktu. Vlastnosti amfifilních látek se využívají v širokém spektru chemických disciplín, v anorganické chemii především k syntézám definovaných materiálů, mezi které patří oxidické, kovové, boridové, sulfidové, nano a mikrokrystry.

3.2.2. Příprava prekurzorů aktivních látek

Čisté magnetické nanočástice byly připraveny mikroemulzní alkoxydovou metodou (dále "ME"), která používá jako prekurzory aktivních látek alkoxydy (obr. 3.) příslušných kovů. Potřebné alkoxydy^[50,51,52,53,54] lze získat komerční cestou jen velmi obtížně, proto většina použitých prekurzorů byla připravena pomocí následujících postupů. Před přípravou alkoxydů je potřeba absolutizovat rozpouštědla^[55].

1) reakce méně reaktivních kovů s alkoholem (katalyzátor)

Při této přípravě je nezbytné použít katalyzátor, nejčastěji se používá I₂. Použitý hořčák musí být co nejčistší a ve formě třísek či hoblinek. I za těchto podmínek probíhá reakce velmi pomalu s výtěžností kolem 60 %. Proto jsme nakonec použili komerčně dostupný roztok Mg(CH₃O)₂.

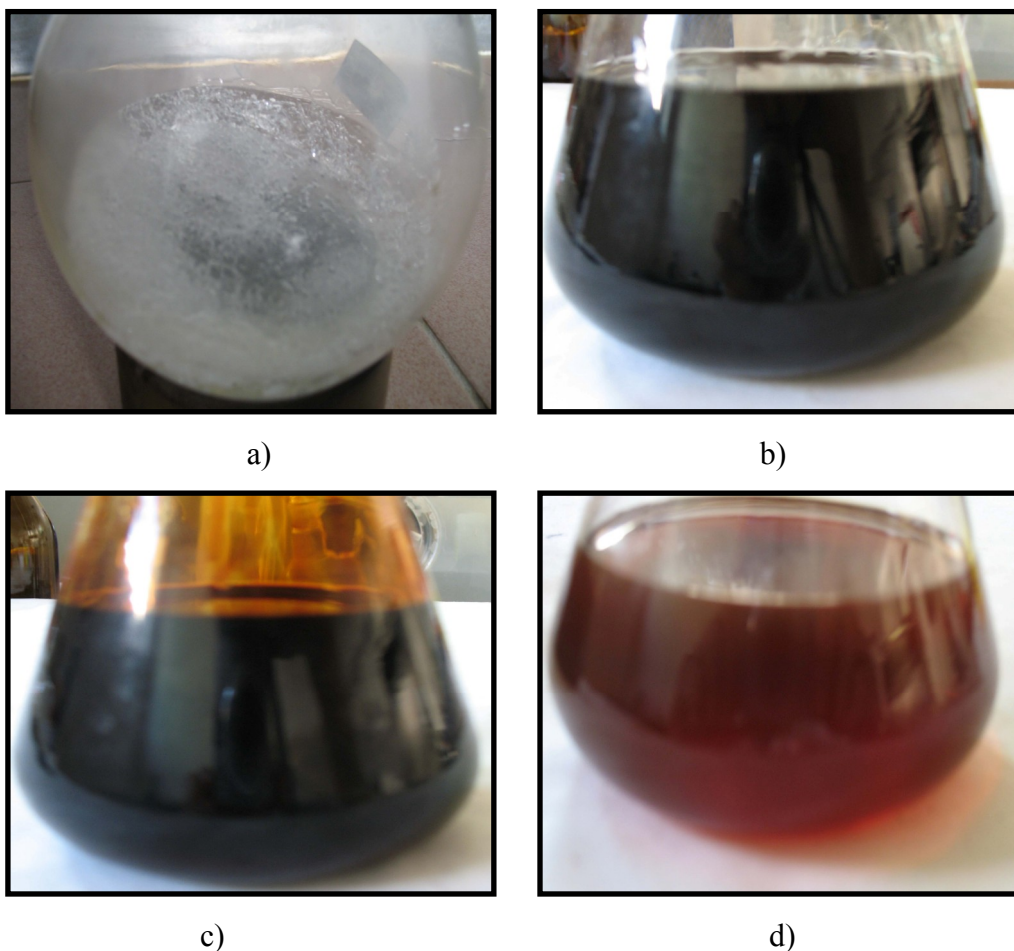


2) reakce s halogenidy kovů

Základem přípravy potřebných alkoxydů je syntéza alkoxydu alkalického kovu, který se použije pro přípravu alkoxydu d-kovu.



(M: Na a K)



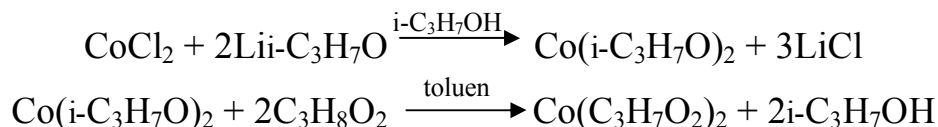
Obr. 3.a) isopropoxid lithný, b) 2-methoxyethanolát kobaltnatý, c) isopropoxid železitý, d) isopropoxid lanthantný

2a) nerozpustné alkoxidy

Tento postup je vhodný pro nerozpustné alkoxidy, které se po odstranění LiCl převádí na rozpustnou formu. Jelikož isopropoxid kobaltnatý je v isopropanolu nerozpustný, odstraní se z roztoku pomocí centrifugace. LiCl zůstane rozpuštěný v alkoholu a odstraní se s přebytečným alkoholem, ve kterém je velmi dobře rozpustný. Převod nerozpustného alkoxidu na rozpustný se provádí jednoduchou výměnou alkoholu v alkoxidu za 2-methoxyethanol či 2-ethoxyethanol. Glykolethery mají poměrně vysoký bod varu, a proto alkohol uvolněný z alkoxidu, většinou etanol či isopropanol, snadno odstraníme destilací.

K přípravě 2-methoxyethanolu kobaltnatého potřebujeme isopropoxid lithný, který se připraví podle bodu 2) reakce s halogenidy kovů (FeCl_3 , CoCl_2 a LaCl_3). Bezvodý chlorid kobaltnatý se nejprve rozpustí v isopropanolu (cca. 20% nadbytek) a toluenu s minimálním obsahem vody. Reakční směs se poté nechá asi 10 hod. při teplotě 80°C pod refluxem, za stálého míchání a pod inertní atmosférou dusíku. Poté se odstraní chlorid lithný rozpuštěný v

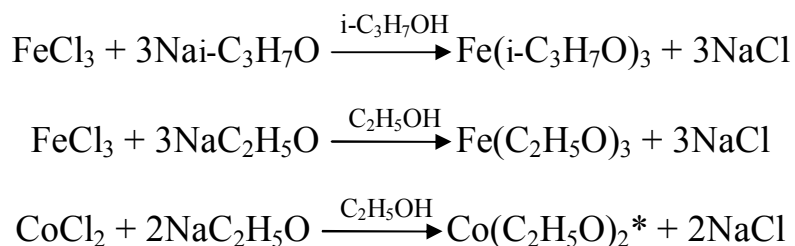
přebytečném alkoholu a isopropoxid kobaltnatý se výměnou reakcí převede na 2-methoxyethanolát kobaltnatý. Reakční směs se nechá při teplotě 85°C cca. 6 hod. Poté oddestilujeme veškerý isopropanol v reakční směsi.



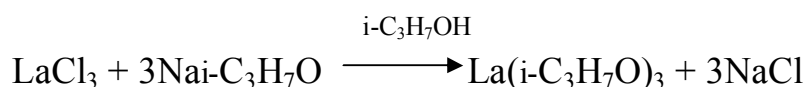
2b) rozpustné alkoxidy

Tento postup se používá pro rozpustné alkoxidy. NaCl, který vzniká při syntéze lze ze systému odstranit centrifugací, jelikož rozpustnost chloridu sodného je v alkoholech poměrně malá.

K přípravě alkoxidu kobaltnatého, lanthanitého a železitého potřebujeme alkoxid sodný, který se připraví podle bodu 2) reakce s halogenidy kovu. Bezvodé chloridy se nejprve rozpustí v příslušném alkoholu (cca. 30% nadbytek) s minimálním obsahem vody. Reakční směs se poté nechá asi 14 hod. při teplotě blízké teplotě varu příslušného alkoholu pod refluxem, pod atmosférou dusíku a za stálého míchání. Poté se odstraní chlorid sodný, který je velmi málo rozpustný v alkoholech, např. ethanol 0,065 g/100 ml při 20°C, methanol 1,31 g/100 ml při 20°C pomocí centrifugace. Odstranění zbytkového chloridu sodného se provede opakovaně dekantací alkoxidu příslušným alkoholem.



*Ethoxid kobaltnatý je velmi málo rozpustný v etanolu. Tato příprava tak není příliš vhodná, jelikož chlorid sodný je v alkoholu také velmi málo rozpustný a výsledná sraženina (roztok) obsahuje směs NaCl a $\text{Co(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2$, což se potvrdilo později při přípravě nanočástic.



Komplikace nastávají při přípravě s halogenidy kovů, které jsou již při laboratorní teplotě náchylné k tvorbě oxohalogenidů. Tato komplikace se řeší rozpouštěním halogenidů v aprotickém rozpouštědle (benzen, toluen, tetrahydrofuran) před samotnou reakcí, čímž se tvorbě oxohalogenidů zamezí.

Při přípravě alkoxidů je důležité pracovat s bezvodými reaktanty v prostředí s minimálním obsahem vody, proto je aparatura uzavřena pod inertním plynem (dusík, argon).

3.2.3. Příprava nanočástic

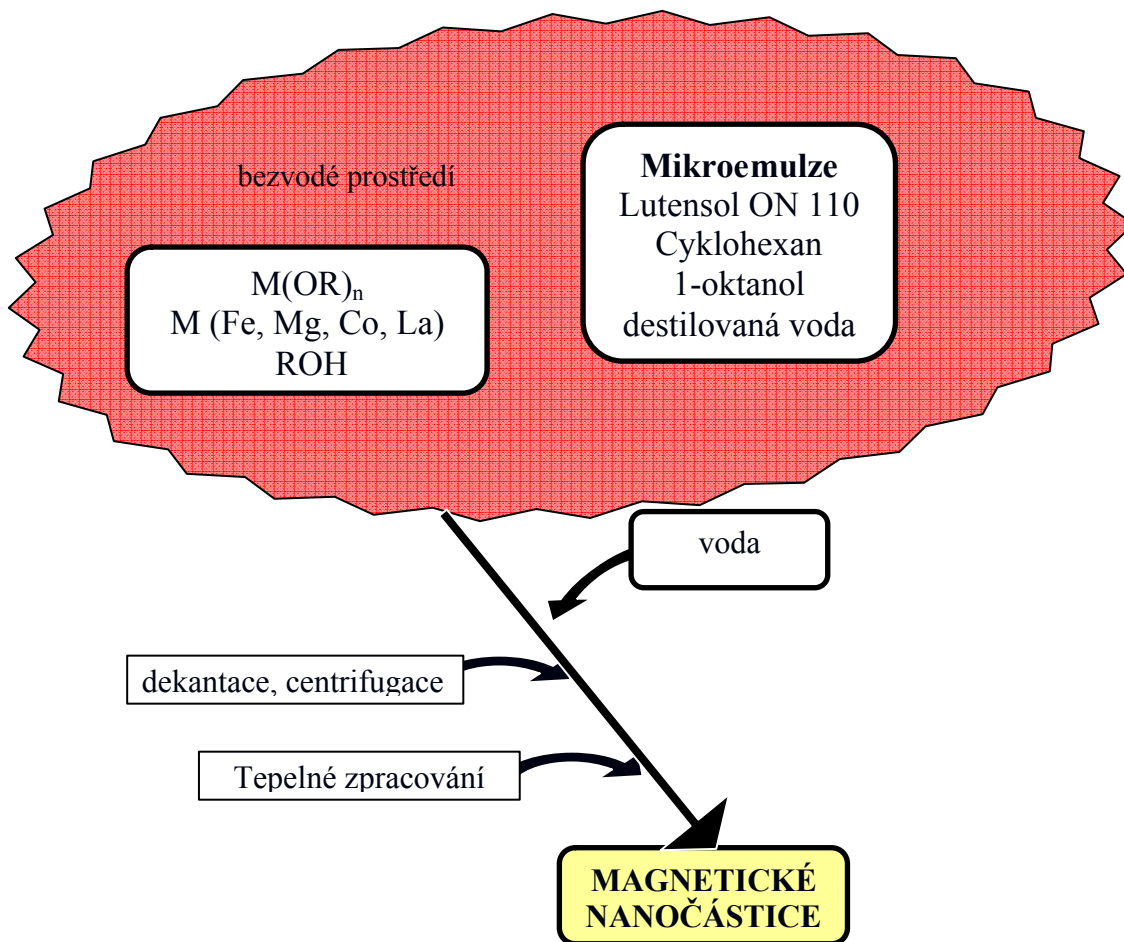
Základní pointou mikroemulzní^[56, 57, 58] metody je použití co nejmenšího "reaktoru" – kapičky mikroemulze o velikosti 10 – 100 nm, ve které dochází k hydrolyze prekurzorů a následnému vzniku požadovaných částic. Výsledkem mikroemulzní alkoxidové metody jsou čisté nanočástice.

Mikroemulze použitá pro přípravu nanočástic obsahovala:

Lutensol® ON 110*	10,06 wt.- %
Cyklohexan	81,36 wt.- %
1-oktanol	5,94 wt.- %
destilovaná voda	2,64 wt.- %

Mikroemulze se po kapkách přidává k prekurzorům aktivních látek za intenzivního míchání. Když je veškerá mikroemulze přidána do roztoku, následuje hydrolytická reakce pomocí přídavku destilované vody. Reakční systém se poté nechá za intenzivního míchání reagovat asi 20 minut. Následuje odstranění nečistot pomocí dekantace a centrifugace. Před konečným žiháním se musí nechat odpařit zbytky rozpouštědla. Posledním krokem je žihání na vzduchu při teplotách 400 – 1100°C. Vzorky jsou poté ponechány chladnout na vzduchu vytažením z pece či regulovaným chladnutím pece. Obecné schéma přípravy nanočástic je znázorněno na obr. 4.

* C₁₀H₂₁O(CH₂CH₂O)₁₁H (BASF)

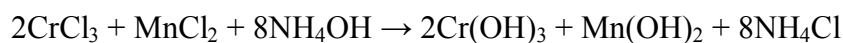
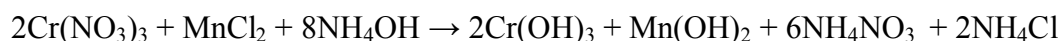
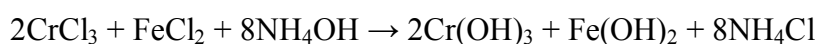
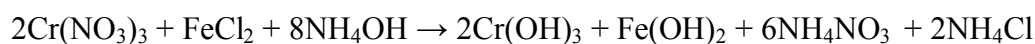
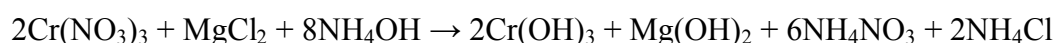


Obr. 4. Obecné schéma přípravy magnetických nanočástic mikroemulzní alkoxidovou metodou

3.3. Ostatní metody použité pro přípravu nanočástic

3.3.1. Srážecí metoda (tzv. co-precipitation metoda)

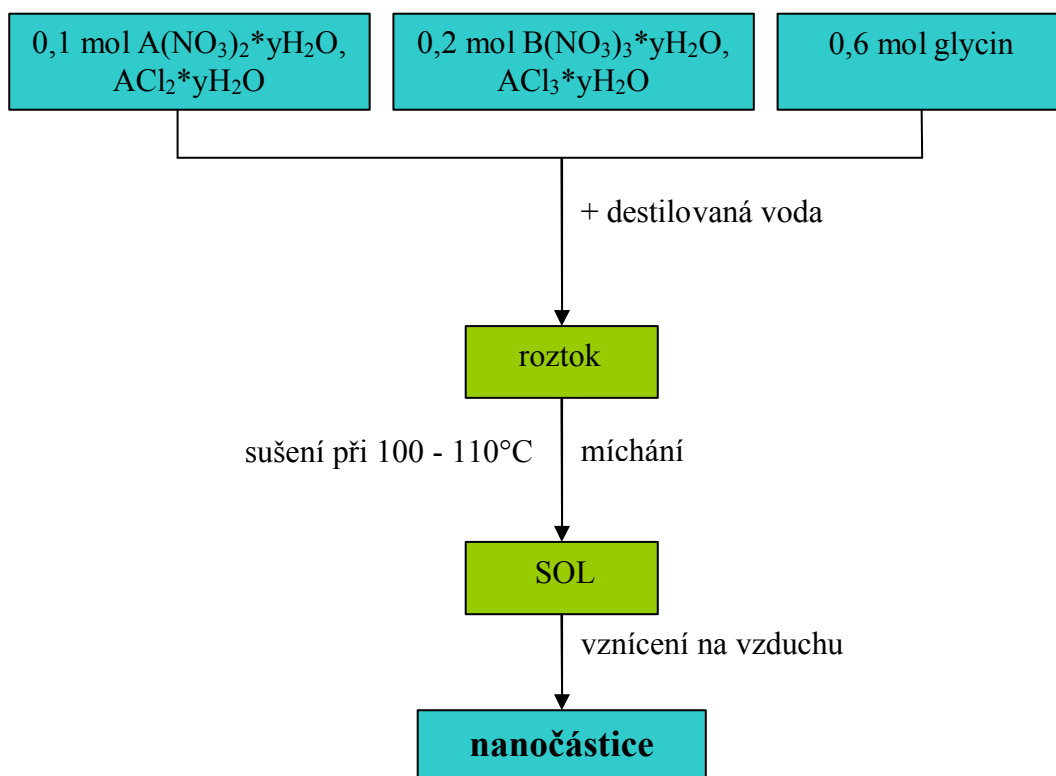
K přípravě chromitu hořečnatého, manganatého a železnatého se používají dusičnan chromitý a chlorid hořečnatý, manganatý či železnatý, který se po rozpuštění v destilované vodě vysráží zředěným roztokem amoniaku (pH = 9). Ihned dochází k tvorbě sraženiny, která se ponechá stát v klidu 24 hod. Při srážení amoniakem se vytvářejí v roztoku hydroxidy příslušného kovu. Po 24 hod. se sraženina dekantuje s destilovanou vodou a následuje sušení při teplotě 120°C. Nakonec dochází k žihání v peci při teplotách 500 - 1000°C. Teplotou žihání můžeme regulovat velikost částic. Jelikož se dvojmocné železo a mangan na vzduchu při takto vysokých teplotách velmi rychle oxidují na trojmocné a nedochází tak ke vzniku chromitu železnatého či manganatého, ale jen příslušných oxidů, jsou vzorky chromitu železnatého a manganatého po žihání na vzduchu žihány znovu, ale v redukční atmosféře formovacího plynu (7,5% H₂ : 92,5% Ar nebo 10% H₂ : 90% N₂) při teplotách 800 - 900°C.



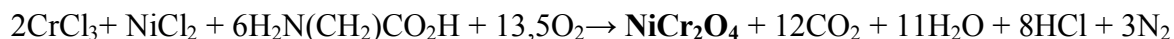
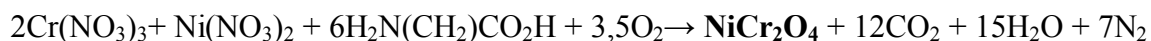
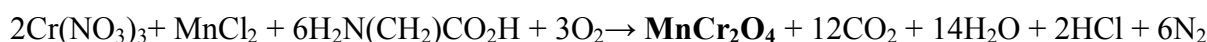
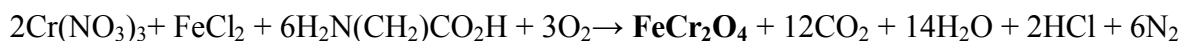
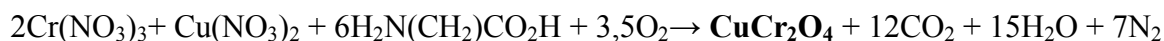
3.3.2. Vypalovací metoda (tzv. combustion metoda^[59])

Tato metoda byla použita pro přípravu chromitu měďnatého, železnatého a nikelnatého. Jako prekurzory se používají dusičnany či chloridy příslušného kovu, které se společně s glycinem rozpustí v destilované vodě. Látkové množství glycinu je dvojnásobné vzhledem k celkovému látkovému množství kovů. Roztok glycinu a dusičnanů se zahřeje za stálého

míchání na teploty 100 - 110°C s výdrží na konečné teplotě po dobu 2 hod. Dochází tak k vytvoření solu, který se dále zahřeje na vzduchu při teplotě 200°C. Při této teplotě dochází k samovznícení solu, který signalizuje tvorbu oxidů jednotlivých kovů. Tato směs se musí vyžíhat na teploty 600 - 1100°C v závislosti na požadované velikosti částic. Vzorky chromitu železnatého se navíc po vyžíhání na vzduchu žíhají znovu pod redukční atmosférou formovacího plynu (7,5% H₂ : 92,5% Ar, nebo 10% H₂ : 90% N₂) při teplotě 800 - 900°C. Na obr. 5. je znázorněné zjednodušené schéma výše popsané metody. Výhodou této metody je rychlost a jednoduchost provedení, velikost připravených nanočástic má poměrně úzkou distribuci a je možno regulovat velikosti částic prostřednictvím konečné teploty zpracování.



Obr. 5. Schéma přípravy spinelových nanočástic



4. Metody identifikace a charakterizace

4.1. Prášková RTG difrakce

Vzorky byly měřeny na dvou pracovištích: Na katedře anorganické chemie PřF UK v Praze, na difraktometru PANalytical X'Pert PRO (k měření byla použita $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ katoda) a v UACH AV ČR v.v.i. na identickém difraktometru.

4.1.1. Teorie rentgenové difrakce

U všech vzorků byla stanovena velikost částic, kdy závislost pološířky difrakčních píků na velikosti částic popisuje Schererova rovnice (1).

$$\tau = K \cdot \lambda / (\beta_{\tau} \cdot \cos\theta) \quad (1)$$

kde τ je velikost částic, K je parametr zohledňující tvar částice a obvykle nabývá hodnoty okolo 0,94, λ je vlnová délka použitého rentgenového záření, θ je difrakční úhel a β_{τ} je rozšíření difrakčního píku v důsledku velikosti částic. Celková pološířka píku B se skládá z příspěvku β_{τ} a b , b je rozšíření píku způsobené experimentálními podmínkami.

4.2. Mössbauerova spektroskopie

K měření Mössbauerových spekter byl použit Spectrometr Wissel (Společná laboratoř Mössbauerovy spektroskopie na MFF UK v Praze-Tróji). Při měření bylo použito transmisního uspořádání se scintilačním detektorem ND-220-M, který se skládá z krystalu NaI dopovaným Tl, fotonásobičem a předzesilovačem. Jako standardu pro všechny vzorky bylo použito α -Fe.

4.2.1. Úvod

Mössbauerova spektroskopie je technika, která není příliš známá, a proto je jí zde věnovaná větší pozornost. Při této technice jsou magnetické a elektrické vlastnosti pevných látek studovány pomocí rezonanční jaderné absorpce γ -záření jádru zkoumaného materiálu. Zdrojem záření jsou vhodné radioaktivní izotopy. V našem případě se pro zkoumání okolí atomů využívá γ – záření vznikající při přechodu radioaktivního jádra izotopu ^{57}Co přes excitovaný metastabilní stav do stabilního základního stavu izotopu ^{57}Fe . Absorpcí fotonů γ – záření o vhodné energii přechází jádro zkoumaného prvku ze základního do excitovaného stavu.

4.2.2. Princip a využití

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

Interakce jádra prostřednictvím elektronového obalu s okolními atomy vede ke štěpení a posunu energie jaderných hladin. Mössbauerova spektra zobrazují informace o přechodech mezi těmito hladinami v jádrech. Na energetické hladiny má vliv okolní prostředí (elektrické i magnetické interakce), které může hodnoty těchto energetických hladin změnit, nebo je rozštěpit. Vliv elektronové konfigurace a okolních atomů se na Mössbauerově spektru projeví třemi způsoby: chemickým posunem, kvadrupólovým štěpením a magnetickým štěpením^[60].

Chemický posun je vyvolán změnou valence nebo elektronové struktury studovaného atomu, jehož jádra absorbují rezonanční γ - záření. Mění-li se valence nebo elektronové uspořádání absorbujícího atomu, mění se hustota náboje v jádře a tedy i vzdálenosti mezi jadernými hladinami. Proto rezonanční absorpce nastává při poněkud jiné energii γ - záření. Aby tuto změnu bylo možné postihnout, je nutné, aby energie γ - záření ze zdroje byla v jistém rozmezí plynule měnitelná. Výsledky měření jsou zaznamenávány jako závislost četnosti γ - záření na relativní rychlosti pohybu zdroje vzhledem ke vzorku.

Ke kvadrupólovému štěpení dochází, jestliže je elektrické pole tvořené okolními ionty nesymetrické. V přítomnosti asymetrického elektrického pole (je produkováno nesouměrnou distribucí elementárního náboje, nebo nesouměrným uspořádáním ligandů) dochází k rozštěpení jaderných energetických hladin. Distribuce náboje je charakterizována gradientem elektrického pole (EFG – Electric Field Gradient). V případě izotopů s excitovaným stavem $I = 3/2$ (jako má ^{57}Fe) se excitovaný stav rozštěpí na dvě hladiny $m_I = \pm 1/2$ a $m_I = \pm 3/2$. Toto nám poskytuje dvě čáry ve spektru, neboli dublet. Toto štěpení se značí ΔE_Q ^[61].

Poslední typ interakce nastává pouze u magneticky uspořádaných struktur. Magnetické štěpení je důsledkem interakce magnetického momentu atomového jádra a magnetického pole, ve kterém se jádro nachází. Magnetické pole může být vnější, nebo jej mohou indukovat nenulové magnetické momenty okolních elektronů. V případě izotopu ^{57}Fe má magnetický

moment základní stav $I = 1/2$ a excitovaný stav $I = 3/2$. Magnetické pole odstraní energetickou degeneraci hladin základního a excitovaného stavu. Pokud se nachází izotop ^{57}Fe v magnetickém poli, nalezneme v naměřeném spektru sextet^[62].

Mössbauerova spektroskopie jako metoda, která má určit, zdali je vzorek v uspořádaném (ferro-, ferri-, antiferomagnetickém) nebo neuspořádaném (para-, superparamagnetickém) stavu má svou charakteristickou dobu měření (τ), která odpovídá době života vzbuzeného stavu ^{57}Fe (10^{-7}s). Pokud je tato doba měření kratší než doba setrvání magnetizace v jednom směru, vidíme magnetické uspořádání nanočástic. Pokud je relaxace magnetického momentu rychlejší, pak vidíme magneticky neuspořádaný stav dané látky. U malých částic, které jsou při dané teplotě u objemového vzorku magneticky uspořádané, jde o superparamagnetický stav. Teplota, při které částice přecházejí ze stavu superparamagnetického do stavu magneticky uspořádaného, se nazývá teplota blokace T_B . Z tohoto důvodu nelze za laboratorní teploty pomocí Mössbauerovy spektroskopie získat potřebné informace o vzorku. Tyto informace lze získat měřením při nižších teplotách, až do 4,2 K, při které je většina látek již v magneticky uspořádaném stavu.

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

4.3. Elektronová mikroskopie

Charakterizace vzorků probíhala na pracovišti UACH AV ČR Řež, kde je k dispozici následující přístrojové vybavení. HRTEM - JEOL JEM 3010, pracující při urychlovacím napětí 300 kV. Přístroj je vybaven CCD kamerou GATAN MULTISCAN model 794.10BP.4 s rozlišením 1024x1024 body s fosforovým scintilátorem pracujícím v oblasti 300 kV. SEM - rastrovací elektronový mikroskop Philips XL 30 CP. Přístroj je vybaven detektorem odražených elektronů (SE detektor), BSE. Robinsonovým detektorem a EDX detektorem s urychlovacím napětím 1-30 kV. EDX detektor je výrobkem EDAX – AMETEK Process and Analytical Instruments.

4.3.1. HRTEM, SEM

Teoretické rozlišení je dáno vlnovou délkou elektronů (tedy velikostí urychlovacího napětí). Skutečné rozlišení je ale menší a závisí na kvalitě magnetických čoček a především snímacího zařízení. V elektronové mikroskopii se využívají dvě základní experimentální techniky. Pokud jsou snímány elektrony, které prošly vzorkem, jedná se o transmisní elektronovou mikroskopii (TEM). Použijeme-li vysoké urychlovací napětí, rozlišení se pak

blíží k rozlišení jednotlivých atomů tzv. vysoko-rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie (HR TEM). Při snímání elektronů odražených od povrchu vzorku se jedná o skenovací elektronovou mikroskopii (SEM).

4.4. Infračervená a Ramanova spektroskopie

Charakterizace vzorků pomocí Infračervené a Ramanovy spektroskopie probíhala na katedře anorganické chemie PřF UK v Praze na přístrojích Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR spektrometr (s rozlišením 2 cm^{-1} , DTGS detektor, KBr beamsplitter, Happ-Ganzel apodization, KBr okénka, zero filling) v rozsahu $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ s použitím nujolové techniky. FAR IR byl měřen v rozsahu $400-100\text{ cm}^{-1}$ (rozlišení 4 cm^{-1} , Solid substrateTM beamsplitter, DTGS detektor, Happ-Gantel apodization, PE okénka). Ramanova spektra byla změřena na přístroji Thermo Scientific DXR Raman Microscope s Olympus mikroskopem (objektiv 50x) v spektrálním rozsahu $50 - 1900\text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 3 cm^{-1} . Byla použita He-Ne nebo dioda laserová (633 nebo 780 nm). Spektrometr byl kalibrován s pomocí kalibračního softwaru použitím multiple neon emission lines a multiple polystyrene Raman bands a standardizován bílým světlem.

4.5. Magnetická měření

Teplotní závislost magnetizace byla měřena v režimech ZFC a FC a magnetizační křivky. K měření byl použit SQUIDový magnetometr MPMS 7XL a vysokoteplotní vibrační magnetometr (VSM + oven), jenž je součástí multifunkčního zařízení PPMS 9T (Quantum Design), který je majetkem MFF UK v Praze.

4.5.1. ZFC-FC měření a měření magnetizace

Různé látky mají různé magnetické vlastnosti, vyplývající z odlišnosti struktur elektronových obalů atomů. Veličinou popisující magnetické vlastnosti látek je magnetizace a magnetická susceptibilita.

Při měření hysterezní smyčky dochází s časem k plynulé změně externího magnetického pole. Magnetické momenty částic se uspořádávají do směru magnetického pole v závislosti na jeho velikosti. Z tohoto pak můžeme získat informaci o měnících se magnetických vlastnostech materiálu. Měření se provádí při různých teplotách, čehož se využívá k proměření závislosti mezi teplotou a magnetickými vlastnostmi částic. Ze zmíněné závislosti můžeme získat informaci o teplotě, při které dochází ve zkoumané látce k

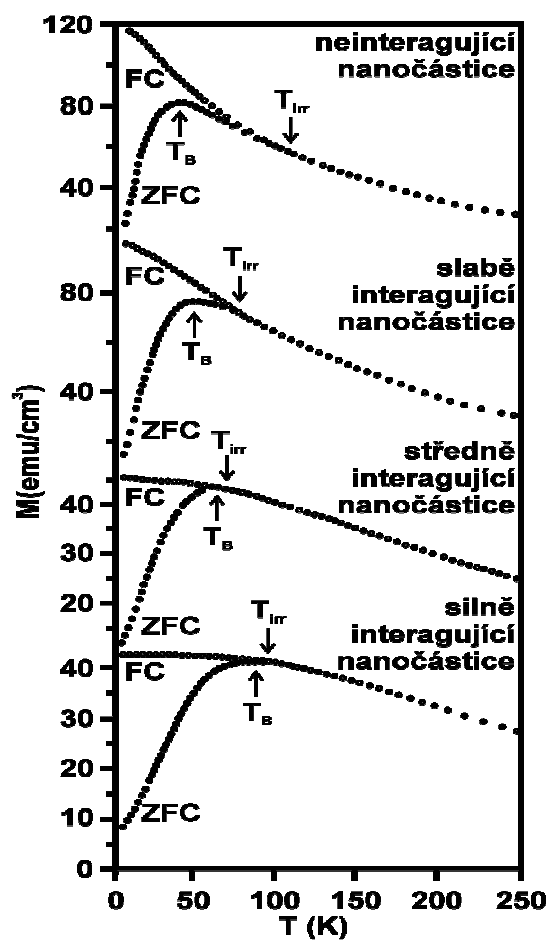
případným magnetickým přechodům, a zda-li je látka schopna přejít do superparamagnetického stavu^[63].

Při měření ZFC a FC křivek se zaznamenává průběh teplotní závislosti magnetizace při postupném snižování teploty až do teplot kapalného helia, nebo i nižších. S klesající teplotou je pozorován růst magnetizace částic. V závislosti na velikosti částic a instrumentální metodě může růst pokračovat s klesající teplotou, nebo od určité hodnoty (teplota blokace) začne klesat. Pokud je doba překlápění magnetického momentu rychlejší, pak vidíme magneticky neuspořádanou látku v superparamagnetickém stavu. Teplota, při které částice přecházejí ze stavu superparamagnetického do stavu magneticky uspořádaného, se tedy nazývá teplota blokace a je různá pro různé instrumentální metody. Teplota blokace se nachází v maximu ZFC křivky (obr. 7). Oblast, ve které dochází k oddělení ZFC – FC křivky se nazývá teplota ireversibility a poskytuje nám informace o distribuci částic a interakci mezi částicemi (obr. 6). V ideálním případě se nachází v místě teploty blokace, z čehož lze usuzovat, že distribuce částic se nachází v úzkém rozsahu velikostí. Pokud po rozdělení ZFC-FC křivky dochází k strmému růstu FC křivky, vzorek se skládá z neinteragujících nanočástic, avšak pokud hodnoty magnetizace FC křivky po rozdělení již nerostou, jedná se o vzorek se silně interagujícími nanočásticemi.

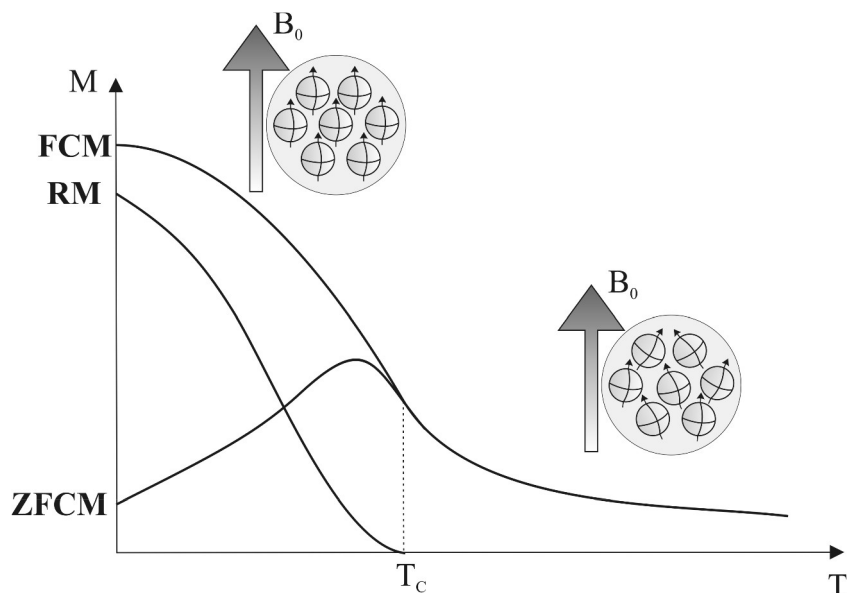
- ZFC (magnetizace měřená po vychlazení látky v nulovém magnetickém poli): Při nulovém magnetickém poli se vzorek ochladí pod kritickou teplotu - tím se zabrání uspořádání magnetických momentů ve vzorku. Poté se měří magnetizace v režimu ohřevu při malém magnetickém poli.
- FC (magnetizace měřená po ochlazení látky v nenulovém magnetickém poli): Vzorek se ochladí v magnetickém poli, magnetické momenty ve vzorku se uspořádají a potom se opět měří magnetizace v režimu ohřevu při malém magnetickém poli.

Magnetické měření nám poskytuje následující informace:

- určení teploty blokace, Curieovy a Néelovy teplota atd.
- saturační magnetizaci
- remanentní magnetizaci
- interakce mezi nanočásticemi
- distribuci velikosti nanočástic



Obr. 6. ZFC-FC magnetizační křivky s různou měrou mezičásticových magnetických interakcí, kde T_B je střední blokovácí teplota a T_{irr} je teplota ireverzibility



Obr. 7. Náčrt průběhu magnetických křivek ZFC-FC a RM

5. Výsledky a diskuse – MFe_2O_4

5.1. $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

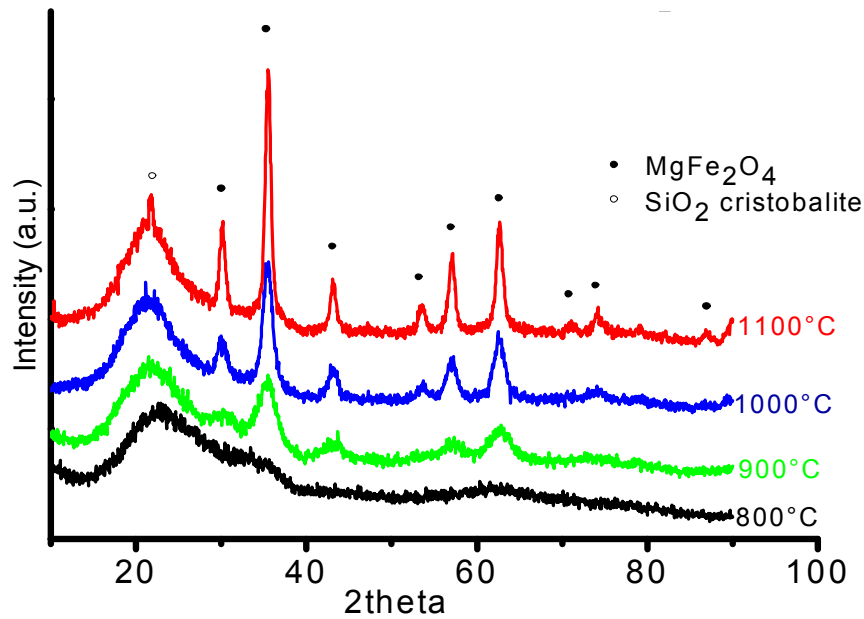
Kapitola pojednává o nanokompozitním $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ připraveném metodou sol-gel (3.1.3.) s konečnou teplotou zpracování vzorku při 800, 900, 1000 a 1100 °C. Materiál byl charakterizován RTG difrakcí, elektronovou mikroskopií (HRTEM), Mössbauerovou spektroskopií a magnetickým měřením. Cílem byla příprava čistého feritu hořečnatého v inertní SiO_2 matici při různých teplotách, resp. s rozdílnou velikostí částic. Na základě magnetického měření a Mössbauerovy spektroskopie byla snaha o zjištění vlivu teploty přípravy resp. velikostí částic na fyzikální vlastnosti materiálu a distribuci kationtů ve spinelové struktuře feritu hořečnatého.

5.1.1. Rentgenová difrakce

Vzorky byly nejprve charakterizovány rentgenovou difrakcí (obr. 8.). Na difraktogramu vzorku zahřátého na 800°C byl pozorován pouze difrakční pás při $22^\circ 2\Theta$, který odpovídá amorfni matici SiO_2 . Na difraktogramech vzorků zahřátých na 900, 1000 a 1100°C se objevily difrakce přiřaditelné MgFe_2O_4 a zároveň docházelo díky nárůstu velikosti nanokrystalů k zúžení píků. Z nově vzniklého ostrého difrakčního píku u $22^\circ 2\Theta$, u vzorku žíhaného na teplotu 1100°C lze usuzovat, že již došlo k částečné krystalizaci amorfni matrice SiO_2 na kristobalit. Dále je z difraktogramů patrný trend zvětšování velikosti částic s rostoucí teplotou. Velikost částic získaná ze Scherrerova vztahu je v rozsahu 11 – 25 nm (tab. 1.) v závislosti na teplotě zpracování.

Teplota zpracování (°C)	800	900	1000	1100
Velikost částic (nm)	-	11 ± 4	19 ± 5	25 ± 6

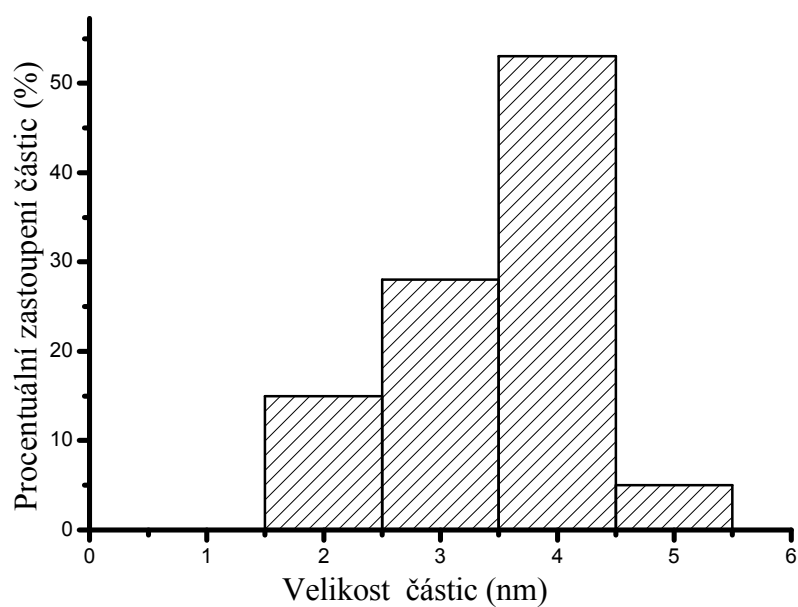
Tab. 1. Velikost částic vypočítaná z rentgenové difrakce



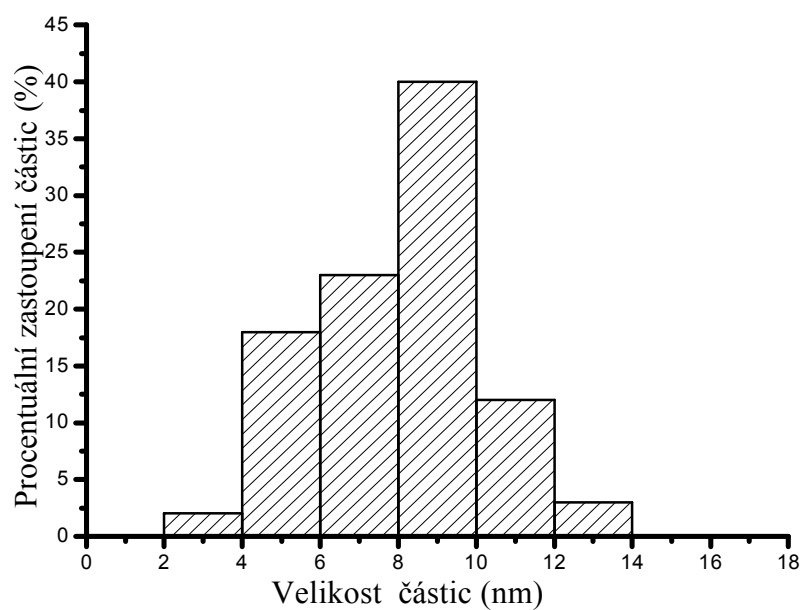
Obr. 8. Difraktogram MgFe_2O_4 v matrici SiO_2 zpracovaného při teplotách 800 – 1100°C

5.1.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

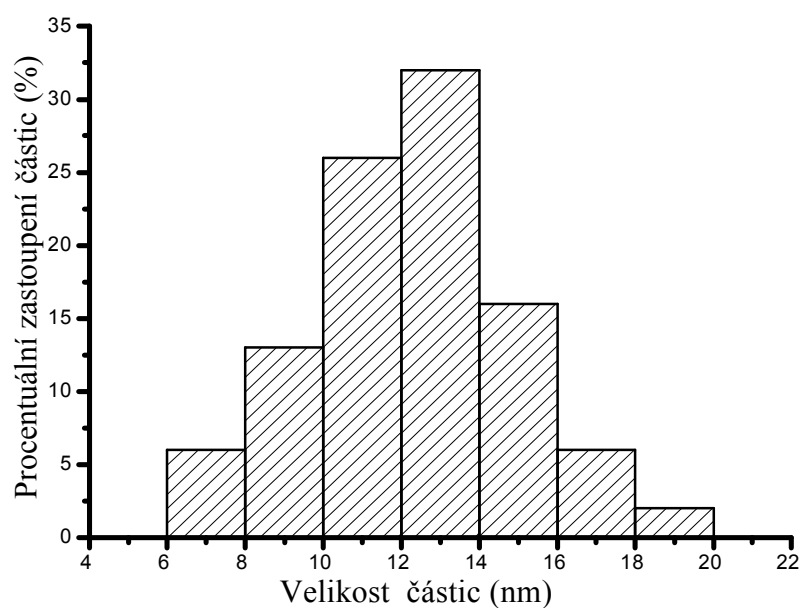
Vysokorozlišovací transmisní elektronovou mikroskopií byla stanovena průměrná velikost částic MgFe_2O_4 v nanokompozitu, která se pohybovala v rozmezí 4 – 21 nm (tab. 2.). Dále bylo potvrzeno, že metoda sol-gel při přípravě nanokompozitu $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ poskytuje poměrně úzkou distribuci velikostí částic. Při porovnávání výsledků velikostí částic získaných z vysokorozlišovací elektronové mikroskopie a RTG difrakce, můžeme pozorovat u vzorků (900 a 1000°C) rozdíly ve velikosti částic. Rozdíly jsou způsobené velmi malým rozměrem částic a zašuměním RTG difrakce. U vzorku (1100°C) jsou rozdíly minimální a vzorek (800°C) poskytuje výsledky jen z vysokorozlišovací elektronové mikroskopie, jelikož takto malé částice se jeví rentgenograficky amorfni. EDX mikroanalýza potvrdila, že nanokompozit, neobsahuje žádné jiné prvky než železo, křemík, hořčík a kyslík.



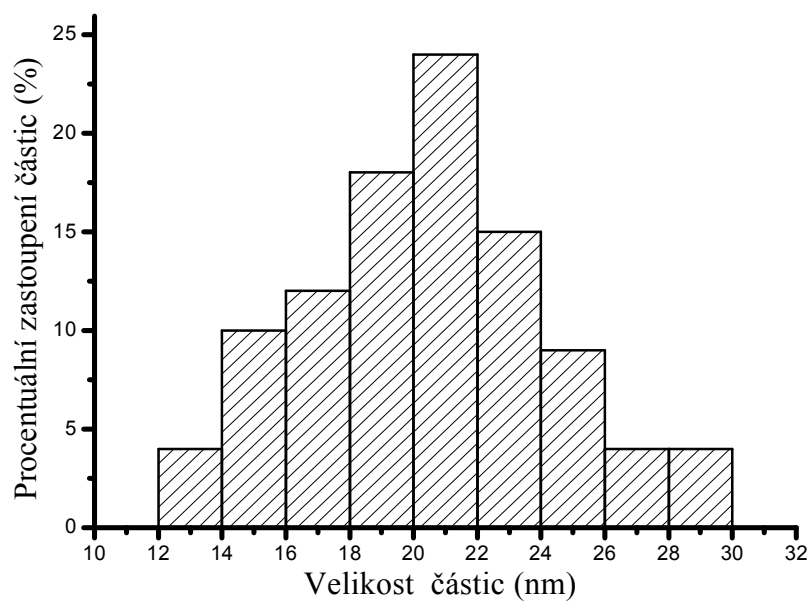
Obr. 9. Distribuce velikosti nanočástic vzorku MgFe_2O_4 – 800°C z HRTEMu



Obr. 10. Distribuce velikosti nanočástic vzorku MgFe_2O_4 – 900°C z HRTEMu



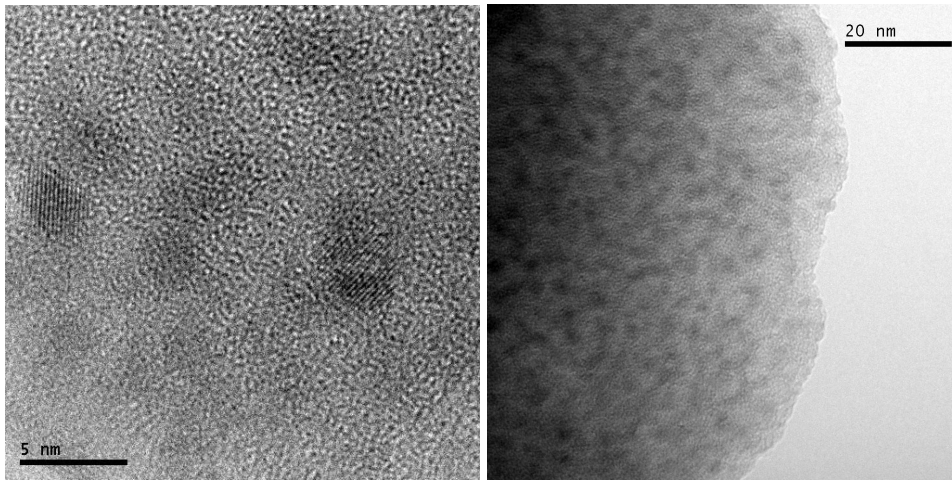
Obr. 11. Distribuce velikosti nanočástic vzorku MgFe_2O_4 – 1000°C z HRTEMu



Obr. 12. Distribuce velikosti nanočástic vzorku MgFe_2O_4 – 1100°C z HRTEMu

Teplota zpracování (°C)	800	900	1000	1100
Velikost částic (nm)	4 ± 1	8 ± 3	12 ± 4	21 ± 4

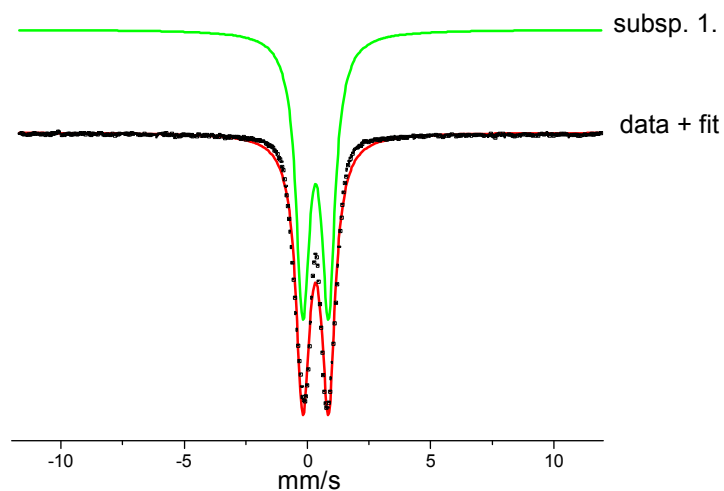
Tab. 2. Velikost částic v závislosti na teplotě zpracování získaná z HRTEMu



Obr. 13. HRTEM vzorku MgFe_2O_4 – 800°C , měřítko je uvedeno v obrázku

5.1.3. Mössbauerova spektroskopie

Na obrázcích 14., 15. a 16. jsou zachycena Mössbauerova spektra vzorků žíhaných při teplotě 800°C a v tabulkách 3. až 5. jsou zobrazena Mössbauerova spektra vzorků žíhaných při teplotách 800 , 900 , 1000 a 1100°C . Vzorky byly měřeny při laboratorní teplotě 4 K , 4 K v magnetickém poli 5 T a 4 K v magnetickém poli 3 T . Vzorky měřené při laboratorní teplotě byly magneticky neuspořádané. Proto byla následující měření prováděna při 4 K , při kterých vzorky již byly magneticky uspořádané a Mössbauerova spektra poskytovala potřebné informace.

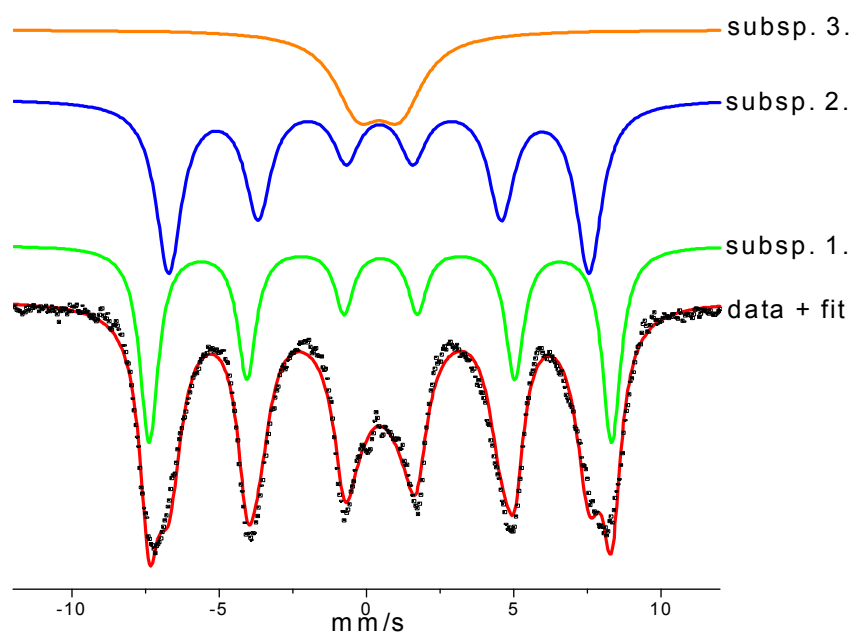


Obr. 14. Mössbauerovo spektrum měřené při laboratorní teplotě, vzorku žíhaného při 800°C

Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupólové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
800				
Subsp.	0.33	1.04	–	100
900				
Subsp. 1.	0.60	0.88	–	65
Subsp. 2.	0.71	0.79	10.88	35
1000				
Subsp. 1.	0.30	0.03	–	83
Subsp. 2.	0.18	–0.39	26.88	17
1100				
Subsp. 1.	0.41	0.18	11.09	86
Subsp. 2.	0.37	0.02	44.22	14

Tab. 3. Mössbauerova spektra MgFe_2O_4 měřená při laboratorní teplotě, kdy vzorek byl pracován při teplotě 800, 900, 1000, 1100°C

Spektrum měřené při laboratorní teplotě u vzorku (800°C) je tvořeno pouze dubletem. Vzorek (900°C) je tvořen dubletem a na hranici šumu je pozorovatelné zvlnění způsobené zřejmě magneticky uspořádanou částí vzorku, kdy je sextet nevýrazný. Ze spekter nebyly získány téměř žádné informace o fázi magneticky uspořádané části vzorku. Vzorky (1000 a 1100°C) jsou tvořené singletem a sextetem, který reprezentuje magneticky uspořádanou část. Píky sextetu jsou ale velmi široké a nevyvinuté. Toto chování je charakteristické pro ferity měřené v blízkosti teploty blokace.



Obr. 15. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K, vzorku žíhaného při 800°C

U spekter měřených při 4 K (obr. 15.) jasně převládá magneticky uspořádaná část, tvořená dvěma sextety. Jen u vzorku 800 spektrum obsahuje kromě dvou sextetů i jeden dublet (magneticky neuspořádaná část vzorku). Sextety jsou ostré a dobře vyvinuté. Izomerní posun sextetu 1 (v obr. 15. označeného subsp. 1.) odpovídá tetraedricky koordinovanému trojmocnému železu, izomerní posun sextetu 2 odpovídá oktaedricky koordinovanému trojmocnému železu. Vzorek (800°C) obsahuje při 4 K 83% magneticky uspořádané fáze MgFe_2O_4 a 17% magneticky neuspořádané části, jejíž fázi nelze ze spektra určit. S ohledem na výsledky magnetického měření a rentgenovou difrakci lze s velkou pravděpodobností tvrdit, že jde o částice $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ v superparamagnetickém stavu. Vzorky (900, 1000 a 1100°C) obsahují magneticky uspořádané fáze MgFe_2O_4 .

Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupólové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
800				
Subsp. 1.	0.47	-0.01	48.77	38
Subsp. 2.	0.43	-0.02	44.33	45
Subsp. 3.	0.42	1.42	-	17
900				
Subsp. 1.	0.46	0.04	51.60	35
Subsp. 2.	0.42	-0.03	48.82	65
1000				
Subsp. 1.	0.47	0.06	52.56	33
Subsp. 2.	0.40	-0.00	50.04	67
1100				
Subsp. 1.	0.35	0.01	55.80	37
Subsp. 2.	0.48	0.01	48.23	63

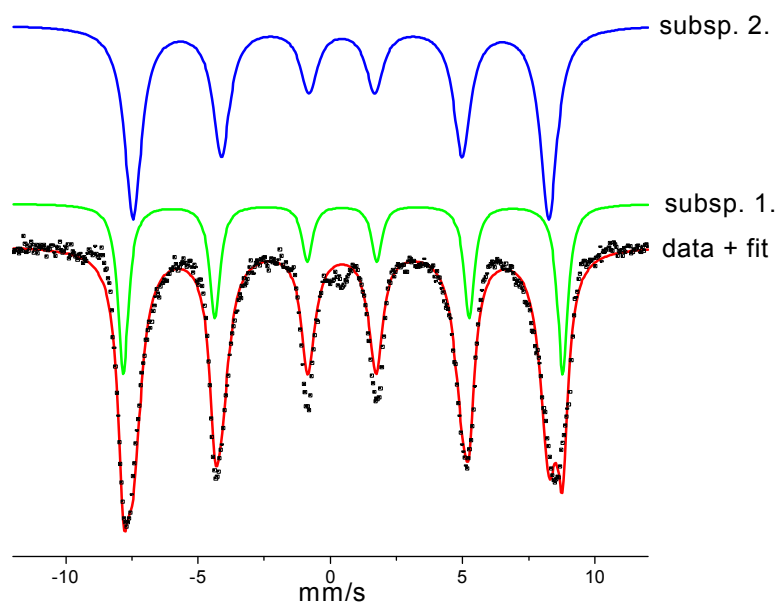
Tab. 4. Mössbauerova spektra MgFe_2O_4 měřená při 4K, kdy vzorek byl zpracován při teplotě 800, 900, 1000 a 1100°C

Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupólové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
800				
Subsp. 1.	0.43	0.00	48.32	55
Subsp. 2.	0.45	-0.04	43.44	45
1100				
Subsp. 1.	0.35	0.01	53.89	32
Subsp. 2.	0.47	0.01	50.30	68

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

Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupólové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
1100				
Subsp. 1.	0.48	0.01	53.30	38
Subsp. 2.	0.39	-0.01	50.61	62

Tab. 6. Mössbauerova spektra MgFe_2O_4 měřená v magnetickém poli 3 T a při 4 K, kdy vzorek byl zpracován při teplotě 1100°C



Obr. 16. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K a v magnetickém poli 5 T, vzorku žíhaného při 800°C

K určení distribuce kationtů v MgFe_2O_4 bylo nezbytné použít měření v externím magnetickém poli. V tomto případě bylo aplikováno externí magnetické pole kolmé na γ -záření.

Magnetické momenty tetraedrické a oktaedrické podmříže jsou orientovány antiparalelně, jelikož celkový magnetický moment oktaedrické podmříže je větší než podmříže tetraedrické, nedochází tak ke kompenzaci magnetických momentů. Poukazuje to na větší počet kationtů v oktaedrické podmříži než je v podmříži tetraedrické, proto jsou magnetické momenty nevykompenzované a částice projevují ferimagnetický charakter.

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

Vzorec MgFe_2O_4 bývá někdy zapisován jako $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, kde x označuje relativního zastoupení kationtů Fe v tetraedrických a oktaedrických polohách. Na základě měření byla u vzorku (1100°C) stanovena distribuce kationtů v tetraedrických a oktaedrických polohách jako $(\text{Mg}_{0.63}\text{Fe}_{0.37})[\text{Mg}_{0.37}\text{Fe}_{1.63}]\text{O}_4$. Rozdíly v distribuci kationtů jsou pozorované u vzorků v závislosti na teplotě zpracování, tato distribuce kationtů v oktaedrických a tetraedrických polohách ovlivňuje vlastnosti nanokompozitu, i když se množství kationtů nemění.

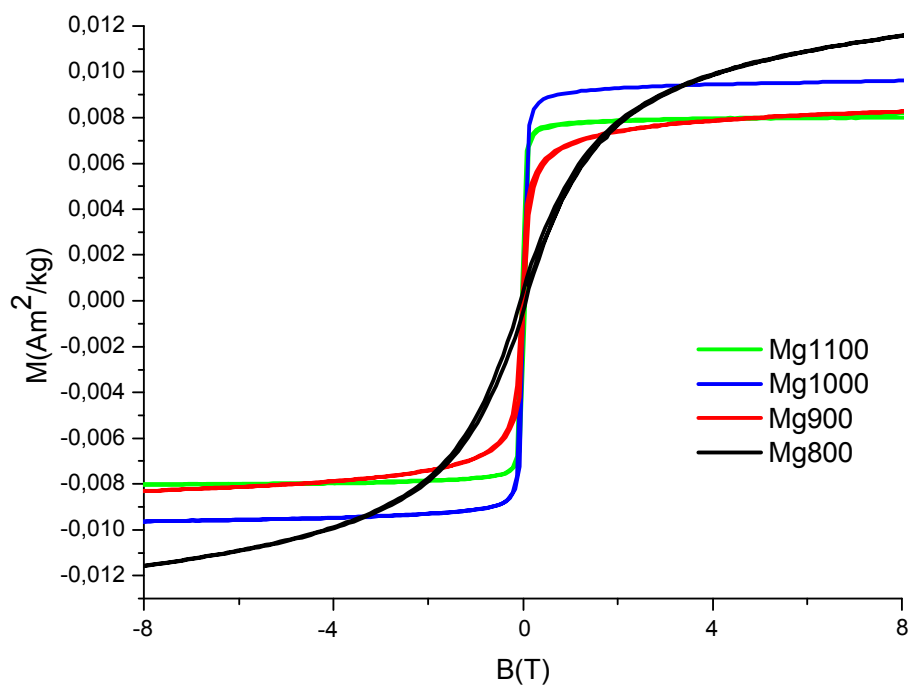
Mössbauerova spektroskopie potvrdila výsledky rentgenové difrakce. Ve všech vzorcích byla při 4 K potvrzena přítomnost magneticky uspořádané fáze MgFe_2O_4 . Vzorek $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ byl stabilní až do teploty 1100°C. Při laboratorní teplotě je vzorek připravovaný při 800°C v superparamagnetickém stavu, zatímco a vzorky připravované při 900, 1000 a 1100°C jsou ferrimagnetické.

5.1.4. Magnetická měření

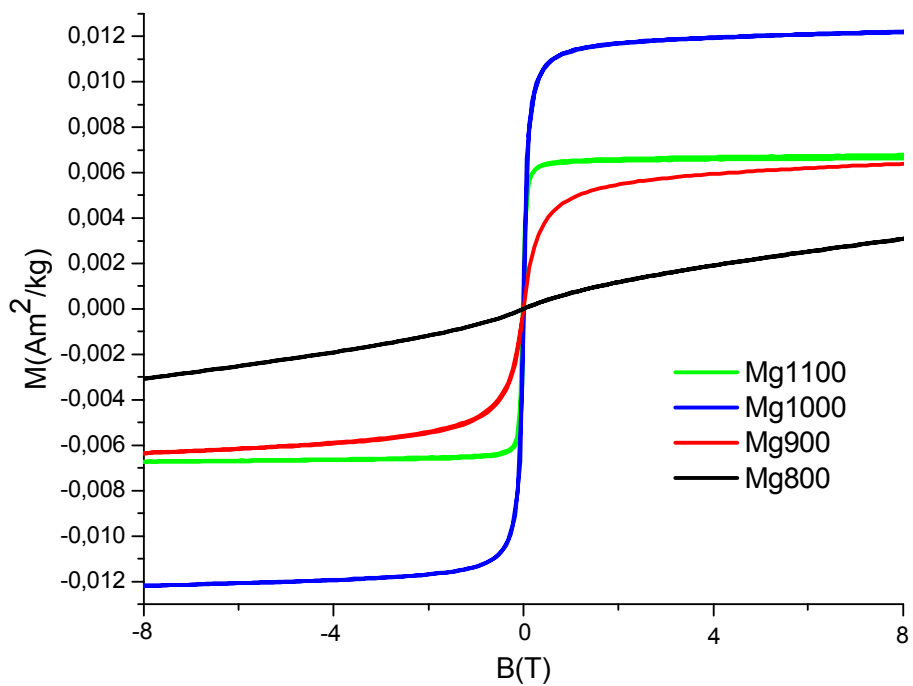
5.1.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

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

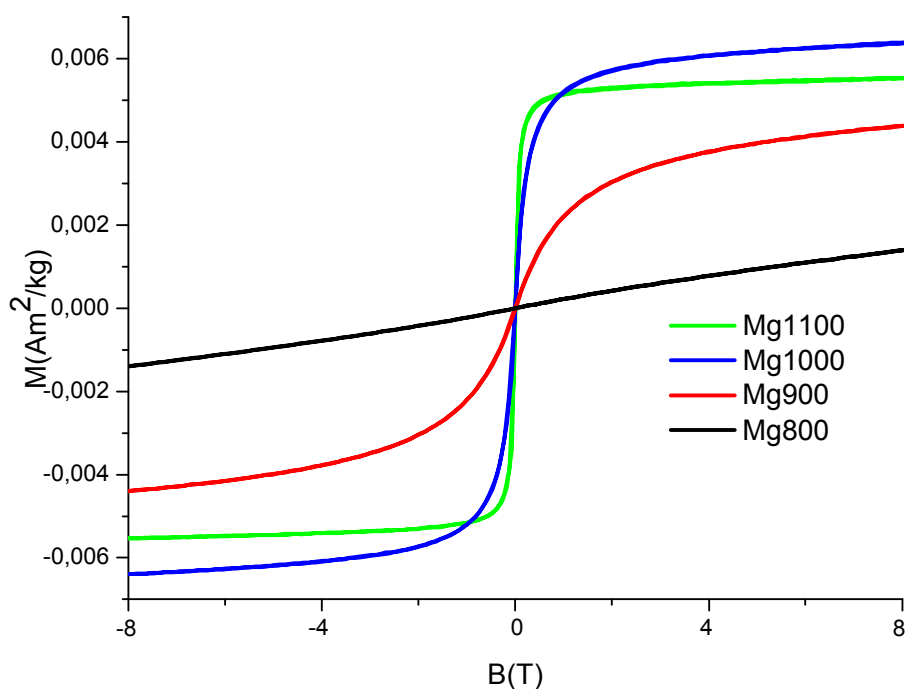
Vzorky připravené při teplotě 800°C se při teplotách měření 100 a 300 K nacházejí v superparamagnetickém stavu, zatímco vzorky připravené při 900, 1000, 1100°C jsou při teplotě 300 K ferrimagnetické. To potvrzuje výsledky z Mössbauerovy spektroskopie.



Obr. 17. Hysterezní křivky vzorků zpracovaných při 800, 900, 1000 a 1100°C, při teplotě měření 2 K



Obr. 18. Hysterezní křivky vzorků zpracovaných při 800, 900, 1000 a 1100°C, při teplotě měření 100 K



Obr. 19. Hysterezní křivky vzorků zpracovaných při 800, 900, 1000 a 1100°C, při teplotě měření 300 K

Teplota zpracování vzorku	800	900	1000	1100
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	0,012	0,008	0,010	0,008
Remanentní magnetizace (Am^2/kg)	$4 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,0025
Koercitivní pole (mT)	55,1	19,3	11,6	31,9

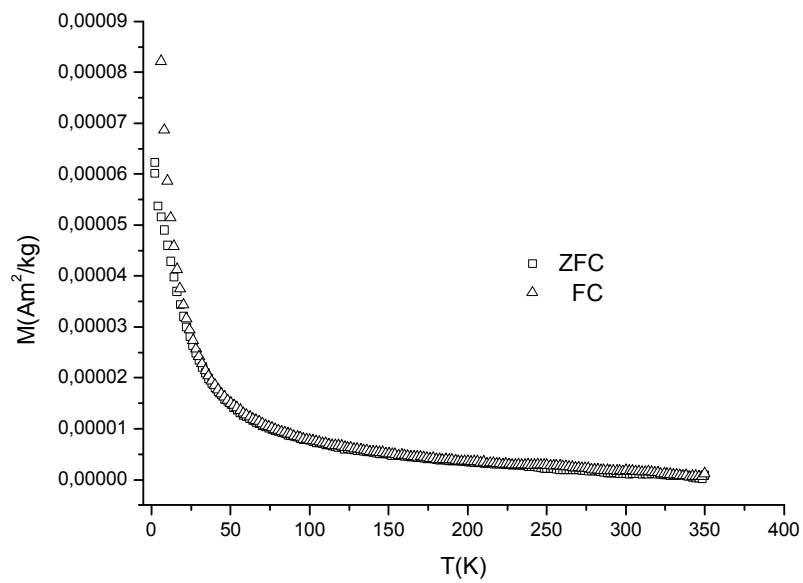
Tab. 7. Hodnoty magnetických vlastností pro vzorky zpracované při konečných teplotách 800, 900, 1000 a 1100°C získané z měření magnetizačních křivek měřených při 2 K

Teplota zpracování vzorku	800	900	1000	1100
Saturační magnetizace (Am^2/kg)/100 K	0,012	0,006	0,012	0,007
Saturační magnetizace (Am^2/kg)/ 300 K	0,002	0,005	0,006	0,006

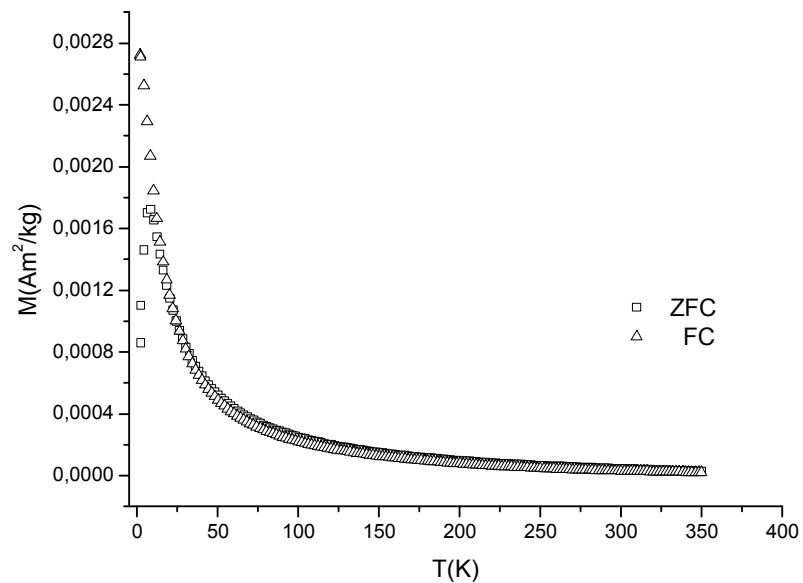
Tab. 8. Hodnoty saturační magnetizace pro vzorky zpracované při konečných teplotách 800, 900, 1000 a 1100°C získané z měření magnetizačních křivek měřených při 100 a 300 K

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

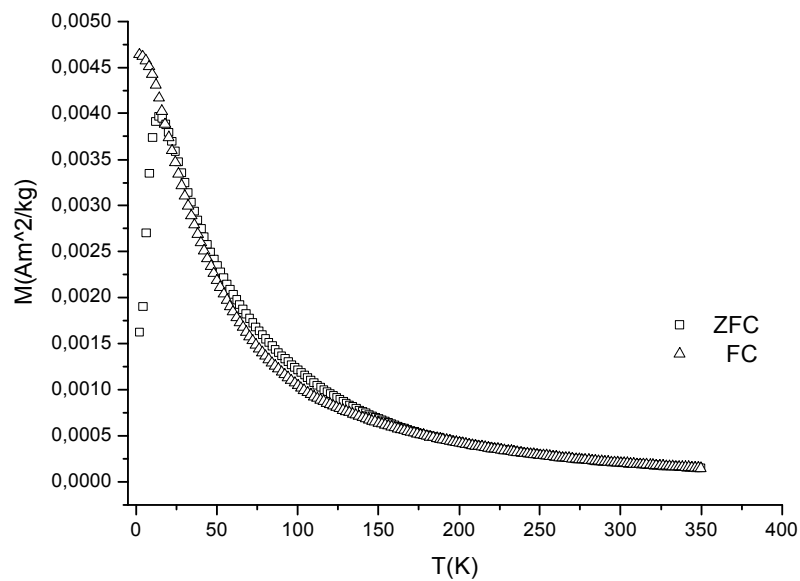
Zero field cooled (ZFC) a field cooled (FC) měření nám ukázalo, že menší částice mají teplotu blokace při 8 K, zatímco teplota blokace (tab. 9.) větších částic se nachází při 30 K. Výsledky z měření ZFC a FC vypovídají o superparamagnetickém stavu všech připravených vzorků. Tyto výsledky jsou rozdílné od výsledků, která nám poskytuje Mössbauerova spektroskopie a měření hysterezní smyčky. Mössbauerovou spektroskopií bylo zjištěno, že v superparamagnetickém stavu se nachází jen vzorek připravený při 800°C, ostatní vzorky jsou ve stavu ferrimagnetickém. Tento rozdíl v hodnocení je dán dobou měření a otáčením magnetického momentu. Charakteristická doba magnetického měření je delší než charakteristická doba měření Mössbauerovou spektroskopií. Relaxační doba magnetického momentu těchto vzorků se nachází v intervalu, který je větší než je charakteristická doba měření Mössbauerovou spektroskopií (10^{-7} s), ale kratší než je charakteristická doba magnetického měření. Z tohoto důvodu je zde rozdíl v interpretaci výsledků. Ve výsledku můžeme říci, že vzorek připravený při 800°C je v superparamagnetickém stavu a vzorky připravené při 900, 1000, 1100°C jsou v uspořádaném stavu ferrimagnetické. Z hysterezní smyčky lze potvrdit, že částice připravené při 800°C se při teplotách měření 300 a 100 K nacházejí v superparamagnetickém stavu, zatímco částice připravené při teplotách 900, 1000 a 1100°C jsou při teplotě měření 300 K ferrimagnetické. Jen při teplotě měření 2 K vykazují vzorky feritu hořečnatého hysterezi, toto jen potvrzuje výsledky z Mössbauerovy spektroskopie. Takto připravený MgFe_2O_4 má částečně inverzní strukturu se stechiometrickým složením, ve kterém hořečnaté a železité ionty obsazují jak tetraedrické polohy, tak i oktaedrické polohy. Připravuje-li se tento spinel jako objemový vzorek, vzniká stabilní spinelová fáze. V matici SiO_2 ale nastávají jiné podmínky, protože SiO_2 se chová jako Lewisova kyselina, což by mělo vést ke vzniku hořečnatého silikátu a ne feritu. Avšak bylo prokázáno, že navzdory ne úplně příznivým podmínkám v těchto systémech ferity vznikají.



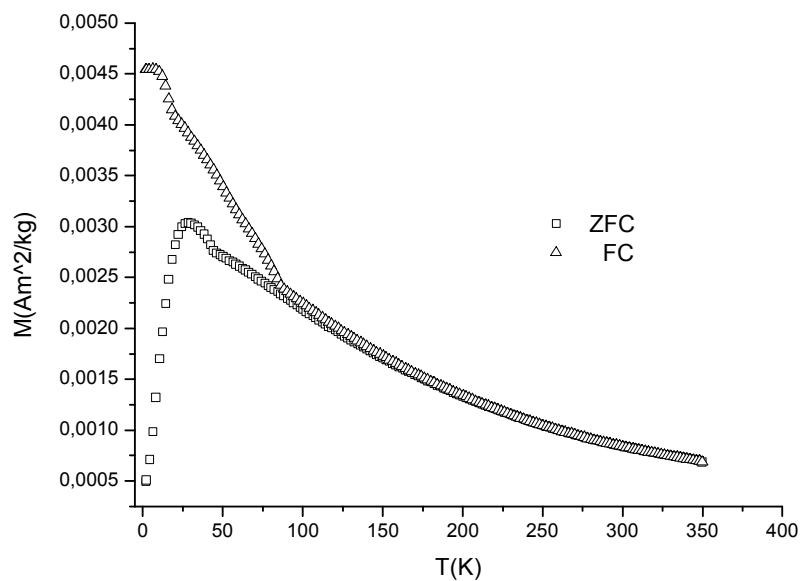
Obr. 20. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace, vzorku zpracovaného při 800°C



Obr. 21. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace, vzorku zpracovaného při 900°C



Obr. 22. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace, vzorku zpracovaného při 1000°C



Obr. 23. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace, vzorku zpracovaného při 1100°C

Teplota zpracování vzorku	800	900	1000	1100
Teplota blokace (K)	-	8,2	14,1	28,1

Tab. 9. Hodnoty teplot blokace pro vzorky zpracované při konečných teplotách 800, 900, 1000 a 1100°C

5.2. MgFe₂O₄

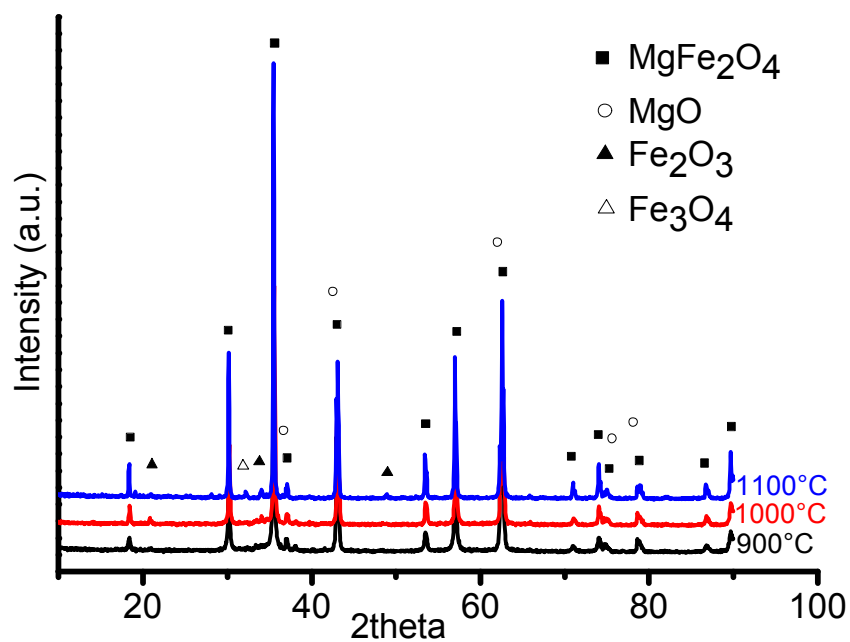
Mikroemulzní alkoksidovou metodou byly připraveny nanočástice MgFe₂O₄. Prvním krokem k přípravě nanočástic byla příprava prekurzorů, tedy příslušných alkoksidů kovů (3.2.2.). K přípravě MgFe₂O₄ byl použit methoxid hořečnatý a ethoxid železitý. Promytý a vysušený materiál byl poté nejprve zahříván na vzduchu do teploty 100°C, dále pak do teploty 450, 550, 800, 900, 1000 a 1100°C. Mikroemulzní alkoksidová metoda tohoto složení byla použita vůbec poprvé pro přípravu feritu hořečnatého, z čehož vycházel i cíl - připravit čistý materiál bez přítomnosti jiných fází ve vzorku, s následnou strukturní charakterizací a porovnáním fyzikálních vlastností v závislosti na velikosti částic vzorku.

5.2.1. Rentgenová difrakce

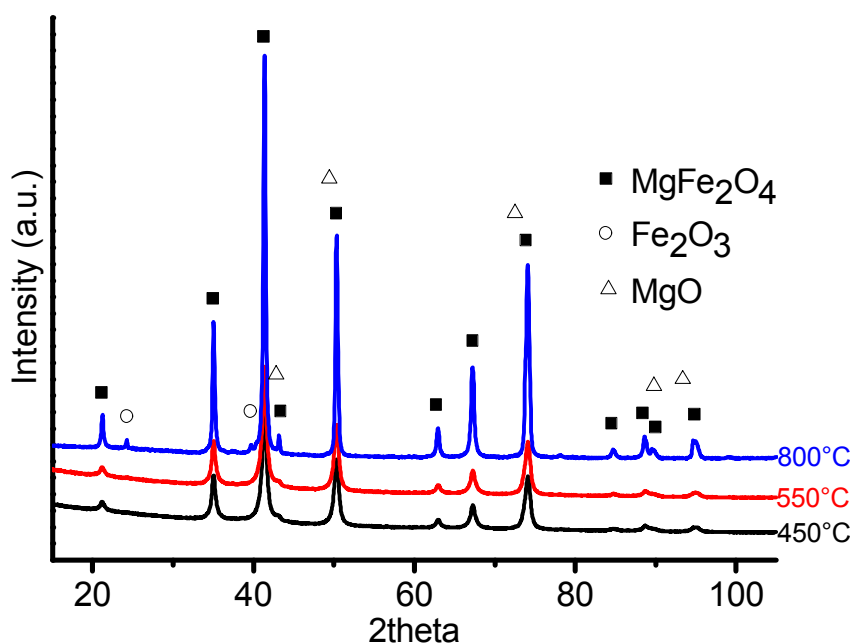
Na obrázcích 28. a 29. jsou zachyceny práškové difrakční záznamy vzorků zpracovaných při teplotách 450, 550, 800, 900, 1000, 1100°C. U všech vzorků pozorujeme jako majoritní fázi spinel feritu hořečnatého. Na difraktogramu vzorku zpracovaného při teplotě 450 a 550°C se nacházejí oproti jiným teplotám zpracování poměrně široké píky, což je způsobeno malými rozměry nanokrystalů. Navíc vzorky obsahují jako jediné pouze čistou fázi feritu hořečnatého. Vzorky zpracované při nižší teplotě, tedy při 450°C, spinelovou fází feritu hořečnatého téměř neobsahují a jsou tvořeny směsí oxidů. U vzorku zpracovaného při teplotě 800°C dochází k mírnému zúžení píků, což je způsobeno postupným růstem částic s rostoucí teplotou zpracování. Vzorek kromě majoritní spinelové fáze obsahuje navíc nepatrné množství oxidu železitého, oxidu železnato-železitého a oxidu hořečnatého, jehož píky se překrývají se záznamem feritu hořečnatého. Značné zúžení difrakčních píků u vzorků zpracovaných při teplotách 900, 1000 a 1100°C je způsobené růstem velikostí nanokrystalů MgFe₂O₄. Na difraktogramech těchto vzorků se objevují, kromě majoritní spinelové fáze MgFe₂O₄, opět oxid železnato-železitý, oxid železitý a oxid hořečnatý, kdy s rostoucí teplotou zpracování roste jejich množství. Toto lze vysvětlit postupným rozkladem feritu hořečnatého a tvorbou uvedených oxidů. Velikost částic získaná ze Scherrerova vztahu je v rozsahu 9 – 38 nm v závislosti na teplotě zpracování.

Teplota zpracování (°C)	450	550	800	900	1000	1100
Velikost částic (nm)	9 ± 2	13 ± 1	31 ± 3	32 ± 3	36 ± 4	38 ± 6
Mřížové parametry (Å)	8,39(1)	8,40(3)	8,40(5)	8,42(6)	8,40(3)	8,40(2)

Tab. 10. Velikost částic MgFe₂O₄ vypočítaná z rentgenové difrakce



Obr. 24. Difraktogram MgFe_2O_4 vzorků zpracovaných při teplotách 900 – 1100°C



Obr. 25. Difraktogram MgFe_2O_4 vzorků zpracovaných při teplotách 450, 550 a 800°C

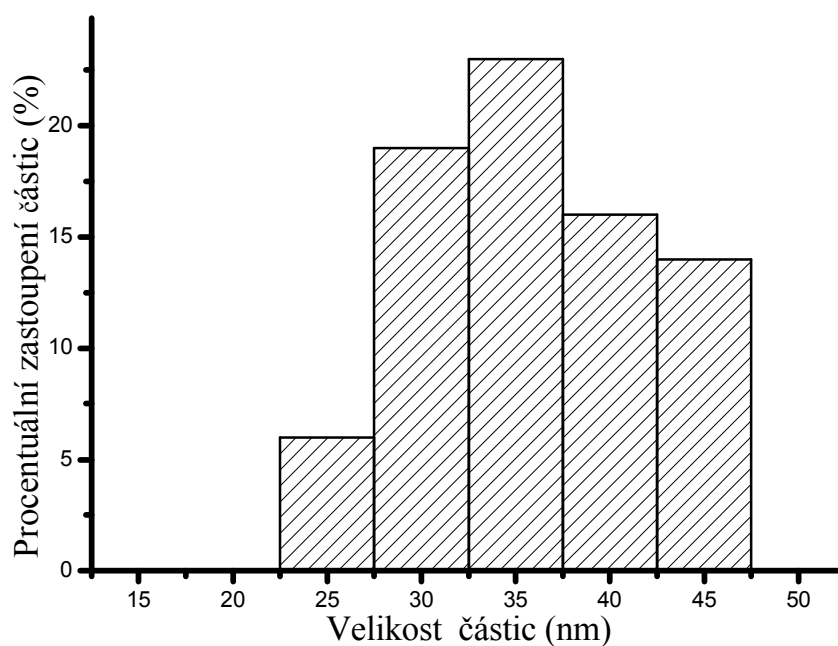
5.2.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

Vysokorozlišovací transmisní elektronovou mikroskopií byla stanovena průměrná velikost částic MgFe_2O_4 zpracovaného při konečné teplotě zpracování 800°C (obr. 27.), která se

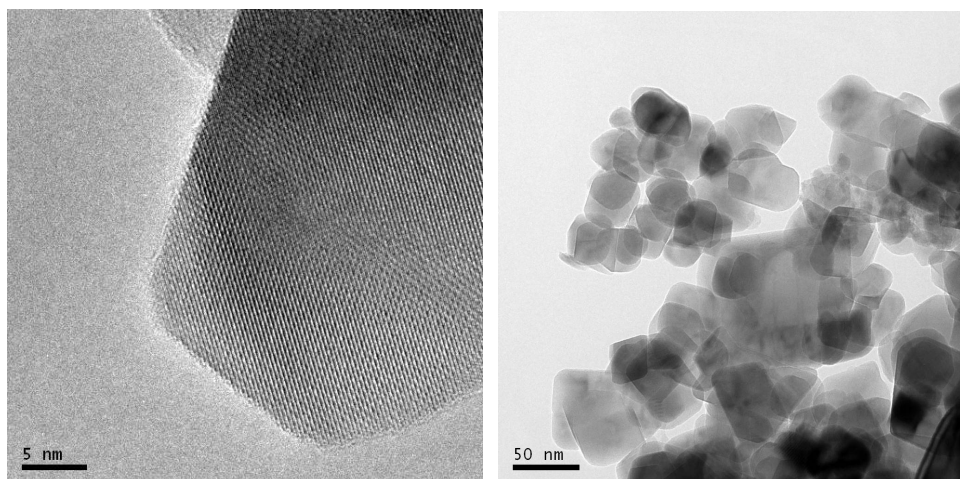
pohybovala v rozmezí 39 ± 4 nm. Snímky potvrdily, že mikroemulzní alkokidová metoda použitá k přípravě nanočástic u vzorku vyžíhaného při 800°C poskytuje poměrně široký rozptyl velikostí částic, i když konečná distribuce částic se pohybuje v rozmezí hodnot ± 4 nm. Toto je zřejmě způsobeno interakcí mezi nanočásticemi, které pak vytvářejí agregát. Výsledná hodnota je v souladu s výsledky získanými pomocí RTG difrakce. Na obrázcích je vidět krásná krystalická struktura feritu hořečnatého, kterou je možno dosáhnout s pomocí použité metody.

Teplota zpracování ($^\circ\text{C}$)	800
Velikost částic (nm)	39 ± 4

Tab. 11. Velikost částic MgFe_2O_4 z HRTEMu



Obr. 26. Distribuce velikosti nanočástic vzorku $\text{MgFe}_2\text{O}_4 - 800^\circ\text{C}$ z HRTEMu



Obr. 27. HRTEM vzorku MgFe_2O_4 – 800°C , měřítko je uvedeno v obrázku

5.2.3. Mössbauerova spektroskopie

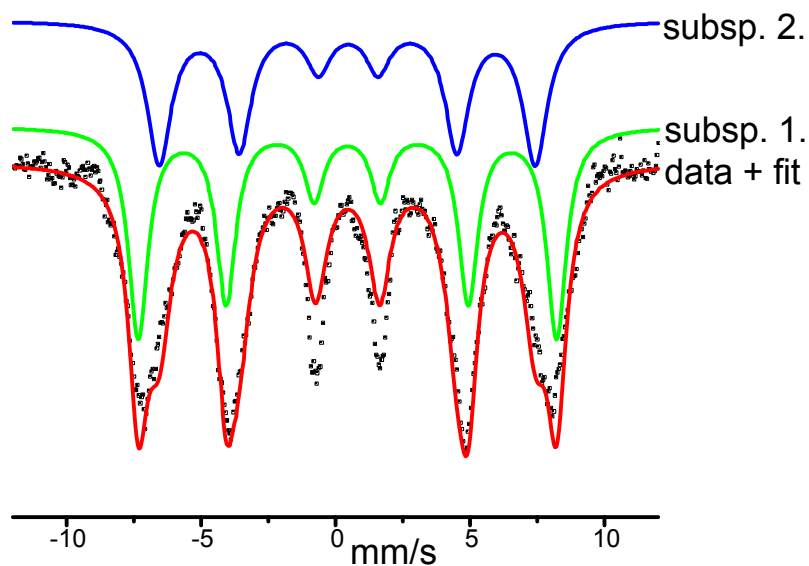
Výsledky získané z Mössbauerovy spektroskopie potvrdily výsledky rentgenové difrakce, kdy ve všech vzorcích byla potvrzena přítomnost magneticky uspořádané fáze MgFe_2O_4 při 4 K a 6 T (tab. 13.). Vzorek MgFe_2O_4 byl stabilní až do teploty 1100°C . Všechny vzorky měřené za zmíněných podmínek obsahovaly dva sextety patřící magneticky uspořádaným nanočásticím. Vzorec feritu hořečnatého můžeme napsat jako $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, kde x vyjadřuje relativní zastoupení železa v tetraedrických a oktaedrických polohách spinelu. Na základě měření byla u vzorku stanovena distribuce kationů v tetraedrických a oktaedrických polohách následovně (tab. 12.).

Teplota zpracování ($^\circ\text{C}$)	Distribuce kationtů ve spinelu
900	$(\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})[\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}]\text{O}_4$
1000	$(\text{Mg}_{0.68}\text{Fe}_{0.32})[\text{Mg}_{0.32}\text{Fe}_{1.68}]\text{O}_4$
1100	$(\text{Mg}_{0.64}\text{Fe}_{0.36})[\text{Mg}_{0.36}\text{Fe}_{1.64}]\text{O}_4$

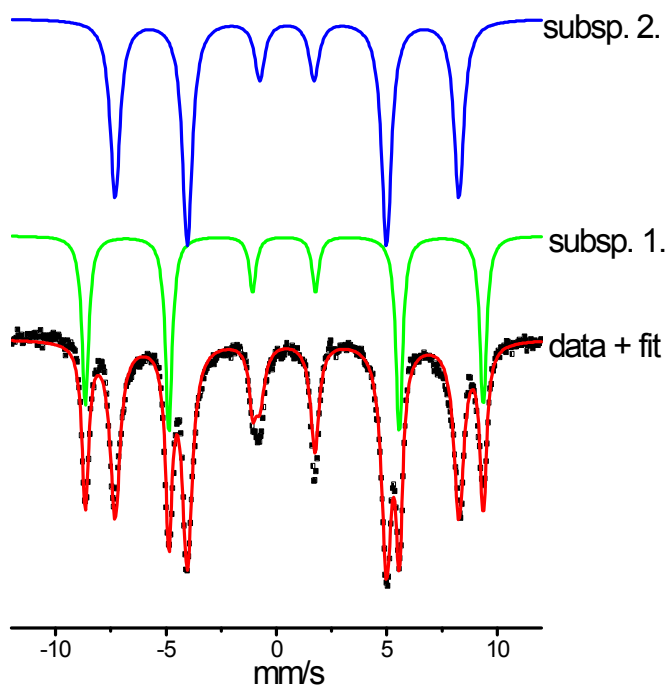
Tab. 12. Distribuce kationtů ve spinelu MgFe_2O_4

Rozdíly v distribuci kationtů, které ovlivňují vlastnosti materiálu způsobuje teplota zpracování. Celkové množství kationtů však zůstává nezměněno a je patrné, že s rostoucí teplotou dochází k postupnému zvyšování hořečnatého kationtu v oktaedrických polohách spinelu na úkor kationtu železitého. Ze získaných výsledků můžeme říci, že množství Fe^{3+} v tetraedrických polohách s rostoucí teplotou zpracování roste. Měření také potvrdilo

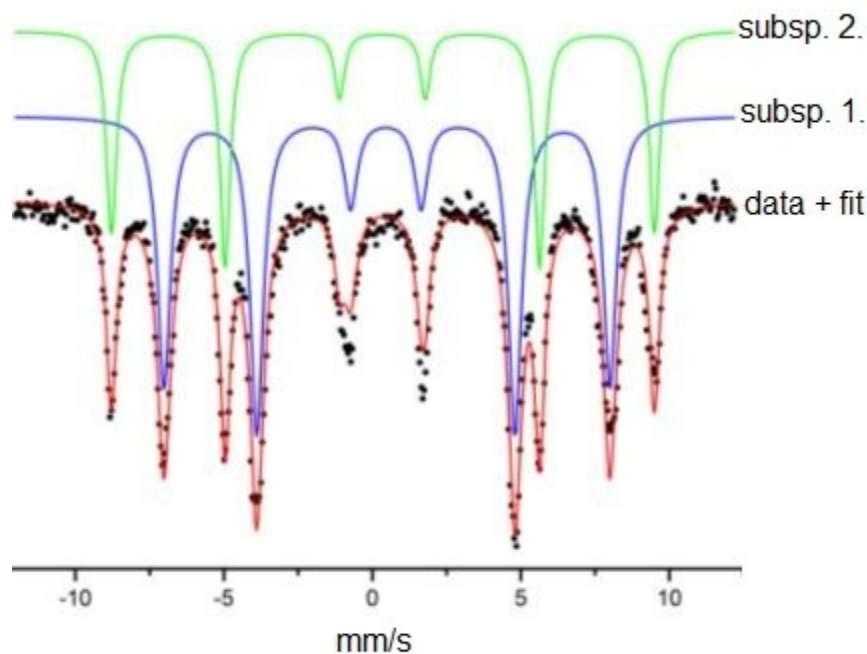
přítomnost uspořádané fáze MgFe_2O_4 , kdy MgFe_2O_4 má strukturu částečně inverzního spinelu, i když Mg^{2+} upřednostňuje vzhledem ke své velikosti polohy tetraedrické. Případy s oktaedrickým okolím kationtu Mg^{2+} nakonec byly nalezeny i v literatuře^[64,65,66].



Obr. 28. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K a v magnetickém poli 6 T, vzorku zpracovaného při 900°C



Obr. 29. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K a v magnetickém poli 6 T, vzorku zpracovaného při 1000°C



Obr. 30. Mössbauerovo spektrum měřené při 4 K a v magnetickém poli 6 T, vzorku zpracovaného při 1100°C

Poloha/ Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupólové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
900				
Fe ³⁺ oktaedrická	0.47	0.04	46.98	70
Fe ³⁺ tetraedrická	0.35	0.02	56.43	30
1000				
Fe ³⁺ oktaedrická	0.47	0.03	46.82	68
Fe ³⁺ tetraedrická	0.36	0.02	56.47	32
1100				
Fe ³⁺ oktaedrická	0.47	0.04	46.62	64
Fe ³⁺ tetraedrická	0.34	0.02	56.78	36

Tab. 13. Mössbauerova spektra MgFe₂O₄ měřená při 4K a v magnetickém poli 6T

5.2.4. Magnetická měření

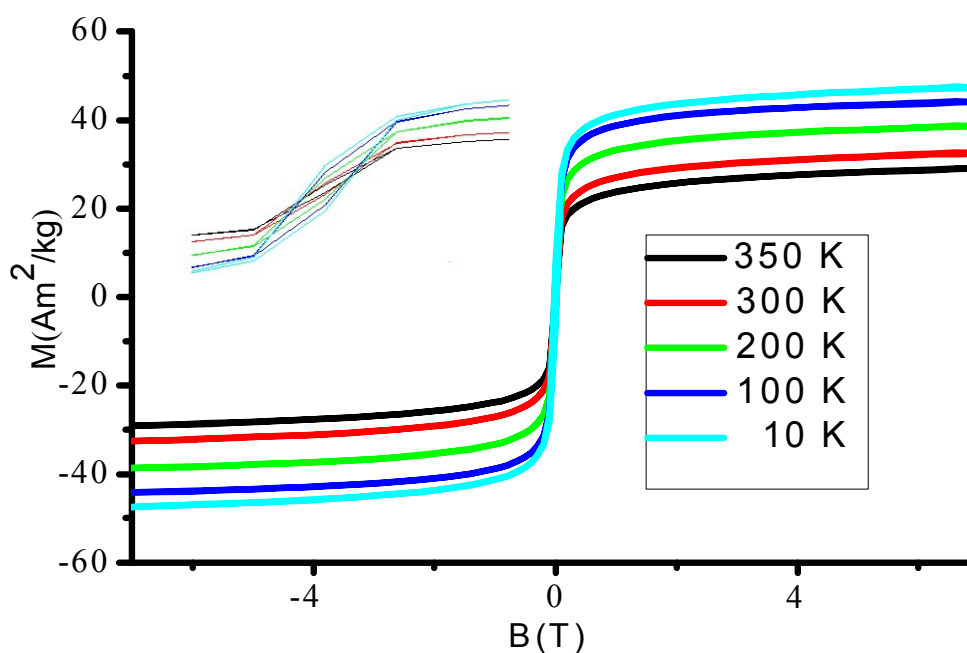
5.2.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

Hysterezní křivky byly měřeny u vzorku vyžíhaného při konečné teplotě 800°C. Měření bylo provedeno při teplotách 10, 100, 200, 300 a 350 K. V tabulce 14. a na obrázku 31. můžeme vidět postupný růst koercitivního pole, saturační a remanentní magnetizace s klesající teplotou zpracování. Při všech teplotách měření vykazuje vzorek velmi malou hysterezi, je však znatelné pomalé otevírání hysterezní křivky s klesající teplotou měření. Největší hysterezi vykazuje vzorek měřený při 10 K, což je způsobeno tím, že vzorek se při

této teplotě nachází pod T_B (teplota přechodu ze stavu magneticky neuspořádaného do stavu magneticky uspořádaného) jejich částic. Magnetické částice jsou tzv. zamrzlé a jejich magnetické momenty jsou zafixovány, čímž dochází k vzniku hystereze během magnetického měření. Vzorky připravené při teplotě 800°C se při všech teplotách měření nacházejí ve ferrimagnetickém stavu.

Teplota měření (K)	10	100	200	300	350
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	47	44	38	32	29
Remanentní magnetizace (Am^2/kg)	8,14	6,24	3,91	1,85	1,44
Koercitivní pole (mT)	29,5	20,1	16,1	11,0	9,1

Tab. 14. Závislost saturační magnetizace na teplotě měření pro vzorek zpracovaný při 800°C

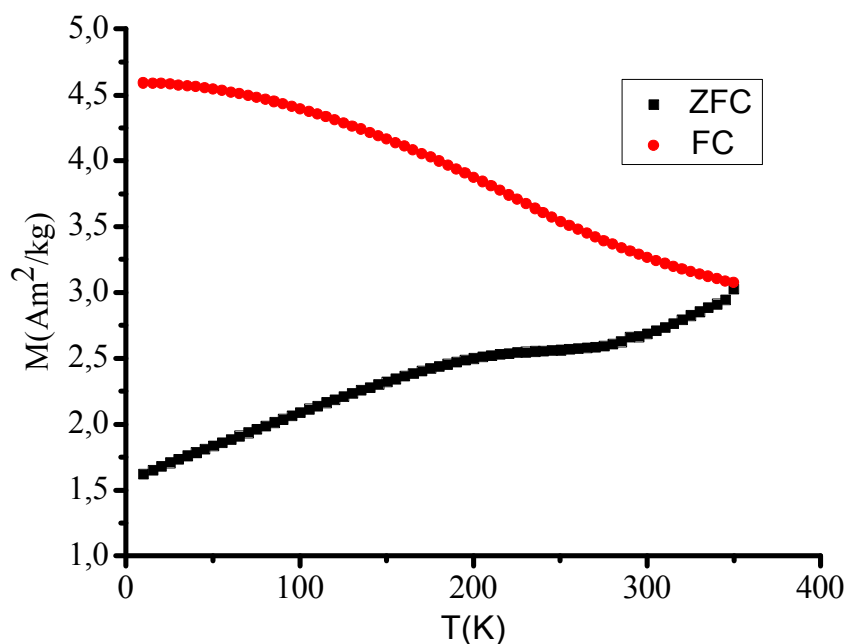


Obr. 31. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při 800°C , při teplotách měření 350, 300, 200, 100 a 10 K

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

Následujícím měřením byla zjištěna závislost magnetizace na teplotě. ZFC křivka byla získána pro vzorek chlazený až na 10 K v nulovém poli, zatímco FC křivka byla měřena při

ochlazování až na 10 K, ale v poli 10 mT. ZFC a FC měření nám ukázalo, že teplota blokace se pohybuje nad 350 K, což je maximum, kterého dosáhne ZFC křivka. Nad touto teplotou se částice nacházejí ve stavu superparamagnetickém. To je pravděpodobně způsobeno dobou měření a rotací magnetického momentu, jelikož doba měření je delší než doba relaxace magnetického momentu nanočástic. Při spojení výsledků hysterezní křivky a ZFC-FC měření (obr. 37.), můžeme říci, že vzorky se nacházejí ve ferimagnetickém stavu do teploty 350 K. Na základě ZFC-FC křivky lze také zjistit interakci mezi nanočásticemi a distribucí nanočástic. Teplota blokace se nachází ve stejném bodě jako teplota ireversibility, tudíž distribuce nanočástic je relativně malá. Toto zjištění je ve shodě s výsledky získanými z měření HRTEMu, kde se hodnota distribuce částic ve vzorku pohybuje kolem ± 4 nm (5.2.2). Navíc magnetizace FC magnetizační křivky narůstá pod teplotou blokace pomaleji, což je charakteristické pro vzorky složené ze středně interagujících nanočástic.



Obr. 32. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 10 mT, vzorku zpracovaného při 800 °C

5.3. Porovnání MgFe_2O_4 a $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Ferit hořečnatý připravený metodou sol gel (SG) se podařilo připravit při nejnižší teplotě 800°C jako čistý, pod touto teplotou docházelo již ke znečištění vzorku příslušnými oxidy. Naproti tomu s pomocí mikroemulzní alkoxidové metody (ME) se podařilo ferit hořečnatý připravit již při 450°C . SG poskytuje menší částice v porovnání s ME metodou při stejném teplotním zpracování. Dokonce i při teplotním zpracování 450°C pomocí ME, poskytuje SG částice menší, kolem 4 nm i když teplota zpracování je vyšší (800°C). Distribuce nanočástic je u obou metod podobná. ME poskytuje čistou spinelovou fázi u vzorků zpracovaných při 450 a 550°C oproti SG, kdy vzorky jsou složeny z čisté spinelové fáze od teplot 800°C až do nejvyšší teploty zpracování 1100°C . Avšak velkou výhodou ME metody je nízká teplota zpracování.

Pomocí Mössbauerovy spektroskopie byla určena distribuce kationtů hořčíku a železa v tetraedrických a oktaedrických polohách spinelové struktury, pro vzorky vyžíhané při teplotě 1100°C . Ta je téměř identická jak pro SG tak pro ME metodu.

Vzorky připravené s pomocí SG metody se nacházejí v superparamagnetickému stavu při teplotách měření 100 a 300 K. Při měření 2 K dochází již u SG vzorku k uspořádání magnetických momentů a lze pozorovat hysterezi u všech vzorků. Naproti tomu vzorek připravený ME metodou se nachází v uspořádaném magnetické stavu při všech teplotách měření tedy až do 350 K, což je ve shodě z výsledky získanými ze ZFC-FC měření. Hodnoty teplotní závislosti koercivity, remanence a saturační magnetizace jsou pro vzorek připravený ME výrazně vyšší než pro vzorek nanokompozitní. Toto zvýšení je částečně způsobené rozdílnou velikostí částic mezi SG a ME vzorky, avšak z velké části je toto způsobeno zesílením mezičásticových interakcí ve vzorku bez SiO_2 matrice. Zesílení mezičásticových interakcí vede také k vzrůstu teploty blokace u vzorků bez matrice. Důležitou úlohu zde také hrají povrchové jevy způsobené velikostí částic, kdy poměrně velké procento atomů a molekul se nachází na povrchu (spin canting) částic. Atomy ležící na povrchu mají nižší koordináční číslo (počet nejbližších susedů) než atomy uvnitř částice, což vede k poruše symetrie krystalové mřížky. Na povrchu dochází také k přerušení výměnných vazeb, což ovlivňuje magnetické vlastnosti povrchu a magnetizace blízko povrchu je menší než magnetizace uvnitř nanočástice. U vzorku připraveného ME se saturační magnetizace pohybují při hodnotách, které patří mezi jedny z nejvyšších, kterých bylo dosaženo při přípravě nanočásticového vzorku feritu hořečnatého^[67, 68, 69].

Vzorky připravené ME se nacházejí ve ferimagnetickém stavu pro teploty měření 350, 300, 200, 100 a 10 K, u vzorku připravených SG pozorujeme superparamagnetický stav při teplotách měření 300 a 100 K. Při 2 K se již materiál nachází taktéž ve stavu ferimagnetickém. Jednou z příčin je rozdílná velikost částic. Další příčinou je potlačení interakcí mezi částicemi, jelikož dochází ke zvětšení vzdáleností mezi jednotlivými částicemi v matrici SiO₂, která je navíc diamagnetická. Proto se teplota blokace pro vzorek připravený ME při konečné teplotě zpracování pohybuje při 350 K. U SG se hodnoty teplot blokace vzorku pohybují od 8,2 do 32,2 K v závislosti na teplotě zpracování vzorku. S rostoucí teplotou zpracování tedy teplota blokace roste.

SG i ME nám poskytly vzorky s čistou spinelovou fází feritu hořečnatého. Nanočástice připravené SG jsou v porovnání s ME menší. Výhodou ME je teplota zpracování, kdy již při 450°C máme k dispozici čistou spinelovou fází. Potvrdila se teorie, že dochází ke snížení mezičásticových interakcí u vzorku připraveného SG metodou vlivem SiO₂ matrice. SG i ME jsou vhodné metody pro přípravu nanočástic feritu hořečnatého.

5.4. CoFe₂O₄

Mikroemulzní alkoksidovou metodou (5.2.) byly připraveny nanočástice feritu kobaltnatého. K přípravě feritu kobaltnatého byl nejprve použit ethoxid kobaltnatý a železitý (5.2.). Při používání ethoxidu kobaltnatého jako prekurzoru docházelo při přípravě spinelu také k tvorbě NaFeO₂, jelikož ethoxid kobaltnatý byl připravován sodíkovou cestou. Vedlejší reakční produkt sodíkové cesty ve formě chloridu sodného nelze z připraveného alkoksidu odstranit beze zbytku, proto byla použita tzv. lithiová cesta, která nám poskytuje 2-methoxyethoxid kobaltnatý, který je rozpustný v alkoholu. Vedlejší produkt lithiové cesty ve formě chloridu lithného již lze odstranit z připraveného alkoksidu beze zbytku. Použité prekurzory pro přípravu feritu kobaltnatého tzv. lithiovou cestou byly ethoxid železitý a 2-methoxyethoxid kobaltnatý. Následovalo tepelné zpracování nejprve zahříváním na vzduchu do teploty 100°C a poté na konečné teploty zpracování při 550, 800, 900 a 1000°C. Vzorky byly ponechány chladnout na vzduchu vytažením z pece. Připravené částice měly černou barvu a ani při teplotách zpracování 1000°C nedocházelo k jejich rozkladu. Následovalo studium strukturálních změn a fyzikálních vlastností materiálu v porovnání s dalšími ferity připravenými v rámci práce.

5.4.1. Rentgenová difrakce

Na obrázku 33. je zobrazen práškový difrakční záznam vzorku zpracovaného při 800°C, kdy jako prekurzor byl použit ethoxid kobaltnatý. Jak již bylo zmíněno, alkoksid připravený z pomoci sodíkové cesty je obtížné zbavit vedlejšího produktu reakce - chloridu sodného. NaCl zůstává v reakční směsi sice v malém množství, ale při konečném tepelném zpracování dochází ke vzniku minoritních nečistot ve formě NaFeO₂, avšak majoritní podíl tvoří spinelová fáze feritu kobaltnatého.

Na obrázcích 34. a 35. jsou zobrazeny difrakční záznamy vzorků zpracovaných při konečné teplotě 550, 750, 800, 950 a 1000°C, kdy jako prekurzor byl použit 2-methoxyethoxid kobaltnatý. Při teplotě zpracování 1000°C vzorek obsahuje jako majoritní složku příslušný spinel a nepatrné množství oxidu železitého. S klesající teplotou zpracování, stejně tak jako u feritu hořečnatého připraveného touto metodou, dochází k postupnému snižování obsahu nečistot. U vzorků zpracovaných při 950 a 800°C jsou nečistoty ve formě oxidu železitého téměř neidentifikovatelné. Při teplotách zpracování 550 a 750°C dostáváme jen čistou spinelovou fázi feritu kobaltnatého.

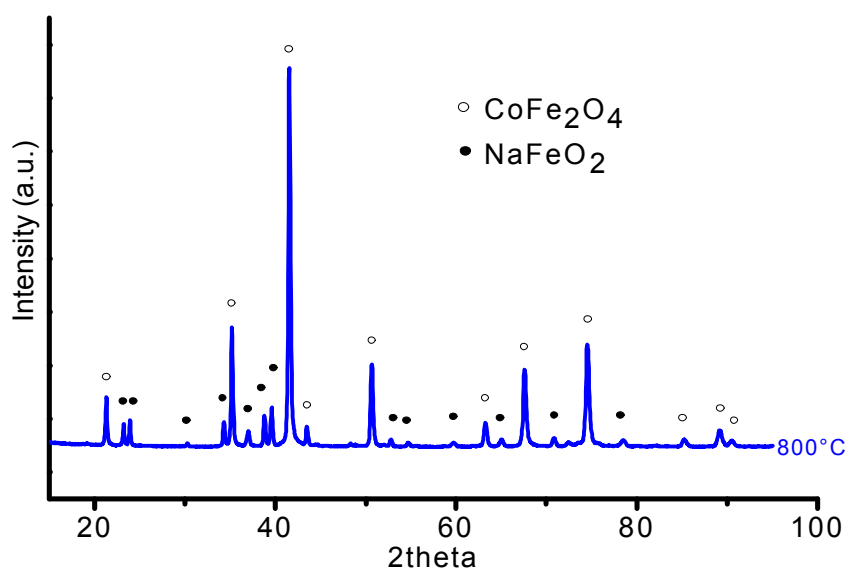
S rostoucí teplotou zpracování dochází k zúžení pološířek difrakčních píků, což indikuje růst velikosti nanočástic jako funkci teploty zpracování. Určená velikost částic (tab. 16 a 17.) získaná ze Scherrerovy rovnice je v rozsahu 24 – 42 nm v závislosti na teplotě zpracování.

Teplota zpracování (°C)	550	750	800	950	1000
Velikost částic (nm)	24 ± 2	26 ± 3	31 ± 3	34 ± 2	42 ± 4
Mřížové parametry (Å)	8,39(7)	8,37(7)	8,36(7)	8,36(7)	8,37(6)

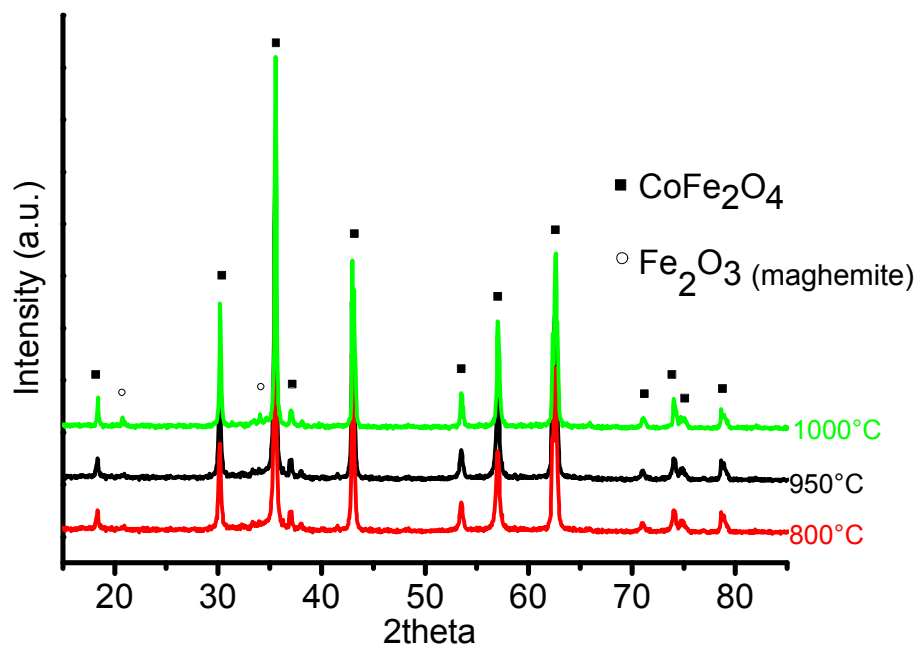
Tab. 16. Velikost částic CoFe_2O_4 v závislosti na teplotě zpracování pro vzorky připravené s pomocí 2-methoxyethoxidu kobaltnatého jako prekurzoru

Teplota zpracování (°C)	800
Velikost částic (nm)	35 ± 5
Mřížové parametry (Å)	8,36(1)

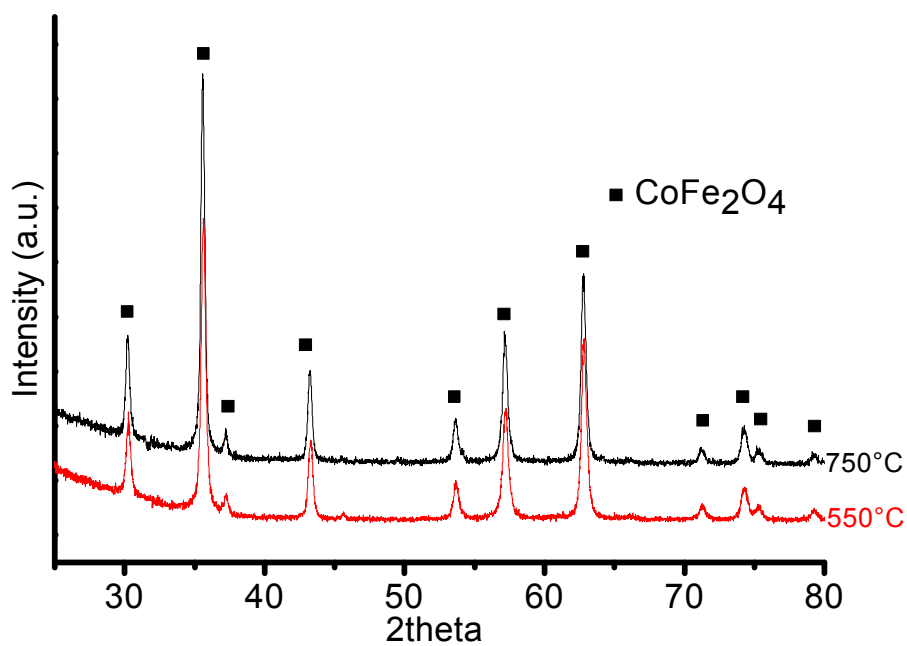
Tab. 17. Velikost částic CoFe_2O_4 v závislosti na teplotě zpracování pro vzorky připravené s pomocí ethoxidu kobaltnatého jako prekurzoru



Obr. 33. Difraktogram CoFe_2O_4 vzorku zpracovaného při konečné teplotě 800°C s použitím ethoxidu kobaltnatého jako prekurzoru při přípravě



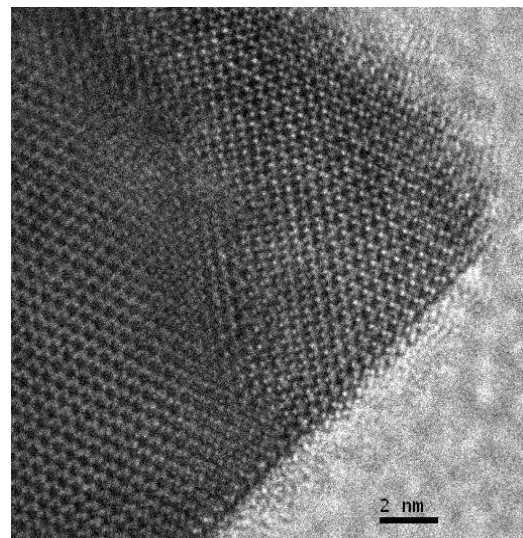
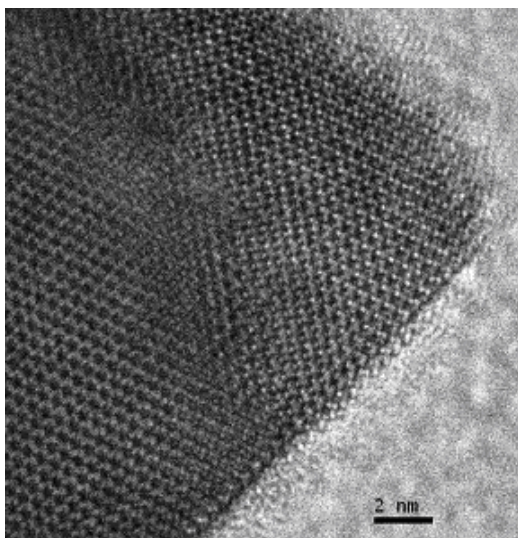
Obr. 34. Difraktogram CoFe_2O_4 vzorků zpracovaných při teplotách 800, 950 a 1000°C s použitím 2-methoxyethoxidu kobaltnatého jako prekurzoru při přípravě



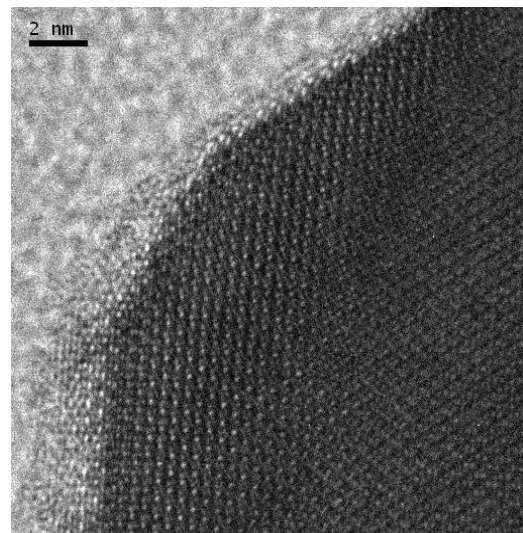
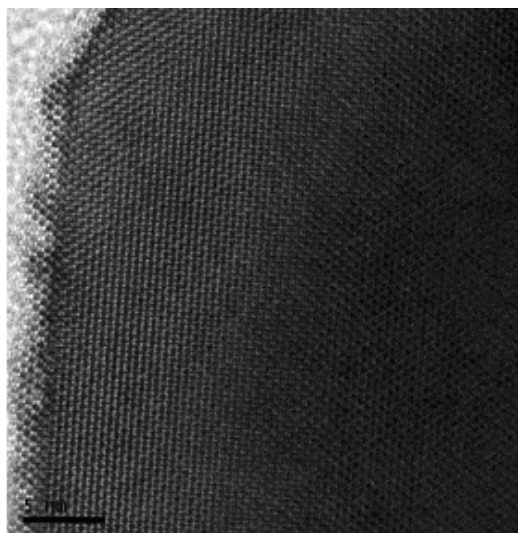
Obr. 35. Difraktogram CoFe_2O_4 vzorků zpracovaných při teplotách 550 a 750°C s použitím 2-methoxyethoxidu kobaltnatého jako prekurzoru při přípravě

5.4.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

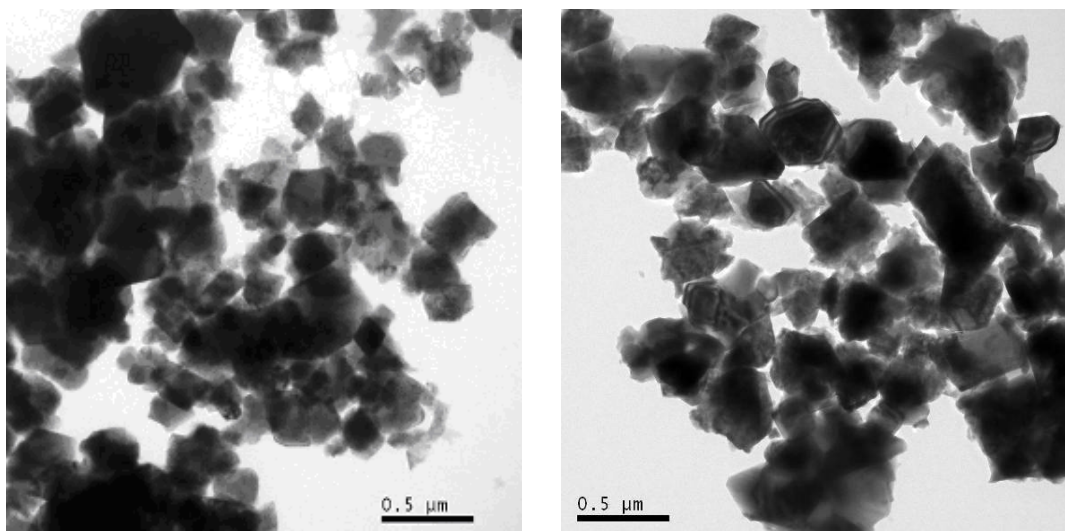
Na obrázcích 36. a, b, c jsou zobrazeny záznamy z HRTEMu vzorku feritu kobaltnatého zpracovaného při konečných teplotách 800, 900 a 1000 °C s použitím 2-methoxyethoxidu kobaltnatého jako prekurzoru. Velikost částic získaná z HRTEMu se v závislosti na teplotě přípravy pohybuje v rozmezí 31 – 46 nm. Velikost částic získaná z vysokorozlišovací transmisní elektronové mikroskopie je téměř identická s výsledky, které byly získány z rentgenové difrakce. Použitím mikroemulzní alkoxydové metody bylo dosaženo krystalické struktury feritu kobaltnatého bez viditelných poruch.



a)



b)



c)

Obr. 36. HRTEM vzorku CoFe_2O_4 zpracovaného při konečné teplotě a) 800, b) 950 a c) 1000°C

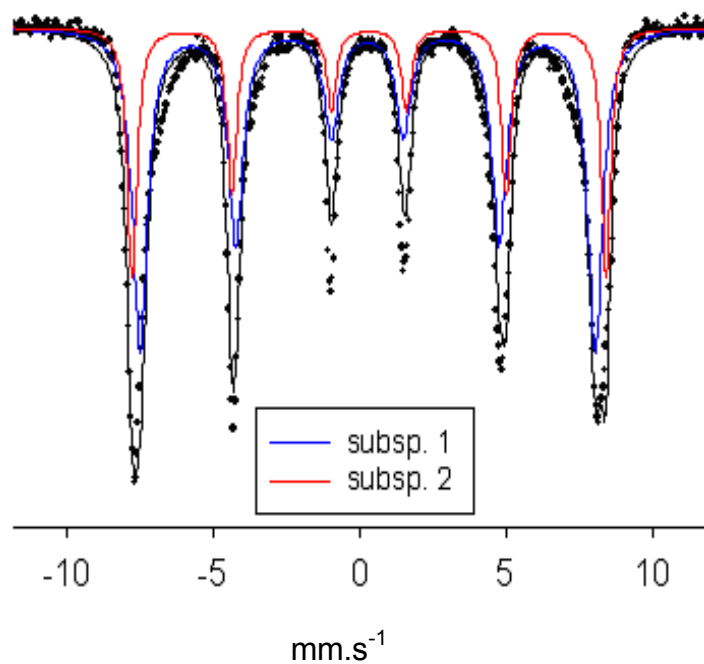
Teplota zpracování (°C)	800	950	1000
Velikost částic (nm)	31 ± 7	38 ± 8	46 ± 5

Tab. 18. Velikost částic CoFe_2O_4 v závislosti na teplotě zpracování pro vzorky připravené s pomocí 2-methoxyethoxidu kobaltnatého jako prekurzoru

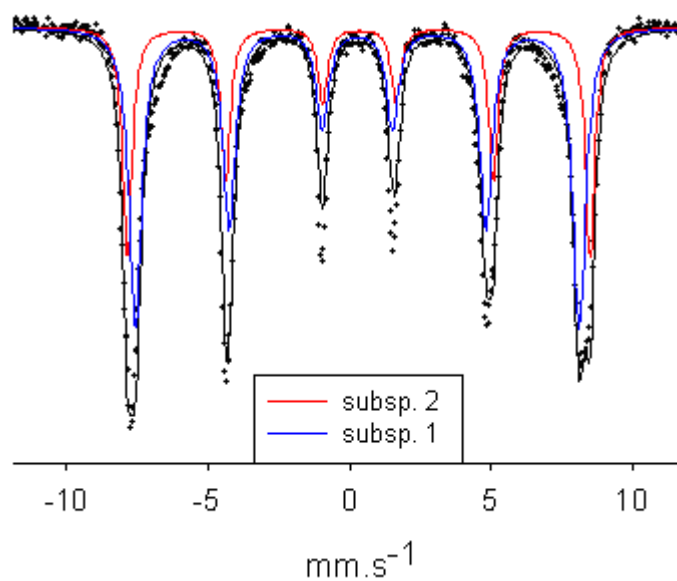
5.4.3. Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie byla měřena u vzorků zpracovaných při konečné teplotě 550 a 750°C^[70]. Vzorky zpracované při těchto teplotách měřené při laboratorní teplotě obsahují dva sextety patřící ferimagneticky uspořádaným nanočásticím. Sextety jsou ostré a dobře vyvinuté. Izomerní posun sextetu 1 odpovídá tetraedricky koordinovanému trojmocnému železu, izomerní posun sextetu 2 odpovídá oktaedricky koordinovanému trojmocnému železu a hodnoty BHF odpovídají typickým hodnotám pro CoFe_2O_4 ^[71].

Aby bylo možné zjistit distribuci kationtů ve spinelu, byl vzorek zpracovaný při 750°C měřen při teplotě 4 K a v magnetickém poli 6 T. Vzorec feritu kobaltnatého můžeme napsat jako $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, kde x vyjadřuje relativní zastoupení železa v tetraedrických a oktaedrických polohách spinelu. Na základě měření byla u vzorku (750°C) stanovena distribuce kationtů v tetraedrických a oktaedrických polohách následovně: $(\text{Co}_{0.26}\text{Fe}_{0.74})[\text{Co}_{0.74}\text{Fe}_{1.26}]\text{O}_4$. Výsledky distribuce kationtů ve spinelu potvrdily, že struktura není kompletně inverzní, jak bylo pozorováno v některých publikacích^[72,73], ale téměř ¼ kationtu kobaltnatého se vyskytuje v tetraedrických polohách.



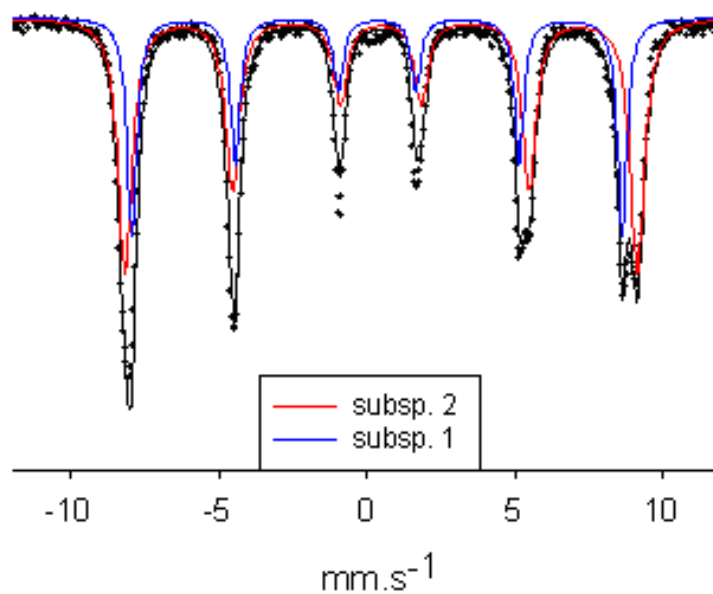
Obr. 37. Mössbauerovo spektrum měřené při laboratorní teplotě, vzorku zpracovaného při 550°C



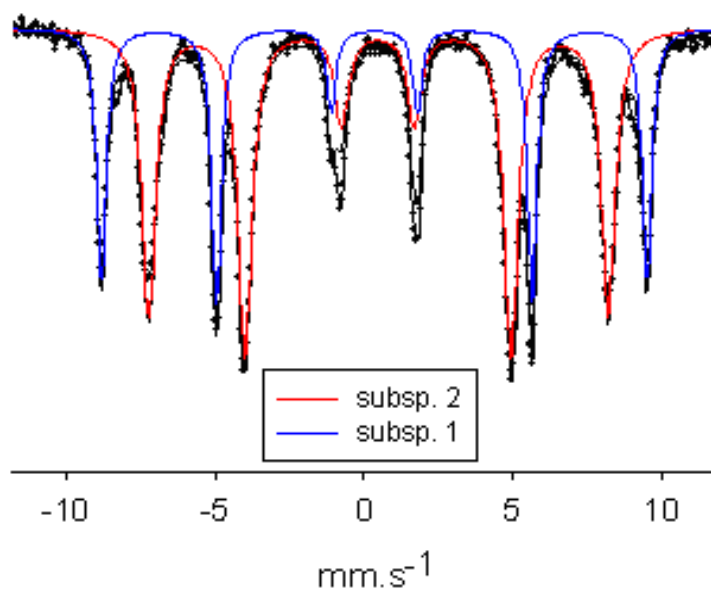
Obr. 38. Mössbauerovo spektrum měřené při laboratorní teplotě, vzorku zpracovaného při 750°C

Poloha/ Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupólové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
550				
Fe ³⁺ oktaedrická	0.33	0.00	50.30	33
Fe ³⁺ tetraedrická	0.28	0.00	48.30	67
750				
Fe ³⁺ oktaedrická	0.34	-0.02	50.90	35
Fe ³⁺ tetraedrická	0.28	0.00	48.80	65

Tab. 19. Mössbauerova spektra CoFe₂O₄ měřená při laboratorní teplotě



Obr. 39. Mössbauerovo spektrum měřené při 4.2 K, vzorku zpracovaného při 750°C



Obr. 40. Mössbauerovo spektrum měřené při 4.2 K v magnetickém poli 6 T, vzorku zpracovaného při 750°C

Poloha/ Teplota zpracování (°C)	Isomerní posun δ (mm/s)	Kvadrupólové štěpení ΔE_q (mm/s)	BHF (T)	Relat. zastoupení (%)
750				
Fe ³⁺ oktaedrická	0.49	0.02	53.70	63
Fe ³⁺ tetraedrická	0.35	0.00	51.40	37

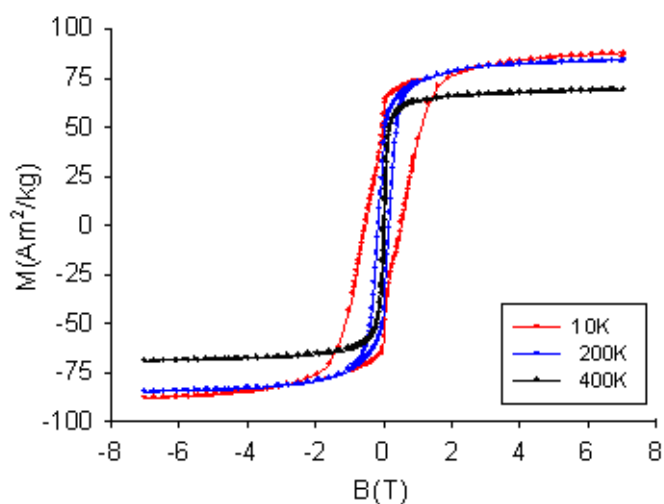
Tab. 20. Mössbauerova spektra CoFe₂O₄ měřená při 4.2 K v magnetickém poli, vzorku žíhaného při 750°C

5.4.4. Magnetická měření

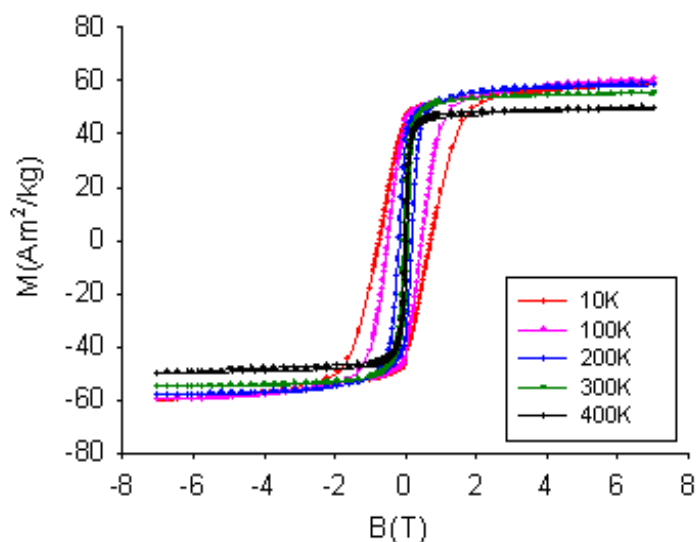
5.4.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

Magnetizační křivky byly měřeny u vzorku zpracovaných při teplotách 550, 750 a 950°C při teplotách měření 10, 100, 200, 300 a 400 K. Hodnoty získané z magnetizačních křivek jsou v tabulkách 21. – 23.

Při teplotě měření 10 K docházelo k postupnému růstu koercitivního pole s rostoucí velikostí částic, což je dáno potřebou větší energie na převrácení magnetického momentu, která je úměrná objemu částic. S rostoucí teplotou měření docházelo k poklesu koercitivního pole na nenulovou hodnotu při teplotě měření 400 K, což znamená, že částice jsou stále ještě v blokováném stavu a výsledek je v souladu s měřením ZFC-FC křivky.



Obr. 41. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při 550°C, při teplotách měření 10, 200 a 400 K



Obr. 42. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při 750°C, při teplotách měření 10, 100, 200, 300 a 400 K

Teplota měření (K)	10	200	400
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	88,4	84,3	69,5
Remanentní magnetizace (Am^2/kg)	56,5	42,3	13,4
Koercitivní pole (mT)	52,0	16,0	3,0

Tab. 21. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření pro vzorek zpracovaný při 550°C

Teplota měření (K)	10	200	400
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	85,2	81,9	68,3
Remanentní magnetizace (Am^2/kg)	60,1	45,3	12,5
Koercitivní pole (mT)	73,0	22,0	3,0

Tab. 22. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření pro vzorek zpracovaný při 750°C

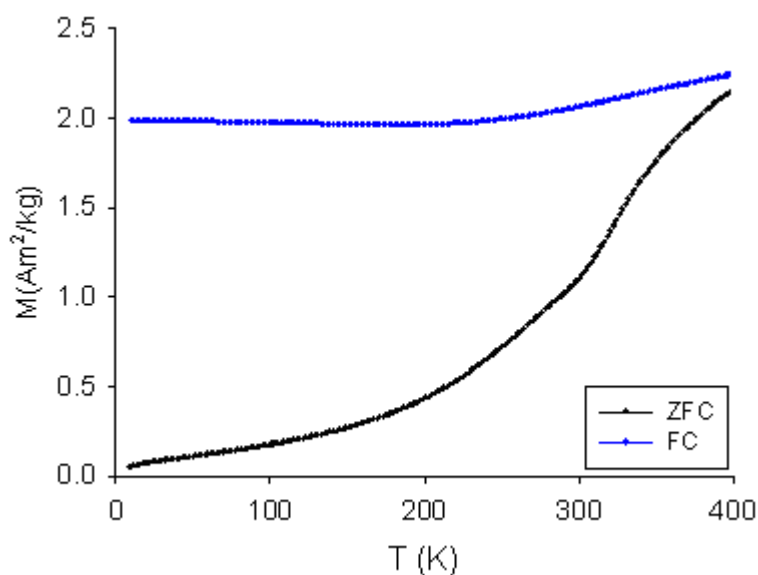
Teplota měření (K)	10	100	200	300	400
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	60	60	58,9	55,4	50,1
Remanentní magnetizace (Am^2/kg)	45,3	44,9	37,6	22,1	15,0
Koercitivní pole (mT)	73,0	48,0	18,0	6,0	3,0

Tab. 23. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření pro vzorek zpracovaný při 950°C

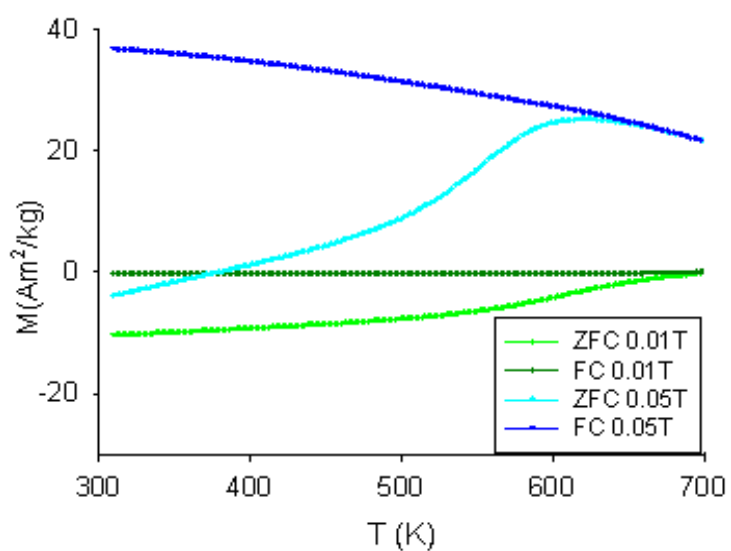
5.4.4.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace

Hodnoty získané z průběhu teplotních závislostí magnetizace vzorku feritu kobaltnatého zpracovaného při konečné teplotě 550, 750 a 950°C měřených v režimech ZFC a FC v magnetickém poli 0,01 a 0,05 T jsou zobrazeny v tabulce 24.

Všechny vzorky CoFe_2O_4 vykazovaly stejné chování, kdy k rozdělení ZFC a FC křivky docházelo při teplotách vyšších než je 400 K, což indikuje teplotu blokace připravených vzorků. Z tohoto důvodu byla ZFC a FC křivka měřena dále v teplotním rozsahu 300 – 700 K, kdy s rostoucí velikostí částic dochází k mírnému nárůstu teploty blokace.



Obr. 43. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 0.01 a 0.05 T v teplotním rozsahu 10 – 400 K, vzorku 550



Obr. 44. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 0.01 a 0.05 T v teplotním rozsahu 310 – 700 K, vzorku 550

Vzorek/Teplota zpracování (°C)/Aplikované pole (T)	$T_B(K)$	$T_{irr}(K)$
CoFe ₂ O ₄ /550°C/0,1 T	700	-
CoFe ₂ O ₄ /550°C/0,5 T	620	660
CoFe ₂ O ₄ /750°C/0,5 T	600	630
CoFe ₂ O ₄ /950°C/0,5 T	660	700

Tab. 24. Hodnoty teploty blokace a ireversibility získané se ZFC-FC měření pro vzorky zpracované při 550, 750 a 950°C

5.5. Porovnání a shrnutí výsledků CoFe_2O_4 a MgFe_2O_4

Ve všech připravených vzorcích byla potvrzena pomocí RTG difrakce spinelová struktura. Velikosti částic a mřížové parametry jsou shrnuty v tabulce 25. (označení Co550 znamená vzorek CoFe_2O_4 zpracovaný při 550°C). Velikost mřížových parametrů připravených vzorků je stejná s ohledem na chybu měření, která je uvedena v závorce v tabulce 25. Velikosti částic se u porovnávaných vzorků příliš neliší, ta roste spolu se zvyšující se teplotou. Výhodou použité metody je čistota připravených vzorků při nižších teplotách ($450 - 750^\circ\text{C}$), která s rostoucí teplotou zpracování klesá a vzorky již obsahují kromě feritů i další fáze. Co se týká použitých metod, mají vzorky v případě SG i při vyšší teplotě přípravy stále nepatrně menší velikost částic, než ME.

Vzorek	d (nm)	a (Å)	Vzorek	d (nm)	a (Å)
Co550	24	8.39(7)	Mg450	9	8.39(1)
Co750	26	8.37(7)	Mg550	13	8.40(3)
Co800	31	8,36(7)	Mg800	31	8.40(5)
Co950	34	8.36(7)	Mg900	32	8,42(6)
Co1000	42	8,37(6)	Mg1000	36	8,40(3)
			Mg 1100	38	8,40(2)

Tab. 25. Porovnání mřížových parametrů a velikostí částic

Pokud porovnáme distribuci kationtů ve spinelové struktuře připravených feritů získanou z Mössbauerovy spektroskopie, vidíme, že dvojmocný kationt hořečnatý upřednostňuje tetraedrické polohy před oktaedrickými v poměru 2 : 1. Teplota zpracování má jen minimální vliv na distribuci kationtů. Naopak polohy dvojmocného kationtu kobaltnatého jsou v opačném poměru. Tento jev je dán velikosti jednotlivých kationtů.

Z magnetického měření lze vyzorovat významný pokles hodnot všech měřených parametrů u feritu hořečnatého v porovnání s druhým feritem. Důvodem je diamagnetismus hořečnatého kationtu a naopak nespárované elektrony v d-orbitalech kationtu kobaltnatého. Při postupném snižování teploty dochází k uspořádání magnetických momentů do jednoho směru, což vyvolává růst hodnot měřených magnetických veličin. K zmíněnému uspořádání magnetických momentů dochází při teplotě 350 K u feritu hořečnatého a v rozmezí teplot 600 - 660 K u feritu kobaltnatého. Na základě poznatků ze všech měření, můžeme konstatovat, že oba ferity se nacházejí ve ferrimagnetickém stavu. Připravené ferity mikroemulzní

alkoxidovou metodou vykazují výrazně nižší koercivitu než vzorky v matici SiO₂, i když jsou jejich částice větší. Významně vyšší hodnoty koercivity poukazují na interakce mezi částicemi uvnitř SiO₂ matrice, což bylo pozorováno i jinými autory^[74,75].

6. Výsledky a diskuze – MCr_2O_4

6.1. $\text{MCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

6.1.1. $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Vzorek chromitu měďnatého byl připraven metodou sol-gel (3.1.3.). Jako prekurzory byly použity nonahydrát dusičnanu chromitého a trihydrát dusičnanu měďnatého. Tepelné zpracování bylo provedeno v rozsahu teplot 900 – 1100°C. Cílem pro všechny chromity v SiO_2 matrici bylo zjistit, zda-li je metoda sol-gel vhodná pro přípravu chromitů se spinelovou strukturou, sledovat vliv teploty přípravy na konečnou velikost částic a fyzikální vlastnosti materiálu a vypořádat v závislosti na dvojmocném kationtu ve spinelové struktuře změny magnetických vlastností chromitů.

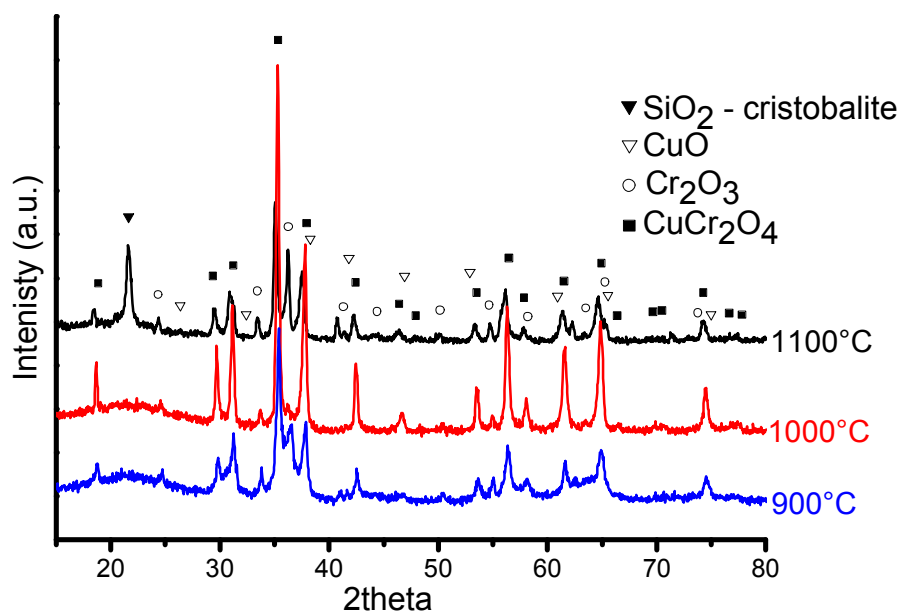
6.1.1.1. Rentgenová difrakce

Naměřené difrakční záznamy vzorků zpracovaných v teplotním rozsahu 900 - 1100°C jsou zobrazeny na obrázku 45. Záznamy vzorku zpracovaných při teplotách 900 a 1000°C vykazují zvýšení intenzit v okolí úhlu $2\theta = 22^\circ$, což je způsobeno amorfní matricí SiO_2 . Difraktogram vzorku zpracovaného při teplotě 1100°C obsahuje charakteristický pík při $2\theta = 22^\circ$, který patří již částečně zkrystalizované matrici SiO_2 ve formě kristobalitu. Molární poměr Cr/Si je 1/5 u všech připravených vzorků. U všech teplot zpracování pozorujeme jako majoritní fázi vzorku spinel CuCr_2O_4 . Na difraktogramu vzorku zpracovaného při 1000°C si lze povšimnout oproti jiným teplotám nejmenšího množství nečistot. Nečistoty tvoří jen 10% podílu připraveného vzorku a jsou u všech vzorků tvořeny fázemi oxidu měďnatého a oxidu chromitého. Můžeme tedy říci, že s rostoucí teplotou žíhání do 1000°C dochází k postupnému zvyšování množství spinelové fáze ve vzorcích. Nad touto teplotou dochází již k rozkladu chromitu měďnatého na oxid chromitý a měďnatý. Tento trend je patrný u vzorku vyžíhaného na 1100°C, kde je množství spinelové fáze menší v porovnání se vzorkem vyžíhaným při teplotě 1000°C. Z poloh naměřených difrakčních maxim byla určena prostorová struktura chromitu měďnatého v matrici SiO_2 jako tetragonálně deformovaný spinel s prostorovou grupou $I4_1/amd$.

Velikost částic získaná z naměřeného difrakčního záznamu s pomocí Scherrerova vztahu byla stanovena v rozsahu 8 – 29 nm v závislosti na teplotě zpracování. Tím bylo potvrzeno pravidlo, že s rostoucí teplotou zpracování roste velikost částic.

Teplota zpracování (°C)	900	1000	1100
Velikost částic (nm)	8 ± 6	19 ± 6	29 ± 5
Mřížové parametry a,b (Å)	6,01(3)	6,03(2)	6,04(1)
Mřížové parametry c (Å)	7,77(6)	7,79(4)	7,72(4)

Tab. 26. Velikost částic CuCr_2O_4 vypočítaná z rentgenové difrakce



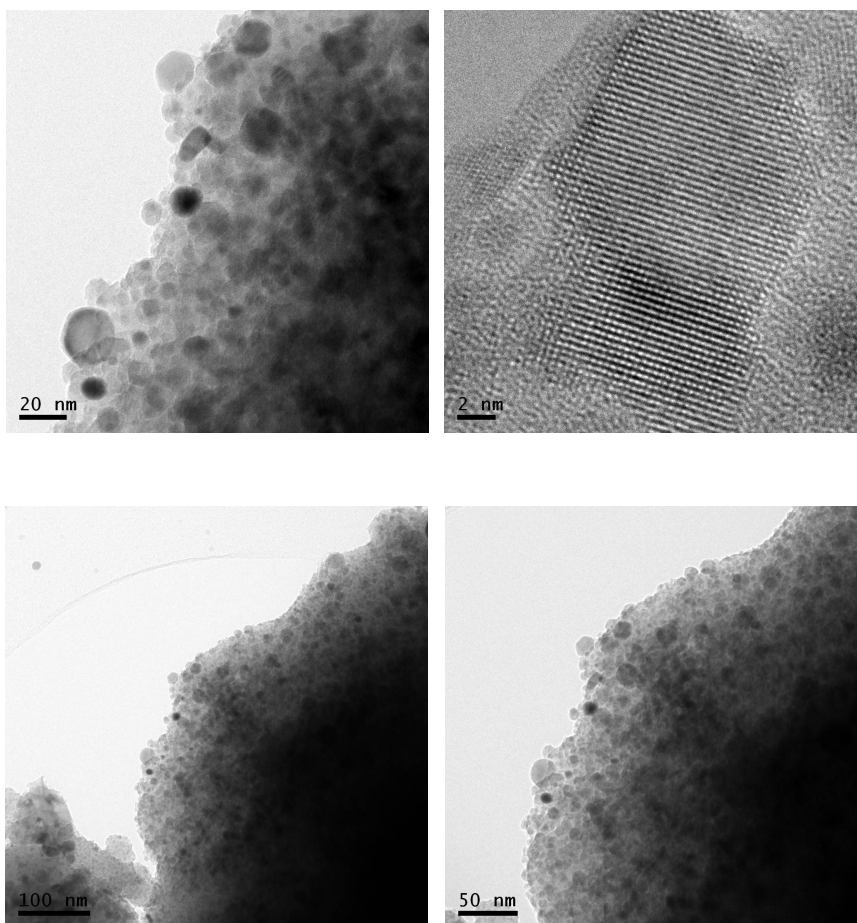
Obr. 45. Difraktogram $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ vzorků zpracovaných při teplotách 900, 1000 a 1100°C

6.1.1.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

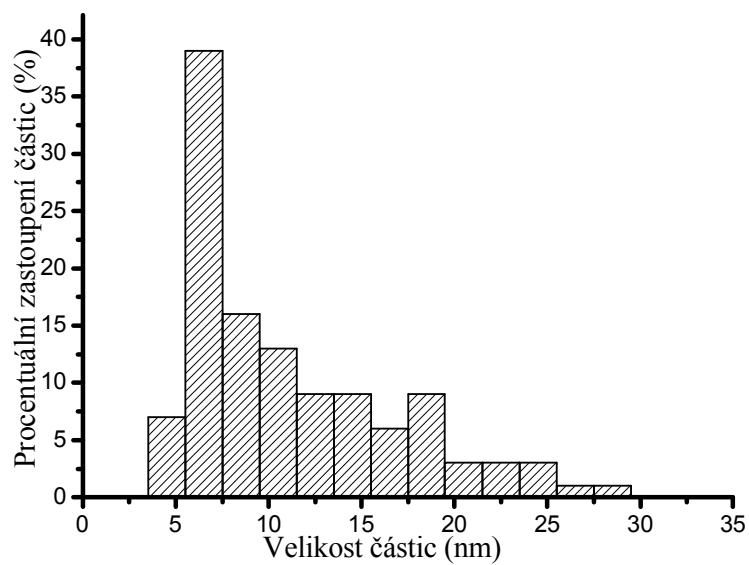
Vysokorozlišovací transmisní elektronovou mikroskopií bylo prokázáno, že nanočástice jsou v matici SiO_2 rozptýleny rovnoměrně a netvoří shluky. Na obrázku 47. představují tmavé části nanočástice a světlé plochy matici. Ze snímků z mikroskopu je patrné, že metoda sol-gel použitá k přípravě nanokompozitů poskytuje poměrně širokou distribuci velikosti částic. Téměř polovina částic chromitu měďnatého se nachází v rozmezí 5 nm. Avšak rozsah velikostí, které se nacházejí v připraveném vzorku je od 3 do 30 nm. Velikost částic u vzorku připraveného při 1000°C se pohybuje v rozmezí 10 ± 6 nm. Na obrázku se dokonce podařilo zachytit difrakce na mříži.

Teplota zpracování (°C)	1000
Velikost částic (nm)	10 ± 6

Tab. 27. Velikost částic v nm CuCr_2O_4 získaná HRTEMu



Obr. 47. HRTEM vzorku zpracovaného při 1000°C CuCr_2O_4 , měřítko je uvedeno v obrázku



Obr. 48. Distribuce velikosti nanočástic vzorku zpracovaného při 1000°C CuCr_2O_4 z HRTEMu

6.1.1.3. Infračervená a Ramanova spektroskopie

Z RTG difrakce bylo zjištěno, že chromit měďnatý je tetragonálně deformovaný spinel s prostorovou grupou $I4_1/amd$. Pro normální kubický spinel s prostorovou grupou $O_h^7 (Fd3m)$ lze pomocí faktor grupové analýzy předpovědět aktivní módy chromitů měďnatého v Ramanově a infračervené spektroskopii:

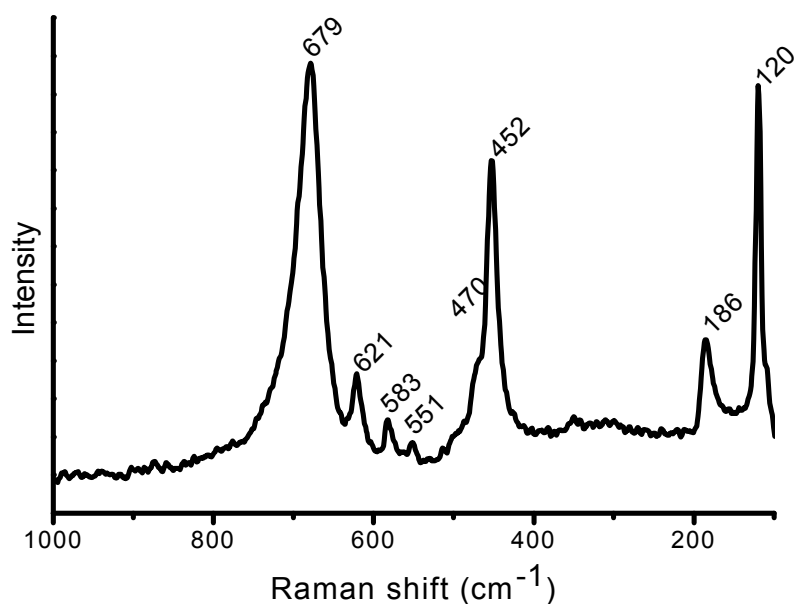
$$A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g}(in) + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u}(in) + 2E_u(in) + 4F_{1u}(IR) + 2F_{2u}(in)$$

S pomocí korelačních tabulek lze zjistit aktivní módy v tetragonálně deformovaném spinelu (D_{4h})^[78]:

$$2A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + A_{2g}(in) + 3B_{2g}(R) + 4E_g(R) + 5A_{2u}(4*IR) + 7E_u(6*IR) + 2A_{1u}(in) + 4B_{1u}(in) + 2B_{2u}(in)$$

V Ramanově spektroskopii měly mít tetragonálně deformované chromity měďnaté podle předpovědí 10 aktivních módů $2A_{1g}$, B_{1g} , $3B_{2g}$ a $4E_g$. Hodnoty vlnočtů píku v těchto aktivních modech všeobecně závisí na velikosti částic, metodě přípravy, tvaru a také na distribuci kationtů v tetraedrických a oktaedrických polohách spinelové mřížky. Proto zřejmě docházelo k posunu jednotlivých píků k jiným vlnočtům v porovnání s již publikovanými materiály zabývajícími se chromity^[76]. K posunutí by mělo docházet rámcově v desítkách cm^{-1} .

Vzorek chromitu měďnatého zpracovaný při teplotě $1000^\circ C$ byl měřen ve spektrálním regionu $100 - 1000 cm^{-1}$, kde bylo nalezeno osm píků. To je v porovnání s ostatními připravenými chromity více, jelikož vlivem Jahn-Tellerova efektu dochází u $Cu(II)$ iontů ke snížení symetrie (k přechodu ze spinelové struktury na tetragonální). Při tomto fázovém přechodu docházelo k rozštěpení kubických aktivních módů F_{2g} na tetragonálně deformované B_{2g} a E_g a módu E_g na A_{1g} a B_{1g} . Štěpení aktivních módů je dobře viditelné na obr. 49., kde lze vidět 8 píků tetragonálně deformovaného chromitu. Z difrakčního záznamu je zřejmé, že ve vzorku jsou přítomny další fáze tvořené oxidem měďnatým a oxidem chromitým. Její množství je příliš malé, a proto nelze nalézt odezvu ve spektru. Můžeme říci, že výsledky z Ramanovy spektroskopie více méně potvrdily výsledky pro vzorek vyžíhaný při teplotě $1000^\circ C$, které byly získány z RTG difrakce.



Obr. 49. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro CuCr_2O_4 zpracovaného při 1000°C

Symetrie	Raman shift (cm^{-1})
$F_{2g}(3)$	120 s
$F_{2g}(3)$	186 m
$F_{2g}(2), E_g$	452 s
$F_{2g}(2), E_g$	470 sh
$F_{2g}(2)$	551 w
$F_{2g}(1)$	583 w
$F_{2g}(1)$	621 m
A_{1g}	679 s

Tab. 28. Hodnoty získané z Ramanovy spektroskopie pro CuCr_2O_4 zpracovaného při 1000°C

V infračervené spektroskopii má chromit měďnatý s tetragonálně deformovanou kubickou strukturou podle předpokladů 10 aktivních módů. Hodnoty vlnočtů a intenzit píků v těchto aktivních módech, stejně tak jako u Ramanovy spektroskopie všeobecně závisí na velikosti částic, metodě přípravy, tvaru a také na distribuci kationtů v tetraedrických a oktaedrických polohách spinelové mřížky. Proto docházelo k posunu jednotlivých píků k jiným vlnovým délkám v porovnání s již publikovanými hodnotami těchto aktivních módů. K posunutí by mělo docházet rámcově v desítkách cm^{-1} . Navíc méně intenzivní píky mohou zůstat na pozadí měřeného spektra.

Infračervené spektrum bylo měřeno ve spektrálním regionu 100 - 650 cm^{-1} pro vzorek zpracovaný při 1000°C. Stejně tak jako u Ramanovy spektroskopie, dochází u Infračervené spektroskopie k rozštěpení aktivních módů vlivem fázového přechodu. Aktivní mód F_{1u} ve spinelovém systému se štěpí na A_{2u} E_u . Ve spektru se nachází 6 píků, jejichž hodnoty vlnočtů jsou mírně posunuty v porovnání s publikovanými hodnotami objemového materiálu. Tento trend je ovlivněn stejně jako u Ramanovy spektroskopie velikostí částic a s tím související metodou přípravy. Naopak domněnky o vlivu SiO_2 matrice na měření v IR se nepotvrdily a i nanočástice v matrici SiO_2 lze měřit pomocí Infračervené spektroskopie. Infračervená spektroskopie potvrdila předpokládané výsledky získané z RTG difrakce a Ramanovy spektroskopie o fázovém přechodu chromitu měďnatého. To je dáno větším množstvím aktivních módů při porovnání s jinými připravenými chromity se spinelovou strukturou.

Symetrie	wavenumber (cm^{-1})
$F_{1u}(4)$	116 m
$F_{1u}(4)$	131 m
$F_{1u}(4)$	187 m
$F_{1u}(3)$	376 w
$F_{1u}(2)$	-
$F_{1u}(1)$	568 m
$F_{1u}(1)$	608 m

Tab. 29. Hodnoty získané z Infračervené spektroskopie pro CuCr_2O_4 zpracovaného při 1000°C

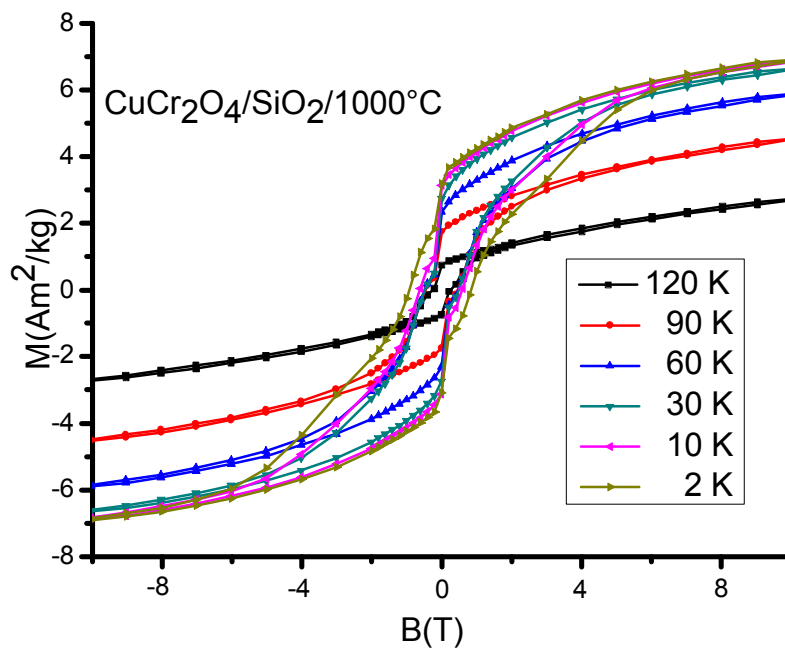
6.1.1.4. Magnetická měření

6.1.1.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

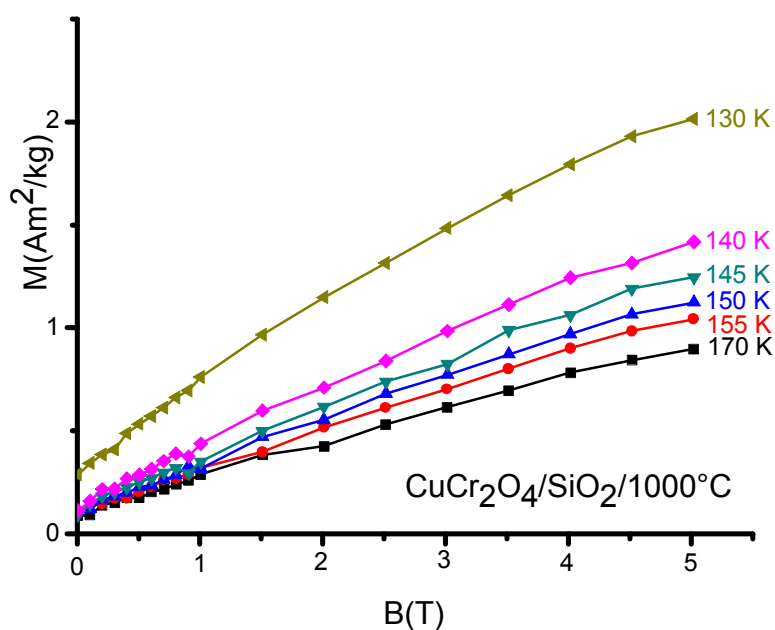
Magnetizační křivky - tzv. magnetizační izotermy (obr. 50. a 51.) byly měřeny u vzorku s nejmenším množstvím nečistot, tedy u vzorku vyžíhaného při teplotě 1000°C, při teplotách měření 2, 10, 30, 60, 90 a 120 K. Při všech teplotách měření lze pozorovat hysterezní smyčku symetrickou podle počátku. Hystereze je způsobená tím, že se vzorek při těchto teplotách nachází pod T_B (teplota přechodu ze stavu magneticky neuspořádaného do stavu magneticky uspořádaného) jejich částic. Magnetické částice jsou tzv. zamrzlé a jejich magnetické momenty jsou zafixovány, čímž dochází ke vzniku hystereze během magnetického měření. Hodnoty saturační magnetizace se nacházejí v rozsahu 2,7 - 6,9 Am^2/kg v závislosti na teplotě měření. Po odstranění magnetického pole byly získány hodnoty remanentní magnetizace,

jejichž výsledky začínají na $0,77 \text{ Am}^2/\text{kg}$ při 120 K a končí na $3,470 \text{ Am}^2/\text{kg}$ při 2 K. Posledními hodnotami, které byly z hysterezní smyčky získány jsou hodnoty koercivity. Tyto výsledky byly získány snižováním magnetizace až na nulu přiložením magnetického pole opačného směru. Hodnoty koercivity se nacházejí v rozsahu 138,8 až 467,7 mT v závislosti na teplotě měření. Jednotlivé hodnoty získané z hysterezní smyčky se nacházejí v tab. 30. a 31. U hysterezních smyček dochází v oblastech kolem $\pm 1000 \text{ T}$ k nepravidelnému chování (zúžení), což lze vysvětlit přítomností nečistot ve vzorku a tím přítomností druhé magnetické fáze s jinými magnetickými vlastnostmi.

Na obrázku 51. byly proměřeny magnetizační křivky při různých teplotách blízkých Curieově teplotě. Křivky mají podobný průběh s rozdílnou saturační magnetizací v závislosti na teplotě, při které bylo měření provedeno. S rostoucí teplotou dochází k postupnému snižování maxim saturační magnetizace. Můžeme si povšimnout skokového nárůstu hodnot saturační magnetizace v teplotním rozsahu 90 - 130 K. Tento jev lze vysvětlit postupným uspořádáváním magnetických momentů a tím skokovým nárůstem hodnot saturační magnetizace.



Obr. 50. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při 1000°C při teplotách měření 120, 90, 60, 30, 10 a 2 K



Obr. 51. Magnetizační křivky vzorku zpracovaného při 1000°C při teplotách měření 120, 90, 60, 30, 10 a 2 K v blízkosti Curieovy teploty

Teplota měření (K)	2	10	30	60	90	120
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	6,9	6,8	6,6	5,9	4,5	2,7
Remanentní magnetizace (Am^2/kg)	3,48	3,30	2,94	2,48	1,80	0,77
Koercitivní pole (mT)	467,7	310,6	304,0	243,7	238,8	138,8

Tab. 30. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření

Teplota měření (K)	130	140	145	150	155	170
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	2,02	1,42	1,24	1,12	1,04	0,90

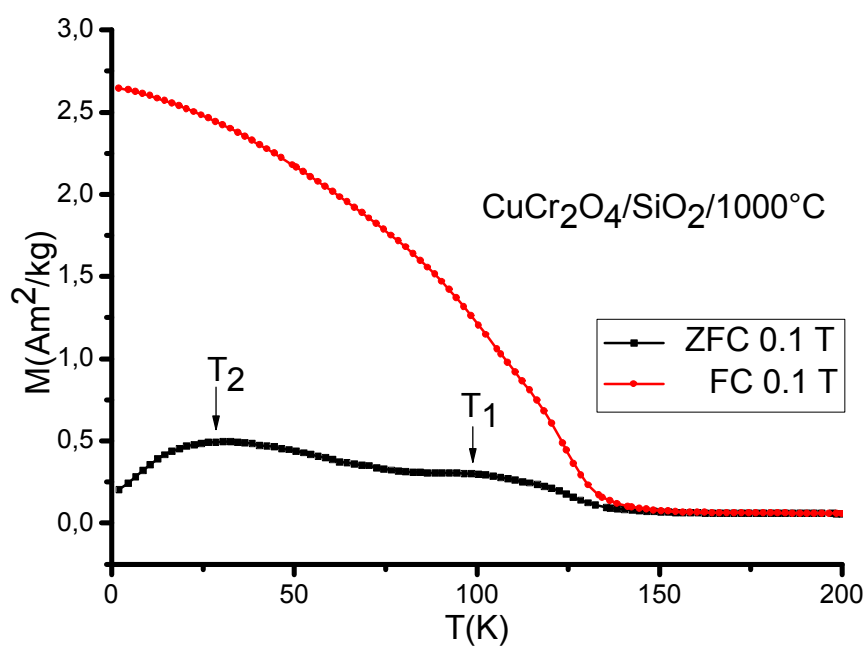
Tab. 31. Závislost saturační magnetizace na teplotě měření

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

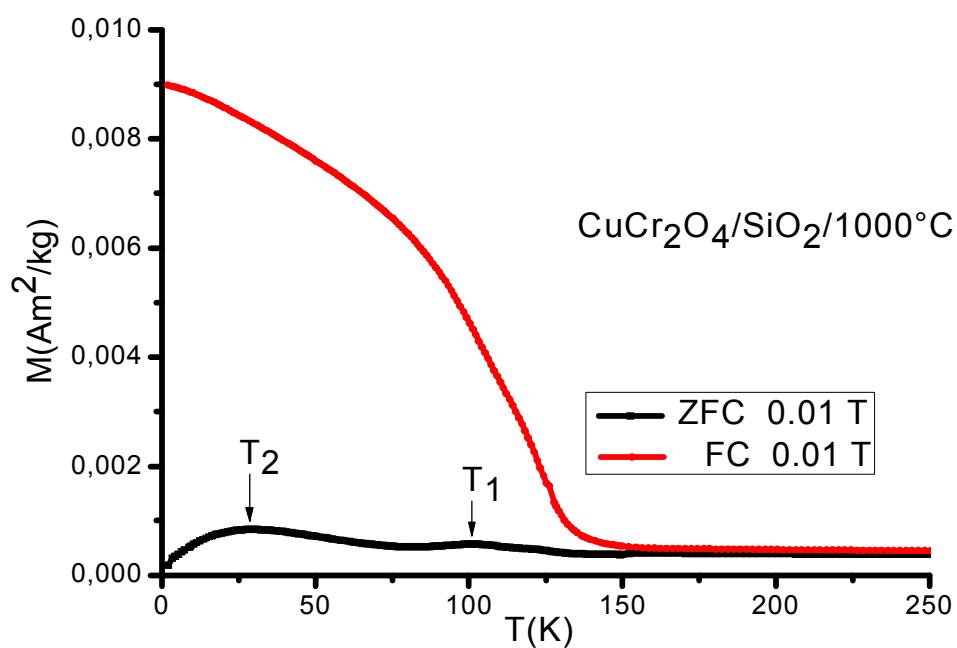
Průběh teplotních závislostí magnetizace vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1000°C měřených v režimech ZFC a FC v magnetické poli 0,01 a 0,1 T jsou zobrazeny na obrázcích 75. a 76. ZFC křivka byla získána pro vzorek v nulovém poli, který byl postupně chlazen,

zatímco FC křivka byla měřena při ochlazování, ale v různém magnetickém poli. K rozdělení ZFC-FC křivky dochází při teplotě 148 K. FC křivky všech vzorků saturují v nízkých teplotách, což svědčí o přítomnosti nezanedbatelných interakcí. ZFC-FC měření nám ukázalo, že u ZFC křivky se nacházejí dvě maxima při $T_1 = 100$ K (0,01 T) a 98 K (0,1 T). Druhé maximum T_2 se nachází při 29 K pro magnetické pole 0,01 a 0,1 T. Vzorek chromitu měďnatého je tvořen poměrně malými částicemi, z tohoto důvodu zde již významnou roli budou hrát atomy ležící na povrchu. U ZFC křivky se objevují dvě maxima. První maximum odpovídá magnetickému uspořádání magnetických momentů atomů ležící uvnitř nanočástice. Druhé maximum je přisuzováno atomům na povrchu. Atomy ležící na povrchu mají nižší koordinační číslo než atomy ležící uvnitř nanočástice, což vede k poruše symetrie krystalové mřížky. Navíc na povrchu dochází k porušení výměnných vazeb, což ovlivňuje magnetické vlastnosti atomů na povrchu. Svou roli v průběhu ZFC-FC měření samozřejmě hrají i přítomné nečistoty, hlavně druhá magnetická fáze ve vzorku tvořená oxidem chromitým. Při spojení výsledků hysterezní křivky a ZFC-FC měření (obr. 73. a 75.-76.), můžeme říci, že vzorky chromitu měďnatého se nacházejí při magnetickém uspořádání ve ferimagnetickém stavu. Na základě ZFC-FC křivky lze také zjistit distribuci nanočástic, ze kterých je spinel složen. Vzorek vykazuje rozdíl mezi teplotami T_B a T_{irr} , což je zřejmě způsobené distribucí velikostí částic ve vzorku. Tento předpoklad byl potvrzen ze získaných hodnot velikostí a distribucí nanočástic z HRTEMu (6.1.1.2.).

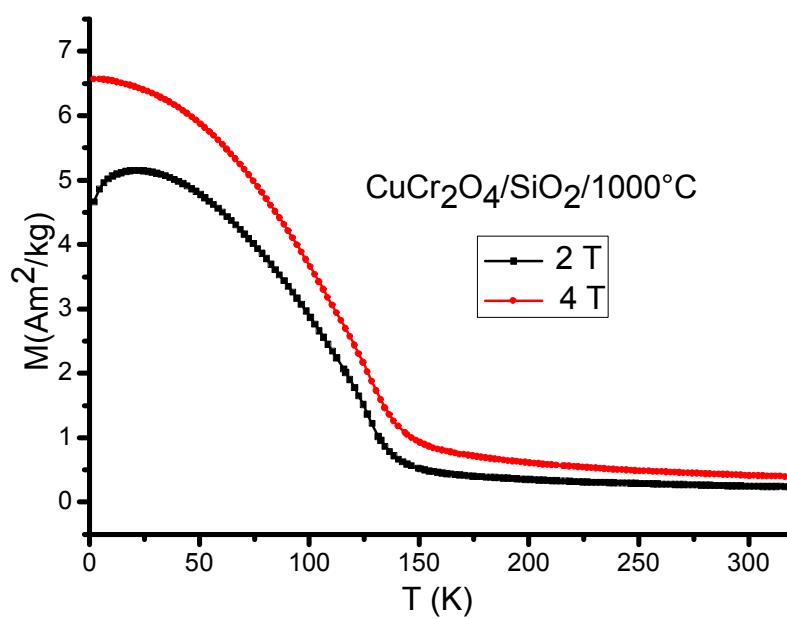
Teplotní závislost magnetizace při 2 a 4 T byla měřena pro vzorek zpracovaný při 1000°C (obr. 77.). S rostoucí teplotou docházelo ke zvětšování magnetizace vzorku. Magnetické saturace 5,2 Am²/kg v magnetické poli 2 T dosáhl vzorek při teplotě 23 K. Po dosažení magnetické saturace následoval postupný pokles magnetizace v závislosti na rostoucí teplotě. Pokles se zastavil při teplotě 150 K, kdy při dalším růstu teploty docházelo k již nevýraznému poklesu magnetizace. Vývoj křivky s teplotou odpovídá vývoji typickému pro systém s nezanedbatelnými mezičásticovými interakcemi. Teplotní závislost magnetizace při 4 T vykazuje magnetickou saturaci při 2 K kolem 6,6 Am²/kg. Následoval postupný pokles magnetizace s rostoucí teplotou až do 150 K. Při dalším zvyšování teploty docházelo opět již k nevýraznému poklesu magnetizace.



Obr. 52. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 0,1 T, 2 a 4 T vzorku zpracovaného při 1000°C



Obr. 53. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 0.01 T vzorku zpracovaného při 1000°C



Obr. 54. Závislost magnetizace na teplotě v magnetickém poli o velikosti 2 a 4 T vzorku zpracovaného na konečnou teplotu 1000°C

6.1.2. ZnCr₂O₄/SiO₂

Vzorek chromitu zinečnatého byl připraven metodou sol-gel (3.1.3.). Jako prekurzory byly použity nonahydrát dusičnanu chromitého a hexahydrát dusičnanu zinečnatého. Tepelné zpracování bylo provedeno v rozsahu teplot 900 – 1100°C.

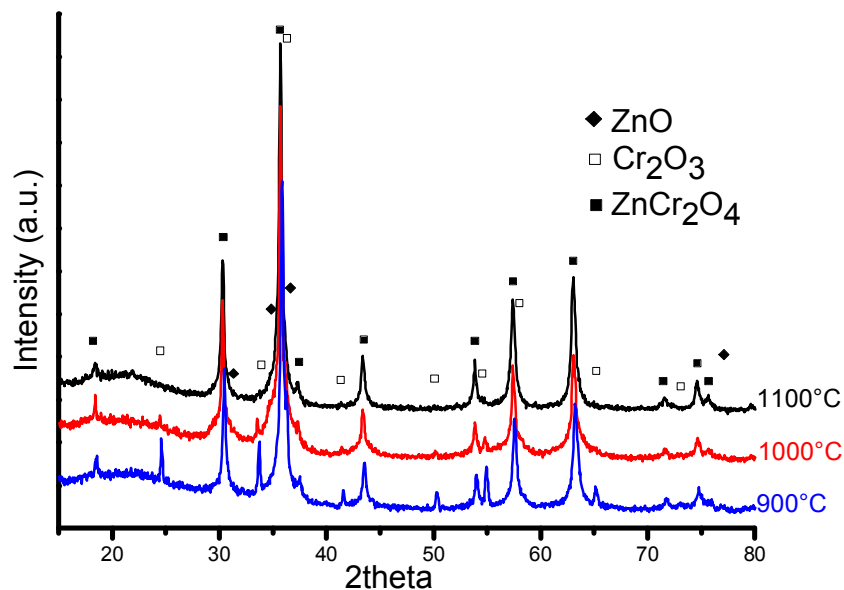
6.1.2.1. Rentgenová difrakce

Chromit zinečnatý připravený metodou sol-gel krystalizuje v kubické spinelové struktuře s prostorovou grupou *Fd3m*. První teplotou zpracování chromitu zinečnatého byla teplota 800°C, kdy při této teplotě nedocházelo k tvorbě spinelové fáze a vzorek obsahoval jen kovy ve formě příslušných oxidů. Zvýšením konečné teploty zpracování na 900°C dochází již k tvorbě příslušného spinelu, avšak jsou zde přítomny nečistoty ve formě oxidu zinečnatého a chromitého. Na difraktogramu vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1000°C jsou ve velmi malém množství pozorovatelné nečistoty ve formě oxidu chromitého a zinečnatého. Difraktogram chromitu zinečnatého je zobrazen na obr. 55., vyžíhaný na teplotu 1100°C obsahoval jako jediný čistou spinelovou fázi v matici SiO₂. Lze tedy konstatovat, že s nižšími teplotami zpracování dochází k postupnému vymizení spinelové fáze chromitu zinečnatého. Na difrakčním záznamu byla také pozorovaná amorfnní matrice SiO₂, která zůstala amorfnní při všech teplotách zpracování. Tento výsledek, kdy matrice SiO₂ zůstala amorfnní při všech teplotách zpracování byl pozorován u chromitů kobaltnatého a nikelnatého, u ostatních chromitů docházelo ke krystalizaci amorfnní matrice ve formě kristobalitu.

S rostoucí teplotou zpracování docházelo k zúžení pološířek difrakčních píků, což indikuje růst velikosti nanočástic jako funkci teploty zpracování. Z toho určená velikost částic (tab. 32.) získaná ze Scherrerova vztahu je v rozsahu 10 – 22 nm v závislosti na teplotě zpracování.

Teplota zpracování (°C)	900	1000	1100
Velikost částic (nm)	10 ± 6	15 ± 9	22 ± 6
Mřížové parametry (Å)	8,32(5)	8,33(4)	8,34(2)

Tab. 32. Velikost částic ZnCr₂O₄ vypočítaná z rentgenové difrakce



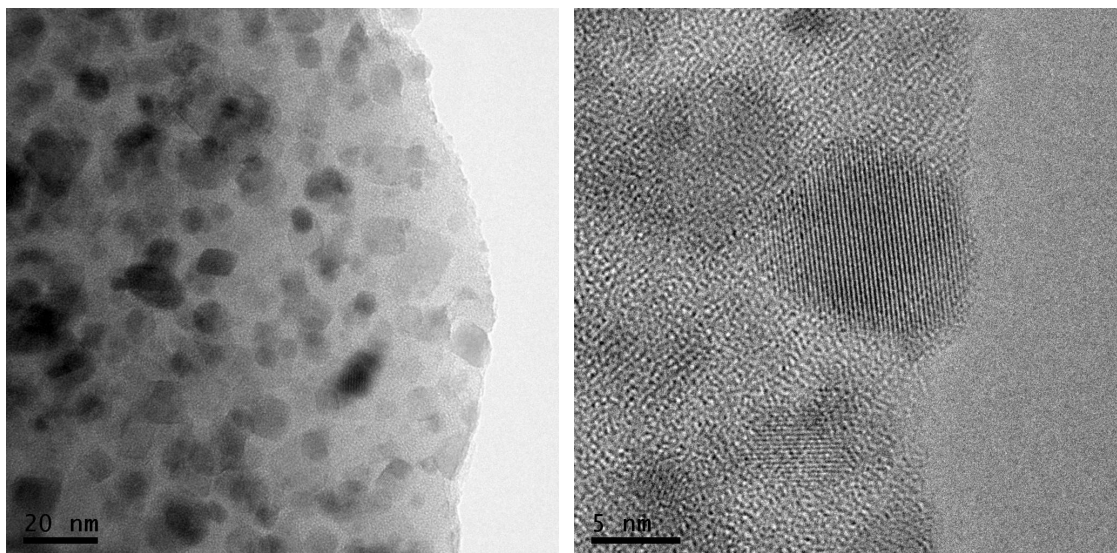
Obr. 55. XRD vzorku ZnCr_2O_4 zpracovaného při teplotách 900 - 1100°C

6.1.2.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

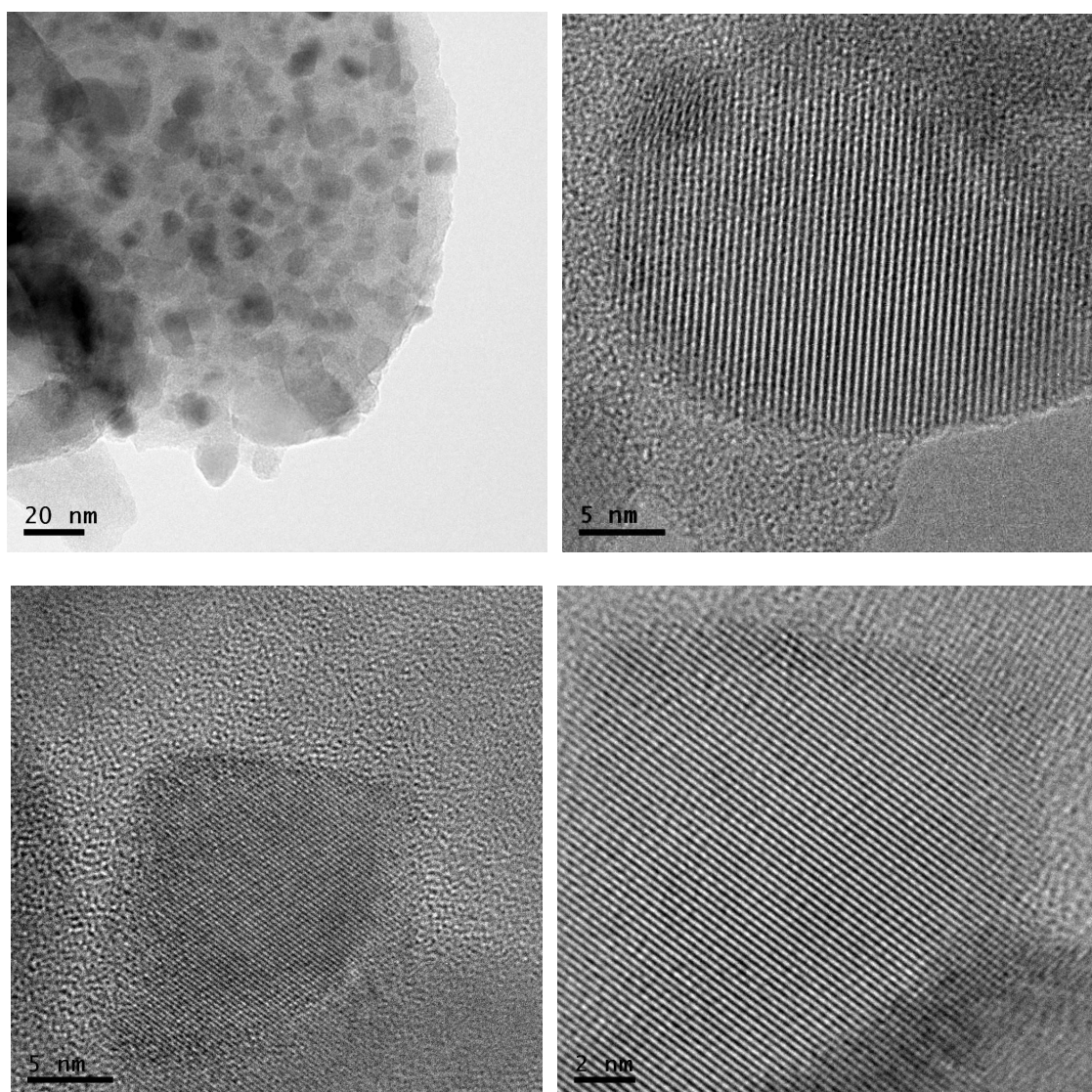
Vysokorozlišovací transmisní elektronovou mikroskopií bylo prokázáno, že nanočástice jsou v matrici SiO_2 rozptýleny rovnoměrně a tvoří shluky. Na obrázku 56. a 57. představují tmavé části nanočástice a světlé plochy matrici SiO_2 . Na některých obrázcích můžeme pozorovat i difrakci na mříži. Téměř polovina nanočástic vzorku zpracovaného při teplotě 1100°C se nachází v rozmezí ± 5 nm a u vzorku zpracovaného při teplotě 1000°C se v tomto rozmezí nachází jen asi 37 % nanočástic. Celkový rozptyl velikostí nanočástic je u vzorku zpracovaného při nižší teplotě jen 2 nm oproti 4 nm u vzorku zpracovaného při vyšší teplotě.

Teplota zpracování (°C)	1000	1100
Velikost částic (nm)	11 ± 2	18 ± 4

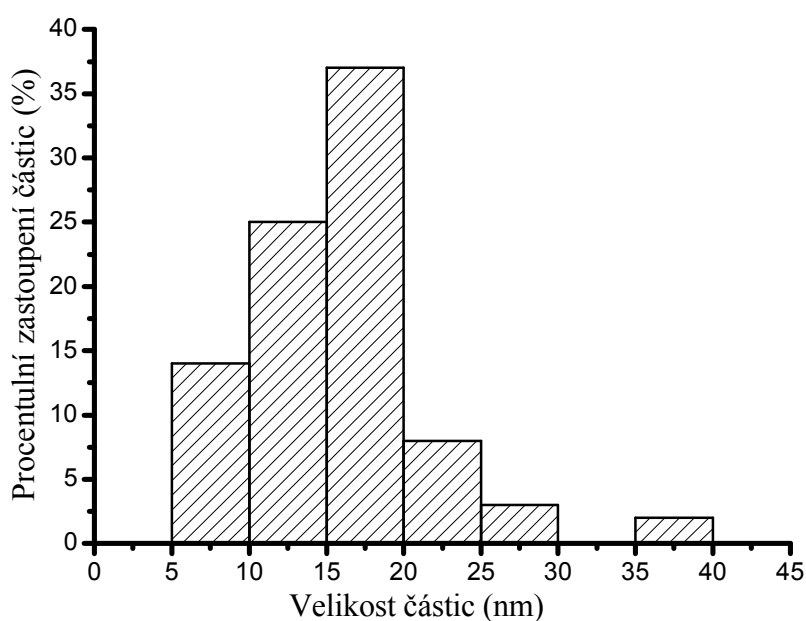
Tab. 33. Velikost částic ZnCr_2O_4 získaná z HRTEMu



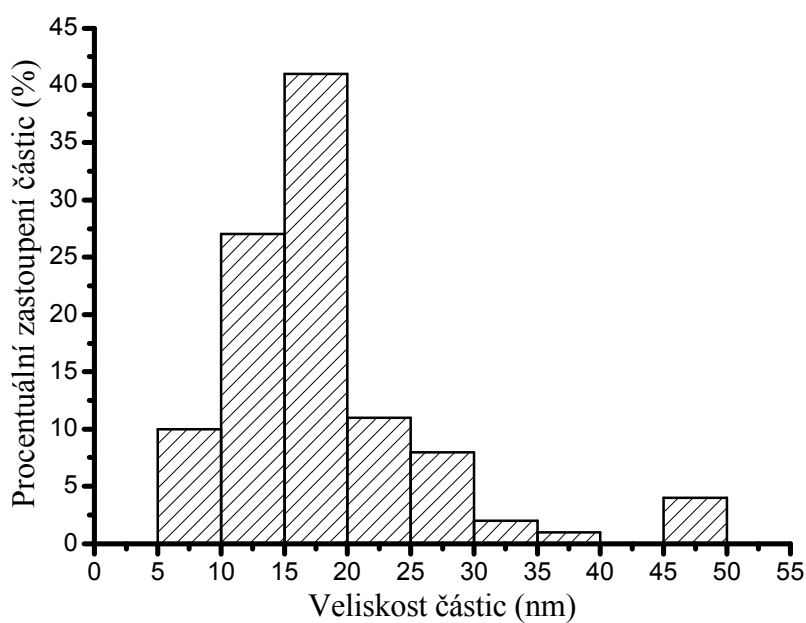
Obr. 56. HRTEM vzorku zpracovaného při ZnCr_2O_4 , měřítko je uvedeno v obrázku



Obr. 57. HRTEM vzorku zpracovaného $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 - 1100^\circ\text{C}$, měřítko je uvedeno v obrázku



Obr. 58. Distribuce velikosti nanočástic vzorku ZnCr₂O₄ zpracovaného při 1000°C z HRTEMu



Obr. 59. Distribuce velikosti nanočástic vzorku ZnCr₂O₄ zpracovaného při 1100°C z HRTEMu

6.1.2.3. Infračervená a Ramanova spektroskopie

Chromit zinečnatý patří mezi normální spinely s kubickou strukturou patřící do prostorové grupy $O_h^7 (Fd\bar{3}m)$. To znamená, že můžeme pomocí grupové teorie vypočítat počet aktivních

módů v Ramanově a infračervené spektroskopii. Jak již bylo zmíněno, je celkový počet atomů v buňce roven 56 atomům, nejmenší buňka však obsahuje jen 14 atomů ($Z = 2$). Pomocí faktor grupové analýzy lze předpovědět následující aktivní módy v chromitech:

$$A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g}(in) + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u}(in) + 2E_u(in) + 4F_{1u}(IR) + 2F_{2u}(in)$$

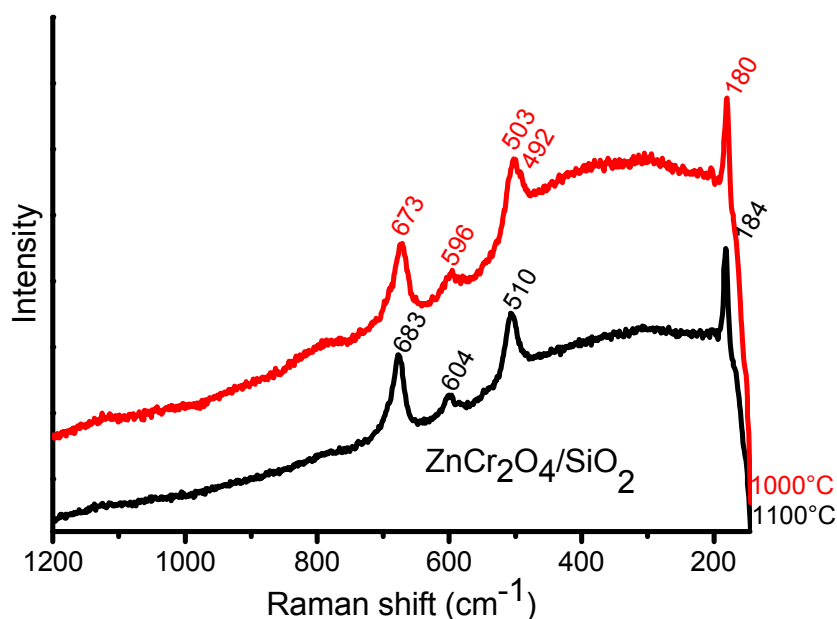
V Ramanově spektru budou mít chromity podle předpovědi 5 aktivních módů A_{1g} , E_g a $3F_{2g}$ (tab. 34.). Hodnoty vlnočtů píků v těchto aktivních módech všeobecně závisí na velikosti částic, metodě přípravy, tvaru a také na distribuci kationtů v tetraedrických a oktaedrických polohách spinelové mřížky. Proto zřejmě dochází k posunu jednotlivých píků k jiným vlnočtům v porovnání s teoreticky vypočítanými módy a s již publikovanými hodnotami těchto aktivních módů. K posunutí by mělo docházet rámcově v desítkách cm^{-1} .

Vzorky chromitu zinečnatého zpracovaného v teplotním rozsahu 1000-1100°C byly měřeny ve spektrálním regionu 160 - 1200 cm^{-1} . Ve spektrálním záznamu vzorku vyžíhaného při teplotě 1000°C bylo nalezeno všech pět aktivních módů pro spinelovou strukturu chromitu zinečnatého. Ve spektru vzorku vyžíhaného při teplotě 1100°C se nacházely jen čtyři píky. Pík odpovídající symetrii E_g se nacházel v blízkosti intenzivnější symetrie F_{2g} , a proto zřejmě došlo ke spojení těchto dvou píků a vytvoření jednoho širokého píku. Tento jev pozorujeme i u vzorku vyžíhaného při 1000°C, kde je však vrchol symetrie E_g alespoň trochu identifikovatelný.

Na základě měření Ramanových spekter byly potvrzeny výsledky z RTG difrakce u vzorku vyžíhaného při 1100°C. Chromit zinečnatý vyžíhaný při 1000°C podle RTG difrakce již obsahoval nepatrné množství nečistot ve formě oxidu zinečnatého a chromitého, které se ve spektrech Ramanovy spektroskopie neprojevilo žádným píkem. Toto je zřejmě způsobeno množstvím vzorku, které je potřebné pro příslušné měření či citlivostí jednotlivých metod. Při měření vzorků pomocí RTG se k měření používá větší množství vzorku než u Ramanovy spektroskopie a proto je možné, že pro Ramanovu spektroskopii byla použita část vzorku, která neobsahovala téměř žádné nečistoty.

Vlnočty píků chromitu zinečnatého v matici SiO_2 byly porovnány s již publikovaným objemovým materiálem chromitu zinečnatého. Tím došlo k potvrzení předpokladu malého posunutí píků spinelové fáze v závislosti na velikosti částic a metodě přípravy. Na základě této publikace^[77] byly také píky spinelové fáze přiřazeny jednotlivým vibračním vazeb ve struktuře. Byl zde potvrzen předpoklad posunutí vlnočtů píků spinelové fáze v závislosti na velikosti částic. Velikost částic vzorku vyžíhaného při 1100°C je kolem 18 nm a při 1000°C

kolem 11 nm, proto u vzorku vyžíhaného při vyšší teplotě pozorujeme posunutí v jednotkách cm^{-1} .



Obr. 60. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro vzorky ZnCr_2O_4

Symetrie	Raman shift (cm^{-1})/1000°C	Raman shift (cm^{-1})/1100°C	Raman shift (cm^{-1}) ^[78]	Vibrace vazeb
$F_{2g}(3)$	180 s	184 s	186 s	$\delta(\text{ZnO})$
E_g	492 w	-	457 w	$\nu_s(\text{Cr-O}) + \nu_s(\text{Co-O})$
$F_{2g}(2)$	503 s	510 s	515 s	$\nu(\text{Cr-O})$
$F_{2g}(1)$	596 m	604 m	610 m	$\nu_s(\text{Cr-O})$
A_{1g}	673 s	683 s	692 s	$\nu_{as}(\text{Cr-O})$

Tab. 34. Hodnoty získané z Ramanovy spektroskopie pro ZnCr_2O_4 zpracovaných při 1000°C a 1100°C

Chromit zinečnatý podle předpovědi ve spektru Infračervené spektroskopie má 4 aktivní módy $4F_{1u}$ (tab. 35.). Hodnoty vlnočtů píků v těchto aktivních módech, stejně tak jako u Ramanovy spektroskopie, všeobecně závisí na velikosti částic, metodě přípravy, tvaru a také na distribuci kationtů v tetraedrických a oktaedrických polohách spinelové mřížky. Proto bude zřejmě docházet k posunu jednotlivých píků k jiným vlnovým délkám v porovnání s teoreticky vypočítanými módy a s již publikovanými hodnotami těchto aktivních módů. K posunutí docházelo rámcově v desítkách cm^{-1} . Tento trend byl později potvrzen při měření

vzorků zpracovaných při teplotách 1000 a 1100°C. Docházelo k posunutí vlnočtu píků ve spektru pro vzorky zpracované při vyšší teplotě.

Ve spektru byly nalezeny čtyři píky pro danou spinelovou fází. Dobře definovaný pík pro všechny teploty zpracování se nachází při 184/186 cm^{-1} , ostatní vibrace se ve spektru taktéž nacházejí, ale jejich přesné určení je poměrně složité. Jelikož se již jedná o poměrně malé částice, ze kterých jsou vzorky složeny, dochází ve spektru k tvorbě širokých pásů. Proto Infračervená spektroskopie neposkytuje pro mále částice dostatečné informace pro jejich studium a hodnoty aktivních módů v tabulce mají spíše ilustrativní charakter. Naopak domněnky vlivu SiO_2 matrice na měření v IR se nepotvrdily a i nanočástice v matrici SiO_2 lze v závislosti na jejich velikosti měřit.

Symetrie	wavenumber (cm^{-1}) ^[79]	wavenumber (cm^{-1})/1000°C	wavenumber (cm^{-1})/1100°C	Vibrace vazeb
$F_{1u}(4)$	185 s	184 s	186 s	$\delta(\text{O-Cr-O})$
$F_{1u}(3)$	367 w	360 w	364 w	$\nu(\text{Zn-O})$
$F_{1u}(2)$	497 m	490 m	470 m	$\nu(\text{Cr-O})$
$F_{1u}(1)$	615 m	540 m	550 m	$\nu_{\text{as}}(\text{Cr-O})$

Tab. 35. Hodnoty získané z Infračervené spektroskopie pro ZnCr_2O_4 zpracovaných při 1000°C a 1100°C

6.1.2.4. Magnetická měření

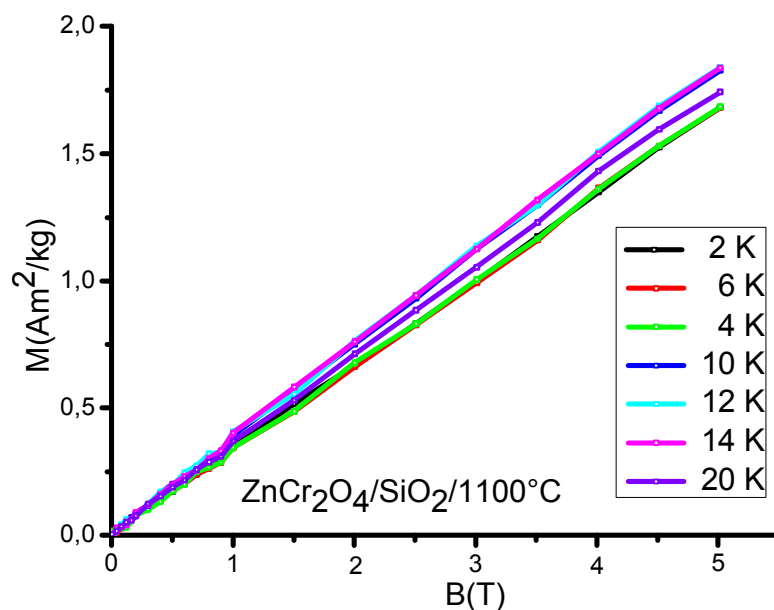
6.1.2.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

Hysterezní smyčky vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1100°C byly měřeny při teplotě 2, 6, 4, 10, 12, 14 a 20 K. Jsou zobrazeny na obrázku 61. Na obrázku 62. je zobrazena závislost saturační magnetizace na teplotě zpracování. V závislosti na teplotě měření dochází k posunutí hodnot M_s , což je v souladu s teplotním měřením magnetizace (viz. 5.10.4.2). Při ochlazování dochází k postupnému uspořádání magnetických momentů vzorku až do teploty 12 K, kde se nachází maximální hodnota saturace vzorku. Dalším ochlazováním dochází k poklesu hodnot maxima saturace, kdy při 6 K lze pozorovat lokální minimum. Lokální minimum při 6 K je způsobené deformací prostorového uspořádání do této teploty kubické struktury, za vzniku tetragonálně deformované struktury. Při dalším ochlazování dochází opět k růstu hodnot saturace vzorku, jelikož dochází k následnému srovnání magnetických momentů v tetragonálně deformované struktuře. Lze tedy konstatovat, že se změnou teploty

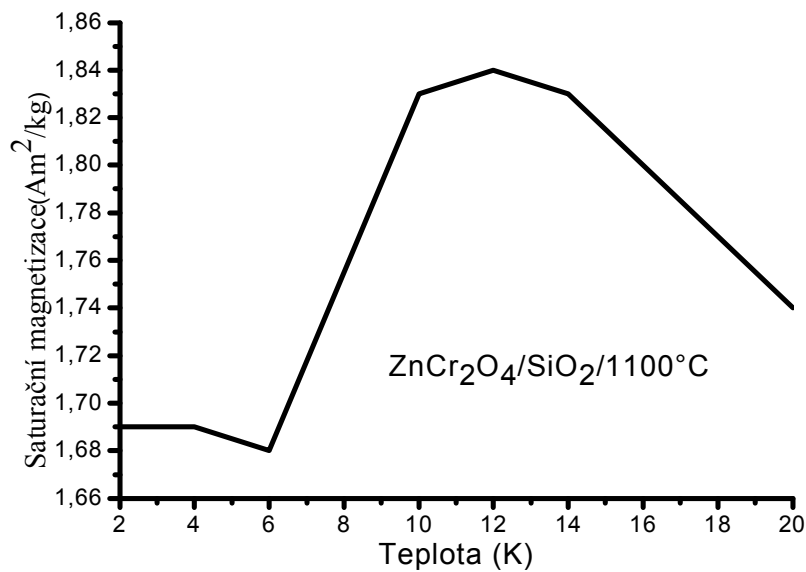
dochází ke změně prostorového uspořádání krystalové mřížky chromitu zinečnatého a s tím souvisejí změny při měření magnetických vlastností tohoto spinelu. Pokles saturačních maxim při přechodu z kubické do tetragonálně deformované struktury je způsoben částečným vykompenzováním magnetických momentů ve vzorku. V tetragonálně deformované struktuře chromitu zinečnatého dochází k růstu energie t_2 orbitalů a poklesu energie e orbitalů. Štěpení d orbitalů je tedy přesně opačné než v případě kubické struktury a i v tetraedricky deformované struktuře můžeme hovořit o vysokospinovém a nízkospinovém uspořádání, které ovlivňuje konečné magnetické vlastnosti chromitu zinečnatého. Hodnoty saturační magnetizace měřených při rozdílných teplotách se nacházejí v tab. 36.

Teplota měření (K)	2	4	6	10	12	14	20
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	1,69	1,69	1,68	1,83	1,84	1,83	1,74

Tab. 36. Závislost saturační magnetizace na teplotě



Obr. 61. Závislost magnetizace na poli vzorku zpracovaného při 1100°C při teplotách měření 2, 6, 4, 10, 12, 14 a 20 K

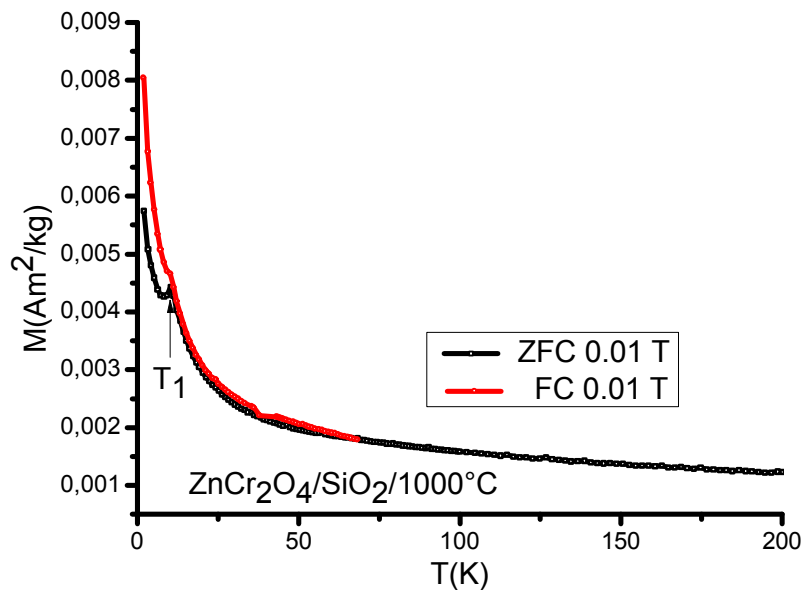


Obr. 62. Závislost saturační magnetizace na teplotě vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1100°C

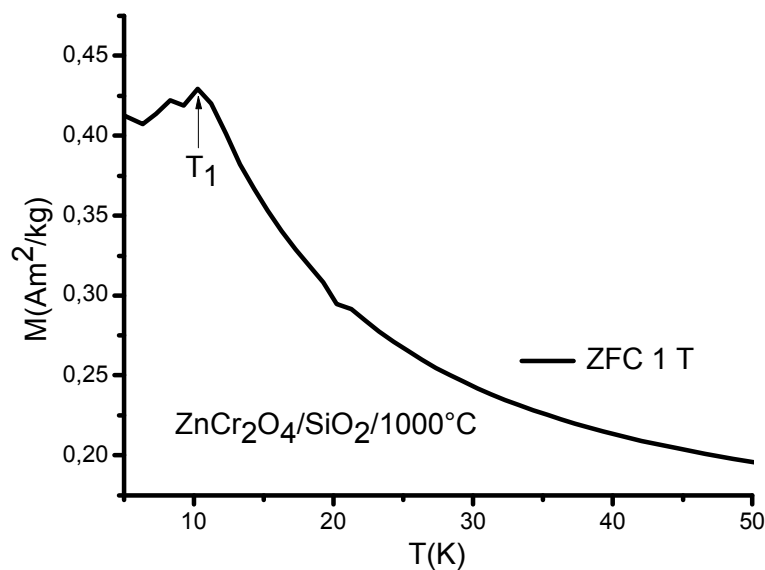
6.1.2.4.2. Teplotní závislost ZFC (zero field cooled) a FC (field cooled) magnetizace

Průběhy teplotních závislostí magnetizace vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1000 a 1100°C jsou na obrázcích 63. - 66. Chromit zinečnatý s elektronovou konfigurací nemagnetického kationtu Zn^{2+} d^{10} v tetraedrických polohách a magnetického kationtu Cr^{3+} s elektronovou konfigurací d^3 v oktaedrických polohách je frustrovaný antiferomagnet. K antiferomagnetickému uspořádání chromitu zinečnatého dochází při teplotě $T_1 = 10$ K pro vzorek zpracovaný při konečné teplotě 1000°C. Při vyšší teplotě zpracování 1000°C dochází k posunutí teploty uspořádání na $T_1 = 12$ K. Toto je spojeno s velikostí částic vzorku, kdy s rostoucí velikostí částic roste i teplota magnetického uspořádání. Pod teplotou antiferomagnetického uspořádání dochází u vzorku zpracovaného při teplotě 1000°C k téměř nepozorovatelnému poklesu s následným pokračováním růstu magnetizace k magnetické saturaci vzorku. U vzorku zpracovaného při teplotě 1100°C je tento pokles již velmi dobře pozorovatelný. Pokles pokračuje až do teploty $T_2 = 5$ K s následným růstem magnetizace vzorku při dalším ochlazení pod teplotou T_2 . Pokles hodnoty magnetizace z T_1 do T_2 je zřejmě způsoben fázovým přechodem, kdy dochází k deformaci prostorového uspořádání do této teploty kubické struktury za vzniku tetragonálně deformované struktury. Po následném srovnání magnetických momentů v tetragonálně deformované struktuře opět dochází k růstu magnetizace vzorku^[79]. K rozdělení ZFC-FC křivky dochází při teplotě 63 K pro vzorek

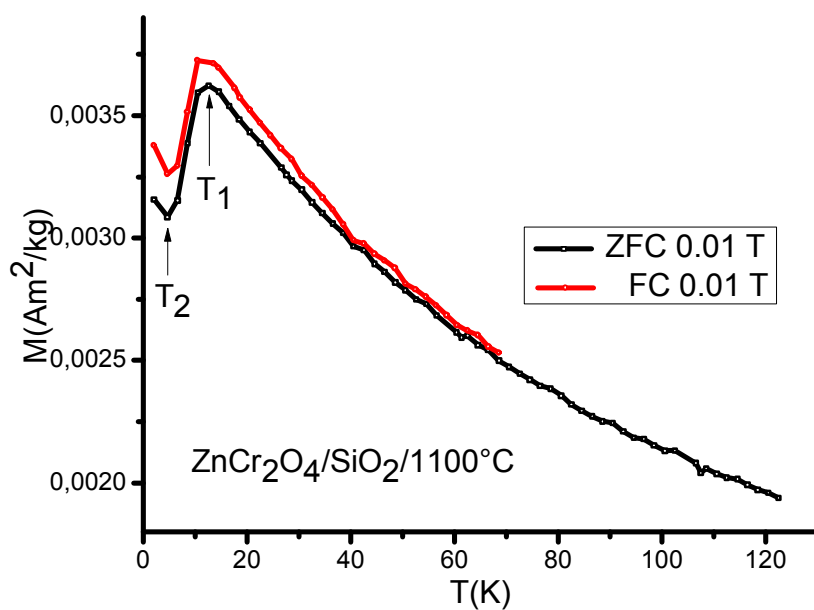
zpracovaný při 1000°C a při 66 K pro vzorek zpracovaný při teplotě 1100°C. Rozdílná velikost částic zapříčinila vzrůst teploty, kdy došlo k rozdělení ZFC-FC křivky. Další hodnotou zjištěnou ze ZFC-FC křivky byla teplota blokace a teplota ireversibility, které se do značné míry liší. Toto jen potvrzuje výsledky získané z HRTEMu (6.1.2.2.), kdy distribuce ve velikostech částic připraveného chromitu zinečnatého je poměrně velká, např. ve vzorku zpracovaném při teplotě 1100°C se nacházejí částic od 5 do 40 nm.



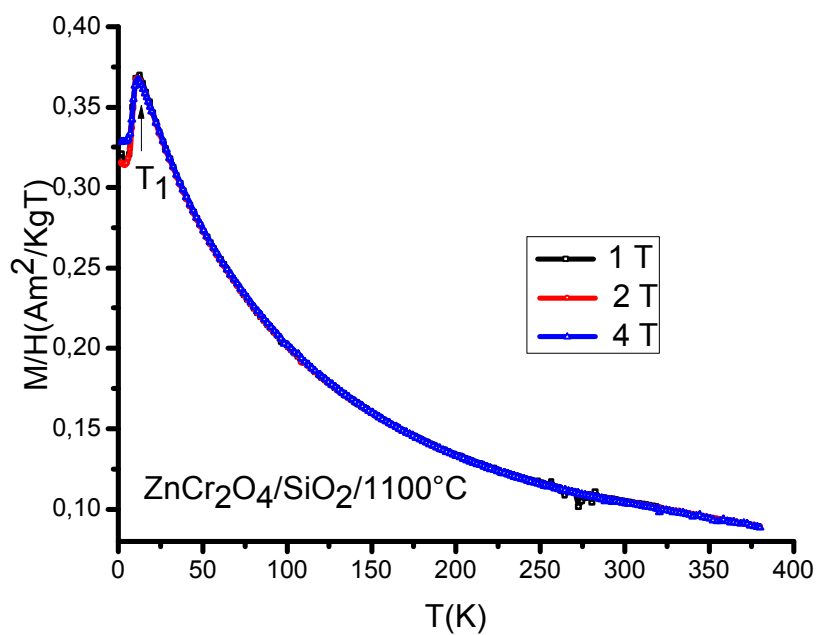
Obr. 63. Závislost magnetizace na teplotě v magnetickém poli o velikosti 0,01 T vzorku zpracovaného na konečnou teplotu 1000°C



Obr. 64. Závislost magnetizace na teplotě v magnetickém poli o velikosti 1 T vzorku zpracovaného na konečnou teplotu 1000°C



Obr. 65. Závislost magnetizace na teplotě v magnetickém poli o velikosti 0,01 T vzorku zpracovaného na konečnou teplotu 1100°C



Obr. 66. Susceptibilita při 1, 2 a 4 T vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1100°C

6.1.3. CoCr₂O₄/SiO₂

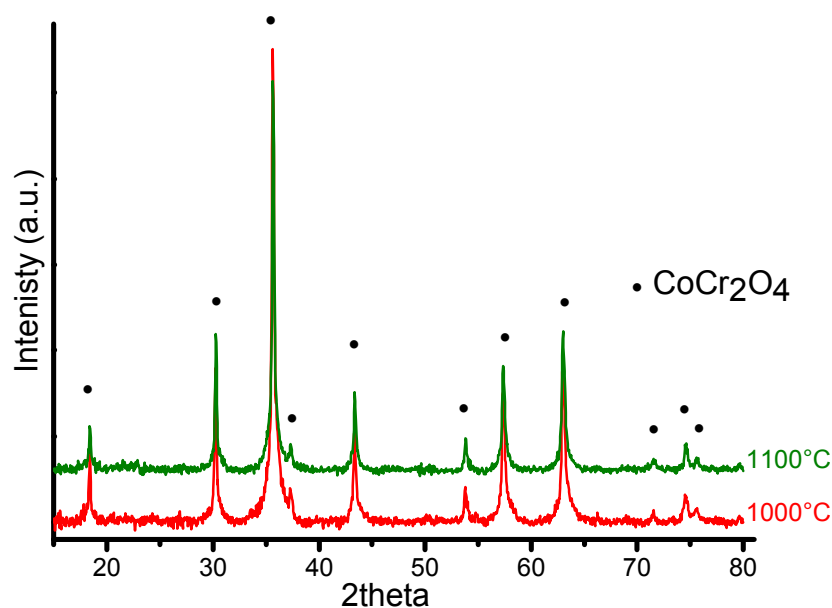
Vzorek chromitu kobaltnatého byl připraven metodou sol-gel (3.1.3.). Jako prekurzory byly použity nonahydrát dusičnanu chromitého a hexahydrát dusičnanu kobaltnatého. Tepelné zpracování bylo provedeno v rozsahu teplot od 900 do 1100°C.

6.1.3.1. Rentgenová difrakce

Difraktogramy vzorku zpracovaných při konečné teplotě 1000 a 1100°C jsou zobrazeny na obrázku 67. Polohy naměřených difrakčních maxim jednotlivých vzorků odpovídají pozicím Braggových reflexí pro spinelovou strukturu chromitu kobaltnatého při teplotách zpracování 1000 a 1100°C. Spinelová fáze je při těchto teplotách jedinou přítomnou fází. Připravený materiál se skládá s poměrně malých částic, v rozsahu od 12 do 23 nm v závislosti na teplotě zpracování. Další vzorek zpracovaný při konečné teplotě 900°C obsahuje spinelovou fázi chromitu kobaltnatého již jen jako minoritní podíl. Majoritní podíl tvoří oxid kobaltnatý a chromitý. Lze tedy konstatovat, že teplota zpracování 1000°C je mezní teplota, kdy dochází ještě k tvorbě čisté spinelové fáze. Naopak pod teplotu 1000°C dochází k postupnému snižování spinelové fáze chromitu kobaltnatého na úkor oxidu chromitého a kobaltnatého. Z difrakčního záznamu je jasné, že matrice SiO₂ zůstala amorfní při všech teplotách žhání, tedy i při 1100°C. Vzorky jsou poměrně koncentrované, jelikož molární poměr Cr/Si je pouze 1/5 u všech připravených vzorků. Dalším údajem získaným z RTG difrakce bylo prostorové uspořádání chromitu kobaltnatého, který je tvořen kubickou spinelovou fází s prostorovou grupou *Fd3m*.

Teplota zpracování (°C)	1000	1100
Velikost částic (nm)	12 ± 4	23 ± 5
Mřížové parametry (Å)	8,34(1)	8,35(2)

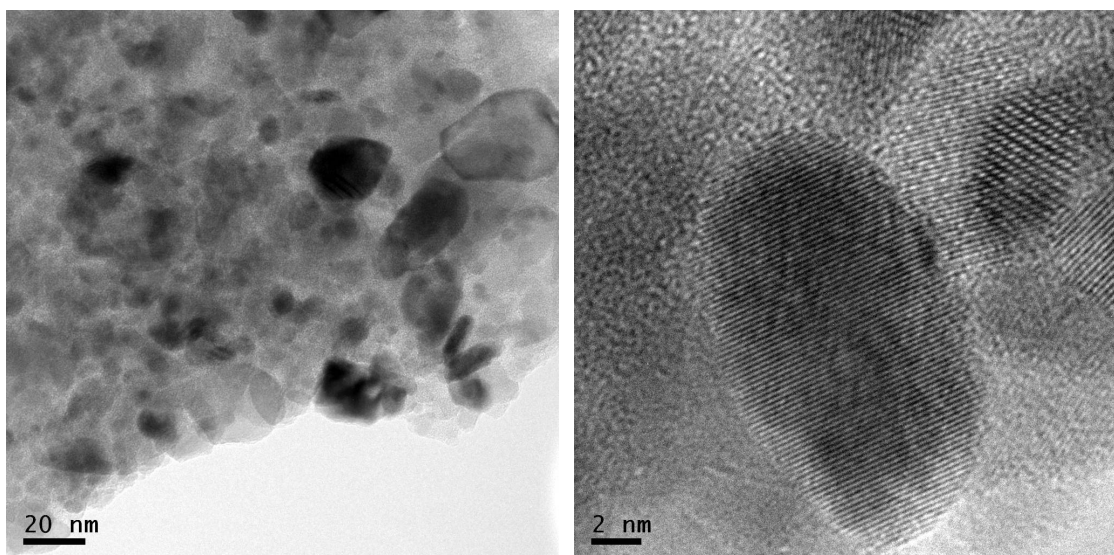
Tab. 37. Velikost částic CoCr₂O₄ v nm vypočítaná z rentgenové difrakce



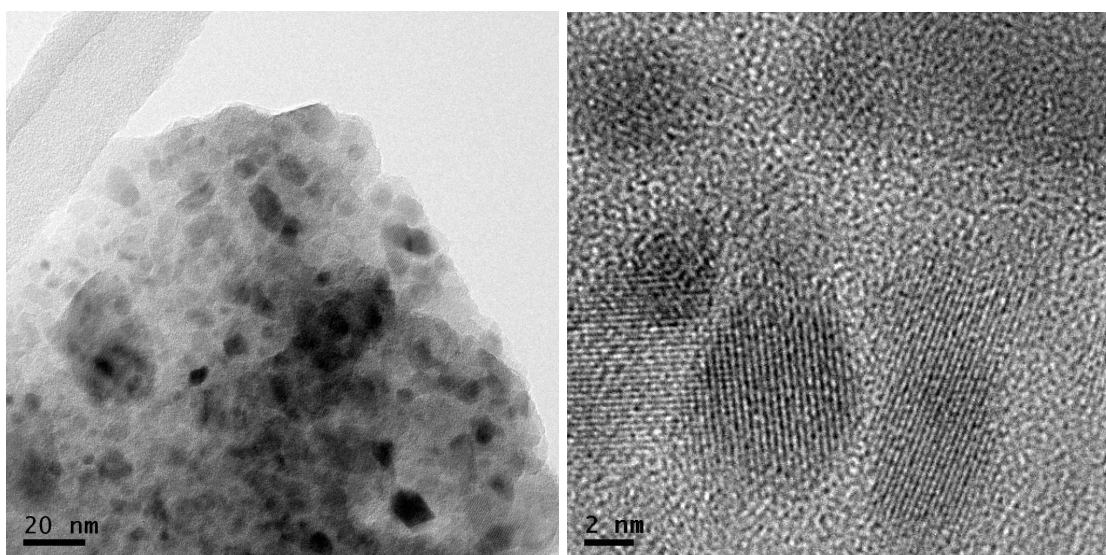
Obr. 67. XRD vzorku CoCr_2O_4 zpracovaného při teplotách 1000 - 1100°C

6.1.3.2. Vysokorozlišovací transmisní elektronová mikroskopie

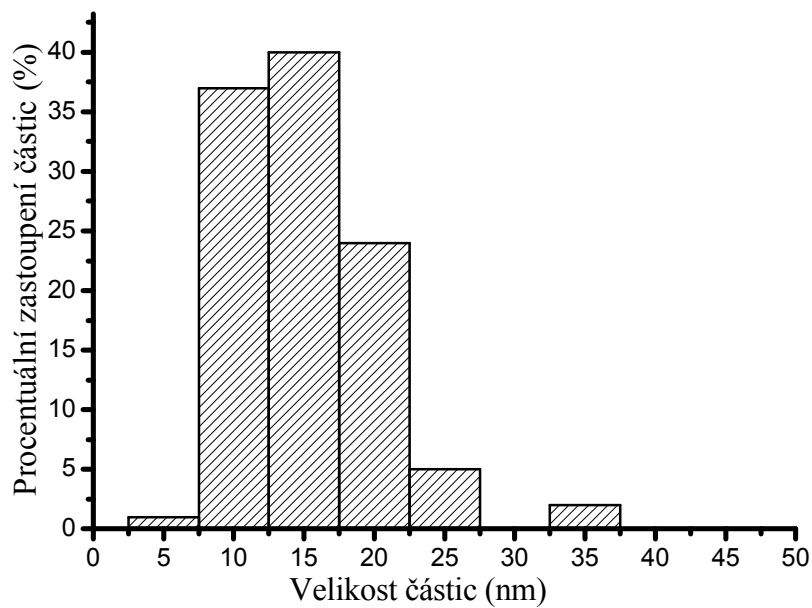
Vysokorozlišovací transmisní elektronovou mikroskopií bylo prokázáno, že nanočástice jsou v matrici SiO_2 rozptýleny rovnoměrně a netvoří shluky. Z obrázku je vidět, že připravené vzorky jsou poměrně koncentrované, jelikož výsledný molární poměr Cr/Si je pouze 1/5 u všech připravených vzorků chromitu kobaltnatého. To může vést k poměrně silným interakcím mezi vytvořenými částicemi. U vzorku zpracovaného při teplotě 1000°C se nalézá téměř 80% všech nanočástic v rozmezí 10 nm. Při porovnání tohoto výsledku s výsledky (obr. 70.) vzorku zpracovaného při teplotě 1100°C je prokazatelné, že distribuce velikostí nanočástic je u vzorku zpracovaného při nižší teplotě výrazně menší. Celkový rozptyl ve velikostech nanočástic je u vzorku zpracovaného při nižší teplotě kolem 4 nm, oproti 8 nm u vzorku zpracovaného při teplotě vyšší.



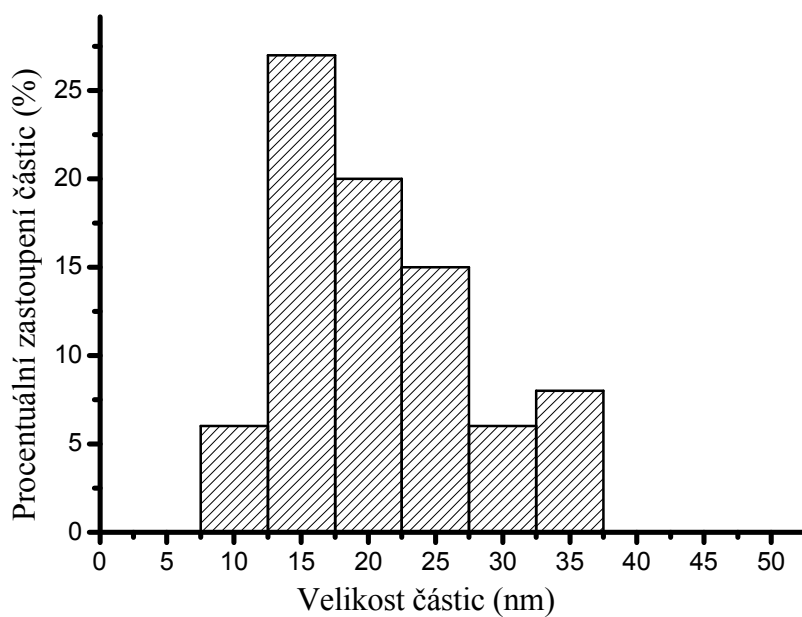
Obr. 68. HRTEM vzorku CoCr₂O₄ zpracovaného při 1000°C, měřítko je uvedeno v obrázku



Obr. 69. HRTEM vzorku CoCr₂O₄ zpracovaného při 1100°C, měřítko je uvedeno v obrázku



Obr. 70. Distribuce velikosti nanočástic vzorku CoCr_2O_4 zpracovaného při 1000°C z HRTEMu



Obr. 71. Distribuce velikosti nanočástic vzorku CoCr_2O_4 zpracovaného při 1100°C z HRTEMu

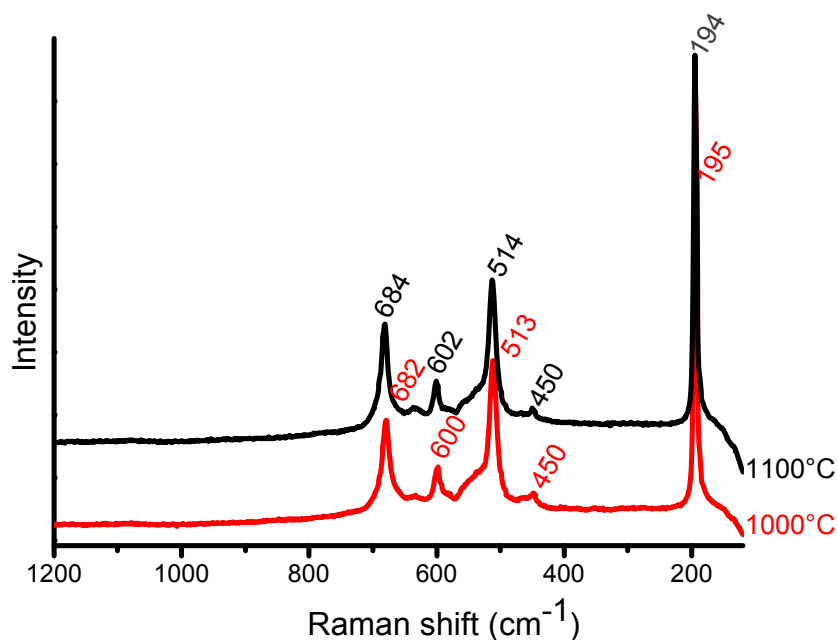
Teplota zpracování ($^\circ\text{C}$)	1000	1100
Velikost částic (nm)	13 ± 4	20 ± 8

Tab. 38. Velikost částic CoCr_2O_4 získaná z HRTEMu

6.1.3.3. Infračervená a Ramanova spektroskopie

Chromit kobaltnatý vyžíhaný v rozmezí teplot 1000 - 1100°C byl měřen ve spektrálním regionu 100 - 1200 cm^{-1} , kde bylo nalezeno všech pět aktivních módů pro spinelovou strukturu chromitu kobaltnatého. Jiné píky nebyly ve spektru nalezeny. Z výsledků Ramanovy spektroskopie a RTG difrakce můžeme říci, že vzorky vyžíhané při teplotách 1000 a 1100°C jsou tvořené čistou spinelovou fází chromitu kobaltnatého v matici SiO_2 .

Ve spektrech je stejně jako u chromitu zinečnatého dobře pozorovatelný jev, kdy v závislosti na velikosti částic dochází k posunutí vlnočtů píků spinelové fáze. S rostoucí velikostí dochází k posuvu píků spinelové fáze k vyšším hodnotám vlnočtů. Velikost částic získaná z HRTEMu příslušných vzorku je pro vorek zpracovaný při 1100°C kolem 20 nm a při 1000°C kolem 13 nm.



Obr. 72. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro vzorky CoCr_2O_4 zpracované při 1000 a 1100°C

Symetrie	Raman shift (cm^{-1})/1000°C	Raman shift (cm^{-1})/1100°C	Vibrace vazeb
$F_{2g}(3)$	195 vs	194 vs	$\delta(\text{CoO})$
E_g	450 vw	450 vw	$\nu_s(\text{Cr-O}) + \nu_s(\text{Co-O})$
$F_{2g}(2)$	513 s	514 s	$\nu(\text{Cr-O})$
$F_{2g}(1)$	600 w	602 w	$\nu_s(\text{Cr-O})$
A_{1g}	682 m	684 m	$\nu_{as}(\text{Cr-O})$

Tab. 39. Hodnoty získané z Ramanovy spektroskopie pro CoCr_2O_4 zpracovaných při 1000°C a 1100°C

V infračerveném spektru má mít chromit kobaltnatý podle předpovědi 4 aktivní módy $4F_{1u}$ (tab. 40.). Jediný dobře definovaný pík pro teploty zpracování v rozmezí 1000 - 1100°C se nachází při 195/196 cm^{-1} , ostatní vibrace se ve spektru taktéž nacházejí, ale jejich přesné určení je poměrně složité. Jelikož se již jedná o poměrně malé částice, dochází ve spektru k tvorbě širokých pásů. Proto Infračervená spektroskopie neposkytuje pro mále částice chromitů dostatečné informace pro jejich identifikaci a informace o hodnotách aktivních módů ve spektru mají v tabulce 40. spíše jen ilustrativní charakter.

Symetrie	wavenumber (cm^{-1})/1000°C	wavenumber (cm^{-1})/1100°C	Vibrace vazeb
$F_{1u}(\nu_4)$	195 s	197 s	$\delta(\text{O-Cr-O})$
$F_{1u}(\nu_3)$	370 w	373 w	$\nu(\text{Co-O})$
$F_{1u}(\nu_2)$	480 m	487 m	$\nu(\text{Cr-O})$
$F_{1u}(\nu_1)$	624 m	627 m	$\nu_{\text{as}}(\text{Cr-O})$

Tab. 40. Hodnoty získané z Infračervené spektroskopie pro CoCr_2O_4 zpracovaných při 1000°C a 1100°C

6.1.3.4. Magnetická měření

6.1.3.4.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

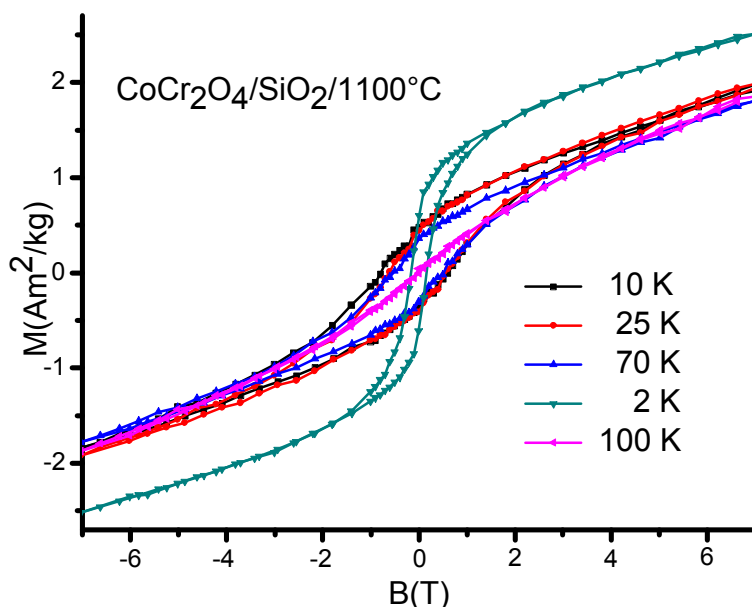
Hysterezní smyčky byly měřeny u vzorku zpracovaného při teplotě 1100°C při teplotách měření 2, 10, 25, 70 a 100 K. Vzorek při teplotách měření 2, 10, 25 a 70 K vykazuje hysterezi. Vzorek chromitu kobaltnatého měřený při 100 K nevykazuje hysterezi, jelikož se nachází v magneticky neuspořádaném stavu - superparamagnetickém stavu. Proto je jeho odezva na magnetickou indukci téměř lineární. Hystereze je způsobená tím, že se vzorek při těchto teplotách nachází pod T_B (teplota přechodu ze stavu magneticky neuspořádaného do stavu magneticky uspořádaného) jejich částic. Magnetické částice jsou tzv. zamrzlé a jejich magnetické momenty jsou zafixovány, čímž dochází ke vzniku hystereze během magnetického měření. Hodnoty saturované magnetizace se nacházejí v rozsahu 1,8 - 2,5 Am^2/kg v závislosti na teplotě měření. Po odstranění magnetického pole byly získány hodnoty remanentní magnetizace, jejichž výsledky začínají na 0,34 Am^2/kg a končí při 0,59 Am^2/kg v závislosti na teplotě měření. Posledními hodnotami, které byly z hysterezní smyčky získány jsou hodnoty koercivity. Tyto výsledky byly získány snižováním magnetizace až na nulu přiložením magnetického pole opačného směru. Hodnoty koercivity se nacházejí v rozsahu

597,8 až 164,4 mT v závislosti na teplotě měření. Jednotlivé hodnoty získané z hysterezní smyčky se nacházejí v tab. 41.

Hysterezní smyčka měřená při teplotě 2 K má rozdílný průběh oproti ostatním teplotám měření. Dochází sice ke skokovému růstu saturační magnetizace, ale naopak dochází ke snížení koercivity. Při této teplotě dochází k tzv. zamrznutí magnetických momentů ve směru aplikovaného magnetického pole a tím dochází ke zvýšení saturace chromitu kobaltnatého. Naopak při této teplotě není potřeba aplikovat tak velké magnetické pole jako u vyšších teplot, při kterých byl vzorek měřený. Tím bylo dosaženo nulové hodnoty magnetizace, jelikož při teplotě 2 K jsou již téměř potlačeny termální fluktuační magnetických momentů nanočástic. Navíc se jedná již o malé částice a významnou roli zde hrají i povrchové jevy, zejména sklonění spinů tzv. spin canting effect a různé krystalové defekty na povrchu.

Teplota měření (K)	2	10	25	70	100
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	2,50	2,00	2,00	1,80	1,85
Remanentní magnetizace (Am^2/kg)	0,59	0,52	0,46	0,34	-
Koercitivní pole (mT)	164,4	597,8	559,4	521,1	-

Tab. 41. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření

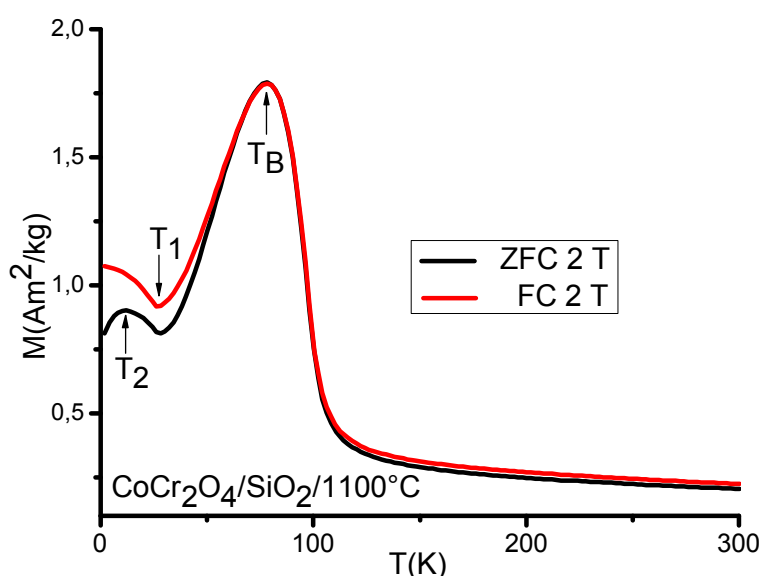


Obr. 73. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při 1100°C při teplotách měření 2, 10, 25, 70 a 100 K

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

Průběh teplotních závislostí magnetizace vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1100°C je zobrazen na obr. 74. Chromit kobaltnatý s magnetickým kationtem Co^{2+} s elektronovou konfigurací d^7 v tetraedrických polohách a s magnetickým kationtem Cr^{3+} s elektronovou strukturou d^3 v oktaedrických polohách se nachází pod teplotou blokace (80 K) ve ferimagnetickém stavu. Teplota blokace je nižší v porovnání s objemovým materiálem zmiňovaným v rámci publikací^[80,81], kde se nachází při 94-97 K.

K rozdělení ZFC-FC křivky dochází při teplotě 58 K. Hodnota teploty blokace a teploty ireversibility se liší, což je jen potvrzení výsledku získaných z HRTEMu (6.1.3.2.), kdy se distribuce velikostí částic pohybuje ve velkém intervalu 20 ± 8 nm. Pod teplotou ferimagnetického uspořádání $T_B = 80$ K se nacházejí dvě hodnoty teplot označené jako T_1 a T_2 , kde dochází k anomáliím v průběhu ZFC-FC měření. T_1 se nachází při teplotě 27 K a při ní dochází ke snížení hodnot magnetizace. To lze vysvětlit spirálním magnetickým uspořádáním systému v připraveném vzorku chromitu kobaltnatého. Nedochozí však k žádným fázovým přechodům a prostorová struktura vzorku zůstává kubická. T_2 se nachází při teplotě 14 K a nachází se zde druhé maximum hodnot magnetizace, jelikož zde dochází k celkovému magnetickému uspořádání všech složek, které přispívají k celkové hodnotě výsledné magnetizace systému. Hodnoty těchto teplot jsou porovnatelné s již publikovanými výsledky u objemového materiálu^[82], kdy $T_1 = 27$ K a $T_2 = 11$ K.



Obr. 74. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 2 T vzorku zpracovaného při 1100°C

6.1.4. NiCr₂O₄/SiO₂

Vzorek chromitu nikelnatého byl připraven metodou sol-gel (3.1.3.). Jako prekurzory byly použity nonahydrát dusičnanu chromitého a hexahydrát dusičnanu nikelnatého. Tepelné zpracování vzorků bylo provedeno v rozsahu teplot 900 – 1100°C. Připravený materiál pomocí metody sol-gel byl do velké míry znečištěn oxidy příslušných kovů. Z tohoto důvodu byla u tohoto vzorku provedena charakterizace jen s pomocí rentgenové difrakce a magnetického měření a vzorek byl poté připraven i autocombustion metodou.

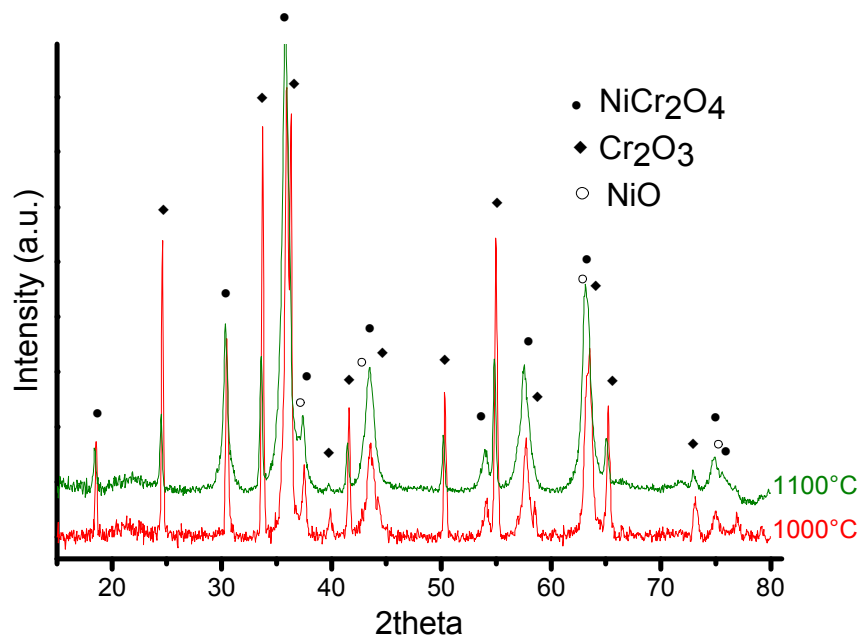
6.1.4.1. Rentgenová difrakce

Naměřené difrakční záznamy chromitu nikelnatého zpracovaného při konečných teplotách 1000 a 1100°C jsou zobrazeny na obrázku 75. Molární poměr Cr/Si je 1/5 u všech připravených vzorků. Amorfni SiO₂ se v difraktogramu projevuje nepatrným zvětšením intenzit v okolí úhlu $2\theta = 22^\circ$. Polohy naměřených difrakčních maxim vzorků odpovídají pozicím Braggových reflexí pro spinelovou strukturu chromitu nikelnatého, spinel tvoří při konečném tepelném zpracování 1000 a 1100°C majoritní podíl vzorku. Ve vzorcích je však velký podíl nečistot, které s rostoucí teplotou zpracování klesají, nečistoty jsou tvořeny oxidem nikelnatým a chromitým. Největší podíl spinelové fáze (asi 70 %) obsahoval vzorek zpracovaný při teplotě 1100°C. Můžeme tedy říci, že s rostoucí teplotou zpracování roste množství spinelové fáze na úkor přítomných oxidů, jelikož při nižších teplotách (900°C) byl vzorek tvořen pouze oxidem chromitým a nikelnatým. Z difrakčního záznamu se podařilo zjistit, že připravený chromit nikelnatý je tvořen kubickou spinelovou fází s prostorovou grupou *Fd3m*.

Velikost částic (tab. 42.) získaná ze Scherrerova vztahu se pohybuje v rozsahu 12 – 21 nm v závislosti na teplotě zpracování.

Teplota zpracování (°C)	1000	1100
Velikost částic (nm)	12 ± 2	21 ± 7

Tab. 42. Velikost částic NiCr₂O₄ vypočítaná z rentgenové difrakce



Obr. 75. XRD vzorku NiCr_2O_4 zpracovaného při teplotách 1000 - 1100°C

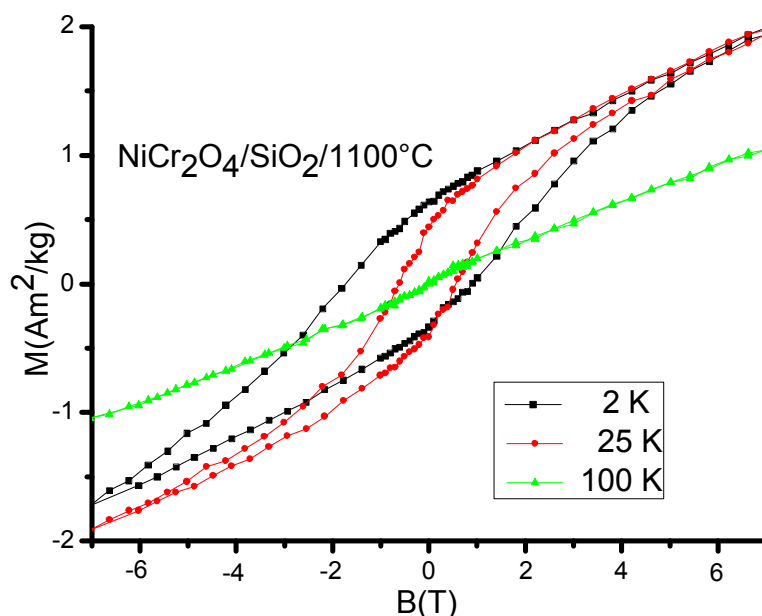
6.1.4.2. Magnetická měření

6.1.4.2.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

Magnetizační křivky vzorku zpracovaného při teplotě 1100°C naměřené při teplotách 2, 25, a 100 K jsou zobrazeny na obrázku 76. Vzorek vykazuje při teplotách měření 25 a 2 K hysterezi, avšak při 100 K se vzorek již nachází v magneticky neuspořádaném stavu, což znázorňuje jeho téměř lineární odezva na magnetickou indukci bez saturace. Hodnoty saturační magnetizace se nacházejí v rozsahu 1,05 - 1,99 Am^2/kg v závislosti na teplotě měření. Po odstranění magnetického pole byly získány hodnoty remanentní magnetizace, jejichž výsledky jsou následující: 0,63 Am^2/kg při teplotě 2 K a 0,43 Am^2/kg při teplotě 25 K. Posledními hodnotami, které byly z hysterezní smyčky získány jsou hodnoty koercivity. Tyto výsledky byly získány snižováním magnetizace až na nulu přiložením magnetického pole opačného směru. Hodnoty koercivity se nacházejí při hodnotách 933,2 mT při teplotě měření 2 K a při 554,5 mT při teplotě měření 25 K.

Při porovnání magnetizačních křivek vzorku připravených s pomocí sol-gel metody a autocombustion metody (6.2.4.3.1) získáme následující výsledky. Vliv matrice SiO_2 u vzorku chromitu nikelnatého se projevuje většími hodnotami koercivity avšak menšími hodnotami remanentní magnetizace a saturace. Důvodem je, že v matrici SiO_2 dochází ke zvětšení

vzdáleností mezi částicemi, to vede k zeslabení síly mezičásticových interakcí a samozřejmě se zde projevuje i vliv velikosti částic jednotlivých vzorků.



Obr. 76. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1100°C při teplotách měření 100, 25 a 2 K

Teplota měření (K)	2	25	100
Saturační magnetizace (Am ² /kg)	1,99	1,98	1,05
Remanentní magnetizace (Am ² /kg)	0,63	0,64	-
Koercitivní pole (mT)	933,2	554,5	-

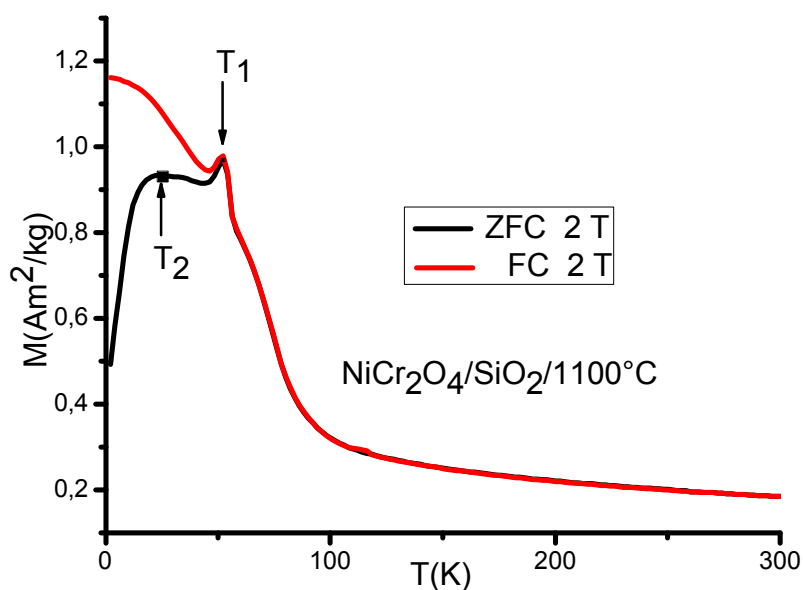
Tab. 43. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření

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

Průběh teplotních závislostí magnetizace vzorku zpracovaného při teplotě 1100°C v magnetickém poli 2 T jsou zobrazeny na obrázku 77. Na ZFC křivce můžeme pozorovat první maximum (T_1) ZFC-FC křivky při teplotě 52 K, kde dochází k prudkému nárůstu magnetizace s následným prudkým poklesem. Tyto velké výkyvy jsou zřejmě způsobeny přítomností nečistot ve vzorku (NiO a Cr₂O₃), které ovlivňují průběh magnetického měření. Další maximum (T_2), které lze na ZFC křivce pozorovat, se nachází při teplotě 25 K, což

odpovídá teplotě blokace chromitu nikelnatého. Tento předpoklad byl později potvrzen ZFC-FC měřením čistého chromitu nikelnatého připraveného pomocí auto-combustion metody (6.2.4.3.2) a s pomocí již publikovaných výsledků o objemovém chromitu nikelnatém^[83]. Chromit nikelnatý připravený s pomocí autocombustion metody je tvořen většími částicemi v porovnání s chromitem nikelnatým připraveným metodou sol-gel a z tohoto důvodu se jeho teplota blokace nachází při vyšší teplotě. Vlivem SiO₂ matrice dochází ke zvětšení vzdáleností mezi částicemi a dochází k zeslabení síly mezičásticových interakcí a k poklesu teploty blokace částic v matrici SiO₂. Hodnota teploty blokace je pro chromit nikelnatý v matrici SiO₂ o 3 K menší v porovnání s chromitem připraveným autocombustion metodou, jelikož zde hrají roli dva protichůdné vlivy a z tohoto důvodu jsou teploty blokace vzorků v matrici SiO₂ a bez matrice jen velmi málo rozdílné.

Teplota blokace vzorku v SiO₂ matrici se tedy nachází při teplotě 25 K a teplota ireversibility při teplotě 52 K, i když tato hodnota je do značné míry zatížena přítomností nečistot. Proto můžeme jen předpokládat průběh měření v bodě T₁, kde dochází k rozdělení ZFC-FC křivky. Navíc FC magnetizační křivka narůstá pod teplotou blokace bez náznaku inflexního bodu až do magnetické saturace při nízké teplotě, což je charakteristické pro vzorky složené z nezanedbatelnou mezičásticovou interakcí. Z poznatků získaných z výsledků hysterezní křivky a ZFC-FC měření (obr. 77.), lze konstatovat, že vzorky se nacházejí ve ferimagnetickém stavu v oblasti magnetického uspořádání.



Obr. 77. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 2 T vzorku zpracovaného při 1100°C

6.1.5. Shrnutí a porovnání chromitů v SiO₂ matrici

Chromit měďnatý, zinečnatý, kobaltnatý a nikelnatý se podařilo připravit v SiO₂ matrici v dostatečné čistotě. Chromity, které se nepodařilo v SiO₂ matrici připravit v dostatečné čistotě byl chromit hořečnatý, který byl tvořen fázemi MgCr₂O₄, SiO₂, Cr₂O₃ a Mg₂SiO₄. Stejně tak se nepodařilo připravit chromit železnatý a manganatý v SiO₂ matrici, které byly tvořeny převážně Cr₂O₃, SiO₂, Mn_{1.5}Cr_{1.5}O₄, Fe₂O₃ a Fe₃O₄. Z tohoto důvodu byly tyto chromity připraveny jinou metodou a jejich charakterizace je na následujících stránkách.

Z poloh naměřených difrakčních maxim byla určena prostorová struktura chromitu zinečnatého, kobaltnatého a nikelnatého jako kubicky uspořádaná spinelová struktura. Jen chromit měďnatý má strukturu tetragonálně deformovaného spinelu. Příčinou tetragonální distorze je Jahn-Tellerův efekt. Podle něho je molekula v degenerovaném elektronovém stavu nestabilní a podléhá geometrické distorzi, která snižuje symetrii molekuly a štěpí degenerované stavy. Orbitály d (t_{2g}^6, e_g^3) u Cu^{II} jsou obsazeny nesymetrickým způsobem a dochází k odpuzování elektronů v axiálních polohách od sebe v těchto orbitalech, jejichž výsledkem je deformace struktury. Vliv symetrie se projevuje nejsilněji tehdy, vzniká-li asymetrie v orbitalech e_g . V orbitalech d_{z^2} se nachází o jeden elektron více než v orbitalech $d_{x^2-y^2}$, dochází tedy k protažení oktaedru ve směru osy z. Mřížové parametry připravených kubických spinelů jsou téměř identické. Dvojmocné kationty nemají téměř žádný vliv na mřížové parametry. Naopak teplota přípravy, resp. velikost částic zmíněné parametry ovlivňují. Důvod, proč teplota zpracování resp. velikost částic ovlivňuje velikost mřížových parametrů není dán jen chybou měření, ale vše se odvíjí od toho, že u menších částic jsou sousední atomy vzdálenější, a proto mají více prostoru. Zjištěné hodnoty mřížových parametrů jsou téměř identické s velikostmi nalezenými v literatuře.

Z hysterezních smyček byly získány hodnoty saturační a remanentní magnetizace a koercitivního pole. Při teplotě měření 2 K bylo dosaženo výrazně vyšších hodnot M_S u CuCr₂O₄. Ostatní chromity mají hodnotu saturační magnetizace nižší s malým rozdílem ve výsledných hodnotách. S rostoucí teplotou měření dochází k postupnému poklesu hodnot M_S . CuCr₂O₄ má při teplotě měření 100 K stále hodnoty M_S v porovnání s ostatními chromity téměř dvojnásobné. Stejně tak i hodnoty M_r dosahují nejvyšších hodnot při teplotě měření 2 K pro vzorek CuCr₂O₄. S rostoucí teplotou měření dochází k postupnému poklesu hodnot M_r , avšak při 100 K má nenulovou hodnotu M_r pouze vzorek CuCr₂O₄. Důvodem je velikost částic chromitu měďnatého a také jeho tetragonální uspořádání. Posledním údajem, který byl získán z hysterezních smyček jsou hodnoty koercitivního pole. H_C dosahuje nejvyšších

hodnot při teplotě měření 2 K u vzorku NiCr_2O_4 . U všech vzorků s výjimkou CoCr_2O_4 dochází s rostoucí teplotou měření k postupnému poklesu H_C . CuCr_2O_4 dosahuje maxima při teplotě měření 10 K s následným poklesem hodnot H_C , které však stále nebývají vyšších hodnot než při teplotě měření 2 K. Jen vzorek CuCr_2O_4 vykazuje ještě při 100 K hysterezi. Ostatní vzorky jsou již bez hystereze, což souvisí s velikostí částic a jejich teplotou přechodu ze stavu magneticky uspořádaného do stavu magneticky neuspořádaného.

Z měření teplotní závislosti ZFC a FC byla zjištěna teplota magnetického uspořádání připravených vzorků. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u vzorku chromitu měďnatého, kdy se T_B pohybuje při 100 K, avšak zde je vidět ještě jedno maximum při 30 K. Dvě maxima jsou způsobeny vlivem atomu na povrchu, které mají $T_B = 30$ K a atomy přecházejí do ferimagnetického stavu při 100 K. Atomy na povrchu mají nižší koordinační číslo než atomy ležící uvnitř, což vede k poruše krystalové mřížky. Navíc na povrchu dochází k porušení výměnných vazeb, což výrazně ovlivňuje magnetické vlastnosti atomu na povrchu a z tohoto důvodu se při měření průběhu teplotní závislosti magnetizace v křivce objevují dvě maxima. Velmi blízká teplota blokace se nachází u chromitu kobaltnatého, která je 80 K a dochází při ní k ferimagnetickému uspořádání vzorku. U NiCr_2O_4 dochází k ferimagnetickému uspořádání až při 25 K. K antiferomagnetickému uspořádání chromitu zinečnatého dochází při 10 K, avšak pod touto teplotou dochází k téměř nepozorovatelnému poklesu až do 5 K s následným pokračováním růstu magnetizace až k magnetické saturaci vzorku. Pokles hodnot magnetizace mezi 5 - 10 K je způsoben fázovým přechodem, kdy dochází k deformaci prostorového uspořádání do této teploty kubického spinelu, za vzniku tetragonálně deformovaného spinelu. Po následném srovnání magnetických momentů tetragonálně deformovaného spinelu opět dochází k růstu magnetizace vzorku.

6.2. MCr_2O_4

6.2.1. MgCr_2O_4

Vzorek chromitu hořečnatého byl připraven pomocí co-precipitation metody (3.4.1.). Jako prekurzory byly použity nonahydrát dusičnanu chromitého a chlorid hořečnatý. Konečné tepelné zpracování bylo provedeno v rozsahu teplot 500 – 900°C.

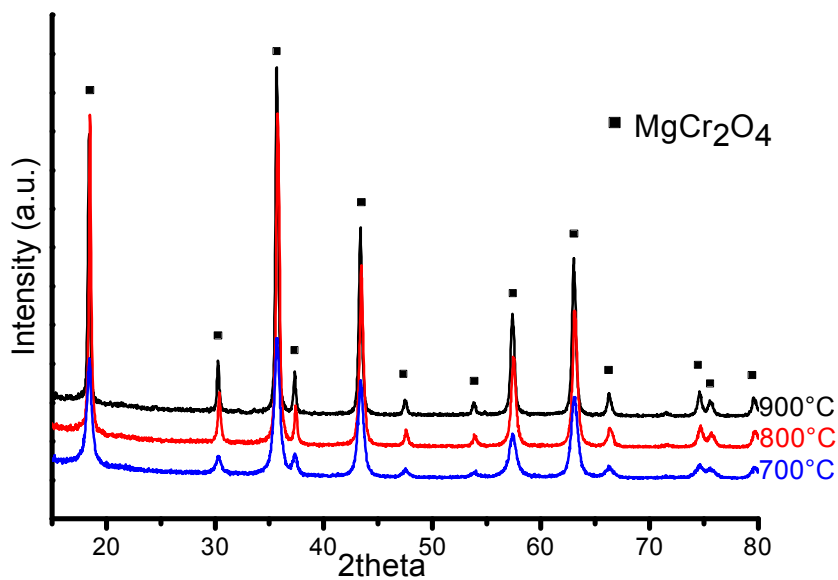
Cílem přípravy chromitů bez diamagnetické matrice bylo nalézt u chromitů, které se nepodaří připravit metodou sol-gel, jinou vhodnou metodu přípravy a vysledovat trendy vlivu teploty přípravy na konečnou velikost částic, resp. vlivu velikosti částic na fyzikální vlastnosti materiálu. Porovnat zjištěné magnetické vlastnosti připravených chromitů s chromity v diamagnetické matici a na závěr postavit proti sobě připravených chromitů s již prostudovanými ferity.

6.2.1.1. Rentgenová difrakce

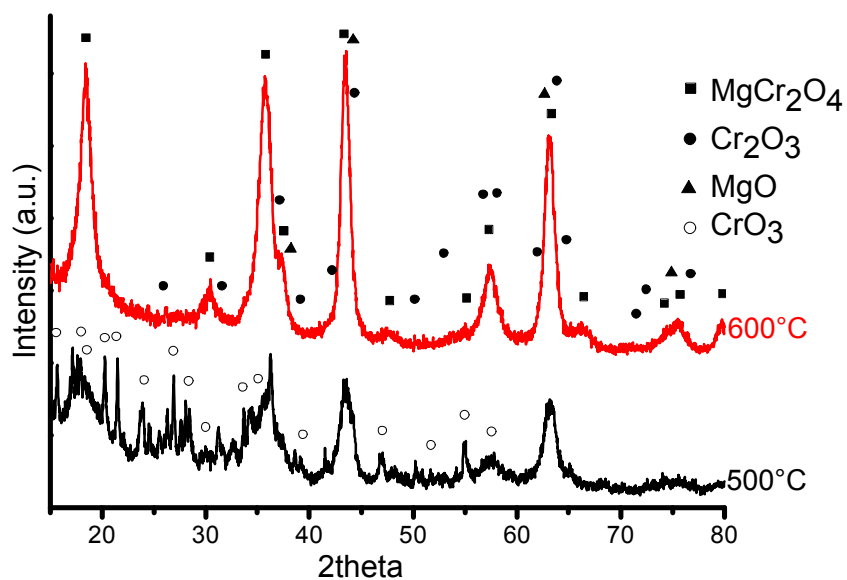
Naměřené difrakční záznamy vzorků žíhaných na konečné teploty v rozsahu 500 - 900°C jsou zobrazeny na obrázku 78. a 79. V teplotním rozsahu 700 - 900°C jsou vzorky tvořeny čistou spinelovou fází chromitu hořečnatého, kdy s růstem teploty dochází k postupnému zúžování difrakčních maxim, což je dáno postupným růstem velikostí částic vzorku. Při nižších teplotách zpracování (500 a 600°C) pozorujeme v porovnání s vyššími teplotami zpracování poměrně široké difrakční píky, což je způsobeno malými rozměry částic, avšak kromě spinelové fáze jsou zde již přítomny nečistoty ve formě oxidů příslušných prvků (Cr_2O_3 , MgO a CrO_3). Vzorek vyžíhaný při teplotě 600°C obsahuje chromit hořečnatý ještě jako majoritní složku společně s oxidem hořečnatým a chromitým. Dalším snížením teploty na 500°C spinelová fáze tvoří minoritní podíl ve vzorku a majoritní podíl je tvořen nečistotami typu oxidu hořečnatého, chromitého a chromového. Můžeme tedy říci, že teplota zpracování při 700°C je mezní teplota, kdy při této a vyšších teplotách dochází k tvorbě čisté spinelové fáze. Naopak při teplotách nižších dochází k postupnému snižování spinelové fáze chromitu hořečnatého. Z pomoci RTG difrakce bylo také stanoveno prostorové uspořádání chromitu měďnatého jako kubická spinelová struktura s prostorovou grupou $Fd3m$ pro všechny teploty zpracování. Velikost částic (tab. 44.) získaná ze Scherrerova vztahu se pohybuje v rozsahu 8 – 28 nm v závislosti na teplotě zpracování.

Teplota zpracování (°C)	600	700	800	900
Velikost částic (nm)	8 ± 1	13 ± 2	25 ± 6	28 ± 5
Mřížové parametry (Å)	-	8,35(4)	8,32(3)	8,34(5)

Tab. 44. Velikost částic v nm MgCr_2O_4 vypočítaná z rentgenové difrakce



Obr. 78. XRD vzorku MgCr_2O_4 zpracovaného při teplotách 700 – 900°C



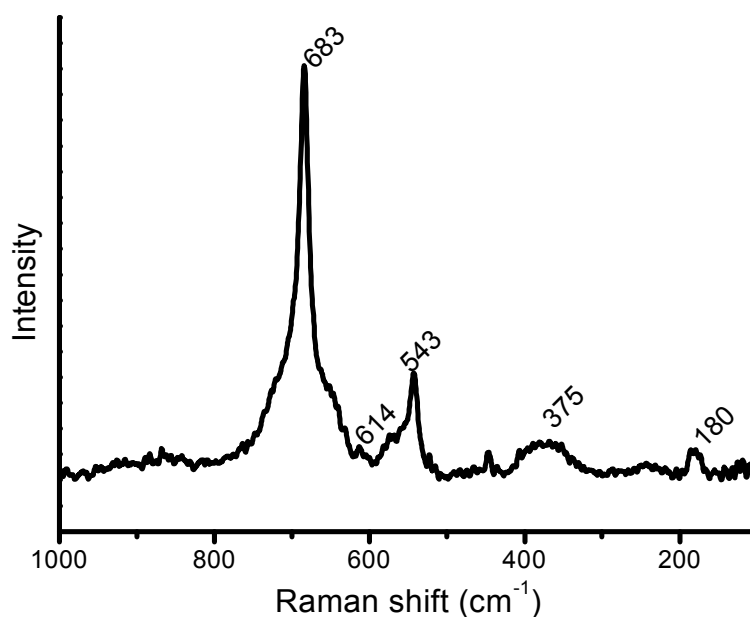
Obr. 79. XRD vzorku MgCr_2O_4 zpracovaného při teplotách 500 – 600°C

6.2.1.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie

Z RTG difrakce bylo zjištěno, že chromit hořečnatý patří stejně jako předchozí chromity mezi normální spinely s kubickou strukturou patřící do prostorové grupy $O_h^7 (Fd3m)$, s výjimkou $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Chromit hořečnatý zpracovaný při 700°C byl měřen ve spektrálním regionu $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Ve spektrálním záznamu vzorku se nalézá všech pět aktivních vibrací pro chromit s kubickou strukturou.

Symetrie	Raman shift (cm^{-1}) publikováno v [84,85]	Raman shift (cm^{-1})	Vibrace vazeb
$F_{2g}(3)$	227 w	180 w	$\delta(\text{MgO})$
E_g	447 wb	375 wb	$\nu_s(\text{Cr-O}) + \nu_s(\text{Mg-O})$
$F_{2g}(2)$	544 m	543 m	$\nu(\text{Cr-O})$
$F_{2g}(1)$	614 vw	614 vw	$\nu_s(\text{Cr-O})$
A_{1g}	792 vs	683 vs	$\nu_{as}(\text{Cr-O})$

Tab. 45. Hodnoty získané z Ramanovy spektroskopie pro MgCr_2O_4 zpracovaného při 700°C



Obr. 80. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro MgCr_2O_4 zpracovaného při 700°C

V infračerveném spektru lze nalézt všechny čtyři aktivní píky pro danou spinelovou fázi. Jelikož se již jedná o poměrně malé částice, ze kterých jsou vzorky složeny, dochází ve spektru k tvorbě širokých pásů a je poměrně těžké vibrace přesně určit. Z tohoto důvodu jsou zde uváděna maxima vibrací jen v tabulce.

Symetrie	wavenumber (cm ⁻¹)	wavenumber (cm ⁻¹)	Vibrace vazeb
F _{1u} (ν ₄)	245 w	274 w	δ(O-Cr-O)
F _{1u} (ν ₃)	426 w	428 w	ν(Mg-O)
F _{1u} (ν ₂)	512 m	498 m	ν(Cr-O)
F _{1u} (ν ₁)	638 vw	614 vw	ν _{as} (Cr-O)

Tab. 46. Hodnoty získané z Infračervené spektroskopie pro MgCr₂O₄ zpracovaného při 700°C

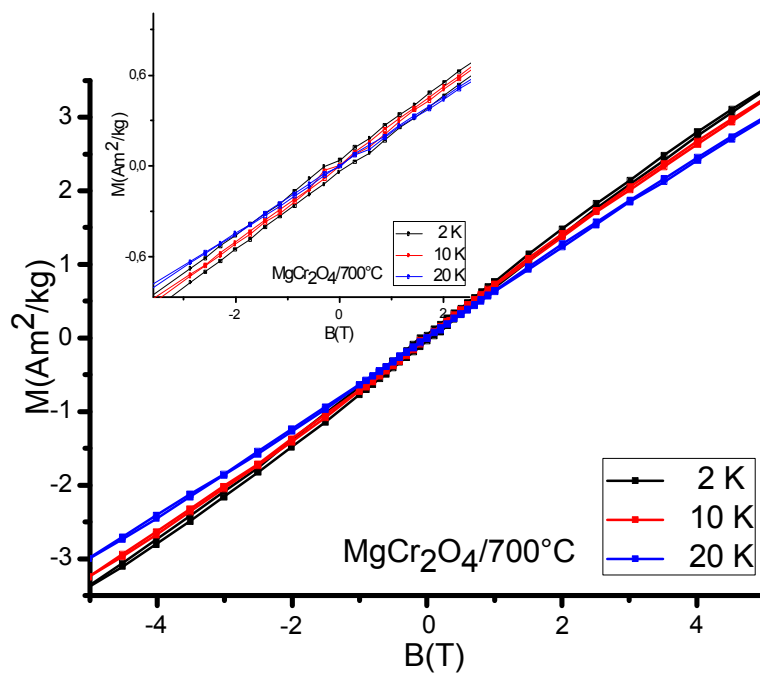
6.2.1.3. Magnetická měření

6.2.1.3.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

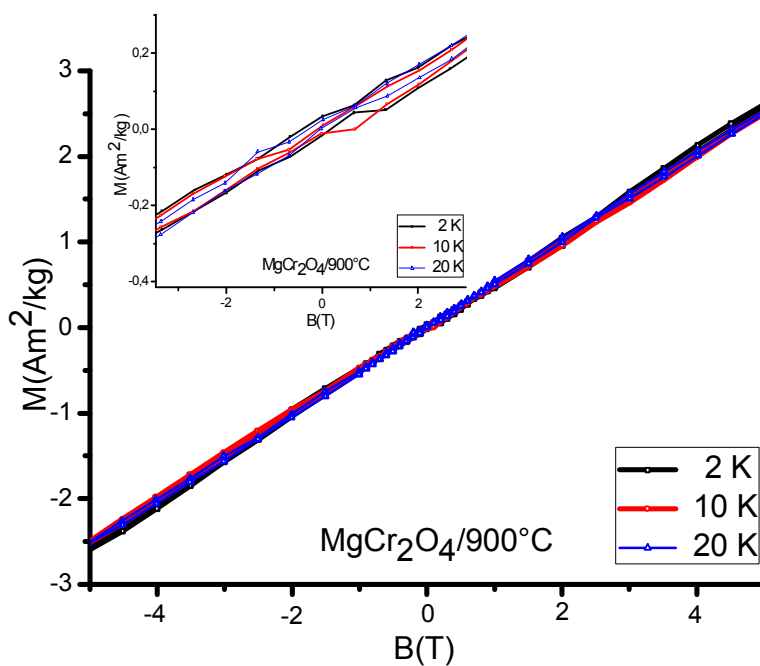
Hysterezní smyčky vzorků zpracovaných při teplotách 700 a 900°C, měřené při teplotách 2, 10 a 20 K jsou zobrazeny na obrázcích 81. a 82. U vzorků zpracovaných při teplotách 700 a 900°C docházelo k téměř lineární odezvě magnetizace na aplikované magnetické pole. Pozorovatelná lineární odezva je charakteristická pro antiferomagnetické uspořádání. Zřejmě jen u chromitu hořečnatého bude jako u chromitu zinečnatého docházet ke změně uspořádání krystalové mřížky se změnou teploty (6.1.2.3.1.). Hodnoty saturační magnetizace dosahují vyšších hodnot pro vzorek připravený při teplotě 700°C, což je spojeno s velikostí částic. Vzorek zpracovaný při teplotě 700°C je složen z částic o velikosti 13 ± 2 nm a vzorek zpracovaný při teplotě 900°C je složen z částic o velikosti 28 ± 5 nm (6.2.1.1.).

Teplota měření (K)	2	10	20
Saturační magnetizace (Am ² /kg) /700°C	3,39	3,26	3,00
Saturační magnetizace (Am ² /kg) / 900°C	2,61	2,54	2,53

Tab. 47. Závislost saturační magnetizace na teplotě měření



Obr. 81. Hysterezní křivky vzorku MgCr_2O_4 zpracovaného při 700°C při teplotách měření 2, 10 a 20 K



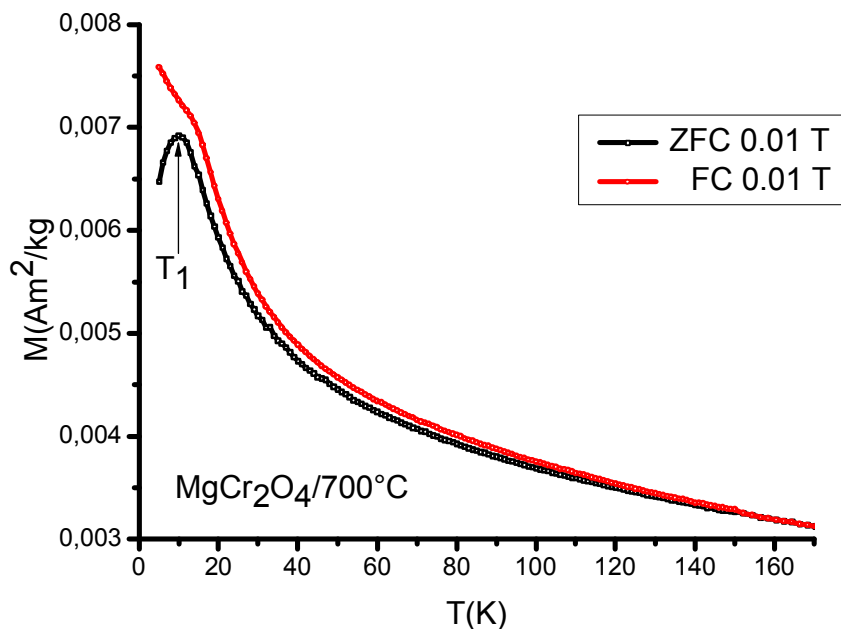
Obr. 82. Hysterezní křivky vzorku MgCr_2O_4 zpracovaného při 900°C při teplotách měření 2, 10 a 20 K

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

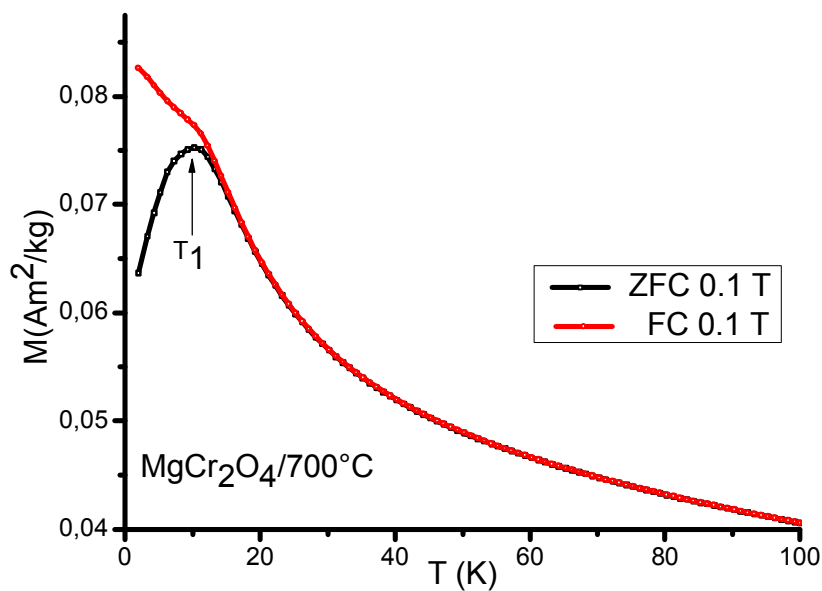
Průběh teplotních závislostí magnetizace vzorků měřených v režimech ZFC a FC v magnetickém poli 0,01 a 0,1 T jsou zobrazeny na obrázcích 83. – 88. Podle

měření hysterezní křivky, uspořádání chromitu hořečnatého odpovídá antiferomagnetické struktuře. Podle předpokladu chromit hořečnatý s $3s^0$ elektrony na straně A a d^3 elektrony na straně B odpovídá antiferomagnetickému uspořádání. U vzorků zpracovaných při teplotách 700, 800 a 900°C dochází k přechodu z paramagnetického do antiferomagnetického uspořádání při teplotě T_1 . Hodnoty T_1 se nacházejí při 16 K pro vzorek zpracovaný při teplotě 900°C a měřený v magnetickém poli 0,01 a 0,1 T. Pro vzorek zpracovaný při teplotě 800°C se nachází hodnota T_1 při 12 K v magnetickém poli 0,1 T a 11 K v magnetickém poli 0,01 T. U vzorku zpracovaného při teplotě 700°C dochází k antiferomagnetickému uspořádání při 10 K - měřeno v magnetickém poli 0,01 a 0,1 T. FC křivka pro vzorek zpracovaný při teplotě 700°C roste s klesající teplotou bez pozorovatelných anomálií. Pro vzorek zpracovaný při teplotě 800°C je již pozorovatelné zpomalení růstu FC křivky po dosažení teploty T_1 s následným skokovým růstem po dosažení teploty $T_2 = 11$ K v magnetickém poli 0,1 T a 13 K v magnetickém poli 0,01 T. Při teplotě zpracování 900°C lze již po dosažení maxima při teplotě T_1 pozorovat pokles hodnot magnetizace s klesající teplotou až do teploty $T_2 = 9$ K, kdy magnetizace začíná opět růst. Rozdíly v teplotách T_1 a T_2 jsou dány nejenom velikostí částic, ale také krystalovými defekty. Vzorek zpracovaný při teplotě 700°C je již tvořen velmi malými částicemi, proto zde hrají velkou roli povrchové jevy spojené s již zmíněnou velikostí částic. S tím souvisí průběh ZFC-FC měření. Pokles hodnoty magnetizace z T_1 do T_2 je zřejmě způsobena fázovým přechodem, kdy dochází k deformaci prostorového uspořádání do této teploty kubického spinelu za vzniku tetragonálně deformovaného spinelu. Po následném srovnání magnetických momentů v tetragonálně deformovaném spinelu opět dochází k růstu magnetizace vzorku, což je velmi dobře pozorovatelné u vzorku zpracovaného při teplotě 900°C. V tetragonálně deformovaném spinelu dochází k růstu energie t_2 orbitalů a poklesu energie e orbitalů. Štěpení d orbitalů je tedy přesně opačné než v případě kubického spinelu. Navíc lze také u tetraedricky deformovaného spinelu hovořit o vysokospinovém a nízkospinovém uspořádání, které ovlivňuje konečné magnetické vlastnosti chromitu hořečnatého. Elektrony d^3 jsou v kubickém spinelu rozmístěny v orbitalech d_{xy} , d_{yz} a d_{xz} a tím nedochází k vykompenzování magnetických momentů. U tetragonálně deformovaného spinelu jsou elektrony rozmístěny na hladině e v orbitalech $d_{x^2-y^2}$ a d_z^2 ve vysokospinovém uspořádání a tím dochází k vykompenzování magnetických momentů a s tím souvisí i pokles hodnot magnetizace. K rozdělení ZFC-FC křivky dochází při teplotě 20 K v magnetickém poli 0,1 T a při teplotě 1 K v magnetickém poli 0,01 T pro vzorek zpracovaný při teplotě 900°C, což souvisí s distribucí velikostí částic, která se pohybuje v rozmezí 28 ± 5 nm. U vzorku zpracovaného při teplotě 800°C dochází k rozdělení těchto křivek při teplotě 17

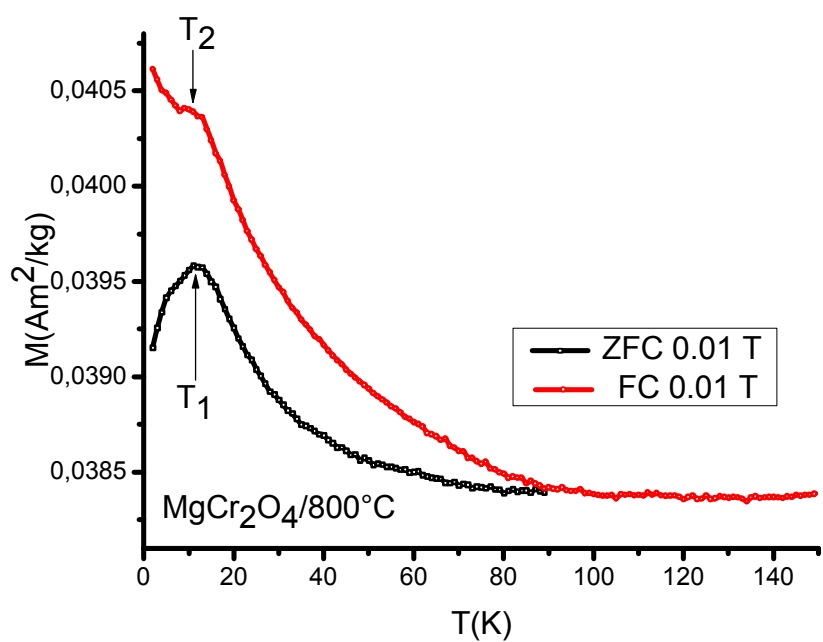
K v magnetickém poli 0,1 T a 89 K v magnetickém poli 0,01 T. Při teplotě zpracování 700°C dochází k rozdělení ZFC-FC křivky při 15 K v magnetickém poli 0,1 T a při 150 K v magnetickém poli 0,01 T s distribucí částic 13 ± 2 nm.



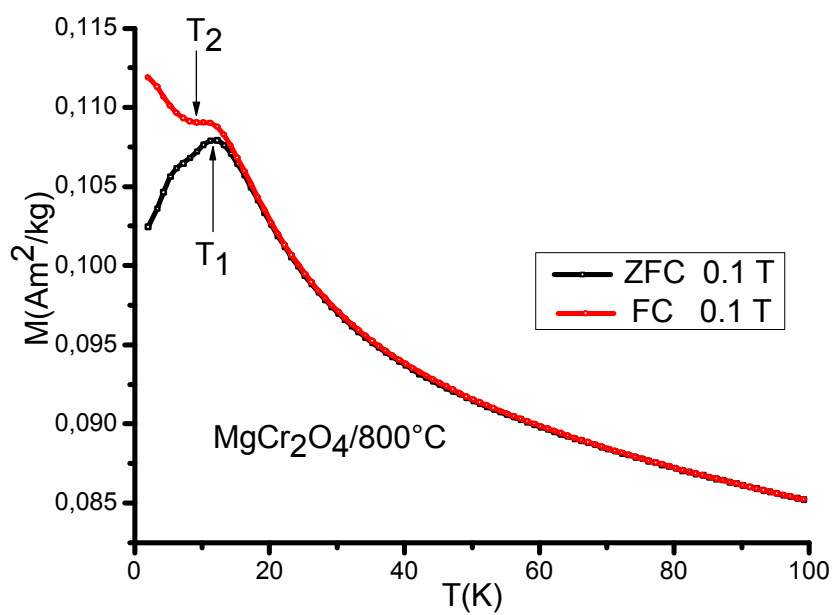
Obr. 83. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace v magnetickém poli 0,01 T vzorku zpracovaného při 700°C



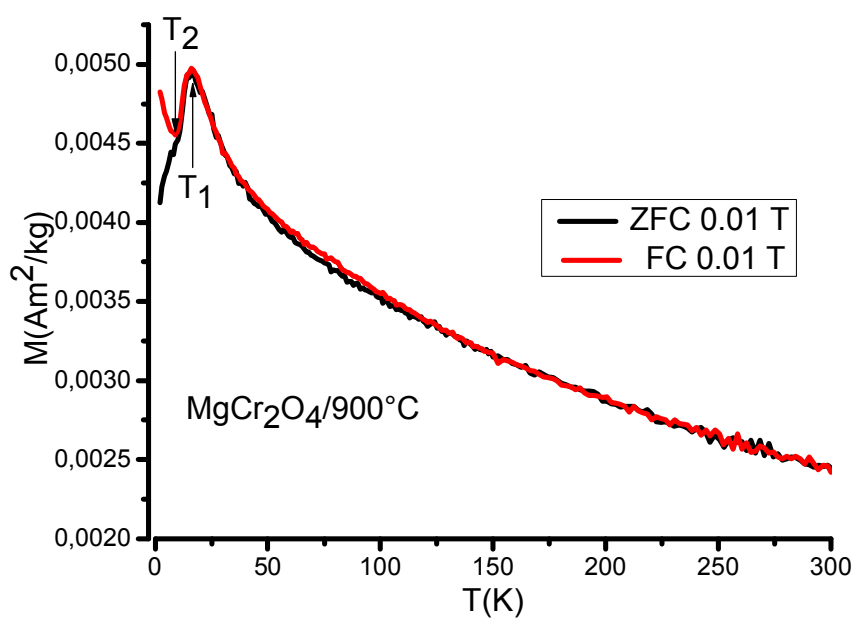
Obr. 84. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace v magnetickém poli 0,1 T vzorku zpracovaného při 700°C



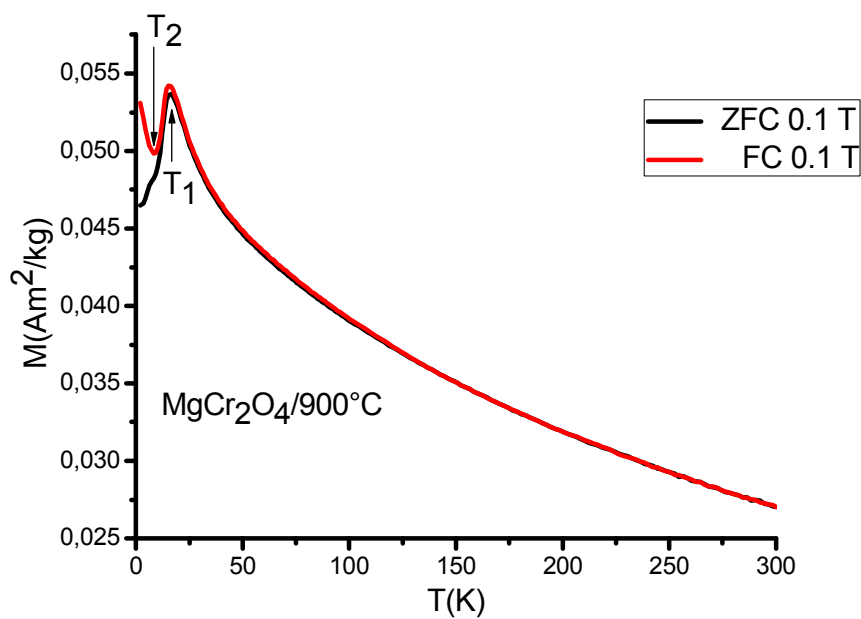
Obr. 85. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace v magnetickém poli 0,01 T vzorku zpracovaného při 800°C



Obr. 86. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace v magnetickém poli 0,1 T vzorku zpracovaného při 800°C



Obr. 87. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace v magnetickém poli $0,01\text{ T}$ vzorku zpracovaného při 900°C



Obr. 88. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace v magnetickém poli $0,1\text{ T}$ vzorku zpracovaného při 900°C

6.2.2. CuCr_2O_4

Vzorek chromitu měďnatého byl připraven pomocí autocombustion metody (3.4.2.). Jako prekurzory byly použity nonahydrát dusičnanu chromitého a trihydrát dusičnanu měďnatého. Konečné tepelné zpracování bylo provedeno v rozsahu teplot 600 – 1000°C.

6.2.2.1. Rentgenová difrakce

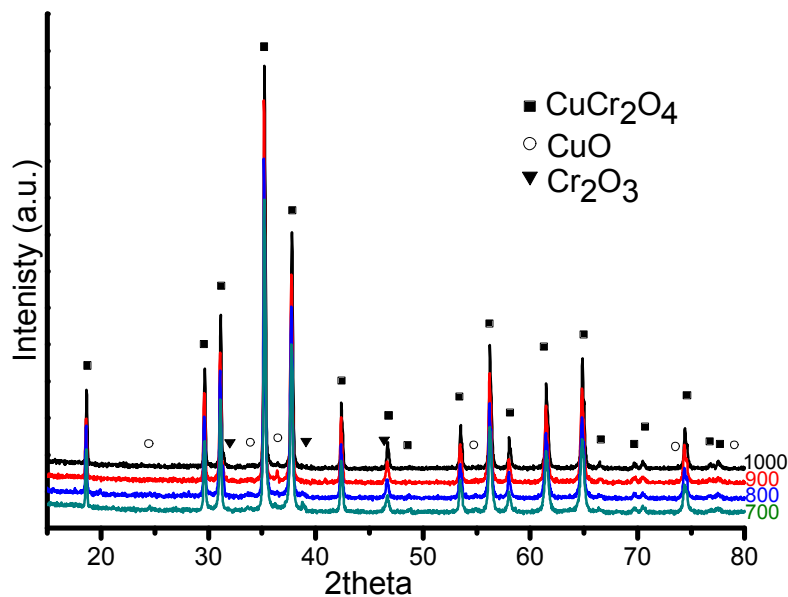
Vzorky chromitu měďnatého byly vyžihány při teplotách v rozsahu 700 až 1000°C. Jejich difraktogramy jsou zobrazeny na obrázku 89. Z RTG záznamu bylo zjištěno, že vzorek chromitu měďnatého připravený s pomocí autocombustion metody je tvořen strukturou tetragonálně deformovaného spinelu s prostorovou grupou $I4_1/amd$. Vzorek zpracovaný při konečné teplotě při 1000°C je tvořen jako jediný pouze spinelovou fází chromitu měďnatého a při jiných teplotách zpracování docházelo ve výsledku sice k tvorbě vzorku tvořeného z menších částic, ale s obsahem nečistot. Ty jsou tvořeny oxidem měďnatým a chromitým. Množství nečistot ve vzorcích zpracovaných v teplotním rozsahu 700 - 900°C se pohybuje na hranici viditelnosti v RTG difrakci. Z výsledků můžeme říci, že s klesající teplotou úměrně klesá množství spinelové fáze, až do teploty zpracování 600°C, kdy se spinelová fáze stane minoritní složkou připraveného materiálu.

S rostoucí teplotou zpracování dochází k postupnému zúžování difrakčních píků, což je způsobeno růstem velikostí nanočástic CuCr_2O_4 . Velikost částic (tab. 48.) získaná ze Scherrerova vztahu se pohybuje v rozsahu 24 – 43 nm v závislosti na teplotě zpracování.

Při porovnání výsledků získaných z metody sol-gel a autocombustion zjistíme, že autocombustion metoda poskytuje i při nižších teplotách (700°C) nanočástice o velikosti, které jsou podobné nanočásticím připravených metodou sol-gel při teplotách vyšších (1100°C), což je způsobené omezením růstu nanočástic chromitu měďnatého v matici SiO_2 . S pomocí metody sol-gel se nepodařilo připravit nanočástice čisté, zatímco s pomocí autocombustion metody je množství nečistot ve vzorcích minimální či žádné, v závislosti na teplotě zpracování.

Teplota zpracování (°C)	700	800	900	1000
Velikost částic (nm)	24 ± 5	27 ± 8	35 ± 7	43 ± 5
Mřížové parametry a,b (Å)	6,032(1)	6,041(6)	6,025(1)	6,029(6)
Mřížové parametry c (Å)	7,773(3)	7,782(8)	7,772(2)	7,777(1)

Tab. 48. Velikost částic CuCr_2O_4 vypočítaná z rentgenové difrakce



Obr. 89. XRD vzorku CuCr_2O_4 zpracovaného při teplotách 700 – 1000°C

6.2.2.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie

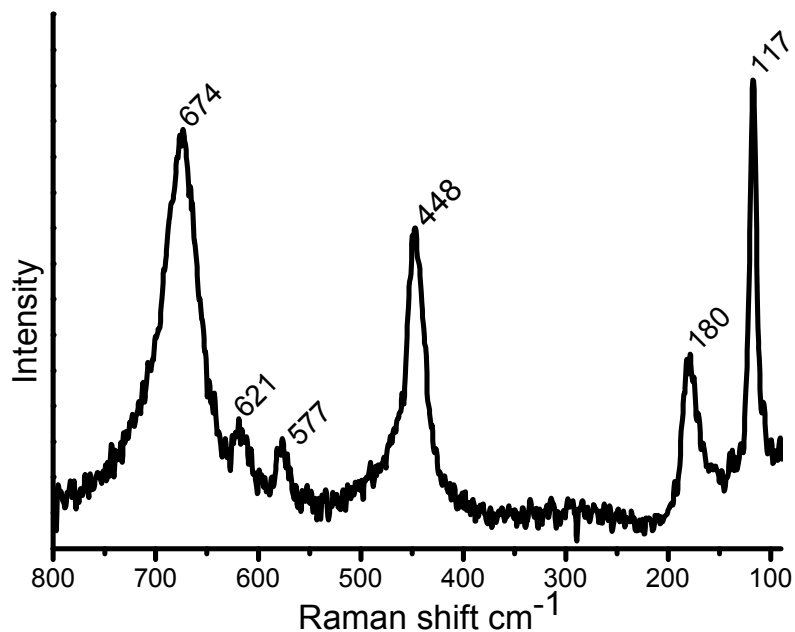
Z RTG bylo zjištěno, že chromit měďnatý může být považován za tetragonálně deformovaný kubický spinel s prostorovou grupou $I4_1/amd$. Tak jako u vzorku připraveného metodou sol-gel lze s pomocí korelačních tabulek zjistit aktivní módy v tetragonálně deformovaném spinelu (D_{4h})^[78, 86]

$$2A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + A_{2g}(in) + 3B_{2g}(R) + 4E_g(R) + 5A_{2u}(4*IR) + 7E_u(6*IR) + 2A_{1u}(in) + 4B_{1u}(in) + 2B_{2u}(in)$$

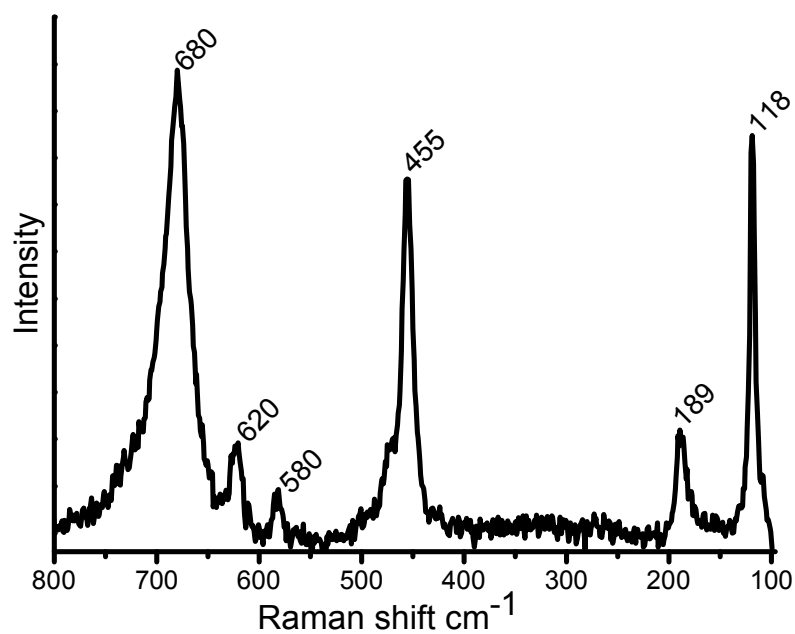
Stejně tak jako u chromitu měďnatého v matrici SiO_2 , i u čistého chromitu měďnatého, tedy bez matrice, dochází vlivem Jahn-Tellerova efektu u Cu(II) iontů ke snížení symetrie (k přechodu ze spinelové struktury na tetragonální), při tomto fázovém přechodu bude docházet k rozštěpení kubických aktivních módu F_{2g} na tetragonálně deformované B_{2g} a E_g a módu E_g na A_{1g} a B_{1g} .

Vzorky chromitu měďnatého (obr. 90. a 91.) zpracovaného při teplotě 900 a 1000°C byly měřeny ve spektrálním regionu 100 - 800 cm^{-1} , kde bylo nalezeno šest píků pro tetragonální strukturu chromitu měďnatého. V okolí intenzivního píku při 455 a 448 cm^{-1} při teplotě zpracování 900 a 1000°C by podle předpovědi měly být dva málo intenzivní píky, jejichž hodnoty jsou u chromitu měďnatého v matrici SiO_2 (6.1.1.3.) při 470 (F_{2g} , E_g) a 551(F_{2g}) cm^{-1} . V záznamu Ramanovy spektroskopie si lze povšimnout nerovnoměrného rozšíření zmíněného píku, které je právě způsobeno přítomností dvou méně intenzivních píků, které způsobují

deformaci píku intenzivnějšího. Další aktivní módy se zřejmě nacházejí na pozadí měřeného spektra. Jejich intenzity nejsou dostačující, aby ve spektru byly viditelné, což je způsobeno velikostí měřených částic a s tím spojená citlivost Ramanovy spektroskopie. Kromě aktivních módů spinelové fáze ve spektru nejsou viditelné další fáze, což je v souladu s výsledky získanými z RTG difrakce.



Obr. 90. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro CuCr_2O_4 zpracované při 1000°C



Obr. 91. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro CuCr_2O_4 zpracovaného při 900°C

Symetrie	wavenumber (cm ⁻¹)/ 900°C	wavenumber (cm ⁻¹)/1000°C
F _{2g} (3)	118 s	117 s
F _{2g} (3)	189 m	180 m
F _{2g} (2), E _g	455 s	448 s
F _{2g} (1)	580 m	577 m
F _{2g} (1)	620 m	621 m
A _{1g}	680 s	674 s

Tab. 49. Hodnoty získané z Ramanovy spektroskopie pro vzorky CuCr₂O₄ zpracovaných při konečné teplotě 900°C a 1000°C

Infračervené spektrum bylo měřeno ve spektrálním regionu 100 - 750 cm⁻¹ pro vzorek zpracovaný při 1000°C. Stejně tak jako u Ramanovy spektroskopie, dochází u Infračervené spektroskopie k rozštěpení aktivních módů vlivem fázového přechodu. Aktivní mód F_{1u} ve spinelovém systému se bude štěpit na A_{2u} E_u.

Ve spektru se nachází 7 píků (6 píků CuCr₂O₄/SiO₂), které patří tetragonálně uspořádanému chromitu měďnatému. Při porovnání vlnočtů chromitu bez matrice a v matrici SiO₂ dochází k posunu vlnočtů k větším hodnotám u chromitu bez matrice, což je všeobecně pozorovaný trend související s velikostí částic připraveného materiálu. Naopak domněnky o vlivu SiO₂ matrice na měření v IR se nepotvrdily a i nanočástice v matrici SiO₂ lze měřit pomocí Infračervené spektroskopie. Infračervená spektroskopie potvrdila předpokládané výsledky získané z RTG difrakce a Ramanovy spektroskopie o fázovém přechodu chromitu měďnatého. Toto je dáno větším množstvím aktivních módů při porovnání s jinými připravenými chromity se spinelovou strukturou.

Symetrie	wavenumber (cm ⁻¹)
F _{1u} (4)	187 m
F _{1u} (3)	365 m
F _{1u} (2)	493 m
F _{1u} (2)	503 m
F _{1u} (2)	525 m
F _{1u} (1)	566 m
F _{1u} (1)	615 m

Tab. 50. Hodnoty získané z Infračervené spektroskopie pro CuCr₂O₄ zpracovaného při 1000°C

6.2.2.3. Magnetická měření

6.2.2.3.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

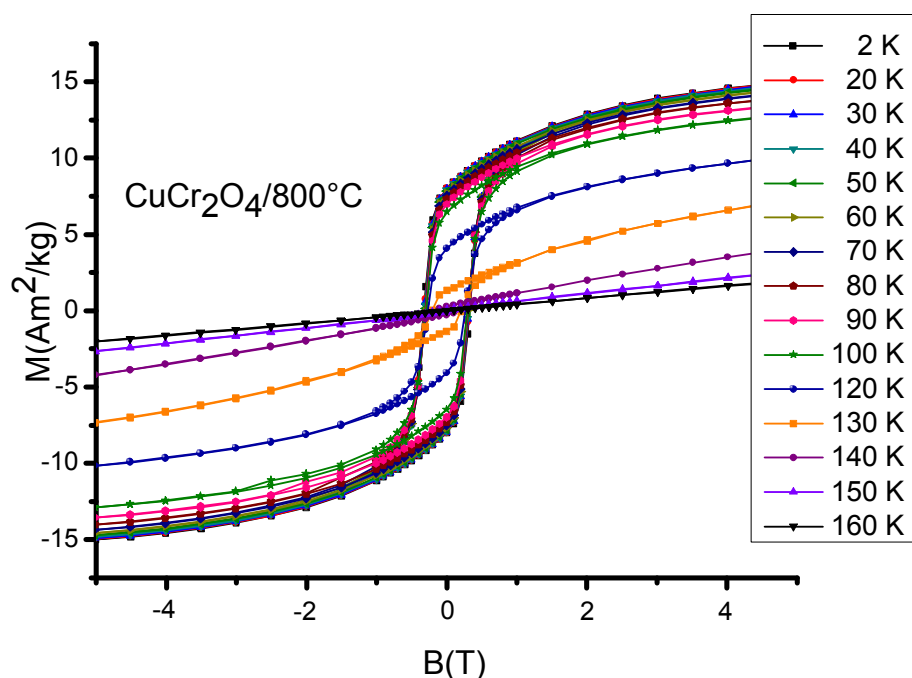
Magnetizační křivky (obr. 92. – 94.) byly měřeny u vzorku zpracovaných při konečné teplotě 800, 900 a 1000°C při různých teplotách měření. U vzorku zpracovaného při konečné teplotě 800°C při všech teplotách měření, kromě teploty 160 K, můžeme pozorovat hysterezní smyčku symetrickou podle počátku. Hodnoty saturevané magnetizace se nacházejí v rozsahu 1,72 – 15 Am²/kg v závislosti na teplotě měření. Po odstranění magnetického pole byly získány hodnoty remanentní magnetizace, jejichž výsledky začínají na hodnotě 0,07 Am²/kg při teplotě 150 K a končí na 8,03 Am²/kg při teplotě 2 K. Posledními hodnotami, které byly z hysterezní smyčky získány jsou hodnoty koercivity. Tyto výsledky byly získány snižováním magnetizace až na nulu přiložením magnetického pole opačného směru. Hodnoty koercivity se nacházejí v rozsahu 86,6 až 328,8 mT v závislosti na teplotě měření.

Teplota měření (K)	2	20	30	40	50	60	70	80
Saturační magnetizace (Am ² /kg)	15,00	14,93	14,87	14,82	14,71	14,57	14,00	13,68
Remanentní magnetizace (Am ² /kg)	8,03	7,98	7,91	7,89	7,80	7,67	7,55	7,34
Koercitivní pole (mT)	328,8	317,0	312,4	309,1	305,1	300,6	298,4	295,6

Tab. 51. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření pro vzorek zpracovaný při teplotě 800°C

Teplota měření (K)	90	100	120	130	140	150	160
Saturační magnetizace (Am ² /kg)	13,14	12,54	9,73	6,77	3,72	2,27	1,72
Remanentní magnetizace (Am ² /kg)	6,97	6,44	4,09	1,35	0,27	0,07	-
Koercitivní pole (mT)	292,8	291,0	264,3	208,3	165,5	86,6	-

Tab. 52. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření pro vzorek zpracovaný při teplotě 800°C

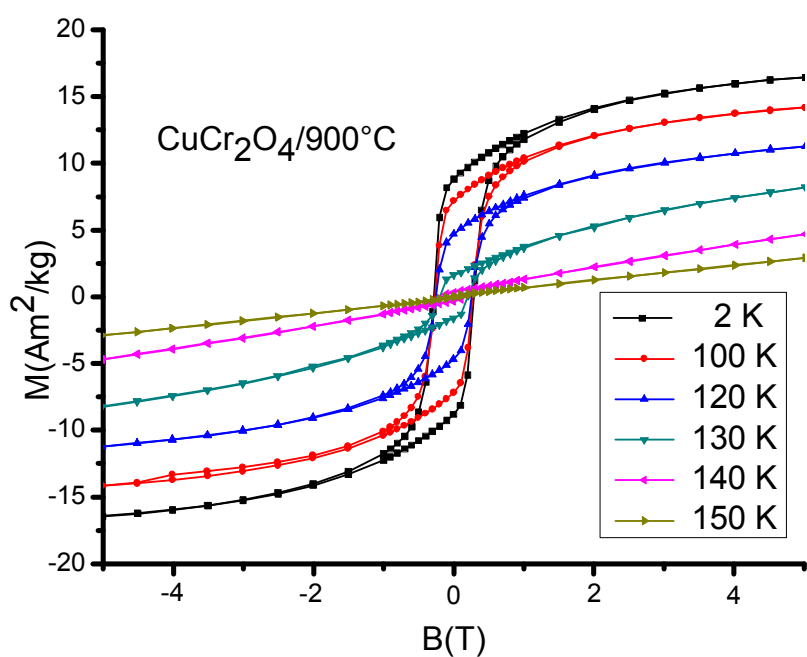


Obr. 92. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při konečné teplotě 800°C při teplotách měření 2, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 130, 140, 150, a 160K

U vzorku zpracovaného při konečné teplotě zpracování 900°C při všech teplotách měření, kromě teplot 150 a 140 K, můžeme pozorovat hysterezní smyčku symetrickou podle počátku. Hodnoty saturační magnetizace se nacházejí v rozsahu $2,91 - 16,42 \text{ Am}^2/\text{kg}$ v závislosti na teplotě měření. Po odstranění magnetického pole byly získány hodnoty remanentní magnetizace, jejichž výsledky začínají na hodnotě $1,76 \text{ Am}^2/\text{kg}$ při teplotě 130 K a končí na $9,07 \text{ Am}^2/\text{kg}$ při teplotě 2 K. Posledními hodnotami, které byly z hysterezní smyčky získány jsou hodnoty koercivity. Tyto výsledky byly získány snižováním magnetizace až na nulu přiložením magnetického pole opačného směru. Hodnoty koercivity se nacházejí v rozsahu $227,6$ až $227,9 \text{ mT}$ v závislosti na teplotě měření.

Teplota měření (K)	2	100	120	130	140	150
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	16,42	14,14	11,25	8,20	4,70	2,91
Remanentní magnetizace (Am^2/kg)	9,07	7,34	4,60	1,76	-	-
Koercitivní pole (mT)	227,9	227,6	227,6	227,6	-	-

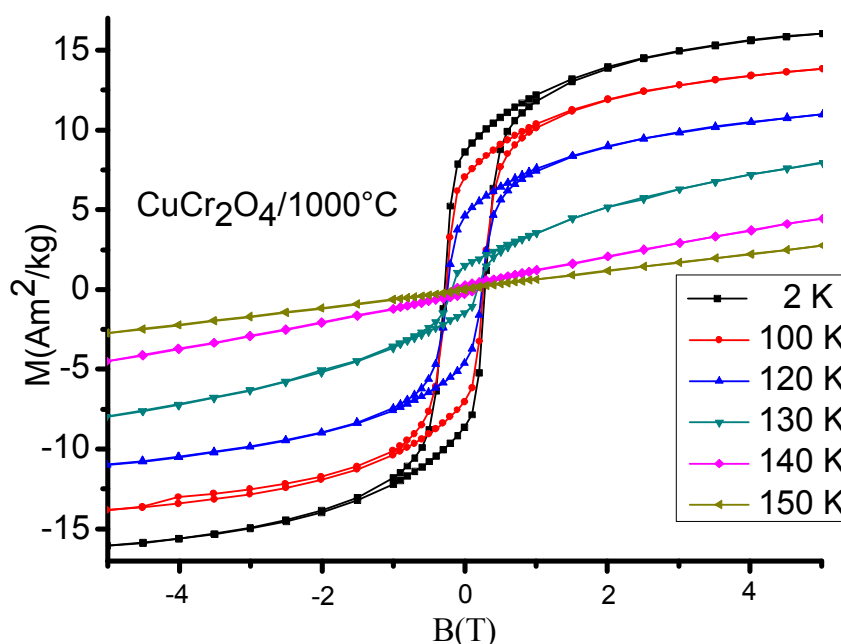
Tab. 53. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření pro vzorek zpracovaný při teplotě 900°C



Obr. 93. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při konečné teplotě 900°C při teplotách měření 150, 140, 130, 120, 100 a 2 K

Teplota měření (K)	2	100	120	130	140	150
Saturační magnetizace (Am^2/kg)	16,08	13,79	10,91	7,96	4,48	2,73
Remanentní magnetizace (Am^2/kg)	8,52	6,88	4,64	1,44	-	-
Koercitivní pole (mT)	305,0	305,0	305,0	305,0	-	-

Tab. 54. Závislost magnetických vlastností na teplotě měření pro vzorek zpracovaný při teplotě 1000°C



Obr. 94. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1000°C při teplotách měření 150, 140, 130, 120, 100 a 2 K

Porovnáním hodnot z magnetizační křivky byly získány následující výsledky. Vzorek zpracovaný při teplotě 800°C má při porovnání s ostatními teplotami zpracování vyšší hodnoty koercivity při všech teplotách měření. Naopak vzorek zpracovaný při teplotě 900°C dosahuje vyšších hodnot saturační a remanentní magnetizace oproti ostatním teplotám zpracování. Rozdíly mezi teplotami zpracování 900 a 1000°C jsou minimální. Tyto rozdíly v magnetickém měření pro různé teploty zpracování jsou důsledkem rozdílných velikostí částic ze, kterých je materiál složen. Velikost částic vypočítaná z RTG difrakce se pohybuje okolo 27 nm pro vzorek zpracovaný při 800°C, okolo 35 nm pro vzorek zpracovaný při 900°C a okolo 43 nm pro vzorek zpracovaný při 1000°C.

Porovnáním hodnot získaných z magnetizační křivky pro vzorky chromitu měďnatého připravené pomocí sol-gel metody a autocombustion metody byly získány následující výsledky. Vzorek připravený metodou sol-gel byl vyžíhaný při konečné teplotě 1000°C a podle výsledků z HRTEMu byl složen z částic o velikosti kolem 29 nm, proto pro porovnání byl vybrán vzorek připravený s pomocí autocombustion metody zpracovaný při konečné teplotě 800°C, jelikož velikost částic se pohybuje kolem 27 nm a je tedy poměrně blízká částicím získaným metodou sol-gel. Hodnota saturační magnetizace při teplotě měření 2 K je pro vzorek připravený autocombustion metodou dvojnásobná. Saturační magnetizace vzorku

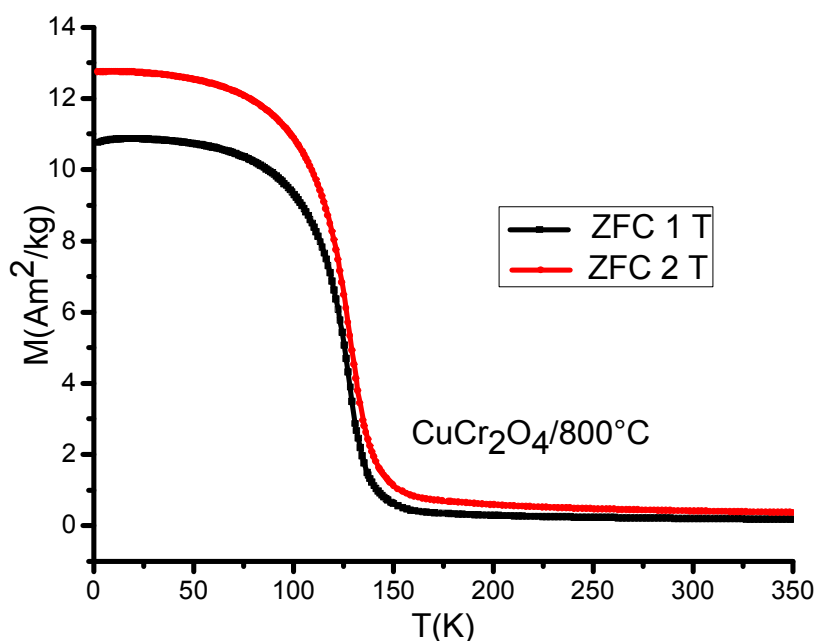
připraveného sol-gel metodou pozvolna klesá s rostoucí teplotou měření, kdy při teplotě 120 K dosahuje hodnoty saturace kolem 2,70 Am²/kg. U autocombustion metody je hodnota M_S při této teplotě rovna 4,09 Am²/kg, tedy dvojnásobná. Stejných výsledků bylo dosaženo i u hodnot remanentní magnetizace, která jsou při teplotě měření 2 K pro autocombustion metodu dvojnásobné. S poklesem teploty měření dochází i k poklesu M_R. Při teplotě měření 120 K je hodnota remanentní magnetizace u sol-gelového vzorku 0,77 Am²/kg a u vzorku připraveného s pomocí autocombustion metody 4,09 Am²/kg, tedy pětinasobná. Posledním porovnávaným parametrem jsou hodnoty koercivity. Při teplotě měření 2 K dosahuje vzorek připravený sol-gel metodou vyšší hodnoty než vzorek připravený pomocí autocombustion metody. S postupným růstem teploty měření dochází při teplotě 20 K ke změně a vzorek připravený s pomocí autocombustion metody dosahuje až do konce měření při teplotě 120 K vyšších hodnot koercivity. Změna koercivity při teplotě 20 K je zřejmě způsobena přítomností jiných magnetických fází (Cr₂O₃) ve vzorku připraveného sol-gel metodou, které deformují průběh hysterezní křivky. Lze předpokládat, že jinak by hodnoty koercivity byly vyšší u vzorku připraveného sol-gel metodou v celém rozsahu teplot měření. Ke stejnému výsledku došlo u chromitu nikelnatého v matici SiO₂ připraveného metodou sol-gel a čistého spinelu připraveného s pomocí autocombustion metody. Naopak hodnoty M_r a M_s se pohybují pro čisté částice ve vyšších hodnotách než pro částice v matici SiO₂. Tento jev lze vysvětlit na základě zvětšování vzdáleností mezi částicemi, což vede k zeslabení síly mezičásticových interakcí. Navíc na povrchu dochází k porušení výměnných vazeb, které ovlivňují magnetické vlastnosti atomů na povrchu. Z tohoto důvodu se při měření magnetizačních křivek výsledné hodnoty čistých částic a v matici SiO₂ liší. Dalším důležitým faktorem, který ovlivňuje získané hodnoty z magnetizační křivky je samotná velikost částic a jejich distribuce.

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

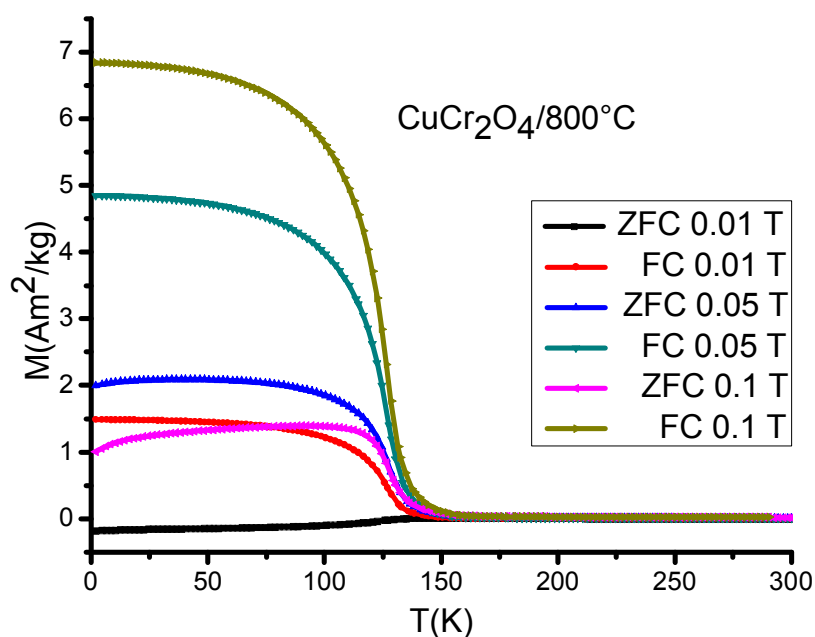
Průběh teplotních závislostí magnetizace vzorku zpracovaného při konečné teplotě 800°C v režimech ZFC a FC v magnetickém poli 0,01; 0,05 a 0,1 T jsou zobrazeny na obrázku 96. ZFC křivka byla získána pro vzorek v nulovém poli, který byl postupně chlazen, zatímco FC křivka byla měřena při ochlazení, ale v různém magnetickém poli. K rozdělení ZFC-FC křivky dochází pro všechny teploty měření při 156 K. Při této teplotě se u měření v magnetickém poli 0,01 T nachází i maximum ZFC křivky. S rostoucí hodnotou aplikovaného magnetického pole při měření dochází ke vzrůstu saturace FC křivek. FC křivky saturují při nízkých teplotách, což svědčí o přítomnosti nezanedbatelných interakcí. Hodnoty

maxim ZFC křivek se pohybují při teplotách 40 K pro aplikované magnetické pole 0,05 T, při 92 K pro aplikované magnetické pole 0,1 T a při 150 K pro aplikované magnetické pole 0,01 T. Jelikož se teplota blokace i ireversibility nacházejí v rozdílném bodě, jedná se o vzorek s různou distribucí velikostí částic.

Teplotní závislost na magnetizaci v magnetickém poli 1 a 2 T je zobrazena na obrázku 95., kdy s klesající teplotou docházelo k postupnému růstu magnetizace do teploty 150 K, kdy došlo ke skokovému nárůstu magnetizace až do maximální hodnoty saturace při teplotě 25 K. Dalším snižováním teploty docházelo již k jen mírnému růstu magnetizace na hodnoty kolem 12,74 Am²/kg v magnetickém poli 2 T a na 10,83 Am²/kg v magnetickém poli 1 T. Průběh křivek odpovídá vzorku složených z částic s poměrně velkou interakcí.

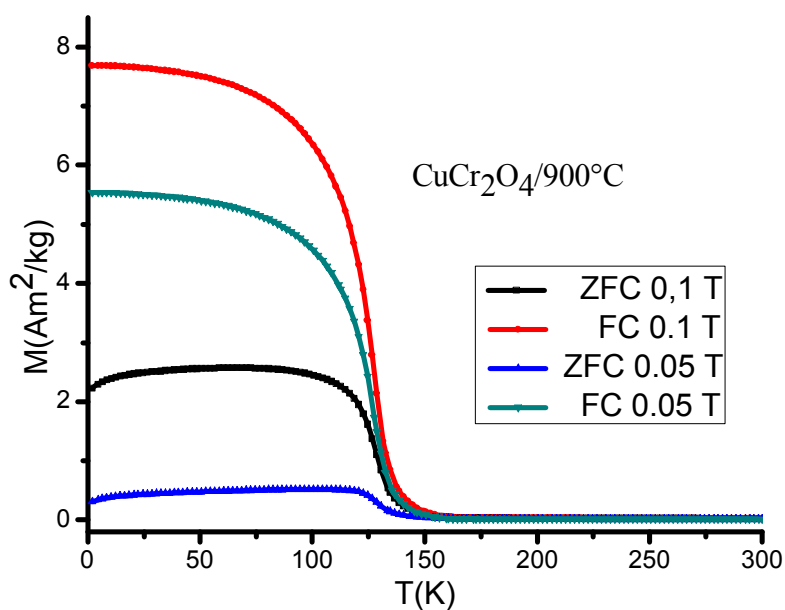


Obr. 95. Závislost magnetizace na teplotě v magnetickém poli o velikosti 1 a 2 T vzorku zpracovaného na konečnou teplotu 800°C



Obr. 96. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace v poli 0,1; 0,05 a 0,1 T vzorku zpracovaného na konečnou teplotu 800°C

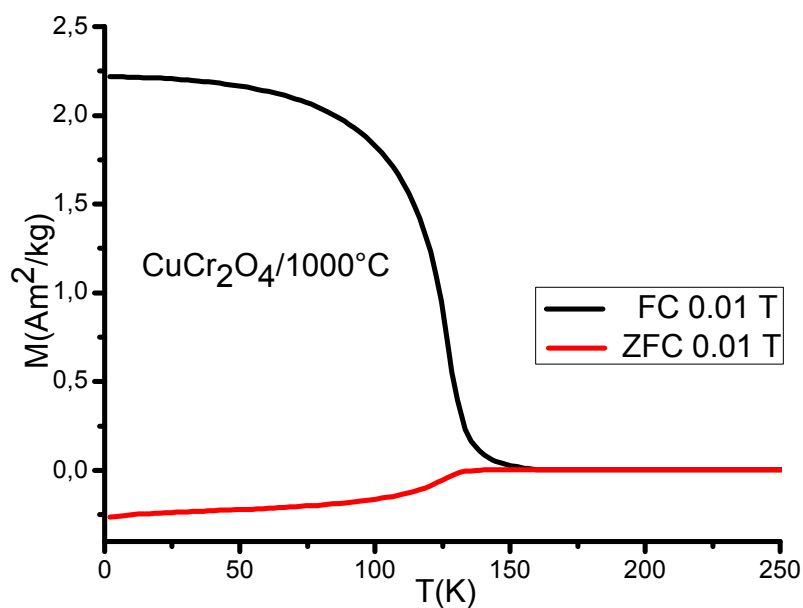
Závislost magnetizace na teplotě vzorku zpracovaného při konečné teplotě 900°C v magnetickém poli 0,05 a 0,1 T je zobrazena na obrázku 97. K rozdělení ZFC-FC křivky došlo pro všechny teploty měření opět při 156 K. S rostoucí hodnotou magnetického pole při měření doházelo ke vzrůstu hodnot magnetizace u ZFC i FC křivek, protože větší magnetické pole nutí magnetické momenty připraveného materiálu orientovat se ve směru aplikovaného magnetického pole. Hodnota, kde má ZFC křivka maximum byla určena při teplotě 70 K v magnetickém poli 0,1 T a při teplotě 100 K v magnetickém poli 0,05 T. K saturaci magnetizační křivky FC došlo při nízkých teplotách, což je charakteristické pro vzorky složené z neinteragujících nanočástic. Teploty blokace a ireversibility byly rozdílné, což odpovídá vzorku s poměrně velkou distribucí částic.



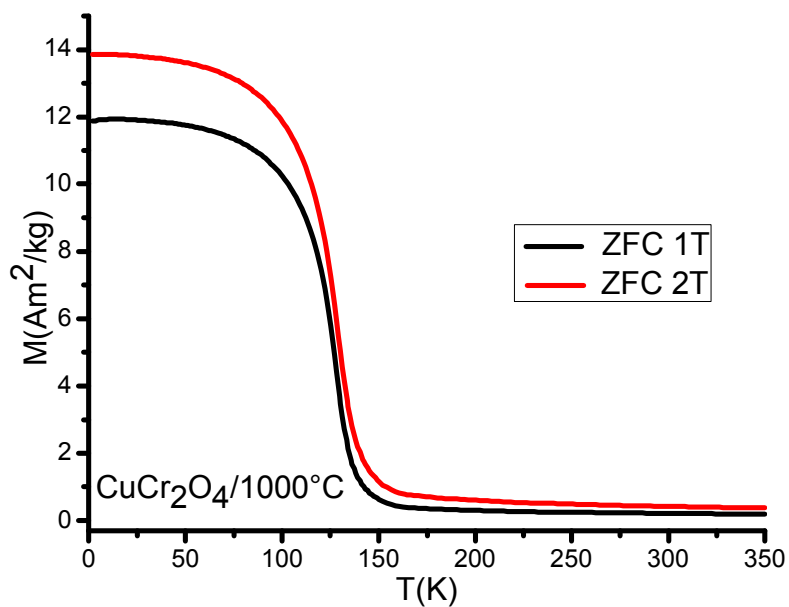
Obr. 97. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace v magnetickém poli při 0,1 a 0,05 T vzorku zpracovaného na konečnou teplotu 900°C

Závislost magnetizace na teplotě vzorku zpracovaného při konečné teplotě 1000°C měřená v magnetickém poli 0,01 T je zobrazena na obrázku 98. K rozdělení ZFC-FC křivky došlo při teplotě 146 K. Na této teplotě se nachází i maximum ZFC křivky. Magnetizační křivka FC satureovala při nízkých hodnotách teploty, což vypovídá o interakci mezi částicemi připraveného vzorku.

Teplotní závislost na magnetizaci v magnetickém poli 1 a 2 T je zobrazena na obrázku 99. S klesající teplotou docházelo k postupnému růstu magnetizace až na hodnotu 160 K, kdy došlo ke skokovému nárůstu magnetizace až do saturace při teplotě 23 K. Při dalším snižování teploty docházelo již k jen mírnému růstu magnetizace na hodnoty kolem 13,87 Am²/kg pro 2 T a na 11,88 Am²/kg při magnetickém poli 1 T. Průběh křivek odpovídá vzorku složených z částic s poměrně velkou interakcí, což opět potvrdilo výsledky získané z teplotní závislosti magnetizace.



Obr. 98. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 0,01 T vzorku zpracovaného na konečnou teplotu 1000°C



Obr. 99. Závislost magnetizace na teplotě 2 a 4 T vzorku zpracovaného při 1000°C

Hodnoty získané z průběhů teplotní závislosti magnetizace se liší v závislosti na teplotě zpracování vzorku, jelikož s rostoucí teplotou zpracování dochází k postupnému růstu velikostí částic připraveného spinelu.

K zajímavému porovnání dochází při vyhodnocování výsledků průběhu teplotních závislostí magnetizace vzorků připravených pomocí metody sol-gel v matrici SiO_2 a vzorků bez matrice připravené pomocí autocombustion metody. Charakter teplotních závislostí se u vzorků bez matrice SiO_2 lehce mění. ZFC i FC křivky vzorků mají rozdílné průběhy. Rozdíly v průběhu jsou dány samozřejmě velikostí částic, kdy vzorek připravený v matrici SiO_2 dosahuje velikosti kolem 10 nm oproti 27 nm pro vzorek bez matrice zpracovaný při stejné teplotě. U takto malých částic se začíná projevovat povrchový efekt, kdy atomy ležící na povrchu mají nižší koordinační čísla (tj. počet nejbližších susedů) než atomy ležící uvnitř nanočástice. To vede k poruše symetrie krystalové mřížky. Na povrchu dochází také k přerušení výměnných vazeb, což ovlivňuje magnetické vlastnosti povrchu. Magnetizace blízko povrchu je pak menší než magnetizace uvnitř nanočástice a přestává zde platit model stočení všech spinů do směru snadné magnetizace. Důvodem je neuspořádanost a zkřížení (frustrace) spinů povrchových atomů, z čehož pak plyne rozdílné magnetické chování vzorků v matrici SiO_2 a vzorků čistých, tedy bez matrice SiO_2 .

6.2.3. FeCr₂O₄

Vzorky chromitu železnatého byly připraveny metodami co-precipitation (3.4.1.) a autocombustion (3.4.2.). Jako prekurzory byly použity dusičnan a chlorid chromitý a chlorid železnatý. Vzorky byly vyžihány pod rozdílnými redukčními atmosférami formovacího plynu: a) 7,5% H₂ : 92,5% Ar, b) 10% H₂ : 90% N₂ v teplotním rozsahu 800-900°C.

6.2.3.1. Rentgenová difrakce

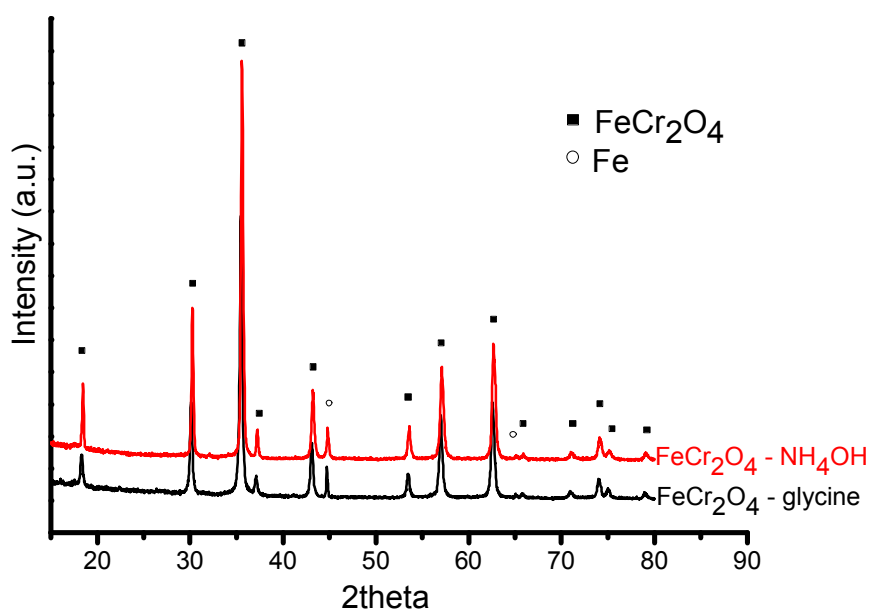
Vzorky chromitu železnatého vyžihané pod redukční atmosférou formovacího plynu a) 7,5% H₂ : 92,5% Ar při konečném tepelném zpracování v rozmezí teplot 800 až 900°C jsou zobrazeny na obrázku 100. a 101. Vzorky připravené pomocí autocombustion metody využívající jako prekurzory dusičnany byly vyžihány na teploty 800 a 900°C. Difraktogram vzorku zpracovaného při 800°C obsahuje spinelovou fázi jako majoritní, avšak s velkým množstvím nečistot tvořených oxidem železato-železitým a chromitým. Při vyšší teplotě se podařilo připravit vzorek s větším množstvím spinelové fáze vznikající na úkor přítomných oxidů kovů, ale vzorek stále obsahoval poměrně velké množství oxidů kovů. Další vzorky byly připraveny pomocí metody autocombustion s rozdílnými prekurzory: NH₄OH - dusičnany vycházely z dusičnanu chromitého a chloridu železnatého a NH₄OH - chloridy vycházely z chloridu chromitého a železnatého. První vzorek (vyžívající dusičnany jako prekurzory) byl nejprve vyžihán při teplotě 800°C a byl tvořen převážně spinelovou fází chromitu železnatého, zbylá část vzorku byla tvořena oxidem chromitým a železato-železitým. Při zvýšení teploty zpracování na 900°C byl výsledný materiál již tvořen z 99 % spinelovou fází. U druhého vzorku (vyžívající chloridy jako prekurzory) jsme dosáhli při této teplotě čisté spinelové fáze s velikostí částic kolem 33 ± 7 nm. Naopak při teplotě žihání 800°C dopadl tento vzorek ze všech připravených vzorků pod redukční atmosférou (7,5% H₂ : 92,5% Ar) nejhůře s obsahem spinelové fáze a nečistot (1 : 1). Použité metody pro přípravu chromitu železnatého poskytly jen minimální rozdíly ve velikostech částic i jejich distribuci.

Difrakční záznamy vzorků zpracovaných pod redukční atmosférou b) 10% H₂ : 90% N₂ zpracovány při konečné teplotě od 700 do 800°C jsou zobrazeny na obrázcích 102. a 103. Dusičnan chromitý a chlorid železnatý byly použity jako prekurzory pro přípravu chromitu železnatého, při teplotě žihání 700°C, k tvorbě spinelové fáze však nedocházelo. Vzorek obsahoval jen směs oxidu železato-železitého a chromitého a to u obou metod přípravy. S rostoucí teplotou docházelo k postupnému růstu podílu spinelové fáze a největšího množství chromitu železnatého bylo dosaženo pro vzorek připravený co-precipitation metodou při

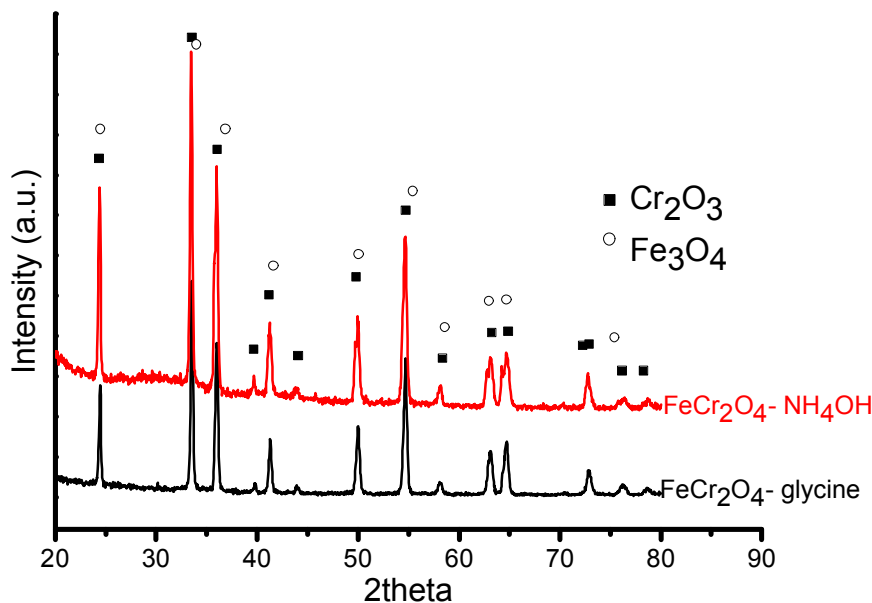
konečné teplotě zpracování 800°C. Nečistoty ve vzorku byly tvořeny již vyredukovaným železem, jehož množství úměrně rostlo s rostoucí teplotou zpracování. Vzorek připravený s pomocí autocombustion metody při 800°C obsahoval menší množství spinelové fáze než vzorek připravený s pomocí co-precipitation metody a minoritní fáze v tomto vzorku byla tvořena vyredukovaným železem, jehož množství úměrně rostlo s teplotou zpracování. Zajímavé je také porovnání těchto dvou metod z hlediska velikosti a distribuce nanočástic. Autocombustion metoda poskytuje spinel s velikostí částic kolem 24 nm s užší distribucí nanočástic v porovnání s co-precipitation metodou, která produkuje nanočástice o průměrné velikosti kolem 34 nm navíc s větším rozptylem částic.

Teplota zpracování (°C) / metoda přípravy	800/gly	800/NH ₄ OH
Velikost částic (nm)	24 ± 5	34 ± 7

Tab. 55. Velikost částic FeCr₂O₄ zpracovaných při 800°C pod redukční atmosférou formovacího plynu (10% H₂ : 90% N₂) vypočítaná z rentgenové difrakce



Obr. 100. XRD vzorku FeCr₂O₄ zpracovaného při teplotě 800°C pod redukční atmosférou formovacího plynu (10% H₂ : 90% N₂), vzorky byly připraveny metodami co-precipitation a autocombustion. FeCr₂O₄ - NH₄OH, označuje co-precipitation metodu a FeCr₂O₄ - glycine, označuje autocombustion metodu.



Obr. 101. XRD vzorku FeCr_2O_4 zpracovaného při teplotě 700°C pod redukční atmosférou formovacího plynu ($10\% \text{H}_2 : 90\% \text{N}_2$), vzorky byly připraveny metodami co-precipitation a autocombustion. $\text{FeCr}_2\text{O}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$, označuje co-precipitation metodu a $\text{FeCr}_2\text{O}_4 - \text{glycine}$, označuje autocombustion metodu.

Metody použité při přípravě spinelu chromitu železnatého poskytly rozdílné výsledky. V porovnání s co-precipitation metodou, autocombustion metoda poskytuje spinely s užší distribucí velikostí a s menší velikostí částic. Toho však bylo dosaženo na úkor čistoty vzorku, kdy se nám podařilo dosáhnout maximálního obsahu spinelové fáze ve vzorku kolem 90% .

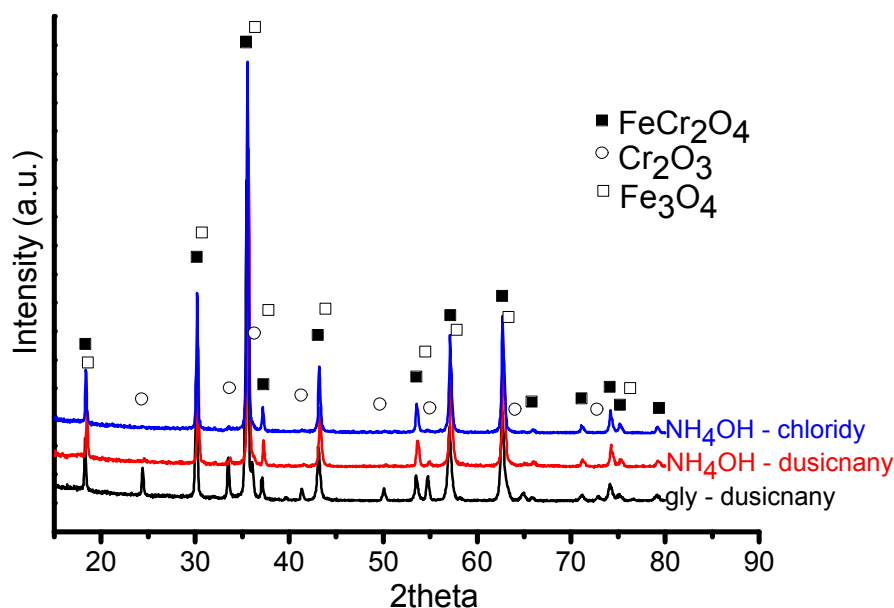
Z výsledků si můžeme všimnout, že složení redukční atmosféry pod kterou jsou vzorky žihány má velký význam na čistotu vzorku, jelikož jen u vzorků žiháných pod redukční atmosférou o složení $7,5\% \text{H}_2 : 92,5\% \text{Ar}$ bylo dosaženo čistého chromitu železnatého. Velkou roli také hraje žihání vzorku pod normální atmosférou na 800°C před samotným zpracováním pod atmosférou redukční. U prvních vzorků docházelo k žihání rovnou pod redukční atmosférou formovacího plynu za příslušné teploty a výsledné vzorky obsahovaly jen velmi malé množství spinelové fáze chromitu železnatého.

Teplota zpracování ($^\circ\text{C}$) / metoda přípravy / prekurzory	900/glycin/ dusičnany	900/ NH_4OH / dusičnany	900/ NH_4OH /chloridy
Velikost částic (nm)	32 ± 6	34 ± 10	33 ± 7
Mřížové parametry (Å)	8,39(1)	8,37(1)	8,38(7)

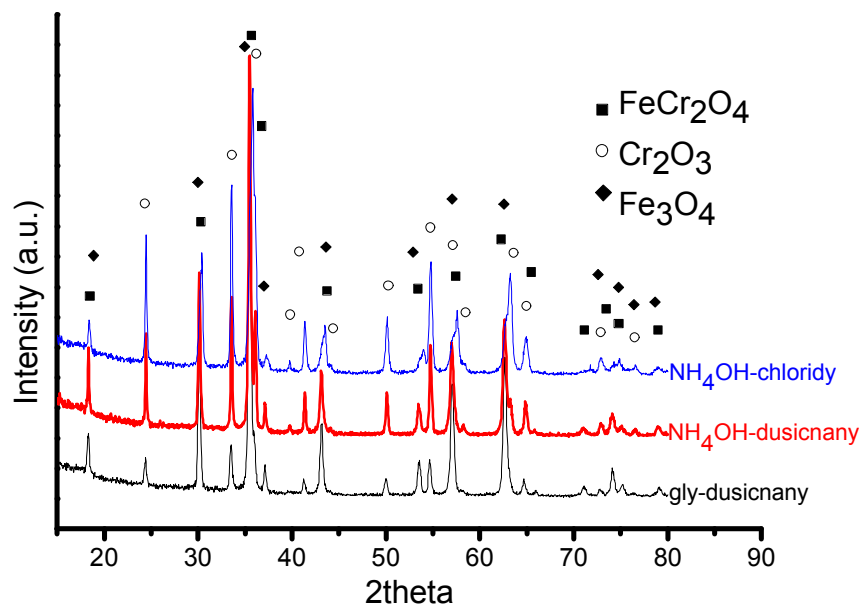
Tab. 56. Velikost částic FeCr_2O_4 zpracovaných při 900°C pod redukční atmosférou formovacího plynu ($7,5\% \text{H}_2 : 92,5\% \text{Ar}$) vypočítaná z rentgenové difrakce

Teplota zpracování (°C) / metoda přípravy / prekurzory	800/glycin/ dusičnany	800/NH ₄ OH/ dusičnany	800/NH ₄ OH/chloridy
Velikost částic (nm)	28 ± 3	31 ± 5	22 ± 5
Mřížové parametry (Å)	8,32(1)	8,39(7)	8,39(1)

Tab. 57. Velikost částic FeCr₂O₄ zpracovaných při 800°C pod redukční atmosférou formovacího plynu (7,5% H₂ : 92,5% Ar) vypočítaná z rentgenové difrakce



Obr. 102. XRD vzorku FeCr₂O₄ zpracovaného při teplotě 900°C pod redukční atmosférou formovacího plynu (7,5% H₂ : 92,5% Ar); vzorky byly připraveny metodami co-precipitation a autocombustion. NH₄OH - chloridy, označuje co-precipitation metodu, kde byly použity jako prekurzory chloridy, NH₄OH - dusičnany, označuje co-precipitation metodu, kde byly použity jako prekurzory dusičnan chromitý a chlorid železnatý a gly – dusičnany, označuje co-precipitation metodu, kde byly jako prekurzory použila dusičnan chromitý a chlorid železnatý.



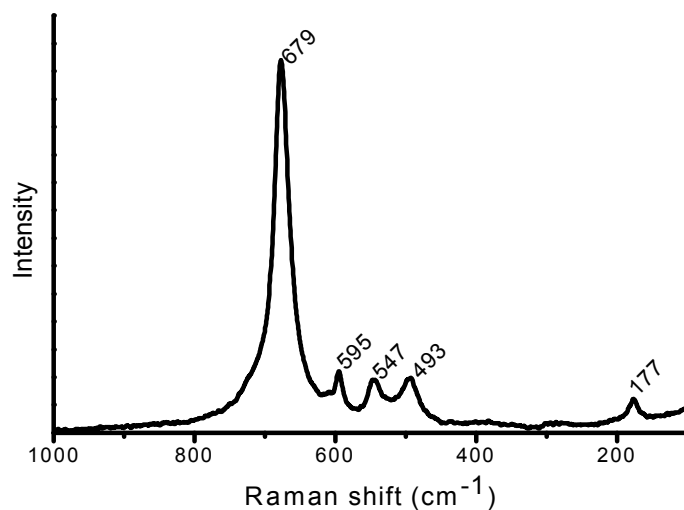
Obr. 103. XRD vzorku FeCr_2O_4 zpracovaného při teplotě 800°C pod redukční atmosférou formovacího plynu (7,5% H_2 : 92,5% Ar); vzorky byly připraveny metodami co-precipitation a autocombustion. NH_4OH - chloridy, označuje co-precipitation metodu, kde byly použity jako prekurzory chloridy, NH_4OH - dusičnany, označuje co-precipitation metodu, kde byly použity jako prekurzory dusičnan chromitý a chlorid železnatý a gly – dusičnany, označuje co-precipitation metodu, kde byly jako prekurzory použity dusičnan chromitý a chlorid železnatý.

6.2.3.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie

Připravený chromit železnatý patří to prostorové grupy $O_h^7 (Fd3m)$. Výsledek potvrdil závěry získané z RTG difrakce, kdy pro přípravu čistého chromitu železnatého jsou ideální podmínky: žíhání pod atmosférou formovacího plynu o složení 7,5 % Ar : 92,5 % H_2 a při teplotě žíhání 900°C při použití metody co-precipitation. Významné jsou také použité prekurzory ve formě chloridů a samozřejmě žíhání nejprve pod normální atmosférou a až poté pod atmosférou redukční formovacího plynu.

Symetrie	Raman shift (cm^{-1})
$F_{2g}(3)$	177 w
E_g	493 m
$F_{2g}(2)$	547 m
$F_{2g}(1)$	595 m
A_{1g}	679 s

Tab. 58. Hodnoty získané z Ramanovy spektroskopie pro vzorek FeCr_2O_4 zpracovaný při konečné teplotě 900°C , co-precipitation metodou, kdy jako prekurzory byly použity chloridy



Obr. 104. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro FeCr_2O_4 zpracovaného při 900°C , co-precipitation metodou, kdy byly jako prekurzory použity chloridy

Ve spektru bylo nalezeno šest píků pro danou spinelovou fázi. Aktivní módy $F_{1u}(2)$ a $F_{1u}(1)$ tvoří široké pásy, které mají dvě lokální minima, a proto dochází k pozorování šesti píků u chromitu železnatého.

Symetrie	wavenumber (cm^{-1})
$F_{1u}(4)$	168 w
$F_{1u}(3)$	405 w
$F_{1u}(2)$	477 m
$F_{1u}(2)$	524 m
$F_{1u}(1)$	602 m
$F_{1u}(1)$	631 m

Tab. 59. Hodnoty získané z Infračervené spektroskopie pro vzorek FeCr_2O_4 zpracovaný při konečné teplotě 900°C , co-precipitation metodou, kdy jako prekurzory byly použity chloridy

6.2.4. NiCr₂O₄

Chromit nikelnatý se nepodařilo připravit metodou sol-gel v dostatečné čistotě, proto byla použita pro přípravu metoda alternativní. Vzorek chromitu nikelnatého byl připraven pomocí autocombustion metody (3.4.2.). Jako prekurzory byly použity nonahydrát dusičnanu chromitého, hexahydrát chloridu chromitého, hexahydrát dusičnanu nikelnatého a hexahydrát chloridu nikelnatého. Konečné tepelné zpracování bylo provedeno v rozsahu teplot 600 - 1000°C.

6.2.4.1. Rentgenová difrakce

Na difrakčním záznamu vzorků (obr. 105. a 106.) chromitu nikelnatého si lze povšimnout vlivu typu prekurzoru na prostorové uspořádání spinelu. Vzorek připravený z dusičnanu nikelnatého a chromitého je tvořen tetragonálně deformovaným spinelem s prostorovou grupou $I4_1/amd$ a vzorek připravený z chloridu chromitého a nikelnatého je tvořen kubickou spinelovou fází s prostorovou grupou $Fd3m$ bez vlivu tepelného zpracování na změnu prostorového uspořádání.

Vzorky připravené pomocí dusičnanů jako prekurzorů obsahují majoritní podíl chromitu nikelnatého v teplotním rozsahu od 700 do 1000°C, ale pouze vzorek zpracovaný při konečné teplotě 900°C obsahuje čistou spinelovou fází. Ostatní vzorky obsahují různé množství nečistot tvořených oxidem chromitým a nikelnatým. V celém teplotním rozsahu zpracování tedy od 700 do 1000°C je vzorek tvořen tetragonálně deformovaným spinelem.

Vzorky připravené pomocí chloridů jako prekurzorů obsahují majoritní podíl chromitu nikelnatého při teplotách zpracování 700, 800 a 900°C. Při teplotách 700 a 900°C je vzorek tvořen čistou spinelovou fází. U vzorku vyžíhaného na konečnou teplotu 800°C je přítomná majoritní fáze chromitu nikelnatého, ale také nečistoty ve formě oxidu chromitého a nikelnatého. To je zřejmě způsobeno způsobem přípravy, kdy došlo k samovznícení a velká část vzorku se dostala mimo reakční aparaturu. To způsobilo změnu poměru mezi kationty mědi a chromu, s následným vznikem nečistot při konečném žíhání vzorku. Vzorky připravené tímto postupem jsou tvořeny při všech teplotách zpracování kubickou spinelovou fází.

S postupným růstem teploty zpracování docházelo i k postupnému zúžování difrakčních píků, což je způsobeno růstem velikostí nanokrystalů NiCr₂O₄. Velikost částic (tab. 60. a 61.) získaná ze Scherrerova vztahu se pohybuje v rozsahu 21 – 38 nm v závislosti na teplotě

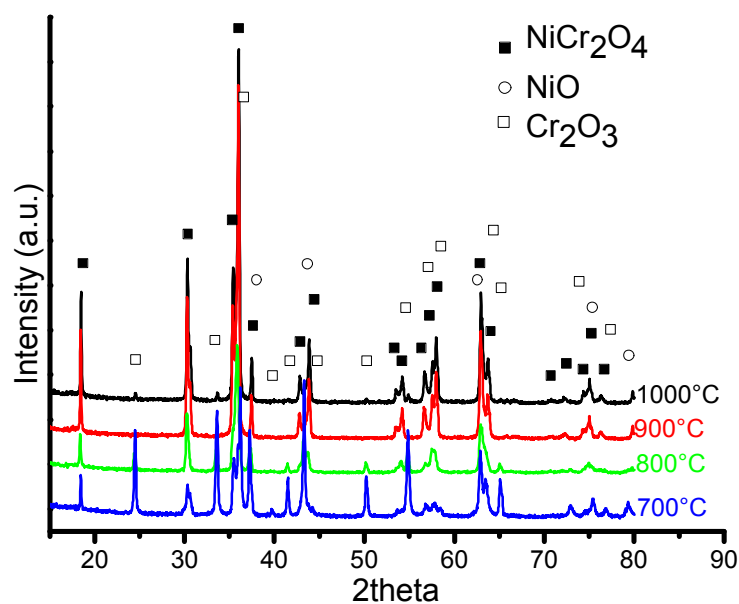
zpracování a typu použitého prekurzoru. Typ použitého prekurzoru se nakonec ukázal jako málo významný v souvislosti s velikostí částic.

Teplota zpracování (°C)	700	800	900	1000
Velikost částic (nm)	23 ± 10	25 ± 7	26 ± 10	38 ± 6
Mřížové parametry a,b (Å)	5,80(2)	5,80(2)	5,85(4)	5,83(5)
Mřížové parametry c (Å)	8,57(4)	8,49(4)	8,45(1)	8,45(1)

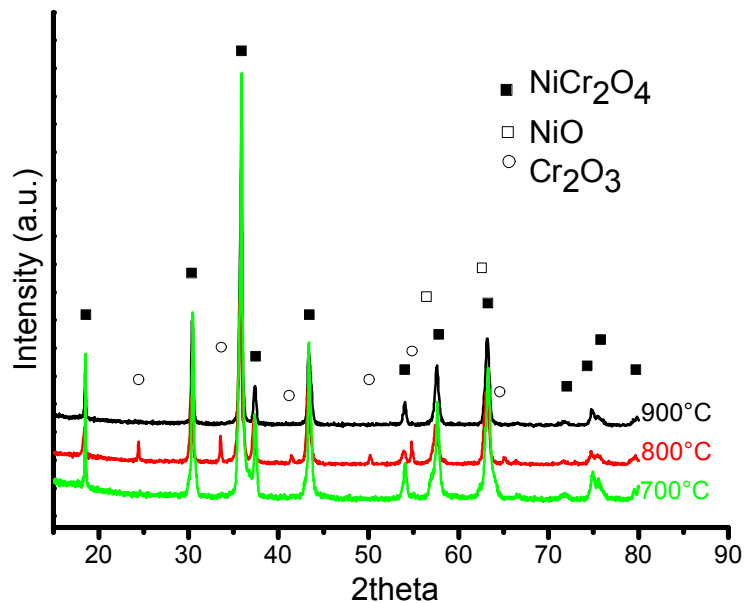
Tab. 60. Velikost částic NiCr₂O₄ získaná z RTG připravených s využitím dusičnanů jako prekurzorů při syntéze

Teplota zpracování (°C)	700	800	900
Velikost částic (nm)	21 ± 5	28 ± 5	37 ± 11
Mřížové parametry (Å)	8,31(2)	8,33(6)	8,32(3)

Tab. 61. Velikost částic NiCr₂O₄ získaná z RTG připravených s využitím chloridů jako prekurzorů při syntéze



Obr. 105. XRD vzorku NiCr₂O₄ zpracovaného při teplotách 700 - 1000°C připravených s využitím dusičnanů jako prekurzorů při syntéze



Obr. 106. XRD vzorku NiCr_2O_4 zpracovaného při teplotách 700 - 900°C připravených s využitím chloridů jako prekurzorů při syntéze

6.2.4.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie

Z RTG bylo zjištěno, že chromit nikelnatý může být považován za tetragonálně deformovaný kubický spinel s prostorovou grupou $I4_1/amd$, když se jako prekurzory u metody autocombustion použijí dusičnany. S pomocí korelačních tabulek lze zjistit aktivní módy v tetragonálně deformovaném spinelu (D_{4h}):

$$2A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + A_{2g}(in) + 3B_{2g}(R) + 4E_g(R) + 5A_{2u}(4*IR) + 7E_u(6*IR) + 2A_{1u}(in) + 4B_{1u}(in) + 2B_{2u}(in)$$

V Ramanově spektroskopii mají mít tetragonálně deformované chromity nikelnaté podle předpovědi 10 aktivních módů $2A_{1g}$, B_{1g} , $3B_{2g}$ a $4E_g$.

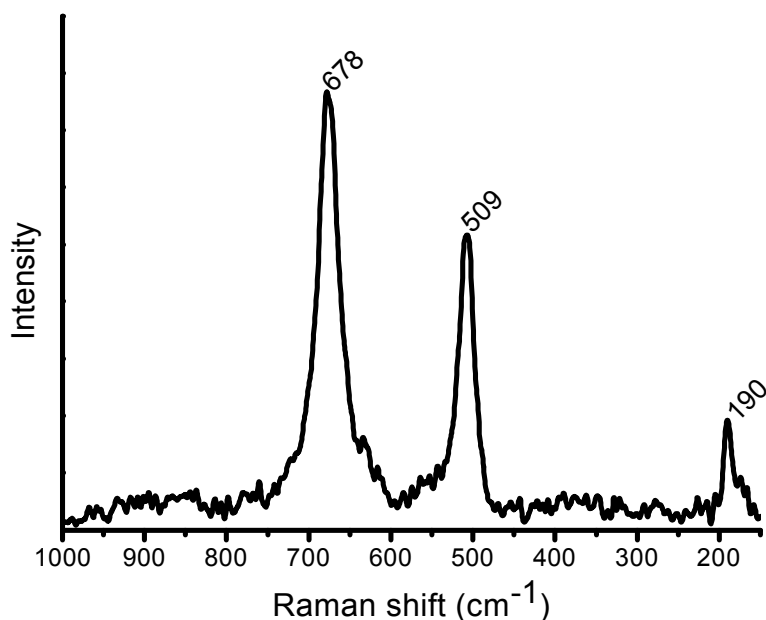
Naopak vzorek chromitu nikelnatého lze považovat za spinel s kubickou strukturou patřící to prostorové grupy $O_h^7(Fd3m)$, když se jako prekurzory u metody autocombustion použijí chloridy. S pomocí faktor grupové analýzy lze předpovědět následující aktivní módy v chromitech:

$$A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g}(in) + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u}(in) + 2E_u(in) + 4F_{1u}(IR) + 2F_{2u}(in)$$

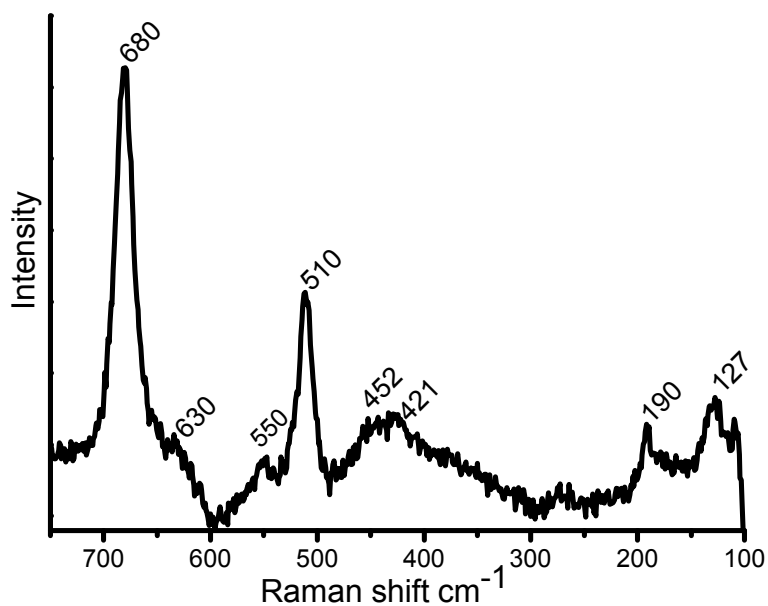
V Ramanově spektroskopii má mít chromit s kubickou strukturou podle předpovědi 5 aktivních módů A_{1g} , E_g a $3F_{2g}$ (tab. 62.).

Vlivem Jahn-Tellerova efektu dochází ke snížení symetrie z kubické na tetragonální. To způsobuje rozštěpení aktivních módů F_{2g} a E_g a dojde k nárůstu aktivních módů u vzorku s nižší symetrií.

Vzorek chromitu nikelnatého s kubickou strukturou ukazuje jen tři píky. Méně intenzivní $F_{2g}(2)$ se zřejmě nachází skrytá na pozadí spektra, které je poměrně nečisté a E_g vibrace se nalézá vedle intenzivní vibrace $F_{2g}(1)$ a tvoří společně širší vibrační pás. Toto bylo již pozorováno i u jiných chromitů. Spektrum chromitu s tetragonálně deformovanou strukturou obsahuje osm píků, které vypovídají o jiném strukturálním uspořádání. Na základě RTG difrakce a Ramanovy spektroskopie lze říci, že typ prekursoru u použité metody ovlivňuje prostorové uspořádání chromitu nikelnatého.



Obr. 107. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro $NiCr_2O_4$ zpracovaného při $900^\circ C$ s chloridy použitými jako prekursor



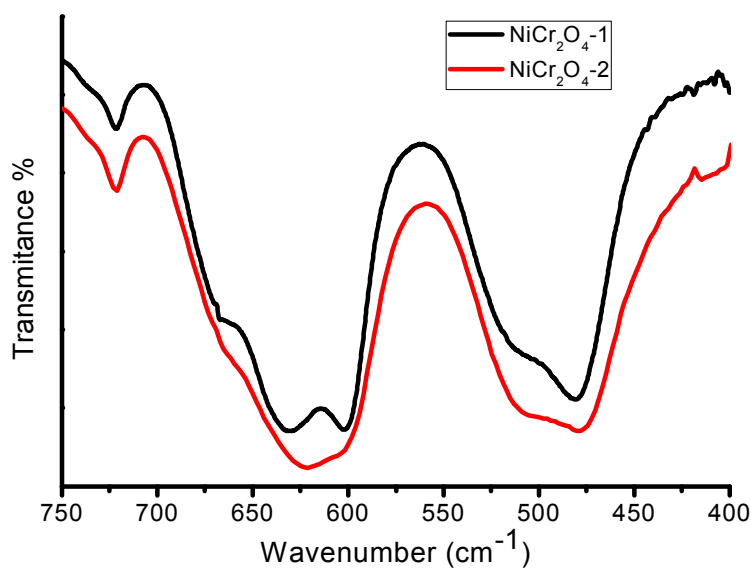
Obr. 108. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro NiCr_2O_4 zpracovaného při 900°C s dusičnany použitými jako prekurzory

Symetrie	Raman shift(cm^{-1})/ NiCr_2O_4 -1	Raman shift (cm^{-1})/ NiCr_2O_4 -2
$F_{2g}(3)$	127 s	-
$F_{2g}(3)$	190 m	190 s
$F_{2g}(2), E_g$	421 s	-
$F_{2g}(2), E_g$	452 sh	-
$F_{2g}(2)$	510 w	509 s
$F_{2g}(1)$	550 w	-
$F_{2g}(1)$	630 m	-
A_{1g}	680 s	678 m

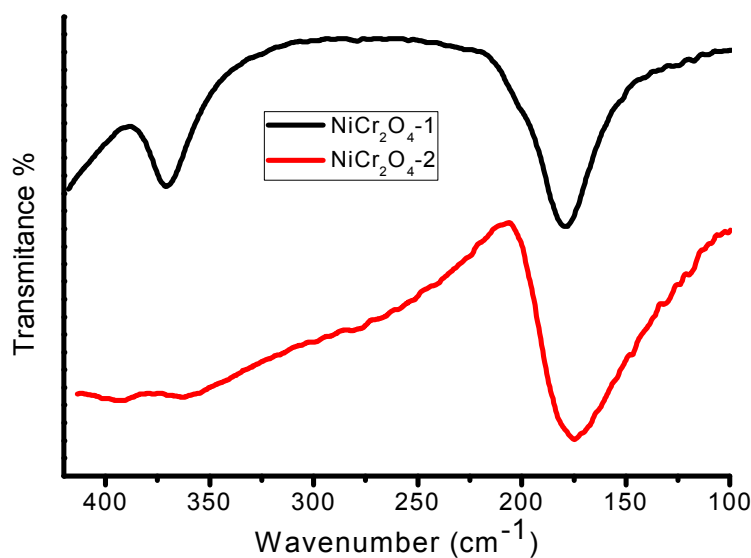
Tab. 62. Hodnoty získané z Ramanovy spektroskopie měřený pro NiCr_2O_4 zpracovaného při 900°C , kdy NiCr_2O_4 -1 znamená prekurzory ve formě dusičnanů a NiCr_2O_4 -2 znamená prekurzory ve formě chloridů

Chromit nikelnatý s tetragonálně deformovanou strukturou má v Infračerveném spektru podle předpovědi 10 aktivních módů, naproti tomu chromit nikelnatý s kubickou strukturou má v Infračerveném spektru 4 aktivní módy. Na obr. 109. a 110. lze pozorovat štěpení F_{1u} aktivního módu při změně prostorového uspořádání na A_{2u} a E_u . Ve spektrálním regionu $100 - 750 \text{ cm}^{-1}$ má kubický chromit odezvu ve formě 4 píků a tetragonálně deformovaný 6 píků.

Toto je v souladu s předchozími výsledky, které také poskytly informace o změně struktury vlivem použitých prekurzorů.



Obr. 109. Záznam z Infračervené spektroskopie měřený v regionu 750 - 400 cm⁻¹ pro NiCr₂O₄ zpracovaného při 900°C, kdy NiCr₂O₄-1 znamená prekurzory ve formě dusičnanů a NiCr₂O₄-2 znamená prekurzory ve formě chloridů



Obr. 110. Záznam z Infračervené spektroskopie měřený v regionu 100 - 450 cm⁻¹ pro NiCr₂O₄ zpracovaného při 900°C, kdy NiCr₂O₄-1 znamená prekurzory ve formě dusičnanů a NiCr₂O₄-2 znamená prekurzory ve formě chloridů

Symetrie	wavenumber (cm ⁻¹)/NiCr ₂ O ₄ -1	wavenumber (cm ⁻¹)/NiCr ₂ O ₄ -2
F _{1u} (4)	180 m	179 w
F _{1u} (3)	370 w	476 m
F _{1u} (2)	478 m	-
F _{1u} (2)	507 m	509 sh
F _{1u} (1)	604 m	-
F _{1u} (1)	624 m	630 m

Obr. 63. Hodnoty získané z Infračervené spektroskopie měřený pro NiCr₂O₄ zpracovaného při 900°C, kdy NiCr₂O₄-1 znamená prekuzory ve formě dusičnanů a NiCr₂O₄-2 znamená prekuzory ve formě chloridů

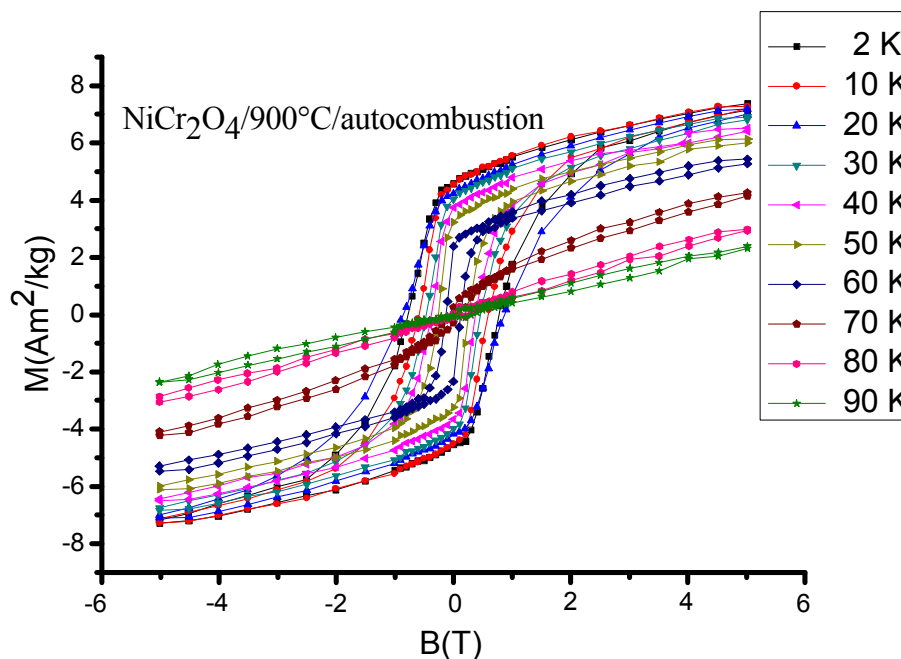
6.2.4.3. Magnetická měření

6.2.4.3.1. Závislost magnetizace na vnějším magnetickém poli

Magnetizační křivky (obr. 111.) byly měřeny u vzorku s tetragonální strukturou zpracovaného při konečné teplotě 900°C při teplotách měření 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 a 90 K. Vzorek při všech teplotách měření kromě 90 K vykazoval hysterezi, která je symetrická podle počátku. Hodnoty saturační magnetizace se nacházely v rozsahu 2,4 – 7,4 Am²/kg v závislosti na teplotě měření. Po odstranění magnetického pole byly získány hodnoty remanentní magnetizace, jejichž výsledky začínají na hodnotě 0,3 Am²/kg při 70 K a končí na 4,6 Am²/kg při 2 K. Posledními hodnotami, které byly z hysterezní smyčky získány jsou hodnoty koercivity v rozsahu 56,7 až 764,8 mT v závislosti na teplotě měření. Jednotlivé hodnoty získané z magnetizační křivky se nacházejí v tab. 64.

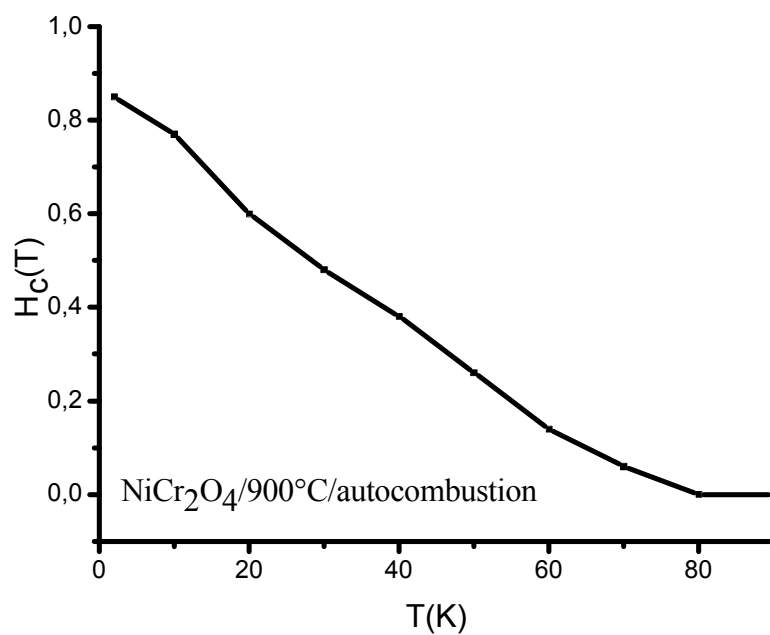
Teplota měření (K)	2	10	30	50	70	90
Saturační magnetizace (Am ² /kg)	7,36	7,29	6,89	6,11	4,23	2,36
Remanentní magnetizace (Am ² /kg)	4,59	4,54	4,01	3,15	0,25	-
Koercitivní pole (mT)	764,8	592,7	868,5	259,9	58,7	-

Tab. 64. Hodnoty magnetických vlastností pro vzorek zpracovaný při konečné teplotě 900°C získané z měření magnetizačních křivek

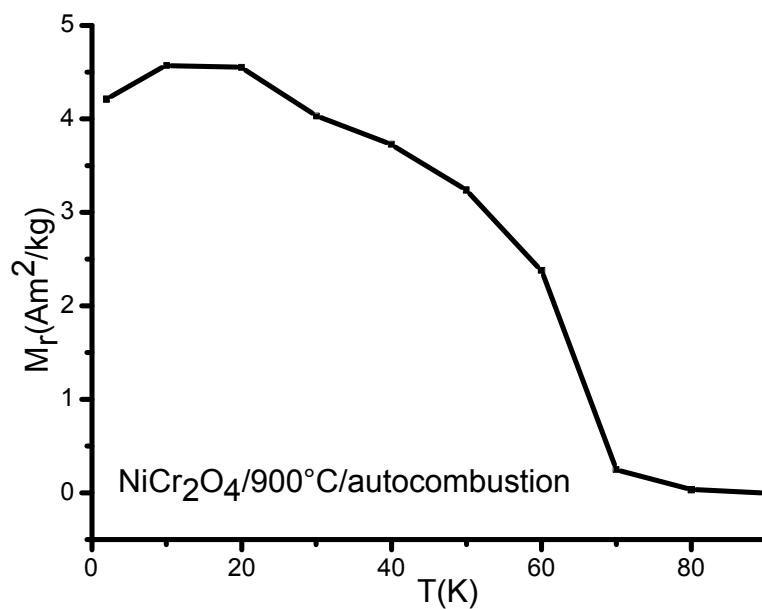


Obr. 111. Hysterezní křivky vzorku zpracovaného při 900°C, kdy byly použity dusičnany jako prekurzory, při teplotách měření 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 a 90 K

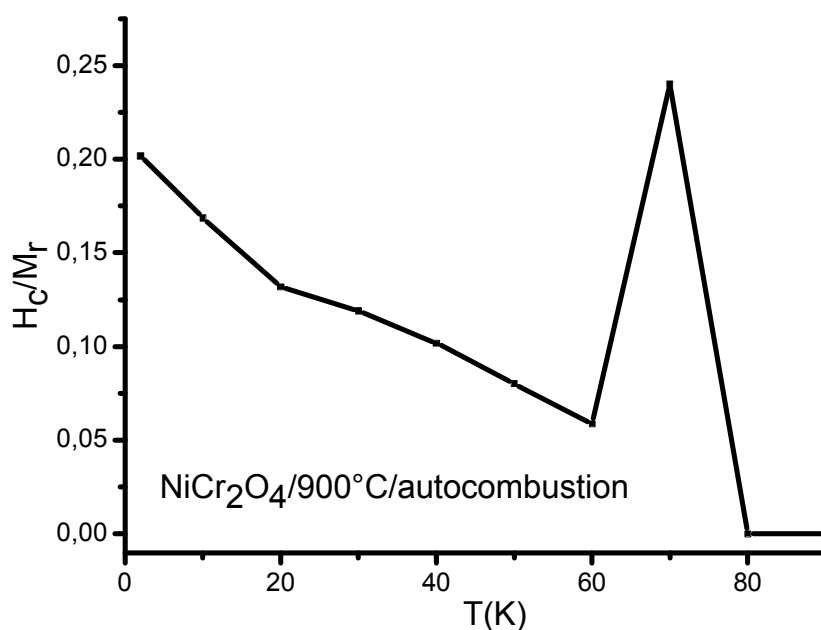
Teplotní závislosti koercivity a remanentní magnetizace jsou zobrazeny na obrázcích 112. a 113. Při teplotách blízkých 90 K se remanentní magnetizace nacházela kolem nuly s postupným klesáním teploty až na teplotu 80 K, kdy docházelo k postupnému zvyšování těchto hodnot. Dosažením teploty 70 K nastalo skokové zvýšení remanentní magnetizace, kdy tento skokový nárůst pokračoval až do teploty 20 K. Skokový nárůst při 70 K je spojený s postupným magnetickým uspořádáním spinelové fáze až do teploty 20 K. Při této teplotě je spinel již magnetický uspořádaný, což potvrdilo i ZFC-FC měření. Pod teplotou 20 K již ke zvyšování remanentní magnetizace nedocházelo z důvodu již zmíněného magnetického uspořádání spinelu. Hodnoty koercivity téměř lineárně rostly s klesající teplotou, což je spojeno s tzv. zamrznutím magnetických momentů ve směru snadné magnetizace s následnou větší hodnotou koercivity. Shrnutím výsledků měření remanentní magnetizace a koercivity byl získán obrázek 113., který zobrazuje závislost poměru H_c/M_r na teplotě. Můžeme si povšimnout maxima teploty v oblasti 70 K, které je způsobeno skokovým růstem remanentní magnetizace, což je opět způsobeno zamrznutím magnetického momentu částic do směru snadné magnetizace.



Obr. 112. Závislost koercivity na teplotě vzorku zpracovaného při 900°C, kdy byly použity dusičnany jako prekurzory



Obr. 113. Závislost remanentní magnetizace na teplotě vzorku zpracovaného při 900°C, kdy byly použity dusičnany jako prekurzory



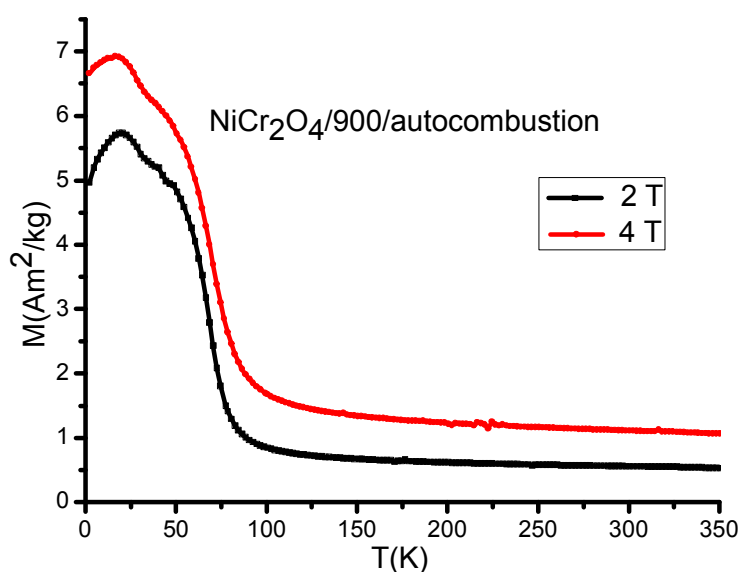
Obr. 114. Závislost H_c/M_r na teplotě vzorku zpracovaného při 900°C, kdy byly použity dusičnany jako prekurzory

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

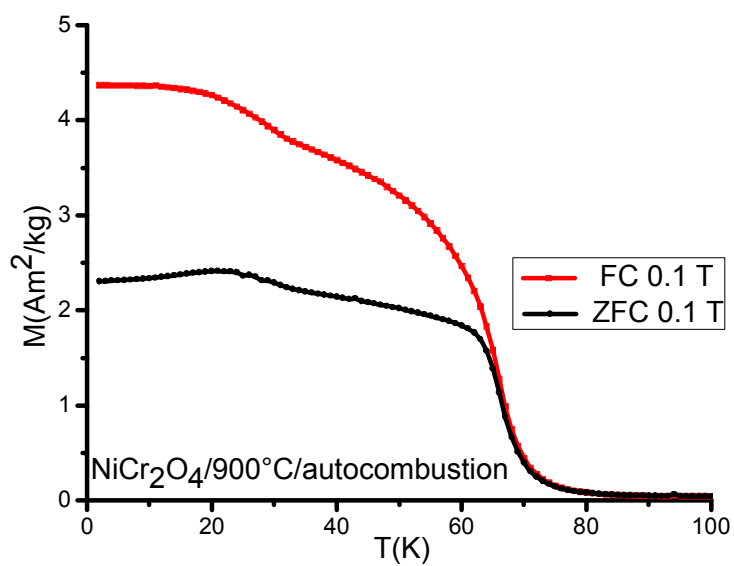
Průběh teplotních závislostí magnetizace vzorku tetragonálně deformovaného spinelu s prostorovou grupou $I4_1/amd$ v režimech ZFC a FC v magnetickém poli 0,1 a 1 T jsou zobrazeny na obrázcích 115. až 117. FC křivky všech vzorků saturují při nízkých teplotách, což svědčí o přítomnosti nezanedbatelných interakcí mezi částicemi, ze kterých je vzorek složen. K rozdělení ZFC-FC křivek došlo při teplotě 76 K pro vzorek zpracovaný při teplotě 1000°C a při teplotě 71 K pro vzorek zpracovaný při teplotě 900°C a hodnoty teplot blokace ZFC křivky se nacházely při teplotě 22 K pro vzorek zpracovaný při 900°C a při teplotě 66 K pro vzorek zpracovaný při teplotě 1000°C. Teploty blokace jednotlivých vzorků se lišily v závislosti na teplotě zpracování a s tím související velikosti částic. Navíc vzorky byly měřeny v rozdílném poli 0,1 T pro vzorek zpracovaný při 900°C a 1 T pro vzorek zpracovaný při 1000°C, což ovlivňuje konečný výsledek. Vzorky vykazují rozdíly mezi teplotami T_B a T_{irre} , což je zřejmě způsobené poměrně velkou distribucí ve velikostech částic v jednotlivých vzorcích. Při spojení výsledků hysterezní křivky a ZFC-FC měření můžeme říci, že vzorky

chromitu měďnatého s tímto uspořádáním se nacházely při magnetickém uspořádání ve feromagnetickém stavu.

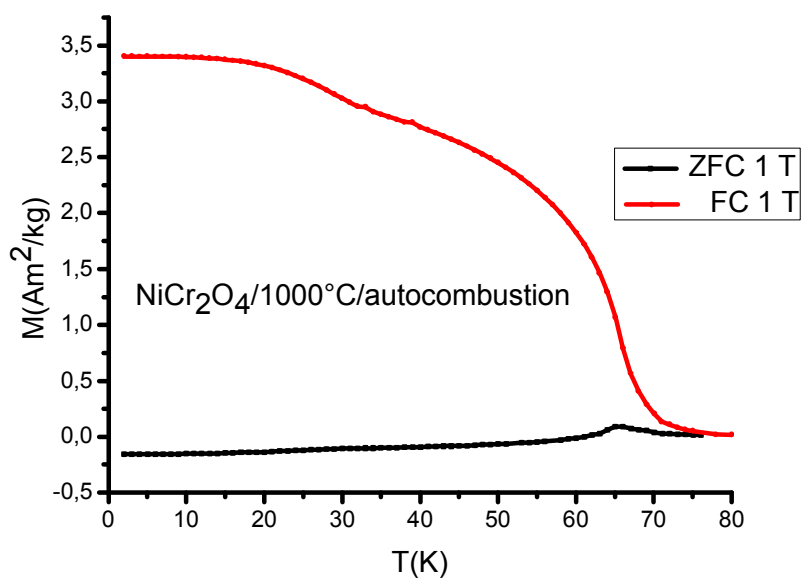
Teplotní závislost magnetizace při 2 a 4 T byla měřena pro vzorek zpracovaný při teplotě 900°C (obr. 115.), kdy s klesající teplotou docházelo k postupnému růstu magnetizace až do magnetické saturace při 18 K (4 T) a 19 K (2 T) v závislosti na velikosti aplikovaného magnetického pole. Vývoj křivky s teplotou odpovídá vývoji typickému pro systém s nezanedbatelnými mezičásticovými interakcemi. Hodnoty saturace se pohybují v rozmezí 5,7 – 18,2 Am²/kg v závislosti na velikosti aplikovaného magnetického pole.



Obr. 115. Závislost magnetizace na teplotě při 2 a 4 T vzorku zpracovaného při 900°C, kdy byly dusičnany použity jako prekurzory



Obr. 116. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 0,1 T vzorku zpracovaného při 900°C, kdy byly dusičnany použity jako prekurzory



Obr. 117. Teplotní závislost ZFC-FC magnetizace při 1 T vzorku zpracovaného při 1000°C, kdy byly dusičnany použity jako prekurzory

6.2.5. MnCr₂O₄

Vzorky chromitu manganatého byly připraveny metodami co-precipitation (3.4.1.) a autocombustion (3.4.2.). Jako prekurzory byly použity dusičnan nebo chlorid chromitý a chlorid manganatý. Vzorky byly vyžihány pod rozdílnými redukčními atmosférami formovacího plynu: a) 7,5% H₂ : 92,5% Ar, b) 10% H₂ : 90% N₂ na teploty 800 a 900°C.

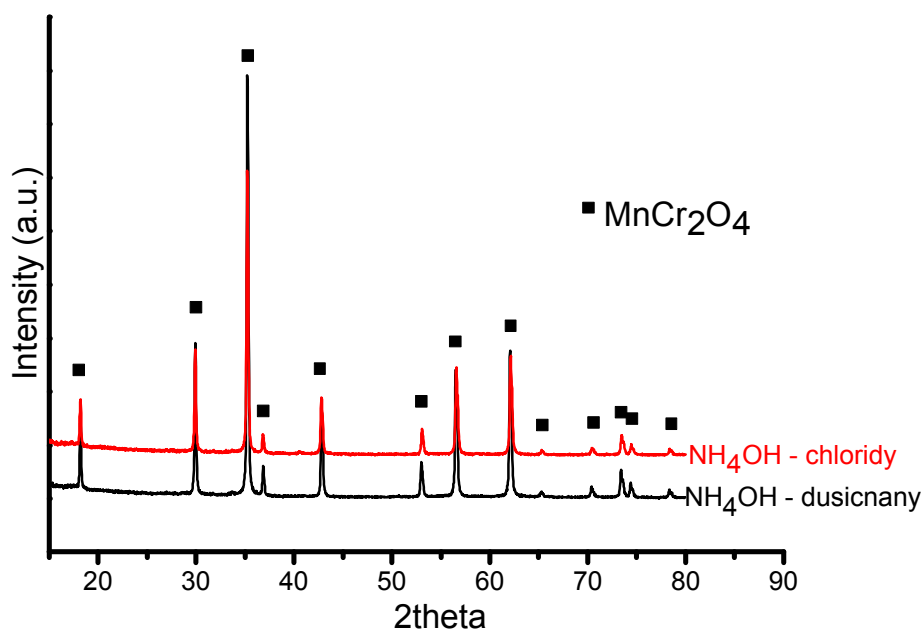
6.2.5.1. Rentgenová difrakce

Naměřené difrakční záznamy vzorků zpracovaných pod redukční atmosférou a) 7,5% H₂ : 92,5% Ar při konečné teplotě zpracování 900°C jsou zobrazeny na obrázku 118. Označení vzorků NH₄OH – chloridy znamená, že prekurzory použité pro přípravu byl chlorid manganatý a chromitý. U vzorku označeného NH₄OH – dusičnany byly použity jako prekurzory: dusičnan chromitý a chlorid manganatý. Vzorky zpracované při teplotě 900°C obsahují čistou spinelovou fázi chromitu manganatého bez ohledu na typ prekurzoru. Pod stejnou redukční atmosférou, při teplotě zpracování 800°C vzorky již obsahovaly značné množství oxidů příslušných kovů a spinelovou fázi jen jako minoritní složku. Naopak při teplotách nad 900°C docházelo již k torbě čistého manganu. Můžeme se všimnout zajímavého vlivu typu prekurzorů na velikost a distribuci nanočástic. Vzorek připravený z dusičnanu chromitého a chloridu manganatého obsahuje nanočástice o průměrné velikosti kolem 36 ± 5 nm a vzorek připravený z chloridu chromitého a manganatého obsahuje nanočástice o průměrné velikosti částic kolem 30 ± 10 nm při stejné teplotě zpracování. Pro přípravu spinelu byla použita i metoda autocombustion, avšak chromit manganatý byl ve výsledku vždy připraven jen jako minoritní fáze.

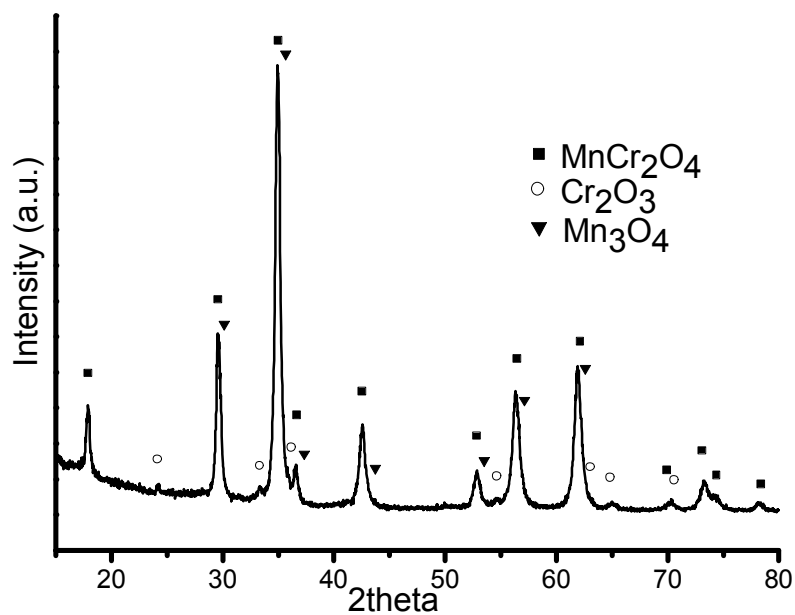
Difrakční záznamy vzorků zpracovaných pod redukční atmosférou b) 10% H₂ : 90% N₂ při konečné teplotě zpracování 800°C jsou zobrazeny na obrázku 119. V závislosti na metodě přípravy bylo dosaženo různých hodnot v čistotě připravených vzorků. Množství spinelové fáze u autocombustion metody se pohybuje kolem 70 % a pro co-precipitation metodu kolem 80 %. Zbylé fáze obsažené ve vzorcích náleží oxidu chromitému, manganato-manganitému a manganitému. Tato teplota zpracování je ideální teplotou pro dosažení chromitu manganatého jako majoritní fázi ve vzorku. U vzorků zpracovaných při nižších teplotách tvořily oxidy příslušných kovů majoritní fáze a spinel byl obsažen jen ve velmi malém množství. Naopak při teplotách nad 800°C již docházelo k tvorbě čistého manganu. Metoda přípravy ovlivnila i velikost a distribuci nanočástic. Spinel připravený s pomocí autocombustion metody byl

složen z nanočástic o průměrné velikosti částic 16 ± 3 nm a spinel připravený co-precipitation metodou obsahoval částice s průměrnou velikostí 22 ± 3 nm (tab. 65.).

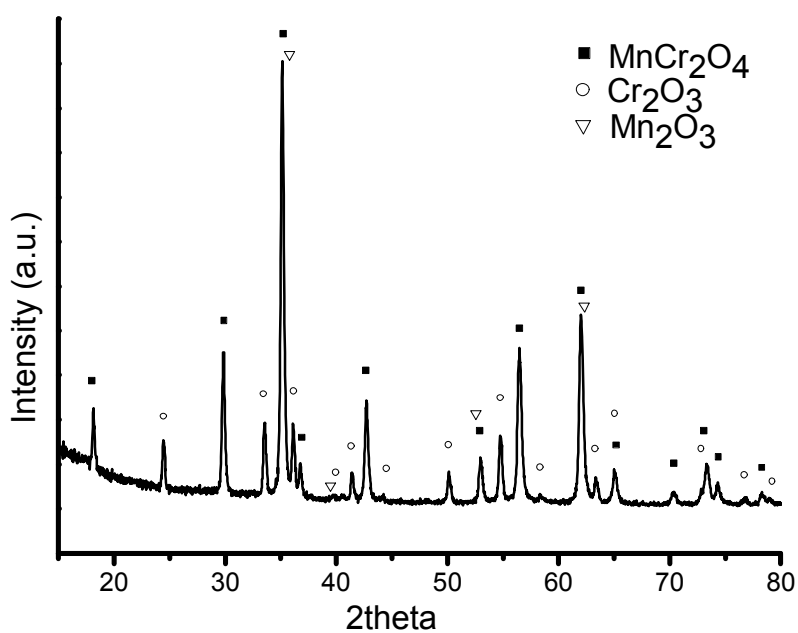
Z výsledků si můžeme všimnout, že složení redukční atmosféry, pod kterou byly vzorky žihány má zásadní vliv na čistotu spinelové fáze, jelikož jen u vzorků žihaných pod redukční atmosférou o složení a) 7,5% H_2 : 92,5% Ar bylo dosaženo čistého chromitu manganatého. Velkou roli také hrálo žihání vzorku pod normální atmosférou na teplotu $800^\circ C$ před samotným zpracováním pod atmosférou redukční. U prvních vzorků docházelo k tepelnému zpracování ihned pod redukční atmosférou formovacího plynu. Ve výsledku vzorky obsahovaly jako majoritní fázi oxidy příslušných kovů a jen velmi malé množství spinelové fáze chromitu manganatého, a proto poté docházelo k žihání vzorků nejprve pod normální atmosférou a teprve poté následovalo žihání pod atmosférou redukční.



Obr. 118. XRD vzorku $MnCr_2O_4$ zpracovaného při teplotě $900^\circ C$ pod redukční atmosférou formovacího plynu (7,5% H_2 : 92,5% Ar), vzorky byly připraveny metodou co-precipitation. NH_4OH – chloridy, označuje co-precipitation metodu, která použila jako prekurzory chloridy a NH_4OH – dusičnany, označuje co-precipitation metodu, která použila jako výchozí prekurzory dusičnan chromitý a chlorid manganatý



Obr. 119. XRD vzorku MnCr_2O_4 zpracovaného při teplotě 800°C pod redukční atmosférou formovacího plynu ($10\% \text{N}_2 : 90\% \text{H}_2$), vzorek byl připraven metodou autocombustion s použitím chloridu manganatého a dusičnanu chromitého jako prekurzorů



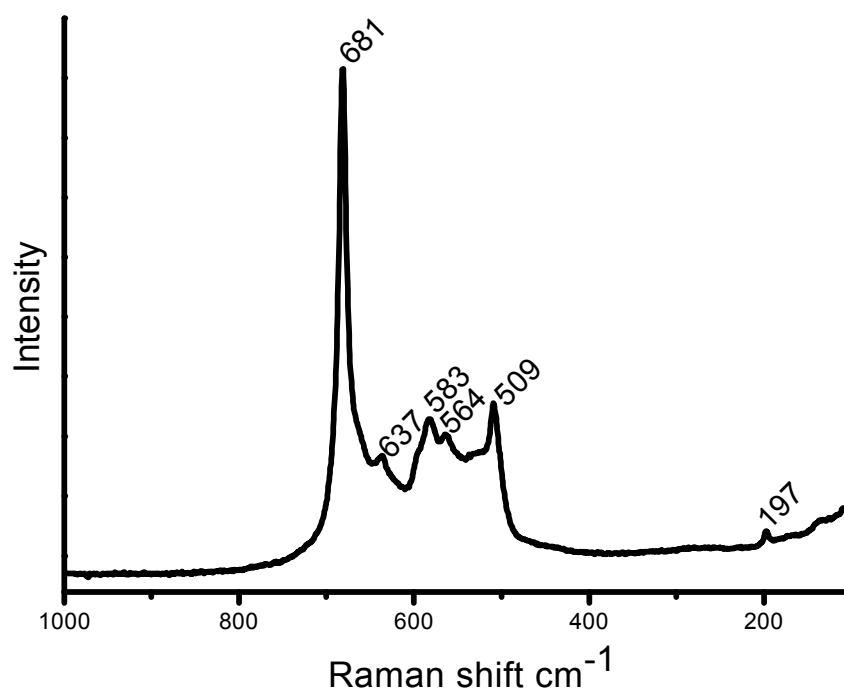
Obr. 120. Difraktogram vzorku MnCr_2O_4 zpracovaného při konečné teplotě 800°C pod redukční atmosférou formovacího plynu ($10\% \text{N}_2 : 90\% \text{H}_2$), vzorek byl připraven metodou co-precipitation s použitím chloridu manganatého a dusičnanu chromitého jako prekurzorů

Teplota zpracování (°C) / metoda přípravy / prekurzory	800/gly	800/NH ₄ OH	900/NH ₄ OH/ dusičnany	900/NH ₄ OH/ chloridy
Velikost částic (nm)	16 ± 3	22 ± 8	36 ± 5	30 ± 10
Mřížové parametry (Å)	8,47(5)	8,46(2)	8,45(6)	8,45(2)

Tab. 65. Velikost částic MnCr₂O₄ vypočítaná z rentgenové difrakce

6.2.5.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie

S pomocí RTG difrakce bylo zjištěno, že chromit manganatý patří mezi normální spinely s kubickou strukturou patřící to prostorové grupy $O_h^7 (Fd3m)$. Chromit manganatý zpracovaný při teplotě 900°C s pomocí co-precipitation metody, kdy byly jako prekurzory použitý chloridy, byl měřen ve spektrálním regionu 100 - 1000 cm⁻¹. Ve spektrálním záznamu vzorku bylo nalezeno všech pět aktivních módů pro spinelovou strukturu chromitu manganatého (tab. 66.), navíc se ve spektru objevil pík F_{2g}(2), který patří oxidu chromitému. Ze získaných výsledků RTG difrakce je jasné, že oxid chromitý nemá být ve vzorku přítomen. To je dáno rozdílnými nároky těchto dvou měření na množství vzorku, ze kterých se získávají konečné hodnoty. Ramanova a Infračervená spektroskopie měří jen ve velmi úzké oblasti vzorku, proto se při lokálním znečištění oxidem chromitým může tento oxid objevit v změřeném spektru na rozdíl od RTG difrakce, kde se k měření používá větší množství vzorku a velmi malé množství oxidu chromitého se ztratí v pozadí difraktogramu. Na základě Ramanova spektra lze usuzovat, že množství oxidu chromitého je velmi malé, jelikož jeho přítomnost ve vzorku se ve spektru projevila jen nejintenzivnějším píkem. Ramanova spektra potvrdila kubickou strukturu chromitu manganatého a malé množství nečistot tvořené oxidem chromitým ve vzorku.



Obr. 121. Záznam z Ramanovy spektroskopie pro MnCr_2O_4 zpracovaného při 900°C s pomocí co-precipitation metody, kdy byly použity jako prekurzory chloridy

Symetrie	Raman shift (cm^{-1})
$F_{2g}(3)$	197 w
E_g	509 m
$F_{2g}(2)$	564 m
$F_{2g}(2)$	583 m
$F_{2g}(1)$	637 m
A_{1g}	681 vs

Tab. 66. Hodnoty získané z Ramanovy spektroskopie pro MnCr_2O_4 zpracovaného při 900°C s pomocí co-precipitation metody, kdy byly použitý jako prekurzory chloridy

Ve spektrálním regionu bylo nalezeno šest píků pro danou spinelovou fázi a aktivní módy $F_{1u}(2)$ a $F_{1u}(1)$ tvořily široké pásy, které mají dvě lokální minima, a proto dochází k pozorování šesti píků, což může být způsobeno lokálními nečistotami (oxidem chromitým) ve vzorku. Měření Infračervené spektroskopie tak potvrdilo výsledky získané z Ramanovy spektroskopie o přítomnosti velmi malého množství oxidu chromitého ve vzorku, který je v něm zřejmě nerovnoměrně rozptýlený.

Symetrie	wavenumber (cm ⁻¹)
F _{1u} (4)	190 m
F _{1u} (3)	372 m
F _{1u} (2)	475 m
F _{1u} (2)	522 m
F _{1u} (1)	601 m
F _{1u} (1)	634 m

Tab. 67. Hodnoty získané z Infračervené spektroskopie pro MnCr₂O₄ zpracovaného při 900°C s pomocí co-precipitation metody, kdy byly použitý jako prekurzory chloridy

6.2.6. Shrnutí a porovnání chromitů

Na základě RTG difrakce a Ramanovy spektroskopie bylo určeno prostorové uspořádání chromitu hořečnatého, železnatého, manganatého a nikelnatého jako kubická spinelová struktura s prostorovou grupou $Fd\bar{3}m$. Ostatní chromity nikelnatý a měďnatý jsou tvořeny tetragonálně deformovaným spinelem. Velmi zajímavé zjištění je vliv prekurzoru při přípravě chromitu nikelnatého na prostorové uspořádání spinelu. Vzorky připravené s pomocí dusičnanů v celém teplotním rozsahu (700 - 1000°C) mají strukturu tetragonálně deformovaného spinelu. Naopak vzorky připravené pomocí chloridů jako prekurzorů v celém teplotním rozsahu (700 - 900°C) jsou tvořeny kubickou spinelovou fází. Mřížové parametry připravených kubických a tetragonálně deformovaných spinelů do značné míry ovlivňuje velikost připraveného vzorku společně s velikostí dvojmocné kationty v chromitech. Důvodem, proč teplota zpracování resp. velikost částic a dvojmocných kationtů ovlivňuje velikost mřížových parametrů není dána jen chybou měření, ale vše se odvíjí od toho, že u menších částic mají sousední atomy více prostoru a dochází ke změnám mřížových parametrů.

Chromit hořečnatý má přímkovou závislost magnetizace na aplikovaném magnetickém poli, což je charakteristické pro antiferomagnetické uspořádání, kterého dosahuje při $T_N = 10 - 16$ K v závislosti na teplotě zpracování. S rostoucí teplotou zpracování roste velikost částic a tím dochází k růstu T_N . Tetragonálně deformované spinely chromitu měďnatého a nikelnatého dosahují vyšších hodnot M_S v porovnání s ostatními připravenými chromity. Nejvyšší hodnoty M_S byly pozorovány u vzorku chromitu měďnatého v celém rozsahu jeho teplot měření. Při porovnání M_S hodnot chromitu měďnatého a nikelnatého má chromit měďnatý téměř dvojnásobné hodnoty. Stejněho rozdílu u vzorku chromitů nikelnatého a měďnatého bylo dosaženo při měření remanentní magnetizace, jejichž hodnoty s rostoucí teplotou měření klesají. Naopak hodnoty koercitivního pole jsou největší u chromitu nikelnatého, kde jsou téměř dvojnásobné v celém rozsahu měřených teplot.

Jak již bylo uvedeno, k antiferomagnetickému uspořádání chromitu hořečnatého dochází v tepelném rozsahu $T_N = 10 - 16$ K v závislosti na konečném tepelném zpracování, resp. velikosti částic vzorku. Na obrázcích teplotní závislosti magnetizace si lze povšimnout, že po dosažení antiferomagnetického uspořádání dochází k poklesu hodnot magnetizace až k dosažení lokálního minima, kdy magnetizace opět začne růst. Pokles magnetizace je zde zřejmě způsoben stejně jako u chromitu zinečnatého v matici SiO_2 fázovým přechodem, kdy doposud kubický spinel přechází na tetragonálně deformovaný. Chromit nikelnatý přechází do magneticky uspořádaného ferimagnetického stavu při teplotě 22 K, pro vzorek zpracovaný

při 900°C. Chromit měďnatý přechází do magneticky uspořádaného stavu při aplikaci stejně velkého magnetického pole při vyšších teplotách (70, 92 a 146 K). Samozřejmě i zde jsou výrazné rozdíly, které jsou dány konečnou teplotou zpracování a s tím související velikostí částic. Teplota magnetického uspořádání chromitu měďnatého pohybující se při teplotě 146 K je zhruba o 10 K vyšší než teplota magnetického uspořádání, která byla nalezena v literatuře.

6.3. Shrnutí vlastností chromitů

Vzorek	Teplota zpracování/Metoda přípravy/výdrž při konečné teplotě/prekurzor/atmosféra	Čistota vzorku	Velikost částic z RTG	Velikost částic z HRTEMu
CuCr ₂ O ₄ /SiO ₂	1100°C/sol-gel	CuCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , CuO, SiO ₂ -kristobalit	29 ± 5	-
	1000°C/sol-gel	CuCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , CuO	19 ± 6	10 ± 6
	900°C/sol-gel	CuCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , CuO	8 ± 6	-
CoCr ₂ O ₄ /SiO ₂	1100°C/sol-gel	CoCr ₂ O ₄	23 ± 5	20 ± 8
	1000°C/sol-gel	CoCr ₂ O ₄	12 ± 4	13 ± 4
NiCr ₂ O ₄ /SiO ₂	1100°C/sol-gel	NiCr ₂ O ₄ , NiO, Cr ₂ O ₃	21 ± 7	-
	1000°C/sol-gel	NiCr ₂ O ₄ , NiO, Cr ₂ O ₃	12 ± 2	-
ZnCr ₂ O ₄ /SiO ₂	1100°C/sol-gel	ZnCr ₂ O ₄	22 ± 6	18 ± 4
	1000°C/sol-gel	ZnCr ₂ O ₄ , ZnO, Cr ₂ O ₃	15 ± 9	11 ± 2
	900°C/sol-gel	ZnCr ₂ O ₄ , ZnO, Cr ₂ O ₃	10 ± 6	-
MgCr ₂ O ₄	900°C/co-precipitation	MgCr ₂ O ₄	28 ± 5	-
	800°C/co-precipitation	MgCr ₂ O ₄	25 ± 6	-
	700°C/co-precipitation	MgCr ₂ O ₄	13 ± 2	-
	600°C/co-precipitation	MgCr ₂ O ₄ , MgO, Cr ₂ O ₃	8 ± 1	-

Vzorek	Teplota zpracování/Metoda přípravy/ při konečné teplotě/prekurzor/atmosféra	Čistota vzorku	Velikost částic z RTG	Velikost částic z HRTEMu
NiCr ₂ O ₄	1000°C/autocombustion/dusičnany	NiCr ₂ O ₄ , NiO, Cr ₂ O ₃	38 ± 6	-
	900°C/autocombustion/dusičnany	NiCr ₂ O ₄	26 ± 10	-
	800°C/autocombustion/dusičnany	NiCr ₂ O ₄ , NiO, Cr ₂ O ₃	25 ± 7	-
	700°C/autocombustion/dusičnany	NiCr ₂ O ₄ , NiO, Cr ₂ O ₃	23 ± 10	-
	900°C/autocombustion/chloridy	NiCr ₂ O ₄	37 ± 11	-
	800°C/autocombustion/chloridy	NiCr ₂ O ₄ , NiO, Cr ₂ O ₃	28 ± 5	-
	700°C/autocombustion/chloridy	NiCr ₂ O ₄	21 ± 5	-
FeCr ₂ O ₄	900°C/co-precipitation/chloridy/7,5%H ₂ :92,5%Ar	FeCr ₂ O ₄	33 ± 7	-
	900°C/co-precipitation/dusičnany/7,5%H ₂ :92,5%Ar	FeCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	34 ± 10	-
	900°C/autocombustion/dusičnany/7,5%H ₂ :92,5%Ar	FeCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	32 ± 6	-
	800°C/co-precipitation/chloridy/7,5%H ₂ :92,5%Ar	FeCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	22 ± 5	-
	800°C/co-precipitation/dusičnany/7,5%H ₂ :92,5%Ar	FeCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	31 ± 5	-
	800°C/autocombustion/dusičnany/7,5%H ₂ :92,5%Ar	FeCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	28 ± 3	-
	800°C/co-precipitation/dusičnany/10%H ₂ :90%N ₂	FeCr ₂ O ₄ /Fe	34 ± 7	-
	800°C/autocombustion/dusičnany/10%H ₂ :90%N ₂	FeCr ₂ O ₄ /Fe	24 ± 5	-
MnCr ₂ O ₄	900°C/co-precipitation/dusičnany/7,5%H ₂ :92,5%Ar	MnCr ₂ O ₄	36 ± 5	-
	900°C/co-precipitation/chloridy/7,5%H ₂ :92,5%Ar	MnCr ₂ O ₄	30 ± 4	-
	800°C/co-precipitation/dusičnany/10%H ₂ :90%N ₂	MnCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃ /Mn ₂ O ₃	22 ± 8	-
	800°C/autocombustion/dusičnany/10%H ₂ :90%N ₂	MnCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	16 ± 3	-

Vzorek	Teplota zpracování/Metoda přípravy/výdrž při konečné teplotě/prekurzor/atmosféra	Čistota vzorku	Velikost částic z RTG	Velikost částic z HRTEMu
CuCr ₂ O ₄	1000°C/autocombustion	CuCr ₂ O ₄	43 ± 5	-
	900°C/autocombustion	CuCr ₂ O ₄ , CuO, Cr ₂ O ₃	35 ± 7	-
	800°C/autocombustion	CuCr ₂ O ₄ , CuO, Cr ₂ O ₃	27 ± 8	-
	700°C/autocombustion	CuCr ₂ O ₄ , CuO, Cr ₂ O ₃	24 ± 5	-

Vzorek	Teplota zpracování/ Metoda přípravy	Struktura	Magnetické uspořádání	Saturační magnetizace - M_S (Am ² /kg) v závislosti na teplotě měření (K)						Remanentní magnetizace - M_R (Am ² /kg) v závislosti na teplotě měření (K)						Koercitivní pole H_C (Oe) v závislosti na teplotě měření (K)					
				2	10	30	60	90	120	2	10	30	60	90	120	2	10	30	60	90	120
CuCr ₂ O ₄ /SiO ₂	1000°C/ sol-gel	Tetragonální	feromagnetické	2	10	30	60	90	120	2	10	30	60	90	120	2	10	30	60	90	120
				6,90	6,80	6,60	5,90	4,50	2,70	3,48	3,30	2,94	2,48	1,80	0,77	4677	3106	3040	2437	2388	1388
ZnCr ₂ O ₄ /SiO ₂	1100°C/ sol-gel	Kubická	antiferomagnetické	2	4	6	10	12	20	-						-					
				1,69	1,69	1,68	1,83	1,8	1,7	-						-					
CoCr ₂ O ₄ /SiO ₂	1100°C/ sol-gel	Kubická	ferimagnetické	2		10	25	70	100	2		10	25	70	100	2		10	25	70	100
				1,80		2,00	2,00	2,50	1,85	0,34		0,52	0,46	0,59	-	4397		6147	4927	1614	-
NiCr ₂ O ₄ /SiO ₂	1100°C/ sol-gel	Kubická	ferimagnetické	2		25		100		2		25		100		2		25		100	
				1,99		1,98		1,05		0,63		0,43		-		9332		5545		-	
MgCr ₂ O ₄	700°C/ co-precipitation	Kubická	antiferomagnetické	2		10		20		-						-					
				3,39		3,26		3,00		-						-					
	800°C/ co-precipitation		antiferomagnetické	-						-						-					
				-						-						-					
	900°C/ co-precipitation		antiferomagnetické	2		10		20		-						-					
				2,53		2,54		2,61		-						-					
CuCr ₂ O ₄	800°C/ co-precipitation	Tetragonální	feromagnetické	2	100	120	130	140	150	2	100	120	130	140	150	2	100	120	130	140	150
				15,00	12,54	9,73	6,77	3,72	2,27	8,03	6,44	4,09	1,35	0,27	0,07	3288	2910	2643	2083	1655	866
	900°C/ co-precipitation		feromagnetické	2	100	120	130	140	150	2	100	120	130	140	150	2	100	120	130	140	150
				16,42	14,14	11,25	8,20	4,70	2,91	9,07	7,34	4,60	1,76	-	-	2279	2276	2276	2276	-	-
	1000°C/ co-precipitation		feromagnetické	2	100	120	130	140	150	2	100	120	130	140	150	2	100	120	130	140	150
				16,1	13,8	10,9	8,0	4,5	2,7	8,52	6,88	4,64	1,44	-	-	3050	3050	3020	3050	-	-

Vzorek	Teplota zpracování/ Metoda přípravy	Struktura	Magnetické uspořádání	Saturační magnetizace - M_S (Am ² /kg) v závislosti na teplotě měření (K)						Remanentní magnetizace - M_R (Am ² /kg) v závislosti na teplotě měření (K)						Koercitivní pole H_C (Oe) v závislosti na teplotě měření (K)					
				2	10	30	50	70	90	2	10	30	50	70	90	2	10	30	50	70	90
NiCr ₂ O ₄	900°C/autocombustion/ dusičnany	Tetragonální	ferimagnetické	7,36	7,29	6,89	6,11	4,2	2,4	4,59	4,54	4,01	3,15	0,3	-	7648	5927	8685	2599	587	-

7. Závěr

Tato práce se zabývala přípravou feritů a chromitů se spinelovou strukturou a studiem jejich fyzikálních vlastností. Hlavní metodou přípravy byla sol-gel metoda, pomocí které lze získat materiály v diamagnetické SiO_2 matici.

V rámci této práce byly vůbec poprvé prostudovány chromity v amorfní matici SiO_2 , s jejíž pomocí můžeme měnit magnetické vlastnosti nanočástic. Magnetické vlastnosti materiálu tedy mohou být řízením silných mezičásticových interakcí, distribuce a různorodostí použitých kationtů ve spinelové struktuře vyladěny pro konkrétní aplikace - např. materiály pro magnetický záznam musí vykazovat silnou remanentní magnetizaci a také dostatečně velkou koercivitu, která je důležitá pro udržení zaznamenané informace. Je zřejmé, že i použitou metodou lze materiál vhodně vyladit pro konečnou aplikaci. Z tohoto důvodu byly kromě sol-gel metody využity i další metody (co-precipitation a autocombustion metoda), které se ukázaly pro přípravu některých studovaných nakonec materiálů vhodnější.

Sol-gel metoda byla vhodná pro přípravu feritu hořečnatého. Stejně tak je vhodná mikroemulzní alkokidová metoda, kdy mikroemulze tohoto složení byla použita vůbec poprvé pro přípravu feritu hořečnatého a kobaltnatého.

Chromit zinečnatý, kobaltnatý, měďnatý a nikelnatý byly připraveny sol-gel metodou. Sol-gel metoda není vhodná pro přípravu chromitu manganatého a železnatého, kdy nedocházelo ke tvorbě dané sloučeniny a v produktu byly nalezeny jen příslušné oxidy. Posledním nanokompozitním materiálem, který se nepodařilo připravit v SiO_2 matici je chromit hořečnatý. Tento vzorek obsahoval oproti předchozím vzorkům, kromě příslušných oxidů a křemičitanů, i velmi malý podíl spinelové fáze. Chromit měďnatý a nikelnatý se podařilo připravit metodou autocombustion a chromit hořečnatý metodou koprecipitace. Chromit manganatý a železnatý byly připraveny s pomocí obou výše zmíněných metod, ale s rozdílným množstvím spinelu ve vzorku. Čistá spinelová fáze byla připravena metodou koprecipitace při konečné teplotě zpracování 900°C . Důležitým mezikrokem při přípravě těchto dvou chromitů je vyžihání vzorků pod normální atmosférou při teplotě 800°C . Následuje konečné žihání pod redukční atmosférou, díky kterému dojde ke vzniku spinelové struktury. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při žihání pod redukční atmosférou formovacího plynu o složení 7,5% H_2 a 92,5% Ar.

K charakterizaci bylo využito více metod, mimo RTG difrakce se jednalo o Infračervenou, Ramanovu a Mössbauerovu spektroskopii. První dvě metody byly užity pro charakterizaci chromitů. Ukázalo se, že Infračervená spektroskopie není příliš vhodná pro studium

spinelových systémů. Docházelo k tvorbě širokých pásů ve spektru, které jsou obtížně interpretovatelné. Naopak měření pomocí Ramanovy spektroskopie se zdá být ideální jako doplňková metoda k RTG difrakci, protože jednotlivé mřížové vibrace jsou dostatečně odlišitelné. Metoda přinesla mimo samotných výsledků také podrobná data o mřížových vibracích, která mohou být využita pro další studium spinelových chromitů. Třetí metoda byla použita k charakterizaci feritů a poskytla informace o distribuci kationtů ve spinelové struktuře, kde byly pozorovány změny v závislosti na velikosti částic připraveného materiálu.

Porovnáním výsledků měření magnetických vlastností všech připravených vzorků v rámci předkládané práce dosahují nejvyšších hodnot saturační a remanentní magnetizace podle předpokladů ferity. U spinelu tvořeného Fe^{3+} kationtem a kationtem M^{2+} kovu se výrazně projevuje vliv elektronové konfigurace vysokospinového uspořádání d^5 železitých kationtů oproti d^3 elektronové konfiguraci chromitů. I ve skupině feritů však existují rozdíly, kdy ve struktuře feritu hořečnatého je přítomen diamagnetický hořečnatý kationt. Z tohoto důvodu dochází k výraznému snížení saturační a remanentní magnetizace v těchto feritech. Významné rozdíly jsou pozorovány, i pokud se podíváme na ferit hořečnatý, kde amorfní matrice podstatně mění magnetické vlastnosti spinelu. Nižší hodnoty saturační a remanentní magnetizace u chromitů jsou dány přítomností kationtů chromitých, který v porovnání s železitým kationtem má menší počet nespárovaných elektronů. Mezi chromity dosahuje nejvyšších hodnot saturační a remanentní magnetizace chromit měďnatý, jehož struktura je však v porovnání s ostatními chromity tetragonálně deformovaná. MgCr_2O_4 a ZnCr_2O_4 mají strukturu normálního spinelu s výskytem diamagnetických kationtů zinečnatých nebo hořečnatých v tetraedrických polohách a chromitých kationtů v oktaedrických polohách. Uspořádání těchto chromitů je antiferomagnetické. Přesto vykazují při měření magnetizace saturaci. Stejně jako u feritů, i u chromitů hraje velkou roli amorfní matrice. Hodnoty teplotní závislosti koercivity, remanence a saturační magnetizace jsou pro vzorky připravené metodami co-precipitation a autocombustion výrazně vyšší než pro vzorek nanokompozitní. Toto zvýšení je částečně způsobené rozdílnou velikostí částic mezi vzorky připravenými jinými metodami, avšak z velké části je toto způsobeno zesílením mezičásticových interakcí ve vzorku bez SiO_2 matrice. Zesílení mezičásticových interakcí vede také k vzrůstu teploty blokace u vzorků bez matrice. Důležitou úlohu zde také hrají povrchové jevy způsobené velikostí částic, kdy poměrně velké procento atomů a molekul se nachází na povrchu (spin canting) částic. Atomy ležící na povrchu mají nižší koordinační číslo (počet nejbližších sousedů) než atomy uvnitř částice, což vede k poruše symetrie krystalové mřížky. Na povrchu dochází také k přerušení výměnných vazeb, což ovlivňuje magnetické vlastnosti povrchu a

magnetizace blízko povrchu je menší než magnetizace uvnitř nanočástice. Další jevem je potlačení interakcí mezi částicemi, jelikož dochází ke zvětšení vzdáleností mezi jednotlivými částicemi v matrici SiO₂, která je navíc diamagnetická. Proto se teplota blokace pro vzorky připravené co-precipitation a autocombustion metodou pohybuje při vyšších hodnotách.

Tato práce přispěla ke studiu přípravy a vlastností magnetických nanočástic a nanokompozitů na bázi feritů a chromitů. Stále ovšem v této oblasti zůstává prostor pro další výzkum, například pro přípravu částečně substituovaných spinelů za účelem řízení kritických teplot a saturační magnetizace či studium vlivu různých matic na magnetické částice.

8. Publikální a prezentační činnost související s disertační prací

8.1. Publikace související s disertační prací

1. P. Holec, J. Plocek, J. Poltířová Vejpravová, D. Nižňanský, Preparation of $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites by sol-gel method, *Mathematics and Natural Science, Proceedings of the International scientific conference FMNS 2007*, 166-169, ISSN 978-954-680-537-9
2. P. Holec, J. Plocek, J. Poltířová Vejpravová, D. Nižňanský, Preparation of MgFe_2O_4 nanoparticles by microemulsion method and their characterization, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **51** (2009), 301-305, ISSN 0928-0707
3. S. Burianová, J. Poltířová Vejpravová, P. Holec, J. Plocek, Magnetocaloric phenomena in Mg-ferrite nanoparticles, *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 072015, ISSN 1742-6588
4. A. Mantlíková, J. Poltířová Vejpravová, P. Holec, J. Plocek, D. Nižňanský, Magnetic properties of TCr_2O_4 (T = Co, Ni) fine powders and $\text{TCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **18** (2011)
5. P. Holec, J. Poltířová Vejpravová, J. Plocek, I. Němec, H. Kitazawa, D. Nižňanský, $\text{ACr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (A = Zn, Cu, Cd) nanocomposites, their preparation and physical properties, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **18**(2011)
6. I. Matulková, P. Holec, I. Němec, J. Poltířová Vejpravová, S. Burianová, J. Plocek and D. Nižňanský, The preparation of pure nanocrystalline chromites by different methods – před odesláním
7. J. Plocek, J. Poltířová Vejpravová, P. Holec I. Matulková, I. Nemeč, D. Niznansky, H. Kitazawa, $\text{ACr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (A = Zn, Cu, Cd, Co) nanocomposites and their characterization – před odesláním

8.2. Publikace mimo téma disertační práce

8. S. Burianová, J. Poltířová Vejpravová, P. Holec, D. Nižňanský, J. Plocek, Observation of surface effects in La-doped $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **18** (2011) 022015
9. S. Burianová, J. Poltířová Vejpravová, P.Holec, Surface spin effects in La-doped CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by microemulsion, *Journal of Applied Physics* **110**

(2011)

10. F. Kaftan, O. Kofroňová, O. Benada, K. Lemr, V. Havlíček, J. Cvačka, M. Volný, Scanning elektron microscopic paging of surface effects in desorption and nano-desorption electrospray ionization, *Journal of Mass Spectroscopy* **46** (2011) 256 – 261
– příprava nanočástic Fe₃O₄ mikroemulzní alkokidovou metodou

8.3. Prezentace a postery související s disertační prací

Přednášky:

1. Preparation of $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites by sol-gel method; FMNS 2007, Blagoevgrad, Bulgaria (2007)
2. CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by using microemulsion and their characterization; 4th Workshop on Advanced Nanomaterials, Wroclaw, Poland (2008)
3. Metal alkoxides as molecular precursor for the synthesis of metal oxide nanomaterials; New Trends and Strategie in Advanced Materials Chemistry, Timisoara, Romania (2009)
4. $\text{ACr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites and ACr_2O_4 nanoparticles, their characterization and physical properties, 6th Workshop on Advanced Nanomaterials, Prague, Czech republic (2010)
5. Part I. $\text{ACr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites and ACr_2O_4 nanoparticles, their characterization and physical properties, Timisoara, Romania (2010)
6. Part II. $\text{ACr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites and ACr_2O_4 nanoparticles, their characterization and physical properties, Timisoara, Romania (2011)

Postery:

1. Preparation of MgFe_2O_4 nanoparticles by microemulsion method and their characterization; 5th International Conference on SOL-GEL MATERIALS, Trzebieszowice, Poland (2008)
2. Preparation of MgFe_2O_4 nanoparticles by microemulison method and their characterization; New Trends and Strategie in Advanced Materials Chemistry, Timisoara, Romania (2009)
3. Preparation of MgFe_2O_4 nanoparticles by microemulison method and their characterization; European School on magnetism 2009 Timisoara, Romania (2009)
4. $\text{ACr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (A = Zn, Cu, Cd) nanocomposites, their preparation and physical properties; 3rd International Congress on Ceramics, Osaka Japan (2010)

9. Literatura

- [1] C. Flytzanis, F. Hache, M. C. Klein, D. Ricard, P. Roussignol, "Nonlinear optics in composite materials", Elseviers Science Publishers B.V.(1991)
- [2] R. D. Shull, U. Atzony, A. J. Shapiro, L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, *J. Appl. Phys*, **63** (1998), 261
- [3] D. Niznansky D, J. L. Rehrspringer, M. Drillon, *IEEE Transaction on Magnetics*, **30** (1994), 821
- [4] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A. H. Morrish, Mössbauer study of several ferimagnetic spinels, *Phys. Rev.* **187** (1969) 747
- [5] P. W. Anderson, Ordering and antiferromagnetism in ferrites, *Phys. Rev.* **102** (1956) 1008
- [6] B. Kratochvíl, V. Švorčík, D. Vojtěch; Úvod do studia pevných materiálů, VSCHT (2005)
- [7] H. Xia, L. Jun, W. Meijia, X. Jinjie, G. Jinghong, L. Yubai and L. Tiejin; *Chem. Mater.*, **16** (2004), 4022
- [8] G. Radu, L.B. Ispasoiu, P. Oleg, A.D. Varnavski, G. Theodore; *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000), 1105
- [9] F. Fucari, F. D'Orazio, J.L. Dormann, D. Fiorani; *Magnetic Properties of Fine Particles*, edited by J.L. Dormann, D. Fiorani, (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1992)
- [10] J.L. Dormann; *Rev. Phys. Appl.* **16** (1981), 275-301
- [11] J.W. Niemantsverdriet; *Magnetic properties of fine particles*, edited by J.L. Dormann, D. Fiorani, (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1992), 351
- [12] M. Boudart, A. Delboille, J.A. Dumesic, S. Khammouma, S. Topsoe; *J. Catal.* **37** (1975), 486
- [13] R.D. Shull, R.D. McMichael, L.J. Swatzendruber, L.H. Bennett; *Magnetic properties of fine particles*, edited by J.L. Dormann, D. Fiorani, (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1992)
- [14] S. Yoon, Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in cobalt ferrite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324** (2012) 2620-2624
- [15] C. Pereira, A. M. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, M. P. Fernandez-Garcia, A. Guedes, P. B. Tavares, J. M. Greneche, J. P. Araujo, C. Freire, Superparamagnetic MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles: Tuning the particle size and magnetic properties through a novel on-step coprecipitation route, *Chemistry of materials*, **24** (2012) 1496-1504

-
- [16] K. P. Naidek, F. Bianconi, T.C.Rizuti da Rocha, D. Zanchet, J. A. Bonacin, M. F. Novak, M. G. F. Vaz, H. Winnischofer, Structure and morphology of spinel MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni$) nanoparticles chemically synthesized from heterometallic complexes, *Journal of Colloid and Interface Science*, **358** (2011) 39-46
- [17] Yan-Li Liu, Zhi-Min Liu, Yu Yang, Hai-Feng Yang, Guo-Li Shen, Ru-Qin Yu, Symple synthesis of $MgFe_2O_4$ nanoparticles as gas sensing materials, *Sensors and Actuators B: Chemical* **107** (2005) 600-604
- [18] M. Pita, J. M. Abad, C. Van-Dominguez et al., Synthesis of cobalt ferrite core/metallic shell nanoparticles for the development of a specific PNA/DNA sensor, *J. Colloid Interface Sci.* **321** (2008) 484-492
- [19] S. Ji, S.-H. Lee, C. Broholm, T.Y. Koo, W. Ratcliff, A.-W. Cheong, P. Zschack, Spin lattice order in frustrated $ZnCr_2O_4$, *Physics Review Letters*, **103** (2009)
- [20] S. Li, G. Zhao, H. Bi, Z. Huang, H. Lai, R. Gai, Y. Du, Synthesis and anomalous magnetic properties of $CoCr_2O_4$ nanocrystallites with lattice distortion, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **305** (2006) 448-451
- [21] S. Hiroyuki, T. Yorihiro, Spinel type frustrated system $MgCr_2O_4$ studied by neutron scattering and magnetization measurements, *Journal of physics and chemistry of solids*, **68**(2007) 2060-2063
- [22] O. Crottaz, F. Kubel, H. Schmid, Jumping crystals of the spinel $NiCr_2O_4$ and $CuCr_2O_4$, *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 143-146
- [23] M. Tovar, R. Torabi, C. Wolker, A. Fleischer, Structural and magnetic properties of Cu-Ni-Cr spinel oxides, *Physica B: Condensed Matter*, 385-386 (2006) 196-198
- [24] J. K. Brendan, Q. Zhou, The role of orbital ordering in the tetragonal to cubic phase transition in $CuCr_2O_4$, *Journal of solid state chemistry*, **181** (2008) 2227-2230
- [25] R. Masrour, M. Hamedoun, A. Benyoussef, Magnetic properties of $MnCr_2O_4$ nanoparticle, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322** (2010) 301-304
- [26] N. Mufti, G. R. Blake, T.T.M. Palestra, Magnetodielectric coupling in $MnCr_2O_4$ spinel, *Journal of Magnetism Materials* **321** (2009) 1767-1769
- [27] V. Biondo, S. Nobrega de Medeiros, A. Paedano Jr., L. Ghivelder, B. Hallouche, J. Batista Marimon da Cunha, Structural and Mössbauer characterization of the ball milled $Fe_x(Cr_2O_3)_{1-x}$ system, *Solid State Science*, **11** (2009) 1444-1450
- [28] B.N. Kim, K. Hiraga, K. Merita, Y. Sakka, *Nature* **413** (2001) 288
- [29] K. Zakrzewska, *Thin Solid Films* **391** (2001) 229-239

-
- [30] A. Galdikas, Z. Martunas, A. Setkáš, SnInO-based chlorine gas sensor, *Sens. Actuators B* **7** (1992) 633-636
- [31] D.H. Dawson, D.E. Williams, Gas-sensitive rezistore: surface interaction of chlorine with semiconducting oxides, *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 409-414
- [32] C.V. Gropal Reddy, S.V. Manorama, V.J. Rao, Semiconducting gas sensor for chlorine on inverse spinel nickel ferrite, *Sens. Actuators B* **55** (1999) 90-95
- [33] J. Tamaki, C. Naruo, Y. Yamamoto, M. Matsuoka, Sensing properties to dilute chlorine gas of indium oxide based thin film sensors prepared by elektron beam evaporation, *Sens. Actuators B* **83** (2002) 190-194
- [34] H. Aono, F. Sugimoto, Y. Mori, Y. Okajima, Chlorine gas sensor using barium chlorite-potassium chlorite solid electrolyte prepared by meeting method, *Chem. Lett.* **6** (1993) 1039-1042
- [35] X. Niu, D. Weiping, D. Weiumin, Preparation and gas sensing properties of ZnM_2O_4 (M = Fe, Co, Cr), *Sensosrs and Actuators B* **99** (2009) 405-409
- [36] Ji S., Lee S.-H., Broholm C., Koo T.Y., Ratcliff W., Cheong S.-W., Zschack P., *Phys. Rev. Lett.* **103** 2009 037201-4
- [37] A.Y. Vodyankin, L.N. Kurina, L.P. Shilyaeva, Cobalt spinels as catalyst for deep oxidation of organic compounds and carbon (II) oxide; *Russian Journal of Applied Chemistry*, **72** (1999) 1079-1080
- [38] Y.L. Wang, Y.L. Zhou, M.J. Jia, Spinel-type cobalt chromites as novel and highly ortho-selective catalyst for phenol alkylation, *Catalysis Letters* **104** (2005) 67-71
- [39] D.C. Galand, D. Delafosse, Surface flow of adsorbable gases through magnesium chromite oxygen and amonia surface flows, *Journal of Colloid and Interface Science* **63** (1978) 1-6
- [40] H. Pasquard; *Matériaux ferrimagnétiques* -in edition of Ecole Polytechnique, (1993)
- [41] R.K. Iler; *The Chemistry of Silica*, (Wiley: New York, 1955)
- [42] R.K. Iler; *The Chemistry of Silica*, (Wiley: New York, 1979)
- [43] C.J. Brinker, G. W. Scherer; *Sol-Gel Science* (Academic Press: New York, 1989)
- [44] G.W. Scherer; *J. Non-Cryst. Solids* **87** (1986), 199
- [45] G.W. Scherer; *J. Non-Cryst. Solids* **91** (1987), 83
- [46] G.W. Scherer; *J. Non-Cryst. Solids* **91** (1987), 101
- [47] G.W. Scherer; *J. Non-Cryst. Solids* **92** (1987), 122

-
- [48] G.W. Scherer; *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988), 77
- [49] J. Brus, P. Kotlík; Sol-gel polykondenzace alkoxyasilanů, struktura a vlastnosti siloxanových materiálů, *Chemické listy* **93** (1998), 302-311
- [50] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur; Metal alkoxides (1978)
- [51] H. Okamura, H.K. Bowen; Preparation of Alkoxides for the Synthesis of Ceramics, *Ceramics International* (1986), 161-171
- [52] R.C. Mehrotra; Transition-metal alkoxides (1983)
- [53] D.C. Bradley; Metal alkoxides
- [54] H. Kozuka, S. Sakka; Handbook of Sol-gel science and technology (2004)
- [55] J. Pitra, Z. Veselý, F. Kavka, Laboratorní úprava chemikálií a pomocných látek, SNTL (1969)
- [56] C. Pithan, Y. Shiratori, J. Dornseiffer, F.H. Haegel, A. Magrez, R. Waser; Microemulsion mediated synthesis of nanocrystalline $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ powders, *J. Cryst. Growth* **280** (2005), 191-200
- [57] Y. Shiratori, A. Magrez, C. Pithan; Particle size effect on the crystal structure symmetry of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, *Journal of the European Ceramic Society* **25** (2005), 2075-2079
- [58] H. Herrig, R. Hempelmann; A colloidal approach to nanometre-sized mixed oxide ceramic powders, *Materials Letters* **27** (1996), 287-292
- [59] D. Mescia, J.C. Caroca, N. Russo, N. Labhsetwar, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Towards a single brick solution for the abatement of NO_x and soot from diesel engine exhausts, *Catalyst Today* **137** (2008) 300-305
- [60] T. Suzuki, N. Okubu, Positive Temperature Dependence of Quadrupole Splittings in Mössbauer spectra of $Fe_{1.33}Nb_{2.67}Se_{10}$, *Z. Naturforsch* **627** (2002), 57a
- [61] O. Navrátil a kolektiv, *Jaderná chemie*, (Academia) (1985)
- [62] L. Kavan, Optické metody základního chemického výzkumu **69** (nepublikováno)
- [63] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry* (Oxford) (2006)
- [64] W. R. Allen, Lattice of helium implanted in magnesium aluminate spinel. *Journal of Nuclear Materials* **199**, (1993) 121-131
- [65] M. Izumi, K. Ichikawa, M. Suzuki, I. Tanaka, K. W. Rudinski, Molecular structure of dimeric magnesium phenyl phosphatosulfate, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 5388 - 5389

-
- [66] O. Mounkachi, M. Hamedoun, M. Belaiche, A. Benyoussef, R. Masrou, H. El Moussaoui, M. Sajieddine, Synthesis and magnetic properties of ferrites spinels $Mg_xCu_{1-x}Fe_2O_4$, *Physica B* **407** (2012) 27-32
- [67] J. Chandradass, K. Hyeon Kim, Solvent effects in the synthesis of $MgFe_2O_4$ nanopowders by reverse micelle processing, *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (2011)
- [68] J. Chandradass, A.H. Jadhav, H. Kim, Surfactant modified $MgFe_2O_4$ nanopowders by reverse micelle processing: Effect of water to surfactant ratio (R) on the particle size and magnetic property, *Applied Surface Science*, **258** (2012) 3315-3320
- [69] J. Chandradass, A.H. Jadhav, K.H. Kim, H. Kim, Influence of processing methodology on the structural and magnetic behaviour of $MgFe_2O_4$ nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds* **517** (2012) 164-169
- [70] S. Burianová, Magnetismus v oxidech tranzitivních kovů (2010)
- [71] T. Methasiri. K. Yoo-dee, I. M. Tang, Magnetic hyperfine fields in $CoFe_2O_4$ *Phys.* **101B** (1980) 243
- [72] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A. H. Morrish, Mössbauer study of several ferimagnetic spinels, *Phys. Rev.* **187** (1969) 747
- [73] G. A. Petit, D. W. Forester, Mössbauer study of cobal-zinc ferrite, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 3912
- [74] J. Poltiero-va Vejpravova, V. Tyrpekl, S. Danis et al., SSG or SFM state in $CoFe_2O_4$ nano-agglomerates fabricated by micro-emulsion method, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322** (2010) 1872-1875
- [75] A. Hutlová, D. Niznanský, J. Plocek, J. Bursik, J.L. Rehspringer, Nanocomposites $NiFe_2O_4/SiO_2$ and $CoFe_2O_4/SiO_2$ -Preparation by Sol-Gel Method and Physical Properties *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26** (2003) 473-477
- [76] A.A. Khassin, G.N. Kustova, H. Jobic, T.M. Yurieva, Y. A. Chesalov, G. A. Filonenko, L.M. Plyasova, The state of absorbed hydrogen in the structure of reduced copper chromite from the vibration spectra, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11** (2009) 6090-6097
- [77] Z.V. Marinkovic Stanojevic, N. Romcevic, B. Stojanovic, Spectroscopic study of spinel $ZnCr_2O_4$ obtained from mechanically activated $ZnO-Cr_2O_3$ mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (2007) 903-907
- [78] M. Himmrich and H.D. Lutz, *Solid State Commum.* **79** (1991) 447

-
- [79] V.N. Glazkov, A.M. Farutin, V. Tsurkan, H-A. Krug von Nidda, A. Loidl, Spin dynamics of the ordered phase of the frustrated antiferromagnet ZnCr_2O_4 : A magnetic resonance study, *Journal of Physics: Conference Series* **145** (2009) 012030
- [80] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M.A. Hayward, Th. Proffen, R. Seshadri, Dielectric anomalies and spiral magnetic order in CoCr_2O_4 , *Journal Cond. Materials*,(2006)
- [81] Ch. Rath, P. Mohany, Magnetic phase transitions in Cobalt Chromites nanoparticles, *Journal Supercond. Nov. Magn.*, **24** (2011) 629-633
- [82] K. Tomiyasu et al., *Nature*, **425** (2003) 55
- [83] K. Tomiyasu, Magnetic Structure of NiCr_2O_4 studied by Neutron scattering and magnetization measurements, *Journal Phys. Soc. Jpn.*
- [84] Z. Wang, H.S.C. O'Neill, P. Lazor, S.K. Saxena, High pressure Raman spectroscopic study MgCr_2O_4 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63** (2002) 2057-2061
- [85] M.M. Sinha, Vibrational analysis of optical phonons in mixed chromite spinels, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **153** (1999) 183-185
- [86] A.A. Khassin, G.N. Kustova, H. Jovic, T.M. Yurieva, Y. A. Chesalov, G. A. Filonenko, L.M. Plyasova, The state of absorbed hydrogen in the structure of reduced copper chromite from the vibration spectra, *Physical Chemistry Chemical Physics*,**11** (2009) 6090-6097

10. Přílohy

Nanocomposites MgFe₂O₄/SiO₂ preparation by sol-gel method

P. HOLEC AND DANIEL NIZNANSKY

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University of Prague, Albertov 2030, 128 40 Prague 2, Czech Republic; Institute of Inorganic Chemistry, ASCR, 25068 Rez u Prahy, Czech Republic

holec@iic.cas.cz; niznansk@natur.cuni.cz

J. PLOCEK

Institute of Inorganic Chemistry, ASCR, 25068 Rez u Prahy, Czech Republic

plocek@iic.cas.cz

J. POLTIEROVA VEJPRAVOVA

Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, DES, 121 16 Prague 2, Czech Republic

jana@mag.mff.cuni.cz

Abstract. This work presents the preparation and characterize the systems MgFe₂O₄/SiO₂. The samples were prepared by the sol-gel method. Final heat treatment of the samples was carried out at temperatures in the range of 800 - 1100°C. Final products were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, magnetic measurements, HRTEM and SEM.

X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy confirmed the presence of the spinel phase. The particles size of nanocomposites was calculated from the XRD line broadening using Scherrer relationship and the particle size was found about 7.1 – 30.9 nm. HRTEM revealed particles of the size of about 3.1 – 24.9 nm, depending on the heat treatment temperature. Magnetic measurements showed a superparamagnetic behaviour of the samples hetaed at lower temperature (800°C) and ferrimagnetic behaviour for the samples heated at higher temperature (900, 1000, 1100°C).

Keywords: sol-gel method; nanocomposite; spinel; Mössbauer spectroscopy; magnetic measurements; magnesium ferrite

1. Introduction

Nanocomposites have been the subject of many studies during past years because of the new properties they are expected to exhibit [1]. One of the interesting groups consists in metal oxide compounds in a silica matrix. These materials can have interesting magnetic and magneto-optical properties [2].

As have been known, some magnetic properties such as saturation magnetization, remanent magnetization and coercivity depend strongly on the particle size and microstructure of the materials. Therefore, it is interesting and important to develop techniques by which the size, shape and chemical homogeneity of particles can be well controlled.

One of the ways to prepare the nanocomposites with the required properties represents sol-gel method. Sol-gel method can produce desired materials without high initial costs. The particle size can be controlled by the parametres of the heat treatment. The advanatges of this method are the better homogeneity of materials and lower temperatures of treatment.

This work presents the preparation and characterization of magnesium ferrite. Magnesium ferrite, is one of the important magnetic oxide with spinel structure. Apart from its magnetic applications [3], magnesium ferrite is used as catalyst [4], humidity sensor [5], magnetic carriers for specific drugs delivery etc. Syntesis of nanosized MgFe₂O₄/SiO₂ is important for its interesting magnetic properties, particularly superparamagnetic behaviour [6], and superparamagnetic particles can be used for different biomedical applications.

This work aims to show the suitability of this way for the preparation of magnesium ferrite nanoparticles in the silica matrix.

2. Experimental

2.1. Samples preparation

Conventional sol-gel method using TEOS, HNO₃ as an acid catalyst, formamide as a modifier, and methanol as a solvent. Fe(NO₃)₃·9H₂O and Mg(NO₃)₂·6H₂O were first dissolved in methanol. The gelation time was approximately 24 h at 40°C. The samples were left 24 h for ageing. Then they were progressively dried at 40°C for 2 days in flowing N₂-atmosphere. After drying, they were preheated first at 300°C and then at various temperatures (800, 900, 1000, 1100°C) under normal atmosphere. The samples were heated for four hours at above mentioned heating temperatures. The resulting samples were then characterised using powder X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, magnetic measurements, HRTEM and SEM.

2.2. Experimental technique

A high-resolution transmission electron microscope was used for direct observation of the particles. Particle size determination was carried out using Scion Images software. X-ray patterns were measured at ambient temperature using Siemens D5005 diffractometer with a Cu anode. The Mössbauer measurement was done in the transmission mode with ⁵⁷Co diffused into a Cr matrix as the source moving with constant acceleration. The spectrometer was calibrated by means of a standard Fe foil and the isomer shift was expressed with respect to this standard at 300 K. Measurements were taken at room temperature, at 4 K and at 4 K with magnetic field 5 T and 3 T. The fitting of the spectra was performed with help of a commercial program. Magnetic measurements were carried out in Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System).

3. Results

Magnesium ferrite is spinel. Stoichiometric composition, where Mg²⁺, Fe³⁺ ions occupy tetrahedral A-sites as well as octahedral B-sites, lead to a ferrimagnetic behaviour [7,8,9].

The samples of MgFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites were produced by the sol-gel method. The samples were first treated at temperatures up to 300°C under vacuum and then the final treatment at 800 – 1100°C. The samples marked 800, 900, 1000, 1100-R°C means the final temperature treatment and eventually fast cooling on air. The sample marked 1100-P°C means the final temperature treatment and eventually slow cooling (1°C/min) in the electric furnace.

3.1. X-ray diffraction measurement

X-ray diffraction measurements were carried out on all samples. A relatively long measurements time was chosen (step 0.050° 2θ, time 45 s/step) and results are showed in Figure 1. X-ray diffraction all samples indicate the presence of amorphous SiO₂ manifested by the characteristic very broad diffraction with the maximum about 22° (2θ). For the samples heated at 800°C, we obtained only this broad band of amorphous SiO₂. The diffraction patterns exhibit broad peaks that become sharper with the increasing temperature of the heat treatment. This corresponds well to crystal growth.

In the MgFe₂O₄/SiO₂ system, mainly the diffraction of the spinel phase was observed and no other iron containing phases were detected. The recrystallization of the silica matrix into cristobalite was observed only for the sample heated at 1100°C.

The sample 1100-P°C contains bigger particles than the sample 1100-R°C because XRD peaks are broader in the sample 1100-R°C. The particle size of MgFe₂O/SiO₂ nanocomposite was about 7.1 – 30.9 nm which were calculated by using Scherrer's formula (Table 2.).

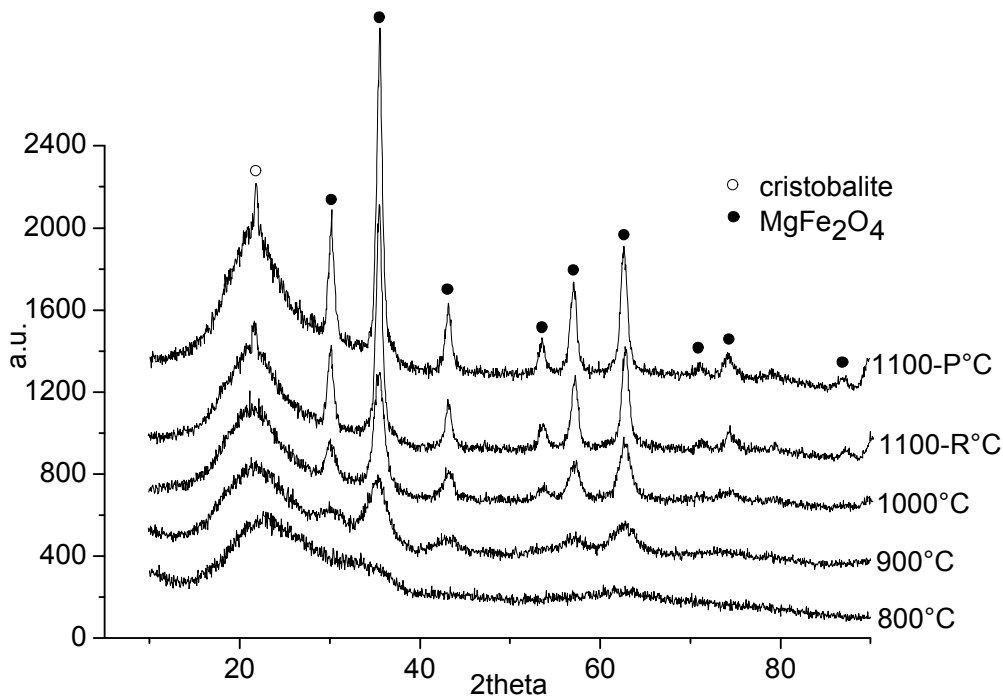


Figure 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 800, 900, 1000, 1100-R and 1100-P samples

3.2. Mössbauer spectroscopy

Mössbauer spectroscopy is a popular experimental technique for studying the microscopic magnetic properties of various ferrite systems. The X-ray diffraction did not give a satisfactory interpretation of our systems. For this reason, Mössbauer spectroscopy was used for the analysis.

Table 1. represents the spectra measurement was carried out at room temperature. Figure 2. represents the spectra of the sample annealed at 1100-R°C. The sample treated at 800, consists of a doublet and no sextets were detected. The doublet represents the nanoparticles (lesser than critical size) which are still in the superparamagnetic state. These results correspond with magnetic measurements. A singlet appears for the samples heated at 900°C. We can follow in the next spectra (increasing heat treatment temperature) that this singlet become broader and broader and transform into sextets, which are explicit for 1000 and 1100°C annealed samples. The sample treated at 1000, and 1100 shows very large singlet and sextet of the spinel phase. The sextet is badly discriminability. Therefore we were carried out the next measurement at 4 K. All samples measurement at 4 K show two sextets of the spinel only the samples treated at 800°C show one doublet and two sextets. The doublet represents the nanoparticles which are still in the superparamagnetic state and two sextets belongs to the nanocomposites have a ferrimagnetic character.

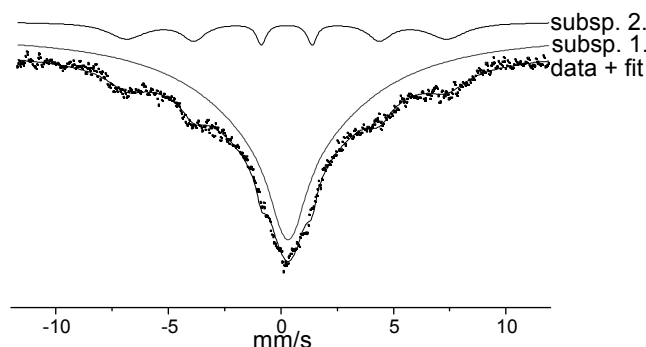


Figure 2. Interpretation of the RT Mössbauer spectrum of the $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ sample heated at 1100-R°C

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

Table 1. Interpretation of the room-temperature Mössbauer spectra of the MgFe_2O_4 composite heated at various temperatures

Heating temperature (°C)	800	900	1000	1100-R	1100-P
Particle size (nm) XRD	-	11.3 ± 4.2	18.6 ± 4.8	23.7 ± 6.1	24.5 ± 6.4
Particle size (nm) HRTEM	4.4 ± 1.3	8.3 ± 2.6	12.1 ± 3.8	-	20.6 ± 4.3

Table 2. Average particle size depending on the heating temperature (from XRD and HRTEM)

3.3. HRTEM and SEM observation

Direct particle size observation by means of HRTEM confirms the tendency by X-ray diffraction. The particle size rapidly increases with an increase in the heating temperature. HRTEM revealed nanocrystals of the size of about 3.1 – 24.9 nm (Table 2.). The particles were very defined and they did not exhibit a diffused appearance. Figure 3. represents HRTEM observation of the $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ samples.

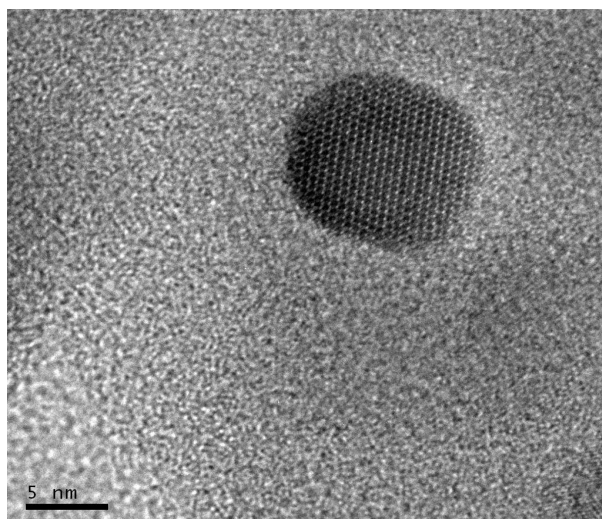


Figure 3. HRTEM of the $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ samples heated at 1100-P°C

3.4. Magnetic measurements

The magnetisation of $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ was determined for all samples at room temperature and for temperatures 100 K and 2 K. Figure 4. show the magnetic moment of nanocomposites as a function of applied field (hysteresis curves) measured at room temperature for all treatment temperatures. We can see from this Figure that the saturation magnetization values increase as the particle size increase with the annealing temperature. Coercivity are zero at 100 and 300 K. From such measurements it has been found that nanoparticles prepared at 800°C show superparamagnetic type behaviour at 300 K (RT).

Below T_B , the magnetic particles are frozen and magnetic moment of the particles is fixed, and hysteresis appears in the magnetization curves. At 2 K, the systems exhibited hysteresis, which may be attributed to complete blocking of spin reversal.

It is clear that the samples calcinated at lower (800°C) temperatures are superparamagnetic, while those treated at higher (900, 1000, 1100°C) temperatures have a ferrimagnetic character.

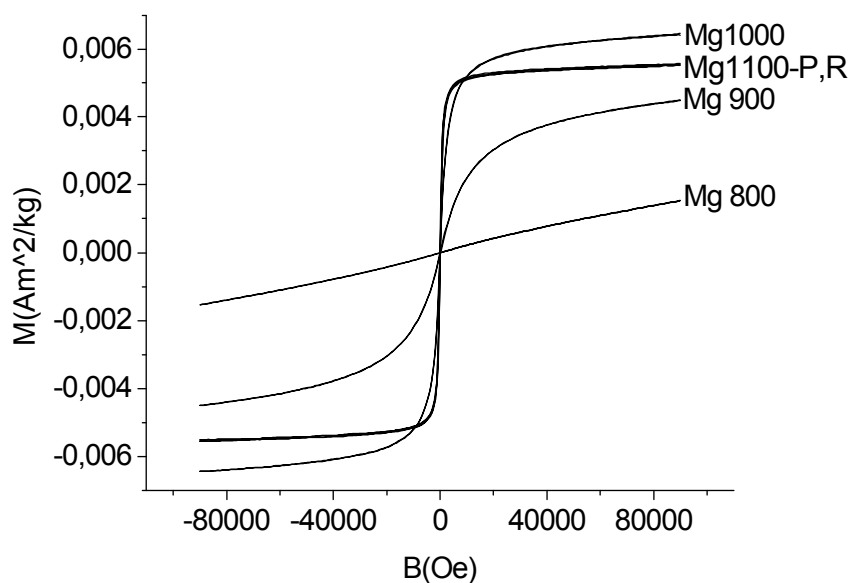


Figure 4. Magnetic measurements of the samples heated at 800, 900, 1000, 1100-R and 1100-P°C measured at RT

4. Discussion

The Mössbauer spectra and X-ray diffraction patterns confirmed the presence of the spinel phase. The MgFe₂O₄/SiO₂ spinel phase, which is formed in the studied nanocomposite is stable up to 1100°C annealed sample.

The particle size of MgFe₂O₄/SiO₂ nanocomposite was about 7.1 – 30.9 nm which were calculated by using Scherrer's formula. The HRTEM showed the particles with the size about 3.1 – 24.9 nm.

MgFe₂O₄ particles show typical magnetic hysteresis behaviour below the blocking temperature and above this temperature, it exhibits superparamagnetic behaviour at sample 800°C. At 2 K, there is a increase in the width of the hysteresis loop, which may be attributed to complete blocking of spin reversal. From these spectra we can see that the sample annealed at 800°C is superparamagnetic at 300 K and 100 K while the ones annealed at 900, 1000 and 1100°C are ferrimagnetic. Thus, determination superparamagnetic or ferromagnetic state cannot be determination only from magnetization measurements but also the Mössbauer spectra measurements must be taken into account. From Mössbauer spectra we can see that the samples annealed at 800°C is superparamagnetic at room temperatures, which the ones annealed 900, 1000 and 1100°C are ferrimagnetic. The samples 800°C contains nanoparticles in the superparamagnetic state (about 17%) and bigger amount nanoparticles in ferrimagnetic state (about 83%) at 4 K and the samples 900, 1000 and 1100°C are ferrimagnetic.

The fraction of phases containing iron can be evaluated very well from the relative area values of fitted Mössbauer spectra (while XRD measurements provide only a rough estimate of the amount of the phase).

The structural formula of MgFe₂O₄ is usually written as (Mg_{1-x}Fe_x)[Mg_xFe_{2-x}]O₄ where round and brackets denote sites of tetrahedral (A) and octahedral [B] coordination respectively, and where x represents the degree inversion. The degree of inversion, calculated from the subspectral area values. So that the formula can be written for samples 1100-P as (Fe_{0.37}Mg_{0.63})[Fe_{1.63}Mg_{0.37}]O₄.

The samples 1100-P°C contains bigger particles than the samples 1100-R°C because the XRD peaks are broader in the samples 1100-R°C. So that velocity cooling have influence to the particles size. The results show that nanosized MgFe₂O₄/SiO₂ particles can be prepared by the sol-gel method.

5. Conclusions

MgFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites were prepared by the sol-gel method and investigated using X-ray diffraction, HRTEM, SEM, magnetic measurements and Mössbauer spectroscopy. The Mössbauer spectra and the X-ray diffraction patterns confirmed the presence of the MgFe₂O₄/SiO₂ spinel phase. The MgFe₂O₄/SiO₂ spinel phase, which is formed in the studied nanocomposites is stable up to 1100°C. Mössbauer spectroscopy revealed that spinel structure of the magnesium ferrite has the mixed state character. The formula magnesium ferrite can be written for samples 1100-P as (Fe_{0.37}Mg_{0.63})[Fe_{0.63}Mg_{1.37}]O₄. Hysteresis measurements of the nanocomposites composed of smaller particles revealed that they are superparamagnetic and the nanocomposites composed of larger particles showing ferrimagnetic behaviour.

Acknowledgement

The authors thanks for financial support of the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic 106/07/0949

References

1. E. Tronc, *Nuovo Cim.* 18, 163 (1996).
2. D. Nižňanský, N. Viart and J.L. Rehspringer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8, 615 (1997).
3. A. Goldman, *Modern Ferrite Technology.*, Van Nostrand, New York (1990).
4. G. Busta, E. Finocchio, V. Lorenzelli, M. Trombetta and S.A. Rosini, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92, 4687 (1996).
5. Y. Shimizu, H. Arai. And T. Setina, *Sens. Actuators* 7, 11 (1985).
6. Q. Chen and Z.J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3156 (1998).
7. D. Nižňanský, A. Lančok, A. Hutlová, J. Buršík and J.L. Rehspringer, *Int. J. Inorg. Mater.* 3/6, 479 (2001).
8. A. Hutlová, D. Nižňanský, J. Plocek, J. Buršík and J.L. Rehspringer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26, 473-477(2003).
9. J. Plocek, A. Hutlová, D. Nižňanský, J. Buršík, J.L. Rehspringer and Z. Mička, *J. Non-Cryst. Solids* 315, 70-76 (2003)

Preparation of MgFe_2O_4 nanoparticles by microemulsion method and their characterization

P. Holec · J. Plocek · D. Nižňanský ·
J. Poltířová Vejpravová

Received: 29 August 2008 / Accepted: 23 March 2009 / Published online: 3 April 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Abstract This work presents the preparation and characterization of magnesium ferrite which is one of the important magnetic oxides with spinel structure. Magnesium ferrite was prepared via microemulsion method mediated hydrolytic decomposition of mixed alkoxide solutions. This microemulsion was used for preparation of magnesium ferrite for the first time. The starting solution, composed from magnesium methoxide and iron ethoxide in dry ethanol, was introduced into the prepared microemulsion and sequentially hydrolyzed by distilled water addition (Pithan et al. in *J Cryst Growth* 280:191–200, 2005; Shiratori et al. in *J Eur Ceram Soc* 25:2075–2079, 2005; Herrig and Hempelmann in *Mater Lett* 27:287–292, 1996). After raw powder precipitation, the samples were decanted by ethanol and then calcined at temperatures 800, 900, 1,000 or 1,100 °C for 1 h. The resulting samples were characterized using powder X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy, Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy confirmed the presence of the spinel phase. The particle size was calculated from the XRD line broadening using Scherrer equation and their

size was found about 31–38 nm, with only slight dependence on the heat treatment temperature. TEM revealed the particle size of about 39 nm. Magnetic measurements showed a ferrimagnetic behavior for all samples.

Keywords Magnesium ferrite · Microemulsion · Nanoparticles · Magnetic measurements · Mössbauer spectroscopy

1 Introduction

Magnetic particles have become a subject of considerable interest in last few decades and many physical studies have been devoted to them. The ability to produce nano-sized magnetic materials opened new applications for magnetic materials, such as magnetic data storage, magnetocaloric refrigeration, electronics, ferrofluid technology, magnetically targeted drug carriers, contrast agents in magnetic resonance imaging, etc.

As is known, some magnetic properties such as saturation magnetization, remanent magnetization and coercivity depend strongly on the particle size and microstructure of the materials. Therefore, it is interesting and important to develop techniques by which the size and shape of particles can be well controlled. One of the ways to prepare the nanocomposites with the required properties represents the microemulsion method. Principle of this method is hydrolysis of alkoxide solution, which is encapsulated in microdroplets of the microemulsion. Separate microdroplets act as separate “microreactors” with specific size and narrow size distribution. Final particle size is determined by the microdroplet size. Main advantage of this method is the obtention of pure nanomaterial without any matrix and relatively low preparation temperatures. On the other side, main

P. Holec (✉) · J. Plocek
Institute of Inorganic Chemistry of the ASCR, v.v.i.,
Husinec-Rez 1001, 25068 Rez, Czech Republic
e-mail: holec@iic.cas.cz

P. Holec · D. Nižňanský
Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles
University in Prague, Albertov 2030, 12840 Prague 2, Czech
Republic

J. Poltířová Vejpravová
Faculty of Mathematics and Physics, Department of Condensed
Matter Physics, Charles University, Ke Karlovu 5,
12116 Prague 2, Czech Republic

disadvantage of this method are synthesis under inert atmosphere and bad commercial accessibility of some alkoxides.

In this paper, we present the synthesis of MgFe_2O_4 nanoparticles and their characterization by magnetic measurements, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy. Magnesium ferrite has spinel structure, generally denoted by the formula AB_2O_4 , where the A-ions occupy tetrahedral sites and the B-ions octahedral sites of the lattice. Magnesium ferrite has spinel structure, where magnesium and iron ions occupies in the tetrahedral A-sites and in the octahedral B-sites of the spinel. Spinel are often known that the ratio of the number of atoms in the octahedral and in the tetrahedral cavity differ from the ideal state. For this reason, it can be expected relative deviations from the theoretical sextet area ratio 1:2 (tetrahedral sites:octahedral sites).

Second purpose of this work is confirmation of the microemulsion method suitability for preparation different ferrite nanoparticles (cobalt ferrite, zinc ferrite, manganese ferrite, etc.).

2 Experimental

2.1 Sample preparation

The raw nanopowder was prepared through the hydrolysis of microemulsion containing alkoxides solution by water addition. The starting alkoxide solutions were prepared from magnesium methoxide and iron ethoxide (although other alkoxides could also be used) in dry ethanol. Starting magnesium methoxide was used commercial (Sigma–Aldrich). Starting iron ethoxide was obtained by reaction of sodium ethoxide with iron trichloride in dry ethanol under dry atmosphere. Sodium ethoxide was prepared from metal sodium and dry ethanol by standard procedure [4]. Stoichiometric mixture of alkoxide solutions was dropwise added to prepared microemulsion (Lutensol ON 110 10.06 wt%, cyclohexane 81.36 wt%, 1-octanol 5.94 wt%, and distilled water 2.64 wt%). After thorough stirring for 1/2 h under dry atmosphere, the alkoxides were hydrolyzed by distilled water addition. Precipitated raw powder was several times decanted by ethanol, dried at room temperature and then heated up 100 °C. Dry powder was divided to quarters and each of them was heated at temperature 800, 900, 1,000 or 1,100 °C respectively for 1 h in static air atmosphere.

2.2 Experimental technique

X-ray patterns were measured at room temperature on Siemens D5005 diffractometer with a Cu anode. A transmission electron microscope (TEM) was used for direct observation

of the particles. Particle size determination was carried out using Scion Images software. The Mössbauer measurement was done in the transmission mode with ^{57}Co diffused into a Cr matrix as the source moving with constant acceleration. The spectrometer was calibrated by means of a standard Fe foil and the isomer shift was expressed with respect to this standard at 300 K. Measurements were taken at 4 K with magnetic field 6 T. The fitting of the spectra was performed with help of a commercial program. The magnetization measurements were carried out in Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System) at 10, 100, 200, 300, and 350 K.

3 Results and discussion

3.1 X-ray diffraction measurement

X-ray diffraction measurements were carried out on all samples. A relatively long measurements time was chosen (step 0.050° 2 θ , time 45 s/step) and results are depicted in Fig. 1. The peaks position coincided with the characteristic peaks of the standard spinel phase. So, that the spinel structure was found as predominant phase in patterns for all annealing temperatures and negligible amount magnesium oxide was found in the samples but no other phases were detected. The diffraction patterns exhibit sharp peaks at all temperatures treatment which corresponds to well-crystallized solid phases. From the broadening effect of the peaks, the average particle size was determined about 31–38 nm (see Table 1).

3.2 TEM observation

The particle size observation by means of TEM confirms the tendency shown by the X-ray diffraction. The particle

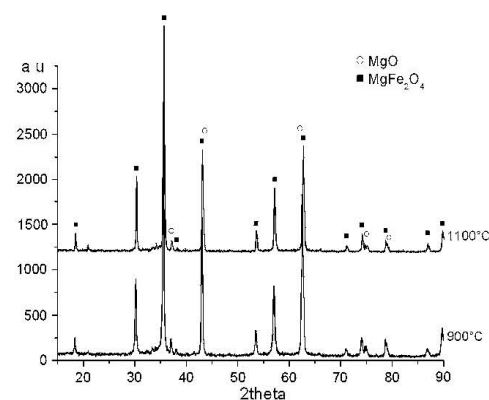


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of MgFe_2O_4 samples heated at 900 and 1,100 °C

Table 1 Average particle size depending on the heating temperature (calculated from XRD and TEM) for MgFe₂O₄ and MgFe₂O₄/SiO₂

Heating temperature (°C)	800	900	1,000	1,100
Particle size MgFe ₂ O ₄ (XRD) (nm)	31 ± 4	32 ± 3	36 ± 6	38 ± 4
Particle size MgFe ₂ O ₄ /SiO ₂ (XRD) (nm)	–	11 ± 4	19 ± 5	25 ± 6
Particle size MgFe ₂ O ₄ (TEM) (nm)	39 ± 4	–	–	–
Particle size MgFe ₂ O ₄ /SiO ₂ (TEM) (nm)	4 ± 1	8 ± 3	12 ± 4	21 ± 4

size increases only slightly with increasing heating temperature. From the Fig. 2 we can see that some particles are larger than 200 nm and some particles are smaller than 16 nm. The biggest particles are so large because the particles are aggregated into one big particle. And therefore the average particles size is about 39 nm (Table 1) from TEM. Figure 2 represents TEM micrograph of the MgFe₂O₄ sample annealed at 800 °C. This figure was used to calculate the mean particle size.

3.3 Magnetic measurements

The magnetization of nanocrystalline MgFe₂O₄ was determined for sample prepared at 800 °C. Measurements were done at 10, 100, 200, 300, and 350 K. From Fig. 3, it could be seen, that saturation magnetization values increase with decreasing temperature of measure, and their values are 29, 32, 38, 44, and 47 Am²/kg at 350, 300, 200, 100, and 10 K respectively. Coercivities are zero at 350, 300, 200, and 100 K but we can see very small open hysteresis loop with a low coercivity at 10 K.

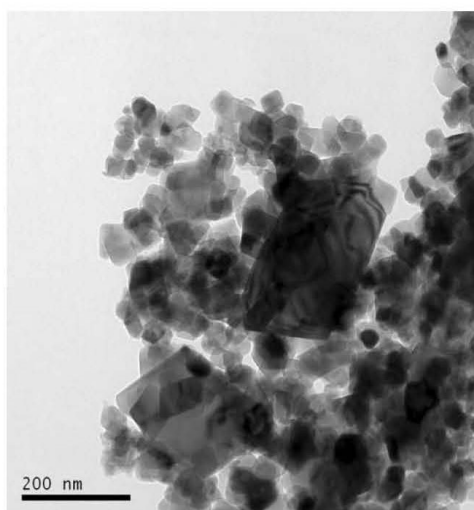
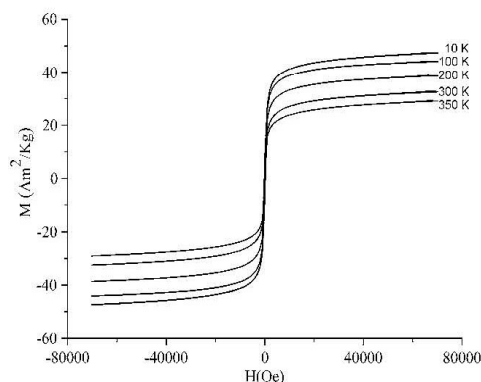
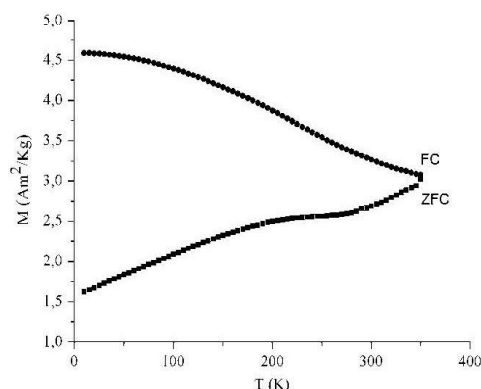
**Fig. 2** TEM of the MgFe₂O₄ sample heated at 800 °C**Fig. 3** Magnetization of the sample heated at 800 °C measured at various temperatures**Fig. 4** ZFC-FC curves of the MgFe₂O₄ sample heated at 800 °C

Figure 4 shows dependence of magnetization versus temperature. The lower curve is obtained for the sample cooled down to 10 K in zero field (ZFC), while the upper curve reflects the sample cooled down in a field of 10 mT (FC). In the maximum of the ZFC curve, which is observed at 350 K (T_B) we can see the division of ZFC and FC magnetization curves. The results of the measurements ZFC and FC reveal ferrimagnetic character nanoparticles until 350 K (T_B). Above this temperature ZFC and FC

measurements reveal superparamagnetic character. This is probably due to the time of measurement and rotation of magnetic moment. The time of the magnetic measurement is longer than the relaxation time of the magnetic moment of nanoparticles, for this reason we can see the connection of ZFC and FC magnetization curves. When we compare the results from measurement of hysteresis and ZFC and FC measurements, we can say that the nanoparticles have ferrimagnetic character. The FC magnetization slowly increases with decreasing temperature until 20 K where the saturation is found FC. Magnetic measurement showed a ferrimagnetic character of all samples.

In the following section it were compared the magnetic properties of the prepared magnesium ferrite (by microemulsion method) with magnesium ferrite in silica matrix (by sol-gel method). Magnesium ferrite has zero coercivity at 350, 300, 200, and 100 K but at 10 K it has low coercivity. Magnesium ferrite in silica matrix has zero coercivity at 100 and 300 K but the hysteresis appears in magnetization curves at 2 K with larger coercivity than in magnesium ferrite. ZFC and FC measurement, demonstrated that MgFe_2O_4 nanoparticles have blocking temperature in the range of 340–360 K, whereas $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites have a blocking temperature about 10 K. It is clear that the samples prepared by sol-gel method and calcined at lower (800 °C) temperature are superparamagnetic and at higher (900, 1,000, 1,100 °C) temperatures have a ferrimagnetic character. While the samples prepared by microemulsion method treated at 800, 900, 1,000, and 1,100 °C have a ferrimagnetic character, which is caused by different size of particle.

3.4 Mössbauer spectroscopy

Mössbauer spectroscopy is a popular experimental technique for studying the microscopic magnetic properties of various ferrite systems. The X-ray diffraction did not give a satisfactory interpretation of our systems. For this reason, Mössbauer spectroscopy was used for the analysis.

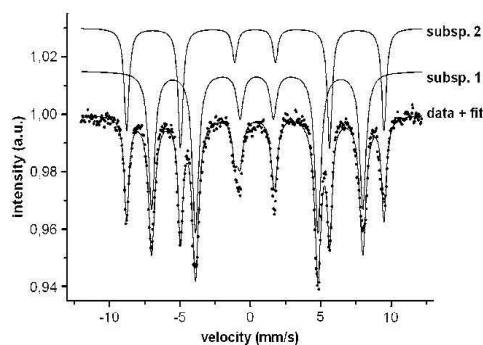


Fig. 5 Interpretation of the Mössbauer spectra of the MgFe_2O_4 nanoparticles heated at 1,100 °C

Table 2 represents the data inferred from the measurements carried out at 4 K and 6 T. Figure 5 shows the spectra of the sample annealed at 1,100 °C. All samples measurement at 4 K and 6 T show two sextets belong to nanoparticles have a ferrimagnetic character. We can write to the formula MgFe_2O_4 as $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, where x is obtained from the relative substitution of the iron in tetrahedral and octahedral position. The distribution of cations in tetrahedral and octahedral positions was inferred from Mössbauer data as follows: for the sample annealed at 900 °C as $(\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})[\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}]\text{O}_4$, for the sample annealed at 1,000 °C as $(\text{Mg}_{0.68}\text{Fe}_{0.32})[\text{Mg}_{0.37}\text{Fe}_{1.68}]\text{O}_4$ and for the sample annealed at 1,100 °C as $(\text{Mg}_{0.64}\text{Fe}_{0.36})[\text{Mg}_{0.36}\text{Fe}_{1.64}]\text{O}_4$. Differences in the distribution of cations are influenced by the temperature processing, these distribution of cations in tetrahedral and octahedral position affects the properties of the material but amount of cations remains the same. The amount of iron in tetrahedral position grow at the expense of the octahedral position with increasing temperature processing. The Mössbauer spectroscopy confirmed the presence of an ordered phase MgFe_2O_4 at 4 K and 6 T, where MgFe_2O_4 has a partial inversion of the spinel structure.

Table 2 Interpretation of the Mössbauer spectra of the MgFe_2O_4 nanoparticles heated at 900, 1,000, and 1,100 °C

Site	Heating temperature (°C)	Isomer shift δ (mm/s)	Quadrupole splitting ΔE_Q (mm/s)	Hyperfine field BHF (T)	Relative area (%)
Fe^{3+} octahedral	900	0.4723 ± 0.0033	0.0346 ± 0.0057	46.9835 ± 0.0251	69.6 ± 0.814
Fe^{3+} tetrahedral		0.3489 ± 0.0035	0.0237 ± 0.0082	56.4300 ± 0.0345	30.4 ± 0.583
Fe^{3+} octahedral	1,000	0.4681 ± 0.0042	0.0343 ± 0.0107	46.8205 ± 0.0486	67.6 ± 1.492
Fe^{3+} tetrahedral		0.3571 ± 0.0081	0.0160 ± 0.0159	56.4730 ± 0.0659	32.4 ± 1.529
Fe^{3+} octahedral	1,100	0.4712 ± 0.0022	0.0372 ± 0.0043	46.6182 ± 0.0171	63.6 ± 0.705
Fe^{3+} tetrahedral		0.3436 ± 0.0020	0.0189 ± 0.0049	56.7854 ± 0.0199	36.4 ± 0.574

4 Conclusion

The metallic alkoxides in alcoholic solutions were used as ferrite precursors. The microemulsions used for next preparation consisted of cyclohexane, distilled water, 1-octanol and Lutensol ON 110.

The Mössbauer spectra and X-ray diffraction patterns confirmed the presence of MgFe_2O_4 . The particle size of MgFe_2O_4 nanoparticles was calculated using Scherrer's equation to 31–38 nm for samples heated from 800 to 1,100 °C. TEM showed the nanoparticles with the size about 39 nm. True the use of microemulsion method, it is possible to produce nanoparticles with narrow size distribution. Heat treatment temperature has only slight influence on the particle size in comparison with the influence of the microemulsion composition. The saturation magnetization values increase with decreasing temperature. ZFC-FC measurements, demonstrated that nanoparticles blocking temperature of the 800 °C sample was about 350 K. Hysteresis measurements and ZFC, FC curves of the MgFe_2O_4 nanoparticles revealed ferrimagnetic character at temperatures up to 350 K. The structural formula of MgFe_2O_4 is usually written as $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, where round and square brackets denote sites of tetrahedral (A) and octahedral [B] coordination respectively, and where x represents the degree inversion. The degree of inversion, calculated from the sub-spectral area values. So that the formula can be written as $(\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})[\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}]\text{O}_4$ for the sample annealed at 900 °C, for the sample annealed at 1,000 °C as $(\text{Mg}_{0.68}\text{Fe}_{0.32})[\text{Mg}_{0.37}\text{Fe}_{1.68}]\text{O}_4$ and for the sample annealed at 1,100 °C as $(\text{Mg}_{0.64}\text{Fe}_{0.36})[\text{Mg}_{0.36}\text{Fe}_{1.64}]\text{O}_4$. Magnesium

ferrite prepared via microemulsion method has a partial inversion of the spinel structure and therefore magnesium ferrite exhibit a ferrimagnetic behavior at low temperature.

The results show that nanocomposites prepared by sol-gel method contain smaller particles than nanoparticles prepared by microemulsion method. However the nanoparticles prepared by microemulsion method are pure MgFe_2O_4 spinel phase unlike the sol-gel method.

The main result of this work, is innovative and successful utilization of microemulsion method for preparation ferrites. The results show that MgFe_2O_4 nanoparticles can be synthesized by this microemulsion method.

Acknowledgments The authors thanks for financial support of the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic 106/07/0949.

References

- Pithan C, Shiratori Y, Dornseiffer J, Haegel FH, Magrez A, Waser R (2005) Microemulsion mediated synthesis of nanocrystalline $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ powders. *J Cryst Growth* 280:191–200. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.03.038
- Shiratori Y, Magrez A, Pithan C (2005) Particle size effect on the crystal structure symmetry of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. *J Eur Ceram Soc* 25:2075–2079. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.012
- Herrig H, Hempelmann R (1996) A colloidal approach to nanometre-sized mixed oxide ceramic powders. *Mater Lett* 27:287–292. doi:10.1016/0167-577X(96)00011-0
- Okamura H, Kent Bowen H (1986) Preparation of alkoxides for the synthesis of ceramics. *Ceram Int* 12:161–171. doi:10.1016/0272-8842(86)90039-8

Magnetocaloric phenomena in Mg-ferrite nanoparticles

S. Burianova¹, J. Poltířova-Vejpravova², P. Holec³, J. Plocek³

^{1,2}Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Condensed Matter Physics, Prague, Czech Republic

³Charles University, Faculty of Science, Department of Inorganic chemistry, Prague, Czech Republic

E-mail: ¹burianovasimona@email.cz, ²jana@mag.mff.cuni.cz

Abstract. A comparative study of magnetocaloric effect (MCE) in superparamagnetic (SPM) regime is reported in two different types of magnesium ferrite nanostructures. The samples were prepared either by microemulsion method as MgFe_2O_4 nanoparticles encapsulated in amorphous SiO_2 , or as matrix-less nanoparticles using hydrothermal synthesis in supercritical water conditions. The particle diameter in all prepared samples was obtained from XRD measurements and TEM analysis. All samples show a SPM behavior above the blocking temperature, T_B . The entropy change, ΔS was finally derived from the measurements of magnetization, $M(H, T)$ curves at defined temperature intervals. We observed, that all samples show a broad peak of ΔS in the temperature range that is fairly above the T_B . The values of the ΔS also depend on the particle size, and they are of about two orders lower than those reported in the famous giant magnetocaloric materials.

1. Introduction

Magnesium ferrite nanoparticles have been of big interest in last years because of their specific physical properties that are employed in various applications (as humidity sensors [1] or catalysts [2]). It was shown recently, that they can be utilized in magnetic cooling [3] because of unique features lacking in the typical MCE materials. In typical MCE materials, the maximum entropy change is concentrated just in the vicinity of the paramagnetic-ferromagnetic transition at the Curie temperature, T_C and decays sharply far from the T_C . Whereas it was shown, that magnetic nanoparticles have a broad peak of isothermal entropy change, ΔS [4]. This peak is extended in the broad temperature range much higher than the T_B . In addition, in the common MCE ferromagnets it is cumbersome to tune the T_C . However, the blocking temperature T_B can be easily tuned by adjusting the particle size, shape, dispersion and inter-particle interactions [5]. Other advantages of nanoparticles can be e.g. dispersion of nanoparticles in other host matrices, that themselves can be good MCE materials, or large surface area that provides better heat exchange with surroundings. On the other hand, a disadvantage is that the value of ΔS is rather smaller than in typical giant MCE (GMCE) materials. In this paper, we present a study of the MCE of magnesium ferrite nanoparticles that were prepared either by microemulsion method or by hydrothermal synthesis. The type of preparation has effect on particles size and crystallinity, that affect the values of MCE.

2. Experimental

The first two studied samples are magnesium ferrite nanoparticles embedded in a silica matrix. They were prepared by the microemulsion method [6], and subsequently annealed in order to vary the particle size. The final treatment at 900°C and fast cooling on air was applied for sample marked as Mg900. The sample marked Mg1100P was annealed at 1100°C and cooled down slowly (1°C/min) in a furnace. The samples were then characterized using powder X-ray diffraction (Siemens D5005 diffractometer with Cu anode), HR-TEM (high-resolution transmission microscopy) and SEM (scanning electron microscopy), and Mössbauer spectroscopy. Other two samples of MgFe₂O₄ are matrix-free (MgF-O3, MgF-O4); they were produced by hydrothermal synthesis in supercritical water without embedding them in an inert matrix. They were characterized by analogous methods. For illustration of the sample morphology, the HR-TEM and TEM images of all samples are shown in Figure 1. The magnetization curves were measured using commercial MPMS7XL device from Quantum Design. The temperature range was chosen above the blocking temperature due to the fact, that below blocking temperature the superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles exhibit hysteresis [7]. Moreover, earlier studies showed that the maximum of ΔS temperature dependence is located much higher than T_B [4], hence the measurements were concentrated in the temperature range between 250-350K.

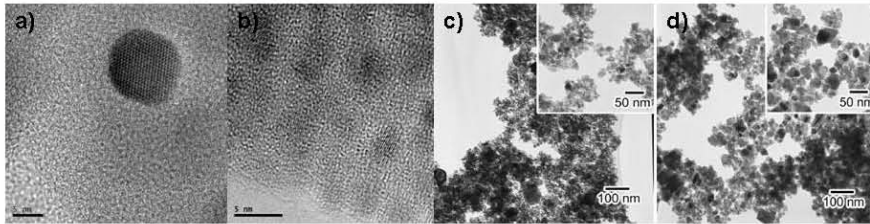


Figure 1. The HR-TEM images for a) Mg1100P, b) Mg 900, and the TEM images for c) MgF-O3, d) MgF-O4

3. Results and discussion

The summary of particle diameter, d and blocking temperature, respectively, is shown in Table 1. The d values were estimated from HR-TEM or TEM. The blocking temperature, T_B was determined from the temperature dependence of both the field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) magnetization [6]. The MCE was determined from measurements of the family of $M(H,T)$ curves that is shown for two samples in Figure 2. The ΔS was then numerically calculated by integration of the Maxwell relation:

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (1)$$

The results of these calculations are shown in Figure 3 for different values of the applied magnetic field. The errorbars were estimated from the numerical integration.

In all samples (beyond Mg-FO4) we can observe broad peaks of ΔS (see the arrows), which are a typical feature reported in magnetic nanoparticles. These peaks are not situated in the vicinity of T_B , but much higher as expected. This effect has also been observed in cobalt ferrite [4] or zinc ferrite [8] nanoparticles, but the reason has not been explained yet. It seems that peak of ΔS of MgF-O4 is near the T_B , that can be due to the relatively large particle size (50nm).

Table 1. Particle size and blocking temperature of the sample

sample	Mg900	Mg1100P	MgF-O3	MgF-O4
d (nm)	8	21	20	up to 50
T_B (K)	10	50	120	240

Another reason could be that the peak is also situated much higher than the expected T_B , hence this peak was not observed in our measurements that were done up to 350 K only. The values of entropy change are of same order as in other ferrite nanoparticles [4,8]. If we compare the value of ΔS for samples that were encapsulated in SiO_2 with the matrix-free particles, it is easy to see, that ΔS for the free MgFe_2O_4 is 3-4 times higher than for the isolated particles. However, these values were determined from the specific magnetization, hence it is not relevant to compare the values. Taking into account the content of magnesium ferrite in the silica composite (15%) and neglecting influence of the nonmagnetic silica matrix on the value of ΔS , the samples obtained by microemulsion revealed larger values ΔS than those prepared by hydrothermal method. The reason is probably much better crystallinity and size uniformity of the nanoparticles, which in general yield a larger superspin values due to suppression of the surface effects [9]. Moreover, the presence of the silica matrix reduces interparticle interactions, which usually cause undesirable reduction of the saturated magnetization.

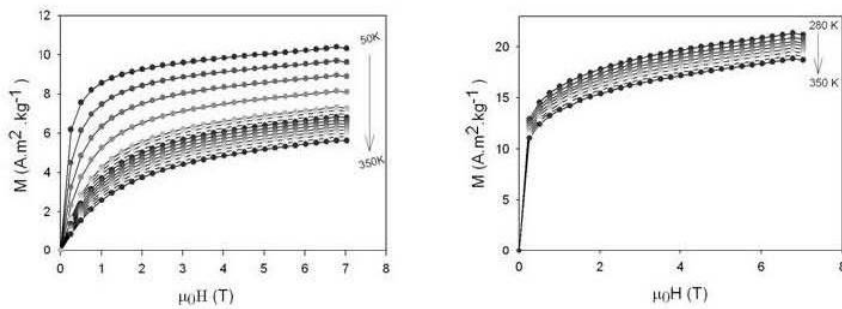


Figure 2. The magnetization isotherms of sample Mg900 (left panel) between 50 and 350K, in right panel is sample MgF-O4, the temperature range between 280 and 350K, the temperature measurements are at intervals $T=10\text{K}$.

We cannot observe peak of ΔS in field 1T for all samples. This effect was reported earlier in cobalt ferrite [10]. In small magnetic fields, the peak is located in the vicinity of T_B . Above the blocking temperature, the nanoparticles are superparamagnetic and they are free to have random orientation. Hence the small field does not cause a maximum of Δ above the T_B . It is surprising, that for bigger particles (Mg1100), the ΔS is smaller. This effect was also observed in cobalt ferrite nanoparticles [4] and the explanation needs further studies. In comparison to the bulk materials that show GMCE (typical values are about $20 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ for field 5T [11]), the values of the entropy change for nanoparticles are quite small. However, using a suitable matrix or materials based on rare earths could enhance the absolute value of the MCE.

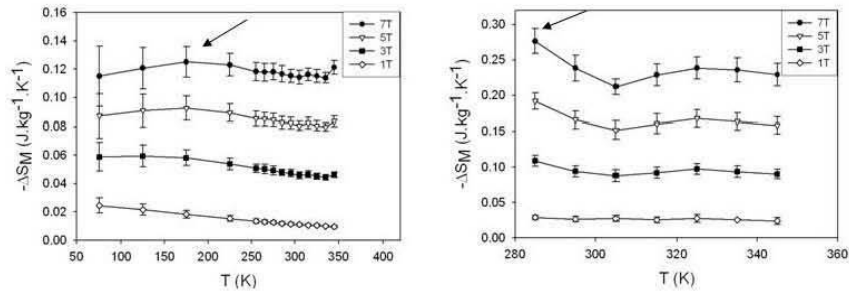


Figure 3. The entropy change vs. temperature at four magnetic field values - the left panel is sample Mg900, the right panel is sample MgF-O4. The arrows show the position of peaks.

4. Conclusions

From the measurements of magnetization curves, we determined the values of magnetic entropy change for magnesium ferrite nanoparticles. Our results confirmed that these MgFe_2O_4 show a broad peak of ΔS in the temperature range that is fairly above the blocking temperature. One of the interesting observations is that when the particle size is increasing, the ΔS is decreasing. To explain this effect further studies are necessary. The nanoparticles embedded in silica show effectively larger value of the ΔS , which is attributed to the reduction of interparticle interaction. In comparison to the nowadays-used magnetic materials that show GMCE, our values of ΔS are relatively small. On the other hand, their broad temperature range of ΔS is really promising in comparison to typical GMCE materials, that exhibit a narrow peak concentrated in the vicinity of paramagnetic-ferromagnetic transition. Additional functionalization of the materials in order to enhance the MCE values is in progress.

Acknowledgement

The work is a part of the research plan MSM 0021620834 that is financed by the Ministry of Education of the Czech Republic. It was also supported by the Czech Science Foundation for the Grant under the number 106/07/0949. We acknowledge Dr. Naka (NIMS, Tsukuba) for providing us the MgF-03 and MgF-04 samples.

References

- [1] Shimizu Y, Arai H, Setina T 1985 *Sens. Actuators* **7** 11
- [2] Busta G, Finocchio E, Lorenzelli V, Trombetta V and Rosini S A 1996 *J. Chem. Soc.* **92** 4687
- [3] McMichael R D, Shull R D, Swartzendruber L J, Bennett L H, Watson R E 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **111** 29
- [4] Hariharan S, Gass J 2008 *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10** 398-402
- [5] Bujan-Nunez M C, Fontaine-Troitino N, Vazquez-Vazquez C et al. 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 5222
- [6] Holec P, Plocek J, Niznansky D, Poltierova-Vejpravova J, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, in press
- [7] Chen Q, Zhang Z J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3156
- [8] Gass J, Srikanth H, Kislov N, Srinivasan S S, Emirov Y 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B309
- [9] Roca A G, Niznansky D, Poltierova-Vejpravova J, Bittova B, Gonzalez-Fernandez M A, Serna C J and Morales M P 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 1-6
- [10] Poddar P, Gass J, Rebar D J, Srinath S 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **307** 227-231
- [11] Pecharsky V K, Gschneider Jr. K A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3299-3301

Magnetic properties of $T\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) fine powders and $T\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites

Alice Mantlikova¹, Jana Poltieroová Vejpravová¹, Petr Holec^{2,3}, Jiri Plocek³ and Daniel Niznansky²

¹ Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles university, Prague, Czech republic

² Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Nature Science, Charles university, Prague, Czech Republic

³ Institute of Inorganic Chemistry, Academy of science of the CR, Husinec-Rez, Czech Republic

E-mail: AliceMantlikova@seznam.cz

Abstract. We have studied magnetic properties of $T\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) fine powders, obtained by the citric acid method, and $T\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites, constituted of spinel nanoparticles embedded in silica matrix fabricated by a modified sol gel method. All samples were characterized by powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and microprobe analysis. The profile analysis of the powder X-ray diffraction revealed that the particle size is larger for the fine powder samples, as expected. Detailed measurements of magnetization, hysteresis loops and a.c. susceptibility demonstrate significant differences in magnetic properties of the fine powders in comparison to the nanocomposite samples. The values of the coercitivity at 10 K ranges from $\approx 2\text{T}$ for NiCr_2O_4 fine powders to $\approx 0.6\text{T}$ for $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites. Moreover, the hysteresis loops of the $\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ samples are brightly asymmetric. The phenomenon will be discussed in context of the exchange-bias originated by presence of a tiny amount of the antiferromagnetic phase, Cr_2O_3 in the samples.

1. Introduction

Chromium based spinels are common mineral phases in the Earth's mantle and crust. Furthermore, they have offer variety of applications. For example, nickel chromite (NiCr_2O_4) is commonly used as a catalytic material [1] or in gas sensors [2]. Chromites also exhibit many interesting magnetic properties such as ferrimagnetism and colossal magnetoresistance. Especially the cobalt chromite (CoCr_2O_4) have recently attracted much attention as a multiferroic material [3, 4]. In this work, we have focused on a comparative study of the magnetic properties of the $T\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) fine powders and $T\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites. The aims of our work are quantifications of the magnetic properties of these samples and determination of the influence of the preparation route and particle size on hence the magnetic properties of the $T\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$).

2. Experimental

Fine powder samples $T\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) were prepared by a citric acid method [5] and the nanocomposites samples were obtained by a modified sol-gel method [6, 7].

All samples were annealed on air at the temperature of 1100°C for 1 h (fine powders) and for 2 h (nanocomposites). The samples were characterized using powder XRD (Bruker diffractometer AXS GmbH with the $Cu - K_{\alpha}$ radiation at room temperature), scanning electron microscopy (Tescan Mira I LMH), and microprobe analysis (Bruker AXS). The particle size was determined from XRD patterns using the Rietveld refinement within the program FullProf. All magnetic measurements were taken with commercial SQUID magnetometer MPMS7XL and by using AC measurement system (ACMS) within PPMS 14T device (both from Quantum Design, San Diego).

3. Results and Discussion

Results of the XRD shown, that the $CoCr_2O_4$ samples are single phase while $NiCr_2O_4$ samples contain a tiny amount of the antiferromagnetic phase Cr_2O_3 . The XRD patterns of the nanocomposite samples also show presence of broad maximum at $2\theta = 25^\circ$, which is characteristic for amorphous SiO_2 . Particle sizes and lattice parameters, obtained using the Rietveld refinement for all samples are summarized in Table 1. It is evident, that the particle size is larger for the fine powder samples, as expected. Lattice parameters of nanocomposite and fine powder samples are nearly the same. Results of the microprobe analysis are summarized in Table 1, too. It is evident, that the value of the Cr:Co(Ni) ratio is stoichiometric for all samples except $NiCr_2O_4$ nanocomposite. Deviation of the Cr:Ni ratio from its expected value for this sample is due to the presence of the negligible amount of the Cr_2O_3 phase.

Table 1. Particle size, d , and lattice parameters, a , determined from the XRD patterns and results of the microprobe analysis.

Sample	d (nm)	a (Å)	Co(Ni)(at%)	Cr(at%)	Cr:Co(Ni)
$CoCr_2O_4/SiO_2$	19.3	8.335	6.07	12.48	2.06
$CoCr_2O_4$	181.4	8.333	15.39	34.48	2.24
$NiCr_2O_4/SiO_2$	10.6	8.319	4.25	6.8	1.53
$NiCr_2O_4$	56.6	8.32	19.68	39.35	2

The temperature dependence of the zero field cooled (ZFC) and field cooled (FC) magnetization for $CoCr_2O_4$ and $NiCr_2O_4$ (Figure 1) samples recorded at 10 mT exhibit behaviour typical for these materials [8, 9, 10, 11]. Samples are paramagnetic above the ordering temperature T_{ord} , which is appropriate to the transition to the ferrimagnetic long-range order [8, 9]. At the temperature T_{an} , there is an anomaly associated probably with spiral magnetic order in the system [8]. Values of the T_{ord} and T_{an} for all samples are summarized in Table 2. It is obvious, that there is no shift of the transition temperatures between nanocomposites and fine powder samples, so there is no influence of the particle size on the values of the transitions temperatures. Furthermore, these values are consistent with earlier measurement [8, 9, 10, 11, 12]. Magnetization of the fine powder samples has pretty larger value that in the case of the nanocomposites samples. This effect is due to the surface spin effects, which are more significant in the samples with smaller particle size.

Hysteresis loops of the $CoCr_2O_4$ and $NiCr_2O_4$ samples for different temperatures are shown in Figure 2. Values of the coercivity of all samples for selected temperatures are summarized in Table 2. It is obvious, that the values of coercivity decrease with increasing temperature and the values for the fine powder samples are larger than for nanocomposite samples due to the surface spin effects.

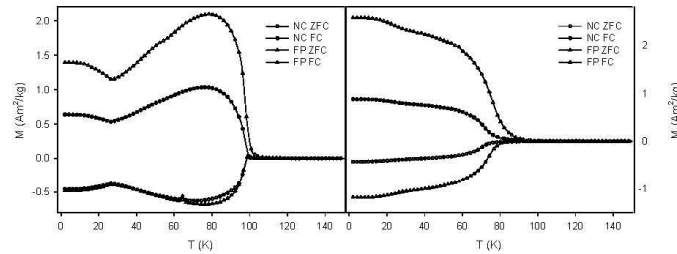


Figure 1. ZFC and FC magnetization for the CoCr_2O_4 (left) and NiCr_2O_4 (right) samples in field of 10 mT (NC - nanocomposites, FP - fine powder).

Table 2. Transition temperatures and values of the coercivity field H_{cx} at different temperatures.

Sample	T_{ord} (K)	T_{an} (K)	H_{c10} (T)	H_{c70} (T)	H_{c100} (T)
$\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	90	26	0.58	0.16	0.027
CoCr_2O_4	90	26	0.98	0.36	0.043
$\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$	75	30	1.03	0.095	0.028
NiCr_2O_4	75	30	2.04	0.38	0.034

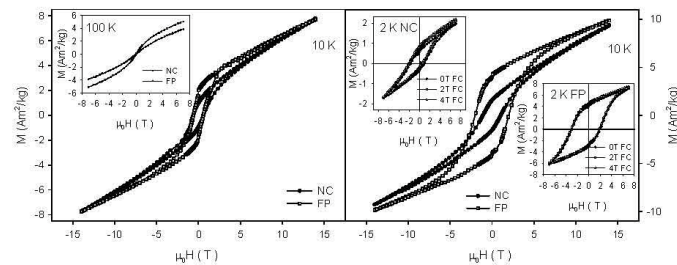


Figure 2. Hysteresis loops of the CoCr_2O_4 (left) and NiCr_2O_4 (right) samples for different temperatures (NC - nanocomposites, FP - fine powder).

Hysteresis loops of the NiCr_2O_4 samples at 2 K (insets of the Figure 2 right) are brightly asymmetric and this asymmetry increase with increasing value of the cooling field. Because of presence of a tiny amount of the antiferromagnetic phase Cr_2O_3 in these samples, the reason of this asymmetry may be exchange-bias originated by presence of this phase [13].

The real part of the a.c. susceptibility for CoCr_2O_4 and NiCr_2O_4 (Figure 3) samples also exhibit typical behaviour for this type of material [8, 9]. There is observed a very large peak, which is appropriate to ordering temperature T_{ord} . This peak is quite broader for

the nanocomposites than for fine powders due to the surface spin effects and its magnitude is frequency dependent. However, temperature location of the ordering peaks doesn't shift with frequency. In the insets of the Figures, the small anomaly in the χ' at T_{an} is observed as well as in the d.c. magnetization. Furthermore, there is another clear magnetic feature at approximately $T_{mf} \approx 15$ K for the CoCr_2O_4 samples connected with so called lock-in transition [3, 4]. This magnetic feature is more difficult to observe in the dc measurements.

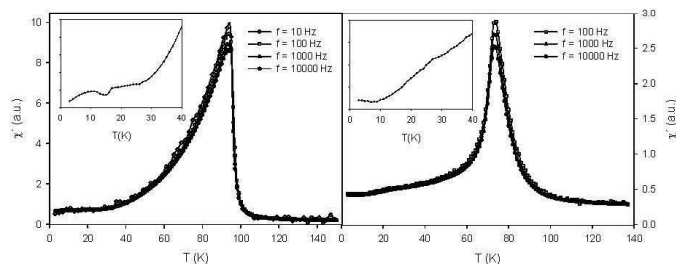


Figure 3. Real part of the a.c.susceptibility of the CoCr_2O_4 (left) and NiCr_2O_4 (right) fine powders samples for different frequencies (low temperature detail for $f=10\text{kHz}$ in the inset).

4. Conclusion

In summary, we have studied the structure and magnetic properties of the $T\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) fine powders and $T\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites. It has been observed, that these samples have rather complex magnetic ordering including phase transition to order state at T_{ord} and anomaly connected with another order-to-order transition at T_{an} . For CoCr_2O_4 samples another magnetic feature at T_{mf} has been observed. Larger values of the coercivity and magnetization have been found in fine powders due to the surface spin effects. Possible existence of the exchange bias originated by presence of tiny amount of the antiferromagnetic phase, Cr_2O_3 , in the NiCr_2O_4 samples has been observed.

Acknowledgments

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic, project number 108/10/1250. Work of Alice Mantlikova was supported by the Grant Agency of the Charles University, project number 109-10/251232, and by project number 116-09/261307.

References

- [1] Sloczynski J, Ziolkowski J, Grzybowska B et al. 1999 *Journal of Catalysis* **187** 410
- [2] Honeybourne CL and Rasheed RK 1996 *J.Mat.Chem.* **6** 277
- [3] Yamasaki Y, Miysaka S, Kaneko Y, He JP, Arima T and Tokura Y 2006 *Phys.Rev.Lett.* **96** 207204
- [4] Choi Y J, Okamoto J, Huang D J et al. 2009 *Phys.Rev.Lett.* **102** 067601
- [5] Abreu A, Zanetti S M et al. 2005 *J.Eur.Cer.Soc.* **25** 743
- [6] Hench L L and West J K 1990 *Chem.Rev.* **90** 33
- [7] Hutlova A, Niznansky D, Plocek J et al. 2003 *J.Sol-Gel Sci. Technol.* **26** 473
- [8] Lawes G, Melot B, Page K, Ederer C, Hayward M A, Proffen Th and Seshadri R 2006 *Phys.Rev.B* **74** 024413
- [9] Dutta D P, Manjanna J and Tyagi A K 2009 *J.Appl.Phys.* **106** 043915
- [10] Tomiyasu K and Kagomiya I 2004 *J.Phys.Soc.Japan* **73** 2539
- [11] Ishibashi H and Yasumi T 2007 *J.Magn.Magn.Mater.* **310** e610
- [12] Tomiyasu K, Fukunaga J and Suzuki H 2004 *Phys.Rev.B* **70** 214434
- [13] Guo S, Liu X H, Cui W B, Zhao X G, Li D and Thang Z D 2009 *J.Appl.Phys.* **105** 064702

ACr₂O₄/SiO₂ (A = Zn, Cu, Cd) nanocomposites, their preparation and physical properties

Petr Holec^{1,2} Jana Poltiero³ Vejpravova^{3,4} Jiri Plocek¹ Ivan Neme¹ Hideaki Kitazawa⁴ Daniel Niznansky²

¹Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the CR, 250 68 - Rez near Prague, Czech Republic

²Charles University Prague, Faculty of Sciences, Department of Inorganic Chemistry, Hlavova 2, 121 16 – Prague 2, Czech Republic

³Charles University Prague, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Condensed Matter Physics, Ke Karlovu 5, 121 16 – Prague 2, Czech Republic

⁴National Institute for Material, Quantum Beam Center, Neutron Scattering Group, 1-2-2 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan

E-mail: holec@iic.cas.cz

Abstract. This article presents preparation and characterization of zinc, copper and cadmium chromites nanocrystals embedded in a silica matrix. The ZnCr₂O₄/SiO₂, CuCr₂O₄/SiO₂ and CdCr₂O₄/SiO₂ samples were prepared by a conventional sol-gel method using HNO₃ as an acid catalyst, formamide as a modifier, methanol as a solvent and TEOS. Final heat treatment of the nanocomposites was carried out at temperatures in the range of 900 – 1100°C. The resulting samples were characterized by X-ray diffraction, High Resolution Transmission Electron Microscopy, and magnetic measurements.

1. Introduction

The transition metal chromites are attractive due to potential applications as high-temperature ceramics^[1], catalyst^[2], semiconductor^[3,4,5], and electrochemical sensors^[6]. Their magnetic properties are usually characteristic by a considerable spin frustration and strongly depend on the state of chemical order and on the cation site occupancy in the spinel structure^[7]. The ZnCr₂O₄ is known as a frustrated antiferromagnet with a complex coplanar spin structure below the Neel temperature, $T_N = 12$ K^[12]. The CdCr₂O₄ exhibits an elliptical spiral magnetic structure below the $T_N = 7.8$ K and simultaneously reveals a dielectric anomaly at the T_N ^[13]. Magnetic properties of the CuCr₂O₄ have been rarely investigated; it is a hard ferromagnet with the Curie temperature, $T_C = 135$ K^[14].

The chromites crystallize in the spinel structure with general formula AB₂O₄. The spinel structure is cubic with the space group $Fd\bar{3}m$ and there are two types of coordination polyhedra constituted of the oxygen anions (tetrahedral and octahedral), which accommodate the A/B cations. There are two border types of the spinel structure: the normal and the inverse spinel. In the normal spinel structure, the A and B cations occupy the tetrahedral and octahedral sites, respectively. In the inverse spinel structure, half of the B cations occupy the tetrahedral sites and the other half of the B cations occupy octahedral sites together with the A cations.

The crystallochemical formula of chromites is generally written as (A_xCr_(1-x))[A_(1-x)Cr_(1+x)]O₄, (A = Zn, Cu, Cd) where round and square brackets denote the tetrahedral (T) and octahedral [O] sites, and x represents the degree of inversion, respectively. Any deviation from the ideal spinel structure implies significant variation of magnetic properties and is related to the method of the sample preparation^[8,9]. In our work, we present preparation and characterization of ACr₂O₄/SiO₂, A = Zn, Cd and Cu

nanocomposites by a conventional sol-gel method. The influence of particle size on magnetic properties of the chromites is also discussed.

2. Experimental

The sol was prepared by mixing of cadmium, zinc or copper nitrate respectively and chromium nitrate. Conventional sol-gel method using TEOS, HNO_3 as an acid catalyst, formamide as a modifier, and methanol as a solvent. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{A}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ were first dissolved in methanol. The gelation time was approximately 24 h at 40°C . The samples were left 48 h for ageing. Then they were progressively dried at 40°C for 2 days in flowing N_2 -atmosphere. After drying, they were preheated first at 300°C and then at various temperatures ($800, 900, 1000, 1100^\circ\text{C}$) under normal atmosphere. The samples were heated for two hours at above mentioned heating temperatures. The final products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and high-resolution electron microscopy (HR TEM). Magnetic properties were measured using a 5 T - SQUID magnetometer.

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction measurement

The XRD patterns of the samples are presented in Fig. 2. The breadth of the XRD peaks of zinc chromites (Fig. 1.) decreases with increasing heat treatment temperatures, which indicates gradual increase in crystallite sizes as a function of the heat of treatment. The average particle size was determined using a simple Scherrer formula, it ranges from 11 nm to 18 nm depending on the final treatment temperature. The zinc chromite was found as the only phase in the sample annealed at 1100°C . Chromium oxide, zinc oxide and zinc chromites were found in the samples annealed at 1000 and 900°C , when the spinel structure was found as the predominant phase and chromium oxide and zinc oxide as the minority phases.

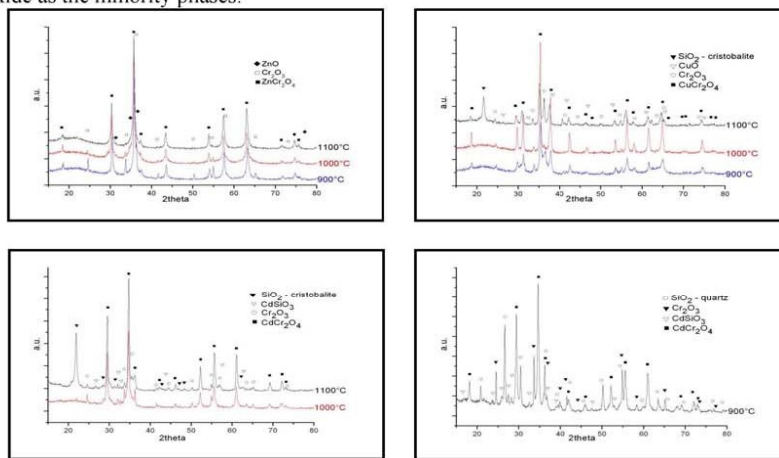


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{ACr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{A} = \text{Zn, Cd, Cu}$.

The copper chromite was found as the majority phase for all $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ samples, but these samples contained also copper oxide and chromium oxide as minority phases. Moreover the diffraction patterns of the sample heated up to 1100°C indicated presence of the cristobalite manifested by the characteristic diffraction at 22° (2θ). The highest amount of the spinel phase is about 95 % (in mass percent) in the sample annealed at 1000°C . The samples annealed at 1100 and 900°C contained about 60 % of the spinel phase only. The average particle size was determined in the range of 8 – 29 nm.

The samples of cadmium chromites contained also chromium oxide, cadmium silicate and cristobalite. For the particles of cadmium chromite, the average particle size was determined in the range 25 - 31 nm.

3.2. HRTEM observation

The particle size of zinc chromites (Fig. 2a and 2b) moderately follows the increase of the annealing temperature. It can be seen, that the particle size slightly increases from 16 nm for the sample annealed at 1000°C up to 18 nm for the sample annealed at 1100°C, respectively.

The average particle size of cadmium chromites (Fig. 2c) was determined as 59 nm from the HRTEM analysis. This value was in contradiction with the result from XRD. Some particles of cadmium chromites were larger than 100 nm and some particles were smaller than 20 nm. The biggest particles appeared to be so large because the smaller nanoparticles aggregated into a large one, which supports the lower values, corresponding to the size of the coherently scattering domain obtained from the XRD. Moreover the samples contained, except the spinel phase chromium and cadmium oxides and it was difficult to establish which particles belongs to the spinel phase and which particles belong to the oxides.

The average particle size of copper chromites (Fig. 2d) treatment at 1000°C was about 22 nm from the HRTEM which confirm the value from XRD.

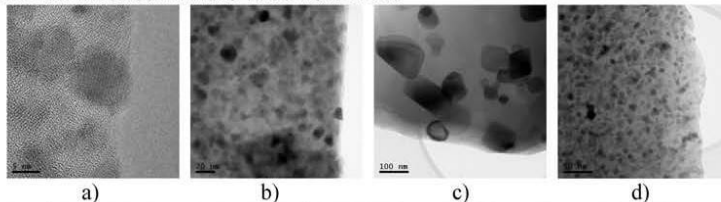


Fig. 2. The HR TEM images of a) $\text{ZnCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - 1000°C, b) $\text{ZnCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - 1100°C, c) $\text{CdCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - 1100°C, d) $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - 1000°C.

3.3. Magnetic measurements

The magnetic properties of the nanocomposites were investigated by means of temperature dependence of magnetization, and also magnetization isotherms. The typical curves for the representative samples are shown in Fig. 3.

The low-field ZFC-FC magnetization of the zinc chromite shows an anomaly at $T = 12.5$ K, which can be attributed to the transition from the paramagnetic to the antiferromagnetic state observed in the bulk material. Its position remains intact up to the 5 T field, in consistency with linear and very weakly field-dependent magnetization curve in the ordered state. Also the invariance in ZFC-FC protocol suggests, that the magnetic properties of the nanocrystals correspond to those of the bulk material.

In contrary, the ZFC-FC curves of the cadmium chromite sample are strongly affected by the presence of the impurity phases. No anomaly related to the bulk Neel temperature (~ 8 K) was observed. Instead a broad maximum appears at around 60 K and the ZFC-FC curves deviates below 80 K. Considering, that the sample contains chromium oxide as the second magnetic phase (AF below 305 K), the origin of the 60 K anomaly and the ZFC-FC furcation at 80 K is unclear and be tentatively associated with surface spin magnetism of spin-glass like nature. The magnetization isotherm is unhysteretic, however, comprises a paramagnetic and a ferromagnetic-like term in consistency with multiphase character of the sample.

Magnetic behavior of the copper chromite is characterized by ZFC-FC furcation at 150 K, attributed to the ferromagnetic ordering reported in [14]. The hysteresis loop at 2 K shows a moderate necking, probably due to presence of two magnetic phases of different hardness. In addition, a broad anomaly can be observed at around 30 K (both on the low-field and 1 T curves), probably due to superparamagnetic-like phenomena of the surface spins.

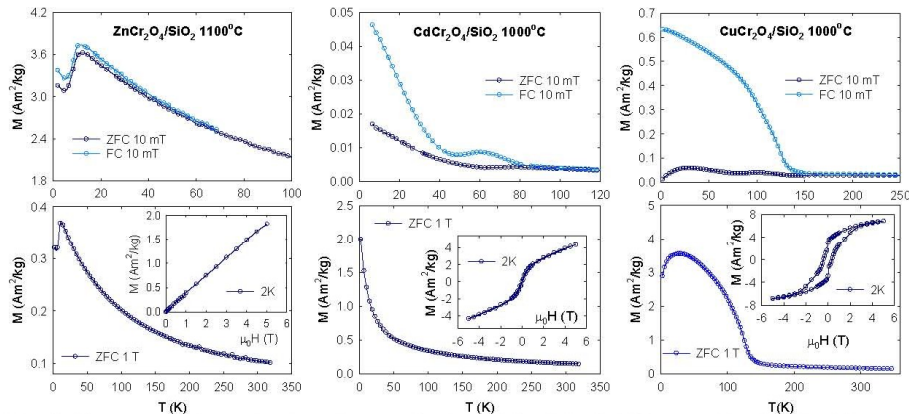


Fig. 3. Temperature dependencies of magnetization of the ACr_2O_4/SiO_2 , $A = Zn, Cd, Cu$. The upper panel corresponds to the zero-field cooled and field-cooled data, while the lower presents magnetization at 1 T. The inset shows a magnetization isotherm at 2 K.

4. Conclusion

The series of $ZnCr_2O_4/SiO_2$, $CdCr_2O_4/SiO_2$ and $CuCr_2O_4/SiO_2$ nanocomposites was prepared by sol-gel method. In spite of the acidic character of the silica matrix, the spinel phase is formed in $ZnCr_2O_4$ nanocomposite and this phase is stable up to 1100°C. Moreover, the formation of $CdCr_2O_4$ and $CuCr_2O_4$ in silica matrix was demonstrated by X-ray diffraction. The amorphous silica matrix undergoes recrystallization to the cristobalite phase; in presence of cadmium and copper cation ($2+$) at 1100°C and for the cadmium containing sample at 1000°C, respectively. The particle size increases with the annealing temperature as expected, agglomeration of nanoparticles has been observed in the cadmium chromite. Magnetic properties of the zinc and copper chromites are not significantly affected by the system size reduction; the magnetic behavior of the cadmium chromite is in contrary to the bulk material. Further investigation by neutron scattering and X-ray magnetic circular dichroism are in progress to study influence of the particle size on magnetic structure and orbital component to the magnetization moment on local scale.

Acknowledgments The authors thanks for financial support of the Grant Agency of the Czech republic, the project no. P108/10/1250.

References

- [1] Kim B.N, Hiraga K, Merita K, Sakka Y, 2001 *Nature* **413** 288
- [2] Zakrzewska K, 2001 *Thin Solid Films* **391** 229-239
- [3] Galdikas A, Martunas Z, 1992 *SnInO-based chlorine gas sensor*, *Sens. Actuators B* **7** 633-636
- [4] Gropal Reddy C.V, Manorama S.V, Rao V.J, 1999, *Sens. Actuators B* **55** 90-95
- [5] Tamaki J, Naruo C, Yamamoto Y, Matsuoka M, 2002 *Sens. Actuators B* **83** 190-194
- [6] Niu X, Weiping D, Weiumin D, 2009, *Sensors and Actuators B* **99** 405-409
- [7] Martinho M, Moreno N.O, Sanjurjo J.A, Rettori C, Garcia-Adeva A.J, Huber D.L, Oseroll S.B, Ratcliff W, Cheong S.W, Pagliuso P.G, Satrap J.L, Martins G.B, 2001 *Phys. Rev.* **64** 408[8] Schafer W, Kockelman W, Kirfel A, Potzel W, Burghart F.J, Kalvius G.M, Martin A, Kaczmarek W.A, Campbell S.J, 2000 *Mater. Sci. Forum* **321** 802-807
- [9] Soignard E, Somayazulu M, Mao H.K, Dong J.J, Sankey O.F, McMillan P.F, 2001 *Solid State Commun.* **120** 237-242
- [12] Ji S., Lee S.-H., Broholm C., Koo T.Y., Ratcliff W., Cheong S.-W., Zschack P., 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 037201-4
- [13] Matsuda M., *Physica B* 2007 **397** 7-10
- [14] Prince E. *Acta Crystallogr* 1957 **10** 554-556

Observation of surface effects in La-doped CoFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites

Simona Burianova¹, Jana Poltnerova Vejpravova¹, Petr Holec^{2,3},
Daniel Niznansky², Jiri Plocek³

¹ Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, Czech Republic

² Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic,

³ Institut of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the CR, Husinec-Rez 1001,25068 Rez, Czech Republic

E-mail: simona.bubu@seznam.cz

Abstract. In magnetism of nanoparticles, surface spin effects play a key role. The so-called spin canting at the surface leads either to lowering of saturation magnetization, or even to lack of saturation in high magnetic fields. The value of the saturation magnetization depends on cation distribution within the spinel network and on the spin canting angles. We have investigated structure and magnetic behavior of CoFe₂O₄ nanoparticles doped with La (Co_{1-x}La_xFe₂O₄, x = 0.05 - 0.5 and CoLa_xFe_{2-x}O₄, x = 0.05 - 0.2) embedded in amorphous silica matrix prepared by a sol-gel method. The samples were characterized using X-ray diffraction and TEM. The zero-field cooled and field cooled measurements of magnetization showed that the blocking temperature is well above the room temperature. The high coercivity was observed (up to 2 T at 10 K) and no saturation of the magnetization even in applied field of 7 T was obtained, suggesting considerable spin canting effects. Finally, the Mössbauer spectroscopy under magnetic field and down to low temperature was performed to determine the cation distribution and the spin canting angles.

1. Introduction

The surface effects are unique and important feature in magnetic nanoparticles as a nonnegligible fraction of atoms lies on the surface that affects the magnetic properties of the whole particle. If those surface effects are significant, the ideal spin structure of a nanoparticle is not valid, however, it can be well-described by the so-called core-shell model [1]. In the core-shell model, a nanoparticle consists of two parts: the ordered core, where all spins are aligned in direction of the easy axis, and the disordered shell, where spins are inclined at some angle to their normal direction. Therefore the magnetization near the surface is generally lower than that inside the core leading to diminishing the saturation magnetization. This model could also explain the lack of the saturation in high magnetic fields that was observed by other author [2, 3]. The CoFe₂O₄ nanoparticles are highly attractive due to their magnetic and dielectric properties; they exhibit large coercivity (up to 2 T at low temperatures) with moderate saturation magnetization (80 A.m².kg⁻¹), remarkable chemical stability and mechanical hardness [4, 5]. They has usually a partially inverse spinel structure, represented as (Co_xFe_{1-x})[Co_{1-x}Fe_{1+x}]O₄, where the rounded brackets denote the tetrahedral sites, the squared brackets denote the octahedral sites and x

depends on method and conditions of preparation [6]. A promising possibility of improving magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles is through doping by rare earth elements in order to enhance spin-orbit interaction. In this work, we focused on doping of the CoFe_2O_4 nanoparticles by La^{3+} with attempt to study its influence on structure and magnetic properties. Namely the influence of the La doping on the core-shell spin structure of the nanoparticles has been investigated by in-field Mössbauer spectroscopy.

2. Experimental details

The samples were prepared by a sol-gel method [4] and subsequently annealed in order to vary particle size at different temperatures. The samples were labelled as the shortcut of amount of doped La^{3+} , name of the ion substituted with the La^{3+} and the final annealing temperature, respectively. The samples were then characterized by powder X-ray diffraction (PXRD) using Bruker diffractometer AXS GmbH with the $\text{Cu-K}\alpha$ and by transmission electron microscopy (TEM) using PHILIPS EM 201 80 kV device with tungsten cathode. The Mössbauer spectra measurement was done in the transmission mode with ^{57}Co diffused into a Rh matrix as the source moving with constant acceleration. The spectrometer (Wissel, Germany) was calibrated by means of a standard $\alpha\text{-Fe}$ foil and the isomer shift was expressed with respect to this standard at 293 K. The magnetic measurements were carried out using the SQUID magnetometer (MPMS7XL, Quantum Design).

3. Results and Discussion

The PXRD phase analysis showed that all samples consist of at least of two phases - the CoFe_2O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phases were observed. Most of the lattice parameters are in good agreement with those obtained by L.B.Tahar [7] ($a = 8.401\text{\AA}$) suggesting occupation of La^{3+} in the spinel lattice. However, there is no significant increase of lattice parameters of CoFe_2O_4 upon higher La^{3+} doping as would be expected [8]. Instead of that the increase of the lattice parameters of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was observed indicating possibility of La^{3+} occupation in the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lattice.

The samples were measured using Mössbauer spectroscopy at room temperature. The main feature of all spectra is the sextet splitting, an additional doublet was also observed representing a non-negligible part of the samples in superparamagnetic state. The results from the room-temperature Mössbauer spectroscopy confirmed presence of the La^{3+} in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by observation of the decrease of the value of B_{hf} .

The samples were also measured at 4.2 K with and without applied field (6 T) perpendicular to the direction of γ -rays in order to get the degree of inversion of the samples and spin canting angles. The expected splitting of the overlapped sextets by the applied field was observed (see Figure 1). The fitting procedure was successful only with the parameters for weak ferromagnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ that supported the partial occupation of La^{3+} into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. In Table 1 resulting degree of inversion of the samples (with assumption that La^{3+} is located in the octahedral sites) and the spin canting angles are presented, where α_1 denotes the tetrahedral sites and α_2 denotes the octahedral sites. The doping of small amount of La^{3+} leads to high spin canting, however the canting angles do not change with the increasing amount of La^{3+} as is in good agreement with the possibility of La^{3+} substituted in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

The spinel structures of all samples are not completely inverse. The degree of inversion is lowered with the increasing amount of La^{3+} that is consistent with the results reported by L. B. Tahar [7]. Due to the presence of La^{3+} in spinel lattice the Co^{2+} transfers from the octahedral sites to tetrahedral sites and Fe^{3+} transfers in opposite way to relax the strain.

The ZFC and FC magnetization shows the same behavior for all samples; there are no maxima of the ZFC curves and no bifurcation points indicating that the blocking temperature is well above 400 K. Hysteresis loops were measured at selected temperatures up to the applied magnetic field of 7 T (see Figure 2) and the maximum magnetization at 7 T, M_{7T} and coercivity, H_c ,

respectively, were determined. The results for temperature 10 K are summarized in Table 2. There is lack of saturation of the magnetization up to the maximum applied field; moreover, the values of M_{7T} are significantly lower than expected ($80 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) that is consistent with the high canting angles of the magnetic moments of Fe^{3+} determined by Mössbauer spectroscopy. These features were observed also by other authors [1, 2, 3]. The high coercivity up to 2 T at 10 K was observed that is comparable with undoped CoFe_2O_4 prepared by the identical method [4]. Comparing coercivity of the La005_Co095_900 and La05_Co05_900 samples that has nearly similar particle size, it is obvious that doping of higher amount of La^{3+} does not make any significant change in its value. The reason can be explained by the fact that the La^{3+} in higher amount preferably substitute the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The coercivity is much lower in samples where the La^{3+} was doped instead of the Fe^{3+} , to explain this effect further studies are needed.

4. Conclusion

The CoFe_2O_4 nanoparticles doped with different amount of La^{3+} were prepared by a sol-gel method. The samples were found to be at least double phases; in all samples the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was also detected. These samples showed high spin-canting angles that lowers their saturation magnetization at 7 T. Moreover the La^{3+} caused the redistribution of Co^{2+} and Fe^{3+} within the spinel network. It is claimed that the La^{3+} is also well introduced into the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ that was supported by several independent observations. The expected changes in magnetic properties upon La-doping were not straightforward because most of the La^{3+} substitutes the Fe^{3+} in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. However, it seems that the cation distribution within the spinel network and the particles size govern the magnetic properties in the sol-gel samples more than the presence of the La^{3+} ions.

Table 1. Particle size, d and lattice parameters, a determined from the PXRD. Coercivity, H_c and magnetization at 7 T, M_{7T} at 10 K.

Sample	$d(\text{nm})$	$a(\text{\AA})$	$H_c(\text{T})$	$M_{7T} (\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$
La005_Co095_900	11	8.39(5)	1.71	49.6
La05_Co05_900	11	8.39(1)	1.79	46.8
La001_Fe199_800	12	8.36(6)	1.18	44.8
La005_Fe195_800	12	8.36(1)	1.16	65.0
La01_Fe19_800	11	8.39(3)	1.20	60.8

Table 2. The spin canting angles and composition of the selected samples.

Sample	$\alpha_1(^{\circ})$	$\alpha_2(^{\circ})$	composition
La005_Co095_900	67	123	$(\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{0.66})[\text{Co}_{0.61}\text{Fe}_{1.34}\text{La}_{0.05}]\text{O}_4$
La05_Co05_900	64	121	$(\text{Co}_{0.46}\text{Fe}_{0.64})[\text{Co}_{0.04}\text{Fe}_{1.46}\text{La}_{0.5}]\text{O}_4$
La001_Fe199_800	61	127	$(\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.67})[\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{1.31}\text{La}_{0.01}]\text{O}_4$
La005_Fe195_800	64	128	$(\text{Co}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})[\text{Co}_{0.63}\text{Fe}_{1.32}\text{La}_{0.05}]\text{O}_4$
La01_Fe19_800	63	128	$(\text{Co}_{0.40}\text{Fe}_{0.60})[\text{Co}_{0.60}\text{Fe}_{1.3}\text{La}_{0.1}]\text{O}_4$

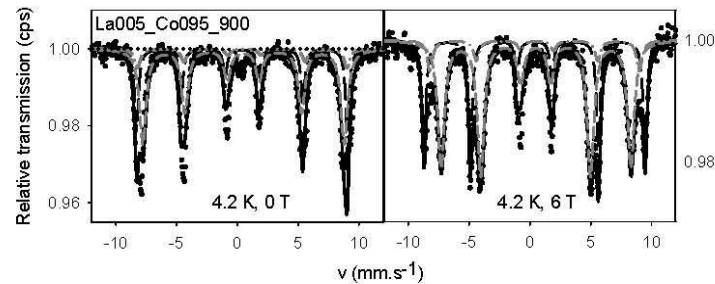


Figure 1. Mössbauer spectra of La005_Co095_900 measured at 4.2 K in the absence (left plot) and presence (right plot) of the external field. The dashed grey lines correspond to the tetrahedral sites, the dashed black lines correspond to the octahedral sites and the dotted lines correspond to the superparamagnetic part of the sample.

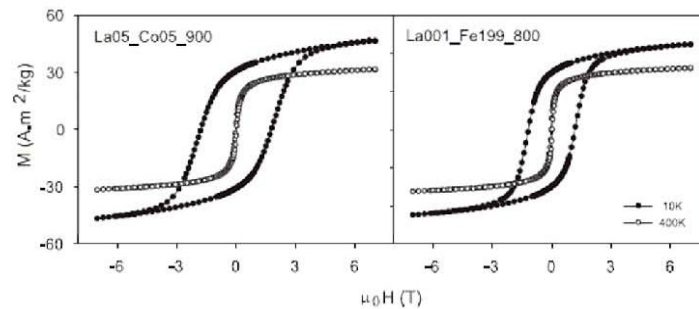


Figure 2. Hysteresis loops of La05_Co05_900 (left plot) and La001_Fe199_800 (right plot) samples measured at different temperatures.

Acknowledgments

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic, project number 108/10/1250.

References

- [1] Coey J M D 1971 *Phys.Rev.Lett.* **27** 1140
- [2] Kachkachi H, Ezzir A, Nogues M et al 2000 *Eur. Phys. J. B* **14** 681
- [3] De Biasi E, Bysler R D, Ramos C A et al 2002 *Physica B Condens. Matt* **320** 203
- [4] Hutlova A, Niznansky D, Rehspringer J et al 2003 *Adv. Mater.* **15** 1622
- [5] Grigorova M, Blythe H J, Blaskov V et al 1998 *J. Magn. Magn. Mater.* **183** 163
- [6] Sawatzky G A, Van Der Woude F, Morrish A H et al 1969 *Physical Review* **187** 747
- [7] Ben Tahar L, Artus M, Ammar S et al 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 3242
- [8] Yan Ch, Cheng F, Liao Ch et al 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 396
- [9] Lawes G, Melot B, Page K, Ederer C, Hayward M A, Proffen Th and Seshadri R. 2006 *Phys.Rev.B* **74** 024413

Scanning electron microscopic imaging of surface effects in desorption and nano-desorption electrospray ionization

Filip Kaftan,^{a,b} Olga Kofroňová,^c Oldřich Benada,^c Karel Lemr,^{c,d} Vladimír Havlíček,^{c,d} Josef Cvačka^a and Michael Volný^{c*}



Scanning electron microscopy was used to investigate rivulets that are formed on the analyzed surface during desorption electrospray ionization (DESI) experiment. Ferromagnetic nanoparticles added to the spray solvent in a form of colloid solution functioned as an additional surface probe. The existence of the rivulets was confirmed on glass and newly demonstrated on two different types of porous polytetrafluoroethylene (PTFE). The results show that in standard DESI set-up the rivulets are arranged into very regular shapes. Same rivulets were obtained in DESI experiments without high voltage on the sprayer. However, no such rivulets or any other regular patterns were found on a surface in nano-DESI (nanospray DESI without the carrier nebulizing gas) experiments. This indicates that symmetrical rivulets are created by the hydrodynamical rather than electrostatic forces. It was also demonstrated that blocking the rivulets by a simple physical barrier did not influence known surface charging effects. Copyright © 2011 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information may be found in the online version of this article.

Keywords: ionization; DESI; nano-DESI; electron microscopy; mass spectrometry

Introduction

Ambient desorption ionization mass spectrometry (MS) allows for the direct analysis of surfaces and ordinary objects in the open atmosphere. Analyte desorption usually accompanies the ionization step and both processes are often multi-step processes.^[1] Since the independent introduction of desorption electrospray ionization (DESI)^[2] and direct analysis in real-time (DART),^[3] two ambient techniques that pioneered the field more than 20 other ambient approaches were introduced and several thorough reviews of the ambient MS field are now available.^[1,4–7]

The DESI mechanism was proposed in the Supporting Information of the original paper,^[2] and subsequent work from several research groups further contributed to its elucidation. Cooks group originally suggested three DESI mechanisms: chemical sputtering (based on charge transfer from gas-phase ion to the analyte on surface), neutral volatilization (based on positionization of volatile analytes desorbed from surface) and droplet pickup.^[8,9] While the first two mechanisms only apply in special cases, the droplet pickup mechanism is now considered to be the most common and universally accepted.^[10]

Numerical multiphase fluid dynamics simulations have been used to interrogate droplet-surface collision behavior and resultant progeny droplet formation on an ambient surface.^[11] It has been demonstrated that a momentum-transfer event on a wetted surface is sufficient to replicate known progeny droplet properties.^[11] Thus, the simulations confirmed the experimentally known formation of thin films of solvent on the surface, from which droplets of analyte are ejected into the air. These secondary droplets then undergo a standard ESI ionization mechanism.^[12] From the practical point of view, the major strength of the droplet pickup mechanism thus lies in the fact that it sufficiently explains

why DESI and standard ESI spectra are very similar, often even identical.

It is known that certain combinations of substrate, spray and analyte are highly favored for DESI analysis^[8,9] and the deeper details of the DESI processes have been studied from several perspectives to gain non-empirical understanding of the system. Characteristics of the spray both before and after surface impact have been investigated by phase Doppler anemometry (PDA).^[13] These experiments indicate average droplet sizes of 2–4 μm and velocities between 100 and 200 m/s at 2 mm from the spray source. After surface collisions, small fast droplets tend to emerge closer to the surface, whereas larger droplets are found at larger angles.^[13]

The model used in simulations discounted contribution from electrostatic forces, including external electric fields from the sprayer and the inlet capillary of the mass spectrometer.^[11,14] It was also shown experimentally that the desorption efficiency in

* Correspondence to: Michael Volný, Laboratory of Molecular Structure Characterization, Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Vítězská 1083, CZ-142 20 Prague, Czech Republic. E-mail: mvolny@gmail.com

a Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v. v. i., Flemingovo nám. 2, 16610 Prague 6, Czech Republic

b Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 2030/8, 128 43 Prague 2, Czech Republic

c Laboratory of Molecular Structure Characterization, Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Vítězská 1083, CZ-142 20 Prague, Czech Republic

d Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, 17 Listopadu 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic

DESI is independent from electrostatic forces.^[15] Electrical and electrochemical factors were only rarely investigated in DESI but it has been found that the DESI system acts as a DC capacitor and that this behavior is surface dependent.^[16] Hydrophobic surfaces exhibited long lasting, steady currents in the progeny droplets exiting the surface, whereas more hydrophilic surfaces, such as glass, exhibited shorter times. A strong correlation between surface wettability (contact angle) and equivalent capacitor behavior was observed.^[16] Possible redox transformations of the analyte in DESI were also investigated but the studies did not conclusively establish that the observed oxidation and reductions are due to high voltage supplied on the DESI sprayer or due to the surface charging.^[17,18] Limited electrochemical processes in DESI thus represent the biggest difference between DESI and ESI for the analysis of small singly charged ions. Recently, there have been three important DESI studies that all used rhodamine B on glass as model samples. The first one^[19] is an optimization study that identified the most important DESI parameters, investigated the analyte uptake and reached improved reproducibility of a DESI experiment. The second study^[20] used fluorescence measurements for on-line monitoring of surface processes during DESI and concluded that ions were also being produced using processes other than impact of the spray on the surface; that the ions were being produced at the ends of rivulets streaming away from the central impact region. The third study^[21] investigated distributions of charge deposited on surfaces in DESI using a static charge measurement apparatus and for the first time mapped the charge density on the surface.

In the present work, we employed two tools to look at the surface processes in DESI. One is the standard scanning electron microscopy (SEM), which provides better surface resolution than previously used optical and fluorescence imaging. The second is the utilization of ferromagnetic nanoparticles that were added in the form of colloid solution to the primary spray and used as a surface tracer; it was demonstrated that it is possible to use colloid nanoparticles as a primary DESI spray, deliver them on the sample surface being analyzed and examine this surface under the conditions of a continuous and stable spray. Results for three different DESI arrangements are compared and discussed. Because SEM imaging of surfaces requires specific conditions, including vacuum environment, no on-line SEM measurements can be directly coupled to DESI. Thus, the observed surface features discussed in this work are air-dried, static remains of the rivulets, and not the dynamic rivulets itself. However, the off-line findings are in agreement with the previous 'rivulet' studies^[20,22] and more thorough insight is presented.

Experimental

Chemicals and materials

Surfaces

Two different porous polytetrafluoroethylene (PTFE) surfaces were used in this study. Porous PTFE I was obtained from Fluoro-Plastics, Inc. (USA, # PS1/8X12A) and porous PTFE II from Small Parts, Inc. (USA, #PPTS-06 030). Glass slides were standard microscopy slides (Waldemar Knittel Glasbearbeitungs, GmbH, Germany). Rhodamine B was sampled simply by making regular lines with a red pen from Sharpie (USA, SEM images show that this simple technique gives sufficiently uniform coating of rhodamine B). The use of rhodamine as a convenient ambient desorption

ionization standard was first demonstrated by Ifa *et al.*^[23] and it was previously reported that the red Sharpie contains rhodamine B.^[22,24]

Solvents

Methanol (supra-gradient HPLC grade) was purchased from Scharlab S.L. (Spain). Acetic acid (99.99%+ grade, glacial) was purchased from Sigma-Aldrich and water (Milli-Q grade) was purified using Milli-Q instrument.

Nanoparticles

The composition of ferromagnetic nanoparticles was Fe₃O₄ and the size distribution was 35 ± 4 nm. They were obtained locally at the Academy of Sciences of the Czech Republic and were prepared by microemulsion method at the temperature 600 °C as described elsewhere.^[25] The colloid solution was prepared by adding 1 mg of the dry nanoparticles into 2 ml of methanol. The mixture was then sonicated for 5 min, decanted for 5 min and centrifuged (at 10 000 rcf for 3 min) to remove nanoparticles that aggregated during sonication. The remaining clear colloid solution was used directly as a primary DESI spray mixture.

SEM and gold coating

Air-dried samples on glass or PTFE slides were sputter-coated with gold in a Polaron E5100 sputter-coater (Quorum Technologies Ltd, UK). The gold layer thickness was estimated to 30 nm using formula given in the device manual. The samples were analyzed in an Aquasem scanning electron microscope (Tescan, Czech Republic) at 15 kV using secondary electron detector. Representative images were taken at primary magnifications of 80×, 150×, 500×, 1000× and 1500× for each sample.

Mass spectrometry

The DESI spectra were recorded using an LCQ Fleet ion-trap mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA) equipped with an in-house built DESI source. The ion source consisted of a manually operated xyz stage with MX10R micromanipulator (Siskiyou Corporation, USA) and a sprayer built from 100 µm ID fused silica capillary (400 µm OD). The capillary was inserted into a 1/16 in. PEEK Tee for OD tubing (Upchurch Scientific, USA) with a piece of a stainless steel 1/16 in. OD capillary (57 mm, 500 µm ID) mounted in it. The nebulizing gas was delivered from the side port using a 1/16 in. OD PTFE tubing. The sprayer was connected to a syringe pump (Harvard Pump 11 Plus, Harvard Apparatus, USA). The high voltage for spraying the mobile phase was applied using an alligator clip attached to the syringe metal needle. The nebulizing gas (N₂, 60–80 arbitrary units) as well as high voltage for the spraying was supplied by the LCQ instrument and controlled by Xcalibur software (Thermo Fisher Scientific). The DESI source was operated at 5.0–5.5 kV, the capillary temperature was 200 °C, and the capillary and tube lens voltages were 10 and 75 V. The mobile phase (methanol; flow rate 8 µl/min) was sprayed under the angle of 50° against the surface; the collection angle was approximately 10–15°. The EASI (DeSSI)^[20,26–28] set-up was obtained just by setting the spray voltage to 0 V. The nano-DESI set-up was identical with the one described in the literature.^[29,30]

Safety consideration

The high voltage applied to the DESI is potentially hazardous. Care should be taken to use a high-voltage supply with limited current capacity and to insulate the high-voltage cable and connection to the DESI source or syringe needle. Colloid nanoparticles solvated in methanol are not likely to represent any human health-related risk if all general safety rules compulsory for chemical laboratory are applied and followed. However, we considered a possibility that nanoparticles could contaminate the mass spectrometer. From our observations, major fraction of nanoparticles remained on the surface and did not enter the mass spectrometer. The nanoparticles that reached the instrument were collected mostly inside the inlet capillary or, in minimal quantity, on the first skimmer and they could be treated and cleaned as normal contamination (e.g. buffers). However, we did not perform the experiments on other instruments with different atmospheric pressure inlets.

Results and Discussion

Figure 1 shows SEM images of impact sites on glass with predeposited rhodamine B as a model analyte (100% methanol was used as a spray mixture). All SEM measurements were performed off-line after 60 s of spray impact and the analyte was completely removed from the central area of the spot due to DESI spraying. The immediately noticeable feature in Fig. 1 (Panel A) is the existence

of rivulets formed by removed analyte that are flowing from the center impact spot. Their existence was first described by fluorescence detection²⁰ but the better resolution of SEM shows additional features. Interestingly, the rivulets arrange into a 'comet-like' shape around the central spot with a 'tail' oriented towards the inlet of mass spectrometer (spray direction). The details of impact spot (Fig. 1, Panels B and C) show that the rivulets are not straight but bent. This effect is especially visible on the bottom of the impact spot (Fig. 1, Panel C) where the rivulets undergo a significant change of its original direction and turn back into the macroscopic spray direction.

Similar effects exist on PTFE surfaces (Fig. 2), although the rivulets are less visible than on glass due to the topographical features on porous PTFE surfaces that reduce imaging contrast in SEM. The SEM images of rivulets details on PTFE II taken at different magnifications are included as the Supporting Information (Fig. S1).

To investigate if the effects only apply to standard spray with pure solvents or if it has a more general manifestation, ferromagnetic nanoparticles in the form of colloid solution were added to the primary spray solvent (methanol). It is well known that during DESI experiment the size of the droplets is being effectively reduced due to the evaporation, consecutive coulombic explosions and finally due to the collision with the surface. Colloid nanoparticles, on the other hand, are likely to exhibit opposite behavior because they aggregate and become bigger during

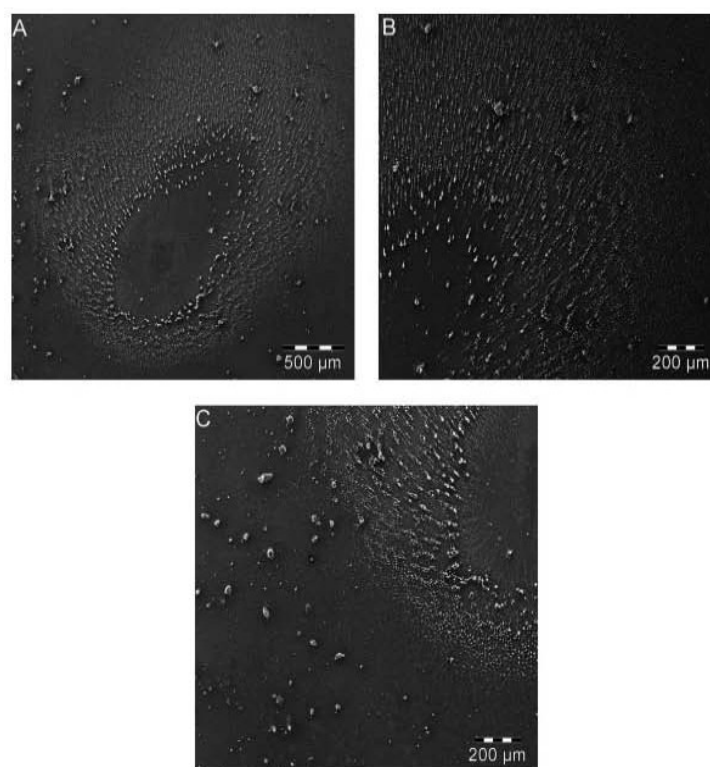


Figure 1. SEM images of rhodamine B removed from glass surface by DESI spray. Panel A: overall spot; Panel B: details of the upper part of the impact spot (closer to the MS inlet); Panel C: details of the bottom part of the impact spot.

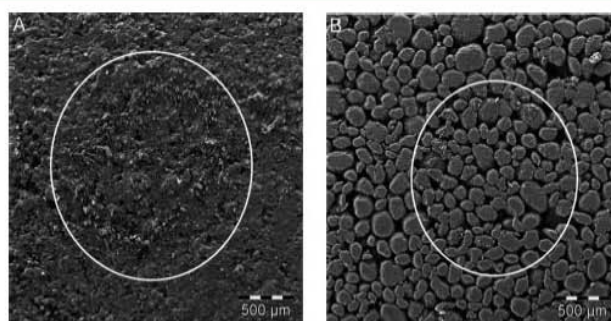


Figure 2. SEM images of rhodamine B removed from PTFE surfaces by DESI spray. Panel A: PTFE I; Panel B: PTFE II. The white ovals identify the impact area. The boundaries of the impact spots are inside the oval and are concentric with it. More detailed images of PTFE II surface are included as the Supporting Information.

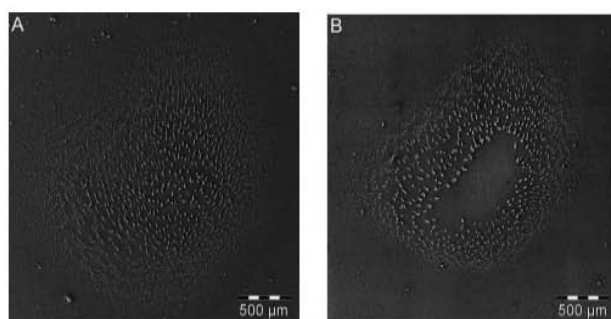


Figure 3. SEM images of rhodamine B removed from glass surface by DESI spray with ferromagnetic nanoparticles. Panel A: with magnet under the glass surface; Panel B: without the magnet.

the DESI experiment. The ferromagnetic nanoparticles can be manipulated on glass surface by a common magnet from the other side of the glass slide and the experiments were performed in two different arrangements: with and without magnet positioned under the glass surface during spraying. Figure 3 shows the glass surface with rhodamine B removed during DESI spraying with colloid nanoparticles. It can be seen that nanoparticles stay on the surface and if the arrangement with magnet below the glass slide is used (Panel A) they can be found even in the primary impact zone of the spray. In both the arrangements (Panels A and B), the distribution of nanoparticles on the surface shows the regularity of rivulets. Because the aggregated nanoparticles are bigger (their size was estimated by SEM to be on the order of tens of micrometers) than terminal DESI droplets or solvated ions, it seems that the final shape of the rivulets is not critically mass dependent.

To evaluate the influence of the external electrostatic fields on the formation of rivulets, we performed the same experiments with the identical DESI set-up but without the high voltage on the sprayer (this experimental arrangement is sometimes referred to as easy ambient sonic spray ionization, EASI^[26,28] or desorption sonic spray ionization, DeSSI^[27]) and in a nano-DESI (also referred to as desorption nano-electrospray) arrangement,^[29–31] which uses nanospray capillary and high voltage but no nitrogen carrier gas. Figure 4 shows that the rivulets formed by DESI without high voltage on the sprayer (EASI) are also well arranged into the same bent shapes as with the high voltage present (Fig. 4, Panels A

and B). Thus, the absence of the external electric field has no impact on the rivulets. On the contrary, nano-DESI set-up creates no detectable rivulets on the surface although the SEM imaging shows the removal of the material from the impact region (Fig. 4, Panels C and D). These experiments indicate that the existence of rivulets is not influenced by the external electrostatic forces but rather by the hydrodynamic forces that exist due to the presence of nitrogen carrier gas. A reasonable explanation of the bent shape of the rivulets is that besides the main axial direction (the direction of the nitrogen flow) the droplets in DESI also have velocity in the radial direction, which is non-uniformly distributed. The radial velocity increases from the central impact region, but the component of the force in the direction of the flow is greater and therefore the particles on the surface will bend into the direction of the main flow. Gao *et al.*^[21] described the electrostatic potential lines on the surface due to surface charging but their influence on rivulets is none or not detectable by our experiments because under our experimental conditions, no difference was observed in rivulets bending between experiments with and without the external high voltage. Aggregated nanoparticles seem to follow the rivulets even in the presence of the external electric and magnetic fields. Supporting Information (Fig. S2) includes detailed scans of the aggregated nanoparticles on the surface that are arranged according to the rivulets. Their size on the surface can be estimated to be on the order of tens of microns (Fig. S2, Panel B). Nano-DESI has no nitrogen flow but for very small droplets the electrostatic contribution to their motion is sufficient. According

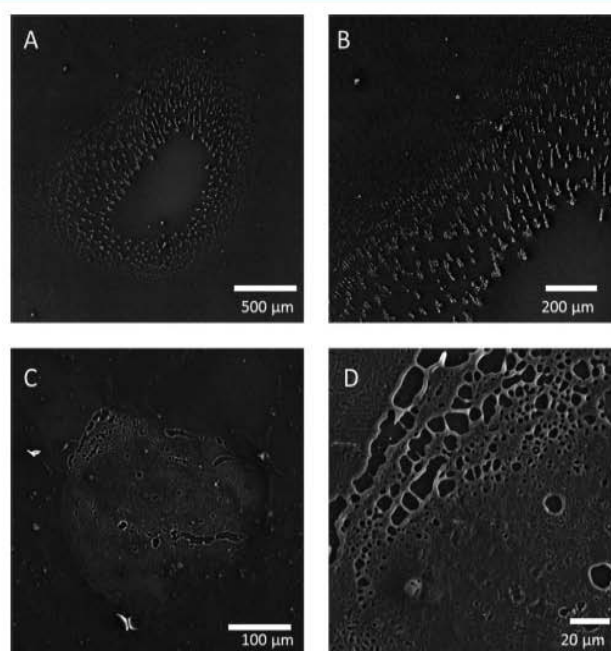


Figure 4. SEM images of rhodamine B removed from glass surface by EASI with ferromagnetic nanoparticles (Panel A: overview; Panel B: detailed) and by nano-DESI (Panel C: overview; Panel D: detailed).

to the images in Fig. 3 (Panels C and D) this velocity is sufficient for delivering the droplets to the surface but not for creating the rivulets. The image shows that the material is being dissolved and removed from the surface due to the impact but the area on the surface that interacts with the droplets is significantly smaller in nano-DESI than in standard DESI. Because both techniques provide practically the same mass spectra (with an exception of some differences in sample matrix tolerance^[29]), it seems that rivulets have no or negligible influence on desorption-ionization process and that the standard droplet pick up mechanism applies in both cases. The lower amount of removed analyte in nano-DESI is likely compensated by the known higher ionization efficiency of nanospray.^[32,33]

We also tested if blocking the rivulets (together with the secondary reflected droplets) by a physical barrier has any impact on surface charging, which was previously described in the standard DESI.^[16] A microscope glass was periodically inserted between the impact region and the mass spectrometer inlet during a DESI experiment (similar set-up was described in the literature^[20]) so the rivulets were discontinued by the glass. As expected this resulted in periodic decrease and increase of the signal measured by the ion trap. The pulses in the measured ion current had rectangular shapes; no nonlinear capacitance effects were observed (Fig. S3, Panel B). This is in contrast with an experiment where the periodic oscillation of the analytical signal is achieved by switching the high voltage on/off as described in the literature^[16] and reproduced in this work (Fig. S3, Panel A, where the capacitance effects are clearly detectable). Physical blocking of the rivulets, without suspending the high voltage on the sprayer, created no capacitance effects and the only result was that the analyte was blocked from entering the mass spectrometer.

This indicates that charging of the surface is independent on the removal of droplets from the impact region by the rivulets and thus that the surface charging is only influenced by the impact of the primary droplets. There are no capacitance effects measurable in EASI due to the lack of external high voltage on the sprayer.

The results of the presented study show that although DESI, EASI and nano-DESI experiments are accompanied by complex surface phenomena, which can be different for each of the three techniques, these differences do not have a significant impact on the main analytical usage of the techniques. This shows that the mainstream droplet pickup mechanism is very robust and functions independently of parallel surface processes.

Conclusion

This DESI/SEM study demonstrates that at least some portion of the droplets, which impact the surface in DESI experiment, travels and forms rivulets that stream from the center of the impact spot. This behavior is similar on glass and PTFE surfaces. Some rivulets are formed with high voltage (DESI) or without high voltage (EASI) on the sprayer. However, no rivulets were observed in nano-DESI, where no carrier gas is used while the high voltage is present. This indicates that the formation of bent rivulets is not dependent on external electrostatic forces but solely on hydrodynamic forces and that the shapes of the rivulets are due to the original velocities that droplets obtained from the carrier gas. Periodic blocking of the rivulets (and the secondary DESI droplets) by a physical barrier results in expected periodic decrease of the analytical signal but has no impact on surface charging/discharging cycles (while the periodic switching of the high voltage has).

Acknowledgements

The work was supported by the Czech Science Foundation (Project P206/10/P018) and by the Grant Agency of the Charles University in Prague (Project 162910). M.V.'s research was supported by a Marie Curie International Reintegration Grant within the 7th European Community Framework Program. Other support was provided by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (LC545, ME10013) and by an institutional research concept of the Institute of Microbiology (AV0Z50200510) and of the Institute of Organic Chemistry and Biochemistry (Z40550506), Academy of Sciences of the Czech Republic.

Supporting information

Supporting information may be found in the online version of this article.

References

- [1] A. Venter, M. Nefliu, R. G. Cooks. Ambient desorption ionization mass spectrometry. *Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 284.
- [2] Z. Takats, J. M. Wiseman, B. Gologan, R. G. Cooks. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. *Science* **2004**, *306*, 471.
- [3] R. B. Cody, J. A. Laramée, H. D. Durst. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2297.
- [4] D. J. Weston. Ambient ionization mass spectrometry: current understanding of mechanistic theory; analytical performance and application areas. *Analyst* **2010**, *135*, 661.
- [5] G. J. Van Berkel, S. P. Pasilis, O. Ovchinnikova. Established and emerging atmospheric pressure surface sampling/ionization techniques for mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2008**, *43*, 1161.
- [6] D. R. Ifa, C. P. Wu, Z. Ouyang, R. G. Cooks. Desorption electrospray ionization and other ambient ionization methods: current progress and preview. *Analyst* **2010**, *135*, 669.
- [7] G. A. Harris, L. Nyadong, F. M. Fernandez. Recent developments in ambient ionization techniques for analytical mass spectrometry. *Analyst* **2008**, *133*, 1297.
- [8] Z. Takats, I. Cotte-Rodriguez, N. Talaty, H. W. Chen, R. G. Cooks. Direct, trace level detection of explosives on ambient surfaces by desorption electrospray ionization mass spectrometry. *Chem. Commun.* **2005**, 1950.
- [9] Z. Takats, J. M. Wiseman, R. G. Cooks. Ambient mass spectrometry using desorption electrospray ionization (DESI): instrumentation, mechanisms and applications in forensics, chemistry, and biology. *J. Mass Spectrom.* **2005**, *40*, 1261.
- [10] B. Qiu, H. Luo. Desorption electrospray ionization mass spectrometry of DNA nucleobases: implications for a liquid film model. *J. Mass Spectrom.* **2009**, *44*, 772.
- [11] A. B. Costa, R. G. Cooks. Simulated splashes: elucidating the mechanism of desorption electrospray ionization mass spectrometry. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *464*, 1.
- [12] R. B. Cole. *Electrospray and MALDI Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation, Practicalities, and Biological Applications*, 2nd ed. Wiley: Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [13] A. Venter, P. E. Sojka, R. G. Cooks. Droplet dynamics and ionization mechanisms in desorption electrospray ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 8549.
- [14] A. B. Costa, R. G. Cooks. Simulation of atmospheric transport and droplet-thin film collisions in desorption electrospray ionization. *Chem. Commun.* **2007**, 3915.
- [15] A. R. Venter, A. Kamali, S. Jain, S. Bairu. Surface sampling by spray-desorption followed by collection for chemical analysis. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 1674.
- [16] M. Volny, A. Venter, S. A. Smith, M. Pazzi, R. G. Cooks. Surface effects and electrochemical cell capacitance in desorption electrospray ionization. *Analyst* **2008**, *133*, 525.
- [17] S. P. Pasilis, V. Kertesz, G. J. Van Berkel. Unexpected analyte oxidation during desorption electrospray ionization-mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1208.
- [18] M. Benassi, C. P. Wu, M. Nefliu, D. R. Ifa, M. Volny, R. G. Cooks. Redox transformations in desorption electrospray ionization. *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *280*, 235.
- [19] F. M. Green, P. Stokes, C. Hopley, M. P. Seah, I. S. Gilmore, G. O'Connor. Developing repeatable measurements for reliable analysis of molecules at surfaces using desorption electrospray ionization. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2286.
- [20] M. C. Wood, D. K. Busby, P. B. Farnsworth. Microscopic imaging of glass surfaces under the effects of desorption electrospray ionization. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 6407.
- [21] L. Gao, G. T. Li, J. Cyriac, Z. X. Nie, R. G. Cooks. Imaging of surface charge and the mechanism of desorption electrospray ionization mass spectrometry. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5331.
- [22] V. Kertesz, G. J. van Berkel. Scanning and surface alignment considerations in chemical imaging with desorption electrospray mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1027.
- [23] D. R. Ifa, J. M. Wiseman, Q. Y. Song, R. G. Cooks. Development of capabilities for imaging mass spectrometry under ambient conditions with desorption electrospray ionization (DESI). *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, *259*, 8.
- [24] K. A. Meyer, O. Ovchinnikova, K. Ng, D. E. Goeringer. Development of a scanning surface probe for nanoscale tip-enhanced desorption/ablation. *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*, 123710.
- [25] P. Holec, J. Plocek, D. Niznansky, J. P. Vejpravova, in *5th International Conference on Sol-Gel Materials, Research, Technology, Applications*, Vol. 51, Trzebiezowice, Poland, **2008**, pp. 301.
- [26] R. Haddad, R. Sparrapan, T. Kotiaho, M. N. Eberlin. Easy ambient sonic-spray ionization-membrane interface mass spectrometry for direct analysis of solution constituents. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 898.
- [27] R. Haddad, R. Sparrapan, M. N. Eberlin. Desorption sonic spray ionization for (high) voltage-free ambient mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, *20*, 2901.
- [28] R. Haddad, H. M. S. Milagre, R. R. Catharino, M. N. Eberlin. Easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry combined with thin-layer chromatography. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 2744.
- [29] V. Ranc, V. Havlicek, P. Bednar, K. Lemr. Nano-electrospray versus electrospray in chiral analysis by the kinetic method. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2009**, *74*, 313.
- [30] V. Ranc, V. Havlicek, P. Bednar, K. Lemr. Nano-desorption electrospray and kinetic method in chiral analysis of drugs in whole human blood samples. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2008**, *14*, 411.
- [31] L. Hartmanova, V. Ranc, B. Papouskova, P. Bednar, V. Havlicek, K. Lemr. Fast profiling of anthocyanins in wine by desorption nano-electrospray ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 4223.
- [32] M. R. Emmett, R. M. Caprioli. Micro-electrospray mass spectrometry – ultra-high-sensitivity analysis of peptides and proteins. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**, *5*, 605.
- [33] M. Wilm, M. Mann. Analytical properties of the nano-electrospray ion source. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1.

Surface spin effects in La-doped CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by microemulsion route

Burianova, S.; Vejpravova, J.P.; Holec, P.; Plocek, J.; Niznansky, D.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Volume: 110 Issue: 7 Article Number: 073902

DOI: 10.1063/1.3642992 Published: OCT 1 2011

Abstract: A comparative study of pure CoFe₂O₄ nanoparticles and La-doped CoFe₂O₄ nanoparticles, prepared by microemulsion route has been performed. The samples were characterized using x-ray diffraction and transmission electron microscopy in order to obtain average particle size. The doping of small amount of La³⁺ ions (up to 3 molar %) causes significant reduction of the particle size using the identical preparation route. The samples were investigated by magnetization measurements, which revealed the coercivity values strongly dependent on particle size, but not significantly on level of La³⁺ doping. Detailed in-field Mossbauer spectroscopy studies were performed in order to determine spin canting angles and cation distribution within the spinel network. The non-negligible canting angles up to 40 degrees in the La-doped samples were observed. The presence of the spin surface effects was also supported by magnetic measurement as the magnetization did not saturate even in considerably high magnetic fields (7 T). Moreover, significantly reduced values of the saturation magnetization were obtained. The observed features originated by the surface spin disorder in nanosized particles are explained in the frame of the core-shell model.