

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

2010/2011

Obor 2 - Fyzika

Užití Mössbauerovy spektroskopie k určení magnetických vlastností nanočástic

Autor: Marek Jiruš

Škola: Gymnázium Šternberk, třída VIII.A

Horní náměstí 5

785 01 Šternberk

Kraj: Olomoucký

Konzultant: Mgr. Jiří Tuček, Ph.D.

Šternberk 2010

1. Prohlášení

Prohlašuji, že jsem zmíněné informace čerpal ze zdrojů, jež jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Dále prohlašuji, že jsem na problematice pracoval samostatně pod odborným vedením Mgr. Pavla Tučka, Ph.D. a Mgr. Jiřího Tučka, Ph.D. Názory a závěry, jež zde uvádím jsou mé vlastní a od nikoho jsem je nepřevzal. Zároveň uvádím, že toto dílo jsem použil i jako stejnojmennou seminární práci v rámci osmého ročníku na gymnáziu z předmětu seminář fyziky.

Ve Šternberku dne.....

Podpis autora.....

2. Poděkování

V úvodu práce chci poděkovat všem, bez jejichž pomoci bych nedosáhl žádných výsledků. V první řadě Univerzitě Palackého v Olomouci, jež mi umožnila účastnit se projektu Badatel a otevřela mi tím možnost pracovat pod vědeckými odborníky a rozvinout dále své znalosti.

Dále chci poděkovat panu Mgr. Pavlu Tučkovi, Ph.D. Díky jeho otevřenému přístupu, nedocenitelným nápadům a především obětování svého volného času, mi byl neustálou a skvělou podporou.

Také děkuji panu Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D., díky kterému jsem si rozšířil vědomosti v oblasti fyziky. Umožnil mi svým pozitivním náhledem a obětavostí dosáhnout kvalitních výsledků a dobrého pocitu z vědeckého zkoumání.

Všem výše jmenovaným jsem velmi vděčný.

3. Anotace

Práce se soustřeďuje na měření vlastností nanočástic, přesněji jejich magnetických vlastností za pomoci rezonanční emisní absorpce gama-záření volným jádrem. Díky této metodě jsme schopni zjistit samotnou podstatu nanočástic, tj. jakého chemického složení jsou a jak mohou například reagovat na vnější magnetické pole. Nezávislou metodou pro srovnání zjištěných poznatků byla magnetometrie. Tato měření jsem prováděl, abych mohl rozhodnout, zda se dané nanočástice hodí pro paměťová média.

Samotný úvod lze rozdělit do dvou částí. V jeho první části zmíním stručný vývoj oborů nanotechnologií a především základní kvantové vlastnosti nanočástic. Díky těmto atributům, jež si popíšeme, budeme schopni provádět daná měření a určit další možné aspekty pro aplikaci nanočástic. Další část se již bude zabývat možnými aplikacemi pro další vědní obory, např. lékařství a informační technologie, a vyhlídkami ve výzkumu a vývoji.

V navazující teoretické části zmíním podstatu měřicích technologií a možnosti jejich úprav, aby bylo možné pozorovat jevy za reálných stavů, jako vyšší teplota apod. Jelikož jsou veškeré měřicí technologie založeny na určitých fyzikálních jevech a zákonitostech, popíši, jak se projevují a jak je lze aplikovat v oblasti analyzačních přístrojů. Dále vysvětlím, jakými způsoby dosáhneme podmínek, při nichž jednotlivé pokusy můžeme realizovat a dosáhnout tak přesných výsledků, popřípadě hodnot, jež velkou měrou nepřekračují relativní odchylku. Jelikož experimentálně zjištěné výsledky mohou vykazovat jistou hodnotu rozložení, je nutné užít vhodné metody analýzy a úpravy tak, abychom dosáhli platných výsledků.

Následující kapitola se již věnuje samotné praktické části práce. Vlastnosti nanočástic budu měřit za pomoci dvou přístrojů – magnetometru a Mössbauerova spektroskopu. Výsledky obou měření následně zapíši

a zpracuji. Dále tyto dvě metody měření porovnáám, abychom mohli zjistit, ze kterých výsledků lze lépe vyvodit vlastnosti nanočástic, popřípadě zda tyto dvě nezávislé metody potvrzují stejné vlastnosti.

V závěru shrnu veškeré informace, jež jsem získal a budu diskutovat výsledky. Podle závěrů, ke kterým se dostanu, následně rozhodnu, zda pozorované materiály vyhovují mé zvolené aplikaci pro záznamová média.

4. Obsah

1. PROHLÁŠENÍ.....	2
2. PODĚKOVÁNÍ.....	3
3. ANOTACE.....	4
4. OBSAH.....	6
5. ÚVOD.....	7
5.1 Nanotechnologie.....	10
5.1.1 Vlastnosti nanočástic a nanomateriálů.....	13
5.1.2 Aplikace nanočástic.....	18
6. POUŽITÉ MĚŘICÍ METODY.....	20
6.1 Zjišťování distribuce velikostí nanočástic pomocí transmisního elektronového mikroskopu.....	21
6.2 Mössbauerova spektroskopie založená na rezonanční emisi a absorpci γ-záření.....	26
6.3 Magnetometrie.....	30
6.4 Použité metody zpracování dat.....	32
7. MĚŘENÍ.....	34
7.1 Mössbauerovská spektra.....	34
7.1.1 Spektrum komerční verze maghemitu γ -Fe ₂ O ₃	37
7.1.2 Spektrum syntetického maghemitu γ -Fe ₂ O ₃	39
7.2 Hysterézní smyčky.....	42
7.2.1 Magnetizace komerční verze maghemitu γ -Fe ₂ O ₃	43
7.2.2 Magnetizace syntetického maghemitu γ -Fe ₂ O ₃	44
8. ZÁVĚR.....	44
9. POUŽITÉ ZDROJE.....	47

5. Úvod

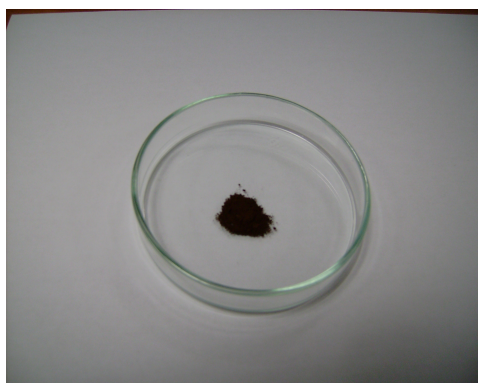
Od doby, kdy byly objeveny první nanočástice, uběhlo už mnoho let. Teprve až v současné době výzkum těchto nanočástic a jejich následné aplikace v jiných vědních oborech než je fyzika, dosáhl význačného uplatnění a velkého významu. Tyto struktury obvykle nabývají rozměrů v řádech okolo 10^{-9} m. Pokud se pohybujeme v takto malých rozměrech, již nám neplatí zákony klasické fyziky tak, jak je známe. Ovšem nové zákonitosti, které nám současně vznikají a jež dokonce ani v dnešní době moderních technologií nejsme schopni zcela přesně popsat, nám dávají nové příležitosti využití.

Abychom tomuto oboru mohli najít nějaké praktické uplatnění, je nezbytně nutné zjistit vlastnosti a způsoby, jakými se tyto nanočástice chovají. Pouze tehdy můžeme těchto unikátních vlastností využít v konkrétních případech. Problém již nastává v tom, že nanočástice jsou nesmírně malé a tudíž nepozorovatelné klasickými optickými přístroji. Proto je zapotřebí využít přístrojů, jež nám umožňují tato pozorování provést. Toho můžeme dosáhnout pomocí elektronového mikroskopu, který se svým zvětšením až 1 000 000x, dokáže pozorovat velice malé rozměry. Popřípadě lze využít i mikroskopie atomárních sil, kde nám zařízení situaci přibližuje i z třetího rozměru.

Ovšem než přistoupím k samotnému zjišťování vlastností daných nanočástic, je nutné, abych byl schopen rozřadit zjištěné poznatky konkrétním nanočásticím. Jelikož vždy pracujeme s jakousi soustavou nanočástic, nemůžeme se soustředit pouze na jednu samotnou nanočástici určitých rozměrů, hmotností apod. Ve své práci jsem studoval nanočástice maghemitu. Jde o krystalickou fázi oxidu železitého, přesněji $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Příprava těchto nanočástic se může velmi lišit a rozdílnými procedurami lze dosáhnout různých výsledků. Některé postupy jsou výhodné z hlediska „magnetické kvality“ nanočástic, tj. aby produkty určité syntézy měli poupravené magnetické vlastnosti, a jinými

procedurami dosahujeme uniformity nanočástic, tj. kdy se ve vzorku vyskytují struktury pouze jednoho rozměru. Pro mé potřeby zkoumání problematiky je

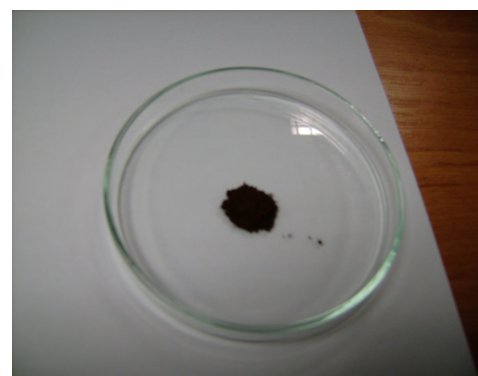
zásadní velikost nanočástic. K dispozici jsem měl dva vzorky. První, mnou nazývaná tzv. komerční verze, je produkt firmy Nanotech, která se specializuje výhradně na tyto výrobky. Jako druhý vzorek mi posloužil Univerzitou Palackého připravený (dále již jen syntetický) maghemit, vyrobený podle práce J. Lu, S. Yang,



Obr. 1: Fotografie vzorku komerční verze maghemitu

K. M. Ng, C.-H. Su, C.-S. Yeh, Y.-N. Wu a D.-B. Shieh 17 [3], která byla modifikována s ohledem na výsledný výtěžek reakce. Pro syntézu nanočásticového systému maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byly použity následující reaktanty: tetrahydrát chloridu železnatého ($\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hexahydrát chloridu železitého ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), chlorid draselný (KCl) a hydroxid draselný (KOH).

Veškeré použité výchozí látky nebyly nijak pozměněny za pomoci předchozí chemické úpravy. Rozdrcením směsi sestávající se z 1,35 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,50 g $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 3,9 g KCl v achátové misce při pokojové teplotě po 30 minut vznikne směs ve formě žluté pasty. Do této reakční směsi byl přidán prášek z KOH o navážce 1,22 g a



Obr. 2: Fotografie vzorku syntetické verze maghemitu

výsledná směs byla následně podrcena při pokojové teplotě po dalších 30 minut. Po přidání prášku z KOH a následném drcení se změnila barva směsi na tmavě hnědou. Poté byl výsledný vzorek sonifikován a několikrát promyt

destilovanou vodou z důvodu odstranění zbylých Cl⁻ iontů ze vzorku. Za účelem vysušení byl nakonec vzorek ponechán na vzduchu.

Jak jsem již zmínil, vyrobené vzorky nevystupují jako izotropní látky, ale jako směsi nanočástic různých velikostí, kde interval, v jakém se rozměry mohou vyskytovat, se liší dle užití výrobní metody. Jednotlivé rozměry, jež se ve vzorku vyskytují, odlišujeme podle četnosti výskytu nanočástic daného rozměru. Vztáhneme-li tyto dvě vlastnosti k sobě, získáme tzv. distribuci velikosti nanočástic. V praxi toho lze dosáhnout, analyzujeme-li obrazy pořízené z elektronové mikroskopie pomocí počítačového programu, jež rozlišuje kontrast a velikost nanočástic.

K popisu nanočástic nám pouhý „obraz“ atomů a molekul nedostačuje. Jednou z hlavních charakteristik nanočástic je to, jak se chovají ve vnějším silném magnetickém poli nebo také jaké množství energie jsou schopny vyžářit (emitovat) či pohltit (absorbovat) ve formě γ -záření poté, co je dokážeme určitým způsobem excitovat na vyšší energetickou hladinu. Oba tyto jevy jsme schopni pozorovat za pomoci částicové magnetometrie a Mössbauerovy spektroskopie. Přesnější detaily těchto dvou metod, jež budu srovnávat, popíši až v následujících kapitolách. Ze zjištěných parametrů již pak následně mohu určit kvalitativní vlastnosti nanočástic a rozhodnout tak, které nanočástice vyhovují konkrétní aplikaci. Dále by bylo možné „odfiltrovat“ vyhovující od těch parazitních. Tento postup je důležitý pro přímou aplikaci do dalších oborů, jelikož v určitých případech můžeme vyžadovat nanočástice pouze daných vlastností, které jsou přímo závislé na jejich rozměrech. Ovšem problematikou separace nanočástic se v této práci zabývat nebudu.

5.1 Nanotechnologie

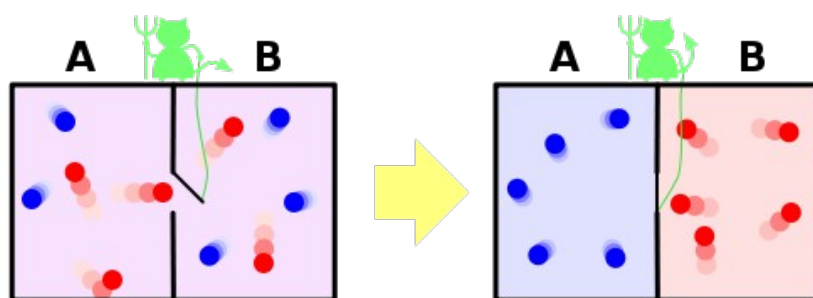
I přesto, že se nanotechnologie považují za vědní obor považuje až od poloviny 20. století, sahají praktické poznatky do období starověku. Už tehdy naši předkové využívali nanočástic např. k barvení vlasů. Dosahovali toho za pomoci usazování „nanobarviva“ v kutikule a kortexu vlasu. K tomuto účelu využívali nanočástic Galenitu [4], což je sulfid olovnatý (PbS), mající rozměry asi 5 nm. Tato metoda dokázala, i přes zachování mechanických vlastností, změnit optické vlastnosti vlasů. Mezi další významné použití nanočástic v počátcích vývoje lze zařadit i tzv. Lykurgův pohár. Jde o poloprůhlednou nádobu, u které je vnější a vnitřní část pokryta nanokrystaly zlata a stříbra. To má za účinek, že pokud nádobu osvětlíme z vnější strany, bude skrze stěnu propouštět světlo jen jedné barvy a jiné barvy, budeme-li osvětlovat nádobu zevnitř. V podobném provedení se následně barvily i vitráže apod. Dále se pak nanočástice uplatnily i ve výrobě oceli, malířství či vulkanizaci kaučuku. Dodnes se nanočástice železa využívají k restaurování obrazů a jiných historických děl. Ovšem tehdejší doba spíše dbala na aplikaci, než na teoretické poznání, jak je tomu dnes.



Obr. 3: Lykurgův pohár [4]

Za další etapu v poznání nanočástic lze považovat teoretické hypotézy některých známých vědců. Mohli bychom sem zařadit například J. C. Maxwella a jeho tzv. „Maxwellova démona“ [11]. Jde o hypotézu pocházející z roku 1867, kde se snaží myšlenkovou syntézou praxe a představy nabourat Druhý termodynamický zákon. Ve své teorii předpokládá nádobu rozdělenou na dvě části pomocí tepelně izolované vrstvy. V dané vrstvě se mají nacházet miniaturizované dveře, které propouštějí rychlejší molekuly do druhé části

nádoby a pomalé do první. Tímto způsobem odděluje nanočástice s větší energií od těch s menší. Pomyslným démonem v této hypotéze má být entita nebo zařízení, které detekuje dané nanočástice a propouští je skrz. V praxi by mohlo jít o detektor na nano-úrovni, který je schopen rozlišovat velice malé energetické hodnoty. Ovšem ve skutečnosti není tato teorie až tak nerealizovatelná. Některá zařízení na podobném principu snižování entropie již byla sestrojena.



Obr. 4: Schéma Maxwellova démona [12]

Poprvé výraz nanometr použil R. A. Zsigmondy. Během svého pozorování v prvním desetiletí 20. století studoval koloidní roztoky zlata a jiné materiály nabývající rozměrů kolem 10 nm. Dosáhl toho díky ultramikroskopu, který v té době byl schopen pozorovat objekty menší než je vlnová délka světla. Definoval výraz nanometr jako jednu miliontinu milimetru.



Obr. 5: Fotografie R. P. Feynmana na přednášce v Caltechu [4]

Nicméně za zakladatele, či otce, oboru nanotechnologií považujeme R. P. Feynmana [4,7], který ve své slavné přednášce Tam dole je spousta místa (There's Plenty of Room at the Bottom) představil základní myšlenky týkající se této tematiky, přestože výraz nanotechnologie jako takový vůbec nepoužil. Hlavním jeho výrokem bylo, že

postupem času se budou používat zařízení ke konstrukci menších zařízení a tak dále, až by se dosáhlo určitého velmi malého měřítka. Také vyslovil, že při neustálém snižování rozměrů, začnou být některé fyzikální fenomény více či méně podstatnější, například klesne význam gravitačních sil a naopak vzroste význam sil povrchových a Van der Waalsových interakcí. Na výroční schůzi Americké společnosti fyziků, která se konala v roce 1959 v Caltechu, dále vyhlásil dvě soutěže, jejichž výherce odmění 1000 dolary. Náplní prvního úkolu bylo sestrojít nanomotor, který by se vešel do krychle o rozměrech 0,4 mm. K překvapení Feynmana toho dosáhl již v roce 1960 Willian McLellan [8], jehož 250 microgramový motor dosahoval 2500 otáček za minutu. Druhý úkol spočíval v minimalizaci písma natolik, že by se Encyklopedie Brinatika přepsáním vešla na špendlíkovou hlavičku. Tohoto úspěchu dosáhl až Tom Newman v roce 1985 [9].

Ovšem výraz nanotechnologie poprvé definoval až v roce 1974 Norio Taniguchi jako „procesy zahrnující výrobu, separaci, spojování a deformaci materiálů z jednoho atomu nebo molekuly“. Nicméně postupem času se začaly do tohoto oboru zařazovat i nanočástice či materiály nabývající rozměrů až do 100 nm. Současná věda definici nanotechnologií rozšířila jako postupy vedoucí k vytvoření užitečných funkčních materiálů, zařízení a systémů v oblasti nanometrických rozměrů, které zároveň mají nové fyzikální, chemické a biologické vlastnosti.

V období na začátku 80. let nabyla tato oblast rychlého vývoje. Objevem skenovacího tunelovacího mikroskopu (STM) v roce 1981 bylo již možné zobrazit jednotlivé atomy. Tato skutečnost dopomohla k dalším podstatným objevům, především k možnosti manipulovat se samotnými atomy a měnit jejich aktuální polohu. Jako první to názorně předvedl vědecký výzkumník D. Eigler, který na chromovou destičku za pomoci 35 atomů xenonu zapsal logo IBM [4,10]. Dále STM pomohl k objevu fullerenů,

což jsou struktury zaujímavější tvary sfér, elipsoidů či tubusů složené pouze z atomů uhlíku. Jelikož tyto uhlíkové struktury vykazují unikátní fyzikální vlastnosti, především velkou odolnost vůči deformacím, stávají se předmětem velkých a ambiciozních výzkumných projektů, např. papírových baterií a vesmírného výtahu.

Vývoj nanotechnologií za poslední desetiletí postoupil nebývalým tempem. V současné době se stále pracuje na nových metodách výroby a aplikací nanotechnologií. Objevují se stále nové prostředky a možnosti nanotechnologií, s nimiž můžeme starší technologie neustále vylepšovat. Tato tendence je znát i ve snaze miniaturizovat veškerou techniku. Nyní přejdu k popisu samotných vlastností nanostruktur.

5.1.1 Vlastnosti nanočástic a nanomateriálů

Jak již bylo v teoretickém úvodu řečeno, ne všechny vlastnosti látek či materiálů se zachovávají s neustále se zmenšujícími se rozměry. Z hlediska magnetických vlastností, které jsou stěžejní v této práci, se aspekty se snižující velikostí v podstatě zachovávají do té doby, než velikost jednotlivých nanočástic dané látky klesne pod určitou kritickou hranici rozměru (obvykle v intervalu od 1 do 100 nm). Poté již lze pozorovat vlastnosti, jež se neshodují s makroskopickými jevy tak, jak je známe. Z toho nám plyne, že dominance magnetických zákonů nám pro nanostrukturální materiály mohou platit omezeně nebo nám zcela vymizí.

Ovšem výrazem nanostrukturální nemusíme nutně označovat pouze nanočástice, jejichž tři rozměry se pohybují v rozmezí maximálně stovek nanometrů. Výše zmíněným pojmem můžeme označovat i látky či struktury, kde alespoň jeden rozměr nabývá hodnot nanometrů. Tímto způsobem můžeme

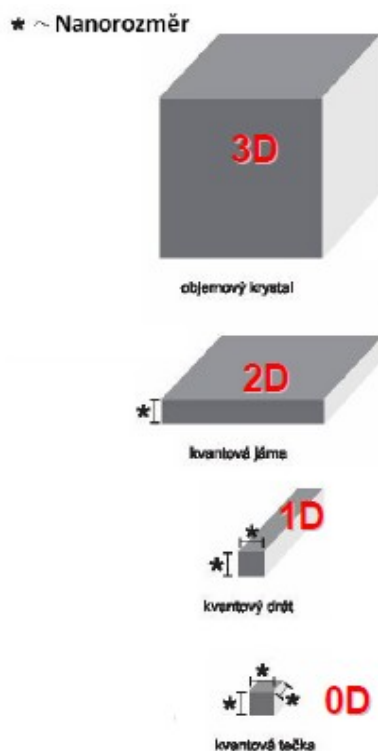
nanostruktury dělit na dvojdimenzionální, jednodimenzionální a nuladimenzionální struktury [1,4].

První představitel toho dělení má pouze jeden rozměr v „nano-zmenšení“. Tyto materiály pak nazýváme kvantovými jámami. Zde se jeden rozměr vyskytuje v intervalu 1-100nm, kdežto zbylé dva nejsou nijak omezené. Mezi kvantové jámy lze řadit například kvantové filmy, obecně představitelné jako velice tenké listy materiálu.

Jednodimenzionální struktury, tak zvané kvantové dráty, mají již dva rozměry v rozmezí nanometrů a zbývající je opět velikostně neomezen. Nanodráty, jakožto zástupce kvantových drátů, si lze obecně představit jako nit, jejíž tloušťka je daná pouze rozměrem jedné nanočástice.

Pokud všechny tři rozměry zmenšíme až do velikosti nanometrů dostaneme tzv. kvantové tečky. Ty pak reprezentují samotné nanočástice.

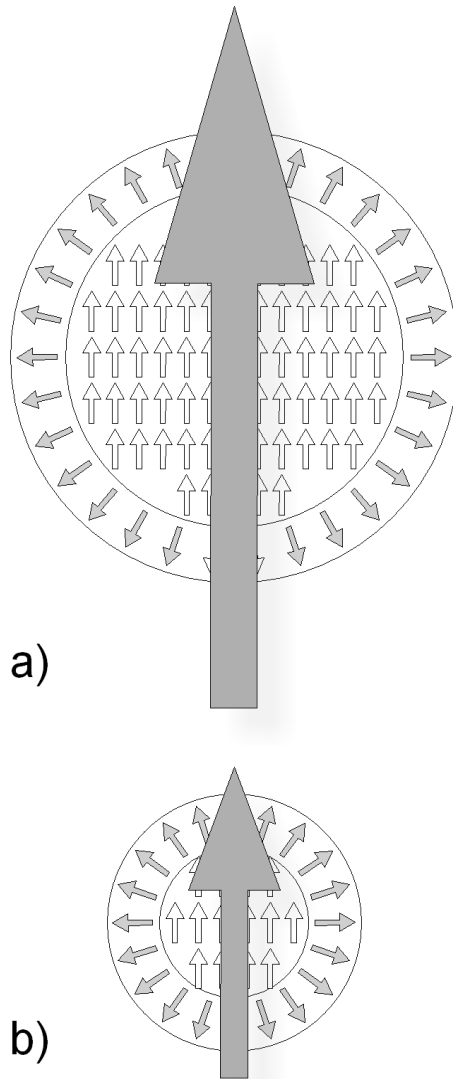
Z předchozího dělení je patrné, že fyzikální vlastnosti se budou značně odvíjet od míry omezení rozměrů. Elektronům, pohybujícím se v atomech, nebude dovolen volný pohyb podél omezeného rozměru, neboť dochází ke kvantovému omezení pohybu. To se projeví na nenulové energii základního stavu materiálu. Nejdůležitějším faktem, který je pozorován v rámci této práce je, že se zmenšující se velikostí určité částice roste procentuální zastoupení atomů vyskytujících se v povrchové vrstvě. Například pro rozměry nanočástic 100, 10 a 5 nm bude podíl povrchových atomů 1-3%, 15-30% a 30-60% z



Obr. 6: Přehled dimenzionálních struktur [4]

celkového počtu atomů v dané nanočástici [1]. Kvůli tomu budou mít tyto atomy daleko větší vliv na celkové vlastnosti daného nanočástice

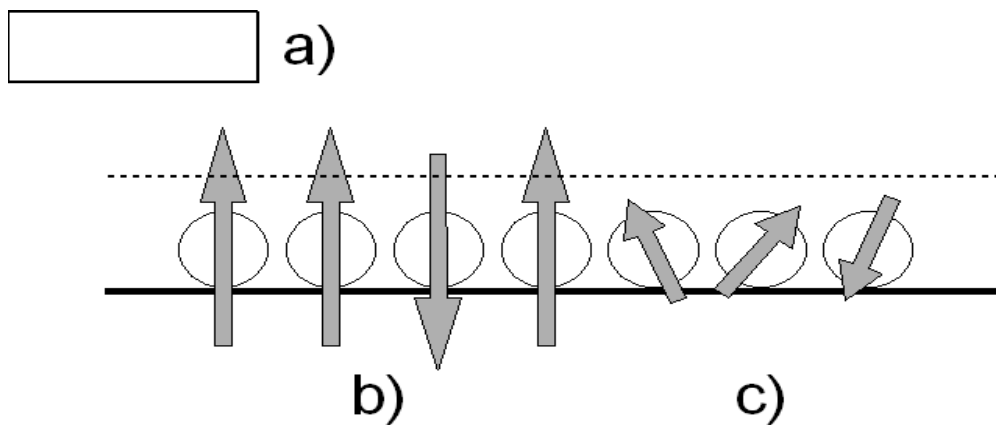
Každý atom jako takový lze charakterizovat magnetickým momentem, který je dán jeho vnitřní strukturou. Jelikož je magnetický moment vektorová veličina, můžeme celkový magnetický moment dané nanočástice určit jako vektorový součet jednotlivých momentů všech atomů. Momenty atomů, nacházející se v jádře nanočástice, mají obvykle stejný orientovaný směr. Problém ovšem nastává v povrchové vrstvě nanočástice, kde atomy vlivem povrchových jevů již nemusí mít orientaci magnetického momentu stejnou jako jejich protějšci v jádře. Ze studií je známo, že orientace magnetických momentů těchto atomů jsou dokonce mnohdy náhodné a mají za následek zmenšení výsledného magnetického momentu celé nanočástice. Tento jev je o to více pozorovatelný, čím více zmenšujeme



celkovou velikost nanočástice. Jelikož se s klesající velikostí zvětšuje podíl atomů na povrchu, bude zmenšení magnetického momentu znatelnější.

Obr. 7: Porovnání magnetických momentů dvou velikostně rozdílných částic: a) velká částice b) malá částice

Je zřejmé, že při zmenšování velikosti nám bude nanočástice menší měrou vystupovat jako magneticky suverénní. Pokud budeme i přes již tak malé rozměry dále snižovat velikost, nastane nám situace, kdy atomy v povrchové vrstvě budou zcela dominovat. Zároveň s tím se nám objeví nová skutečnost – superparamagnetismus [1,6]. Energie, která nám určitým způsobem udržuje magnetické momenty daným směrem, bude již tak malá, že teplotně aktivované fluktuace způsobí oscilaci celkového magnetického momentu. Tento jev se nám může negativně projevit především při magnetickém zápisu dat. Jelikož na magnetické záznamové desce informace představují jedničky a nuly, tudíž kladné nebo záporné orientace magnetického momentu, dochází při superparamagnetismu ke ztrátě dat, neboť si vektor nezachová stabilní směr. To znamená, že i kdybychom měli k dispozici čtecí hlavici s velkou citlivostí, která by dokázala číst informace z částic s velice malým magnetickým momentem, tak v rámci kapacity média budeme stejně omezeni velikostí částic, která by nesměla překročit určitou kritickou hranici. Toto technické omezení způsobuje, že pro znatelné zvětšení kapacity záznamových médií nedokážeme současně zachovat jeho rozměry, proto budeme do budoucna nuceni hledat alternativních prostředků.



Obr. 8: Přiblížení situace při čtení dat z magnetických záznamových médií. Přerušovaná čára představuje rozlišovací mez. a) čtecí hlava b) částice s dostatečně velkým magnetickým momentem c) poškozené nebo příliš malé částice

Z toho vyplývá, že vnitřní magnetické vlastnosti, přesněji spontánní magnetizace nebo magnetokrystalová anizotropie, budou záviset na velikosti nanostruktury [1]. Větší neuspořádanost povrchových atomů má pak za následek pokles těchto hodnot. Nicméně některé původně nemagnetické nebo antiferomagnetické látky mohou při zmenšení struktury vykazovat výslednou nenulovou spontánní magnetizaci. Spolu s tímto je navíc výsledný magnetický stav nanostrukturních látek významnou měrou ovlivněn silou mezičásticových interakcí, porozitou a přítomnými defekty a vakancemi. Vzájemné ovlivňování těchto jevů, ať už pozitivně nebo negativně, se projeví magnetickými anomáliemi, které se u větších struktur neobjevují. Jedná se především o tyto jevy:

- snížená hodnota saturační magnetizace
- zvýšená koercitivita a remanence
- asymetričnost a protažení hysterezní křivky
- vysoké hodnoty diferenciální magnetické susceptibility
- jednodoménot magnetické struktury a superparagnetismus
- kolosální magnetorezistance a extraordinární Hallův jev u kovových nanostruktur
- vysoká tunelovací magnetorezistance u nanostruktur izolantů
- kolektivní chování blízké spinovým sklům
- kvantové tunelování magnetizace

Díky těmto unikátním jevům můžeme najít celou řadu aplikací, jež mají obrovský potenciál pro další výzkum a vývoj.

Jedním z problémů, jež zároveň se snížením rozměrů do měřítka „nano“ vyvstávají, je tendence těchto struktur se shlukovat a vytvářet konglomeráty, aby tak vzájemně snížili energii danou vysokým podílem atomů v povrchových vrstvách. Dále jsou nanomateriály velice chemicky aktivní a snadno oxidují na vzduchu. To má za následek negativní účinek na schopnosti a vlastnosti

nanočástic. V současné době se klade úsilí na ochranu a stabilizaci těchto struktur [1]. Pokrýváním nemagnetických nebo elektrostaticky odpuzivých sloučenin, většinou anorganického charakteru, se zamezuje nejenom dalšímu znehodnocování materiálu, ale zároveň se otvírá nové uplatnění, především v medicíně.

5.1.2 Aplikace nanočástic

Nanočástice mají bezesporu velké současné uplatnění a dobré vyhlídky, co se týče budoucího výzkumu a vývoje. Tento progresivní obor může najít různorodé aplikace, ať už se jedná o lékařství, průmyslovou výrobu, informační technologie a řadu dalších.

Nejvíce známým a pravděpodobně i nejstarším uplatněním nanotechnologií v druhém tisíciletí, jsou magnetická záznamová média, např. kazetové pásky a počítačové harddisky. Dnešní harddisky používají magnetické nanočástice k zaznamenávání informací. Hlavice, jež dokáže číst a zároveň zapisovat informace, přejíždí přes skleněné plotny, které jsou potaženy vrstvou nanočástic. Zápis probíhá tak, že hlavice svým magnetickým polem způsobí otočení magnetického momentu dané nanočástice nad níž se hlava vyskytuje. Nanočástice nám potom může udávat kladnou nebo zápornou orientaci momentu (jedničku nebo nulu), jež při čtení hlavice zaznamená za pomoci elektromagnetické indukce jako impuls proudu. Tyto nosiče slouží k dlouhodobému uchování dat, ovšem vystavení silnějšímu vnějšímu magnetickému poli nebo vyšším teplotám může tato data trvale poškodit.

V současné době je asi nejvýznamnější aplikace nanotechnologií v oboru lékařství. Je prokázáno, že nanočástice stříbra mají antibakteriální účinky, a proto jsou implementovány do různých textílií, ob vazů či speciálních přípravků, jako zásypy a podobně [4]. Mnohem zajímavější je možnost cílené léčby nádorových onemocnění. Lidský organismus tyto léčby mnohdy těžce

snáší, jelikož podávané medikamenty jsou většinou velice agresivní. Mnohdy jsou také do organismu vpravovány metodami, které způsobují negativní účinky celému tělu, často i kvůli neefektivnímu rozšíření léčiva po celém organismu. Proto se jen malá část účinné látky dostane do postiženého místa. Unikátní vlastnosti nanočástic nám umožňují dané léčivo navázat na nanostrukturu a dopravit ho do postiženého místa, kde pomocí vnějšího magnetického pole umíme léčivo uvolnit tak, aby účinkovalo jen v daném místě. K léčení nádorů se přistupuje i jiným způsobem. Jelikož se nanočástice magnetitu (oxid železnato-železitý – Fe_3O_4) dokáží při působení střídavého magnetického pole zahřívat, tzv. magnetická hypertermie [1,4,6], lze přímo vyšší teplotou likvidovat nádorové buňky. Ty mají na rozdíl od zdravé tkáně nižší odolnost proti teplu. V případě, že nanočásticový systém bude netoxický a tělem lehce odbouratelný, představuje tato metoda šetrnější metodu léčby rakoviny. Ovšem pro dosažení maximální účinnosti výdeje tepla, je za potřebí užití systému, jež má jednotnou distribuci velikostí.

Technologie nanospideru nám umožňuje vytvářet nanovlákná, ze kterých lze následně vytvářet různé textilie s mnohem lepšími vlastnostmi než klasické látky, které známe dnes. Nanovlákná či nanotextíliemi lze vylepšit funkční schopnosti filtrů a ochranných oděvů. Do budoucna se i zamýšlí výroba tzv. solárních plachet, které budou sloužit k pohonu vesmírných plavidel. Vzhledem k faktu, že nanovlákná mají velký povrch ku poměru celkového objemu, mohou nám poskytovat výbornou základnu pro růst buněčných struktur. Tímto způsobem by se daly připravovat tkáňové náhrady [6].

Aplikací je celá řada a postupem času se další jistě ještě objeví. Nejkontroverznějším a zároveň ještě svým způsobem sci-fi náhledem je oblast nanorobotů [6]. Tato idealistická představa otevírá obrovské možnosti jak v oblasti medicíny, tak i integrovaných obvodů. Mechanismy, jež by dokázaly

opravovat buňčné struktury nebo je i nahrazovat, by vyřešily mnoho zdravotních obtíží, jež lidstvo současně postihují. Nicméně toto je otázka budoucnosti a zda-li dojde k vynálezu podobného rozsahu, je věcí dohadů. Ovšem jistou je skutečnost, že nanotechnologie budou postupem času stále více nabírat na významu.

6. Použité měřicí metody

Způsobů, kterými lze pozorovat nanostruktury a zjišťovat tak jejich vlastnosti, existuje víc. Pro mé potřeby budou stačit metody, s nimiž mohu přímo pozorovat magnetické vlastnosti. Použiji dvě na sobě nezávislé metody a ověřím si tak měření první za pomoci výsledků druhé.

V první řadě jsem musel zjistit jaké nanočástice pozoruji, jelikož vlastnosti daného materiálu či látky se přímo odvíjí od průměrů vyskytujících se nanočástic v daném vzorku. Toho lze docílit, budu-li vzorky pozorovat transmisním elektronovým mikroskopem, který podává zvětšené obrazy vzorků. Ty jsem následně zanalyzoval za pomoci počítačového programu, který je převede do formy histogramů.

První metodou, kterou pro přímé pozorování magnetických vlastností použiji, bude Mössbauerova spektroskopie. Ta je založena na Mössbauerově jevu. Konečné výsledky získané touto metodou vystupují jako spektra, která svým tvarem odráží lokální okolí zkoumaného prvku skrze tzv. hyperjmené interakce, které ovlivňují uspořádání jaderných hladin zkoumaného prvku. Tato spektra můžeme naměřit za různých podmínek, ale obecně při velmi nízkých teplotách a velmi silných vnějších magnetických polích je Mössbauerův jev lépe pozorovatelný a spektra více „čitelná“. Podstatu celé této spektroskopie popíši v následující kapitole.

Nezávislou metodou, za pomoci které jsem si ověřoval experimentálně zjištěné hodnoty, je magnetometrie. Jde o metodu, díky níž můžeme změřit

hysterézní křivku daného materiálu. Křivka nám svým tvarem, velikostí a dalšími hodnotami přímo udává vlastnosti daného materiálu. Nicméně na rozdíl od Mössbauerovy spektroskopie tyto vlastnosti pozorujeme pro celou soustavu vzorku a nikoliv pro jednotlivé nanočástice daných rozměrů, protože magnetizace látky nám vystupuje jako hodnota vektorového součtu všech magnetických momentů atomů ku celkovému objemu vzorku. Jelikož studujeme magnetické vlastnosti nanomateriálů, je tato metoda dostačující možností jak porovnat změřené výsledky.

6.1 Zjišťování distribuce velikostí nanočástic pomocí transmisního elektronového mikroskopu

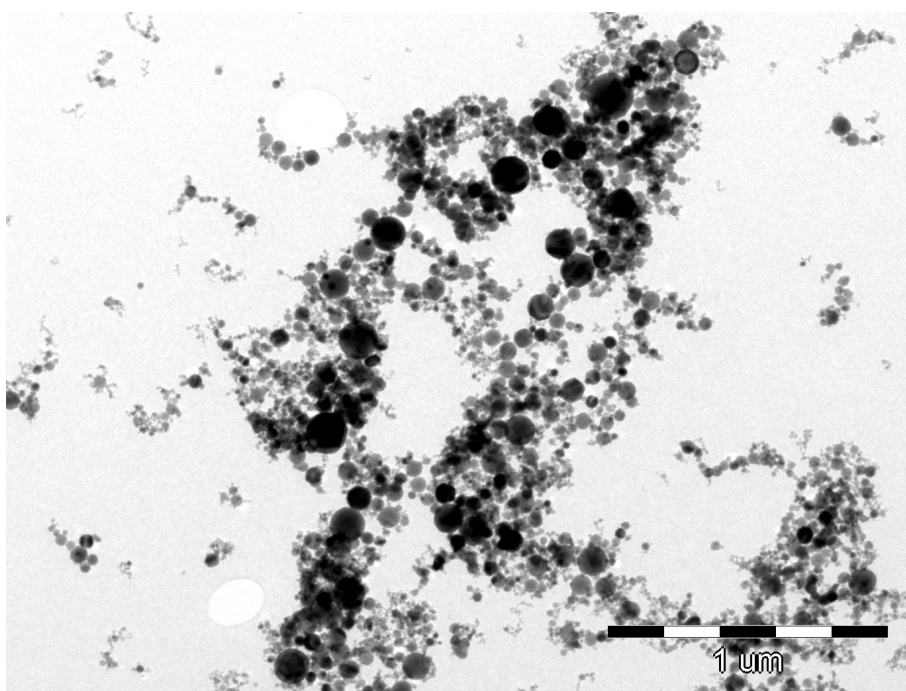
Jelikož pozorované vzorky nevystupují jako uniformní zástupci jedné velikosti nanočástic, musel jsem analyzační metodou zjistit distribuci velikostí v celém vzorku. Pozorované nanočástice se vyskytují v určitém proložení velikostí. To se značně odvíjí od metody výroby daného materiálu. Podstatou tohoto pozorování je zjištění velikosti nanočástic s největším podílem na celém vzorku.

Pomocí transmisního elektronového mikroskopu nejprve zjistíme několikanásobně zvětšený obraz pozorovaných vzorků. Jelikož nanočástice nabývají rozměrů menších než je vlnová délka světla, musíme

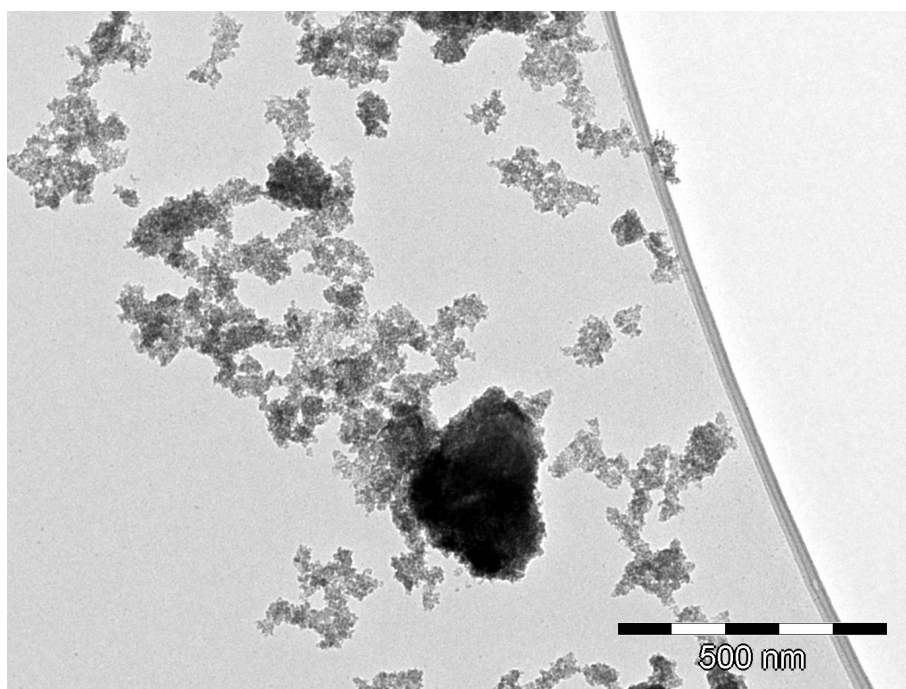


Obr. 9: Fotografie transmisního elektronového mikroskopu [13]

použít proudu elektronů, jejichž vlnová délka je natolik malá, že jsme schopni pozorovat právě takto malé nanočástice. Stěžejní vlastností získaného obrazu je rozlišení. Je nezbytně nutné, aby ve výsledném obrazu bylo možné pozorovat kontrastní rozdíly jednotlivých nanočástic. Celkový získaný obraz vzorku pak byl následně rozdělen na menší díly, které byly ještě přiblíženy, aby byla docílena co nejvyšší možnost rozpoznání jednotlivých nanočástic. Další stěžejní záležitostí je měřítko daného obrazu. Bez něho nelze následně určit velikost jednotlivých nanočástic. Celkové obrazy pozorovaného vzorku komerční a syntetické verze maghemitu vypadají následovně (Obr. 10 a 11):

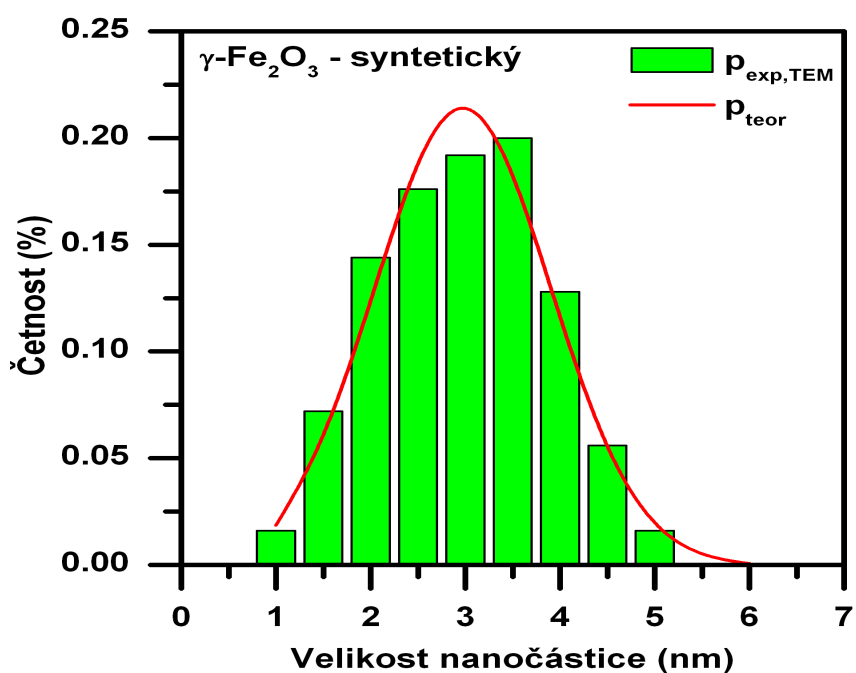
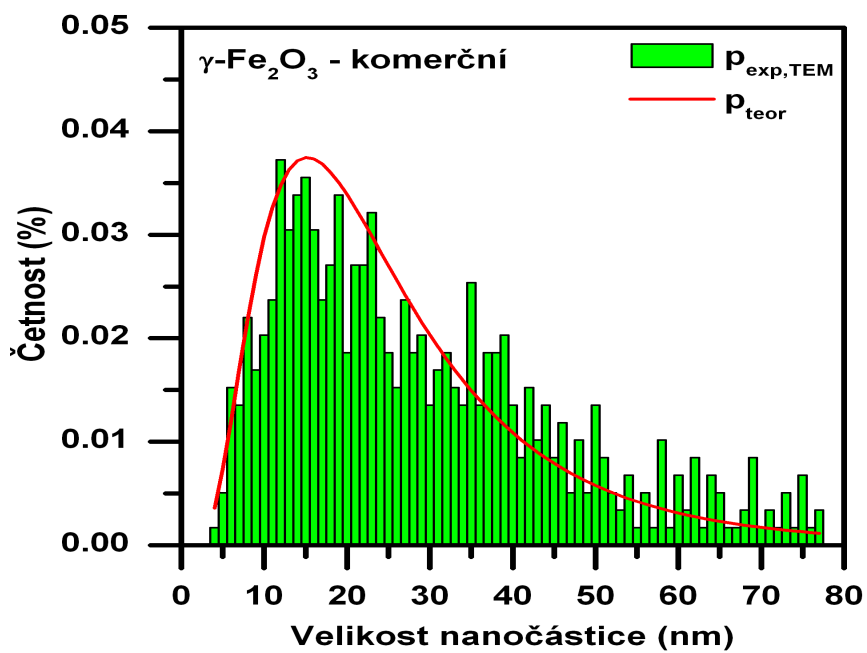


Obr. 10: Zvětšený celkový obraz komerční verze maghemitu pomocí transmisního elektronového mikroskopu



Obr. 11: Zvětšený celkový obraz vzorku syntetického maghemitu pomocí transmisního elektronového mikroskopu

Jakmile máme jednotlivé obrazy s vysokým rozlišením, jsme již schopni „spočítat“ nanočástice. Ovšem vzhledem k tomu, že počet nanočástic ve vzorku je vždy velmi velký a z obrazu nejsme ve všech případech schopni pouhým okem rozeznat jednu nanočástici od druhé, je nutné tyto obrazy zanalyzovat za pomoci programu, který je schopen rozeznat kontrastní rozdíly mezi nanočásticemi, jež se ve vzorku mohou překrývat. Program Olympus Soft Imaging Viewer je z obrazu schopen vypočítat podíl nanočástic majících rozdílné průměry na celkovém obrazu. Jednoduše přiřadí bodům specifického odstínu číslo odpovídající množství výskytu. Získané hodnoty následně zanášejí do histogramu. Aplikace je schopná vypočítat i teoretické rozdělení velikostí, k němuž budu v závěru přihlížet. V následujících histogramech komerční a syntetické verze maghemitu jsem zobrazil rozdělení nanočástic vzhledem k celému obrazu. Proto nám součet všech relativních četností nedá hodnotu 100%. Z histogramů můžeme učinit závěr, že v rámci komerční verze maghemitu jsou s největší četností zastoupeny nanočástice o průměru 15 nm. V syntetické verzi se nejčastěji vyskytují nanočástice s průměrem 3 nm.



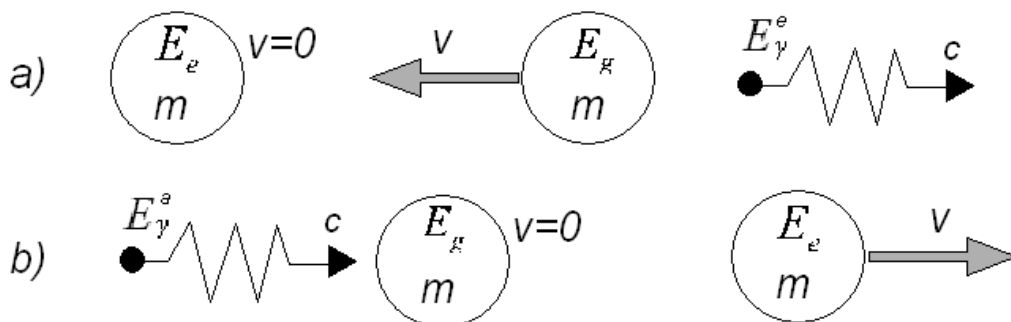
Obr. 12: Histogramy distribucí velikostí částic jednotlivých verzí pozorovaného maghemitu

6.2 Mössbauerova spektroskopie založená na rezonanční emisi a absorpci γ -záření

Celá tato měřicí metoda je založena na Mössbauerově jevu. Ten vyplývá a zároveň potvrzuje kvantové vlastnosti krystalové mřížky. Pokud máme jádro atomu, které je v klidu, volné a zároveň ve vzbuzeném energetickém stavu, ihned nám přechází do stavu základního. Tento jaderný přechod nám způsobí vyzáření kvanta energie ve formě fotonu γ -záření, jehož velikost energie bude dána rozdílem energie excitovaného stavu (E_e) a základního stavu (E_g). Ve skutečnosti bude energie záření menší, jelikož emitovaný foton s danou rychlostí získá nenulovou hybnost. Ze zákona zachování hybnosti musí emitující jádro získat hybnost stejné velikosti, ale opačného směru. Jelikož se začne jádro pohybovat, získá tzv. energii zpětného rázu E_r , jež je rovna

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2 \cdot m \cdot c^2}$$

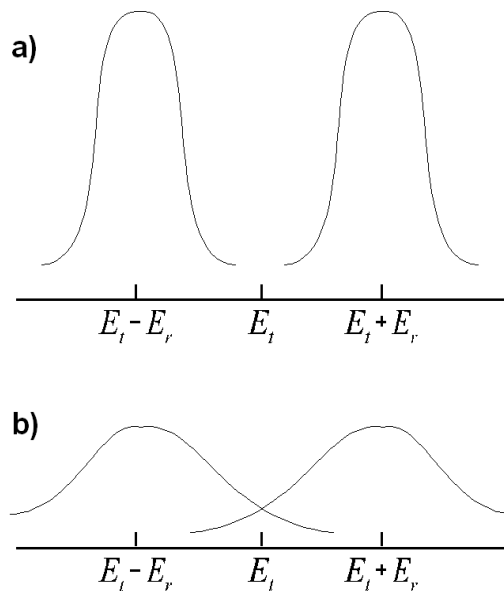
kde E_γ je energie záření, m hmotnost jádra a c rychlost světla. Tato energie bude zmenšovat celkovou velikost energie záření, kde se její část přemění na kinetickou energii jádra. Obdobná situace nastává při absorpci záření. Absorbovaný foton způsobí pohyb jádra ve směru pohybujícího se fotonu. Energie, která by za normálních okolností způsobila excitaci atomu na vyšší energetickou hladinu, bude menší, jelikož se její část přemění opět na kinetickou energii jádra.



Obr. 13: Emise (a) a absorpce (b) fotonu γ -záření volným jádrem

Situace, při jakých energiích nastává emise a rezonanční absorpce fotonu, nám popisuje schéma (Obr. 14). Hodnota E_t nám představuje rozdíl energií excitovaného a základního stavu. Emisní čára, nacházející se v levé části grafu, nám představuje výslednou energii emitovaného záření po odrazové emisi. Je tedy patrné, že energie bude menší o hodnotu E_r , což je velikost energie zpětného rázu. Absorpční čára, nacházející se v pravé části grafu, nám představuje energii záření nutnou k tomu, aby došlo k úplnému pohlcení energie a vybuzení atomu na vyšší energetickou hladinu. Tato hodnota musí být nicméně větší o energii pružné srážky, aby mohlo dojít k excitaci fotonu γ -záření libovolným směrem. Emisní a absorpční čáry vystupují jako křivky s jistou pološířkou. Důvodem je, že energie excitovaného stavu se jeví s určitou mírou neurčitosti, která je spojena s dobou života jádra v excitovaném stavu [1,2].

Mössbauerův jev je tedy situace, kdy emitované fotony zářiče jsou zcela pohlceny absorbérem, ten je excitován na vyšší energetickou hladinu a hned následně na to se vrací na svoji základní energetickou hladinu za projevu emise kvanta γ -záření do libovolného směru svého okolí nebo tvorby konverzního elektronu [1]. Nicméně Mössbauerův jev je pozorovatelný pouze pokud se energie emitovaného záření bude rovnat energii potřebné k excitaci jádra. To by nám v grafu reprezentovalo překrytí emisní a absorpční čáry, kde velikost překrývající se plochy by nám udávala pravděpodobnost Mössbaerova jevu.



Obr. 14: Emisní a absorpční čára pro: a) volné jádro b) jádro s vlivem Dopplerovského rozšíření

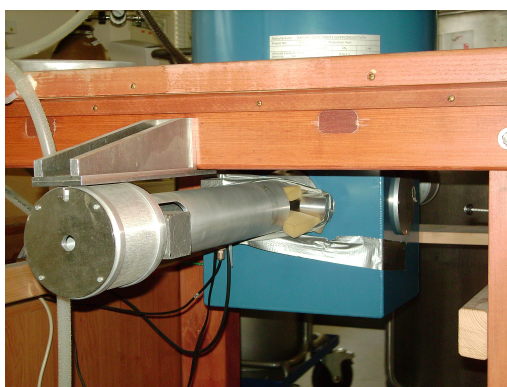
Abychom mohli docílit překrytí emisní a absorbční čáry, musíme nějakým způsobem modulovat vstupní podmínky. Prvním způsobem, jak lze Mössbauerova jevu dosáhnout je, že pokud emitující a absorbující jádro bude součástí krystalu nebo makromolekulární struktury (nepůjde tudíž již o volné jádro), nezíská hybnost zpětného rázu pouze emitující jádro, ale celý krystal. Vzhledem k faktu, že hmotnost krystalu je mnohonásobně větší, než je hmotnost emitujícího jádra, bude výsledná energie zpětného rázu zanedbatelně malá. V tomto případě bychom hovořili o tzv. přechodu bez zpětného rázu [2].

Rezonanční emisní absorpci můžeme dosáhnout i jiným způsobem. Z kvantových vlastností záření víme, že nevystupuje pouze jako proud nanočástic, ale i jako vlna. Jelikož energii takového záření můžeme definovat i za pomoci frekvence, s jakou se šíří prostorem, a ne pouze z energetických podmínek emise, můžeme tuto skutečnost jednoduše modulovat. Pokud docílíme relativního pohybu zářiče nebo absorbéru, bude se výsledná frekvence záření měnit v důsledku Dopplerova jevu. Pokud budeme pohybovat zářičem (k modulaci stačí poměrně malé rychlosti), můžeme měnit výslednou energii emitovaného záření. Díky této skutečnosti jsme schopni dosáhnout překrytí emisních a absorbčních čar a pozorovat tak Mössbauerův jev. Hovoříme potom o tzv. Dopplerovském rošíření [1,2]. Emisní čára se pak posune o hodnotu danou vztahem

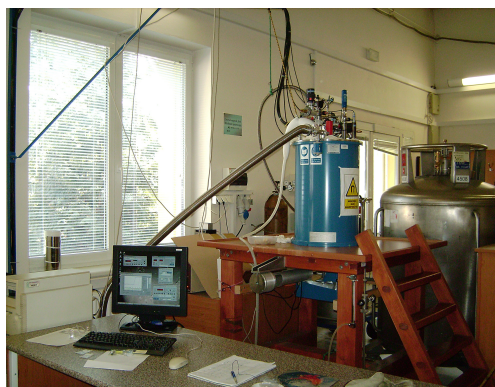
$$\Delta E = \frac{E_p \cdot v}{c} \cdot \cos \alpha$$

kde E_p je energie přechodu, v je rychlost zářiče, c rychlost světla a α úhel mezi směrem pohybu zářiče a směrem emise fotonu γ -záření. Zároveň nám z toho rošíření plyne, že čím menší bude teplota, při které děj probíhá, tím více se emisní a absorbční čáry překryjí, tudíž pravděpodobnost jevu se zvýší. Výsledkem tohoto pozorování je závislost intenzity γ -záření, které projde absorberem, na rychlosti pohybu zářiče.

Z fotografie měřicí soustavy (Obr. 15 a Obr. 16), můžeme vidět, jak Mössbauerův spektroskop pracuje. Na posuvném zařízení je upevněn zářič, který se nachází v ocelové trubce, abychom odstínili vnější magnetické pole. Tato soustava se během měření pohybuje a moduluje tak energii emitovaného záření. Dále máme stabilně umístěný absorber, který je umístěn v železné modré krabici. Absorberem je náš pozorovaný vzorek. Je přitom důležité, aby se v zářiči vyskytoval mössbauerovsky aktivní izotop v excitovaném energetickém stavu a jako absorber byl stejný izotop, ale v základním energetickém stavu. Z této podmínky plyne základní vlastnost Mössbauerovy spektroskopie a to, že je prvkově a izotopicky selektivní [1,2]. Následně se za absorberem nachází detektor, který je schopen zaznamenávat fotony γ -záření, jež prošly pozorovanou látkou. Tyto impulsy jsou následně převedeny čítačem, do datových tabulek, kde se dává do závislosti četnost transmisí fotonu γ -záření na rychlosti pohybujícího se zářiče.



Obr. 16: Detail na posuvné zařízení spektroskopu



Obr. 15: Celkový pohled na měřicí soustavu

Vzhledem k faktu, že se snižující se teplotou roste pravděpodobnost jevu, je oblast absorberu vystavena velice nízkým teplotám, aby bylo Mössbauerovo spektrum dobře rozlišitelné. Dále se pracovalo ve vnějším magnetickém poli, jelikož pro pozorování hyperjemných magnetických interakcí je tato podmínka nutná. Toto rozšíření experimentálního měření se

nazývá Mössbauerova spektroskopie ve vnějším magnetickém poli [2]. Představuje zvýšení konstrukční náročnosti zařízení, jelikož pro tvorbu silného magnetického pole musí být využity supravodivé cívky a části spektroskopu musí být odstíněny, aby nedošlo ke zkreslování měření. Význam a zjištění experimentálních hodnot popíši v kapitole měření.

6.3 Magnetometrie

Každý magnetický materiál může být v rámci jeho vlastností charakterizován i hodnotou magnetizace M . Je to vektorová veličina, jež je dána podílem součtu všech magnetických momentů jednotlivých atomů v látce a objemu V pozorovaného vzorku. Tato veličina nám tedy charakterizuje vlastnost celé látky, na rozdíl od Mössbauerovy spektroskopie, kde výstupní hodnoty popisují vlastnosti jednotlivých atomů.

V dnešní době existuje více experimentálních metod jak lze magnetizaci měřit. Ty se z hlediska magnetizačního principu dělí na tři základní kategorie [1]:

- 1) metody založené na elektromagnetické indukci
- 2) metody založené na měření síly v důsledku magnetického pole
- 3) metody založené na měření změn různých fyzikálních vlastností materiálu v přítomnosti magnetického pole

Současné přístroje mnohdy pracují na základně kvantových jevů, kde je především upřednostňována magnetometrie založená na supravodivém kvantovém interferenčním zařízení (Superconducting quantum interference device – SQUID). Magnetometry se konstruují s různou schématikou. V mém případě jsem pracoval s uspořádáním typu MPMS. Vzorek, který je umístěn na karbonové tyči ve slámce s průměrem 9 mm, je střídavě vkládán a vytahován do oblasti snímacích cívek. V těchto supravodivých cívkách, jež mají charakteristické uspořádání a vinutí, se může indukovat proud i za velmi malé

změny indukčního toku. Jelikož nám jako pomyslný magnet, který vytváří střídavé magnetické pole, vystupují nanočástice s vlastním magnetickým momentem, bude se nám v cívce a obvodu indukovat proud. Hodnotu změny magnetické indukce vzorku, můžeme upravovat pomocí silného vnějšího magnetického pole, které bude ovlivňovat výstupní hodnoty magnetických momentů pozorované látky. Indukovaný proud je následně zaveden do vstupní cívk. Proudem ve vstupní cívce následně vzniká magnetický indukční tok, který nám ovlivňuje prstenec SQUIDu. V něm se vyskytují dva tzv. Josephsonovy přechody, skládající se ze dvou supravodičů oddělených vzájemně izolantem. Tímto prstencem prochází proud na základě Josephsonova jevu. Ovšem tento proud je modulován vznikajícím magnetickým indukčním tokem. Modulovaný proud je ve formě elektrických impulsů převeden do vyhodnovacího zařízení, které tyto hodnoty převede na požadované hodnoty magnetizace M . Díky tomuto způsobu můžeme přímo měřit hodnotu magnetizace ve zkoumaném vzorku. Experimentálně zjištěné hodnoty nám přístroj následně zavádí do datové tabulky, kde dané hodnotě magnetické indukce vnějšího pole přiřazuje hodnoty magnetizace. Použitý magnetometr typu MPMS byl vyroben americkou firmou Quantum Design, USA. Jak tento přístroj vypadá, lze vidět na fotografiích (Obr. 17 a 18). Menší komplikace nastává v jednotkách obou studovaných veličin. Jelikož se ve Spojených státech nepoužívá soustava jednotek SI, ale soustava CGS, musel jsem pro potřeby vyvození závěrů hodnoty převést. Jak toho docílíme, popíši v následující kapitole.



Obr. 18: Magnetometr typu MPMS



Obr. 17: Vyhodnocovací zařízení magnetometru

6.4 Použité metody zpracování dat

V této kapitole bych rád vysvětlil, jak můžeme z dat poskytnutých jednotlivými přístroji sestavit příslušná spektra, či hysterezní smyčky.

Chceme-li sestavit Mössbauerovo spektrum, musíme k tomu využít specializovaného programu, v mém případě aplikace MossWinn. Ten je schopen analytickým výpočtem vyšetřit dva problémy, jež se ve spektru „surové“ verze vyskytují. První komplikací je, že v rámci pozorování transmise fotonu γ -záření, nám zjištěné hodnoty mohou vykazovat jistou míru rozložení. Aplikace MossWinn tento „šum“ eliminuje a vytvoří tak křivku odpovídající danému spektru. Tato křivka odpovídá interferenci dvou různých spekter. Jelikož se v krystalické struktuře maghemitu γ - Fe_2O_3 vyskytují ionty železa ve dvou krystalograficky nerekvivalentních pozicích (tetraedrická a oktaedrická), odpovídají těmto dvěma pozicím různá spektra. Program je schopen tyto dvě

spektrální složky rozlišit a vzájemně je oddělit. Nicméně je nutné zdůraznit, že použitý program zpracovává data na základě matematické analýzy a nebere v potaz fyzikálně-chemické vlastnosti okolí studovaného materiálu. Abych předešel značnému odchýlení výpočetní sekvence, udal jsem pevnou hodnotu, některé z hyperjemných parametrů, které známe vzhledem k faktu, že se jedná o strukturu maghemitu. Jedná se o hodnotu kvadrupólového štěpení, jehož podstatu vysvětlím v kapitole měření. Po zadání této pevné hodnoty se výpočetní posloupnost zjednodušuje a program nám tyto matematicky zjištěné hodnoty poté opět převádí do formy datové tabulky, ze které je už jednoduché pomocí tabulkového editoru vytvořit odpovídající graf spektra. Dále aplikace MossWinn poskytuje výpočet důležitých hodnot spektra, jež charakterizují dané vlastnosti materiálu. Jejich hodnoty a význam vysvětlím v kapitole měření.

V rámci měření magnetizace materiálu nám bude ve výsledném datovém souboru činit potíže vytvořit křivku, jelikož jsou hodnoty zapsány v jiné soustavě jednotek, která je založená na vyjádření všech veličin pomocí tří základních jednotek – centimetru, gramu a sekundy. Odtud pochází název CGS soustava. Vyhodnocovací systém zapisuje hodnoty magnetického momentu v jednotkách emu. Z převodní soustavy víme, že jeden emu odpovídá $0,001 \text{ A.m}^2$. Stěžejní hodnotou je magnetizace, která je v tomto případě dána podílem magnetického momentu a hmotností navážky vzorku. Dostáváme tedy emu.g^{-1} . Pokud jednotku magnetizace převedeme do soustavy SI, bude jeden emu.g^{-1} odpovídat $0,001 \text{ A.m}^2.\text{g}^{-1}$, tedy $1 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$. Hodnota v gaussech nám reprezentuje velikost vnějšího magnetického pole, jehož hodnotu reprezentuje magnetická indukce. Převodní vztah je jednoduchý, jednomu gaussu odpovídá $0,0001 \text{ tesla (T)}$. Po převedení hodnot jsme opět schopni jednoduše za pomocí tabulkového editoru vytvořit závislost, kterou zaneseme do grafu. Ze závislosti jsme následně schopni vypočítat charakteristické hodnoty pro daný materiál.

7. Měření

Po detailním teoretickém rozboru práce můžu přistoupit k samotnému experimentálnímu měření a následnému vyhodnocení dat. Některé užití metody jsou časově náročné, proto k získání relevantních výsledků musí měření probíhat v rozmezí dnů. Vzhledem k automatizovanému měření není problém toho dosáhnout. V následujících podkapitolách předložím zpracované výsledky jednotlivých měření, tj. odpovídající grafy a charakteristické hodnoty, jež specifikují daný materiál.

7.1 Mössbauerovská spektra

Jednotlivá spektra reprezentují vlastnosti daného zkoumaného vzorku. Ze zjištěných dat, které jsem následně zpracoval do grafické podoby, byl program MossWinn schopen vypočítat důležité charakteristické hodnoty.

První z nich je tak zvaný izomerní posun. V grafu ji reprezentuje hodnota rychlosti zářiče vůči absorberu, kde můžeme tento bod považovat za střed spektra. Tato hodnota nám dále charakterizuje samotnou látku, jelikož tento posun vzniká v důsledku rozdílu objemu jádra v základním a vzbuzeném stavu a rozdílu mezi elektronovými hustotami v okolí jader zářiče a absorberu. Obecně je její hodnota dána rozdílem energie excitovaného stavu absorberu a energie excitovaného stavu zářiče.

$$\delta_c = E_t^a - E_T^z$$

Velikost izomerního posunu podává informaci o oxidačním stavu, vazebných vlastnostech, kovalenci, elektronegativitě a spinovém stavu iontu v pozorovaném vzorku.

Další důležitou informací je kvadrupólové štěpení, které udává, jak je rozložen elektronový náboj kolem atomů železa v krystalové struktuře maghemitu. Vzhledem k tomu, že maghemit krystaluje v kubické spinelové

strukturu, víme, že okolí atomů železa musí být sféricky symetrické v rámci rozložení náboje elektronů. V tom případě bude hodnota kvadrupolového štěpení vždy rovna 0. Díky tomu, že tuto hodnotu víme i bez potřeby provádění měření, můžeme ji využít ke zjednodušení výpočetní sekvence programu MossWinn. Hodnota kvadrupolového štěpení nám udává informaci o tom, jak jsou jednotlivé orbitály obsazeny elektrony.

Hodnota hyperjemného pole reprezentuje vnitřní magnetické pole, které se nachází v místě atomů železa. V praxi čím je jeho hodnota větší, tím silnější magnetické interakce probíhají mezi magneticky aktivními atomy. Také zároveň odráží sílu magnetického pole okolí, které působí na daný atom železa.

Nejdůležitější je ovšem hodnota intenzity 2. a 5. čáry. Ta nám udává, jakým směrem jsou orientovány magnetické momenty atomů vzhledem ke směru vnějšího magnetického pole. Její hodnota se může pohybovat v rozmezí 0 až 4, podle toho jak moc se magnetický moment nanočástic odchyluje. Jsou-li směry magnetických momentů orientovány zcela stejně jako směr magnetického pole, jímž na vzorek působíme, je hodnota rovna 0. Větší nenulové hodnoty pak informují o vyšší neuspořádanosti magnetických momentů uvnitř nanočástice. Díky tomu jsem byl schopen konstatovat, zda výsledný magnetický moment nanočástice nebude příliš malý pro aplikaci v záznamových médiích.

Stěžejním důsledkem měření intenzity 2. a 5. čáry je, že na základě její nenulové hodnoty jsme schopni určit tloušťku magneticky porušené vrstvy nanočástice a stanovit procentuální zastoupení této vrstvy vzhledem k celé částici. Tloušťku můžeme zjistit pomocí vztahu

$$h = \frac{d}{4} \cdot \sin^2 \varphi$$

kde d je průměr nanočástice a φ úhel mezi vektorem magnetické indukce vnějšího pole a magnetické indukce pozorované nanočástice, který je dán vztahem

$$\varphi = \arccos \sqrt{\frac{4-s}{4+s}}$$

kde s je hodnota intenzity 2. a 5. čáry. Z velikosti tloušťky jsme pak schopni určit i procentuální zastoupení těchto porušených vrstev vzhledem k celé nanočástici vztahem

$$k = \frac{2 \cdot h}{d} \cdot 100$$

kde h je tloušťka porušené vrstvy a d průměr celé nanočástice.

7.1.1 Spektrum komerční verze maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

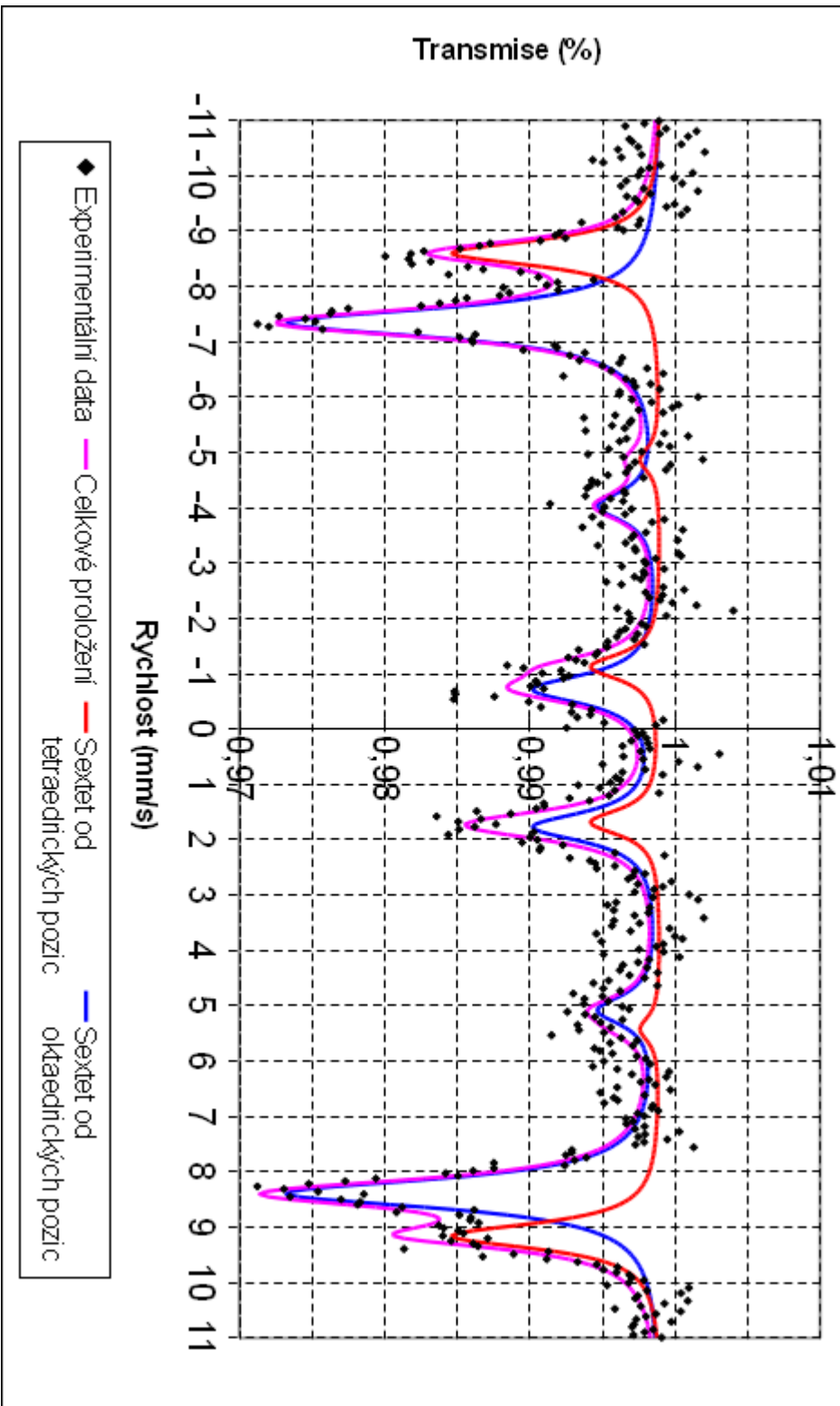
Z hodnot , které mi poskytla aplikace MossWinn z experimentálně zjištěných dat, jsem byl schopen zjistit tyto následující informace pro jednotlivé fáze maghemitu, jež jsem zapsal do tabulky.

	Sextet Tetraedrický	Sextet Oktaedrický	Odchylka
Izomerní posun	0,28 mm/s	0,52 mm/s	$\pm 0,01$ mm/s
Kvadrupolové štěpení	0 mm/s	0 mm/s	$\pm 0,01$ mm/s
Hyperjemné pole	55,2 T	48,9 T	$\pm 0,5$ T

Dále jsem na základě změřené hodnoty intenzity 2. a 5. čáry vypočítal příslušnou tloušťku magneticky porušené vrstvy.

Intenzita 2. a 5. čáry	0,28
Tloušťka magneticky porušených povrchových vrstev	0,49 nm
Procentuální zastoupení porušených vrstev	6,53 %

Mossbauerovské spektrum komerčního magnetitu při teplotě 5 K a v poli 5 T



7.1.2 Spektrum syntetického maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

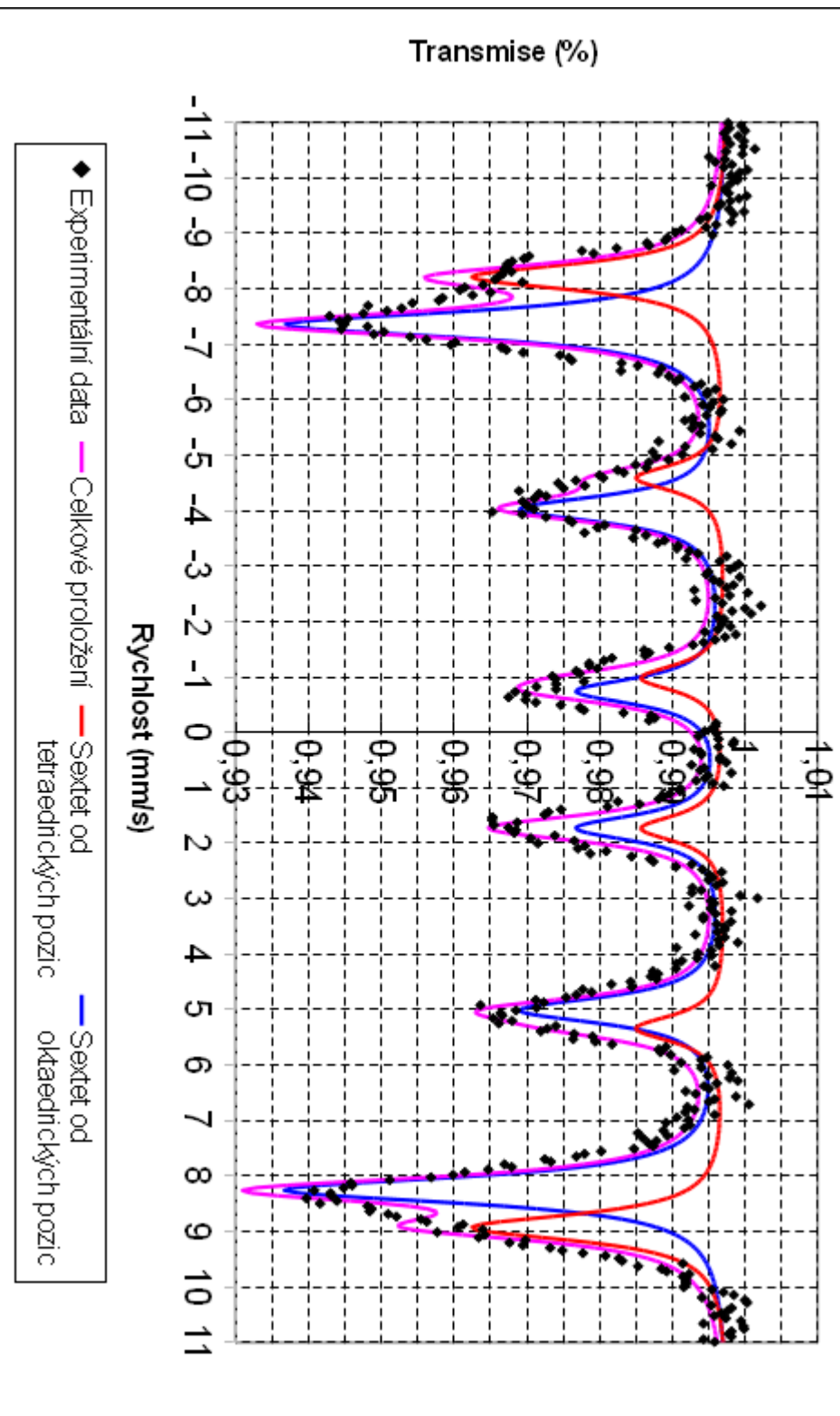
Z hodnot, které mi poskytla aplikace MossWinn z experimentálně zjištěných dat, jsem byl schopen zjistit tyto následující informace pro jednotlivé fáze maghemitu, jež jsem zapsal do tabulky.

	Sextet Tetraedrický	Sextet Oktaedrický	odchylka
Izomerní posun	0,37 mm/s	0,47 mm/s	$\pm 0,01$ mm/s
Kvadrupolové štěpení	0 mm/s	0 mm/s	$\pm 0,01$ mm/s
Hyperjemné pole	53,3 T	48,5 T	$\pm 0,5$ T

Dále jsem na základě změřené hodnoty intenzity 2. a 5. čáry vypočítal příslušnou tloušťku magneticky porušené vrstvy.

Intenzita 2. a 5. čáry	1,06
Tloušťka magneticky porušených povrchových vrstev	0,31 nm
Procentuální zastoupení porušených vrstev	20,67 %

Mössbauerovské spektrum syntetického maghemitu při teplotě 5 K a v poli 5 T



7.2 Hysterézní smyčky

Hysterézní smyčka nám dokáže přímo popisovat magnetické vlastnosti materiálu. Podle jejího tvaru jsme schopni určit, zda nám pozorovaná látka vystupuje jako „magneticky efektivní“. Pomocí výsledků této měřicí metody si podložíme teoretické závěry z Mössbaerových spekter.

Již podle tvaru smyčky můžeme rozeznat, které látky se lépe magnetují a mají tudíž lepší magnetické vlastnosti a které ne. Pokud pozorujeme vzorek, o němž víme, že má dobré magnetické vlastnosti, výstupní hysterézní křivka bude tzv. nasycená. Tuto skutečnost poznáme tak, že směrnice tečny v bodech křivky, která se blíží určitému maximu, je téměř nulová, jinými slovy, je v koncových bodech smyčky téměř rovnoběžná s osou, jež reprezentuje hodnoty vnějšího magnetického pole. V opačném případě, kdy se zvětšující se hodnotou vnějšího magnetického pole nám magnetizace stále znatelně roste, mluvíme o tzv. nenasyčené křivce.

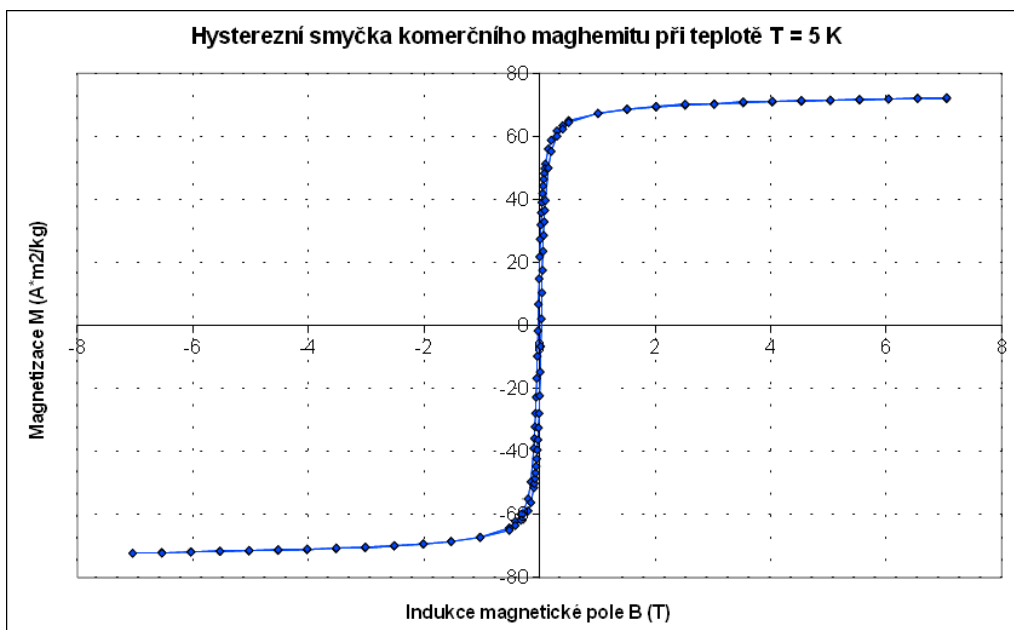
Stav „nasyčenosti“ můžeme charakterizovat hodnotou zvanou saturační magnetizace. Jde o stav, kdy daná látka nemůže být již více zmagnetizována. Pokud si daná struktura po zmagnetizování zanechá nenulovou hodnotu magnetizace i přes to, že již snížíme působení vnějšího magnetického pole na nulovou hodnotu, hovoříme o tzv. remanentní magnetizaci. Čím je tato hodnota větší, tím lépe si daná látka udrží své magnetické vlastnosti.

Pokud budeme mít zmagnetovaný materiál a budeme působit vnějším magnetickým polem o opačném směru, než jaký byl při jeho magnetizaci, tak při určité hodnotě tohoto pole dojde k odmagnetizování látky. Tuto hodnotu nazýváme koercitivním magnetickým polem, což je další stěžejní charakteristika magnetických vlastností materiálu. Bude-li tato hodnota poměrně malá, může docházet ke spontánním odmagnetizováním. Tomu lze zabránit, budeme-li vytvářet materiály s velkým koercitivním polem.

7.2.1 Magnetizace komerční verze maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Daný vzorek jsem studoval pro různé teploty, přesněji pro 300 K a 5 K, aby bylo možné si všimnout teplotní závislosti magnetických vlastností. Jak bylo řečeno v teoretickém úvodu, hraje v závěrečné fázi zpracování dat roli i hmotnost pozorovaného vzorku. Veškeré důležité hodnoty jsou vepsány do tabulky a grafu.

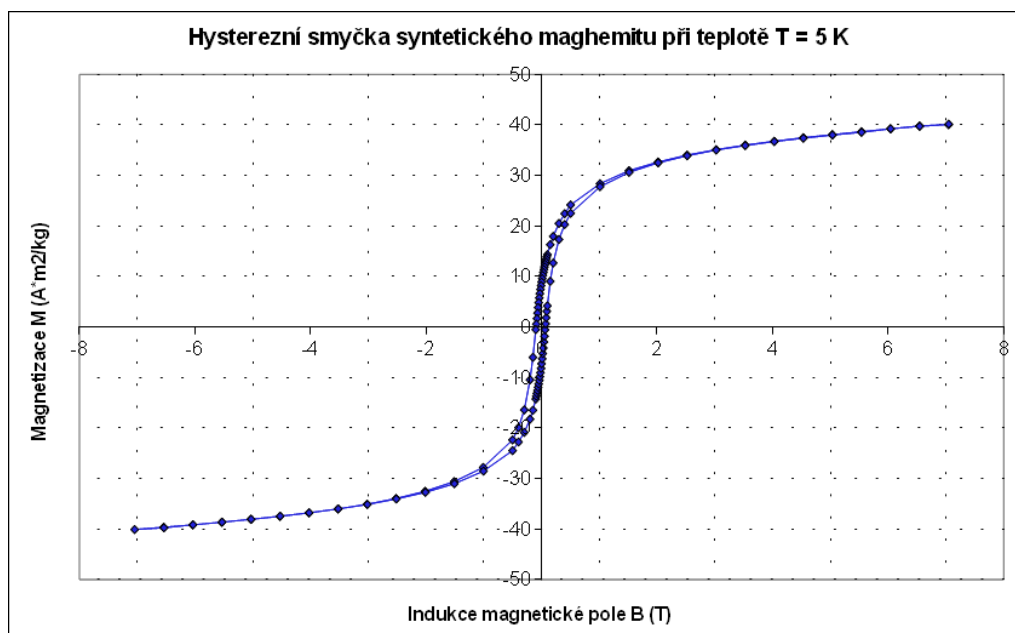
Hmotnost vzorku	0,01 g	
Teplota	5 K	300 K
Saturační magnetizace M_S	72,00 A*m ² /kg	65,30 A*m ² /kg
Remanentní magnetizace M_R	21,80 A*m ² /kg	8,30 A*m ² /kg
Koercitivní pole B_K	0,0280 T	0,0069 T



7.2.2 Magnetizace syntetického maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Daný vzorek jsem studoval pro různé teploty, přesněji pro 300 K a 5 K, aby bylo možné si všimnout teplotní závislosti magnetických vlastností. Jak bylo řečeno v teoretickém úvodu, hraje v závěrečné fázi zpracování dat roli i hmotnost pozorovaného vzorku. Veškeré důležité hodnoty jsou vepsány do tabulky a grafu.

Hmotnost vzorku	0,04 g	
Teplota	5 K	300 K
Saturační magnetizace M_S	40,00 A*m ² /kg	28,60 A*m ² /kg
Remanentní magnetizace M_R	8,90 A*m ² /kg	0,12 A*m ² /kg
Koercitivní pole B_K	0,0095 T	0,0017 T



8. Závěr

Cílem této práce bylo pozorovat magnetické vlastnosti nanočástic a porovnat dva vzorky, z nichž každý byl vyroben jinou metodou. Jako primární metoda pro zjišťování charakteristik materiálu posloužila Mössbauerova spektroskopie.

Poté, co jsem si díky transmisní elektronové mikroskopii a analýze získaných obrazů vytvořil příslušné histogramy distribucí velikostí nanočástic, jsem byl schopen konstatovat, že v rámci komerční verze maghemitu se s největší četností vyskytují nanočástice o průměru 15 nm. V případě syntetického maghemitu jsem stejným způsobem došel k závěru, že v pozorovaném vzorku se nejčastěji vyskytují nanočástice o průměru 3 nm. Těchto stěžejních informací jsem využil ve vyhodnocování Mössbauerovských spekter.

Díky programu MossWinn, s jehož pomocí jsem analyzoval experimentální data Mössbauerovy spektroskopie, jsem zjistil stěžejní hodnoty jednotlivých spekter. Díky faktu, že jsem pracoval s nanočásticemi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jsem věděl, že nanočástice krystalují do kubické spinelové struktury a mají tedy sférickou symetrii elektronového náboje v okolí atomů. Tuto skutečnost popisuje hodnota kvadrupólového štěpení, která je v tomto případě rovna nule.

Z porovnání obou spekter a jednotlivých hodnot lze zjistit, že látky jsou stejného chemického složení. Z hodnot izomerního posunu pro tetraedrickou pozici iontů železa jsem zjistil, že syntetická verze oproti komerční má tuto hodnotu o 0,09 mm/s větší a v případě oktaedrických pozic nabývá hodnoty o 0,05 mm/s menší. V případě hyperjenného pole dosahuje komerční verze v tetraedrických a oktaedrických pozicích hodnot 55,2 a 48,9 T. Obdobných hodnot nabývá Univerzitou Palackého vyrobená nanostruktura maghemitu, kde hyperjenná pole tetraedrické a oktaedrické fáze mají hodnoty 53,3 a 48,5 T. Zahrnem-li i možné odchylky, zjistíme že se oba vzorky maghemitu příliš

neliší svými chemickými vlastnostmi. Můžeme si tedy povšimnout, že změna velikosti systému nemá velký dopad na chemické vlastnosti.

V případě zjišťování tloušťky magneticky porušených vrstev nanočástic jsem již dospěl k velkým rozdílům mezi jednotlivými vzorky. I přesto, že tloušťky vrstev nemají velký vzájemný rozdíl, kdy v případě komerční verze je tloušťka rovna 0,49 nm a syntetické verze 0,34 nm, zabírají tyto porušené vrstvy rozdílně velký objem nanočástice. Protože jsou nanočástice komerční verze větší, daná porušená vrstva zabírá pouze 6,53% celého objemu, oproti syntetické verzi, kde se porušenými vlastnostmi projevuje až 20,67% objemu nanočástice. Z těchto výsledků je patrné, že nanočástice komerčního maghemitu budou mít lepší magnetické vlastnosti. Ostatně nám tento fakt povrzuje i hodnota intenzit 2. a 5. čáry, kde se magnetické momenty komerční $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s hodnotou 0,28 odchylují od směru vnějšího magnetického pole významně méně, než momenty syntetického systému, kde s hodnotou 1,06 je odchylení znatelnější.

Při vyhodnocování měření závislosti magnetizace na velikosti vnějšího budícího pole, se zaměřím především na hodnoty získané při teplotě $T = 5$ K. I přes snížení teploty na tuto hranici se syntetický maghemit jeví jako magneticky „nekvalitní látka“. Již z tvaru křivky lze poznat, že pro maxima magnetizace nedosahuje nasycenosti. Hodnota remanentní magnetizace je v tomto případě 8,9 A.m²/kg, což je mnohem méně oproti komerční verzi. Také hodnota koercitivního pole je velmi malá, dosahuje pouze hodnot 0,0095 T. Z těchto hodnot lze usoudit, že si hůře zachová svoji magnetizaci v průběhu času, popřípadě tuto látku můžeme zcela odmagnetizovat za použití slabšího pole než je tomu tak u komerčního maghemitu. Ten naopak vykazuje mnohem lepší vlastnosti. Křivka je v místech maxim nasycená a hodnota remanentní magnetizace je 21,8 A.m²/kg. I velikost koercitivního pole je znatelně větší, nabývá hodnot 0,024 T. Proto lze v konečné fázi konstatovat, že pro aplikaci

daných nanočástic v paměťových discích, se jako vhodnějším kandidátem jeví komerční verze maghemitu, díky svým lepším magnetickým vlastnostem.

Shrnu-li obecně získané poznatky, zjistíme, že údaje poskytnuté pomocí Mössbaerovy spektroskopie jsou podloženy výsledky z magnetometrie.

Tyto dvě nezávislé měřicí metody tedy shodně potvrzují vlastnosti pozorovaných struktur. Nejdůležitějším závěrem této práce je konstatování faktu, že nanočásticové struktury, nabývající rozměry v hodnotách 0 - 10 nanometrů, vykazují zhoršené magnetické vlastnosti a nejsou tudíž vhodné pro aplikaci v záznamových médiích. Z toho tedy plyne, že jsme u této technologie limitováni velikostí nanočástic, které nesmí být příliš malých rozměrů, neboť začnou vykazovat „nekvalitní“ magnetické vlastnosti. Proto lze předpokládat, že u současných záznamových médií dojde ke zvětšení jejich kapacity již pouze na úkor zvětšení objemu součástky, což je cesta zpátky ve vývoji. Zde je nutné podotknout, že záznam informace magnetickou cestou pomalu dosahuje svých limitů s ohledem na realizovatelnou kapacitu harddisků, proto v budoucnu bude nezbytné najít jinou metodu záznamu. Zde se jeví optická cesta jako nejperspektivnější varianta.

9. Použité zdroje

- [1] Tuček, J.: *Magnetismus nanočástic oxidů železa a dvojného perovskitu Sr₂FeRuO₆*. Univerzita Palackého, Olomouc 2008.
- [2] Mašláň, M.: *Mösbauerova spektroskopie*. Univerzita Palackého, Olomouc 1992.
- [3] J. Lu, S. Yang, K. M. Ng, C.-H. Su, C.-S. Yeh, Y.-N. Wu, D.-B. Shieh, *Nanotechnology* 17, 5812-5820 (2006).
- [4] Čuda, J.: *Nanotechnologie a jejich aplikace*. Univerzita Palackého, Olomouc 2011.
- [5] Tuček, P., Tuček, J.: *Oxidy železa*. Univerzita Palackého
- Internetové zdroje:
- [6] Wikipedia (online): <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology>
- [7] Wikipedia (online): http://en.wikipedia.org/wiki/Richard_Feynman
- [8] Wikipedia(online): [http://en.wikipedia.org/wiki/William_McLellan_\(nanotechnology\)](http://en.wikipedia.org/wiki/William_McLellan_(nanotechnology))
- [9] Wikipedia (online): [http://en.wikipedia.org/wiki/Tom_Newman_\(scientist\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Tom_Newman_(scientist))
- [10] Wikipedia (online): http://en.wikipedia.org/wiki/Donald_Eigler
- [11] Wikipedia (online): http://en.wikipedia.org/wiki/James_Clerk_Maxwell
- [12] Wikipedia (online): http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8b/Maxwell%27s_demon.svg
- [13] <http://nanocentrum.upol.cz/equip/tem.html>