Univerzita Palackého v Olomouci Přírodovědecká fakulta Katedra experimentální fyziky



# DIPLOMOVÁ PRÁCE

Laserem indukované přeměny nanočástic Fe<sup>0</sup> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Autor: Vedoucí diplomové práce: Konzultant diplomové práce: Studijní obor: Forma studia: Rok: Bc. Martin Petr Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D. RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D. Nanotechnologie prezenční 2013

# Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: Název práce:

Typ práce:

Pracoviště:

Vedoucí práce:

Konzultant práce:

Rok obhajoby práce:

Počet stran:

Počet příloh:

Jazyk:

Abstrakt:

Bc. Martin Petr Laserem indukované přeměny nanočástic  $Fe^0 - Fe_2O_3$ magisterská Katedra experimentální fyziky doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D. RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D. 2013 85 2 Český Diplomová práce pojednává laserem 0

Díplomová práce pojednává o laserem indukovaných přeměnách pasivovaných nanočástic nulamocného železa na oxid železitý. Nanočástice nulamocného železa (pasivované povrchovou vrstvou oxidu železitého), které byly připraveny dvěma různými způsoby, byly ozařovány třemi druhy laserů (532 nm, 633 nm, 780 nm) a třemi různými výkony (0,1 mW, 2,1 mW, 4,0 mW) v rámci každého laseru. Změny fáze byly ex-situ vyhodnocovány Mössbauerovou spektroskopií, popř. Rentgenovou práškovou difrakcí. Případné morfologické změny byly pozorovány SEM. Výsledky ukázaly, že důležitými proměnnými laserem indukovaných přeměn jsou velikost částic, excitační vlnová délka laseru a výkon laseru.

Klíčová slova:	Mössbau	Mössbauerova		spektroskopie,		
	spektroskopie,		nulamocné železo,		nanočástice	
	železa,	oxid	železitý,	laserem	indukované	
	transform	transformace.				

# **Bibliographical identification**

Author's first name and surname:	Bc. Martin Petr
Title:	Laser-Induced Transformations of $Fe^0 - Fe_2O_3$
Type of thesis:	master
Department:	Department of Experimental Physics
Supervisor:	doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
Consultant:	RNDr. Karolína Machalová Šišková, Ph.D.
Year of presentation:	2013
Number of pages:	85
Number of appendices:	2
Language:	Czech
Abstract:	The diploma thesis deals with the laser-induced transformation of passivated zero-valent iron nanoparticles. Zero-valent iron nanoparticles (passivated by iron(III) oxide shell) were prepared by two different ways and were irradiated by three types of lasers (532 nm, 633 nm, 780 nm). For each laser type three laser powers (0,1 mW, 2,1 mW, 4,0 mW) were used. Changes in phase composition were ex-situ evaluated by Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction. Possible morphological changes were observed by scanning electron microscopy. The results showed that the important variables of the laser-induced transformations include particle size, excitation wavelength of the laser and power of the laser.
Keywords:	Mössbauer spectroscopy, Raman spectroscopy,

Mössbauer spectroscopy, Raman spectroscopy, zero-valent iron, iron particles, ferric oxides, laser induced transformations.

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Machaly, Ph.D. a RNDr. Karolíny Machalové Šiškové, Ph.D. a že jsem použil výhradně zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci.....

podpis

#### Poděkování

Velmi děkuji vedoucímu práce doc. RNDr. Liboru Machalovi, Ph.D. a konzultantce RNDr. Karolíně Machalové Šiškové, Ph.D. za jejich odborné vedení a konzultování práce, za pomoc, cenné rady, připomínky a za jejich čas. Dále bych rád poděkoval Mgr. Josefu Kašlíkovi za provedená měření RTG práškovou difrakcí s následným zpracováním difrakčních záznamů, Mgr. Kláře Šafářové, Ph.D. za provedené a upravené snímky ze SEM a Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D. za poskytnuté materiály. V neposlední řadě bych rád poděkoval Mgr. Anně Šafránkové za podporu při zpracování této diplomové práce.

# Obsah

Úvod		8
1. Teore	tická východiska	10
1.1. N	anočástice	10
1.1.1.	Nulamocné železo	11
1.1.2.	Formy oxidu železitého (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) a oxid železnato-železitý (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	12
1.2. E	xperimentální metody	21
1.2.1.	Mössbauerova spektroskopie	21
1.2.2.	Ramanova spektroskopie	25
1.2.3.	Rentgenová prášková difrakce (XRD)	27
1.2.4.	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	28
2. Exper	imentální část	30
2.1. P	oužitá experimentální technika	30
2.2. P	rovedení experimentu	32
2.3. P	rekurzor	34
3. Výsle	dky a diskuse	38
3.1. D	iodově čerpaný laser s excitační vlnovou délkou 532nm	38
3.1.1.	Výkon laseru na vzorku 0,1mW	38
3.1.2.	Výkon laseru na vzorku 2,1mW	41
3.1.3.	Výkon laseru na vzorku 4,0 mW	45
3.1.4.	Diskuse	49
3.2. H	e-Ne laser s excitační vlnovou délkou 633nm	49
3.2.1.	Výkon laseru na vzorku 0,1mW	49
3.2.2.	Výkon laseru na vzorku 2,1mW	50
3.2.3.	Výkon laseru na vzorku 4,0mW	53
3.2.4.	Diskuse	57
3.3. D	iodový, jednomodový laser s excitační vlnovou délkou 780nm	58

3.3.1.	Výkon laseru na vzorku 0,1mW	58
3.3.2.	Výkon laseru na vzorku 2,1mW	58
3.3.3.	Výkon laseru na vzorku 4,0mW	61
3.3.4.	Diskuse	64
3.4. Shr	nutí a diskuse výsledků	64
Závěr		66
Seznam pour	žitých zdrojů	68
Seznam pour	žitých zkratek a symbolů v tabulkách	73
Příloha 1		74
Příloha 2		75

# Úvod

Nanočástice nulamocného železa jsou velmi dobře známy pro svůj aplikační potenciál v oblasti čištění a remediace půd a povrchových i odpadních vod [1, 2, 7]. Z důvodu jejich velké nestability na vzduchu musí být tyto nanočástice pasivovány, což se nejčastěji provádí vytvořením oxidické povrchové slupky [3, 4]. Z výzkumů [5, 39] je známo, že fokusovaný laserový svazek dokáže transformovat oxidy železa. Na základě těchto poznatků lze předpokládat, že fokusovaný laserový svazek může transformovat i nanočástice nulamocného železa, které jsou pasivovány oxidickou slupkou a které se navíc za přítomnosti vzduchu transformují velmi snadno. Zmíněná premisa se stala výchozí myšlenkou této diplomové práce, jež se zaměřuje konkrétně na laserem indukované přeměny nanočástic nulamocného železa na oxid železitý.

Hlavním cílem předkládané diplomové práce je experimentálně zjistit vliv fokusovaného laserového svazku na core-shell nanočástice nulamocného železa, které jsou pasivovány oxidem železitým. Pro účely experimentu jsou použity dva druhy nanočástic nulamocného železa. Jedná se o nulamocné železo připravené redukcí v roztoku a tepelně indukovanou redukcí v peci. Tento experiment zahrnuje použití laserů o třech různých vlnových délkách a v rámci každé vlnové délky použití třech výkonů laseru na vzorku.

Mezi dílčí cíle této práce patří: a) zjistit vliv excitační vlnové délky laseru na transformaci, b) zjistit vliv výkonu laseru na vzorku na transformaci a c) zjistit vliv technologie přípravy použitých prekurzorů na transformaci.

Pro teoretické uvedení do tématu obsahuje práce teoretickou část, která pojednává převážně o nulamocném železe, polymorfech oxidu železitého a teoretických základech použitých experimentálních technikách. Experimentální část popisuje průběh experimentu, představuje konkrétní použitou experimentální techniku a charakterizuje prekurzory. Výsledková část práce shrnuje a diskutuje dosažené výsledky.

K dosažení hlavního i dílčích cílů byly experimenty prováděny pomocí různých technik materiálového výzkumu. Jednalo se o: a) Ramanovu spektroskopii, která byla využívána k ozařování vzorků, ale také k in-situ pozorování transformací, b) Mössbauerovu spektroskopii, jakožto železo senzitivní metodu, která byla používána

k ex-situ pozorování laserem indukovaných změn na vzorcích, c) Rentgenovou práškovou difrakci, také k ex-situ charakterizaci vzorků a v neposlední řadě d) Skenovací elektronovou mikroskopii, která byla použita ke sledování morfologických změn vzorků vlivem transformace.

#### 1. Teoretická východiska

Z důvodu stručného uvedení do rozsáhlé problematiky laserem indukovaných přeměn nanočástic  $Fe^0 - Fe_2O_3$  práce obsahuje kapitolu zabývající se teoretickými východisky. Především se jedná o definování nanočástic, základní specifikace, využití nulamocného železa a většiny dnes známých forem oxidu železitého. Z důvodu transformace nulamocného železa i na oxid železnato-železitý je zde zahrnuta specifikace i tohoto oxidu. V další části této kapitoly jsou popsány principy experimentálních metod, které jsou využívány pro potřeby charakterizace vzorků v rámci této práce. Jsou jimi zejména Mössbauerova spektroskopie a Ramanova spektroskopie, v menší míře pak i Rentgenová prášková difrakce a skenovací elektronová mikroskopie.

#### 1.1. Nanočástice

Jako nanočástice se označují objekty, jejichž rozměry se alespoň v jedné dimenzi nacházejí v rozmezí 1 – 100 nm. Ve srovnání s makroskopickými částicemi a materiály mají nanočástice odlišné a často unikátní vlastnosti. Tyto vlastnosti je možné rozdělit do dvou velkých skupin. Jsou to vlastnosti spojené s konečným rozměrem částic a povrchové jevy. Mezi vlastnosti spojené s konečným rozměrem částic se řadí projevy kvantově-mechanických jevů a mezi povrchové jevy se řadí zvýšená specifická plocha povrchu. Další unikátní vlastnosti jsou pozorovány u magnetických nanočástic. Mezi unikátní magnetické vlastnosti se řadí snížená hodnota saturační magnetizace, zvýšená koercivita a remanence, asymetričnost a protažení hysterezní smyčky, vysoké hodnoty diferenciální magnetické susceptibility, jednodoménovost magnetické struktury a superparamagnetismus, kolosální magnetoresistence a kolektivní chování blízké spinovým sklům. Tyto odlišné vlastnosti mají za následek změnu například chemické reaktivity, mechanických, optických a magnetických vlastností částic [6, 51].

Díky svým jedinečným vlastnostem se nanočástice využívají v mnoha oborech moderní vědy a techniky. Nenahraditelné uplatnění nacházejí například v elektronice (např. uchování dat), medicíně (např. kontrastní látky pro MRI) či ekologii (např. čištění půdy a vod), ale i v mnoha dalších odvětvích [6, 10].

#### 1.1.1. Nulamocné železo

Přestože je železo v přírodě čtvrtým nejrozšířenějším prvkem, v nulamocném stavu se vyskytuje jen velmi vzácně. V běžných podmínkách se vyskytuje nejčastěji ve formě oxidů (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a hydroxidů (např. FeOOH). To je způsobeno vysokou nestabilitou nulamocného železa za přítomnosti kyslíku a vlhkosti [8, 9].

Elementární železo popisujeme jako stříbrně lesklý kov, jehož stupeň tvrdosti podle Mohsovy stupnice je 4,5 a jehož pevnost je nízká. V závislosti na teplotě se vyskytuje ve dvou základních krystalových modifikacích. První modifikace je  $\alpha$ -Fe, která má krystalovou strukturu kubickou prostorově centrovanou a je stabilní při teplotách pod 910 °C. Druhá modifikace,  $\gamma$ -Fe, má krystalovou strukturu kubickou plošně centrovanou a stabilní je v rozmezí teplot 910 – 1400 °C. Při teplotách 1400 – 1539 °C se železo nachází ještě v modifikaci  $\delta$ -Fe, jejíž krystalová struktura je opět kubická prostorově centrovaná [8].

Studie posledních let prokázaly, že nulamocné železo je výborný prostředek pro redukci znečištěných půd a vod těžkými kovy, sinicemi, polychlorovanými bifenyly a mnoha jinými znečišťujícími látkami. V praxi se proto nulamocné železo ukázalo jako ideální reaktivní materiál pro propustné reaktivní bariéry, které jsou hojně využívány k remediaci prostředí kontaminovaného nebezpečnými látkami [4, 7, 50].

Jelikož je nulamocné železo na vzduchu vysoce reaktivní, je potřeba nanočástice nulamocného železa tzv. pasivovat. To se nejčastěji provádí krytím nanočástice oxidickou slupkou (core-shell struktura) [9].

Mössbauerovo spektrum nulamocného železa (Obr. 1) tvoří jeden symetrický sextet. Hyperjemné parametry za pokojové teploty nabývají hodnot  $\delta_{Fe} = 0,00$  mm/s,  $\varepsilon_O = 0,00$  mm/s a B = 33,0 T [38].



Obrázek 1: Mössbauerovo spektrum nulamocného železa, upraveno z [38].

#### 1.1.2. Formy oxidu železitého (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a oxid železnato-železitý (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Oxidy železa jsou v přírodě běžně rozšířené. Rozlišujeme 16 forem oxidů železa, které dělíme do dvou hlavních skupin. Jsou jimi bezvodé oxidy a hydroxidy (oxyhydroxidy). Oxid železitý, patřící do skupiny bezvodých oxidů (stejně jako oxid železnato-železitý, Obr. 2), ve všech svých formách je jeden z nejvyužívanějších a nejzajímavějších oxidů kovů s širokou škálou aplikací v různých vědeckých oborech a v průmyslu. V dnešní době jsou předmětem velkého zájmu především jeho nanočásticové formy. Oxid železitý lze také rozdělit do dvou hlavních skupin. Jedná se o krystalickou a amorfní skupinu. Dnes známé krystalické formy oxidu železitého jsou  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\epsilon$ - formy a navíc také vysokotlaká forma  $\alpha$ - oxidu železitého perovskitového typu. Všechny krystalické formy mohou být syntetizovány jako práškové vzorky, tenké filmy, kompozity nebo povlakované částice. Polymorfní povaha oxidu železitého je známa již dlouho a každý z těchto polymorfů má unikátní biochemické, magnetické, katalytické a strukturní vlastnosti. Kromě krystalických forem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v posledních letech narostl zájem vědců také o amorfní oxid železitý [6,10, 11, 12, 13, 14, 15].



Obrázek 2: Schématické rozdělení bezvodých oxidů železa, převzato z [41].

### $\underline{\alpha}-Fe_2O_3$

Jedná se o nejzkoumanější a nejběžnější formu, která se vyskytuje i v přírodě jako minerál zvaný hematit. Běžně se vyskytuje v horninách a v půdě a jeho barva velmi závisí na zrnitosti (od krvavě červené u jemných zrn až po černou u zrn hrubých). Jedná se o nejstabilnější ze všech známých forem  $Fe_2O_3$ . K redukci na magnetit ( $Fe_3O_4$ ) dochází až při teplotách vyšších než 1200 °C [10, 11, 16].

Hematit má hexagonální romboedricky centrovanou krystalovou strukturu (Obr. 2) korundového typu a krystalizuje v prostorové grupě R3c s parametry mřížky a = 5,036 Å a c = 13,749 Å [10, 16].

 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vykazuje velmi zajímavé magnetické vlastnosti s dvěma teplotami magnetického přechodu. První z nich je Morinova teplota, jejíž hodnota je přibližně 260 K. Je nutno dodat, že tato teplota silně závisí například na velikosti částic, defektech mřížky nebo přítomnosti nečistot (v případě extrémně malých nanočástic, jejichž průměr je menší jak 20 nm, je Morinova teplota pouze 4,2 K). Při teplotách nižších než je cca 260 K se  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chová jako ideální antiferomagnet, jehož spiny leží

podél gradientu elektrického pole, a při teplotách přesahujících cca 260 K se  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chová jako slabý feromagnet. Druhou teplotou magnetického přechodu je Néelova teplota, která má hodnotu přibližně 950 K. Při teplotách vyšších než je tato Néelova teplota  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ztrácí magnetické uspořádání a vykazuje vlastnosti paramagnetu. Uvedené poměrně komplikované magnetické chování hematitu v závislosti na teplotě je třeba zohlednit při vyhodnocení Mössbauerových spekter [10, 16].

Hyperjemné parametry Mössbauerova spektra  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za pokojové teploty, kdy je hematit slabým feromagnetem (Obr. 3), obvykle nabývají hodnot  $\delta_{Fe} = 0.37$  mm/s,  $\varepsilon_Q = -0.21$  mm/s a B = 51.7 T [10, 16].

Jedním z prvních použití této formy oxidu železitého spočívalo v produkci červeného pigmentu. V dnešní době se ukazuje, že může mít využití ve fotovoltaice, díky jeho polovodičovému chování (šířka zakázaného pásma asi 2,1 eV), odolnosti vůči korozi a nízké ceně. Hematit může také sloužit jako velmi efektivní plynový sensor kyslíku, etanolu, formaldehydu a jiných plynů, založený na změně povrchového odporu v přítomnosti daného plynu [10].



**Obrázek 2:** Krystalová struktura α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, upraveno z [10].



*Obrázek 3:* Mössbauerovo spektrum slabě feromagnetické (WF) fáze α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, upraveno z [16].

#### $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tato forma oxidu železitého se v přírodě běžně nevyskytuje. Je připravována synteticky a to většinou v nanorozměrech. Jde o termodynamicky nestálou formu a při vyšších teplotách (cca 500 °C) se transformuje na  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10].

Beta forma oxidu železitého krystalizuje v kubické prostorově centrované mřížce, v Ia3 prostorové grupě s parametrem mřížky a = 9,393 Å. Fe<sup>3+</sup> ionty se nacházejí ve dvou neekvivalentních oktaedrických pozicích. Pozice d, kterou tvoří 24 iontů se symetrií C2 a pozice b, kterou tvoří 8 iontů se symetrií C3i (Obr. 4) [10, 16].

Jedná se o jedinou formu oxidu železitého, která vykazuje paramagnetické chování za pokojové teploty. Néelova teplota magnetického přechodu je mezi 100 K a 119 K, při nižších teplotách je  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antiferomagneticky uspořádaný [10, 16].

Využití této relativně vzácné formy oxidu železitého je stále věcí výzkumu. Například Lee a kol. [17] zkoumali optoelektronické vlastnosti dutých nanočástic β-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Obrázek 4:** Krystalová struktura  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, upraveno z [10].

## $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Jedná se o další přirozeně a hojně se vyskytující formu oxidu železitého. Mineralogicky je známý jako maghemit, který má červeno-hnědou barvu. Stejně jako α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existuje jako objemový materiál i jako nanomateriál [10].

Maghemit krystalizuje v kubické spinelové struktuře v prostorové grupě  $P4_132$ s parametrem mřížky a = 8,351 Å. Stejně jako  $Fe_3O_4$  obsahuje kationty ve dvou neekvivalentních krystalografických pozicích (tetraedrická a oktaedrická). V oktaedrických pozicích se však obvykle nacházejí vakance (Obr. 5) [10].

Díky spinelové struktuře se dvěma magnetickými podmřížkami je tato forma oxidu železitého typickým zástupcem ferimagnetických materiálů, jako je například Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Velmi malé nanočástice  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s velikostí 10 nm a méně vykazují superparamagnetické vlastnosti [16].

Mössbauerovo spektrum maghemitu měřené za pokojové teploty má následující parametry:  $\delta_{Fe} = 0,34$  mm/s,  $\varepsilon_Q = 0$  mm/s a B = 50 T. V ideálním případě je Mössbauerovo spektrum při pokojové teplotě možno nafitovat dvěma překrývajícími se subspektry. Sextet A s hodnotami hyperjemných parametrů  $\delta_{Fe} = 0,27$  mm/s,  $\varepsilon_Q = 0$  mm/s a B = 48,8 T a sextet B s hodnotami hyperjemných parametrů  $\delta_{Fe} = 0,41$  mm/s,  $\varepsilon_Q = 0$  mm/s a B = 49,9 T. Velmi dobré rozlišení strukturních pozic A a B, zejména v případě nanomaghemitu, dává Mössbauerova spektroskopie ve vnějším magnetickém poli. V případě stechiometrického maghemitu je poměr mezi plochami sextetů pozic B a A 5/3 [16]. Obrázek 6 znázorňuje Mössbauerovo spektrum maghemitu "měřené při pokojové teplotě, kde je kromě superparamagnetické fáze přítomna i objemová a povrchová fáze. Povrchovou fázi charakterizuje spinové vychýlení, které se projevuje redukovaným hyperjemným magnetickým polem.

Nanočástice maghemitu jsou hojně využívané pro nanotechnologické aplikace díky jejím zajímavým magnetickým a povrchovým vlastnostem. Mimo jiné jsou nanočástice maghemitu netoxické, biokompatibilní a chemicky stabilní. To vše přispívá k jejich široké škále aplikací v záznamových médiích nebo biomedicíně [10].



**Obrázek 5:** Krystalová struktura  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, upraveno z [10].



**Obrázek 6:** Mössbauerovo spektrum γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ve kterém je patrná objemová (červená) i povrchová (olivová) fáze, převzato z [42]. 17

#### $\underline{\varepsilon}-Fe_2O_3$

Jedná se o "nejmladší" formu oxidu železitého, jehož struktura byla plně popsána až v roce 1998 [18]. Podobně jako  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se vyskytuje pouze v nanorozměrech, na rozdíl od ní se však v přírodě vyskytuje, nicméně těchto výskytů je velmi málo [16].

 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> má ortorombickou krystalovou strukturu v prostorové grupě Pna2<sub>1</sub> s parametry mřížky a = 5,095 Å, b = 8,789 Å a c = 9,437 Å (Obr. 7). Vyskytuje se zde šest krystalograficky neekvivalentních aniontových pozic a čtyři kationtové pozice značené Fe<sub>1</sub>, Fe<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub> a Fe<sub>4</sub>. Na rozdíl od maghemitu, kde jsou v místech kationtových pozic vakance, jsou všechny kationtové pozice zaplněny Fe<sup>3+</sup> ionty. Pozice Fe<sub>4</sub> je jako jediná koordinovaná tetraedricky, zbylé tři pozice jsou koordinovány oktaedricky [10, 16].

Magnetické chování této formy oxidu železitého není stále přesně pochopeno. Dodnes byly popsány dvě teploty magnetického přechodu. Jedná se o hodnoty přibližně 110 K a 495 K (což je Curieova teplota ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Při teplotě cca 495 K přechází ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z paramagnetického stavu do magneticky uspořádaného stavu. Při snižování teploty na přibližně 110 K přechází z tohoto uspořádaného stavu do dalšího magnetického režimu [10].

Syntetizovat tuto formu oxidu železitého tak, aby vzorek nebyl kontaminován jinými formami železitých oxidů, je velmi náročné. Zatím byl popsán pouze jeden způsob takovéto syntézy. Fakt, že se  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> objevuje převážně v přítomnosti  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poukazuje na to, že epsilon forma je mezistupeň v transformaci gama formy oxidu železitého na alfa formu oxidu železitého. První důkaz této hypotézy přinesli ve své práci Tronc a kol. [18].



**Obrázek** 7: Krystalová struktura  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, upraveno z [10].

# Další formy Fe2O3

Další formou oxidu železitého je jeho amorfní podoba. Jedná se o nekrystalickou formu, kde velikost částic je extrémně malá (pod 5 nm). Mössbauerovo spektrum této formy oxidu železitého je prezentováno jedním dubletem, který má nelorentzovský tvar píků vlivem distribuce kvadrupólových štěpení v důsledku náhodně orientovaných os oktaedrů v prostoru. V dnešní době není díky Mössbauerově spektroskopii ve vnějším magnetickém poli problém rozlišit amorfní formu od superparamagnetických nanočástic  $\alpha$ - a  $\gamma$ - formy oxidu železitého [13, 16].

#### $\underline{Fe_3O_4}$

Oxid železnato-železitý je mineralogicky známý jako magnetit. Jedná se o nejrozšířenější a velmi významnou železnou rudu černé, kovově lesklé barvy. Nachází se také v některých živých organismech, kde plní funkci magnetoreceptoru, díky kterému jsou organismy schopny se orientovat v magnetickém poli Země [19].

Krystalová struktura magnetitu (Obr. 8) je podobná krystalové struktuře maghemitu (to je činí téměř nerozlišitelné pro XRD, zejména pokud se vyskytují v nanorozměrech). Jde o inverzní spinelovou strukturu s kubickou symetrií a s parametrem mřížky

a = 8,396 Å. Od ostatních oxidů železa je unikátní tím, že obsahuje jak Fe<sup>2+</sup> ionty, tak Fe<sup>3+</sup> ionty. V krystalové struktuře se nacházejí pro ionty železa dvě neekvivalentní pozic. Tetraedrická pozice jen pro Fe<sup>3+</sup> ionty a oktaedrická pozice pro oba, tedy Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> ionty [11, 19].



**Obrázek 8:** Krystalová struktura Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, převzato z [20].

Z magnetického hlediska je magnetit při pokojové teplotě silně ferimagnetický. Nad teplotou 850 K (Curieova teplota magnetitu) se magnetit chová jako paramagnet [19].

Mössbauerovo spektrum magnetitu při pokojové teplotě tvoří dva sextety (Obr. 9). Jeden odpovídá tetraedrické (A) a druhý oktaedrické (B) pozici iontů železa [21].



**Obrázek 9:** Mössbauerovo spektrum  $Fe_3O_4$  při pokojové teplotě, sextet A odpovídá tetraedrické a sextet B odpovídá oktaedrické pozici, převzato z [21].

#### 1.2. Experimentální metody

Tato kapitola seznamuje s teorií experimentálních metod, které byly použity v rámci experimentu. Majoritní pozornost je věnována Mössbauerově spektroskopii, která byla v rámci experimentu použita jako hlavní spektroskopická metoda. Následně je zde popsána Ramanova spektroskopie. Ta však již zevrubněji, neboť Ramanův spektroskop byl v experimentu použit převážně jako zdroj laserového svazku. V neposlední řadě je v této kapitole popsána rentgenová prášková difrakce a skenovací elektronová mikroskopie, neboť tyto metody byly použity k další charakterizaci některých vzorků.

#### 1.2.1. Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je nedestruktivní metoda založená na Mössbauerově jevu, což je kvantový jev, vznikající na základě kvantování mřížkových vibrací. Jedná se o bezodrazovou rezonanční emisi a absorpci fotonů záření gama atomovými jádry. Toto záření je emitováno přímým přechodem některých izotopů (např. <sup>57</sup>Fe, <sup>119</sup>Sn, <sup>121</sup>Sb, <sup>152</sup>Eu) z excitovaného stavu do stavu základního (Obr. 10, 11) [22]. Jde o metodu, která velmi přesně měří energie jaderných hladin. Díky tomu lze pozorovat nepatrné změny, které nastávají při interakcích jádra s elektrony, zvané hyperjemné interakce. Důsledkem těchto hyperjemných interakcí jsou změny ve struktuře (elektrické, magnetické, geometrické) a v mřížkových vibracích zkoumaného vzorku. Lze tedy říci, že jádro atomu je zde v roli "sondy" svého okolí. Z hyperjemných interakcí vycházejí tzv. hyperjemné parametry (viz str. 23), které detailně popisují výsledné Mössbauerovo spektrum zkoumaného vzorku [23].



**Obrázek 10:** Schéma rozpadu <sup>57</sup>Co, převzato z [22].

Aby byl Mössbauerův jev pozorovatelný, je jednou z podmínek jeho nenulová pravděpodobnost vzniku. Tuto pravděpodobnost vzniku Mössbauerova jevu lze vyjádřit vzorcem:

$$f = exp\left[\frac{-6R}{k_B\theta_D}\left\{\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x\,dx}{e^x - 1}\right\}\right].$$
(1)

Ve výše uvedeném vzorci R je odrazová energie,  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $\theta_D$  Debyeova teplota, jejíž hodnota vyjadřuje sílu vazby jádra v pevné látce. Parametr T odpovídá teplotě, při které probíhá měření [11].

Další podmínkou, která musí být splněna, je identita energetických stavů jader zdroje a studovaného vzorku. Tato podmínka je splněna, jestliže zdroj záření a zkoumaný vzorek mají alespoň částečně stejné chemické složení a jestliže jsou vystaveny stejným teplotám a magnetickým polím. Jestliže tyto podmínky splněny nejsou, nedojde k překrytí spektrálních čar, a tudíž není Mössbauerův jev pozorovatelný. Všechny tyto drobné odchylky je nutno kompenzovat. Zářič se pohybuje definovanou rychlostí (pro potřeby <sup>57</sup>Fe Mössbauerovy spektroskopie je tato rychlost v řádech mm/s) a emituje gama záření, které prochází statickým vzorkem a dopadá na detektor. Dochází zde k Dopplerovu jevu a v závislosti na intenzitě dopadajícího záření na detektor vznikají rychlostní spektra resonanční absorpce (Obr. 11) [24]. Velikost resonanční absorpce pro transmisní uspořádání je dána vztahem:

$$\varepsilon(v) = \frac{I(\infty) - I(v)}{I(\infty)},\tag{2}$$

kde I(v) značí intenzitu gama záření, které prochází vzorkem při určité rychlosti *v* pohybu zdroje záření a  $I(\infty)$  je intenzita gama záření, které prochází vzorkem mimo resonanci [11].



Obrázek 11: Schématický průběh Mössbauerovy spektroskopie, převzato z [22].

# Hyperjemné parametry

Jak již bylo uvedeno, hyperjemné interakce jsou odrazem elektromagnetické interakce jádra s okolními elektrony a ionty, které zapříčiňují změny v atomových a jaderných hladinách. V Mössbauerově spektroskopii se zavádějí hyperjemné parametry, které charakterizují výsledné Mössbauerovo spektrum, resp. počet, tvar polohu a intenzitu absorpčních čar. Pro výsledný tvar Mössbauerova spektra jsou důležité především isomerní (chemický) posun  $\delta$ , kvadrupólové štěpení  $\Delta E_Q$ /kvadrupólový posun  $\varepsilon_Q$ a hyperjemné magnetické pole  $B_{hf}$  [11, 23, 25].

#### Isomerní (chemický) posun $\delta$

Isomerní posun spektrálních čar vzniká jako důsledek coulombovských (monopólových) interakcí mezi pozitivním nábojem jádra s blízkým elektrickým polem, tedy mezi protony a "s" elektrony. Matematicky lze isomerní posun vyjádřit vzorcem:

$$\delta = \frac{1}{10\varepsilon_0} Z e^2 \left( R_e^2 - R_g^2 \right) [|\Psi_{absorber}(0)|^2 - |\Psi_{source}(0)|^2], \quad (3)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua, Z je atomové číslo, e je náboj elektronu,  $R_e^2$  a  $R_g^2$  jsou střední hodnoty čtverců poloměrů jader v excitovaném a základním stavu a  $|\Psi_{absorber}(0)|^2$  a  $|\Psi_{source}(0)|^2$  jsou vlnové funkce výskytu elektronového náboje absorbéru a zářiče [11, 23, 25].

Jsou-li zdroj záření a zkoumaný vzorek z chemického hlediska stejné a jsou-li vystaveny stejné teplotě a stejnému externímu magnetickému poli, absorpční čáry se

překryjí a isomerní posun bude nulový. V opačném případě dojde k posunu středu Mössbauerova spektra (Obr. 12A). Isomerní posun poskytuje informace o valenčním stavu, kovalenci, elektronegativitě a spinovém stavu zkoumaného vzorku [11, 23].

#### <u>Kvadrupólové štěpení $\Delta E_O$ , kvadrupólový posun $\varepsilon_O$ </u>

Atomová jádra, která vykazují nesférické rozložení náboje, tj. jádra s jaderným kvantovým číslem  $I > \frac{1}{2}$ , jsou charakterizována kvadrupólovým momentem Q, což je míra odchylky od sférického rozložení náboje. Začne-li působit nehomogenní elektrické pole valenčních elektronů, které je charakterizováno tenzorem gradientu elektrického pole, na kvadrupólový moment jádra, dojde k elektrické kvadrupólové interakci, tedy k rozštěpení jaderných energetických hladin. Každá energetická hladina přitom odpovídá různým směrovým uspořádáním kvadrupólového momentu jádra k ose tenzoru gradientu elektrického pole. Matematické vyjádření kvadrupólového štěpení pro izotop <sup>57</sup>Fe je:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{ZZ} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}},$$
(4)

kde *e* je náboj elektronu,  $V_{zz}$  je uvedená složka gradientu elektrického pole a  $\eta$  je parametr asymetrie. Hodnota kvadrupólového štěpení nese informaci o množství elektronů v jednotlivých orbitalech, oxidačním a spinovém stavu, polovodičových vlastnostech a o vnitřních defektech struktury. Ve výsledném Mössbauerově spektru se projevuje dubletem (Obr. 12B) [11, 23, 25].

#### Hyperjemné magnetické pole B<sub>hf</sub>

Magnetické dipólové štěpení vzniká vlivem umístění atomu do magnetického pole. Jde o důsledek interakce mezi nenulovým magnetickým momentem jádra  $\mu$ , které je v energetickém stavu  $\mu$  a indukcí magnetického pole *B*. Dojde k rozštěpení jaderných hladin, tzv. Zeemanovu jevu (Obr. 12C). Matematický vztah pro vlastní hodnoty energií vzniklých hladin je:

$$E_M = -\mu \frac{m_I}{I} B = -g\mu_N B m_I, \tag{5}$$

kde *I* je spin v určitém energetickém stavu,  $m_I$  je magnetické kvantové číslo, *B* je indukce magnetického pole, *g* je gyromagnetický faktor a  $\mu_N$  je jaderný magneton. Počet spektrálních čar je dán počtem energetických stavů, ale i výběrovými pravidly  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Dohromady výběrovým pravidlům odpovídá 6 dovolených magnetických přechodů. Jim ve výsledném Mössbauerově spektru přísluší sextet. Hodnota hyperjemného magnetického pole nese informaci o valenci a magnetických vlastnostech zkoumaného vzorku včetně teplot magnetických přechodů [11, 23, 25].



*Obrázek 12:* Schéma možných Mössbauerových spekter jako výsledek a) žádné interakce, b) elektrické interakce a c) magnetické interakce, včetně energetických hladin, převzato z [26].

#### 1.2.2. Ramanova spektroskopie

Tato metoda vibrační molekulové spektroskopie se používá při analýze pevných, kapalných i plynných látek, tedy k určení jejich složení a struktury. Základem celé metody je jev Ramanova rozptylu (neelastického rozptylu světla). Jde o zářivý proces, jenž nastává mezi dvěma stacionárními energetickými stavy ( $E_1$  a  $E_2$ ) molekuly. Vyvolává jej interakce s fotonem dopadajícího záření, jehož frekvenci můžeme vyjádřit vztahem [22, 27, 28]:

$$\nu_0 > |E_2 - E_1|/h,$$
 (6)

kde *h* je Planckova konstanta. Tato interakce je provázena vyzářením fotonu s frekvencí  $v_R$ . Směrová orientace tohoto vyzářeného fotonu se liší od směrové orientace fotonu dopadajícího. V podstatě se jedná o současnou absorpci fotonu dopadajícího záření molekulou a emisi fotonu vyzářeného (přechod molekuly na virtuální energetickou

hladinu). Současně musí být splněna podmínka zachování energie, dána vztahem [22, 27, 28]:

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_2 - E_1).$$
<sup>(7)</sup>

Základy Ramanova jevu v klasickém přiblížení spočívají v indukovaném dipólovém momentu p, který vzniká interakcí molekuly a záření. Pro tento indukovaný dipólový moment p platí [28]:

$$\boldsymbol{p} = \alpha \boldsymbol{E}\cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}\frac{\partial\alpha}{\partial q}\boldsymbol{q}\boldsymbol{E}\{\cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t] + \cos(\nu_0 + \nu_{vib})t\},\tag{8}$$

kde  $v_0$  je frekvence dopadajícího záření,  $v_{vib}$  je frekvence vibrace, E je vektor intenzity elektrického pole dopadajícího záření, q jsou vnitřní souřadnice molekuly a  $\alpha$  je polarizovatelnost (polarizibilita) molekuly. Z rovnice (8) je patrné, že molekula může emitovat tři druhy záření. Záření s nezměněnou frekvencí ( $v_0$ ; Rayleighův rozptyl, obr. 13), záření s nižší frekvencí ( $v_0 - v_{vib}$ ; Stokesův rozptyl, Obr. 14a) a záření s vyšší frekvencí ( $v_0 + v_{vib}$ ; anti-Stokesův rozptyl, Obr. 14b). Z této rovnice také vyplývá, že pro vznik Ramanova jevu resp. Stokesova a anti-Stokesova rozptylu je nutné splnit podmínku změny polarizovatelnosti molekuly (což je označováno jako výběrové pravidlo Ramanovy spektroskopie). Tedy že:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0. \tag{9}$$

V případě, že by se rovnice (9) rovnala nule, v rovnici (8) by figurovala pouze část pro Rayleighův rozptyl [22, 27, 28].



Obrázek 13: Schéma Rayleighova rozptylu, převzato z [49].



Obrázek 14: Schéma a) Stokesova rozptylu a b) anti-Stokesova rozptylu, převzato z [49].

#### 1.2.3. Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Jedná se o metodu, která analyzuje strukturu práškových vzorků. Metoda je založena na difrakci Rentgenova záření na krystalové mřížce vzorku. Ve vzorku je těchto krystalových mřížek velké množství a jsou orientovány náhodně. Tato skutečnost zvyšuje pravděpodobnost, že během ozařování některá krystalografická rovina splní Braggovu rovnici:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,\tag{10}$$

kde *n* je řád difrakce,  $\lambda$  vlnová délka dopadajícího záření, *d* vzdálenost mezi rovinami v krystalové mřížce a  $\theta$  úhel dopadajícího záření. Splnění Braggovy rovnice (Obr. 15) je jedna z podmínek, aby se ohnuté (difraktované) záření zesílilo a bylo detekovatelné [35, 36].



Obrázek 15: Schéma Braggovy podmínky, převzato z [40].

Zdrojem RTG záření bývá zpravidla rentgenka, v méně častých případech synchrotron nebo radionuklidy. Záření primárního svazku dopadá na práškový vzorek, který je umístěn ve středu goniometru a který konstantní úhlovou rychlostí rotuje. RTG záření, které má definovanou vlnovou délku  $\lambda$ , na vzorek dopadá pod konkrétním úhlem  $\theta$ . Aby difraktované záření bylo detekováno detektorem, musí splnit Braggovu podmínku, což v praxi znamená, že primární záření musí ve struktuře práškového vzorku narazit na takovou rovinu, jejíž mezirovinná vzdálenost *d* splňuje rovnici (10). Samotný detektor, který snímá úhel  $\theta$  difraktovaného záření, rotuje kolem vzorku dvojnásobnou úhlovou rychlostí. Výstupem XRD je difraktogram, ve kterém je zanesena poloha detektoru (osa x) a intenzita difraktovaného záření (osa y) [35, 36].

#### 1.2.4. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Tato metoda spadá do oblasti elektronové mikroskopie a je používána k pozorování a analýze morfologie rozmanitých objektů, včetně nanočástic. Oproti klasickému světelnému mikroskopu, dosahují elektronové mikroskopy mnohem lepší rozlišovací meze (tím přinášejí mnohem detailnější informace o struktuře vzorku), neboť k zobrazování využívají elektrony. Rozlišovací mez omezuje difrakční limit, který je dán přibližně polovinou vlnové délky použitého záření. Pro výpočet vlnové délky  $\lambda$  elektronů v nm, při známé hodnotě urychlovacího napětí U [V], lze použít vzorec [29, 30]:

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{U}}.\tag{11}$$

Zdrojem elektronů je v elektronové mikroskopii elektronová tryska (elektronové dělo), která může fungovat na základě několika fyzikálních principů. Nejčastěji se jedná o: sekundární emisi, termoemisi, autoemisi a Schottkyho jev. Elektrony jsou v mikroskopu urychlovány urychlovacím napětím. Pro skenovací elektronovou mikroskopii je běžná hodnota urychlovacího napětí *U* = 10 kV. Z rovnice (11) je však patrné, že při použití vyššího urychlovacího napětí, lze dosáhnout nižší rozlišovací meze. Fokusace elektronů je prováděna pomocí elektronového mikroskopu patří katoda a anoda, musí být vnitřní prostor vakuován. Vzduch není dobrý izolant a hrozilo by jeho ionizování a následný elektrický výboj. Dalším důvodem nutnosti vakua v elektronovém mikroskopu je možná interakce elektronů s atomy nacházejícími se ve vzduchu a kontaminace vzorku. Při interakci primárního svazku elektronů se vzorkem (u SEM) dochází ke vzniku pružného a nepružného rozptylu. Pružný rozptyl je zastoupen coulombovskou interakcí. Vlivem této interakce mohou vznikat zpětně odražené elektrony. Vlivem nepružného rozptylu mohou nastat tři procesy: 1) procesy

generující RTG záření, 2) procesy generující sekundární elektrony a 3) procesy vyplývající z kolektivních interakcí s mnoha atomy. Pro studium vzorku má každý druh emitovaného signálu své využití. S tím souvisí i přítomnost celé řady detektorů (např. Everhart-Thornleyův detektor, obr. 16) [29, 30].



Obrázek 16: Schéma Everhart-Thornleyova detektoru, převzato z [37].

Jak již z názvu vyplývá, skenovací elektronový mikroskop tvoří obraz řádkovým skenováním povrchu vzorku fokusovaným elektronovým svazkem. Slouží k zobrazení povrchu vzorku a k určení velikosti pozorovaného objektu, zprostředkovává pseudo trojdimenzionální zobrazení a lze použít k zobrazení materiálového kontrastu. Jelikož se u skenovací elektronové mikroskopie používají svazky relativně velkých intenzit, může docházet k ovlivnění vlastností pozorovaného materiálu (rekrystalizace a.p.) [29].

# 2. Experimentální část

Tato část diplomové práce se zaměřuje na praktickou stránku experimentu. Obsahuje charakterizaci konkrétních experimentálních přístrojů a metod, které byly použity pro potřeby samotného experimentu. Dále je zde popsán a charakterizován prekurzor, tedy původní vzorek, který byl následně zkoumán a v neposlední řadě je zde popsán postup a průběh celého experimentu.

#### 2.1. Použitá experimentální technika

#### Ramanova spektroskopie

Tato spektroskopická metoda byla použita k ozařování vzorku laserem, ale také k in-situ pozorování laserem indukovaných transformací a k pořizování fotografií. Použit byl DXR Ramanův mikroskop (Thermo Scientific) (Obr. 17) s výměnnými lasery a s objektivem zvětšujícím 10x. Tento přístroj disponuje lasery s excitační vlnovou délkou 532 nm (diodově čerpaný, pevnolátkový laser), 633 nm (He-Ne laser, laser založený na neutrálních molekulách plynů) a 780 nm (frekvenčně stabilizovaný jednomodový diodový laser), přičemž všechny byly v experimentu použity. Velikost stopy laserového svazku na vzorku je udávána cca 1 µm. Výkon laserového svazku na vzorku lze měnit po hodnotě 0,1 mW, podle použitého typu laseru jsou maximální výkony 10 mW, 8 mW resp. 28 mW.



Obrázek 17: Thermo Scientific DXR Raman Microscope, převzato z [45].

#### Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie byla použita pro ex-situ pozorování ozářených resp. transformovaných vzorků. Jednalo se o transmisní <sup>57</sup>Fe Mössbauerův spektroskop (Obr. 18) skládající se z mechanické části MS-96 s <sup>57</sup>Co(Rh) zdrojem a z jednotky MS-2006, která slouží jako generátor zrychlení a digitizér získaného signálu.



Obrázek 18: Mössbauerův spektrometr a) MS-96 a b) MS-2006, převzato z [46].

#### Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Pro pořízení difrakčních záznamů byl použit přístroj X`Pert PRO (PANalytical, The Netherlands) (Obr. 19) v Braggově-Brentanově parafokusující geometrii s železem filtrovaným  $CoK_{\alpha}$  zářením (40 kV, 30 mA), vybaveného lineárně pozičním "X`Celerator" detektorem a programovatelnou divergenční a protirozptylovou clonou.



Obrázek 19: X'Pert PRO (PANalytical, The Netherlands), převzato z [47].

#### Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Sledování morfologických charakteristik jak prekurzorů, tak transformovaných vzorků bylo prováděno na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) Hitachi SU 660 (Obr. 20) pracujícím při napětí 1 kV.



Obrázek 20: Hitachi SU 660, převzato z [48].

#### 2.2. Provedení experimentu

Výchozí materiál (prekurzor, viz kapitola 2.3. Prekurzor), který byl dále ozařován laserem, byl v našem případě nulamocné železo pasivované povrchovou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slupkou. To bylo rozváženo na 15mg navážky a dále uchováváno v mikrozkumavkách typu Eppendorf (Obr. 21).



Obrázek 21: Eppendorfova mikrozkumavka, převzato z [44].

Před každou aplikací laseru byl prekurzor nulamocného železa přemístěn na klasické mikroskopické podložní sklíčko a na něm byl usazen do pozorovacího a ozařovacího prostoru Ramanova mikroskopu. Ve většině případů byla pořízena fotografie (Ramanovým mikroskopem s 10x objektivem) vzorku před a po ozařování.

Samotné ozařování všech prekurzorů laserem a záznam spektra probíhaly v režimu mapování s akumulačním časem 60x 2s v každém bodě. Mapa měla vždy stejné

parametry, tedy 7 x 8 bodů s rozestupem 40 µm (Obr 22). Ozařování prekurzorů bylo prováděno třemi různými druhy laserů o různých excitačních vlnových délkách. Byly použity lasery s excitační vlnovou délkou 532 nm, 633 nm a 780 nm. Výkon laseru na prekurzorech byl postupně měněn z hodnoty 0,1 mW, přes 2,1 mW na 4,0 mW. Pro každou vlnovou délku a výkon byl použit nový, ještě neozářený, prekurzor.



Obrázek 22: Fotografie mapy na již ozářeném vzorku.

Po ozáření byly vzorky zabaleny a dány na změření Mössbauerovou spektroskopií. Mössbauerova spektra byla měřena za pokojové teploty (300 K), v režimu s konstantním zrychlením, bez aplikace externího magnetického pole. Hodnoty izomerního posunu byly vztaženy k metalickému α-železu, jakožto referenčnímu vzorku (taktéž při pokojové teplotě). Naměřená Mössbauerova spektra byla fitována v programu MossWinn 3.0xp. Lamb-Mössbauerův f-faktor byl očekáván přibližně stejný pro všechny zjištěné fáze, což umožňovalo přímo určit relativní obsah železo obsahujících fází z relativních ploch subspekter.

U některých vzorků byly po aplikaci laseru změřeny difrakční záznamy, jako doplňující metoda určení výskytu a relativního množství krystalických fází. Magneticky koncentrovaná suspense byla nakápnuta na Si sklíčko, které má nulové pozadí a dále byla tato suspenze na vzduchu vysušena. Skenování probíhalo na vzduchu v rozsahu úhlu 20 5°–105°. Pro vyhodnocení pozic difrakčních linií byly použity standardy SRM640 (Si) a pro vyhodnocení šířky linií standardy SRM660 (LaB6) z NIST. Získané difrakční záznamy byly zpracovány X`Pert HighScore Plus programem (PANalytical, The Netherlands) a bylo využito databází PDF-4+ a ICSD.

Vzorky, které vykazovaly signifikantní rozdíly a změny, byly morfologicky charakterizovány skenovací elektronovou mikroskopií.

#### 2.3. Prekurzor

Jako prekurzor byly použity nanočástice nulamocného železa. Tyto nanočástice byly připraveny dvěma odlišnými způsoby pro možnost posouzení případného vlivu přípravy na průběh laserem indukované transformace. První způsob přípravy nulamocného železa byl chemický, tedy redukcí v roztoku. Dále je tento prekurzor nazýván SP-ZVI (Obr. 23a, 23b; 24a). Druhý způsob přípravy probíhal tepelnou redukcí oxidu železitého v peci. Tento prekurzor je dále nazýván OP-ZVI (Obr. 23c, 23d; 24b). Aby bylo možné přímo porovnávat výsledky laserem vyvolané indukce, byly všechny vzorky rozváženy na 15mg navážky. Jelikož jsou nanočástice nulamocného železa na vzduchu velmi reaktivní, prekurzory byly pasivovány vytvořením povrchové slupky Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a to buď přímo během jejich syntézy (SP-ZVI) anebo následnou řízenou oxidací (OP-ZVI).

#### SP-ZVI

Nulamocné železo bylo připraveno redukcí v roztoku, kde jako redukční činidlo sloužil borohydrid. 10ml vodného roztoku FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O bylo za intenzivního míchání (900 otáček za minutu) rychle přidáno do 40ml chlazeného vodného roztoku NaBH<sub>4</sub>. Schéma celého procesu je k nalezení v [31].

 $\operatorname{Fe}(\operatorname{H_2O}_6^{2+} + 2 \operatorname{BH_{4-}} \rightarrow \operatorname{Fe}^0 + 7 \operatorname{H_2} + 2 \operatorname{H_3BO_3}$ 

#### **OP-ZVI**

Tyto vzorky nulamocného železa byly připraveny termickou redukcí práškového vzorku  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bayferrox® 110, LANXESS, GmbH). Alfa oxid železitý byl ve vodíkové atmosféře (10<sup>5</sup> Pa) zahříván na teplotu 600°C po dobu 5 hodin. Následně byly nanočástice nulamocného železa stabilizovány řízenou oxidací, což vedlo k vytvoření oxidické slupky na povrchu nanočástice [32, 33].

Na obrázku 23 lze pozorovat signifikantní rozdíly mezi oběma prekurzory. Fotografie 23a (SP-ZVI) a 23c (OP-ZVI) byly pořízeny Ramanovým mikroskopem s objektivem zvětšujícím 10x. Již z těchto fotografií lze vidět, že struktura vzorku SP-ZVI je mnohem méně kompaktní, než struktura vzorku OP-ZVI. Také forma prášku byla na první pohled odlišná. Vzorek SP-ZVI byl sypký, dal by se přirovnat k velmi jemně mleté soli. Oproti tomu, vzorek OP-ZVI tvořil shluky (spečence). V analogii se solí by se dalo říci, že tvořil solné vločky. Pozorovatelné drobné oranžové tečky jsou samovolně oxidované oblasti, které mohou být důsledkem mnoha příčin, např. stářím vzorku. Jejich výskyt

však neovlivňoval výsledky experimentu, neboť jejich množství v navážce prekurzoru bylo zanedbatelné a pod detekční účinností Mössbauerovy spektroskopie. Na fotografiích 23b (SP-ZVI) a 23d (OP-ZVI), které byly pořízeny skenovacím elektronovým mikroskopem, lze morfologické rozdíly prekurzorů pozorovat ještě lépe.



Obrázek 23: Fotografie prekurzoru a) SP-ZVI, c) OP-ZVI; SEM snímky prekurzoru b) SP-ZVI, d) OP-ZVI.

Obrázek 24 poskytuje detailní pohled na snímky SEM a je z nich patrné, že i velikost částic se u obou prekurzorů lišila. Fotografie 25a zobrazuje detail morfologie prekurzoru SP-ZVI, zatímco fotografie 25b vypovídá o velikosti částic prekurzoru OP-ZVI. Podle porovnání těchto dvou snímků lze usuzovat, že prekurzor SP-ZVI měl užší velikostní distribuci částic než prekurzor OP-ZVI.



Obrázek 24: Detailní SEM snímky prekurzoru a) SP-ZVI a b) OP-ZVI.

Mössbauerova spektra prekurzorů jsou na obrázcích 25 (SP-ZVI) a 26 (OP-ZVI). Odpovídající hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce 1. Ze spekter je patrné, že prekurzor SP-ZVI byl nafitován třemi subspektry, kde kromě oxidické slupky a nulamocného železa vystupuje i jeho relaxační komponenta, která vykazuje redukované hyperjemné magnetické pole. Naproti tomu spektrum prekurzoru OP-ZVI bylo nafitováno pouze dvěma subspektry (bez relaxační komponenty). V obou prekurzorech se tedy objevují jako železo obsahující fáze pouze nulamocné železo a oxid železitý. U obou prekurzorů tvoří nulamocné železo jádro nanočástice, proto je jeho zastoupení výrazně větší. Oxid železitý představuje pasivační oxidickou slupku nanočástic.



*Obrázek 25:* Mössbauerovo spektrum prekurzoru SP-ZVI. 36


Obrázek 26: Mössbauerovo spektrum prekurzoru OP-ZVI.

V tabulce 1 si lze povšimnout, že u prekurzoru OP-ZVI je znatelně větší relativní atomové zastoupení nulamocného železa (přibližně o 10 at. %). Přítomnost relaxační komponenty v případě SP-ZVI lze vysvětlit přítomností menších částic oproti prekurzoru OP-ZVI, kde relaxační komponenta nebyla pozorována. Tento výsledek je v souladu s pořízenými mikroskopickými snímky.

<b>Tabulka 1.</b> Hyperjennic parametry wossbaderovyen spekter z obrazku 25 a 20.										
	Subspektrum	δ	Δ/ες	$\boldsymbol{B}_{\mathrm{hf}}$	Γ	RA	Fáze			
		$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	± 0.3	$\pm 0.01$	± 1				
		mm/s	mm/s	Т	mm/s	%				
SP-ZVI	dublet	0,37	0,78		0,51	21	$Fe_2O_3$ SP			
	sextet	0,00	0,00	32,9	0,33	59	$\mathrm{Fe}^{0}$			
	sextet	0,01	-0,05	28,3	1,27	20	$\mathrm{Fe}^{0}(\mathrm{R})$			
OP-ZVI	dublet	0,34	0,88		0,52	11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP			
	sextet	0,00	-0,01	33,0	0,30	89	$Fe^0$			

Tabulka 1. Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter z obrázků 25 a 26.

R...relaxační komponenta

# 3. Výsledky a diskuse

Tato kapitola shrnuje a diskutuje výsledky experimentu samotného. Jelikož experiment probíhal se třemi různými druhy laserů, je i tato kapitola rozdělena do tří dílčích částí, podle druhu (vlnové délky) použitého laseru. V každé dílčí části jsou výsledky laserem indukovaných přeměn SP-ZVI a OP-ZVI řazeny vzestupně za sebou podle výkonu laseru na vzorku (tedy 0,1 mW, následuje 2,1 mW a 4,0 mW). V rámci každé podkapitoly 3.x. je zahrnuta diskuse vlivu jednotlivých výkonů laserů o dané vlnové délce a v závěru celé kapitoly 3 je pak celkové srovnání a diskuse výsledků mezi použitými lasery.

# 3.1. Diodově čerpaný laser s excitační vlnovou délkou 532nm

# 3.1.1. Výkon laseru na vzorku 0,1mW

Obrázek 27 zobrazuje fotografie prekurzorů SP-ZVI (Obr. 27a) a OP-ZVI (Obr. 27b) a fotografie stejných prekurzorů a oblastí po ozáření laserem o výkonu 0,1mW (SP-ZVI\_532\_0,1, Obr. 27c; OP-ZVI\_532\_0,1, Obr. 27d). Na základě těchto fotografií lze říci, že tento výkon laseru neindukoval žádné okem pozorovatelné transformace. Pozorovatelné malé oranžově tečky jsou nejspíše samovolně oxidované oblasti, které mohou být důsledkem mnoha příčin, např. stářím vzorku.



Obrázek 27: Prekurzory a) SP-ZVI a b) OP-ZVI a ozářené vzorky c) SP-ZVI\_532\_0,1 a d) OP-ZVI 532\_0,1

Ke stejnému závěru, tedy že nedošlo k transformaci vzorku, přispívají i výsledná spektra mapování vzorku Ramanovou spektroskopií (Obr. 28). Na spektrech vyobrazených na obrázku 28a (SP-ZVI\_532\_0,1) a 28b (OP-ZVI\_532\_0,1) sice lze pozorovat náznak vzniku pásu maghemitu kolem hodnoty 700 cm<sup>-1</sup>, ale vzhledem k jejich velmi malým relativním intenzitám a k znatelně špatnému poměru signálu k šumu, nelze jednoznačně říci, že k transformaci opravdu došlo. Navíc víme, že vzorek obsahuje povrchovou slupku tvořenou superparamagnetickým oxidem železitým (obr. 25), tudíž nepřekvapí jeho signál v Ramanových spektrech. Tedy ani výsledky Ramanovy spektroskopie neprokazují, že by došlo ke změně fáze při použití 0,1 mW.



Obrázek 28: Ramanova spektra vzorků a) SP-ZVI 532 0,1 a b) OP-ZVI 532 0,1.

Mössbauerova spektra vzorků SP-ZVI\_532\_0,1 a OP-ZVI\_532\_0,1 jsou znázorněna na obrázcích 29 a 30. Jejich hyperjemné parametry jsou zaznamenány v tabulce 2. U vzorku SP-ZVI\_532\_0,1, nafitovaného dvěma subspektry, došlo k vymizení relaxační komponenty. Avšak relativní atomové zastoupení nulamocného železa a oxidu

železitého zůstalo vzhledem k hodnotám prekurzoru téměř beze změny. Vymizení relaxační komponenty tedy může souviset se sintrací (spékáním) nejmenších nanočástic nulamocného železa, avšak současně bez jejich transformace na oxidy železa. Vzorek OP-ZVI\_532\_0,1, který byl také nafitován dvěma subspektry, se jeví jako téměř identický se svým prekurzorem, včetně relativního atomového zastoupení nulamocného železa a oxidické slupky.



Obrázek 29: Mössbauerovo spektrum vzorku SP-ZVI\_532\_0,1.



Obrázek 30: Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_532\_0,1.

<b>Tabulka 2.</b> Hyperjemne parametry Mossbauerových spekter z obrázků 29 a 30.									
	Subspektrum	δ	Δ/ες	$B_{ m hf}$	Γ	RA	Fáze		
		$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	± 0.3	$\pm 0.01$	± 1			
		mm/s	mm/s	Т	mm/s	%			
SP-	dublet	0,36	0,79		0,51	24	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP		
ZVI_532_0,1	sextet	0,00	0,00	33,2	0,37	76	$Fe^{0}$		
OP-	dublet	0,38	1,03		0,51	10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP		
ZVI_532_0,1	sextet	0,00	0,00	33,4	0,30	90	Fe <sup>0</sup>		

Vzhledem k malému použitému výkonu laseru a s ohledem na výsledky Ramanovy a Mössbauerovy spektroskopie je možné tvrdit, že ozáření prekurzorů laserem o výkonu 0,1mW neindukuje žádné pozorovatelné transformace. Lze říci, že se stále jedná o netransformovaný, tedy původní vzorek.

#### 3.1.2. Výkon laseru na vzorku 2,1mW

Obrázek 31 zobrazuje fotografie pořízené bezprostředně po ozařování prekurzorů, ze kterých jsou již patrné změny na obou ozářených vzorcích. Jsou zde jasně viditelné jednotlivé body ozařované mapy a lze očekávat rozdíly v Ramanových i Mössbauerových spektrech těchto ozářených vzorků a jejich prekurzorů.



Obrázek 31: Fotografie ozářených vzorků a) SP-ZVI\_532\_2,1 a b) OP-ZVI\_532\_2,1.

Ramanova spektra ozářených vzorků (Obr. 32) již vykazují vzrůstající poměr signálu k šumu. U spekter obou vzorků jsou patrné vznikající pásy kolem hodnot 220, 280 a 390 cm<sup>-1</sup>. S uvážením hodnot Ramanova posunu a relativních intenzit, kterých tyto pásy nabývají, jsou připisovány hematitu [34, 43]. Pásy, které vznikají kolem hodnoty 700 cm<sup>-1</sup>, a jsou více patrné u vzorku OP-ZVI\_532\_2,1 (Obr. 32b) než u vzorku SP-ZVI\_532\_2,1 (Obr 32a), náleží maghemitu [34, 43]. Ramanův signál hematitu byl u vzorku SP-ZVI\_532\_2,1 dominantnější než u vzorku OP-ZVI\_532\_2,1. Větší zastoupení maghemitu u vzorku OP-ZVI\_532\_2,1 může opět souviset s rozdílnou velikostí částic vzorků, resp. s pozvolnějším průběhem transformace větších částic. Vznikající pás, který je pozorovatelný kolem hodnoty 1300 cm<sup>-1</sup> je přisuzován dvou magnonovému rozptylu. Tento rozptyl vychází z antiferomagnetické struktury hematitu [39].



Obrázek 32: Ramanova spektra vzorků a) SP-ZVI\_532\_2,0 a b) OP-ZVI\_532\_2,1.

Mössbauerova spektra ozářených vzorků, která jsou na obrázcích 33 a 34, překvapivě nezobrazují žádné změny ve fázovém složení. Vzorek SP-ZVI\_532\_2,1 byl opět nafitován třemi subspektry (Obr. 33), které odpovídají nulamocnému železu, jeho relaxační komponentě a oxidické slupce. Relativní atomové zastoupení jednotlivých fází, patrné z tabulky 3, je srovnatelné s prekurzorem. Vzorek OP-ZVI\_532\_2,1 (Obr. 34) byl nafitován dvěma subspektry, které náleží nulamocnému železu a oxidu železitému. Stejně jako v předchozím případě, i v tomto případě je relativní atomové zastoupení jednotlivých složek (tab. 3) téměř identické s prekurzorem.



Obrázek 33: Mössbauerovo spektrum vzorku SP-ZVI\_532\_2,1.



Obrázek 34: Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_532\_2,1.

<b>Tabulka 5.</b> Hyperjennie paramen y Wossbauerovych spekter z obrazku 55 a 54.									
	Subspektrum	δ	Δ/εα	$\boldsymbol{B}_{\mathrm{hf}}$	Γ	RA	Fáze		
		$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	± 0.3	$\pm 0.01$	± 1			
		mm/s	mm/s	Т	mm/s	%			
CD	dublet	0,34	0,78		0,53	23	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP		
SP- ZVI_532_2,1	sextet	0,00	0,00	33,0	0,34	64	Fe <sup>0</sup>		
	sextet	-0,01	0,04	28,5	0,86	13	$\mathrm{Fe}^{0}(\mathrm{R})$		
OP-	dublet	0,23	0,81		0,54	9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP		
ZVI_532_2,1	sextet	0,00	0,01	32,9	0,30	91	Fe <sup>0</sup>		

Tabulka 3. Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter z obrázků 33 a 34

Tyto zdánlivě nekorespondující výsledky Ramanovy a Mössbauerovy spektroskopie jsou nejspíše zapříčiněny tím, že Ramanova spektroskopie sbírá informace přímo z ozařovaného bodu na vzorku, kdežto Mössbauerovou spektroskopií byl měřen celý objem vzorku (navážka 15 mg). To mohlo způsobit, že laserem indukované změny na vzorku byly pro Ramanovu spektroskopii "viditelné", avšak pod detekční mezí Mössbauerovy spektroskopie (asi 3%), pro kterou se vzorek stále jevil jako netransformovaný.

## 3.1.3. Výkon laseru na vzorku 4,0 mW

Fotografie na obrázku 35 zobrazuje prekurzor SP-ZVI (Obr 35a) a ozářený vzorek SP-ZVI\_532\_4,0 (Obr. 35b). Ze snímků je patrná výrazná transformace vzorku a dokonce i úbytek hmoty. Navíc jsou na fotografii ozářeného vzorku viditelně transformovaná místa, která ani nebyla přímo ozářena laserem (Obr. 35b, levý dolní kvadrant). To svědčí o vzniku tepelných mostů ve vzorku. Fotografie vzorku OP-ZVI\_532\_4,0 zde není uvedena, protože změny na vzorku nebyly zdaleka tak zřetelné, což dále dokládají výsledky Ramanovy i Mössbauerovy spektroskopie.



**Obrázek 35:** Fotografie vzorku SP-ZVI\_532\_4,0 a) před ozářením a b) po ozáření.

V Ramanově spektru vzorku SP-ZVI\_532\_4,0 (Obr. 36a) lze pozorovat charakteristické pásy hematitu v okolí hodnot 220, 280 a 390 cm<sup>-1</sup> [34, 43]. Pásy odpovídající maghemitu se v tomto spektru již nevyskytují. Nejspíše z toho důvodu, že hematit je

teplotně nejstabilnější ze všech krystalových forem oxidu železitého. Ramanovo spektrum vzorku OP-ZVI\_532\_4,0 (Obr. 36b) nevykazuje z hlediska přítomných fází žádné podstatné změny oproti Ramanovu spektru vzorku ozařovaného laserem o výkonu 2,1 mW. U obou vzorků však došlo ke znatelnému a také očekávatelnému vylepšení poměru signálu k šumu.



Obrázek 36: Ramanova spektra vzorků a) SP-ZVI\_532\_4,0 a b) OP-ZVI\_532\_4,0.

Mössbauerova spektra těchto vzorků se od sebe již významně liší, což lze pozorovat jak na obrázcích 37 a 38, tak v tabulce hyperjemných parametrů těchto spekter (Tab. 4). Spektrum vzorku SP-ZVI\_532\_4,0 (Obr. 37) bylo nafitováno pěti subspektry. Relativní zastoupení nulamocného železa včetně jeho relaxační komponenty se zmenšilo ve prospěch transformací vzniklé γ- formy oxidu železitého. Tento polymorf se zde vyskytuje jak v objemové, tak v povrchové formě. V rámci povrchové formy dochází ke spinovému vychýlení, které se projevuje redukovaným hyperjemným magnetickým polem. Relativní zastoupení oxidické slupky, reprezentované superparamagnetickým

dubletem, je oproti prekurzoru nezměněno. Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_532\_4,0 (Obr. 38) bylo nafitováno opět dvěma subspektry, která odpovídají nulamocnému železu a oxidické slupce. V porovnání s prekurzorem nedošlo k žádné Mössbauerovou spektroskopií měřitelné transformaci. I relativní zastoupení fází jsou stejná jako u prekurzoru.



Obrázek 37: Mössbauerovo spektrum vzorku SP-ZVI\_532\_4,0.



Obrázek 38: Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_532\_4,0.

	Subspektrum	δ	<i>∆∕ε</i> q	$B_{\rm hf}$	Γ	RA	Fáze
		$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	± 0.3	$\pm 0.01$	± 1	
		mm/s	mm/s	Т	mm/s	%	
	dublet	0,34	0,93		0,58	21	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
CD	sextet	0,00	-0,04	33,2	0,36	25	$Fe^{0}$
Sr- 7VI 522 40	sextet	0,01	0,05	28,0	0,58	7	$\mathrm{Fe}^{0}(\mathrm{R})$
2.01_552_4,0	sextet	0,33	-0,05	49,1	0,50	33	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)
	sextet	0,48	-0,02	44,5	0,58	14	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)
OP-	dublet	0,31	0,96		1,33	11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
ZVI_532_4,0	sextet	0,00	0,01	32,8	0,25	89	Fe <sup>0</sup>

Tabulka 4. Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter z obrázků 37 a 38.

R...relaxační komponenta; b...objemová fáze; s...povrchová fáze

Rozdíly mezi výsledky Ramanovy a Mössbauerovy spektroskopie jsou opět způsobeny principy jejich měření. Je však zajímavé, že při ozáření laserem o výkonu 4 mW oba vzorky reagovaly velmi odlišně. Vzorek SP-ZVI\_532\_4,0 již jeví znatelné známky laserem indukovaných změn i v Mössbauerově spektru, zatímco Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_532\_4,0 zůstává stále téměř totožné se spektrem jeho prekurzoru. Tato skutečnost je opět způsobena širší velikostní distribucí prekurzoru OP-ZVI.

#### 3.1.4. Diskuse

Při použití laseru o výkonu 0,1 mW se změny neprojevily ani u jednoho z ozařovaných vzorků a to ani v Ramanově spektru. Tento výkon byl tedy nedostatečný pro docílení pozorovatelné transformace. Při ozařování vzorků laserem o výkonu 2,1 mW se již projevily změny v Ramanových spektrech obou vzorků. Avšak opět ani u jednoho vzorku nebyla změna pozorována i Mössbauerovou spektroskopií. Výkon laseru 4,0 mW již podle Ramanových spekter transformoval oba vzorky. Mössbauerova spektroskopie však změnu zaznamenala jen u vzorku SP-ZVI\_532\_4,0. Za povšimnutí stojí neklesající relativní zastoupení oxidické slupky při transformaci prekurzoru SP-ZVI. Tato skutečnost naznačuje, že během ozařování muselo docházet k okysličování jádra nanočástice přes oxidickou slupku.

## 3.2. He-Ne laser s excitační vlnovou délkou 633nm

#### 3.2.1. Výkon laseru na vzorku 0,1mW

Na Ramanových spektrech obou vzorků (Obr. 39a, 39b) jsou pozorovatelné jen široké pásy, které sestávají ze dvou vrcholů. Tyto široké pásy mohou být podle hodnot Ramanova posunu připisovány maghemitu [34, 43]. Nic však nenaznačuje tomu, že by došlo k tak výrazné transformaci, která by byla detekovatelná Mössbauerovou spektroskopií. Z tohoto důvodu a také z předešlé zkušenosti s tímto výkonem laseru u předchozí vlnové délky, kdy nebyly na vzorcích pozorovány žádné změny, nebylo měření Mössbauerových spekter u těchto dvou vzorků provedeno.



Obrázek 39: Ramanova spektra vzorků a) SP-ZVI\_633\_0,1 a b) OP-ZVI\_633\_0,1.

# 3.2.2. Výkon laseru na vzorku 2,1mW

Na Ramanově spektru vzorku SP-ZVI\_633\_2,1 (Obr. 40a) dominuje široký pás kolem hodnoty 700 cm<sup>-1</sup>, který lze přisuzovat maghemitu [34, 43]. Objevují se zde však i pásy v okolí hodnot charakteristických pro hematit. Jejich relativní zastoupení je však malé. Na Ramanově spektru vzorku OP-ZVI\_633\_2,1 (Obr. 40b) jsou pozorovatelné pásy příslušející jak hematitu, tak maghemitu. V tomto případě však nelze říci, že nějaká složka dominuje. Obě jsou v téměř stejném relativním zastoupení.



Obrázek 40: Ramanova spektra vzorků a) SP-ZVI\_633\_2,1 a b) OP-ZVI\_633\_2,1.

Mössbauerova spektra obou vzorků jsou zobrazena na obrázku 41 a 42. Jejich hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce 5. Spektra se od sebe na první pohled významně liší. K nafitování spektra vzorku SP-ZVI\_633\_2,1 (Obr. 41) bylo zapotřebí šesti subspekter. Relativní zastoupení původního oxidu železitého i nulamocného železa se zmenšilo, zatímco zde vlivem ozařování vznikly další fáze oxidů železa. Kromě  $\alpha$ - a  $\gamma$ -oxidu železitého se zde objevuje i magnetit. Oktaedrická pozice atomů Fe magnetitu je zde zastoupena 28 at. % a tetraedrická pozice 14 at. %, což prokazuje vznik stechiometrického magnetitu s poměrem zastoupení oktaedrické a tetraedrické pozice 2:1. Vzorek OP-ZVI\_633\_2,1 je podle Mössbauerova spektra (Obr. 42) opět nafitován dvěma subspektry, které náleží nulamocnému železu a oxidu železitému. Hyperjemné parametry a relativní zastoupení odpovídají prekurzoru daného vzorku.



Obrázek 41: Mössbauerovo spektrum vzorku SP-ZVI\_633\_2,1.



Obrázek 42: Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_633\_2,1.

<b>Tabulka 5.</b> Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter z obrázků 41 a 42.									
	Subspektrum	δ	<i>∆\ε</i> q	$B_{\rm hf}$	Γ	RA	Fáze		
		$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	± 0.3	$\pm 0.01$	±1			
		mm/s	mm/s	Т	mm/s	%			
	dublet	0,39	0,94		0,54	16	$Fe_2O_3$		
	sextet	0,00	-0,01	32,9	0,44	19	$Fe^{0}$		
CD	sextet	0,30	0,03	49,5	0,34	17	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Sr- 7VI (22-2-1	sextet	0,37	-0,21	50,5	0,41	6	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
ZVI_033_2,1	sextet	0,50	0,02	44,5	0,93	28	$Fe_3O_4$		
							(okt.)		
	sextet	0,33	-0,04	48,0	0,37	14	$Fe_3O_4$ (tet.)		
OP-	dublet	0,37	1,10		0,47	10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
ZVI_633_2,1	sextet	0,00	0,00	33,0	0,27	90	Fe <sup>0</sup>		

okt...oktaedrická pozice Fe iontů; tet...tetraedrická pozice Fe iontů

#### 3.2.3. Výkon laseru na vzorku 4,0mW

Na obrázku 43 lze pozorovat snímky ze SEM. Na snímcích 43a a 43b jsou zobrazeny vzorky SP-ZVI\_633\_4,0 a OP-ZVI\_633\_4,0 po ozařování laserem. Lze na nich pozorovat laserem indukované změny oproti snímkům ze SEM prekurzoru (viz kapitola 2.3. Prekurzor). Zřejmý je rozdílný morfologický charakter indukovaných změn mezi vzorkem SP-ZVI\_633\_4,0 a OP-ZVI\_633\_4,0. Na vzorku SP-ZVI\_633\_4,0 se po ozáření objevily rozsáhlé spečené pláty, které měnily morfologii vzorku i mimo dopadající laserový svazek. Detail ozařovaného místa je zobrazen na obrázku 43c. Na vzorku OP-ZVI\_633\_4,0 se po ozáření tvořily lokální spečené shluky přesně v místě dopadu laserového paprsku. Detail těchto transformovaných bodů je vyobrazen na obrázku 43d. Zde je zachycen v horní polovině netransformovaný povrch vzorku a v dolní polovině transformovaný povrch. Rozdíl v morfologii transformovaného místa a netransformovaného místa je značný.



*Obrázek 43:* SEM fotografie transformovaných míst na vzorcích a) SP-ZVI\_633\_4,0, b) OP-ZVI\_633\_4,0 a jejich detaily c) SP-ZVI\_633\_4,0, d) OP-ZVI\_633\_4,0.

V Ramanově spektru vzorku SP-ZVI\_633\_4,0 (Obr. 44a) jsou viditelné úzké pásy v okolí hodnot 220, 280 a 390 cm<sup>-1</sup>, které odpovídají pásům hematitu [34, 43]. V okolí hodnoty 700 cm<sup>-1</sup> se nachází pás maghemitu se dvěma vrcholy [34, 43]. Tento pás však nedosahuje takové relativní intenzity, jako pásy hematitu. Ramanovo spektrum vzorku OP-ZVI\_633\_4,0 (Obr. 44b) je z hlediska vyskytujících se pásů v podstatě totožné se spektrem vzorku SP-ZVI\_633\_4,0. Rozdíl je však patrný ve větší relativní intenzitě pásu maghemitu a naopak v menší relativní intenzitě pásů hematitu než je tomu u vzorku SP-ZVI\_633\_4,0. V obou spektrech se nachází také pás v okolí hodnoty 1300 cm<sup>-1</sup>. Tento pás vzniká vlivem rozptylu magnonů, který je důsledek antiferomagnetické struktury hematitu [39].



Obrázek 44: Ramanova spektra vzorků a) SP-ZVI\_633\_4,0 a b) OP-ZVI\_633\_4,0.

Změny v Mössbauerových spektrech (Obr. 45 a 46) jsou patrné tentokrát u obou vzorků. parametry těchto spekter jsou uvedeny v tabulce Hyperjemné 6. Vzorek SP-ZVI 633 4,0 (Obr 45) byl nafitován čtyřmi subspektry. Oproti jeho prekurzoru se zmenšilo relativní zastoupení nulamocného železa a oxidu železitého. Laserem indukovanou transformací zde však vznikla  $\gamma$ - forma oxidu železitého. A to jak v objemové, tak v povrchové formě. Povrchová forma vykazuje mírnou nestechiometrii, která je nejspíše způsobena minoritní přítomností Fe<sup>2+</sup> iontů. Pro povrchovou formu platí totéž, co u vzorku SP-ZVI 532 4,0, tedy, že v rámci povrchové formy dochází ke spinovému vychýlení, které se projevuje redukovaným hyperjemným magnetickým polem. Vzorek OP-ZVI 633 4,0 (Obr. 46) byl také nafitován čtyřmi subspektry, které se však od předchozího vzorku liší. Stejně jako u vzorku SP-ZVI 633 4,0 došlo i zde, vzhledem k prekurzoru, ke zmenšení relativního zastoupení nulamocného železa a oxidické slupky. Transformací vzniklé fáze jsou však  $\alpha$ - a  $\gamma$ - oxid železitý.



Obrázek 45: Mössbauerovo spektrum vzorku SP-ZVI\_633\_4,0.



Obrázek 46: Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_633\_4,0.

Tabulka 6. Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter z obrázků 45 a 46.								
	Subspektrum	δ	<i>∆\€</i> Q	$B_{ m hf}$	Γ	RA	Fáze	
		$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	± 0.3	$\pm 0.01$	± 1		
		mm/s	mm/s	Т	mm/s	%		
	dublet	0,40	0,91		0,52	16	$Fe_2O_3$	
SP-	sextet	-0,01	-0,06	33,2	0,57	27	Fe <sup>0</sup>	
ZVI_633_4,0	sextet	0,34	0,00	49,3	0,57	35	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)	
	sextet	0,47	0,02	44,8	0,82	22	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	
	dublet	0,31	1,01		0,52	7	$Fe_2O_3$	
OP-	sextet	0,00	-0,01	33,2	0,34	37	$Fe^{0}$	
ZVI_633_4,0	sextet	0,33	-0,02	48,4	0,84	36	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	sextet	0,37	-0,19	51,6	0,31	21	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

b...objemová fáze; s...povrchová fáze

Obrázek 47 znázorňuje RTG difrakční záznamy vzorků SP-ZVI\_633\_4,0 (Obr. 47a) a OP-ZVI\_633\_4,0 (Obr. 47b) a jim příslušících prekurzorů, tedy SP-ZVI (Obr. 47a) a OP-ZVI (Obr.47b). Srovnáním difrakčních záznamů obou prekurzorů, resp. jejich šířek difrakčních píků nulamocného železa, lze potvrdit již zmiňovanou menší velikost částic prekurzoru SP-ZVI. Z difrakčních záznamů také vyplývá, že u obou vzorků došlo k transformaci na magnetit a hematit. Píky hematitu jsou však výraznější v difrakčním záznamu vzorku OP-ZVI\_633\_4,0, což odpovídá i nafitovanému hematitu v Mössbauerově spektru tohoto vzorku. Magnetit a maghemit jsou izostrukturní fáze, což znamená, že mají prakticky se překrývající difrakční záznamy. To vedlo k rozdílu v určení právě magnetitu a maghemitu pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie.



Obrázek 47: RTG difrakční záznamy vzorků a) SP-ZVI 633 4,0 a b) OP-ZVI 633 4,0.

## 3.2.4. Diskuse

Laser s výkonem 0,1 mW vzorek v podstatě netransformoval. Ramanova spektra nevedla k průkazným závěrům o změnách fázového složení, proto nebyla měřena ani Mössbauerova spektroskopie. Při použitém výkonu 2,1 mW se však Ramanova spektra

obou vzorků znatelně změnila. Dominantní pás maghemitu/magnetitu v Ramanově spektru vzorku SP-ZVI\_633\_2,1 koresponduje s přítomností stechiometrického magnetitu v Mössbauerově spektru tohoto vzorku. Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_633\_2,1 je beze změny. Až při ozařování laserem o výkonu 4,0 mW jsou změny pozorovatelné u obou vzorků, a to detekované i prostřednictvím jejich Mössbuerových spekter.

# 3.3. Diodový, jednomodový laser s excitační vlnovou délkou 780nm

## 3.3.1. Výkon laseru na vzorku 0,1mW

Vzhledem ke zkušenostem s tímto výkonem laseru z předchozích měření při kratších excitačních vlnových délkách laserů nebylo měření při výkonu 0,1 mW u tohoto druhu laseru provedeno. Z kapitol 3.1.1. a 3.2.1 je patrné, že při tomto výkonu laseru nedocházelo ke změnám měřitelným pomocí Ramanovy či Mössbauerovy spektroskopie.

## 3.3.2. Výkon laseru na vzorku 2,1mW

Ramanova spektra vzorků SP-ZVI\_780\_2,1 (Obr. 48a) a OP-ZVI\_780\_2,1 (Obr. 48b) jsou v podstatě stejná. U obou spekter je náznak vznikajících pásů náležících maghemitu v okolí hodnoty 700 cm<sup>-1</sup> [34, 43]. Jejich relativní intenzity jsou však příliš nízké na to, aby bylo možné očekávat výrazné změny v Mössbauerových spektrech. Stejně tak poměr signálu k šumu je stále malý. U obou spekter je patrný výrazný ostrý pík (tzv. *spike*) kolem hodnoty 1375 cm<sup>-1</sup>. Jedná se o parazitní jev, který v tomto případě vznikl nejspíše vlivem kosmického záření a nebyl programově odstraněn. Na základě Ramanovy spektroskopie lze říci, že tento výkon laseru nezpůsobil na vzorcích znatelné změny.



Obrázek 48: Ramanova spektra vzorků a) SP-ZVI\_780\_2,1 a b) OP-ZVI\_780\_2,1.

Mössbauerova spektra vzorků jsou vyobrazena na obrázcích 49 a 50 a jejich hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce 7. Mössbauerovo spektrum vzorku SP-ZVI\_780\_2,1 (Obr. 49) bylo nafitováno dvěma subspektry. Tato subspektra odpovídají nulamocnému železu a oxidu železitému v superparamagnetickém stavu. Na první pohled toto Mössbauerovo spektrum velmi připomíná spektrum prekurzoru SP-ZVI. Jak ale vyplývá z tabulky 7, oproti prekurzoru relativní zastoupení oxidu železitého vzrostlo o 10 at. % na úkor nulamocného železa. Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_780\_2,1 (Obr. 50) bylo také nafitováno dvěma subspektry, které náleží nulamocnému železu a oxidu železitému v superparamagnetickém stavu. Jejich relativní zastoupení však odpovídá hodnotám prekurzoru OP-ZVI, proto jej zle označit za netransformovaný.



Obrázek 49: Mössbauerovo spektrum vzorku SP-ZVI\_780\_2,1.



Obrázek 50: Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI\_780\_2,1.

<b>Tabulka</b> 7. Tryperjennie parametry Wossbaderovyen spekter z obrazku 49 a 50.									
	Subspektrum	δ	Δ/εο	$m{B}_{ m hf}$	Γ	RA	Fáze		
		$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	± 0.3	$\pm 0.01$	± 1			
		mm/s	mm/s	Т	mm/s	%			
SP-	dublet	0,36	0,79		0,55	30	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP		
ZVI_780_2,1	sextet	-0,01	-0,01	33,1	0,38	70	Fe <sup>0</sup>		
OP-	dublet	0,21	0,85		0,53	11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP		
ZVI_780_2,1	sextet	0,00	0,00	33,0	0,31	89	$Fe^{0}$		

Tehulke 7 Hyperiamná porometry Mössheyereyűek spelter z ehrázla 40 e 50

## 3.3.3. Výkon laseru na vzorku 4,0mW

V Ramanově spektru vzorku SP-ZVI\_780\_4,0 (Obr. 51a) jsou patrné vznikající pásy hematitu v okolí hodnot 220, 280 a 390 cm<sup>-1</sup> a pás maghemitu v okolí hodnot 700 cm<sup>-1</sup> [34, 43]. Poměr signálu k šumu i relativní intenzity pásů jsou však stále nízké. Ramanovo spektrum vzorku OP-ZVI 780 4,0 (Obr. 51b) také zobrazuje pás maghemitu, který v tomto spektru dominuje. Pásy hematitu jsou zde velmi nezřetelné. I u tohoto spektra je šum značný a relativní intenzity pásů nízké.



Obrázek 51: Ramanova spektra vzorků a) SP-ZVI 780 4,0 a b) OP-ZVI 780 4,0.

Mössbauerova spektra vzorků jsou vyobrazena na obrázcích 52 a 53 a jejich hyperjemné parametry jsou uvedeny v tabulce 8. Mössbauerovo spektrum vzorku SP-ZVI 780 4,0 (Obr. 52) bylo, vzhledem k výsledku Ramanovy spektroskopie překvapivě, nafitováno čtyřmi subspektry. Subspektra odpovídají nulamocnému železu, superparamagnetickému oxidu železitému a objemové a povrchové fázi γ- formy oxidu železitého. Relativní zastoupení nulamocného železa se oproti prekurzoru zmenšilo ve prospěch laserem indukovanou transformací vzniklého γ- oxidu železitého. S povrchovou formou souvisí spinové vychýlení, které se projevuje redukovaným hyperjemným magnetickým polem (stejně jako u vzorků SP-ZVI 532 4,0 a SP-ZVI 633 4,0). Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI 780 4,0 (Obr. 53) bylo nafitováno dvěma subspektry, které náleží nulamocnému železu a superparamagnetickému oxidu železitému. Relativní zastoupení obou fází v tomto spektru je téměř stejné s hodnotami prekurzoru OP-ZVI.



Obrázek 52: Mössbauerovo spektrum vzorku OP-ZVI 780 4,0.



**Obrázek 53:** Mössbauerovo spektrum vzorku SP-ZVI\_780\_4,0.

	Subspektrum	δ	Δ/εο	<b>B</b> <sub>hf</sub>	Γ	RA	Fáze
		$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.3$	$\pm 0.01$	±1	
		mm/s	mm/s	Т	mm/s	%	
	dublet	0,35	0,92		0,58	21	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
SP-	sextet	0,00	0,01	33,0	0,40	34	Fe <sup>0</sup>
ZVI_780_4,0	sextet	0,30	-0,06	48,7	0,53	26	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)
	sextet	0,41	-0,05	43,5	0,88	19	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)
OP-	dublet	0,30	0,98		0,81	12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
ZVI_780_4,0	sextet	0,00	0,00	33,1	0,29	88	Fe <sup>0</sup>

Tabulka 8. Hyperjemné parametry Mössbauerových spekter z obrázků 52 a 53.

b...objemová fáze; s...povrchová fáze

Obrázek 54 znázorňuje RTG difrakční záznamy vzorků SP-ZVI\_780\_4,0 a OP-ZVI\_780\_4,0. V difrakčním záznamu vzorku SP-ZVI\_780\_4,0 se vyskytují převážně píky magnetitu/maghemitu, což koresponduje s Mössbauerovým spektrem, kde se maghemit opravdu vyskytoval. Píky nulamocného železa jsou značně potlačeny. V difrakčním záznamu vzorku OP-ZVI\_780\_4,0 naopak píky nulamocného železa dominují a píky jiné fáze zaznamenány nejsou.



Obrázek 54: RTG difrakční záznamy vzorků SP-ZVI\_780\_4,0 a OP-ZVI\_780\_4,0.

#### 3.3.4. Diskuse

Laser o výkonu 2,1 mW vzorky průkazně netransformoval ani podle jedné spektroskopické metody. Výkon laseru 4,0 mW již dle Ramanových spekter transformoval oba vzorky, ale dle Mössbauerovy spektroskopie jen vzorek SP\_780\_4,0. Tento transformovaný vzorek, stejně jako vzorek SP\_532\_4,0, nezměnil relativní zastoupení oxidické slupky, což nasvědčuje oxidaci jádra nanočástice přes pasivační vrstvu během ozařování.

#### 3.4. Shrnutí a diskuse výsledků

Každá z podkapitol, která se věnuje jednotlivým ozařování jednotlivými druhy laserů, obsahuje menší diskusi v rámci daného druhu laseru. V této kapitole jsou výsledky jednotlivých laserů diskutovány mezi sebou z širšího hlediska.

U všech tří laserů se se zvyšujícím se výkonem stále znatelněji projevovaly transformace, a to buď jen v Ramanových spektrech, nebo i v Mössbauerových spektrech (otázka detekce transformací Ramanovou spektroskopií, nikoli však Mössbauerovou spektroskopií je vysvětlena na konci kapitoly 3.1.2.). Tento jev se dal očekávat. Překvapivé se však může zdát, že laser s excitační vlnovou délkou 532 nm

vzorky téměř netransformoval, i přesto, že tato vlnová délka nese největší energii. Největší změny na vzorcích byly pozorovány až při použití laseru s excitační vlnovou délkou 633 nm. Třetí použitý laser s excitační vlnovou délkou 780 nm opět vzorky transformoval jen minimálně. Tato skutečnost může souviset s vibračními stavy oxidické slupky na povrchu použitých nanočástic nulamocného železa, které jsou s vlnovou délkou 633 nm minimálně v částečné resonanci. Laser s excitační vlnovou délkou 633 nm, jako jediný, pro Mössbauerovu spektroskopii znatelně transformoval vzorek už při výkonu 2,1 mW. Zbylé dva lasery vzorky transformovaly jen při nejvyšším výkonu 4,0 mW, a to pouze vzorek SP-ZVI (nikoliv OP-ZVI).

Mnohdy rozdílné výsledky při použití prekurzorů SP-ZVI a OP-ZVI, byly s největší pravděpodobností způsobeny jejich rozdílnými velikostními distribucemi. Částice prekurzoru SP-ZVI jsou menší, to znamená, že mají větší měrnou plochu povrchu, a tudíž jsou reaktivnější.

# Závěr

Diplomová práce se zabývala tématem laserem indukovaných přeměn nanočástic nulamocného železa na oxidy železa. Motivací byla myšlenka transformovat nulamocné železo pasivované oxidickou slupkou laserovým svazkem, jelikož podobný typ transformace byl již pozorován a publikován pro oxidy železa [5, 39]. Diplomová práce obsahovala teoretickou část, ve které byla popsána teoretická východiska, jež se váží k tématu laserem indukovaných přeměn nulamocného železa na oxidy železité. Jednalo se především o definování nanočástic, charakterizování nulamocného železa a stručné shrnutí polymorfů oxidu železitého. Součástí teoretické části byly také teoretické základy experimentálních technik, které byly v rámci experimentu využívány.

Experimentální část popisovala průběh měření, charakterizovala konkrétní použitou experimentální technikou a v neposlední řadě definovala použité prekurzory, jejichž způsob přípravy, resp. jejich velikost se nakonec ukázala jako významnou proměnnou v celém experimentu.

Výsledková část byla rozdělena na tři podkapitoly, podle tří druhů použitých laserů. V každé podkapitole byly shrnuty výsledky měření a následně diskutovány. V závěrečné diskuzi byly stručně shrnuty a vzájemně porovnány výsledky aplikace všech tří použitých laserů na dva druhy nanočástic nulamocného železa.

Hlavní cíl i cíle dílčí se v rámci práce podařilo naplnit. Podstatným zjištěním byl fakt, že na vlnové délce laseru nezáleželo jen z hlediska energie, kterou nese. Mnohem více záleželo na tom, jak moc byla vlnová délka laseru v resonanci s vibračními stavy molekul vzorku. Velikost transformace vzorku jednoznačně souvisela se vzrůstajícím výkonem laseru na vzorku, tedy s narůstajícím výkonem rostl i rozsah transformací. Jako jeden z klíčových parametrů ovlivňující transformaci se ukázal být způsob přípravy prekurzorů, resp. velikost jejich částic. Ukázalo se, že menší částice se transformovaly snadněji a ve větší míře, než částice větší. Naplněním těchto dílčích cílů byl naplněn i cíl hlavní, tedy experimentální cestou zjistit vliv fokusovaného laserového svazku na core-shell nanočástice nulamocného železa.

Na základě výsledků této práce lze poukázat na dvě možná úskalí. Prvním je možnost nevratných změn na vzorcích nulamocného železa s oxidickou slupkou, které jsou zkoumány Ramanovou spektroskopií. Je proto nutno dbát opatrnosti při volbě vlnové délky laseru a jeho výkonu. Druhým úskalím mohou být v některých případech nekorespondující výsledky mezi mikrospektroskopickými metodami (v našem případě Ramanova spektroskopie) a makrospektroskopickými metodami (v našem případě Mössbauerova spektroskopie).

Závěry předložené diplomové práce se mohou stát námětem pro další experimenty jako například zjištění zda, a jakým způsobem dochází ke změně velikosti částic nulamocného železa během ozařování laserem, nebo zda-li tloušťka pasivační oxidické vrstvy ovlivňuje laserem indukované transformace nulamocného železa.

Dílčí výsledky této práce byly prezentovány formou posteru na mezinárodní konferenci Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012 a také formou článku v recenzovaném sborníku této konference (přílohy 1 a 2).

## Seznam použitých zdrojů

- [1] ZHANG, W. X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5, 323–332.
- [2] NOUBACTEP, P. C. The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. *Water SA*, 2010, 36, 663–670.
- [3] ZHANG, L., FANG, M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today*, 2010, 5, 128–142.
- [4] TRATNYEK, P. G., JOHNSON, R. L. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, 2006, 1, 44–48.
- [5] WOROBIEC, A., DARCHUK, L., BROOKER, A., POTGIETER, H., GRIEKEN, R. Damage and molecular changes under a laser beam in SEM-EDX/MRS interface: a case study on iron-rich particles. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42, 808-814.
- [6] CHANGZHONG, J., QUANGUO, H., WEI, W. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*, 2008, 3, 397-415.
- [7] ELANGO, V., KANNAN, N., RAJENDRAN, V., YUVAKKUMAR, R. Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2011, 4, 1771-1776.
- [8] VOJTĚCH, D. Kovové materiály. 1. vyd., Praha, Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, 2006, 185 s. ISBN 80-7080-600-1.
- [9] SIMEONIDIS, K., MOURDIKOUDIS, S., TSIAOUSSIS, I., FRANGIS, N., ANGELAKERIS, M., KALOGIROU, O., DELIMITIS, A., DENDRINOU-SAMARA, C. Oxidation proces of Fe nanoparticles. *Modern Physics Letters B*, 2007, 21, 1143-1151.
- [10] MACHALA, L., TUCEK, J., ZBORIL, R. Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: A review. *Chemistry of Materials*, 2011, 23, 3255-3272.
- [11] HEŘMÁNEK. M., Iron oxide nanoparticles prepared by thermally induced decomposition of ferrous oxalate dihydrate. Disertační práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky, 2006.

- [12] YUSUF, S. M., MUKADAM, M. D., DE TERESA, J. M., IBARRA, M. R., KOHLBRECHER, J., HEINMANN, A., WIEDENMANN, A. Structural and magnetic properties of amorphous iron oxide. *Physica B*, 2010, 405, 1202-1206.
- [13] MACHALA, L., ZBOŘIL, R., GEDANKEN, A. Amorphous Iron(III) Oxide A Review. Journal of Physical Chemistry, 2007, 111, 4003-4018.
- [14] PRUCEK, R., HERMANEK, M., ZBORIL, R. An effect of iron(III) oxides crystallinity on their catalytic efficiency and applicability in phenol degradation
   A competition between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 366, 325-332.
- [15] HERMANEK, M., ZBORIL, R., MEDRIK, I., PECHOUSEK, J., GREGOR, C. Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 10929-10936.
- [16] ZBORIL, R., MASHLAN, M., PETRIDIS, D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mösssbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. *Chem. Mater.*, 2002, 14, 969-982.
- [17] LEE, C. W., JUNG, S. S., LEE, J. S. Phase transformation of β-Fe2O3 hollow nanoparticles. *Material Letters*, 2008, 62, 561-563.
- [18] TRONC, E., CHANEAC, C., JOLIVET, J. P. Structural and Magnetic Characterization of ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 139, 93-104.
- [19] CORNEL, R. M., SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Sec. ed., Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2003, 667 s. ISBN: 3-527-30274-3.
- [20] VÁVRA, V., LOSOS Z. Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium, online: http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap 7 5 oxidy/obrazek75 77.htm.
- [21] TOPSOE, H., DUMESIC, J. A., BOUDART, M. Mössbauer spectra of stoichiometric and nonstoichiometric Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microcrystals. *Journal de Physique*, 1974, 35, 411-413.

- [22] KUZMANY, H. Solid-State Spectroscopy. Sec. ed., Berlin, Springer, 2009, 554 s. ISBN 978-3-642-01478-9.
- [23] TUČEK, J. Magnetismus nanočástic oxidů železa a dvojného perovskitu typu Sr<sub>2</sub>FeRuO<sub>6</sub>. Disertační práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky, 2008.
- [24] MAŠLÁŇ, M. Mössbauerova spektroskopie. Olomouc, Nakladatelství UP, 1993, 43 s. ISBN 8-070-67269-2.
- [25] HOMONNAY, Z., MUSIC, S., NISHIDA, T., KOPELEV, N. S., VERTES, A. Mössbauer spectroscopy of sophisticated oxides. Budapest, Akadémia Kiadó Rt., 1996, 339 s. ISBN 978-9-630-56953-8.
- [26] <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy, online: <u>https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/57fe-moessbauerspektroskopie\_en.html</u>.
- [27] ALLMEN, M., BLATTER, A. Laser-beam interactions with materials: physical principles and applications. Sec. ed., Berlin, Springer, 1995, 169 s. ISBN 3-540-59401-9.
- [28] MATĚJKA, P., DENDISOVÁ, M. Ramanova a infračervená spektrometrie vzorků v pevné fázi. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2010, 44 s. online: http://www.vscht.cz/anl/josef/LabMolSpek/RamanIR%202010.pdf
- [29] ŠAFÁŘOVÁ, K. Transmisní elektronová mikroskopie nanopráškových material. Disertační práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky, 2010.
- [30] VUJTEK, M., KUBINEK, R., MASLAN, M. Nanoskopie. Olomouc, Nakladatelství UP, 2012, 122 s. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [31] GLAVEE, G., KLABUNDE, K., SORENSEN, C., HADJIPANAYIS, G. Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media – formation of nanoscale Fe, FeB, and Fe<sub>2</sub>B powders. *Inorganic Chemistry*, 1995, 34, 28-35.
- [32] FILIP, J., ZBORIL, R., SCHNEEWEIS, O., ZEMAN, J., CERNIK, M., KVAPIL, P., OTYEPKA, M. Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 4367-4374.

- [33] ZBORIL, R., ANDRLE, M., OPLUSTIL, F., MACHALA, L., TUCEK, J., FILIP, J., MARUSAK, Z., SHARMA, V. K. Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite. *Journal* of Hazardous Materials, 2012, 211-212, 126-130.
- [34] NIEUWOUDT, M. K., COMINS, J. D., CUKROWSKI, I. The growth of passive film on iron in 0.05 M NaOH studied in situ by Raman microspectroscopy and electrochemical polarisation. Part I: near-resonance enhancement of the Raman spectra of iron oxide and oxyhydroxide compounds. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011, 42, 1335-1339.
- [35] VÁVRA, V., LOSOS Z. Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium, online: <u>http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\_5\_2\_metody\_strukt/kap\_5\_2\_metody\_strukt.</u> <u>htm</u>.
- [36] FILIP, J., PROCHÁZKA, R. Rentgenová prášková difrakce a fluorescenční spektroskopie, online: http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/rcptm/xrd.pdf.
- [37] CHAMBOST, E. Everhart-Thornley detector, online: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Everhart-Thornley detector.JPG.
- [38] SISKOVA, K., TUCEK, J., MACHALA, L., OTYEPKOVA, E., FILIP, J., SAFAROVA, K., PECHOUSEK, J, ZBORIL, R. Air-stable nZVI formation mediated by glutamic acid: solid-state storable material exhibiting 2D chain morphology and high reactivity in aqueous environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14:805.
- [39] EL MENDILI, Y., BARDEAU, J.-F., RANDRIANANTOANDRO, N., GOURBIL, A., GRENECHE, J.-M., MERCIER, A.-M., GRASSET, F. New evidences of in situ laser irradiation effects on γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: a Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011, 42, 239-242.
- [40] POPPE, L. J., PASKEVICH, V. F., HATHAWAY, J. C., BLACKWOOD, D. S. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction, online: <u>http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/images/beam.jpg</u>.
- [41] MACHALA, L., TUČEK, J., ZBOŘIL, R. Polymorfní transformace nanostruktur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, online: <u>http://nanosystemy.upol.cz/upload/31/machala\_rusava\_2011.pdf</u>.

- [42] HERMANEK, M., ZBORIL, R. Polymorphous Exhibitions of Iron(III) Oxide during Isothermal Oxidative Decompositions of Iron Salts: A Key Role of the Powder Layer Thickness. *Chem. Mater.*, 2008, 20, 5284-5295.
- [43] PETR, M., ŠIŠKOVÁ, K., MACHALA, L., KAŠLÍK, J., ŠAFÁŘOVÁ, K., ZBOŘIL, R. Laser-induced transformation of zero-valent iron particles. *AIP Conference Proceedings*, 2012, 1489, 47-55.
- [44] Ústav biologie lékařské fakulty UP, online: http://biologie.upol.cz/metody/Slovnik/Mikrozkumavka.htm.
- [45] Product specifications, Thermo Scientific DXR Raman Microscope, online: http://www.thermoscientific.com/ecomm/servlet/techresource?storeId=11152&1 angId=-1&taxonomy=4&resourceId=81454&contentType=Datasheets&productId=1196 1705#.
- [46] RCPTM, Nabídka produktů, online: <u>http://www.rcptm.com/cs/produkty-a-sluzby/nabidka-produktu/mossbauer-spectrometers/</u>.
- [47] RCPTM, Nabídka fázové a strukturní analýzy pomocí RTGpráškové difrakce, Online: <u>http://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2011/02/Katalog-technik-XRD.pdf</u>.
- [48] RCPTM, Současné přístrojové vybavení, online: <u>http://www.rcptm.com/cs/katalog/page\_device.php?id=234&idCategory=-</u> <u>1&idSubCategory=-1</u>.
- [49] Úvod do distribuovaných optovláknových systémů založených na Ramanově jevu pro měření teploty, online: <u>http://access.feld.cvut.cz/view.php?cisloclanku=2010030001</u>.
- [50] MARSALEK, B., JANCULA, D., MARSALKOVA, E., MASHLAN, M., SAFAROVA, K., TUCEK, J., ZBORIL, R. Multimodal Action and Selective Toxicity of Zero-valent Iron Nanoparticles against Cyanobacteria. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46, 2316-2323.
- [51] TUČEK, J. Přednášky z předmětu "Fyzikální základy nanotechnologií" pro obory Aplikovaná fyzika a Nanotechnologie, garantovaných Katedrou experimentální fyziky, PřF UP, KEF/BFZN1, 2012.
## Seznam použitých zkratek a symbolů v tabulkách

- δ Isomerní posun vztažen k α-Fe.
- $\varepsilon_Q$  Kvadrupólový posun, používáno v souvislosti se sextety.
- △ Kvadrupólové štěpení, používáno v souvislosti s dublety.
- *B*<sub>hf</sub> Hyperjemné magnetické pole.
- $\Gamma$  Experimentální šířka čáry.
- *RA* Relativní zastoupení fází.
- (R) Relaxační komponenta.
- (b) Objemová forma.
- (s) Povrchová forma.

## Příloha 1



Poster z konference Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012.

Acknowledgement: Financial support by P108/11/P657 grant awarded by GA CR, the project of the Ministry of Industry and Business of the Czech Republic (project ID: FR-T13/196), the Operational Program Research and Development for Innovations – European Regional Development Fund (project CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic) is gratefully acknowledged.

em. Mater. 2011, 23, 3255 Raman Spectrosc. 2011, 42, 808

## Příloha 2

Článek v recenzovaném sborníku konference Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012.

# AIP Conference Proceedings

## Laser-induced transformations of zero-valent iron particles

M. Petr, K. Šišková, L. Machala, J. Kašlík, K. Šafářová et al.

Citation: AIP Conf. Proc. **1489**, 47 (2012); doi: 10.1063/1.4759473 View online: http://dx.doi.org/10.1063/1.4759473 View Table of Contents: http://proceedings.aip.org/dbt/dbt.jsp?KEY=APCPCS&Volume=1489&Issue=1 Published by the American Institute of Physics.

## Additional information on AIP Conf. Proc.

Journal Homepage: http://proceedings.aip.org/ Journal Information: http://proceedings.aip.org/about/about\_the\_proceedings Top downloads: http://proceedings.aip.org/dbt/most\_downloaded.jsp?KEY=APCPCS Information for Authors: http://proceedings.aip.org/authors/information\_for\_authors

## ADVERTISEMENT



Submit Now

## Explore AIP's new open-access journal

- Article-level metrics now available
- Join the conversation! Rate & comment on articles

Downloaded 18 Oct 2012 to 158.194.75.130. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://proceedings.aip.org/about/rights\_permissions

## Laser-Induced Transformations of Zero-Valent **Iron Particles**

M. Petr, K. Šišková, L. Machala, J. Kašlík, K. Šafářová and R. Zbořil

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Experimental Physics and Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

Abstract. This paper deals with laser-induced transformations of zero-valent iron particles performed under ambient conditions. The excitation wavelength of 633 nm and several values of laser power, from 0.1 to 4.0 mW, have been used for the samples irradiation. Changes in phase composition and particle morphology, occurring during the transformations have been monitored by in-situ Raman spectroscopy, ex-situ Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The results revealed that laser-induced oxidation is more pronounced in the sample with smaller particles. Furthermore, by this work, we also wanted to stress the fact that Raman spectroscopic technique has to be performed with caution when investigating zero-valent metal samples.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, zero-valent iron, iron particles, ferric oxides, laser beam transformations.

PACS: 76.80.+y, 81.40.Wx, 81.65.Mq, 82.50.Hp, 82.80.Ej, 82.80.Gk

#### **INTRODUCTION**

Zero-valent iron (ZVI) particles are well-known for their applications in remediation of soils and surface waters and/or in wastewater treatment [1-6]. For the sake of better handling and storage, ZVI particles are preferably stabilized by a thin oxide shell because without the presence of any shell, they are pyrophoric when exposed to air [1–6]. The protective shell can be formed by several different ways as it has been recently summarized in [6]. The composition of the shell can be investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [7-9]. However, this is an expensive technique which is not widely spread. Therefore, other techniques such as the methods of vibrational spectroscopy, namely infrared absorption and Raman scattering, are used for the characterization of species present on particles surface as well [6,10,11]. According to our experience, there are, however, some drawbacks in using the vibrational spectroscopies for the investigation of ZVI particles surface. Indeed, while no problems occurred when infrared absorption spectroscopy was used [6], focused laser beam line of wavelength falling into the visible light region, mostly exploited in Raman scattering spectroscopy, could potentially induce changes in composition of the whole ZVI sample. In the literature [12-14], laser beam-induced phase transformations have been evidenced for iron oxides. It can be thus considered that a similar process can take place in the case of ZVI particles which are stabilized in air by an iron oxide/oxyhydroxide shell. Moreover, from the chemical point of view,  $Fe^{0}$ 

*Mossbauer Spectroscopy in Materials Science - 2012* AIP Conf. Proc. 1489, 47-55 (2012); doi: 10.1063/1.4759473 © 2012 American Institute of Physics 978-0-7354-1101-2/\$30.00

is prone to oxidation when in contact with air and hence, the addition of photo-energy into the material has to result in an enhanced reactivity of  $Fe^0$  with oxygen in air.

To the best of our knowledge, nobody has yet investigated the effect of focused laser beam on ZVI particles. We decided to look into these particular changes of two types of ZVI particles, oven- and solution-prepared, surrounded by a thin shell consisting of ferric oxides of a slightly different origin. Obviously, Mössbauer spectroscopy as an iron-sensitive method is a proper tool for the evaluation of any laser-induced changes. Indeed, it is employed as an ex-situ method for the evaluation of samples composition prior and after the influence of focused laser beam. Similarly, X-ray powder diffraction (XRD) is used as an ex-situ evaluation method. On the contrary, Raman micro-spectroscopy is exploited not only for the transformation induction by the laser beam, but also for the in-situ observation of particular laser-induced changes. The laser-induced morphological changes have been investigated by using of scanning electron microscopy (SEM).

## **EXPERIMENTAL DETAILS**

ZVI particles were prepared by two completely different ways. The first type of ZVI, labeled as solution-prepared ZVI (SP-ZVI), was prepared by the chemical reduction in solution (using borohydride as a reduction agent, see [6]), while the second type of ZVI, labeled as oven-prepared ZVI (OP-ZVI), was synthesized by a thermal reduction in an oven [15,16]. For the sake of a direct comparison of laser-induced changes in a particular sample, each sample weight was unified to ~15 mg.

Laser irradiation was carried out in ambient air by a He-Ne laser with the excitation wavelength of 633 nm using a DXR Raman microscope (Thermo Scientific) with 10x objective. The spot size of the laser beam was about 1  $\mu$ m. Used laser powers at the samples were varied between 0.1–4.0 mW. Irradiation and spectra acquisition (i.e., insitu observation of laser-induced phase-changes) were performed in a mapping mode (using 7 x 8 points with a 40- $\mu$ m step) and with 60x 2s accumulation time in each point. The Raman spectra were collected employing a high resolution grating and are presented without any smoothing.

For the ex-situ observation of laser-induced transformations, a transmission  ${}^{57}$ Fe Mössbauer spectrometer with a  ${}^{57}$ Co(Rh) source was used. The Mössbauer spectra were measured at room temperature (300 K), in a constant acceleration mode, without any external magnetic field applied. The isomer shift values were related to the metallic alpha iron, used as a reference at room temperature. The spectra were then treated in MossWinn 3.0xp software. The Lamb-Mössbauer *f*-factor is expected to be identical for all identified phases enabling to directly determine relative contents of the phases from relative subspectrum areas.

XRD patterns of all solid samples were recorded on an X'Pert PRO (PANalytical, The Netherlands) instrument in the Bragg-Brentano geometry with iron-filtered  $CoK_{\alpha}$ radiation (40 kV, 30 mA), equipped with an X'Celerator detector and programmable divergence and diffracted beam antiscatter slits. Magnetically pre-concentrated suspensions were dropped on a zero-background single crystal Si slides, allowed to dry by evaporation at ambient conditions, and scanned in the  $2\theta$  range of 5–105° in



**FIGURE 1.** SEM images of (a, e) SP-ZVI and (b, f) OP-ZVI prior to any irradiation by focused laser beam. The same samples, however, after the impact of focused laser beam (633 nm, 4 mW): (c, g) laser beam-transformed SP-ZVI, (d, h) laser beam-transformed OP-ZVI. Lower (a-d) and higher (e-h) magnifications were used for imaging.

air. The SRM640 (Si) and SRM660 (LaB6) commercial standards from NIST were used for evaluation of the line positions and instrumental line broadening, respectively. The acquired patterns were processed using the X`Pert HighScore Plus software (PANalytical, The Netherlands), PDF-4+, and ICSD databases.

For the observation of morphological characteristics and their changes after the sample irradiation, a Hitachi SU 660 scanning electron microscope (SEM) operating at 1 kV was used.

#### RESULTS

Representative SEM images of both SP-ZVI and OP-ZVI samples as well as of the same samples after the impact of focused laser beam (633 nm, 4 mW) are shown in Fig. 1. Obviously, there are distinct differences between the samples prior (Fig. 1a, Fig. 1b, Fig. 1e, and Fig. 1f) and after the exposure to the focused laser beam (Fig. 1c, Fig. 1d, Fig. 1g, and Fig. 1h). While the morphological changes seem to be rather of a local character in the case of OP-ZVI (Fig. 1d and Fig. 1h), the changes are huge and extensive in the case of SP-ZVI (Fig. 1c and Fig. 1g).

XRD patterns of SP-ZVI and OP-ZVI prior and after the impact of focused laser beam (633 nm, 4 mW) are depicted in Fig. 2. According to the width of diffraction peaks of  $Fe^0$  in the starting materials, it can be stated that the size of particles is much smaller in SP-ZVI than in OP-ZVI. XRD patterns also show that the laser irradiation induced a transformation of ZVI to hematite and magnetite in the case of the both treated samples.

Furthermore, from XRD patterns, it is obvious that the laser-induced transformation employing 4 mW occurred in both cases of ZVI; hematite and magnetite were detected. The peaks of hematite were more pronounced in OP-ZVI than in SP-ZVI.



**FIGURE 2.** XRD pattern obtained from (a) solution-prepared ZVI, (b) oven-prepared ZVI, (A) prior and (B) after the focused laser beam irradiation (633 nm, 4 mW, mapping), respectively.

In Fig. 3, we show the Raman spectra of SP-ZVI when different laser powers used. At this place, it should be noted that the Raman spectra of OP-ZVI were recorded under the same experimental conditions as well. However, for the sake of space limit, they are not presented. Indeed, we observed no changes in the samples composition



**FIGURE 3.** Raman spectra of SP-ZVI treated by focused laser beam of following power values: (a) 0.1mW, (b) 2.1mW, and (c) 4.0mW.

while using the minimal laser power available, i.e., 0.1 mW (see Fig. 3a). It is obvious that there is only one characteristic broad band consisting of at least two peaks. This broad band can be attributed to maghemite according to the literature [17]. Increasing the laser power till 2.0 mW, no significant changes were observed except from a slight increase of signal-to-noise ratio (spectra not shown here). At a laser power of 2.1 mW (see Fig. 3b), the character of the Raman spectrum changed immediately after the first scan (time of acquisition was equal to 2 s). Three new narrow peaks located at around 220, 280, and 390 cm<sup>-1</sup> appeared. Taking into account their positions and relative



**FIGURE 4.** Mössbauer spectra of (a, c, e) SP-ZVI and (b, d, f) OP-ZVI prior any laser beam impact (a, b) and after focused laser beam (633 nm) of (c, d) 2.1 mW or (e, f) 4.0 mW.

intensities, they can be assigned to hematite [17]. Using a laser power of 4.0 mW (see Fig. 3c), the Raman signal of hematite dominated the spectrum. Maghemite was distinguishable in Fig. 3c as well, however, its relative intensity (in comparison to hematite) decreased when increasing the laser power, i.e. from 2.1 to 4.0 mW. Moreover, a new band located at around 1289 cm<sup>-1</sup> appeared in the Raman spectrum of SP-ZVI treated by 4.0 mW laser power (see Fig. 3c). Its occurrence can be directly related to the presence of hematite since we observed that with an increasing signal of hematite its intensity increased as well. In the literature [17], however, this peak has not been addressed to.

Sample	Subspectrum	δ	$\Delta   \epsilon_0$	$B_{\rm hf}$	Г	RA	Compound
		$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	± 0.3	$\pm 0.01$	± 1	
		mm/s	mm/s	Т	mm/s	%	
SP-ZVI	doublet	0.37	0.78		0.51	21	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	sextet	0.00	0.00	32.9	0.33	58	$\mathrm{Fe}^{0}$
	sextet	0.01	-0.05	28.3	1.27	21	$Fe^{0}(R)$
OP-ZVI	doublet	0.34	0.88		0.52	11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	sextet	0.00	-0.01	33.0	0.30	89	$Fe^{0}$
SP-ZVI 2.1mW	doublet	0.39	0.94		0.54	16	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
	sextet	0.00	-0.01	33.0	0.41	18	$Fe^{0}$
	sextet	0.32	-0.01	49.7	0.39	23	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	sextet	0.50	0.03	44.6	0.92	29	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (oct)
	sextet	0.32	-0.02	48.2	0.51	14	$Fe_3O_4$ (tet)
OP-ZVI	doublet	0.37	1.10		0.47	10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
2.1 mW	sextet	0.00	0.00	33.0	0.27	90	$Fe^{0}$
	doublet	0.40	0.91		0.52	16	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
SP-ZVI	sextet	0.00	-0.06	33.2	0.57	27	$Fe^{0}$
4.0 mW	sextet	0.34	0.00	49.3	0.57	35	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)
	sextet	0.47	0.02	44.8	0.82	22	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)
	doublet	0.31	1.01		0.52	6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SP
OP-ZVI	sextet	0.00	-0.01	33.1	0.34	37	$Fe^{0}$
4.0 mW	sextet	0.37	-0.19	51.5	0.31	21	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	sextet	0.33	-0.02	48.4	0.84	36	$\gamma - Fe_2O_3$

**TABLE 1.** Hyperfine parameters of the Mössbauer spectra recorded for the studied samples.

 $\delta$  – isomer shift related to metallic  $\alpha$ -Fe;  $\Delta$  – quadrupole splitting (for doublets);  $\varepsilon_Q$  – quadrupole shift (for sextets);  $B_{\rm hf}$  – hyperfine magnetic field;  $\Gamma$  – full width at half of minimum; RA – relative subspectrum area; R – relaxation component; s – contribution from surface of the nanoparticles; b – contribution from bulk of the nanoparticles; oct – octahedral sites, tet – tetrahedral sites; SP – superparamagnetic nanoparticles

The Mössbauer spectra of the starting materials are presented in Fig. 4a (SP-ZVI) and Fig. 4b (OP-ZVI); appropriate spectral parameters are summarized in Table 1. While the spectrum of SP-ZVI prior to any laser-treatment was best fitted using three spectral components, the spectrum of OP-ZVI required only two of them. Nevertheless, in both cases, zero-valent iron core (main component) and ferric oxide shell were detected. There is significantly more  $Fe^0$  in OP-ZVI than in SP-ZVI (by 10 at.%) as documented in Table 1. This can be directly related to the size of particles being bigger in OP-ZVI than in SP-ZVI as evidenced by presence of relaxation component in the Mössbauer spectrum (see Fig. 4a) and by XRD patterns as well (see Fig. 2).

Fig. 4c and Fig. 4d illustrate the laser-induced changes caused by 2.1 mW laser power focused onto SP-ZVI and OP-ZVI, respectively. While the Mössbauer spectrum of OP-ZVI could be fitted again by only two spectral components (see Table 1), for the best fit of SP-ZVI experimental data, five spectral components were needed (see Table 1). Except from  $Fe^0$  and  $Fe_2O_3$  components, almost stoichiometric magnetite was detected (up to 43 at.%) in SP-ZVI. This means that at least part of  $Fe^0$  had to oxidize to magnetite and maghemite (the latter proven by a slightly increased content in comparison to the starting SP-ZVI material).

Finally, the changes in composition of SP-ZVI and OP-ZVI caused by laser power of 4.0 mW are documented in Fig. 4e, Fig. 4f and Table 1. SP-ZVI manifested itself by four spectral components with a high relative content of maghemite (up to 52 at.% of Fe). Similarly, OP-ZVI revealed a rather high content of maghemite (36 at.% of Fe), but also hematite was clearly distinguished (up to 21 at.% of Fe) in this case.

#### DISCUSSION

There can be at least two possible reasons for the observed differences in morphological and phase changes induced by the impact of a focused laser beam on two types of ZVI under study: (i) particle size in each ZVI sample matters (e.g. smaller particles of SP-ZVI are more easily oxidized than somewhat bigger particles of OP-ZVI), (ii) different way of the samples preparation plays also a significant role possibly due to presence of ferric oxide shell of a slightly different origin (as it has been well documented by Mössbauer spectra of the starting materials).

Interestingly, thanks to Mössbauer spectroscopy and XRD, we were able to detect hematite only in the case of OP-ZVI after the impact of focused laser beam of 4.0 mW. On the other hand, Raman spectra have determined hematite presence in OP-ZVI and SP-ZVI treated by 2.1 mW laser power already. This inconsistence is given by the fact that in the case of Raman micro-spectroscopy, we look into a particular place where the changes induced by focused-laser beam dominate. On the contrary, integral bulk information is obtained from Mössbauer as well as XRD results.

#### **CONCLUSIONS**

The investigation of ZVI samples using focused laser beam of visible light can lead to their irreversible changes, i.e., to oxidation. There are distinct differences in the impact of focused laser beam on two ZVI samples under study as it has been evidenced by SEM, XRD, microRaman, and Mössbauer spectroscopy. By this work, we wanted to point out that Raman spectroscopic technique has to be performed with caution when investigating ZVI samples. Furthermore, it has to be distinguished between micro-spectroscopic and macro-spectroscopic methods; in fact, their results might not be always fully comparable.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by P108/11/P657 grant awarded by the Grant Agency of the Czech Republic. The authors acknowledge the support by the project of

the Ministry of Industry and Business of the Czech Republic (project ID: FR-TI3/196), the Operational Program Research and Development for Innovations – European Regional Development Fund (project CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), the Operational Program Education for Competitiveness – European Social Found (project CZ.1.07/2.3.00/20.0155 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic) and internal IGA grant of Palacky University (Project No. PrF 2012 08).

## REFERENCES

- 1. W. X. Zhang, J. Nanopart. Res. 5, 323-332 (2003).
- 2. L. Zhang and M. Fang, Nano Today 5, 128-142 (2010).
- 3. P. Tratnyek and R. L. Johnson, Nano Today 1, 44-48 (2006).
- 4. C. Noubactep, Water SA 36, 663-670 (2010).
- 5. T. Hennebel, B. De Gusseme, N. Boon and W. Verstraete, Trends in Biotechnol. 27, 90-98 (2009).
- K. Siskova, J. Tucek, L. Machala, E. Otyepkova, J. Filip, K. Safarova, J. Pechousek and R. Zboril, J. Nanopart. Res. 14, 805 (2012).
- 7. W. L. Yan, A. A. Herzing, C. J. Kiely and W. X. Zhang, J. Contam. Hydrol. 118, 96-104 (2010).
- 8. W. L. Yan, M. A. V. Ramos, B. E. Koel and W. X. Zhang, Chem. Commun. 46, 6995–6997 (2010).
- 9. X. Q. Li and W. X. Zhang, J. Phys. Chem. C 111, 6939-6946 (2007).
- 10. M. K. Deb and D. Verma, Microchim. Acta 169, 23-31 (2010).
- 11. Z. Durmus, H. Kavas, M. S. Toprak, A. Baykal, T. G. Altincekic, A. Aslan, A. Bozkurt and S. Cosgun, J. Alloys Compd. 484, 371–376 (2009).
- 12. L. Machala, J. Tucek and R. Zboril, Chem. Mater. 23, 3255-3272 (2011).
- 13. A. Worobiec, L. Darchuk, A. Brooker, H. Potgieter and R. Van Grieken, J. Raman Spectrosc. 42, 808–814 (2011).
- 14. Y. El Mendili, J.-F. Bardeau, N. Randrianantoandro, A. Gourbil, J.-M. Greneche, A.-M. Mercier and F. Grasset, *J. Raman Spectrosc.* **42**, 239–242 (2011).
- 15. J. Filip, R. Zboril, O. Schneeweiss, J. Zeman, M. Cernik, P. Kvapil and M. Otyepka, *Environ. Sci. Technol.* 41, 4367–4374 (2007).
- R. Zboril, M. Andrle, F. Oplustil, L. Machala, J. Tucek, J. Filip, Z. Marusak and V. K. Sharma, J. Hazard. Mater. 211–212, 126–130 (2012).
- 17. M. K. Nieuwoudt, J. D. Comins and I. Cukrowski, J. Raman Spectrosc. 42, 1335–1339 (2011).