

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

HABILITAČNÍ PRÁCE

Daniel Nižňanský

**Příprava a vlastnosti magnetických nanokompozitních a
nanočásticových feritů.**

Praha 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu.

V Praze dne 14. března 2016.

Obsah

PODĚKOVÁNÍ	3
ÚVOD	4
PŘÍPRAVA MATRICE SiO_2 METODOU SOL-GEL	6
Anorganické polymerní gely	6
NANOSTRUKTURNÍ OXID ŽELEZITÝ PŘIPRAVOVANÝ POMOCÍ METODY SOL-GEL	9
NANOKOMPOZITY A NANOČÁSTICE FERITŮ	15
Spinely.....	15
Granáty.....	20
ZÁVĚR	24
LITERATURA	25

Poděkování

Předložené výsledky nejsou pouze mými vlastními výsledky, ale představují rovněž práci studentů, kteří pracovali pod mým přímým vedením. Proto považuji tuto práci za výsledek kolektivního úsilí mých spolupracovníků, bez kterého by se tato práce nebyla uskutečnila. Především bych chtěl poděkovat dr. Jean-Lucovi Rehspringerovi, v jehož laboratoři se uskutečnily první pionýrské studie systému $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. Dále bych chtěl poděkovat dr. Janě Vejpravové, která rozhodujícím způsobem přispěla k objasnění magnetických vlastností připravených nanostruktur.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině, bez jejíž trpělivosti a pochopení bych stěží mohl své cíle uskutečnit.

Úvod

Výzkum nanostrukturních materiálů je oblast, která se v poslední době velmi rychle rozvíjí. Fyzikální vlastnosti objemových (bulk) materiálů a materiálů s nanometrickou strukturou se často velmi výrazně odlišují [A1]*. Tyto nanokrystaly navíc mohou mít velice zajímavé optické (nelineární chování) nebo magnetické vlastnosti (vysoká hodnota koercitivního pole, superparamagnetismus). Jedna z metod, která umožňuje celkem rychle a s malými náklady připravit nanokompozitní materiály, je metoda sol-gel [A2].

Sol-gel proces jako metoda přípravy skelných a keramických materiálů je znám už od poloviny 19. století [A3], avšak intenzivněji se začal používat až v 30. letech 20. století pro přípravu oxidických vrstev [A4]. Ve stejném období byla popsána typická struktura gelu [A5]. K obnovení zájmu sklářského a keramického průmyslu o metodu sol-gel došlo opět po druhé světové válce, kdy byly připraveny směsné oxidy [A6-A7], které se do té doby nepodařilo připravit klasickou keramickou cestou. V 70. letech se podařilo Yoldasovi [A8-A9] a Yamane [A10] připravit metodou sol-gel větší monolitické bloky řízeným sušením gelů. Tento postup však do dnešních dnů nevytlačil klasický sklářský postup pro přípravu objemových materiálů v důsledku časové náročnosti a vysokých nákladů, používá se však pro přípravu speciálních skel a nanokompozitů.

V devadesátých letech 20. století byly publikovány první práce týkající se přípravy nanokompozitních materiálů jak pro magnetické tak i pro optické aplikace. Tyto materiály byly připravovány hlavně metodou sol-gel. V oblasti optických nanokompozitů se výzkum orientoval na polovodičové nanočástice pro nelineární optiku, jako například CdS, CdSe, PbS, ZnS [A11, A12, A13, A14, A15, A16], pro které byly naměřeny vysoké hodnoty nelinearity.

* Použitá literatura je rozlišena na práce cizí a vlastní. Citace [A...] označují odkazy na práce jiných autorů, zatímco citace [B...] označují vlastní práce autora (D. Nižňanský).

V oblasti magnetických nanokompozitů byl jako první studován systém $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ [A17, B3]. Tento systém se ukázal jako velice zajímavý, protože metastabilní fáze Fe_2O_3 , které byly v tomto systému zjištěny, se nedají připravit čisté jako makrokristaly (větší než $1 \mu\text{m}$). Fáze $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ navíc vykazuje neobvyklé magnetické vlastnosti [A18]. Později byly studovány nanokompozity feritů $\text{MFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (M = např. Co, Ni, atd.), které vykazovaly nezvyklou stabilitu spinelové struktury v přítomnosti matrice SiO_2 , která má kyselé vlastnosti.

Příprava matrice SiO₂ metodou sol-gel

Anorganické polymerní gely

Polymerní anorganické gely jsou téměř výlučně připravovány z alkoxidů obecného vzorce M(OR)_n, kde M je kov a R je alkylová skupina [A19, A20, A21]

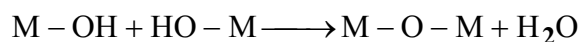
Kovové alkoxidy se podrobí řízené hydrolyze s vodou, a tím se vytvoří síť polymerizovaného oxidu.

Proces hydrolyzy se může shrnout následující reakcí:

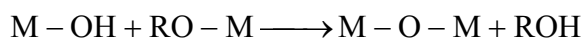


Po hydrolyze následuje polykondenzace, v níž se tvoří vazby M - O - M v souladu s jednou ze dvou následujících reakcí:

- Dehydratace:



- Dealkoholýza:



Tyto tři reakce probíhají současně, a jejich kinetika je závislá na parametrech, jako jsou poměr vody a alkoxidu, přítomnost katalyzátorů, ředění, atd.

Alkoxidy jsou obecně při pokojové teplotě nemísitelné s vodou a proto je nutno přidat do systému alkohol jako rozpouštědlo. V systému se tvoří trojrozměrná oxidická síť, která roste v roztoku vody a alkoholu. Sušení gelu je velmi obtížné, protože gel má velmi velký měrný povrch (až 1000 m²/g) a průměr pórů od 10 do 100 Å.

V průběhu výše uvedených kroků vstupuje do hry mnoho parametrů, které ovlivňují strukturu gelu a mají vliv na konečné vlastnosti gelu.

a) Vliv katalyzátorů.

Typ katalyzátoru má velký vliv na rychlost zpevňování a struktury gelu [A2]. Jako katalyzátory se používají četné minerální kyseliny, organické kyseliny, hydroxidy, amoniak, fluoridy, atd. U kyselé katalýzy bylo zjištěno, že maximální doba gelace odpovídá $\text{pH} = 2$ (což je izoelektrický bod oxidu křemičitého). Při vyšších hodnotách pH , doba gelace klesá.

Při vysokých hodnotách pH , dochází ke kondenzaci, která nevede ke zpevňování gelu. Vytvořené částice nesou náboj a po dosažení kritické velikosti se vzájemně odpuzují a vytváří stabilní sol. To odpovídá pH prostředí, kdy dochází ke tvorbě Stöberových částic [A22].

b) Poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$

Poměr R ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$), který se používá u většiny reakcí, se pohybuje mezi 1 a 25 [A2]. U většiny příprav matrice SiO_2 metodou sol-gel se upřednostňuje vyšší poměr R odpovídající vyššímu stupni hydrolyzy. Pro kondenzaci můžeme uvést dva hlavní případy: poměr $R \ll 4$ bude podporovat kondenzaci pomocí dealkoholýzy, zatímco poměr $R \gg 4$ povede ke kondenzaci dehydratací. Přebytečná voda ovšem způsobuje depolymeraci hydrolyzou.

c) Vliv rozpouštědla

Vliv rozpouštědla byl studován v případech, kdy jsou do systému přidávány látky používané k řízení sušení (DCCA – drying control chemical agents) jako společná rozpouštědla k alkoholu, aby se usnadnilo rychlé vysušení monolitického gelu [A23].

U rozpouštědel jsou důležité dvě vlastnosti :

- Jejich polarita, která určuje schopnost solvatovat polární nebo nepolární částice

- Přítomnost volného protonu. Tento parametr určuje, jestli se bude lépe solvatovat kation nebo anion a jestli se rozpouštědlo zúčastní nebo nezúčastní disociačních reakcí (alkoholýzy, hydrolýzy).

Nejčastěji používaným činidlem pro řízené sušení je formamid [A2]. Tato látka nejenže napomáhá připravovat monolity matrice bez prasklin, ale rovněž zásadním způsobem urychluje kondenzaci a tím pádem i gelaci (čas gelace je až 10x kratší než u sol-gel systémů bez formamidu). Pomocí in-situ infračervené spektroskopie [B1] bylo námi zjištěno, že formamid aktivně vystupuje v reakčním mechanismu hydrolýzy i kondenzace. V další naší studii [B2] byl potom popsán vliv formamidu na stupeň zesílení v matrici SiO_2 .

Nanostrukturní oxid železitý připravovaný pomocí metody sol-gel

Magnetické vlastnosti materiálů se velmi liší v závislosti na velikosti částic [A24].

Pro mikro- a nano- měřítko se hlavní změny týkají struktury domén a stěn. Existence magnetických domén má svůj původ v minimalizaci magnetostatické energie. Tloušťka stěn oddělující tyto oblasti závisí na několika faktorech, především na magnetokrystalové anizotropii. Pro vysoce anizotropní magnetické materiály je velikost stěn okolo 20 nm. U magneticky měkkých materiálů je tato tloušťka stěny větší. Pod určitou kritickou velikostí jsou magnetické materiály monodoménové. Tato kritická velikost závisí na konstantě magnetické anizotropie K , magnetizaci M a tvaru částic. U monodoménových částic je koercitivní pole H_C , které odpovídá poli potřebnému pro obrácení magnetického momentu, rovno K/M , zatímco pro polydoménové materiály může být výrazně nižší. Tato hodnota H_C je důležitá pro magnetický záznam, kde informační jednotka - bit - odpovídá buď monodoménové částici, nebo velikosti jedné domény v objemovém materiálu. První uvedený případ (monodoménové částice) umožňuje vyšší hustotu záznamu, ale představuje problémy, které jsou dány interakcemi mezi částicemi, zatímco druhý uvedený případ (více domén v objemovém materiálu) je charakteristický širokou distribucí velikosti částic, což způsobuje nehomogenity magnetických vlastností.

Pokud se objem částic ještě více zmenší tak, že se energie magnetické anizotropie blíží tepelné energii, potom má magnetický moment nezanedbatelnou pravděpodobnost, že překoná energetickou bariéru a bude relaxovat. Tento konkrétní stav se nazývá superparamagnetismus. Při nízkých teplotách, kdy je tepelná energie nízká, jsou magnetické vlastnosti kvazistatické a jsou silně ovlivněny povrchovými magnetickými stavy malých částic, protože poměr povrch/objem se stává důležitým parametrem (například pro částice o velikosti 4 nm odpovídá přibližně hodnotě 0,4).

První technologie pro přípravu nanokompozitů byly založeny na následujícím postupu. Nejprve se samostatně připravily částice depozicí, metodou rozprašování, pyrolýzou nebo chemickými reakcemi. Takto připravené částice pak byly pokryty ochrannou vrstvou nebo zabudovány do polymerní matrice, aby se zabránilo nežádoucím interakcím. Postupně se zde ale začala uplatňovat metoda sol-gel, která se využívala pro přípravu anorganické matrice. Nejčastěji používanou matricí byla amorfní matrice SiO_2 , hlavně kvůli relativně jednoduché přípravě a pro její diamagnetismus. Tyto anorganické magnetické nanokompozity se připravovaly dvoustupňově, nejprve se připravily nanočástice, které se následně dispergovaly v solu SiO_2 a po gelaci a následném tepelném zpracování vznikl výsledný nanokompozit [A25].

Náš příspěvek k tomuto výzkumu spočíval v tom, že jsme zjistili, že se nejjednodušší nanokompozit $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ dá připravit jednokrokovou syntézou sol-gel. Při této přípravě se využilo skutečnosti, že neexistují silikáty trojmocného železa a pokud se Fe(III) nachází dispergované v matrici SiO_2 , tak při překročení teploty difuzního toku dochází k separaci fází SiO_2 a Fe_2O_3 . Difuze v pevné fázi je velice pomalá, takže růst nanokrystalů Fe_2O_3 v matrici se dá řídit teplotou a dobou žhánání (řádově hodiny). Tímto způsobem byly připraveny nanočástice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v matrici oxidu křemičitého [B3]. Pro přípravu porézní silikátové matrice byla použita konvenční kyselá hydrolyza a polykondenzace tetraethoxysilanu (TEOS). V počátečním alkoholovém roztoku TEOS byl homogenně rozpuštěn dusičnan železitý. Po gelaci a sušení byl xerogel tepelně zpracován na vzduchu při různých teplotách v rozmezí 700 - 900 ° C. Vznikly monokrystalické nanočástice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o velikosti v rozmezí 5 - 10 nm, které byly pozorovány pomocí HR TEM. Ve vzorcích zahřívaných nad 880 °C, bylo zjištěno ferrimagnetické chování při pokojové teplotě. Tato práce měla zásadní význam v tom, že ukázala, že v nanorozměrech neplatí fyzikálně-chemické vlastnosti známé u objemových analogů. V objemových vzorcích s velikostí částic nad 1 μm je při teplotě nad 500 °C stabilní

pouze α -fáze oxidu železitého – hematit. Výše uvedená práce [B3] ukázala do té doby nepozorovanou vysokoteplotní stabilizaci γ -fáze Fe_2O_3 .

V další práci, ve které byl k přípravě nanokompozitů $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v křemičité matici použit tetramethoxysilan (TMOS), jsme připravili vzorky s různými poměry Fe/Si (2, 5, 10 a 20%) [B4]. Získané gely byly kalcinovány při teplotě mezi $600\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Magnetická měření provedená na vibračním magnetometru ukázala, že superparamagnetické nanočástice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se začínají formovat již od $700\text{ }^\circ\text{C}$, což bylo potvrzeno pomocí rtg. práškové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie. Pro všechny studované koncentrace platilo, že velikost částic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se zvyšuje s kalcinační teplotou až do maximální průměrné hodnoty 40 \AA . Toto maximum bylo dosaženo při $900\text{ }^\circ\text{C}$. Kalcinace při vyšších teplotách vedla k degradaci fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ za vzniku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tento jev byl doprovázen poklesem saturační magnetizace.

Další naše práce se zabývala podrobnějším studiem fyzikálních vlastností nanokompozitu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [B5]. Magnetické nanokompozity $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ byly připraveny jedнокrokovou metodou sol-gel kyselou hydrolyzou TEOSu v přítomnosti železitých solí rozpuštěných v methanolu. Po gelaci a sušení vznikly transparentní vzorky (bločky) které byly po žíhání při různých teplotách charakterizovány pomocí HR TEM. Průměrná velikost částic byla v rozmezí 2-10 nm a závisela na koncentraci Fe a teplotě žíhání. Magnetická měření ukázala buď feromagnetické nebo superparamagnetické chování, které lze vysvětlit velikostí částic. Závislost magnetického chování na velikosti částic byla také studována pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Vzorky, ve kterých byla velikost částic Fe_2O_3 asi 10 nm vykazovaly při pokojové teplotě magnetické štěpení (sextet), zatímco menší částice (2-3 nm) vykazovaly toto rozštěpení pouze při teplotě kapalného hélia. Na těchto vzorcích byly rovněž měřeny optomagnetické vlastnosti a vzorky vykazovaly Kerrův jev.

Další rozvoj studia nanokompozitů $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nastal po té, co bylo zjištěno, že opatrným zahříváním fáze $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v matici SiO_2 nevzniká hned α -fáze Fe_2O_3 , ale vytvoří se

další přechodová metastabilní fáze ε -Fe₂O₃. [B6]. Epsilon fáze Fe₂O₃ nevzniká v částicích větších než 100 nm, je tudíž omezena pouze na nanokrystaly. Tato naše publikace zároveň ukázala významnou roli Mössbauerovy spektroskopie pro studium magnetických a strukturních vlastností oxidů železa. Byly měřeny teplotní závislosti hodnot hyperjemných polí B_{hf}.

Fáze epsilon se navíc nedá prakticky připravit v čistém stavu, téměř vždy je doprovázená fází β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ nebo α -Fe₂O₃. Záleží na podmínkách přípravy, hlavně na teplotě a době žhání, jaký bude poměr mezi jednotlivými fázemi. V naší práci [B7], která vznikla ve spolupráci s rumunskými kolegy byl studován vliv přídavku kyseliny octové v kroku hydrolyzy na výsledné fázové složení. Bylo zjištěno, že tento přídavek má příznivý vliv na tvorbu ε -Fe₂O₃. V další naší práci [B8], která vznikla rovněž z této spolupráce, byl měněn poměr Fe:Si a u výsledných kompozitů byl studován poměr jednotlivých fází oxidu železitého. Vyšší obsah železa vůči oxidu křemičitému vede k preferenční tvorbě stabilní fáze α -Fe₂O₃.

V roce 2004 byly publikovány podrobné studie zaměřené na výjimečné magnetické vlastnosti ε -Fe₂O₃ [A18, B9, B10]. Tento materiál se stal středem pozornosti díky velmi vysokému koercitivnímu poli při pokojové teplotě, které dosahovalo hodnot okolo 2 T. Tak vysoká hodnota koercitivního pole byla vůbec poprvé naměřena na sloučenině, která neobsahovala f-prvek. V první práci se španělskými kolegy [B9] byl pouze naměřen tento efekt pomocí měření magnetizace v závislosti na aplikovaném magnetickém poli. Druhá rozsáhlejší práce s francouzskými kolegy [B10] byla zaměřena na interpretaci těchto neobvyklých magnetických vlastností. Fáze ε -Fe₂O₃ byla získána tepelným rozkladem yttrito-železitého granátu v matici SiO₂ při 300 °C ve vakuu s následným žháním při 1000 °C po dobu až 10 h na vzduchu a přičemž byl využit formamid jako modifikátor. Struktura této fáze je teplotně nezávislá, jak bylo zjištěno pomocí neutronové a práškové difrakce. Tato struktura

má strukturní motiv sloučenin $MM'O_3$, která se vyznačuje složitými magnetickými vlastnostmi se dvěma přechody: jeden je při 480 K z paramagnetického stavu (P) do nakloněného antiferromagnetického stavu (CAF1) a druhý při cca. 110 K z nakloněného antiferromagnetického stavu (CAF1) na druhý nakloněný antiferromagnetický stav (CAF2), který má menší výsledný magnetický moment. Tento přechod se podobá Morinovu přechodu pro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ při 260 K. Magnetizace vykazuje neobvyklou závislost na historii magnetického pole: má rozvětvení pod 100 K, pokud se pole aplikuje při nízkých teplotách po chlazení v nulovém poli. Pokud je pole aplikováno při vysokých teplotách, tak se toto rozvětvení objevuje nad 150 K. Magnetická tvrdost sloučeniny se nejprve při poklesu teploty z 300 na 200 K mírně zvyšuje, pak drasticky klesne na nulu při 100 K a dále se zvyšuje při poklesu teploty na 2 K. Koercitivní pole dosahuje neočekávané a zcela výjimečné hodnoty 22 kOe při teplotě 200 K. Přechod AF1-AF2 je doprovázen ostrými píky jak v reálné tak i v imaginární komponentě střídavé susceptibility. Mössbauerova spektra jsou kolem přechodu AF1-AF2 charakterizována změnou hyperjemného pole komponenty, která odpovídá tetraedrické poloze Fe, o cca. 40%, což naznačuje změnu geometrie.

Naše navazující práce [B11] se zabývá podrobnějším studiem magnetických vlastností hlavně pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Tato metoda je schopna rozlišit magnetické momenty individuálních podmříží. Byla studována závislost směru a velikosti vektoru hyperjemného pole B_{hf} jednotlivých podmříží na teplotě a na vnějším magnetickém poli. Analýza Mössbauerových spekter v nulovém aplikovaném poli při různých teplotách ukazuje diskontinuitu hyperjemného pole kolem 120 K. V aplikovanému poli byly identifikovány čtyři různé magnetické podmříže, kterým byly přiděleny směry jejich momentů. Momenty obou dvojic podmříží jsou antiparalelní a kolineární při 160 K, zatímco při teplotě 4,2 K spolu svírají pravý úhel.

Další pokrok v přípravě nanokompozitů $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ spočíval v aplikaci nové metody pro přípravu vzorků s vysokou koncentrací Fe_2O_3 v matrici SiO_2 [B12]. Tato elegantní metoda je založena na jediné molekule, která je společná pro oba prekurzory, jak nanočástic tak i matrice a slouží jako "cihla", ze které se pak postaví celý nanokompozitní materiál. Další výhodou této metody přípravy je to, že kovové ionty jsou zcela obklopeny organickou vrstvou, která maskuje jejich vlastnosti a zabraňuje separaci iontů stejného prvku v případě více než jednoho kovového prvku. Navíc se zlepšuje distribuce jednotlivých prvků tím, že je zabudován prekurzor matrice a nanočástic do jedné molekuly, při čemž se zabrání nehomogenitám v rozložení jednotlivých molekul v xerogelu způsobené různými vlastnostmi organických a anorganických molekul. Pomocí této metody se nám podařilo připravit téměř čistou fázi $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bez přítomnosti ostatních fází oxidu železitého.

Interpretace magnetických vlastností fáze $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ není v současnosti stále dořešena. K objasnění chování magnetických vlastností se nyní používají velké evropské instalace založené na rozptylu neutronů (ILL Grenoble) nebo rtg fotonů (ESRF Grenoble, ANKA Karlsruhe, atd.).

Nanokompozity a nanočástice feritů

Obecně lze říci, že ferity jsou směsné oxidy Fe_2O_3 s jiným kovovým oxidem (Me_2O , MeO , Me_2O_3). Mohou mít různé struktury (spinel, granát, perovskit, hexaferrite) a jsou studovány pro své zajímavé magnetické vlastnosti.

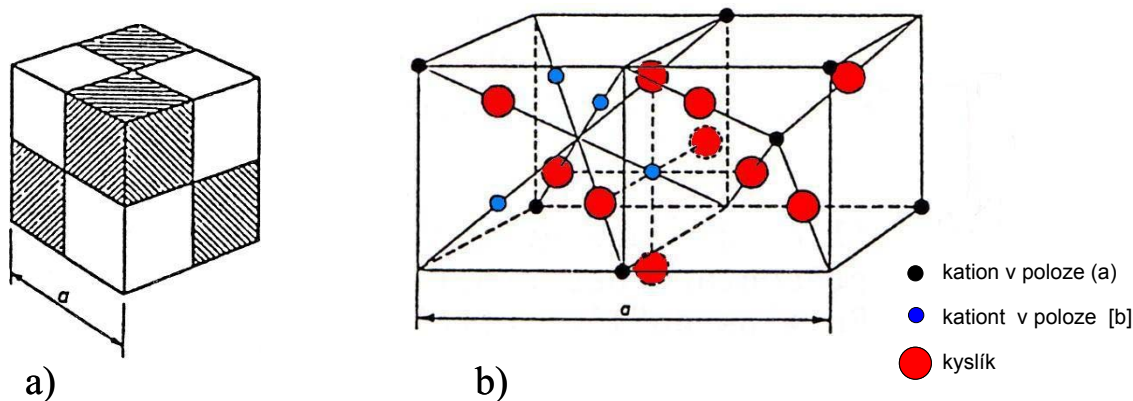
Všeobecně se předpokládá, že práce Hilperta [A26], která vyšla v Německu v roce 1909, byla první systematická studie o vztahu mezi chemickými a magnetickými vlastnostmi různých binárních oxidů železa obecného chemického složení MeFe_2O_4 , kde Me představuje dvojmocný kov. V té době Hilpert připravil několik feritů a také studoval fázové diagramy feritů. Dvacet let po původní práci Hilperta se začal Forestier [A27] ve Francii zajímat o chemické a magnetické vlastnosti feritů. Od té doby jsou k dispozici kvantitativní informace o nasycené magnetizaci a o Curieově teplotě feritů.

Spinely

V spinelech MeFe_2O_4 umožňuje volba Me^{2+} mezi dvojmocnými kationty ladit magnetické vlastnosti, jako jsou magnetizace nebo anizotropie. Spinely tak slouží jako studijní materiál pro základní výzkum magnetismu malých částic, které jsou aplikovatelné třeba pro lékařské účely.

Struktura spinelu je pojmenována po minerálu MgAl_2O_4 . Poprvé byla popsána Braggem [A28] a Nishikawou [A29] v roce 1915. Tyto sloučeniny mají obecný chemický vzorec $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, kde A a B představují kationty a O kyslíkový aniont. Krystalizují v krychlové soustavě, která se vyznačuje prostorovou grupou $\text{Fd}3\text{m}$. Základní buňka obsahuje 8 vzorcových jednotek AB_2O_4 . Celkem 32 kyslíkových aniontů tvoří plošně centrovanou kubickou mříž, kde lze najít dva typy kationtových poloh: 64 tetraedrických neboli (A)-poloh, z nichž je pouze 1/8 obsazená (8 poloh), a 32 oktaedrických neboli [B]-poloh, z nichž je

obsazena 1/2 (16 poloh). Z krystalografické hlediska, může být obecný vzorec spinelu napsán jako $(A)_8[B]_{16}O_{32}$.



Obrázek: Schéma distribuce iontů v inverzním spinelu; a) symbolická ilustrace základní buňky spinelu; b) Detailní obrázek poloh atomů ve dvou oktantech spinelové struktury.

Příprava nanokompozitů $MeFe_2O_4@SiO_2$ je spojena s jednou nepříznivou okolností a tou je tvorba křemičitanů dvojmocných kationů Me. Na druhé straně neexistuje křemičitan Fe^{3+} . Navíc oxid železitý a oxid křemičitý netvoří tuhý roztok, tyto dvě fáze mají tendenci se separovat. Nicméně při přípravách nanokompozitů $MeFe_2O_4/SiO_2$ bylo zjištěno, že k tvorbě křemičitanů Me nedochází a že většina dvojmocných kationtů preferenčně tvoří spinelovou strukturu feritů.

První z řady publikací na toto téma se zabývá nanokompozity $ZnFe_2O_4/SiO_2$ a $CdFe_2O_4/SiO_2$ připravené metodou sol-gel [B13]. I přes kyselou povahu matrice SiO_2 se v nanokompozitu vytvoří spinelová fáze $ZnFe_2O_4$ a tato fáze je stabilní až do teploty 1100 °C. V druhém systému byla prokázána tvorba $CdFe_2O_4$ v matrici SiO_2 pomocí rentgenové difrakce a Mössbauerovy spektroskopie, ale tato fáze rozkládá a při 1100°C již není v systému přítomna. Typ dvojmocného kationtu také významně ovlivňuje krystalizaci matrice amorfního oxidu

křemičitého. V přítomnosti kadmia probíhá krystalizace při teplotě 900°C a vede k fázím křemene a kristobalitu.

V další práci jsou studovány fázové poměry a fyzikální vlastnosti (hlavně magnetické) v nanokompozitech $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ a $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ [B14]. Studium pomocí HR TEM odhalilo nanokrystaly s velikostí v rozsahu 2 - 25 nm. Magnetická měření ukázala superparamagnetické chování vzorků žíhaných při nižší teplotě (800°C) a ferrimagnetické chování u vzorků žíhaných na vyšší teplotu (900, 1000°C). Složení výsledné fáze žíhaných vzorků záviselo na podmínkách přípravy. Vzorky zahříváné až do 300°C ve vakuu a pak následně zahříváné až na 800°C nebo 900°C neobsahují hematit (nejstabilnější fáze při vyšších teplotách). Naopak, vzorky zahříváné na 1000 °C nebo 1250 °C vykazovaly určitý obsah hematitu.

Dalším studovaným nanokompozitním systémem připraveným metodou sol-gel byl $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ [B15]. Vzorky byly charakterizovány pomocí práškové rentgenové difrakce, HR TEM, magnetických měření, a Mössbauerovou spektroskopie. Spinelová fáze CuFe_2O_4 byla stabilní až do teploty 1100 °C. Přítomnost kationtů Cu^{2+} významně ovlivňovala krystalizaci amorfního matrice oxidu křemičitého. Krystalizace začíná při teplotě 1000 °C a při 1100 °C je již matrice úplně překryštalizovaná na kristobalit. Magnetickými měřeními bylo zjištěno, že spinelová struktura feritu měďnatého má smíšený charakter. Vypočtená saturační magnetizace je v souladu s přibližnou distribucí Cu a Fe v tetraedrických a oktaedrických polohách odpovídající vzorci $(\text{Fe}_{0,87}\text{Cu}_{0,13})[\text{Fe}_{1,13}\text{Cu}_{0,87}]\text{O}_4$.

Nanočástice CoFe_2O_4 v systému $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ byly dále předmětem podrobnějšího studia publikovaného v *Advanced Materials* [B16]. U těchto nanočástic s velikostí 12 nm byla totiž poprvé v historii pozorována nezvykle vysoká magnetická tvrdost CoFe_2O_4 (koercivita okolo 2 T při 2 K), která byla předtím předpovězena pouze teoreticky. V této práci jsou uvedeny

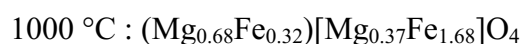
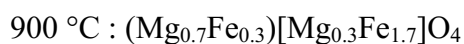
rovněž podrobné charakterizace magnetického chování vzorku pomocí měření ZFC-FC (Zero-field cooling, Field cooling).

Další podrobnosti o syntéze a charakterizaci nanočástic CoFe_2O_4 v amorfní matrici SiO_2 připravených metodou sol-gel byly publikovány v Journal of Applied Physics [B17]. Bylo zde prezentováno rozšířené studium magnetizace těchto materiálů. Všechny připravené vzorky (žíháné na 800 až 1100 °C) vykazovaly superparamagnetické chování, přičemž hodnoty teploty blokace rostly s rostoucí velikostí částic. Ze studia dynamických magnetických měření (ac-susceptibility) bylo zjištěno, že systém je kompatibilní s modelem neinteragujících náhodně orientovaných monodoménových částic.

Metoda sol-gel není jedinou metodou pro přípravu nanostrukturních materiálů. Pro přípravu čistých nanočástic se s úspěchem používá i mikroemulzní metoda. Připraví se koloidní systém obsahující micely o nanometrické velikosti, ve kterých je prekursor výsledného materiálu např. ve formě dodecylsulfátů kationtů přechodných kovů (v našem případě kobaltnatého a železitého). Přidáním bazického činidla pak dojde k tvorbě oxidických nanočástic. Takto byl připraven nanometrický CoFe_2O_4 [B18], u kterého bylo pozorováno super-feromagnetické chování.

Pomocí mikroemulzní metody - hydrolytickým rozkladem smíšeného alkoxidu - byl připraven i další spinel - ferit hořečnatý [B19]. Tento materiál byl charakterizován pomocí práškové rtg. difrakce, vysokorozlišovací transmisní elektronovou mikroskopií, Mössbauerovou spektroskopií a magnetickými měřeními. Rentgenová difrakce a Mössbauerova spektroskopie potvrdila přítomnost čisté spinelové fáze. Velikosti částic byly vypočteny z rozšíření píků rentgenové difrakce pomocí Scherrerovy rovnice a jejich velikost byla stanovena na 31-38 nm. Magnetická měření tohoto materiálu odhalila feromagnetické vlastnosti, zatímco objemový materiál vykazuje antiferomagnetické uspořádání. To vedlo k závěru, že ve struktuře vlivem velikosti částic došlo k přeuspořádání kationtů a nanometrický ferit

hořečnatý má smíšený charakter. To bylo potvrzeno pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Strukturální vzorec MgFe_2O_4 se obvykle píše jako $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$, kde kulaté a hranaté závorky označují respektive tetraedrické (A) a oktaedrické [B] polohy, a kde x představuje stupeň inverze. Pro různé vzorky žíhané při různých teplotách byl tak stanoven strukturální vzorec:



U nanočástic připravených mikroemulzní metodou je většinou nutné dodatečné vyžhání při vyšší teplotě, aby se odstranily organické zbytky. Tím ovšem dochází k aglomeraci částic a vytvoření agregátů. Magnetické nanočástice s úzkou distribucí velikosti (tj. monodisperzní částice) se dají připravit rozkladem organických prekurzorů. Tato metoda spočívá v dekompozici organokovové prekurzoru ve vysokovroucím organickém rozpouštědle při teplotách do asi $300\text{ }^\circ\text{C}$. Nejčastěji připravované nanokrystaly jsou Fe_3O_4 (v důsledku jeho nízké toxicity při možných biologických aplikacích) a další ferity MFe_2O_4 (kde $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{atd.}$).

Strategie vedoucí k částicím majícím úzkou distribuci velikosti zahrnují např.:

- rozklad kovových acetylacetonátů v přítomnosti hexadekandiolu v difenyletheru (bod varu $265\text{ }^\circ\text{C}$) nebo dibenzyletheru (bod varu $265\text{ }^\circ\text{C}$)
- syntéza CoFe_2O_4 rozkladem oleátů Fe a Co v oktadecenu s řízenou rychlostí ohřevu

Takto připravené izolované nanočástice často vykazují zajímavé magnetické vlastnosti, jako je nulový „surface spin canting (sklopení povrchových spinů), jak bylo zjištěno pomocí Mössbauerovy spektroskopie [B20].

Přestože metoda rozklad organických prekurzorů vede k částicím s velmi dobrou distribucí velikostí, má několik nevýhod: komplikovanou aparaturu pro reakci, nutnost práce v inertní

atmosféře, řízení teploty a příprava prekurzoru. Výsledný produkt obsahuje vysokovroucí organické rozpouštědla a jiné toxické vedlejší produkty, které se obtížně odstraňují, v případě, že částice mají být použity v biomedicínských aplikacích. Některé z těchto problémů lze řešit hydrotermální metodou. Směs kovových solí mastné kyseliny, ethanol a voda se uzavře v autoklávu a zahřeje se na teplotu v rozmezí 150 – 250 °C. Tato metoda je velmi obecná a může být použita pro syntézu různých nanokrystalů. Takto byly připraveny téměř monodisperzní, dobře krystalické superparamagnetické nanočástice CoFe_2O_4 o průměru 6 nm [B21]. Tyto nanočástice byly syntetizovány v systému: kyselina olejová, voda, pentanol při 180 °C. Takto připravené částice byly hydrofobní v důsledku vrstvy kyseliny olejové na jejich povrchu. Další modifikace pomocí kyseliny dimerkaptojantarové vedla k částicím dispergovatelným ve vodě s hydrodynamickým průměrem 20 nm.

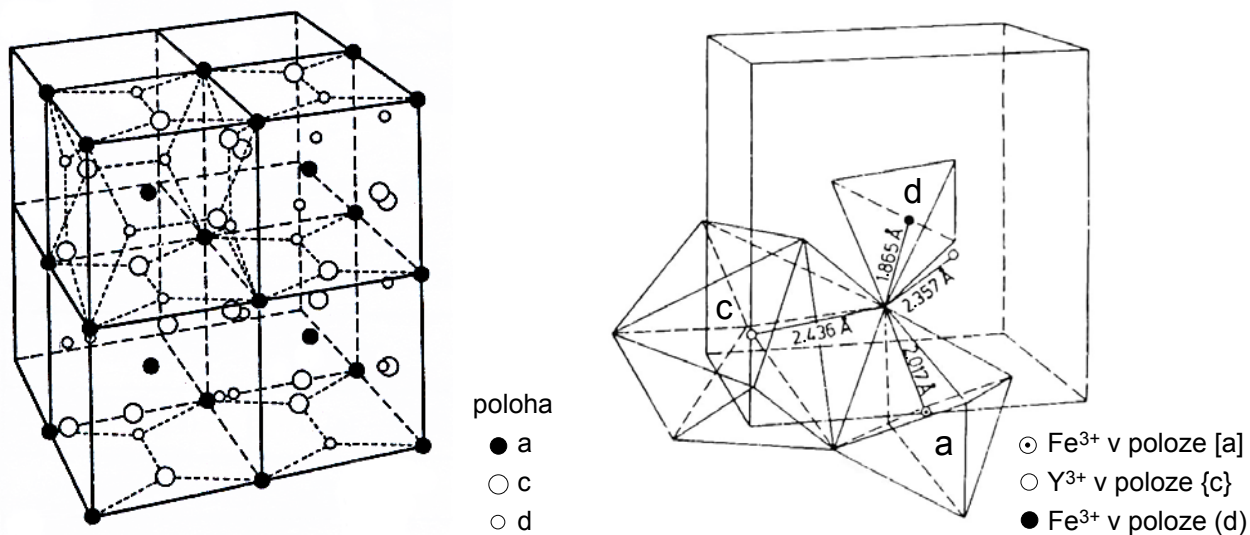
Granáty

Přírodní granáty patří k rozšířenému typu minerálů obecného složení vyjádřeného chemickým vzorcem $\text{Me}_3^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{Si}_3^{4+}\text{O}_{12}^{2-}$ a krystalizujících v krychlové soustavě. Poměrně složitá krystalová struktura granátu byla objasněna Menzerem [A30] v roce 1925 jako vůbec první krystalová struktura křemičitanu. Tyto křemičitanové granáty budily pouze malý zájem vědců. Situace se změnila, když byla objevena nová třída sloučenin, která měla stejnou krystalovou strukturu - ferimagnetické granáty.

V roce 1951 Yoder a Keith [A31] přišli na možnost nahradit dvojmocný a čtyřmocný kationt dvěma trojmocnými a tak syntetizovali sloučeninu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. V roce 1956 Bertaut, Forrat, Pauthenet, a Néel v Grenoblu [A32, A33, A34] popsali ferrimagnetické granáty $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Menzer pomocí strukturní analýzy určil, že granát patří do prostorové grupy Ia3d. Granátová struktura se vyznačuje velmi vysokou úrovní symetrie. Existuje několik kombinací iontů, které jsou omezeny jen iontovým poloměrem kationu a rovnováhou náboje.

Prototypem ferrimagnetického železitého granátu je yttrito-železitý granát $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) se vzorcem $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$, kde závorky ukazují na obsazení krystalografických poloh třemi možnými kationty: dodekaedrická neboli $\{c\}$ poloha, oktaedrická neboli $[a]$ poloha, a tetraedrická neboli (d) poloha.



Obrázek: a) Uspořádání kationtů v YIG ve čtyřech oktantech základní buňky
b) Uspořádání poloh $[a]$ -, $\{c\}$ - and (d) v centrech oktaedru, dodekaedru a tetraedru, resp.

Ferity s granátovou strukturou se ocitly v centru pozornosti jako materiály vykazující magnetooptické vlastnosti. Tyto typy materiálů stáčí rovinu polarizovaného světla v závislosti na přítomnosti magnetického pole. V závislosti na tom, zdali se jedná o měření v průchodu světla nebo v jeho odrazu hovoříme respektive o Faradayově rotaci nebo o Kerrově jevu. Nanokrystalické objemové materiály se však potýkají s problémem nedostatečné transparence pro využití Faradayova jevu. Jedno z možných řešení tohoto problému spočívá v přípravě nanokompozitu s diamagnetickou transparentní maticí (např. SiO_2) s aktivním materiálem vykazujícím optomagnetické vlastnosti, jehož velikost nanočástic bude menší než

1/10 vlnové délky použitého světla, čímž by nedocházelo k rozptylu světla na opticky heterogenních strukturách.

Pomocí klasické metody sol-gel byl připraven nanokompozit obsahující $Y_3Fe_5O_{12}$ v matici SiO_2 [B22]. Při tomto způsobu přípravy se nicméně nepodařilo připravit čistý nanokompozit YIG/ SiO_2 , granátová fáze YIG byla vždy doprovázená fázemi $\epsilon-Fe_2O_3$ a/nebo $\alpha-Fe_2O_3$. Tyto vedlejší nechtěné fáze vznikaly reakcí YIG s maticí SiO_2 , což vedlo ke vzniku křemičitanu yttritího a oxidu železitího. Složení výsledného produktu velice silně záviselo na podmínkách v raných stádiích přípravy (do teploty $300^\circ C$). V důsledku velmi malých krystalů (nanometrické částice) byla pouze Mössbauerova spektroskopie schopna poskytnout data pro uspokojivou interpretaci. V případě vzorků připravovaných za použití modifikátoru (formamid) a zpracovávaných do $300^\circ C$ ve vakuu, již následné žíhání na teplotu $900^\circ C$ vedlo k feromagnetickému chování při pokojové teplotě, zatímco identicky připravované vzorky avšak žíhané pouze na $800^\circ C$ vykazovaly feromagnetické chování pouze při teplotě 10 K (teplota blokace byla pod pokojovou teplotou). Zpracovávání ve vakuu do $300^\circ C$ má zásadní vliv na fázové složení. Vzorky žíhané ve vakuu vykazovaly přítomnost metastabilních fází ($\epsilon-Fe_2O_3$, a $Y_3Fe_5O_{12}$) v systému YIG/ SiO_2 . Vzorky žíhané při atmosférickém tlaku do $300^\circ C$ obsahovaly hlavně $\alpha-Fe_2O_3$. Modifikátor (formamid) měl na fázové složení pouze sekundární vliv. Přítomnost modifikátoru vedla v případě vakuově zpracovávaných vzorků ke vzorkům bez $\alpha-Fe_2O_3$ až do teploty žíhání $1000^\circ C$.

Další práce prokázala možnost přípravy stabilního solu z roztoků obsahujících bismut, yttrium a železo, z kterého se potom dají připravit granátové fáze žíháním při nízkých teplotách [B23]. Dvě různé metody sol-gel byly použity pro přípravu čistých yttrito-železitých granátů a $Y_3Fe_5O_{12}$ substituovaných bismutem s magnetooptickými vlastnostmi pro studium magnetooptických vlastností. První používala jako výchozí sloučeninu iso-butoxid železitý, iso-propoxid yttritý a 2-methoxyethoxybismuth v roztoku isopropanolu. Druhá metoda

spočívala v přípravě rozpustných propionátů příslušných kationtů a v následné gelaci těchto solí. Byly připravovány vrstvy na křemenné podložce pomocí metod dip-coating a spin-coating. Teplotní vývoj fází se studoval pomocí práškové rentgenové difrakční fázové analýzy a rovněž se měřily magnetizace produktů tepelného rozkladu gelu. Magnetooptické vlastnosti se studovaly měřením závislosti úhlu Faradayovy rotace na vlnové délce světla. Tyto postupy se ukázaly jako slibné pro přípravu levných magneto-optických záznamových médií.

Závěr

Výše uvedené příklady ukázaly, že pro přípravu nanostrukturálních magnetických feritů se dají volit různé strategie přípravy. Jedna cesta spočívá v přípravě nanokompozitního materiálu, ve kterém jsou zabudovány nanokrystaly aktivní sloučeniny. Pevné zakotvení těchto nanočástic v diamagnetické matici zabraňuje jejich agregaci, takže lze na těchto systémech studovat magnetické vlastnosti bez mezičásticových interakcí. Jako nejvhodnější matrice v těchto systémech se ukázal SiO_2 . Porézní matici SiO_2 lze pohodlně připravit metodou sol-gel, její vlastnosti lze modifikovat různými parametry, jako jsou typ rozpouštědla, pH, typ katalyzátoru, atd. Tato matrice rovněž posloužila jako „mikroreaktor“, ve kterém se podařilo připravit jednak metastabilní nanometrické fáze oxidu železitého ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a jednak spinelové ferity, které vykazovaly mimořádné magnetické vlastnosti (koercivitu větší než 2 T).

Amorfní SiO_2 připravený metodou sol-gel je rovněž vhodný jako matrice i pro nanočástice feritů se strukturou granátů. Takto připravené nanokompozity byly transparentní a vykazovaly magnetooptické vlastnosti, stáčení roviny polarizovaného světla (Faradayovu rotaci).

Literatura

Použitá literatura je rozdělena na dvě části. Citace [A] označují odkazy na práce jiných autorů, zatímco citace [B] označují vlastní práce autora (D. Nižňanský).

- [A1] W.F. Smith; *Principles of Materials Science Engineering*, (McGraw Hill Book Company, Singapore, **1986**).
- [A2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic Press, San Diego, **1990**)
- [A3] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, **1845**, *15*, 319.
- [A4] W. Geffcken a E. Berger, German Patent 736 411 (May, **1939**)
- [A5] C. B. Hurd, *Chem. Rev.*, **1938**, *22*, 403
- [A6] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1956** *39*[4], 145
- [A7] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1969** *52*[6], 344
- [A8] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **1975** *10*, 1856
- [A9] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **1977** *12*, 1203
- [A10] M. Yamane, A. Shinji a T. Sakaino, *J. Mater. Sci.*, **1978**, *13*, 865
- [A11]. C. M. Bagnall a J. Zarzycki, in "Sol-Gel Optics", eds. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, SPIE Proceeding **1990**, *1328*, 108
- [A12] N. Tohge, M. Asuka a T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *147-148*, 652
- [A13] J. L. Coffey, G. Beauchamp a T. W. Zerda, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *142*, 208
- [A14] M. Nogami, K. Nagasaka a K. Kotani, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, *126*, 87
- [A15] M. Nogami, K. Nagasaka a M. Takata, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, *122*, 101
- [A16] T. Rajh, M. I. Vucemilovic, N. M. Dimitrijevic, O. I. Micic a A. J. Nozik, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *143*, 305
- [A17] M. Nogami, N. Asuha, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, *12*, 1705
- [A18] Jin, J.; Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 48.
- [A19] C. J. Brinker, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **1988**, *9*(9 – 10), 1103
- [A20] H. Dislich, *J. Non-Cryst. Solids*, **1983**, *57*, 371
- [A21] J. Livage, "Synthèse minérale par voie sol-gel", *Les Matériaux: présent et futur*, ouvrage collectif, Rhône - Poulenc éditeur, **1990**)
- [A22] W. Stöber, A. Fink, a E. Bohn, *J. Coll. and Int. Sci.* **1968**, *26*, 62

-
- [A23] L. L. Hench, G. Orcel a J. L. Nogues, v "Better Ceramic through Chemistry II, eds C. J. Brinker, D. E. Clark a D. R. Ulrich, Mat. Res. Soc., Pittsburgh, **1986**, str. 35).
- [A24] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press, Cambridge, Velká Británie **2010**, ISBN:9780521816144
- [A25] J. P. Jolivet, R. Massart a J. M. Fruchart, Nouv. J. Chim., **1983**, 7, 325.
- [A26] S. Hilpert; Ber. Deut. Chem. Ges. Band, **1909**, 2(42), 2248.
- [A27] H. Forestier; Ann. de Chim. 10^e série, **1928**, 9, 316.
- [A28] W. H. Bragg; Nature, **1915**, 95, 561.
- [A29] S. Nishikawa; Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., **1915**, 8, 199.
- [A30] G. Menzer; Centralbl. Min [A], **1925**, 344.
- [A31] H.S. Yoder and M.L. Keith; Amer. Mineralog., **1951**, 36, 519.
- [A32] F. Bertaut, F. Forrat; Compt. Rend., **1956**, 242, 382.
- [A33] L. Néel, F. Bertaut, F. Forrat, a R. Pauthenet; Izv. Akad. Nauk SSSR, **1957**, 21, 904.
- [A34] F. Bertaut and R. Pauthenet; Proc. IEE (London), **1956**, 104B, *Suppl. No. 4*, 261.

Vlastní práce autora. Číslo u písmene B odpovídá současně i číslu přílohy

[B1] D. Niznansky and J. L. Rehspringer, "Infrared Study of SiO₂ Sol to Gel Evolution and Gel Aging" *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, *180*, 191

.....
[B2] N. Viart, D. Niznansky and J.L. Rehspringer "Structural Evolution of a Formamide Modified Sol - Spectroscopic Study", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1997**, *8*, 183

.....
[B3] (D. Niznansky, J. L. Rehspringer and M. Drillon, "Preparation of Magnetic Nanoparticles (γ -Fe₂O₃) in the Silica Matrix", *IEEE Transactions on Magnetism*, **1994**, *30*, 821).

.....
[B4] Viart, D. Niznansky and J.L. Rehspringer, "Magnetic Study of SiO₂/Gamma-Fe₂O₃ Nanocomposites Prepared by the Sol-Gel Method " *Journal de Physique IV*, **1997**, *7(C1)*, 555

.....
[B5] D. Niznansky, N. Viart and J. L. Rehspringer, "Nanocomposites Fe₂O₃/SiO₂ - Preparation by Sol-Gel Method and Physical Properties", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1997**, *8*, 615

.....
[B6] J.L. Dormann, N. Viart, J.L. Rehspringer, A. Ezzir and D. Niznansky, „Magnetic properties of Fe₂O₃ particles prepared by sol-gel method“, *Hyperfine Interactions* **112** (1998) 89-92)

.....
[B7] M. Popovici, K. Zaveta, C. Savii, D. Niznansky, M. Marysko, J. Subrt and J. Bohacek. "Formation of ϵ -Fe₂O₃ nanophase in silica matrix by sol-gel synthesis", *RSC COMMUNICATION TEMPLATE*

.....
[B8] C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca. „Fe₂O₃-SiO₂ composites obtained by sol-gel synthesis“, *Sol. State Ionics* **2002**, *151(1-4)*, 219

[B9] M. Popovici, M. Gich, D. Niznansky; A. Roig; C. Savii; L. Casas; E. Molins; K. Zaveta; C. Enache; J. Sort; S. De Brion; G. Chouteau; J. Nogues: „Optimized Synthesis of the Elusive ϵ - Fe_2O_3 Phase via Sol-Gel Chemistry“ *Chem. Mater.* **2004**, *16(25)*, 5542.

.....

[B10] M. Kurmoo, J.-L. Rehspringer, A. Hutlova, C. D'Orleans, S. Vilminot; C. Estournes; D. Niznansky: „Formation of Nanoparticles of ϵ - Fe_2O_3 from Yttrium Iron Garnet in a Silica Matrix: An Unusually Hard Magnet with a Morin-Like Transition below 150 K.“ *Chem. Mater.* **2005**, *17(5)*, 1106.

.....

[B11] J.-L. Rehspringer, S. Vilminot, D. Niznansky, K. Zaveta, C. Estournes, M. Kurmoo: „A temperature and magnetic field dependence Moessbauer study of .epsilon.- Fe_2O_3 .“ *Hyperfine Interactions* **2006**, *166(1-4)*, 475

.....

[B12] P. Brazda, D. Niznansky, J.-L. Rehspringer, et al. „Novel sol-gel method for preparation of high concentration epsilon- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite“ *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *51(1)*, 78

.....

[B13] J. Plocek, A. Hutlova, D. Niznansky, et al. „Preparation of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{CdFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites by sol-gel method“, *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, *315(1-2)*, 70

.....

[B14] A. Hutlova, D. Niznansky, J. Plocek, et al.: „Nanocomposites $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ - preparation by sol-gel method and physical properties“, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2003**, *26(1-3)*, 473

.....

[B15] J. Plocek, A. Hutlova, D. Niznansky, J. Bursik, J.-L. Rehspringer, Z. Micka: „Preparation of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposite by the sol-gel method, *Mat. Sci. Poland*“, 2005, *23(3)*, 697

.....

[B16] A. Hutlova, D. Niznansky, J.-L. Rehspringer, C. Estournès, M. Kurmoo: „High Coercive Field for Nanoparticles of CoFe_2O_4 in Amorphous Silica Sol-Gel“, *Adv. Mater.*, **2003**, *15(19)*, 1622

.....

[B17] J. Vejpravova, V. Sechovsky, J. Plocek, D. Niznansky, A. Hutlova, J.-L. Rehspringer, „Magnetism of sol-gel fabricated $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites“. *J. Appl. Phys.*, **2005**, *97(12)*, 124304/1.

.....

[B18] J. Poltiero-vepravova, V. Tyrpekl, S. Danis, D. Niznansky, V. Sechovsky: „SSG or SFM state in CoFe_2O_4 nano-agglomerates fabricated by micro-emulsion method“ *J. Magn. Mater.* **2010**, *322(13)*, 1872.

.....

[B19] P. Holec, J. Plocek, D. Niznansky, et al.: „Preparation of MgFe_2O_4 nanoparticles by microemulsion method and their characterization“ *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2009**, *51(3)*, 301

.....

[B20] A. G. Roca, D. Niznansky, J. Poltiero-vepravova, et al.: „Magnetite nanoparticles with no surface spin canting“, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105(11)*, 114309

.....

[B21] A. Repko, D. Niznansky, J. Vejpravova: A study of oleic acid-based hydrothermal preparation of CoFe_2O_4 nanoparticles, *J. Nanopart. Res.*, **2011**, *13(10)*, 5021

.....

[B22] D. Niznansky, A. Lančok, A. Hutlová J. Bursik, and J.-L. Rehspringer,: “Preparation of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanocomposites by sol-gel method. Influence of modifiers”, *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**, *3*, 479

.....

[B23] J.-L. Rehspringer, J. Bursik, D. Niznansky, A. Klarikova : “Characterisation of bismuth-doped yttrium iron garnet layers prepared by sol-gel process”, *J. Magn. Mater.*, **2000**, *211*, 291

.....